

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4635252号  
(P4635252)

(45) 発行日 平成23年2月23日(2011.2.23)

(24) 登録日 平成22年12月3日(2010.12.3)

(51) Int.Cl.

F I

G O 1 B 11/06 (2006.01)

G O 1 B 11/06 Z

G O 1 N 21/21 (2006.01)

G O 1 N 21/21 Z

G O 1 N 21/27 (2006.01)

G O 1 N 21/27 Z

請求項の数 2 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2005-25759 (P2005-25759)  
 (22) 出願日 平成17年2月2日(2005.2.2)  
 (65) 公開番号 特開2006-214778 (P2006-214778A)  
 (43) 公開日 平成18年8月17日(2006.8.17)  
 審査請求日 平成19年2月13日(2007.2.13)

(73) 特許権者 301021533  
 独立行政法人産業技術総合研究所  
 東京都千代田区霞が関1-3-1  
 (72) 発明者 池上 敬一  
 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法  
 人産業技術総合研究所つくばセンター内

審査官 八島 剛

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ラングミュア・プロジェクト膜の膜厚と誘電率分散の同時決定方法および装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板両面に同一の厚さで付着されているラングミュア・プロジェクト膜の膜厚と誘電率分散を同時に決定する方法であり、

入射角と偏光状態と入射面の向きを変えて基板の透過スペクトルを測定して測定データを得る第1のステップと、

入射角と偏光状態と入射面の向きを変えて上記基板の反射スペクトルを測定して測定データを得る第2のステップと、

前記第1のステップと同じ条件で上記基板に薄膜を付着させた試料の透過スペクトルを測定して測定データを得る第3のステップと、

前記第2のステップと同じ条件で上記試料の反射スペクトルを測定して測定データを得る第4のステップと、

上記の各ステップで得られた測定データに最小二乗法による演算処理を実行して膜厚と電磁波が可視光となる周波数領域である光学的周波数領域における異方的な誘電率の値及びその分散を共に決定する第5のステップと

からなることを特徴とする膜厚と誘電率分散の同時決定方法。

【請求項 2】

基板両面に同一の厚さで付着されているラングミュア・プロジェクト膜の膜厚と誘電率分散を同時に決定する装置であり、

入射角と偏光状態と入射面の向きを変えて基板の透過スペクトルを測定して測定データ

を得る第 1 測定手段と、

入射角と偏光状態と入射面の向きを変えて上記基板の反射スペクトルを測定して測定データを得る第 2 測定手段と、

前記第 1 測定手段による測定と同じ条件で上記基板に薄膜を付着させた試料の透過スペクトルを測定して測定データを得る第 3 測定手段と、

前記第 2 測定手段による測定と同じ条件で上記試料の反射スペクトルを測定して測定データを得る第 4 測定手段と、

上記の各測定手段により得られた測定データに最小二乗法による演算処理を実行して膜厚と電磁波が可視光となる周波数領域である光学的周波数領域における異方的な誘電率の値及びその分散を共に決定するデータ処理手段と

を備えることを特徴とする膜厚と誘電率分散の同時決定装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、薄膜であるラングミュア・プロジェクト膜の膜厚と誘電率分散を同時に決定する方法および装置に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、ラングミュア・プロジェクト (LB) 膜のような有機薄膜が科学的・工学的観点から注目を集めている (非特許文献 1)。それら有機薄膜の評価において、その光学的性質、すなわち可視域周辺における誘電率テンソルの主値とその周波数依存性を決定することは、重要な部分を占めている。この文脈において、不透明基板上に堆積させた単分子膜の厚さと誘電率を同時に決定できるエリプソメトリーは、強力な手法である (非特許文献 2 ~ 4)。

【0003】

また、金属基板上に堆積させた膜に関しては、表面プラズモン共鳴法がその誘電率決定に用いられる (非特許文献 5 ~ 7)。これらの方法の正確さは、これらの方法が光学的な位相のずれを測定しているという事実起因する。

【0004】

有機薄膜の構造と物性は、それが堆積される基板の性状に大きく影響されうる。したがって、透明基板上に堆積された膜の光学的性質も、不透明基板上や金属基板上のそれとは別個に決定されなければならない。エリプソメトリーは、原理的にはそのような目的にも使用できる (非特許文献 8, 10)。しかし、基板内部での多重反射が影響して反射光の光学的位相を乱すので、測定精度の低下が懸念される。通常の反射型エリプソメトリーに加えて透過型エリプソメトリーによる測定も行えばその問題も解決されうる (非特許文献 9) が、複雑な光学系を必要とするようになる。透明基板上の LB 膜の光学的性質があまり精力的に研究されてきたとは言えない背景には、多分このような理由があると考えられる。

【0005】

また、特許文献 1 に開示されているような「膜厚及び誘電率の測定装置及びその測定方法」が提案されている。これによると、光の波長より短いオーダでの薄膜の膜厚測定が可能であり、10 nm 程度の膜厚に対して非常に高感度な膜厚測定が行えると共に同時に複素誘電率も決定できる。

【非特許文献 1】A. Ulman, An Introduction to Ultrathin Organic Films, Academic Press, Boston, 1991.

