

分光エリプソメータとデータ解析

関 根 国 夫

ファイブラボ株式会社 ㊞ 213 神奈川県川崎市高津区坂戸 3-2-1

(1997年7月15日受理)

Spectroscopic Ellipsometry and Analysis of the Measured Data

Kunio SEKINE

FIVE LAB., Ltd., 3-2-1 Sakado, Takatsu-ku, Kawasaki, Kanagawa 213

(Received July 15, 1997)

Ellipsometry is a method to measure refractive index: n , extinction coefficient: k , and thickness of surface layers of materials by measuring changes of polarization of reflected light at the surfaces. Generally, n and k change with the wavelength of light. The way of the change is dependent on the microscopic structures of the materials. Therefore, by continuous change of wavelength of the probe, light spectroscopic ellipsometry provides much more information on the materials than the ellipsometry with a fixed wavelength. If the results are combined with the analysis of optical models of material structures, it can fulfill its functions to more extent. The recent rapid development of abilities of small size computers, together with the development of optical elements and systems, has allowed these analyses to be much more time-saving and hence realistic. Recent information about typical spectroscopic ellipsometry is outlined and referred to its instrumentation and the data analyses procedures.

1. は じ め に

エリプソメトリは、光の入射による偏光性の変化から物質表面層の屈折率 n 、消衰係数 k 、厚さ d を知る方法である。 n 、 k は波長依存性があり、それが物質の構造を反映するので光の波長を変えて測定する分光エリプソメトリでは、光学的なモデルを仮定した解析を併用することにより新たに多くの物質情報が得られる。また入射角を変えた測定を行うことにより、さらに確度の高い解析が可能となる。分光器や光検出器など個々の部品技術の発達に加え、パソコンを代表とする小型コンピュータの高性能化により、これらの測定とデータ解析が手軽に行えるようになった。ここでは装置開発に携わる立場から典型的な最近の分光エリプソメータの装置構成、解析手順を具体例を交えて紹介する。

2. 分光エリプソメトリ

エリプソメトリでは試料からの反射光について、試料面の法線とその反射光とで作られる平面に平行な電界振動の成分 (P 成分) とそれに垂直な S 成分の振幅反射率

の比 $\tan(\psi)$ と位相差 Δ を測定し、Fresnel の式¹⁾を用いて n 、 k 、 d を求める。二つの測定量 (Δ 、 ψ) から三つの未知数を確定することはできないから何らかの方法で未知数を減らす工夫が必要となる。別の手段で d を測定する、あるいは透明物質では $k=0$ とみなしてしまうなどがそれに当たる。それもかなわない場合は光の入射角を変えて新たな測定を行い、得られた (Δ' 、 ψ') と前に求めた (Δ 、 ψ) の四変数から n 、 k 、 d を求める。しかし、実際には (Δ' 、 ψ') と (Δ 、 ψ) は強い相関がある場合が多く、測定精度やデータ解析精度が良くならない場合が多い。さらに、 n や k が構造や組成を反映している場合、それに踏み込んだ解析を行うには測定変数の量は少なすぎる。例えば拡散層やイオン注入層の場合のように表面から深さ方向への連続的な構成物質の割合の変化を知りたい場合がある。この場合、波長を変えることは入射角を変える場合より (Δ 、 ψ) の相関が少ない場合が多く、分光エリプソメトリにより、より踏み込んだ解析が可能になる。

従来の単波長エリプソメータの解析方法を踏襲して、各波長に対して n 、 k 、 d を求めることからさらに進ん

だ分光エリブソメータ独特の解析方法^{2, 3)}について述べる。複数の物質から成る膜の成分比を解析する場合を考える。膜と基板を構成する複数の物質についてその誘電率の波長に対するデータがわかっており、さらにその構造に対しての定性的な情報がわかっている場合、各膜や基板それぞれが全体として示す誘電率の光学モデルを立てることができる。その解析手順は概略以下のようになる。

