

金属表面の薄膜厚さの光学的測定方法

竹田 誠一*

Optical Methods for the Measurement of Thin Films on Metals

Seiichi TAKEDA

1. 緒言

金属・合金の表面に存在する無色の酸化皮膜は通常 20 nm 以下ときわめて薄い、この酸化皮膜が耐食性、めっき性、はんだ性、その他の表面の性質に大きな影響を与える。これらの観点から、薄膜厚さのデータは重要と考えられるが、測定方法に手軽なものが少なく、薄膜厚さの測定は一般に普及していない。

しかしながら、近年の電子計算機の発達に伴い、複雑で膨大な量の計算を必要とするエリプソメトリー（偏光解析法）が薄膜厚さの測定方法として比較的手軽に利用できるようになってきた。また、従来暗室中で熟練者の行っていた測定もレーザー光の使用と計算機制御により、じん速かつ容易に測定できるようになっている。

一方、酸化皮膜が成長し、干渉色が認められる程度にまでなるとエリプソメトリーによる膜厚の測定はしだいにむずかしくなる。この場合、別法として干渉による色（正確には分光反射率）により計算する方法を使用することができる。

2. エリプソメトリー

平坦な材料表面に斜めに光を投射したとき、図 1 に示すように P 偏光成分と S 偏光成分（以下、単に P 成分または S 成分と記す）で反射率および位相のずれ（図 2）の程度が異なる。P 成分と S 成分の位相のずれを Δ （デルタ）、反射率の比を Ψ （プサイ）と表している。この Δ と Ψ を測定する装置をエリプソメータ、また測定と膜厚の計算等を行うことをエリプソメトリーと称している。表面にまったく皮膜のない平滑な清浄表面の Δ と Ψ はその材料の屈折率 (n)、消衰率 (k) および入射角 (λ) で決まる。金属のような不透明体に対して屈折率という言葉は奇異に感じられるかもしれないが、

金属中でも光は数百原子層を透過できるのである。この n と k を光学定数とよび、また、複素計算が行える簡便さから、この n と k を合わせて複素屈折率とよび、 $N = n - ki$ で表す (i は虚数単位)。

平坦で清浄な表面（下地）に均一厚さの皮膜が成長するとともに Δ と Ψ が変化し、その程度は皮膜の厚さ (d) と皮膜の複素屈折率 ($n - ik$) に依存する。皮膜が透明体の場合 $k = 0$ なので未知数が d と n の二つとなり、方程式が二つ存在するので d と n を容易に求めることができる。しかし、一般には $k \neq 0$ であり、二つの方程式に対して未知数が三つとなるので、入射角を変えた複数のデータ、あるいは膜厚を変えた複数の試料の

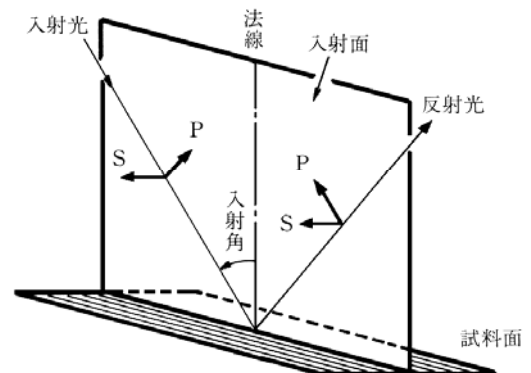


図 1 入反射時の P 偏光成分と S 偏光成分

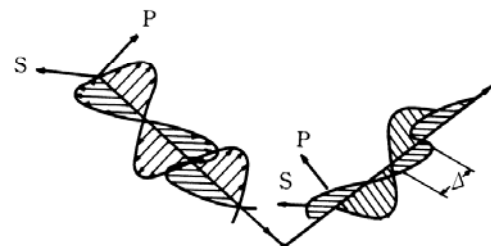


図 2 反射により生ずる P 成分と S 成分の位相のずれ (Δ)

* 日本金属工業(株)研究開発本部 (Research & Development Laboratory, Nippon Metal Industry Co., Ltd., 1-30 Ohyama-cho Sagami-hara 229)

