



Application Note Wafer ATR によるシリコンウェハー表面の高精度分析

はじめに

シリコンウェハー（Si ウェハー）表面の特性は、材料としての機能性に大きく影響し、とくにウェハー表面に形成される各種薄膜の化学的評価がますます重要となっています。たとえば、太陽光発電の材料として用いられる結晶シリコン基板の表面は、化学的安定性の向上と光反射の防止を目的に、シリコン窒化膜（SiN）で覆われています。同じく単結晶シリコンをベースとする半導体回路においては、層間絶縁膜としてボロンリンガラス（BPSG）層が用いられていますが、さらに高性能な低誘電体（low-k）材料の研究開発が盛んに行われています。同様に、シリコン基板上の自己組織化単分子膜（SAM; self-assembled monolayers）が示す特性や機能に対して大きな注目が集まっています。

こうした薄膜の厚みは、一般的には数十～数ナノメートル程度、ときにはサブナノオーダーにまでおよぶため、化学的解析が困難になってきています。薄膜の化学分析において代表的なツールのひとつである FT-IR においては、これまで様々なサンプリング手法が開発されてきましたが、ナノメートルオーダーの超薄膜の評価において求められる分析精度に対しては、必ずしも十分とは言えないケースが増えてきています（図 1 参照）。

Wafer ATR (ウェハー ATR) :

多重内部反射による感度の向上

ここで紹介する Wafer ATR は、いわゆる MIRS 法 (Multiple Internal Reflection Spectroscopy; 多重内部反射分光法) を応用した新たなアプローチであり、フランス原

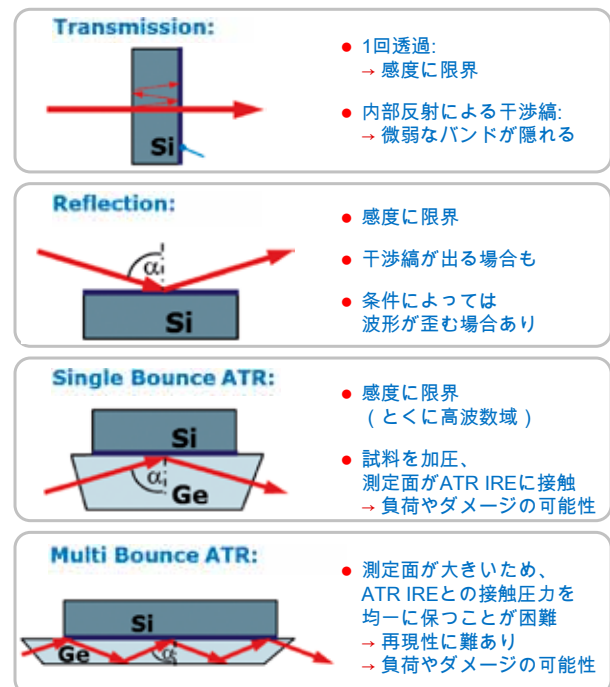


図 1. シリコンウェハー表面の FT-IR 分析に用いられてきた従来法と、それぞれのデメリット

キーワード	使用装置 / ソフトウェア
FT-IR	VERTEX 70(v)/80(v)
VERTEX	Wafer ATR アクセサリー (p/n: A460-L15/Q, A460-L40/Q)
薄膜	MCT 検出器 (p/n: D313/B)
シリコン	リファレンス FZシリコンウェハ (p/n: 1008259)
半導体	OPUS IR ソフトウェア
ATR	

