

機関番号：32621

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008 ～ 2010

課題番号：20560026

研究課題名 (和文) GaP テラヘルツ光源による分光エリプソメトリーと
高精度膜厚計に関する研究研究課題名 (英文) Studies on spectroscopic ellipsometry using GaP terahertz signal
generator and its application for accurate measurement of film
thickness

研究代表者

佐々木 哲朗 (SASAKI TETSUO)

上智大学・半導体研究所・准教授

研究者番号：20321630

研究成果の概要 (和文) : GaP テラヘルツ信号発生装置を光源として利用した「テラヘルツ分光エリプソメトリー測定装置」を実現し、これを用いて有機分子結晶や半導体結晶の複素屈折率を求めた。また、膜厚計として利用するにあたり、光源の高精度・高分解能化を図った結果、当初の目標値を超えるメートル単位の厚膜に対する膜厚測定を実現することができるようになった。

研究成果の概要 (英文) : Terahertz spectroscopic ellipsometer was realized using GaP terahertz signal generator as a light source. We started to obtain complex indices of refraction for organic crystals and semiconductor crystals. Dynamic range for thickness measurement system was improved according to frequency resolution improvement of terahertz signal generator.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2009 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2010 年度	500,000	150,000	650,000
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：薄膜・表面界面物性

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、薄膜・表面界面物性

キーワード：テラヘルツ、反射分光、複屈折率、複素屈折率

1. 研究開始当初の背景

テラヘルツの研究は、世界的に急速に研究が進められている分野であり、特に本研究開始当時は、光源をはじめ、光学部品から分光スペクトル測定装置までの各ハードウェアの研究開発が急速に進められていた。現在もその状況に大きな変化はないが、加えてテラヘルツの応用を目指す研究開発が広がりつつある状況である。

欧米では、フェムト秒レーザーを用いた超高速光スイッチによる周波数変調方式のテラヘルツ光源が、当時も今も主流であり、そ

の光源を用いたテラヘルツ分光法は THz-TDS 法 (Terahertz Time Domain Spectroscopy) と呼ばれ、日本でも多くの研究者が THz-TDS 法による分光法を採用している。この方式は、検出感度の高いセンシング方式に特徴があり、テラヘルツ波の出力は弱く、またテラヘルツ帯に広い出力スペクトルを持つ白色光源と言える。

いっぽう、半導体 GaP (ガリウムリン) を非線形光学結晶として使い、2つの入射光の差周波としてテラヘルツ光を発生させるフォノンポラリトンモード差周波発生法 (GaP

テラヘルツ信号発生装置)は、ナノ秒パルス赤外光の差周波テラヘルツ波を GaP 結晶の格子振動を利用して高効率に得る方法である。高強度な単色光テラヘルツ波が得られ、その周波数は励起光の波長を変化させることで任意の値に固定あるいは掃引することができるとともに、周波数線幅も励起光線幅を制御することにより狭くすることができるので、高分解能分光が可能である。更に、出力テラヘルツ波のビーム形状がガウシアンプロファイルを持ち、その偏光純度も 98% 以上と高いことが確認されており、ほとんどレーザー光に近い特性であると言える。このような光源は、対象の複素屈折率を測定するエリプソメリー用光源として適している。研究代表者らはこの光源を用いて、透過・反射の各テラヘルツ分光装置を開発してきた。多くの場合、透過測定で得られる吸収率あるいは反射測定で得られる屈折率のいずれかにより、物質の同定や分子振動解析を行っているが、例えば有機分子結晶の正確な物質定数を得たり、水溶液などの分光測定では、複素屈折率の解析が必要であり、テラヘルツ分光エリプソメリー測定のニーズが生じている。

