

多重外部反射赤外分光法の開発

倉本 宰 弘*・篠原 正 典**
松田 良 信**・藤山 寛*

A development of multiple external reflection infrared spectroscopy

by

Tadahiro KURAMOTO*, Masanori SHINOHARA**, Yoshinobu MATSUDA**
and Hiroshi FUJIYAMA*

In infrared spectroscopy the RAS (Reflection Absorption Spectroscopy) method has ever been used for investigating metal surfaces, while the MIR-IRAS (Infrared spectroscopy in Multiple Internal Reflection geometry) method has been used for investigating semiconductor surface. A new method for investigating metal surfaces, which uses the optical system for MIR-IRAS, is developed in order to improve the sensitivity of the RAS method. The sensitivity is estimated and the possibility of this method is discussed.

1. はじめに

情報化の時代と呼ばれる現在、半導体デバイスは我々の生活に欠く事のできない存在である。テレビのデジタル化・携帯電話のパソコン化・VTRのDVDへの置き換え・自動車のIT化などさらなる需要の拡大も予想され、携帯電話に代表されるデバイスの小型化・高速化・低消費電力化および高機能化の要求はますます強くなっている。そのため、半導体デバイスのさらなる小型化・高性能化への期待は高く、高度なシステム機能を一つのチップに詰め込んだシステムLSIが注目を集めている。

システムLSIを実現する手段としてSiP (システム・イン・パッケージ) が注目されている。SiPとは複数のチップを単一のパッケージに封じ込めることでシステム化を実現したもので、高性能化・低コスト化に加え、機能の仕様変更や追加に対応しやすい、各々のチップが必要な機能を最大限に発揮できる等、従来ボード上で実現してきたシステムを一つのシリコンチップ上で実現する技術であるSoC (システム・オン・チップ) に無い利点を有する。

SiP技術を用いた3次元半導体デバイスの重要な製造プロセスの一つに各層のボンディングがある。その

手段として、銅で形成された貫通電極どうしの接合面を清浄表面とし、接着剤を用いることなく密着性良くボンディングするというものがある[1]。この手段を実現するためには、付着した有機物はもとより最表面に形成された酸化銅の除去を再汚染のない環境で行わなければならない。また、銅表面の有機物・酸化物などの除去は湿式でも可能であるが、コスト・環境・スループット等問題も多く、特に高価な真空装置が不要である大気圧でのドライ処理が現在求められている。接合面を制御性良く洗浄するためには、銅で形成された貫通電極どうしの接続部の洗浄過程を動態計測により定量的に評価する必要がある。しかしながら、X線光電子分光法の場合CuとCu₂Oの結合エネルギーがほぼ等しいため、Cu₂Oの存在確認自体が難しい。オージェ電子分光法の場合Cu₂Oの存在確認には有効であるものの測定には超高真空を必要とするため、Cu表面の洗浄過程の動態計測には向かない。また、自然酸化膜のように数オングストロームオーダの酸化銅皮膜を定量的に解析することは難しい。

このような状況の中、神戸製鋼(株)の大脇は赤外分光法 (FT-IR) により銅の自然酸化膜の定量解析を試み、酸化銅 (Cu₂O) の膜厚を定量的に解析できることを

平成16年10月21日受理

**大学院生産科学研究科 (Graduate School of Science and Technology)

**電気電子工学科 (Department of Electrical and Electronic Engineering)

示した[2]。FT-IRは周囲の真空度に関係なく測定でき、迅速性にも優れるため、Cu表面の洗浄過程の動態計測において今後欠かせない評価法になると期待できる。しかしながら、酸化銅 (Cu_2O) の吸収スペクトルが存在する振動数領域では検出感度が低いため、高感度の測定は望みにくい。そこで本研究では、銅表面の洗浄メカニズム解明のための計測法として、赤外分光法による銅表面の動態計測法の確立を目指し、多重外部反射法を考案しその可能性を検討した。

