

エリプソメトリ観察でわかる界面

その2：なぜエリプソメトリか？

産業技術総合研究所 吉田貞史

Q：エリプソメトリは用いる光の波長は数 100nm なのに、なぜサブ nm の感度・精度があるのか？

A：エリプソメトリでは位相差を 0.01° 程度の正確さで測定できる。厚さ d の薄膜による位相差は $\delta = (2\pi/\lambda) n d \cos\theta$ で与えられるので、波長 $\lambda=546\text{nm}$ 、屈折率 $n=1.5(\text{SiO}_2)$ 、入射角 $\theta=75^\circ$ として、膜厚の感度は

$$\Delta d = \Delta\delta \times (\pi/180) \times (\lambda/2\pi) / n \cos\theta = 0.01 \times (\pi/180) \times (546/2\pi) / (1.5 \times 0.342) = 0.03\text{nm}$$

と求められる。

1. 偏光解析 (エリプソメトリ) とは

反射による偏光状態の変化から試料物質の光学的性質を解析する方法を偏光解析法 (エリプソメトリ) と呼んでいる*¹。45° 直線偏光*²を試料表面に入射するとき (図 2-1)、p および s 偏光成分の振幅は等しいので、反射光は p 偏光と s 偏光に対する振幅の比と位相差を持つ楕円偏光となる。偏光解析では p, s 偏光の振幅反射率比を $\tan\Psi$ 、位相差を Δ とおいて (Ψ, Δ) の組を測定する*³。偏光解析法はいわば p, s 偏光成分の干渉状態の観測であり、入射光の強度に依らないため、極めて安定な測定ができ、精度が高い。

例えば、基板の上に屈折率 n 、厚さ d の単一膜がある場合、 Ψ, Δ は n と d の関数で与えられるので、測定値 Ψ, Δ から図 2-2 のようなフローで n, d を求めることができる*⁴。

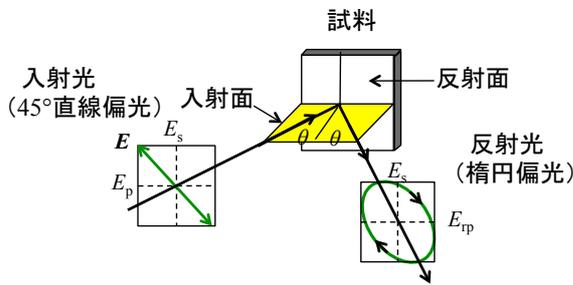


図 2-1 偏光解析の原理

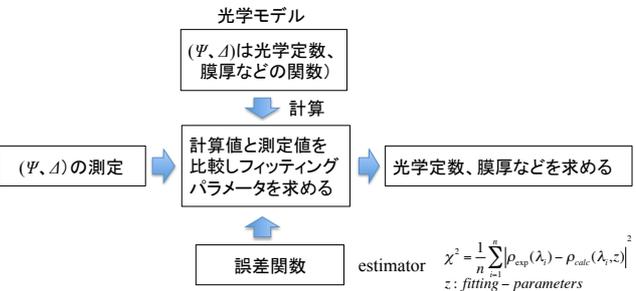


図 2-2 偏光解析における解析フロー

*¹ 光は一般に楕円偏光 (電場を光の進行方向に垂直な断面に投影するとその軌跡が楕円 *ellipsoid* となる) であり、楕円の長軸と短軸の比及び長軸 (あるいは短軸) のある基準方向からの傾き角で特徴付けられる。このため、偏光解析をエリプソメトリ *ellipsometry* と呼び、測定装置である偏光分光計をエリプソメータ *ellipsometer* と呼んでいる。

*² 偏光方向が入射面に対して平行(*parallel*)な偏光成分を p 偏光、垂直(*senkrecht*)な成分を s 偏光と呼ぶ。45° 直線偏光とは入射面に対し 45° 傾いた直線偏光であり、p 偏光と s 偏光成分の振幅が等しく位相差が 0 である。

*³ p および s 偏光に対する複素反射率を $R_p = r_p \exp(i\delta_p), R_s = r_s \exp(i\delta_s)$ とすれば、反射光は

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \frac{r_p}{r_s} \exp\{i(\delta_p - \delta_s)\} = \tan\Psi \exp(i\Delta)$$

