

Spectroscopic Ellipsometry 를 이용한 표면 및 박막의 분석

김 상 열

아주대학교 이과대학 물리학과

(1990년 2월 8일 받음)

I. 서 론

흔히 타원해석법이라 번역되는 Ellipsometry 는 19세기 말 Drude 등⁽¹⁾에 의해 반사광의 위상이 얇은 막의 존재에 극히 예민하게 변화함이 실험적으로 알려진 후 Budde 등의 연구를 거쳐^(2,3) 박막 관련 연구에 사용되기 시작하였다.⁽⁴⁻²²⁾ Ellipsometry 의 기본식들은 Maxwell 방정식으로부터 유도되는 것으로 광파의 계면에서의 경계치 조건을 반사광의 편광 상태와 연결하여 적용함으로써 그 관계식들을 유도할 수 있다. Ellipsometry 에서는 매질과 기저층(Substrate)만으로 구성된 2상계(two phase system), 또는 매질과 박막 그리고 기저층으로 구성된 3상계(three phase system)인 경우에 그 해석적인 표현이 비교적 간단하여 초기단계에서는 이러한 2상계 또는 3상계에 관련된 연구가 주로 이루어져 왔다.

특히 3상계에서는 박막의 두께가 Ellipsometry 에서 사용되는 Δ (위상각의 차이)와 비례하고 대개의 타원해석기(Ellipsometer)의 위상각 측정의 정밀도는 원자단층(atomic monolayer)의 두께 또는 원자부분층(atomic partial layer)의 평균두께 까지를 측정할 수 있는 정도이므로 산화층 등의 박막의 성장,⁽⁴⁻⁷⁾ 원자, 분자 또는 이온 등의 고체표면에서의 흡착 및 탈착과정 및⁽⁸⁻¹¹⁾ 그 과정에서의 물질의 변화 연구,⁽¹²⁻¹⁶⁾ 표면의 거칠기 연구,^(17,18) 표면처리(열적, 전자기적, 기계적, 입자선속에 의한, 기타 등등)에 따르는 표면상태의 변화 등에 관한 연구 등⁽¹⁹⁻²²⁾이 수행되어 왔다. 그러나 이 당시에 사용된 Ellipsometer 는 광원으로써 단색광(monochromatic light)만을 사용함으로써 기저층이 불확실할 때의 분석의 제한이나, 박막의 수에 대한 제한(2

개 이상의 박막이 있는 계를 취급하지 못하는 제한) 등으로 인하여 다른 표면 분석장비에 대해 상대적으로 관심을 끌지 못하여 온 것이 1970년대 초반까지의 현실이었다. 즉 단일과장에서의 제한된 수의 정보만으로는 불확실한 기저층의 분석이나 다중 박막의 여러 상수들을 결정할 수 없었다. 당시의 다른 제약조건으로써는 다중 박막 시료인 경우 그러한 다중 박막 내에서 다중반사를 필수적으로 고려해야 하므로 그 타원해석식 자체가 너무 복잡하여 종래의 해석적인 방법으로는 취급할 수 없었으며 다중 박막을 구성하는 각 박막이 여러 가지 물질의 혼합물로 구성되어 있는 경우 그 혼합물의 총체적인 광학적 반응을 예측하는 적당한 이론, 즉 effective medium theory 를 결정내지 필요에 따라서는 유도하여야 하는 과제도 해결되어야 하였다. 한편 빛을 사용하는 광학적인 방법이 가지는 매질의 진공성에 대한 무제약의 장점과 Ellipsometry 의 고유한 장점인 박막에 대한 예민함을 살려 전해질내의 반응들에 관한 연구가 주로 전기화학분야의 연구실에서 이루어져 왔다. 전해질 내에서의 Pt, Au 등과 같은 금속표면에서의 흡착, 탈착, 산화 등에 관한 연구,⁽²³⁻²⁸⁾ InP 의 전기화학적 처리에 따른 표면의 변화 및 흡착된 PMMA 막의 두께 측정,^(29,30) Fe, Cu, Al, Ti, Pb, Zn 등의 전극의 산화, 보호막의 형성,⁽³¹⁻⁴⁰⁾ Ni 표면에서의 고분자화 현상,⁽⁴¹⁾ 그리고 표면 플라즈몬 여기(surface plasmon excitation)를 이용한 많은 연구 등이 이루어져 왔다.^(32,42-45)

이상과 같은 여러 문제점들은 1970년 중반에서 1980년 초반에 걸쳐 Aspnes, Theeten, Azzam 등의 업적을 통하여 하나씩 둘씩 해결되어 갔다.⁽⁴⁶⁻⁶¹⁾ 구체적으로는 퍼스컴의 발달과 더불어 Ellipsometer 의 자동화가 이루어지고 이에따라 Nulling 방법을 채택하고 있는 대부분

의 종래의 Ellipsometer에 비해 정밀도, data 획득 속도 등에 탁월한 능력을 가지고 있고 더욱이 분광능력 (spectroscopic capability)이 갖추어진 분광 타원해석기(Spectroscopic Ellipsometer, SE)의 개발이 1977년경 당시 Bell Lab.에 있던 Aspnes에 의해 완성됨에 따라⁽⁴⁶⁻⁵¹⁾ SE 즉 분광 타원해석기의 시대가 열리게 되었다. 이 SE의 분광능력에 따르는 막대한 양의 정보와 이와 함께 더불어 개발된 data 분석 algorithm 즉 소위 modelling procedure 가⁽⁶⁰⁻⁶²⁾ 성공적으로 작동하여 표면 및 다층 박막에 관한 정량적인 분석이 이루어지고 반도체를 중심으로 하여 소위 reference data들이 제공되기 시작하면서⁽⁶³⁻⁷⁹⁾ depth profile의 기초가 이루어지기 시작하였다. 이것이 1980년 초반의 시기로써 이 때에는 퍼스컴 뿐만 아니라 대형컴퓨터도 그 연산능력 등이 획기적으로 확장되어 복잡한 계산들을 빠른 시간내에 처리하게 되어 SE의 유용성이 획기적으로 신장되어 갔다. Aspnes에 이어 Vedam, Theeten, Collins, Woollam 등이 연구실에서도 SE를 제작, 가동하여 silicon(Si) 자체 또는 Si와 그 산화층간의,⁽⁸⁰⁻⁸⁴⁾ GaAs를 기저로 한 heterostructure,⁽⁸⁵⁻⁸⁸⁾ InSb와 그 산화층간,⁽⁸⁹⁾ Hg_{1-x}Cd_xTe와 그 산화층간 등의 stoichiometry,⁽⁹⁰⁾ Si₃N₄ 박막의 depth profile,⁽⁹¹⁾ sputter grown Ge 또는 Si 박막의 void 분포,^(83,84) Si⁺ implanted Si의 depth profile,^(92,93) Al, Si, InSb 등의 표면거칠기 연구들⁽⁹⁴⁻⁹⁶⁾ 포함한 박막 관련 연구에⁽⁹⁷⁻¹⁰⁶⁾ 성공적으로 사용하여 왔으며 더욱이 대학 또는 연구소에서만 개발되어 온 SE가 프랑스의 SOPRA,⁽¹⁰⁷⁾ 미국의 Rudolph,⁽¹⁰⁸⁾ Woollam Co. 등⁽¹⁰⁹⁾의 회사에서도 주문 제작 판매됨에 따라 그 사용자 및 SE를 사용한 실험이 기하 급수적으로 늘어가고 있는 실정이다. 이에 따라서 dielectric antireflection(AR) 박막의 void 분포,⁽¹¹⁰⁻¹¹²⁾ In 박막의 단백질 흡착에 따른 광학적 성질 변화,⁽¹¹³⁾ Silicon-On-Insulator(SOI)층의 depth profile,^(114,115) Si 박막의 성장 과정,^(83,84,116,117) 전기화학적 처리에 따른 전해질내에서 Si 산화층 및 기저층의 변화 등⁽¹¹⁸⁻¹²³⁾을 비롯한 많은 연구가 이루어져 왔고 또 계속되고 있다.⁽¹²⁴⁻¹³⁴⁾

이같은 추세에 따라 SE는 LEED, RHEED, AES, SIMS, XPS, UPS, XRD, XTEM, STM 등과 같이 유용하게 사용될 표면 분석장비로써 각광을 받고 있으며 조만간 광학적인 장비로써 가지는 비파괴성, 비교란성 등의 이점과 Ellipsometry의 고유한 장점을 살려 SE 독자적으로 또는 다른 장비와 연계하여 표면 및 박막

에 관한 많은 연구에 크게 기여할 것으로 확신하며 이 글에서는 이 광학적인 방법에 관심을 갖고 계신 분들을 위하여 SE에 관한 개괄적인 소개를 드리고자 한다.

II. SE 관련 이론

1. 반사와 굴절에 관한 Fresnel 반사계수

전자기 현상을 총괄하는 물리법칙은 Maxwell 방정식들로 표현되는 잘 알려져 있다. 전자기파의 일종인 광을 이용하는 Ellipsometry에서도 Maxwell 방정식으로부터 그 기본 식들의 정의, 유도된다. 등방성 매질을 전파하는 전자기파 또는 광파의 전자기장의 직교좌표의 각 성분은 매질의 유전율(ϵ) 및 투자율(μ)을 사용하여

$$\Delta^2 u + \mu\epsilon (\omega/c)^2 u = 0 \tag{1}$$

의 꼴로 나타내어진다.⁽¹³⁵⁾ 이 식은 각 진동수가 ω 인 광파가 c/n 의 속도로 그 매질을 전파하고 있음을 나타내며 n 은 보통 그 물질의 굴절률이라 불리고 비자성체의 경우($\mu=1$) 아래 식과 같이 정의된다.

$$n = (\epsilon)^{1/2} \tag{2}$$

일반적으로 굴절률 n 은 ω 의 함수이며 투명한 매질의 경우 실수이다. 금속, 반도체 등과 같이 투명하지 않은 매질은 대개 복소 굴절률을 사용하며 이 글에서는

$$n + ik = (\epsilon_1 + i\epsilon_2)^{1/2} \tag{3}$$

의 표현을 사용하기로 약속한다.⁽¹³⁶⁾ 여기서 k 는 extinction coefficient를, ϵ_1 과 ϵ_2 는 복소 유전율의 실수 부분과 허수 부분을 각각 나타낸다.

