

## エリプソメトリ観察でわかる界面 その5：波長分散と分光エリプソメトリ

産業技術総合研究所 吉田貞史

Q：「分光」エリプソメトリにはどんなメリットがありますか？

A：分光エリプソメトリとは波長を変化させてエリプソメトリ測定を行う方法です。これにより、物性値、ここでは屈折率や誘電率の波長依存（波長分散）が得られます。物性の波長分散には物質の様々な情報（組成や結晶構造など）が含まれていますので、試料物質の同定や結晶状態などの分析が可能になります。物性上だけでなくデータ解析の上からもメリットがあります。それについて以下に説明します。

### 1. 波長分散を使うメリット

物質の屈折率や誘電率の波長依存、すなわち波長分散はその波長域で関わっている分極によって決まる。分極は物質の組成や結晶構造、結晶状態に依存するので、屈折率や誘電率の波長分散データには試料物質の組成や結晶状態などの物性情報が含まれていることになる。依って、屈折率や誘電率の波長依存を解析することによって試料物質の組成や結晶状態などを求めることができる。このような効果を期待してエリプソメトリでも分光測定が行われている。

物質に誘電率を与える分極にはいくつかの機構があり、それぞれの応答速度が異なるため、波長域によって応答する機構が異なる。逆に言えば、波長域を特定すれば、その波長域で応答する分極が特定され、周波数すなわち、波長依存が特定され、それを表す誘電分散式を特定することができる。各誘電分散式はいくつかの数少ないパラメータを含んでおり、測定値を用いてこれらの数少ないパラメータの値を決めることによって当該波長域の屈折率・誘電率分散を求めることができる。このことは、たとえば光学測定から求めた測定値から屈折率を求めるに際して、個々の波長で屈折率を求めるのではなく、測定波長域全体の測定値を用いて数少ないパラメータ値を求めることを行う。すなわち既知の波長分散関係を利用することにより未知数の数を大幅に減らすことができ、高精度の決定ができるということである。解析ではシミュレーションで求めた曲線を測定値の波長依存曲線にフィッティングすることによって、分散式に含まれるパラメータの値を求める。

ここではまず物質の波長分散を表す誘電関数モデルにはどのようなものがあり、どのようなパラメータを求めれば良いかを述べよう。

### 2. 種々の誘電関数モデル

誘電分極には変位分極（電子分極、原子分極、電子の集団振動）と配向分極（双極子分極、界面分極等）とがあり、それぞれ固有振動数が異なる。この固有振動数以下で振動が電磁波に追従でき誘電率に寄与する。調和振動子モデルによれば、誘電率の振動数依存は固有振動数および振動の減衰の速度定数、単位体積当たりの振動子の数、振動子の質量と電荷をパラメータとした Lorentz の式で与えられる<sup>\*1</sup>。この式を基本として種々の分極の振動数（or 波長）依存の式が導かれている。

<sup>\*1</sup> $f_j$ : 固有振動数 $\omega_j$ を持つ振動子の割合（振動子強度）、 $m, q$ : 振動子の質量と電荷、 $\Gamma$ : 振動の減衰の速度定数、 $N$ : 単位体積当たりの振動子の数として次式で与えられる（Lorentz model）。

$$\epsilon = \epsilon_0 + \sum_j \frac{Nq^2}{m} \cdot \frac{f_j}{\omega_j^2 - \omega^2 + i\Gamma_j\omega}$$

## 1) 電子分極域 (紫外～可視域)

電子分極が支配的な波長領域 (バンド間遷移領域) ではバンド構造から考察される様々なバンド間遷移 (光学遷移) の寄与を考察しその和で与えられる式に含まれる特異点のエネルギーや寿命などのパラメータ値を決める。式としては調和振動子近似式 HOA や MDF 理論による式などがある。その詳細は文献を参照されたい<sup>1)</sup>。

可視域で透明な物質の誘電率は主に紫外域にある電子分極からの寄与によるため、可視域では固有振動数から十分離れているので、Sellmeier<sup>\*1</sup> や Cauchy の式と呼ばれる近似式がしばしば使われている。これらには 2~3 個のフィッティングパラメータを含んでいるので、カーブフィッティングからそれらの値を求めることができ、該当波長全域の波長依存を知ることができる。