表 1 純金属の種々の波長における光学定数⁽¹⁾

| ニッケル | | | 金 | | |
|---------------------|-------|-------|---------------------|-------|-------|
| 波長(μm) | n | k | 波長(μm) | n | k |
| 0.406 | 2.45 | 1.36 | 0.400 | 1.785 | 1.580 |
| 0.500 | 2.975 | 1.54 | 0.500 | 1.750 | 0.935 |
| 0.589 | 3.39 | 1.74 | 0.540 | 2.305 | 0.535 |
| 0.620 | 3.61 | 1.82 | 0.620 | 3.160 | 0.350 |
| 0.700 | 3.93 | 2.025 | 0.700 | 3.800 | 0.280 |

表 2 ステンレス鋼の光学定数

| 波長 | 632.8 nm | 546.1 nm |
|------------|------------------------------|-----------------------------|
| γ 系 | 3.037-4.586 i (SUS 304) | 2.67-4.03 i (SUS 304) |
| α 系 | 3.234-4.078 i (SUS 430) | 3.54-3.59 i (15 Cr-Fe) |
| | 3.233-4.040 i (SUS 444) | 3.59-3.65 i (20 Cr-Fe) |
| | 3.227-4.069 i (SUS 444) | |

データから方程式を増やし解を求める。

以上のように下地の光学定数がわかっているならば、比較的容易に皮膜の光学定数を求めることができる。下地の光学定数は必ずしも必要とせず、複数のデータから最小二乗法 (Δ , Ψ の実測値と計算値の差の二乗和を最小になるように光学定数と膜厚を決定する方法) により、下地および、皮膜の光学定数を求めている例がいくつかみられる。しかし、著者の経験では二乗和は多数の極小値をもつため、最小値になかなか収束せず、時として間違っただけの値を解と覚えてしまうことがある。やはり、下地の光学定数をあらかじめ測定しておくことが望ましいと考える。

純金属についてはいくつかの波長に対して光学定数を求めた結果がまとめられている⁽¹⁾。このうち、金とニッケルの例を表 1 に示すが、波長によりかなり異なった値を示している。この原因が本当にそうであるためか、それとも測定の際の困難さのためかいまのところ不明である。ステンレス鋼については松田、杉本⁽²⁾⁽³⁾が求めているが、これは波長が 546.1 nm (緑色) に対する値である。近年は光源として He-Ne レーザーが多く使用されるようになってきており、この光の波長は 632.8 nm (赤色) である。波長が異なると光学定数も異なるので、He-Ne レーザー光に対する値を求めておくことが必要と思われる。当初、著者らは膜厚計算のため、松田らのデータを用いたが、計算結果が納得できなかった。そこで、

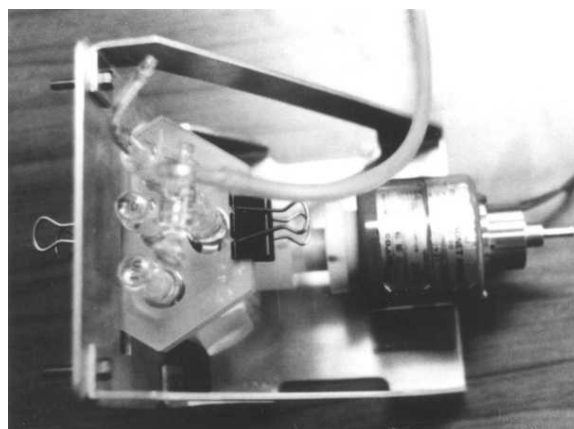


写真 1 下地の光学定数を求めるための研磨装置付き光学ガラスセル



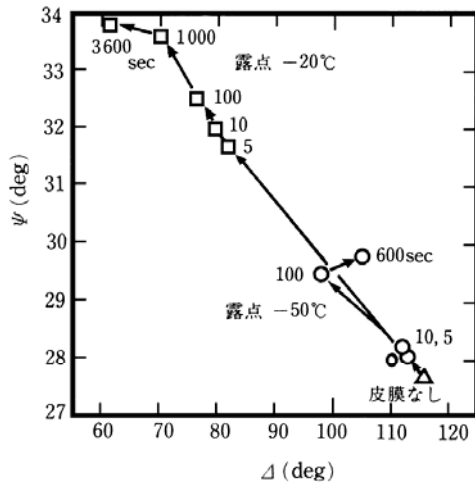
写真 2 エリプソメトリーによる下地の光学定数の測定

松田らの方法⁽⁴⁾に準じて著者の研究室においてオーステナイト (γ) 系およびフェライト (α) 系ステンレス鋼の光学定数を求めた。表 2 に松田らのデータとあわせ示す。

