

分光エリプソメトリーを用いた薄膜成長の 実時間観察と制御

齊 藤 忠

東京農工大学工学部電子情報工学科 ㊟ 184 東京都小金井市中町 2-24-16

(1997 年 4 月 28 日受理)

Real-Time Monitoring and Control of Thin-Film Growth Using Spectroscopic Ellipsometry

Tadashi SAITOH

Faculty of Technology, Tokyo University of Agriculture and Technology
2-24-16 Nakamachi, Koganei, Tokyo 184

(Received April 28, 1997)

With the complexity of recent semiconductor device structures, *in-situ* monitoring and control for semiconductor processing have become prerequisite to do research and develop the semiconductor devices. Spectroscopic ellipsometry (SE) is an inherently sensitive technique due to the measurement of complex reflection ratios as a function of wavelength. Recent development of high-performance SE setups has enabled the non-contact measurement of thicknesses and compositions for multilayer structures, real-time data acquisition and analysis of the processing and the understanding of monolayer-level surface processes.

1. はじめに

エリプソメトリーに関する最初の論文は 1891 年の Drude の論文であると言われているが¹⁾, Si ウエハ上の酸化膜厚決定にエリプソメトリーを使用したのは Archer であった²⁾。以来極めて多くの論文が発表されているが, その間に書かれた主なレビュー論文から^{3~5)}, 1960~1975, 1975~1990, 1990~現在の 3 期に分けてその発展を考えると, その歴史を概略把握するのに都合が良い。○1960~1975 年: 基礎理論の完成, 解析プログラムの作成, 装置の改良と自動化。装置の自動化では, 1969 年に電気化学プロセスに関する Cahan と Spanier の研究が最も早く⁶⁾, この間の理論の集大成として 1977 年に Azzam と Bashara のバイブル書が発刊された³⁾。○1975~1990 年: 応用拡大, 実用的装置の開発および *in-situ* 研究の展開。*In-situ* 研究としては, 1979 年の Theeton の論文があり *in-situ* 法で GaAs 基板上の AlGaAs 成長が行われた⁷⁾。Aspnes は AlGaAs 量子井戸の実時間フ

ィードバック制御を行い有効性を確認した⁸⁾。また, Collins (1990) はアモルファス Si 膜の初期成長に関し研究し, 光多チャンネル分析器 (Optical Multichannel Analyzer, OMA) 方式で装置の高速化を図った⁴⁾。

○1990~現在: *In-situ* 装置の市販, 実時間制御, 高速および高空間分解能装置の開発。

この間の研究の進展については, 1993 年 1 月パリで開催された第 1 回分光エリプソメトリー国際会議の proceedings を参考にして頂きたいが, *in-situ* 関連で 14 件の発表があった⁹⁾。

このように, エリプソメトリー技術は過去 30 年余の研究開発を経て, 半導体多層膜構造の評価, 半導体デバイスの作製にとって不可欠な手法になってきた。ここでは, とくに最近著しい進歩を見せた *in-situ* (その場) 測定に関し, その現状を紹介する。

2. 光学的測定技術の現状

真空プロセスでは一般に反射型高エネルギー電子回折

(RHEED) 振動が用いられるが、ガス圧が存在する通常の CVD や PVD 工程では光学的手段を用いざるを得ない。今まで、分光エリプソメトリー (SE), 反射異方性分光 (Reflection anisotropy spectroscopy, RAS)¹⁰⁾, レーザ光散乱 (Laser light scattering, LLS)¹¹⁾, 表面光吸収 (Surface light absorption, SLA)¹²⁾ などが報告されている。この中で、SE と RAS 技術が最も広く使用されつつあり、SE は材料バルクの性質に関係するので膜厚、組成や温度などの *in-situ* 測定に適しており一方 RAS は表面構造に敏感で単一層レベルでの測定が可能である。

光学的手法は、試料表面に入射した光の反射率 (または、透過率) 変化を測定するもので、単一層の膜の場合、次のフレネルの式による垂直反射率の時間変化を測定する³⁾。

$$R = \frac{r_{01} + r_{12} \exp(-2i\beta)}{1 + r_{01}r_{12} \exp(-2i\beta)} \quad (1)$$

