

分光エリプソメトリを用いた化合物半導体の評価

俞国林, 曾我哲夫*, 神保孝志**, 梅野正義

電気情報工学科

(1994年9月2日受理)

Characterization of compound semiconductor
by spectroscopic ellipsometry

Guoling YU, Tetsuo SOGA*, Takashi JIMBO** and Masayoshi UMENO

Department of Electrical and Computer Engineering

(Received September 2, 1994)

Spectroscopic ellipsometry is a useful method of evaluating the optical parameters of materials. It has several advantages, such as a) high sensitivity, b) independent measurements of complex dielectric functions and c) high absolute accuracy. In this paper, we show several examples of the spectroscopic ellipsometry characterization of semiconducting thin films. The samples are a thin film deposited on a GaAs solar cell, an Si substrate and a GaP layer grown on an Si substrate.

1. はじめに

近年, 光デバイスに用いる様々な材料の研究開発が進められている。デバイスを作製する上で, 反射率, 吸収率, 消衰係数等の光学パラメータを正確に測定する事は大変重要である。

直線偏光の入射光が試料表面で反射する時に偏光状態が変化する。エリプソメトリは, その光の強度変化と位相変化を測定し, これから試料の光学定数や被膜物質膜厚を決定する方法である。分光エリプソメトリは, 広い波長域でこれらのパラメータを測定するエリプソメトリである。この装置の登場で, 従来からの膜厚と光学定数を求めるものというイメージを一掃し, コンピュータ解析技術の進歩を伴って, 多層膜各層およびその界面(遷移層)の組成^[1,2], 結晶性^[3]も計測可能になり, また, 半導体ヘテロ接合の評価への応用が広まってきている。また測定の全自動化のため, 個人差がなく, 高精度なデータを得られ, 装置に備えられたソフトにより, いろいろな評価が行える。

ここでは, 分光エリプソメトリの結晶評価への応用について, 筆者らの研究例を中心に解説し, 報告する。

2. 測定原理

(1) 測定原理

図1は分光エリプソメトリ装置の一般的な概略図である。P: 偏光子, Q: 位相板, S: 試料, A1: 回転偏光子, A2: 検光子である。図2のように直線偏光を持つ入射光が物質から反射すると, 一般には楕円偏光状態に変わる。偏光の状態は電界ベクトルの二つの成分波の間の位相と振幅の関係によって特徴づけられる。入射面に平行な振動成分をp波, 入射面に垂直な成分をs波とする。一般に反射によって, p波とs波の相対的な位相のずれと, 振幅の比が変化する。この位相のずれを Δ とし, 振幅の比を $\tan\Psi$ とする。位相角を β , 振幅をAで表わせば,

$$\Delta = (\beta_p - \beta_s)_{\text{反射光}} - (\beta_p - \beta_s)_{\text{入射光}} = \Delta p - \Delta s \quad (1)$$

$$\Psi = \arctan[(A_p/A_s)_{\text{反射光}} / (A_p/A_s)_{\text{入射光}}] \\ = \arctan(r_p/r_s) \quad (2)$$