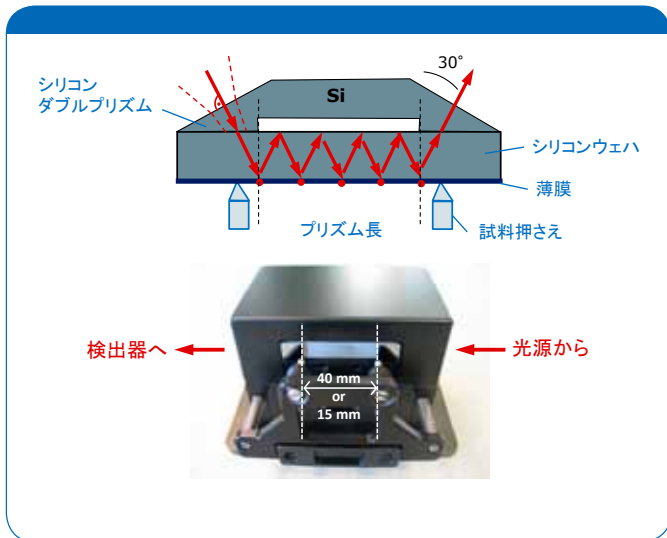


図2. 上段) Wafer ATRの光学系。試料ウェハ自体をATRプリズムとすることで、分析面の多重反射ATRスペクトルが得られる。下段) Wafer ATRの外観。試料サイズ等に合わせて、プリズム長について15mmと40mmの2機種を用意。

子力庁電子情報技術研究所 CEA-Leti のグループとの研究成果を商品化したものです。このアクセサリでは、高精度に光学研磨された“ダブルSiプリズム”により、赤外光を分析対象となるSiウェハの内部に導入して多重反射させます(図2)。つまり、SiウェハそのものがATR測定における内部反射エレメント(IRE; Internal Reflecting Element)の役割を果たしつつ、Siウェハ表面の多重反射ATRスペクトルを得るものです。この際、Siウェハの測定面に対しては、機械的な負荷や他の物質と接触が一切ないため、試料のダメージや汚染の心配もありません。また、Siウェハ内部での反射回数が非常に大きくなるため、表面薄膜を高感度に測定することが可能となります。

測定時の必要事項

測定に際しては、十分な光学的スループットを確保するために、試料基板として低不純物ウェハ(FZシリコン等)の両面研磨品が必要となります。また、機械的理由から、300 μm程度以上の厚みが必要となります。試料ウェハの厚みは内部反射の回数に直接影響するため、分析精度を左右する非常に重要なファクターとなります(図3、左上)。アクセサリには、試料ウェハの形状や測定の目的に合わせて、赤外光の導入部から出射部までの距離(L)が15mmのタイプと40mmのタイプが用意されていますが、たとえば、市販品の単結晶Siウェハとして一般的な600 μmの厚みをもつ基板を用いた場合の内部反射回数は、L=15mmタイプのアクセサリで23回程度、L=40mmタイプで60回程度となります。測定対象となるSiウェハそのものをIREとして用いるこの手法では、Siウェハ自身の赤外吸収帯以外の領域(>1500cm⁻¹)が測定対象域となります(図3下)。

バックグラウンド測定には、厚みや不純物量、表面特性(表面研磨状態)が試料ウェハと同一の、清浄な単結晶ウェハを用います。また、多重反射による赤外光の減衰をカバーするため、MCTやInSb等の高感度検出器を使用する必要があります。

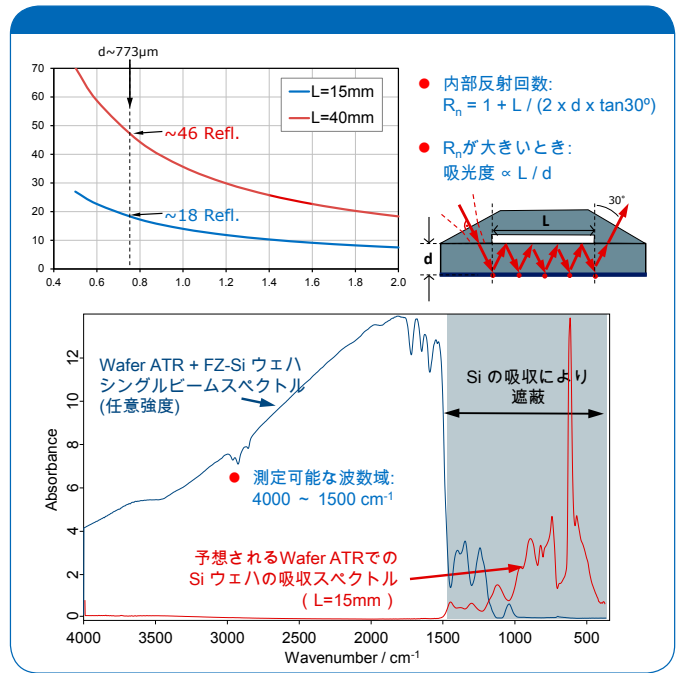


図3. 上段) Wafer ATRのプリズム長(L=15mmおよびL=40mm)と試料ウェハの厚みと反射回数の関係図。下段) Wafer ATRによる分光感度特性

