

半導体の物性評価に関する研究

浅野 俊之*, 加藤 健*, 新関 智丈*, 矢島 辰雄*

1. はじめに

インジウムとスズの酸化物であるITOは、液晶ディスプレイ等の種々の電子デバイスに透明導電性ガラスとして多く利用されている。しかしながら近年ITOは、その原料であるインジウムの枯渇が問題となり、代替材料の探査が求められている。

代替材料としては現在、比較的安価で埋蔵量が多い酸化亜鉛が透明導電性材料、発光材料等への活用を期待されているが、現状ではITOに比べて導電性が低い。また導電性を改善するためには、不純物の添加による正孔あるいは電子供与体の導入が行われるが、導入量が多くなると導電性が悪化するという現象を生じる。

この酸化亜鉛の透明導電膜を構成する酸化亜鉛の結晶粒をナノサイズ化することで生じるナノサイズ効果や種々の添加剤効果と透明性、導電性との関係について、詳細な解析を行う必要がある。

そこで本研究では導電性機能向上のために、これまでの組織変化ではなく、導電性とナノサイズ効果との関係及び物性と電子状態、局所的構造解析について、電子状態変化を振動分光法による計測分析を行うことを目的とした。今年度は、半導体材料の表面分析を行った。

2. 実験方法及び結果

2.1 試験体及び分析方法

半導体材料として、産業技術総合研究所川手氏よりいただいたシリコンウェハ上に形成した熱酸化シリカ膜、ガラス基板上に形成したITO膜及びN型半導体を用いた。分析方法としてはX線光電子分光分析装置 Probe (Thermo VG Scientific, UK; XPS), レーザラマンシステム NRS-3100 (日本分光株式会社) を用いた。

