

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-210331

(P2010-210331A)

(43) 公開日 平成22年9月24日(2010.9.24)

(51) Int.Cl.
G01N 21/65 (2006.01)

F I
G O I N 21/65

テーマコード(参考)
2 G O 4 3

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2009-55113(P2009-55113)
(22) 出願日 平成21年3月9日(2009.3.9)

(71) 出願人 000005234
富士電機ホールディングス株式会社
神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号
(74) 代理人 100110928
弁理士 速水 進治
(72) 発明者 大登 正敬
東京都日野市富士町1番地 富士電機アド
バンストテクノロジー株式会社内
(72) 発明者 広瀬 隆之
東京都日野市富士町1番地 富士電機アド
バンストテクノロジー株式会社内
(72) 発明者 国原 健二
東京都日野市富士町1番地 富士電機アド
バンストテクノロジー株式会社内

最終頁に続く

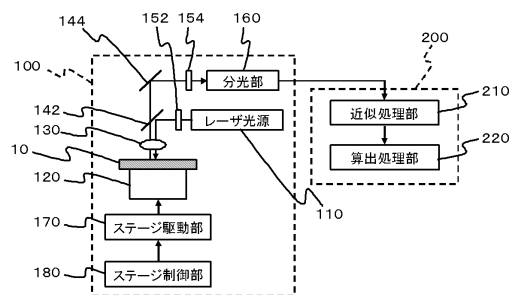
(54) 【発明の名称】 結晶分析方法、結晶分析装置、及びプログラム

(57) 【要約】

【課題】非破壊かつ短時間で結晶の点欠陥の量を分析することができる方法を提供する。

【解決手段】測定装置100は、結晶10にレーザー光を入射してラマン散乱光を測定する。データ処理装置200は、近似処理部210及び算出処理部220を備える。近似処理部210は、ラマン散乱光のピークの形状を近似式で近似する。算出処理部220は、近似式を解析することにより、結晶中の点欠陥の濃度を示す値を算出する。結晶10は、例えばニオブ酸リチウムやタンタル酸リチウムなどの強誘電体結晶である

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

結晶にレーザ光を入射してラマン散乱光を測定する測定工程と、
前記ラマン散乱光のピークの形状を近似式で近似する近似工程と、
前記近似式を解析することにより、前記結晶中の点欠陥の濃度を示す値を算出する算出工程と、
を備える結晶分析方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の結晶分析方法において、
前記近似式は下記 (1) 式であり、
前記算出工程において、前記近似式における係数 A 又は前記近似式の積分値を、前記結晶中のアンチサイト欠陥の濃度を示す値として算出する結晶分析方法。

10

【数 1】

$$I(\omega) = \frac{A\omega_0^2\Gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2\omega^2} \cdot \cdot \cdot (1)$$

ただし、I : ピーク強度、A : 減衰調和振動子の振幅、 ω : 前記減衰調和振動子の波数、 ω_0 : 前記減衰調和振動子の中心振動波数、 Γ : ダンピング定数である。

20

【請求項 3】

請求項 1 に記載の結晶分析方法において、
前記ピークは、サイドバンドに起因した非対称性を有しており、
前記近似工程において、前記近似式の近似対象となるピークとして前記サイドバンドを使用し、かつ前記近似式は下記 (2) 式であり、
前記算出工程において、前記近似式の係数 I_0 又は前記近似式の積分値を、前記結晶中の空孔欠陥の濃度を示す値として算出する結晶分析方法。

【数 2】

$$I(\omega) = \frac{I_0\Gamma_d\omega}{(\omega_d^2 - \omega^2)^2 + \Gamma_d^2\omega^2} \cdot \cdot \cdot (2)$$

30

ただし、I : ピーク強度、 I_0 : 減衰調和振動子の振幅、 ω : 前記減衰調和振動子の波数、 ω_d : 欠陥で変調された前記減衰調和振動子の振動波数、 Γ_d : 欠陥で変調されたダンピング定数である。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか一つに記載の結晶分析方法において、
前記結晶は強誘電体結晶である結晶分析方法。

40

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一つに記載の結晶分析方法において、
前記結晶の表面又は裏面、並びに側面をそれぞれに対して、前記測定工程、前記近似工程、及び前記算出工程を行うことにより、前記結晶中の点欠陥の濃度を 3 次元的に分析する結晶分析方法。

