

## 極紫外光を使って半導体表面を調べる



随 筆

中 島 信 一\*

Characterization of semiconductor surface layers using deep ultraviolet light  
Key Words : semiconductor surface, DUV Raman spectroscopy

### 1. 始めに評価ありき

最近新聞紙上でも「評価」という言葉を目にする事が多くなりました。多くの公共工事、国、地方自治体で進められているプロジェクトで、計画の事前評価、完成後の評価がきちんと行われていれば税金の無駄使いが避けられたであろうという議論がなされています。このような評価は一般社会の事業だけでなく科学、技術、生産の分野でも大きなウエイトを占めていることは言うまでもありません。開発製品に対する性能評価、信頼性の評価は製品の品質管理とあいまって欠かすことのできない関門です。

ところでこの評価という言葉を取り上げても茫然としていて、どのようなイメージを持ったらよいか分かりません。私はかつて大学在職中に大学院の授業科目として新たに「評価工学」を新設しましたが、評価手法の分類、評価の対象物、或いは現象に対する考察だけで3、4回の授業回数を費やし、具体的な評価技術について述べるまでに時間がかかった記憶があります。私の専門としている半導体材料評価の分野でも評価解析手法は数え切れないほどあって、応用物理51巻7号(1982)に掲げている半導体評価手法だけでも60は下りません。

この材料評価技術も以前と比べると大きく様変わ

りしています。2～30年前では材料の評価、解析、分析というと半導体結晶の原料分析や半導体バルク結晶が対象でした。その後次第に評価の対象が素子作成のプロセス、言い換えれば研磨加工、イオン注入、エピタキシャル成長、酸化などの加工プロセスの評価へ、さらにはデバイスの性能評価、劣化原因の解明へと広がっていきました。また評価解析手法もx線回折や電子顕微鏡、(イオンビーム)、ESR、NMRなどのようにx線、粒子線を用いた手法、共鳴効果を用いた手法が主流でしたが、これに分光手法を用いた評価法が加わって多様になってきました。

また物質の測定箇所もバルク結晶から極微領域と変わり、マクロアナリシスからマイクロ領域の評価すなわちマイクロアナリシスへ移り、さらにはマイクロン、ナノスケールの表面評価へと進んでいます。私の専門としているラマン散乱分光も、この原理が見出されてから七十数年経ちましたが、ようやく半導体素子作成のプロセスに対しても有効な評価手法として認められ、非破壊評価手法の1員として市民権を得るようになりました。

### 2. 極紫外顕微分光システムの試作

これから紹介する極紫外領域の分光システムの開発は偶然のチャンスで実現したものです。私は1999年に大阪大学を定年になってから、宮崎大学を経て、現在はつくばにある(独立行政法人)産業技術研究所でお世話になる事ができ、半導体材料の評価技術の開発研究を行っています。幸いにして自分で直接手が下せる現場の仕事に従事することができ、大阪大学での研究テーマを引き続いて行えたのは本当にラッキーなことでした。この産総研ではポストシリコンの候補として注目されているワイドギャップ半導体であるシリコンカーバイド(SiC)の開発研究が進められていて、私はこの材料の欠陥評価の仕事にとり組



\* Shin-ichi NAKASHIMA  
1935年9月生  
1960年京都大学大学院理学研究科修士課程修了  
現在、(独立行政法人)産業技術総合研究所、パワーエレクトロニクス研究センター、招聘研究員、大阪大学名誉教授、理学博士、半導体の評価、ラマン分光学  
TEL 029-861-2283  
FAX 029-861-3397  
E-mail : nakashima-s@aist.go.jp

