

最近の技術から

走査型ラマン顕微鏡

中島 信一・溝口 幸司

大阪大学工学部応用物理学科 〒565 吹田市山田丘 2-1

1. ま え が き

走査型ラマン顕微鏡は種々の物性情報の二次元分布が非破壊で求められることから注目されている。最近のラマン分光計は顕微鏡が接続でき、走査型顕微鏡として使用できるようになっているものがいくつかあるが、現在開発が試みられている段階で、装置面でも、また、ソフトの面でも不十分な点が多い。ここでは、最近開発されている走査型ラマン顕微鏡の構成と、この装置を用いたときどのような情報が得られるかを述べる。

2. 走査型ラマン顕微鏡の構成

走査型ラマン顕微鏡では、プローブ光の照射方法に、

① 点照射, ② 線照射, ③ 面照射の方法がある¹⁾。

(1) 点照射方式を用いて、ラマン散乱強度やピーク波数などの二次元のイメージ分布を測定する場合、走査方法として、試料台を走査する方法とプローブ光を走査する方法がある。試料台を走査する方法では、ピエゾ素子やモーター駆動マイクロメーターなどを用いる。また、プローブ光を走査する場合には、光スキャナーを用いる。プローブ光を走査する場合は、散乱光側の光軸がずれるため、その補正をする光学系が必要である。

(2) 線照射方式を用いた場合、線状の結像がスリットに平行になるようにする。そして、試料またはプローブ光を、線状ビームの長軸に対し垂直の方向に走査する。強度分布を測定する場合は、オプティカルマルチチャンネル検出器を射出スリットと平行に置く。また、CCD検出器を用いてピーク波数分布を測定すれば、一次元のスペクトル分布が得られる。

(3) 面照射方式を用いた場合は、検出器に CCD 検出器を用いると、散乱光側の結像系を走査することによって、ラマン散乱強度やスペクトルの二次元分布が得られる。散乱光の結像面のある点をオプティカルファイバーで取り出し、二次元分布を得ることもできる。

点照射方式では、解像限界は集光したレーザーのビーム径によって決まる。この径は使用するレーザーの波長

と対物レンズの開口数に依存し、可視光を用いれば、 $1\mu\text{m}^{\#}$ 以下にできる。われわれは、点照射方式で試料を走査する方式を採用している。われわれが試作したラマン顕微鏡装置のシステム図を図1に示す²⁾。

金属顕微鏡に導入されたレーザー光は、試料上に点状に集光される。倍率 50 倍、開口数 (NA) 0.8 の対物レンズを用いた場合、レーザー光 (488.0 nm) は最適条件下で、 $0.7\mu\text{m}^{\#}$ 程度に絞られる。

試料は微動 X-Y ステージに取り付けてあり、強度分布やピーク波数などの二次元分布の測定は、このステージを平行移動させることによって行なう。微動 X-Y ステージには圧電素子を取り付けてあり、 $0.1\mu\text{m}$ の移動精度で駆動可能である。圧電素子の電圧-伸び特性の非線形性はコンピューターで補正する。測定範囲が非常に大きい場合 ($100\mu\text{m}$ 以上) は、圧電素子の代わりに、モーター駆動マイクロメーターを X-Y ステージに取り付け使用する。

試料からのラマン散乱光は同じ対物レンズによって集光され (後方散乱配置)、分光器のスリット上に集光される。ダブルモノクロメーターで分光した光は、光電子増倍管で検知し、検知した信号を光子計数器で計測する。光電子増倍管の代わりに、オプティカルマルチチャンネル検出器を用いて計測することもできる。

3. 走査型ラマン顕微鏡による材料評価

ラマン線のピーク波数は、歪によってわずかであるが変化するので、この変化量から歪の大きさが見積れる。 SiO_2 、あるいは、 Al_2O_3 の上に成長させたシリコン薄膜や、V型溝を持つシリコンウェハに SiO_2 膜を堆積させた試料、あるいは、シリコン表面に設けられたトレンチの近傍の歪の分布が測定されている³⁾。また、部分安定化ジルコニア (PSZ) ではピッカーズ圧痕周辺の圧力誘起相変態の二次元分布が測定されている⁴⁾。

