

半導体の物性に関する研究

—各種酸化物のレーザラマン分光測定—

石川洋明*，浅野俊之*，小島均*

1. はじめに

半導体材料の特性の解析には、X線光電子分光法（XPS）等の極表面分析、ICP-MS等による材料の微量元素分析、電気抵抗測定等による電気的特性の測定など種々の分析あるいは特性を総合的に評価して用いられている。

半導体分野においては、透明導電性材料として液晶ディスプレイ等種々の電子デバイスに利用されている酸化スズインジウム（ITO）の原料であるインジウムの枯渇が危惧され、代替材料の探査が進められている。しかし、代替材料として検討されているものはITOと比較して特性が不安定かつ劣っているという欠点がある。そのため、代替材料として考えられる様々な物質の更なる高性能化が必要であり、同時に、それらを検討するための詳細な解析が必要とされる。このような背景から、一度の測定で多くの情報を得ることができ、数種の特性評価を行うことが可能な分析・評価手法が求められてきている。

ラマン分光法は、物質の状態変化を光のエネルギーとして検出することができるため、分析的手法を用いて行うドーピング元素とその濃度及び状態、電気化学的手法を用いて行うキャリア密度と電荷分離効率を同時に測定することができ、半導体の特性の評価に応用できる可能性がある。

2. 目的

本研究では、ラマン分光法を用いて、半導体材料の基礎的データの測定と解析を行うことにより、半導体材料に対する特性評価機器としてラマン分光法の有効性を検証することを目的としている。

昨年度はITOガラス、2種類の熱酸化膜形成シリコンウェハ、シリコンのN型半導体について、可視・紫外領域におけるレーザラマン分光測定とX線光電子分光測定の結果について比較を行った。その結果、励起波長の違いにより、異なるラマンシフトが観測されることがわかった。

そこで今年度は、半導体の特性評価にラマン分光法を応用する際の基礎的データの収集を行うことを目的とし、半導体材料、あるいは半導体絶縁膜材料として利用されている各種無機材料の可視及び紫外領域におけるレーザラマン分光測定を行った。

3. 実験方法

測定試料には、一般的な無機材料である酸化アルミニウム（純度99.99%、高純度化学研究所製）、光触媒などの光半導体として広く用いられている酸化チタン（純度99.9%、和光純薬工業製）、ITO透明電極膜の

主成分である酸化スズ（純度99.99%、高純度化学研究所製）、酸化インジウム（純度99.99%、レアメタリック製）、透明導電性材料として利用されているITO（純度99.99%、Aldrich Chemical Co., Inc.製）ITOの代替材料として有望視されている酸化亜鉛（純度99.9%、高純度化学研究所製）を用いた。

これらの試料は、粉末プレス成型をした後、X線回折測定及びレーザラマン分光測定を行った。測定にあたっての装置条件を表1及び2に示す。レーザラマン分光測定の結果は、産業技術総合研究所（産総研）データベースとの比較を行った。

また、結晶状態の違いによってラマンスペクトルがどう変化するかを観測するために、単結晶の酸化アルミニウムのラマン分光測定を行った。

表1 X線回折測定の条件

装置	株式会社リガク製 Rint 2000 Ultima+
X線	Cu K α 1線/30kV/30mA
検出部	シンチレーションカウンタ
スキャンスピード	2 deg/min
スキャンステップ	0.02 deg

表2 レーザラマン分光測定の条件

装置	日本分光株式会社製
励起波長	532nm（可視領域） 244nm（紫外領域）
対物レンズ	×20（可視領域） ×40（紫外領域）
分光器	シングルモノクロメーター (f=600mm)
検出器	電子冷却式CCD (2048×512 pixel)

4. 実験結果及び考察

まず、前述した無機化合物の結晶構造を確認するために、表1の測定条件によってX線回折測定を行った。その結果及び同定した結果を図1に示す。測定試料が高純度の試料であるため、鋭いピークのスペクトルが得られた。また、各種酸化物標準試料は、ITOと酸化チタンを除き単一の鉱物組成であることを確認した。