み、評価手法として大阪大学時代から手がけていたレーザーラマン分光法を用いました。その取り組みの中でこのシリコンカーバイドのバルク結晶のみならず、浅い結晶表面層やSiC基板上に成長させたエピタキシャル薄膜を評価する必要に迫られていました。この材料の表面層や薄膜を評価するためには極紫外レーザー光源が必要です。ラマン散乱分光ではレーザー光を励起光源として照射し、そこから出てくる散乱光を測定します。励起光として可視のレーザー光を用いると、シリコンカーバイドは可視光に対して透明なため、光が結晶内部まで侵入し、それによって励起されるラマン散乱光は表面のみならず内部領域からも生じてしまい、表面層のみからの信号を測定できません。シリコンカーバイドの表面層だけからの散乱光を計測するためには光の侵入長が浅い極紫外レーザーを用いる必要があります。アルゴンレーザー488nm(4800オングストローム)の2倍波である244nm連続発振線を用いた場合光の侵入長は約数百nmと推定されたので、このレーザー光を用いたラマン測定装置を試作することを考えました。ちょうどそのとき経済産業省が地域新生コンソーシアム事業を応募していることを知り、新機能素子協会を管理法人として計画を立案し、応募しました。

私は大学院生のころ所属した京大内田研究室では極端紫外分光器の試作を進めていました。極端紫外(真空紫外)波長領域は200nm以下の波長領域に付けられた名前です。当時は生意気な学生であった私は試作の手伝いをしないで、見学ばかりしていた記憶があります。しかし極端紫外分光がどのようなものであるかは経験をつんだつもりだったので、その経験が生かせると思ってチャレンジしてみることにした。

そのようなことで、私にとっては再び紫外の分光に挑戦するのに約半世紀の時間がたっていたので、正に故郷に帰ったような心境でした。このコンソーシアム応募の応募書類を作っている時に分かったことですが、中小企業を即効的に援助することを狙っていたプロジェクトでした。審査のヒアリングの際に聞かれたことは、もっぱら市場性についてで、試作した装置が何台売れる予定か、いくらで価格設定をするのかという質問ばかりだったので、目を白黒させて引き上げましたが、幸いに採用されました。

この計画実現で目指したことは多くありますが、実用化を第一の目標として、多くの材料に適應できる

装置を完成させることを考えました。50年前に構築した極端紫外分光光度を用いた基礎研究は数多くの多くの成果を挙げ、長年にわたって活用されましたが、なかなか応用の分野まで発展するには至らなかった気がします。それは信号が弱く測定に長時間を要したことが大きな原因の一つでありました。

私たちの試作したシステムでは、レーザーヘッドから光が出て最終的にCCD検出器に届くまでに30枚近くのミラーが必要でした。私たちは244nmの極紫外光の照射によって蛍光が出るおそれがあるレンズ類の使用を避け、反射率が100%に近い誘電体多層膜からなる反射鏡を数多く用いました。このことによって光の損失が少ない“明るい”分光器を作ることができ、測定時間も大幅に短縮できました。図1に開発した極紫外ラマン顕微鏡の外観を示しています。

このコンソーシアムの計画遂行には色々な難関が待ち受けていました。折しも国際的な規模で分光器メーカーの合併、再編成の風が吹き荒れ、部品発注をどこにしたらよいのか、納期がいつになるか見当がつかないと言う事態が発生しました。分光器という小さな分野でも、日本国内だけが無縁で涼しい顔をしていられないことを身をもって体験しました。私はこのプロジェクトの間はNEDO組織の1員となっていました。色々カルチャーショックを受けました。一番面食らったのは、建前と本音がしばしば遊離する事です。報告書や手続きのための書類を出す時、ありのままを書くとか批判めいたことを書くと、即座にクレームが付いて書き直しを要求されます。ささやかな抵抗を試みましたが、庶民感覚からは想像のつかないロジックではねとばさせてしまい、

