



薄膜の膜厚方向屈折率分布の測定法*

深谷 俊夫

化学技術研究所 〒305 茨城県筑波郡谷田部町東 1-1

(1984年11月13日受理)

Measurement of the Refractive Index Distribution of Thin Layers through the Thickness

Toshio FUKAYA

National Chemical Laboratory for Industry,

1-1, Yatabe-cho-Higashi, Tsukuba-gun, Ibaraki 305

Using an approximate equation which describes the reflectivity of an inhomogeneous medium, a simple method is presented to calculate the reflectivity of an inhomogeneous thin layer, whose refractive index is distributed along the normal of the surfaces and can be expressed as a Taylor expansion equation. Furthermore, a new method to estimate the profile of a transparent thin layer as its refractive index distribution is proposed. A numerical analysis and simplification of this method, that is second order approximation, is carried out using a thin layer of TiO_2 deposited on a black glass as a test sample. Its reflectivities against incident angles measured by a goniometer are compared with computed numerical data and it is shown that Taylor coefficients of a function of the refractive index can be easily obtained by only two angular data.

1. はじめに

真空蒸着法やスパッタリング法等のいわば物理的な薄膜の形成法や、あるいは気相成長法や電着メッキ法等の化学反応を利用した薄膜形成法のいずれにしても、完全に均質な薄膜を形成させるのは非常にむずかしい。たとえば透明体物質の真空蒸着薄膜の屈折率の測定値は、概してそのバルク値より低い値となり、しかも形成直後の薄膜から徐々に変化して安定なバルク値に近い高い値へと移行する。したがって焼鈍により加速的に安定させる方法がよくとられる。しかしこのようにして得られた安定な薄膜は、たとえば膜厚が 10 nm 以上あって、したがって島状薄膜でなく、膜面内で均質薄膜であっても、充填率に分布が残り、また表面の酸化、物質の吸着等によっても、膜厚方向に不均質な薄膜となる。現実の薄膜は程度の差はあっても、このように膜厚方向に不均質な膜といえる。

また、故意に屈折率に分布をもたせる場合も含め、本

報では透明体薄膜の膜厚方向の屈折率分布を測定する偏光解析法について考察する。

不均質媒質中で Maxwell の方程式を解くことがむずかしく、不均質薄膜の偏光解析に関する研究は多い¹⁻⁴⁾。屈折率分布を一次関数系の勾配をもつ場合について、Kofnik ら⁵⁾は垂直入射の反射率を、また土井⁶⁾は斜入射の反射係数と位相とびを、それぞれ Wenzel-Kramers-Brillouin の近似を用いて計算している。

本報では、不均質媒質の屈折率分布を近似式を用いて表わし、不均質薄膜からの反射と透過率を入射角に対して計算する方法および、逆に、反射率の角度依存性から、屈折率分布を想定する方法について考察する。

2. 理 論

ここで考察する不均質薄膜とは、基板や気層などの等方性媒質によってはさまれた厚さ a の薄膜であり、非磁性 (透磁率 $\mu=1$) で、透明 (吸光度 $\kappa=0$) な媒質よりなる。不均質性は、膜厚方向の座標軸を z とし、誘電率分布 $\epsilon(z)=n^2(z)$ によって表わされ、膜面内では均一であるが、 z 軸に対しては連続的に変化する誘電率をも

* 本研究の大半を、Institut d'Optique, Université de Paris-Sud で行なった。

つ薄膜である。

この不均質薄膜に対して、仮想の薄膜として、膜厚が a 、誘電率が $\epsilon(z)$ の厚さ方向平均の平均値 n_2^2 に等しい均質薄膜を仮定する。文献7) にならって、不均質薄膜の複素振幅反射率 r_R を、この仮想均質膜の反射率 r_1 を用いて表わす式から解析を始める。

$$r_R = r_1 \left(1 + i \int_0^a (n^2(z) - n_2^2) G(z) dz \right) \quad (1)$$

ここで、 $G(z)$ は不均質性 $(n^2(z) - n_2^2)$ による反射率への寄与を表わし、実数部 $g_r(z)$ と虚数部 $g_i(z)$ からなる関数であり*1、式(8)のところで後述するように、光の波長や入射角に依存する係数を含んでいる。