【請求項 6】

結晶にレーザ光を入射してラマン散乱光を測定する測定部と、
前記ラマン散乱光の強度分布を示すチャートにおけるピークの形状を近似式で近似する

50

近似処理部と、

前記近似式を解析することにより、前記結晶中の点欠陥の濃度を示す値を算出する算出処理部と、

を備える結晶分析装置。

【請求項 7】

コンピュータを、ラマン散乱光に基づいた結晶分析装置として機能させるプログラムであって、

前記コンピュータに、

結晶で生じたラマン散乱光の強度分布を示すチャートを取得して、前記チャートにおけるピークの形状を近似式で近似する式で近似する機能と、

前記近似式を解析することにより、前記結晶中の点欠陥の濃度を示す値を算出する機能と、

を実現させるプログラム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非破壊かつ短時間で結晶の点欠陥の量を分析することができる結晶分析方法、結晶分析装置、及びプログラムに関する。

【背景技術】

【0002】

ニオブ酸リチウム (Lithium Niobate) などの強誘電体の単結晶は、擬似位相整合素子などに利用されている。しかし、強誘電体においては、融液一致組成 (congruent: コングルエント) が化学量論組成 (stoichiometry: ストイキオメトリー) でないため、一般的に結晶内に点欠陥を多く含む。例えばニオブ酸リチウムの点欠陥として、Li サイトに Nb が置き変わったアンチサイト欠陥や、Li サイトにあるべき原子が欠損した Li 空孔などがある。このような点欠陥は光学特性など様々な物性に影響を及ぼすことが知られている。

【0003】

従来、ニオブ酸リチウムの組成およびそれにともなう欠陥濃度の測定は、示差熱分析 (DSC: Differential Scanning Calorimetry) などによりキュリー温度を測定することで行われてきた。この方法は、結晶の組成ずれや不純物混入に伴う欠陥がある場合、キュリー温度 (強誘電相・常誘電相の相転移) が、欠陥を含まない結晶に対し変化するという特性を利用したものである。結晶を切り出し、分析装置にセットし、結晶を加熱し、熱の出入りを測定することで相転移点を検出する方法である。

【0004】

一方、ラマン散乱を用いて、結晶の状態を測定する方法として、例えば特許文献 1 及び 2 に記載の方法がある。特許文献 1 に記載の方法は、半導体デバイス表面に形成した酸化膜のラマンスペクトルを測定することにより、結晶中の格子歪を検出するものである。また特許文献 2 に記載の方法は、GaAs 単結晶や Si 単結晶に異種原子をイオンインプラントレーションした際の格子歪を、ラマン散乱を用いて検出するものである。ただしこれらの方法は、結晶の歪の検出であり、点欠陥の検出をする方法ではない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2003 - 59988 号公報

【特許文献 2】特開平 1 - 284741 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

キュリー温度測定は、破壊検査であり測定時間もかかるため、測定数および測定部位が

10

20

30

40

50

限られるという問題があった。

【0007】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、非破壊かつ短時間で結晶の点欠陥の量を分析することができる結晶分析方法、結晶分析装置、及びプログラムを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明によれば、結晶にレーザ光を入射してラマン散乱光を測定する測定工程と、前記ラマン散乱光のピークの形状を近似式で近似する近似工程と、前記近似式を解析することにより、前記結晶中の点欠陥の濃度を示す値を算出する算出工程と、
を備える結晶分析方法が提供される。

10

【0009】

本発明によれば、結晶にレーザ光を入射してラマン散乱光を測定する測定部と、前記ラマン散乱光の強度分布を示すチャートにおけるピークの形状を近似式で近似する近似処理部と、前記近似式を解析することにより、前記結晶中の点欠陥の濃度を示す値を算出する算出処理部と、
を備える結晶分析装置が提供される。

20

【0010】

本発明によれば、コンピュータを、ラマン散乱光に基づいた結晶分析装置として機能させるプログラムであって、前記コンピュータに、結晶で生じたラマン散乱光の強度分布を示すチャートを取得して、前記チャートにおけるピークの形状を近似式で近似する式で近似する機能と、前記近似式を解析することにより、前記結晶中の点欠陥の濃度を示す値を算出する機能と、
を実現させるプログラムが提供される。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、非破壊かつ短時間で結晶の点欠陥の量を分析することができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】実施形態に係る結晶分析装置の構成を示す図である。

【図2】(a)はチャートのピークにおいてベースライン成分を除去する方法を示す図であり、(b)は(5)式によってメインピーク及びサイドバンドを同時にフィッティングすることができることを示す図である。