エリプソメトリでは, この Δ と Ψ を測定する。相対複素振幅比は,

*計測分析センター

**極微構造デバイス研究センター

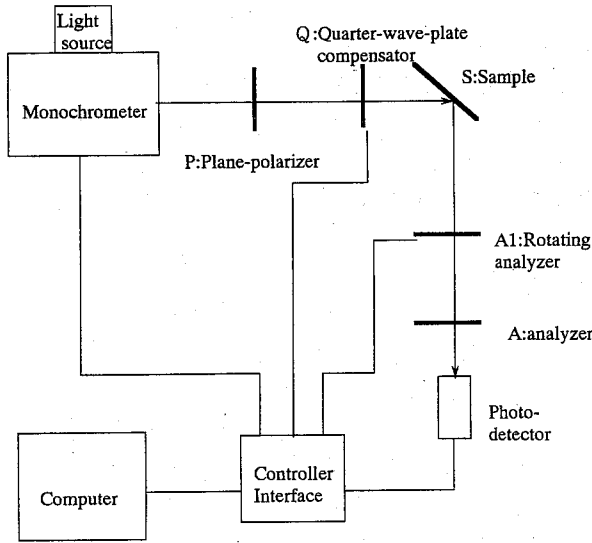


Fig. 1 Schematic illustration of the ellipsometry optical system

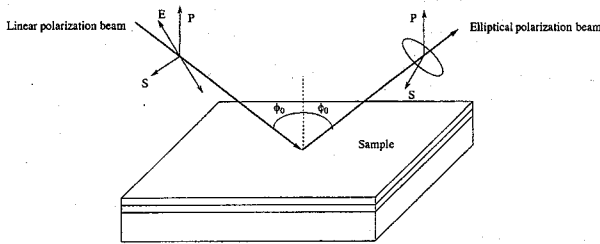


Fig. 2 Schematic illustration of the polarization of light

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \frac{|R_p| \exp(i\Delta_p)}{|R_s| \exp(i\Delta_s)} = \tan \Psi \exp i\Delta \quad (3)$$

で表わされる。(Δ, Ψ)を求める方法は、測定光学系や各光学要素の操作の仕方により、様々な方法がある。ここでは我々の装置に備えているRA法、KP法を説明する。光源から出た光が光検出器側で出力されるが、この時回転検光子を回転してその出力を計測した場合、光強度 $I(\theta)$ は次のように表わせる。

$$I(\theta) = A_0/2 + A_2 \cos(2\theta) + B_2 \sin(2\theta) \quad (4)$$

但し、 θ は検光子の回転角を表わし、 A_0, A_2, B_2 はそれぞれフーリエ係数の定数になっている。光学系諸量と関係が以下の式になる。

$$A_0 = |E|^2 (\tan^2(\psi) + 1) \quad (5)$$

$$A_2 = |E|^2 (\tan^2(\psi) - 1) \quad (6)$$

$$B_2 = |E|^2 \tan(\psi) \cos \Delta \quad (7)$$

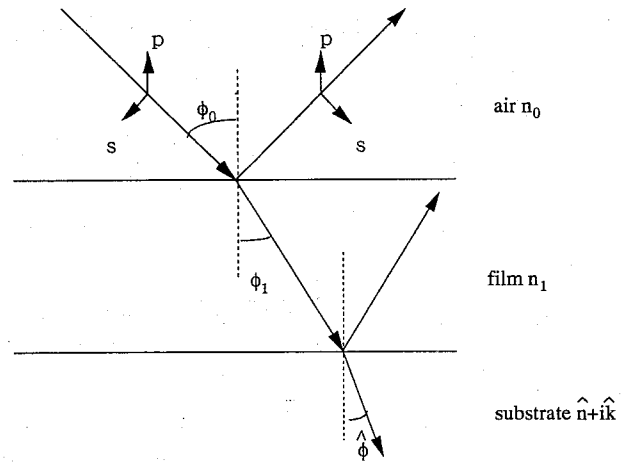


Fig. 3 Schematic illustration of reflection and transmission of polarized plane wave

$\theta = 45^\circ$ 且つ $|E|^2$ は光強度に比例した定数である。

(5), (6), (7) を (Δ, Ψ) について解くことができ、次のようになる。

$$\Psi = \tan^{-1}(\sqrt{(A_0 + 2A_2)/(A_0 - 2A_2)}) \quad (8)$$

$$\Delta = \cos^{-1}(B_2/|E|^2/\tan(\Psi)) \quad (9)$$

但し、 $|E|^2 = A_0/2 - A_2$ となる。

RA法は位相板Q無しで回転検光子法のみでの測定を行う。この方法は安定した素子のみで構成されているため、環境変化を受けにくく非常に敏感に高精度測定ができる。但し、直線偏光を入射しているためΔが0°又は180°に近い場合は、原理的に測定しにくく、精度も悪くなる。KP法は位相板Qを用いて、あらかじめ試料に入る前の偏光状態が測定してあり、各光学素子の誤差を補正し円偏光を入射させ測定しているため、非常に敏感に高精度測定ができる。RA法とは逆にΔが90°又は270°に近い場合は原理的に測定しにくく、精度も悪くなる。光路に位相板を配置しているため、温度変化が測定精度に影響するという欠点も持っている。

