

## エリプソメトリ観察でわかる界面

### その3：解析モデルは妥当か？

産業技術総合研究所 吉田貞史

Q：解析に必要な構造モデルは仮説ですか？

A：はい、モデルは仮説です。上層を通して得られた信号から埋もれた界面の情報を得るためには、何らかの構造モデルが必要です。得られた信号だけから構造が一義的に導かれるわけではありません。構造モデルが違くと導かれる界面情報が変わってくる可能性があります。解析に不可欠な構造モデルは他の方法で構造がわかっている場合を除いて、一種の仮説です。ですから、その妥当性は自ら検証しておかねばなりません。

#### 1. 界面情報の導出

エリプソメトリは上層を通して観察する方法であるため、上層及び下層からの信号から界面の情報を抽出する必要があります。抽出には適切な界面構造モデルが必要であり、モデルを用いたシミュレーション結果と測定値と比較することによりはじめて界面情報を得ることができる。具体的には、構造モデルに含まれる未知の物理量（膜厚や光学定数など）をパラメータとしてシミュレーション計算を行い、測定値とのフィッティングによってパラメータ値を求める（図 3-1）。このため、如何に適切な構造モデルを構築するかがエリプソメトリ測定結果の解析には重要である。構造モデルは一種の「仮説」であり、その妥当性を検証することが必要である。何らかの方法で検証されてはじめて「妥当」かつ「適切」な構造モデルとなる。\*

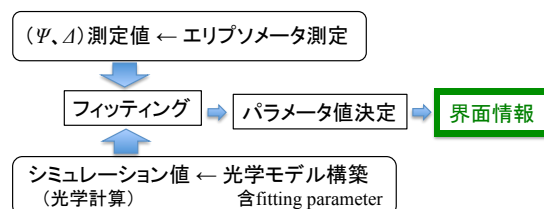


図 3-1 光学計算と測定値のフィッティングにより界面情報を得る

#### 2. 解析のための光学構造モデル

SiC 酸化膜界面を例にしてどのようなモデルが考えられるかを見てみよう。一番単純なモデルは、図 3-2 (a) の様な 3 層モデル（空気層/酸化膜/SiC 基板）である。SiC と酸化膜の界面に「界面層」が存在すると考えれば図 3-2 (b) の様な 4 層モデルとなる。さらに、酸化膜表面に表面層が存在すると考えれば図 3-2 (c) の様な 5 層モデルとなる。後述するが、表界面の凹凸もそのスケールが用いる光の波長に比べて十分小さければ、光学的に等価な一様な層と考え取り扱うことができる。表界面の粗さを考慮すれば、粗面と光学的に等価な層を含めた図 3-2 (d) の様な 6 層以上のモデルも考えられる。さらに、界面層も均一な層ではなく、組成や密度などが膜厚方向に変化した界面層（例えば組

\*上層を通して観察する XRR 法も同様のことが言える。ただし、用いるビームが光と X 線の違いがあるため、反射・干渉に関わるパラメータ「屈折率」の物理が違う。光を用いる手法での物性パラメータは光学定数あるいは誘電率であり、光に付随する振動電場によって誘起される分極の大きさとその周波数依存性が関係する。一方 XRR では X 線の反射・透過に関わる物質を構成する原子の電子密度が関係する。

成が SiC から SiO<sub>2</sub> へ徐々に変化する) も考えられる\*<sup>1</sup>。図に見るように層数を増やせば増やすほど未知のパラメータの数が多くなり、パラメータの決定が困難になる。エリプソメトリ測定の情報量を考慮した「適度な」構造モデルを構築する必要がある。