β は膜厚、膜の誘電関数と測定波長を含む変数である。通常単一波長のレーザーを用い反射率の極値から膜厚のモニタリングが可能であるが厚膜の測定は困難である。分光エリプソメトリー (SE) では、次式による入射面に平行および垂直成分の偏光反射係数比を求める。

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan \Psi \cdot \exp(i\Delta) \quad (2)$$

したがって、SE では複素反射係数比の分光特性を測定するため膜厚のみならず組成などを精度良く評価でき、*ex-situ* のみならず *in-situ* 技術として応用されている⁴⁾。

3. *In-situ* SE によるプロセスモニタリング

研究例を紹介する前に、まず装置について述べる。SE は基本的に偏光子と検光子から構成されるのでプロセス装置に 2 個のポートが必要で高感度に保つためブリュスター角 (約 140 度) に設定する必要がある。装置の一例を Fig. 1 に示す¹³⁾。この装置は Si ウエハの急速熱酸化や CVD を行える急速アニールおよびイオンビーム処理を行える RTP (Rapid thermal processing) 装置であり、加熱はウエハ上面からヨウ素ランプで単時間で行うことが可能である。装置は真空なので偏光された光が入り出す至り無しの特長なガラス窓が必要である。ついで、光入射角のアライメントを行うが通常角度調整可能なステージを窓に付加する。検光された光は OMA で分光検知されパソコンでデータ処理される。*In-situ* データの収集を行う前、まず測定の時間間隔および全測定時間を決める。例えば、44 チャネル (44 波長) の OMA を使い、8 秒毎 30 分間データ収集を行うと約 1 万点のデータ点になるが、最近のパソコンの高速化で *in-situ* 用として

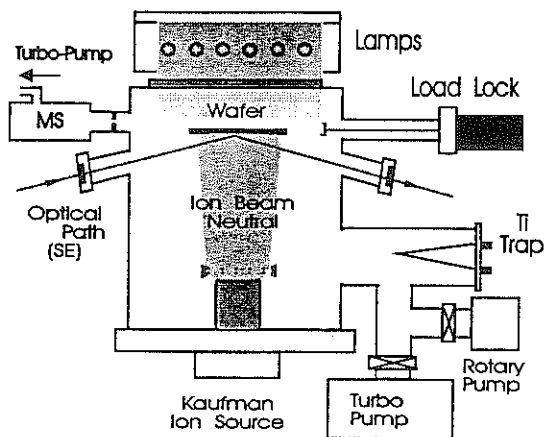


Fig. 1 Schematic diagram of rapid-thermal and ion-beam process chamber with *in-situ* spectroscopic ellipsometry¹²⁾.

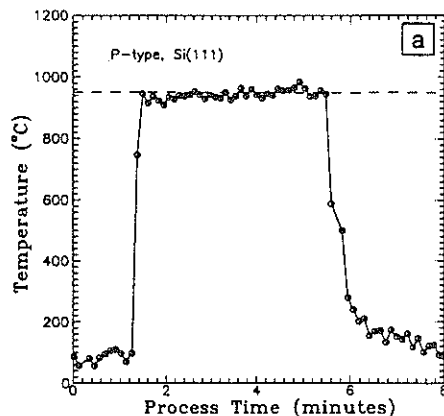


Fig. 2 Temperature of wafer surface vs. process time from the RTP setup in Fig. 1 as measured using *in-situ* ellipsometry¹³⁾.

