

# Webで学ぶ

## 【入門】 分光法による膜厚解析

本資料の掲載情報は、著作権により保護されています。本情報を商業利用を目的として、販売、複製または改ざんして利用することはできません。

### 大塚電子株式会社

- 大阪本部
- 東京支店
- 東北営業所
- 東海営業所
- 九州営業所

〒540-0021 大阪市中央区大手通三丁目1番2号 エスリードビル大手通6F  
〒192-0082 八王子市東町1-6 橋完LKビル4F  
〒980-0021 仙台市青葉区中央2-2-10 仙都会館5F  
〒460-0008 名古屋市中区栄3-2-3 名古屋日興証券ビル4F  
〒810-0001 福岡市中央区天神1-9-17 福岡天神フコク生命ビル15F

TEL.(06)6910-6522  
TEL.(042)644-4951  
TEL.(022)208-9645  
TEL.(052)269-8477  
TEL.(092)717-3338

ホームページ <http://www.otsukael.jp>

### 1.はじめに

スマートフォンやタブレットを街中で見かけても、もう珍しくない世の中になりましたが、実はこれらの飛躍的進歩の陰には、薄膜技術が大きく関わっているのです。すなわち、ハイテク・デバイスの代表格である半導体にしても、LCDにしても、薄膜の積み重ね技術で構成されているからなのです。他にも、ちょっと身の回りの物を考えてみるだけで、数え切れないくらい薄膜がコア技術として普及していることに気づきます。

- ・ CPU、メモリをはじめとする半導体デバイス
- ・ LCDをはじめとする表示デバイス
- ・ 磁気ディスク、光ディスクをはじめとする記憶メディア
- ・ レンズ、表示デバイスの表面に施された無反射コート膜
- ・ 防湿フィルムなどの高分子製品の表面改質膜など

これら各種デバイスの薄膜製造装置と共に、計測、評価装置に関しても必須のものになってきました。

### 2. 薄膜の測定方法

直接的で、最も原始的な手法である触針法や、電子顕微鏡で断面を観察する方法は、誤差が少ないのですが、反面、サンプルに致命的なダメージを与えてしまう危険性があります。そのため、品質管理用には向きません。

一方、分光光度計を用いる方法は、手軽で、かつ非破壊非接触で測定でき、屈折率さえわかれば、高精度で計測できるのですが、成膜条件により、屈折率が変化するため、何らかの方法でこれを測定する必要性が生じてきます。屈折率は光が波の性質を持ち、透過する物質との相互作用により生じる現象であるため、分光法による膜厚測定は同じ手法による屈折率測定と切っても切り離せない関係にあるのです。すなわち、膜の屈折率や吸収係数は、材料特有の物性により決定されているため、膜厚測定という視点から見ると、解析を複雑にしている要素なのですが、膜の物性を知るという視点から見ると、非常に重要な手段でもあるわけです。特に、半導体材料では、その組成や不純物の割合が重要であるため、膜組成を変化させたり、成膜条件が変化した時のモニターにもなっています。

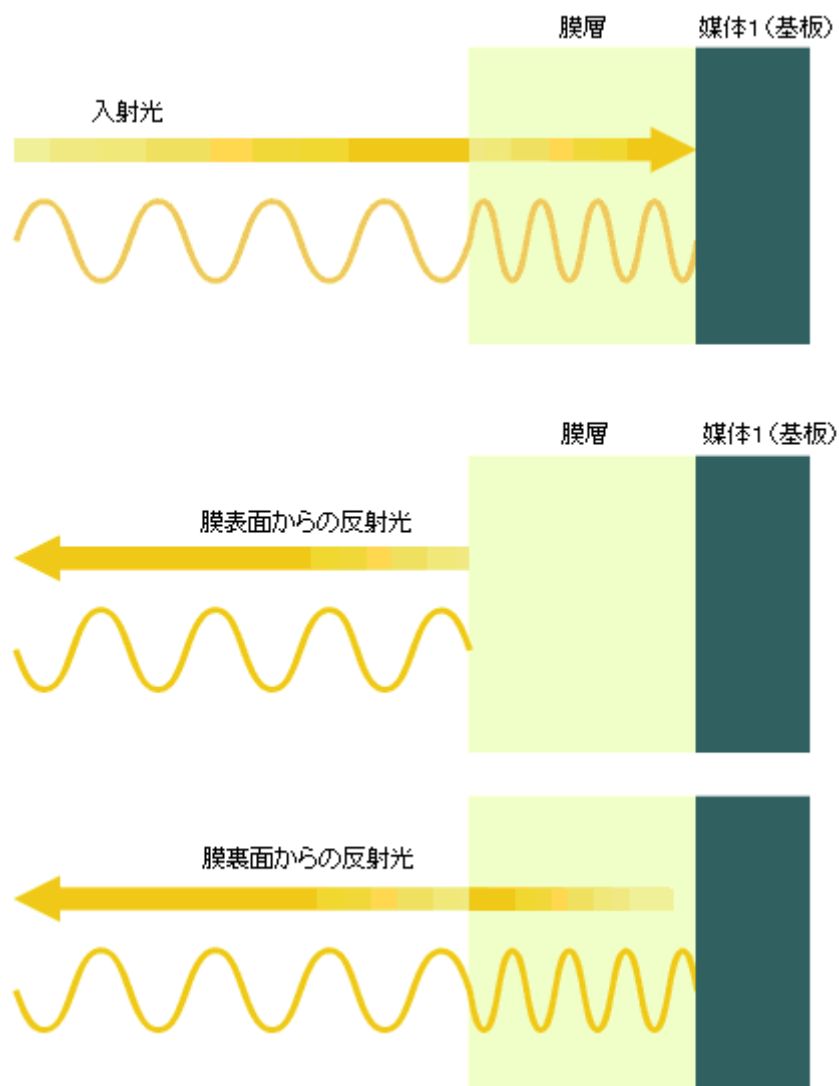
さらに、分光法に偏光の解析機能を付加すると、光と物質の相互作用がより詳細に観測できるため、この原理を活用した分光エリプソメータといわれる高度な膜厚測定装置も商品化されています。この装置では、より薄い膜や屈折率自体の測定を高精度で行うことができるだけでなく、膜の異方性解析も可能になります。

