

【特集】半導体プロセスを支える製造・試験装置と材料

Spectroscopic Ellipsometryを利用した表面および薄膜の分析と偏光測定の実用

Kim Sang-Youl*
Seo Young-Jin†

Kim Jong-Jin**
Ryu Jang-Wi††

Park Sang-Uk***
翻訳：藪内 一雄†††

Spectroscopic Ellipsometryは、薄膜などの構造変化や組成変化、各層の成長過程などを非破壊・非接触かつ偏光状態の測定に基づいて分析する測定手法であり、半導体をはじめさまざまな分野で需要が急増している。本稿ではSEの関連理論から薄膜分析などへの応用展開について解説する。

Ellipsometryは19世紀末、Drudeなどによって反射光の位相が薄い膜の存在にごく敏感に変化することを実験的に確認した後、Buddeなどの研究を通して薄膜関連の研究に使用し始めた。Ellipsometryの基本式はMaxwell方程式から来たもので、電子気波の界面での限界値条件を反射光の偏光状態と繋げて適用することでその関係式を引き出すことができる。Ellipsometryの初期段階ではその解析において簡単に表現できる媒質と基板(Substrate)だけで構成された2層システム(Two phase system)と媒質、薄膜、基板で構成された3層システムに関する研究が主に行われた。特に3層システムでは薄膜の厚さがEllipsometryで使用される Δ (位相角の差)と比例し、Ellipsometerの位相角測定の精密度は原子断層の

厚さ、原子部分層の平均厚さまで測定できる程で、①酸化層の薄膜成長、②原子、分子、イオンなどの個体表面の吸着、脱着過程での物質変化の研究、③表面の粗さの研究、④表面処理による表面状態の変化などに関する研究が遂行されてきた。しかし、その当時Ellipsometryは光源を単色光(monochromator light)のみ使用することで不確実な基底層の分析や多重薄膜のいろいろな定数を決定することができなかった。多重薄膜の試料の場合、多重薄膜の中で多重反射を必ず考慮しなければならないため、その楕円解析式自体がとても複雑で既存の解析方法では取り扱うことができなかった。また多重薄膜を構成する各薄膜が混合物で構成されている場合、その混合物の総体的な光学的反応が予想される適切な理論、すなわち有効媒体理論を決定、もしくは必要によって引き出さなければならない課題も残っていた。このようなことは1970年代半ばから1980年代初頭にかけてAspnes, Theeten, Azzamなどの業績で解決されていて、個人用のコンピュータの発達、Ellipsometryの自動化、精密度、データ獲得スピードなどに卓越した能力を見せるSpectroscopic Ellipsometer(SE)の開発が1977年ベル研究所でAspnesによって完成され、Spectroscopic Ellipsometryの時代が幕を開けた。その後、Vedam, Theeten, Collins, WoollamなどがSEを

*Kim Sang-Youl
Ellipso Technology Co., Ltd CEO Ph. D

**Kim Jong-Jin
同社 Application Manager/Sales Marketing

***Park Sang-Uk
同社 Senior Development Engineer/R & D

†Seo Young-Jin
同上

††Ryu Jang-Wi
同上

†††Yabuuchi Kazuo
ミワオプト(株) 代表取締役

製作して、フランスのSopra社、アメリカのRudolph Technology社、J. A. Woollam Company社などの会社にも注文製作、販売されたことでSEを使用した研究が画期的に増えることになった。このような流れによってSEはLEED, RHEED, AES, SIMS, XPS, UPS, XRD, XTEM, STMなどのような表面分析装置と共に脚光を浴びており、光学装置として非破壊性、非接続性などの利点と、偏光状態の測定に基づいたEllipsometryの固有の長所を生かして、SE独自にまたは他の装置と連携して表面および薄膜に関する研究に大きく寄与している。本稿ではSEに関する概括的な紹介をする。

