SHIMADZU APPLICATION NEWS
島津アプリケーションニュース
LAAN-A-FT011
●光吸収分析
SPECTROPHOTOMETRIC ANALYSIS
No.A377

1回反射ATR法によるシリコン表面の分析

Analysis of Silicon Surface by Single Reflection ATR

ATR法は試料の前処理を必要とせず，厚さ1μm程度の薄膜を透過測定したスペクトルと同じようなスペクトルが容易に得られることや，試料表面に関する情報が得られることなどから広く使われています。また，1回反射タイプのATR測定装置の登場により、多重反射タイプでは難しかった，試料の大きさが1mm以下の微小物や表面が粗面もしくは湾曲したような試料のスペクトルも簡単に得られるようになりました。

今回は1回反射ATR法の持つ「密着性の良さ」を生かしたシリコン表面分析例をご紹介いたします。

T.Tsuchibuchi

■1回反射ATR法の利点

Advantage of Single Reflection ATR

ATR法には，プリズムサイズが数cm程度で複数回反射する多重反射タイプとプリズムサイズが1～2mm程度で反射回数が1回の1回反射タイプとがあります。多重反射タイプは試料とプリズムとの界面で繰り返し反射させることにより大きなピークを得ようとするもので，液体試料のようにプリズム全面で密着する試料の場合，1回反射タイプよりも反射回数相当の大きなピークが得られます。しかし，ほとんどの固体試料は表面に多少の凹凸があり，液体や生ゴムなど極めて柔らかい試料でなければプリズム全面で密着することはありません。更にシリコンウェハやガラスプレパラートなどのように，一見表面が鏡面の試料であってもプリズムや試料表面に傷や汚れがあると著しく密着が悪くなってしまいます。また，より良い密着を得ようと強くプレスするとプリズムの一部にのみ負荷がかかり試料もしくはプリズムが割れてしまうこともあります。

一方，1回反射タイプはプリズムが小さいため，試料表面に汚れがあってもそれを避けて密着させることができます。また，プリズムの一部にのみ負荷がかかるという状態になりにくいため，多重反射タイプよりも強くプレスすることが可能です。

Fig.1は多重反射ATRと1回反射ATRの密着イメージです。

Fig.2はシリコンウェハを多重反射ATR法（ATR-8000）と1回反射ATR法（MIRacle）にて測定した結果です。どちらも平均入射角45ß，Geプリズムにて測定しました。反射回数の少ないMIRacleの測定結果の方が大きなピークが得られています。

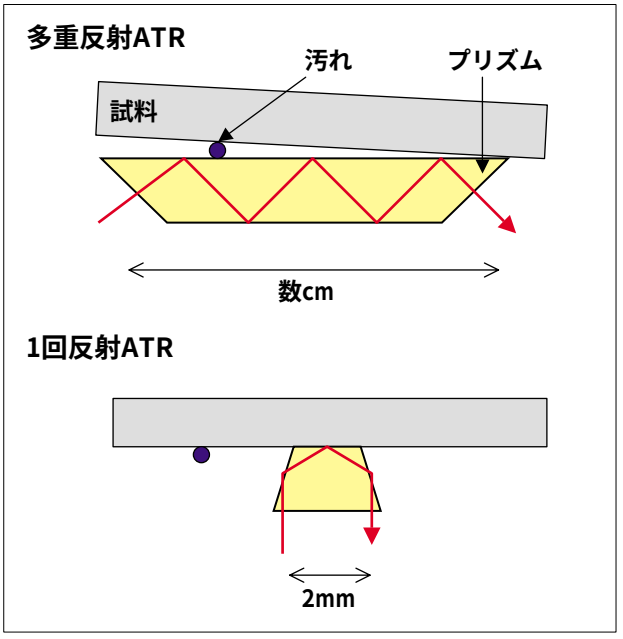

Fig.1　多重反射ATRと1回反射ATRの密着イメージ
Contact Image of Multi-Reflection ATR & Single Reflection ATR

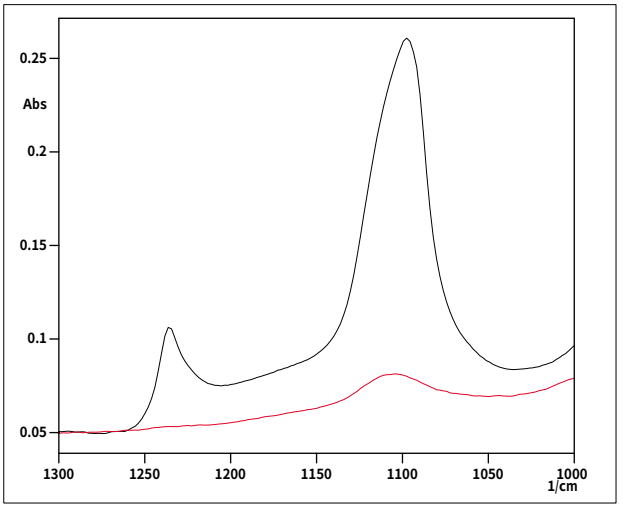

Fig.2　シリコンウェハのATRスペクトル
Red:多重反射ATR法，Black:1回反射ATR法
ATR Spectra of Silicon Wafer

Table 1　測定条件
Analytical Conditions

Resolution	: 4cm^{-1}
Accumulation	: 40
Detector	: DLATGS

■シリコンウェハ表面SiO_2膜

SiO_2 thin film on Si wafer

Fig.3は表面に厚さ0.4nmのSiO_2膜を形成したシリコンウェハとSiO_2膜のないシリコンウェハを1回反射ATR法（Geプリズム）にて測定した結果と両者の差スペクトルです。厚さ0.4nmと大変薄い膜ですが，1200cm^{-1}付近と1100～1000cm^{-1}にSiO_2膜のピークが確認できます。