2. 多重外部反射赤外分光法

金属表面の赤外分光法による観察では、低角度で表面に赤外光を入射させ表面で1回反射させるRAS (Reflection Absorption Spectroscopy) 法を用いることが一般的である。しかしながら、酸化銅 (Cu_2O) の吸収スペクトルが存在する振動数領域では検出器の感度が低いため、銅の酸化過程・酸化銅の除去過程を定量解析するには、赤外分光法のさらなる高感度化を図る必要がある。高感度化の実現のための方法として、次の二つの方法が考えられる。①データの取得回数(データの取得時間)を増やす。②赤外光の試料での反射回数を増やす。前者はノイズの除去に効果的で良く用いられる方法であるが、同時に測定時間が長くなることを意味し、動態計測にはあまり向いていない。後者の場合、反射回数が増えることで被測定物の吸収スペクトルが反射回数分だけ大きくなるため、本質的な感度上昇を実現できる可能性を有する。そこで我々は、赤外光の試料での反射回数を増やすことで、金属表面観察における赤外分光法の高感度化の実現を目指す。

一方、赤外分光法を用いて半導体の表面反応を調べるためには、多重内部反射 (Multiple internal Reflection) と呼ばれる高感度化の方法がある[3,4]。この方法は図2.1に示すように、半導体プリズムに赤外光を入射させ半導体プリズムと気相(あるいは液相)の間で100回近く反射させるものである。この方法は、表面での反射回数分だけ検出感度が上がるため、高感度化

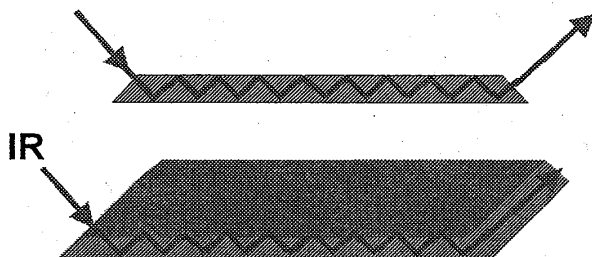


図2.1 多重内部反射赤外分光法の光学配置

が可能な方法である。

そこで我々は、多重内部反射型の光学配置に着目し、金属においても同様の光学配置(図2.2)をとることで、金属表面での赤外光の反射回数を増やし、検出感度の上昇を狙う多重外部反射赤外分光法(以下、多重外部反射法)を考案した。

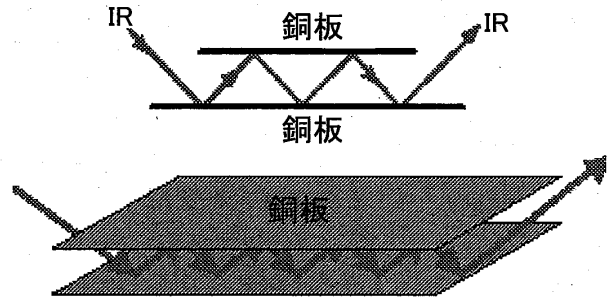


図2.2 多重外部反射赤外分光法の光学配置

3. 多重外部反射法の有効性

3.1 実験方法および装置の概要

多重外部反射法がRAS法と比べ、どの程度の検出感度を有するか検討する。本来ならば酸化銅 (Cu_2O) の測定結果を比較すべきだが、本研究において、銅の自然酸化膜 (Cu_2O) はRAS法で観測できなかったため、RAS法でも確実に観測することができる有機物を指標として用いた。検出感度を比較する際には同じサンプルを用意する必要があるため、有機物の堆積を制御性良く行う必要がある。そこで、有機物の堆積は、水素で希釈したメタンプラズマを曝露することで行った。

RAS法および多重外部反射法による赤外分光実験の装置概略図およびサンプル配置図を図3.1、図3.2、図3.3に示す。干渉計 (ABB Bomem Inc., WORKIR A.Z.) から照射された赤外光は、平面鏡・凹面鏡を介してサ