また、エリプソメリーの一般的な利用法のひとつに膜厚計があるが、テラヘルツ波は多くの物質で透明なので、例えば紙や PTFE (ポリテトラフルオロエチレン) などの肉眼で不透明な材料でも適用することができる。また、膜中で共振するには測定対象の面が波長程度に平坦 (光学フラット) で反射しなければならないが、テラヘルツ波は波長が長いので紙のような肉眼ではざらざらしたものでも比較的強い反射が得られ、計測可能となる。また、長波長であるために測定できる対象の膜厚も数 μm から 1cm 程度となり、従来の可視光あるいは赤外光によるエリプソメリー膜厚計よりも厚い領域で広範囲に渡る。測定可能膜厚範囲 (ダイナミックレンジ) を大きく取るには、薄い試料を測定する際に共振の周波数が大きくなるので、GaP テラヘルツ光源の広い測定帯域が大きな意味を持ち、厚い試料を測定するためには小さい共振周波数まで分離できるように、光源の狭線幅特性が重要となる。つまり、測定膜厚ダイナミックレンジを大きくするために、広周波数帯域と高い周波数分解能を併せ持つ GaP テラヘルツ信号発生装置は、光源として絶妙であると言える。工業的な応用を考える場合にも、テラヘルツ波は自然界に迷光が存在しないので、工場などでのインラインプロセスモニタとして整合性が良いと考えられる。

2. 研究の目的

ひとつは、テラヘルツ分光エリプソメリー

ーを実現することであり、光源、偏光子、位相変調器などの部品を揃えて性能を確認し、それらを統合して測定システムに仕上げる。もう一つは、光源の高分解性能を生かして、有機材料の、特に厚膜に対する膜厚測定を実現する。エリプソメーターは未知の材質に対しても適用可能な膜厚計となるが、既知の場合は平行平板共振器として簡単に計算することができる。

3. 研究の方法

テラヘルツ光源は、当初既存のものを利用しつつ、性能向上に応じて随時バージョンアップする。光源に入射角可変となる機構を組み合わせ、テラヘルツ分光エリプソメリー装置を試作する。エリプソメリー測定方式として、回転検光子型、回転補償子型、および位相変調子型のいずれが適切か検討して決定する。検光子としてはワイヤーグリッド、補償子としては水晶を候補とする。また、位相変調子としては有力な候補はないが、圧電材料について検討する。GaP テラヘルツ光源では、非同軸角度位相整合を採用しているため、テラヘルツ差周波発生時にエネルギー保存則と同時に運動量保存則も同時に満たす必要があるため、出力テラヘルツ周波数ごとに角度位相整合によって出射ビームの方向が変化する。入射方向に高い精度を要求すると考えられるので、より厳密な制御が必要と考えられるが、光学ステージの厳密設計・制御によりこの問題解決を解決する。複素屈折率の測定は、従来法のテラヘルツ透過・反射分光測定法の結果と比較しながら確かめつつ実施する。

膜厚測定装置として用いる際には、それぞれの材料についてまず分光エリプソメリーにより光学定数を厳密に測定し、その定数を膜厚測定のパラメータとして適用する。PTFE や高密度 PE (ポリエチレン) 等の高分子材料など、特にテラヘルツ波でなければ測れないと考えられる材料に対して適用する。また特に、従来測定対象とならなかった $\text{cm} \sim \text{m}$ オーダーの厚膜あるいは距離の計測に適用できる可能性があり、これを確かめる。測定可能な厚さの限界は周波数分解能に依存し、分解能が高まればより厚い物体を対象にできると考えられる。

4. 研究成果

初めに、テラヘルツ分光エリプソメリーの装置の基礎となる反射分光測定装置を試作し、これによって有機分子の反射分光測定を実施し、吸収係数と屈折率を独立に計測できるようにした。大型の結晶が得られるグリシンなどのアミノ酸有機結晶を成長し、測定を実施し、指紋スペクトルとして利用可能な、特徴的な反射スペクトルと偏光方向の結晶

面方位依存性を得られることを確認した。反射型測定構成では、不可視であるテラヘルツ波のアライメントが難しく、専用アライメント補助治具を自作して、実験の効率化を達成した。この原理は、最終的に試作したテラヘルツ分光エリプソメトリー装置でも利用できる基礎技術となった。