SE関連の理論

1. 反射と屈折に関するフレネル反射係数

電磁気現象を総括する物理法則はMaxwell方程式で表現されることはよく知られている。電磁気波の一種である光を利用するEllipsometryでもMaxwell方程式からその基本式が定義、引き出される。等方性の媒質を電波する電磁気波または光波の電磁気場の直角座標の各成分は媒質の誘電率(ϵ)および透磁率(μ)を使って、

$$\Delta^2\mu + \mu\epsilon\left(\frac{\omega}{c}\right)^2 u = 0 \quad (1)$$

の形で表すことができる。この式は各振動数が ω の光波が c/n の速度でその媒質を電波していることを表すし、 n は普通その物質の屈折率と呼ばれて非磁性体の場合($\mu=1$)下の式のように定義を下す。

$$n = \sqrt{\epsilon} \quad (2)$$

一般的に屈折率は ω の関数で透明な媒質の場合は実数で、金属や半導体のように不透明な媒質は複素数だが、本稿では次のように表現している。

$$n + ik = \sqrt{\epsilon_1 + i\epsilon_2} \quad (3)$$

ここで k は消光係数で ϵ_1 は複素誘電率の実数部を、 ϵ_2 は複素誘電率の虚数部を表している。

図1のように $x-y$ 平面上で $x=0$ から θ_0 の角に入射した平面波を考慮すると、その境界面から入射角と反射角また入射角と屈折角の間に次のような関係式が成立する。

$$\theta_0 = \theta'' \quad (4a)$$

$$n_0 \sin \theta_0 = n' \sin \theta' \quad (4b)$$

また変位ベクトル D と磁気誘導ベクトル B の垂

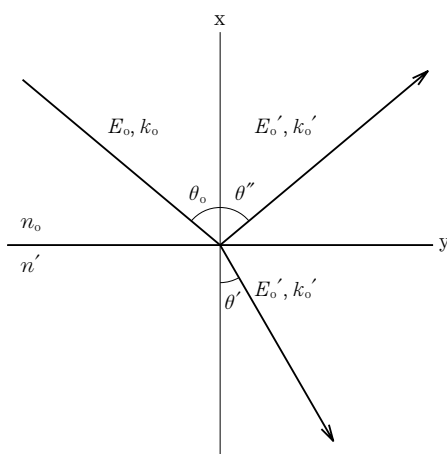


図1 屈折率が n_0 、 n' の互いに違う物質の境界面で入射、反射、屈折される光に関する概念図

直成分が連続で電磁場ベクトル E と磁気の強さベクトル H の接線成分が連続である境界条件を電磁場が入射面($x-y$ 平面)と並んだ方向で振動する場合(p波)と電磁場が入射面に垂直に振動する場合(s波)のおおのみに適用するといわゆるフレネル反射係数と呼ばれる入射波と反射波、入射波と屈折波の間の電磁場の比に対して次のような関係式が得られる。

$$r_p = \frac{E''_{0p}}{E_{0p}} = \frac{n_0 \cos \theta' - n' \cos \theta_0}{n_0 \cos \theta' + n' \cos \theta_0} \quad (5a)$$

$$r_s = \frac{E''_{0s}}{E_{0s}} = \frac{n_0 \cos \theta_0 - n' \cos \theta'}{n_0 \cos \theta_0 + n' \cos \theta'} \quad (5b)$$

2. Effective medium理論

媒質が単一成分ではなく、互いに違ういくつかの成分の混合物になっている場合、この物質の総合的な光学的の反応を扱っている理論がEffective medium理論である。この構成混合物の大きさが波長より小さく、各混合物のバルク・プロパティを維持するすなわち物理的な混合物の場合、混合物の光学的な特徴は1次的に各構成成分の組成比および組成形態によって決定される。特に金属のように光の浸透深さが小さい物質は電磁気場の遮断効果が大きい場合混合物の組成形態がとても重要になる。Effective medium理論は大体①Bruggeman理論、②Maxwell Garnett理論、③Lorentz-Lorenz理論の中から一つを選んで使っており、半導体混合物の場合はBruggeman理論、金属の場合はMaxwell Garnett理論またはLorentz-Lorenz理論が多く使われている。

