

## 分光・偏光を用いた薄膜・界面解析の実際

### Recent topics of thin films/interface analysis using spectrometry and ellipsometry

田所 利康

Toshiyatsu TADOKORO

(有) テクノ・シナジー

Techno-synergy, Inc.

#### 1. はじめに

分光エリプソメトリーや分光干渉法などのスペクトルフィッティングをベースにした薄膜解析法は、分光データが持つ豊富な情報量を活かした薄膜の光学物性評価が可能であり、非接触、高精度、簡便、適用範囲の広さなどの利点から、精密な薄膜評価を必要とする様々な分野で利用されている。本稿では、スペクトルフィッティング解析の概要について述べ、分光エリプソメトリーや分光干渉法を用いた薄膜・界面の解析例を紹介する。

#### 2. スペクトルフィッティング解析

スペクトルフィッティング解析は、サンプルの光学モデルを基に計算されるシミュレーションスペクトルと測定スペクトルをフィッティングすることにより、膜厚や光学定数などのサンプルパラメーターを決定する解析法である。スペクトルフィッティング解析では、光が入射することで物質が応答するという因果律（クラマース・クローニツヒの関係式：Kramers-Kronig relation）によって物質の光学定数（屈折率  $n$ 、消衰係数  $k$ ）が決定されることを基本として<sup>1,2)</sup>、分光スペクトルに含まれる材料物性情報の定量的な解析を行う。

図 1 に誘電体の光学定数スペクトルモデルを示す。誘電体の内部では、入射された光の電場振動により分極が生じ、その周波数応答特性によって光学定数スペクトルの形状が決定される。図 1 の紫外領域に見られる大きな  $k$  のピークは電子分極（誘電体内部の電子バンド間遷移）の共鳴吸収であり、赤外領域には原子分極（分子や結晶格子の分極振動）の共鳴吸収が見られる。不純物などを原因とするフリーキャリアがある場合には、さらにその吸収が重畳する。誘電体の場合、赤外領域の原子分極による共鳴吸収と紫外領域の電子分極による共鳴吸収の間に、大きなエネルギーギャップが存在する。そ

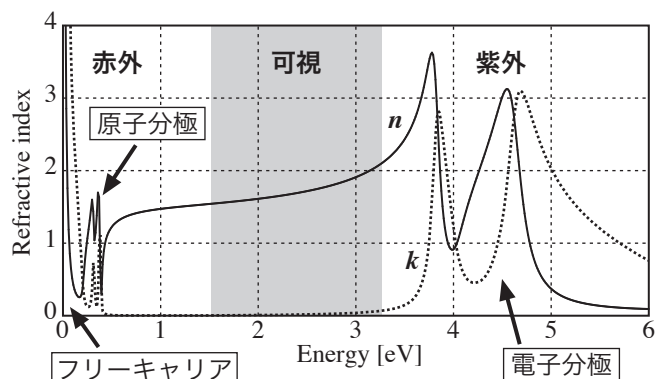


図 1：誘電体の光学定数スペクトルモデル

の結果，可視から近赤外にかけて  $k \sim 0$  で，長波長から短波長に向かって  $n$  が徐々に増加する光学定数スペクトルを示す。

スペクトルフィッティング解析では，電子分極などの共鳴吸収を数学的な振動子モデルの組み合わせとして物質の光学定数スペクトル（誘電関数）を記述し，シミュレーションスペクトルを生成する．多くの物質の誘電関数は，電子分極励起（Lorentz モデル，Tauc-Lorentz モデル，OJL モデル，調和振動子近似，MDF 理論など），原子分極励起（調和振動子モデル，Kim 振動子モデルなど），フリーキャリア励起（Drude モデル，拡張 Drude モデル）の三つの基本的な励起タイプの組み合わせで記述することができる．

スペクトルフィッティング解析では，膜厚，光学定数などの知りたい物理情報が測定スペクトルから直接求まる訳ではなく，図 2 に示す手順を踏むことにより，知りたいサンプル情報を得る．まず，誘電関数の組み合わせで各層の光学定数スペクトルを表し，サンプルの膜構造を記述して，知りたい未知数を含んだサンプルの光学モデルを構築する．この光学モデルにより，ある条件で光が入射された際の反射率スペクトル，透過率スペクトル，吸収スペクトル，分光エリプソメトリースペクトルなど，所望のスペクトルを計算することができる．次に，光学モデルを基に生成されたシミュレーションスペクトルと測定スペクトルとのフィッティング解析を行う．その収束結果からサンプルの物理量が求まる．

