

# エリプソメトリ法

白藤 立 (京都大学 産官学連携センター)

## 1 はじめに

エリプソメトリは、元来、物質の表面における光反射時の偏光状態変化を計測する方法である。この偏光状態の変化は、反射する表面 (及びその近傍) の媒質の光学的性質 (屈折率や膜厚等) を表すパラメータが既知であると、計算によって求めることができる。従って、そのパラメータを、計測結果と測定結果が一致するようにフィッティングすることができれば、測定対象の薄膜の屈折率や膜厚等が得られる。

フィッティングに伴う煩雑な計算を高速で実行できる PC が安価に手に入るようになってからは、飛躍的にエリプソメトリの適用範囲が広がった。近年のエリプソメトリは、分光化や多入射角化による非破壊的多層膜解析、半導体内の電界計測、その場診断による成膜時の核間距離、組成変化、表面荒れ層の厚みなどの解析、更には、赤外・遠赤外・THz の光を利用した半導体中のキャリアの密度、有効質量、移動度の測定など、こんな物性まで？と思われるほど、様々な用途に利用されている。

そこで本稿では、偏光状態の変化を測定するだけのエリプソメトリで、こうした様々な構造や物性に関する情報がなぜ得られるのか、を理解して頂くことを目的とした。実際にエリプソメトリを研究に利用しようとする方や、研究対象にしようとする方は、更に成書を参照されたい [1-4]。また、学術誌上の Review 記事も多数あるので参照されたい [5-12]。

## 2 偏光

ある光波の任意の時刻における電界ベクトルが、その光波の進行方向に対して垂直な平面 (波面) 内において一定方向を向いているような光を偏光といい、そうでないもの (自然光など) を無偏光という。偏光は自然光が二つの媒質の界面で屈折・反射するときに生まれる。

ここでは、偏光状態の代表的な表式である Jones ベクトルと Stokes パラメータについて述べる。なお、代表的な偏光状態に対応する Jones ベクトル表示と Stokes パラメータ表示を表 1 にまとめておいた [3,13,14]。

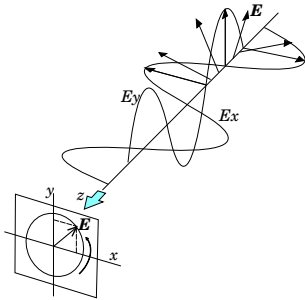


図 1: 電磁波の偏光状態の模式図

### 2.1 Jones ベクトル

光の波面内の電界ベクトルは、その進行方向を  $z$  軸、波面の座標系を  $(x,y)$  とすると、次式で与えられる。

$$E_x(t) = E_{x0} e^{i(\omega t - \gamma_z z + \delta_x)}, \quad (1)$$

$$E_y(t) = E_{y0} e^{i(\omega t - \gamma_z z + \delta_y)}. \quad (2)$$

表 1: 代表的な偏光状態の各種表記法 [3,13,14]。角度や回転の向きは光の進行方向に向いて波面を見たときのそれである。

| 偏光状態                    | Jones                                                      | Stokes                                            |
|-------------------------|------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| 直線偏光 $x$ 方向<br>         | $\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$                     | $\begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$  |
| 直線偏光 $y$ 方向<br>         | $\begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$                     | $\begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$ |
| 直線偏光 $+45^\circ$ 方向<br> | $\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix}$  | $\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix}$  |
| 直線偏光 $-45^\circ$ 方向<br> | $\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix}$ | $\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \\ 0 \end{bmatrix}$ |
| 円偏光左回転<br>              | $\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ i \end{bmatrix}$  | $\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix}$  |
| 円偏光右回転<br>              | $\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ -i \end{bmatrix}$ | $\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \\ -1 \end{bmatrix}$ |
| 無偏光                     | 表記不可能                                                      | $\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$  |

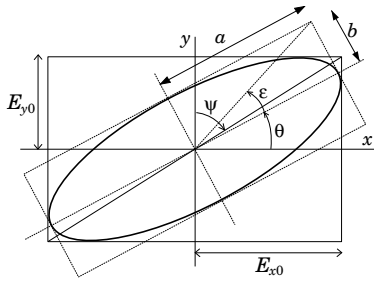


図 2: 偏光状態を特徴づける各種角度と長さ

ここで、 $\omega$  は光の角周波数、 $\gamma_z$  は  $z$  軸方向への伝搬定数、 $E_{x0} = |E_x|$ 、 $E_{y0} = |E_y|$  である。偏光状態は  $E_x$  と  $E_y$  の振幅比と位相差で表すことができるので、 $E_x$  と  $E_y$  の共通項は無視して次のように表す。

$$\begin{bmatrix} E_x \\ E_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E_{x0} e^{i\delta_x} \\ E_{y0} e^{i\delta_y} \end{bmatrix} \quad (3)$$

このようなベクトルを Jones ベクトルという。偏光状態が、 $E_x$  と  $E_y$  の相対的な振幅比  $\tan \psi = E_{x0}/E_{y0}$  と位相差  $\delta = \delta_x - \delta_y$  によって決まるため、次式に示すような複素振幅比も、偏光状態の表式として用いられる。

$$\chi = \frac{E_x}{E_y} = \frac{E_{x0}}{E_{y0}} e^{i(\delta_x - \delta_y)} = \tan \psi e^{i\delta} \quad (4)$$

一般的な偏光状態は、図 2 に示すような楕円偏光となり、楕円の傾き角  $\theta$ 、楕円の開き角  $\epsilon$ 、回転方向によって特徴づけられる。

Jones ベクトルや複素振幅比は、直交座標系の成分のみで表現されるため、数学的には取り扱い易い。しかし、表 1 に示した特殊な場合を除くと、楕円偏光の状態 ( $\theta$  や  $\epsilon$ ) を直感的につかみにくい。また、その成分である電磁波の振幅や位相が直接観測できない物理量であることや、無偏光状態や部分偏光状態の表現ができないという欠点がある。

## 2.2 Stokes パラメータ

Jones ベクトルが互いに直交する電界の「(複素) 振幅」を成分として持つのに対し、Stokes パラメータは光の全強度と互いに独立した 3 つの偏光状態の光強度を成分として持つ。

- $S_0$  : 全光強度
- $S_1$  : 水平 ( $0^\circ$ ) 偏光強度
- $S_2$  :  $+45^\circ$  直線偏光強度
- $S_3$  : 右回転円偏光強度

Stokes パラメータを図 2 に示したパラメータで表現すると、表 2 のようになる [3, 13–16]。この表の  $\epsilon, \theta$  表示の式が極座標を表していることから、偏光状態を Poincaré 球と呼ばれる球面上の一点で表す方法もある [17]。

Stokes パラメータは、Jones ベクトルと比較すると多少複雑であるが、その成分が全て直接観測可能な光の強度であることや、無偏光状態や部分偏光状態を表すことができるという特長を持つ。

本稿では、Jones ベクトルを中心に述べるが、後述の光学的異方性をもつ媒質を測定対象とする場合や、散乱 [18–20] を扱う場合は、Stokes ベクトルと Mueller 行列によるアプローチが有効である。

表 2: Stokes パラメータ成分の各種表式 [3]。  $I_{x,y}$  は  $x, y$  方向偏光の強度、 $I_{\pm 45^\circ}$  は方位角  $\pm 45^\circ$  方向偏光の強度、 $I_{R,L}$  は右 (または左) 回り偏光の強度である。

| $S_0$                 | $S_1$                         | $S_2$                           | $S_3$                       |
|-----------------------|-------------------------------|---------------------------------|-----------------------------|
| $I_x + I_y$           | $I_x - I_y$                   | $I_{+45^\circ} - I_{-45^\circ}$ | $I_R - I_L$                 |
| $E_{x0}^2 + E_{y0}^2$ | $E_{x0}^2 - E_{y0}^2$         | $2E_{x0}E_{y0} \cos \delta$     | $2E_{x0}E_{y0} \sin \delta$ |
| 1                     | $-\cos 2\psi$                 | $\sin 2\psi \cos \delta$        | $-\sin 2\psi \sin \delta$   |
| 1                     | $\cos 2\epsilon \cos 2\theta$ | $\cos 2\epsilon \sin 2\theta$   | $\sin 2\epsilon$            |

## 3 界面の偏光解析パラメータ

### 3.1 複素反射率比と $\Psi$ 、 $\Delta$

偏光が界面で反射すると偏光状態が変化する。その変化分は p 偏光 (parallel; 平行) と s 偏光 (senkrecht; 垂直) の振幅「比」と位相「差」に与える影響のみであり、複素反射率比  $\rho$  で表される。ここで、「平行」と「垂直」は、図 3 に示すように、「入射面」に対する関係である。

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \frac{|r_p| e^{i\delta_p}}{|r_s| e^{i\delta_s}} = \tan \Psi e^{i\Delta}, \quad (5)$$

$$\tan \Psi = \frac{|r_p|}{|r_s|}, \quad \Delta = \delta_p - \delta_s, \quad (6)$$

$$\chi(\text{out}) = \rho \chi(\text{in}). \quad (7)$$

偏光が複素反射率比  $\rho$  の界面で反射すると、p 偏光と s 偏光の振幅比が  $\tan \Psi$  倍変化し、位相差は  $\Delta$  だけ変化する。エリプソメトリによって得られる情報は、あくまでもこの  $\tan \Psi$  と  $\Delta$  (偏光解析パラメータという) であり、それ以上の情報は媒質をどうモデル化するかによる。なお、 $\rho$  は p 偏光と s 偏光成分の反射率の位相成分も含めた「比」であるため、エリプソメトリは観測時の光強度に左右されない、という利点がある。

## 4 偏光解析パラメータの計測

偏光解析装置は、図 4 に示すように、一般に、光源 (L)、偏光子 (P)、補償子 (C)、サンプル (S)、検光子 (A)、検出器 (D) より構成され、消光型と測光型の 2 種類がある。

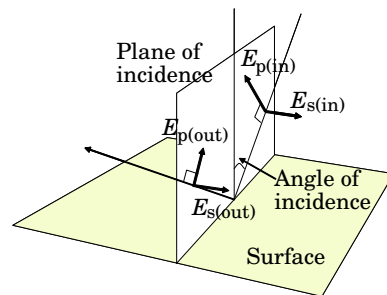


図 3: 偏光解析における表面での反射。

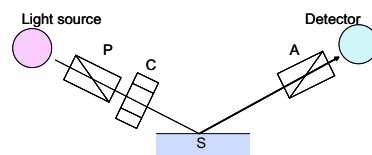


図 4: 測光型偏光解析装置の模式図

表 3: 代表的な偏光素子の各種表記法 (注:  $A = (|r_p|^2 + |r_s|^2)/2$ ) [3].

| 偏光素子                                                                             | Jones 行列                                                                                | Mueller 行列                                                                                                                                                                                                  |
|----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 偏光子または検光子<br>$P$ or $A$<br>( $x, y$ ) $\parallel$ ( $t, e$ )                     | $\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$                                          | $\frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$                                                                                                |
| 補償子<br>$C$<br>( $x, y$ ) $\parallel$ ( $f, s$ ), $\rho_C = e^{-i\delta}$         | $\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \rho_C \end{bmatrix}$                                     | $\begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cos \delta & \sin \delta \\ 0 & 0 & -\sin \delta & \cos \delta \end{bmatrix}$                                                                   |
| 試料<br>$S$<br>( $x, y$ ) $\parallel$ ( $p, s$ ), $\rho_S = \tan \Psi e^{i\Delta}$ | $\begin{bmatrix} \rho_S & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$                                     | $A \begin{bmatrix} 1 & -\cos 2\Psi & 0 & 0 \\ -\cos 2\Psi & 1 & \sin 2\Psi \cos \Delta & 0 \\ 0 & 0 & -\sin 2\Psi \sin \Delta & \sin 2\Psi \sin \Delta \\ 0 & 0 & 0 & \sin 2\Psi \cos \Delta \end{bmatrix}$ |
| 座標回転<br>$R(\alpha)$<br>半時計方向 $\alpha$                                            | $\begin{bmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha \\ -\sin \alpha & \cos \alpha \end{bmatrix}$ | $\begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & \cos 2\alpha & \sin 2\alpha & 0 \\ 0 & -\sin 2\alpha & \cos 2\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$                                                               |
| 無偏光子                                                                             | 表記不可能                                                                                   | $\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$                                                                                                            |