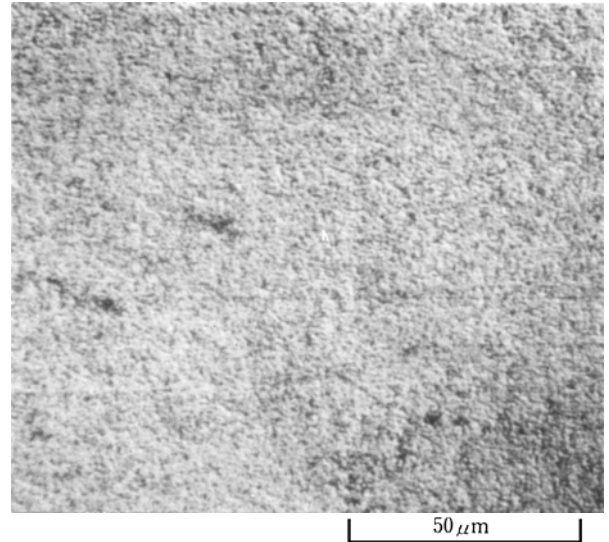
下地の光学定数を求めるために著者の研究室で用いた光学ガラスセルを写真 1 に、これをエリプソメータにセットし、測定中の様子を写真 2 に示す。なお、測定は付属の計算機により、自動的に行われる。セルは、試料の酸化を防止するため、試薬特級メタノールで満たし、60 度で入反射するときの光路に垂直にオプティカルパラレルをセットしてある。試料の酸化防止のため高純度アルゴンガスをメタノール中に吹き込みながら、セル内にセットしたアルミナ付き研磨円盤により試料表面を鏡面研磨し、研磨後ただちに測定を行った。研磨円盤の回転と移動はマグネットを介して行い、研磨時の空気混入を避けている。

3. エリプソメトリーによる膜厚測定例

研究部会メンバーが作成した加熱時間を種々変えた



18 Cr-Fe, H₂ 雰囲気, Δ, Ψ 測定の入射角: 60°
 図 3 760°C BA 処理に伴うエリプソメータ値 (Δ, Ψ) の皮膜のない状態からの変化



材質: 18 Cr-Fe
 処理条件: 760°Cまで昇温後 3 600 sec 保持
 雰囲気: H₂, 露点: -20°C
 写真 3 BA 長時間処理により表面に微細な凹凸が生じた例

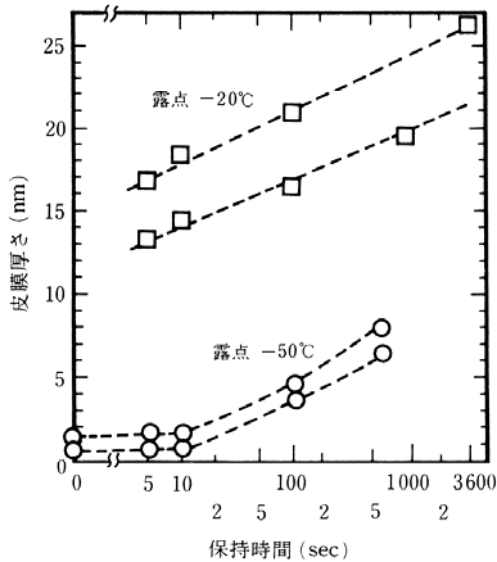


図 4 760°C BA 処理に伴う皮膜厚さの経時変化 (図 3 の Δ, Ψ から計算)

18 Cr 鋼の実験炉 BA 材についてエリプソメトリーを行った。下地の光学定数として, SUS 430 の値を使用した。図 3 に加熱時間経過に伴う Δ と Ψ の変化を, 図 4 に膜厚の変化を示す。素材は BA 前にアルミナによりバフ研磨されている。加熱温度は 760°C で, 昇温に 20 sec 弱, 300°C までの冷却に約 20 sec を要している。図に示す時間は 760°C での保持時間である。保持時間の増加に伴い, 膜厚が増大し, Δ と Ψ はほぼ直線的に変化している。しかし, 露点 (D. P.) が -50°C, 600 sec 保持材で直線からはずれている。また, D. P. が -20°C, 3 600 sec も直線からはずれている。通常この