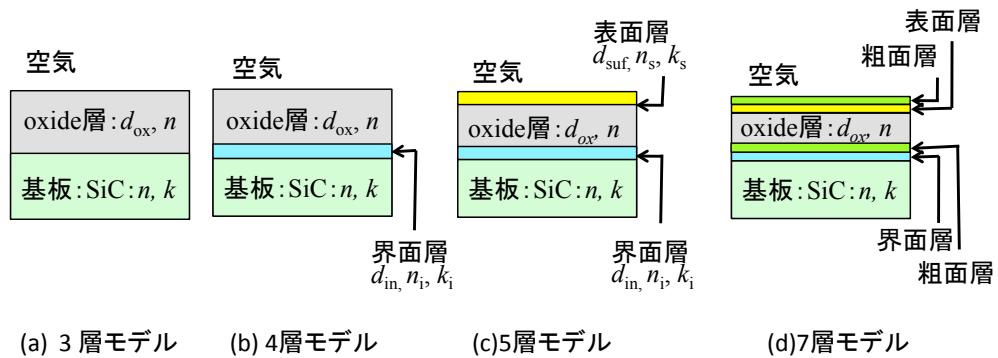


図 3-2 種々の光学モデル (SiC 酸化膜の場合の例)

### 3. 構造モデルの妥当性の検証

前述のように構造モデルは仮説であり、必然性はない。そこで、説得力を持たせるにはモデルの妥当性を検証しておかねばならない。SiC 酸化膜界面の例を用いて構造モデルの検証をしてみよう。

図 3-3 は 4H-SiC の Si 面を 1100°C、酸素中種々の時間で酸化して得られた酸化膜試料を単層膜、すなわち、SiC 上に均一な屈折率を持つ膜 (酸化膜) が積層されているという「単層モデル」で解析して得られた膜の屈折率の波長依存である。酸化時間、すなわち酸化膜厚と共に屈折率が大きくなり、16 時間の酸化ではほぼバルク SiO<sub>2</sub> (熔融石英) の屈折率と同じになっている。<sup>1)</sup>

本当に屈折率が酸化とともにこのように変化しているのだろうか。そこで、光学モデルの妥当性を実証するために我々は次のような試料を作製した<sup>2)</sup>。すなわち、ある厚さに酸化させた SiC を液面に垂直に BHF 溶液に徐々に落とし込み、図 3-4 挿図の様に酸化層に膜厚勾配のある「傾斜状酸化膜試料」を形成した。その特徴は、酸化履歴が同じで、連続的に酸化層の膜厚が変化した酸化膜を得ることができる。ポイントは界面構造が酸化膜厚に依らず一定で酸化膜厚だけが変化する一連の試料が準備できたことである。この試料の勾配に沿っての 20 点ほどで偏光解析測定を行った。

その結果をまず SiC 上に屈折率が均一で一般的な酸化膜層が積層されているという単層モデルを用いて解析した。図 3-4 は酸化膜の膜厚と屈折率の測定位置依存を示したものである。この結果は酸化膜の膜厚が傾斜に沿って小さくなるが、厚い領域でバルク SiO<sub>2</sub> (熔融石英) に近い値を示すが、薄い領域で屈折率が小さくなり 1 に近づいて行くことを示している。これは単層モデルでの仮定「屈折率が均一で一般的な酸化膜層」に反する結果である\*<sup>2</sup>。

それでは界面層の存在を仮定した 3 層モデルで解析するとどうだろうか。図 3-5 挿図のような均一な熔融石英に相当する屈折率を持つ酸化層と屈折率がパラメータ A,B を含む Sellmeier の式\*<sup>3</sup>

\*<sup>1</sup> 膜厚方向に光学的性質が変化する層、粗面に等価な層の取り扱いについては (その 4) で述べる。

\*<sup>2</sup> 単層膜モデルで求めた屈折率は、膜が均一な層であると仮定の下で得られる屈折率であり、いわゆる「見かけの屈折率」である。これは光学現象が上層、下層を含む全系に関わる現象であり、最上面のみで決まる現象ではないからである。このような解析の間違い (見かけの値をその深さ位置の値と解釈している) が行われていることがしばしば見られるので注意すべきである ((その 7) で取り上げる)。