그림 1과 같이 xy 평면상에서 $x=0$ 에서 θ_0 의 각으로 입사한 평면파를 고려하면 그 경계면에서 입사각과 반사각 그리고 입사각과 굴절각 사이에 다음과 같은 관계식들이 성립한다.

$$\theta_0 = \theta'' \tag{4a}$$

$$n_0 \sin \theta_0 = n' \sin \theta' \tag{4b}$$

또한 변위 벡터 D 와 자기유도벡터 B 의 수직성분이 연속이며 전기장 벡터 E 와 자기의 세기 벡터 H 의 접선성분이 연속이어야 하는 경계조건을 전기장이 입사면(xy 평면)과 나란한 방향으로 진동하는 경우(p 파)와 전기장이 입사면에 수직하게 진동하는 경우(s 파)의 각각에 대해 적용하면 소위 Fresnel 반사계수라고 불리는 입사파와 반사파, 입사파와 굴절파간의 전기장의 비에 대한 다

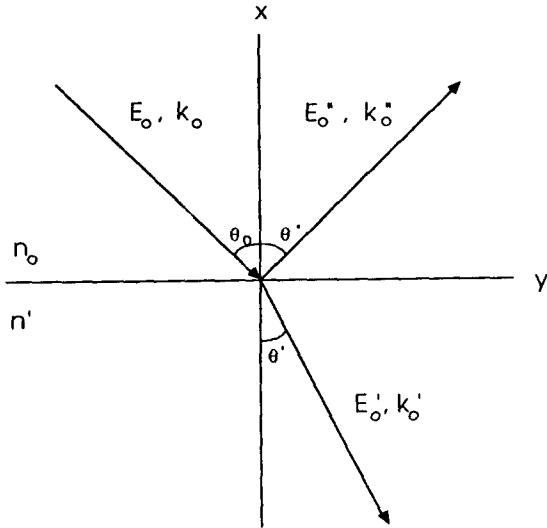


Fig. 1. Incident wave k strikes plane interface between different media, giving rise to a reflected wave k'' and a refracted wave k' .

음 관계식들을 얻을 수 있다. ^(135,137,138)

$$r_p = \frac{E_{o_p}''}{E_{o_p}} = - \frac{n_o \cos \theta_o' - n' \cos \theta_o}{n_o \cos \theta_o' + n' \cos \theta_o} \quad (5a)$$

$$r_s = \frac{E_{o_s}''}{E_{o_s}} = \frac{n_o \cos \theta_o - n' \cos \theta'}{n_o \cos \theta_o + n' \cos \theta'} \quad (5b)$$

2. Effective medium theory

매질이 단일성분이 아니고 서로 다른 몇 가지 성분의 혼합물로 되어 있을 때 이 구성 혼합물의 크기가 파장보다 작으며 각 혼합물의 bulk property를 유지하는, 즉 physical mixture 일 때 이 물질의 총체적인 광학적 반응을 다루는 이론이 effective medium theory이다. 이 혼합물의 광학적 특성은 1차적으로 각 구성 성분의 조성비 및 조성 형태에 따라 결정된다. 특히 금속 등과 같이 빛의 penetration depth가 작은 물질은 전자기장 차단 효과가 크기 때문에 혼합물의 조성 형태가 매우 중요하게 된다. 조성 성분의 크기가 적당할 경우 즉 거시적 Maxwell 방정식이 적용될 정도로 크되 매질내의 빛의 파장이 비하여는 작을 때 간단하면서 널리 쓰이는한 effective medium theory에 의하면 조성성분비 및 조성 형태의 변화에 따르는 혼합물의 유효 유전율 $\langle \epsilon \rangle$ 은 아래 식과 같이 표현된다. ^(60-62,139-142)

$$\frac{\langle \epsilon \rangle - \epsilon_h}{\epsilon_h + L(\langle \epsilon \rangle - \epsilon_h)} = \sum_j \frac{f_j}{3} \sum_{i=1}^3 \frac{\epsilon_j - \epsilon_h}{\epsilon_h + L_i(\epsilon_j - \epsilon_h)}$$

$$\text{단, } j = a, b, c \dots \quad (6)$$

여기서 f_j 는 j 번째 성분의 조성비이며 $\epsilon_a, \epsilon_b, \epsilon_c$ 등은 a, b, c 등 각 성분의 복소 유전율이다. ϵ_h 는 effective medium theory의 내용에 따라 결정되는 복소 유전율이며 L_i 는 각 직교좌표 성분 방향의 Depolarization factor이다. 이 Depolarization factor는 Aspnes의 screening parameter y_i 와 $y_i = 1/L_i - 1$ 의 관계를 가진다. ⁽⁶²⁾ 위의 (6)식은 사용하기에 불편하며 아래 (7)식을 사용한 이보다 더 간단한 형태의 식이 금속/유전체, ^(103,104,106,113,140-143) 반도체/유전체, ^(60-62,64,65,80-96, 105,114-121) 그리고 유전체/유전체 ^(97,100,101,110-112) 등의 대부분의 계에서 잘 적용됨이 보고되고 있다.

$$L = L_1 = L_2 = L_3 = 1/3 \quad (7)$$

Effective medium theory는 대개 i) Bruggeman theory $\epsilon_h = \langle \epsilon \rangle$, ii) Maxwell Garnett theory $\epsilon_h = \epsilon_a$ (type a) or $\epsilon_h = \epsilon_b$ (type b) or $\epsilon_h = \epsilon_c$ (type c), 또는 iii) Lorentz-Lorenz theory $\epsilon_h = 1$, 중에서 택일하여 사용하며 반도체 혼합물의 경우 i)의 Bruggeman theory가, 금속 등의 경우 i)의 Bruggeman theory 또는 ii)의 Maxwell Garnett theory가 많이 사용된다.

3. 다중 박막에 의한 반사와 굴절

Ellipsometry에서 직접 측정하는 양은 반사에 따르는 p 파와 s 파의 반사계수의 비이다. 일반적으로 이들 반사계수는 복소수이며 따라서 그 반사계수의 비 또한 복소수이다. 만약 매질과 기저층만으로 이루어진 소위 2상계에서의 반사를 고려한다면 이 때 이 반사계수의 비는 Ellipsometry에서 사용되는 두 상수인 Δ 와 ψ 로써

$$\rho = \tan \psi \exp(i\Delta) = r_p / r_s \quad (8)$$

와 같이 표현이 된다. Δ 와 ψ 는 두 개의 실수각으로써 $\tan \psi$ 는 반사에 따른 진폭의 비, Δ 는 반사에 따른 위상 변화의 차이를 가리킨다. 2상계에서 (8)식은 (5a)와 (5b)의 식을 대입하여 기저층의 유전상수에 대한 식으로 풀이될 수가 있다. ^(137,138)

$$\epsilon = \epsilon_o \sin^2 \theta_o [1 + \{(1-\rho)/(1+\rho)\}^2 \tan^2 \theta_o] \quad (9)$$

위 식은 기저층의 유전율을 측정된 Ellipsometry의 상수인 Δ, ψ 로부터 계산할 때 사용되는 표현이다.

2상계가 아닌 계 즉 매질과 기저층 사이에 박막들이 존재할 때 p 파와 s 파의 반사계수는 이들 박막에 의한

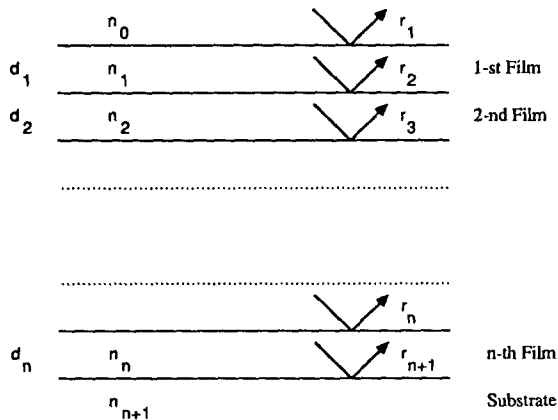


Fig. 2. The reflection of a system of n films on a substrate.

효과를 고려하여 계산하여야 한다. 각 박막에 의한 효과와 각 박막내에서의 다중반사에 의한 효과가 있다. 이들 다중 박막에 의한 효과는 Rouard 또는 Crook의 방법에 따라 비교적 간단하게 계산이 되고 그 결과를 요약하면 아래와 같다.^(137,138) 그림 2와 같이 복소 굴절률이 n_i , 두께가 $d_i (i=1, 2, \dots, n)$ 인 n 개의 박막층으로 이루어진 계의 매질과 기저층의 굴절률을 각각 n_0, n_{n+1} 으로 나타내면 k -1번째의 박막과 k 번째의 박막간의 Fresnel 반사계수는

$$r_{k,p} = -\frac{n_{k-1} \cos \theta_k - n_k \cos \theta_{k-1}}{n_{k-1} \cos \theta_k + n_k \cos \theta_{k-1}} \quad p \text{ 파} \quad (10a)$$

$$r_{k,s} = \frac{n_{k-1} \cos \theta_{k-1} - n_k \cos \theta_k}{n_{k-1} \cos \theta_{k-1} + n_k \cos \theta_k} \quad s \text{ 파} \quad (10b)$$

단 $k=1, 2, \dots, n+1$ 와 같이 주어진다. 여기서 θ_k 와 θ_{k-1} 는 Snell의 법칙으로 구해지며 ($n_k \sin \theta_k = n_{k-1} \sin \theta_{k-1} = n_0 \sin \theta_0$) 이 때

$$\rho_{n,p \text{ or } s} = \frac{r_{n,p \text{ or } s} + r_{n-1,p \text{ or } s} \exp(-2i\delta_n)}{1 + r_{n,p \text{ or } s} r_{n-1,p \text{ or } s} \exp(-2i\delta_n)} \quad p \text{ 또는 } s \text{ 파} \quad (11)$$

$$\delta_n = (2\pi/\lambda) n_n d_n \cos \theta_n \quad (12)$$

와 같이 n 번째 박막과 그 밑의 기저층만으로 구성된 계의 p 파와 s 파의 각각의 반사계수를 정의하면 아래 (13)식과 같은 순환관계식을 이용하여 ρ_n 에서 시작하여 순차적으로 ρ_1 까지 구할 수 있게 된다.

