

エリプソメトリ観察でわかる界面

その4：界面には何があるか

産業技術総合研究所 吉田貞史

Q：界面構造はどのように解析されるか？

A：理想的な界面は2つの層がフラットで組成や結晶構造のダレや混合、歪みがない面で区切られているものです。しかし、実際の界面には凹凸（粗面）が有ったり、界面近くで組成が変化したり、2相が混合したり、結晶構造が変化したり、歪みが存在しています。このような実際の界面での構造を明らかにすることが界面観察の目的です。ここではこのような界面構造（粗面、遷移層、混合層、歪み層）の解析方法について述べることにしました。

1. 界面構造のスケールによる取り扱いの違い

実際の界面は決して幾何学的な平面ではなく、凹凸があるのが常である。また、2相の混合が生じている場合も多い。このような界面構造の扱いは構造スケールとプローブビームの波長との大小関係によって異なる。例えば、界面の凹凸がビーム波長より大きい場合、プローブビームは構造を構成する種々の方向を向いた微小平面で反射・屈折され、いわゆる乱反射・屈折する（反射角・屈折角が分布する）。一方、ビーム波長より小さい構造ではもはや界面を構成する個々のマイクロ構造は認識されず、波長のスケールで平均化したような均一な相として感じるようになる。よって、測定に用いるプローブビームの波長によって取り扱い領域が違ってくることになる。

2相混合層でも構成する微小粒のスケールを考えれば粗面の場合と同じである。また、表面は空気層と物質相の界面だと考えれば、表面の構造も同様に扱うことができるので、ここでは「表界面」という言葉を使うことにする。プローブビームが光やX線のような波の場合はその波長であるが、粒子ビームの場合もその相当する物質波の波長を考えれば、そのスケールの大小は理解できる。*

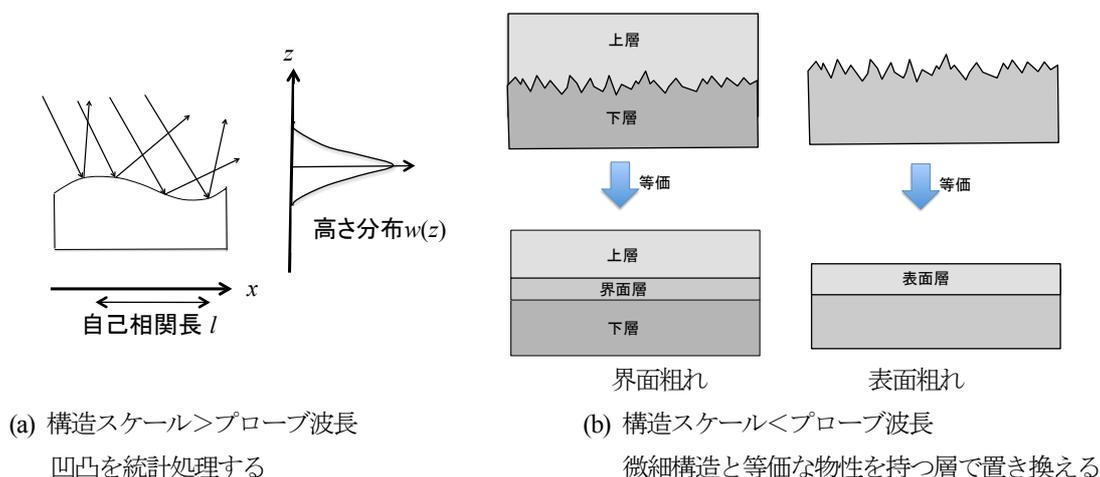


図4-1. 界面構造のスケールによる取り扱いの違い

* 薄膜では表界面における電子散乱によって伝導電子の平均自由行程が短くなり、膜厚が非常に小さくなると電気抵抗率が大きくなることが知られている。このことを利用して、薄膜の電気抵抗測定から界面の電子散乱を起こす界面粗れ（電子の波長オーダー）を見積もることができる。このように、界面粗さに関する種々の物性測定より、界面の粗さを推測することができる。

2. 粗面の取り扱い

1) 凹凸スケール>プローブビーム波長の場合

粗れた表界面を角度や大きさの異なる微少な平面の集合体ととらえ、微少な平面での反射、屈折（透過）波を考え、それらを面内で足し合わせたものが面全体の反射、屈折（透過）波である。ランダムな凹凸に対しては統計的取り扱いが行われてきた。¹⁾