(2) 解析モデル

図3の様に基板に単層膜が形成されている場合には、反射比 R_s/R_p は次式で表わされる。

$$\rho = \frac{r_{1p} + \hat{r}_{2p} e^{-ix}}{1 + r_{1p} \hat{r}_{2p} e^{-ix}} \cdot \frac{1 + r_{1s} \hat{r}_{2s} e^{-ix}}{r_{1s} + \hat{r}_{2s} e^{-ix}} \quad (10)$$

r_{1s}, r_{1p} は空気と薄膜の反射率、 $\hat{r}_{2s}, \hat{r}_{2p}$ は薄膜と基板の反射率である。関係式が次式で与えられる。

$$r_{1p} = \frac{n_1 \cos \phi_0 - n_0 \cos \phi_1}{n_1 \cos \phi_0 + n_0 \cos \phi_1}, \quad (11)$$

$$r_{1s} = \frac{n_0 \cos \phi_0 - n_1 \cos \phi_1}{n_0 \cos \phi_0 + n_1 \cos \phi_1}$$

$$\hat{r}_{2p} = \frac{\hat{n} \cos \phi_1 - n_1 \cos \hat{\phi}}{\hat{n} \cos \phi_1 + n_1 \cos \hat{\phi}}, \quad (12)$$

$$\hat{r}_{2s} = \frac{n_1 \cos \phi_1 - \hat{n} \cos \hat{\phi}}{n_1 \cos \phi_1 + \hat{n} \cos \hat{\phi}}$$

$$x = (4\pi/\lambda)n_1 d_1 \cos \phi_1 \quad (13)$$

$$\cos \phi_1 = \left(\frac{1}{n_1}\right) \sqrt{n_1^2 - n_0^2 \sin^2 \phi_0}, \quad (14)$$

$$\cos \hat{\phi} = \left(\frac{1}{\hat{n}}\right) \sqrt{\hat{n}^2 - n_0^2 \sin^2 \phi_0}$$

ここで、 n_0 : 空気屈折率、 n_1 : 膜屈折率、 \hat{n} : 基板屈折率である。

$$\frac{R_p}{R_s} = \rho = \tan \Psi \exp(i\Delta) \quad (15)$$

(15)式を見れば分かるように $\tan \Psi$ と Δ の2つの値は膜の屈折率、膜厚、光の入射角および波長の関係となっている。従って、 $\tan \Psi$ と Δ が実験的に求まれば、(15)式と比較することにより、他のパラメーターを解析的に求めることが可能である。

多層膜の場合には同様な式が得られるが、エリプソメトリの測定値 $\tan \Psi$ と Δ の2値に対し未知数が多くなり、測定値から直接多くのパラメーターを計算することは不可能である。そこで、測定試料に対しモデルを仮定し、測定値とモデルから計算された $\tan \Psi$ 、 Δ を最小二乗法でフィッティングすることにより構造の解析を行う。この時フィッティングの判断には次式で与えられる MSE (Mean square error) が用いられる。

$$MSE = \left(\frac{1}{2N-M} \sum_{i=1}^N \left\{ (\tan \Psi_i^f - \tan \Psi_i^m)^2 + (\cos \Delta_i^f - \cos \Delta_i^m)^2 \right\} \right)^{1/2} \quad (16)$$

