

## 表面プラズモンを利用した局所ラマン分光による半導体表面の微量分析\*

目黒 和幸\*\*、小川 力\*\*、園田 哲也\*\*\*、小野 元\*\*\*、渡邊 洋一\*\*\*\*、岩松 新之輔\*\*\*\*\*

高感度光子検出系とクラス 1000 以上のクリーン度を持つ暗箱からなる顕微ラマン分光システムを構築した。現状では、システムの空間分解能はほぼ回折限界である約 800 nm であった。フォトリソグラフィ技術と化学的エッチングにより、石英基板上に数十 nm の先端曲率半径を持つ先鋭な突起を作製することができた。また、大きな電場増強因子を持った近接場プローブを設計するために、金属および誘電体からなる様々な構造の電場分布の数値シミュレーションと、貴金属薄膜の ATR 実験を行った。

**キーワード：ラマン散乱、近接場光学、電場増強効果**

## Qualitative Analysis of Nano-particles on a Semiconductor Surface by Raman Microspectroscopy Using Surface Plasmon Resonance

MEGURO Kazuyuki\*\*, OGAWA Chikara\*\*, SONODA Tetsuya\*\*\*, ONO Tsukasa\*\*\*, WATANABE Youichi\*\*\*\* and IWAMATSU Shinnosuke\*\*\*\*\*

In this paper, the development of the Raman microspectroscopy system that consists of a highly sensitive photon detection system and a clean dark box is described. Observed results showed that the lateral resolution was about 800 nm as a diffraction limit. A tip with the front curvature a few tens of nanometers was successfully fabricated by the photolithography process and chemical etching a quartz substrate. To design the near-field probe with large enhancement factor, we investigated the electric field of various metal/dielectric material structures by numerical simulation, as well as observing ATR signal of noble metal films experimentally.

**key words: Raman scattering, near-field optics, field enhancement effect**

### 1 緒言

半導体の前工程での歩留まりは 90%前後と見られ、現状では不良発生の原因はそのほとんどがパーティクルに起因するものであると言われている。現在、プロセスルールは 40 nm 台に突入しており、直径 30 nm 以上のサイズのパーティクルが排除対象となっている。その際、微小なパーティクルを“見る”だけでなく、そのパーティクルの“組成を判別する”ことが非常に重要である。組成が判明すれば、どの工程で付着したかを特定することで付着そのものを抑制することや、どのように洗浄すればパーティクルを取り除くことができるかという洗浄方法の改善につなげることができるからである。しかし、数ある表面分析手法を用いても、微小パーティクルの組成分析は容易では無い。イオンを検出する分析法(SIMS、ICP-MS など)は、ppm 以下の感度で元素分析が可能であるが、試料の破壊を伴う。電子線や X 線をプローブに用いた手法(ESCA、Auger、EPMA など)は、数十～数百 nm の空間分解能で元素分析が可能だが、真空などの特殊環境が必要で、高エ

ネルギープローブによる試料の損傷の可能性がある。走査プローブ顕微鏡(AFM、STM など)は、原子が見える程高い空間分解能を有するが、原子や分子の同定は一般に非常に困難である。一般に半導体ウェハ上のパーティクル検査では、その簡便さとデータベースが充実しているなどの理由で赤外吸収分光やラマン分光法などの光学的な手法が用いられることが多い。しかし、その空間分解能は光の回折限界によって数百 nm に制限されて、微小なパーティクルの化学的同定は極めて困難であると言わざるを得ない。

そこで本研究では、表面プラズモン励起による金属表面で生じる電場増強効果を利用して、大気中で非接触・非破壊かつ光の回折限界を超える高い空間分解能を有する微小パーティクル分析システムの開発を目指している。本稿では、これまでに構築してきた、可視域で表面プラズモンのモードを持つ貴金属(特に Ag)の微小突起を近接場プローブとして半導体ウェハ表面近傍に接近させる構造の局所ラマン分光システムについて報告する。