## 2) 原子分極 (イオン分極) 域 (赤外域)

赤外域では格子振動 (フォノン) による分極が主となり (原子分極、イオン分極)、単一の固有振動数  $\omega_0 = \omega_{\text{TO}}$  (TO フォノンの周波数) を持つ物質の場合の誘電率は 4 つのパラメータ: 当該周波数より高い周波数および低い周波数側に十分離れた振動数での誘電率  $\epsilon(\infty)$ 、 $\epsilon(0)$ 、および TO フォノン周波数と減衰の速度定数  $\omega_0$ 、 $\Gamma_0$  を含んでいる。これらの値をカーブフィッティングにより求めることになる。

## 3) キャリヤの集団振動 (プラズマ振動) による分極 (紫外～赤外)

金属の自由電子や半導体中のフリーキャリアの集団振動による分極はキャリアは束縛されていないので調和振動子の式で固有周波数  $\omega_j = 0$  と置いた Drude の式で与えられ、プラズマ周波数  $\omega_p$  及びその減衰定数  $\Gamma$  がパラメータとなる。さらに、プラズマ周波数  $\omega_p$  はキャリア濃度  $N$  を用いて、 $\Gamma$  は平均自由行程  $\Lambda$ 、あるいは移動度  $\mu$  を用いて書けるので、自由電子 (キャリア) 濃度と平均自由行程、あるいは移動度を求めることができる。プラズマ周波数に相当するプラズマ波長はキャリア濃度に依存し、金属の場合紫外域に、キャリア濃度の小さい半導体では赤外域にある。<sup>\*2</sup>

以上をまとめて表 5-1 に示す。キャリア数の多い半導体の赤外域での誘電分極は原子分極と自由キャリアのプラズマ振動による分極の和となる。依って、誘電率は上記 2) と 3) の式の和として与えられる。この応用の具体例を余録 1 で述べる。

---

\*1 (その 3) では SiC/SiO<sub>2</sub> 界面層の屈折率分散を Sellmeier の式で表し、パラメータ  $a$ ,  $b$ ,  $\lambda_0$  の値をエリプソメトリ測定結果とのカーブフィッティングから求めた。

\*2 金属では  $N \sim 10^{29} \text{ m}^{-3}$  オーダであり、プラズマ波長は波長 100nm 程度の紫外域にある。一方、ITO (Indium Tin Oxide: In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn) ではキャリア濃度を制御して  $10^{24} \text{ m}^{-3}$  程度にすればプラズマ波長が 1 $\mu\text{m}$  近傍の近赤外域に持ってくる事ができる (誘電率 $\sim 4$ )。物質に入射した光の振動数が  $\omega_p$  以下のとき、光に伴う電場の振動にキャリアの運動が追従できる。このときキャリアの振動が励起され、光を再放射する。その結果高い反射率を示す。一方  $\omega_p$  以上の周波数の光には追従できないので、光はプラズマに変換することなく透過する。すなわち透明になる。金属のいわゆる「金属光沢」は、金属のプラズマ周波数が紫外域にあり、可視域ではキャリアが光の振動電場に追従でき、高い反射率を示すからである。一方、プラズマ波長を 1 $\mu\text{m}$  程度の近赤外にくるように調節した物質では可視域では透明、赤外域では高い反射率を示す。これが透明導電膜や熱線反射フィルター (太陽光選択透過膜) の原理である。

波長域	分極	誘電関数	含まれるパラメータ	式の名前
紫外～可視	電子分極	各特異点の光学遷移モデルの和	特異点エネルギー 励起寿命 など	HOA、MDFなど*
可視	電子分極の裾 ( $k, \Gamma \sim 0$ ) 級数展開の式	$n^2 = 1 + \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m} \cdot \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2} = a + \frac{b}{\lambda^2 - \lambda_0^2}$ $n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots$	$a, b, \lambda_0$ $A, B, C, \dots$	Sellmeierの式 Cauchyの式
赤外	原子分極	$\epsilon(\omega) = \epsilon(\infty) + \frac{\{\epsilon(0) - \epsilon(\infty)\}\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\Gamma_0\omega}$	$\omega(0), \omega(\infty), \omega_0, \Gamma_0$	
可視～赤外	フリーキャリアの 集団振動	$\epsilon(\omega) = \epsilon(\infty) \left\{ 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega - i\Gamma_p)} \right\}$ $\omega_p^2 = \frac{Ne^2}{\epsilon_0 \epsilon_\infty m^*}$ $\Gamma = \frac{1}{\tau} = \frac{v_F}{\Lambda} = \frac{e}{m^* \mu}$	$N, m^*, \Lambda$ あるいは $\mu$	Drudeの式

