

シリコンおよびゲルマニウム単結晶薄片的 赤外線領域における干渉現象 (第2報)

Interference Phenomena of Silicon and Germanium Single Crystal Wafers
by Infrared Spectrophotometry (Part 2)

佐藤健蔵*
Kenzō Satō

内 容 梗 概

反射式スペクトル法を用いて光学的単結晶薄膜により発生する干渉の現象がシリコン、ゲルマニウムなどの半導体結晶により作られたエピタキシャル成長層の中に見られている。

赤外線領域 5~16 μ の範囲で測定されたこれらの干渉の現象は、本質的に単結晶薄片について透過法を用いて記録された干渉の現象と同じものであり、ただこの場合は入射角による補正と、表面反射による位相変位とを考慮すればよいだけである。

ここでは、赤外線の反射スペクトル法を用いてエピタキシャル層の厚みの測定を行ない、波数単位で示した干渉しまの間隔と厚みとの間に正確に、 $\nu=C/T$ の実験式が成立することを示した。そして、3~20 μ の範囲の厚みのエピタキシャル層の厚さは、0.3 μ 以内の誤差精度で測定しうることを示した。これはエピタキシャル層の厚み測定のためきわめて有効な方法である。

1. 緒 言

基盤層と光学的性質を異にする薄膜により発生する干渉の現象は通常可視部領域でも美しい干渉しまとして幾つかの例が見受けられている。この種類の現象が成立するための条件としては、その波長領域の入射光に対して、この層を構成する物質がかなり透明であること、また、基盤層とその上に形成される薄膜の物質が互いに異なる屈折率、および誘電率を示すことなどがあげられている。

最近半導体工業において、シリコン、ゲルマニウムなどの高純度の半導体単結晶薄片の上にエピタキシャル層といわれる単結晶の薄膜を形成し、特にこれを各種の半導体素子を作る基盤として用いているがこれは、単結晶の基盤の上に比抵抗の著しく異なった薄い10 μ 程度の厚さの単結晶層を形成せしめたもので、この薄い単結晶層の比抵抗や厚みは、これを利用して作る素子の電気的特性に直接影響するので、精度よく測定する必要がある。特に厚みについては、一定の厚さに形成させることとともに、これを高精度で測定し確認しておくことが必要である。

このような半導体物質による二重構造の結晶層は帯構造による吸収端がある1~2 μ 以上の長波長領域で干渉が成立する条件を満たしており、このため結晶表面に入射した赤外線の反射式スペクトラムを調べると、規則的な干渉しまが発生することが最近、Spitzer氏とTanenbaum氏により知られた⁽¹⁾。これはまた、単結晶薄片の透過光について5 μ 以上の領域に見られる干渉現象⁽²⁾⁽³⁾と本質的に同じものであり、当然このような薄膜について成長することが考えられる。またAlbert氏とCombs氏⁽⁴⁾はシリコンエピタキシャル層についてこのような干渉現象を一般的に取り扱っており、ほぼ5%以内の誤差精度でその厚みの測定が可能であることを示している。しかし、ここでは、実際の半導体工業において直接大量のエピタキシャル層の厚みを測定する必要性から、さらに実用的で容易な測定法を作る必要があり、そのため、実際の数種類の厚さの試料について測定を行ない、これによりシリコンおよびゲルマニウムエピタキシャル層について、干渉しまの隣接間隔 ΔL と、エピタキシャル層の厚み T との間にある実験式 $\Delta L=1/2 nT$ が得られた。

これにより、干渉しまの隣接間隔よりただちにエピタキシャル層の厚みを測定することを可能にし、3~20 μ の厚みのエピタキシャル

層については、干渉しまの次数にかかわらず、その隣接間隔の測定により、0.3 μ 以内の誤差精度で測定することができることを示した。

2. 実 験

2.1 試料の作成

単結晶のゲルマニウム、およびシリコン基盤の上にそれぞれのエピタキシャル層を形成せしめる方法は幾つかあるが、ここではおのおの四塩化化合物を高温の水素ガスの中で還元せしめ、これにより基盤結晶の上に単結晶層を形成せしめる、いわゆる気相析出法により、数種類の異なったエピタキシャル層を作り、これを測定用の試料として用いた。この際の結晶基盤は単結晶の(111)面に $\pm 1^\circ$ 以内の誤差精度で切断し、その表面を鏡面上に研磨したもので、したがってその上に成長してゆくエピタキシャル単結晶の結晶面も基盤結晶と同じく、表面にはつねに(111)面が同様に露出している。この表面には顕微鏡的な多少の凹凸や表面不整があるが、ほとんど鏡面状で光沢のある外観を呈している。