ITOのX線回折測定結果において、酸化インジウムおよび酸化スズに由来するピークがそれぞれ観測された。しかし、そのピーク強度比から、酸化スズの含有量はかなり微量であることがわかる。

酸化チタンについてはアナターゼ型以外にルチル型

* 先端技術部門

のピークも検出された。この結果を名古屋工業大学セラミクス基盤工学研究センターのホームページで公開されているRietveldプログラムによって解析を行ったところ、今回用いた酸化チタンはアナターゼ型とルチル型の混合物であり、その混合割合は重量比でアナターゼ型が76.9%、ルチル型が23.1%と算出された。

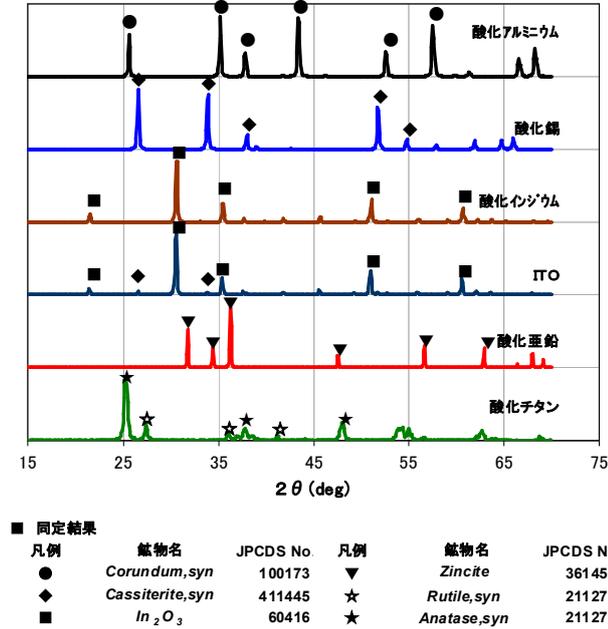


図1 各種酸化物のX線回折試験結果

酸化アルミニウムのレーザラマン分光測定結果を図2に示す。その結果、紫外励起、可視励起のいずれにおいても同位置にピークが見られ、無機材料への適用が可能であることがわかった。また、紫外励起のみではあるが、単結晶試料で測定すると粉末試料と比較し、ピーク位置による強度差が見られた。これは一定方向に配向している単結晶に比べ、種々の結晶方向が存在する粉末試料では表面に存在している結合状態が異なるためと推察される。よって、結晶の結合状態の違いについてもラマン分光測定によって判別できる可能性があると考えられる。

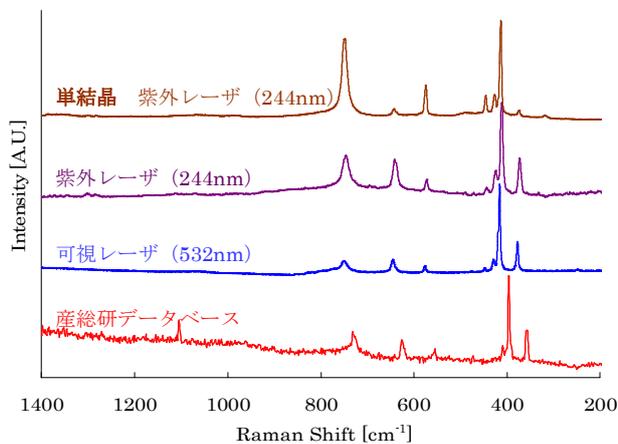


図2 酸化アルミニウムのラマンスペクトル

酸化チタンのラマン分光測定結果を図3に示す。その結果、紫外励起において、酸化チタンに起因すると考えられるブロードなピークが現れたが、明確なピークを確認することができなかった。一方可視励起では、産総研データベースにおけるアナターゼ型酸化チタンとほぼ同等のスペクトルを得ることができた。しかし、450cm⁻¹付近にルチル型酸化チタンに由来すると考えられるピークも検出された。X線回折の結果から、今回測定に使用した酸化チタンはアナターゼ型とルチル型の混合物であることがわかったが、ラマン分光測定においても同様の結果を確認することができた。