\* NEDO 産業技術研究助成事業

\*\* 電子機械技術部

\*\*\* 材料技術部

\*\*\*\* 宮城県産業技術総合センター

\*\*\*\*\* 山形県工業技術センター

## 2 局所ラマン分光システムの開発

### 2-1 ラマン分光システムの構築

半導体基板上的の微小パーティクルを検出・同定するために、試料表面の同一箇所でも光学顕微鏡観察と顕微ラマン分光測定を行うことができる顕微ラマン分光システムの構築を行った。システム全体の概観写真を図.1に示す。基板上的の微小パーティクルからの微弱なラマン散乱光を検出するという目的から、試料室内をクラス 1000 以上のクリーン度(風量の能力としてはクラス 100 相当)で保つ構造にした。ラマン散乱光の分光検出系は、焦点距離 300 mm のツェルニターナ型イメージング分光器と液体窒素冷却型 CCD 検出器、および光電子増倍管から成る高感度フォトン検出器で構成されている。また、後述する近接場プローブを実装するに当たり、プローブの姿勢制御機構を組み込んである。これは、プローブと試料表面の相対距離および位置関係を保持するためのものであり、3 台のピエゾ駆動マイクロメータヘッドおよび静電型微小変位センサによって制御する構造となっている。このステージによって、プローブの $\alpha$ 軸および $\beta$ 軸のあおり調整と Z 軸方向への微動が可能である。特徴として、ピエゾ駆動であることから高精度に移動することができ、変位センサによって位置の再現性を高くすることができる。

まず、顕微ラマン分光システムの性能評価として、酸化亜鉛(ZnO)単結晶表面の顕微ラマン分光測定を行った。ZnO 単結晶の酸素面側にやや大きなパーティクルを発見したので、この周辺のラマンマッピング測定を行った。この結果を図.2に示す。図.2-(a)に示すようにパーティクルは周囲の清浄な ZnO 単結晶表面よりも散乱光の強度が強い。さらに詳細な情報を得るため、パーティクル上の赤丸および緑丸の箇所と、比較のため

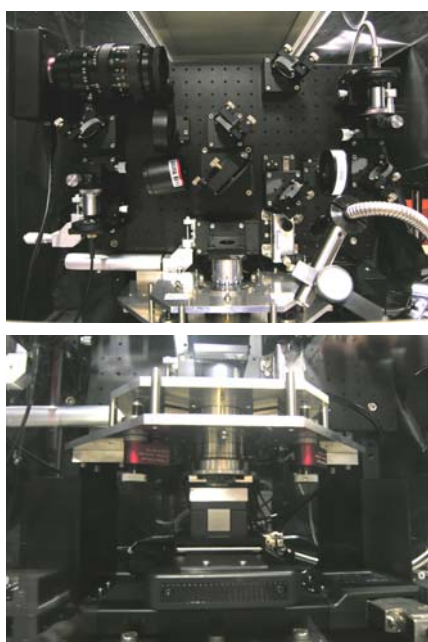
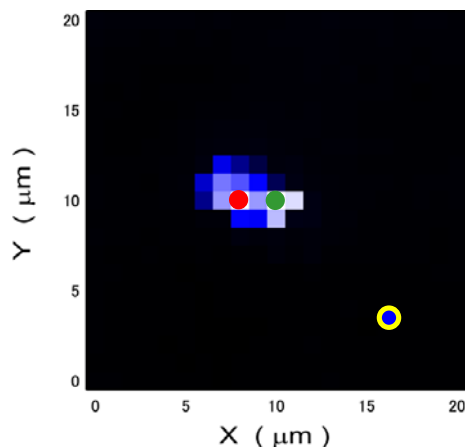
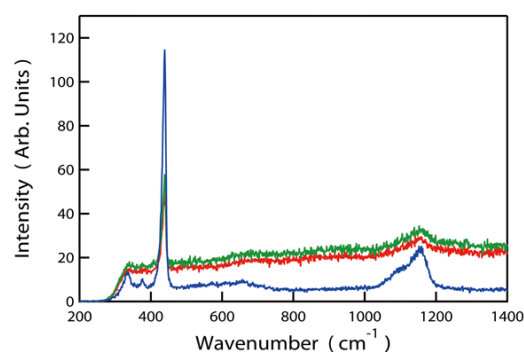