\* HOA: Harmonic Oscillator Approximation. MDF: model Dielectric Function

表 5-1 種々の誘電関数とパラメータ

## 余録 1. 赤外反射分光測定を用いた SiC ウエハの電気的特性評価<sup>2)</sup>

SiC ウエハ上の SiC ホモエピ膜の反射率はエピ膜とウエハ基板の光学定数および膜厚  $d$  から計算される。SiC 半導体の赤外域における誘電率の周波数依存は格子振動(フォノン)とキャリアのプラズマ振動(プラズモン)による寄与の和で与えられる\*。誘電分散式から計算される光学定数を用いて赤外反射率を計算し、測定した分光反射率曲線にフィッティングさせて誘電分散式に含まれるパラメータの値、すなわちエピ膜および基板の  $\Gamma_T, \Gamma_L, \omega_p, \gamma_p$  および膜厚  $d$  を求め、 $\omega_p, \Gamma_p$  の値からキャリア濃度と移動度を求めることができる。

図 5-1 は市販 n 型 2 インチ径 4H-SiC ウエハの、(a)反射率スペクトル及びそれにフィットさせた計算値、(b)ウエハ面内走査で得られたキャリア濃度と移動度の分布の例を示したものである。

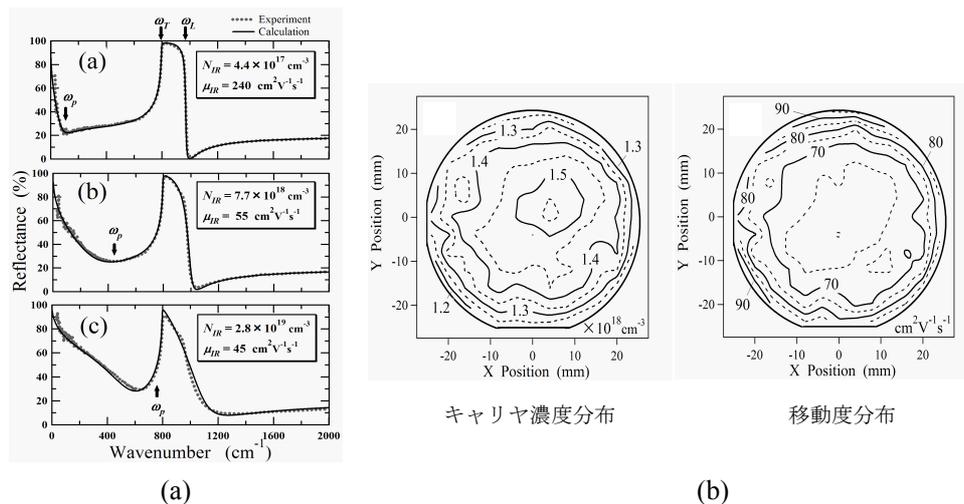


図 5-1 市販 n 型 2 インチ径 4H-SiC ウエハの、(a)反射率スペクトル及びそれにフィットさせた計算値、(b)ウエハ面内走査で得られたキャリア濃度と移動度の分布の例 (from Yoshida et al.<sup>2)</sup>)

\*  $\omega_T, \omega_L, \omega_p, \Gamma_T, \Gamma_L, \Gamma_p$  をそれぞれ TO, LO フォノン及びプラズモンの周波数と減衰定数とすれば、

$$\epsilon(\omega) = \epsilon(\infty) \left\{ \frac{\omega_L^2 - \omega^2 - i\Gamma_L\omega}{\omega_T^2 - \omega - i\Gamma_T\omega} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\Gamma_p\omega} \right\}$$