ここで、 N 、 M はそれぞれ測定点およびパラメーターの数を表わしている。この MSE が極小となる点でのモデルの値が解析結果として与えられる。

3. 分光エリプソメトリ装置

実験に用いた装置はフォトデバイス (株) 製の多入射分光エリプソメトリ MASS-102 であり、その外観写真

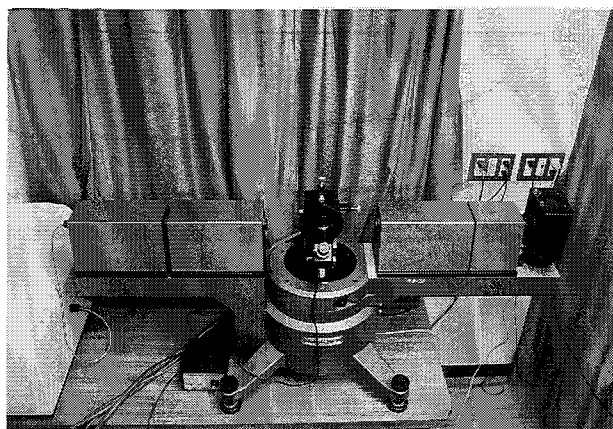


Fig. 4 Photograph of the ellipsometry equipment

を図4に示す。光源としてキセノン短アークランプを用い、ビーム径は $\phi 1 \sim \phi 5$ mm、広がりの角は 2mrad である。入射角は $40^\circ \sim 90^\circ$ 、波長は 300nm \sim 830nm である。測定精度は $\Delta = \pm 0.05^\circ$ 、 $\Psi = \pm 0.05^\circ$ である。

4. 分光エリプソメトリ測定例

(1) GaAs 太陽電池の反射防止膜

通常 GaAs 太陽電池の表面は反射率を低減するために誘電体多層膜 (2層の場合が多い) によってコーティングされる。太陽電池の高効率化には反射防止膜を広い波長領域で反射率をできるだけ低く抑えることが好ましい。そこで、GaAs に種々の薄膜材料で形成し、屈折率を測定した。比較を行った材料は真空蒸着法で製膜した、 SiO_2 、 MgF_2 、 SiNx 、 ZnS である。

図5に4つの材料の屈折率を示す。 SiO_2 、 MgF_2 の屈折率はほぼ 1.4 程度であり、反射防止膜1層目 (表面) の低屈折率材料として適していることがわかる。また、反射防止膜2層目の高屈折率材料には屈折率 2.4 \sim 2.6 の ZnS が適していることがわかる。

図6に反射防止膜を設けない場合の Si 上 $\text{Al}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{As}$ 太陽電池の反射率、および MgF_2/ZnS 反射防止膜を設けたときの反射率、理論反射率を示す。実際に作製した反射防止膜の膜厚は MgF_2 が 70nm、 ZnS が 50nm である。図6からわかるように反射防止膜を設けることによって、30 \sim 45% の反射率が 0 \sim 20% の反射率に低減することができた。また、波長 540nm の光に対しては 34% の反射率が 0.5% 以下にまで低減された。しかし、理論計算と比べると実測の反射率は少し高めになっている。これは理論計算において簡略化のため基板 ($\text{pn-Al}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{As/Si}$) の k 値を考慮しなかったためである。最小反射率の得られる波長は実測と一致しており、ほぼ期待どおりの反射率を得ることができたと言える。