【図3】各図は結晶中の点欠陥の濃度を3次元的に分析する方法を示す図である。

【図4】結晶を切り分けるときに、不良領域を含むエリアを除去する方法を示す図である。

40

【図5】ラマン散乱光の 740 cm^{-1} 付近の測定結果を示すチャートである。

【図6】ラマン散乱光の 870 cm^{-1} 付近の測定結果を示すチャートである。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明の実施形態について、図面を用いて説明する。尚、すべての図面において、同様な構成要素には同様の符号を付し、適宜説明を省略する。

【0014】

図1は、実施形態に係る結晶分析装置の構成を示す図である。この結晶分析装置は、測定装置100及びデータ処理装置200を備える。測定装置100は、結晶10にレーザ光を入射してラマン散乱光を測定する。データ処理装置200は、近似処理部210及び

50

算出処理部 220 を備える。近似処理部 210 は、ラマン散乱光のピークの形状を近似式で近似する。算出処理部 220 は、近似式を解析することにより、結晶中の点欠陥の濃度を示す値を算出する。結晶 10 は、例えばニオブ酸リチウムやタンタル酸リチウムなどの強誘電体結晶であるが、他の結晶であってもよい。以下、詳細に説明する。

【0015】

測定装置 100 は、レーザ光源 110、結晶 10 を載置するステージ 120、レンズ 130、ビームスプリッター 142、ミラー 144、偏光子 152、154、及び分光部 160 を備える。レーザ光源 110 は、レーザ光を出射する。レーザ光源 110 を出射したレーザ光は、偏光子 152、ビームスプリッター 142、及びレンズ 130 を介して結晶 10 に照射する。結晶 10 で生成したラマン散乱光は、レンズ 130、ビームスプリッター 142、ミラー 144、及び偏光子 154 を介して分光部 160 に入射する。分光部 160 は、入射したラマン散乱光を分光処理し、ラマン散乱光の波長別の強度を測定してデータ処理装置 200 の近似処理部 210 に出力する。なお、ステージ 120 は、ステージ駆動部 170 によって駆動される。ステージ駆動部 170 は、ステージ制御部 180 によって制御される。

10

【0016】

データ処理装置 200 の近似処理部 210 は、分光部 160 から送られてきたデータを、ラマン散乱光の強度分布を示すチャートとして記憶する。そして近似処理部 210 は、図 2 に示すように、このチャートのピークにおいてベースライン成分を除去する。

【0017】

そして、チャートのピークが非対称性を有しておらず、かつコンクルエント組成からストイキメトリ組成に近づくとつれてピーク波長が高周波数側にシフトする場合（以下、第 1 のケースと記載）、後述するように、このピーク波長を用いて、アンチサイト欠陥濃度の相対値を算出することができる。

20

【0018】

また、チャートのピークが、コンクルエント組成において非対称性を有していてストイキメトリ組成において対称性を有している場合（以下、第 2 のケースと記載）、後述するように、このピーク波長の非対称性の原因となっているサイドバンドを用いて、空孔欠陥濃度の相対値を算出することができる。

【0019】

近似処理部 210 及び算出処理部 220 は、第 1 のケースであるピーク波長に対して、以下の処理を行い、アンチサイト欠陥濃度の相対値を算出する。まず、近似処理部 210 は、チャートを、減衰調和振動子の動作を示す式で近似する。この式は、例えば (3) 式に示す式である。

30

【0020】

【数 3】

$$I(\omega) = \frac{A\omega_0^2\Gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2\omega^2} \cdot \cdot \cdot \quad (3)$$

40

ここで、I：ピーク強度、A：減衰調和振動子の振幅、 ω_0 ：減衰調和振動子の中心振動波数、 Γ ：ダンピング定数である。なお、(3) 式をベースライン除去後のチャートにフィッティングさせる処理は、例えば近似式が示す線とチャートの最小二乗残差が最小となるように各係数を定めることにより行われる。ただし、他の方法により (3) 式をチャートにフィッティングさせて各係数を定めても良い。

【0021】

そして算出処理部 220 は、近似処理部 210 が算出した近似式を取得し、この近似式の振幅 A、又は積分値 S を算出する。振幅 A 及び積分値 S は、結晶 10 中の点欠陥のうち

50

、アンチサイト欠陥の濃度を相対的に示している。

【 0 0 2 2 】

積分値 S は、例えば (4) 式により算出することができる。

【 0 0 2 3 】

【 数 4 】

$$S = \int_{\omega_1}^{\omega_2} A(\omega) d\omega \quad \cdot \cdot \cdot \quad (4)$$