で与えられる楕円偏光となる。ここで $\tan\Psi = r_p/r_s$ を振幅反射率比、 $\Delta = \delta_p - \delta_s$ を位相差と呼ぶ。

*⁴ 半無限のバルク材料表面の場合に限って測定値 Ψ, Δ からバルク物質の光学定数 n, k が解析的に求まる。

2. エリプソメトリの特徴：どうしてエリプソメトリを選ぶのか

i) 光学測定であるので（その1）で述べたように

- ・非破壊・非接触測定なので、その場観察、プロセス中評価（実時間観察）ができる
 - ・上層を通して界面情報が得られるので、真（埋もれたまま）の界面状態の評価ができる
- これらは、③の手法に属する XRR 測定や RBS 測定などと共通する特徴である。

ii) 位相測定のため、表・界面の状態に極めて敏感である

Q & A で計算したように位相を測定するので深さ方向感度は原子層厚以下である。エリプソメトリでは通常入射角 75° 程度の斜入射光を使うのでさらに深さ方向感度が大きくなる。ただし、面内方向の構造分解能は波長オーダーである。またビームを試料面内で走査する場合、ビーム径が試料表面上入射方向に $1/\cos\theta \sim 4$ 倍ほどになるため試料面内位置分解能は落ちる。

3. 偏光分光計の構成と測定

i) エリプソメータの構成と測定原理

エリプソメータ、すなわち偏光状態の変化を測定する装置は一般に試料の垂直方向に対して同じ角度に設定した入射光ビームアームと反射光ビームアームがあり、それぞれに偏光子や位相板（補償板）、検光子が入っており、これらの光学素子が光軸に対して回転し、それらの回転角から Ψ, Δ を求める。構成の1例を図 2-3 に示す。測定原理は専門書¹⁾などを見ていただければと思う*1。

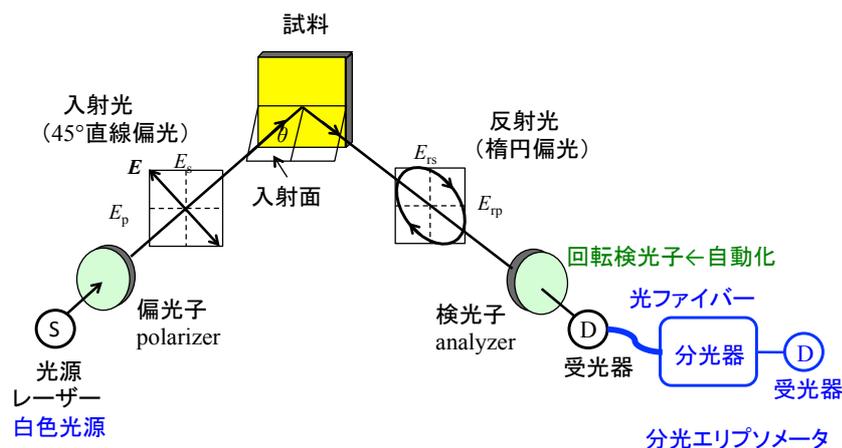


図 2-3 エリプソメータの構成例、緑字は自動エリプソメータ、青字は分光エリプソメータの場合。

ii) 分光エリプソメータ

位相板の位相差は波長に依存するため、測定は単一波長で行われる。エリプソメータでは単一波長における偏光パラメータ Ψ, Δ から試料の屈折率 n （吸収物質であれば光学定数 n, k ）を求める。薄膜の場合、これに膜厚 d が加わる。透明膜では n, d を Ψ, Δ から求めれば良いが、測定値が2つなので吸収膜の場合の未知数 n, k, d の3つは求まらない。そこで、測定値を増やす必要がある。よく行われるのが、入射角を変えることである。例えば2角度で測定すれば測定値は4つとなり、原理的には未知数3つが決まる。*2

*1 今は文献に上げたような本が出版されているが、私が偏光解析に触れた頃は偏光解析の説明書はほとんど見当たらなかった。唯一有ったのが元機械試験所の土井氏が書かれた機械試験所報告²⁾とエリプソメトリに関する国際会議のProceeding³⁾だけで、私にとってそれらが貴重な教科書だった。

*2 大学でエリプソメータを用いて金属蒸着膜の n, k, d の蒸着中の変化を追った。そのときは、基板にプリズムを用い、透過光強度（透過率 T ）を同時に測定することにより、 (Ψ, Δ, T) から n, k, d を求めた。