図.1: 構築したラマン分光システムの概観  
(上: 照射・集光系全景、下: 試料ステージ)



(a) パーティクル周辺のラマンマッピング



(b) マッピング上の各点でのラマンスペクトル

図.2: ZnO 単結晶基板に付着したパーティクルのラマンマッピングおよびラマンスペクトル

め清浄な ZnO 単結晶表面上である黄色で囲まれた青丸の箇所でラマンスペクトルの測定を行った。この結果を図.2-(b)に示す。横軸はラマンシフト、縦軸は散乱光の強度を示している。スペクトルの色はラマンマッピングの丸印の色に対応している。これらを見ると、清浄な ZnO 単結晶表面上(青)のスペクトルでは、特徴的に鋭い  $440 \text{ cm}^{-1}$  付近の ZnO の  $E_2(\text{high})$  モードの他、ZnO に由来するピークが観測されているが、パーティクル上(赤および緑)ではこれらのピーク強度の減少と、スペクトル全体にわたる蛍光によるバックグラウンドレベルの上昇が見られた。これらのことから、観察されたパーティクルは少なくとも ZnO 以外の物質であることが予想できる。残念ながら、異物に特徴的なラマンピークが観測されなかったため、異物の化学的同定には至っていない。

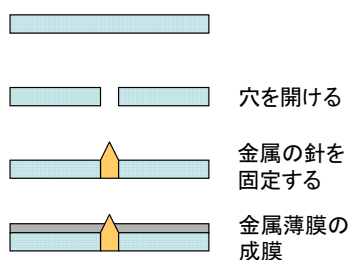
上記以外の様々な試料系の顕微ラマン分光実験を通して、プローブを挿入していない従来の顕微ラマン分光システムの現状の空間分解能は約  $800 \text{ nm}$  と見積もられた。この値は使用している対物レンズの回折限界に近い値となっている。

## 2-2 近接場プローブの試作

近接場プローブは局所ラマン分光システムの心臓部となる部分であり、システムの性能は表面プラズモンを効率的に励起して如何に強い電場増強を引き出せるかにかかっている。試作している近接場プローブは、使用する光の波長範囲で透明な光学材料に金属薄膜と微小な突起を有した構造になっている。この板状近接場プローブの裏側より励起光を入射して、微小突起の先端で近接場光を生じさせるものである。このような構造の近接場プローブの作製のため、図.3 に示す 2 種類の作製方法を試行した。一つは、板状の光学材料に微小な穴を穿ち、そこへ先端を鋭く尖らせた金属針を固定して、最後に金属膜を形成する方法(作製方法①)である。もう一つは光学材料に直接微細加工を施して、突起およびその他の構造を創り込んだ後に、その上に金属薄膜を形成する方法(作製方法②)である。

前者の方法に必要な金属針を作製するために、貴金属線材を電気化学的に研磨する装置を組み上げ、先鋭化した貴金属針の作製を試みた。電解液槽へ線材を垂

### 作製方法 ①



### 作製方法 ②

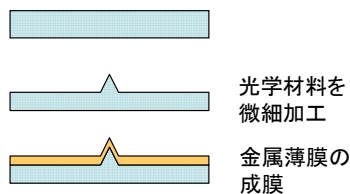
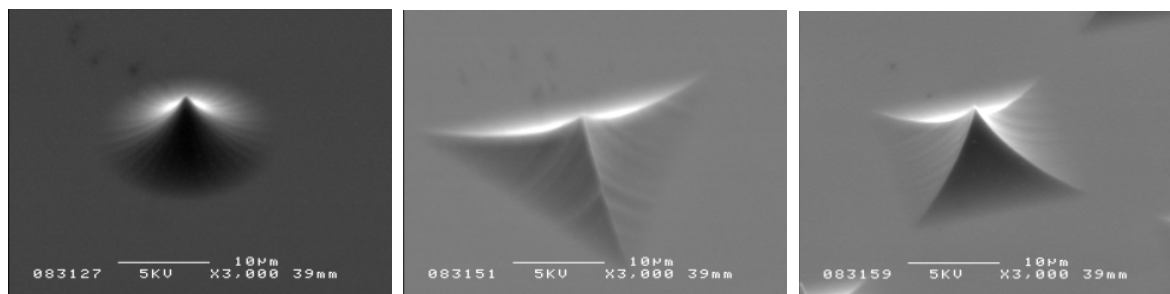