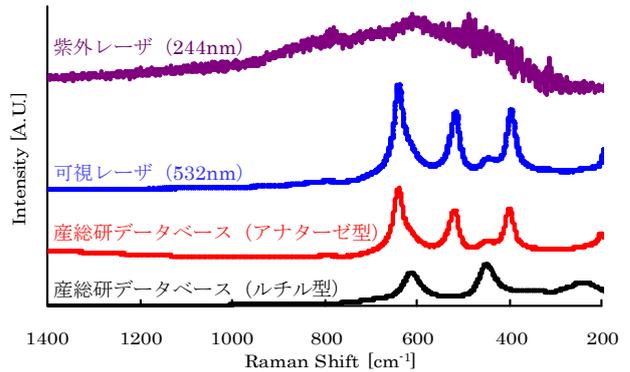


図3 酸化チタンのラマンスペクトル

酸化スズおよび酸化インジウムのラマン分光測定結果をそれぞれ図4、図5に示す。その結果、酸化スズでは紫外励起において、高波数側のバックグラウンドの上昇が見られたが、特徴的なピークを確認することができた。また、可視励起の場合においては、産総研データベースとほぼ同等のスペクトルが得られた。

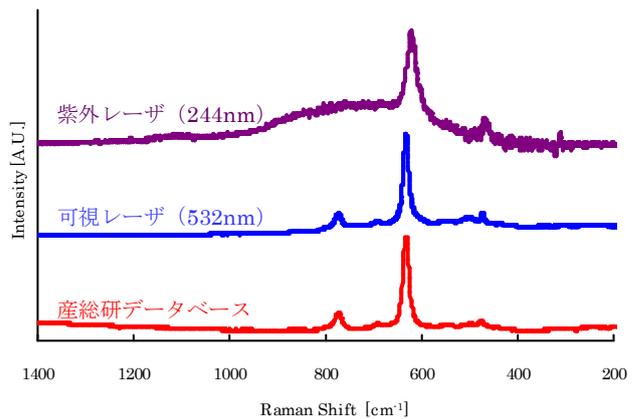


図4 酸化スズのラマンスペクトル

酸化インジウムの場合には、紫外励起において、酸化チタン同様に明確なピークは確認できなかった。しかし可視励起において産総研データベースと同様のスペクトルが得られた。

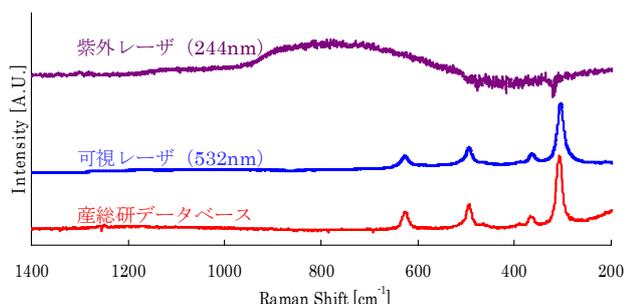


図5 酸化インジウムのラマンスペクトル

さらにITOについてもラマン分光測定を行った。その結果を図6に示す。紫外励起の場合には酸化インジウムと同様に明確なピークを確認することができなかった。可視励起の場合には酸化インジウム単独の場合よりもバックグラウンドの上昇が大きくなったが、明確なピークを検出することができた。図4および図5の結果と比較すると、ITOのピーク位置は酸化インジウムのピーク位置とほぼ一致しているのがわかる。しかし、酸化インジウムと酸化スズの混合物であるITOのラマン分光測定では、酸化スズのピークを確認することができなかった。これは、酸化スズの含有量が非常に微量であるため、そのピークがバックグラウンドに隠れてしまったためと推察される。

また、酸化亜鉛のラマン分光測定結果を図7に示す。これまでの大半の酸化物とほぼ同様の結果となり、紫外励起においては、明確なピークを検出することができなかった。一方で、可視励起の場合においては、産総研データベースと同等のスペクトルが得られた。