$$\rho_{k-1,p \text{ or } s} = \frac{r_{k-1,p \text{ or } s} + \rho_{k,p \text{ or } s} \exp(-2i\delta_k)}{1 + r_{k-1,p \text{ or } s} \rho_{k,p \text{ or } s} \exp(-2i\delta_k)}$$

$$p \text{ 또는 } s \text{ 파} \quad (13)$$

이 같이 p 파와 s 파에 대해 $\rho_{1,p}, \rho_{1,s}$ 가 각각 구해지면 Δ, ψ 가 아래와 같이 정의된다.

$$\rho = \tan \psi \exp(i\Delta) = \rho_{1,p} / \rho_{1,s} \quad (14)$$

매질과 기저층 사이에 단 하나의 박막이 있는 3상계의 경우에 위의 식들은 비교적 간단한 표현을 갖게 되고 이때 박막의 두께 d 가 파장 λ 에 비해 아주 작으면 이 얇은 막의 존재에 의한 Δ 와 ψ 의 변화 즉 $\delta\Delta, \delta\psi$ 는 아래 식과 같이 근사되어진다.

$$\delta\Delta = -4\pi d \operatorname{Re}(n_1 \cos \theta_1 \cdot F_r) / \lambda \quad (15a)$$

$$\delta\psi = (\cos^2 \psi \cot \psi) 4\pi d \operatorname{Im}(n_1 \cos \theta_1 \cdot F_r) / \lambda \quad (15b)$$

$$F_r = \frac{r_{2p}(r_{1p}-1)}{1+r_{1p}r_{2p}} + \frac{r_{2s}(1-r_{1s})}{1+r_{1s}r_{2s}} \quad (15c)$$

대부분의 3상계는 금속 또는 반도체에 그 산화막이 있는 그러한 계이며 그 산화막의 유전율은 대개 실수이다. 이때 F_r 의 허수 부분은 실수 부분에 비하여 매우 작으며 따라서 $\delta\psi$ 는 거의 무시할 수 있을 만큼 작은 숫자가 되고 $\delta\Delta$ 는 비교적 큰 값을 가지면서 산화막의 두께 d 에 비례하게 된다. 이 비례상수는 매질, 산화막의 종류, 기저층의 종류, 빛의 파장 등에 따라 다르나 대략 1°의 Δ 변화가 수 Å의 산화막 두께 변화와 대응된다. 대개의 타원해석기는 0.1° 내외의 각도 측정의 정확도를 가지고 있으므로⁽¹⁰⁷⁻¹⁰⁹⁾ 이에 따르는 두께 측정의 오차는 몇 분의 1Å 정도이며 이것이 극히 얇은 막의 두께 측정, 흡착 및 탈착과정 등의 연구에 초기 타원해석기가 사용된 직접적인 원인이 된다. 다중 박막에 관한 식들 자체 (10a-13)에 대한 유도 또는 설명 등은 본 논문의 대상이 아닌 것으로 판단되어 자세한 토의는 생략하기로 한다. 또한 다중 박막의 모형으로 취급될 수 없는, 즉 굴절률이 깊이에 따라 연속적으로 바뀌는 그러한 층이 있는 경우에 관한 논의도 De Gennes,⁽¹⁴⁴⁾ Kim 등⁽¹⁴⁵⁾의 문헌 소개로써 자세한 토의를 대신하고자 한다.

4. Modelling 과정

Modelling 과정이란 실험에서 측정된 SE 데이터를 분석하여 박막들에 관련된 미지상수들 즉 각 박막의 두께, 박막내 각 성분의 조성비 등을 결정하는 일련의 과정을 말한다. 이러한 modelling 과정은 다중 박막의 두께, 구성성분의 조성 등을 미리 추정하고 이 추정된 다중 박막에 의한 SE data를 simulation하여 실험으로 구해진 SE data와 비교하여 그 차이를 줄여가는 간접

적인 방법이기 때문에 이 과정에 따라 야기될 수 있는 박막상수 결정에서의 오류를 극소로 하기 위하여 실험데이터의 갯수는 예상되는 미지상수 갯수의 대략 10배 이상을 취한다. 이는 측정시의 오차 및 modelling 과정 자체의 오차를 인정할 때 modelling 과정에서 결정되는 박막상수 값들의 신뢰도는 통계적인 방법을 이용한 overestimation의 정도에 따라 증가한다고 믿기 때문이다. Modelling 과정의 구체적인 방법은 Aspnes에 의해 시도된 바와 같이⁽⁶²⁾ error function $G^{(138)}$ 를 극소화하는 과정에서 보여진다.

$$G = \frac{1}{N - P - 1} \left(\sum_{i=1}^N - |\rho_{calc} - \rho_{exp}|^2 \right)_{E=E_i} \quad (16)$$

여기서 N 은 실험데이터 갯수이며 P 은 미지상수의 갯수이다. Error function은 (16)식에서와 같이 ρ 에 기초한 것 이외에도 $\tan \psi$ 와 $\cos \Delta$ ^(80,81,88-104) 또는 α 와 β ^(110-112,146)에 기초한 다른 error function도 사용된다. 실제로 이 error function을 극소화하는데 있어서 가장 큰 어려움은 극도로 비선형인 타원해석 관련 식들을 처리할 수 있는 수학적인 방법이 주어지지 않은 데 있다. 선형 회귀분석법(linear regressional analysis)은 정확하지만 비선형계에 적용되면 종종 신뢰할 수 없는 결과를 도출하게 되며 구해진 상수값들의 유일성(uniqueness)을 확인하기가 어려울 때가 있다. 따라서 그 하나의 해결책으로서 먼저 합리적인 범위내에서 각 상수에 대한 grid search를 행한 다음 error function이 최소인 mesh point에서 선형 회귀분석 방법을 적용한다. 이 방법은 grid search를 행함으로써 local minima에 갇혀버릴 위험을 최소한으로 줄일 수 있고 iteration을 함으로써 최적 상수값에 빨리 수렴할 수 있게 된다. 또 iteration을 할 때 미지상수간의 상관관계를 조사함으로써 불필요하게 미지상수의 갯수를 늘려잡는 어리석음도 피할 수 있게된다. 이 modelling 과정은 대개 컴퓨터의 도움을 받아 행해지며 간단한 구조인 경우 수 분 이내에 그 결과가 도출되며 다중 박막인 경우에도 대략적인 구조 및 조성 등을 알고 있는 경우이면 수 시간내에 그 결과가 도출되거나 시료의 내용을 전혀 알 수 없고 시료가 복잡한 구조를 가지고 있는 경우에는 몇 주 일 또는 그 이상의 시간이 소요되는 경우도 있다. 이러한 modelling 과정에 대한 자세한 설명은 상기 인용한 논문들을 참조하길 바란다.^(62,146)

III. 실험

Ellipsometry가 다른 광학적인 방법과 근본적으로 달

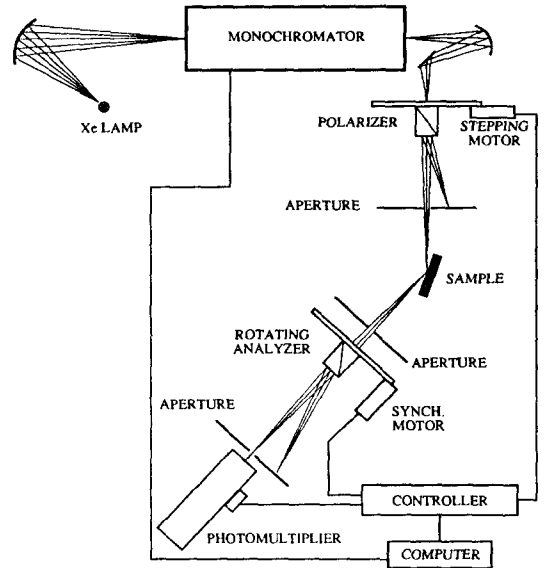


Fig. 3. A schematic representation of a SE system.

리하는 점은 다른 광학적인 방법이 photon-in/photon-out의 방법이라면 Ellipsometry는 polarization-state-in/polarization-state-out의 방법이다.⁽⁵⁹⁾ 따라서 전자기와 뿐만이 아니라 shear wave in solid 등을 사용하는 Ellipsometry도 가능해진다. 그러나 일반적으로 광파를 사용하는 Ellipsometry를 관심의 대상으로 하므로 여기서도 이에 대해서만 고찰하기로 한다.

초기의 Ellipsometry는 대개 단일과장에서 작동하며 그 측정과정에서 편광자(polarizer)와 compensator를 통과하고 시료에서 반사하여 검광자(analyzer)를 통과하는 빛의 세기를 줄여가는 null system으로 제작 작동되었고 이 null system은 정확도에 있어 그 우수함이 잘 알려져 있다. 그러나 이 null system은 SE의 필수 조건인 자동화 및 고속화 과정에서의 취약점으로 인하여 photometric system에 의해 점차 대체되고 있다. 현재 국외의 연구실에서 제작되어 작동 중이거나 상업적으로 시판되고 있는 거의 모든 분광 타원해석기는 이러한 photometric system에 의해 작동되고 있다. 여기에서는 그 중 최초 모형인 Aspnes의 모형을 토대로 그 기본 원리에 대해 알아보기로 한다.