## 【入門】分光法による膜厚解析

さて、次項では分光法による膜厚解析の原理について、もう少し詳しく解説してみたいと思います。

### 3. 光の干渉効果による膜厚解析

光の干渉効果を利用した膜厚計の最も一般的なものが、ピークバレー法（P V法）です。原理は簡単で、膜の表面で反射した光と裏面で反射した光が互いに干渉を起こし、光の位相が一致すると強度が強まり、ずれると弱まるという性質を利用しています。そのため、波長の変化に伴い反射強度が変化する干渉パターンがスペクトル上で観測されます。具体的には、このパターンのピーク、バレー波長から膜厚を求めるのがP V法です。



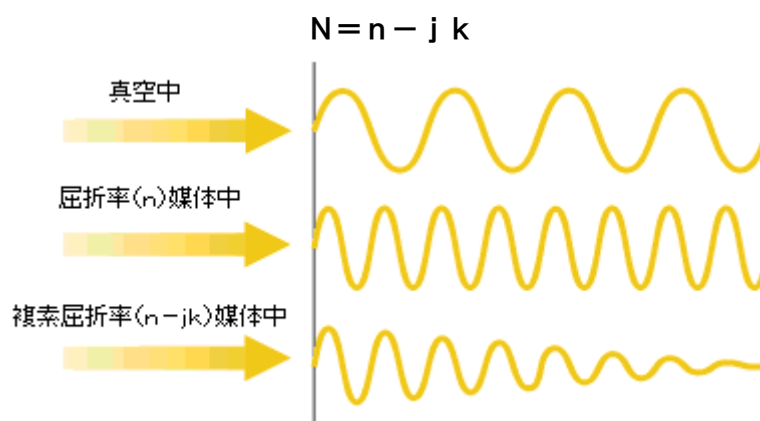
## 【入門】分光法による膜厚解析

光は膜層を2回通過して合成されるため、 $n$  = 屈折率、 $d$  = 厚さとすると、光路差が $2nd$ だけ生じます。屈折率が必要となる理由なのですが、膜層中では光の伝達速度が $n$ 倍遅くなるためです。最終的には、反射光の位相がどのように変化したかと言うことが重要なポイントになります。すなわち、屈折率が大きい媒体での反射では位相は変化しないので、波長の整数倍が光路差 $2nd$ となる波長がピークとなります。反対に低い媒体での反射では $180$ 度のズレが生じます。つまり空気／膜／空気の組み合わせでは裏面において、位相が $180$ 度ずれることにより、波長の整数倍 光路差 $2nd$ がバレーとなります。この関係から屈折率が既知であれば厚さが求められます。さらに光路差 $2nd$ の整数倍の波長がピークであるかバレーであるかによって、屈折率の大小も判定できるのです。

