

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4635158号  
(P4635158)

(45) 発行日 平成23年2月16日(2011.2.16)

(24) 登録日 平成22年12月3日(2010.12.3)

(51) Int.Cl.  
GO 1 N 21/65 (2006.01)

F I  
GO 1 N 21/65

請求項の数 4 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2005-260379 (P2005-260379)	(73) 特許権者	301021533 独立行政法人産業技術総合研究所 東京都千代田区霞が関1-3-1
(22) 出願日	平成17年9月8日(2005.9.8)	(74) 代理人	100093296 弁理士 小越 勇
(65) 公開番号	特開2007-71747 (P2007-71747A)	(72) 発明者	中島 信一 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内
(43) 公開日	平成19年3月22日(2007.3.22)	(72) 発明者	三谷 武志 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内
審査請求日	平成20年3月5日(2008.3.5)	(72) 発明者	西澤 伸一 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 極性半導体の面極性判定方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

原子量の異なる2原子の化合物半導体からなる極性半導体の面極性を判定する方法であって、極性半導体に励起光を照射して得られるラマン散乱光を測定し、測定したラマン散乱光スペクトルから面極性を判定することを特徴とする極性半導体の面極性判定方法。

【請求項2】

ラマン散乱光スペクトルの強度から面極性を判定することを特徴とする請求項1記載の極性半導体の面極性判定方法。

【請求項3】

ラマン散乱光スペクトルにおける極性半導体に固有の折り返しモード波数域に存在する複数のラマン線の強度比から面極性を判定することを特徴とする請求項1記載の極性半導体の面極性判定方法。

10

【請求項4】

励起光として、極性半導体物質の吸収係数の逆数が400nm以下となる波長を有するレーザー光を用いることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の極性半導体の面極性判定方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、極性を有する半導体の面極性を判定する際に、半導体を破壊することなく半

20

導体の面極性を判定する方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

炭化珪素単結晶 (SiC) は、熱的・化学的特性に優れ、禁制帯幅がSi半導体などに比べて大きいなど、電気的特性に優れていることから、高出力、高温、高周波デバイス用半導体材料として注目されている。

SiC単結晶は、化学組成が同じであるが、結晶軸に沿って原子面の配列が異なる結晶多形 (ポリタイプ) が数多く存在する。SiC単結晶は、炭素およびシリコンの原子面の積層周期によって、4層周期構造の4H-SiC、6層周期構造の6H-SiC、15層周期の15R-SiCなどに分類される。

10

【0003】

これらSiC単結晶は極性半導体であり、一方の側の基板表面がSi原子面 ( (0001) 面 ) の場合、反対側の基板表面はC原子面 ( (数1) 面 ) である。なお、以下の記載において、この (数1) 面を (000-1) 面と表現する。

SiC単結晶の製造を目的とした結晶成長は、原料を加熱昇華させて種結晶から成長させる昇華再結晶法によって行われるのが一般的である。

このとき、種結晶のSi原子面上ではなくC原子面上にSiC単結晶を成長させることでポリタイプを安定的に制御することができ、単一のポリタイプからなる大型SiC単結晶を作製できる (特許文献1参照)。

【0004】

【数1】

20

(000 $\bar{1}$ )

【0005】

また、面極性を有するSiC単結晶ウェハを半導体装置として使用する場合、C原子面上に作成した半導体装置の方が、Si原子面上に作成した半導体装置に比べて電子移動速度が大きく電気的特性が優れている (非特許文献1参照)。

SiC単結晶ウェハを取り扱う上では、このように、SiC単結晶の場合は面極性の判別、すなわちSi原子面 (Si面) およびC原子面 (C面) の判別が必要である。

30

【0006】

SiC単結晶の原子配列を非破壊で決定する方法は可視光を励起光とするラマン散乱の測定により行われるのが一般的である。SiC単結晶では、原子配列の異なる結晶多形に応じて、各結晶多形に固有の振動数・波数にラマン線が得られる。このため、得られたラマン散乱光スペクトルにおいて、ラマン線の振動数・波数を解析することで、該SiC単結晶の結晶多形を比接触、非破壊で簡便に決定することができる (非特許文献2参照)。