測定例

ひとつめの測定例として、シリコン太陽電池表面のSiNパッシベーション膜を試料として用いた、従来法との比較データを紹介します。太陽光発電材料に用いられるプラズマCVD法によるパッシベーション膜の厚みは、一般的には50~100nmですが、ここではさらに薄い13nmの厚みを持つ試料(基板ウェハの厚みは773 μm)を用い、従来法である透過法と入射角60°のGe ATRと比較しながら

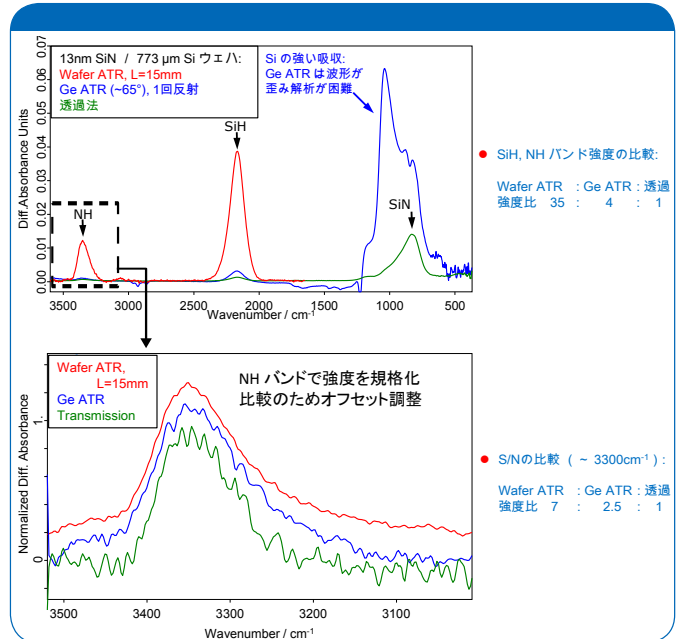


図4. 上段) 厚み13nmのSiNパッシベーション膜の赤外吸収スペクトル; 橙色 Wafer ATR、青色 Ge ATR (60°)、灰色 透過法。下段) N-Hバンド域のスペクトル(強度規格化)。使用装置/測定条件はいずれも同一 (VERTEX 70、MCT 検出器、波数分解4cm⁻¹、測定時間90秒)

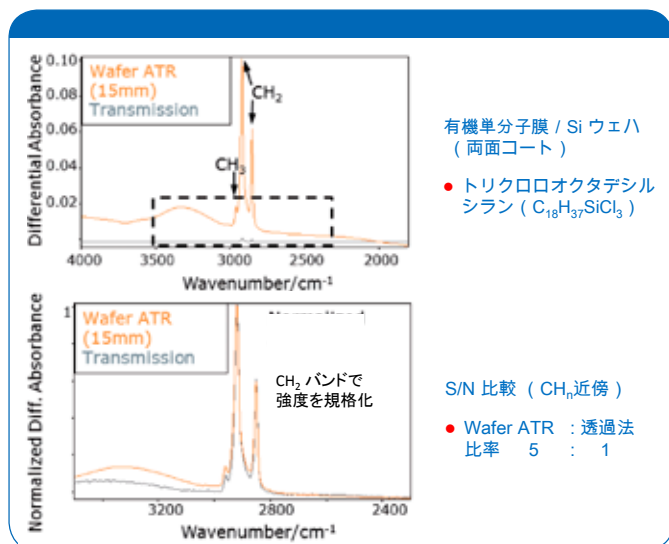


図 5. シリコン基板表面に形成されたトリクロロオクタデシルシラン単分子膜の赤外吸収スペクトル。使用装置はいずれも VERTEX 80v 真空型 FT-IR。透過法: J-Stop アパーチャ 6mm、DTGS 検出器使用。Wafer ATR: J-stop アパーチャ 1mm、MCT 検出器使用。