【非特許文献 2】D. denEngelsen, J. Opt. Soc. Am. 61 (1971) 1460.

【非特許文献 3】G. Geis, W. Hickel, D. Lupo, W. Pars, U. Scheunemann, Berichte Der Bunsen-Gesellschaft Phisikalische Chemie 95 (1991) 1345.

【非特許文献 4】H. Knobloch, F. Penacorada, L. Brehmer, Thin Solid Films 295 (1997) 210.

10

20

30

40

50

【非特許文献 5】I. Pockrand, J.D. Swalen, J.G. Gordon II, M.R. Philpott, Surface Science 74 (1977) 237.

【非特許文献 6】S.J. Cooke, G.G. Roberts, Thin Solid Films 210/211 (1991) 685.

【非特許文献 7】Y. Aoki, K. Kato, K. Shinbo, F. Kaneko, T. Wakamatsu, IEICE Trans. Electronics E81C (1998) 1098.

【非特許文献 8】Y.H. Yang, J.R. Ableson, J. Vac. Sci. Technol. A 13 (1995) 1145.

【非特許文献 9】K. Forcht, A. Gombert, R. Joerger, M. Kohl, Thin Solid Films 302 (1997) 43.

【非特許文献 10】M. Kildemo, R. Ossikovski, M. Stchakovsky, Thin Solid Films 313-314 (1998) 108.

【非特許文献 11】K. Ikegami, Bulletin of the Electrotechnical Laboratory 61 (1997) 247.

【非特許文献 12】D. Pekker, L. Pekker, Thin Solid Films 425 (2003) 203.

【特許文献 1】特開平 07 - 208937 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

ところで、本発明者は、強度測定のみに基づいた方法であるので極めて薄い膜には適用できないものの、そのような膜の光学的性質を通常の分光光度計を用いて決定するという低コストとなる方法を以前に提案した（非特許文献 11）。しかしながら、この以前に提案した方法では、膜厚が別の方法によって評価されている必要があったが、有機膜は必ずしも秩序性の高い構造を有してはならず、X 線回折等の方法により、その厚さを評価するのは困難な場合があるため、これは、重大な欠点であった。

【0007】

Pekker と Pekker は、同様の、しかし等方的な吸収膜の厚さと誘電率とを同時に決定することにより焦点を絞った方法を提案し、それをシミュレーションデータに適用してその有効性を示した（非特許文献 12）。しかしながら、彼らの方法を透明膜に適用することはできない。

【0008】

本発明は、これらの課題を解決するためになされたものであり、本発明の目的は、以前に提案した方法を、透明基板上に堆積させた透明膜や吸収膜の誘電率テンソルと膜厚を同時に決定できるように改良したラングミュア・プロジェクト膜の膜厚と誘電率分散の同時決定方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記のような目的を達成するため、本発明は、第 1 の態様として、本発明によるラングミュア・プロジェクト膜の膜厚と誘電率分散の同時決定方法は、入射面および入射角と偏光状態を変えて基板の透過スペクトルを測定して測定データを得る第 1 のステップと、入射面および入射角と偏光状態を変えて上記基板の反射スペクトルを測定して測定データを得る第 2 のステップと、前記第 1 のステップと同じ条件で上記基板に薄膜を付着させた試料の透過スペクトルを測定して測定データを得る第 3 のステップと、前記第 2 のステップと同じ条件で上記試料の反射スペクトルを測定して測定データを得る第 4 のステップと、上記の各ステップで得られた測定データに最小二乗法による演算処理を実行して膜厚と光学的周波数領域における異方的な誘電率の値及びその分散を共に決定する第 5 のステップとからなることを特徴とするものである。

【0010】

また、本発明は、第 2 の態様として、本発明によるラングミュア・プロジェクト膜の膜厚と誘電率分散の同時決定装置が、入射面および入射角と偏光状態を変えて基板の透過スペクトルを測定して測定データを得る第 1 の測定手段と、入射面および入射角と偏光状態

10

20

30

40

50

を変えて上記基板の反射スペクトルを測定して測定データを得る第2の測定手段と、前記第1の測定手段による測定と同じ条件で上記基板に薄膜を付着させた試料の透過スペクトルを測定して測定データを得る第3の測定手段と、前記第2の測定手段による測定と同じ条件で上記試料の反射スペクトルを測定して測定データを得る第4の測定手段と、上記の各測定手段により得られた測定データに最小二乗法による演算処理を実行して膜厚と光学的周波数領域における異方的な誘電率の値及びその分散を共に決定するデータ処理手段とを備えることを特徴とするものである。