表界面上の座標 x における高さの平均面からのズレを $f(x)$ とすれば、表面粗さがランダムな場合、高さが z と $z+dz$ の間の値をとる確率が平均値 0、分散 σ^2 の正規分布で与えられると考える^{*1}。このとき、 σ は $f(x)$ の二乗平均、すなわち表面粗さの平均高さに相当する。一方、表界面粗さの面内分布は自己相関長 l の自己相関関数で表されると考える^{*2}。このとき l は不規則ピークの平均間隔に相当する。

図 4-3 の様な屈折率が n_1, n_2 の媒質の境界における反射及び透過の際の位相変化を考えよう。例えば、垂直入射の場合 x 点における反射は平均高さでの反射に比べて $(2\pi/\lambda)n_1f(x)$ だけ位相がずれる。高さ $f(x)$ が正規分布をすれば、界面全体にわたる反射光の位相の平均値 $\exp\{-(1/2)(2\pi/\lambda)^2\sigma^2\}$ だけ鏡面反射成分（フレネル係数）が減少することになる。従って例えば垂直入射ビームに対するエネルギー反射率、透過率は、それぞれ表面粗さが無い場合の値に対して $\exp\{-(4\pi n_1\sigma/\lambda)^2\}$ 、 $\exp\{-[2\pi(n_1-n_2)\sigma/\lambda]^2\}$ だけ減少する^{*3}。すなわち、表界面粗さにより反射率・透過率が低下するが、その大きさは表面粗さと波長の比 σ/λ で決まることが分かる。すなわち、波長が短いほど粗面の影響が大きいと言える。

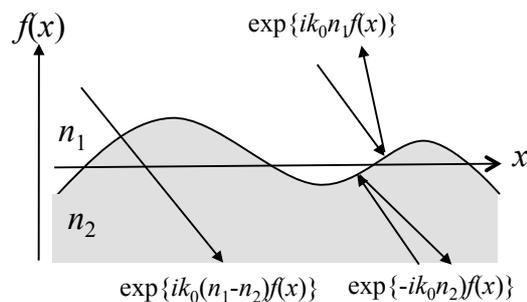


図 4-3 界面の凹凸による位相変化

^{*1} 高さが z と $z+dz$ の間の値をとる確率は平均値 0、分散 σ^2 の正規分布で与えられると考える。

$$w(z) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{z^2}{2\sigma^2}\right)$$

^{*2} 自己相関長の自己相関関数は

$$C(s) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T}^T f(x)f(x+s)ds = \exp\left\{-\left(\frac{s}{l}\right)^2\right\}$$

で表される。

^{*3} これはその下に構造がない界面、すなわち表面に対する式である。薄膜では表面からの反射と膜を通過して界面で反射された波が膜中で反射を繰り返した反射波の和であるから、例えば反射率は無限級数の和、

$$R = r_1 + t_1 r_2 t_1' e^{-2i\delta_1} + t_1 r_2 (r_1' r_2) t_1' e^{-4i\delta_1} + t_1 r_2 (r_1' r_2)^2 t_1' e^{-6i\delta_1} + \dots = \frac{r_1 + r_2 e^{-2i\delta_1}}{1 + r_1 r_2 e^{-2i\delta_1}}$$

で与えられる。ここで、 r_1, r_2, t_1 は薄膜の上下界面の反射および透過のフレネル係数、 $'$ は逆向反射・透過の係数である。級数和を求めるとき、エネルギー保存則 $t_1 t_1' = 1 - r_1' r_1$ の関係をつかった。粗面ではフレネル係数 r に上記減衰項をかける必要がある。

薄膜の場合には、膜の両面、すなわち膜の表面と膜と基板の界面の粗さを考慮しなければならない。一般に薄膜は基板上に様に堆積するので、薄膜の表面の凹凸は下地面、すなわち基板面の凹凸とほぼ等しくなる。このような場合の反射率、透過率は上記と同様の式で与えられる。多層膜でも同様である。一方、上面と下面の凹凸が独立である場合の一般式は複雑で、ここでは記さないが、Si/SiO₂膜界面の凹凸を取り扱った文献²⁾などを参照されたい。^{*1, 2}