また、ピーク、バレー以外の波長においても、各波長における反射強度と理論値をカーブ・フィッティングさせることにより、膜厚値と同時に屈折率も求めることができます。

### 4. 複素屈折率の解析

薄膜の光吸収係数は、消衰係数 $k$ として取り扱われます。化学分析で用いられている吸光度との違いは、波長を掛け合わせるにより、屈折率と同様に無次元化しています。また、複素屈折率 $N$ は、電磁波の理論的關係式で屈折率 $n$ と消衰係数 $k$ を用いて、下式の通り単純化された数式に表現されます。なお、光は真空中に比べ、屈折率 $n$ の媒体中では速く進み、消衰係数が大きくなると強度が減衰します。



単純に膜厚だけを測定する場合、消衰係数はパラメータを増やし、解析を難しくするだけのため、一般的には測定光源に近赤外光を用いて、吸収のない波長で測定することが多くなります。液晶用カラーフィルターでは、着色は品質上における重要なファクターであるため、特に干渉による着色が加わり、表示デバイスの色調を変化させてしまうことさえあります。また、半導体分野では、結晶内部の電子状態の準位を示す重要な指標であるため、 $k$ の測定がますます重要になってきます。さらに、絶縁膜では着

## 【入門】分光法による膜厚解析

色により、デバイス性能に問題が生じるため、 $k$ を低く押さえるように成膜条件を整えます。消衰係数 $k$ は、スペクトル形状が既知の場合には、反射分光スペクトルから正確に求めることができ、屈折率と消衰係数との間で成立するクラマースークロニッヒの関係を利用し、パラメータを減らすことが可能です。しかし、スペクトル形状が変化する場合には、測定精度はあまり期待できません。なお、スペクトルパターンが不明の場合には、反射分光スペクトルから $k$ を求めることはできません。

薄膜の消衰係数を高精度で測定するためには、測定した透過スペクトルを分光エリプソ・スペクトルや、反射スペクトルと組み合わせる必要があります。この手法はかなり一般的なのですが、基板が透明な場合に限られるという欠点があります。

シリコン基板の屈折率はよく調べられており、文献も多く存在するのですが、それにもかかわらず、この文献に掲載されている数値は、お互いに異なっています。通常の成膜はSi基板上で行われるため、屈折率と消衰係数の両者が異なっても、結果として得られる反射スペクトルや、分光エリプソ・スペクトルは、完全に理論計算と一致しています。近年では、エピタキシャル成長させたSi膜を絶縁基板上に貼り付けて、それを半導体基板に用いるようになってきており、このようなSi膜では光が透過するため、消衰係数の違いがスペクトルに直接反映します。つまり文献値を用いても測定スペクトルを精度良く解析できず、文献値との間にズレが出てきます。つまり文献値が相当の誤差を持っている例です。

## 5. エリプソメトリー

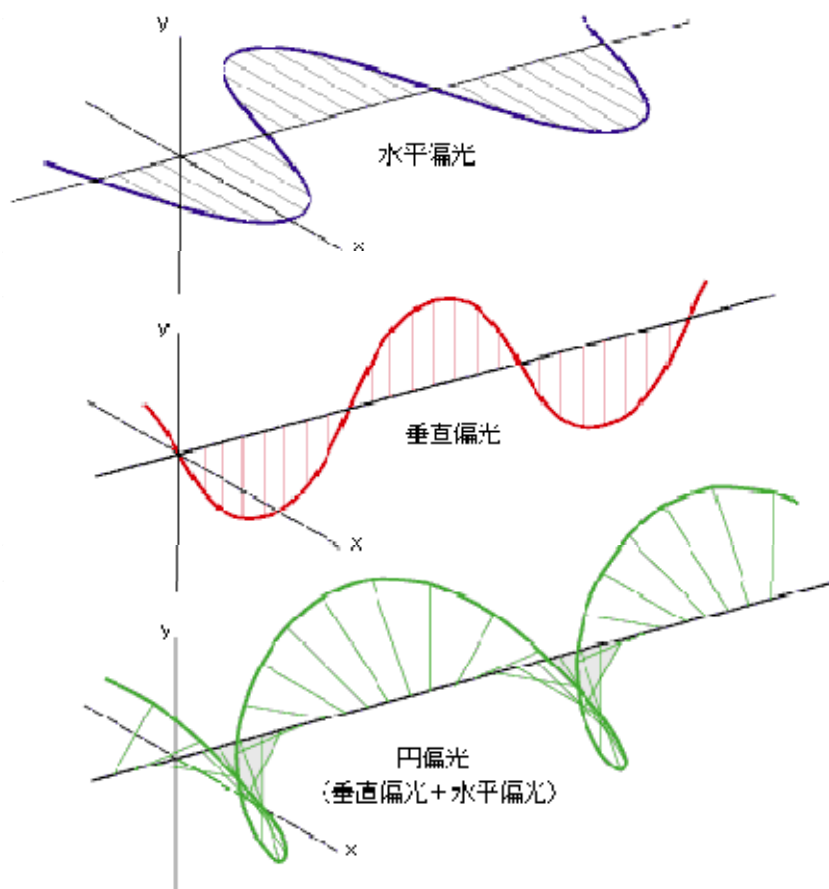
この測定法の歴史はたいへん古く、19世紀まで、さかのぼることになります。近年、分光エリプソ法が盛んに用いられるようになった理由は、解析法の進歩にあります。つまり、古くて新しい計測法がエリプソメトリーです。