また基盤結晶の不純物濃度はゲルマニウム、およびシリコンについて、ともに 10^{19} cm^{-3} 程度で、比抵抗はこれにより、0.01 $\Omega \text{ cm}$ 程度のN形である。またエピタキシャル層の不純物濃度は 10^{15} cm^{-3} 程度で、比抵抗は1~2 $\Omega \text{ cm}$ のN形である。このため、光学的に二重層をなしている結晶はその境界面で電子密度で、ほぼ 10^{14} cm^{-3} に及ぶ極端な差異を示しており、このため二重層間の物理的、光学的性質は著しく変化していると見なされる。

通常これらのエピタキシャル層の厚みの測定は表面に対して 5° 程度の微小角度で研磨し、これにより露出した面を電解液で着色させ二層の境界を表わすStaining法が用いられており、ここでは、このような方法で測定して第1表に示した測定値のエピタキシャル

第1表 試料#とそのエピタキシャル層の厚み
(5° 研磨 Staining 法による)

Sample #	Silicon (μ)	Sample #	Germanium (μ)
1	18.5	1	4.8
2	13.1	2	3.2
3	10.3	3	3.3
4	8.3	4	4.1
5	9.1	5	3.0
6	10.4		

* 日立製作所武蔵工場

結晶薄片を試料として用いた。

ここで試料の大きさはシリコンについては直径 30 mm 程度の円形で、ゲルマニウムについては、25×20 mm 程度の四角形で、厚みは 0.3~0.5 mm 程度である。

2.2 分光記録装置とその操作条件

このような結晶試料に赤外線光束を一定の入射角で照射し、これの反射光の中に含まれる干渉された成分を分光光度計で測光するのであるが、ここではダブルビーム式の日立赤外分光光度計 (EPI-2) を用いて測定した。試料は専用の反射セルにセットしてその反射光を分光し自記録した。

この際、二重層結晶により発生する干渉現象の強度は入射光の強度に比して著しく微弱であるため、二つの反射セルをダブルビームのおおのにおおのにセットして reference の光量と対等に比較して測定する通常の方式では増幅器の利得、スリット幅、記録速度などの諸条件を変えても干渉しはたかだか 2~3% 程度の透過率変動しか示さなかった。

このため、サンプル側の光束の中の微弱な干渉光の強度を鮮明に記録するため、reference には反射セルを用いず、直径 5 mm 程度の円形の絞りを作って用いた。さらに試料の受光面積をこれに比して、1, 2, 4, 8, 16 の大きさに変えてそれぞれの干渉の強度をしらべ、これにより最適の受光量面積と見られる 8 の受光面積を持

つ aperture を作り用いた。また、増幅器の利得、スリット幅などについても適正条件を求めて用いた。第2表に、この際の赤外分光光度計の使用条件を示す。

2.3 スペクトル資料

このような測定条件により得られたスペクトラムを第1図に示す。ここに示した四つのスペクトラムの中、(a), (b)はシリコンエピタキシャル層について、また、(c), (d)はゲルマニウムエピタキシャル層について記録されたものである。

(a)はまた、四つのスペクトラムを記録しており、この中の(1)は反射セルに全反射ミラーをセットして aperture area を 4 として記録したもので、これは以下のエピタキシャル試料によるおのおのの back-ground をなしているプロフィールであるとみなすことができる。