2) 凹凸スケール<プローブビームの波長の場合：等価膜近似

この場合、プローブビームは微細な凹凸を区別することができず、微細構造と等価な物性を持つ層として感じる。よって、界面粗さ(界面構造)のサイズがプローブ波の波長より小さい場合(図4-1(b))、プローブビームに対して等価な効果を示す様な界面層(ラフネス層)が存在するという構造モデルを立てて測定結果を解析する。この解析では微細構造と等価な層厚と物性値をどのように見積もるかが問題となる。

最も簡単なモデルは界面の両側の層の平均の物性値(例えば光学では屈折率や誘電率)を持ち厚さが凹凸の peak-to-valley 程度の界面層が存在すると考える方法である。もう少し細かく等価ラフネス層の構造を考えたとき、上下層物質相の体積分率は厚さ方向に一樣ではなく、相の割合が下層の相 100% から上層の相が 100%まで連続的に変化していると考えられる。そこで粗面を何層かに分割し、その層の組成が下層から上層に向かって変化している多層膜あるいは「遷移層」と考える方法がある(図4-4)。その取り扱いは次節「遷移層の取り扱い」で述べることにする。

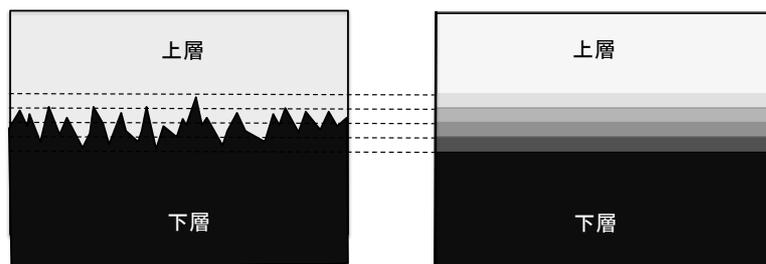


図4-4 粗面を屈折率(誘電率)が変化する多層膜で置き換える

*1 2層以上の多層膜の場合、第j層の屈折率、膜厚、屈折角をそれぞれ n_j, d_j, ϕ_j とすれば、j層の有効フレネル係数は

$$R_j = \frac{r_{j+1} + R_{j-1} e^{-2i\delta_j}}{1 + r_{j+1} R_{j-1} e^{-2i\delta_j}}, (\delta_j = \frac{2\pi}{\lambda} n_j d_j \cos \phi_j)$$

と書け、最下層の $j=1$ から最上層 N まで繰り返せば、多層膜の反射率 R_N が求まる。ただし、 $R_0=r_1$ である。

*2 粗面に対する上記の記述は光波に対して導かれた式である。X線反射でもX線は光と同じ電磁波であるため、基本的に光学の式と同じ式が導かれる

・多層膜の式: Parrott の式⁵⁾

・粗面の式: Nevot-Croce の式⁴⁾

しかし、多層膜の式を導くとき界面でのエネルギー保存、すなわち反射エネルギー+透過エネルギー=1の条件を使っている。この条件は界面の凹凸での散漫散乱によるエネルギー損失を考えると問題がある。最近、散漫散乱によるエネルギー損失を考慮した式を使うべきであるという主張がなされている⁶⁾。

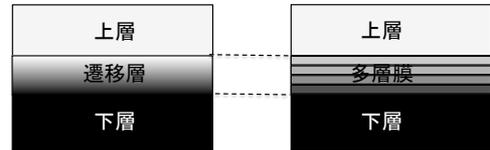
3. 遷移層の取り扱い

遷移層は組成や物性が下層のそれから上層のそれまで徐々に変化している層である。その取り扱いは厚さ方向に物性（屈折率や誘電率など）が変化している「膜厚方向不均一膜」の取り扱いと同じであり、²⁾

- i) 屈折率を深さ z の関数 $n(z)$ で表し Maxwell 方程式に入れ微分波動方程式を解く。変化が緩やかな場合には WKBJ 近似が使える。
 - ii) 厚膜方向にいくつかの均一層に分割し、各層の屈折率が下層から上層にむかって変化している多層積層膜を考え、光学特性を多層膜の光学計算法で計算する
- の2つの方法がある。