- 1) 複数の一連の波長に対する (Δ, ψ) を測定する。場合によっては入射角も変えたデータを取る。
 - 2) 試料の膜、基板それぞれに対して複数のパラメータを持った誘電率のモデルをたてる。この時使用波長範囲の各構成物質の n, k の参照データ（文献値または実測値）を用意しておく。
 - 3) 測定データ (Δ, ψ) と 2) のモデルから理論的に求められる (Δ, ψ) とを使って一般には最小二乗法により、成分比など未知パラメータを求める。
 - 4) 3) の測定データとモデルからの数値の一致が不十分であれば、さらにモデルの構成物質を追加・変更して解析を行う。一致が見られたとき、このパラメータ P_k （一般には複数個ある）から、 n, k, d あるいは誘電率 $\epsilon = n^2$ が求められる。
- 3) の最小二乗法⁴⁾では

$$S = \sum_{i=0}^l \{ (\Delta_{mi} - \Delta_{ti}(p_k))^2 + (\psi_{mi} - \psi_{ti}(p_k))^2 \} \quad (1)$$

または

$$S = \sum_{i=0}^l \{ (\cos \Delta_{mi} - \cos \Delta_{ti}(p_k))^2 + (\tan \psi_{mi} - \tan \psi_{ti}(p_k))^2 \} \quad (2)$$

を用いる。ここで添字 m は測定、 t は理論を、 l はデータの数を示す。これらの式は測定する光学系により解析時に選択して使用することになる。後述の回転検光子法では (Δ, ψ) で Δ が $(360 - \Delta)$ と判別ができないために (2) 式を用いることになる。また実際に測定においては測定データにばらつきがあり、それが統計で言う正規分布をしている場合などは、データの統計的な解析を行うことで解析するパラメータの統計量を求める。まず残差二乗和 S を最小にするようにパラメータ群 P_k の値を求める。さらにこのとき解析結果に対してその信頼性がどの程度のものであるかを知るために S に対していわゆる χ^2 検定（カイ二乗検定）を適用して、その信頼性範囲を例えば 90% などと判断しその時の解析パラメータの 90% の信頼性のもとでの誤差範囲を求める。なお (1), (2) 式は測定データに Δ, ψ に 2 種類とも同じ重みをかけているが、実際の測定に対応して違った重みをかけて解析することも場合により行われる。

2) の参照データは、できるだけ信頼のおけるデータ集^{5, 6)}の値を利用する。いつも文献データがあるとは限らないし、あってもそのデータを得た時の試料状態と今測定を行おうとしている試料状態が微妙に異なる場合もある。標準試料を用意し、自分で測定するのがもっとも確実である。得られる文献データの波長範囲が異なる場合、測定の (Δ, ψ) とモデルの解析より得られる (Δ, ψ) とを比較して、一致している部分のデータを用いて再度解析を行うといった手法もある。またモデル自身各物質の文献データが無くさらに n, k が波長に対して単純な関数の場合は、4) でモデル式として半実験式を使って解析する方法もある。ただしここでいう半実験式は波長をパラメータとし、後はこの後で触れる Cauchy の式や Herzberger の式の例のように定数項からなる式である⁷⁾。しかしこのような半実験式でもどんな物質にも対応しているとは限らず、いわゆる物質の異常分散を示す波長域を除いた割合単純な（例えば波長の逆数の単調増加な関数形）場合に適用可能である。

3. 2 誘電率のモデル

波長オーダーより十分細かく物理的に混合している複数の物質からなる媒質の誘電率のモデルには、分子分極率の加算性に基づく Clausius-Mossotti の式を基本とした有効媒質近似 (EMA: effective medium approximations) を適用する。適用する系によって、1) Lorentz-Lorenz モデル、2) Maxwell-Garnett モデル、3) Bruggeman モデルなど多数のバリエーションがある。また、適当な文献データがない場合、Cauchy の半実験式

$$n = \sum_{i=1}^n A_i \lambda^{-i} \quad (3)$$

を用いると有効な場合がある。ここで λ は波長を、 A_i は定数を表わしている。異常分散がない物質での屈折率は波長の短いほうに向かって単調に増加する場合が多い。それを波長のマイナスべき乗展開した式である。このような半実験式は他にもいろいろあり、ガラスでは、Sellmeier や Herzberger の式などが用いられている。Herzberger の式では

$$n = A_0 + A_1 \lambda^2 + \frac{A_2}{\lambda^2 - A_0} + \frac{A_3}{(\lambda^2 - A_0)^2} \quad (4)$$

が用いられる。ただし A_i と A_0 は定数。これも異常分散を避けた波長領域では有効な式である。また半導体などの共鳴点を持った物質については、それに合った個々のモデルを仮定する必要がある。さらに詳細については本特集 (2) から (4) を参照されたい。