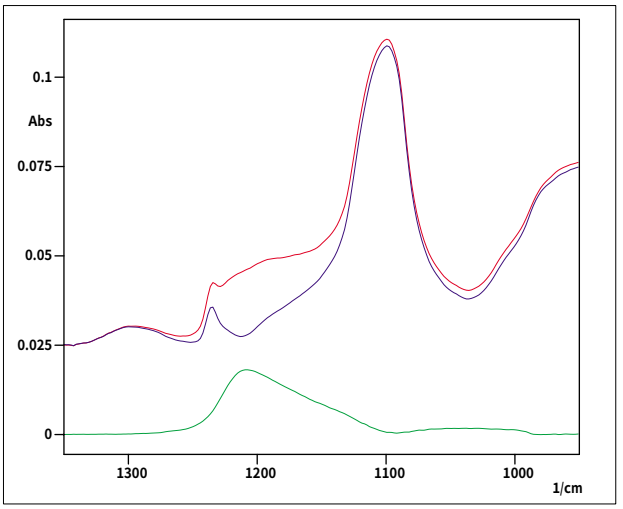

Fig.3　シリコンウェハ上SiO_2膜（厚さ0.4nm）のATRスペクトル
Red:シリコンウェハ上SiO_2膜，Blue:シリコンウェハ，Green:差スペクトル
ATR Spectra of SiO_2 thin film on Si wafer

■水素終端シリコン表面の分析

Analysis of Hydrogen-Terminated Silicon Surface

シリコンウェハ表面のSiO_2膜はフッ酸などでエッチングすることにより除去することができます。エッチングされた後のシリコン表面は水素終端されるため，Si-H，$Si-H_2$，$Si-H_3$の構造となることが知られています。また，Si-H，$Si-H_2$，$Si-H_3$の比率はシリコン表面の平坦度に依存し，平坦なほどSi-Hが支配的になります。

Fig.4はフッ酸1%水溶液でエッチングした2種類のシリコンウェハ（上：Si（111），下：Si（100））表面をGeプリズムによる1回反射ATR法で測定したスペクトルです。平坦度の違いがスペクトルにはっきりと表れています。

なお，シリコン表面の平坦度はエッチングの方法（条件）によっても変わります。今回用いたエッチング条件ではSiO_2膜を除去する際にシリコン表面にも影響を与えたため，Si（111）のスペクトルにおいて$Si-H_2$のピークが比較的強く見られますが，シリコン表面がより平坦化すればSi-Hがより強く，またシャープなピークとなって現れます（Fig.5）。

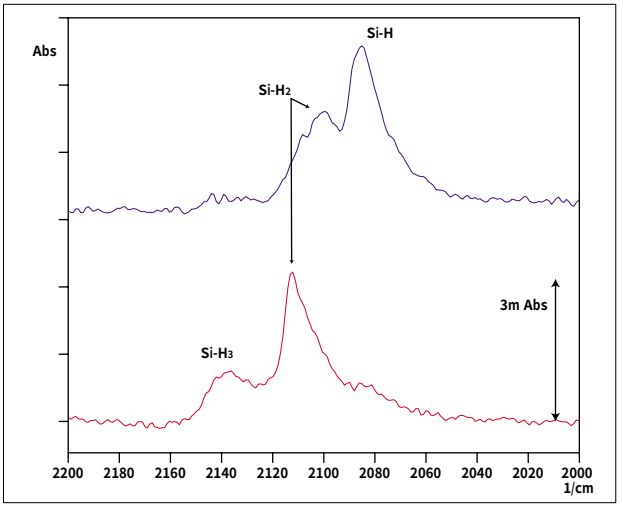

Fig.4　水素終端シリコン表面のATRスペクトル
Blue:Si（111），Red:Si（100）
ATR Spectra of Hydrogen-Terminated Silicon Surface

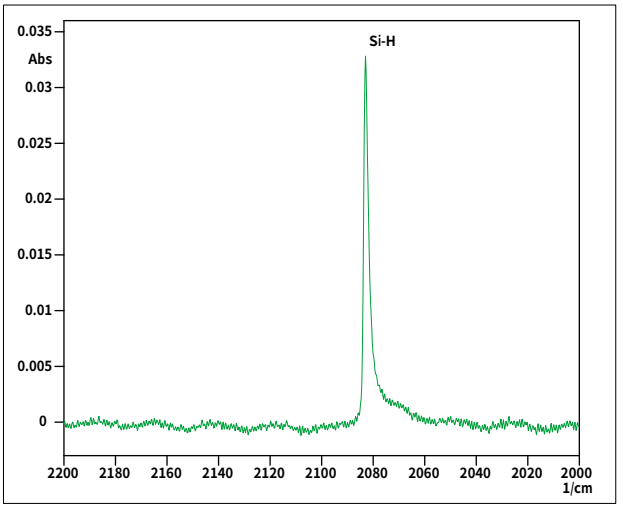

Fig.5　水素終端シリコン表面のATRスペクトル
ATR Spectrum of Hydrogen-Terminated Silicon Surface

Fig.5は筑波大学大学院 数理物質科学研究科 山部・蓮沼研究室 徳田規夫様がFTIR-8400にて測定されたデータを了承を得て掲載しました。

Table 2　測定条件
Analytical Conditions

Resolution	: 2cm^{-1}(Fig.4), 0.85 cm^{-1}(Fig.5)
Accumulation	: 100(Fig.4), 50(Fig.5)
Detector	: DLATGS

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

http://www.an.shimadzu.co.jp

3100-03501-11A-IK
2005.3