SE는 그림 3에서 보는 바와 같이 그 주된 구성요소로서 백색 광원(white light source), 단색 분광기(monochromator), 편광자, 시료, 회전 검광자(rotating an-

alyzer) 그리고 광측정 장치와 이들을 통괄 제어하는 컴퓨터로 이루어져 있다. 광원은 가능한 넓은 파장영역에서 고른 세기분포를 보여주는 Xe 고압 방전램프(arc lamp)를 주로 사용하며 단색 분광기는 프리즘형 또는 회절격자형 등의 형에는 아무런 제한이 없으나 자동화 조건을 만족시킬 수 있는 computer controllable 이어야 한다. 편광자 또는 검광자는 step motor 또는 synchronized DC motor 를 사용하여 회전시키며 광증배관을 사용하여 이 회전각에 따른 광의 세기를 측정한다. Monochromator 의 위치는 광원과 편광자 사이 또는 검광자와 광측정 장치 사이에 위치하며 전자의 경우, 편광자를 정지시키고 검광자를 회전시키며(RA형) 후자의 경우, 편광자를 회전시키고 검광자를 정지시키는(RP형) 것이 바람직하다. 편광자 및 검광자는 단결정으로 만들어진 bi-prism 형이 주로 사용되며 AR coating 이 없는 것이 좋다. 편광자 또는 검광자의 회전속도는 대략 초당 수십회로 하며 입사각은 70° 전후로 한다. 이 입사각은 고정되어 있는 것보다 가변으로 할 수 있는 것이 바람직하다. 이같은 SE의 대략적인 측정 파장 대역은 250-850 nm 이며 대개의 경우 측정 소요시간은 1개의 spectrum 당 1시간 내외가 된다. 이같이 SE로써 측정되는 빛의 세기는 회전하는 검광자(RA형)의 회전각의 함수로써 다음과 같이 표현된다.

$$E = (1, 0) \begin{pmatrix} \cos A & \sin A \\ -\sin A & \cos A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r_p & 0 \\ 0 & r_s \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos P & -\sin P \\ \sin P & \cos P \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} E_0 \quad (17)$$

$$I = |E|^2 = I_0(1 + \alpha \cos 2A + \beta \sin 2A) \quad (18)$$

단 P는 편광자의 각도를 나타내고 $A = 2\pi ft + \Phi$ 이며, f는 검광자의 회전수, Φ 는 검광자의 초기 위상을 나타낸다. (8)식을 이용하고 (17)식과 (18)식을 비교하면

$$\tan \psi = \tan P [(1 + \alpha) / (1 - \alpha)]^{1/2} \quad (19a)$$

$$\cos \Delta = \frac{\beta}{(1 - \alpha^2)^{1/2}} \quad (19b)$$

로 각각 주어지며 α 와 β 는 (18)식에서 주어진 바와 같이 빛의 세기를 회전 검광자의 각도에 따른 삼각함수로 표현했을 때의 정현과 여현의 계수이다. 따라서 이 계수들은 검광자의 회전각도에 대한 빛의 세기를 Fourier 변환^(60,51,53,54,147) 또는 Hadamard 변환 등^(148,149)을 통해서 구할 수 있고 ψ 와 Δ 도 (19a) 및 (19b)식을 통해서 구한다.

시료를 준비함에 있어서 특별한 주의사항은 없으나 무엇보다도 시료는 빛을 정반사(specular reflection)시킬 수 있어야 하며 그 반사면의 최소 면적은 직경 수 mm인 입사광이 70° 경사진 평면에 닿을 때의 면적보다 커야 한다. 따라서 나안으로 보았을 때 반사에 의한 허상이 평면 거울에 의한 것과 같이 분명해야 하며 그 면적이 대략 4×5 mm² 이상이면 되겠다. 시료를 다룰 때 주의할 사항은 SE data는 표면의 어떠한 박막-예를 들면 물 분자 등의 흡착에 의한 효과 등-에도 민감하게 영향을 받으므로 측정하고자 하는 시료면을 측정하고자 하는 상태 그대로 유지하는 것이 좋겠다.

IV. 표면 및 박막 분석에의 응용

SE가 다른 spectro-photometry 방법에 비해 가지는 고유한 장점이 두드러지게 나타나는 연구 결과들을 대략 3가지로 분류하여 소개하고자 한다.

1. 투명하지 않는 물질의 광학상수 측정

유전체 등 높은 band gap energy를 갖는 물질의 가시영역에서의 광학상수, 즉 굴절률은 간단한 장치인 refractometer로써 정확하게 측정이 된다. 그러나 금속이나 반도체 등의 물질은 빛을 흡수하며 이들의 광학적인 성질은 복소 굴절률($n + ik$) 또는 복소 유전율($\epsilon_1 + i\epsilon_2$)을 사용하여 기술하게 된다. 따라서 실수 부분인 n(또는 ϵ_1) 뿐만이 아니라 허수 부분인 k(또는 ϵ_2)를 측정 또는 규정하기 위해서는 종래의 spectro-photometry의 data에 Kramers-Kroning(K-K) 변환을 가하거나 반사와 투과실험을 동시에 수행하던지, 다른 여러 입사각에서의 반사 spectrum들을 종합하여 분석하여야 했었다. 이에 반하여 Ellipsometry에서는 반사광의 세기(ψ)와 위상(Δ)을 동시에 측정하기 때문에 이 세기와 위상에 관한 두 가지의 정보(ψ, Δ)는 (9)식에 따라 바로 ϵ_1 (또는 n)과 ϵ_2 (또는 k)를 각 측정 과정에 대해 결정 가능하게 한다. 즉 Ellipsometry는 K-K 변환 등의 중간 과정을 거치지 않고 투명하지 않는 물질의 광학상수를 직접 측정하는 고유한 장점을 가지고 있다. Ellipsometry의 이 장점과 SE의 분광능력을 이용하여 많은 금속, 반도체, 그리고 반도체 화합물들의 visible-near UV 영역에서의 복소 굴절률 spectrum들이 구해져 왔다.⁽⁶³⁻⁶⁵⁾ 그 예로써 결정질 규소(c-Si)와 비정질 규소(a-Si)의 ϵ_1, ϵ_2 spectrum⁽⁶⁴⁾을 그림 4에 나타내었다. 또한 Al_xGa_{1-x}As의 조성비 변화 즉 x값의 변화에 따른 ϵ_1, ϵ_2 의 spectrum 변화도 그림 5에 나

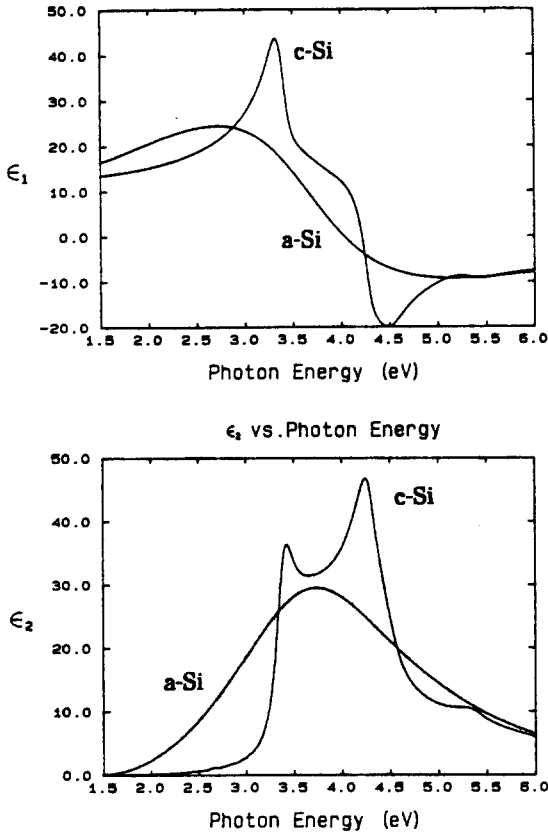


Fig. 4. The real part (a) and the imaginary part (b) of the complex dielectric function of c-Si and a-Si.⁶³

타내었다. 후자의 경우 조성비에 따른 E_0 (fundamental absorption edge), $E_0 + \Delta$ (spin-orbit-split partner of E_0), E_1 (first main peak of ϵ_2), 그리고 $E_1 + \Delta_1$ (spin-orbit-split partner or E_1) 등의 critical point의 에너지변화를 경험적으로 결정하여 조성비 x 의 값을 1% 내의 정확도를 가지고 결정할 수 있었다.⁽⁶⁵⁾ Si나 GaAs와 이들 외의 반도체들의 doping, 비결정화, 온도에 따른 변화, 조성비의 변화에 따른 복소 굴절률의 변화 등에 관한 많은 실험들이 행하여졌다. 관심이 있으신 분은 서론에서 인용한 문헌을 참고하기를 바란다. 이러한 bulk optical property를 측정하는데 SE가 가지는 또다른 큰 장점은 SE 자체의 고유한 특성인 얇은 표면층에 대해 SE data가 아주 민감하게 바뀌는 데에서 찾아진다. 즉 산화막은 물론 표면의 미시 거칠기 (micro-roughness) 등은 SE data에 바로 나타나기 때문에 SE data를 관찰함으로써 아주 깨끗한 표면 상태를 확인할 수 있다. Modelling 과정에서 사용되는 많은

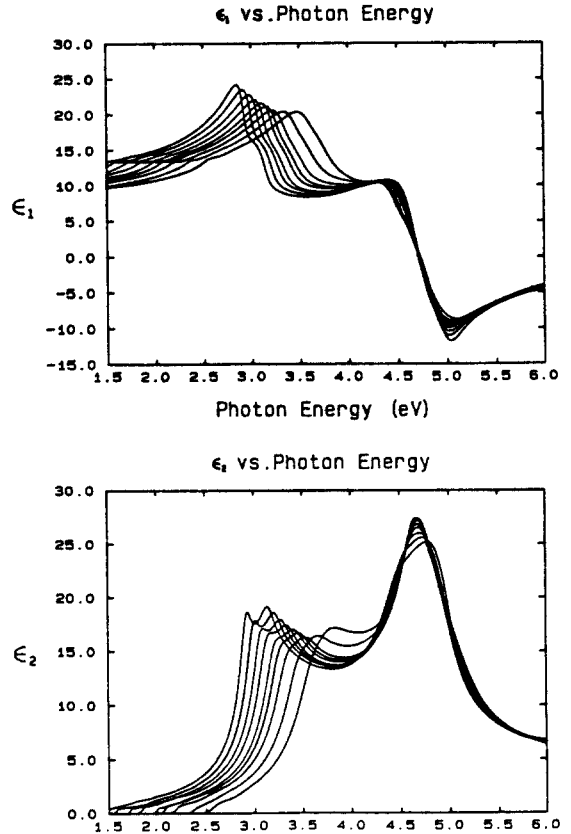


Fig. 5. The real part (a) and the imaginary part (b) of the pseudo-dielectric function of $Al_xGa_{1-x}As$ for the nine compositions ($x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$), from left to right with increasing x .⁶⁴

reference data들은 고진공 chamber 내에서 표면이 깨끗이 처리된 시료에 대해 in-situ 얻어진 것들이 대부분이다.