2.2 シリコンウェハ上に形成した熱酸化膜の分析

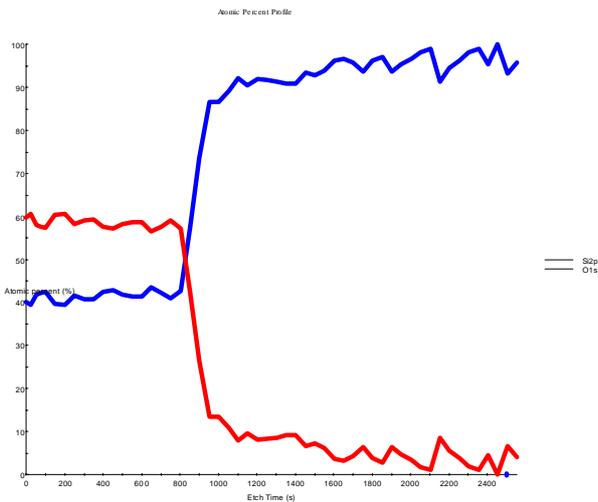


図1 0.4 μm 熱酸化膜形成シリコンウェハの深さ分析
熱酸化膜は0.4 μm及び2 μmのものを用いた。

ワイドスキャンの結果、シリコン、酸素、炭素のピークしか見られなかったために、スパッタリングしながら

*先端技術部門

深さ方向分析を行い、酸化膜の厚さを調べた。スパッタリング条件はアルゴンイオンを3keV, 3uAで叩き、1秒あたりのエッチング速度は0.45nmであった。

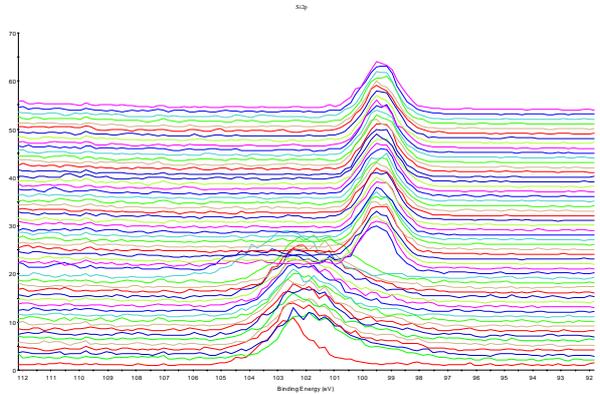


図2 0.4 μm 熱酸化膜形成シリコンウェハのSi2p分析

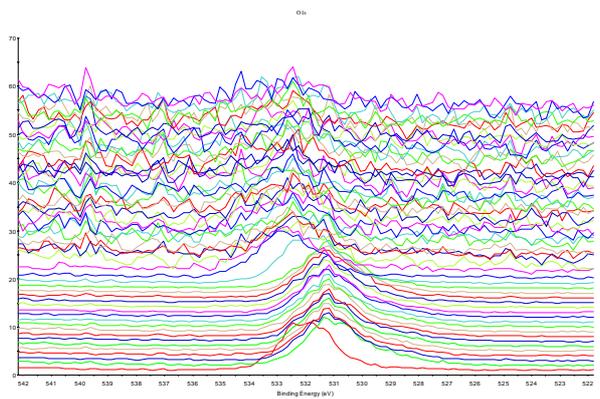


図3 0.4 μm 熱酸化膜形成シリコンウェハのO1s分析

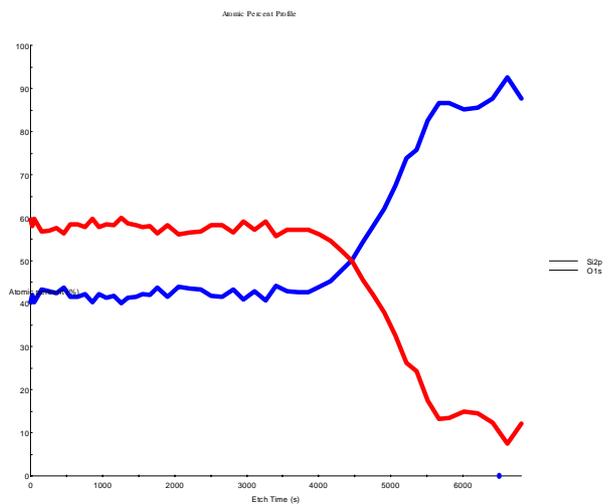


図4 2 μm 熱酸化膜形成シリコンウェハの深さ分析

0.4 μm の結果を図 1 から 3 に示す。図 1 の結果から酸素の原子比率がほぼ半分になるまでの 870 秒かかり、エッチング速度から酸化膜の厚さは 390nm であることがわかった。また、図 2 により Si2p の結合エネルギーが表面の 102eV から内部の 99.5eV ヘシフトしていることから表面が酸化膜であるのに対し、内部は金属シリコンであることがわかった。同時に表面では確認できた酸素の 1s ピークも内部で消失することもわかった。

図 4 に 2 μm の深さ分析結果を示す。膜の厚さは 2230nm であるが、0.4 μm の結果同様に 2 μm の熱酸化膜形成シリコンでもシリコン酸化物から金属シリコンへの結合エネルギーのピークシフトが見られ、同時に酸素のピークが消失した。