式(1)より、不均質媒質による強度反射率 R_R は、

$$\begin{aligned} R_R &= |r_R|^2 \\ &= R_1 \left\{ 1 - 2 \int_0^a (n^2(z) - n_2^2) g_i(z) dz \right. \\ &\quad \left. + \left(\int_0^a (n^2(z) - n_2^2) g_r(z) dz \right)^2 \right. \\ &\quad \left. + \left(\int_0^a (n^2(z) - n_2^2) g_i(z) dz \right)^2 \right\} \\ &\approx R_1 \left(1 - 2 \int_0^a (n^2(z) - n_2^2) g_i(z) dz \right) \quad (2) \end{aligned}$$

と近似される。この近似は妥当なもので、 $g(z)$ を式(3)

$$(R_1 - R_R)/R_1 \equiv 2 \int_0^a (n^2(z) - n_2^2) g(z) dz \quad (3)$$

により定義し、不均質性として、深さ z' のところのみ値をもつデルタ関数 $\delta(z - z')$ を仮定した場合の強度反射率から直接求めた $g(z)$ は、 $G(z)$ の虚数部と同じ値となる。

したがって、 $g_i(z)$ と $g(z)$ を同じものとして、今後は $g_i(z)$ の代りに $g(z)$ で表わす。

膜厚が波長に比して大きくない場合、

$$g(z, \theta) = \alpha_0(\theta) + \alpha_1(\theta)(z - a/2) + \alpha_2(\theta)(z - a/2)^2 + \dots \quad (4)$$

ここで、 θ は入射角である。同様に、屈折率変化が膜内で激しくない場合、

$$n^2(z) - n_2^2 = \beta_0 + \beta_1(z - a/2) + \beta_2(z - a/2)^2 + \dots \quad (5)$$

と、べき級数に展開したとき、それぞれその低次の項で近似できる。したがって、

$$\begin{aligned} f(\theta) &\equiv (R_1 - R_R)/2R_1 = \int_0^a (n^2(z) - n_2^2) g(z, \theta) dz \\ &= \int_0^a \{ \alpha_0(\theta) \beta_0 + [\alpha_0(\theta) \beta_1 + \alpha_1(\theta) \beta_0] (z - a/2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &+ [\alpha_0(\theta) \beta_2 + \alpha_1(\theta) \beta_1 + \alpha_2(\theta) \beta_0] (z - a/2)^2 \\ &+ [\alpha_0(\theta) \beta_3 + \alpha_1(\theta) \beta_2 + \alpha_2(\theta) \beta_1 \\ &+ \alpha_3(\theta) \beta_0] (z - a/2)^3 + \dots \} dz \\ &= [c_0 \alpha_0(\theta) + c_2 \alpha_2(\theta) + c_4 \alpha_4(\theta) + \dots] \beta_0 \\ &+ [c_2 \alpha_1(\theta) + c_4 \alpha_3(\theta) + c_6 \alpha_5(\theta) + \dots] \beta_1 \\ &+ [c_2 \alpha_0(\theta) + c_4 \alpha_2(\theta) + c_6 \alpha_4(\theta) + \dots] \beta_2 \\ &+ \dots \quad (6) \end{aligned}$$

ここに、

$$c_n \equiv \int_0^a (z - a/2)^n dz = \begin{cases} 2(a/2)^{n+1}/(n+1) & (n \text{ が偶数}) \\ 0 & (n \text{ が奇数}) \end{cases}$$

すなわち、

$$f(\theta) = \varphi_0(\theta) \beta_0 + \varphi_1(\theta) \beta_1 + \varphi_2(\theta) \beta_2 + \dots \quad (7)$$

とおくと、 $\varphi_0(\theta), \varphi_1(\theta), \varphi_2(\theta), \dots$ は容易に計算できるので、屈折率分布が式(5)のように求められれば、 $f(\theta)$ は計算でき、逆に $f(\theta)$ から $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \dots$ すなわち屈折率分布を求めることができる。ただし、膜厚 a と波長 λ は既知とする。

