

非晶質材料の経験的誘電関数と膜厚揺らぎモデル

山 口 十 六 夫

静岡大学電子工学研究所 ㊟ 432 静岡県浜松市城北 3-5-1

(1997 年 6 月 4 日受理)

Empirical Dielectric Function for Amorphous Materials and Fluctuated Thickness Model

Tomuo YAMAGUCHI

Research Institute of Electronics, Shizuoka University
3-5-1 Johoku, Hamamatsu, Shizuoka 432

(Received June 4, 1997)

An empirical dielectric function (EDF) and a fluctuated thickness model (FTM) for SE analysis are proposed. EDF satisfies the Kramers-Kronig relations and is applicable to various amorphous materials in the wide spectral range. Several dielectric functions proposed so far are compared together with EDF by applying them to the established table values of ϵ of a-Si and a-Si₃N₄. EDF is used to characterize Si rich nitride (SiRN) films for deep UV lithography as an example. FTM is applied to the characterization of SIMOX (Separation by Implanted Oxygen) with nm thick top Si layer and is found to be much better than introducing an interface roughness layer whose dielectric constants are expressed by an effective medium approximation (EMA). By introducing FTM to the analysis of SIMOX, thickness dependence of dielectric constants in the top Si layers thinner than 5 nm has become able to be detected.

1. は じ め に

分光エリプソメトリ (Spectroscopic Ellipsometry, SE) は、一つの複素量を広いスペクトル範囲にわたって高い精度で計測する。SE 解析で求まる材料の誘電関数は応答関数の一つである。応答関数の実部と虚部の間には、因果律に起因する Kramers-Kronig (KK) の関係式が厳密に成立しなければならない。この束縛条件が SE の計測情報量を大幅に増大させる。この特徴を生かすためには、KK 関係を満たす誘電関数を用いる必要がある。ちなみに、誘電関数の KK 関係式の一つは次式で与えられる。

$$\epsilon_1(E) - 1 = \frac{2}{\pi} P \int \frac{E_0 \epsilon_2(E_0)}{E_0^2 - E^2} dE_0 \quad (1)$$

積分は光エネルギー E_0 が 0 から ∞ までを含む。P は主値を表し、 $E_0 = E$ の特異点を除いた積分を意味する。この式の意味するところは、 $\epsilon_2(E_0)$ がすべての E_0 の範囲にわたって既知であれば、 $\epsilon_1(E)$ が決まることである。

非晶質材料、単結晶材料に適用できる誘電関数がいく

つか提案されているが、本解説の前半では、代表的な非晶質材料の誘電関数を比較検討し、筆者が提案した経験的誘電関数 (Empirical Dielectric Function, EDF) が最適であることを示す。次に、EDF を極端紫外光 (Deep UV, DUV) リソグラフィに必要な 193 nm での光学薄膜の評価に応用した例を示す。後半では、群馬大の安達が提案した、単結晶材料に適用可能なモデル誘電関数 (Model Dielectric Function, MDF) を SIMOX (Separation by Implanted Oxygen) に適用した結果、膜厚揺らぎモデル (Fluctuated Thickness Model, FTM) を提案する必要が生じ、その結果、SIMOX の上部 Si 層の厚さが 5 nm 以下になるとその誘電率がバルク値から変化する様子が観測されたのでその結果について説明する。

2. 非晶質材料の誘電関数の比較

$\epsilon (= \epsilon_1 - i\epsilon_2)$ と光学定数 $n (= n - ik)$ は、次の Maxwell の関係式で結ばれている。

$$\epsilon_1 - i\epsilon_2 = (n^2 - k^2) - i2nk \quad (2)$$

1986 年に Forouhi と Bloomer (FB) は、次式で与えら

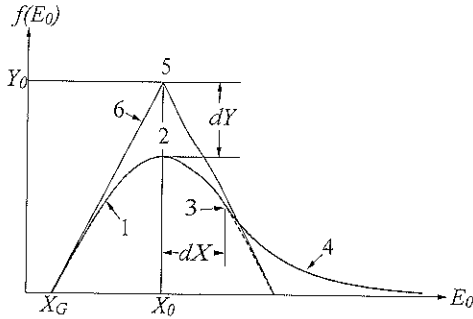


Fig. 1 Model function of $f(E_0)$ consisting of a hyperbolic function 1 and an exponential function 4 smoothly connected to 1 at the point 3. Parameters for adjustment are X_0 , Y_0 , X_G , dX , and dY .