ようなずれは皮膜組成が変化し, それにつれ n と k が変化するためである。しかし, 顕微鏡で観察すると写真 3 に示すように表面に微細な凹凸が生じており, このような凹凸は Δ と Ψ を変化させる原因になること, および, すでにテンパーカラーが付いている試料でもそれなりに厚く計算されないことの二点から, 微細な凹凸により膜厚の計算値に信頼性がなくなっているものと考えられる。今回の値として信頼できるのは 100 sec までの加熱に限られよう。

4. 干渉色による皮膜厚さの測定

4.1 着色の理論

材料表面に 20 ~ 30 nm 以上の透明皮膜が存在すると, 最表面 (皮膜表面) と (皮膜と材料の) 境界面の両個所での反射光が干渉を起こし, 着色する。膜の屈折率にもよるが, 着色は膜厚が 20 ~ 25 μm 程度から始まる。膜厚 (厳密には膜厚 × 屈折率, 屈折率は別に求める) は後述のように分光光度計による反射率のピークスpekトルを示す波長を知ることにより計算できる。分光反射率の測定結果の例を図 5 に示す。試料は SUS 304 ステンレス鋼の表面に化学的に干渉性の酸化皮膜を形成させたいわゆるインコカラーの緑色である。最近ではこのようなデータから膜厚計算を行うソフトを組み込んだタイプの分光光度計も市販されているが, 下地がガラスのような透明体に対しては応用できるが, 後述のように下地

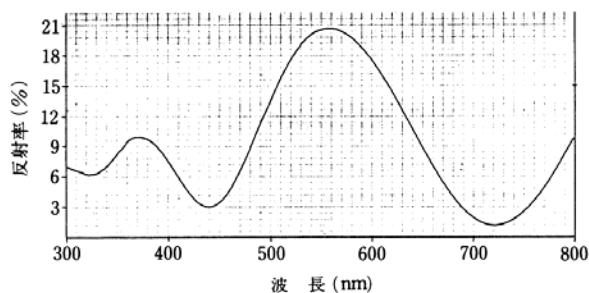


図 5 SUS 304 インコカラー（緑色）の分光反射率曲線

が金属の場合にはむずかしいと考える。

透明体、例えばガラスの表面に薄膜を形成させた場合に、膜が厚くなるにつれ最初に見える色は青色または黄色である。どちらになるかは下地のガラスと表面の薄膜の屈折率の大小関係で決まる。これは光が屈折率の小さい物質から入射し、屈折率の高い物質との境界面で反射するとき位相が逆転して（180度ずれて）半波長だけ位相の変化を生じ、逆に屈折率の低い物質から高い物質に入射する場合には位相はそのままであるという理由による。

空気、皮膜、下地の屈折率をそれぞれ、 $n_1 (= 1)$, n_2 , n_3 とし、 $n_1 < n_2 < n_3$ の場合をタイプⅠ、 $n_1 < n_2 > n_3$ の場合をタイプⅡとすると、両者の干渉反射光のスペクトルは図6のように計算される。なお、ここで横軸を対数目盛としたのは、図6を図5のような分光反射率

測定結果に重ね合わせることで膜厚と屈折率の積を図的に求めることができるからである。例えば、反射防止膜付きガラスはタイプⅠであり、しゃぼん玉はタイプⅡである。膜が成長し厚くなるにつれ、波長の短い青い光から干渉が起こるので、タイプⅠでは青色光が弱まり黄色から見え始め、タイプⅡでは青色光が強まり青色から見え始めることになる。

しかし、下地が金属の場合は光が透過しないため、状況は若干異なってくる。著者の乏しい経験では加熱処理により、黄色から着色する場合とほとんど着色しない場合の二通りの場合がある。タイプⅠの場合、前者に相当するはずである。次にタイプⅡの場合を考える。下地金属は膜のない状態ですでにかなりの光を反射しており、これをさらに強め、反射率を100%以上にすることはないはずである。したがって、タイプⅡでは干渉色が生じ難いことが考えられる。未確認ではあるが、アルミニウムが着色し難い理由はタイプⅡのためであることが考えられる。しかし、アムニウムが着色し難い別の理由として、金属の反射率が高いため反射率の低い皮膜の影響をほとんど受けないことが考えられる。