\*<sup>3</sup> 屈折率の波長依存については (その 4) で述べる。

で表される波長分散を持つ界面層が積層しているという構造モデルをたてた。解析結果を図 3-5 に示す。傾斜に沿って酸化層の膜厚が変化するが、界面層の光学定数を与えるパラメータ  $A, B$  の値が測定位置に依らずほぼ一定であることがわかる、このような結果は、用いた酸化膜/界面層/SiC という「構造モデル」の仮定に矛盾しないものであることがわかる。依って、酸化膜/界面層/SiC という構造モデルの妥当性が示された。そして、SiC の熱酸化によって得られる SiC 酸化膜界面には SiC や SiO<sub>2</sub> とは異なる屈折率を持つ界面層があると結論づけることができた。

図 3-5 より界面層の屈折率は可視域でほぼ 4 程度である。これは SiC の 2.6、SiO<sub>2</sub> の 1.46 のいずれよりも大きい。SiC から SiO<sub>2</sub> 層に徐々に変化する界面転移層が存在するとすれば、その屈折率は 1.46 ~ 2.6 の間の値を取るはずであるので、4 に近い値は説明できない。このことは「界面層」が SiC/SiO<sub>2</sub> の遷移層ではないことを意味している。後述するように、粗面に等価な層も上下層の屈折率の中間の値を取るはずであるので、この界面層は粗面に依るものでもない。\*

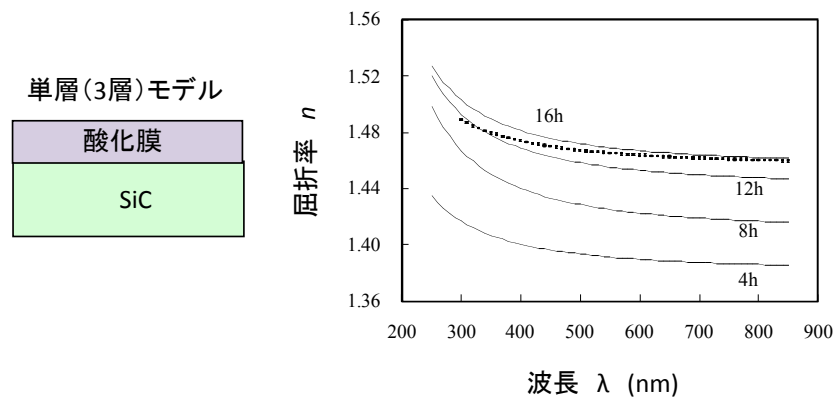


図 3-3 単層モデルによる種々の酸化時間での酸化層の屈折率分散 (4H-SiC, Si 面)  
(1100°C ドライ酸化。点線はバルク SiO<sub>2</sub> (溶融石英) の値: *from Iida et al.*<sup>1)</sup>)

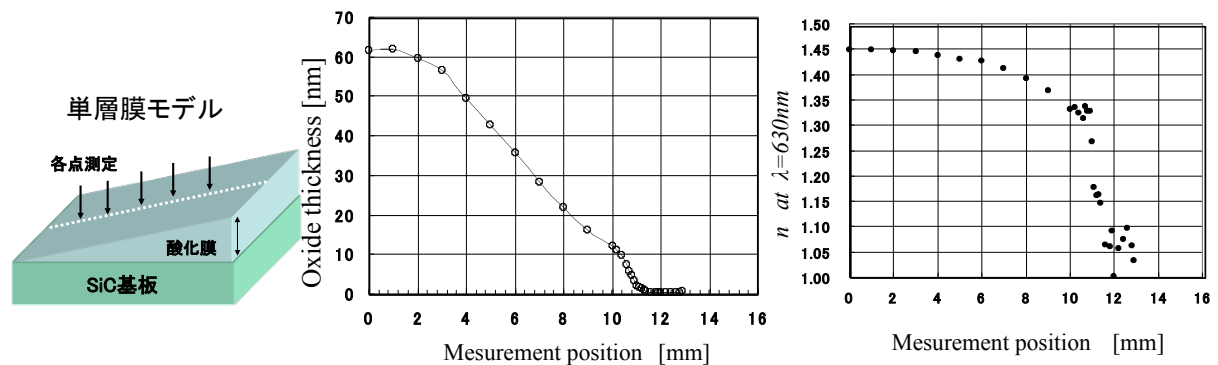


図 3-4 単層モデルによる傾斜酸化膜の解析 (*from Iida et al.*,<sup>2)</sup>)