れるような、非晶質材料の吸収の立ち上がる波長領域を近似する屈折率関数を提案した^{1, 2)}。

$$k(E) = \frac{A(E - E_0)^2}{E^2 - BE + C} \quad (3)$$

$$n(E) = n_\infty + \frac{B_0 E + C_0}{E^2 - BE + C} \quad (4)$$

調整パラメータは (3) 式の A , B , C , E_0 および (4) 式の n_∞ の 5 つである。 B_0 と C_0 は, A , B , C , E_0 の関数であるが, 紙数の制限もあるので B_0 と C_0 の式は省略する。

筆者らは, 1994 年に次式の EDF を提案した^{3~5)}。

$$\varepsilon(E) = \varepsilon_\infty + \int \frac{f(E_0)^2}{E_0^2 - E^2 - iE\Gamma} dE_0 \quad (5)$$

これは減衰調和振動子が連続的に分布しているモデルで, 分布関数 $f(E_0)$ の形は Fig. 1 に示すように, 双曲線と指数関数をなめらかに接続させたものである。調整パラメータの数は, 分布関数の形を決める X_0 , Y_0 , X_G , dX , dY の 5 つに (5) 式の ε_∞ と Γ の 2 つを加えた 7 つである。

Jellison と Modine は, 1996 年, 非晶質材料の吸収端近傍の結合状態密度を与える Tauc の式と Lorentz 振動子を掛け合わせた近似式を提案した (Tauc Lorentz, TL)⁶⁾。

$$\varepsilon_2(E) = \frac{AE_0C(E - E_0)^2}{(E^2 - E_0^2)^2 + C^2E^2} \frac{1}{E} \quad E > E_0 \quad (6)$$

$$= 0 \quad E < E_0$$

実部 $\varepsilon_1(E)$ は, KK 関係式 (1) を用いて求める。文献には, 解析的な積分結果が与えられているが, それらの式を用いたのでは, 合理的な結果が得られないので, 本解説では (1) 式を用いて数値的に計算した。

Fig. 2 の実線は, ハンドブック⁷⁾から引用した a-Si と非晶質 Si_3N_4 の ε のテーブル値である。最上図の点線は

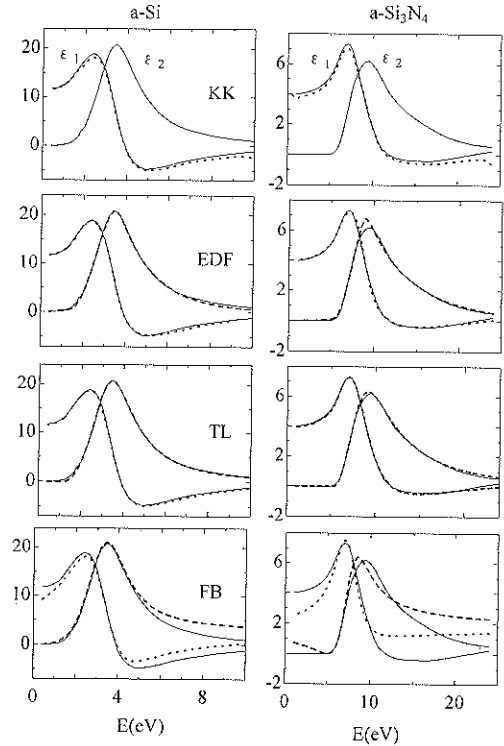


Fig. 2 Examples of the fittings. Full lines are the table values⁷⁾ of ε of a-Si (left) and a-Si₃N₄ (right). Top figures show a check of KK-relation program used, i.e., dotted lines are ε_1 computed from ε_2 using the program. Dashed and dotted lines show, respectively, ε_2 and ε_1 , best fitted by EDF, TL and FB.