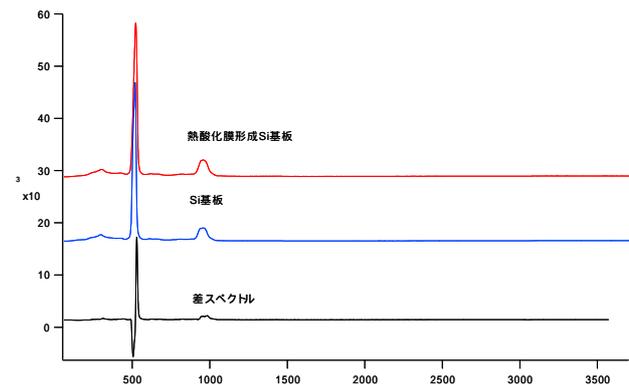


図 5 熱酸化シリコン基板のラマンシフト

これをレーザラマンシステムで測定するとピーク自体は同様に見えたが、差スペクトルを取ることで、ラマンスペクトルがシフトとされていることが確認された(図 5)。

2.3 ガラス基板上に形成した ITO 膜の分析

シリコンウェハ熱酸化膜の分析同様に XPS 及びレーザラマンによる測定を行った。XPS の結果を図 6 から 10 に、レーザラマン測定結果を図 9 に示す。

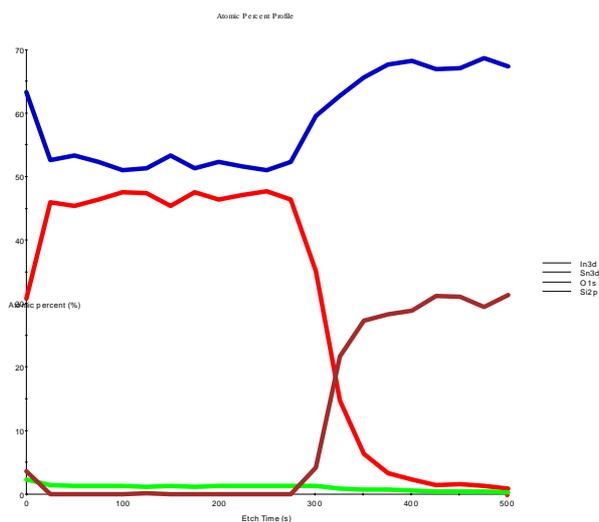


図 6 ITO ガラス基板の XPS 深さ分析

ワイドスキャンの結果、大きいピークはインジウム、酸素及び炭素であったが、スズはナロースキャンで確認

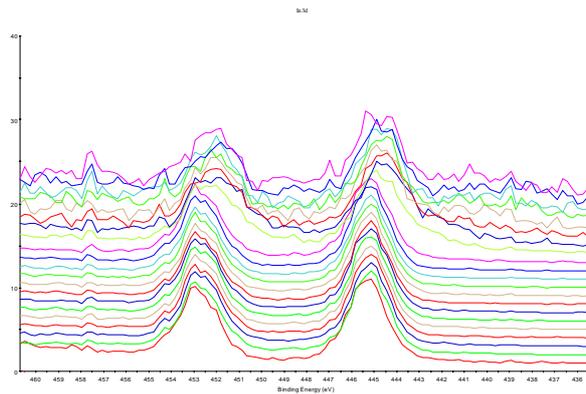


図 7 ITO ガラス基板のインジウム分析結果

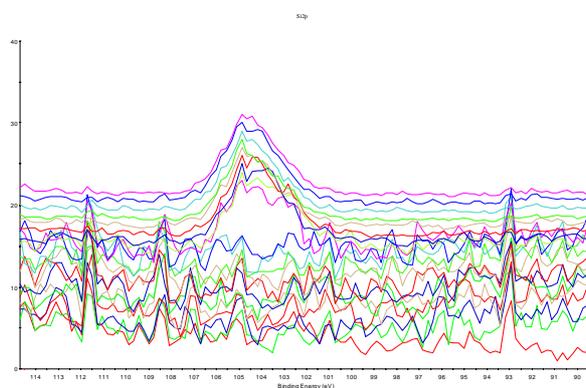


図 8 ITO ガラス基板のシリコン分析結果

できる程度のピークしか見られなかった。酸化膜同様に深さ方向分析を行った結果、膜の厚さは 140nm であった。また、名称は ITO であるが、膜の組成はほぼ酸化インジウムであることも確認された。

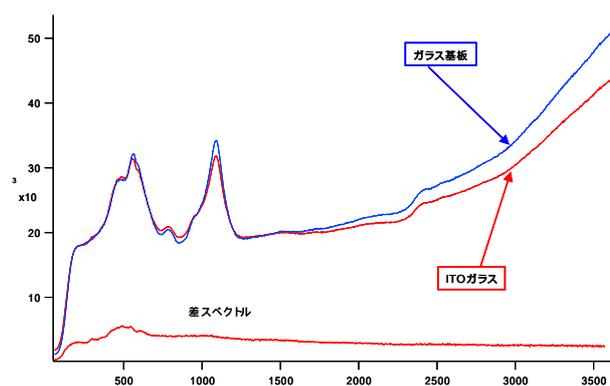


図 9 ITO ガラス基板のラマンシフト

ラマン分光による測定結果では、酸化インジウムのラマンスペクトルを確認することができなかった。これは膜の厚さが薄いために酸化インジウムのラマンスペクトルがガラスの散乱光に隠れてしまったために、ピークを確認できなかったと推察された。