イオン注入によって損傷を受けた半導体表面のラマン線の強度は、損傷の度合 (あるいはドーズ量) に応じて減少し線幅も広がってくる。この損傷層の結晶性は熱ア

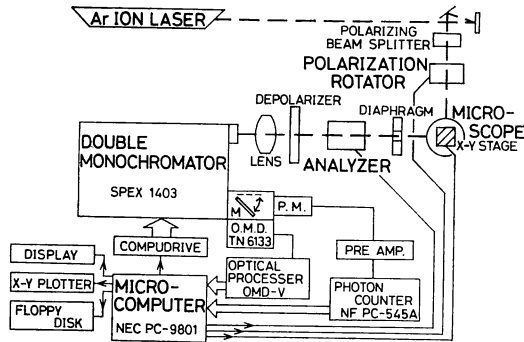


図1 ラマン顕微鏡装置の全体のシステム図

ニールや、ランプ（レーザー）アニールによって回復する。走査型ラマン顕微鏡を用い、試料の非注入領域と注入領域のラマン強度を比較すると、損傷の度合（ドーズ量）が評価できる⁵⁾。また、損傷の空間不均一性も調べられる。図2はP⁺イオンを10¹⁵ cm⁻²注入し、表面をアモルファス化した後、600°Cで10秒間ランプアニールしたシリコンのラマン散乱強度二次元像である。この二次元像で強度の強い領域(A)と弱い領域(B)のラマンスペクトルの測定をした。(A)の領域では、480 cm⁻¹にブロードなピークをもつアモルファスバンドがほとんど観測されていないが、領域(B)では観測される。このことは、600°Cのアニールの初期過程では注入層の結晶性が一様でなく部分的に回復していくことを示している。

酸化膜上の多結晶シリコンをレーザーアニールによって単結晶化することが試みられている。しかし、粒界の発生によって大面積の単結晶膜を得ることは容易でない。これまで、SOI (silicon on insulator) 構造のシリコン結晶薄膜で、顕微偏光ラマン測定から、結晶方位の分布が測定されている⁶⁾。偏光ラマン散乱測定による結晶方位解析は約1 μm³の空間分解能で行なえるので、電子顕微鏡、エレクトロンチャンネルング等と比べ、いくつかの利点もっている。

閃亜鉛鉱型半導体では、結晶内の自由キャリアのプラズマ振動と縦波光学(LO)モードとが連成波を作るため、プラズモン-LOフォノン結合モードが観測される。この結合モードによるラマン線の波数、形状の解析からキャリア濃度および移動度が推定できる。これまで、p⁺-n-n⁺接合をもつGaPの発光ダイオードでキャリア濃度と移動量の空間分布が走査型ラマン顕微鏡を用いて求められた⁷⁾。

半導体以外にも、セラミックス、高分子、無機繊維、鉱物宝石等で走査型ラマン顕微鏡による測定が行なわれ

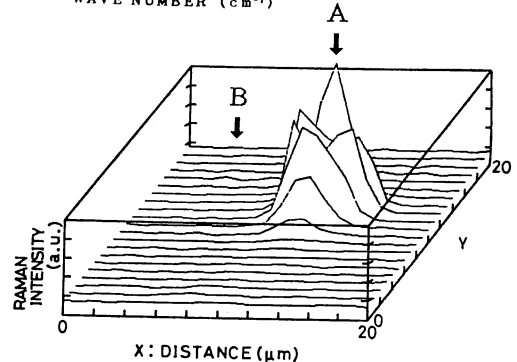
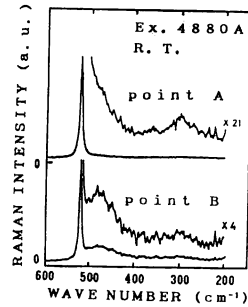


図2 P⁺イオンを10¹⁵ cm⁻²注入し、表面をアモルファス化した後、600°Cで10秒間ランプアニールしたシリコンのラマン散乱強度二次元像とラマンスペクトル

ている。

文 献

- 1) M. Delhaye and P. Dhamelincourt: "Raman microprobe and microscope with laser excitation," *J. Raman Spectrosc.*, **3** (1975) 33. G. J. Rosasco: "Raman microprobe spectroscopy," *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy*, Vol. 7, ed. R. J. H. Clerk and R. E. Hester (New York Heyden, 1980) p. 223.
- 2) 溝口幸司, 中島信一, 井上靖朗, 宮内美智博, 三石明善: "走査型ラマン顕微鏡の試作と半導体材料評価への応用", *応用物理*, **55** (1986) 73.
- 3) S. Nakashima and M. Hangyo: "Characterization of semiconductor materials by Raman microprobe," *IEEE J. Quantum Electron.*, **25** (1989) 965.
- 4) 水野二郎, 工藤成史, 磯谷彰男: 第21回応用スペクトロメトリー東京討論会要旨 (1985) p. 87.
- 5) K. Mizoguchi, S. Nakashima, A. Fujii, A. Mitsuishi, H. Morimoto, H. Onoda and T. Kato: "Characterization of silicon implanted with focused ion beam by Raman spectroscopy," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26** (1987) 903.
- 6) K. Mizoguchi and S. Nakashima: "Determination of crystallographic orientations in silicon films by Raman-microprobe polarization measurements," *J. Appl. Phys.*, **65** (1989) 2583.
- 7) S. Nakashima, H. Yugami, A. Fujii and M. Hangyo: "Raman scattering determination of carrier distribution in GaP diodes," *J. Appl. Phys.*, **64** (1988) 3067.

(1989年3月27日受理)