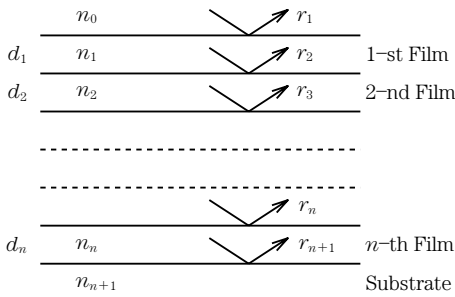


図2 基層の上に n 個のフィルムがある場合、各境界面で反射を表す概念図

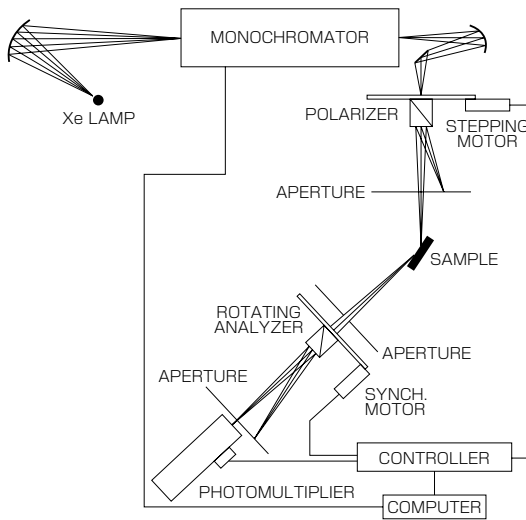


図3 Aspnesによる最初の分光Ellipsometer概念図

3. 多重薄膜による反射と屈折

Ellipsometryで直接測定する量は反射による p 波と s 波の反射係数の比である。一般的にこれらの反射係数は複素数でその反射係数の比もまた複素数である。もし媒質と基底層だけででき上がっているいわゆる2層システムでの反射を考慮すれば、この時、この反射係数の比はEllipsometryで使われる2つの定数である Δ , Ψ で次のように表現できる。

$$\begin{aligned} \rho &= \tan(\Psi) e^{i\Delta} \\ &= \frac{E_p^{out}/E_p^{in}}{E_s^{out}/E_s^{in}} = \frac{\tilde{r}_p}{\tilde{r}_s} = \frac{|r_p|}{|r_s|} e^{i(\delta_p - \delta_s)} \end{aligned} \quad (6)$$

Δ と Ψ は2つの実数角として $\tan \Psi$ は反射による振幅の比、 Δ は反射による位相変化の差を表す。2層システムで上の式は式(7)のように基底層の誘電定数に対する式で解くことができる。

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin^2 \theta_0 \left[1 + \left(\frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right)^2 \tan^2 \theta_0 \right] \quad (7)$$

上の式は基底層の誘電率を測定されたEllipsometryの定数である Δ , Ψ から計算した場合使われる表現である。2層システムではなく、系すなわち媒質と基底層の間に薄膜が存在する場合、 p 波と s 波の反射係数はこれらの薄膜による効果を考慮しなければならない。各薄膜による効果は薄膜間の境界面でフレネル反射による効果と各薄膜内での多重反射による効果がある(図2)。

$$\delta_n = \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right) n_n d_n \cos \theta_n \quad (8)$$

4. モデリング理論

モデリング理論とは実験で測定されたSEデータを分析して薄膜に関連する未知定数、すなわち各薄膜の厚さ、組成比などを決定する一連の過程を言う。このようなモデリング理論は多重薄膜の厚さ、構成成分の組成などを先に推定し、この推定された多重薄膜によるSEデータをシミュレーションして実験で計算されたSEデータと比較してこの差を減らしていく間接的な方法で、この理論で発生されるエラーを減らすために実験データの個数は予想される未知定数の個数の約10倍以上を取る。モデリング理論の具体的な方法はAspnesによって試してみた通りにエラーファンクションを極小化する理論で現れる。

$$G = \frac{1}{N - P - 1} \left[\sum_{i=1}^N |\rho_{calc} - \rho_{exp}|^2 \right]_{E=E_i} \quad (9)$$