4. 測定光学系

分光エリプソメータの典型的な測定光学系の例を弊社開発のものの例で示す。光源はキセノン短アークランプ (75 W) を用い、ビーム径はアパーチャーにより $\Phi 1 \text{ mm} \sim \Phi 5 \text{ mm}$ が得られる。またスポットレンズをつけることにより数百ミクロンの径に絞ることも可能である。

この程度ビーム径を小さくしておくと、同一試料上の n , k の変化のマッピングが可能となる。光検出はフォトマルを用いており、測定波長の範囲は紫外域対応の場合で $245 \text{ nm} \sim 830 \text{ nm}$ である。最近では赤外、短波長に対しての分光エリプソメータの要求が高まっているが、短波長の場合、ハードの面ではランプは例えばメタルハライド系のランプ、偏光素子 (MgF_2)、光検出器として紫外域用のフォトマル、また分光器のグレーティングなども紫外域にブレイズを合わせたものを用意する必要がある。同様に長波長の場合も光検出器、グレーティングなどの周辺デバイスを長波長用に変える必要がある。そしてデータの解析のために参照データがそれに対応して必要になる。また分光器は装置内蔵型、外置きの2タイプがあり、それぞれ波長分解能は 632.8 nm で 0.25 nm , 0.06 nm である。偏光素子の材質は方解石であるが、通常のものとは不純物により光が可視の範囲までしか透過しないため特に不純物のない紫外域用としてのグラントムソンプリズムを使用している。装置の中で採用している光学系の一つである回転検光子法 (RA 法) の光学系は Fig. 1 のようになる。分光器は Fig. 1 の回転検光子と固定検光子とを通った後に配置されており、波長をこれにより分波して目的の波長に対しての光強度を測定する。回転検光子の回転角 θ に対して得られる光強度 $I(\theta)$ は次の式で表わされる。

$$I(\theta) = A_0 + A_2 \cos(2\theta) + B_2 \sin(2\theta) + A_4 \cos(4\theta) + B_4 \sin(4\theta) \quad (5)$$

ただし A , B はすべて定数。これらの係数は (Δ, ψ) をパラメータとして含む。実際に回転角に対する光強度

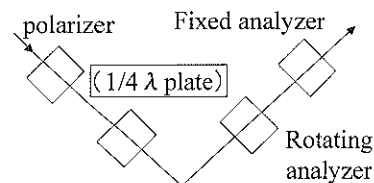


Fig. 1 Schematic diagram of typical measurement system in case of ellipsometer.

を求めると、(5) の各係数より Δ , ψ が求まる。なお測定時間は要求精度、基板の反射率により違うが、最低で 0.1 秒 である。上記の光学系の場合 (Δ, ψ) の測定の精度が例えば Δ が 0 度、 180 度付近で悪くなる。そこで Fig. 1 の偏光子の後に広帯域の波長板を必要に応じて出し入れすることにより、 (Δ, ψ) の測定をどの領域に対しても精度良く測定できるようにする (KP 法)。

ところで RA 法で測定を行う場合実際に測定される量は $(\cos \Delta, \tan \psi)$ になる。したがって成分解析などは (2) の S がこの場合採用される。現在は RA 法が主流に成っているが、RA 法、KP 法をともに用いた場合 (Δ, ψ) が求まり、この時は (1) の S を採用できる。 Δ , ψ の変化が激しい領域では特にその部分でのデータについて詳細なデータが必要な場合はこの測定法を用いることができる。また S については解析を行うとき Δ の項、 ψ の項で測定のばらつき程度が違ってくことを考慮してそれぞれに重みをつけて解析を行うことがある。

光学系を乗せるアームは水平に回転でき、入射角を変えた測定ができる。試料は垂直に設置する。装置の制御はすべてパソコン制御である。

5. 解析例

次の例は石英ガラス基板上に成膜した非晶質 Si 膜 (a-Si) をレーザーアニールした多結晶 (p-Si) 化させた場合の例である。この例ではアニール後の薄膜の状態が良くわかる。

Fig. 2 に波長範囲 $250 \text{ nm} \sim 830 \text{ nm}$ の (Δ, ψ) の測定データのカーブを示す。はじめに解析モデルとしては、完全に a-Si 膜が p-Si 膜に変化したとし、2 層目に、表面酸化膜を仮定している (Table 1 参照)。p-Si, SiO_2 とも n , k の標準データがあり、これをもとに解析を行う。