KK 関係式 (1) を用いて計算した実部である。実測の実線との間の不一致は, データが $E \rightarrow \infty$ まで完結していないことによる。EDF, TL, FB と表示した図の破線と点線は, (5) 式の EDF, (6) 式の TL, (3), (4) 式の FB で最適させた実部と虚部である。適合には SIMPLEX 法^{8, 9)}を用いた。FB より, EDF と TL が同等に良くフィットしている。EDF は調整パラメータの数が多いのでフィットが良くなるのは当然のように見えるが, 理論的裏付けのない, 単に直感による双曲線と指数関数の組み合わせが自然をよく説明できるのは興味深い。

3. 極端紫外光リソグラフィ用光学薄膜の評価への応用

最近, 193 nm リソグラフィに関する第 3 回国際シンポジウムが函館で持たれた¹⁰⁾。光学薄膜で問題になるのは, ハレーション防止用の反射防止膜と, 鋭いパターンを得るための部分透過位相反転マスク用薄膜である。両者とも光学定数が所望の値を持つ材料を開発すること

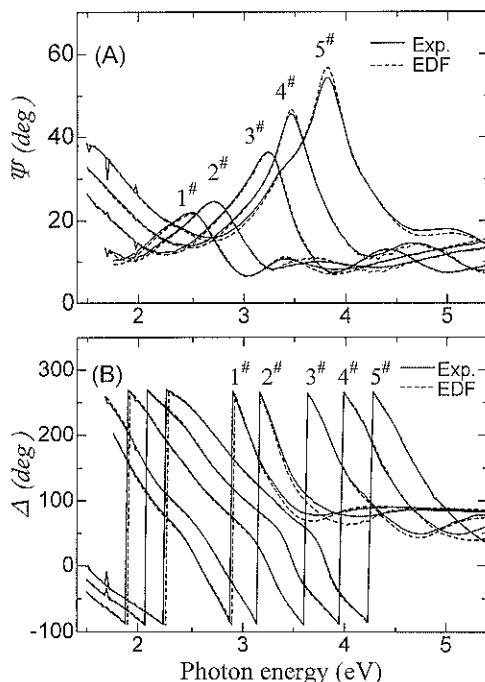


Fig. 3 Full lines show Ψ and Δ spectra of five a-SiRN samples with different nitrogen composition measured using a four zone null spectroscopic ellipsometer at 70° . Dashed lines show the best fit curves using EDF.

と、正しく評価することが求められている。

193 nm は 6.4 eV である。a-Si から a-Si₃N₄ まで N の組成を連続的に変えると 6.4 eV での光学的性質が吸収体から透明体へと変わることが Fig. 2 から読み取れる。一方、大半の SE の計測波長範囲は 250 nm 以上で、193 nm の値を評価できない。Fig. 2 は 250 nm 以上の波長範囲の計測から 193 nm の値を外挿して予測できることを示唆している。

Fig. 3 は、PECVD 法で Si 基板に堆積した、幾つかの N 組成の異なる a-SiRN (Si Rich Nitride) の入射角 70° での SE 計測結果 (実線) と EDF 最適適合曲線 (破線) を示す¹¹⁾。解析に用いた膜構造は、air/SiO₂/a-SiRN/Si substrate である。表面酸化層 SiO₂ と Si 基板の誘電率にはテーブル値を用い、a-SiRN に EDF を適用した。EDF の 7 つの調整パラメータと 2 つの膜厚を振って最適させた。全ての組成、全波長領域でよくフィットしている。

KK 関係式は厳密なので、実部と虚部が同時によくフィットできたことは、偶然ではあり得ない。このことは

- (1) 計測データに系統誤差が含まれない。
- (2) 使用した誘電関数が適切である。
- (3) 採用した膜構造モデルが適切である。

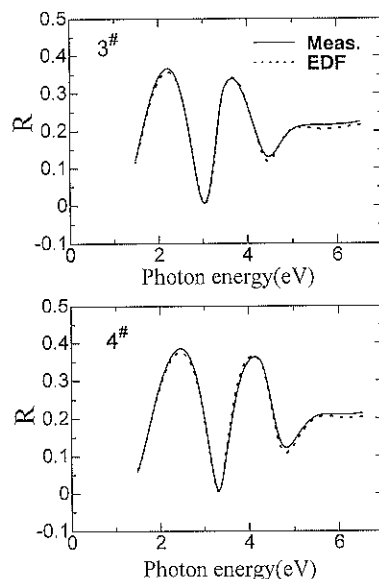


Fig. 4 Full and dashed lines show, respectively, measured and the calculated reflectance spectra of two a-SiRN samples. The calculation was made using the best fit EDF parameters in Fig. 3.