2. 표면, 박막 및 계면에 관한 연구

SE를 이용한 최근의 연구는 표면, 박막 또는 계면에 관한 것이 대부분이다. 이는 박막을 포함한 표면의 변화에 예민한 Ellipsometry의 장점을 살리며 SE의 분광능력을 십분 활용한 SE의 사용 방향으로 당연한 귀결이다. 계면현상에 관한 하나의 대표적인 연구로써 Aspnes 등에 의한 Si와 열적 성장시킨 SiO_2 간의 계면에 관한 연구를 들 수 있다.⁽⁶⁰⁾ 그들은 visible-near UV 영역에서 얻어진 in-situ SE 결과를 분석하여 Si와 SiO_2 간의 계면은 micro-roughness나 Si에서 SiO_2 로 바로 변하는 급준면이 아니라 $(7 \pm 2) \text{ \AA}$ 의 두께를 가진 Si 원자와

O 원자의 혼합물로서 그 성성이 $\text{SiO}_{0.4+-0.2}$ 임을 밝혔다. 이와 유사한 계면 또는 박막에 관한 연구는 주로 반도체 기저물과 그 산화물 또는 화합물 반도체의 이중접합간의 계면 등에 이르기까지 다양하게 보고되고 있다. (서론에서 인용한 논문을 참고하기 바란다)

박막성장에 따른 연구, 즉 박막성장의 초기단계 및 정상상태에 도달하였을 때의 박막의 표면에 관한 연구는 Collins 등에 의한 a-Si:H 박막의 성장에 관한 연구에서 그 예를 찾아볼 수 있다.⁽¹¹⁷⁾ Collins 등은 SiH_4 와 H_2 가 1:10로 혼합된 기체가 240°C로 가열된 c-Si를 통과할 때 형성되는 a-Si:H 박막의 초기성장 과정 등을 3.4 eV와 4.2 eV 에너지를 가진 광파를 사용하여 매 5 초 간격으로 Ellipsometry data를 취하였다. 이 에너지의 광파는 a-Si:H 박막의 penetration depth가 짧기 때문에 표면층만을 조사하는데 아주 적합하다. 이 결과를 ϵ_1 vs ϵ_2 의 복소 평면상에 그 자취를 시간 경과에

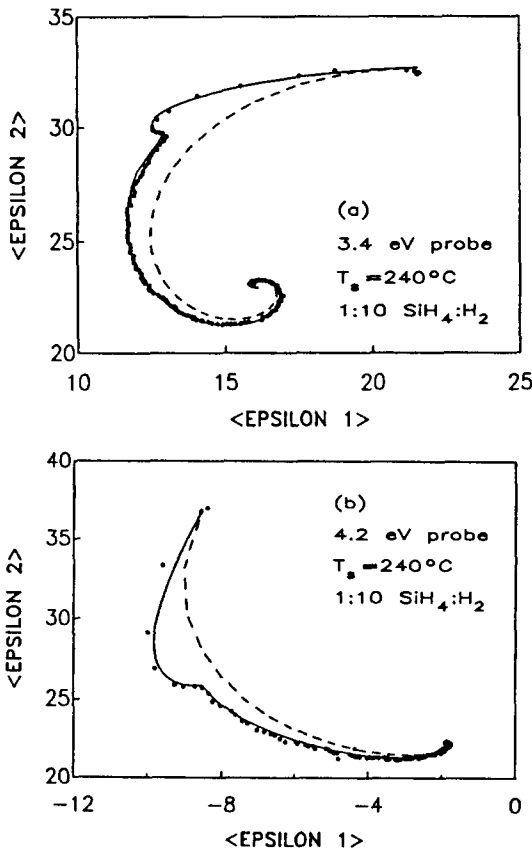


Fig. 6. (a) and (b): Pseudo-dielectric function trajectories during the growth of a-Si:H using two different probe photon energies.¹¹⁷

따라 그리면 그림 6에서 볼 수 있듯이 그 자취는 초기 c-Si 일 때의 ϵ_1 , ϵ_2 의 값인 우 상단에서 출발하여 a-Si:H 박막의 성장에 따라 대체적으로 반시계 방향으로 나선 모양으로 감아 들어가서 하단 중단 부근에서 수렴하게 되고 이것은 박막의 성장이 정상상태에 도달한 것을 나타낸다. 이 때 점선이 보여주는 자취는 성장 초기부터 균일한 성장조건에 따라 성장하는 모형에 의한 것으로 실제 실험결과와는 상당한 차이가 있다. 좌측의 한 변에 흑을 만드는 실선에 의한 모형은 실험결과와 잘 일치하는 것으로 처음 35Å까지의 성장단계에서는 Si-Si 결합의 밀도가 0.5에서 0.9까지 증가하는 cluster로써 성장하다가 이 이후부터는 서로 뭉쳐져서 한 덩어리가 되어 막의 형태로 자라는 것을 나타낸다.

SE의 또 다른 응용 예로써 미지 박막의 광학적 성질을 측정하는 것을 들 수 있겠다. 미지 박막의 광학상수 즉 복소 굴절률을 측정할 수 있는 SE의 이러한 장점은 진공이 아닌 매질, 특히 유체 매질내에서 형성된 박막 등의 in-situ, in-vitro 측정이 필요할 때 더욱 긴요하게 사용되며 전기화학, 생물학 등의 관련 분야에서 향후 그 응용이 늘어날 것으로 기대된다. 여기서는 알카리성 전해질내의 anodic potential에서의 Au 표면에 형성된 auric hydroxide에 관한 예를 들기로 하겠다.

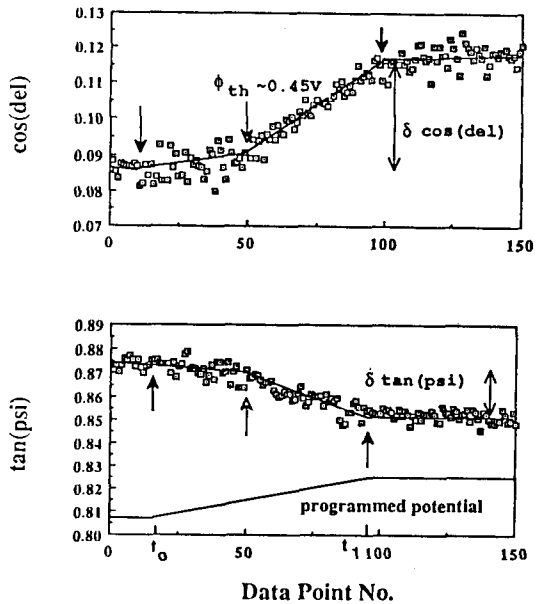


Fig. 7. Experimentally measured $\cos \Delta$ and $\tan \psi$ of the Au electrode vs time at 2.02 eV of photon energy. The programmed anodic potential is schematically shown in the same graph.¹⁵¹

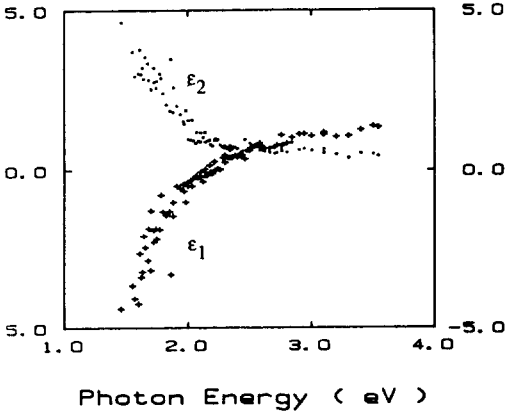


Fig. 8. The real part (+) and the imaginary part (.) of the complex dielectric function of the auric hydroxide.¹⁵¹

Pourbaix phase diagram에 의하면 pH=9.3인 sodium borate 전해질($C=0.1M$) 내의 Au는 saturated calomel electrode(SCE)에 대해 0.434 Volt 이상의 anodic potential이 걸릴 때 auric hydroxide가 형성된다.⁽¹⁵⁰⁾ 이같은 변화는 anodic potential을 점차 증가시키며 2.02 eV에서 매초 간격으로 측정된 Ellipsometry의 결과에서도 잘 나타난다(그림 7).⁽¹⁵¹⁾ 즉 0.45 V 이상에서는 $\tan \psi$ 와 $\cos \Delta$ 의 변화율이 갑자기 커지는데 그 이유는 0.45 V 이하의 $\tan \psi$, $\cos \Delta$ 의 변화는 Electrical Double Layer (EDL)에 의한 영향으로 그 크기가 작은데에 비하여, 0.45 V 이상에서는 auric hydroxide의 형성 및 성장에 의한 것으로 EDL에 의한 것보다 훨씬 크기 때문이다. 이 auric hydroxide는 0.9 V일 때 그 두께가 대략 8Å이며 대개의 다른 금속의 oxide 또는 hydroxide가 high band gap을 가짐에 따라 dielectric behavior를 보이는데 비해 이 auric hydroxide는 금속의 광학적 성질을 가지고 있는 것으로 밝혀졌다. 즉 그림 8에서 알 수 있듯이 이 auric hydroxide의 ϵ_1 , ϵ_2 의 graph는 short relaxation time constant($\hbar\gamma=0.8\text{ eV}$)를 가진 free electron에 의한($\hbar\omega_p=4.4\text{ eV}$) ϵ_1 , ϵ_2 와 거의 흡사하다.⁽¹⁵¹⁾