テラヘルツ分光エリプソメトリー測定装置のパーツである検光子は、金属ワイヤグリッドあるいは有機材料グリッドを用いることができることがわかった。また、水晶板は波長板として適当であることがわかり、これによって、回転検光子型あるいは回転補償子型の分光エリプソメトリー測定装置の実現が可能であることがわかった。しかし、当初想定していた位相変調子方式では、適当な素子・材質を見つけることができなかった。GaP 結晶を導波路構造として、励起光の偏光方向を操作することにより、出力テラヘルツ波に任意の楕円偏光特性が得られることがわかり、このような光源での操作により、位相変調子と同等の操作をすることができるかもしれないと考えられる。

今回試作した回転検光子型テラヘルツ分光エリプソメトリー測定装置の構成例模式図を図 1 に示す。周波数を掃引したときにも、常に同一光軸を取るように、放物面鏡の 1 台の位置が線形ステージによって制御される。感度が高くなるように、入射光は試料に対してブリュスター角入射となるように、試料ホルダー下にゴニオステージを配置し、角度調整できるように構成されている。また、偏光は 45 度で入射するように、試料を 45 度傾ける。試料に入射するテラヘルツ波の直線偏光純度を保つために、反射ミラーの数を最小限に留めるとともに、その反射角度には注意を払った。試料での反射テラヘルツ波は、即座に検光子により回転角度依存性が計測される。検出器であるシリコンボロメータは、その感度に偏光依存性がないので、検光子を透過したテラヘルツ波は、放物面鏡対で集光されて検出器に入る。尚、任意の周波数のテラヘルツ波が得られるように自動制御され

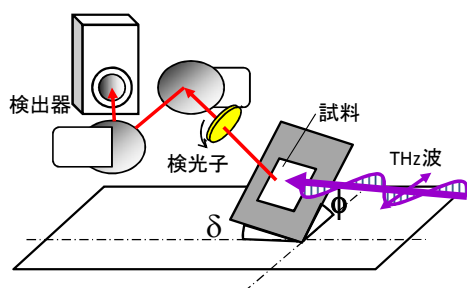


図 1 回転検光子型テラヘルツ分光エリプソメーターの模式図

ているとともに、検光子は回転ステージに保持されており、PCによる自動制御により計測することができる。

上記装置による測定を、シリコンウエハ、ガラスに適用して、エリプソメトリックパラメータを得て、この解析から複屈折率を得た。また、ポリエチレン、テフロンに適用して、それぞれのテラヘルツ帯における複屈折率を求めた。

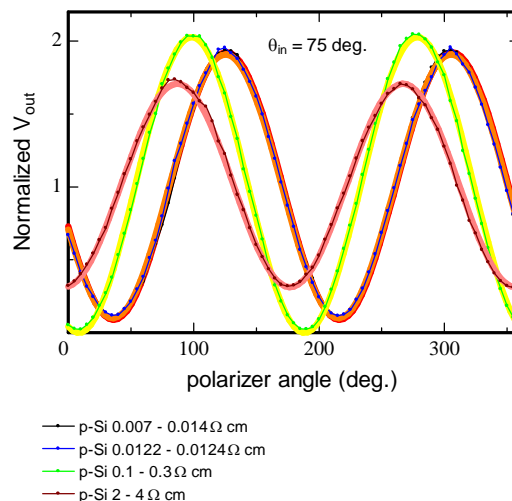


図 2 低抵抗シリコンに対するエリプソメトリー測定例

図 2 に、低抵抗シリコンについて測定した例を示す。このデータから例えば、n 型 0.01 $\Omega \cdot \text{cm}$ のウエハでは、 $n = 3.223$, $k = 4.479$ と求めた。しかし、高抵抗シリコンになると、裏面での反射の効果が顕著に現れ、いわゆる多重反射が見られる。このため、裏面材料の複素屈折率の影響が現れるために複雑な解析が必要となる。例えば、裏面を空気とすることや、上記低抵抗シリコンウエハを配置し、複素屈折率を既知として計算しなければならない。本測定を水溶液に対する測定に適用することも計画にあったが、液体の扱いが困難であることから、現在までは固体の測定までに留まっている。今後、適当な窓材料を選定し、この窓材の下の水溶液の物質定数の計測を試みる予定である。更に今後、ソフトウェアにおけるユーザーインターフェースや、ハードウェアでの改善点としての試料の置き方などの細かい部分を改善し、操作容易性を高めて、測定装置としての完成度を向上させたい。この装置は、他の手法や装置では得られないデータを、容易に得ることができるので、試料数を増やしてデータベースを拡充することで、更に優位性の高い研究に繋げることができると考えている。