【0007】

SiC単結晶の面極性の判別方法の例として、酸化膜形成を利用する方法がある。SiC単結晶は酸素等と反応させることでSiC単結晶基板表面上に酸化膜を形成できる。この時、Si面とC面とでは酸化速度が異なる。

40

Si面の酸化速度と比較してC面の酸化速度の方が大きいため、同一条件で酸化した場合、Si面に形成される酸化膜と比較してC面に形成される酸化膜の方が厚くなる (非特許文献3参照)。

これを利用し、SiC基板を酸化し、形成された酸化膜の厚みを測定することで、酸化膜の薄い面がSi面、酸化膜の厚い面がC面と判定できる。

【0008】

SiC単結晶基板の面極性の判別方法として熔融塩と化学反応させる方法がある。SiCは熔融KOH等の熔融塩に溶解する。この時、Si面とC面とで熔融KOHとの反応速度が異なるため、同一条件で熔融KOHと反応させた場合、Si面と比較してC面の方が多く溶解する (非特許

50

文献4参照)。

これを利用し、SiC単結晶基板の両側を溶融KOH等の溶融塩に溶解し、その溶解量を測定することで、溶解量の少ない面がSi面、溶解量の多い面がC面と判定できる。

【0009】

また、SiCを溶融KOH等の溶融塩に溶解すると、SiC基板に含まれる結晶欠陥に応じた溶解痕(エッチピット)が生じる。同一条件で溶融KOH等と反応させた場合、Si面とC面とでは溶解痕の形、大きさなどが異なる(非特許文献5参照)。これを利用して、SiC基板の両側を溶融KOH等の溶融塩に溶解し、溶解後の基板表面上の溶解痕を観察することで、Si面およびC面の判定ができる。

【0010】

以上に述べた従来技術の酸化膜形成を利用する面極性判別法、および溶融塩との化学反応利用する方法は、いずれもSiC単結晶基板表面上に生じる化学反応および化学反応後の基板を測定することで面極性を判定する破壊検査である。

化学反応のための工程、化学反応後のSiC単結晶基板表面の測定工程など、複数の工程を経て面極性を判定するため、煩雑な手順を必要とする問題点がある。また面極性を判定した後に、再び単結晶SiC基板を利用するためには、SiC単結晶基板表面から酸化膜等の他の物質を除去し、また溶解痕の無い幾何学的に平坦な面を作成するための追加工が必要となる問題点がある。

これら一連の工程に要する時間は数時間から数十時間に及ぶため、面極性判定のために長時間を必要とする問題点がある。

【0011】

また、上記非特許文献2に示すような可視光を励起光としたラマン散乱光の測定によるSiC単結晶の原子配列の決定では、ポリタイプの同定は行えるが、特にSiC単結晶のように極性を有する極性半導体の面極性を判定することはできない欠点がある。

【特許文献1】特公平6-39360

【非特許文献1】K.Fukuda, J.Senzaki, K.Kojima and T.Suzuki, Materials Science Forum, 433-436 (2003)pp.567-570

【非特許文献2】S.Nakashima and H.Harima, Phys.Stat.Sol. (a)162, pp.39-64 (1997)

【非特許文献3】K.Christiansen and R.Helbig, J.Appl.Phys., 79(6), 15 March 1996. pp.3276-3281

【非特許文献4】M.Katsuno, N.Ohtani, J.Takahashi, H.Yashiro and M.Kanaya, Jpn.J. Appl.Phys., vol.38(1999) pp.4661-4665

【非特許文献5】M.Syvajarvi, R.Yakimova and E.Janzen, J.Electrochem.Soc., 147(2000)pp.3519-3522

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明は、上記の問題点を解決することを目的とするもので、SiC単結晶等の基板に励起光を照射することで得られるラマン散乱光のスペクトルから極性半導体であるSiC単結晶等の面極性の判定を行う方法を用い、煩雑な手順を必要とせず、追加工又は修正加工の必要性がなく、さらに判定に要する時間を大幅に短縮し、半導体を破壊することなく半導体の面極性を判定する効果的な方法を課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