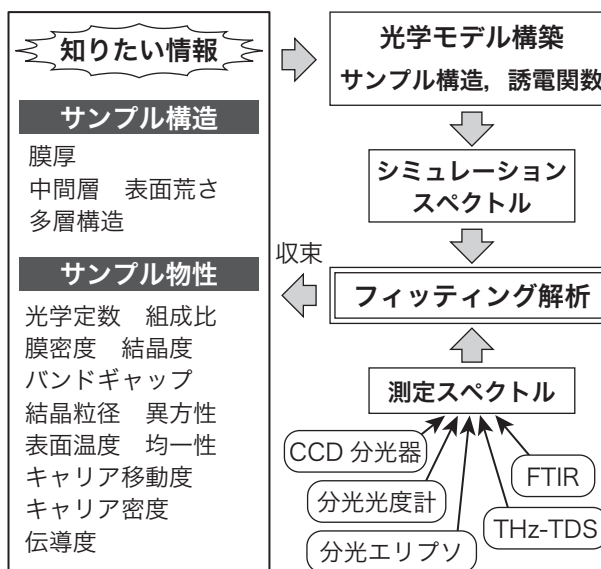


図 2：スペクトルフィッティング解析

### 3. 分光エリプソメトリーと分光干渉法

エリプソメトリー（ellipsometry）は，偏光を利用した光学測定法であり，極薄膜や物質の表面 / 界面に非常に高い感度を有することから，半導体分野などの精密膜厚計として広く定着している<sup>3)</sup>．近年，コンピューターの急速な発達に支えられて進化した分光エリプソメトリーは，スペクトルフィッティング解析を武器に，多層膜，光学異方性媒質などを含む複雑な薄膜サンプル系の解析レベルを飛躍的に向上させた<sup>4)</sup>．こうした背景ゆえ，スペクトルフィッティング解析は分光エリプソメトリー専用のように思われがちであるが，決してそんなことはなく，通常分光器で測定される透過率，反射率，吸収などのスペクトルに対しても有効な解析手法である．特に，膜付きサンプルの干渉スペクトルから膜厚，光学定数などを求める分光干渉法において，スペクトルフィッティング解析の利用価値は高い．

分光エリプソメトリーと分光干渉法の適用範囲を直感的に理解するために，図 3 にシリコン基板上のシリコン酸化膜（ $\text{SiO}_2$ ）を例に，膜厚変化に対するシミュレーションスペクトルの形状変化を示す．(a) は分光エリプソメトリースペクトル（入射角： $75^\circ$ ），(b) は反射率スペクトル（入射角： $0^\circ$ ），膜厚変化範囲は  $0 \sim 30 \text{ nm}$  である．

最初に，(a) の分光エリプソメトリースペクトルのうち， $\Delta$  スペクトルに注目する．基板の  $\Delta$  ス

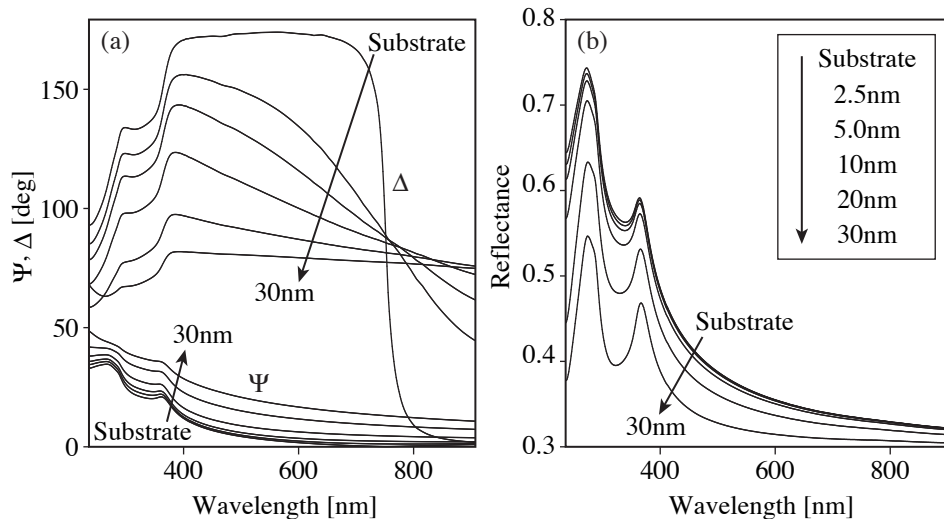


図 3：薄膜の膜厚変化に対するスペクトルシミュレーション

ペクトルを見ると、波長：780 nm 付近で主入射角 ( $\Delta = 90^\circ$ になる入射角) となるため、 $\Delta$ が  $180^\circ$  付近から  $0^\circ$  に向かって急激に変化している。膜厚：2.5 nm の場合を見れば分かるように、主入射角付近の  $\Delta$  スペクトルは、微小な膜厚変化に対して非常に大きな変化を示す。分光エリプソメトリーが、極薄膜に非常に高い感度を有するのは、この主入射角付近における偏光変化に負うところが大きい。