図.3: 近接場プローブの作製方法

直に導入できるように Z 軸ステージを配置した電解研磨装置を用いて、交流電源を用いた電解研磨でφ0.4 mm の Au 線を先鋭化した。この方法で実現できている最小先端曲率半径は約 270 nm である。これまでの試作で、先端曲率を決める要素のうち比較的效果が大きなパラメータは、電解液の pH と液温であることがわかった。

次に、石英基板に直接微細加工を施して、突起や様々な構造を作製した結果について述べる。微細加工には、小径切削工具による微細切削加工と、化学エッチングの 2 通りを並行して行った。微細切削加工では、1 枚刃ラジアスエンドミルを用いて溝転写加工およびコンタリング加工を試みた。その結果、おおまかな突起形状は形成できるものの、加工表面に数μm の割れが生じたり、先端の突起部分が折れて欠落していたりと、この方式での微小突起形成は非常に困難であることがわかった。次に、化学エッチングでの微細加工の結果について述べる。合成石英ウエハ上にフォトリソグラフィ技術によってパターンニングを行った後、バッファードフッ酸による等方性エッチングによって微小突起を形成した。突起の形状は、円錐(正確には 32 角形)、三角錐、四角錐、六角錐のものを試作した。これら試作品の一部の SEM 像を図.4 に示す。SEM 像を観察するにあたり、帯電を防ぐために薄く Pt をコートしている。これらの像から、それぞれの突起先端部は非常に先鋭化していることがわかる。特に円錐と三角錐の突起は、先端曲率が数十 nm 程度に先鋭化できている。一方、四角錐の先端部は稜が残った形状になっているものの、稜の長さは 200 nm 以下に収まっている。今後の課題としては、現在より先端曲率を小さくできる条件出しと、正確に先端曲率を計測する方法の確立である。前者はレジストパターンやエッチング条件の最適化、後者はより空間分解能の高い SEM や TEM あるいは AFM などでの形状評価を検討している。

順次試作した近接場プローブを導入して、回折限界を超えたラマン分光測定の実現を目指す実験を進めた。しかし、現在までのところラマン散乱強度の増大現象や空間分解能の向上は見られていない。この原因は、石英基板上の微小突起の上に形成した貴金属薄膜の一



(a) 円錐状の突起

(b) 三角錐状の突起

(c) 四角錐状の突起

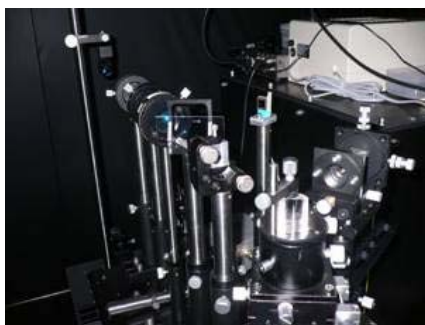
図.4: 石英基板上に形成した微小突起の SEM 写真

部が、突起先端にとって陰をつくるだけの存在になっており、電場増強作用よりも励起光の減少分が大きくなっているためであると考えられる。今後、この問題を解決するために、近接場プローブ構造の再検討、特に突起周辺に回折を利用したアンテナ構造を配置することを進めていく予定である。