3. 다중 박막의 Depth Profile

SE가 표면 분석장비로써 최근 각광을 받기 시작하게 된 주된 이유는 다중 박막구조의 depth profile을 할 수 있기 때문이다. Depth profile은 종래의 단일과정에서 작동하는 Ellipsometry에서는 불가능한 것으로 ϵ_1 , ϵ_2 의

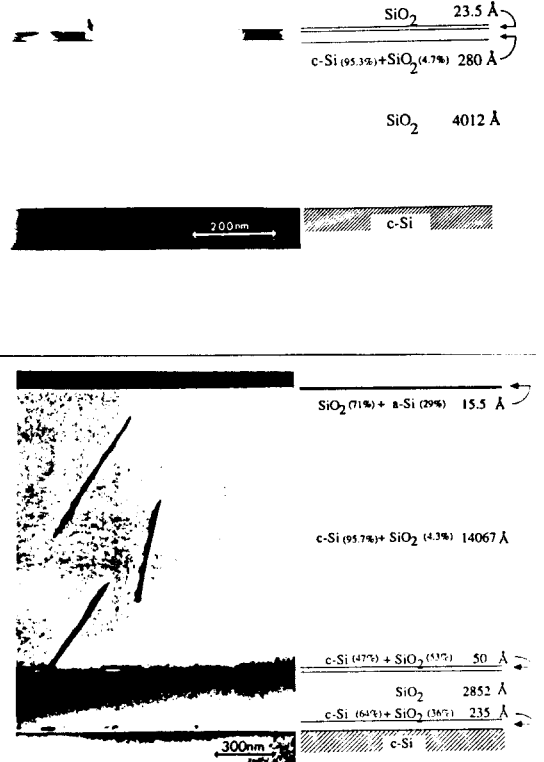


Fig. 9. Cross-section TEM of SOI specimens with thickness of various layers: (a) 150 keV O⁺, dose = $1.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ through 500-Å-thick SiO₂, substrate temperature $540 \pm 5^\circ\text{C}$; subsequent annealing treatment 1300°C for 6h. (b) 150 keV O⁺, dose = $1.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ through 500-Å-thick SiO₂, substrate temperature $500 \pm 5^\circ\text{C}$; subsequent annealing treatment 1300°C for 3h. The CVD growth was done after removing SiO₂ at 1080°C .¹¹⁵

spectrum-bulk의 ϵ_1 , ϵ_2 를 그 물질의 유전율 또는 유전함수라고 부르는데 비해서 이 경우는 박막과 지지층 전체에 의한 유전율(또는 유전함수)이므로 pseudo-dielectric constant(or pseudo-dielectric function)이라고 부른다-이 관찰되기 위한 위한 시료의 조성 및 두께 등을 구하는 modelling 과정에 대하여는 앞절에서 간단히 언급한 바가 있다.

SE를 사용한 다중 박막의 depth profile에 관한 연구는 Si⁺ implanted c-Si, SOI의 구조, dielectric AR film들의 void 분포, 미지 dielectric AR film들의 유전상수 결정 등의 결과들을 통해 발표되었다(서론에서 인용한 논문을 참조하기 바람). 이러한 depth profile의 한 예로써 high dose O⁺ implantation 방법

으로 제작된 SOI sample의 결과를 그림 9에 나타내었다.⁽¹¹⁵⁾ SOI의 기본구조 즉 buried oxide층 위에 isolated *c*-Si이 있고 이 *c*-Si의 표면이 자연 산화막 등으로 덮여있는 구조의 경우 SE spectrum은 buried oxide의 두께, isolated *c*-Si의 두께, 그리고 표면층의 조성구 두께 등의 변화에 따라서 그 형태가 각각 다르게 변한다. 예를 들면 3.4eV 이상의 에너지 영역은 표면층의 변화에만 민감하며 3.4eV 이하의 에너지 영역에서 작은 폭으로 빨리 바뀌는 주기는 isolated *c*-Si의 두께, 전체적인 윤곽은 수천 Å의 두께를 가진 buried oxide층의 두께에 따라 결정된다. Best fit spectrum을 주는 구조는 그림 9에서 볼 수 있는 바와 같이 주어지고 이는 표면층의 얇은 막들의 두께 뿐만 아니라 1 μ 이 넘는 isolated *c*-Si층의 두께 그리고 buried oxide층의 두께 그리고 buried oxide층 내부 양쪽 계면 주위에서 *c*-Si islands의 존재, 비정질의 정도, 계면의 급준성 등도 밝혀주고 있다. 이같이 결정된 박막상수들은 같은 시료를 중단하여 취한 cross-section XTEM(XTEM) 사진의 직접적인 결과와도 잘 일치하는 것을 같은 그림에서 확인할 수 있다. Si⁺ implanted *c*-Si의 시료인 경우 Si⁺ 이온의 에너지, dose rate 그리고 dose 총량 등에 따른, 그리고 *c*-Si의 결정면의 방향에 따른 Si⁺의 투과깊이, 이에 따른 damage의 정도, 즉 *c*-Si의 비정질화의 깊이에 따른 정도, 표면 거칠기의 정도, 표면에 형성되는 산화막의 두께 등에 관한 정량적인 결과를 알아낼 수 있었다. 이 값들도 직접적인 방법인 XTEM의 결과와 훌륭한 일치율을 보여주었다.^(92,93) 또한 N⁺ implanted *c*-Si의 경우 N⁺이온의 dose 양과 에너지 그리고 post-implantation annealing 온도에 따른 결정의 정도 및 buried nitride층의 분포에 대해 RBS 등의 방법을 통한 결과와 더불어 많은 이해를 가져다 주었다.⁽¹⁵²⁾ SE는 Superlattice 구조, Multiquantum well 구조, interface 등의 분석에도 사용되고 있으며 pyridine의 Ag 표면에서의 흡착, EDL의 관찰, acidic solution에서의 Au의 산화 연구 등 유체 매질의 환경에서도 전기화학적인 방법만으로는 파악하기 어려운 많은 새로운 사실을 알아내는 데에도 유용하게 쓰여지고 있다.⁽¹³⁴⁾

V. 맺는말

10여년의 짧은 역사를 가진 SE는 다른 광학 장비 또는 표면 분석장비에 비해서 그 지명도가 낮은 편이다. SE는 depth profile 능력 등을 통하여 실험환경의 변화

에 따른 구조변화, 조성변화, 각 박막의 성장과정 등을 비파괴적, 비간섭적으로 그리고 다른 방법에 비해 비교적 간단하게 조사할 수 있는 in-situ 방법으로써 반도체 관련 분야 뿐만이 아니라 표면 관련 분야에 그 수요가 급증할 것으로 판단된다. 이 80년 초반까지만 해도 각 실험실에서 자가 제작해야 했지만 이제는 상업적인 기기가 주문 판매되고 있고 현재 국내에서도 기초과학지원 센터를 통하여 사용 가능한 것으로 알려져 있다. 장비 자체의 발전 방향으로써는 기존의 SE의 정확도를 향상시키는 방향 또는 그 data 획득 속도를 획기적으로 증가시키는 방향(1-10 msec/spectrum)의 두 가지 방향이 예견되며 전자의 경우는 RA형(또는 RP형)의 방식을 탈피한 방식이 유력할 것으로 생각되며 개발의 효과가 특이할 것으로 예상되어 큰 관심을 끌고 있는 후자의 경우는 optical multichannel analyzer를 사용하는 방법이 고려되고 있다.

마지막으로 Ellipsometry data의 정확성을 향상시키기 위하여 필수적으로 고려되어야 할 각 부품의 오차가 Ellipsometry 상수에 미치는 영향에 관한 토의와 calibration 과정에 관한 토의, 그리고 2상계가 아닌 계층 3상계 또는 그 이상의 계에서의 inversion 과정(- Δ , ψ)로부터 미지의 ϵ_1 , ϵ_2 를 구하는 과정-에 대한 토의 등을 이번 기회에 다루지 못함을 송구스럽게 생각하며 SE에 관한 이 글이 출판되도록 도와주신 여러분들과 이 글을 끝까지 읽어주신 분들에게 감사사를 드린다.

참 고 문 헌

- [1] P. Drude, *Ann. Phys. (Leipzig)*, Vol. 32, 584 (1887); Vol. 36, 532 (1889); Vol. 39, 481 (1933).
- [2] Wolfgang Budde, *Appl. Opt.*, Vol. 1, No. 3, 201 (1962).
- [3] B. D. Cahan and R. F. Spanier, *Surf. Sci.*, Vol. 16, 166 (1969).
- [4] J. M. Elderidge, Y. J. van der Meulen, and D. W. Dong, *Thin Solid Films*, Vol. 12, 447 (1972).
- [5] Fred W. Young, Jr., John V. Gathcart, and Allan T. Gwathway, *ACTA Metallurgica*, Vol. 4, 145 (1956).
- [6] F. Schwager, Y. Geronov, and R. H. Muller, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 132, No. 2, 285 (1985).
- [7] Y. Gailyova, E. Schmidt, and J. Humlicek, *J. Opt. Soc. Am. A*, Vol. 2, No. 5, 723 (1985).
- [8] F. Meyer, *Surf. Sci.*, Vol. 56, 37 (1976).
- [9] R. W. Stobie, B. Rao, and M. J. Dignam, *Surf. Sci.*, Vol. 56, 334 (1976).
- [10] F. Meyer, E. E. de Kluizenaar, and G. A. Bootsma, *Surf. Sci.*, Vol. 27, 88 (1971).
- [11] F. Meyer, *Surf. Sci.*, Vol. 27, 107 (1971).