一方、(b) の反射率スペクトルの  $d \leq 5$  nm では、シリコン基板のスペクトルからほとんど変化せず、波長：633 nm、膜厚：2.5 nm における反射率変化は 0.0003 に過ぎない。これは、一般的な分光光度計の反射率測定精度では測定が困難な変化量である。こうした極薄膜の測定では、エリプソメトリーの高感度性が必要になる。しかし、逆に、膜厚が 10 nm 程度より厚ければ、測定・解析に十分な反射率変化量が得られるので、反射率スペクトルを用いたフィッティング解析が有効であることが分かる。

#### 4. スペクトルフィッティング解析の実際

本節では、スペクトルフィッティング解析の実例を紹介する。

##### 4.1 チタニア膜の光学定数測定

最初に、分光エリプソメトリーを用いたチタニア ( $\text{TiO}_2$ ) 膜の光学定数測定について解説する。測定試料は、イオンビームアシスト法 (IAD: ion-beam assisted deposition) を用いて BK7 基板上に成膜された  $\text{TiO}_2$  膜で、設計膜厚は 316 nm である。測定には回転補償子型分光エリプソメーターを用いた。波長範囲は 190 nm ~ 1700 nm、分光エリプソメトリー測定では入射角： $50^\circ$ 、 $60^\circ$ 、 $70^\circ$ 、透過率測定では入射角： $0^\circ$ で行った。

図 4(a) ~ (d) にスペクトルフィッティングの結果、図 4(e) に解析により得られた  $\text{TiO}_2$  膜の光学定数スペクトルを示す。本解析の光学モデルは、表面ラフネス層を有する基板上の誘電体膜を仮定した。 $\text{TiO}_2$  の誘電関数としては Tauc-Lorentz モデル<sup>5)</sup>、表面ラフネス層には Bruggeman モデル<sup>6)</sup>を使用した。Tauc-Lorentz は、アモルファス特有のバンドギャップ (Tauc ギャップ) に Lorentz モデルを掛け合わせることで複素誘電率虚部  $\epsilon_2$  の非対称なピーク形状を再現するモデルであり、主にアモルファス材料に用いられる。また、研磨によるダメージ層などの表面ラフネスがある場合