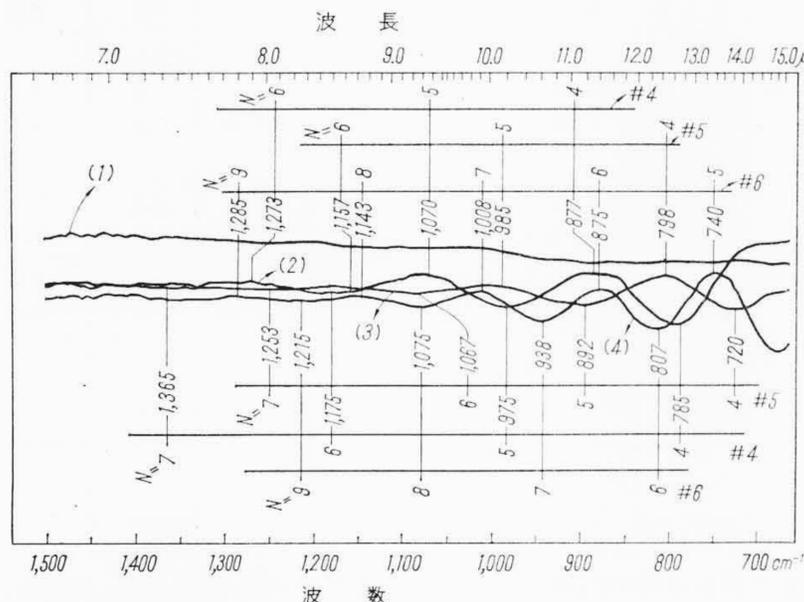
この(1)に示されるのは、4.3 μ のスパイク状の CO₂ 分子による吸収、また、5.5~7.5 μ 領域の透過率 2~3% で見られる H₂O 分子による吸収で、これは反射セルの光路が 20 cm ほど、reference 光路に比して長いために微弱ながら大気中に微量含まれる CO₂ または H₂O ガスの吸収が現われたものである⁽⁵⁾。この中、5.5~7.5 μ の H₂O による吸収はエピタキシャルによる干渉現象の短波長側での終末端の微弱な透過光の変動と overlap して、このため干渉の end-point の判定を困難にしている。

(a) および (b) の (2), (3), (4) と (5), (6) はそれぞれ試料 4, 5, 6, および 1, 2, 3 の干渉による反射スペクトルである。

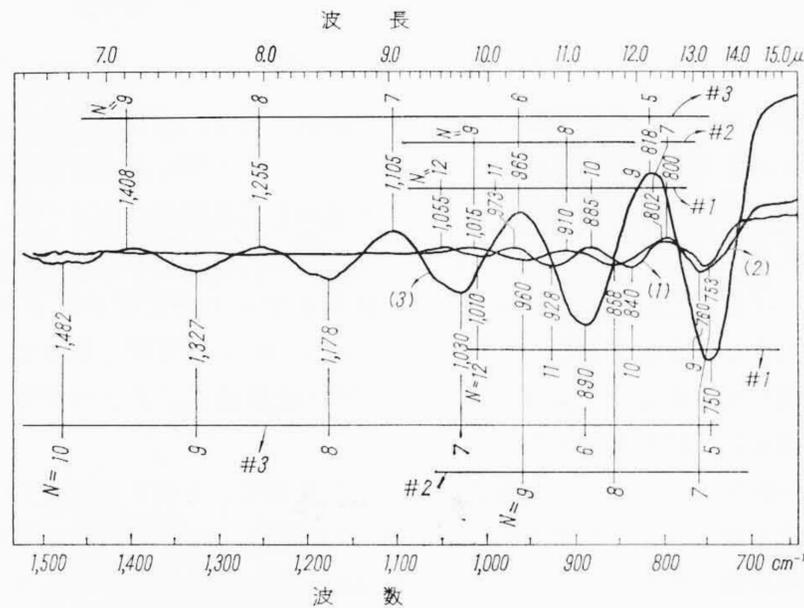
また、(c) および (d) はゲルマニウムエピタキシャル試料 #1~5 の干渉による反射スペクトラムであり、この中(c)の(1)は、全反射ミラーによるものである。