- [12] J. Kruger and W. J. Ambs, *J. Opt. Soc. Am.*, Vol. 49, No. 12, 1195 (1959).
- [13] Masao Watanabe and Masanori Hashimoto, *Surf. Sci.*, Vol. 171, L418 (1986).
- [14] Frank L. McCrackin, Elio Passaglia, Robert R. Stromberg, and Harold L. Steinberg, *J. Res. Nat. Bur. Std.*, Vol. 67A, No. 4, 363 (1963).
- [15] H. J. Koort, K. Knorr, and H. Wiechert, *Surf. Sci.*, Vol. 192, 187 (1987).
- [16] I. Ohlidal and F. Lukes, *Thin Solid Films*, Vol. 85, 181 (1981).
- [17] I. Ohlidal, F. Lukes, and K. Navratil, *Surf. Sci.*, Vol. 45, 91 (1974).
- [18] I. Ohlidal and F. Lukes, *OPTICA ACTA*, Vol. 19, No. 10, 817 (1972).
- [19] K. Vedam and M. Malin, *Mat. Res. Bull.*, Vol. 9, 1503 (1974).
- [20] K. Vedam and Samuel S. So, *Surf. Sci.*, Vol. 29, 379 (1972).
- [21] S. C. Mushakarara and K. Vedam, *Surf. Sci.*, Vol. 96, 319 (1980).
- [22] K. Vedam, *Surf. Sci.*, Vol. 56, 221 (1976).
- [23] Woon-kie Paik, Marvin A. Genshaw, and John O'M. Bockris, *J. Phys. Chem.*, Vol. 74, No. 24, 4266 (1970).
- [24] R. S. Sirohi and M. A. Genshaw, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 117, No. 7, 910 (1969).
- [25] F. Chao and M. Costa, *Surf. Sci.*, Vol. 135, 497 (1983).
- [26] K. Kempa, *Surf. Sci.*, Vol. 157, L323 (1985).
- [27] A. K. N. Redddy, M. A. Genshaw, and J. O'M. Bockris, *J. Chem. Phys.*, Vol. 48, No. 2, 671 (1968).
- [28] Andrew Hamnett and A. Robert Hillman, *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 233, 125 (1987).
- [29] Alain Gagnaire, Jacques Joseph, Arnaud Etcheberry, and Jacques Gautron, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 132, No. 7, 1655 (1985).
- [30] Richard Scheps, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 131, No. 3, 540 (1984).
- [31] J. L. Ord, Z. Q. Huang, and D. J. DeSmet, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 132, No. 9, 2076 (1985).
- [32] A. Hadjadj, A. Tadjeddine, and G. Hincelin, *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 228, 251 (1987).
- [33] Z. Szklarska-Smialowska and W. Kozlowski, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 131, No. 4, 234 (1984).
- [34] Z. Szklarska-Smialowska and W. Kozlowski, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 131, No. 4, 499 (1984).
- [35] W. Kozlowski and Z. Szklarska-Smialowska, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 131, No. 4, 723 (1984).
- [36] A. Hamnett and R. J. Mortimer, *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 234, 185 (1987).
- [37] R. Greef and C. F. W. Norman, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 132, 2362 (1985).
- [38] Chong-Hong Pyun and Su-Moon Park, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 133, 2024 (1986).
- [39] Toshiaki Ohtsuka, Minoru Masuda, and Norio Sato, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 132, No. 4, 787 (1985).
- [40] N. D. Hobbins and R. F. Roberts, *Surf. Technol.*, Vol. 9, 235 (1979).
- [41] Y. Bouizem, F. Chao, M. Costa, A. Tadjeddine, and G. Lecayon, *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 172, 101 (1984).
- [42] A. Tadjeddine, *Thin Solid Films*, Vol. 82, 103 (1981).
- [43] A. Tadjeddine, *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 169, 129 (1984).
- [44] M. Abraham and A. Tadjeddine, *J. Physique*, Vol. 48, 267 (1987).
- [45] F. Abeles, T. Lopez-Rios, and A. Tadjeddine, *Solid State Commun.*, Vol. 16, 843 (1975).
- [46] D. E. Aspnes, *J. Opt. Soc. Am.*, Vol. 64, No. 6, 812 (1974).
- [47] D. E. Aspnes, *Appl. Opt.*, Vol. 10, No. 11, 2545 (1971).
- [48] D. E. Aspnes, *J. Opt. Soc. Am.*, Vol. 64, No. 5, 639 (1974).
- [49] D. E. Aspnes, *J. Opt. Soc. Am.*, Vol. 16, No. 8, 1077 (1971).
- [50] D. E. Aspnes and H. Arwin, *J. Opt. Soc. Am.*, Vol. 73, No. 12, 1759 (1983).
- [51] D. E. Aspnes and A. A. Studna, *Rev. Sci. Instrum.*, Vol. 49, No. 3, 291 (1978).
- [52] R. M. A. Azzam, *Opt. Comm.*, Vol. 20, No. 3, 405 (1977).
- [53] R. M. A. Azzam, *Opt. Comm.*, Vol. 25, No. 2, 1137 (1978).
- [54] R. M. A. Azzam, *Opt. Lett.*, Vol. 2, No. 6, 148 (1978).
- [55] R. M. A. Azzam and N. M. Bashara, *J. Opt. Soc. Am.*, Vol. 64, No. 11, 1459 (1974).
- [56] R. M. A. Azzam and N. M. Bashara, *J. Opt. Soc. Am.*, Vol. 61, No. 5, 600 (1971).
- [57] D. M. Radman and B. D. Cahan, *J. Opt. Soc. Am.*, Vol. 71, No. 12, 1546 (1981).
- [58] J. R. Zeidler, R. B. Kohles, and N. M. Bashara, *Appl. Opt.*, Vol. 13, No. 5, 1115 (1974).
- [59] P. S. Hauge, *Surf. Sci.*, Vol. 96, 108 (1980).
- [60] D. E. Aspnes, *Phys. Rev. B*, Vol. 25, No. 2, 1358 (1982).
- [61] D. E. Aspnes, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 48, No. 23, 1629 (1982).
- [62] D. E. Aspnes, *SPIE*, Vol. 276, 188 (1986).
- [63] E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*, (Academic Press, New York, 1985).
- [64] D. E. Aspnes and A. A. Studna, *Phys. Rev. B*, Vol.

- 27, No. 2, 985 (1983).
- [65] D. E. Aspnes, S. M. Kelso, R. A. Logan, and R. Bhat, *J. Appl. Phys.*, Vol. 60, No. 2, 754 (1986).
- [66] H. Burkhard, H. W. Dinges, and E. Kuphal, *J. Appl. Phys.*, Vol. 53, 655 (1982).
- [67] S. Logothetidis, M. Cardona, P. Lautenschlager, and M. Garriga, *Phys. Rev. B*, Vol. 34, 2458 (1986).
- [68] M. Erman, J. B. Theeten, M. Chambon, S. M. Kelso, and D. E. Aspnes, *J. Appl. Phys.*, Vol. 56, 2664 (1984).
- [69] M. Erman, J. P. Andre, and J. Le Bris, *J. Appl. Phys.*, Vol. 59, 2019 (1986).
- [70] B. Dreviron, E. Bertran, P. Alnot, J. Olivier, and M. Razeghi, *J. Appl. Phys.*, Vol. 60, 3512 (1986).
- [71] L. Vina, C. Umbach, M. Cardona, and L. Vodopyanov, *Phys. Rev. B*, Vol. 29, 6752 (1984).
- [72] P. Lautenschlager, S. Logothetidis, L. Vina, and M. Cardona, *Phys. Rev. B*, Vol. 32, 3811 (1985).
- [73] G. E. Jellison, Jr., and F. A. Modine, *Phys. Rev. B*, Vol. 27, 7466 (1983).
- [74] P. Lautenschlager, M. Garriga, L. Vina, and M. Cardona, *Phys. Rev. B*, Vol. 36, 4821 (1987).
- [75] L. Vina, S. Logothetidis, and M. Cardona, *Phys. Rev. B*, Vol. 30, 1979 (1984).
- [76] P. Lautenschlager, M. Garriga, S. Logothetidis, and M. Cardona, *Phys. Rev. B*, Vol. 35, 9174 (1987).
- [77] P. Lautenschlager, M. Garriga, and M. Cardona, *Phys. Rev. B*, Vol. 36, 4813 (1987).
- [78] S. Logothetidis, L. Vina, and M. Cardona, *Phys. Rev. B*, Vol. 31, 947 (1985).
- [79] G. E. Jellison, Jr., and D. H. Lowndes, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 51, 532 (1987).
- [80] D. E. Aspnes and J. B. Theeten, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 43, No. 14, 1046 (1979).
- [81] J. B. Theeten and D. E. Aspnes, *Thin Solid Films*, Vol. 60, 183 (1979).
- [82] G. E. Jellison, Jr. and F. A. Modine, *J. Appl. Phys.*, Vol. 53, No. 5, 3745 (1982).
- [83] R. W. Collins, B. G. Yacobi, K. M. Jones, and Y. S. Tsuo, *J. Vac. Sci. Technol.*, Vol. A4, No. 2, 153 (1986).
- [84] R. W. Collins, A. H. Clark, S. Guha, and C. Y. Huang, *J. Appl. Phys.*, Vol. 57, No. 10, 4566 (1985).
- [85] John A. Woollam, Paul G. Snyder, Anthony W. McCormick, A. K. Rai, David Ingram, and Peter P. Pronko, *J. Appl. Phys.*, Vol. 62, No. 12, 4867 (1987).
- [86] M. Erman and J. B. Theeten, *Surf. Sci.*, Vol. 135, 353 (1983).
- [87] Paul G. Snyder, Martin C. Rost, George H. Bu-Abbud, John A. Woollam, and Samuel A. Alterovitz, *J. Appl. Phys.*, Vol. 60, No. 9, 3293 (1986).
- [88] J. B. Theeten, R. P. H. Chang, D. E. Aspnes, and T. E. Adams, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 127, 378 (1980).
- [89] H. J. Mattausch and D. E. Aspnes, *Phys. Rev. B*, Vol. 17, 1896 (1981).
- [90] H. Arwin and D. E. Aspnes, *J. Vac. Sci. Technol.*, Vol. A2, 1316 (1984); Vol. A2, 1309 (1984).
- [91] J. B. Theeten, D. E. Aspnes, F. Simondet, M. Erman, and P. C. Murau, *J. Appl. Phys.*, Vol. 52, 6788 (1981).
- [92] P. J. McMarr, K. Vedam, and J. Narayan, *J. Appl. Phys.*, Vol. 59, No. 3, 694 (1986).
- [93] K. Vedam, P. J. McMarr, and J. Narayan, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 47, No. 4, 339 (1985).
- [94] J. R. Blanco, R. Messier, K. Vedam, and P. J. McMarr, *Mat. Res. Soc. Symp.*, Vol. 38, 301 (1985).
- [95] J. R. Blanco, P. J. McMarr, K. Vedam, and J. M. Bennett, Multiple Scattering of Waves, V. V. Varadan and V. K. Varadan, Eds. (Technomic Publ. Co., Lancaster, PA, 1986).
- [96] D. E. Aspnes, J. B. Theeten, and F. Hottier, *Phys. Rev. B*, Vol. 20, No. 8, 3292 (1979).
- [97] H. Arwin and D. E. Aspnes, *Thin Solid Films*, Vol. 113, 101 (1984).
- [98] D. E. Aspnes, *J. PHYSIQUE*, Vol. C10, 3 (1983).
- [99] D. E. Aspnes, *Thin Solid Films*, Vol. 89, 249 (1982).
- [100] D. E. Aspnes, *Phys. Rev. B*, Vol. 33, No. 2, 677 (1986).
- [101] H. Arwin and D. E. Aspnes, *Thin Solid Films*, Vol. 138, 195 (1986).
- [102] Paul G. Snyder, Martin C. Rost, George H. Bu-Abbud, Jae Oh, John A. Woollam, David Poker, D.E. Aspnes, David Ingram, and Peter P. Pronko, *J. Appl. Phys.*, Vol. 60, No. 2, 779 (1986).
- [103] D. E. Aspnes, A. Heller, and J. D. Porter, *J. Appl. Phys.*, Vol. 60, No. 9, 3028 (1986).
- [104] Y. Degani, T. T. Sheng, A. Heller, D. E. Aspnes, A. A. Studna, and J. D. Porter, *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 228, 167 (1987).
- [105] A. Azim Khan, David Mathine, John A. Woollam, and Y. Chung, *Phys. Rev. B*, Vol. 28, No. 12, 7229 (1983).
- [106] Brian T. Sullivan and R. R. Parsons, *Thin Solid Films*, Vol. 154, 281 (1987).
- [107] SOPRA, 68 rue Pierre Joigneaux, F92270 Bois-Colombes, France.
- [108] Rudolph, 1 Rudolph Road, P. O. Box 1000, Flinders, NJ 07836, USA.
- [109] J. A. Woollam Co., 3426 Sheridan BLVD., Lincoln, NE 68502, USA.
- [110] K. Vedam and S. Y. Kim, *Appl. Opt.*, Vol. 28, No. 4, 2691 (1989).
- [111] K. Vedam, S. Y. Kim, L. D'Aries, and A. H. Guen-