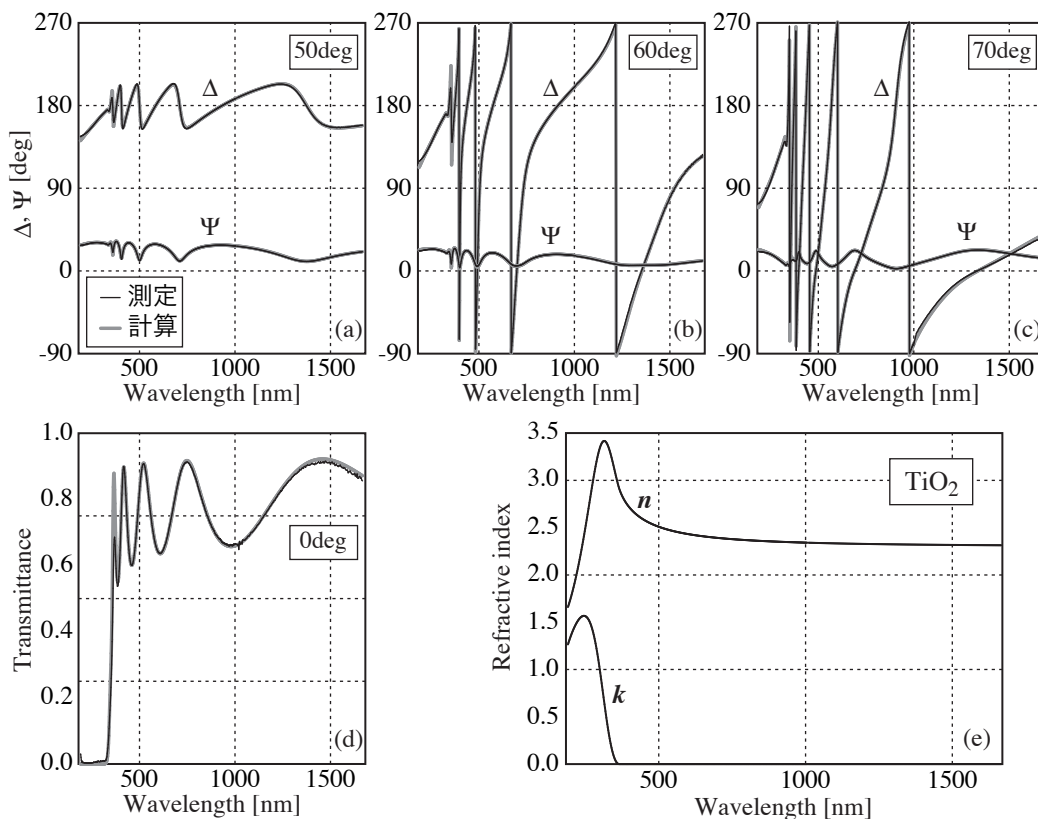


図 4：分光エリプソメトリーを用いた TiO<sub>2</sub> 膜の光学定数決定

には、Bruggeman モデルなどの有効媒質近似を用いた表面ラフネス層の導入が有効である。

エリプソメトリーでは、振幅反射率の比  $r_p / r_s$  を測定しており、 $\Delta$  が  $90^\circ$  をよぎる主入射角付近で最も測定感度が高くなるため、可視域における光学薄膜測定では、入射角  $60^\circ$  を採用する機会が多い。この例では、主入射角付近を中心とした複数入射角測定を行うことで精度の向上を図っている。また、分光エリプソメトリーでは、試料の小さな吸収係数 ( $\alpha < 100 \text{ cm}^{-1}$ ) を正確に決定することが難しいため、 $n, k$  の正確な決定には、透過率スペクトルと併せた解析が有効である。ここでは、 $0^\circ$  入射の透過率スペクトルと分光エリプソメトリーデータとを同時にフィッティングし、紫外領域の消衰係数カーブを精度よく決定している。

本解析では、表面ラフネス層：1.417 nm、TiO<sub>2</sub>：313.960 nm の膜厚値を得た。

#### 4.2 ダイクロイックミラー

分光干渉法を用いた誘電体多層膜解析の例として、ダイクロイックミラー (Dichroic mirror) のフィッティング結果を示す。ダイクロイックミラーは、反射光と透過光がお互いに補色関係になるように、白色光を色分割する機能を持った膜である。測定試料は、IAD 法で成膜された SiO<sub>2</sub> / Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の交互積層膜 29 層で、 $45^\circ$  入射の 570 nm 反射 / 1140 nm 透過ダイクロイックミラーである。

図 5(a) は、測定偏光透過率スペクトルと光学定数初期値を基に計算されたシミュレーションスペクトルの重ね書きであり、挿入図は測定光学配置を示している。図 5(b) は、測定偏光透過率スペクトルとフィッティング後のシミュレーションスペクトルである。本測定では、 $45^\circ$  入射の s 偏光透過率スペクトルと p 偏光透過率スペクトルの同時フィッティングで情報量の増加を図っている。

本解析のように、29 層にも及ぶ多層膜の場合、各層の  $n, k, d$  に何の縛りもなくフィッティン

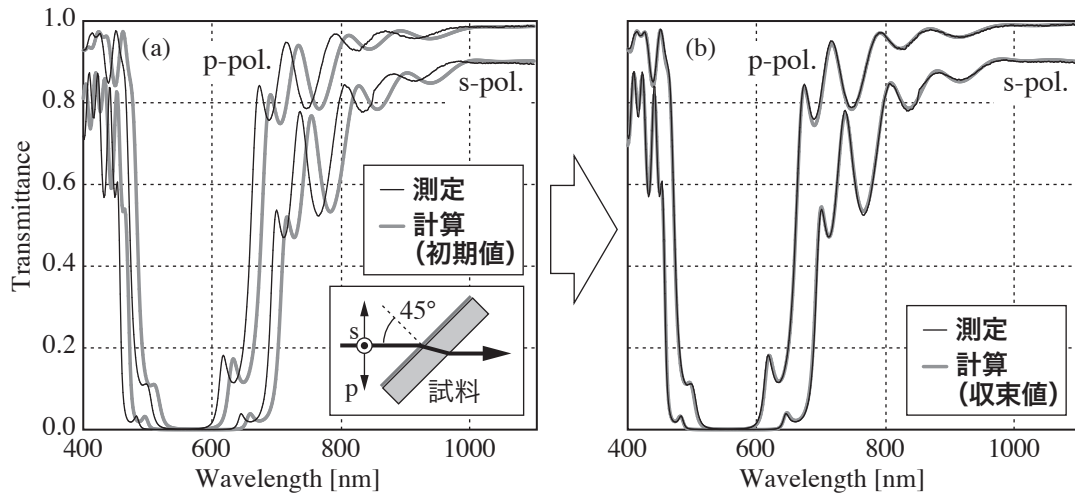


図 5：偏光透過スペクトルを用いたダイクロミックミラーのフィッティング解析

グを行うと、物理的に意味のない局所的な極小点（ローカルミニマム）に収束してしまい、正解にたどり着くことが非常に難しい。そのため、解析者は、成膜装置の癖、過去のデータ、他測定法の結果など、知り得る情報を総合して解析上の戦略を立てていく必要がある。

本解析の場合、測定された透過スペクトルは、設計値を基に計算されたシミュレーションスペクトルから短波長側にシフトしているが、基本的なスペクトル形状は設計通りになっている。これは、各層の  $n$ ,  $k$ ,  $d$  のバラツキは少なく、何らかの理由で系統立ったずれが発生していることを示唆している。まず、第一ステップでは、成膜レシピが設計値から系統的にずれることで発生する膜厚、屈折率のシフトを仮定し、全ての層の  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  がそれぞれ同じ誘電関数モデルで表せるものとして光学モデルを立てた。第二ステップで、各層の膜厚のバラツキを考慮し、よりファインなフィッティングを行った。