充分対応可能である。

In-situ 測定では、ウエハ表面温度の測定が重要であるが、これには前もって *ex-situ* で試料温度と複素誘電関数の関係を調べておく必要がある。それが既知であれば、モニタリングのみならず制御が可能となる。試料温度の測定では、高エネルギー側の波長 (3 eV 以上) を使用すれば感度の向上が期待できる。Fig. 2 は、Fig. 1 の RTP 装置を用い Si ウエハ表面の温度を測定した実験例である。エリプソメトリー測定には、HeNe レーザーの 1 波長 (632.8 nm) を使い、 Δ と Ψ の温度変化からウエハ表面温度の時間変化を求めた。解析データは温度変化に良く追従しており、熱電対に対する温度精度は 18°C rms であった。一方、急速酸化実験では SiO₂ 膜厚と酸化時

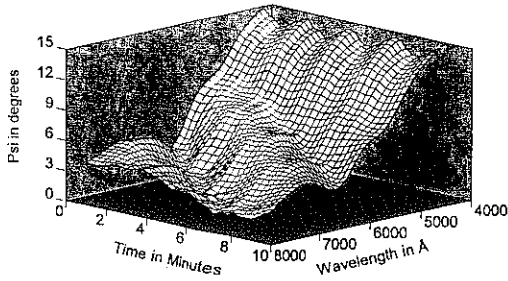


Fig. 3 Ellipsometric parameter ψ vs. time at 44 wavelengths and taken during growth of a four-period GaAs/AlAs superlattice¹⁴⁾.

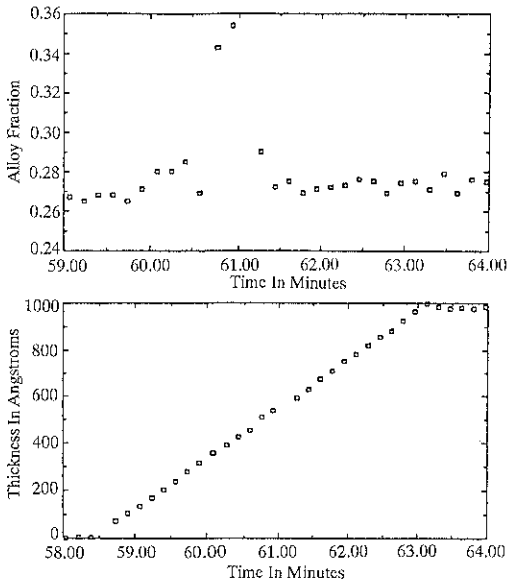


Fig. 4 AlGaAs layer composition and thickness extracted in real-time during 2nd growth¹⁴⁾.

間の関係が得られ、約 3% の変動で酸化プロセスの実時間制御が可能になっている。

AlGaAs などの III-V 化合物半導体では、膜厚のみならず組成の *in-situ* モニタリングが必要で、この場合単一波長のエリプソメトリーでは不十分で多波長の SE が威力を発揮する。また、III-V では AlGaAs/GaAs などの多層構造の評価および成長前の自然酸化膜の除去過程のモニターも重要である。Fig. 3 は、入射光として Xe ランプを用い、試料からの反射光を OMA で 44 波長に分割して測定を行う方式で、4 周期の AlAs/GaAs の分子線エピタキシャル成長を行い、0.5 秒毎 SE パラメーター Ψ の変化を測定した結果である。8 分間の成長での測定データ数は 4.2 万点になる。この例では、AlAs お

よび GaAs の成長がそれぞれ ± 0.1 nm および ± 0.5 nm の変動に制御され、全膜厚として 2 および 20 nm と設定膜厚が得られている¹⁴⁾。

実時間 SE 測定した他の実験例を Fig. 4 に示す。この例は、3 波長を用い GaAs 基板上に厚さ 100 nm の Al-GaAs 層を成長した結果で、上図が組成、下図が膜厚の時間変化である。上図の組成変化で時間 61 分で異常に組成が大きくなっている結果となっているが、これはアルミ製の K セルの不安定性に起因することが後日明らかになった。このように、装置の異常も *in-situ* SE で明らかにすることができる。