測定を行いました。3つの手法による測定結果を図4に示します。

たとえば、窒化膜中に存在する N-H 結合に由来する 3300cm^{-1} のバンドと近傍のノイズ強度を比較すると、Wafer ATR 法が最も高い検出能をもつことが分ります。シリコン窒化膜中の水素結合量は、保護膜としての機能や信頼性に大きく影響すると考えられており、Wafer ATR による高感度測定は、膜質や成膜プロセスを評価するうえで、非常に有効な分析手法になると言えます。

もうひとつ、Wafer ATR を用いた測定例として、シリコン基板表面に形成された有機単分子膜(トリクロロオクタデシルシラン)に関するデータを図5に示します。ここでは、同一試料について透過法と比較していますが、測定時の入射光量や検出器等については、それぞれの測定手法において最適な組み合わせを用いました。一方、波数分解と積算時間については両者の性能を厳密に比較できるように統一条件としました。図中に示す通り、Wafer ATR の方が5倍程度高い S/N が得られており、信頼性の高いデータが短時間で得られることが理解できます。ウェハー基板そのものを ATR 法の IRE として用いるこの手法では、測定領域が 1500cm^{-1} 以上に限定されてしまうものの、従来法と比較して高品位のスペクトルが短時間で得られることから、単分子膜の膜質等を評価するうえで有用な手法と言えます。²⁾

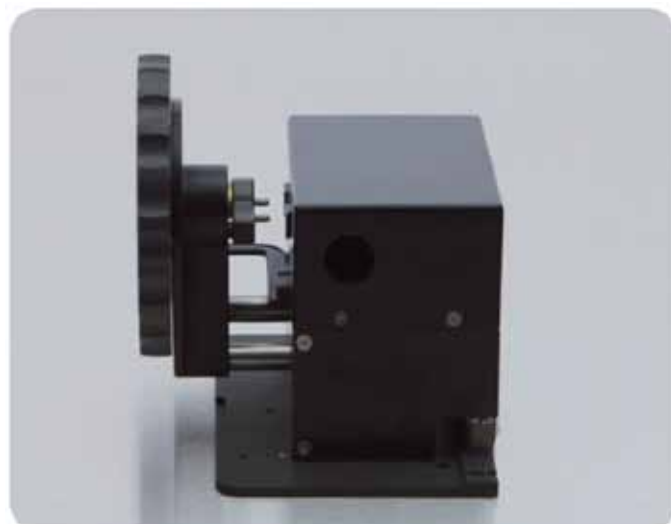


図 6. Wafer ATR 外観 (側面/赤外光の入射方向より)。写真左手のダイヤルを回転することで、2本のガイドピンが試料ウェハーを“ダブル Si プリズム”に密着・保持します。この際、特別なツールや調整は不要です。

まとめ

Wafer ATR は、単結晶 Si ウェハー上に形成された薄膜の分析において、これまででない高い感度を示す新たな手法であり、短時間で精度の高いスペクトルを与えます。一般的な透過法との比較では、感度に優れることはもちろん、透過法においてしばしば問題となる試料基板内部での多重反射による干渉の影響がない点は、とくに高い波数分解が求められる測定において大きな利点となります。また、FT-IR を用いた表面分析において代表的な手法となっている従来の ATR 法との比較では、Wafer ATR では試料の測定面に一切触れることが無い点、試料への負荷や表面の汚染等を気にする必要が無い点が最大の利点と言えます。Wafer ATR は、分析感度や精度の改善が常に求められる今日の研究開発の現場において、非常に有効な分析手法であり、新規材料の開発や成膜、表面処理などの各種プロセスの最適化への活用が期待されます。³⁾

参考文献

- [1] Nevine Rochat et al., Applied Physics Letters vol. 77 no. 14, 2000
- [2] Helmut Brunner et al., Applied Spectroscopy vol. 51 no. 2, 1997
- [3] A.Simon et al., poster contribution at ICAVS7 conference