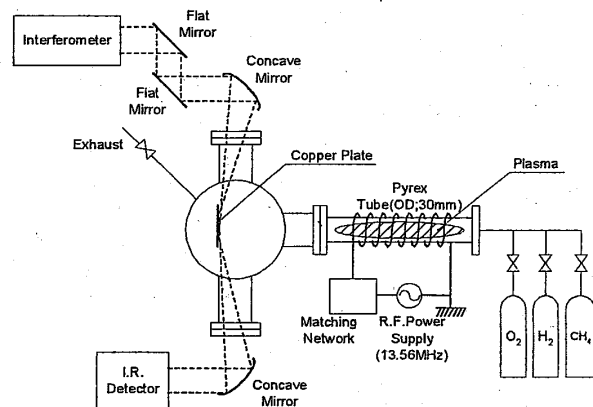


図3.1 RAS法による赤外分光装置の概略図

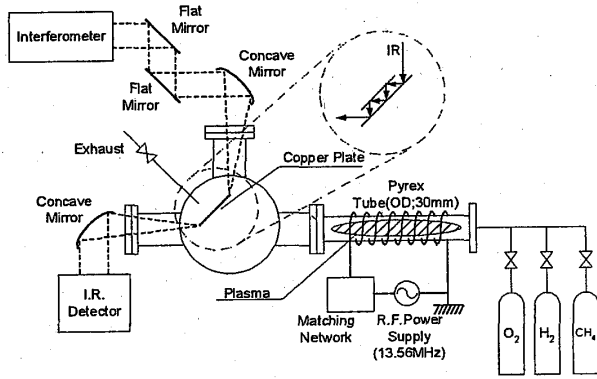


図3.2 多重外部反射法による赤外分光装置の概略図

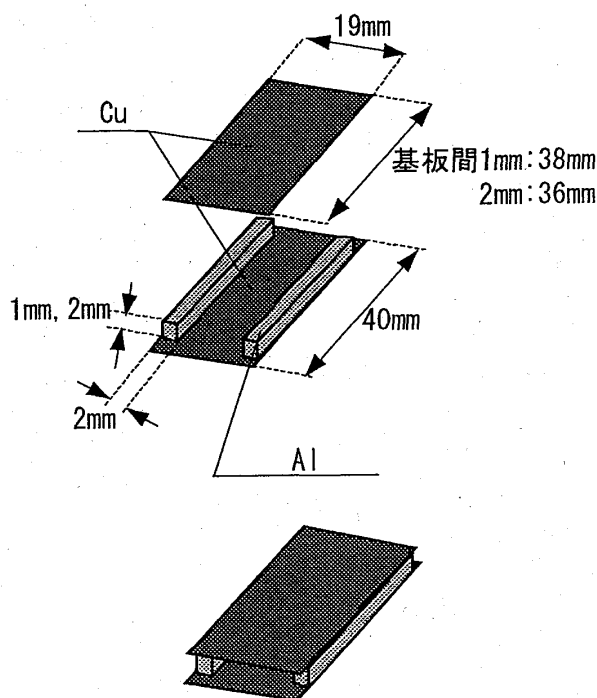


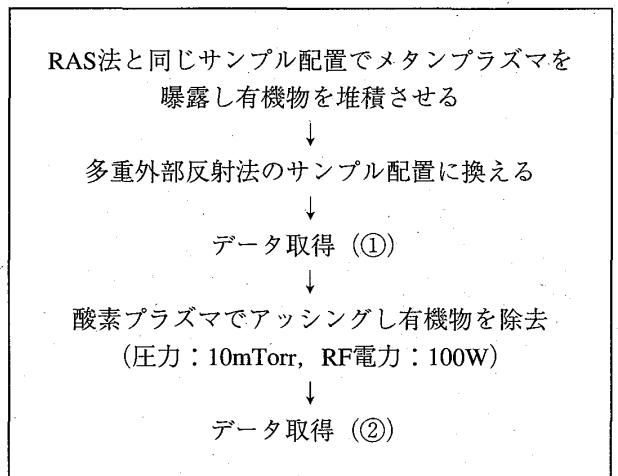
図3.3 多重外部反射法における銅基板の構造図

サンプルである銅基板間に入射される。RAS方の場合には低角度入射だが、多重外部反射法では45度で入射され、その内部で数十回反射される。銅基板で反射された赤外光は、MCT (HgCdTe) 検出器によって検出される。メタンプラズマの基板への曝露はダウンフローで行った。実験パラメータは、圧力10mTorr・メタン希釈率5%・プラズマへの投入電力10W・プラズマ曝露時間2時間・ベース圧力 5×10^{-6} Torr以下である。

有機物に対する検出感度をRAS法と多重外部反射法で比較するわけであるが、有機物を付着させる際に注意すべき点がある。RAS法の場合では、メタンプラズマを銅基板に曝露する際、赤外光の反射面をプラズマ側から直接見ることができる。一方、多重外部反射法の場合では、赤外光は二枚の銅板間で反射を繰り返す