4. 単一層レベル評価への挑戦—RAS と SE と併用

MBE 成長では、RHEED により単一層 (Monolayer) 成長による振動が観察される。Zettler らは *in-situ* SE を用い、単一層の成長振動観察に挑戦した¹⁰⁾。この振動を観測するには、誘電関数差 ($\delta < \epsilon >$) = 0.2 ($\delta \tan \Psi \approx 0.0002$) の僅かな変化を検知する必要がある。使用した装置は、Fig. 5 に示したように、SE に比較のため RAS を付加している。Fig. 6 はトリメチルガリウム (TMG) とアルシンを用いる MOCVD 法で 500°C で GaAs (100) 基板上に GaAs の単一層成長を行った結果で見事に振動が観測された。図中 (a) は RAS を用いて測定した表面構造の微小反射率差で単一層成長毎振動が見られる。一方、SE の誘電関数実数部 $\delta < \epsilon_1 >$ でも振動が明瞭に観察されている。しかし、誘電関数虚数部 $\delta < \epsilon_2 >$ では見られない。SE で振動の観察が可能になったのは、表面上の As ダイマーに関係する表面共鳴エネルギー 2.65 eV を選んだことおよび高感度化のためチョッパーとロックインアンプの付加による装置改良によっている。

同じ研究グループは、本手法を用い InP 表面の脱酸化 (Deoxidation) すなわち自然酸化膜の除去過程について調べた¹⁵⁾。InP 単結晶の表面を $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 溶液を用いてエッチング後 MOVPE 装置に挿入し、測定感度が高い光エネルギー 2.6 eV での RAS と 4.7 eV での SE 測定を行った。試料温度は室温から成長温度まで 7 分で上げた。Fig. 7 に示したように、温度上昇と共に SE での誘電関数虚数部の信号 $\delta < \epsilon_2 >$ は減少し、693 K での自然酸化膜の脱着と共に信号は逆に増加し本来の InP の値に近づいている。その後、InP バッファ層の成長を行うとこの差は消失したので、僅かな差は 1 層以下の表面粗さに依ると考えている。一方、RAS 信号 $\Delta r / \langle r \rangle$ は自然酸化膜が脱着する温度から急激に高い値となっている。これは、InP 表面の再構成に起因しており、その後の減少は表面からの熱的な P の脱離によると考えられ

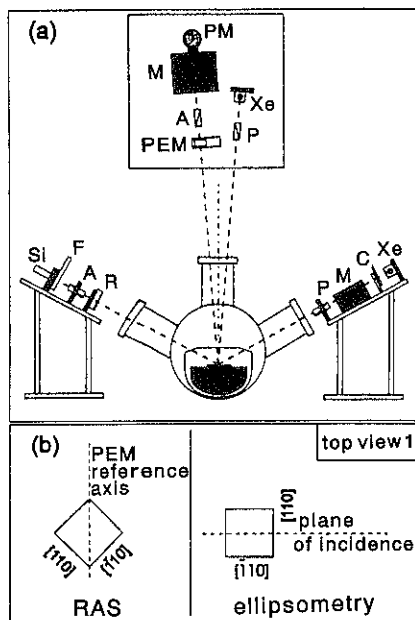


Fig. 5 (a) Schematic drawing of an optical system with reflection anisotropy spectroscopy (RAS) and spectroscopic ellipsometry (SE) for a MOVPE reactor. (b) Sample orientation as used for monitoring RAS and ellipsometry growth oscillation¹⁰.

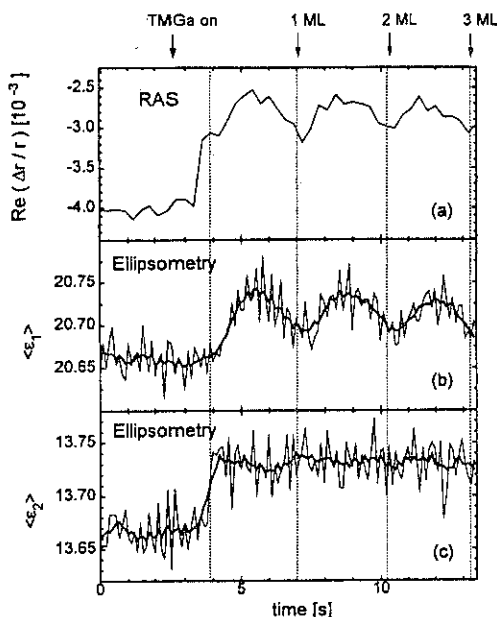


Fig. 6 Growth of GaAs(001) at $T=500$ C and at a trimethylgallium partial pressure of 0.33 Pa: RAS oscillation (a) compared to the respective transients in $\langle \epsilon_1 \rangle$ (b) and $\langle \epsilon_2 \rangle$ (c)¹⁰.

