

シリコンウェハ表面SiO<sub>2</sub>薄膜の分析Analysis of SiO<sub>2</sub> thin film on Si wafer

シリコンウェハに関する分析方法として赤外分光分析法はシリコン中格子間酸素原子濃度、シリコン結晶中置換型炭素原子の分析やシリコンウェハ表面窒化膜、窒化膜中水素濃度の分析などに古くから用いられています。絶縁などの目的に用いられるSiO<sub>2</sub>膜についても比較的厚い膜については分析されてきましたが、1nm以下の薄膜

については主に感度の問題で良好な結果が得られませんでした。

今回は、IRPrestige-21を用いシリコンウェハ上に形成された厚さ数nm~1nm以下のSiO<sub>2</sub>薄膜の分析を透過法およびATR法（1回反射，Geプリズム）にて行ないました。

T.Tsuchibuchi

SiO<sub>2</sub>膜の振動ピークVibrational peaks of SiO<sub>2</sub>

シリコンウェハ上に形成された厚さ4.2nmのSiO<sub>2</sub>膜を3種類の入射角度にて透過測定しました。入射角度はシリコンウェハ表面の法線に対し、0°、30°、45°としました。リファレンスにSiO<sub>2</sub>膜のないシリコンウェハを用いることにより、シリコンウェハ中酸素の影響（Si格子間酸素；1110cm<sup>-1</sup>付近）等を除去しています。Fig.1に測定結果を示します。

入射角45°の透過スペクトルには1250cm<sup>-1</sup>付近と1065cm<sup>-1</sup>付近にはっきりとピークが確認できますが、30°では1250cm<sup>-1</sup>付近のピークが小さくなり、0°ではピークがほぼなくなっています。一方、1065cm<sup>-1</sup>付近のピーク強度については大きな変化は見られていません。

透過測定では光の進行方向と垂直な方向に振動する分子振動を見ていることから、1250cm<sup>-1</sup>付近のピークはシリコンウェハ表面に対し法線方向に振動するピークと考えられます。

同じ試料を1回反射ATR法（Geプリズム）にて測定した結果と、Fig.1に示した透過スペクトルとの重ね書きをFig.2に示します。ATR法による測定結果では1244cm<sup>-1</sup>付近にシフトしていますが、その強度は入射角45°の透過スペクトルの20倍近くに増幅していることがわかります。これはプリズムとシリコンウェハとの間で、高感度反射と同じような定常波が発生し、法線方向の振動ピークを増強しているためと推測されます。

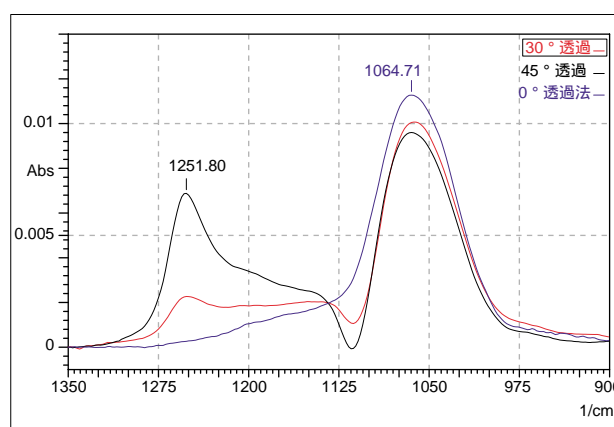


Fig.1 シリコンウェハ上SiO<sub>2</sub>膜の透過スペクトル  
入射角0°(青)、30°(赤)、45°(青)  
Transmission Spectra of SiO<sub>2</sub> on Si wafer

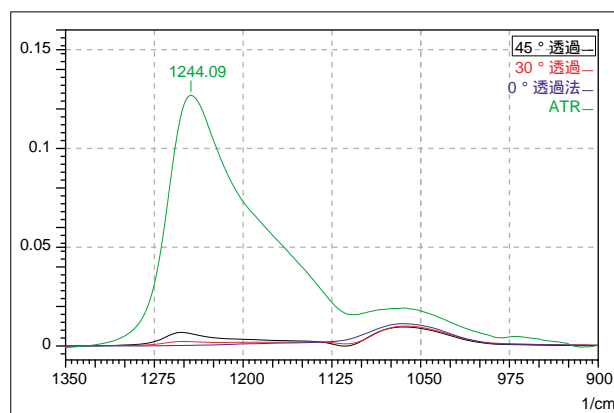


Fig.2 Fig.1とATRスペクトルの重ね書き  
緑：ATRスペクトル  
Transmission Spectra & ATR Spectrum

## 1 nm以下のSiO<sub>2</sub>膜の測定

Measurement of SiO<sub>2</sub> thin film less than 1nm

膜厚の異なる4種類のシリコンウェハ上SiO<sub>2</sub>薄膜を入射角45°の透過法と1回反射ATR法(Geプリズム)にて測定しました。SiO<sub>2</sub>膜の膜厚は4.2, 1.3, 0.8, 0.4nmです(注)。結果をFig.3(45°透過法), Fig.4(ATR法)に示します。もっとも薄い0.4nmのSiO<sub>2</sub>薄膜も検出できていることがわかります。なお, 1250cm<sup>-1</sup>付近および1065cm<sup>-1</sup>付近のいずれのピークも, 酸化膜が薄くなるに従い低波数側へシフトすることが知られています。