後者の場合、分割層数をどんどん増やして行けば、連続的に屈折率が変化した膜に近づいて行く。そこで、2層分割からはじめ、分割層数を増やして計算し、結果が変化しなくなるまで層数を増やすことで屈折率が連続的に変化した不均一膜も多層膜近似法で精度良く計算できる（図 4-5）。

$$\begin{aligned} \cdot 2\text{層近似} \quad n_1 &= \frac{2}{d} \int_0^{d/2} n(z) dz, n_2 = \frac{2}{d} \int_{d/2}^d n(z) dz \\ \cdot 3\text{層近似} \quad n_1 &= \frac{3}{d} \int_0^{d/3} n(z) dz, n_2 = \frac{3}{d} \int_{d/3}^{2d/3} n(z) dz, n_3 = \frac{3}{d} \int_{2d/3}^d n(z) dz \\ \cdot \dots\dots \\ \cdot N\text{層近似} \quad n_j &= \frac{N}{d} \int_{d_j}^{d_{j+1}} n(z) dz, \text{where, } d_j = \frac{d}{N} j : (j=1, 2, \dots, N) \end{aligned}$$



計算結果が変化しなくなるまで層数を増やす

図 4-5 遷移層：膜厚方向に屈折率（誘電率）が異なる多層膜で置き換える
（粗面もこの手法で取り扱うことができる）

4. 混合層の取り扱い

前項で凹凸のスケールが波長より小さい場合、粗面を上層と下層が混じった層と考えた界面層：ラフネス層を考えた。また、場合によっては、組成が上層と下層と混じったいわゆる「遷移層」があることを述べた。このような「2相混合層」の取り扱いを考えてみよう。

混合層にはバルク状態と同じ物性値（屈折率や誘電率）を持つ2相が物理的に分散した層と考えられる場合（マクロな混合）と原子結合レベルでの結合状態が変化し、分極率が変わることを考慮しなければならない場合（ミクロな混合）とがある*¹。

1) 物理的 2相分散層（図 4-6）

2相の分散系の誘電率を求めるやり方として2種類ある。

- (a) 一方の相が希薄で、分散した粒子が互いに十分離れており、相互作用が無いと考えられる場合：
混合層が図 4-6(a)のような a, b 2相の粒子が真空中に分散しているとき、2相の誘電率、体積分率をそれぞれ $\epsilon_a, f_a, \epsilon_b, f_b$ とすれば、分散層の誘電率はそれぞれの相の誘電率の相加平均で与えられる。ただし ϵ_0 は真空の誘電率である（Drude の式）。
- (b) 分散粒子の体積分率が大きくなり粒子間の影響が無視できない場合：
粒子の分極が周りの粒子の分極に影響を及ぼす場合で、このような系では固体物質の誘電分極を計算する Clausius-Mossotti の式を用いて混合層の誘電率 ϵ が与えられる（Lorentz-Lorenz の式）。

*¹ Aspnes ら⁹⁾ はこれら2つをそれぞれ physical mixture, chemical mixture と呼んでいる。

固体系では (b) の場合を考えることになるが、この式をベースに種々の有用な式が導かれている。その詳細は文献²⁾を参照されたい。よく用いられる式として、球状粒子の分散系に対する Maxwell-Garnett の式⁶⁾ (誘電率 ϵ_c の媒質中に誘電率 ϵ_a の球状粒子が体積分率 f_a で分散している)^{*1} a, b どちらが媒質でどちらが粒であるかわからない場合の自己無撞着な解である有効媒質近似式 (Bruggemann の式, EMA: Effective Medium Approximation)⁷⁾ などがよく知られている。

上記の扱いでは球状粒子が分散した系を仮定している。粒子の大きさが光の波長より十分小さいとき、粒子近傍の電場は一樣と考えられる。このため、粒子はその電場で分極するが、その分極率は粒子の形状に依存する。このような粒子の形状に依存した分極を考慮して系の有効誘電率を求めるやり方もある。例えば、回転楕円体形状の粒子 (誘電率 ϵ_a)が誘電率 ϵ_c の媒質中に埋め込まれている系の誘電率 ϵ は Bottcher の式で与えられる⁸⁾。^{*2, *3}

◎ 物理的2相分散層

(a) 希釈相の場合: 粒子間相互作用なし

$$\epsilon - \epsilon_0 = f_a(\epsilon_a - \epsilon_0) + f_b(\epsilon_b - \epsilon_0) \quad \text{Drudeの式}$$