この手法で SiC ウェハ上に成長させたエピ膜の膜厚、キャリア濃度、移動度を求めることができる。図 5-2 は n 型 4H-SiC 基板上的の n 型エピ膜に対する測定スペクトルとそれにフィットさせた計算曲線の例である。フィッティングから図中に示されたようなパラメータの値が求まる。キャリア濃度が  $10^{17}\text{cm}^{-3}$  以下ではプラズマ周波数はテラヘルツ領域になる (図 5-3)。我々は測定域をテラヘルツ領域まで拡張し、 $10^{16}\sim 10^{18}\text{cm}^{-3}$  領域のエピ膜のキャリア濃度や移動度を評価した。

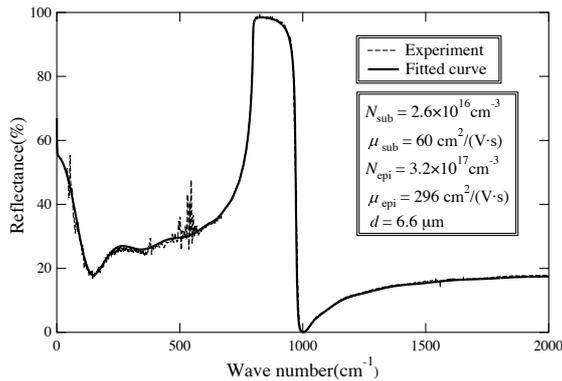


図 5-2 4H-SiC ウェハ上のホモエピ膜の赤外反射

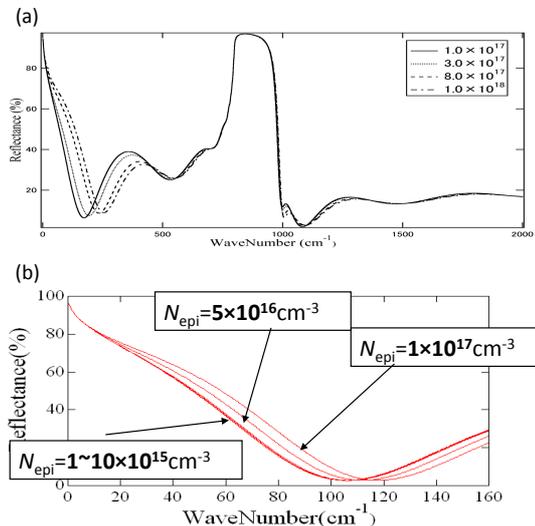


図 5-3 種々のキャリア濃度の 4H-SiC エピ膜の赤外反射率スペクトル(計算値) (from Yoshida et al.<sup>2)</sup>

## 余録 2. 分光エリプソメトリにおける Si と SiC の波長域の差

Nguyen ら<sup>3)</sup> は分光エリプソメトリを用いて Si 熱酸化膜の界面構造を分光エリプソメトリを用いて調べている。その詳細は論文を見ていただくとして、Si/SiO<sub>2</sub> 界面には Si 歪み層があることを見いだした。この結論に至ったのは、界面層の誘電率分散の形状はバルク Si のそれと同じであるが、3eV 付近にあるバンド間遷移に関係した特異点 E<sub>1</sub> が 0.012eV 低エネルギー側へシフトしていることがわかった (図 5-4)。このシフトは応力印加の実験から圧縮応力に起因する。このことから Si/SiO<sub>2</sub> 界面には SiO<sub>x</sub> などの遷移層ではなく、厚さ 2.2nm の Si 歪み層が存在すると結論している。この成果はバンド間遷移 E<sub>1</sub> のエネルギーシフトを見いだしたことにポイントがある。