3. 計算法と計算例

計算機により $g_i(z, \theta)$ あるいは $g_r(z, \theta)$ を求めるには、多層膜に対する反射率を求めるプログラムを用いる。膜厚 a 、屈折率 n_2 の均質膜への、波長 λ 、入射角 θ での複素振幅反射率を r_1 とし、深さ z' のところに厚さ Δa 、屈折率 n の薄層を考えたときの複素振幅反射率を r_R として、

$$g_r(z', \theta) + i g_i(z', \theta) = c(r_1 - r_R)/r_1 \quad (8)$$

の関係より求める。(Fig. 1 参照)。ここで、

$$c = \lambda \cos \theta / 2\pi \Delta a (n^2 - n_2^2) \quad (9)$$

は、前章で述べた波長と入射角に関する係数と、 $\Delta a \rightarrow 0$ に外挿して、実質的に $\epsilon(z)$ を $z = z'$ のところで面積1のデルタ関数とするための補数である。なお演算はすべて複素演算である。

気層の屈折率と吸光度を $n=1, \kappa=0$ 、膜層を $n=2.7, \kappa=0$ 、膜厚 30 nm、基板を $n=1.52, \kappa=1$ 、波長 632.8

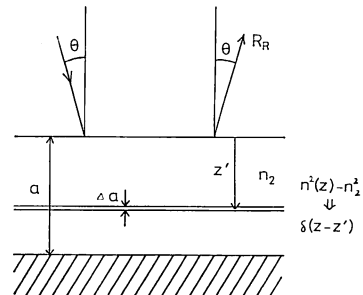


Fig. 1 Illustration of $z, a, z', \Delta a$ and θ .

*1 添え字の R, I は現実の (real) と仮想の (ideal) の意味で、r, i は複素数の実数部 (real part) と虚数部 (imaginal part) の意味でそれぞれ用いている。

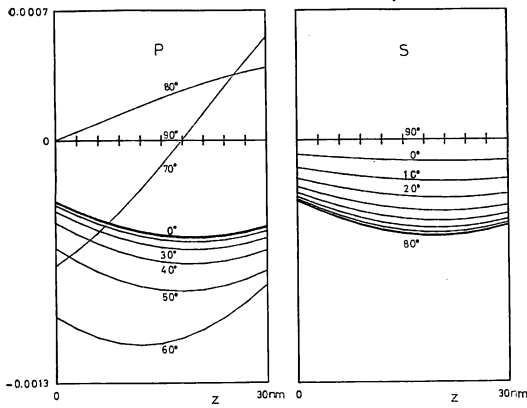


Fig. 2 Example of $g_i(z, \theta)$.
P: parallel polarization,
S: perpendicular polarization.

nm の場合について、 $g_i(z, \theta)$ を p 波と s 波に対して求めた例を **Fig. 2** に示す。

ここで、計算を簡略化するために、 $g_i(z, \theta)$ を 2 次式として近似し、考察を進める。すなわち、 $g_i(0, \theta) = A_1(\theta)$ 、 $g_i(a/2, \theta) = A_2(\theta)$ 、 $g_i(a, \theta) = A_3(\theta)$ と置いて、式(4)より、

$$\left. \begin{aligned} \alpha_0(\theta) &= A_2(\theta) \\ \alpha_1(\theta) &= (A_3(\theta) - A_1(\theta))/a \\ \alpha_2(\theta) &= 2(A_1(\theta) + A_3(\theta) - 2A_2(\theta))/a^2 \end{aligned} \right\} (10)$$

と近似すると、式(6)、(7)より

$$\left. \begin{aligned} \varphi_0(\theta) &= a(A_1(\theta) + A_3(\theta) + 4A_2(\theta))/6 \\ \varphi_1(\theta) &= a^2(A_3(\theta) - A_1(\theta))/12 \\ \varphi_2(\theta) &= a^3(3A_1(\theta) + 3A_3(\theta) + 4A_2(\theta))/120 \\ \varphi_3(\theta) &= a^4(A_3(\theta) - A_1(\theta))/80 \\ \varphi_4(\theta) &= a^5(5A_1(\theta) + 5A_3(\theta) + 4A_2(\theta))/1120 \\ &\dots \end{aligned} \right\} (11)$$

このような近似により、実際には $\varphi_0(\theta)$ 、 $\varphi_2(\theta)$ 、 $\varphi_4(\theta)$ はほぼ同じ形状を示し、 $\varphi_1(\theta)$ と $\varphi_3(\theta)$ はまったく同じ形となる。したがって、 $(n^2(z) - n_2^2)$ も 2 次式により近似し、 $\varphi_0(\theta)$ 、 $\varphi_1(\theta)$ 、 $\varphi_2(\theta)$ のみを用いて考察する。