#### 【発明の効果】

10

#### 【0011】

このような構成のラングミュア・プロジェクト膜の膜厚と誘電率分散の同時決定方法及び装置は、アラキジン酸カルシウムとアラキジン酸との混合のラングミュア・プロジェクト膜に適用することにより、有効性を確認できる。

#### 【0012】

本発明の膜厚と誘電率分散の同時決定方法及び装置によると、Pekker and Pekkerの方法と同様に、有機膜に関して誘電分散モデルを何等必要としないで、ラングミュア・プロジェクト膜の膜厚と誘電率分散を同時に決定することができ、この分野における経験が特に無くても使用することができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

20

#### 【0013】

以下、本発明の実施形態について、図面を参照して詳細に説明する。図1及び図2は、本発明による膜厚と誘電率分散の同時決定方法を一態様で実施する装置構成の主要部を説明する図であり、図1には測定装置部分の構成を示し、図2にはデータ処理部におけるデータ処理の主要部のフローチャートを示している。これらはデータ処理部を有するシステム制御装置により、他の部分も含めて全体のシステム制御がなされる。

#### 【0014】

図1において、11は白色光を単色化して波長掃引を行う光源、12は光源11からの測定光を被測定膜に対して入射角を変化させて、また偏光させて照射するための測定光制御装置、13は被測定膜角からの反射光を測定する第1光検出器、14は被測定膜の透過光を測定する第2光検出器、15は測定対象となる被測定膜のラングミュア・プロジェクト膜である。16はラングミュア・プロジェクト膜を形成する基板である。このラングミュア・プロジェクト膜は、その形成プロセスから基板16の両面に形成されている。17はデータ処理部、18はシステム制御装置である。また、図1においては、ラングミュア・プロジェクト膜の試料を記述するための3層模型とそれにおける幾何学的パラメータの定義を示している。光源11としてはレーザ光源を用いることもできるが、ここでは白色光を単色化した光源を用いる。このほうが、低コストで、広い波数（または波長で）範囲で連続性をもってスペクトル測定できる。

30

#### 【0015】

40

ラングミュア・プロジェクト膜の膜厚と誘電率分散の同時決定の処理を行う場合、システム制御装置18により、光源11、測定光制御装置12、第1光検出器13、及び第2光検出器14を制御して、次の膜厚と誘電率分散の同時決定の処理を行う処理プロセスを実行する。

#### 【0016】

前処理として、ラングミュア・プロジェクト膜を形成する前の基板を、被測定物載置盤上の所定位置に位置決めし、第1のステップとして、光源11、測定光制御装置12、及び第2光検出器14を制御して、入射面および入射角と偏光状態を変えて、基板の透過スペクトルを測定する。得られた測定データは、図示しない記憶装置に格納される。

50

## 【 0 0 1 7 】

前処理の第 2 のステップとして、同じくラングミュア・プロジェクト膜を形成する前の基板を、被測定物載置盤上の所定位置に位置決めし、光源 1 1、測定光制御装置 1 2、及び第 1 光検出器 1 3 を制御して、入射面および入射角と偏光状態を変えて、基板の反射スペクトルを測定する。得られた測定データは、図示しない記憶装置に格納される。

## 【 0 0 1 8 】

次の前処理の第 3 ステップとして、測定を行った基板に対して、ラングミュア・プロジェクト膜を形成する。このラングミュア・プロジェクト膜の形成法は周知であるので、ここでの説明は省略する。この膜の形成は自動で行っても良く、または、手操作で行っても良い。また、基板の測定データについては既に測定されたものが利用できればそのデータを利用しても良い。

## 【 0 0 1 9 】

そして、ラングミュア・プロジェクト膜を形成した基板を、被測定物載置盤上の所定位置に位置決めし、膜の測定の第 1 のステップとして、光源 1 1、測定光制御装置 1 2、及び第 1 光検出器 1 3 を制御し、入射面および入射角と偏光状態を変えて、膜が形成された基板（基板に薄膜を付着させた試料）の反射スペクトルを測定する。得られた測定データは、図示しない記憶装置に格納される。この場合において、入射面および入射角と偏光状態を変える測定の条件は、前処理の第 1 ステップと同じ条件に制御して測定する。この制御はシステム制御装置が行う。

