

新開発分光光学系を用いたATR測定方法の評価

—角度可変 ATR 測定法による深さ方向分析—

矢島辰雄* 浅野俊之* 加藤 健* 新関智丈*

1. 緒言

工業製品の表面層を分析する技術は、製品の試験・評価において重要な測定技術の一つである。表面薄膜の測定には、特性 X 線を用いるもの、エッチングによるものやエリプソメーターなどが知られているが、膜の素材が同定可能であり、かつ非破壊で測定できる赤外分光法を用いて表面からの深さ方向分析が可能であるか検討を行った。

2. 実験

2.1 有機薄膜作成

1 cm 角に切断したシリコン (Si) ウエハ上に、poly(hexyl metacrylate)トルエン溶液を 5 倍, 10 倍, 15 倍に希釈した溶液をスピコーター (3000 rpm)により塗布し、乾燥することにより有機薄膜試料を作成した。これらを各々、hma-5, hma-10, hma-15 とする。同様に、poly(ethyl acrylate)トルエン溶液を用いた薄膜試料 (ea-5, ea-10)も作成した。

2.2 薄膜試料の角度可変 ATR 法による検討

薄膜試料の赤外スペクトルを、BIO-RAD 社製 FTS6000 赤外分光計により測定した。この際、試料室には HARRICK 社製角度可変装置 SEAGULL(図 1)を装

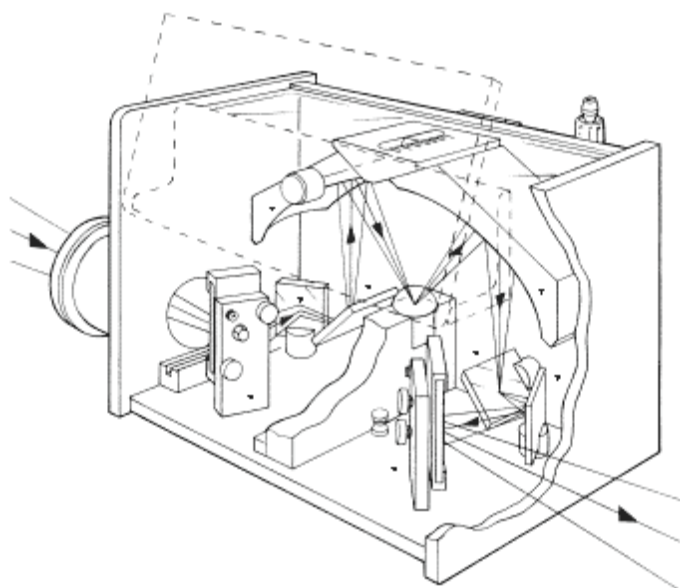


図 1 HARRICK 社製角度可変装置 SEAGULL

表 1 有機および無機薄膜の膜厚

試料名	膜厚 /nm
hma-5	159.69 ± 0.07
hma-10	136.71 ± 0.05
hma-15	77.24 ± 0.04
ea-5	171.58 ± 0.07
ea-10	69.21 ± 0.05
SiO ₂ -400nm	403.5 ± 0.1
SiO ₂ -2um	2082 ± 18

着し、ゲルマニウム(Ge)結晶を用いた ATR 法、および入射角度可変反射法により測定を行った。

3. 結果

3.1 シリコンウエハ上の薄膜膜厚

有機薄膜および SiO₂薄膜の膜厚測定結果を表 1 に示した。有機薄膜の膜厚は、薄膜材料溶液の希釈率が高い試料ほど薄くなっている。これは希釈率が高いものほど溶液の粘性が低いためウエハ上に残る溶液量が少なくなるのに加え、単位溶液中における薄膜材料も少なくなり、薄膜を形成するポリマーの量が減少するためと考えられる。このため、厚い薄膜を作成するには、希釈率が低い溶液を用いるか、スピコーターの回転速度を下げるしかないが、どちらの場合も作成した薄膜の乾燥がうまくいかないため均一な薄膜が作成できず、ea-5 が今回作成できた一番厚い薄膜試料であった。また、ea-5 と ea-10, hma-10 と hma-15 の膜厚は大きく異なるのに対し、hma-5 と hma-10 ではそれほど大きな膜厚の差はないことから、作成条件が同じであっても薄膜試料膜厚の個体差は大きいものと推測される。また、SiO₂薄膜は、予想膜厚に対し誤差 5%以内であった。

3.2 無機薄膜の ATR 法による評価

ATR法による赤外スペクトルを図 2 に示した。Geの屈折率を 4.0, Siを 3.4, SiO₂を 1.4 とすると、Ge-Si間の臨界角は 58°, Ge-SiO₂間の臨界角は 21° となるので、Siウエハに関しては 60~ 85°, SiO₂膜試料は 20~ 85° の入射角度に対して測定を行った。