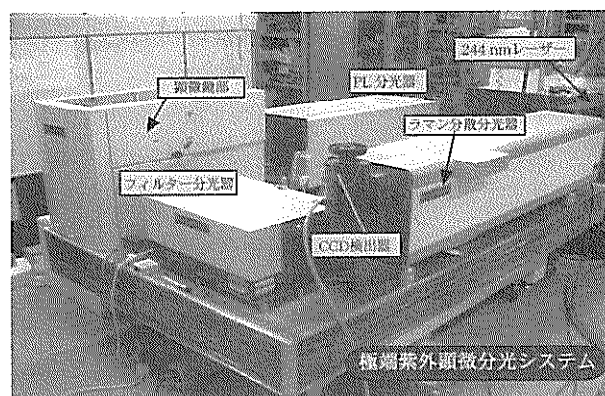


図1 試作した極紫外ラマン顕微鏡の写真

このカルチャーになれるのにその後数年を要しました。

さてこの装置の完成によって、SiCやGaN、ダイヤモンドなどのラマン測定が短時間で測定できるようになりました。またSi、SiGeなどのIV族、III-V族半導体や多くの絶縁体物質の極紫外ラマンが測定できました。また予想通り、蛍光による妨害を受けることがほとんど無く、歯などの骨組織のラマンも有機成分コラーゲンからの蛍光の影響なしに計測できました。さらに機械研磨した半導体の表面の損傷層が、研磨砥粒の径が1/4ミクロンの場合でも評価できることがわかりました。半導体におけるp-n接合の形成、伝導性制御にイオン注入が用いられますが、用いられる注入層の厚さは通常サブミクロンの程度であり、

この注入層を定量的に評価するためには極紫外分光器を必要としました。イオン注入によって生じたSiC試料の表面の損傷はその後の熱処理で減少し、一般に1700°C以上の高温熱処理で結晶性が回復することが知られていましたが、そのことがラマン測定で確認できました。またイオン注入時の試料温度が室温の場合(室温注入)は500°C程度の高温注入の場合に比べ結晶性回復が遅く、熱処理後に積層欠陥が残る事が確かめられました。さらに高濃度の不純物注入の場合欠陥は完全に消滅せずに欠陥が試料内で不均一に分布することもラマン画像の測定(図2)からも結論づけられました。このような様々な物質の測定を通じて、装置の性能評価ができ、開発した極紫外ラマン顕微鏡システムが実用機器として利用できることが実証されました。

### 3. 今後の展開と夢

私たちが開発した極紫外ラマン分光のメリットは上に述べたこと以外に多くあります。レーザービームを対物鏡を用いて収束させた場合、回折限界で決まる収束ビーム径は対物鏡の開口数と用いるレーザーの波長に依存し、おおざっぱに言うと、用いるレーザー光の波長の1/2程度になります。従って短波長の光を使えばラマン顕微鏡の空間分解能は向上し、200nm以下の波長のレーザーを用いれば従来の光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡(SEM)の中間領域まで空間分解能が向上することが期待できます。ラマン顕微鏡では、レーザービームの掃引ないしは試料の2次元走査によってラマン画像を得ることができます。将来はSEMに近い分解能を持った走査型ラマン顕微鏡ができることを期待しています。

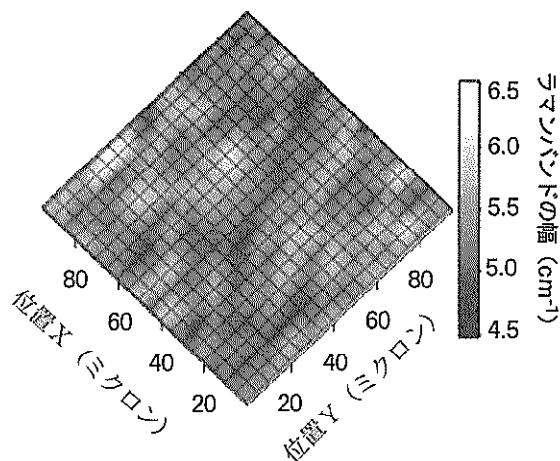


図2 SiC結晶のラマンバンド幅(FWHM)に対する画像。試料は $3 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ の隣イオンを注入後、1700°Cで熱処理した。測定領域の寸法は95×95ミクロンである。ラマンバンドの幅は欠陥の度合いに依存している。

