エリプソメトリーによる膜厚測定

河村 守 康*

Measurement of Film Thickness by Ellipsometry

Moriyasu KAWAMURA*

Key Words : Ellipsometry, Film, Refractive Index

エリプソメトリー（偏光反射解析法）による膜厚測定の理論と装置を紹介する。適用例として、金属および半導体上の酸化皮膜の測定、ならびに電析金属皮膜の測定さらに顕微エリプソメトリーの応用例を報告する。

1. はじめに

偏光した可視光反射を用いて、固体表面の物性、特に表面に存在する薄膜を解析する手法は、数多く存在する。エリプソメトリー（偏光反射解析法）はその1つであるが、定量性が高いこと、ならびに表面の光学特性（屈折率）が同時に測定できるなどの利点がある。しかし、定量性を高く用いるためには、その計算過程をていねいに行う必要があり、また計算には複素数を取り扱う必要がある。解析には、計算器が必要となる^{1), 2)}。取り扱うものが常に一定であり、その屈折率の変化がない場合には、前もって理論計算を行っておき、検量線をチャートしておくなどの手数を踏めば、簡単で精度の高い膜厚計として利用できる。

2. エリプソメトリーの原理と特徴^{3), 4)}

偏光が、気体（あるいは液体）－固体界面で反射するときには、強度変化とともに位相変化を受

図1 気体－固体界面での光の反射
反射時に振幅変化 ($E^{(i)} \rightarrow E^{(r)}$) とともに位相変化 ($\Delta(r-i)$) が起こる。

図2 相界面における斜め入射偏光の入射光と反射光
 ϕ_1 は入射角、 ϕ_3 は複素屈折率。入射面は入射光と反射光を含め面で定義される。

ける。エリプソメトリーでは、この反射時の強度変化と位相変化をもとに固体表面の解析を行う。

光の進む方向を Z 軸にすると、偏光の電場ベクトルの複素数表示は次の式となる。

$$\hat{E} = |E| \exp i(kz - \omega t + \Delta) \cdots \cdots (1)$$

ここで、 k は光（電磁波）の波数、 ω が角周波数、

* 株式会社溝尻光学工業所 技術部（〒141 東京都品川区西品川2-8-2、☎ 03-492-1905）

Mizojiri Optical Co., Ltd. (8-2, Nishi-Shinagawa 2-chome, Shinagawa-ku, Tokyo 141)

図3 2つの独立した偏光成分のベクトル和で表わされる種々の偏光

(A)ではP偏光成分とS偏光成分の位相差がない場合(直線偏光)。(B)は位相差が $(\pi/2)$ radianの場合(円偏光)。(A), (B)の下図はZ軸の方向から偏光を見た場合の電場ベクトルの動きを示している。

Δ は位相項, ならびに $|E|$ は強度つまり振幅である。反射時には, k ならびに ω は一定のままなので, $|E|$ と Δ が変化することとなる(図1)。

1つの波長の偏光の形状を定義するには, 2つの独立した偏光成分のベクトル和で書くことができる。図2に示すような斜め入射の系を考えると, 2つの独立成分として, 入射面(入射光と反射光を含む面)内で振動する電場ベクトルを持つ偏光(平行(P)成分, $\hat{E}^P$)とそれに垂直な電場ベクトルを持つ偏光(垂直(S)成分, $\hat{E}^S$)を選ぶことができる。偏光の形状は, 例えば, $|E^P| = |E^S|$ の条件では $\Delta^P - \Delta^S = 0$ で, 入射面より $(\pi/4)$ radian傾いた直線偏光となり, $\Delta^P - \Delta^S = (\pi/2)$ の場合には, 振幅が一定でその方向が常に変化している円偏光となる(図3)。

反射係数, $\hat{\gamma}$, を入射光と反射光の電場ベクトル, $\hat{E}^{(i)}$ と $\hat{E}^{(r)}$ の比と定義すると, P成分ならびにS成分各々について反射係数を書くことが

できる。

$$\hat{\gamma}^P = \hat{E}^{P(r)} / \hat{E}^{P(i)} = |\gamma^P| \exp i\Delta^P_{(r-i)}$$

$$\hat{\gamma}^S = \hat{E}^{S(r)} / \hat{E}^{S(i)} = |\gamma^S| \exp i\Delta^S_{(r-i)} \dots \dots (2)$$