### 4.3 ポーラスシリコン膜のフォトルミネッセンス

通常、フォトルミネッセンス（PL: Photoluminescence）スペクトルの解釈は、シンプルで直感的である。すなわち、観測される PL スペクトルのピークが電子遷移のバンド特性を直接反映するものとして議論される。例えば、図 6 に示すシリコン基板上のポーラスシリコン膜からの PL スペクトルの場合、740 nm 付近にメインピークがあり、620 nm 付近に明瞭なショルダーが見られることから、エネルギーの異なる二種類の電子遷移の存在が示唆される。しかし、薄膜サンプル系における発光現象では、膜の干渉などがスペクトル形状に影響を及ぼすことから、直感的な PL スペクトル解釈には危険が伴う。本節では、図 6 に示したポーラスシリコン膜の PL スペクトルを例に、PL スペクトルが反射、干渉、再吸収などに影響されることを考慮したサンプル光学モデルを用いて、より信頼性の高い電子遷移に関する情報を得る解析法について概説する<sup>7)</sup>。

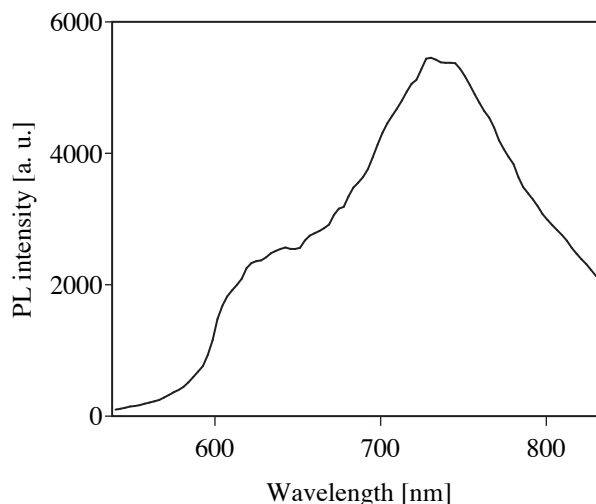


図 6：ポーラスシリコンの PL スペクトル

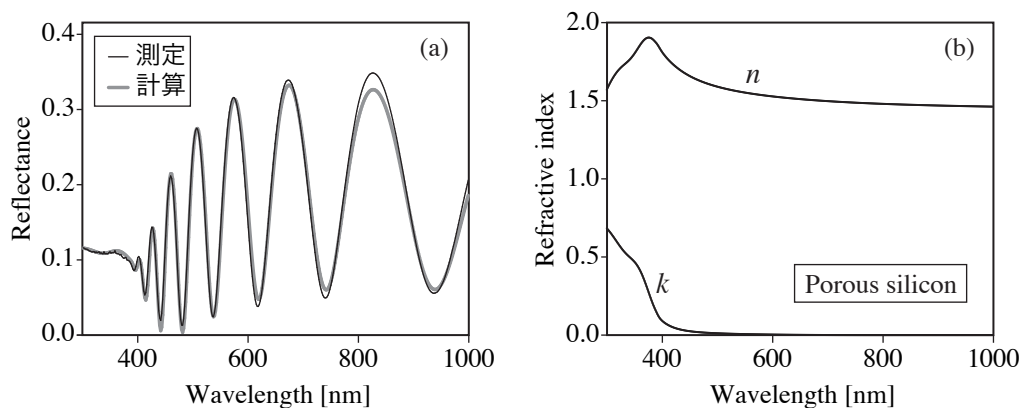


図 7：ポーラスシリコンの反射率スペクトルフィッティングと光学定数

解析の最初のステップでは、反射率スペクトルから発光層の膜厚と光学定数を決定する。図 7(a) に示すように、測定された反射率スペクトルのフィッティング解析により、ポーラスシリコン膜の光学定数（図 7(b)）と膜厚：1125 nm を求めた。ポーラスシリコンは、本来、空気とシリコンの混晶複合材料として扱う必要があり、かつ、深さ方向に密度勾配を持つ傾向があるため屈折率傾斜膜として解析するべきであるが、ここでは解析を単純化するために均質膜として扱った。図 7(a) の長波長側で反射率カーブのフィッティング結果に不一致が生じているのは、そのためである。