ここで、 ω_1 、 ω_2 は、図 2 (a) に示すように、それぞれ測定スペクトルがベースラインと接する波数である。

10

【 0 0 2 4 】

また、近似処理部 2 1 0 及び算出処理部 2 2 0 は、第 2 のケースであるピーク波長から、ベースラインを除去する。次いで、サイドバンドを有するピークに対して、以下の処理を行い、空孔欠陥濃度を示す値を算出する。まず、近似処理部 2 1 0 は、チャートを、欠陥を含む減衰調和振動子の動作を示す式で近似する。この式は、例えば (5) 式に示す式である。(5) 式は、空孔などの原子欠損欠陥を含む結晶におけるラマンピークを示し、メインピーク及びサイドバンドを同時にフィッティングすることができる。これは、図 2 (b) に示すとおりである。なお、ニオブ酸リチウムにおいて 870 cm^{-1} に現れるラマンピークにおいて、規格化した欠陥濃度 n によって (5) 式が示す波形の対称性が変化

20

【 0 0 2 5 】

【 数 5 】

$$I(\omega) = \frac{I_0 \Gamma_d \omega}{(\omega_d^2 - \omega^2)^2 + \Gamma_d^2 \omega^2} \quad \cdot \cdot \cdot \quad (5)$$

30

ここで、 I : ピーク強度、 I_0 : 減衰調和振動子の振幅、 ω : 減衰調和振動子の波数、 ω_d : 欠陥で変調された減衰調和振動子の振動波数 (式 (7))、 Γ_d : 欠陥で変調されたダンピング定数 (式 (6)) を示す。

【 0 0 2 6 】

【 数 6 】

$$\Gamma_d = \Gamma + \frac{1}{\omega} \frac{nc\omega_0^2 B}{A^2 - B^2} \quad \cdot \cdot \cdot \quad (6)$$

40

【数 7】

$$\omega_d = \sqrt{\omega_0 + \frac{nc\omega_0^2 A}{A^2 + B^2}} \cdot \cdot \cdot \quad (7)$$

式(6), (7)において、n:規格化した欠陥濃度、c:規格化した結合ばね定数、 ω_0 :欠陥を含まない格子の振動波数、A, Bは式(8), (9)で表される変数を示す。

【0027】

【数 8】

$$A = 1 - \frac{c}{2} \ln \frac{\omega_0^4 / \pi^4}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \omega^2 \Gamma^2} \cdot \cdot \cdot \quad (8)$$

【数 9】

$$B = c \left(\frac{\pi}{2} - \arctan \frac{\omega^2 - \omega_0^2}{\omega \Gamma} \right) \cdot \cdot \cdot \quad (9)$$

式(8),(9)において、 Γ は欠陥を含まない格子のダンピング定数を示す。

【0028】

そして算出処理部220は、近似処理部210が算出した近似式を取得し、この近似式の振幅 I_0 、又は積分値Sを算出する。振幅 I_0 及び積分値Sは、結晶10中の点欠陥のうち、空孔欠陥の濃度を相対的に示している。

【0029】

なお、点欠陥の濃度が既知である標準サンプルに対して測定装置100が予め測定を行い、かつデータ処理装置200がこの測定データに対して上記した各処理を行うことにより、振幅A、 I_0 及び積分値Sの検量線を作成することができる。この場合、算出処理部220は、検量線を用いて結晶10中の点欠陥濃度の絶対値を算出することができる。

【0030】

また、測定装置100が結晶10の表面又は裏面、並びに側面をそれぞれに対してラマン散乱光の測定を行い、各測定結果に対して近似処理部210及び算出処理部220が上記した処理を行っても良い。この場合、結晶10中の点欠陥の濃度を3次元的に分析することができる。

【0031】

具体的には、図3(a)に示すように、結晶10の表面又は裏面において、レーザ光の焦点位置が変化するようにステージ120を移動させながら測定し、各点においてデータ処理を行う。また、図3(b)に示すように、結晶10の側面において、レーザ光の焦点位置が変化するようにステージ120を移動させながら測定し、各点においてデータ処理を行う。

【0032】

そして、欠陥濃度が高い領域は、不良領域としてデータ処理装置200の記録装置に記録される。そして、図4に示すように、結晶10を切り分けるときに、不良領域16を含むエリア14は除去される。