ここで N は実験データの個数で P は未知定数の個数である。実際にエラーファンクションを減らすのに難しさは、極度に非線形の楕円解析関連の式を解析的に処理することができる一般的な数学的方法がないことにある。よって、その一つの解決策で合理的な範囲内で各定数に関するグリッドサーチを行なった後、エラーファンクションが最少のメッシュポイントで線形の回帰分析方法を適用する。この方法はローカルミニマムに閉じ込まれる恐れを最少化することが可能で、繰返すことで最適の定数値に早く収束することができる。

実験

Ellipsometryが他の光学的な方法と根本的に違うところは、他の光学的な方法が photon-in/ photon-out の方法であるのに対し、Ellipsometry は polarization-state-in/ polarization-state-out の方法である。SEは図3のように白色光源、単

色分光器, 偏光子, 試料, 回転検光子, 光測定装置とこれらを統括制御するコンピュータで構成されている。

光源はできるだけ広い波長領域で均一な強さ分布を見せてくれるXe高圧放電ランプを主に使用しており, 単色分光器はプリズム型または回折格子

を使用して, モノクロメータの位置は光源と偏光子の間または検光子と光測定装置の間に位置する。偏光子または検光子はステップモータまたはDCモータを使って回転させ, 光増幅管を使用してこの回転角による光の強さを測定する。このようにSEとして測定できる光の強さは回転する検光子(RA型)の回転角の関数で次のように表現できる。

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos A & \sin A \\ -\sin A & \cos A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r_p & 0 \\ 0 & r_s \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos P & -\sin P \\ \sin P & \cos P \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} E_0 \quad (10)$$

$$I = |E|^2 = I_0 (1 + \alpha \cos 2A + \beta \sin 2A) \quad (11)$$

$$\tan \Psi = \tan P = \sqrt{\frac{1+\alpha}{1-\alpha}} \quad (12)$$

$$\cos \Delta = \frac{\beta}{\sqrt{1-\alpha^2}} \quad (13)$$

ただし, P は偏光子の角度, $A = 2\pi ft + \phi$ で, f は検光子の回転数, ϕ は検光子の初期位相を現す。 α と β は光の強さを回転検光子の角度による三角関数で表現した時のコサインとサインの係数である。この係数は検光子の回転角度に対する光の強さをフーリエ変換またはHadamard変換などを通して計算できる。

表面および薄膜分析への応用

1. 不透明な物質の光学定数の測定

誘電体のように高いband gap energyを持つ物質の可視領域での光学定数, すなわち屈折率は実数である屈折率で記述できるが, 金属や半導体は光を吸収して複素屈折率 ($n + ik$) あるいは複素誘電率 ($\epsilon_1 + i\epsilon_2$) で記述できる。虚数部分である k を究明するためにKramers-Kronig (K-K)変換を加えたり反射透過実験を同時に遂行するな

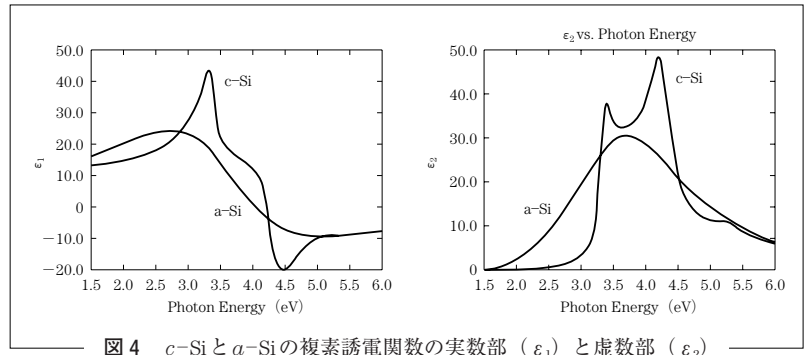


図4 c-Siとa-Siの複素誘電関数の実数部 (ϵ_1) と虚数部 (ϵ_2)