複数の波長で測定することも可能である。ただし、求める屈折率（あるいは光学定数）は一般に波長の関数であるから、波長依存（波長分散）を考慮して解析しなければならない。逆に、ある波長範囲で偏光解析を行えば、屈折率（あるいは誘電率）の波長（エネルギー）依存が求まり、それにより物質の同定、すなわち、物質の組成、歪み、バンド構造等に関する情報が得られる。これを分光エリプソメトリと言う。その実際は（その 5）で取り上げる予定である。図 2-3 に青字で分光エリプソメータの構成を記した。光源に白色光を、受光器の位置に分光器を入れる。分光器の波長をスキャンすることにより Ψ, Δ を波長の関数として求めることができる。

iii) エリプソメータの自動化

エリプソメータでは 2 つのパラメータ値を求めるため、エリプソメータを構成する 2 つの光学素子を回転させ、系の透過光強度が 0（消光点）となる回転角を求める^{*1}。このため、試料の状況が変化するような場合に、消光点を手で追いかけて Ψ, Δ の時間変化を求めるのは大変難しい。そこで、自動的に試料の変化に追従する機器：自動エリプソメータが考えられてきた。自動化についても詳細は専門書¹⁾を参照されたい。一般に広く用いられている方法は「回転検光子法」と呼ばれる手法である。検光子（受光側アームにある偏光子）を一定速度で回転し、出力の波形をフーリエ変換することにより Ψ, Δ を求める方法である。

測定を自動化することによって、サンプルをセットするだけで測定ができる。また、分光エリプソメータのように波長を変える場合も波長スキャンにより波長の関数としての Ψ, Δ が求まる。また、状況が時々刻々変化するような場合も、それに追従した測定が可能で、実時間測定によりプロセス監視などに使われている^{*2}。

4. エリプソメトリ余話：直角座標表示と円グラフ表示

図 2-4 は Si 上の SiO₂ 膜（厚さ 350nm）の波長による Ψ, Δ の変化を示したものである。 Ψ には尖ったピークがいくつも見られ、 Δ はある波長で急激に変化している。例えば、0.75eV 付近で Δ が 0° から 360° に急激に変化している。 Δ の定義から、0° と 360° は同じ位相差であるから、実際の位相差は連続的に変化している。そこで、我々は図 2-5 の様な円グラフ（中心からの距離 Ψ 、回転角 Δ の極座標）を考えた。円グラフに 0.8~2.5eV の Ψ, Δ の変化を図示してみるとおよそ図 2-5 の緑線のようになり、図 2-4 のような急激な変化は無くなり、波長による変化がスムーズとなる^{*3}。図 2-6 に SiC の熱酸化による Ψ, Δ の時間変化を示したものである。時間と共に、すなわち酸化膜厚の増加と共に実線のような円を描いて回転することがわかる^{*4}。

*1 入射ビームアームに偏光子と方位角 45° の 1/4 波長板、反射ビームアームに検光子を入れる Senarmont 法では、偏光子と検光子の角度 ϕ_p, ϕ_A を調節して系の透過光強度が 0 になる角度を求める（消光法：Null method）このとき、 Ψ, Δ は $\tan \Psi = \tan \phi_A, \Delta = (\pi/2) - 2\phi_p$ で与えられる。

*2 学生時代の最初の研究が金属蒸着膜の蒸着中の測定と蒸着機構の解明で、実時間その場測定のためにエリプソメータの自動化が最初の課題だった（当時は自動化エリプソメータは市販されていなかった）。⁴⁾そして、大学の最後の研究が、自動分光エリプソメータを用いた SiC 酸化のその場実時間測定と酸化機構解明であったのは奇遇だったと思っている。

*3 円グラフでわかるように原点近くでは Δ の精度が悪いことがわかる。このため、測定では Ψ, Δ が原点近くに来ないような入射角を選択するなどの工夫が必要である。

*4 膜が透明であれば $2\delta = 2(2\pi/\lambda)nd\cos\theta \sim 2\pi$ で元の点に戻り、その後は同じ円の上を回転して行く。