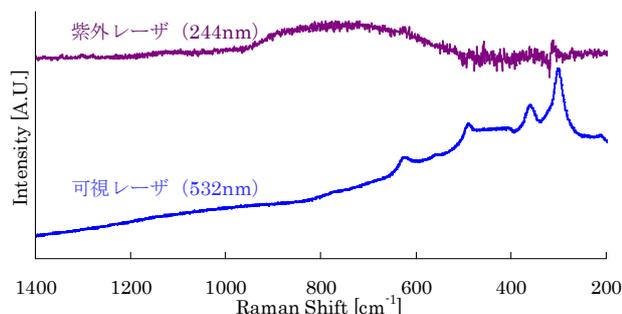


図6 ITOのラマンスペクトル

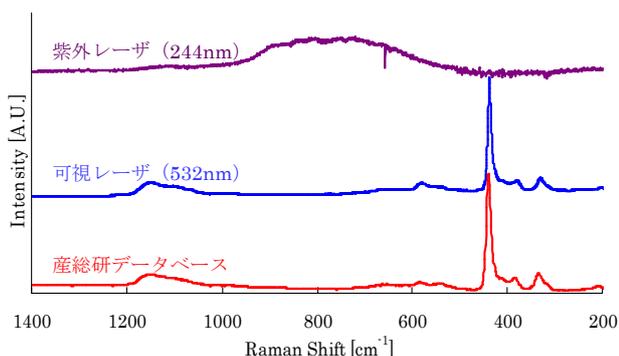


図7 酸化亜鉛のラマンスペクトル

5. まとめ

本研究では、半導体材料として用いられる酸化物のラマン分光測定を通して、半導体材料に対する評価手法としてのラマン分光法の適用の可能性について検討した。その結果、半導体材料として用いられている酸化物のほとんどが紫外励起によってピークが検出できなかったことから、紫外励起による評価は難しいと思われる。一方では、酸化アルミニウムにおいて、紫外励起によってのみ単結晶と粉末試料においてピーク位置による強度差が見られたことから、紫外励起の有用性も確認できた。種々の結晶方向が見られる粉末試料に比べて、一定方向に配向している単結晶では表面に存在している結晶状態が異なるため、スペクトルの形状が異なると考えられる。よってラマン分光法を用いることで、結晶の状態の違いについても判別できる可能性があることがわかった。さらに、アナターゼ型とルチル型が混合している酸化チタンのラマン分光測定結果において、大部分はアナターゼ型のスペクトル形状に酷似しているが、一部ルチル型に由来すると思われるピークが出現している。このことから、結晶構造の異なる混合物の検出に有効である可能性も見出すことができた。

また、ラマンスペクトルのピーク位置が文献値と比べ、高波数あるいは低波数側への一定量のシフトしているのではなく、個々の位置でそれぞれ異なったシフトをしていることから、結晶の状態によってもピーク位置がシフトしている可能性が確認できた。しかし、この結果については微妙なシフトを見極めるのに十分な装置の調整を行っていなかったため、再度検討する必要がある。

可視励起の場合には、いずれの酸化物においても文献とほぼ同位置にピークが見られたことから、無機材料の評価に有効であることもわかった。

今後は、励起レーザー光の強度を強くしたり、レーザー光の波長を変化させたりして、ピーク位置の変化やピーク強度比の変化を調べる予定である。また、薄膜試料の作製を行い、膜の厚さによるラマンスペクトルのピークの違いについても検討を行う予定である。

レーザーラマン分光法を用いることにより、物質の構造変化や機能変化によって生じるラマンシフトの検出が可能となるため、半導体関連の材料だけでなく、たんぱく質や酵素などの生体物質や、有機・無機工業材料などへの応用も期待できる。

参考文献

- 1) 鉱物/無機材料のラマンスペクトル・データベース (産業技術総合研究所研究情報公開データベース)
- 2) Rietveld法プログラム (名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センターホームページ)