ど, 多方面のチャレンジが必要だったが, Ellipsometryでは反射光の強さ (Ψ) と位相 (Δ) を同時に測定するためK-K変換などの中間過程を掛けずに不透明な物質の光学定数を直接測定できる固有の長所を持っている。Ellipsometryの長所とSEの分光能力を利用して多くの金属, 半導体また半導体の化合物などの近接UV領域での複素屈折率のスペクトルなどが決定できた。

その例として図4は上の方法を使用して決定したクリスタルシリコンとアモルファスシリコンの ϵ_1 , ϵ_2 スペクトルである。

このようなbulk optical propertyを測定するのにSEの大きな長所は薄い表面層に対してSEデータがとても敏感に変わることにある。すなわち酸化膜はもちろん表面の微視粗さにSEデータを観察することでとても綺麗な表面状態を確認できる。

2. 表面, 薄膜および界面に関する研究

界面現象に関する代表的な研究としてはAspnesなどによるSiと熱的に成長させたSiO₂間の界面に関する研究を語られる。それらは近接UV領域で得られたin-situ SE結果を分析してSiとSiO₂間の界面はSiからSiO₂にすぐ変わる境界面ではなくSi原子とO原子の混合物としてその組成がSiO_{0.4±0.2}であることを明らかにした。

薄膜成長による研究薄膜成長の初期段階および正常状態に到達した場合に関する研究はCollinsなどによるa-Si:H薄膜の成長に関する研究からその例を見つけれられる。SiH₄:H₂が1:10に混合された気体240℃で加熱されたc-Siを通過する場合, 形成されるa-Si:H薄膜の初期成長過程等を3.4eVエネルギーを持った光波と4.2eVエネルギーを持った光波を使用して5秒ごとにEllipsometryデータを得た。このエネルギー光波はa-Si:H薄膜のpenetration depthが短いた

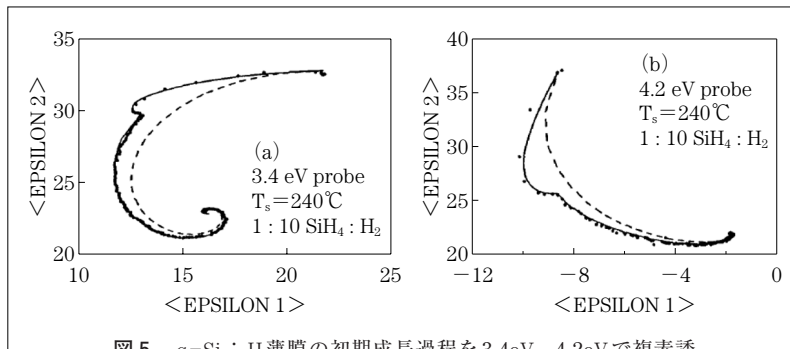


図5 a-Si:H 薄膜の初期成長過程を3.4eV, 4.2eVで複素誘電関数の跡を追跡したグラフ

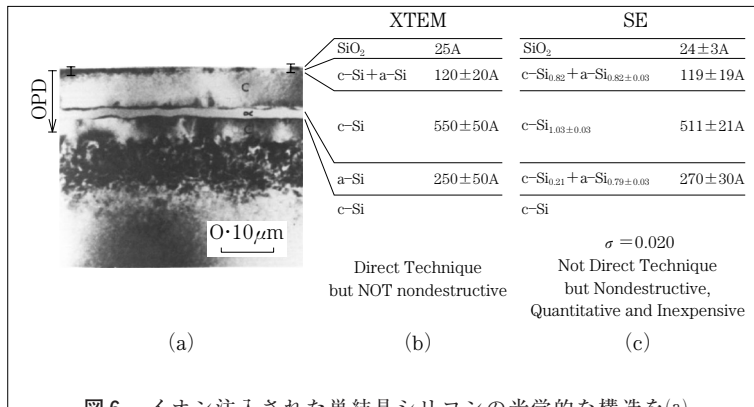


図6 イオン注入された単結晶シリコンの光学的な構造を(a) Cross-Sectional Transmission Electron Microscopy (XTEM), (b)spectroscopic ellipsometerを使って分析した結果 2つの結果は相互補完的な方法で厚さが正確に一致することが確認できる。