10

20

30

40

50

【0033】

なお、図1のデータ処理装置200において、本発明の本質に関わらない部分の構成については省略している。図1に示したデータ処理装置200の各構成要素は、ハードウェア単位の構成ではなく、機能単位のブロックを示している。データ処理装置200の各構成要素は、任意のコンピュータのCPU、メモリ、メモリにロードされた本図の構成要素を実現するプログラム、そのプログラムを格納するハードディスクなどの記憶ユニット、ネットワーク接続用インタフェースを中心にハードウェアとソフトウェアの任意の組合せによって実現される。そして、その実現方法、装置には様々な変形例があることは、当業者には理解されるところである。

【0034】

以上、本実施形態によれば、ラマン散乱光を用いて結晶10の点欠陥濃度を分析している。従って、非破壊かつ短時間で結晶10の点欠陥の量を分析することができる。

【0035】

なお、結晶10が強誘電体結晶である場合、結晶10を用いて光デバイス素子を形成した後に、この光デバイス素子を、レーザを用いて光学的に検査することも考えられる。しかしこの方法では、レーザによって光デバイス素子にダメージが加わる可能性がある。これに対して本実施形態では、光デバイス素子を形成する前の状態で点欠陥濃度を検査することができるため、上記した問題は生じない。

【0036】

以上、図面を参照して本発明の実施形態について述べたが、これらは本発明の例示であり、上記以外の様々な構成を採用することもできる。

【0037】

(実施例)

結晶10としてニオブ酸リチウムのZ面を $z(X, X)z$ に配置した状態で、実施形態に示した方法で分析した。この配置の場合、ラマン散乱光の 740 cm^{-1} に現れるピークが上記した第1のケースに相当しており、 870 cm^{-1} に現れるピークが上記した第2のケースに相当している。すなわち、ラマン散乱光の 740 cm^{-1} に現れるピークを用いてアンチサイト欠陥の濃度の相対値を測定することができ、 870 cm^{-1} に現れるピークのサイドバンドからLiの空孔欠陥濃度の相対値を算出することができる。レーザ光源110としてはアルゴンイオンレーザー（波長：488nm）を使用した。また測定した結晶10は、コングルエント組成のニオブ酸リチウム（CLN）、ストイキオ組成のニオブ酸リチウム（SLN）、マグネシウムをドーブしたストイキオ組成のニオブ酸リチウム（Mg-SLN）、及びマグネシウムをドーブしたコングルエント組成のニオブ酸リチウム（Mg-CLN）の4種である。

【0038】

図5に、ラマン散乱光の 740 cm^{-1} 付近の測定結果のチャートを示す。また表1に、算出された欠陥濃度を、CLNにおける欠陥濃度で規格化して示す。

【0039】

【表1】

規格化欠陥濃度	CLN	SLN	Mg-CLN	Mg-SLN
アンチサイト欠陥	1	0.19	0.04	0.17
Li空孔	1	0.11	0.89	0.11

【0040】

アンチサイト欠陥及びLiの空孔欠陥の双方において、CLNが最も欠陥濃度が大きくなった。また、アンチサイト欠陥はSLN、Mg-SLN、およびMg-CLNの順に欠

10

20

30

40

50

陥濃度が小さくなっており、Liの空孔欠陥はMg - CLN、SLN、およびMG - SLNの順に欠陥濃度が小さくなっていった。この算出結果は、それぞれのサンプルの特徴とよく一致していた。

【0041】

図6に、 870 cm^{-1} のピークのチャートを示す。このピークはサンプル組成およびドープ量によってピーク形状が著しく変化した。SLNとMg - SLNでは比較的対称性が良好だったが、CLNおよびMg - CLNではピークの対称性が崩れ、高波数側にサイドバンドが現れていた。本実施例では、サイドバンドによって対称性が崩れたピークを、上記した式(5)で表記される式を用い、上述した方法でフィッティングを行い、表1に示した値を算出した。