次のステップでは、電子遷移のエネルギー分布を近似する内部発光効率関数を求める。PL スペクトルの励起条件は、励起波長：457 nm，入射角：0°，入射偏光方位：s 偏光，測定条件は、測定配置：0° 反射（後方散乱），測定偏光方位：s 偏光である。励起されたキャリアは、ある内部発光効率分布に従い再結合・発光する。本解析では、内部発光効率を表す関数として、PL のピーク波長に対応した  $13,500 \text{ cm}^{-1}$  に共鳴ピークを持つ Kim 振動子<sup>8)</sup> (Lorentzian と Gaussian の中間状態が表現できる振動モデル) を仮定した。先に求めたポーラスシリコン膜の光学定数と膜厚を固定し、Kim 振動子の各パラメーターを変数として PL スペクトルのフィッティングを行った。

最後に、反射率スペクトル、PL スペクトルのフィッティング誤差が最小になるように、両者を同時フィッティングし直した。その結果を図 8(a)，その時の内部発光効率分布を図 8(b) に示す。図 8 の結果から、PL スペクトルにおける 620 nm 付近のショルダーが、特別な電子遷移を仮定することなく、単一ピークを持つ内部発光効率分布によって忠実に再現されていることが分かる。

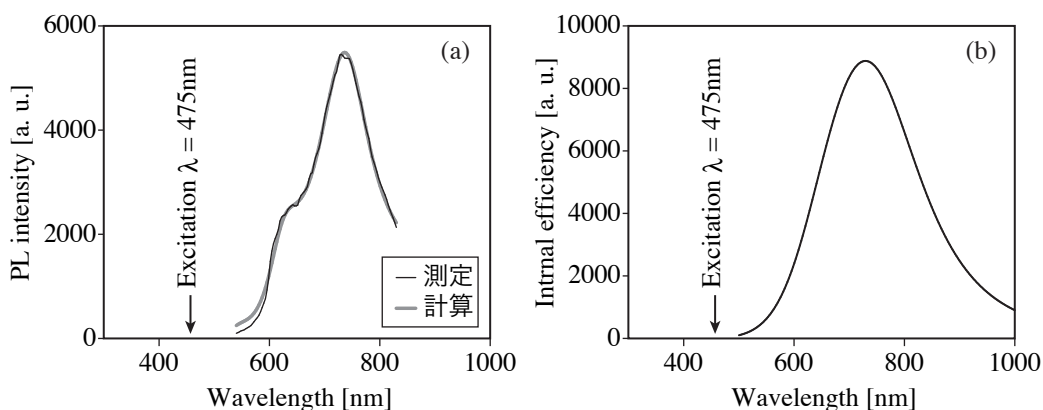


図 8：PL スペクトルのフィッティング結果と内部発光効率分布

このように、スペクトルフィッティング解析は、PL スペクトルを含む膜物性の議論においても、解析の信頼性向上に役立ち、物理的な解釈の助けとなる情報を提供してくれる。

#### 4.4 液晶セルパラメーターの決定

液晶ディスプレイの諸特性は、セルギャップ、ねじれ角、プレチルト角などのセルパラメーター（図 9(a) 参照）に強く依存する。分光エリプソメトリーは、高い偏光検出感度とスペクトルの豊富な情報を併せ持ち、複数のセルパラメーターを矛盾なく同時決定できる点で有力である。ここでは、通常分光エリプソメトリーを光学異方性解析に拡張した一般化エリプソメトリー<sup>9, 10)</sup>を利用して、セルパラメーターの同時決定を行った結果を紹介する<sup>11)</sup>。

セルパラメーター測定では、透過配置において偏光解析を行う。通常の等方性媒質のエリプソメトリーの場合、サンプルのジョーンズマトリクスにおける非対角成分は 0 になるが、液晶のような光学異方性媒質では、一般的に 0 以外の値を持つ。

$$\begin{bmatrix} E_p \\ E_s \end{bmatrix}_{\text{out}} = \begin{bmatrix} t_{pp} & t_{sp} \\ t_{ps} & t_{ss} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} E_p \\ E_s \end{bmatrix}_{\text{in}} \quad (1)$$

例えば、試料に p 偏光成分 (s 偏光成分) のみを入射した場合でも、非対角成分である  $t_{ps}$  ( $t_{sp}$ ) は見かけ上 s 偏光成分 (p 偏光成分) として検出される。一般化エリプソメトリーでは、対角成分に非対角成分を加えた次式の三項目を測定する。

$$\rho = \tan \Psi \exp(i\Delta) = \frac{t_{pp}}{t_{ss}}, \quad \rho_{ps} = \tan \Psi_{ps} \exp(i\Delta_{ps}) = \frac{t_{ps}}{t_{pp}}, \quad \rho_{sp} = \tan \Psi_{sp} \exp(i\Delta_{sp}) = \frac{t_{sp}}{t_{ss}} \quad (2)$$

図 9 に、測定・解析に用いた TN セル構造および測定配置を示す。解析に用いるセルパラメーターは、セルギャップ、プレチルト角、ねじれ角、液晶層の  $n_e$ ,  $n_o$ , 入射偏光方位と配向方向のずれなどである。ガラス基板、ITO、配向膜の光学定数と膜厚は、予め測定したものをを用いた。本解析では、 $-30^\circ$ ,  $-15^\circ$ ,  $0^\circ$ ,  $15^\circ$  の 4 入射角における測定結果を同時フィッティングすることで解析精度を確保している。