め表面層のみを調査するのに適合する。図5から見えるように初期c-Siの場合は ϵ_1 , ϵ_2 の値が右上段から出発してa-Si:H 薄膜の成長によって大抵反時計方向にスパイラル模様で巻きついて下段中央の所で収束するように見える, これは薄膜の成長が正常状態に到達することを表す。この際に点線が見せてくれる跡は成長初期から均一な成長条件によって成長する模様による実際の実験結果とは相当な差がある。

3. 多重薄膜の深さ方向

SEが表面分析装置として脚光を浴び始めた主な理由は多重薄膜構造の深さ方向の一つの例として注入イオンが停止する位置に対応できるアモルファス層が表面酸化層, その下の一部傷ついた結晶層 (crystal layer), またほぼ傷ついてない単結晶層の下に存在することを明らかにし, 各層の厚さ, 傷ついたシリコンのアモルファスの精度などを定量的に解析して, 同一な試料をXTEMで断面写真を撮って, 比較し, 相互補完的な2つの方

法により厚さが正確に一致したことが確認できた。それにSEによる方法は他の光学装置に比べて非破壊的, 非干渉的だけではなく, 薄膜の厚さに加えて各層の組成比, 決定の精度までを定量的に明らかにする長所を持っていることが分かる。この試料の断面図はXTEM写真の結果ともよく一致することを図6でも確認できる。

4. Imaging Ellipsometry

既存のEllipsometryはÅ~nm範囲の薄膜厚さおよび屈折率を測定するのに有用だが, 体細胞または半導体の微細パターンの光学的構造を分析するのにビームサイズによる限界がある。このような微細構造の光学的な特徴を分析するためにオブジェクティブレンズでパターンの微細構造をイメージ素子で測定した後, 各ピクセル別に楕円定数 (Δ , ψ) を計算するImaging Ellipsometryが最近脚光を浴びている。特に既存のバイオ技術 (BT) 分野では主に光学顕微鏡を使って得た映像を分析することで細胞の形や大きさに関する定量的な情

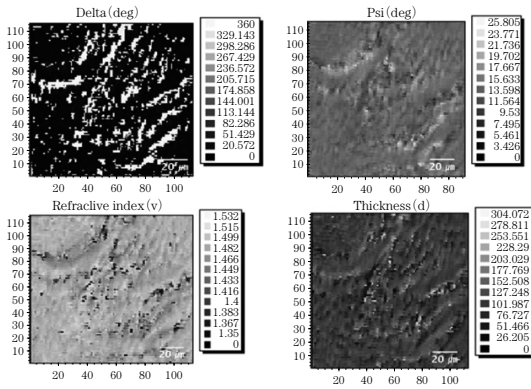


図7 体細胞部分の楕円定数マップと屈折率厚さマップ

報を得るため映像平面に垂直方向の情報，すなわち細胞の厚さまたは細胞の容積に関する定量的な情報を得ることに限界がある。Imaging Ellipsometryは図7のように細胞厚さを数nmの精度で測定可能であり，同時に屈折率の決定を通して細胞密度の映像情報も同時に出すことができるためバイオ研究に寄与できる新しい道具になってきた。

5. Spectroscopic-Reflectometerを利用した被覆粒子核燃料の異方性測定

次世代の核燃料として期待される被覆粒子核燃料は一般的にTRISO (Tristructural Isotropic) 型が使われていて，その構造は4層被覆形態で内側からbuffer-熱分解炭素 (PyC)，IPyC (Inner Pyrolytic Carbon)，SiC層およびOPyC (Outer PyC) 層の順になっている。燃料核としてはUO₂，UC，UC₂または (U，Th) Cなどを使っていて，各被覆層は次のような機能を持っている。Buffer層はIPyC層の損傷を防止すると同時に燃料核移動に関する緩衝役割をして，IPyC層はSiCコーティングから燃料核がHClに腐蝕することを防止して気体の核分裂生成物を密封する役割をする。SiC層は核分裂生成物の拡散を防止して粒子全体の硬度を維持するのに一番重要な被覆層で，OPyC層はSiC層を保護し核分裂の生成物質の拡散を防止する。