## 【 0 0 2 0 】

次に、膜の測定の第 2 のステップとして、ラングミュア・プロジェクト膜を形成した基板を、被測定物載置盤上の所定位置に位置決めし、光源 1 1、測定光制御装置 1 2、及び第 2 光検出器 1 4 を制御して、入射面および入射角と偏光状態を変えて、膜が形成された基板（基板に薄膜を付着させた試料）の透過スペクトルを測定する。得られた測定データは、図示しない記憶装置に格納される。この場合において、入射面および入射角と偏光状態を変える測定の条件は、前処理の第 2 ステップと同じ条件に制御して測定する。この制御はシステム制御装置が行う。

## 【 0 0 2 1 】

そして、次に上記の各測定ステップで得られた測定データに対して、最小二乗法による演算処理を実行して膜厚と誘電率を共に決定する。この処理は、データ処理部 1 7 において、図 2 に示す処理フローにしたがって処理を実行する。この処理の制御についても、システム制御装置が行う。この処理の結果により膜厚と誘電率分散の同時決定を行うことができる。

## 【 0 0 2 2 】

図 3 は、本発明による膜厚と誘電率分散の同時決定装置を構成する場合のシステム制御装置における機能ブロックを示す図である。図 3 に示すように、本発明による膜厚と誘電率分散の同時決定装置は、入射面および入射角と偏光状態を変えて基板の透過スペクトルを測定して測定データを得る第 1 測定手段 3 1 と、入射面および入射角と偏光状態を変えて上記基板の反射スペクトルを測定して測定データを得る第 2 測定手段 3 2 と、前記第 1 測定手段による測定と同じ条件で上記基板に薄膜を付着させた試料の透過スペクトルを測定して測定データを得る第 3 測定手段 3 3 と、前記第 2 測定手段による測定と同じ条件で上記試料の反射スペクトルを測定して測定データを得る第 4 測定手段 3 4 と、上記の各測定手段により得られた測定データに最小二乗法による演算処理を実行して膜厚と光学的周波数領域における異方的な誘電率の値及びその分散を共に決定するデータ処理手段 3 5 とを備えたものとなる。

## 【 0 0 2 3 】

次に、本発明による膜厚と誘電率分散の同時決定方法を用いた実験例および実験結果に

について具体的に説明する。図4～図7を参照する。図4は、25層累積のLB試料とその基板の透過率の比を示す図である。ここで、 $\theta$  は0°で、 $\pm$  のデータを平均してある。各曲線に随伴している数字は| $\epsilon$ |の値である。図5は、25層累積のLB試料に関する透過のデータから求めたアラキジン酸カルシウムとアラキジン酸との混合LB膜の誘電率の分散を示す図である。ここで、実線、破線、ドットはそれぞれx, y, z成分を示している。図6(a)は、25層累積のLB試料とその基板の反射率の比を示す図である。ここでは $\theta$  が0°と180°のデータを平均してある。各曲線に随伴している数字は $\epsilon$ の値である。図6(b)は、波数 $3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ における $R_{\text{sub}} / R_{\text{LB}}$ の入射角依存性の実験値(丸印)、並びに等方的な誘電率として2.36及び2.31を仮定した場合の理論値(それぞれ実線及び破線)を示す図である。また、図7は、25層累積のLB試料に関する透過と反射のデータから求めたアラキジン酸カルシウムとアラキジン酸との混合LB膜の誘電率の分散を示す図である。ここで、実線、破線、ドットはそれぞれx, y, z成分を示している。

【0024】

[実験方法]

アラキジン酸はFluka Co. から購入し、スペクトル分析用のトルエンに $1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ の濃度で溶解し、Lauda社製の水槽(Filmwaage)に張った下相水の上に、19°Cの空気雰囲気中で滴下した。得られた水面上単分子膜(ラングミュア膜)は圧縮された後、固体基板上に堆積された。固体基板としては、赤外域から紫外域まで透明であるので、フッ化カルシウム(応用光研社製の赤外用0.1cm厚)を用いた。堆積は、35mN/mの表面圧下のラングミュア膜に垂直浸漬法(非特許文献1)を適用した。下相水としては、塩化カルシウム( $4 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ )と炭酸水素カリウム( $5 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$ )の混合溶液を用いた。その理由は、多分膜と基板との間の陽イオンの共通性のためと思われるが、この溶液を下相水として用いた場合に良質なLB膜を作成できたからである。累積比は、最初の引き上げ時(第一層)は1.1であり、その他の引き上げ時は1.03であり、押し下げ時には0.94であった。