消光型は、反射光が直線偏光となるように  $P$  や  $C$  を調節し、検出光強度がゼロになるように  $A$  を調節すると、 $P$  と  $A$  の角度によって  $\Psi$  と  $\Delta$  が計算できるというもので [21–23]、正確度は高いが測定に時間がかかるため、その場診断等には利用されていない。但し、後述のトラジェクトリ解析であれば、測定毎の  $\Psi, \Delta$  がほぼ同じ値を示すため、 $P, C, A$  の角度を逐次制御した消光型で高速測定を実現可能と考えられる。

測光型は、偏光素子である  $P, C, A$  に一定周波数の変調を加えた際に、検出器で検出される光の強度がどのように変調されるかを調べて  $\Psi, \Delta$  を得るものである。正確度という点では消光型に劣るが、計測速度は極めて早いので、その場診断やルーチンワークに用いられるようになった [10]。

本稿では測光型について述べる。まず、偏光素子 ( $P, C, S, A$ ) の働きを述べ、それらを通過した光強度の表式を示す。次に具体的装置例として、回転検光子型、偏光変調型、及び回転偏光子型について述べる。

## 4.1 偏光素子

代表的な偏光素子は、ある方位角の直線偏光を作る偏光子 (Polarizer) である。検光子 (Analyzer) は、用途が異なるために名称が異なるだけで、偏光子と全く同じものである。光が透過する軸を  $t$  軸 (transmission axis)、透過しない軸を  $e$  軸 (extinction axis) という。ある方向の偏光成分の位相を遅らせるのが、補償子 (Compensator) である。位相が遅れる軸を  $s$  軸 (slow axis)、進む軸を  $f$  軸 (fast axis) という。後述の  $1/4$  波長板は、 $\delta = \pi/4$  の補償子である。試料 (Sample) 表面にける反射の際には、入射光の ( $p, s$ ) 偏光成分の振幅、位相ともに任意の変化を受ける。

代表的な偏光素子を Jones 行列と Mueller 行列で表したものを表 3 に示す [3]。これらの行列を Jones ベクトルや Stokes ベクトルに乗ずる事によって、その偏光素子

子を通過 (試料の場合は反射) した後の偏光状態を表すベクトルを計算することができる。

なお、偏光素子は固有の座標系を持っており、表 3 の Jones 行列や Mueller 行列は、その素子固有の座標系のベクトルに対して作用することを想定して記載されている。従って、偏光状態を表すベクトルと偏光素子を表す行列の積を作る前に、ベクトルの座標系を偏光素子行列の座標系に合うように回転させる必要がある。そのときの行列が座標回転行列 (Coordinate rotation) である。

## 4.2 PCSA 構成における検出光強度

上記の偏光素子行列と方位角の違いを表す座標回転行列の積によって、図 4 の検出器に入射する光の振幅 (検光子出力の  $t$  成分のみ) を求めると、次のようになる。

$$\begin{bmatrix} E \\ 0 \end{bmatrix} = A R(A) S R(-C) C R(C) R(-P) P L_{in} \quad (8)$$

$$E = \rho_S \cos A [\cos C \cos(P - C) - \rho_C \sin C \sin(P - C)] + \sin A [\sin C \cos(P - C) + \rho_C \cos C \sin(P - C)] \quad (9)$$

実際に検出される光の「強度 (振幅の二乗)」は、

$$I_D = |E|^2 = G E E^*. \quad (10)$$

$E^*$  は  $E$  の複素共役。光学素子の透過・感度特性は無視した。細文字の  $P, C, A$  は各偏光素子の ( $p, s$ ) 座標系に対する方位角である。

## 4.3 回転検光子型 (RAE)

検光子を回転させるのが回転検光子型偏光解析法 (Rotating Analyzer Ellipsometry; RAE) である。図 5 に装置の模式図を示す [24, 25]。補償子  $C$  を用いない回転検

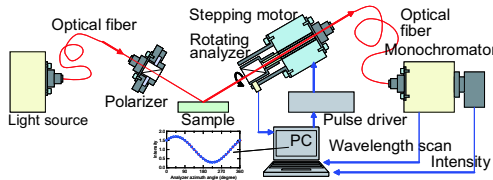


図 5: 回転検光子型偏光解析装置の模式図

光子型では、式 (9) において  $C = P$ ,  $\rho_C = 1$  に相当するから、式 (10) の信号強度は、次式のようになる [26].

$$I_D = I_0(1 + \alpha \cos 2A + \beta \sin 2A) \quad (11)$$

$$\alpha = \frac{\left(\frac{\tan \Psi}{\tan P}\right)^2 - 1}{\left(\frac{\tan \Psi}{\tan P}\right)^2 + 1}, \quad \beta = \frac{2\left(\frac{\tan \Psi}{\tan P}\right) \cos \Delta}{\left(\frac{\tan \Psi}{\tan P}\right)^2 + 1} \quad (12)$$

検光子回転角  $A$  に対する信号強度を Fourier 変換して  $\alpha$  と  $\beta$  を求めれば、 $\Psi, \Delta$  が得られる [27].

$$\tan \Psi = \tan P \sqrt{\frac{1 + \alpha}{1 - \alpha}}, \quad \cos \Delta = \frac{\beta}{\sqrt{1 - \alpha^2}}. \quad (13)$$

#### 4.3.1 $P$ の設定

$\tan \Psi$  は常に  $\tan \Psi / \tan P$  として計測される。  $\tan P = 1$  ( $P = 45^\circ$ ) が用いられることが多いが、計測対象の  $\tan \Psi$  によって偏光子の方位角  $P$  を最適値に設定した方がよい。これは、 $P$  の値によっては  $\tan \Psi$  の変化が観測結果にあまり反映されないことがあるためである。 $\Psi$  の変化がなるべく  $\alpha$  に反映されるように  $(d\alpha/d(\tan \Psi))$  を大きく設定すればよく、 $\tan \Psi / \tan P \sim 0.5$  が最適値である。測定対象の  $\tan \Psi$  の概略が既知の場合は有効である。

#### 4.3.2 1/4 波長板の利用

RAE では、 $\Delta$  の情報が  $\cos \Delta$  として計測されるため、 $\Delta$  の符号が不確定という欠点がある。この場合、補償子として 1/4 波長板を方位角  $45^\circ$  で挿入した場合も測定する。 $\cos \Delta$  であったところが  $\sin(\Delta + 2P)$  として観測されるので  $\Delta$  の符号を特定できる [26, 28, 29]。ただし、二度手間である、分光測定が困難 (任意波長に対して等しく 1/4 波長位相をずらす波長板が存在し得ない (PEM なら対応可能))、という欠点がある。

### 4.4 位相変調型 (PME)

位相変調型偏光解析 (Phase Modulated Ellipsometry; PME) では、補償子として偏光変調素子 (Photo Elastic Modulator; PEM) を用いる。周波数  $\omega$ 、最大位相差  $\delta_0$  で変調する PEM の場合には [30, 31],

$$\rho_M = e^{i\delta(t)} = e^{i\delta_0 \sin \omega t}. \quad (14)$$

$\delta(t)$  に対する信号強度変化は式 (10) より、

$$I_D(\delta(t)) = I_0 + I_S \sin[\delta(t)] + I_C \cos[\delta(t)]. \quad (15)$$

特に  $P = 0^\circ$  or  $90^\circ$ ,  $M = \pm 45^\circ$ ,  $A = \pm 45^\circ$  の場合、

$$I_O = (1 + \tan^2 \Psi) / 4, \quad (16)$$

$$I_S = I_O \sin 2\Psi \sin \Delta, \quad (17)$$

$$I_C = I_O \cos 2\Psi, \quad (18)$$

$$\cos 2\Psi = I_C / I_O, \quad (19)$$

$$\sin \Delta = I_S / \sqrt{I_O^2 - I_C^2}. \quad (20)$$

また  $P = \pm 45^\circ$ ,  $M = 0^\circ$  or  $90^\circ$ ,  $A = \pm 45^\circ$  の場合、

$$I_O = (1 + \tan^2 \Psi) / 4, \quad (21)$$

$$I_S = I_O \sin 2\Psi \sin \Delta, \quad (22)$$

$$I_C = I_O \sin 2\Psi \cos \Delta, \quad (23)$$

$$\sin 2\Psi = I_O / \sqrt{I_S^2 + I_C^2}, \quad (24)$$

$$\tan \Delta = I_S / I_C. \quad (25)$$

しかし、実際に観測可能な時間変化としての  $I_D(t)$  は Bessel 関数が必要で、

$$I_D(t) = I_0 + I_1 \sin \omega t + I_2 \cos 2\omega t + \dots, \quad (26)$$

$$I_0 = I_O + I_C J_0(\delta_0), \quad (27)$$

$$I_1 = 2I_S J_1(\delta_0), \quad (28)$$

$$I_2 = 2I_C J_2(\delta_0). \quad (29)$$

$\delta_0$  として、 $J_0(\delta_0) = 0$  となる値 (2.405 rad) に設定すれば  $I_0 = I_O$  となり、

$$\sin 2\Psi \sin \Delta = I_S / I_O = I_1 / (2I_O J_1(\delta_0)), \quad (30)$$

$$\cos 2\Psi = I_C / I_O = I_2 / (2I_O J_2(\delta_0)). \quad (31)$$

即ち、直流成分に対する基本波と倍長波成分の比を測定することにより偏光解析パラメータが得られる。直流成分は Low Pass Filter で、基本波と倍長波は Lock-in 測定で得られる。深沢等は、分光計測時に  $J_0(\delta_0) = 0$  がどの波長でも満たされるように、各波長での PEM 印加電圧を調節する工夫をしている [32].

PME は RAE のように機械的回転による変調では無いため変調スピードは 20–100 kHz と高速であり、その場診断などに有効である。ただし、 $\Psi$  や  $\Delta$  の符号を特定しようとする、上記二つの光学系でしなければならないのが欠点である。

### 4.5 回転補償子型 (RCE)

以上二つの測光型は光強度の直流成分を必要とするため、迷光が関与する場合には工夫が必要となる。回転補償子型 (Rotating Compensator Ellipsometry; RCE) では、変調成分だけで偏光解析パラメータが算出でき (チョッパーを用いたような状況)、迷光の影響を抑制できる [33, 34]. 式 (10) にて  $C=P$  として計算すると、

$$I(C) = I_0 + I_{C2} \cos 2C + I_{C4} \cos 4C + I_{S2} \sin 2C + I_{S4} \sin 4C. \quad (32)$$

$\sin 2A = \pm 1$  ( $\cos 2A = 0$ ) と設定すれば、 $\alpha = I_{C4} / I_{C2}$ ,  $\beta = I_{S2} / I_{C2}$  とすると、

$$\tan \Psi = 1 / \sqrt{1 - 4\alpha}, \quad \cos \Delta = \pm \beta / \sqrt{1 - 4\alpha} \quad (33)$$

となり、変調成分の係数の比だけで求められる。



## 5 有効媒質近似 (EMA)

偏光解析法において膜の構造や組成を知るには、適当なモデルで計算した  $\Psi$  と  $\Delta$  が実測値と一致するようにモデルのパラメータ (組成比等) を決める。薄膜の組成が全く未知の場合には、 $\Psi, \Delta$  から直接  $n, k$  を求める事になる。基板の光学特性が既知で、膜厚が既知の単層薄膜であれば、未知数と測定データ数が共に 2 であるため、原理的には  $\Psi, \Delta$  から  $n, k$  を求めることができる。膜厚が未知の場合でも、多入射角を用いることにより、未知数に対する測定データ数を増やすことができ、 $n, k$  を求めることができる (多波長化によるデータ数の増加は、 $n, k$  が変わってしまう可能性があるので注意が必要である)。

各層の組成が未知の多層膜については、上記手法は使えず、残念ながらエリプソメトリの適用は無意味となる。しかし、可能性のある組成が既知で、組成比のみが未知の場合については、組成比から実効的な誘電関数を計算する有効媒質近似法 (Effective Medium Approximation; EMA) を用い、組成比を未知数としたフィッティングが可能となる [35–37]。ホスト媒質に別のものが少し混合しているという状況の場合には、次式の Lorentz-Lorentz の EMA を用いる (これはホストが真空の例)。

$$\frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon + 2\epsilon_0} = f_a \frac{\epsilon_a - \epsilon_0}{\epsilon_a + 2\epsilon_0} + f_b \frac{\epsilon_b - \epsilon_0}{\epsilon_b + 2\epsilon_0} \quad (34)$$

大半が媒質 b の場合には、次式の Maxwell-Garnet の EMA を用いる。

$$\frac{\epsilon - \epsilon_b}{\epsilon + 2\epsilon_b} = f_a \frac{\epsilon_a - \epsilon_b}{\epsilon_a + 2\epsilon_b} \quad (35)$$