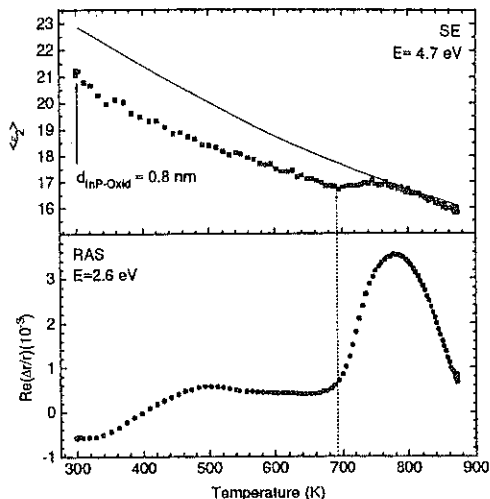


Fig. 7 Deoxidation transients for SE and RAS of wet-chemically etched InP wafer. The thin line in the imaginary dielectric function corresponds to the temperature change of the 4.7 eV signal of the ideal InP surface¹⁵.

る。以上のInP酸化膜の脱離温度は、UHVのデータ(800 K)より低い。その原因は、雰囲気中の PH_3 から分離したH原子による触媒作用であると推測されている。

5. 実時間フィードバックによる成長制御

SEデータを用い、実時間測定を行い、そのデータをフィードバックし成長制御を行った研究例を次に紹介する。

Aspnesらは、TEG (triethylgallium)-TIBAL (triisobutylaluminum)-AsH₃系の化学ビームエピタキシー (chemical-beam epitaxy, CBE)を用い、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ の放物線型量子井戸構造の実時間フィードバック制御を行った⁸⁾。試料温度は、590~600°Cとし、SEの光エネルギーは2.6 eVとして測定し、誘電関数虚数部の信号で組成制御を行った。データ解析では、“ヴァーチャルインターフェース”手法を使用しており、このモデルでは上層との仮想界面を仮定し、2回目のサンプリング時間で得られるSEデータをフィットさせる。その測定周期は1.12秒で、データ収集までの安定化時間0.10秒、ベースライン決定時間0.08秒、データ収集時間0.86秒とデータ処理時間0.10秒から成っている。厚さ20 nmの放物線型量子井戸を作製した結果をFig. 8に示す。上図中の点は実測した組成値、実線は設定値であり、下図はSEデータを実時間フィードバックし、TIBAL供給バルブの制御電圧である。この結果は、組成Xは±0.015の精度で制御されていることを示している。

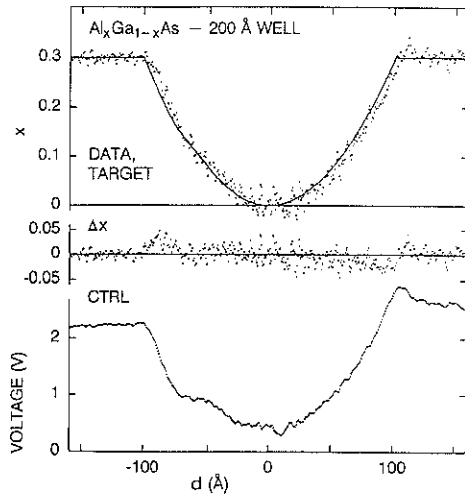


Fig. 8 Data for a 20-nm $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ parabolic quantum well. Top: values of x , determined from $\varepsilon_2(x)$ for the outer running 0.31 nm of material. Center: difference between determined and target values. Bottom: control voltage⁸⁾.