【0025】

紫外可視近赤外域における透過及び反射測定は、Perkin-Elmer社製分光器Lambda-900を用いた。反射測定には、Labsphere社製のV/N型アクセサリ(PELA6045及びPELA6060)を用いた。基板の透過及び反射スペクトルは、それらに堆積されたLB膜を除去し、Perkin-Elmer社製赤外分光器System-2000を用いてC=O及びCOO<sup>-</sup>基による振動吸収が無いことを確認した後に測定した。ラングミュア・プロジェクト膜(以下LB膜と略称する)試料のX線回折パターンは、NSGテクノロジー社において、グラファイトで単色化したCu-K<sub>α</sub>線(50kV, 200mA)を用い、リガク社製rad-Cで測定した。

【0026】

[解析方法]

透明基板上にラングミュア膜が垂直浸漬法で堆積された場合には、基板の両面が同じ厚さ(dと書く)の同じ物質で覆われることになる。そのような系の光学的性質は、図1に示すように、三層模型でシミュレートすることができる。この模型のように、膜面の法線と基板の浸漬方向とがそれぞれz軸及びx軸と定義され、zx平面は対称面となる。つまり、これらの座標軸は系の誘電率テンソル( $\epsilon$ と書く)の主軸である。基板は光学的に等方的であると仮定し、その屈折率を $n_{\text{sub}}$ と書くものとする。

この三層模型の透過率及び反射率(T及びR)を、それぞれ、

$$T = f_m(\theta, \phi, n_{\text{sub}}, d, \epsilon)$$

$$R = g_m(\theta, \phi, n_{\text{sub}}, d, \epsilon)$$

と表す。ここで、m及び $\phi$ はそれぞれ入射光の偏光状態(pまたはs)と波長であり、 $\theta$ 及び $\phi$ はそれぞれ入射角及び入射面とzx平面とのなす角である。関数 $f_m$ 及び $g_m$ はLB膜内におけるコヒーレントな多重反射と基板内におけるインコヒーレントな多重反射とを考慮したものである。その具体的な表式はフレネル係数の算術で表されるが、 $\theta$ が0°

と  $90^\circ$  の場合については「非特許文献 11」に与えられている。

#### 【0027】

現実の分光器によって実験的に測定される LB 試料の透過率及び反射率 ( $T_{LB}$  及び  $R_{LB}$ ) は、以下のように表される。

$$T_{LB} = m(\theta, \lambda, n_{sub}) f_m(\theta, \lambda, n_{sub}, d, \epsilon) + \dots (1a)$$

$$R_{LB} = m(\theta, \lambda, n_{sub}) g_m(\theta, \lambda, n_{sub}, d, \epsilon) + \dots (1b)$$

ここで、 $\theta$  及び  $\lambda$  は光路が異なることに起因して分光器の感度が微妙に変化することを表す関数であり、理想的には常に値“1”をとるが現実には“1”からずれる。また、 $\epsilon$  は迷光の影響を表すが、 $T_{sub}$  及び  $R_{sub}$  を実験的に測定される基板の透過率及び反射率として、 $\min(T_{LB}, T_{sub})$  および  $\min(R_{LB}, R_{sub})$  が成り立てば、LB 膜の試料と基板との実験結果を比較することで、次のように  $\theta$  と  $\lambda$  を消去することができる。

$$T_{sub} / T_{LB} = f_m(\theta, \lambda, n_{sub}, 0, \epsilon) / f_m(\theta, \lambda, n_{sub}, d, \epsilon) \dots (2a)$$

$$R_{sub} / R_{LB} = g_m(\theta, \lambda, n_{sub}, 0, \epsilon) / g_m(\theta, \lambda, n_{sub}, d, \epsilon) \dots (2b)$$

#### 【0028】

ここでの斜入射 ( $\theta = 30^\circ \sim 55^\circ$ ) の  $T_{LB}$  を測定すると、 $\epsilon$  の正負で値は異なるが、 $T_{sub} / T_{LB}$  と比を取ることでその差は打ち消される。実際上は、 $\epsilon$  の正負に関して  $T_{sub} / T_{LB}$  を平均することで、スプリアスな効果をさらに抑制できる。仮に、 $T_{sub}$  や  $R_{sub}$  が LB 膜の付着させた試料から LB 膜を除去した後 (或いは堆積させる前) の基板そのものに対して測定されれば、上式のような比を取ることで、基板中の欠陥に起因する誤差も抑制することができる。

#### 【0029】

透明な LB 膜に対しては、その厚さ  $d$  と実行列 (誘電率テンソル) の主値が求められるべき光学的性質である。吸収のある LB 膜に対しては、誘電率テンソルは複素行列となる。したがって、波長  $\lambda$  を固定したときの式 (2a) 及び式 (2b) における未知数の数は、透明膜に対しては 4、吸収膜に対しては 7 である。 $d$  の値が知られている場合は、3 個或いは 6 個の独立な  $T_{sub} / T_{LB}$  や  $R_{sub} / R_{LB}$  のデータを得れば、誘電率テンソルの主値を決定できるはずである (非特許文献 11)。