4.2 反射分光曲線による膜厚測定

これから述べる方法により求まる値は膜厚 (d) と屈折率 (n) の積である。ここで前述の図5と図6を使用して $n \cdot d$ を求めてみる。図5と図6とを横にスライドさせながら重ねると、図7のようにほとんどぴったりピーク位置を合わせることができる。この場合はタイプⅠであり、 $n \cdot d$ は560 nmと読み取ることができる。

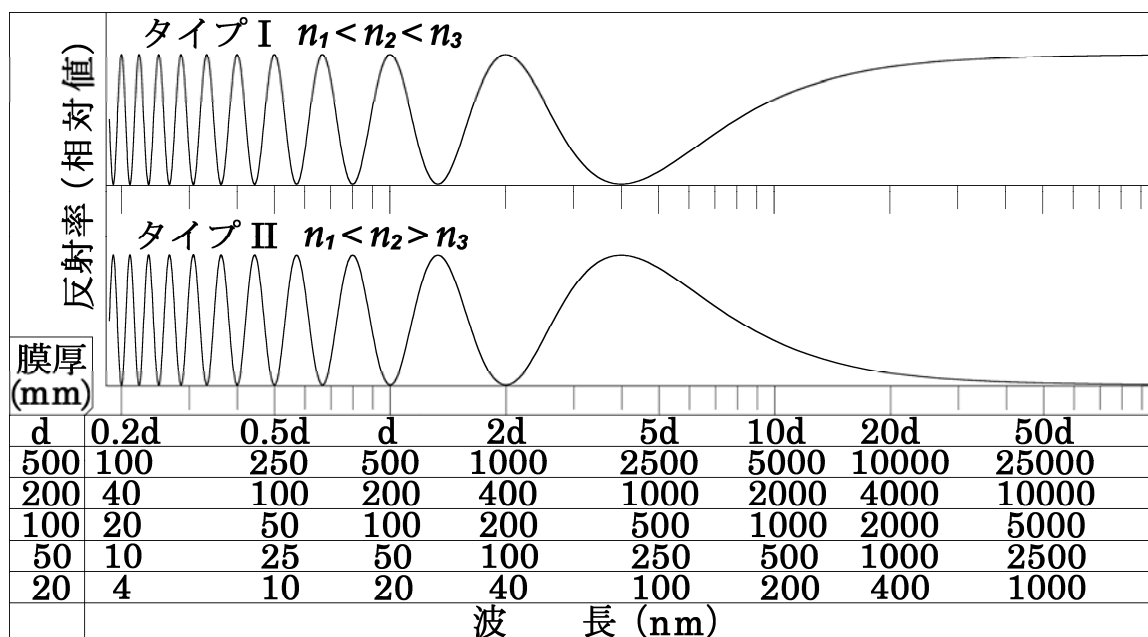


図 6 各種膜厚 (×屈折率) における干渉反射光

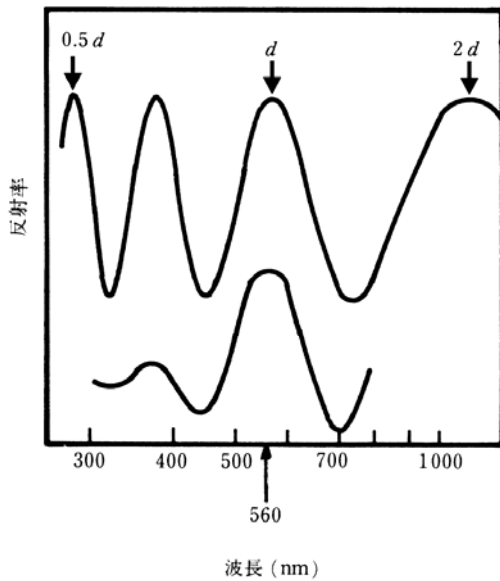
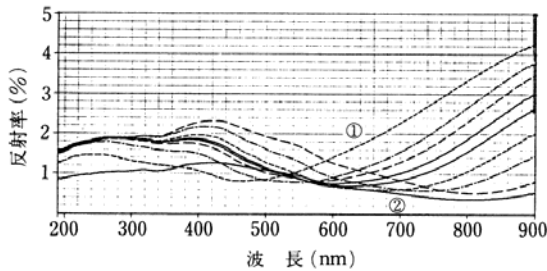