(b) 粒子間相互作用が無視できないとき: Clausius-Mossottiの式

1) Lorentz-Lorenzの式

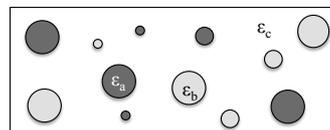
$$\frac{\epsilon - \epsilon_c}{\epsilon + 2\epsilon_c} = f_a \frac{\epsilon_a - \epsilon_c}{\epsilon_a + 2\epsilon_c} + f_b \frac{\epsilon_b - \epsilon_c}{\epsilon_b + 2\epsilon_c}$$

2) 球状粒子分散: Maxwell-Garnettの式

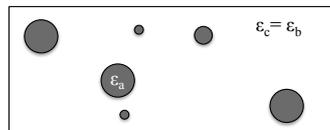
$$\frac{\epsilon - \epsilon_b}{\epsilon + 2\epsilon_b} = f_a \frac{\epsilon_a - \epsilon_b}{\epsilon_a + 2\epsilon_b}$$

3) 有効媒質近似(EMA): Bruggemanの式

$$f_a \frac{\epsilon_a - \epsilon}{\epsilon_a + 2\epsilon} + f_b \frac{\epsilon_b - \epsilon}{\epsilon_b + 2\epsilon} = 0$$



Lorentz-Lorenzモデル



Maxwell-Garnettモデル

図4-6 物理的2相混合層のモデル

^{*1} Maxwell-Garnett の式を使って金属微粒子がガラスに分散されているステンドグラスや金属コロイドの着色現象が説明された。

^{*2} 非常に薄い金属蒸着膜が黄や赤に色づいて見えることが知られている。これは、このような蒸着膜が一樣な厚さの薄膜ではなく、径が数 nm ~ 数 100nm の島粒子からなっている (島状薄膜) からである。その様な膜では島の径が光の波長より小さいため、島に分極が生じ、例えば通常紫外域にある金属のプラズマ振動波長を変化させ、可視域に来るためである。例えば、球状粒子を考えるとプラズマ周波数はバルクの値の $1/\sqrt{3}$ となる¹²⁾。このようなプラズマは表面プラズマ波 (表面プラズモン:SP) と呼ばれている。¹⁰⁾

^{*3} 私の博士論文"Optical Properties of Thin Metal Films" は Ag の非常に薄い蒸着膜 (島状膜) の光学的性質についてであった。金属蒸着膜を構成する金属微粒子の形状は蒸着とともに変化し、球状から扁平な楕円体状になり、ついには隣同士が接続して連続膜となる。島の形状を軸が基板面に垂直な回転楕円体と見なせば、その軸比 (基板面に垂直な回転軸長と基板面に平行な回転半径の比) は球状の 1 から無限広さの平板の 0 まで変化することになる。よって、プラズマ共鳴波長の変化を測定することによって島の形状変化を追うことができる (図4-7)。¹¹⁾

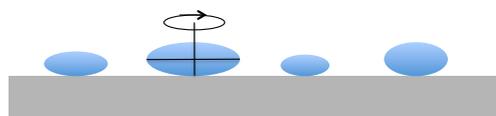


図4-7 金属島状膜の回転楕円体モデル

2) 原子混合層

原子サイズオーダーで混じり合った層では個々の原子結合に立ち戻った誘電率、すなわち分極率の計算が必要となる。例えば Si と O が混じった相での Si 原子の結合状態は図 4-8 のような 5 種類が考えられる (Si-正四面体モデル)。Aspnes ら⁹⁾ はこれら 5 つの Si-Si_{4-n}O_n (n=1~4) の誘電率を計算し、その和としての相の誘電率を求めている。図 4-9 に SiO₂ 中にアモルファス Si 粒が分散した系の誘電率を EMA で求めた値と原子混合層の取り扱いで求めた値を示す。これらの計算結果を用いて Si 上の熱酸化膜界面に対する分光エリプソメトリ測定結果を解析している。¹²⁾