#### 【0030】

しかしながら、他の方法による  $d$  の測定は必ずしも容易ではないということである。原理的には、4 個或いは 7 個の独立な  $T_{sub} / T_{LB}$  や  $R_{sub} / R_{LB}$  のデータを得れば  $d$  の値も (誘電率テンソル) の主値と同時に決定できる。しかし、式 (2a) 及び式 (2b) の右辺の  $d$  に対する依存性と (誘電率テンソル) の主値に対する依存性とが、あまりにも強くカップルしているので、そのような同時決定は困難である。その上、もし決定できたとしても、そのようにして決定された  $d$  の値は波長によって異なってしまう。

#### 【0031】

上述のような問題点を克服するため、本発明においては最小二乗法の考え方を導入することとしている。これは、 $T_{sub} / T_{LB}$  や  $R_{sub} / R_{LB}$  の波長依存性を用いるということである。これらのデータの波長依存性は、 $d$  の値に関する情報を含んでいる。勿論、(誘電率テンソル) の分散も  $T_{sub} / T_{LB}$  や  $R_{sub} / R_{LB}$  に波長依存性を与えるが、未知数の数とデータ数との差が極めて大きくなることによって最小二乗法の信頼性も向上する。

#### 【0032】

つまり、4 本の  $T_{sub} / T_{LB}$  スペクトルが  $N$  個の波長について測定されれば、データの数は  $4N$  であるが、未知数の数は  $(3N + 1)$  に過ぎなく、その差  $(N - 1)$  は通常 500 以上にもなる。なお、たとえ LB 膜が透明かつ等方的でも、一本の  $T_{sub} / T_{L}$

10

20

30

40

50

$B$  (または  $R_{sub} / R_{LB}$ ) スペクトルだけからでは  $d$  の値を決定できないことに注意すべきである。

【 0 0 3 3 】

今回の方法では、まず通常の分光光度計を用いて  $T_{sub} / T_{LB}$  (又は  $R_{sub} / R_{LB}$ ) スペクトルを測定し、次いで適当に仮定された  $d$  の値を用いて各波長  $\lambda_j$  において、次の式 (3) に示す部分的な残差平方和  $s_j(d, \epsilon)$  を最小化する。

【 数 1 】

$$s_j(d, \epsilon) = \sum_{m, \psi, \theta} \left\{ \log \left[ \frac{T_{sub}(\lambda_j)}{T_{LB}(\lambda_j)} \right] - \log \left[ \frac{f_m(\lambda_j, \psi, \theta, n_{sub}, 0, \epsilon)}{f_m(\lambda_j, \psi, \theta, n_{sub}, d, \epsilon)} \right] \right\}^2 + \sum_{m, \psi, \theta} \left\{ \log \left[ \frac{R_{sub}(\lambda_j)}{R_{LB}(\lambda_j)} \right] - \log \left[ \frac{g_m(\lambda_j, \psi, \theta, n_{sub}, 0, \epsilon)}{g_m(\lambda_j, \psi, \theta, n_{sub}, d, \epsilon)} \right] \right\}^2 \quad \dots\dots (3)$$

【 0 0 3 4 】

この最小化は ( $\lambda_j$ ) を可変パラメータとして擬ニュートン法を繰り返し適用することで遂行され、従って、その過程で ( $\lambda_j$ ) が推定される。この推定された ( $\lambda_j$ ) は  $s_{j+1}(d, \epsilon)$  の最小化における ( $\lambda_{j+1}$ ) の良い推定値である。そして次の段階において、全体の残差平方和  $S(d)$  を次の式 (4) を用いて計算する。

【 数 2 】

$$S(d) = \sum_{j=1}^N w_j \min [s_j(d, \epsilon)]_{d=d} \quad \dots\dots (4)$$

【 0 0 3 5 】

ここで、 $w_j$  は  $\lambda_j$  における実験データの重みであり、その値は “0” と “1” との間である。 $d$  の推定値はこの残差平方和  $S(d)$  を最小化する過程で得られる。残差平方和  $S(d)$  の最小化は基本的に一次元問題であるので容易に遂行される。

【 0 0 3 6 】

この方法の計算部分に関する流れを図 2 に示している。なお、 $N$  が 1000 に達するような場合でも、最近のエントリークラスのパソコンでさえ 1 時間程度で計算を終了する。

【 0 0 3 7 】

実験結果について、まず、試料の赤外分光法による事前評価の結果を述べておく。前述した方法で作成した LB 膜の赤外スペクトルは、下相水の pH が 6 ~ 7 に調整されているにも拘わらず、アラキジン酸のイオン化の進み方が中間的であることを示した。