第2表 赤外分光光度計 (EPI-2) の使用条件

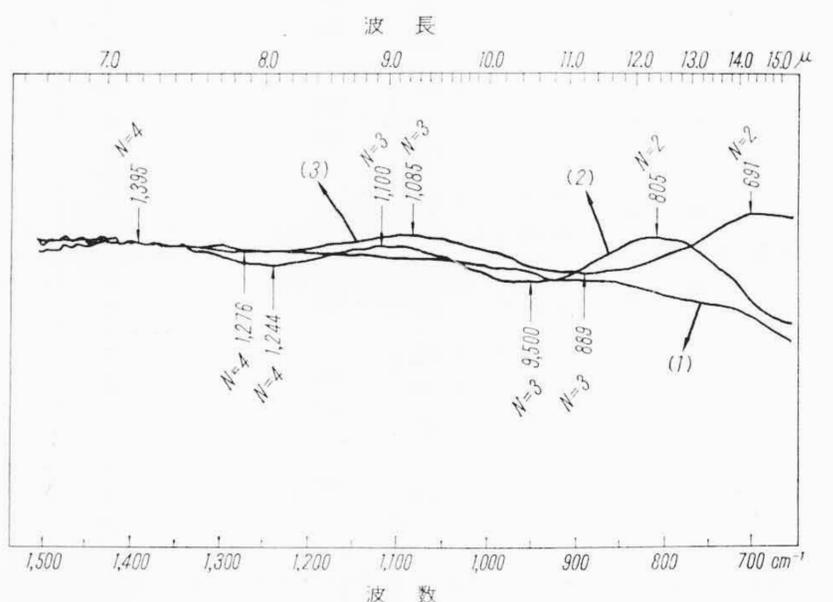
Prism	NaCl	Gain	40
Resolution	3 cm ⁻¹ /10 μ	Speed	10 min
Response	60	Suppression	30



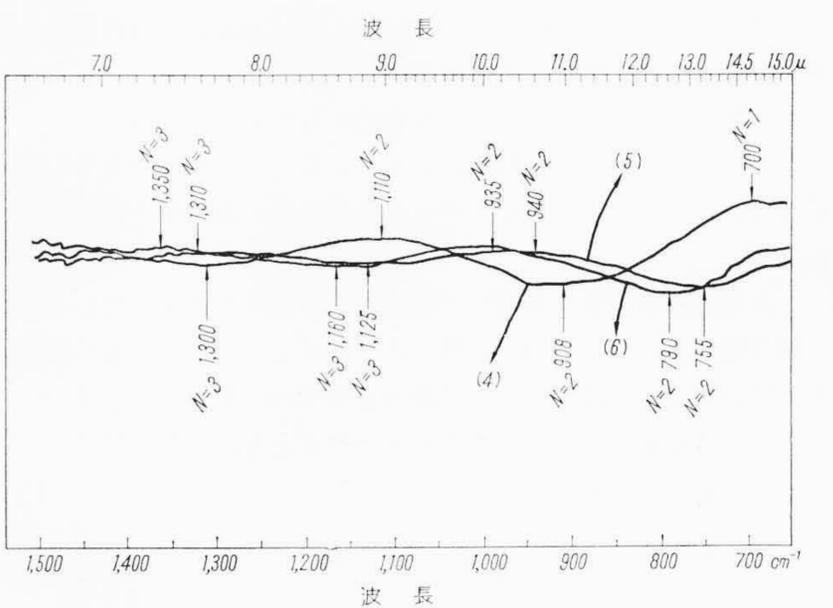
(a) シリコンエピタキシャル



(b) シリコンエピタキシャル



(c) ゲルマニウムエピタキシャル



(d) ゲルマニウムエピタキシャル

第1図 エピタキシャル層による干渉現象

第3表 干 渉 現 象 の 諸 数 値

(a) シリコンエピタキシャル								(b) ゲルマニウムエピタキシャル								
		(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)			(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	
		$\lambda \mu$	$\nu_{obs} \text{ cm}^{-1}$	$\nu \text{ cm}^{-1}$	N_{calc}	N	$T_{calc} \mu$			$\lambda \mu$	$\nu_{obs} \text{ cm}^{-1}$	$\nu \text{ cm}^{-1}$	N_{calc}	N	$T_{calc} \mu$	
#1	極大値	9.48	1,055	82		12	17.3	#4	極大値	7.85	1,273	203		6	7.46	
		10.27	973	88		11	17.3			9.35	1,070	193		5	7.52	
		11.30	885	85		10	17.3			11.40	877			4	7.51	
		12.50	800			9	17.4									
	極小値	9.91	1,010	82		12	17.3		極小値	7.33	1,365	190		7	7.50	
		10.77	928	88	11.5	11	17.4			8.52	1,175	190	5.92	6	7.45	
		11.91	840	80	9.45	10	17.3			10.25	975	190	5.09	5	7.46	
		13.17	760		9.45	9	17.4			12.74	785	190	4.1	4	7.45	
#2	極大値	9.86	1,015	105		9	13.7	#5	極大値	8.65	1,157	172		6	8.23	
		10.98	910	108		8	13.7			10.15	987	182		5	8.16	
		12.47	802			7	13.7			12.54	798			4	8.25	
	極小値	10.42	960	102		9	13.7		極小値	9.38	1,067	175	5.66	6	8.23	
		11.65	858	105	8.46	8	13.6			11.22	892	172	5.11	5	8.21	
		13.27	753		7.20	7	13.6			13.88	720		4.22	4	8.12	
#3	極大値	7.13	1,405	150		9	9.90	#6	極大値	7.78	1,285	142		9	10.80	
		7.97	1,255	150		8	9.92			8.79	1,143	135		8	10.80	
		9.06	1,105	140		7	9.93			9.94	1,008	133		7	10.88	
		10.37	965	147		6	9.85			11.42	875	135		6	10.85	
		12.22	818			5	9.82			13.52	740			5	10.87	
	極小値	6.74	1,482	155		10	9.86		極小値	8.23	1,215	140		9	10.82	
		7.55	1,327	148	8.32	9	9.92			9.32	1,075	137	7.58	8	10.91	
		8.48	1,178	148	8.12	8	9.92			10.66	938	131	6.97	7	10.91	
		9.72	1,030	140	6.86	7	9.94			12.40	807		6.06	6	10.88	
		11.24	890	140	6.38	6	9.86									
		13.34	750		5.36	5	9.78									