上記の課題に鑑み、次の発明を提供する。

その1)として、極性半導体の面極性を判定する方法において、極性半導体に励起光を照射して得られるラマン散乱光を測定し、測定したラマン散乱光スペクトルから面極性を判定する極性半導体の面極性判定方法を提供する。

その2)として、ラマン散乱光スペクトルの強度から面極性を判定する1)記載の極性半導体の面極性判定方法を提供する。

10

20

30

40

50

その3)として、ラマン散乱光スペクトルにおける極性半導体に固有の折り返しモード波数域に存在する複数のラマン線の強度比から面極性を判定する1)記載の極性半導体の面極性判定方法を提供する。

その4)として、励起光として、該極性半導体物質の吸収係数の逆数が400nm以下となる波長を有するレーザー光を用いる1)~3)のいずれかに記載の極性半導体の面極性判定方法を提供する。

#### 【発明の効果】

##### 【0014】

本発明は、極性半導体に励起光を照射して得られるラマン散乱光スペクトルを測定することにより、面極性の判定を行い、非破壊かつ非接触で面極性の判定を可能とするという優れた効果を有する。

10

また、励起光を該単結晶基板の微小領域に集光してラマン散乱光を顕微的に測定することで、極微小領域の面極性の判定を可能とする。さらに、従来技術に比べ、高空間分解能での判定が可能になり、また測定部位を該単結晶基板面上で移動させることにより、容易に単結晶基板全体の面極性分布を測定することが可能となる。

また、ラマン散乱光が比較的強いことからラマン散乱光測定が数分程度で十分であり、短時間で面極性の判定ができるという著しい効果がある。さらに、励起光として短波長のレーザー光を利用することで、該単結晶基板への励起光の侵入長が短くなり、最表面層からのラマン散乱光の影響を顕在化させることができ、面極性の判定をより明確かつ容易に行えるという効果を有する。

20

#### 【発明を実施するための最良の形態】

##### 【0015】

以下、本発明の特徴を、図に沿って具体的に説明する。なお、以下の説明は、本願発明の理解を容易にするためのものであり、これに制限されるものではない。すなわち、本願発明の技術思想に基づく変形、実施態様、他の例は、本願発明に含まれるものである。

##### 【0016】

まず、図1のように(0001)面または(000-1)面を持つSiC単結晶基板に励起光を照射して後方散乱測定配置で該SiC単結晶基板からのラマン散乱光スペクトルを計測する。この時、SiC単結晶基板表面は(0001)面または(000-1)面に対して10度まで傾いていた面であってもよい。

30

##### 【0017】

図2はラマン散乱光スペクトルにより計測できる原子振動を模式的に示したものである。結晶に励起光が照射されると、該結晶の構造に対応して原子が振動する。この振動数は結晶構造により決定され、結晶構造に固有の振動数を示す。結晶表面には原子の振動が表面に局在している表面モードと呼ばれるモードが存在する。

##### 【0018】

この表面モードの振動数はバルク結晶の振動モードの振動数と異なっていて、振動の振幅は結晶内部に向かって指数関数的に減衰していく定在波である。

またこの表面モードはバルク結晶内を伝播するフォノンモードとは異なり、結晶表面で原子変位の振幅が最大になる。

40

したがって、最表面層が重いSi原子か軽いC原子かによって振動の振幅が大きくことなるため測定されるラマン散乱光の強度が異なる。

##### 【0019】

(0001)面および(000-1)面を有するが裏表のどちらがいずれの面であるかが不明なSiC単結晶基板に対して、該SiC単結晶基板の裏表の両面に励起光を照射し得られるラマン散乱光スペクトルの強度を計測することで、同一振動数・波長における強度を比較し、強度の大きい面が(000-1)面であると判定できる。