ただ、一般に膜を構成する組成のどれが支配的である (ホストである) かは、事前に不明であるのが普通である。この場合、各組成がほぼ等量ある場合の近似法として知られている Bruggeman の EMA が利用されることが多い。二組成の場合には以下の式を解くことで混合媒質の誘電率を求めることができる。求解には複素数を変数とする Newton 法を用いるとよい。

$$0 = f_a \frac{\epsilon_a - \epsilon}{\epsilon_a + 2\epsilon} + f_b \frac{\epsilon_b - \epsilon}{\epsilon_b + 2\epsilon}. \quad (36)$$

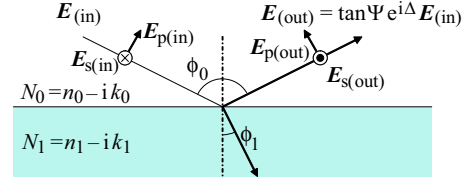
ここで、 $f_i$  は組成比、 $\epsilon_i$  は構成物の固有誘電率、 $\epsilon$  は混合物の誘電率である。加算項を増やすことで三組成以上に対応することができる。

## 6 偏光解析パラメータの計算

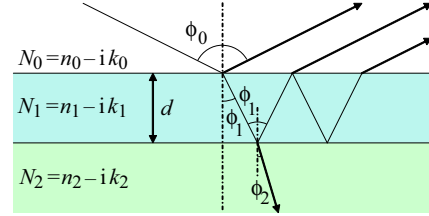
偏光解析パラメータ  $\Psi$  と  $\Delta$  は、媒質の誘電関数 (又は複素屈折率)、厚み、光入射角を用いて計算できる。ここでは無限厚基板上の薄膜を例題とする。

### 6.1 薄膜表面の $\Psi$ と $\Delta$

図 6 のように、薄膜で覆われた表面に光が入射した場合には、媒質 0 と媒質 1 の界面での実効的な反射率には、媒質 1 中の多重反射の効果が含まれる。



(a) Reflection on bulk surface



(b) Reflection on the film on bulk surface

図 6: バルクおよび薄膜表面での光の反射のモデル。

媒質 0 と媒質 1 の界面における実効的な反射率は p,s 成分ともに、

$$R_{01} = r_{01} + t_{01}t_{10}r_{12}e^{-i2\beta} + t_{01}t_{10}r_{10}r_{12}^2e^{-i4\beta} + t_{01}t_{10}r_{10}^2r_{12}^3e^{-i6\beta} \dots \quad (37)$$

$\beta$  は媒質 1 中の片道の位相変化分である。

$$\beta = 2\pi(d_1/\lambda)N_1 \cos \phi_1. \quad (38)$$

後述の Fresnel の法則から

$$r_{10} = -r_{01}, \quad (39)$$

$$t_{10} = (1 - r_{01}^2) / t_{01} \quad (40)$$

であることと、無限等比級数和公式を用いて、

$$R_{01} = \frac{r_{01} + r_{12}e^{-i2\beta}}{1 - r_{01}r_{12}e^{-i2\beta}}. \quad (41)$$

この  $R_{01}$  の p,s 成分の比が複素反射率比となる。

$$\rho = \frac{R_{01p}}{R_{01s}} = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad (42)$$

以上の計算で付録の Snell の法則と Fresnel の反射率や透過率の式を必要とする [1–3, 38]。

### 6.1.1 多層解析時のアルゴリズム

最下層に到達するまで透過 (屈折) と反射に関する計算式は上記の単層の場合と全く同じであるため、表 4 のように、同じサブルーチンを再帰的に利用して計算を行うことができる。

### 6.2 バルクの光学定数の決定

媒質 0 から半無限大の厚みを有する媒質 1 へ光が入射する場合には  $R_{01} = r_{01}$  となる。この場合、媒質 0 (雰囲気) の屈折率と入射角が既知であれば、複素反射率比を

表 4: 多層膜の場合の  $R_{01}$  を得る再帰的アルゴリズム. 各層の  $N_i, \sin\phi_i, \cos\phi_i, \beta_i, \exp[-i2\beta_i]$  は予め計算されていることを想定している.

```
//-----
//関数名: Calc_R_Eff( i, j )
//クラス: reflex = { dcomplex, dcomplex }
//機 能: 第 i 層からその下の第 j 層を見たときの p 偏光と
//s 偏光の複素反射率を計算して戻すこと. 複素反射率比
//はこの関数の戻り値 R_Eff=Calc_R_Eff(i,j) を利用して
//R_Eff.p / R_Eff.s によって得る.
//-----
reflex Calc_R_Eff( int i, int j )
{
    int k;
    dcomplex e_i2B;
    reflex r_ij, r_ij_eff, r_jk_eff;

    if( j == Max_Index_of_Layers ) { /*最下層については*/
        r_ij_eff = CalcR( i, j ); /*フレネルの式のみ*/
    }
    else {
        k = j + 1; /*それ以外は*/
        /*自分自身を使って*/
        r_ij = Calc_R( i, j ); /*再帰的に計算*/
        r_jk_eff = Calc_R_Eff( j, k );
        e_i2B = Exp_i2B[j];
        r_ij_eff.p = ( r_ij.p + r_jk_eff.p * e_i2B )
            / ( 1.0 + r_ij.p * r_jk_eff.p * e_i2B );
        r_ij_eff.s = ( r_ij.s + r_jk_eff.s * e_i2B )
            / ( 1.0 + r_ij.s * r_jk_eff.s * e_i2B );
    }

    return r_ij_eff;
}

//-----
//関数名: Calc_R( i, j )
//クラス: reflex = { dcomplex, dcomplex }
//機 能: 第 i 層からその下の第 j 層を見たときの p 偏光と
//s 偏光のフレネルの反射率を計算して戻す.
//こんなコーディングは誰でもできますね.
//-----
reflex Calc_R( int i, int j )
{
    dcomplex n_i, n_j, cos_phi_i, cos_phi_j;
    reflex r_ij;

    n_i = Refractive_Index_of_Layer[i];
    cos_phi_i = CosPhi[i];
    n_j = Refractive_Index_of_Layer[j];
    cos_phi_j = CosPhi[j];

    r_ij.p = ( n_j*cos_phi_i - n_i*cos_phi_j )
        / ( n_j*cos_phi_i + n_i*cos_phi_j );
    r_ij.s = ( n_i*cos_phi_i - n_j*cos_phi_j )
        / ( n_i*cos_phi_i + n_j*cos_phi_j );

    return r_ij;
}
//-----
```

計測することにより, 次式により媒質 1 の複素屈折率を決定することができる.

$$N_1 = N_0 \sin\phi_0 \left[ 1 + \left( \frac{1-\rho}{1+\rho} \right)^2 \tan^2\phi_0 \right]^{1/2}. \quad (43)$$

薄膜による吸収によって界面まで光が到達しない短波長側では, 薄膜でもバルクと見なして解析できる. また, 基板についても, 透明基板の場合には, 裏面に計測波長と同程度の荒れをつけ, 裏面到達後の偏光状態を消滅させると, 無限厚の基板として扱える.

### 6.3 薄膜の光学定数の決定

偏光解析法の利用目的としては, 薄膜の膜厚と屈折率の測定が最も多いと思われる. 透明な ( $k=0$ ) の薄膜の場

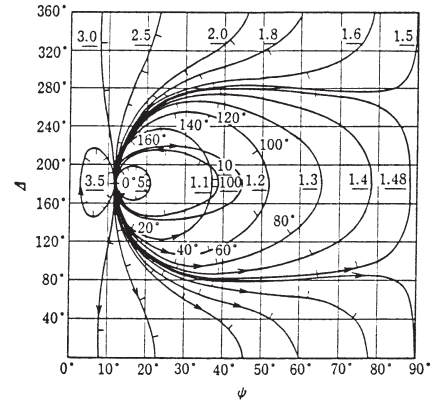


図 7: SiO<sub>2</sub>/Si の屈折率/膜厚決定のためのチャート図 [21].

合には, 未知数が屈折率  $n$  と膜厚  $d$  のみであるため, 適当な  $n, d$  を与えれば, 表 4 によって  $\Psi$  と  $\Delta$  が計算できる ( $d$  は膜中の光の伝搬を既述する  $\beta$  の項に入る). この計算結果と計測値が一致するように  $n, d$  をフィッティングする. 古くから  $n, d$  をパラメータとした図 7 の様なチャートが用いられ, 膜厚と屈折率が測定された [21].

現在は計算機フィッティングが主流であるが, その正確度が無視されていることが多い. この図から,  $\Psi = 10-20^\circ$  では, そこから決まる屈折率に大きな不確実性があることが読みとれる (屈折率が異なっても  $\Psi$  に大きな違いが出ない). 計算機出力を鵜呑みにすると良くない例である. なお, 分光化や多入射角化すれば不確実性が軽減される.

## 7 測定上の注意事項

### 7.1 入射角 $\phi_0$

$\Psi$  や  $\Delta$  は解析対象である物質の物性と構造に加えて入射角にも依存する. 物質ごとに最適感度の入射角があり [39], 角度可変の偏光解析装置もある [40]. また, 対象とする媒質の光学定数によっては, 入射角の  $0.1^\circ$  の違いが大きく  $\Psi, \Delta$  に影響を及ぼす場合もある. 従って, 分度器的な感覚による機械的角度校正は無意味となる.

エリプソメトリにおける入射角校正は, 次のようにエリプソメトリそのものを使って行っている. 光学特性が既知のバルク物質 (c-Si など) の  $\Psi$  や  $\Delta$  を測定すると, 前節のバルクの式で未知パラメータは入射角  $\phi_0$  のみであり, これをフィッティングによって求める. なお, 測定対象が理想的なバルク&鏡面の条件を満たす必要がある (自然酸化膜を除去した単結晶シリコンが入手し易く光学特性も整備されている [41,42]). 或いは, 酸化等による汚染の影響が少ない Au の蒸着膜などが利用されることが多い.

### 7.2 物質の光学特性について

物質の屈折率のリファレンスデータ [43] は, 理想的なバルク状態 (=厚い, 鏡面) の物質を作製し, 第 6.2 節の手法で決定されている場合が多い. 但し, それらは室温でのデータであることが多く, 高い基板温度のプロセス診断には使えないため, その温度でのデータを自作する必要がある. c-Si についてはデータが整備されている [41,42].

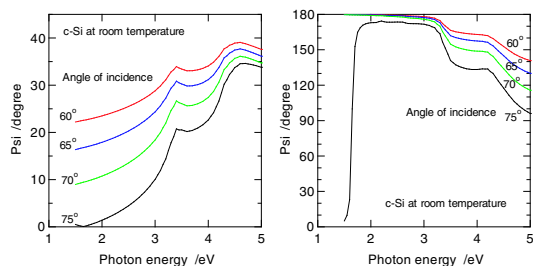


図 8: c-Si の  $\tan \Psi$  と  $\cos \Delta$  の入射角依存性の計算結果。これが計測結果と一致したときの入射角が計測系の入射角である。

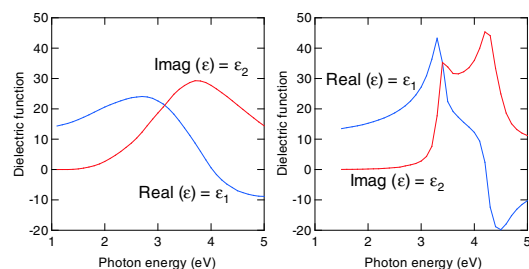


図 9: 結晶シリコンとアモルファスシリコンの誘電関数。アモルファスシリコンは水素化されていない場合である。

### 7.3 分光化の効用

分光偏光解析法は、単一波長時に生じる不確定性を抑制すると同時に、複数组成や多層膜解析時に威力を発揮する。複数组成時には、組成による誘電関数スペクトルの違いを利用し、多層解析時には、波長による潜り込み深さの違いを利用する。但し、この場合も以下のような注意が必要である。

分光偏光解析法を複数组成の物質の解析に用いる場合、屈折率（誘電率）の分散関係（波長依存性）が、物質ごとに特徴を有していることが必要である。例えば、結晶シリコンとアモルファスシリコンでは、その誘電関数に図 9 のような違いがある。この違いが  $\Psi$  及び  $\Delta$  にどのように反映されるかを計算したのが図 10 である。これより、組成比が異なることで、 $\Psi$  や  $\Delta$  にもその違いが反映されていることが分かる。しかし、 $\Psi$  や  $\Delta$  と誘電関数の関係は複雑であるため、よほど熟練していても誘電関数の違いが  $\Psi$  や  $\Delta$  にどのように反映されるかは、計算をしてみないと分からない。例えば、図 9 において 4 eV 付近に注目すると、結晶とアモルファスで誘電関数スペクトルの「構造」には違いが見られるが、 $\Psi$ 、 $\Delta$  には大きな差がない。 $\Psi$ 、 $\Delta$  に違いがあるのは、誘電関数スペクトルの構造に違いはないが「絶対値」が異なる 2-3 eV 付近であることが分かる。