単一波長のエリプソでは、膜厚値を $\tan\Psi$ とか、 $\Delta$ などのエリプソパラメータから単純計算しているのですが、多層膜になるとモデル式が複雑になり過ぎるため、簡単に求めることができなくなってきます。そこで、波長を変化させて、パラメータ・フィットを行い、多変量解析することにより、多層膜の解析も可能になってくるわけですが、近年ではパソコンの進歩が解析時間を飛躍的に短縮させたため、盛んに用いられるようになってきました。

エリプソイドは楕円の意味を持ちます。光が波であるため、直行する方向の偏光の位相が90度ずれると円偏光になります。下図に示すように、光の進行方向から偏光の方向をみると、時間と共に左回転しています。位相ズレが90度以外では、楕円になります。偏光の解析は、この楕円偏光を解析するため、

## 【入門】分光法による膜厚解析

エリプソメトリーと呼ばれています。光は波の性質を持ちます。つまり、強度と位相、波長の三つの情報をフルに活用したのが分光エリプソメトリーなのです。



なぜ楕円偏光を解析すると膜厚が求められるのでしょうか？ P波とは反射面の法線に平行な偏光で、S波とは法線に直角な偏光成分の名称です。膜厚測定の場合には、分光エリプソ測定は、常に一定の入射角を持たせた反射測定で行います。P波とS波では表面での反射率が異なることに加え、反射率の比は光の干渉による効果が掛けられ、 $\tan$ になります。また薄膜の媒体中での光の進行速度の違いにより、位相差を生じます。これに加えて、反射時にP波とS波では位相の変化が異なるため、両者に位相差が生じます。従って、位相差も膜厚により変化します。これが分光エリプソ法による膜厚測定の原理です。

エリプソの原理説明を、式を用いなくて説明するのはたいへん難しく、結局 Azamus の書いた電磁気学的説明が一番理解し易いと思います。つまり、この原理は数式を追っていくのが一番正確で判りやすく、数式を利用しない場合には、スペクトル形状からの説明が次に理解し易いと思われます。

分光エリプソ法による屈折率や膜厚測定は、非常に感度の高い方法ですが、膜厚が大きい場合には、わずかな  $n$  の違いがスペクトルの変化として表れてきます。この特性を生かして、膜界面の状態とか、膜

## 【入門】分光法による膜厚解析

の縦方向の密度勾配を議論することも多いのですが、このような詳細解析には、若干のリスクがあります。スペクトルを変化させる要素が色々あるため、特に膜表面の状態に大きく左右され、どれが本当の膜モデルか不明になることがあるからです。

分光エリプソ法にも限界があります。膜が数nm程度の薄膜の場合には、光の波長の百分の一程度となり、 $nd$ は求められるのですが、両者の分離が困難になります。この欠点は分光法に共通の問題点でもあります。

## 6. 構造解析

分光法を利用すると単層膜だけでなく、より複雑な構造解析が可能となります。

例えば、高速で省消費電力なSOI（SiでSiO<sub>2</sub>をサンドイッチされた構造）の場合、表層のSiと中央のSiO<sub>2</sub>層の両方の厚みが品質に影響しますが、分光法を用いることで、このような多層構造の各層の膜厚測定が可能です。

また、アニール処理されたITO(透明導電膜)は透明性や導電性が向上しますが、熱がかかる表面側と熱の伝わりにくい基板側でだんだんと膜質が変化することがあります。このような膜質の厚み方向の段階的変化を解析することも可能です。

他に、液晶のような方向によって屈折率が異なる材料の三次元屈折率を解析したり、ある面積内の膜厚の不均一性（ムラ）を解析することも可能です。

弊社でもこれらの構造解析はさまざまな分野にとって、かなり重要であると捕らえ、開発に力を入れています。

## 7. おわりに

現在、弊社では、より薄い膜から厚い膜まで幅広いレンジの膜厚測定のニーズにお答えするため、紫外、可視、赤外の光を駆使し、1nmから10mmまで測定できるラインナップをご用意しております。

また、解析アルゴリズムについては、最新技術のニーズに答えるため日々、改良開発に取り組んでいます。