##### 【0020】

また、長周期構造の極性半導体では、折り返しモード域に存在するダブルット(対になったラマン線)も、最表面層が重いSi原子か軽いC原子かによって振動の振幅が大きくこ

50

となるため、その強度比が異なる。

(0001)面または(000-1)面を有してはいるが、どちらかが不明なSiC単結晶基板に対して、該SiC単結晶基板面に励起光を照射し、折り返しモード域で得られるダブルットの強度を計測することで、該面が(0001)面であるか(000-1)面であるかを判定できる。

【0021】

ラマン散乱光スペクトルにより計測では、表面モードとバルク結晶内フォノンモードの計測が同時に行われる。ラマン散乱光を得るために該SiC単結晶基板に照射する励起光は、波長に応じて該SiC単結晶基板内部への侵入長が異なる。長い波長を有する励起光では該SiC単結晶基板内部まで侵入するため、得られるラマン散乱光スペクトルは表面モードと比較してバルク結晶内フォノンモードが相対的に強いスペクトルとなる。

10

【0022】

短い波長を有する励起光では該SiC単結晶表面近傍しか侵入しないため、得られるラマン散乱光スペクトルはバルク結晶内フォノンモードと比較して表面モードが相対的に強いスペクトルとなる。

本発明では、最表面原子および最表面に近接する原子の振動を計測することで、該SiC単結晶基板から得られるラマン散乱光スペクトルの強度、強度比が異なることを利用していることから、励起光の波長を短くしてバルク結晶内フォノンモードと比較して表面モードを相対的に強くしてラマン散乱光スペクトルを計測することが好ましいと言える。

【0023】

次に、極性半導体の面極性を判定する具体的な例について説明する。(0001)面および(000-1)面を持ち、かつあらかじめ面極性を特定したSiC単結晶基板に対してレーザー光を励起光として照射し、後方散乱測定配置にて該SiC単結晶基板から得られるラマン散乱光スペクトルを分光器で分散しCCD検出器で振動数・波長と強度を検出した。

20

SiC単結晶基板としては、4層周期構造(4H-SiC)、6層周期構造(6H-SiC)および15層周期構造(15R-SiC)を用いた。また励起光に用いたレーザー光は514.5、488、457.9、364、325、266、244nmの波長を用いた。

【0024】

図3は、4H-SiC単結晶基板に波長244nm(SiC単結晶基板への侵入長はおおよそ200nm)のレーザー光を照射して得られたラマン散乱光スペクトルである。ラマン振動数を波数表記すると、4H-SiCの結晶構造に固有の波数に対応したラマン線が得られている。

30

各固有波数で検出されたラマン線の強度は、(000-1)面から得られるラマン線の方が(0001)面から得られるラマン線と比較して強い。

このことから、(0001)面および(000-1)面を有するが裏表のどちらがいずれの面であるかが不明なSiC単結晶基板に対して、固有波数でのラマン強度を測定することでSiC単結晶基板の裏表のいずれが(0001)面であり他方が(000-1)面であることを判定できる。

【0025】

また、図3において $200\text{cm}^{-1}$ 付近の折り返しモード域に存在するダブルットは、(0001)面から得られるラマン散乱光スペクトルでは低波数側の強度が高波数側と比較して大きく、(000-1)面から得られるラマン散乱光スペクトルでは高波数側の強度が低波数側と比較して大きい。

40

このことから、(0001)面または(000-1)面を有してはいるが、どちらかが不明なSiC単結晶基板に対して、折り返しモード域に存在するダブルットの強度比を測定することで、該SiC単結晶基板の表面が(0001)面か(000-1)面のどちらかを判定できる。

【0026】

図4は、4H-SiC、6H-SiCおよび15R-SiC単結晶基板に対して波長244nmのレーザー光を照射して得られたラマン散乱光スペクトルのうち、各ポリタイプに固有の折り返しモード域でのダブルットを示している。

4H-SiCにおいては、上記で記したように $200\text{cm}^{-1}$ 付近のダブルットは、(0001)面から得られるラマン線の場合は低波数側のラマン線強度の方が高波数側のラマン線強度と比較