またアモルファスシリコンの場合には、水素化されている場合がほとんどなので、図 11 のように、その水素化の割合によっても誘電関数は変わる [44]。

### 7.4 感度

膜厚、組成比の微小変化に対する偏光解析パラメータの変化率も重要であり、フィッティングの正確度を左右する。高感度の波長域は対象物質の光学特性に依存するため、多くの物質に対応するためには広範囲波長を取得する分光化 [5, 6, 8-10] や多入射角化 [39, 40] が有効となる。

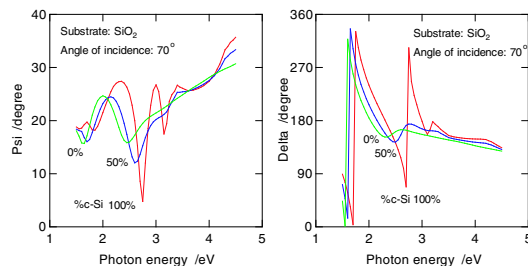


図 10:  $\text{SiO}_2$  上に膜厚 100 nm で存在していると仮定した場合の、結晶シリコン薄膜とアモルファスシリコン薄膜の  $\Psi$  と  $\Delta$  のスペクトル。50%/50%で混合した場合についても示してある。

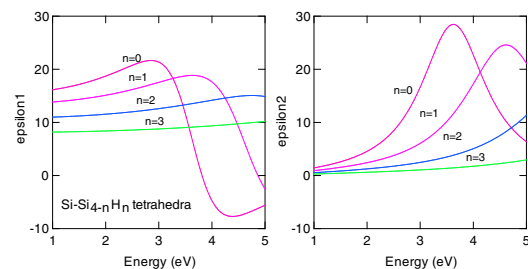


図 11: 水素化アモルファスシリコンの誘電関数の理論的計算値。

### 7.5 分光偏光解析データの解釈のときに...

波長領域で区切って考えると、短波長領域では、物質の吸収係数は大きくなるため、底面に光が到達する以前にほとんど吸収を受けてしまい、計測結果に反映されているのは、膜の上層部の組成や構造であると言える。特に、表面のラフネスなどは 200 nm 近傍の短波長領域の  $\Psi$  や  $\Delta$  に影響を及ぼす。一方、中ぐらいの波長域では、バルク全体の情報が膜厚方向に平均化された形でデータが取得されていることになる。更に長波長になると、膜の上層部と下層部（底面＝膜／基板界面）の間で繰り返される多重反射によって膜厚の情報が含まれることになる。

以上のようなことから、例えば分光エリプソメトリーでは一般に透明な膜の膜厚しか分からないが、不透明であっても、長波長域では減衰係数が比較的小さく、「透明」と仮定できる場合がある。そのような場合には、長波長側だけをフィッティングするという手もある。

また、臨界角近傍の入射角で計測を行うと、反射に伴って位相差が大きく変わるので、極めて微少な表面の変化でも  $\Delta$  が大きく変わるということも利用できる。但し、表面の何が変わったかまでは分からないのが欠点であるので、清浄表面を常に維持する必要があるときなどの応用に限られると思われる。

## 8 固定波長のトラジェクトリー解析

### 8.1 成膜過程 (核発生・核成長)

トラジェクトリー解析とは、薄膜堆積などの進行に伴って  $\Psi$  や  $\Delta$  の値が変化していく様子を軌跡として計測し、堆積モデルから得られる計算結果と比較して、膜堆積様式などを議論するものである [7, 45]。核発生→核成長によって説明される成長様式の核間距離等を明らかにするのに利用された。縦軸横軸は、 $\Psi$ 、 $\Delta$  以外に



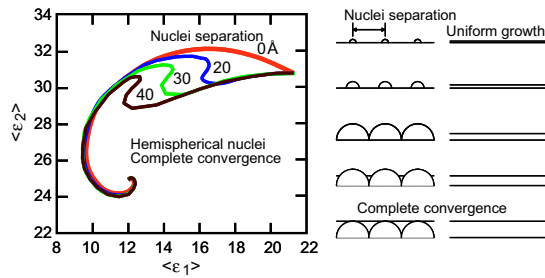


図 12: 核発生・核成長モデルとレイヤーバイレイヤーモデルの場合のトラジェクトリーの計算結果 [7].

も  $\tan \Psi$ ,  $\cos \Delta$  であったりする。また、多層であってもバルクと同じ式を用いて「実効的な」誘電率を算出し、 $\langle \epsilon_1 \rangle$ ,  $\langle \epsilon_2 \rangle$  と表記する場合もある。実効的誘電率でプロットすると次の利点がある。 $\Psi$  や  $\Delta$  では図から物性的な情報を読みとるのが困難であるが、誘電率にしておけば、少なくとも始点と収束点はバルクの誘電率と一致するはずなので、どのような物性の基板上にどのような膜がついているのかがわかりやすい。

トラジェクトリーの起点は基板によってきまる  $\Psi$  と  $\Delta$  である。この基板上に膜が堆積し始めると、屈折率や吸収係数の異なる物質が基板上につくために  $\Psi$  と  $\Delta$  が膜厚増加とともに変化する。完全透明な物質では、トラジェクトリーは多重干渉によって永久ループを描く。シリコン上の酸化膜堆積を He-Ne レーザ光 (6328Å) で測定した場合などに相当する。ガラス基板上の a-Si:H の場合に吸収の比較的大きな波長域で測定をすると、a-Si:H の厚みが十分厚くなると、膜/基板界面からの反射光が上面まで届かなくなり、バルクと同じ状況となる。即ち、 $\Psi$  や  $\Delta$  の軌跡はそのバルク膜の光学定数できまる  $\Psi$ ,  $\Delta$  の点に収束する。

これを利用すると、堆積膜の素性が未知でもある程度解析できる。まずトラジェクトリーが収束するまで計測し、収束点の  $\Psi$  と  $\Delta$  からその物質のバルクの時の  $n, k$  を算出する。その  $n, k$  を用いて単純に膜厚を増加させたときに描くトラジェクトリーと実験結果とを比較する。計算結果と実測値が一致すれば、その  $n, k$  の値で特徴づけられる物質が単純に膜厚を増加させている。一致しなければ、島状成長モデルで合うかなどを議論できる。

図 12 は、成長様式で異なる核間距離の場合のトラジェ

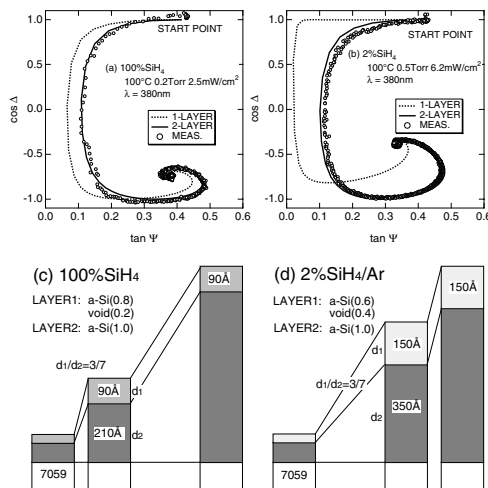


図 13: トラジェクトリーの例 [46].

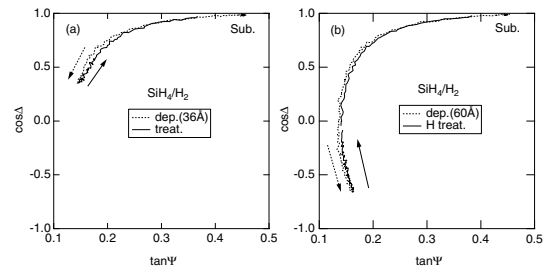


図 14: PECVD で一旦 a-Si:H を成膜した後に、水素プラズマ処理を行ったときに観測されたトラジェクトリーの逆行。この結果は単純な膜厚減少のみで説明が可能である [47].

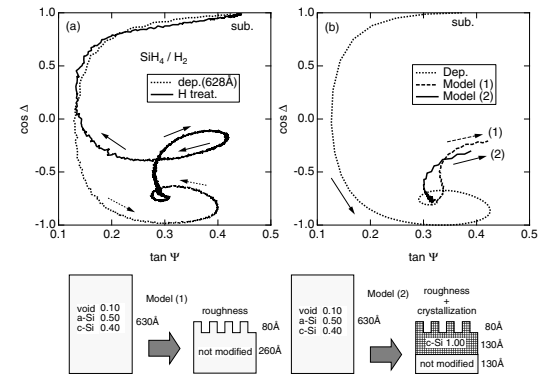


図 15: 水素プラズマ処理を行ったときに単純な逆行とは異なる軌跡を描いた例。この結果は、単純な膜厚減少に加えて表面の凹凸発生や結晶化を考慮することで説明が可能となった [47].

クトリー (計算値) である [7]。トラジェクトリーの屈曲点が核間距離によって異なることを利用して解析できる。

我々が計測したトラジェクトリーを図 13 に示す [46]。この例では、100% SiH<sub>4</sub> と Ar 希釈の SiH<sub>4</sub> の場合の成膜状態を示している。○印が実測値である。破線は、収束点から求めた薄膜の実効的光学定数を用い、その物性を示す膜の膜厚だけを増やした場合の計算結果である。破線は実測値とは一致しておらず、成膜中に構造・組成変化を伴っていることを示している。最も良く一致したモデルが同図中に示されており、ある程度の膜厚までラフネスが増加し、その後、一定のラフネスで成膜が進行するというモデルで説明される。

## 8.2 エッチング過程

図 14 は、PECVD で堆積した a-Si:H に水素プラズマを照射した際にエッチングされる様子をモニタリングした例である [47]。図から分かるように、成膜進行によって生じた軌跡と全く同じ軌跡を逆戻りしており、膜構造や物性が変わることなく単純に膜厚のみが現象していることを示している。

一方、図 15 は、もう少し厚い膜を堆積してから水素プラズマを照射した例である。単純エッチングの場合と異なり、独自のトラジェクトリーを描いて逆戻りしている。水素プラズマ処理が a-Si:H の結晶化を促す効果があることが知られていたため、我々はモデルに表面の結晶化とラフネスの発生などを考慮してシミュレーションした。その結果が図の右側に示されており、実験結果と比較的良好一致を見せている。



| XTEM             |            | SE                                               |            |
|------------------|------------|--------------------------------------------------|------------|
| SiO <sub>2</sub> | 25 Å       | SiO <sub>2</sub>                                 | 24 ± 3 Å   |
| c-Si + a-Si      | 120 ± 20 Å | c-Si <sub>0.82</sub> + a-Si <sub>0.18±0.03</sub> | 119 ± 19 Å |
| c-Si             | 550 ± 50 Å | c-Si <sub>1.03±0.03</sub>                        | 511 ± 21 Å |
| a-Si             | 250 ± 50 Å | c-Si <sub>0.21</sub> + a-Si <sub>0.79±0.03</sub> | 270 ± 30 Å |
| c-Si             |            | c-Si                                             |            |

σ = 0.020

Direct Technique  
but NOT nondestructive  
(b)

Not Direct Technique  
but Nondestructive,  
Quantitative and Inexpensive  
(c)

図 16: c-Si に Si のインプラを行った後の断面構造評価結果の比較。左: XTEM による。右: 分光エリプソによる。(引用文献には写真が掲載されているが、PDF の写真が極めて粗いため、印刷された論文を参照されたい [48]。

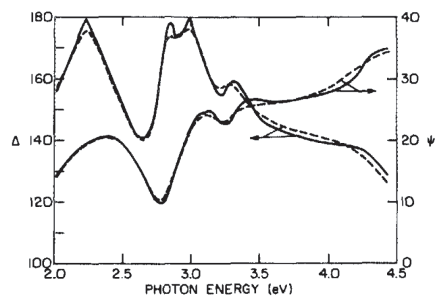


図 17: c-Si に Si のインプラを行ったサンプルの分光エリプソスペクトル (破線) と、Fig.16 のモデルでフィッティングした結果 (実線) [48]。