高分子シートなどを非接触で膜厚計測する方法として、干渉フリンジ周期から計算す

る方法を、屈折率既知の材料に対して適用し、再現性の高い結果を得た。

テラヘルツ分光エリプソメトリーおよび膜厚計測において、その光源となる GaP テラヘルツ信号発生装置は、励起光源として半導体レーザーを適用して、連続波化することに成功し、最終的には 10MHz 程度の周波数分解能実現に成功した。これは高精度膜厚計への適用を考慮すると大きな進歩であり、もともとの計画では、測定できる対象膜厚を数 μm から 1cm 程度としていたが、これを更に“数 μm から数 m 程度”と上方修正することができる。

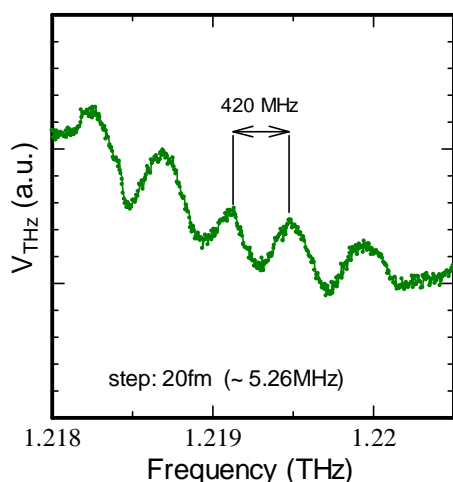


図 3 高分解能スペクトル測定による共振フリンジ例

図 3 は、ふたつの励起レーザー光のそれぞれに周波数ロックをかけつつ、片方の周波数を約 5MHz ステップで掃引した例である。約 420MHz の共振周期が観測されているが、これを厚みに換算すると 23.0cm となり、10 cm オーダーでの厚みの観測を行うことができることを示している。周波数分解能は更に 1 桁以上の余裕があるので、メートルオーダーの計測も可能と考えられるが、実際にはビームの広がりの影響を考慮しなければならなくなると考察された。ちなみに、従来型のナノ秒パルス方式は、より直進性が高くこのビーム広がりの影響が小さいが、周波数分解能が 300 MHz 程度であり、最大でも cm オーダーの計測にとどまる。

今回の結果から、テラヘルツ波を用いると、従来可視光あるいは赤外光によるエリプソメトリー膜厚計では不可能であった、格段に厚い領域まで計測することができることがわかった。将来的には、有機分子製品の膜厚計測だけではなく、例えば建築物壁材の厚み、あるいは不可視となっている 2 枚の壁材間の距離をも計測することができるかもしれ

ない。

テラヘルツ光源連続波化により、同時に、測定の高速度化が実現できるようになるとともに（計画当初の光源は繰返し周波数 10Hz のナノ秒パルスであり、パルス to パルスの変動が大きく、平均化のために時間を要していた）、更に励起光源は小型・軽量化された。また、励起光は光ファイバーで供給されることから配置の自由度が上がったことで高安定化されたために、工場の製造現場での利用も容易であると考えられる。このような本研究の想定を超える結果も得ることができた。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔学会発表〕（計 14 件）

1. 佐々木哲朗、西澤潤一、田邊匡生、「GaP 結晶を用いた連続波テラヘルツ信号発生装置の周波数安定化」、2011 年春季 第 58 回 応用物理学関係連合講演会 2011.03.24 神奈川工科大学、厚木