図 10 に、一般化エリプソメトリーを用いたフィッティング解析例を示す。グラフは、左から (2) 式に示したパラメーターの順番である。図 10 から分かるように、フィッティング結果は非常に良

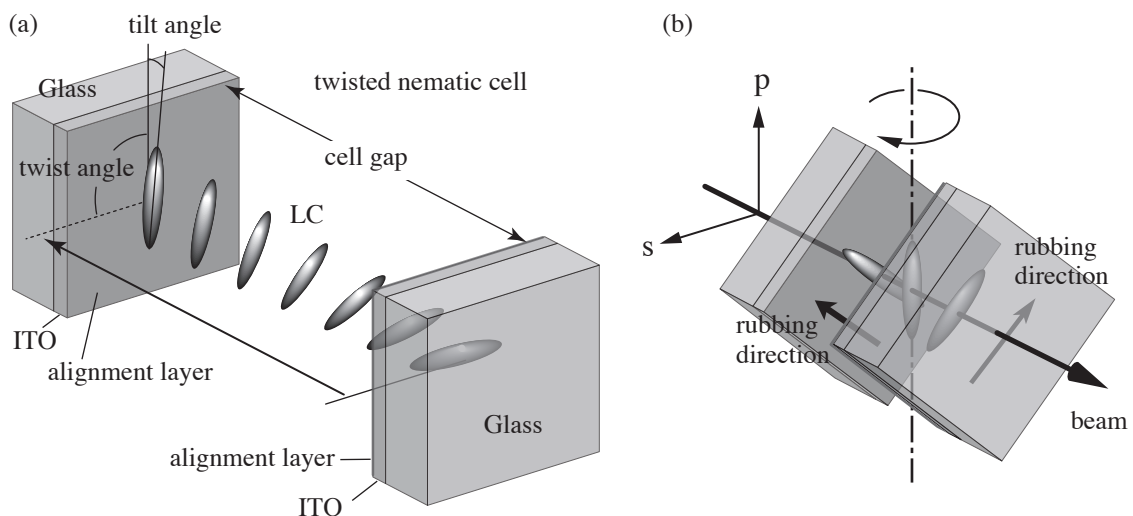


図 9：TN 液晶セルのセルパラメーターと測定セル配置

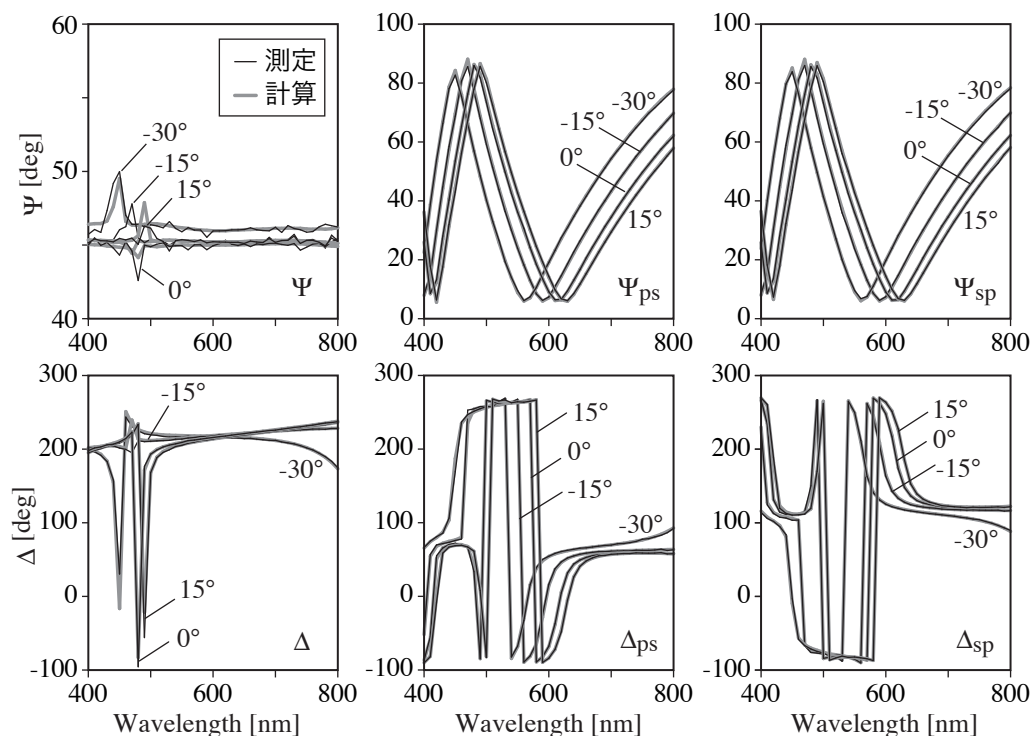


図 10：一般化エリプソメトリーにおけるスペクトルフィッティング結果

好であり，対角成分，非対角成分ともに矛盾のない収束結果が得られている。

図 11 に，解析によって得られたセルパラメータを示す．一般化エリプソメトリーのフィッティング解析により決定されたセルギャップ，プレチルト角，ねじれ角は，繰り込みエリプソメトリー<sup>12,13)</sup>を用いて求められた値とほぼ一致しており，液晶層の  $n_e$ ,  $n_o$  はカタログ値に近い波長分散カーブを示している。