## 9 分光エリプソメトリ

### 9.1 多層・多相解析

分光エリプソを用いた多層膜解析に関する報告は多数あるので [12]、ここではその一つを紹介するにとどめる [48]。

多層構造の解析を行う多くの場合、断面 TEM に頼る事になる。ここで紹介するのは、TEM の結果と分光エリプソの結果を比較した例である。図 16 が比較結果である。エリプソで得られた各層の厚みが TEM の結果とが極めて良く一致しており、かつ組成に関しても結晶性の大小をよく反映している。図 17 は計測された分光エリプソのスペクトルとフィッティング結果であり、良く一致していることがわかる。このように非破壊で TEM レベルの情報が得られるのが分光エリプソの特徴と言える。

なお、エリプソだけで評価した結果をみて、「TEM で測れば必ず同様の組成と膜厚で観測される」、と完全に信じることが、私には出来ない。TEM による破壊的な評価がどうしても出来なかったり、その場診断が必要などの、「奥の手」と位置づけるのがよいと考えている。そういう時こそエリプソが活きていると言える。

### 9.2 ラフネス解析

最表面のラフネスは一般に AFM などによって解析されるが、その場診断できないのが欠点である。ラフネスを空隙含有の物質と仮定できる場合には、偏光解析法が有効である。多層構造を仮定し、最表面層は有効媒質近

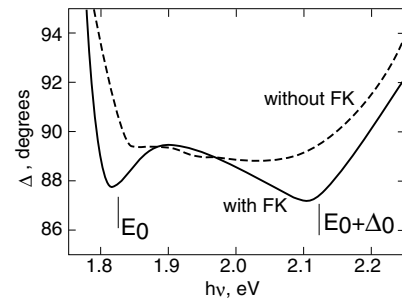


図 18:  $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  の  $\Delta$  スペクトルのフィッティング結果。実線が実験結果を説明可能となった FK 効果を考慮したフィッティング結果。破線は、FK 効果を考慮しておらず、実験結果とは一致していない [54]。

似によって空隙含有膜と仮定すればよい。波長領域としては短波長領域が最も影響が大きく、ラフネスを表現する組成比としては、空隙含有率 50% 程度が最もスペクトルに変化をもたらす。偏光解析法はその場診断に使えるという利点があるが、AFM と偏光解析で得られるラフネスの関係は議論の対象となる。成膜を止めた後の測定結果を比較して妥当性を調べることが必要である [49–51]。

### 9.3 基板温度モニター

先の項目で、物質の誘電特性が温度に依存することを示した。これを逆に利用すると、偏光解析によって基板表面温度のモニターが可能である [52]。

### 9.4 半導体内電界の計測

エリプソで電界測定？と思われるかもしれない。しかし、固体の光学的特性に電界依存性があることから、Pockels 効果や Kerr 効果など [13]、偏光を利用した電界計測法が昔から知られている [53]。

ここで紹介するのは、GaAs- $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  ヘテロ構造中の Franz-Keldysh 効果をエリプソで観測したという例である [54]。Franz-Keldysh 効果とは、固体内に電界があることによってバンド端近傍の誘電関数が変化し、無電界時と比べると、光吸収端の波長が長波長側にシフトする現象である [55, 56]。

図 18 の実線は FK 効果を考慮することによって実験結果とほぼ一致した  $\Delta$  のスペクトルであり、破線は FK 効果を考慮せずに無理矢理フィットさせても合わないという例である。本測定では、角度可変の分光エリプソを行っているため、かなりの確度で深さ方向分布がわかる。多層構造モデルを用いて、各層に印加されている電界をフィッティングパラメータとすることによって、半導体内に存在する電界を求めることができる。その結果が図 19 である。非測定対象の半導体には外部電界が印加されていないため、ここで現れている電界は、半導体ヘテロ接合に生じたビルトイン電界であると結論されている。

## 10 赤外エリプソメトリ

分光エリプソの波長域を赤外領域にシフトさせれば、赤外分光エリプソが可能となる [57, 58]。使用する検光子は、赤外透過可能な ZnSe, KRS-5, KBr 等の材質の上に

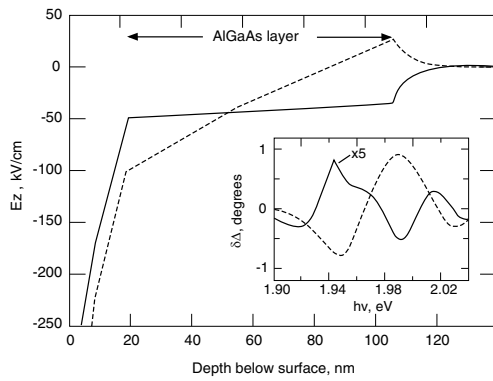


図 19:  $N_d = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  (実線) と  $N_d = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  の  $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  の中に発生しているとされるビルトイン電界の強度. 挿図は  $\Delta$  スペクトルの無 FK 効果の計算結果からのずれ成分スペクトルである [54].

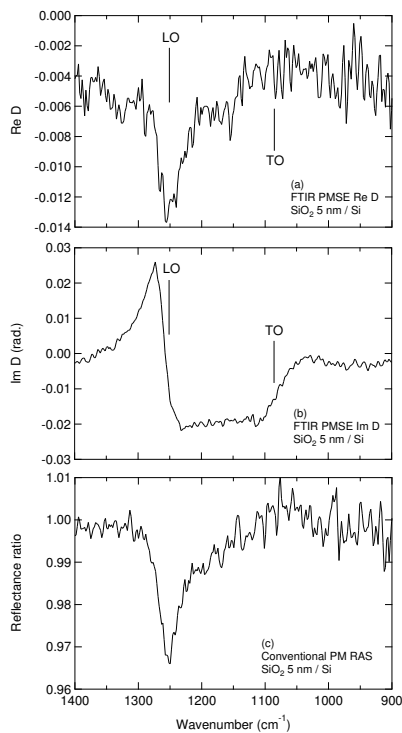


図 20: 偏光変調赤外エリプソによって測定した  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  表面 [63].  $D = (\tan \Psi / \tan \Psi_{\text{ref}}) \exp\{-i(\Delta - \Delta_{\text{ref}})\}$  であり,  $D$  の実部が  $\Psi$  に関係し, 虚部が  $\Delta$  に関係する. 従来の吸収スペクトルでは得られない  $\text{Im } D$  スペクトルは, 測定波形が従来のガウシアンピークと異なるのがやっかいな点であるが, 従来と原理的に同じ感度のスペクトルである  $\text{Re } D$  よりも S/N がよくなる点が利点である.

縞状の Au 蒸着を行ったものを用いる (波長が長い). 位相変調素子なども赤外透過性のものが必要となる.

赤外域では, 分子の振動による吸収が起こるため, 吸収波数付近において測定対象の誘電関数に変動が生じる. 赤外分光エリプソによってこの波数域を計測すると, 図 20 のように,  $\Psi$  スペクトルには, 一般的な吸収係数に相当するガウス型のピークが観測され,  $\Delta$  スペクトルには, その微分波形のようなスペクトルが観測される. これは, それぞれが主に誘電関数の虚部と実部に関係しているために, お互いに Kramers-Kronig の関係 [59–62] に近い関係が成り立っているためである.

a-Si:H の成膜過程に対する応用もなされており, 図 21

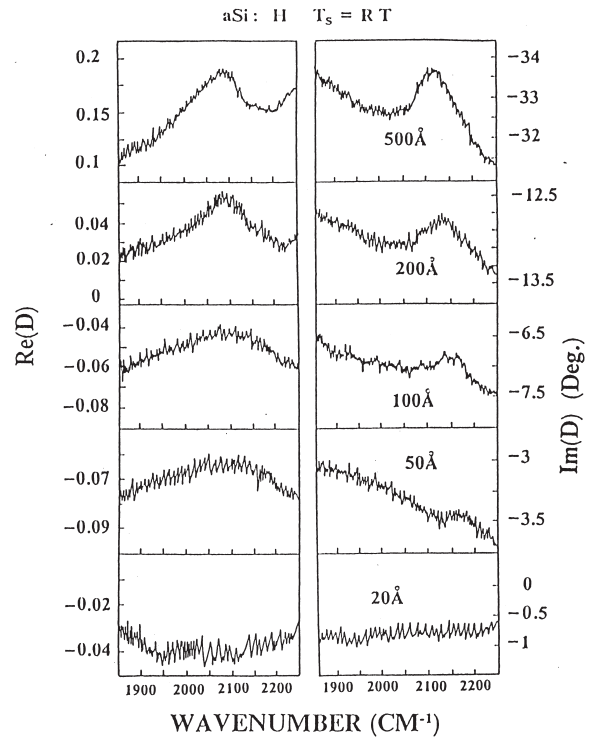


図 21: a-Si:H 成膜過程のその場赤外分光エリプソのスペクトル [64]. 成膜の進行に伴って,  $D$  の絶対値が大きくなり, Si-H 系に帰属される分散の強度が増加している.

のような結果が得られている. 上述のようにピーク形状が見慣れたガウシアンと違うため, スペクトルから直感的に何を言いたいのがすぐわからない点が本手法の欠点であるが, 5 nm という極薄膜状態でもリファレンスからの変化が読みとれるという点が本手法の強みかと思われる. 赤外分光エリプソのスペクトルでは, ベースラインからのピーク強度の増加に加えて, ベースラインそのものの増加や減少も成膜に関係するので, 同図の縦軸の変化にも注意して頂きたい.

## 11 遠赤外・THz エリプソメトリ

半導体中のキャリアの密度, 移動度, 符号 (p 型か n 型か) を測定する代表的な方法は Hall 測定である [59, 60, 62, 65–68]. van der Pauw 法 [69, 70] によって, 試料の形状に関する制約が随分と払拭され, 多くの半導体の Hall 測定に利用されている. この手法の最大の難点は, 4 つの電極がオーム性接触でなければならないこと, Hall 測定専用のサンプルを準備しなければならないこと, である. 特に, 旧来の Hall 測定は, 多層構造になってしまった試料の有る一層だけのキャリアの密度や移動度を知りたいという要求に対して応えることができない.

こうした電子物性を非接触で光学的に知りたいときに有効な波長域が遠赤外であり, 従来は単純な反射分光等が適用されていた [71]. Schubert 等は, 磁場を印加した半導体の遠赤外・THz 領域における誘電関数にキャリアの密度, 移動度, 有効質量に関する情報が含まれていることに注目し, エリプソメトリを用いた光学的 Hall 測定を完成させた [72, 73].

## 11.1 一般化エリプソメトリ (GE)

光学的 Hall 測定は、単に波長域を赤外・THz にすればできるわけではない。本稿の最初に述べたエリプソメトリの原理では、反射に伴う p 偏光と s 偏光の間に相互作用はなかったため、表 3 に示した Jones 行列の非対角成分は 0 であった。

$$\begin{bmatrix} E_{p(out)} \\ E_{s(out)} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} r_p & 0 \\ 0 & r_s \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{p(in)} \\ E_{s(in)} \end{bmatrix} \quad (44)$$

光学的な異方性を測定対象とする光学的 Hall 測定の場合には、以下のように Jones 行列の要素全てが有限の値を持つことになる。

$$\begin{bmatrix} E_{p(out)} \\ E_{s(out)} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} r_{pp} & r_{ps} \\ r_{sp} & r_{ss} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{p(in)} \\ E_{s(in)} \end{bmatrix} \quad (45)$$

前述のように Jones ベクトルは比のみが重要なので、以下のようにする。

$$\begin{bmatrix} E_{p(out)} \\ E_{s(out)} \end{bmatrix} = r_{ss} \begin{bmatrix} \rho_{pp} & \rho_{ps} \\ \rho_{sp} & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{p(in)} \\ E_{s(in)} \end{bmatrix} \quad (46)$$

このように比等方性の成分の計測も考慮したエリプソメトリを一般化エリプソメトリ (Generalized Ellipsometry; GE) という。

## 11.2 RAE による測定

GE においても、エリプソメトリの代表格である RAE を適用して測定することができる。RAE 方式において、試料の Jones 行列を上記の行列に置き換え、検光子からの出る電界の振幅を求めると、以下ようになる [1, 3, 74–76]。

$$E_A = (\rho_{pp} + \rho_{ps} \tan P) \cos A + (\rho_{sp} + \tan P) \sin A. \quad (47)$$