前例と同じ条件で求めた $\varphi_0(\theta)$ 、 $\varphi_1(\theta)$ 、 $\varphi_2(\theta)$ を **Fig. 3**、**Fig. 4**、**Fig. 5** に示す。これら線形加算により $f(\theta)$ を近似し、実験で得られた $f(\theta)$ と最もよい一致が得られる係数の組合せによって屈折率分布を求める手順となる。

しかし、3 関数の線形加算による近似は煩雑であるので、さらに簡略化を進める。すなわち、**Fig. 3** と **Fig. 5** で確認されたように、 $\varphi_0(\theta)$ と $\varphi_2(\theta)$ は大きさは異なるものの、形はほぼ同じであるから、 $k\varphi_0(\theta) = \varphi_2(\theta)$ と置き、次式のごとく m, m' を定義すれば、

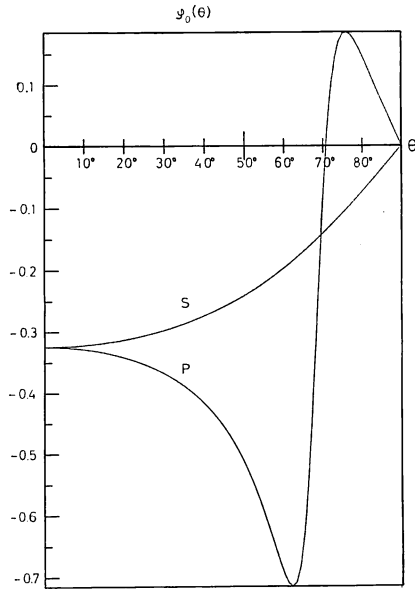


Fig. 3 $\varphi_0(\theta)$.

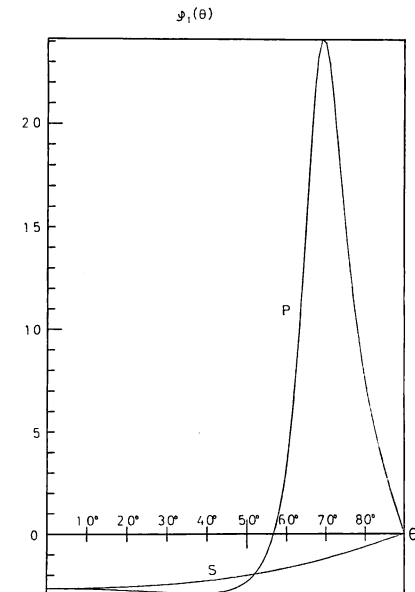


Fig. 4 $\varphi_1(\theta)$.

$$\begin{aligned} f(\theta) &= \varphi_0(\theta)\beta_0 + \varphi_1(\theta)\beta_1 + k\varphi_0(\theta)\beta_2 \\ &= m'(\varphi_0(\theta) - \varphi_1(\theta)/m) \end{aligned} \quad (12)$$

m は $f(\theta)$ の形状から、 m' は $f(\theta)$ の大きさから簡単に求められる。つまり、 $\varphi_1(\theta)/m - \varphi_0(\theta)$ を種々の m に対して求めると、**Fig. 6** に示すように、 $f(\theta)$ は m によって異なる形状となる。 k, m, m' が求められれば、 $n^2(z)$ の平均値が n_2^2 で、 $\int_0^a (n^2(z) - n_2^2) dz = 0$ から、

$$a^2\beta_2 + 12\beta_0 = 0 \quad (13)$$

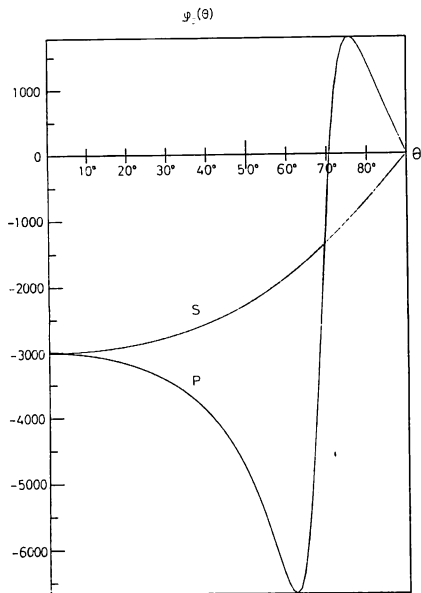


Fig. 5 $\varphi_2(\theta)$.