その結果膜厚が、1 層目が $D_1 = 533.9 \text{ \AA}$, 2 層目が $D_2 = 57.3 \text{ \AA}$ となった。Fig. 3 に示されるように理論 (Δ, ψ) のデータと実測のそれとを比較すると細部のところで食い違いがある。

原因としてアニールが不完全なために膜が完全に多結晶化していない可能性がある。そこで解析モデルに新たに一層加える。そこで 1 層目は a-Si だけからなり、2 層目は a-Si と p-Si の混在した状態であるとし Bruggeman の有効媒質近似を適用する。3 層目は前と同じく表面酸

Table 1 Two stratified model.

Film 2	REF: SiO_2	$D = 57.3 \text{ \AA}$
Film 1	REF: Si	$D = 533.9 \text{ \AA}$
Sub	REF: SiO_2 g	

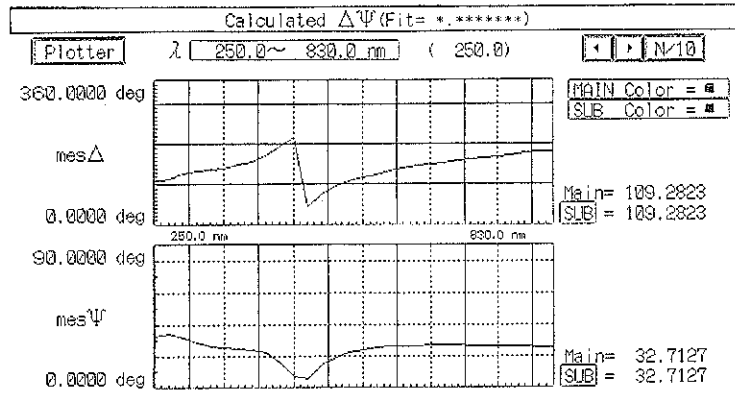


Fig. 2 Measured Data. These data are measured from 250 nm to 830 nm by Mass-102 with "RA" and "KP" methods.

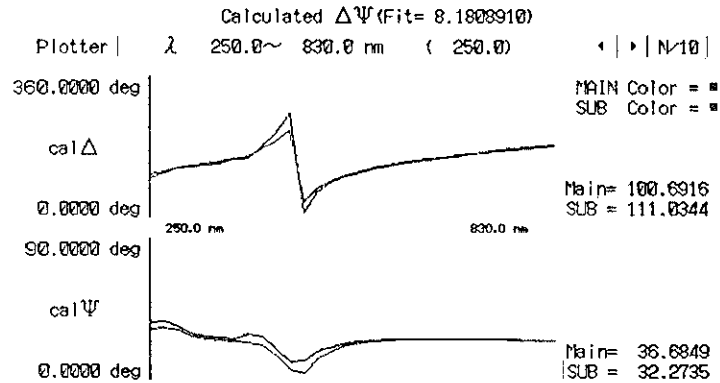


Fig. 3 Analysis 1. Two films are stratified on the substrate. Two films consist of one material respectively.

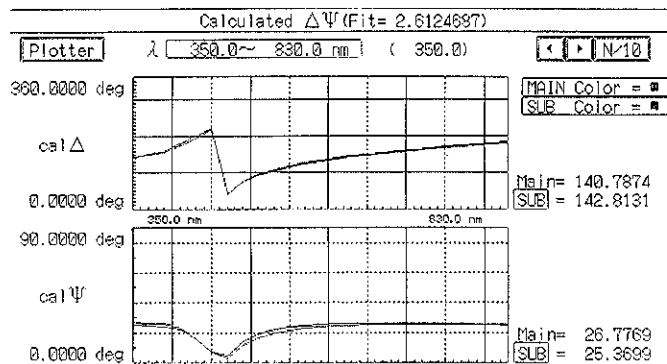


Fig. 4 Analysis 2. Three films are stratified in this case. The second film consists of a-Si and p-Si.

Table 2 Three stratified model.