この光の強度は等方性の場合と全く同じ形式となる。

$$I = I_0(1 + \alpha \cos 2A + \beta \sin 2A). \quad (48)$$

但し、 $\alpha, \beta$  は次式のように等方性の場合より複雑になる。

$$\alpha = \frac{|\rho_{pp} + \rho_{ps} \tan P|^2 - |\rho_{sp} + \tan P|^2}{|\rho_{pp} + \rho_{ps} \tan P|^2 + |\rho_{sp} + \tan P|^2}, \quad (49)$$

$$\beta = \frac{2\text{Re}[(\rho_{pp} + \rho_{ps} \tan P)(\rho_{sp} + \tan P)]}{|\rho_{pp} + \rho_{ps} \tan P|^2 + |\rho_{sp} + \tan P|^2}. \quad (50)$$

$$(51)$$

これより 1 回の計測で Jones 行列の要素全てを決定することが出来ないことがわかる。 $\rho_{pp}, \rho_{sp}, \rho_{ps}$  の実部と虚部を決定するには、何種類かの  $P$  に対して測定を行い、フィッティングすることになる [76]。この測定例を図 23 に示す [77]。

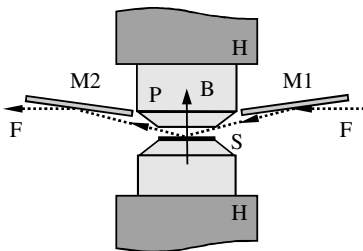


図 22: 光学的 Hall 測定の概念図 [73]

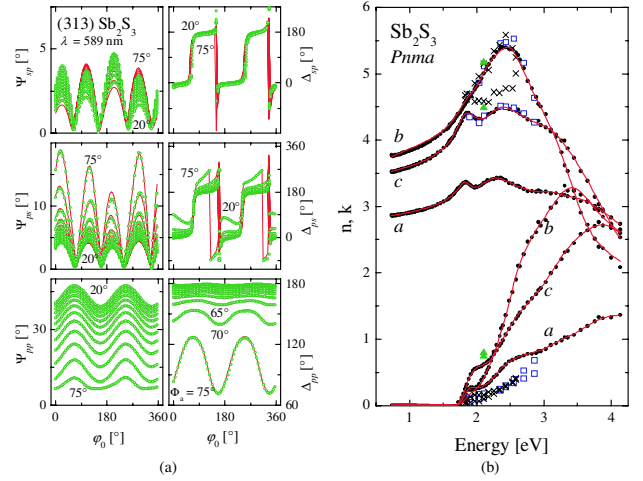


図 23: GE で測定した  $\rho_{sp}, \rho_{ps}, \rho_{pp}$  の生データとそこから得られた非等方性屈折率のエネルギー依存性 [77]。

## 11.3 キャリアの磁気光学誘電関数テンソル

外部電界によってキャリアの空間的な分布に偏りが生じると分極が生じる。これを plasmon という [59–62]。電界に対するキャリアのレスポンスがこの分極を生じさせていることから、原理的には、この分極を調べることでキャリアの素性を知ることができるはずである。このことが光学的 Hall 測定の原理となっている。

キャリアの物性によって決まる導電率  $\sigma$  と比誘電率の間には以下のような関係がある (付録参照 [60–62, 78–80])。

$$\langle \epsilon \rangle = \langle \epsilon_\infty \rangle - \frac{i}{\omega \epsilon_0} \langle \sigma \rangle. \quad (52)$$

異方性を持つ媒質の場合には、 $\epsilon$  や  $\sigma$  がテンソル (行列) になることを明示するため、 $\langle \rangle$  で示した。

サンプルに磁場を印加するとこの導電率テンソルが変化する。この変化に、キャリアの密度、移動度、有効質量、符号の情報が含まれている。

有効質量テンソルを  $\langle m^* \rangle$ 、緩和周波数テンソルを  $\langle \gamma \rangle$ 、磁場の磁束密度を  $\mathbf{B} = B(b_x, b_y, b_z)$ 、光による電場を  $\mathbf{E} = (E_x, E_y, E_z) e^{-i\omega t}$ 、キャリアの速度を  $\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z) e^{-i\omega t}$ 、キャリアの電荷を  $q$  (符号含有) とすると、運動方程式;

$$\langle m^* \rangle \left( \langle \gamma \rangle + \frac{\partial}{\partial t} \right) \mathbf{v} = q \{ \mathbf{E} + (\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \} \quad (53)$$

を解き、オームの法則  $\mathbf{j} = \langle \sigma \rangle \mathbf{E} = n_c q \mathbf{v}$  と比較すると、

$$\langle \sigma \rangle = \epsilon_0 \langle \omega_p^2 \rangle \left\{ \langle \gamma \rangle - i\omega \langle 1 \rangle + \langle \omega_c \rangle \begin{bmatrix} 0 & -b_z & b_y \\ b_z & 0 & -b_x \\ -b_y & b_x & 0 \end{bmatrix} \right\}^{-1}. \quad (54)$$

となる (付録参照)。ここで、 $n_c$  はキャリア密度である。テンソル及びその式の  $-1$  乗は逆行列、 $\langle 1 \rangle$  は単位行列である。また、以下の定義によるプラズマ周波数  $\omega_p$ 、サイクロトロン周波数  $\omega_c$  のテンソルを用いた。

$$\langle \omega_p^2 \rangle = \frac{n_c q^2}{\epsilon_0} \langle m^* \rangle^{-1}, \quad (55)$$

$$\langle \omega_c \rangle = q \mathbf{B} \langle m^* \rangle^{-1}. \quad (56)$$



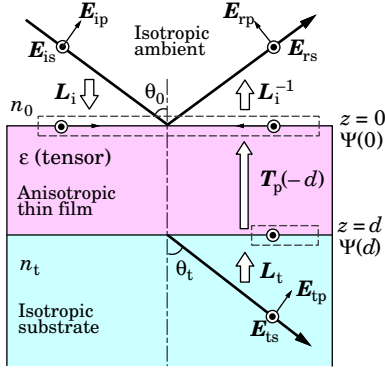


図 24: Incident, Exit and Transfer 行列を用いた  $4 \times 4$  行列方式における反射の概念図 [3, 81].

この  $\langle \sigma \rangle$  を式 (52) に代入することで誘電率が得られる。Schubert 等は、式 (52) から  $\epsilon_\infty$  を除いた部分を自由キャリアの磁気光学的誘電率テンソルということで、後述のように  $\epsilon^{(\text{FC-MO})}$  と書いている。  $\omega_c$  から有効質量  $m^*$  が、  $\omega_p$  からキャリア密度  $n_c$  が得られる。また、以下のように、  $\gamma$  から移動度  $\mu$  が得られる。

$$\langle \mu \rangle = q \langle m^* \rangle^{-1} \langle \gamma \rangle^{-1} \quad (57)$$

#### 11.4 非等方性媒質の光伝搬計算

$n_c, m^*, \mu, q$  の符号を仮定し、第 11.3 節の計算をすることにより、対称とする媒質の誘電率を求められる。このようにして計算される誘電率を持つ媒質 (複数積層もあり得る) で、偏光が反射 (多層なら屈折と透過も) した際の偏光状態変化の計算値と、第 11.2 節の方法で得られる実験値とをフィッティングさせることによって、  $n_c, m^*, \mu, q$  が得られる。但し、第 6 節で述べた方法は、等方性の媒質に対する計算法であり、非等方性の場合には、  $4 \times 4$  行列法とよばれる手法を用いることになる [3, 73, 81–87]。発案者の名前をとって、Berreman 法とも呼ばれる。

Berreman は Maxwell の方程式から以下のような行列波動方程式を導いた [82].

$$\frac{d\Psi}{dz} = -i \frac{\omega}{c} \Delta_B \Psi \quad (58)$$

$$\Psi^T = [E_x, E_y, H_x, H_y] \quad (59)$$

ここで、  $E, H$  は電場と磁場の強度、  $z$  方向は試料表面に垂直である。

$4 \times 4$  の複素 Berreman 行列  $\Delta_B$  は、その媒質における光の波数ベクトル  $k$  の  $x$  成分;  $k_x = n_0 \sin \phi_0$  と誘電率テンソルの成分を用いて、次式で与えられる [81].

$$\begin{bmatrix} -k_x \frac{\epsilon_{zx}}{\epsilon_{zz}} & -k_x \frac{\epsilon_{zy}}{\epsilon_{zz}} & 0 & 1 - \frac{k_x^2}{\epsilon_{zz}} \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ \epsilon_{yz} \frac{\epsilon_{zx}}{\epsilon_{zz}} - \epsilon_{yx} & k_x^2 - \epsilon_{yy} + \epsilon_{yz} \frac{\epsilon_{zy}}{\epsilon_{zz}} & 0 & k_x \frac{\epsilon_{yz}}{\epsilon_{zz}} \\ \epsilon_{xx} - \epsilon_{xz} \frac{\epsilon_{zx}}{\epsilon_{zz}} & \epsilon_{xy} - \epsilon_{xz} \frac{\epsilon_{zy}}{\epsilon_{zz}} & 0 & -k_x \frac{\epsilon_{xz}}{\epsilon_{zz}} \end{bmatrix} \quad (60)$$

式 (58) の解は以下のような行列の指数関数を伴う形式になり、  $z$  方向に  $d$  だけ離れたときの  $\Psi$  を与えるも

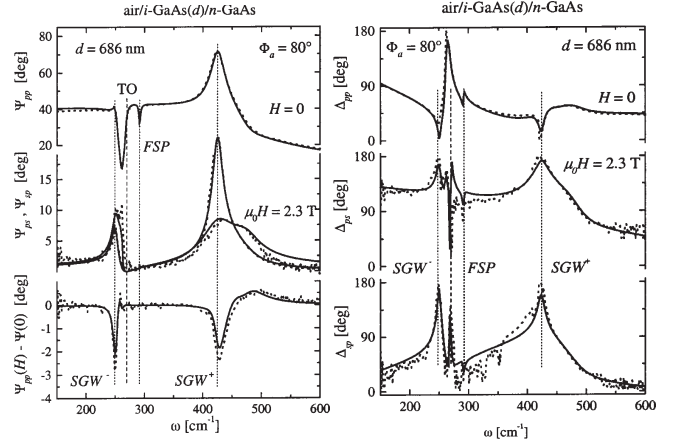


図 25: 光学的 Hall 測定によって得られた GaAs の  $\Psi_{ij}, \Delta_{ij}$  の実験結果とフィッティング結果 [72].

のとなる。

$$\Psi(d) = \exp\left(i \frac{\omega}{c} \Delta_B\right) \Psi(0) \quad (61)$$

Schubert は図 24 のような反射における入射波と反射波の関係において、入射反射光の電界ベクトルから試料面を波面とする  $\Psi(0)$  を生成 (に射影) する入射行列  $L_i$  と、透過光の電界ベクトルから  $\Psi(d)$  を生成する出射行列  $L_t$  を導入し、以下のようにした [81].

$$L_i \begin{bmatrix} E_{is} \\ E_{rs} \\ E_{ip} \\ E_{rp} \end{bmatrix} = T_p(-d) L_t \begin{bmatrix} E_{ts} \\ 0 \\ E_{tp} \\ 0 \end{bmatrix} \quad (62)$$

$$\begin{matrix} \uparrow \\ \Psi(0) \end{matrix} = \exp\left(i \frac{\omega}{c} (-d)\right) \begin{matrix} \uparrow \\ \Psi(d) \end{matrix}$$

この式の両辺に  $L_i^{-1}$  を作用させたときにできる右辺の合成行列  $T = L_i^{-1} T_p(-d) L_t$  の各要素  $T_{ij}$  を解くことができると、そこから次式によって、非等方性 Jones 行列の要素計算に必要な反射率  $r_{ij}$  を算出できる。

$$r_{pp} = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} \Big|_{E_{is}=0}, \quad r_{sp} = \frac{E_{rs}}{E_{is}} \Big|_{E_{is}=0}, \quad (63)$$

$$r_{ss} = \frac{E_{rs}}{E_{is}} \Big|_{E_{ip}=0}, \quad r_{ps} = \frac{E_{rp}}{E_{is}} \Big|_{E_{ip}=0}.$$

$$\rho_{pp} = \frac{r_{pp}}{r_{ss}} = \tan \Psi_{pp} e^{-i\Delta_{pp}}, \quad (64)$$

$$\rho_{ps} = \frac{r_{ps}}{r_{ss}} = \tan \Psi_{ps} e^{-i\Delta_{ps}}, \quad (65)$$

$$\rho_{sp} = \frac{r_{sp}}{r_{ss}} = \tan \Psi_{sp} e^{-i\Delta_{sp}}. \quad (66)$$

ここで、  $4 \times 4$  行列計算の都合により  $N = n - ik$  と書くべき処を  $N = n + ik$  としているので、  $\Delta$  の符号が通常と逆になっている。