2. T. Sasaki, J. Nishizawa and T. Tanabe, “Wide-range high-resolution CW terahertz spectrometer using GaP crystal and its application”, International Symposium on Frontier of Terahertz Spectroscopy IV -Innovations in THz Spectroscopy and THz-Wave Wireless Communications - 2010.10.21, Mastumoto, Nagano

3. T. Sasaki, J. Nishizawa, T. Tanabe, “Wide frequency range high resolution THz spectroscopy with using continuous-wave GaP terahertz signal generator and its application to defect detection”, 35th International Conference on Infrared Millimeter and Terahertz Waves (IRMMW-THz), 2010 7 Sept. 2010 Rome, Italy

4. 佐々木哲朗、西澤潤一、田邊匡生、「GaP 結晶を用いた CW-THz 信号発生装置による広帯域テラヘルツ分光測定」、2010 年春季 第 57 回 応用物理学関係連合講演会、2010.03.19、東海大学、平塚

5. 佐々木哲朗、（招待講演）「有機分子中の欠陥検出法と医学・薬学への展開-テラヘルツ分光の将来展望-」、第 7 回東京理科大学 DDS 研究センターシンポジウム、2010.02.03、東京理科大学、東京

6. J. Nishizawa, T. Sasaki, (Invited) "Development of Laser and High Resolution Terahertz Signal Generator for Precise Terahertz Spectroscopy", 12th International Symposium on Microwave and Optical Technology (ISMOT) 2009.12.19. Delhi, India

7. T. Sasaki, J. Nishizawa, T. Tanabe, (Invited) "High resolution terahertz spectroscopy for defect detection", 2nd International Symposium on Terahertz between Japan, Sweden. 2009.11.19, Chalmers University of Technology, Yoteburg, Sweden

8. T. Tanabe, T. Sasaki, J. Nishizawa, Y. Oyama, (Invited) "GaP Terahertz signal generator and its applications for spectral monitoring of dynamic reaction" 2nd International Symposium on Terahertz between Japan, Sweden. 2009.11.19, Chalmers University of Technology, Yoteburg, Sweden

9. 佐々木哲朗, 西澤潤一, 田邊匡生, 「GaP テラヘルツ分光測定装置を用いた有機材料欠陥検出と評価」, 2009 年秋季応用物理学関係連合講演会, 2009.09.10, 富山大学, 富山

10. 大橋隆宏, 丹野剛紀, 田邊匡生, 佐々木哲朗, 小山裕, 西澤潤一, 「有機分子性伝導体結晶のテラヘルツ分光分析」, 2009 年秋季応用物理学関係連合講演会, 2009.09.10, 富山大学, 富山

11. 齊藤恭介, 田邊匡生, 小山裕, 佐々木哲朗, 西澤潤一, 「GaP テラヘルツ波導波路構造作製とテラヘルツ波出力特性評価」, 第 144 回日本金属学会, 2009.03.29, 東京工業大学 大岡山キャンパス

12. J. Nishizawa and T. Sasaki, (Invited) "Terahertz Signal Generator and its Application for Life Science and Material Science", APAM General assembly and Conference 2008.11.18 New Delhi, India

13. 齊藤恭介, 田邊匡生, 小山裕, 木村智之, 佐々木哲朗, 西澤潤一, 「導波路型 GaP 結晶を用いた楕円偏光テラヘルツ波発生」 2008 年秋季応用物理学関係連合講演会 2008.09.03 中部大学

14. K. Saito, T. Tanabe, K. Nozawa, K. Suto, T. Sasaki, J. Nishizawa, Y. Oyama, "THz-wave generation from GaP rib waveguides by difference frequency mixing"

ICO-21 2008 Congress, 2008.07.08, Sydney, Australia

[その他]
ホームページ等
<http://hanken.cc.sophia.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐々木 哲朗 (SASAKI TETSUO)
上智大学・半導体研究所・准教授
研究者番号：20321630

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

小山 裕 (OYAMA YUTAKA)
東北大学・工学研究科・教授
研究者番号：80169367

田邊 匡生 (TANABE TADAO)
東北大学・工学研究科・助教
研究者番号：10333840