ため、赤外光の反射面をプラズマ側から直接見ることはできない。これは同じ条件でメタンプラズマを曝露できないことを意味し、二つの測定法の感度を比較するための指標である有機物が堆積した同じ銅基板サンプルを用意できないことを意味する。したがって異なる二つの測定法に対して同じサンプルを用意するために、多重外部反射法での測定でメタンプラズマを曝露する際には、表1に示す手順を採った。

表1 実験手順



このような手順を採用することで、多重外部反射法の場合にもRAS法と同じ膜厚の有機物を堆積させることができる。また、通常の赤外分光法では上記手順の前にもデータを取得し、そのデータをリファレンスペクトルとするが、RAS法から多重外部反射法のサンプル配置に置き換える際、大気開放する必要があるため、②のデータをリファレンスペクトルとして用いた。

3.2 結果

今回の多重外部反射法による観測では、二枚の銅板間距離は2mm、1mmとした。したがって、被測定物である銅基板での赤外光の反射回数は、銅板間距離2mmで20回・1mmで40回程度であるが、今回の観測では二枚の銅板のうち片方だけに有機物を堆積させたため、実質的な被測定物での赤外光の反射回数は、銅板間距離2mmで10回・1mmで20回程度である。

RAS法及び多重外部反射法による有機物の観測結果を図3.4に示す。2960 cm^{-1} 、2930 cm^{-1} 、2860 cm^{-1} 付近に有機物(C-H伸縮振動)のスペクトルが見られる。ピーク強度を比較すると、20回反射でRAS法の約4倍、40回反射で約8倍のピーク強度が得られた。これは、反射回数が増えたことで、反射回数分だけ有機物によ

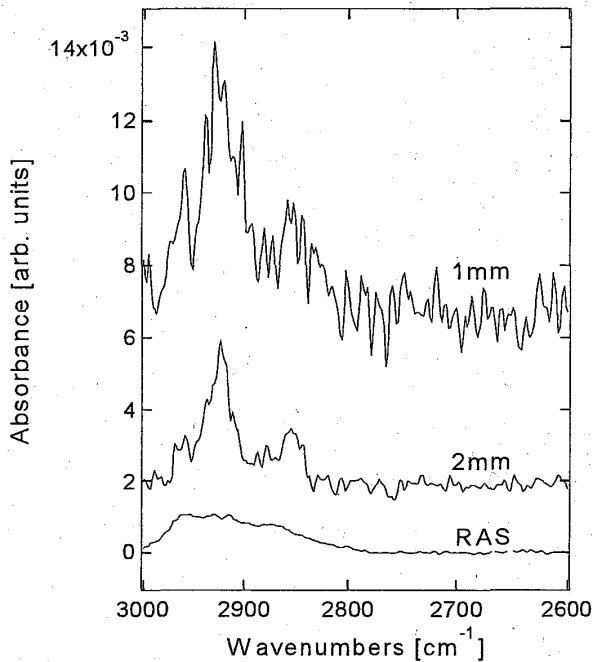


図3.4 RAS法, 多重外部反射法(基板間距離 2 mm, 1 mm)による有機物の観測結果

り赤外光が吸収されたからと考えられる。しかしながら, ノイズの振幅も10回反射でRAS法の約5倍, 20回反射で約20倍となった。

本実験では片方の銅板にのみ有機物を堆積させているため, もう片方の銅板にも有機物を堆積させることにより, 片面の場合と比べ約2倍のピーク強度が期待できる。従って銅板間距離2 mmの場合RAS法に比べてピーク強度約8倍・ノイズ約5倍で賞味1.6倍程度, 1 mmの場合ピーク強度約16倍・ノイズ約20倍で賞味0.8倍程度の感度が得られたと考えられ, 多重外部反射法は, 赤外分光法の高感度化に有効である。また, 40回反射より20回反射の方が高感度であったため, 反射回数には最適値があると予想できる。

4. 多重外部反射法の可能性

ここでは, ノイズ増加の原因・反射回数の最適地・高感度化の限界値などを考察・算出し, 多重外部反射法による高感度化の可能性について検討する。

試料での反射回数が増えると, その試料は光学的に厚くなるため, ピーク強度は反射回数に比例して大きくなると考えられる。一方, ノイズの増大は検出光の減少に起因するため, 反射回数が増えたことにより検出光が減少したと考えられる。銅における赤外光の反射率は98.5%程度であり, この数字は一回反射であるRAS法における試料の反射率として十分であろう。しかしながら, ここで検討している多重外部反射法で