\*我々はこの界面層の屈折率の値が酸化法、面方位、酸化温度、酸化後アニール等による界面準位密度の違いとよく相関することを見だし、界面層屈折率が界面の電気的性質と密接な関係を持っていることを示した。またガンマ線照射により意図的に界面準位や固定電化を増加させる方法により界面層の屈折率がそれに対応した変化を示すことも見いだした。

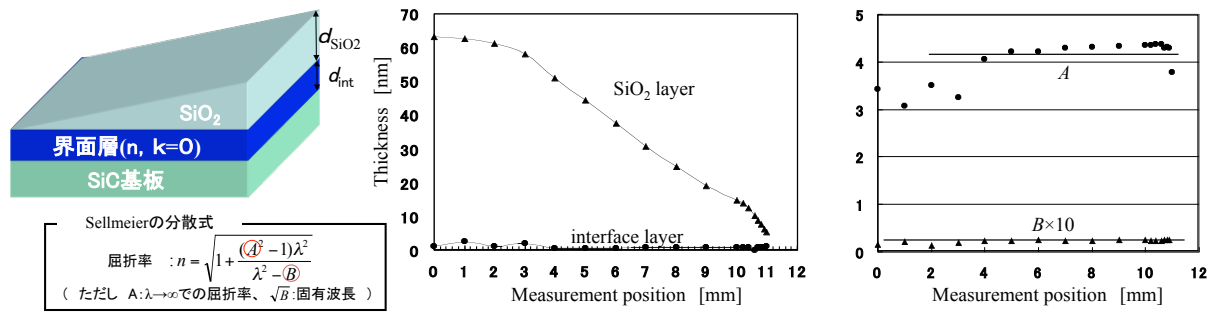


図 3-5 界面層を考慮した 3 層モデルによる解析 (from Iida et al.<sup>2)</sup>)

#### 4. 他の方法による構造モデルの検証：XRR 法<sup>3,4)</sup>

解析モデルの妥当性の検証には異なる分析手法を用いることもできる。例えば、SiC 酸化膜界面の場合、物性（エリプソメトリでは屈折率）の異なる界面層が存在することを、①断面を観察する方法、②上層を剥がして観察する方法で（その 1）で述べた「注意点」に留意して用いることができる。しかし、現状では SiC 酸化膜では注意点を完全にクリアできる方法は見当たらない。これらの問題の無い③の方法、例えば XRR 法を用いる方法が考えられる。ここでは、SiC 界面観察における XRR 法の解析上の課題をエリプソメトリと対比して述べることにする。

XRR はエリプソメトリ法と同様プローブビームは電磁波であるため、屈折率が層を特徴付けるパラメータとなり、用いる反射の式は光の場合と同じである。ただし、屈折率の物理的意味は異なる。光学での屈折率をもたらす現象は電気双極子による分極であり、分極率の平方根で屈折率が与えられる。このため、解析においては膜厚と誘電率（あるいは光学定数）をパラメータとした計算値と光学測定値とのフィッティングにより求め、誘電率の値、あるいはその波長（振動数）依存から膜物質の同定（組成や結晶構造）を行う<sup>\*1</sup>。一方、X 線に対する屈折率は層を構成する原子の散乱因子と密度の積の総和で与えられるので<sup>\*2</sup>、層を構成する原子の種類とその比率（組成）が必要である。このため、任意の組成の存在を仮定することは困難であることに注意しなければならない。すなわち、膜組成が「モデル」となる<sup>\*3</sup>。図 3-6 は SiC 熱酸化膜の XRR 測定結果と解析例である<sup>5)</sup>。