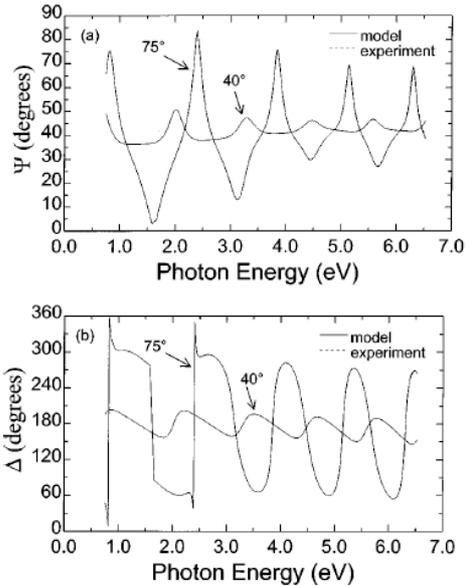


FIG. 1. Measured data compared with generated data from the final fit of this work [#c4(iv)] for sample #6 with a nominal oxide thickness of 350 nm. The ellipsometric parameters ψ and Δ are shown, respectively, in (a) and (b). The corresponding measured and generated curves are almost identical.

図 2-4 Si 上の厚さ 350nm の SiO₂ 膜の Ψ, Δ の波長依存 (from Herzinger *et al.*⁵⁾)

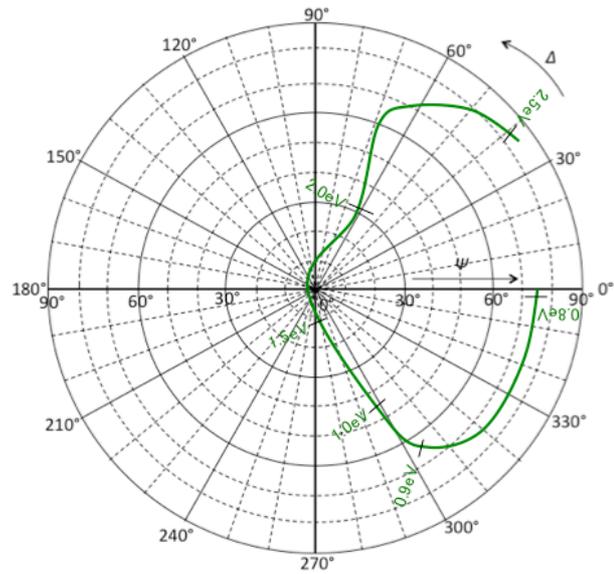


図 2-5 円グラフ表示、緑線は Herzinger *et al.* の図を円グラフにプロットしたもの

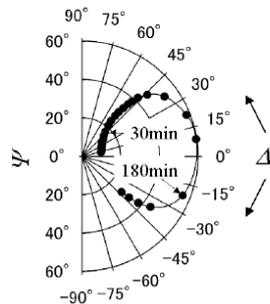


Fig. 1. (Ψ, Δ) in 400nm at 1054°C. (Ψ, Δ) move clockwise with oxidation time.

図 2-6 4H-SiC 熱酸化膜の Ψ, Δ の酸化時間依存 (酸化温度 1054°C、波長 400nm) (from Kakubari *et al.*⁶⁾)

引用文献

- 1) 藤原裕之:「分光エリプソメトリー」(丸善、2003)
- 2) 土井康宏: "偏光解析による薄膜の測定に関する研究" 機械試験所報告 第 27 号
- 3) "Ellipsometry in the Measurement of Surfaces and Thin Films" Symposium Proceedings, Eds. Passaglia, Kruger, and Stromberg (Washington, 1963).
- 4) T.Yamaguchi, S.Yoshida, and A.Kinbara, "Continuous Elliprometric Determination of the Optical Constants and Thickness of a Silver Film during Deposition", Jpn.J.Appl.Phys., **8**, 559 (1969).
- 5) C.M.Herzinger, B.Johs, W.A.McGahan, J.A.Woollam, and W.Paulson, "Ellipsometric determination of optical constants for silicon and thermally grown silicon dioxide via a multi-sample, multi-wavelength, multi-angle investigation", J.Appl.Phys. **83**, 3323 (1998).
- 6) K.Kakubari, R.Kuboki, Y.Hijikta, H.Yaguchi and S.Yoshida, "Real Time Observation of SiC Oxidation Using an In-situ Ellipsometer", Mat.Sci.Forum **527-529**, 1031 (2006).