Siウエハは、900 および 1234 cm⁻¹に吸収を示すのに

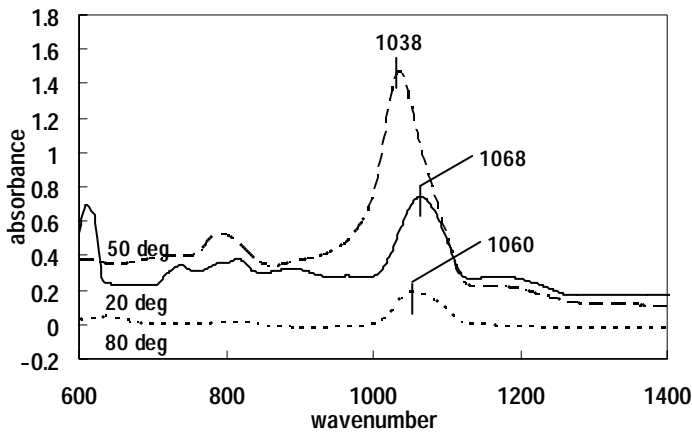


図2 SiO₂-400nmの ATR法による赤外スペクトル

対し、膜厚 10 μm および 2 μm (SiO₂-2um) の SiO₂ 膜試料は、800 および 1050 cm⁻¹ 付近に吸収を示し、この 2 試料の測定では SiO₂ の吸収しか反映されないことが判明した。しかしながら、SiO₂-400nm では、20° では 1068 cm⁻¹ であった吸収が 50° で 1038 cm⁻¹ と低波数にシフトし、強度を下げながら 85° では再び 1060 cm⁻¹ と高波数にシフトする現象が観測された。また、700~900 cm⁻¹ の範囲では、入射角度 35~45° にかけてスペクトルが大きく変化していることから、エバネッセント波が SiO₂ 膜を透過し、下層の Si 層の情報が含まれているものと推測される。このことは、ATR法におけるエバネッセント波のもぐりこみ深さ d_p が、

$$d_p = (\lambda/2\pi)(n_1^2 \sin^2\theta - n_2^2)^{-1/2}$$

$n_1 = 4.0$ (Ge); $n_2 = 1.4$ (SiO₂); θ : 入射角度

であるので、 $\theta = 37.5^\circ$ の時 $d_p = 0.08\lambda$ 、 $\theta = 60^\circ$ の時 $d_p = 0.05\lambda$ であり、1000 cm⁻¹ の光が $\lambda = 10 \mu\text{m}$ であることを考えると、0.4 μm というのは、赤外光が到達できるく

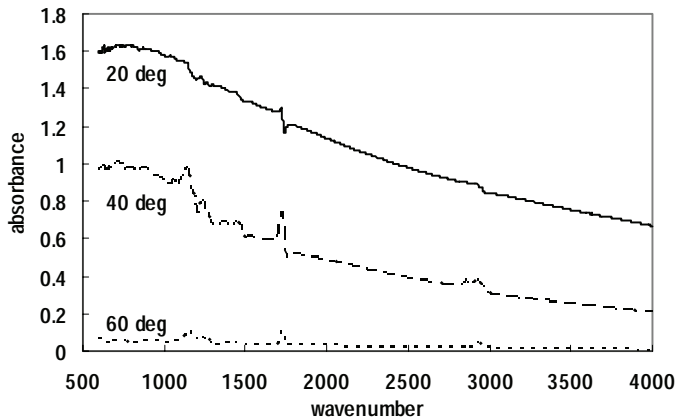


図3 hma-5の ATR法による赤外スペクトル

りの厚さと考えることができることから、この程度の厚さの薄膜であれば、角度可変ATR法で評価できることが示唆される。

3.3 有機薄膜の ATR 法による評価

同様に、作成した有機薄膜試料について ATR 法にて測定を行った(図 3)。有機薄膜は屈折率が 1.4 ほどであるので、臨界角は 20° 付近であるが、その前後で大きなスペクトル変化は認められなかった。また、入射角度が 85° になるまで測定したが、ほぼ同じスペクトルを示した。これは、膜厚が薄いために、入射角度を大きくしても下層の Si 層までエバネッセント波が透過してしまい、有機層と Si 層の情報が全ての入射角度で観測されるためであろう。したがって、0.17 μm よりも厚い有機薄膜について検討を行う必要がある。

4. 考察

今回膜厚測定に用いたエリプソメーターは、新規赤外分光用角度可変装置の特徴の一つである膜厚の評価の点で、競合技術である。エリプソメーターは多層膜の表面に偏光を当てた時に、そこに存在する膜の厚さ、屈折率、吸光係数により反射偏光の状態が変化する現象を用いた測定法であり、膜の材質がある程度わかっているならばシミュレーションによりかなり正確に膜厚がわかる。しかしながら、膜の材質がまったくわからない時にはシミュレーションの初期値が設定できないことから解析にかなりの困難を伴う。それに対して角度可変赤外分光法では、得られたスペクトルを解析すれば薄膜の材質がわかるはずであり、まったく未知の薄膜に対して有効な測定手段になると考えられる。

5. まとめ

今回、角度可変 ATR 法による薄膜評価法の確立を試みた。まだ確実な方法を確立したわけではないが、得られた赤外スペクトルは薄膜の膜厚により有意に変化しており、これらを突き詰めれば、この角度可変赤外分光法により薄膜の評価できるようになると考えられる。今後は、より制御された膜厚を持つサンプルを測定することで多くのデータを取り、スペクトル変化と膜厚との関係を明らかにしていくことが必要である。