10

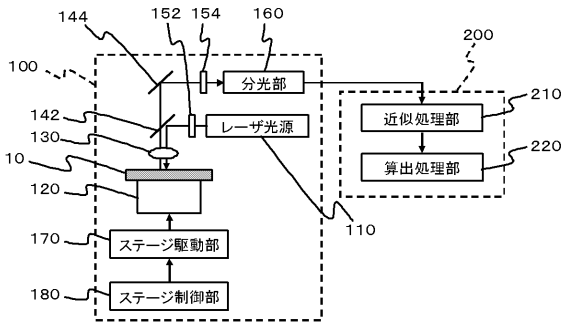
【符号の説明】

【0042】

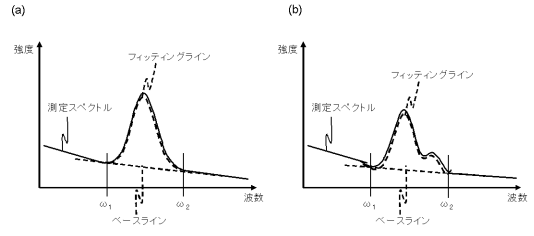
- 10 結晶
- 100 測定装置
- 110 レーザ光源
- 120 ステージ
- 130 レンズ
- 142 ビームスプリッター
- 144 ミラー
- 152 偏光子
- 154 偏光子
- 160 分光部
- 170 ステージ駆動部
- 180 ステージ制御部
- 200 データ処理装置
- 210 近似処理部
- 220 算出処理部

20

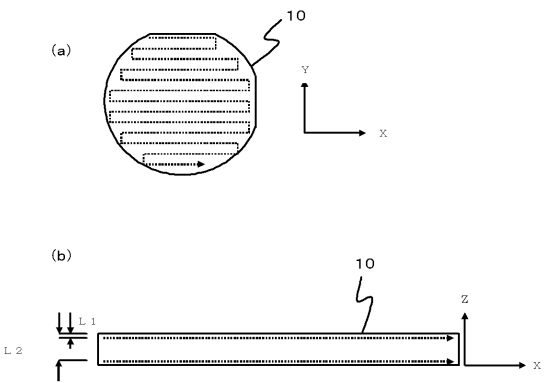
【 図 1 】



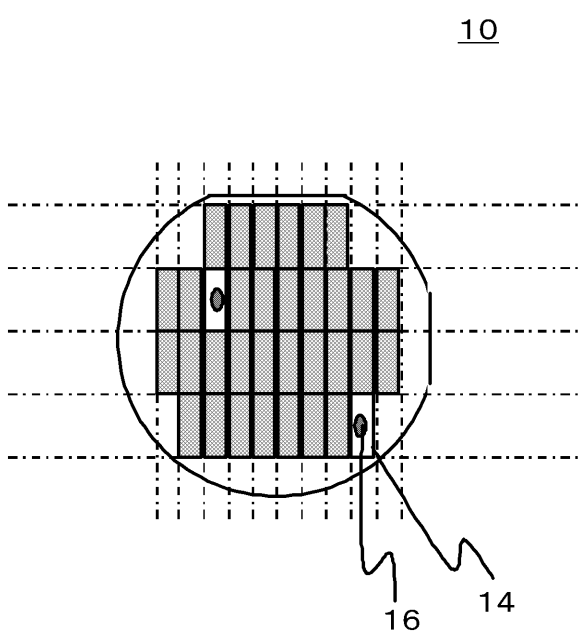
【 図 2 】



【 図 3 】

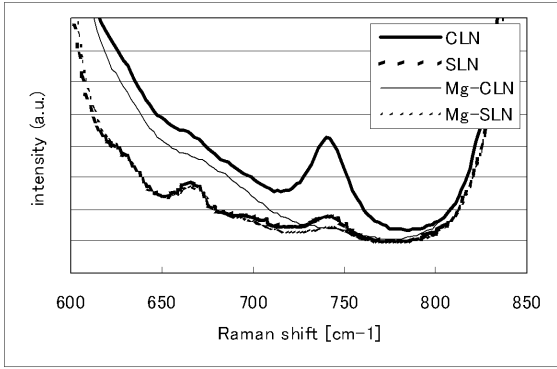


【 図 4 】

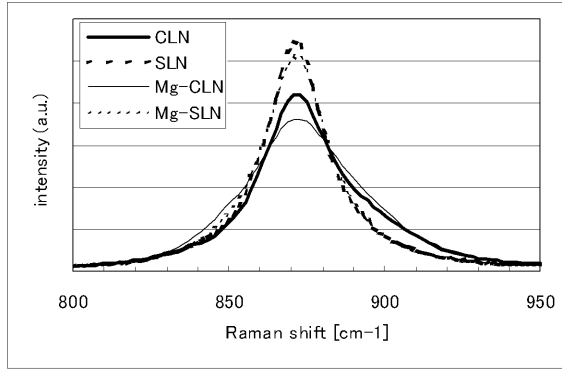


10

【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

(72)発明者 米澤 喜幸

東京都日野市富士町1番地 富士電機アドバンステクノロジー株式会社内

Fターム(参考) 2G043 AA03 CA05 EA03 HA01 HA07 HA09 JA01 KA02 KA05 KA09
NA01