これらの試料はそれぞれのエピタキシャル層の厚みの差異があるが、この程度の差異によっては吸収による減衰の差が少ないため、このスペクトルの back-ground の level はほとんど差異は認められず、したがって干渉による反射率の振動現象は、シリコン、ゲルマニウムともにほぼ同一のレベルを中心にして生じている。

ゲルマニウムの干渉の間隔はシリコンに比してかなり大きい値を示しているが、これはエピタキシャル層の厚みが一段と薄いためである。

これらの干渉現象は共通して短波長側で減衰し消滅している。

第3表の(A), (B), (C)の欄には干渉により生じた明るい極大点と、暗い極小点の波長とその波数およびその波数の差を示す。

これらの極値はシリコン、ゲルマニウムともに波数単位で

$$\bar{\nu} = A - \nu m \dots \dots \dots (1)$$

$$\bar{\nu}' = A - \nu \left(m + \frac{1}{2} \right) \dots \dots \dots (2)$$

と示すことができる。

ここで、Aは干渉現象の短波長側の end-point の波数、 ν は干渉

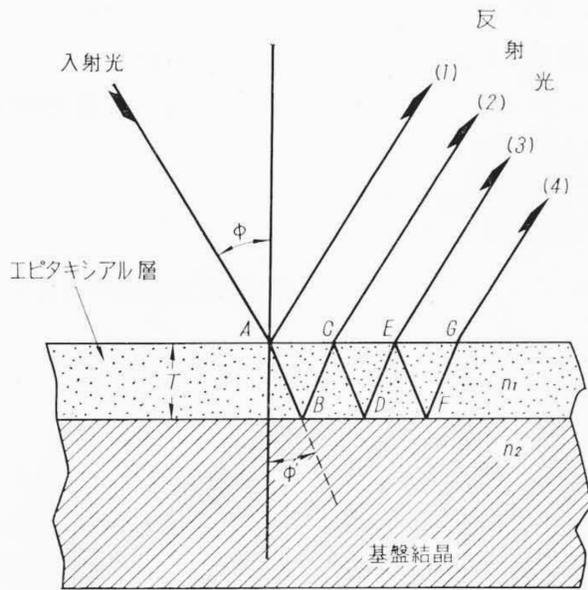
しみの波数単位の間隔、mは正の整数で $m=0, 1, 2, \dots$ となる。また、 $\bar{\nu}$ および $\bar{\nu}'$ は暗い極小点、明るい極大点の波数を示す。

3. 検 討

厚さの等しい単層薄膜による干渉の機構は通常、第2図に示すモデルにより説明されており、このエピタキシャル層により発生する干渉についてもこのモデルをそのまま適用して説明される。

入射角 ϕ で、空気中より A 点に入射した光束は、 $\pi(\lambda/2)$ の移相をして直ちに反射する成分(1)と、移相0で n_1 の層に屈折率 ϕ' で入射する成分とがある。これはまた、 n_1 と n_2 の境界面のB点で、移相0で反射し、これは空気と n_1 の層の境界面のC点より空気中に出射し(2)の光束となる。