の 3 つの条件が揃ってはじめて実現できることである。特に、空气中計測するときは、自然酸化層もしくは吸着層を考慮することは、フィットの改善に不可避である。

次に、計測領域外への外挿であるが、筆者の SE の計測範囲が 230 nm (5.4 eV) 以上で、193 nm (6.4 eV) は計測できない。そこで反射率計測と比較することとした。Fig. 4 の実線は、分光光度計で計測した反射率スペクトルである。破線は Fig. 3 の EDF の結果を用いて計算した結果である。6.4 eV までよく合致していることが読み取れるので、EDF が極めて有力な関数であることを示している。

EDF は、a-Ge¹²⁾、a-SiO₂¹²⁾、a-SiCO₂¹²⁾、a-DLC (Diamond-like Carbon)¹³⁾ など 4 元半導体のみならず、InAs¹³⁾ や InSb¹³⁾ の陽極酸化膜など他の非晶質材料にも適用できているので普遍性がある。

4. 膜厚分布モデルの提案と SIMOX の評価への応用¹⁴⁾

本章では、単結晶材料の例として SIMOX を SE 評価した結果を紹介する。試料の断面構造は、次のようである。

air/top SiO₂/top Si/BOX/Si substrate

この試料は、ナノデバイスを作製する目的で、top-Si 層の膜厚を通常の 200 nm の桁から数 nm の桁まで、熱酸

Table 1 Values of error and the best fit parameters of Fig. 5.

Models	Items				
	Error (deg)	top SiO ₂ (nm)	top Si (nm)	BOX (nm)	EMA (nm)
(A) PPM	14.7	11.0	2.38	443	21.7
(B) PPM+EMA	7.51	10.8	1.97	430	
(C) FTM	3.90	9.10	1.75	450	
(D) FTM+MDF	2.72	9.23	1.99	449	

化と酸化膜の希弗酸溶液によるエッチング除去を繰り返して、減少させたものである。BOX (Buried oxide) は、Si ウェハーに高温で酸素を高エネルギーで打ち込んで形成されたもので、その厚さは打ち込みエネルギーにも依存するが 400 nm の桁である。光の干渉現象が現れる厚さなので、界面の粗さや膜厚の揺らぎが強く影響する。

Table 1 の 4 通りのモデルでフィットを試みた。

(A) PPM (Plane Parallel Model)

各界面を平行平面とし、各層の誘電率にはテーブル値を用いて 3 層の膜厚のみを調整パラメータとする。

(B) PPM+EMA (Effective Medium Approximation)

BOX と Si 基板との境界に EMA で与えられる誘電率を持つ界面粗さ層を仮定する。EMA は混合材料の見かけの誘電率を与える近似式で Bruggeman が開発した。Aspnes が EMA を界面粗さ層に適用して以来、広く行われている。簡単のため、界面を挟む両媒質が 50 : 50 で混合しているとし、その膜厚を調整パラメータに加えた。

(C) FTM (Fluctuated Thickness Model)

界面粗さ層を導入する代わりに膜厚の統計的な揺らぎを導入する。平均膜厚の面積割合を 1 とし、 $\pm a\%$ の膜厚の面積割合が b^{-1} 、 $\pm 2a\%$ の面積割合が b^{-2} 、 $\pm 3a\%$ の面積割合が b^{-3} という具合に指数分布とした。計測した SIMOX の場合、 $a=3.5$ 、 $b=2$ 程度が最適であった。

(D) FTM+MDF (Model Dielectric Function)

これまででは、すべてバルク値の光学定数を用いた。FTM を用いてフィットを改善した結果、はじめて top Si 層の誘電率がバルク値から変化することが検出できる。