#### 11.5 光学的 Hall 測定の例

図 25 に GaAs を対象に光学的 Hall 測定を行った例を示す [72]. フィッティング結果は表 5 に示した通りである。最初の三つのパラメータは、式 (54) において、  $B = 0$  とし、  $m^*$  も  $\gamma$  も全て等方的 (テンソルではなくスカラー)



表 5: *i*-GaAs/*n*-GaAs の光学的 Hall 測定におけるベストフィットパラメータ [72].

| $\omega_{TO}$    | $\omega_{LO}$    | $\gamma$         | $\epsilon_{\infty}/\epsilon_0$ | $\omega_p$       | $\gamma_p$       | $n_c$                   | $m^*/m_0$ | $\mu$                   |
|------------------|------------------|------------------|--------------------------------|------------------|------------------|-------------------------|-----------|-------------------------|
| $\text{cm}^{-1}$ | $\text{cm}^{-1}$ | $\text{cm}^{-1}$ |                                | $\text{cm}^{-1}$ | $\text{cm}^{-1}$ | $10^{18}\text{cm}^{-3}$ |           | $\text{cm}^2/\text{Vs}$ |
| 268.0            | 291.0            | 3.2              | 11                             | 1527             | 57               | 1.60                    | 0.072     | 2200                    |

とした場合に得られる古典的な Drude モデルによる部分であり、

$$\epsilon^{(FC)} = -\frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \quad (67)$$

における  $\omega_p$  が  $\omega_{TO}$  の場合と  $\omega_{LO}$  の場合の二つの  $\epsilon$  の和を用いてフィッティングしている。

残りは、 $\epsilon_{\infty}$  と、式 (54) において  $B = (0, 0, B)$  を印加した場合のパラメータであり、この場合も  $m^*$  と  $\gamma$  は等方的 (スカラー) と仮定しているため、次式;

$$\epsilon_{xx}^{(FC-MO)} = -\omega_p^2 \frac{\omega + i\gamma}{\omega[(\omega + i\gamma)^2 - \omega_c^2]}, \quad (68)$$

$$\epsilon_{zz}^{(FC-MO)} = -\omega_p^2 \frac{1}{\omega(\omega + i\gamma)}, \quad (69)$$

$$\epsilon_{xy}^{(FC-MO)} = -\omega_p^2 \frac{\omega_c}{\omega[(\omega + i\gamma)^2 - \omega_c^2]}. \quad (70)$$

に代入して計算される  $\langle \epsilon \rangle$  を用いてフィッティングしている。  $n_c, m^*, \mu$  は、フィッティングした  $\gamma, \omega_p, \omega_c$  から算出される。

## 12 モニターから制御へ

最近のプラズマプロセッシングでは、名大堀によりインテリジェントなフィードバック制御によるプロセッシングが提案されている。これまで述べたように、エリプソメータは堆積される薄膜の光学的特性をその場計測することができるため、エリプソメータを用いた成膜過程のフィードバック制御が提案されているので紹介しよう [88–90].

装置構成は、図 26 のようになっている。フィードバック制御の場合には、必ず目標値があり、その目標値に到達するように操作可能なパラメータを調節する。この装置は、多層膜による光学フィルタの成膜が目的であり、目標値は、各成膜段階 (完成品の厚みになるまでの途中の膜厚) において計算によって予測される  $\Psi$  と  $\Delta$  の値である。成膜の途中において必ず設定値の  $\Psi$  と  $\Delta$  になるように、操作可能なパラメータを調節する。調節にあたっては、「何を」「増やすのか」「減らすのか」という方針をあらかじめ持つておく必要があり、成膜過程の内部過程に関する知見を持つておく必要がある。この例では、SiON 膜の O と N の比率を変えることで屈折率の異なる膜を堆積しており、N 源と O 源の流量比を操作パラメータとして制御している。膜厚は、時間によって調節している。

図 27 は、その成膜進行途中の設定値と測定値のずれが如何に小さいかと、最終的に完成した多層膜が如何に設計値の光学特性に近いを示す物である。

こうした成膜プロセスをフィードバック制御する提案は、化学工学の分野から見ると、ごく自然な発想ではあ

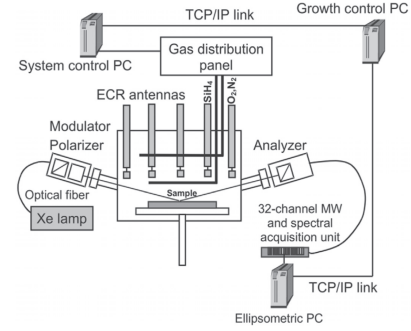


図 26: 多波長エリプソメータからの計測結果をもとにして、成膜条件をリアルタイムで制御するフィードバック成膜システム [90].

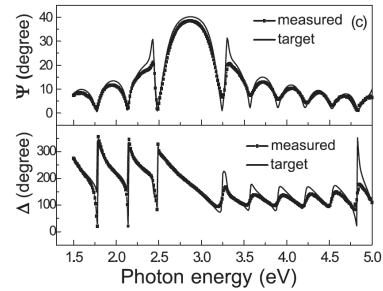
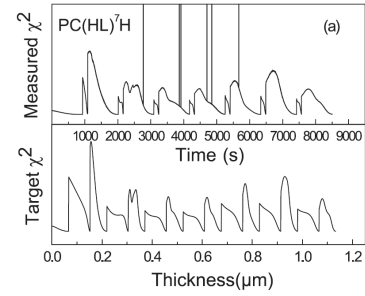


図 27: フィードバック制御による成膜進行中の目標値と実測値、及び完成品の光学特性 [90].

るが [91], 求める薄膜のある物性を左右する最もキーとなるプロセスパラメータが何であるかを見極めることや、それ以前に「それを計測する方法」の開発がなされて初めて実現される。

古くは真空蒸着における水晶振動子による膜厚モニタリングから [92], MBE における RHEED 振動 [93] 等に至るまで、複雑な化学反応を伴わない PVD においては、キーパラメータが単純であったため、多くのフィードバック制御が既に利用されていた。しかし、上記のような CVD 系で、かつ更に複雑なプラズマを援用している場合については、表面を見るツールのみならず、外部から操作可能なあるパラメータを可変すると、内部パラメー

タの何を通して膜物性に反映されるのか、を知らなければ制御指針が立たない。こうした情報は、古くは質量分析に始まり、近年では、レーザ分光法を用いて各種プロセスに関する知見が深まっており、求める薄膜の物性をリモートでその場診断できるエリプソメトリ等のツールの完成度の向上と相まって、“Smart plasma processing”という概念が堀等によって実現されている [94].

## 13 まとめ

エリプソメトリは、旧来は薄膜の屈折率と膜厚を求めるツールとして知られてきた。誘電関数をいう各種薄膜物性と相互関係を持つパラメータを計測できることから、単に光学物性に留まらず、化学結合、半導体のビルトイン電界、キャリア密度、移動度、有効質量、符号等の情報までもが得られることを示した。

本稿を執筆する機会を頂いた応用物理学会東海支部各位に感謝します。

## A 付録

### A.1 Snell の法則

薄膜内部の反射角や屈折角の算出に必要。

$$N_0 \sin \phi_0 = N_1 \sin \phi_1 = N_2 \sin \phi_2. \quad (71)$$

### A.2 Fresnel の反射率、透過率

各界面での反射率の計算に必要。

$$r_{01p} = \frac{N_1 \cos \phi_0 - N_0 \cos \phi_1}{N_1 \cos \phi_0 + N_0 \cos \phi_1}, \quad (72)$$

$$r_{01s} = \frac{N_0 \cos \phi_0 - N_1 \cos \phi_1}{N_0 \cos \phi_0 + N_1 \cos \phi_1}, \quad (73)$$

$$r_{12p} = \frac{N_2 \cos \phi_1 - N_1 \cos \phi_2}{N_2 \cos \phi_1 + N_1 \cos \phi_2}, \quad (74)$$

$$r_{12s} = \frac{N_1 \cos \phi_1 - N_2 \cos \phi_2}{N_1 \cos \phi_1 + N_2 \cos \phi_2}, \quad (75)$$

$$t_{01p} = \frac{2N_0 \cos \phi_0}{N_1 \cos \phi_0 + N_0 \cos \phi_1}, \quad (76)$$

$$t_{01s} = \frac{2N_0 \cos \phi_0}{N_0 \cos \phi_0 + N_1 \cos \phi_1}, \quad (77)$$

$$t_{12p} = \frac{2N_1 \cos \phi_1}{N_2 \cos \phi_1 + N_1 \cos \phi_2}, \quad (78)$$

$$t_{12s} = \frac{2N_1 \cos \phi_1}{N_1 \cos \phi_1 + N_2 \cos \phi_2}. \quad (79)$$

### A.3 誘電率と導電率の関係導出

無伝導電流状態における Maxwell の方程式；

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (80)$$

において、分極  $\mathbf{P}$  の影響 ( $\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$ ) を取り込むと、

$$\nabla \times \mathbf{H} = \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t}. \quad (81)$$

右辺第二項を分極によって生じる電流と考え、 $\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}$  と表すと、

$$\nabla \times \mathbf{H} = \left( \epsilon_0 \frac{\partial}{\partial t} + \sigma \right) \mathbf{E}. \quad (82)$$

一方、分極を比誘電率を用いて  $\mathbf{D} = \epsilon_r \epsilon_0 \mathbf{E}$  と表すと、

$$\nabla \times \mathbf{H} = \left( \epsilon_0 \frac{\partial}{\partial t} \epsilon_r \right) \mathbf{E}. \quad (83)$$

電界が  $e^{-i\omega t}$  の形式で時間変動すると想定して、式 (82) と式 (83) を比較すると、以下の関係を得る。

$$\epsilon_r = 1 - \frac{i}{\epsilon_0 \omega} \sigma. \quad (84)$$

即ち、導電率の実部 (虚部) が誘電率の虚部 (実部) に対応する。右辺第一項の “1” は、真空の比誘電率であるため、有限の比誘電率を持つ媒質の場合には、“1” の代わりに  $\epsilon_\infty$  となる。また、誘電率や導電率に異方性がある場合には、こらはテンソルとなる。テンソル (行列表示) を  $\langle \rangle$  で区別して書くと、

$$\langle \epsilon_r \rangle = \langle \epsilon_\infty \rangle - \frac{i}{\epsilon_0 \omega} \langle \sigma \rangle. \quad (85)$$

となる。

### A.4 $\epsilon^{(\text{FC-MO})}$ の導出

テンソルを含む方程式を解く場合、おいそれと割り算ができないので、少し補足する。与えられた条件から、式 (53) は、以下のように変形される。

$$\langle m^* \rangle (-i\omega \langle 1 \rangle + \langle \gamma \rangle) \mathbf{v} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (86)$$

$qn_c$  を乗じて  $qn_c \mathbf{v} = \langle \sigma \rangle \mathbf{E}$  を用いると、

$$\langle m^* \rangle (-i\omega \langle 1 \rangle + \langle \gamma \rangle) \langle \sigma \rangle \mathbf{E} - q(\langle \sigma \rangle \mathbf{E}) \times \mathbf{B} = q^2 n_c \mathbf{E} \quad (87)$$

ここで、

$$\langle \tilde{b} \rangle = \begin{bmatrix} 0 & -b_z & b_y \\ b_z & 0 & -b_x \\ -b_y & b_x & 0 \end{bmatrix} \quad (88)$$

とすると、次式が成り立つ。

$$(\langle \sigma \rangle \mathbf{E}) \times \mathbf{B} = -\mathbf{B} \langle \tilde{b} \rangle (\langle \sigma \rangle \mathbf{E}) \quad (89)$$

これにより、

$$\{ \langle m^* \rangle (-i\omega + \langle \gamma \rangle) + q\mathbf{B} \langle \tilde{b} \rangle \} \langle \sigma \rangle \mathbf{E} = q^2 n_c \mathbf{E}. \quad (90)$$

が得られ、 $\langle \sigma \rangle$  より左の行列の逆行列を両辺にかければ、

$$\langle \sigma \rangle \mathbf{E} = \{ \langle m^* \rangle (-i\omega + \langle \gamma \rangle) + q\mathbf{B} \langle \tilde{b} \rangle \}^{-1} q^2 n_c \mathbf{E}. \quad (91)$$