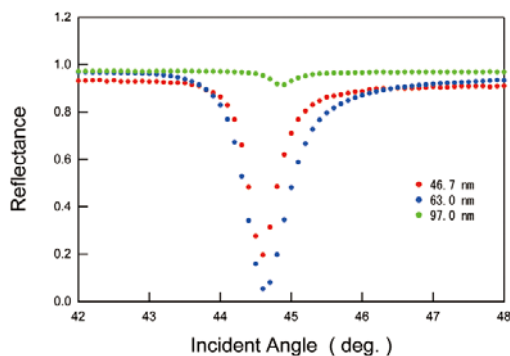
### 2-3 近接場プローブの設計

近接場プローブとしての機能を向上させることができるように材質や構造の設計を行うために、電磁界シミュレーションを行った。シミュレーションでは、(1) 金属/誘電体からなる多層膜構造、(2) 平板近傍に置かれた微小球、(3) ナノサイズの角柱・角錐などの構造を検討した。(1)では Transfer Matrix 法を用いた電場分布解析、(2)では Mills<sup>[1]</sup>や Rendell<sup>[2]</sup>による平板近傍に置かれた微小球の周りの電場分布解析、(3)では時間領域差分法(FDTD: Finite Difference Time Domain method)を用いた数値計算を行った。これら複数のシミュレーションを行うにあたり、計算環境の構築に予想以上の時間がかかったが、現在は環境も整い、安定的にシミュレーションを進めることができている。

また、微小突起を形成した石英基板上に貴金属薄膜を成膜して、表面プラズモンが効率的に励起できる膜厚や形状を決定するため、上記の(1)のシミュレーションと並行して Kretschmann 配置による全反射減衰法(ATR: Attenuated Total Reflection)実験を行った。



(a) ATR 測定光学系の写真



(b) Ag/glass の ATR 信号

図.5 に ATR 測定光学系の写真と、ガラス基板上に異なる膜厚で Ag を蒸着した試料の ATR 信号の測定結果を示す。横軸が光の入射角、縦軸は反射率である。膜厚 46.7 nm と 63.0 nm の試料では、44.5°付近に鋭い反射率の減少が見られ、この角度で効率的に表面プラズモンが励起されていることを示している。それに対し、膜厚 97.0 nm の試料はわずかに窪みがある程度でほとんど表面プラズモンは励起されていないことを示している。2-2 で述べたように、光学材料基板上に形成した微小突起に Ag 薄膜を形成する必要があるが、この ATR 測定の結果を踏まえて Ag の膜厚を 50~65 nm にすれば効率的に表面プラズモンを励起できることを示した。

### 3 結言

局所ラマン分光システムの実現を目指して分光システムの構築およびその周辺技術の開発を行っている。今年度までの成果としては、次の3点が挙げられる。

- ① 500 nm 以下の位置分解能で試料を粗動させて、ラマン分光測定を行うことができる顕微ラマン分光システムを構築した。プローブを導入しない場合(従来の顕微ラマン)の空間分解能は約 800 nm である。
- ② フォトリソグラフィ技術と化学エッチングの手法によって、石英基板上に微細な突起を形成することができた。先端曲率半径は数十 nm 程度と非常に先鋭であるが、このプローブを導入して局所ラマン分光測定を行ったところ、顕著な電場増強効果はまだ確認できていない。
- ③ 近接場プローブの設計において、理論的な考察から数値シミュレーションを進め、ATR 測定実験を行った。この結果、ガラス基板上において Ag の膜厚が 50~65 nm のとき効率的に表面プラズモンが励起されていることを確かめた。

### 謝辞

本研究を行うにあたり、光学系や近接場プローブの形状に関して日頃より議論・アドバイスを頂きました岩手大学工学部 大坊真洋准教授に感謝いたします。電磁界シミュレーションおよびシステム構築などを手伝っていただいた岩手大学大学院工学研究科 嘉藤勝也氏に感謝いたします。本研究は、NEDO 産業技術研究助成事業の補助を受けて行われたものです。

### 文献

- [1] D. L. Mills, Phys. Rev. B 65, 125419 (2002).
- [2] R. W. Rendell and D. J. Scalapino, Phys. Rev. B 24, 3276 (1981).

図.5: ATR 測定光学系の写真と測定例