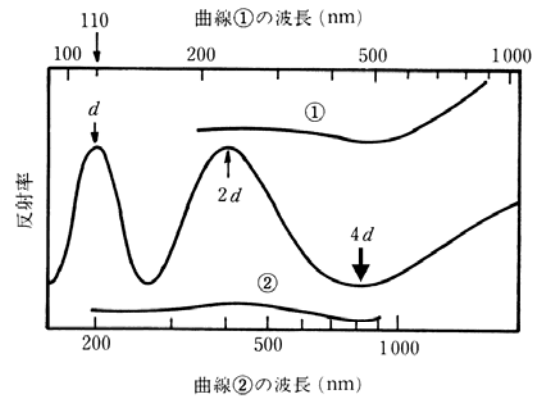
図7 インコカラー皮膜厚の測定結果
(膜厚×屈折率=560 nm)



①テンパーカラー初期, ②皮膜成長後
図8 普通鋼にテンパーカラーを徐々に形成させた場合の分光反射曲線の変化

インコカラーの皮膜は Cr_2O_3 が主体なので、この屈折率を $2.5 \text{ nm}^{(5)}$ とすると膜厚はおおよそ 220 nm となる。しかし、いつもこのように容易に酸化皮膜の厚さを求められるわけではない。酸化物そのものが一般に着色している場合が多く、これの影響で正弦波に近い曲線がなかなか得られない。また、表1に示されるように金属の屈折率は波長により大きく変わるので、干渉条件がタイプIとタイプIIの混在した形になっている可能性もある。例えば、普通鋼にテンパーカラーを少しずつ形成させた場合の反射分光曲線の変化を図8に示す。このような場合には図6にびったり重ね合わせることがむずかしい。しかし、最も薄い皮膜(曲線1)と最も厚い皮膜(曲線2)のチャートを無理に重ねると図9のようになり、一応 110 nm と 200 nm の値を読み取ることができる。

昭和63年12月



①110 nm, ②200 nm
図9 普通鋼上テンパーカラーの膜厚測定結果

5. おわりに

著者は光学は専門ではなく、金属屋(のつもり)である。したがって、知識不足による間違いが多いのではないかと恐れている。事実、部会報告会の予稿集では時間に追われていたこともあり、テンパーカラーの初期に黄色から見える場合と青色から見える場合があるという間違っていると思われる記述をしてしまった。部会報告会では訂正発表したつもりだが、重ねて訂正する。

しかし一方、専門家がお書きになった解説などは数式が多かったり、具体例が少ないなどの理由でなかなか著者の手に負えない。山崎部会長から、執筆のご依頼があったときはどうしようかと思ったが、かえって素人わがりのする文が書けるのではないかと思ひ引き受けた。内容に間違いがなく、ある程度わかりやすければ幸いである。なお、エリプソメトリーに関する解説は数多くなされているので、一部^{(6)~(9)}を参考文献として記す。

最後にエリプソメトリーに関しご協力いただいた弊社元研究部(現生産技術)の稲永潔および研究部都竹克二の両氏に謝意を表します。(1988年9月21日受理)

参考文献

- (1) 飯田, 他: 新版物理定数表, (1969), 171, 朝倉書店.
- (2) 松田, 杉本, 沢田: 日本金属学会誌, 39 (1975), 848.
- (3) K. Sugimoto and S. Matsuda: Materials Science & Engineering, 42 (1980) 181.
- (4) 松田, 杉本: 日本金属学会誌, 45 (1981), 203.
- (5) G. V. Samsonov: The Oxide Handbook, (1973), 334, IFI/Plenum Data Corporation.
- (6) 工藤, 岡本: 材料, 17 (1968), 656.
- (7) 工藤, 佐藤: 電気化学, 37 (1969), 342.
- (8) 大塚: 日本金属学会会報, 20 (1981), 614.
- (9) 松田, 杉本: 日本金属学会会報, 20 (1981), 617.