多波長のSEで実時間モニターと制御を行った研究例を紹介する。Johsら¹⁴⁾は、12波長のSEを用い、GaAs基板上へのCdTeエピタキシャル成長の実時間制御を行った。制御方法は、先のAspnesの“ヴァーチャルインターフェース”手法と類似している。SEデータは3秒毎収集され、この時間は成長時間40分に比べ十分に短くこの成長では問題がない。まず、成長温度350℃でのCdTeの誘電関数を $ex-situ$ で測定しデータベースとして使用する。実験した結果で、最初の4分間速度0.48 nm/sで膜成長を行い、その後質量流量計を調節し速度0.28 nm/sに変化させた。12波長のデータを収集し解析し、3.15秒毎にフィードバック制御を行った。解析データが変動したのは、各データ点間での成長厚さは僅か2~3単分子層と極めて薄いためであった。

6. 今後の発展

今から約10年前の1988年にAspnesが今後のエリブソメトリーの研究で最も実りある分野は「材料作製およびプロセスでのモニタリング、制御および解析」であると予測した¹⁶⁾。今まで述べてきたように、最近 $in-situ$ の改良、特に精度向上のための装置の再検討、高速検知器の開発、歪み無し窓材の採用、データの高速処理、自動化測定技術およびフィードバック制御技術の開発が急速に進展し、彼の予測は現実になった。特に、表面での単

一層レベルでの評価を1秒以下で行うことが可能となった点は特筆に値する。この技術は、原子層レベルで膜成長、エッチングや表面変化を評価できることを意味し、特に21世紀に展開が期待されるGビットLSIや光情報デバイスの半導体装置にとって必要不可欠な評価および制御手法になると予想される。装置の改善に伴い論文数も急激に増え、例えば1993年1月にフランス・パリで開催された第1回分光エリブソメトリー国際会議では14件の発表があったが、本年5月に米国チャールストンで開催された第2回分光エリブソメトリー国際会議では40件と激増し、全発表件数の約20%となった。会議のプログラム等は、<http://www.icse-2.psu.edu>のhome pageを、主な発表内容については本誌の“談話室”に掲載されている。

文 献

- 1) P. Drude: Wied. Ann. **43**, 126 (1891).
- 2) R.J. Archer: J. Opt. Soc. Am. **52**, 970 (1962).
- 3) R.M.A. Azzam and N.M. Bashara: "Ellipsometry and Polarized Light" (North Holland Pub. Co., Amsterdam, 1977).
- 4) R.W. Collins: Rev. Sci. Instrum. **61**, 2029 (1990).
- 5) D.E. Aspnes: Thin Solid Films **233**, 1 (1993).
- 6) B.D. Cahan and R.F. Spanier: Surf. Sci. **16**, 166 (1969).
- 7) J.B. Theeton, F. Hottier and J. Hallais: J. Cryst. Growth **46**, 245 (1979).
- 8) D.E. Aspnes, W.E. Quinn, M.C. Tamargo, M.A.A. Pudensi, S.A. Schwarz, M.J.S.P. Brasil, R.E. Nahory and S. Gregory: Appl. Phys. Lett. **60**, 1244 (1992).
- 9) A.C. Boccara, C. Pickering and J. Rivory: "Spectroscopic Ellipsometry" (Elsevier, Amsterdam, 1993), reprinted from Thin Solid Films **233/234** (1993).
- 10) J.-T. Zettler, T. Wethkamp, M. Zorn, M. Pristovsek, C. Meyne, K. Ploska and W. Richter: Appl. Phys. Lett. **67**, 3783 (1995).
- 11) J.E. Epler, T.A. Jung and H.P. Schweizer: Appl. Phys. Lett. **62**, 143 (1993).
- 12) N. Kobayashi and J. Horikoshi: Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L 1880 (1989).
- 13) R.K. Sampson, K.A. Conrad, E.A. Irene and H.Z. Masoud: J. Vac. Sci. Technol. B **11**, 2096 (1993).
- 14) B. Johs, J.L. Edwards, K.T. Shiralagi, R. Droopad, K.Y. Choi, G.N. Maracas, D. Meyer, G.T. Cooney and J.A. Woollam: Proc. of Mater. Res. Soc. Symp. 222, Atomic Layer Growth and Processing (Pittsburgh, 1992) p. 75.
- 15) K. Knorr, A. Rumberg, M. Zorn, C. Meyne, T. Trepp, J.-T. Zettler and W. Richter: presented at InP and Related Conference (1996).
- 16) D.E. Aspnes: Proc. SPIE **946**, 84 (1988).