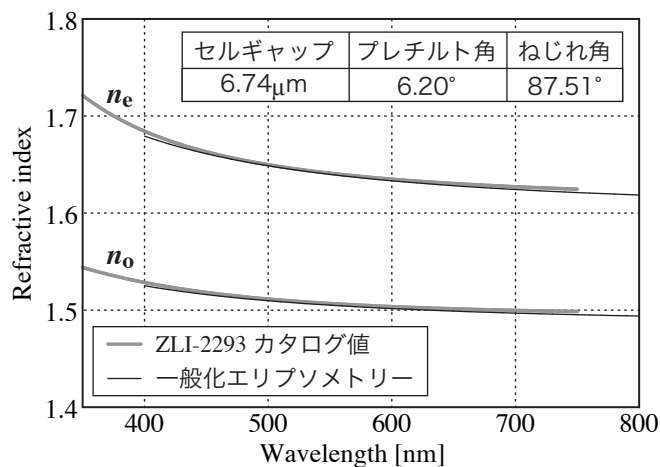


図 11：得られたセルパラメーター値

### 終わりに

本稿では，光学モデルを用いたフィッティング解析を中心にして，分光干渉法，分光エリプソメトリーによる薄膜解析の実際について概説した．フィッティング解析では，サンプル内で起こっている光と物質の相互作用を，如何に解釈して光学モデル化するかが，重要かつ本質的な問題である．また，求めたい変数に対して感度のあるスペクトルデータを組み合わせて解析することも重要である．つまり，感度・精度が稼げさえすれば，測定法，測定配置の組み合わせは任意で，透過率と反射率，透過率と  $\Psi$ ,  $\Delta$ ，多入射角の偏光反射率など，必要な測定スペクトルを必要な数だけ同時にフィッティングすればよい．その時に注意すべきことは，解析上の戦略を持って適切な光学モデルを立て，試料の実態に合わせて光学モデルを進化させること，解析要求に見合う，精度の高い分光スペクトルを測定することである。



## 文 献

- 1) E. Hecht: *Optics* (Pearson Education, 4th edition, 2002), 尾崎義治, 朝倉利光訳:「ヘクト 光学 I, II」(丸善, 2002) .
- 2) M. Born and E. Wolf: *Principles of Optics*, 7th Edition (Cambridge University Press, New York, 1993), 草川徹訳:「光学の原理」(東海大学出版, 2005).
- 3) R. M. A. Azzam and N. M. Bashara: *Ellipsometry and Polarized Light* (North Holland Press, Amsterdam, 1977, Second edition, 1987).
- 4) 藤原裕之: 分光エリプソメトリー (丸善, 2003).
- 5) G. E. Jellison, Jr.: *Thin Solid Films* **313-314** (1998) 33-39.
- 6) D. A. G. Bruggeman: *Ann Phys.* **24** (1935) 636.
- 7) W. Theiss: *SCOUT tutorial 2* (2001).
- 8) C. C. Kim, J. W. Garland, H. Abad, P. M. Racciah: *Phys. Rev.* **B45** (1992) 11749-11767.
- 9) M. Schubert, B. Rheinlander, C. Cremer, H. Schmiedel, J. A. Woollam, C. M. Herzinger and B. Johs: *J. Opt. Soc. Am.* **A13** (1996) 1930-1940.
- 10) J. N. Hilfiker, C. M. Herzinger, T. Wagner, A. Mario, G. Delgais and G. Abbate: *Thin Solid Films*, **455-456** (2004) 585-591.
- 11) 田所 利康, 堤浩一, 鈴木道夫: 2005 年 日本液晶学会討論会講演予稿集 PC06 (2005) 369.
- 12) S. Okutani, M. Kimura, H. Toriumi, K. Akao, T. Tadokoro and T. Akahane: *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** (2001) 3288-3293.
- 13) N. Tanaka, M. Kimura and T. Akahane: *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** (2003) 486-491.

---

田所 利康 (Toshiyasu TADOKORO)  
有限会社テクノ・シナジー  
〒 193-0832 東京都八王子市散田町 2-46-16  
電話 & FAX : 042-667-1992  
e-mail : tado@techno-synergy.co.jp