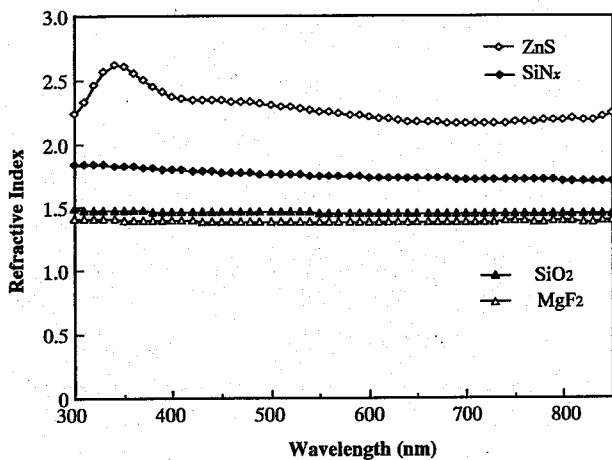


Fig. 5 Refractive indices of thin films deposited on GaAs substrate

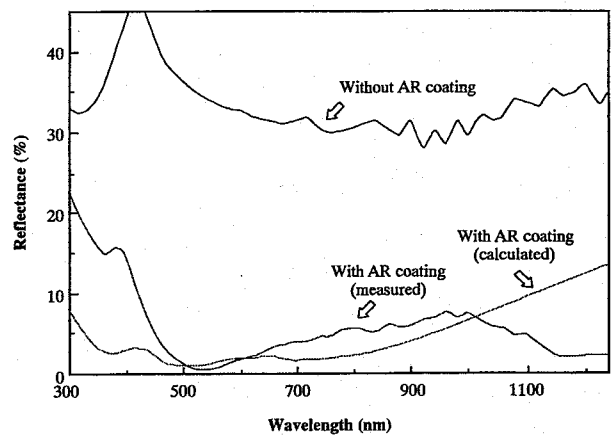


Fig. 6 Reflectance of AlGaAs solar cell grown on Si substrate

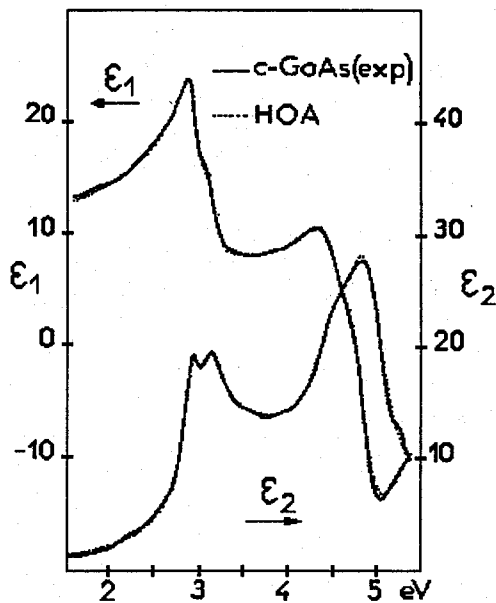


Fig. 7 Approximation to the dielectric function of GaAs using seven harmonic oscillators

TABLE 1 Values of E_i involved in 7 harmonic oscillator approximation of the dielectric function of GaAs

| i | E_i |
|-----|--------|
| 1 | 2.9207 |
| 2 | 3.1267 |
| 3 | 3.5036 |
| 4 | 4.050 |
| 5 | 4.479 |
| 6 | 4.821 |
| 7 | 6.5595 |

(2) 半導体誘導率理論による半導体の誘電率

半導体の誘電率 ϵ と結晶バンド構造との関係は以下の式で与えられる。^[4]

$$\epsilon = 1 + \sum A_i e^{i\phi_i} (E - E_i + i\Gamma_i)^{-n} \quad (17)$$

ここで、 E_i は各臨界点、 Γ 、 L 、 X に対応するバンドギャップのエネルギーである。

図7はGaAsの ϵ の値を式(17)でフィッティングした結果である^[5]。この解析では七つの E_i を考慮し、全て $\phi_i = 0$ 、また、 $n = 1$ が用いられている。この七つの E_i の値は表1にリストされている。

誘電率の微分スペクトルを解析することで臨界点構造

がより鮮明となり、求める臨界点パラメーターも信頼性が増す。図8は測定で求めたSi基板の誘電率 $\epsilon^{[6]}$ の数値微分スペクトル(点)と式(17)によって臨界点 E_i だけでフィッティングしたスペクトルと比較したものである。 E_i と $E_i + \Delta_i$ の値の差がかなり小さいため、重なっている。実験値は理論曲線によりフィッティングされ、 E_i などパラメーターを求めることが可能である。

(3) シリコン基板上に成長したGaP薄膜結晶

GaPとSiとの格子定数は0.36%、熱膨張係数も約2倍の違いがあり、GaPをSi上に成長すると、歪みが発生する。フィッティングによりGaP、Siの禁制帯幅 E_i を測定することにより、Si基板、GaP層にかかっている応力を見積ることが可能である。実験ではGaPの膜厚を50nm、20nm、10nmと変化させ、 Δ と Ψ をエリプソメトリで測定した。GaPの表面は平坦である。膜厚10nmの結果を図9に示す。前述したようにGaPとSiの誘電率 ϵ は式(17)で近似した。図9の測定範囲では E_i の臨界点しか見えないので、歪みによって E_i につい