【 0 0 3 8 】

より重要な点として、傾向としては、 $COO^-$  基の対称伸縮振動が膜面垂直方向に、この基の反対称伸縮振動、 $C=O$  基の伸縮振動、並びに  $CH_2$  基の対称・反対称伸縮振動とハサミ振動が膜面内に配向していることが偏光解析から分かった。 $COO^-$  基の反対称伸縮振動と  $CH_2$  基のハサミ振動とはそれぞれが二つのバンドに分裂し、その分裂したバンド間には流動配向に起因すると思われる小さいが明瞭な面内異方性が観測された。

【 0 0 3 9 】

25 層累積の LB 試料とその基板とについて、紫外 - 可視 - 近赤外域の透過スペクトルを、偏光 ( $m$ ) と入射角 ( $\theta$ ) 及び入射面角 ( $\phi$ ) をそれぞれ「 $m = p, s$ ;  $\theta = 0^\circ, \pm 30^\circ, \pm 45^\circ, \pm 55^\circ$ ;  $\phi = 0^\circ, 90^\circ$ 」と変えて取得した。得られた  $T_{sub} / T_{LB}$  スペクトル ( $\theta = 0^\circ$  の場合について図 4 に示す) に、前述した方法を適用した。この場合、LB 膜の主軸方向の誘電率  $k$  ( $k = x, y, z$ ) は実数であると仮定した。各波長における基板の屈折率については、良く知られた分散式を実験に合わせてパラメータの最適化を行った上で用いて与えた。



## 【0040】

ここでのLB膜の厚さ $d$ は、 $66.9\text{ nm}$ （1層あたりに換算して $5.35\text{ nm}$ ）と推定されたが、この値は若干小さめながら、X線回折法で求めた値（ $5.56\text{ nm}$ ）と矛盾しない。推定した $k$ の分散は図5に示す。より大きな入射角における $T_{s_{ub}}/T_{l_b}$ スペクトルがないと $z$ の決定は難しいことが分かったが、 $x$ と $y$ は広い波長域に亘ってうまく推定されている。

## 【0041】

推定された $k$ の値には、 $1.2 \times 10^4 \sim 6 \times 10^3\text{ cm}^{-1}$ の波数領域でばらつきが見られる。これには二つの理由があると考えられる。一つは、このエネルギー領域における光検出器の感度の低さであり、これは実験的な $T_{s_{ub}}/T_{l_b}$ スペクトルのノイズを増大させる。もう一つは、 $d$ であるときに $T_{s_{ub}}$ と $T_{l_b}$ との差が小さくなること、すなわち、 $T_{s_{ub}}/T_{l_b}$ スペクトルの $k$ の値に対する感度が低下することである。逆に言えば、厚さが $200\text{ nm}$ を超えるようなLB膜に対しては、近赤外領域の測定における積算時間を長めにとって実験的なノイズを抑制することでこのような問題は解決される。

## 【0042】

反射のデータも使うことで $d$ と $k$ の推定の精度を高めることができる。そこで、25層累積のLB試料とその基板とについて、紫外-可視-近赤外域の反射スペクトルを、 $m = p, s$ ;  $\theta = 45^\circ, 60^\circ$ ;  $\phi = 0^\circ, 90^\circ, 180^\circ, 270^\circ$ と条件を変えて取得し、比を取って $R_{s_{ub}}/R_{l_b}$ スペクトルを得た（ $\phi$ が $0^\circ$ と $180^\circ$ の場合を平均して図6（a）に示す）。

## 【0043】

しかし、これらのスペクトルのうち、 $\theta = 60^\circ$ で $p$ 偏光の時のものは、この条件下においては $R_{s_{ub}}$ も $R_{l_b}$ も非常に小さく迷光の影響が大きいために信頼性が不十分である。 $R_{s_{ub}}$ に関して実験とシミュレーションとを比較することで迷光の大まかな評価は可能であり、 $1.3 \times 10^{-3}$ という値を得たが、これを $R_{s_{ub}}$ と $R_{l_b}$ の両方から差し引くという補正を行っても、 $R_{s_{ub}}/R_{l_b}$ スペクトルを信頼に足るものとすることはできなかった。 $R_{s_{ub}}/R_{l_b}$ の入射角依存性をシミュレーションしてみると図6（b）のようになるが、 $\theta = 57^\circ$ 付近で $R_{s_{ub}}/R_{l_b}$ が発散してしまうことが分かる。このような発散現象に実験データが追従できないのは自然である。