- ther, *Opt. Lett.*, Vol. 12, No. 7, 456 (1987).
- [112] S. Y. Kim and K. Vedam, *Thin Solid Films*, Vol. 166, 325 (1988).
- [113] B. Yang, S. Y. Kim, and K. Vedam, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 55, 327 (1986).
- [114] F. Ferrieu and J. H. Lecat, *Thin Solid Films*, Vol. 164, 43 (1988).
- [115] J. Narayan, S. Y. Kim, K. Vedam, and R. Manukonda, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 51, No. 3, 343 (1987).
- [116] R. W. Collins and J. M. Cavese, *J. Vac. Sci. Technol.*, Vol. A5, 2797 (1987).
- [117] R. W. Collins and J. M. Cavese, *SPIE*, Vol. 794, 242 (1987).
- [118] E. D. Palik and V. M. Bermudez, *J. Physique*, Vol. C10, 179 (1983).
- [119] E. D. Palik, V. M. Bermudez, and O. J. Glembocki, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 132, No. 4, 871 (1985).
- [120] E. D. Palik, V. M. Bermudez, and O. J. Glembocki, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 132, No. 1, 135 (1985).
- [121] E. D. Palik, V. M. Bermudez, and O. J. Glembocki, pp. 135 in *Micromachining and Micropackaging of Transducers*, edited by C. D. Fung and P. W. Cheung, (Elsevier Sci. Publ., Amsterdam, 1985).
- [122] Orest J. Glembocki, *SPIE*, Vol. 452, 130 (1983).
- [123] E. D. Palik, R. T. Holm, and A. Stella, *J. Appl. Phys.*, Vol. 56, No. 3, 843 (1984).
- [124] D. E. Aspnes, *SPIE*, Vol. 946, 84 (1988).
- [125] M. M. Wind, P. A. Bobbert, J. Vlieger, and D. Bedeaux, *Thin Solid Films*, Vol. 164, 57 (1988).
- [126] P. A. Bobbert, J. Vlieger, and R. Greef, *Thin Solid Films*, Vol. 164, 63 (1988).
- [127] B. R. Metha, Satyendra Kumar, Kanwaljeet Singh, and K. L. Chopra, *Thin Solid Films*, Vol. 164, 265 (1988).
- [128] R. Atkinson, P. Gamble, P. F. Gu, and P. H. Lissberger, *Thin Solid Films*, Vol. 162, 89 (1988).
- [129] K. Srikanth, M. Chu, S. Ashok, N. Nguyen, and K. Vedam, *Thin Solid Films*, Vol. 163, 323 (1988).
- [130] Chang Kwon Hwangbo, Linda J. Lingg, H. Angus Macleod, John L. Makous, and Sang Yeol Kim, *Appl. Opt.*, Vol. 28, No. 4, 2769 (1989).
- [131] D. P. Arndt, R. M. A. Azzam, J. M. Bennett, J. P. Borgogno, C. K. Carniglia, W. E. Case, J. A. Dobrowolski, U. J. Gibson, T. Tuttle Hart, F. C. Ho, V. A. Hodgkin, W. P. Klapp, H. A. Macleod, E. Pelletier, M. K. Purvis, D. M. Quinn, D. H. Strome, R. Swenson, P. A. Temple, and T. F. Thonn, *Appl. Opt.*, Vol. 23, No. 20, 3571 (1984).
- [132] Kwang Joo Kim, Liang-Yao Chen, and David W. Lynch, *Phys. Rev. B*, Vol. 38, No. 18, 13107 (1988).
- [133] D. E. Aspnes and H. G. Craighead, *Appl. Opt.*, Vol. 25, No. 8, 1299 (1986).
- [134] Y. T. Kim, Ph. D. Thesis in Pennsylvania State University in USA (1990).
- [135] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, 2nd ed., Chap. 7, (John Wiley & Sons Inc., New York, 1975).
- [136] Rolf Muller, *Surf. Sci.*, Vol. 16, 14 (1969).
- [137] O. S. Heavens, *Optical Properties of Thin Films*, Chap. 4, (Dover, New York, 1955).
- [138] R. M. A. Azzam and N. M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*, Chap. 4, (North-Holland, New York, 1977).
- [139] D. Polder and J. H. Van Santen, *Physica XII*, No. 5, 257 (1946).
- [140] G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, and O. Hunderi, *Appl. Opt.*, Vol. 20, No. 1, 26 (1981).
- [141] C. G. Granqvist and O. Hunderi, *Phys. Rev. B*, Vol. 18, No. 6, 2897 (1978).
- [142] C. G. Granqvist and O. Hunderi, *Phys. Rev. B*, Vol. 16, No. 8, 3513 (1977).
- [143] R. W. Cohen, G. D. Cody, M. D. Coutts, and B. Abeles, *Phys. Rev. B*, Vol. 8, No. 8, 3689 (1973).
- [144] J. C. Charmet and P. G. de Gennes, *J. Opt. Soc. Am.*, Vol. 73, No. 12, 1777 (1983).
- [145] S. Y. Kim, Y. H. Won, and K. Vedam, *J. Korean Phys. Soc.*, Vol. 22, No. 2, 272 (1989).
- [146] S. Y. Kim and K. Vedam, *Appl. Opt.*, Vol. 25, No. 12, 2013 (1986).
- [147] D. E. Aspnes, *Surf. Sci.*, Vol. 135, 284 (1983).
- [148] M. Harwit and N. J. A. Sloane, *Hadamard Transform Optics*, (Academic Press, New York, 1979).
- [149] M. Erman, Ph. D. Thesis in Universite d'Orsay in France.
- [150] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibrium in Aqueous Solutions*, (Pergamon, New York, 1966).
- [151] S. Y. Kim, Ph. D. Thesis in Pennsylvania State University in USA (1987).
- [152] L. Tivadar, (private communications).

Analysis of Surface and Thin Films Using Spectroscopic Ellipsometry

Sang Youl Kim

Department of Physics, Ajou University, Suwon 441-749

(Received: February 8, 1990)

The technique of Spectroscopic Ellipsometry (SE) has been examined with emphasis on its inherent sensitivity to the existence of thin films or surface equivalents. A brief review of related theories like the Fresnel reflection coefficients, the effect of a multilayer upon reflectivities, together with the validity of the effective medium theory and the modelling procedure, is followed by a short description of the experimental setup of a rotating polarizer type SE as well as the necessary expressions which lead to $\tan \Psi$ and $\cos \chi$. Out of its numerous, successful applications, a few are exemplified to convince a reader that SE can be applied to a variety of research fields related to surface, interface and thin films. Specifically, those are adsorption and/or desorption on metals or semiconductors, oxidation process, formation of passivation layers on an electrode, thickness determination, interface between semiconductor and its oxide, semiconductor heterojunctions, surface microroughness, void distribution of dielectric, optical thin films, depth profile of multilayered samples, in-situ or in-vitro characterization of a solid surface immersed in electrolyte during electrochemical, chemical, or biological treatments, and so on. It is expected that the potential capability of SE will be widely utilized in a very near future, taking advantage of its sensitivity to thin films or surface equivalents, and its nondestructive, nonperturbing characteristics.