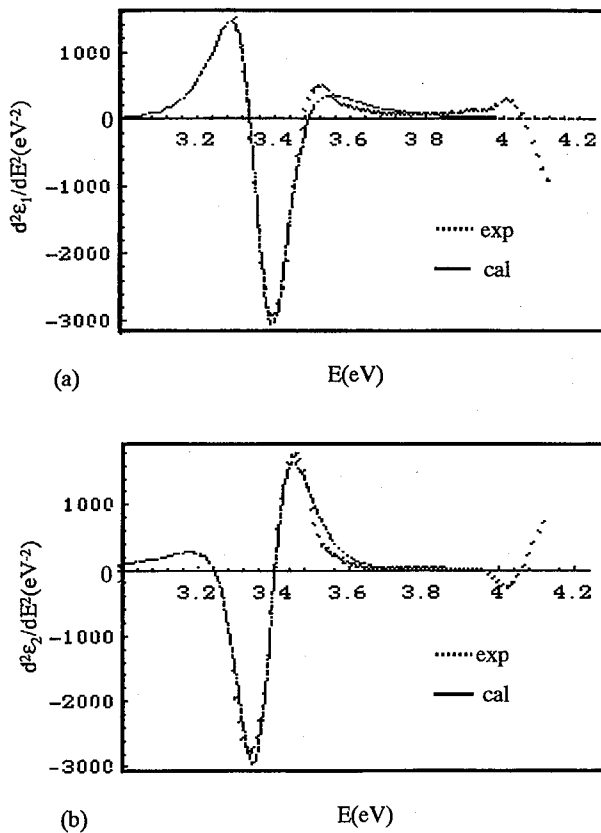


Fig. 8 Fitting of the second derivatives of the real (a) and imaginary (b) parts of the dielectric function of Si measured as a function of energy

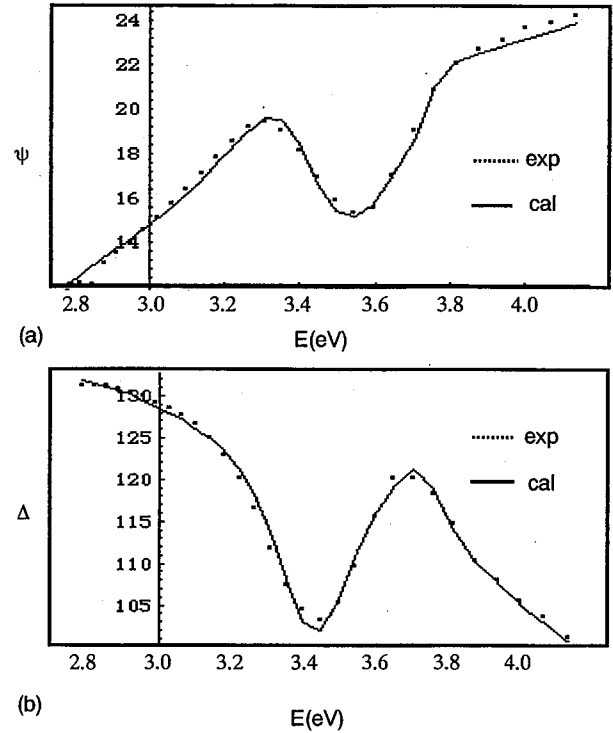


Fig. 9 Measured (dashed lines) and best fit (solid lines) Ψ and Δ values for 10nm GaP grown on Si substrate

てのパラメーターが ΔE_1 , ΔA_1 , $\Delta \Phi_1$, $\Delta \Gamma_1$ 変化すると仮定した。式 (17) は以下のような形に変化できる。

$$\begin{aligned} \epsilon = & 1 + \sum A_i e^{i\phi_i} (E - E_i + i\Gamma_i)^{-n} \\ & + \Delta A_1 e^{i\phi_1} (E - E_1 + i\Gamma_1)^{-n} \\ & + iA_1 \Delta \phi_1 e^{i\phi_1} (E - E_1 + i\Gamma_1)^{-n} \\ & + nA_1 \Delta E_1 e^{i\phi_1} (E - E_1 + i\Gamma_1)^{-n-1} \\ & - inA_1 \Delta \Gamma_1 e^{i\phi_1} (E - E_1 + i\Gamma_1)^{-n-1} \end{aligned} \quad (18)$$