エリプソメトリーでは, 入射光と反射光との形状変化つまり偏光だ円率変化, ρ , を求める。この偏光だ円率変化は, 式の上では, P偏光とS偏光の反射係数の比で与えられる。

$$\hat{\rho} = \hat{\gamma}^P / \hat{\gamma}^S = \tan \psi \exp i\Delta \dots \dots \dots (3)$$

ここでは, $\tan \psi$ ならびに Δ はエリプソメトリーの測定量となり, 各々, 相対反射強度ならびに相対振幅比と呼ばれる。

$$\tan \psi = |\gamma^P| / |\gamma^S|$$

$$\Delta = \Delta^P_{(r-i)} - \Delta^S_{(r-i)} \dots \dots \dots (4)$$

(2)の式の界面の反射率は, フレネルならびにドルーデの反射の公式に従い, 界面の両側の相の屈折率(正式には複素屈折率, $\hat{n} = n - ik$)の関数となる。例えば, 気体相(屈折率, $\hat{n}_1 = n_1$, 通常透明なので, $k_1 = 0$)と固体相(屈折率, $\hat{n}_3$)の界面の反射率は, PならびにS成分について以下のフレネルの公式で決まる。

$$\hat{\gamma}_{13}^P = \frac{\hat{n}_3 \cos \phi_1 - n_1 \cos \hat{\phi}_3}{\hat{n}_3 \cos \phi_1 + n_1 \cos \hat{\phi}_3} \dots \dots \dots (5)$$

$$\hat{\gamma}_{13}^S = \frac{\hat{n}_1 \cos \phi_1 - n_3 \cos \hat{\phi}_3}{\hat{n}_1 \cos \phi_1 + n_3 \cos \hat{\phi}_3} \dots \dots \dots (6)$$

ここで, ϕ_1 は入射角, $\hat{\phi}_3$ はスネルの屈折の法則で与えられる複素屈折率である。

$$n_1 \sin \phi_1 = \hat{n}_3 \sin \phi_3 \dots \dots \dots (7)$$

両相間に新たに薄膜相(相2)が生成した場合には, 皮膜内でのくり返し反射干渉を考慮に入れたドルーデの式となる。

$$\hat{\gamma}_{123}^{P(S)} = \frac{\hat{\gamma}_{12}^{P(S)} + \hat{\gamma}_{23}^{P(S)} \exp(-i\hat{D})}{1 + \hat{\gamma}_{12}^{P(S)} \hat{\gamma}_{23}^{P(S)} \exp(-i\hat{D})} \dots (8)$$

ここで, $\hat{\gamma}_{12}^{P(S)}$ $\hat{\gamma}_{23}^{P(S)}$ は, それぞれP偏光成分(S偏光成分)に対する相1-相2界面でのフレネル反射係数, 相2-相3でのフレネル反射係数である。 $\hat{D}$ は皮膜厚さ d と波長 λ , を含む項であり, 多重反射による位相の遅れに対応している。

$$\hat{D} = 4\pi \hat{n}_2 (\cos \hat{\phi}_2) d / \lambda \dots \dots \dots (9)$$

それ故, (3)式で示された測定量, Ψ と Δ は, (5)~(9)式を計算器により解かれた理論値と比較しな

が解析される。

特徴として、測定値が常にP偏光とS偏光との相対値であるので、光源や光量検出の電気系の時間変動をあまり厳密に考えなくて良いこと、位相差を問題にしているので、膜厚感度が高いことである。一方、定量性を常に問題としているので、光学素子の精度あるいは光学素子の取り付け調整法の善し悪しが測定結果に大きく反映する。

3. 測定装置

エリプソメトリの装置（エリプソメーター、偏光反射解析装置）としては、消光型と光電測光型に大別される。

消光型エリプソメーターの最も基本的な配置の模式図を図4に示す。光源としては、水銀ランプ、タングステンランプなどからの光を光学フィルターとコリメーターとで調整した単色平行光や各種の単波長レーザー光が用いられている。図2での偏光素子の配列は、偏光子(P)、 $\lambda/4$ 位相補正子(C)、反射試料(S)、検光子(A)になっている(PCSA配置)が、CがSの後に置かれたPSCA配置のものも良く使われている。標準的な消光点法では、Cの進相軸を、入射面から測った方位角を $(\pi/4)$ radianに固定し、PとAの方位角を調整して、透過する光の量が最小になるようにする。光量最小点（消光点）でのP、Aの方位角、P、Aは、(3)式内の ψ と Δ と次の関係にある。

$$\psi = A, \Delta = 2P + (1/2)\pi \cdots \cdots (9)$$

図4 消光型エリプソメーターの光学素子の基本配置
光源のランプ、単色光フィルター、コリメーターの代わりに単波長レーザーが用いられることが多くなってきた。また、検出器としては、光電子倍增管あるいは半導体検出器（フォトセル）が用いられる。