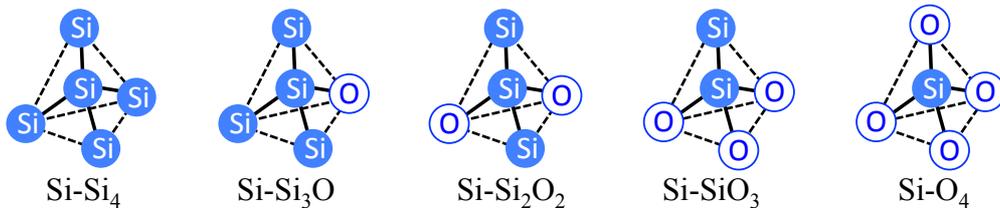


図 4-8 Si と酸化膜界面で考えられる 5 種類の正四面体 : Si-Si_{4-n}O_n (from Aspnes et al.⁹⁾)

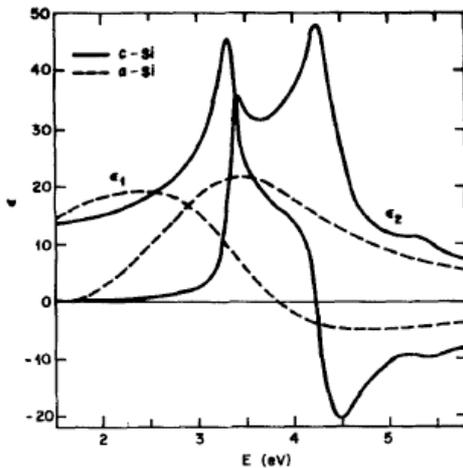


Fig. 1. Dielectric functions of c-Si and a-Si

(a)

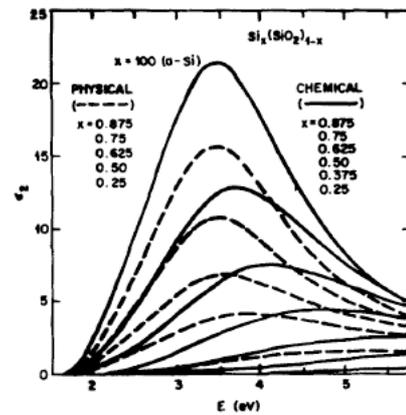


Fig. 2. Comparison of ϵ_2 spectra for physical and chemical mixtures of a-Si and SiO₂ for atomic fractions of a-Si in SiO₂ as indicated.

(b)

図 4-9 (a) 結晶及びアモルファス Si の誘電率、(b) Si と SiO₂ の物理的及び原子混合層の誘電率の計算値 (from Aspnes et al.⁹⁾)

引用文献

- 1) P.Beckmann and A.Spizzichino, "The Scattering of electromagnetic wave from rough surfaces", Pergamon Press, Oxford, 1963; J.M.Eastman, "Physics of Thin Films" Vol.10, Academic Press, New York, 1978 167
- 2) 吉田、矢嶋:「薄膜・光デバイス」(東京大学出版会、1994)
- 3) I.Ohlidal, K.Navratil, and F.Lures, J.Opt.Soc.Amer., **63**, 1630 (1971).
- 4) L.G.Parrott, Phys.Rev., **95**, 359 (1954).
- 5) L.Nevot and P.Croce, Rev.Phys,Appl., **15**, 761 (1980).
- 6) J.C.Maxell-Garnett: Phil.Trans.Roy.Soc.London, **203**, 385 (1904) 385, *ibid.*, **205**, 237 (1906).
- 7) D.A.G.Bruggeman: Ann.Phys.(Leipzig), **24**, 636 (1935).
- 8) R.Jacobsson:"Physics of Thin Films" Vol.8, Academic Press, New York (1975), p.51
- 9) D.E.Aspnes and J.B.Theeten, "Dielectric function of Si-SiO₂ and Si-Si₃N₄ mixtures" J.Appl.Phys., **50**, 4928 (1979).

- 10) 吉田貞史：総合報告「金属膜の光プラズマ共鳴」、応用物理 **41**, 324 (1972).
- 11) 吉田貞史：「薄膜」(培風館、1990) p.199
- 12) D.E.Aspnes and J.B.Theeten, "*Spectroscopic Analysis of the Interface Between Si and Its Thermally Grown Oxide*", J.Electrochem., **127**,1359 (1980) ; "*Optical Properties of the Interface Between Si and Its Thermally Grown Oxide*",Phys.Rev.Lett., **43**, 1046 (1979).