は反射回数が多くなるため, 反射を繰り返しながら銅板間を通った赤外光は, 20回反射で74%・40回反射で55%程度まで減衰してしまう。更に, 今回用いた銅板は鏡面処理が施されておらず, 赤外光の反射率は98.5%より悪くなり, 検出器により検出される赤外光の減衰率は更に大きくなると考えられる。そこで, 反射回数の増加によりどの程度の赤外光の減衰が生じるか調べるために, 反射回数の増加による銅基板での赤外光伝送率を反射率別に算出した(図4.1)。算出方法は次の通りである。

$$\text{赤外光伝送率} = (\text{赤外領域での反射率})^{\text{反射回数}} \quad (3.1)$$

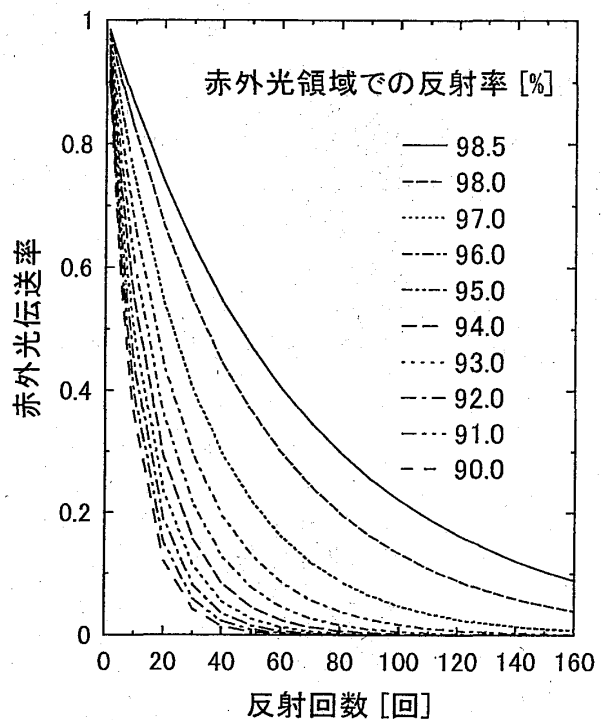


図4.1 反射回数が銅基板での赤外光伝送率に及ぼす影響

結果より, 反射率が落ちると赤外光伝送率は, 反射回数の増加に伴い急激に減少することがわかる。そのため, 銅基板には可能な限り反射率の高いものを用いることが望ましい。また, 反射回数の増加によるノイズの増大は検出光の減少に起因し, 検出光の減少は赤外光伝送率の減少に起因するため, ノイズと反射回数には次のような関係があると考えられる。

$$1/\text{ノイズの増加率} = (\text{赤外領域での反射率})^{\text{反射回数}} \quad (3.2)$$

先に, 20回反射の場合RAS法に比べてピーク強度約8倍・ノイズ約5倍で賞味1.6倍程度, 40回反射の場合

ピーク強度約16倍・ノイズ約20倍で賞味0.8倍程度の感度が得られることを述べた。この感度比 (20, 40回反射/RAS) の算出は3.3式で行ったが、この式に3.1式及び3.2式を代入すると3.4式が得られる。

$$\text{感度比} = \text{ピーク強度比} / \text{ノイズ比} \quad (3.3)$$

$$\begin{aligned} \text{感度比} &= \text{ピーク強度比} / \text{ノイズ比} \\ &= \text{ピーク強度比} \times (\text{赤外領域での反射率})^{\text{反射回数}} \\ &= \text{ピーク強度比} \times \text{赤外光伝送率} \end{aligned} \quad (3.4)$$