50

して大きく、(000-1)面から得られるラマン線の場合は高波数側のラマン線強度が低波数側のラマン線強度と比較して大きい。

【0027】

6H-SiCにおいては、 $500\text{ cm}^{-1}$ 付近の折り返しモード域のダブルットでは、(高波数側から得られるラマン線強度/低波数側から得られるラマン線強度)の比は(0001)面から得られるラマン線の方が(000-1)面から得られるラマン線と比較して小さい。

【0028】

15R-SiCの場合は、 $570\text{ cm}^{-1}$ 付近の折り返しモード域のダブルットでは、(0001)面から得られるラマン線の場合は低波数側のラマン線強度の方が高波数側のラマン線強度と比較して小さく、(000-1)面から得られるラマン線の場合は高波数側のラマン線強度が低波数側のラマン線強度と比較して小さい。

10

また、 $850\text{ cm}^{-1}$ 付近の折り返しモード域のダブルットでは、(高波数側から得られるラマン線強度/低波数側から得られるラマン線強度)の比は(0001)面から得られるラマン線の方が(000-1)面から得られるラマン線と比較して大きい。さらに $930\text{ cm}^{-1}$ 付近の折り返しモード域のダブルットでは、(0001)面から得られるラマン線の場合は高波数側のラマン線強度の方が低波数側のラマン線強度と比較して小さく、(000-1)面から得られるラマン線の場合は低波数側のラマン線強度が高波数側のラマン線強度と比較して小さい。

【0029】

図5には、15R-SiC単結晶基板に波長488(SiC単結晶基板への侵入長は $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上)および244nmのレーザー光を照射して得られたラマン散乱光スペクトルのうち、15R-SiC単結晶構造に固有の折り返しモード域でのダブルットを示している。

20

波長244nmおよび266nm(SiC単結晶基板への侵入長はおよそ400nm)のレーザー光を用いた場合には、上述の折り返しモード域におけるダブルットの強度比が(0001)面および(000-1)面で異なって検出されている。

【0030】

しかしながら波長が325nmより長い(SiC単結晶基板への侵入長が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上)レーザー光を用いた場合には、折り返しモード域におけるダブルットの強度比は、(0001)面および(000-1)面で差異を認めにくい。

これは、SiC単結晶基板に対して波長が325nmを超えるレーザー光は侵入長が深く、バルクフォノンモードを主として検出するためである。したがって、より短波長である244nmおよび266nmのレーザー光を使用することで侵入長を浅くし、表面モードを主として検出するのが良い。

30

このように300nmより短い波長のレーザー光を励起光として用いて折り返しモード域における複数のラマン線の強度比を計測することで、SiC単結晶の面極性判定をできる。

【0031】

上記においては、主としてSiC単結晶の、極性半導体の面極性の判定について説明してきたが、SiC単結晶以外の、極性半導体の面極性の判定にも適用することができる。例えば、InN、GaN、AlN(III-V族)、ZnS(II-VI族)などである。

特に、InN、GaN、AlN(III-V族)、ZnS(II-VI族)など原子量の異なる2原子からなる化合物半導体では、最表面原子層が軽い原子か重い原子かによって振動振幅が大きく異なるため、ラマン散乱光の強度は面極性により異なる。

40

また、これらの化合物半導体が長周期構造を有する極性化合物半導体である場合には、折り返しモード域のダブルットが存在し、それらの強度比は面極性により異なる。そのため、本発明により、面極性を非破壊非接触にて判定することが可能である。

【0032】

この場合、励起光の侵入長は該単結晶基板の吸収係数により決定されるため、該単結晶基板の吸収係数を考慮して波長を決定する必要がある。

その際、バルク結晶内フォノンモードと比較して表面振動モードを主として検出するためには短波長の励起光を用いることが望ましい。すなわち、そのために励起光として該単

50

結晶基板の吸収係数の逆数が400nm以下となる波長を励起光として用いることが、より望ましいことが分る。

【産業上の利用可能性】

【0033】

本発明は、極性半導体に励起光を照射して得られるラマン散乱光スペクトルを測定することにより、面極性の判定を行い、非破壊かつ非接触で面極性の判定を可能し、また高空間分解能での判定が可能になり、さらに測定部位を該単結晶基板面上で移動させることにより、容易に単結晶基板全体の面極性分布を測定することが可能であり、短時間で面極性の判定ができるという著しい効果があるので、極性半導体の面極性判定方法に極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