光学でも X 線反射測定でも表界面の粗面を取り扱う。しかし、光学と X 線で観ている粗面は互いに異なっている。（その 4）で述べるが、プローブビームの波長に対して大きい小さいかで取り扱いが異なる。前者は粗面を構成する種々の面の反射の和を扱い、後者は個々の凹凸は認識されず、等価な一様膜として取り扱う。この基準となる波長が光学と X 線では数倍も違うため、観ている粗面の凹凸のスケールも大きく違うことになる。

エリプソメトリのような光学測定から求める構造と XRR から求まる構造を比較する上では、これらの光学と X 線の違いを認識して行わなければならない。

\*1 (その 5) で述べる。

\*2 X 線に対する屈折率は

$$n = 1 - \frac{\lambda^2 \gamma_e N_A \rho}{2\pi} \frac{\sum_i (Z_i + f_i' + if_i'') x_i}{\sum_i x_i M_i}$$

で与えられる。 $N_A$  アボガドロ数、 $\rho$  密度、 $Z_i$  原子番号、 $M_i$  原子量、 $x_i$  組成比、 $f_i' + if_i''$  原子散乱因子異常分散項

\*3 例えば、Si 酸化膜界面には組成が SiO<sub>2</sub> で、密度がバルク SiO<sub>2</sub> とは異なる界面層が存在するとして、XRR データのフィッティングから界面層密度を求めることが行われている。

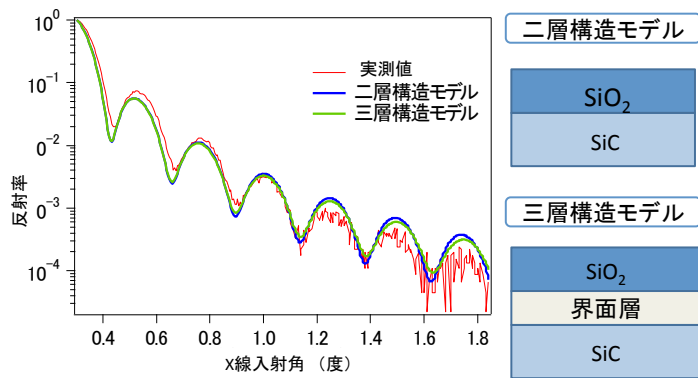


図 3-6 SiC 酸化膜界面の XRR 測定値と解析例 (1100°C ドライ酸化 4 時間、4H-SiC, Si 面) (from 市川<sup>5)</sup>)

## 引用文献

- 1) T.Iida, Y.Tomioka, Y.Hijikata, H.Yaguchi, M.Yoshikawa, Y.Ishida, H.Okumura, and S.Yoshida: "Characterization of Oxide Films on SiC by Spectroscopic Ellipsometry", Jpn.J.Appl.Phys., **39**, L1054 (2000).
- 2) T.Iida, Y.Tomioka, K.Yoshimoto, M.Midorikawa, H.Tsukada, M.Orihara, Y.Hijikata, H.Yaguchi, M.Yoshikawa, H.Itoh, Y.Ishida, and S.Yoshida: "Measurements of the Depth Profile of the Refractive Indices in Oxide Films on SiC by Spectroscopic Ellipsometry", Jpn.J.Appl.Phys., **41**, 800 (2002).
- 3) 薄膜の評価技術ハンドブック (テクノシステム、2013) p.31, 木村滋: 放射光を用いた X 線反射率法、同 p.150.
- 4) 菊池哲夫、結晶解析ハンドブック (共立出版、1999) p.244; 菊田惺志、X 線散乱と放射光科学 基礎編 (東京大学出版会、2011) p.254. 桜井健次、X 線反射法の応用について、応用物理 **78**, 224 (2009).
- 5) 市川裕貴: 埼玉大学工学部電気電子工学科卒業論文 (2009.3)