このような被覆層の特徴が核燃料に及ぼす影響は燃料核より大きく各被覆層は完全な等方性でなければならないため，被覆層に対する異方性精度 (Attenuation) は核燃料の品質を決定するのに重要なパラメータになる。ちなみに偏光制御反射率の測定を通して核燃料の被覆層の異方性精度を測

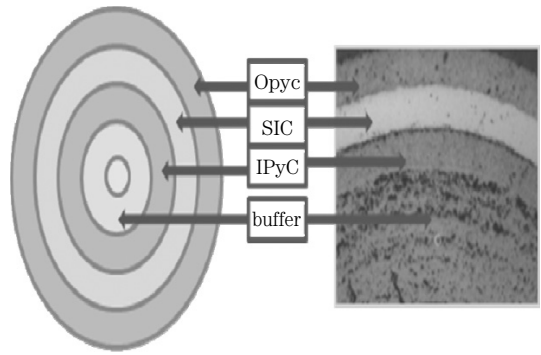


図8 TRISO型の核燃料

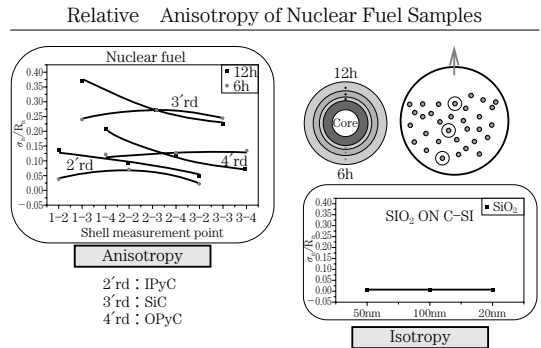


図9 核燃料の各被覆層のAttenuationデータ

定することができたとし，その結果が等方性試料と相違することが確認できた。また被覆層ごとにAttenuationが違い，同じ被覆層でも測定ポイントによってAttenuationの大きさが違うことが分かった。図8はTRISO型の核燃料構造で図9はElli-RScで測定した核燃料のAttenuationを等方性試料と比較して表現したグラフである。

6. 透過型タイプの回転検光子方式の楕円系を使用したZero Retardation測定技術

平板ディスプレイ分野で最もよく使われている液晶ディスプレイは光学異方性の特徴を持つ液晶に電氣場を印可して各ピクセルを透過する光の偏光状態制御でディスプレイを表示する。液晶の安定的な初期整列状態を制御するために使用されるAlignment layerはディスプレイの偏光制御に影響を与えないためにsub-nanometer大きさが非常に小さなretardationの特徴を持っているが，ラビング過程の性能評価のためこれを精密に測定できる技術が要求される。既存のretardation測定方法はAlignment layerの異方性方向と精度を精密に測定し難かったり，工程中にモニタリングするのが大変だったが，他の測定技術に比べて簡単