式 (52) を利用して  $\epsilon^{(\text{FC-MO})}$  を求める際に、逆行列を書けることを割り算で表現して良ければ、固体物理でよく見かける周波数の式が見えてくる。

$$-\frac{i}{\omega \epsilon_0} \langle \sigma \rangle \mathbf{E} = \frac{1}{\omega^2 \langle 1 \rangle + i\omega \langle \gamma \rangle + i\omega \frac{q\mathbf{B}}{\langle m^* \rangle} \langle \tilde{b} \rangle} \frac{q^2 n_c}{\epsilon_0 \langle m^* \rangle} \mathbf{E}. \quad (92)$$

## 参考文献

- [1] R. M. A. Azzam and N. M. Bashara: *Ellipsometry and Polarized Light* (North-Holland, Amsterdam, 1999).
- [2] 藤原裕之: 分光エリプソメトリー (丸善, 東京, 2003).
- [3] H. Fujiwara: *Spectroscopic Ellipsometry* (John Wiley and Sons, Chichester, West Sussex, 2007).
- [4] H. G. Tompkins and E. A. Irene: *Handbook of Ellipsometry* (William Andrew Publishing and Springer-Verlag, Norwich and Heidelberg, 2006).
- [5] J. B. Theeten: *Surf. Sci.* **96** (1980) 275.
- [6] J. B. Theeten and D. E. Aspnes: *Ann. Rev. Mater. Sci.* **11** (1981) 97.
- [7] R. W. Collins: *Amorphous Silicon and Related Materials* (Ed. H. Fritzsche) (World Scientific Publishing Company, Hackensack, New Jersey, 1988) Chap. 5; Ellipsometric study of a-Si:H nucleation, growth and interfaces p. 1003.
- [8] R. W. Collins, I. An, H. V. Nguyen and Y. Lu: *Thin Solid Films* **233** (1993) 244.
- [9] E. A. Irene: *Thin Solid Films* **233** (1993) 96.
- [10] R. W. Collins, J. Koh, H. Fujiwara, P. I. Rovira, A. S. Ferlauto, J. A. Zapien, C. R. Wronski and R. Messier: *Appl. Surf. Sci.* **154-155** (2000) 217.
- [11] U. Rossow and W. Richter: *Optical Characterization of Epitaxial Semiconductor Layers* (Ed. G. Bauer and W. Richter) (Springer-Verlag, Berlin, 1996) Chap. 3 Spectroscopic Ellipsometry p. 68.
- [12] Ed. J. E. Greene: *Proceedings of The 1st International Conference on Spectroscopic Ellipsometry, Paris, France, Jan. 11-14, 1993* (Elsevier, Lausanne, 1993); *Thin Solid Films*, **233**, Nos.1-2.
- [13] S. Huard: *Polarization of Light* (John Wiley and Sons, Chichester, West Sussex, 1997).
- [14] D. Goldstein: *Polarized Light 2nd Edition* (Marcel Dekker, New York, 2003).
- [15] G. G. Stokes: *Mathematical and Physical Papers* **3** (1901) 233.
- [16] S. Chandrasekhar: *Radiative Transfer* (Dover Publications, New York, 1960).
- [17] G. D. Domenico and A. Weis: The Wolfram Demonstrations Project.  
URL <http://demonstrations.wolfram.com/>
- [18] H. C. van de Hulst: *Light Scattering by Small Particles* (Dover Publications, New York, 1981).
- [19] C. F. Bohren and D. R. Huffman: *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (John Wiley and Sons, New York, 1998).
- [20] R. Xu: *Particle Characterization: Light Scattering Methods* (Kluwer Academic, New York, 2002).
- [21] R. J. Archer: *J. Opt. Soc. Am.* **52** (9) (1962) 970.
- [22] N. V. Smith, Y. Komiya and R. H. Weissman: *Solid-state Electron.* **12** (1969) 765.
- [23] 小宮祥男, 坂本統徳, 垂井康夫: *応用物理* **41** (6) (1972) 589.
- [24] Y. Hayashi and A. Itoh: *Appl. Opt.* **28** (4) (1989) 703.
- [25] Y. Hayashi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** (11) (1990) 2514.
- [26] P. S. Hauge and F. H. Dill: *IBM J. Res. Devel.* (1973) 472.
- [27] D. E. Aspnes: *Opt. Commun.* **8** (3) (1973) 222.
- [28] 林康明, 松沢昭生, 福留理一: *真空* **25** (1982) 106.
- [29] 林康明, 伊藤昭夫: *真空* **26** (1983) 481.
- [30] S. N. Jasperson and S. E. Schnatterly: *Rev. Sci. Instr.* **40** (6) (1969) 761.
- [31] J. I. Treu, A. B. Callender and S. E. Schnatterly: *Rev. Sci. Instr.* **44** (7) (1973) 793.
- [32] T. Fukazawa: *Jasco Report* **35** (2) (1993) 15.
- [33] R. W. Stobie, B. Rao and M. J. Dignam: *J. Opt. Soc. Am.* **65** (1) (1975) 25.
- [34] A. E. Naciri, L. Broch, L. Johann and R. Kleim: *Thin Solid Films* **406** (2002) 103.
- [35] D. G. A. Bruggeman: *Ann. Phys. Lpz.* **24** (1935) 636.
- [36] D. E. Aspnes: *Am. J. Phys.* **58** (8) (1982) 704.
- [37] D. Stroud: *Superlattices and microstructures* **23** (3-4) (1998) 567.
- [38] M. Born and E. Wolf: *Principles of Optics, 7th Edition* (Cambridge University Press, New York, 1993).
- [39] J. R. Zeidler, R. B. Kohles and N. M. Bashara: *Appl. Opt.* **13** (7) (1974) 1591.
- [40] P. G. Snyder, M. C. Rost, G. H. Bu-Abbud and J. A. Woolam: *J. Appl. Phys.* **60** (1986) 3293.
- [41] G. E. Jellison and F. A. Modine: *Phys. Rev. B* **27** (12) (1993) 7466.
- [42] G. E. Jellison and F. A. Modine: *Optical Functions of Silicon at Elevated Temperatures Determined by Polarization Modulation Ellipsometry* (Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, 1985).
- [43] Ed. E. D. Palik: *Handbook of Optical Constants of Solids Vol. 1, 2, 3* (Academic Press, Sandiego, 1998).
- [44] K. Mui and F. W. Smith: *Phys. Rev. B* **38** (15) (1988) 10623.
- [45] R. W. Collins and J. M. Cavese: *J. Appl. Phys.* **62** (10) (1987) 4146.
- [46] T. Shirafuji, W. M. Chen, M. Yamamuka, T. Genji and K. Tachibana: *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (11A) (1993) 4946.
- [47] T. Shirafuji, H. Kondo and K. Tachibana: *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** (4A) (1996) 2047.
- [48] K. Vedam and P. J. McMarr: *Appl. Phys. Lett.* **47** (1985) 339.
- [49] D. E. Aspnes and J. B. Theeten: *Phys. Rev. B* **20** (1979) 3929.
- [50] S. Logothetidis: *J. Appl. Phys.* **65** (6) (1989) 2416.
- [51] H. Fujiwara, M. Kondo and A. Matsuda: *Phys. Rev. B* **63** (2001) 115306.
- [52] R. K. Sampson, K. A. Conrad, E. A. Irene and H. Z. Masoud: *J. Electrochem. Soc.* **140** (6) (1993) 1734.
- [53] K. Hidaka and H. Fujita: *J. Appl. Phys.* **53** (1982) 5999.
- [54] P. G. Snyder, J. E. Oh, J. A. Woollam and R. E. Owens: *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987) 770.
- [55] J. I. Pankove: *Optical Processes in Semiconductors* (Dover Publications, New York, 1975).
- [56] L. V. Keldysh: *Soviet Phys. JETP* **34** (1958) 788.
- [57] A. Röseler: *Infrared Phys.* **21** (6) (1981) 349.
- [58] A. Röseler: *Mikrochim. Acta* **II** (1988) 79.
- [59] 御子柴宣夫: 半導体の物理 (培風館, 東京, 1982).
- [60] C. Kittel: *Introduction to Solid State Physics* (John Wiley and Sons, New York, 1986).
- [61] C. Klingshirn: *Semiconductor Optics* (Springer-Verlag, Berlin, 2004).
- [62] M. Grundmann: *The Physics of Semiconductors* (Springer-Verlag, Berlin, 2006).
- [63] T. Shirafuji, H. Motomura and K. Tachibana: *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37** (2004) R49.
- [64] B. Drevillon and R. Benferhat: *J. Appl. Phys.* **63** (1988) 5088.
- [65] E. H. Hall: *Amer. J. Math.* **2** (3) (1879) 287.
- [66] R. H. Bube: *Electronic Properties of Crystalline Solids* (Academic Press, San Diego, 1974).
- [67] P. Y. Yu and M. Cardona: *Fundamentals of Semiconductors 3rd Edition* (Springer-Verlag, Berlin, 2005).
- [68] S. M. Sze and K. K. Ng: *Physics of Semiconductor Devices, 3rd Edition* (Wiley-Interscience, Hoboken, 2007).
- [69] L. J. van der Pauw: *Philips Res. Reports* **13** (1) (1958) 1.

- [70] L. J. van der Pauw: Philips Technical Rev. **20** (8) (1958) 220.
- [71] B. Harbecke, B. Heinz, V. Offermann and W. Theiß: *Optical Characterization of Epitaxial Semiconductor Layers* (Springer-Verlag, Berlin, 1996) Chap. 5 Far-infrared spectroscopy p. 203.
- [72] M. Schubert, T. Hofmann and C. M. Herzinger: J. Opt. Soc. Am. A **20** (2) (2003) 347.
- [73] M. Schubert: *Infrared Ellipsometry on Semiconductor Layer Structures* (Springer-Verlag, Berlin, 2004).
- [74] R. M. A. Azzam and N. M. Bashara: J. Opt. Soc. Am. **62** (12) (1972) 1521.
- [75] R. M. A. Azzam and N. M. Bashara: J. Opt. Soc. Am. **64** (2) (1974) 128.
- [76] M. Schubert, B. Rheinländer, J. A. Woollam, B. Johs and G. M. Herzinger: J. Opt. Soc. Am. A **13** (4) (1996) 875.
- [77] M. Schubert: Ann. Phys. (Leipzig) **15** (2006) 480.
- [78] C. R. Pidgeon: *Handbook on Semiconductors Volume 2* (Ed. T S Moss and M Balkanski) (North-Holland, Amsterdam, 1980) Chap. 5 Free carrier optical properties of semiconductors p. 223.
- [79] 山田興治, 佐藤勝昭, 八木駿郎, 伊藤彰義, 澤木宣彦, 佐宗哲郎: 機能材料のための量子工学 (講談社サイエンティフィク, 東京, 1995).
- [80] M. Schubert, T. E. Tiwald and J. A. Woollam: Appl. Opt. **38** (1) (1999) 177.
- [81] M. Schubert: Phys. Rev. B **53** (8) (1996) 4265.
- [82] D. W. Berreman: J. Opt. Soc. Am. **62** (4) (1972) 502.
- [83] P. J. Lin-Chung and S. Teitler: J. Opt. Soc. Am. A **1** (7) (1984) 703.
- [84] H. Wöhler, G. Haas, M. Fritsch and D. A. Mlynski: J. Opt. Soc. Am. A **5** (9) (1988) 1554.
- [85] K. Eidner: J. Opt. Soc. Am. A **6** (11) (1989) 1657.
- [86] H. Wöhler, M. Fritsch, G. Haas and D. A. Mlynski: J. Opt. Soc. Am. A **8** (3) (1991) 536.
- [87] M. Schubert: *Handbook of Ellipsometry* (Ed. Harland G Tompkins and Eugene A Irene) (William Andrew Publishing and Springer-Verlag, Norwich and Heidelberg, 2005) Chap. 9 Theory and application of generalized ellipsometry p. 637.
- [88] M. Kildemo, S. Deniau, P. Bulkin and B. Dré villon: Thin Solid Films **290-291** (1996) 46.
- [89] M. Kildemo, B. Dré villon and O. Hunderi: Thin Solid Films **313-314** (1998) 484.
- [90] P. Bulkin, D. Danieka, D. Kouznetsov and B. Dré villon: Eur. Phys. J. Appl. Phys. **28** (2004) 235.
- [91] H. S. Fogler: *Elements of Chemical Reaction Engineering* (Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 2006).
- [92] M. Ohring: *Materials Science of Thin Films* (Academic Press, San Diego, 2002).
- [93] M. A. Herman and H. Sitter: *Molecular Beam Epitaxy* (Springer-Verlag, Berlin, 1989).
- [94] M. Hori and T. Goto: Plasma Sources Sci. Technol. **15** (2006) S74.