Si は間接遷移型なのでバンドギャップ: 1.1eV(波長 $\sim 1\mu\text{m}$ )のバンド端付近では弱い吸収しか示さず、誘電率に大きな変化は無い。しかし、直接遷移波長域では例えば最もエネルギーの低い E<sub>1</sub> 点のエネルギー付近で特徴ある構造を示す。通常の分光エリプソメータでは分光器、光学素子、発光・受光器の感度の関係から 350nm $\sim$ 780nm の可視域での測定が一般である。Si の E<sub>1</sub> 点 (3.32eV) は 350-780nm=1.6-3.5eV の範囲に入り、一般の可視域エリプソメータで観測できる。図 5-5 は Si と 4H-SiC の誘電率の分散を示したものである。4H-SiC では、バンドギャップは 3.0eV であるが、直接遷移領域は 5.5eV 以上の紫外域にあるので (E<sub>0</sub>=5.65eV)、可視域エリプソメータではとらえることができない。紫外域まで拡張した通常の紫外・可視域エリプソメータでも $\sim 250\text{nm}=4.9\text{eV}$  まで、まだ不十分である。そこで我々は $\sim 192\text{nm}(6.5\text{eV})$  まで測定可能なエリプソを用いて SiC 熱酸化膜界面の研究を行った<sup>4)</sup>。図 5-6 は界面層の光学定数の波長分散である。6eV 付近までエネルギー域を拡張したことで、直接遷移領域の挙動がわかる。赤線はバルク SiC の値である。この結果から、界面層の光学定数はバルク SiC と良く似た分散を示す、すなわち SiC に似たバンド構造を持つが、

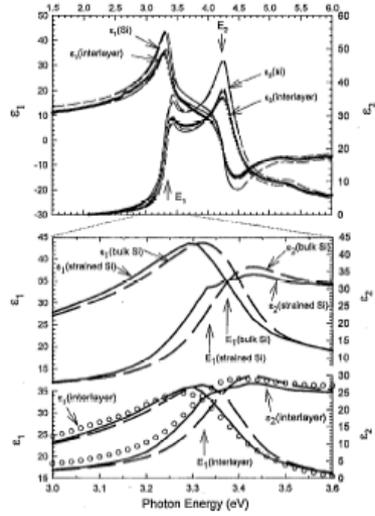


FIG. 2. The dielectric functions of the interlayer and silicon. Open circles are the experimentally determined dielectric function of the interlayer.  $\epsilon_1(\text{Si})$  and  $\epsilon_1'(\text{Si})$  are the dielectric functions of the strained (solid) and bulk (dashed) silicon.  $\epsilon_1$  (interlayer) and  $\epsilon_1'$  (interlayer) are the effective dielectric functions of the interlayer obtained from Bruggeman's effective medium approximation (EMA) using the strained (solid) and bulk (dashed) silicon dielectric functions. For clarity, the lower figure is a magnification of the top figure around the  $E_1$  critical points and  $\epsilon_{1,3}$  (strained) and  $\epsilon_{1,3}$  (bulk) of Si are displaced vertically relative to  $\epsilon_{1,3}$  (interlayer).

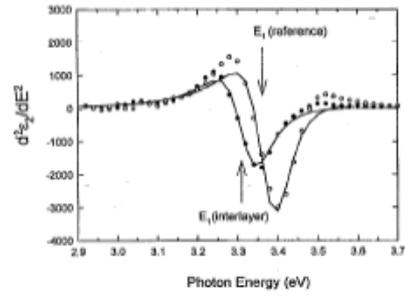


FIG. 3. The second derivative of the interlayer dielectric function (filled dots) and the unreconstructed silicon substrate (open circles). The solid curves are the least-squares fitting to the analytical line shape (see Ref. 9). A red shift of 0.042 of  $E_1$  was obtained from the fitting. Shown here is only the imaginary part; a similar fit can be shown for the real part.

図 5-4 Si 酸化膜界面の界面層の誘電率分散 (from Nguyen *et al.*<sup>3)</sup>)