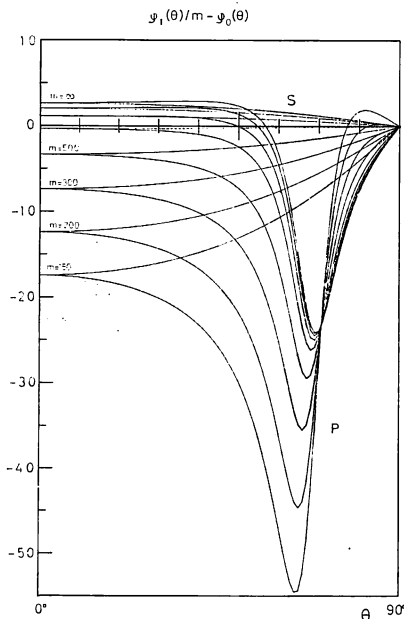


Fig. 6 Synthesized $f(\theta)$ for various m -values.

の関係を用いて、 $\beta_0, \beta_1, \beta_2$ は

$$\left. \begin{aligned} \beta_0 &= m' / (1 - 12k/a^2) \\ \beta_1 &= -m' / m \\ \beta_2 &= m' / (k - a^2/12) \end{aligned} \right\} (14)$$

と求められる。

4. 実験と結果

測定実験には、近年その半導体としての性質が注目さ

れている二酸化チタン (TiO_2) を用いた。黒ガラス ($n = 1.52, \kappa = 1$) 上に、 TiO_2 を真空蒸着し、空气中で焼鈍して安定化した薄膜とする。その膜厚は、X線ゴニオメトリによって、30.0 nmであることを確認した。反射率測定波長として、He-Ne レーザーの 632.8 nm 光を用いる場合、 TiO_2 の屈折率のバルク値は 2.7 で透明 ($\kappa = 0$) であり、この値を薄膜の平均屈折率として用いることにすれば、前章で例示した条件となる。

レーザーからの円偏光出力を偏光板により直線偏光とし、偏光の方向によって、s 波もしくは p 波として試料板に入射させる。試料表面上へのゴミの付着を防ぐために、測定中はエア・フィルタからの清浄空気を試料ホルダ内に流入している。試料からの正反射光を偏光解析板を介してホトマルに入射させ、その強度を測る。その際、データ処理の簡便性を考慮し、出力信号がディジタ

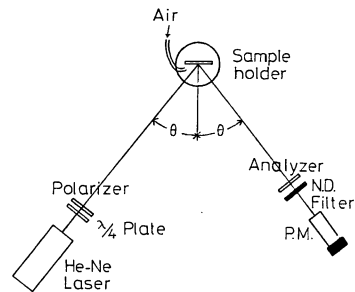


Fig. 7 Experimental disposition.

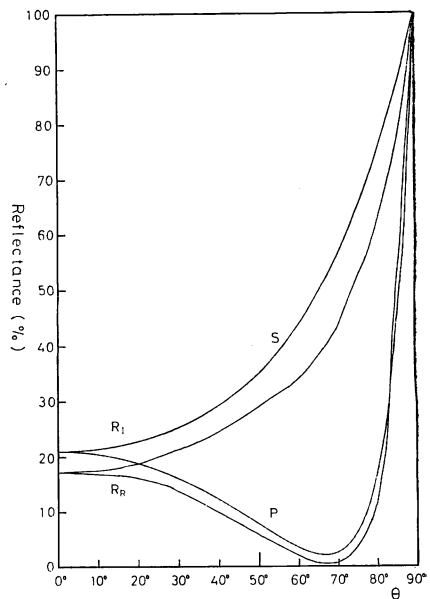


Fig. 8 Reflection coefficients.
 R_R : measured data, R_1 : ideal data.

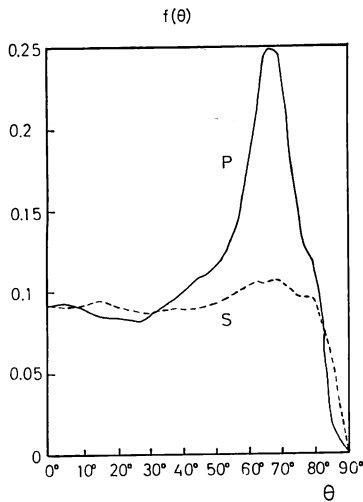


Fig. 9 Measured $f(\theta)$ which is derived from Fig. 8.