一般的に、このような薄膜に入射した光束は、そのまま表面で反射する成分と、さらに入射し、 n_1-n_2 の境界面、また n_1 -air の境界面で多重反射をくりかえし順次、空気中に出てゆく成分とがあり、その中、空気中に出てゆく(1)と(2)の光束について次の光路差の関係の場合、干渉の条件が成立する。



第2図 エピタキシャル層による干渉現象のモデル機構図

すなわち、光束(1)と(2)の光路差 δ は

$$\delta = n_1(AB+BC) - AD \dots\dots\dots (3)$$

$$= 2Tn_1 \cos \phi' \dots\dots\dots (4)$$

で示される。

ここで、 n_1 は薄膜結晶層の屈折率で、(3)式の $n_1(AB+BC)$ は、結晶層の中での実効的な光路長を示している。

光束の反射および屈折の際の移相を考慮した上で、この光路差が、

$$\delta = \left(N + \frac{1}{2}\right) \times \lambda_N \dots\dots\dots (5)$$

$$N = 0, 1, 2, \dots\dots$$

で示されるとき、(1)、(2)の光束は同位相となり、干渉により強め合い極大値 $\lambda_1 > \lambda_2 > \lambda_3 \dots\dots$ を作る。

また、

$$\delta = N \times \lambda'_N \dots\dots\dots (6)$$

$$N = 1, 2, 3, \dots\dots$$

で示されるとき、光束(1)、(2)は半波長のズレを生じ干渉により弱め合い極小値、 $\lambda'_1 > \lambda'_2 > \lambda'_3 \dots\dots$ を示す。

これらの極値は交互に現われ、干渉次数 N の一つずつの高まりとともに短波長側に寄ってゆく。

ここで、(4)式=(5)式、(4)式=(6)式と置くと、それぞれ

$$T = \frac{\left(N + \frac{1}{2}\right) \lambda_n}{2n_1 \cos \phi'} \dots\dots\dots (7)$$

また

$$T = \frac{N \times \lambda'_n}{2n_1 \cos \phi'} \dots\dots\dots (8)$$

で示される。

ここで、 $2n_1 \cos \phi'$ は定数であり、干渉次数 N がわかれば、スペクトラム上で実測される極値、 λ_n および λ'_n を用いて、 n_1 の層の厚みを測定することができる。

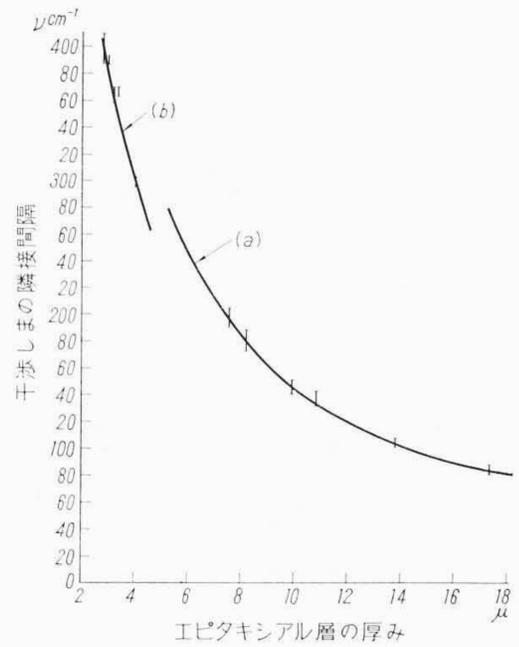
また、(8)式において、隣り合う二つの極小点の波長、 λ'_n と λ'_{n+1} ($\lambda'_n > \lambda'_{n+1}$) がわかれば、 $N\lambda'_n = (N+1)\lambda'_{n+1}$ より

$$N = \frac{\lambda'_{n+1}}{\lambda'_n - \lambda'_{n+1}} \dots\dots\dots (9)$$

として干渉次数、 N がわかる。

測定されたスペクトルの実測値について計算した干渉次数 N_{calc} を第3表の(D)欄に示す。通常これは正の整数に近い値をとるので、これより正確に干渉次数が求められる。(E)欄にそれを示す。