Film 3	REF: SiO ₂	$D = 42.0 \text{ \AA}$
Film 2	Bruggeman	$D = 493.0 \text{ \AA}$
Film 1	a-Si	$D = 44.3 \text{ \AA}$
Sub	REF: SiO ₂ g	

化膜を仮定する (Table 2 参照)。解析結果を Fig. 4 に示す。膜厚は、 $D_1 = 44.3 \text{ \AA}$ 、 $D_2 = 493.0 \text{ \AA}$ 、 $D_3 = 42.0 \text{ \AA}$ となった。また 2 層目の成分比は a-Si と p-Si がそれぞれ 2.63%、97.37% となった。測定と解析モデルからの Δ 、 ψ のグラフは Fig. 3 のグラフよりも良く一致している。すなわち、レーザーアニールは膜表面に対しては、比較的良くその効果が現れているが、膜の下部にはアニールがほとんど行われていないことがわかる。さらに、その a-Si と p-Si の界面部分に不均一層を仮定するとより正確な考察ができる。アニールの効果を深さ方向により連続的に変化するように表現したモデルによる解析も可能である。また a-Si と p-Si の混合層には Bruggeman モデルを適用したが、膜の実際の構造をさらに検討して、最適のモデルを選択することが残されている。

6. ま と め

分光エリプソメトリについてよくあげられる疑問がある。薄膜には特有の柱状構造があり、膜成長に従って膜の密度したがって屈折率も変化する。柱状構造を考慮するか、ポイド (膜中の空隙) の濃度の深さ方向への変化を考慮する必要があると思われる、この場合入射角により違いが出てくるはずである。しかし実際には入射角を変えても例えばその成分比については測定誤差範囲で変化はほとんどない。これはおそらく扱っている膜自身が光の測定径の大きさに比べてマイクロであり、たとえ深さ方向に対してミクロ的には不均一であるとしても、全体では測定光から見た場合平均として測定されるからであり、入射角の違いも光が物質を透過する分と、空隙を透過する分での光路長の割合が結局同じに成るためと推測される。この例のように、一見分光エリプソメータが構造に不敏感に思われる場合もある。しかし、詳細にモデルを構築すれば、イオン注入プロファイルとか、基板と

膜の界面の擾乱層とか、従来の単波長のエリプソメータでは測定できない物質の構造的な解析が可能になる。

具体的な個々の測定対象について有効な解析モデルを立てるにはかなりの熟練が必要になる。しかし、応用物理学会をはじめとし種々の学会で、分光エリプソメータを利用した研究成果が年々蓄積されており (本号「談話室」参照)、今後は物質の様々な形態に対して、色々なモデルが提案され利用の便が図られていくものと思われる^{8~15)}。

物質はさまざまな特性があり、色々な観点から調べる必要がある。物質の総合的な理解の上に立って、分光エリプソメータで測定できる項目は何か、可能でない場合はどの測定手段を考えたら良いのかといった広い見地から分光エリプソメータを利用することが肝要である。

文 献

- 1) R.M.A. Azzam and N.M. Bashara: "Ellipsometry and Polarized Light" (North-Holland, Amsterdam, 1989).
- 2) C.G. Granqvist and O. Hunderi: Phys. Rev. B **16**, 3513 (1976).
- 3) D.E. Aspens: Phys. Rev. B **128**, 590 (1981).
- 4) 中川 徹, 小柳義夫著: "最小二乗法による実験データ解析" (東京大学出版会, 1993).
- 5) E.D. Palik(ed.): "Handbook of Optical Constants of Solids", (Academic Press, Orlando, 1985).
- 6) E.D. Palik(ed.): "Handbook of Optical Constants of Solids II", (Academic Press, New York, 1991).
- 7) M. Herzberger: J. Opt. Soc. Am. **70**, 32 (1942).
- 8) 和田順雄: 応用物理 **65**, 1125 (1996).
- 9) 足立定雄: 応用物理 **62**, 1197 (1993).
- 10) 川畑州一: 応用物理 **57**, 1868 (1988).
- 11) 山口十六夫: 光学 **14**, 443 (1985).
- 12) A. Roseler: "Infrared Spectroscopic Ellipsometry" (Academic Verlag, Berlin, 1990).
- 13) R.M. Azzam (ed.): "Selected Papers on Ellipsometry" (SPIE Optical Engineering Press, Bellingham, Washington, USA, 1991).
- 14) H.G. Tompkins: "A User's Guide to Ellipsometry" (Academic, Boston, 1993).
- 15) E. Collett: "Polarized Light: Fundamentals and Applications" (Marcel Dekker, New York, 1993).