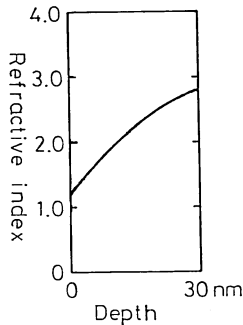


Fig. 10 Estimated profile of a thin layer of TiC_2 である、ホトンカウンティング方式により測光する。このため、ホトマル入射窓には、高濃度フィルタ (O. D. = 4~7) を付加している。ゴニオメータの回転は、パルスモータにより制御され、入射角と反射角を同一に保ちながら、任意角度に設定でき、ホトンカウント数の印字とともに、自動化されている。迷光や偏光度の片寄り等による不整成分は、測定後補正している (Fig. 7 参照)。

測定結果と、薄膜が均一であると仮定した場合の計算値を Fig. 8 に示す。これより、 $f(\theta)$ を求めたものを Fig. 9 に示す。この測定例では、薄膜が均一な場合の計算値とかなりの違いがあり、膜厚方向に屈折率の分布があることがわかる。前章での考察に従って、屈折率分布を求めたものを Fig. 10 に示す。この結果から、基板側では密につまり、表層ではかなりポーラスなイメージが浮かび上がる。

5. ま と め

本報では、均質な薄膜内 ($n=n_2, \kappa=0$) の深さ z' の

ところに、不均質な薄層部 ($n=n(z'), \kappa=0$) を仮定して、不均質部で生じるダイポールによる反射光への寄与を表わす近似式 (1) から出発して、屈折率が膜厚方向にゆるやかに変化している不均質薄膜の屈折率分布 $n^2(z)$ の平均値からの差 $n^2(z)-n_2^2$ をテイラー級数で近似して、簡略に反射率を計算する方法を用いた。なお、屈折率分布を多層薄膜として階段状に近似する方法は、反射への寄与が階段の不連続部にのみ集中するため、現実的な方法とはいえ、またこの方法では、膨大な計算量となる。

反射率から屈折率分布を求める方法に関して、本報では、測定波長と膜厚、さらに平均の屈折率を既知とした。

測定波長は既知としても、膜厚と平均の屈折率は正確には未知の場合が多いと考えられる。もっとも、膜厚は本報でも用いた X 線ゴニオメトリによる方法を始め、他の測定手段が考えられる。しかし本報の方法によっても、繰り返し計算を用い最適値を求めることにより、膜厚および平均の屈折率を推定できる。

しかし、上に述べた議論からもわかるように、屈折率変化の相対値、あるいは屈折率分布の傾向のみ知りたい場合には、平均の屈折率はあまり重要でない。すなわち、反射率への寄与は屈折率分布の変化量、つまり微分量に大きく依存するからである。

本報の方法は、一定の十分に確立された条件下で製膜された薄膜に対し、焼鈍等の後処理による膜内変化や、表面への吸着分子の状態を調べるのに適していると考えられ、膜厚と平均の屈折率を一定とすれば、たとえば $\theta=0^\circ$ 近傍の s 波もしくは p 波に対する反射率と、ブリュスター角近傍での s 波と p 波に対する反射率の 3 値のみ求めれば、薄膜内の屈折率分布が推定できる方法である。

最後に、本研究を遂行するにあたり、ご指導いただいた P. Croce 教授、L. Prod' Homme 氏を始めとする Institut d'Optique の皆様、ならびにフランス政府に深く感謝いたします。

文 献

- 1) R. Jacobsson: *Progress in Optics*, Vol. 5, ed. E. Wolf (North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1965) p. 249.
- 2) 木下是雄, 川畑州一: *応用物理*, **47** (1978) 385.
- 3) 岩田耕一: *応用物理*, **49** (1980) 487.
- 4) 山本正樹: *応用物理*, **50** (1981) 777.
- 5) W. Kofnik and E. Menzer: *Ann. Phys.*, **39** (1941) 388.
- 6) 土井康弘: *機械試験所報告*, No. 27 (1958).
- 7) P. Croce: *J. Opt. (Paris)*, **9** (1978) 61.