ピーク強度は反射回数に比例すると考えられるため、反射回数とピーク強度比の関係は実測値より算出可能である。算出した反射回数とピーク強度比の関係を図4.2に示す。算出は次式でおこなった。

$$\text{ピーク強度比} = \text{反射回数} \times 0.4 \quad (3.5)$$

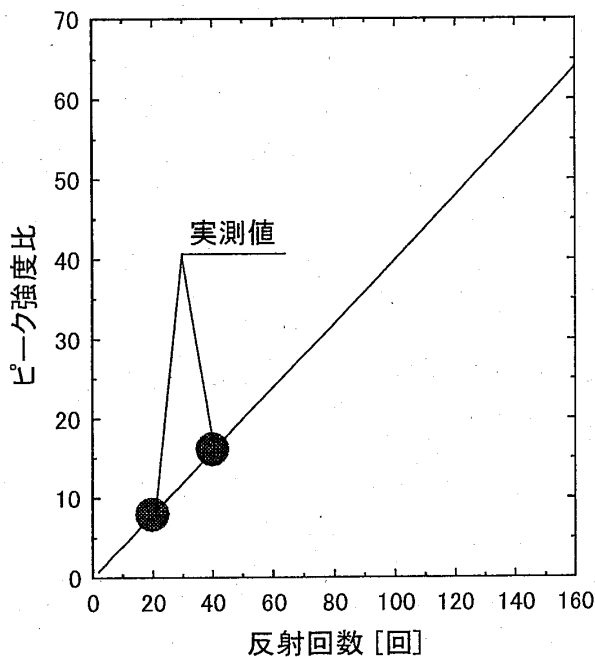


図4.2 反射回数がピーク強度比に及ぼす影響

0.4という係数は、実測値から算出した。また、反射回数と赤外光伝送率の関係はすでに算出済みであるため (図4.1), 各反射率における感度比と反射回数の関係を (3.4) 式から算出することが出来る。結果を図4.3に示す。赤外光の反射率が、最大値である98.5%の場合では、65回程度の反射回数で、RAS法に比べ10倍ほど感度が良いという結果が予想される。また、反射率が下がると急激に感度が悪くなることから銅の赤外領域での反射率はできるだけ大きい方が良く、反射回数には最適値が存在すると考えられる。また、実験

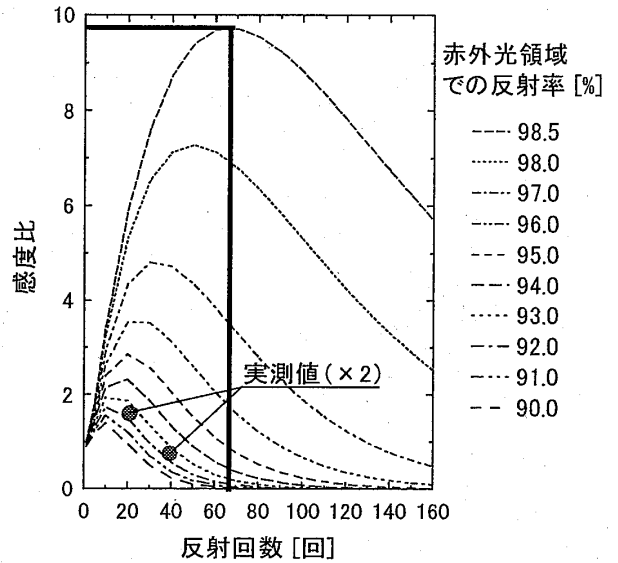


図4.3 反射回数が多重外部反射法の感度に及ぼす影響

結果を (3.3) 式に代入することで算出した感度比をプロットしたところ、今回用いた銅基板の赤外領域における反射率は、92.5%程度であると推測できる。

5. まとめ

赤外分光法を用いて酸化銅を高感度に観測するために、多重内部反射型の光学配置を用いた多重外部反射法を考案した。多重外部反射法はRAS法に比べ最大で、C-H伸縮振動領域では10程度の感度を得られることがわかった。そのときの反射回数は65回程度であると予想される。多重外部反射法は、酸化銅 (Cu₂O) の場合も高感度の測定ができる可能性を十分に有すると考えられる。

参考文献

- [1] Qian Wang, Naoe Hosoda, Toshihiro Itoh, Tadatomo Suga : Microelectronics Reliability 43 (2003) 751-756
- [2] 大脇武史 : 神戸製鋼技法 / Vol.52 No.2 (Sep.2002)
- [3] Miyako Terashi, Jyun-ko Kuge, Masanori Shinohara, Daisei Shoji, Michio Niwano : Applied Surface Science 130-132 1998 260-265
- [4] Michio Niwano : Surface Science 427-428 (1999) 199-207