光電測光型エリプソメーターの代表として、回転検光子型が一般的に使われている。図4の装置でP、Cの方位角を一定にし、Sからの反射偏光の形状を、Aの方位角と透過光の強度との関係から決める。例えば、光路からCが取り除かれた最も簡単なPSA配置では、次の光強度とP、Aの方位角の関係から ψ と Δ が求められる。

$$R = R^0 [(\tan^2 \psi \cos^2 P + \sin^2 P) + (\tan^2 \psi \cos^2 P - \sin^2 P) \cos^2 A + \tan \psi \cos \Delta \sin^2 P \sin^2 A] \cdots \cdots (10)$$

(10)式から、回転検光子を用いて、 ψ と Δ を実際に決めるときには、計算器による簡単なフーリエ変換が使われる。

消光型ならびに光電測光型ともに、自動化された市販品が提供されている。図5に回転検光子法を用いた自動エリプソメーターの装置の一例の外観を示す。

4. 測定試料

エリプソメトリにおいて重要なことは、測定表面が光学的に平滑でなければならないということである。式(5)～(9)までに展開されている理論の仮定には、固体表面が光学的に平滑という条件が入っている。測定対象物は、それ故、鏡面程度までは平滑であるべきである。粗面に対する補正式が2、3の研究者により議論されているが、実際の面の粗度の定量的光学的な表し方が困難であり、あまりうまくは補正できないようである。固体表

図5 回転検光子型の自動エリプソメーター
（溝尻光学工業所 DHA-XA型）

光源はHe-Neレーザーの他、ダイオードレーザ数種の切替のマルチ光源で入射角自動設定方式で各種の被膜測定に有利である。

図6 種々のpHのリン酸ナトリウム水溶液中でアノード酸化生成されたチタンの酸化物皮膜の成長に伴う Ψ - Δ 軌跡

実線は、 $n_3 = 2.3 - 2.9i$ (下地チタンの屈折率)、 $n_2 = 2.1 - 0.03i$ (皮膜の屈折率) から計算された皮膜厚さをパラメーターとした理論曲線。波長は546.1nm, 入射角は60degree ($\pi/3$ radian)。Ohtsukaらの結果による⁵⁾。

面の光学的平滑さを除けば、試料に対する制限はなく、金属のような非常に光吸収の強いものから、ガラスのような透明体までの表面の測定が可能となる。また、適当な光学窓を付属されたセルを用意すれば、真空中あるいは溶液中でも測定可能である。

5. 測定例

5.1 金属上の酸化物皮膜

金属の陽極酸化により、表面に耐食性などの機能を付与することは多く行われている。図6は、チタンの陽極酸化の測定結果である⁵⁾。実験は光学窓付き電気化学セルを用い、各種のpHのリン酸ナトリウム水溶液で、電位を所定の一定値に1時間保持した後、測定された。図の結果は電位1V~11V (vs. 水素電極照合) の範囲のものである。また、図内の実線は、式(5)~(9)から、下地チタン金属の屈折率 $n_3 = 2.3 - 2.9i$ 、酸化物皮膜の屈折率 $n_2 = 2.1 - 0.03i$ として計算された皮膜成長に伴う Ψ - Δ の関係である。これらの屈折率は、測定点に合うように、計算から選び出したものである。このような理論 Ψ - Δ 曲線と実験値の比較から実際の皮膜厚を0.1nm オーダーの精

図7 単結晶シリコン (c-Si) ならびにアモルファスシリコン (a-Si) 上に生成したアノード酸化物皮膜の成長に伴う Ψ - Δ 軌跡

図の実線は図中の屈折率から引かれた理論線。波長は632.8nm, 入射角は70degree。Yamamotoらの結果による。⁶⁾

度で決定しうる。

図6の結果は水溶液内での金属上の酸化物皮膜形成であるが、気相との反応による皮膜形成に関しても多くの適用例がある。

5.2 半導体上での酸化物皮膜

半導体をデバイスとして利用する時には、種々の手法により酸化物あるいは窒化物の皮膜を絶縁膜として形成される。このような絶縁膜の厚さ検出、制御にエリブソメトリーは応用されている。また、半導体上のレジストの膜厚制御にも応用されている。