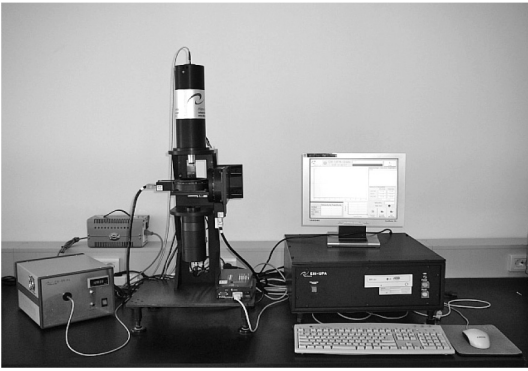


写真1 Elli-Ret-V

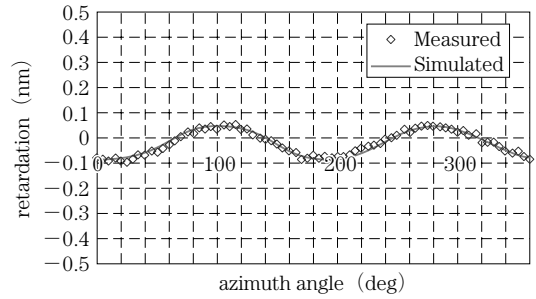


図10 ガラス上にラビングされたPIのretardation測定

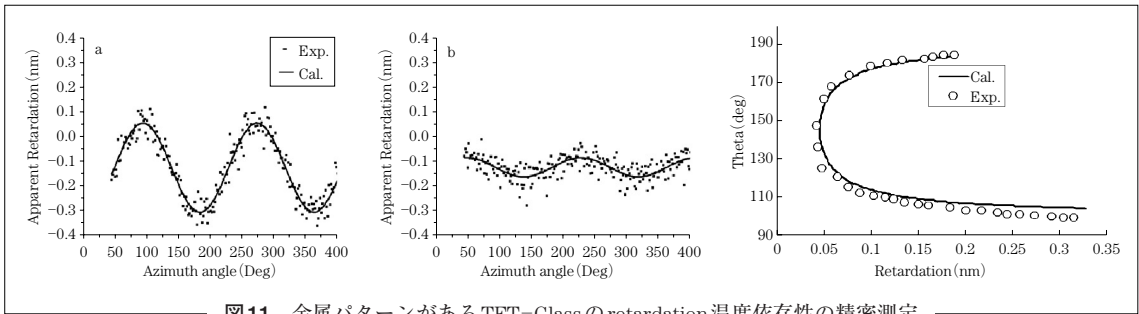


図11 金属パターンがあるTFT-Glassのretardation温度依存性の精密測定

で早く、正確な楕円法を使ったZero Retardation測定技術が開発された。Zero Retardationを測定するための楕円系は光源-偏光子-4分波長リターダー-試料-回転検光子-光学フィルター-ディテクタで構成される透過型タイプの回転検光子方式を使っているが、試料は回転したり傾いたりすることができる据置台に装着されていて、試料の面方向retardationだけではなく垂直方向のretardationの特性もとても精密に測定できる。写真1のようなElli-Ret-Vモデルでretardationを 10^{-2} nmレベルまで精密に測定できる。図10はElli-Ret-Vで測定したガラス上にラビングされたPIのretardationとしてのretardationは ~ 0.066 nm、光軸は $\sim 12.1^\circ$ でとても精密に測定できた。図11の金属パターンがあるTFT-Glass上PIのretardationを測定した結果だが、TFT-Glassの場合、金属パターンの影響で異方性の方向と大きさが温度によって大幅に違うことが確認できる。

□

SEはDepth profile能力を通して実験環境の変化による構造変化、組成変化、各薄膜の成長過程などを非破壊的、非干渉的に従来と異なる手法で比較的簡単に分析できる*in-situ*方法として、半導体、表面関連分野に関するその需要が急増し

ている。またBT分野で細胞の厚さと屈折率、半導体物質で微細パターン分析に应用されているImaging Ellipsometer、LCD産業で液晶の初期整列状態を作るためのPIの光軸と異方性分析のためのzero-retardation測定、核燃料保護層の均一性を確認するための微細なパターンの異方性測定など、初期のEllipsometer産業分野では予想できなかったさまざまな分野でEllipsometerが使われており、SEの正確度を向上させることと同時にデータ獲得速度を画的に増加させる方向で徐々に発展している。

補足

この論文のオリジナルは、韓国語で書かれておりそれをミワオプトにて翻訳しております。よって、多少の訳の違いおよび、意味が不鮮明な部分があると思いますが、ご容赦下さい。

当社は、光学偏光測定システム一筋に20年近く携わっております。特にレーザーエリプソメータは、創業当時より当社の主力システムとして日本国内に数多くの実績および納入台数を誇っております。近年は、測定の多様化により分光タイプの需要がますます上がってきております。そこで当社は、エリプソテクノロジー社のパートナーと成り新たな分野に参入を致しました。