【0034】

【図1】ラマン散乱測定の概略説明図である。

【図2】原子振動の模式図である。

【図3】4H-SiC単結晶基板に波長244nmのレーザー光を照射して得られたラマン散乱光スペクトルを示す図である。

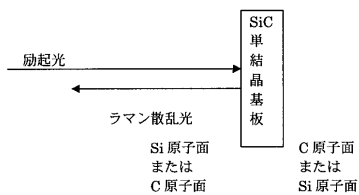
【図4】4H-SiC、6H-SiCおよび15R-SiC単結晶基板に対して波長244nmのレーザー光を照射して得られたラマン散乱光スペクトルのうち、各ポリタイプに固有の折り返しモード域でのダブルットを示す説明図である。

【図5】15R-SiC単結晶基板に波長488nmおよび244nmのレーザー光を照射して得られたラマン散乱光スペクトルのうち、15R-SiC単結晶構造に固有の折り返しモード域でのダブルットを示す説明図である。

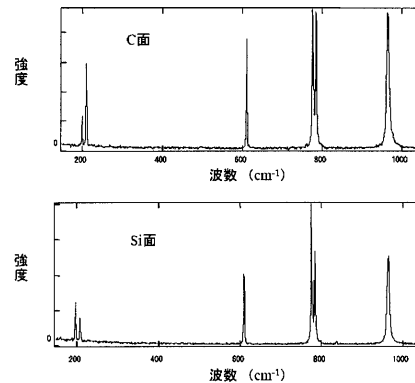
10

20

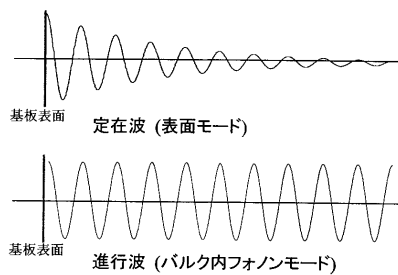
【図1】



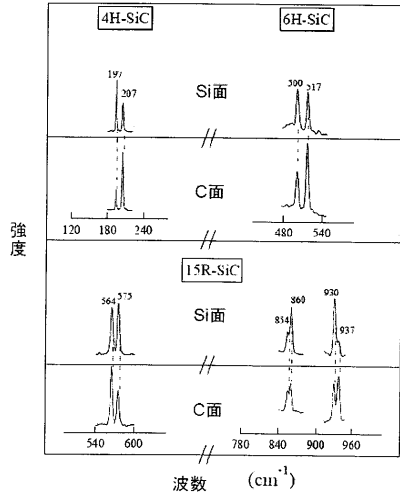
【図3】



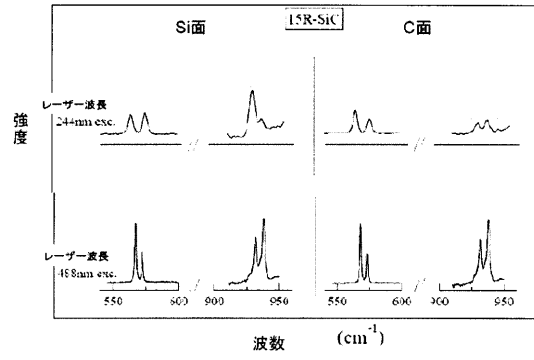
【図2】



【図4】



【図5】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 加藤 智久  
茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内
- (72)発明者 奥村 元  
茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内

審査官 廣田 健介

- (56)参考文献 特開平09-221396(JP,A)  
特開2003-342099(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G01N 21/62 - 21/74  
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)