2.3 N型半導体の分析

シリコンウェハ熱酸化膜の分析同様に XPS 及びレー

ザラマンによる測定を行った。XPSの結果を図10に、またレーザラマン測定結果を図11に示す。

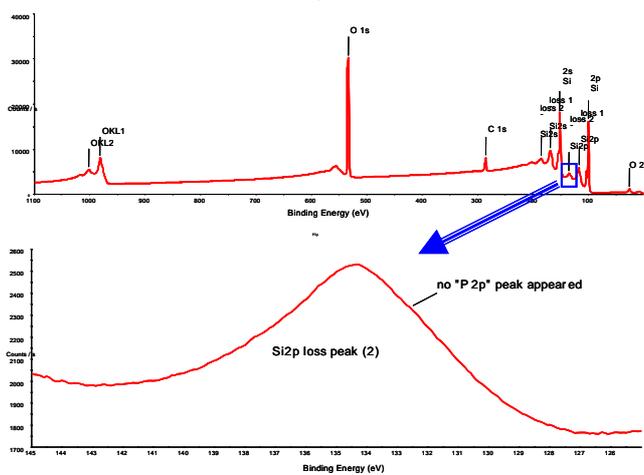


図10 N型半導体のXPS分析結果

性を見ることはできなかった。このことから薄膜の測定を行うためには基板材料の散乱光の影響を小さくすることが不可欠であることがわかった。

本研究を行う上で、XPS分析結果の解釈等に助言いただいたサーモエレクトロン株式会社の坂本文孝氏ならびにレーザラマンシステムによる測定に協力いただいた日本分光株式会社様に感謝いたします。

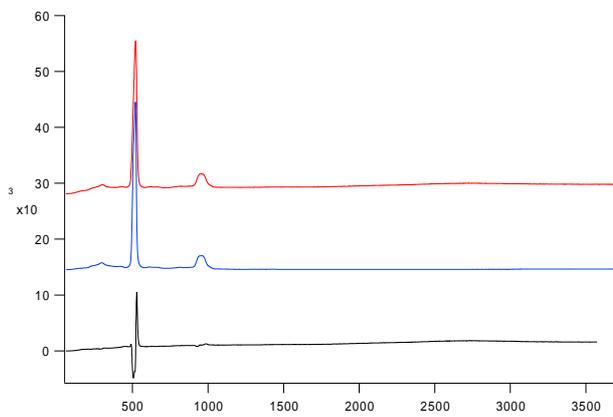


図11 N型半導体のラマンシフト

XPSワイドスキャンの分析結果から、シリコン、酸素、炭素が確認されたが、リンの位置のナローズキャンを測定しても、ドーピングに使われたと思われるリンを特定することはできなかった。一方、レーザラマンによるラマンシフトは確認することができた。

3. まとめ

本年度の結果をまとめると以下のようなことがいえる。

- 1) シリコンウェハ及びその酸化膜形成ウェハ、ITO薄膜形成ガラス基板について、X線光電子分光法(XPS)及びレーザラマン分光法により測定を行った。
- 2) 酸化膜形成シリコンウェハではXPS深さ方向分析を行うことにより、試料を破壊することにはなるが、膜厚測定ができることを確認した。
- 3) 半導体を用いたXPSの表面分析ではドーパント元素の特定及び添加量の測定はできなかったが、ラマン測定の結果高波数側へのラマンシフトが見られた。このことからラマン測定では微量の添加による影響を評価できるが測定できることがわかった。
- 4) ITO薄膜ガラス基板の測定結果から、ラマン測定ではガラスの散乱光の影響を強く受け、薄膜の特