図7は、単結晶シリコンならびにアモルファスシリコン上に、硝酸カリウムが添加されたエチレングリコール溶液中でアノード酸化されたシリコン酸化物の皮膜成長に伴う Ψ - Δ 軌跡と、その理論線を示してある⁶⁾。図から、単結晶シリコンとアモルファスシリコンの屈折率が異なること、ならびに上に生成する皮膜 (主に SiO_2) の屈折率も異なることが分かる。図6の測定から、皮膜の成長は0.53nm/Vの割で起こることが結論されて

図8 アモルファスカーボン上へのNiの電析過程時の Ψ と Δ の時間変化

電解液組成は、0.1 M NiSO_4 、0.6 M NaCl 、および0.58M H_3BO_3 からなる。入射角は70degree、波長は546.1nmである。Abyaneh らの結果による⁷⁾。

いる。

シリコン以外の半導体上の絶縁膜形成の研究結果も報告されている。

5. 3 電析皮膜の検出

めっき層の膜厚をエリプソメトリーで求める実験も報告されている。金属めっき層の光吸収が大きいので、0.1 μm 以上になると膜厚感度はなくなると予想される。図8は、アモルファスカーボン電極にニッケルが電析していく過程をエリプソメトリーで追跡した結果である⁷⁾。表面の形状(粗度)が電析とともに変化していくので、図8の結果から、定量的に皮膜厚さを計算できないが、定性的には電析皮膜の成長過程をモニターするのに使うことができるであろう。

6. 最近の話題

エリプソメトリーは、膜厚測定器としての装置としては充分完成したものになっているであろう。

エリプソメトリーをさらに表面解析器として使用するための工夫が続いている。エリプソメトリーに分光測定機能を付けることにより、薄膜の分光的なキャラクタリゼーションの試み、あるいは、顕微測光と結び付けた局所膜厚測定を試みなどである。

図9は顕微エリプソメトリーの測定結果の一例であり、Tin Free Steel (TFS)のクロム／クロム水和酸化物2重層の皮膜厚さの場所による分布を測定した例である⁸⁾。1点の測定点は、30 μm ×

図9 顕微エリプソメーターによるTFSのクロム／クロム水和酸化物皮膜の膜厚分布

1点の測定点は30 μm × 60 μm に対応している。 $\bar{X}$ 平均厚さ、 σ は標準偏差を示している。山本らの結果による⁸⁾。

60 μm の面積に対応している。試料の処理により、膜厚分布に差があり、その分布状態がTFSの耐食性に影響することが見い出されている。

7. おわりに

エリプソメトリーの原理、その応用例の簡単な紹介を行った。エリプソメトリーは非常に定量性の高い手法であるが、一方非常に厳密な仮定の上でその解析がなされている。それ故、皮膜の屈折率の決め方など解析を行う上で必要なパラメーターを求めていく時に、計算が煩雑になっていく。

エリプソメトリーの定量性の面を弱め、例えば表面のモニターリング手法と考えれば、より多くの系に簡単に応用できる。図7の電析の結果などは、今までのエリプソメトリーの理論から定量的な答えを出すことは非常に困難と思われるが、電析のモニターリングと考えると多くの現場で使用するであろう。

最後に、本稿執筆にあたり、貴重なご助言をいただいた北海道大学大塚俊明先生に心より感謝いたします。

(1988-11-30 受理)

文 献

- 1) 工藤清勝, 佐藤教男; 北海道大学工学部研究報告, **41**, 141 (1968)
 - 2) F. L. McCrackin; National Bureau of Standards, Tech. Note., 479, US Dept. of Commerce (1969)
 - 3) R. M. A. Azzam and N. M. Bashara; "Ellipsometry and Polarized Light", North-Holland Publ. Co., Amsterdam (1977)
 - 4) 横田英嗣; 光学的測定ハンドブック, 田幸敏治他編集, p. 87, 256, 373(朝倉書店, 1981)
 - 5) T. Ohtsuka, M. Masuda and N. Sato; *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 787 (1985)
 - 6) H. Yamamoto, S. Arimoto, H. Hasegawa and H. Ohno; *Electronics Letters*, **19**, 6 (1983)
南条淳二, 山本秀也, 沢田孝幸, 長谷川英樹; 電気化学, **51**, 440 (1983)
 - 7) M. Y. Abyaneh, W. Visscher and E. Barandrecht; *Electrochem. Acta*, **28**, 385 (1983)
 - 8) 山本正弘, 浅井恒敏, 前田重義; 金属表面技術, **39**, 452 (1988)
-