Fig. 5 は 4 つのモデルによる、入射角 70° 計測値へのフィットの例を示す。適合パラメータ値を Table 1 に示す。フィットの誤差はポアンカレ球上における実測値と計算値の距離を全波長にわたって平均したものである。

Fig. 6 は 4 つのモデルにおける最適適合誤差を top Si 層の厚さの関数としてプロットしたものである。フィットの誤差は (A) > (B) > (C) > (D) の順であることがわかる。

(C) と (D) の誤差の違いは大きくないが、FTM を導入して誤差が小さくなってはじめて top Si 層の誘電率

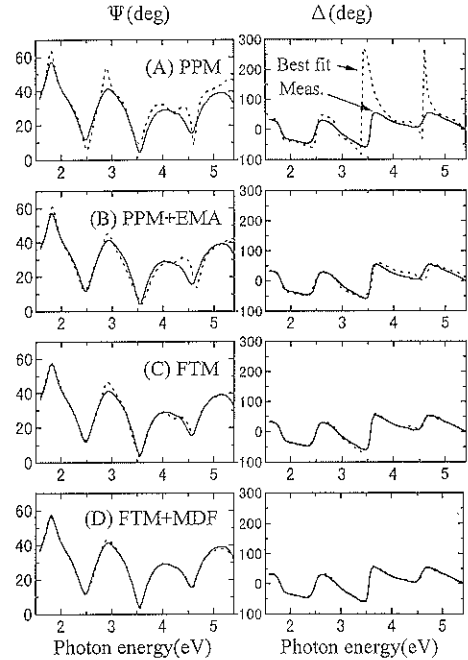


Fig. 5 Examples of fitting to Ψ and Δ measured at 70° with the four models. Full and dotted lines show, respectively, measured and the best fit curves. The values of the best fit parameters are listed in Table 1.

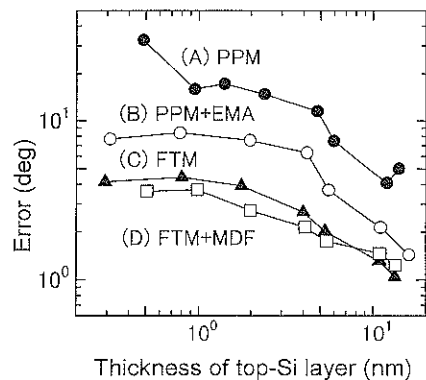


Fig. 6 Fitting errors with four models as functions of thickness of top Si layer.

の膜厚依存性が見いだされたものである。top Si 層の誘電率を MDF で表し、そのパラメータを最適化した。

MDF は単結晶のバンド間遷移吸収による ϵ の振る舞いを関数化したもので、KK 関係を厳密に満たす¹³⁾。Fig. 7 の上図の実線は ϵ のバルク値、破線は最適合 MDF 計算曲線である。MDF 曲線は下図の 6 本の曲線の合成である。各曲線は強度、位置、幅 (減衰) を与える 3 つの

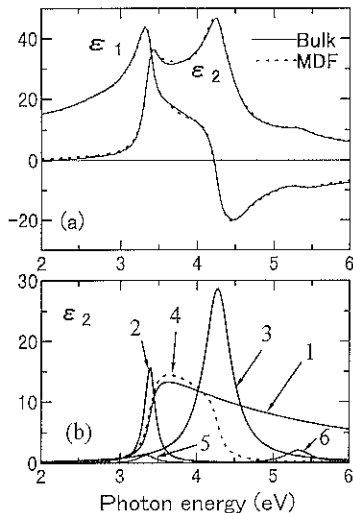


Fig. 7 (a) Dielectric constants of the bulk Si (full lines) and the best fit MDF (dotted lines). (b) Imaginary part of the partial MDF functions of (a).

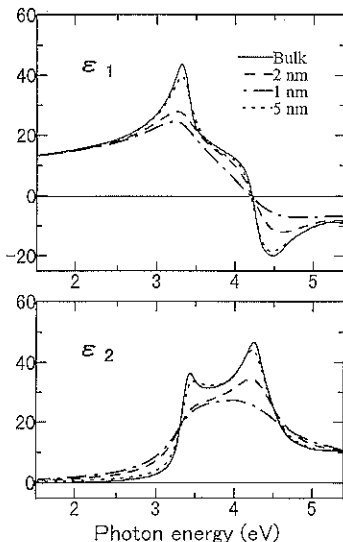


Fig. 8 Dependence of the dielectric function of top Si layer on its thickness.