次に屈折率 n_1 は $5 \sim 16 \mu$ の間でほとんど一定である。これは干渉の間隔が波数単位で全く等間隔にあらわれることから示され⁽²⁾、



第3図 エピタキシャル層の厚みと干渉しまの隣接間隔の関係

第4表 実測値、実験式による計算値とその誤差
(a) シリコンエピタキシャル

T	ν_{obs}	ν_{calc}	$\Delta\nu = \nu_{obs} - \nu_{calc}$
7.5 μ	194	194.0	0.0
8.2 μ	179	177.3	+1.7
9.9 μ	146	146.9	-0.9
10.8 μ	137	134.5	+2.5
13.7 μ	105	106.0	-1.0
17.3 μ	84	84.2	-0.2

(b) ゲルマニウムエピタキシャル

T	ν_{obs}	T	ν_{obs}
4.0 μ	295	2.9 μ	390
3.3 μ	365	2.8 μ	395
3.2 μ	367		

シリコンについて 3.42, ゲルマニウムについて 4.00 とそれぞれ与えられている⁽⁶⁾⁽⁷⁾。

また、この実験に用いた反射セルの入射角 ϕ は $10^\circ \pm 30'$ であり、これより屈折角 $\phi' = 3^\circ$ と与えられ、 $\cos 3^\circ = 0.998$ で、これは1で近似される。したがってエピタキシャルの厚み T は、シリコンについては

$$T = \frac{\left(N + \frac{1}{2}\right) \times \lambda_n}{6.84} \dots\dots\dots (10)$$

または

$$T = \frac{N \times \lambda'_n}{6.84} \dots\dots\dots (11)$$

で示されることになる。

この二つの式より算出したおのおのの試料の厚さは、おのおのの干渉次数ごとに、極大値 λ_n および極小値 λ'_n について第3表の(F)の欄に示す。

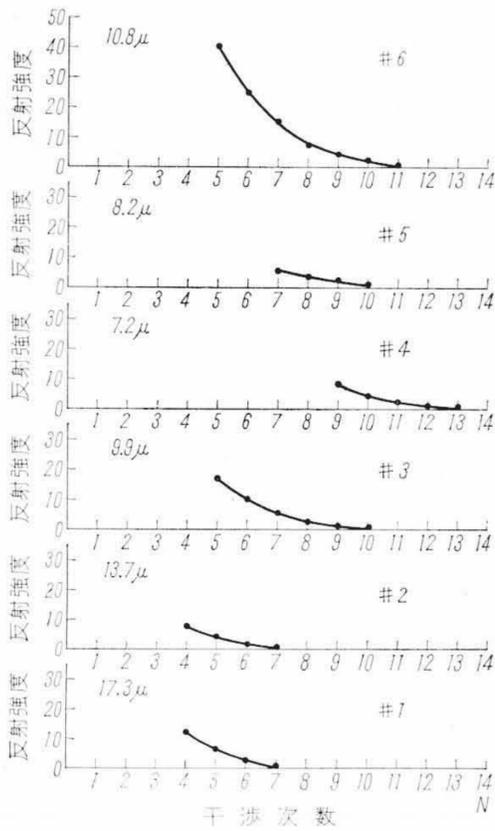
これらの実測値についての計算値はミクロン以下の一けたの有効数字で ± 1 以内の誤差で一致している。

さらにまた、おのおのの厚さの試料についての干渉の間隔の波数単位の平均値、 ν_{mean} と上に求めたエピタキシャル層の厚み T との間の関係は第3図の(a)および(b)にシリコンとゲルマニウムについてそれぞれ示す。

この図より明らかなように、この関係は双曲線で示され、次の実験式がシリコンの場合よく測定値と一致している。

$$\nu_{mean} = \frac{1,457}{T} - 0.2 \dots\dots\dots (12)$$

この式によるおのおのの試料についての計算値と実測値、および



第 4 図 干渉次数と干渉強度との関係

その誤差を第 4 表に示す。

(12) 式は $\nu_{\text{mean}} = C_1/T + C_2$ の形で示されるが、 $C_2 = 0.2 < 1.0$ であり、これは実験誤差内の数値であるから

$$\nu_{\text{mean}} = \frac{C_1}{T} \dots\dots\dots (13)$$

を実験式と見てよい。

干渉の極大値の波数は、(7) 式より

$$\nu_N = \frac{1}{\lambda_N} = \frac{(N + \frac{1}{2})}{2 n_1 \cos \phi'} \frac{1}{T} = \frac{C(N)}{T} \dots\dots\dots (14)$$