次に, 入射角45°の透過スペクトルを用いてピーク強度と膜厚の相関を調べるため, ピーク高さを縦軸に, 膜厚を横軸にとってプロットを行いました。結果をFig.5(高波数側ピーク), Fig.6(低波数側ピーク)にそれぞれ示します。これらの結果より, ピーク強度と膜厚には良好な相関が得られていることがわかります。

### (注)

シリコンウェハ上SiO<sub>2</sub>膜はフッ酸洗浄により除去可能ですが, 大気中で保存すると大気中の酸素や水分の影響により自然酸化膜が容易に成長します。その成長速度は膜厚に大きく依存し, フッ酸処理後大気中1時間以内で1分子層(0.2nm)程度の自然酸化膜が速やかに形成しますが, 1nm程度までの成長には相当の時間が必要となり, 1ヶ月程度を要するという報告例もあります。

今回の測定にはフッ酸処理後数日経過したリファレンス試料を用いましたので, 実際にはリファレンス試料表面に「膜厚0+ nm」の自然酸化膜が形成されています。また同様に測定試料も膜厚0.4nmの試料であれば「0.4+ nm」に変化している可能性があります。ここで, より極薄領域での膜厚変化の方が通常大きい(>)と考えられるので, 実際の膜厚差は0.4nm以下であることが期待されます。

### < 謝辞 >

今回分析した試料の膜厚などの情報については, 独立行政法人産業技術総合研究所 極微プロファイル計測研究ラボ 主任研究員 中村健様にご協力いただきました。

Table 1 測定条件  
Analytical Conditions

Resolution	: 4cm <sup>-1</sup>
Accumulation	: 200(Trans), 100(ATR)
Detector	: DLATGS

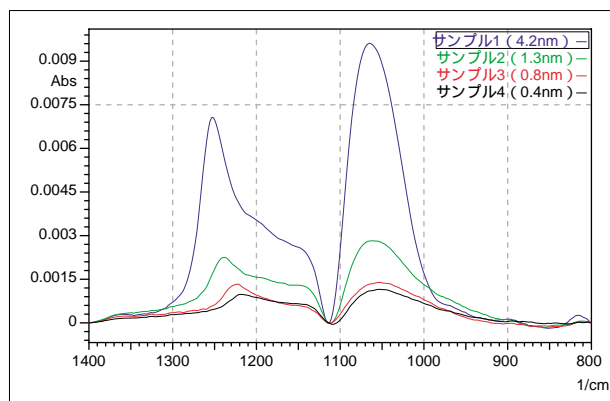


Fig.3 SiO<sub>2</sub>薄膜の入射角45°透過スペクトル  
青: 4.2, 緑: 1.3, 赤: 0.8, 黒: 0.4nm  
Transmission Spectra of SiO<sub>2</sub> thin film

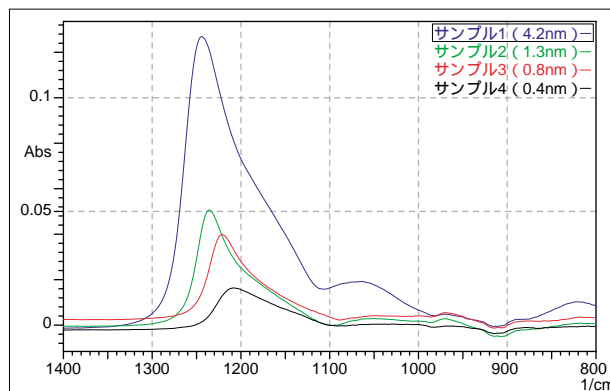


Fig.4 SiO<sub>2</sub>薄膜のATRスペクトル  
青: 4.2, 緑: 1.3, 赤: 0.8, 黒: 0.4nm  
ATR Spectra of SiO<sub>2</sub> thin film

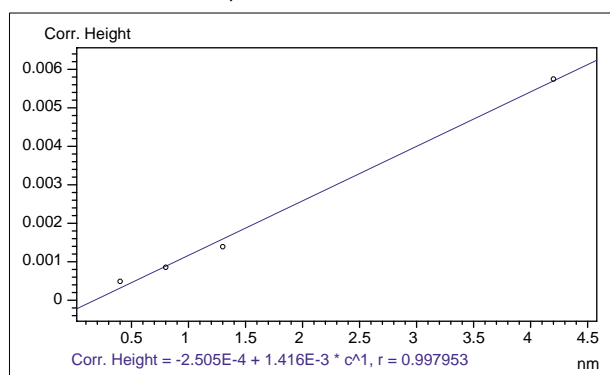


Fig.5 検量線(高波数側ピーク)  
Calibration curve

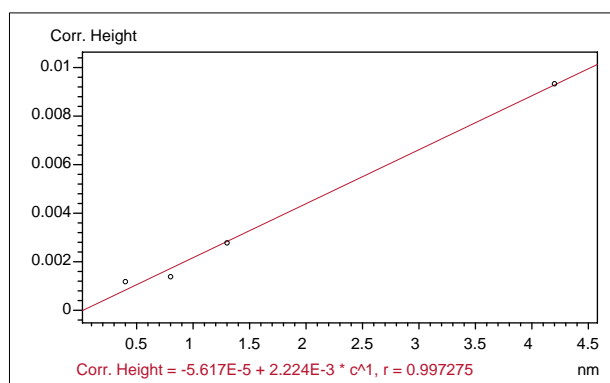


Fig.6 検量線(低波数側ピーク)  
Calibration curve

**島津製作所** 分析計測事業部  
応用技術部

島津分析コールセンター

●東京 ☎(03)3219-1691  
●京都 ☎(075)813-1691