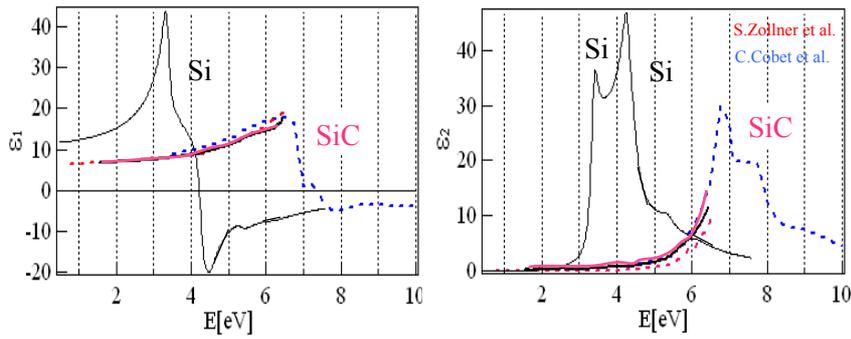


図 5-5 Si 及び SiC の誘電率分散

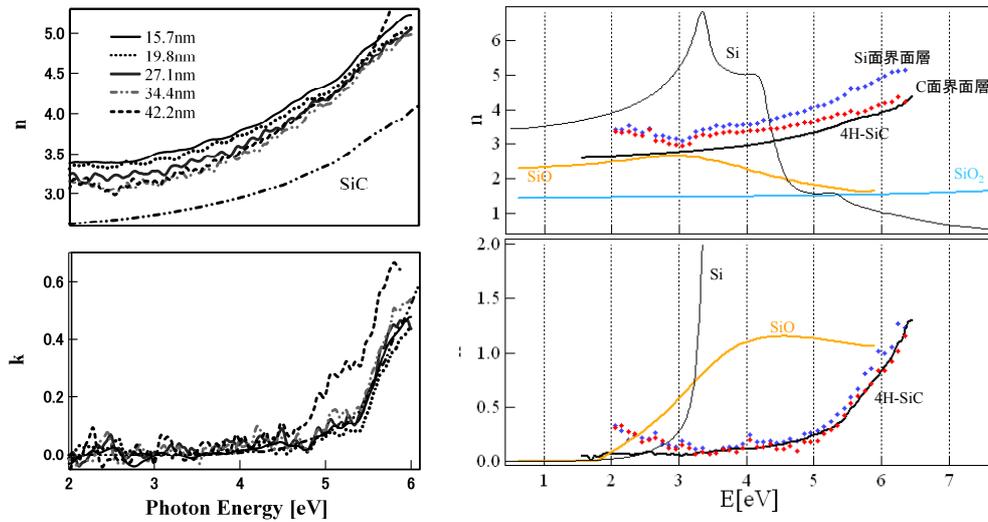


図 5-6 分光エリプソメトリで求めた 4H-SiC 熱酸化膜の界面層の光学定数分散

屈折率だけが1程度大きいことがわかる。このことから、遷移層は SiC like の物質で、SiC に屈折率を上げる分極の原因物質が加わったものではないかと推測さる。このことは、界面層は決して遷移層や粗面（いずれも SiC の光学定数と SiO<sub>2</sub> のそれとの中間値を取るはずであるが、図の結果は例えば屈折率は SiC や SiO<sub>2</sub> のいずれよりも大きい）ではないことを示している\*。

## 引用文献

- 1) 安達定雄:「分光エリプソメトリによる化合物半導体の光学特性評価」、応用物理 62 (1993) 1197.
- 2) S.Yoshida, Y.Hijikata and H.Yaguchi; "*Nondestructive and Contactless Characterization Method for Spacial Mapping of the Thickness and Electrical properties in Homo-Epitaxially Grown SiC Epilayers Using Infrared Reflectance Spectroscopy*" in *Physics and Technology of Silicon Carbide Devices*, (InTech, 2013), pp.3-26.
- 3) N.V.Nguyen, D.Chandier-Horowitz, P.M.Amirtharaj, and J.G.Pollegirino, "*Spectroscopic ellipsometry determination of the properties of the thin underlying strained Si layer and the roughness at SiO<sub>2</sub>/Si interface*", *Appl.Phys.Lett.*, **64**, 2688 (1994).
- 4) H.Hashimoto, Y.Hijikata, H.Yaguchi, and S.Yoshida, "*Optical and electrical characterizations of 4H-SiC-oxide interfaces by spectroscopic ellipsometry and capacitance-voltage measurements*", *Appl.Surf.Sci.*, **255**, 8648 (2009).

---

\*界面層が何であるか不明の未知物質であるので、その波長分散式を仮定することができない。SiC が透明であるような 3eV 以下では界面層の屈折率分散は Sellmeier の式で表されると考え、SiO<sub>2</sub> 層と界面層の膜厚および界面層屈折率の式に含まれるパラメータ  $a, b$  の値を求めた。次に得られた膜厚値を用いて（膜厚は波長に依らないはずであるから）3eV 以上の各波長で測定値  $\Psi, \Delta$  から界面層の光学定数  $n, k$  を求めた。ポイントは 3eV 以上では物質の種類を前提とした分散モデルを使っていないことである。