が導かれる。ここで N 次、および $N+1$ 次の干渉の極大値の間隔は、

$$\nu = \nu_N - \nu_{N+1} = \frac{\{C(N) - C(N+1)\}}{T} = \frac{C_1}{T} \dots\dots\dots (15)$$

$$= \frac{1}{2 n T} \dots\dots\dots (16)$$

で示される。この式は実験式 (13) と全く一致している。

次に、干渉の強度の干渉次数による変化の様子は第 4 図に示される。ここで、干渉強度は $I_i = (I_{i \text{ max}} - I_{i \text{ min}})$ で示してあるが、これは、干渉次数 N に対して $I_i = I_0 e^{-CN_i}$ と示される。

第 4 図において、#(1)~(5) の試料については干渉強度の最大測定値はたかだか 15% 程度で、ほぼ同じ値を示しているが、#(6) の試料についてのみは、 $N=5$ の次数で干渉強度が 40% をこえるほどの大きい値を示している。

この試料は製造上からもなんら特異なものではないが、ほかの試料に比べて、同一の入射光に対して干渉に関与する成分の強度が著しく大きいために生じたものと見なされる。

air- n_1 面での反射光は、 n_1 - n_2 面での反射光に比べて強度は著し

く大きく、このため強い干渉強度を示している試料については、むしろ n_1 - n_2 面での反射率が大きいとみられる。

屈折率が、 n_1 および n_2 で構成されている二重層での反射率は一般に垂直の入射の場合

$$R = \frac{(n_1 - n_2)^2 + K_0^2}{(n_1 + n_2)^2 + K_0^2} \dots\dots\dots (17)$$

で示される。ここで K_0 は n_1 - n_2 の境界面での光の消衰係数で、

$$K_0 = \frac{\alpha \lambda}{4 \pi} \dots\dots\dots (18)$$

と示される。

ここで、 α は吸収係数で、 λ はその波長である。したがって、これによると n_1 - n_2 境界面で大きい反射率を示すのは n_1 と n_2 の屈折率相互間に大きな差異がある場合、または、基盤結晶の特別の表面処理などで、その平坦度がきわめて良好な場合などが考えられる。

これらの干渉強度の定量的問題についてはエピタキシャル層の場合についても今後に残されている。

4. 結 言

以上、シリコンおよびゲルマニウムのエピタキシャル層による赤外線領域での干渉現象について述べたが、これらは、第 1 報で述べた単結晶薄片による干渉現象と本質的に類似の現象であることが出来る。ただ、この場合は入射角が $\phi \neq 0$ であることの補正と、反射光による干渉現象であるためこれによる移相を考慮に入れる必要があるという違いが見られるだけである。

また、エピタキシャル層の厚みはほとんど 20μ 以下であり、このため干渉しまの波数単位の間隔は自然大きい値を示している。とくに、ゲルマニウムエピタキシャル層については、この測定で最小 2.8μ までの厚さについて干渉現象が観察されたがこの限界最小値がどの程度にあるか興味ある問題である。

このような赤外線領域における干渉現象を利用するとエピタキシャル層の厚みを全く非破壊で測定することができ、これに自記記録の装置を併用すれば、きわめて容易な測定になると考えられる。

おわりに本研究を進めるに当たってご配慮をいただいた、日立製作所武蔵工場長宮城精吉博士、ならびに設計部長、伴野正美博士に深じんの謝意を表する次第である。

また試料の作成を担当した菅原、杉江の両君にあらためて謝意を表する。

参 考 文 献

- (1) W. G. Spitzer & M. Tanenbaum: J. Appl. Phys., 32, 744 (1961)
- (2) 佐藤: 日立評論 45, 1479 (昭 38-9)
- (3) J. Lecomte: International Symposium on Molecular Structure and Spectroscopy, Preprint A (1962)
- (4) M. P. Albert & J. F. Combs: J. Electrochemical. Soc., 109, No. 8, 609 (1962)
- (5) 水島, 島内ほか: 化学の領域, 赤外線吸収スペクトル特集, No. 3 南江堂
- (6) C. D. Salzberg & J. J. Villa: J. Optical Soc. of Ame., 47, 244 (1957)
- (7) J. T. Cox and G. Hass: J. Optical Soc. of Ame., 48, 677 (1958)