調整パラメータを持つ。重複するものもあるので、独立な調整パラメータは合計 15 個である。ここでは、Suzuki and Adachi⁽⁶⁾にならい、各曲線の減衰を与える 6 つのパラメータのみを調整させた。その結果、Fig. 8 のような誘電率の膜厚依存性が観測された。

膜厚揺らぎモデルの有用性は、SOS (Si On Sapphire) の評価に適用した例でも示した⁽⁷⁾。筆者が用いている SE の光ビームは直径 1 mm の程度である。入射角 70° で計

測するとき試料表面の計測範囲は $1 \times 2 \text{ mm}^2$ と広い。AFM などで観測されるミクロな凹凸と FTM で評価されるマクロな膜厚揺らぎとは直接対応するものではない。むしろ、AFM では観測されない膜厚揺らぎが観測されたと言うべきである。

単結晶の誘電関数としては、MDF 以外にも幾つか報告され使われている^(8, 9)。SE による膜の評価は、今後、ますます重要さを増すが、多結晶材料に適用可能な適切な関数の開発も不可欠であろう。

文 献

- 1) A.R. Forouhi and I. Bloomer: Phys. Rev. B **34**, 7018 (1986); *ibid.*, B **38**, 1865 (1988).
- 2) A.R. Forouhi and I. Bloomer: "Handbook of Optical Constants of Solids II", ed. by E.D. Palik (Academic, New York, 1991).
- 3) 兼子勇一, 青山 満, 山口十六夫: 信学技報 **SDM 94**, 124 (1994).
- 4) T. Yamaguchi, Y. Kaneko, A.H. Jayatissa, M. Aoyama, A.V. Zotov and V.G. Lifshits: J. Appl. Phys. **77**, 4673 (1995).
- 5) T. Yamaguchi, Y. Kaneko, A.H. Jayatissa and M. Aoyama: Thin Solid Films **279**, 174 (1996).
- 6) G.E. Jellison, Jr. and F.A. Modine: Appl. Phys. Lett. **69**, 371 & 2137 (1996).
- 7) "Handbook of Optical Constants of Solids", ed. by E.D. Palik (Academic, Orlando, 1985).
- 8) J.A. Nelder and R. Mead: Comput. J. **7**, 308 (1965).
- 9) J.W. クーパー (石塚英弘訳): "科学者のための PAS-CAL 入門" (産業図書, 1985) p. 181.
- 10) Digest of Abstracts, 3rd Intern. Symp. on 193 nm Lithography (Hakodate, June 29-July 2, 1997).
- 11) Z.-T. Jiang, M. Aoyama, Y. Nakanishi, T. Yamaguchi and L. Asinovsky: 2nd Intern. Conf. on Spectroscopic Ellipsometry (Charleston, USA, 12-15 May, 1997), to be published in Thin Solid Films.
- 12) T. Yamaguchi, A.H. Jayatissa, K. Kawanishi and M. Aoyama: SPIE **2873**, 188 (1996).
- 13) A.H. Jayatissa, T. Yamaguchi, H. Kinoshita and T. Ando: private communication.
- 14) T. Yamaguchi, M. Nasu, Z.-T. Jiang, M. Tabe and Y. Kanda: same as Ref. 11).
- 15) S. Adachi: Phys. Rev. B **38**, 12966 (1988).
- 16) T. Suzuki and S. Adachi: Jpn. J. Appl. Phys. **32**, 4900 (1993).
- 17) A.H. Jayatissa, T. Yamaguchi, Y. Hatanaka, Y. Nakanishi and K. Sano: Phys. Stat. Sol. (a) **158**, 265 (1996).
- 18) C.C. Kim, J.W. Garland, H. Abad and P.M. Raccach: Phys. Rev. B **45**, 11749 (1992).
- 19) C.C. Kim, J.W. Garland and P.M. Raccach: Phys. Rev. B **47**, 1876 (1993).