$1 + \sum A_i e^{i\phi_i} (E - E_i + i\Gamma_i)^{-n}$ は歪み零のバルクの GaP の誘電率^[6] $\epsilon = (n+ik)^2$ であり、すでに報告されているデータを使う。試料は Si 基板, GaP 膜と GaP 酸化膜の三層を仮定し、それぞれ四つのパラメーターを含んだ GaP と Si の複素屈折率を適当な式に代入して、実験データと最小二乗法でフィッティングすることによって、それぞれのパラメーターを決めた。GaP と Si の ΔE_1 を図 10 に示した。GaP の E_1 の変化量はプラスで、Si のほうはマイナスである。従って、GaP には圧縮応力が働き、Si 基板には引っ張り応力が働いていることがわかる。そして、膜厚が薄いほど $|\Delta E_1|$ が大きいことが分か

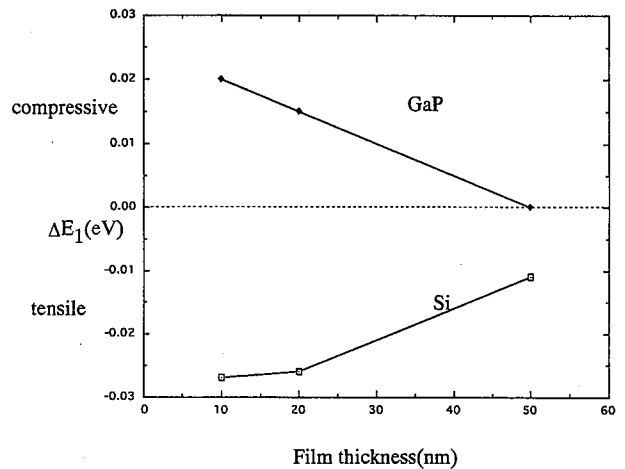


Fig. 10 ΔE_1 as a function of GaP thickness

る。これは Si 基板の上に GaP がシュードモルフィックに成長するために、格子不整合の違いのため、(GaP: 0.54512nm, Si: 0.5431nm) GaP には圧縮応力、Si には引っ張り応力がかかる。膜厚を増加することによって、その応力が緩和されることを示している。

5. まとめ

本論文では分光エリプソメトリ装置の測定原理とその応用について解説した。分光エリプソメトリは物性評価装置と言われているが、表面被膜に非常に敏感であるので、複雑な構造に対して、直接に材料の複素屈折率と膜厚を測定するのは不可能で、解析モデルとプログラムを作る工夫をしなければならない。

しかし、分光エリプソメトリは簡便で非破壊、その場観察が可能という優れた特長を有していることだけは、まぎれもない事実であり、今後結晶成長時の in-situ モニタ結晶評価手段等として多く使用されるであろう。

参考文献

- [1] M. Erman, J. B. Theeten, N. Vodjdani, and Y. Demay, *J. Vac. Sci. Technol B*1(2), 328(1983)
- [2] C. Pickering, R. T. Carline, D. J. Robbins, W. Y. Leong, S. J. Barnett, A. D. Pitt, *J. Appl. Phys.* 73(1), 239(1993)
- [3] U. Rossow, T. Fieseler, D. R. T. Zahn, W. Richter, D. A. Woolf, D. I. Westwood, R. H. Williams, *Materials Science and Engineering*, B5 309(1990)
- [4] P. Lautenschlager, M. Gariga, L. Vina, and M. Cardona, *Phys. Rev.* B36 4821(1987)
- [5] M. Erman, J. B. Theeten, and P. Chamben, *J. Appl. Phys.* 56(10) 2664(1984)
- [6] D. E. Aspnes and A. A. Studa, *Phys. Rev. B*(27) 985 (1993)