## 【0044】

そこで、本発明の方法の遂行にあたっては、 $\theta = 60^\circ$ で $p$ 偏光の時の反射のデータを取り入れないこととしている。対照的に、 $\theta = 45^\circ$ で $p$ 偏光の時の反射のデータは、図6（b）に示すように膜が等方的であると仮定した場合には明らかに $s$ 偏光のデータと矛盾するものではあるが、解析に取り入れることとする。 $\theta = 45^\circ$ において $R_{s_{ub}}$ や $R_{l_b}$ は迷光と比較して十分に大きく、この見かけ上の矛盾は誘電率テンソルの異方性によるものである。同様の異方性は、透過のデータのみから推定された誘電率テンソルにもみられる（図5）。なお、 $\theta = 60^\circ$ の $p$ 偏光のデータを除外すべきかどうか、また、 $\theta = 45^\circ$ の $p$ 偏光のデータを除外すべきかどうかは、基板の屈折率からそのブリュースター角、すなわち $p$ 偏光の反射率が零になる入射角を求めて判断すればよい。通常、 $\theta$ がブリュースター角から $10^\circ$ 以上離れていれば問題ないので、 $\theta = 60^\circ$ のデータと $\theta = 45^\circ$ のデータの少なくともどちらか一方は解析に利用できる。

## 【0045】

反射のデータも解析に取り入れた場合、 $\text{Im}(k) = 0$ という仮定は $s_j(d, k)$ の最小化のプロセスを不安定にするので、 $\text{Im}(k)$ に対して非零の値を許可することとしている。言い換えれば、この方法で反射データも取り入れる場合には、 $\text{Im}(k)$ に対しても正負の誤差のあることを許す必要がある。実験データに誤差があるので、このようにした方が無理に $\text{Im}(k) = 0$ という制限を設けるよりも $d$ や $\text{Re}(k)$ の推定値の信頼性は改善される。

## 【0046】

10

20

30

40

50

反射のデータを取り入れることにより、 $d$ の推定値は $68.7 \text{ nm}$ （1層あたりに換算して $5.50 \text{ nm}$ ）となり、X線回折の結果と1%程度の違いしかなくなった。推定した $k$ の分散は、図7に示している。図7を参照すると、紫外-可視域における $\text{Re}(\epsilon_x)$ と $\text{Re}(\epsilon_y)$ の推定値は、透過データのみから求めたものと近い値になっている。しかし、 $\text{Re}(\epsilon_z)$ はほぼ $\theta = 45^\circ$ でp偏光の時の反射のデータで決定されており、透過データのみから求めたものとは多少異なっている。

#### 【0047】

$k$ の正常分散的な挙動は、物理的に自然である。また、より制限された波長領域（ $441 \sim 633 \text{ nm}$ ）に対しては、同様の結果がシリコン基板上に累積されたアラキジン酸カドミウムのLB膜について既に報告されている[非特許文献5]。赤外スペクトルでは小さな面内異方性が観測されているものの、 $\epsilon_x$ と $\epsilon_y$ との差は実際上無いものと考えて良い。他方、比 $\epsilon_x / \epsilon_z$ は $3.6 \times 10^4 \sim 1.2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ の波数領域ではほぼ一定の比較的大きな値 $1.08$ をとる。この面外異方性は、赤外スペクトルに見られた面外異方性と相関しており、 $\text{COO}^-$ 基や $\text{C=O}$ 基の配向に起因するものであると考えられる。 $d$ の値を $68.7 \text{ nm}$ に固定したときの波数領域 $3.6 \times 10^4 \sim 1.2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ における $\text{Re}(\epsilon_x)$ と $\text{Re}(\epsilon_z)$ の推定値の統計誤差は、それぞれ $1 \times 10^{-3}$ と $4 \times 10^{-3}$ であった。 $\text{Im}(\epsilon_x)$ の推定値は、その誤差が比較的小さい（ $4 \times 10^{-4}$ ）ので光の散乱の影響を反映していると考えられる。一方、 $\text{Im}(\epsilon_z)$ の推定値のゼロからのずれは、その誤差（ $2 \times 10^{-3}$ ）よりも小さく物理的な意味を持たない。

#### 【0048】

37層累積及び13層累積のLB試料についても、透過スペクトルと反射スペクトルを測定した。37層累積の試料は光学的測定の後X線回折の実験の試料として使われたが、その際に基板にダメージを受けた。そこで、37層累積の試料のスペクトルは、別の基板について得られたスペクトルと比較せざるを得なかった。その影響のため $T_{\text{sub}} / T_{\text{LB}}$ スペクトルや $R_{\text{sub}} / R_{\text{LB}}$ スペクトルは紫外域でやや不正確となったが、 $d$ 及び可視域における $k$ の推定値は25層累積のものと2%程度の誤差で一致した。

#### 【0049】

他方、13層累積の試料の膜厚 $d$ を適切に評価する事はできなかった。13層累積の場合と25層累積の場合とを比較すると、後者では、LB膜内における光の干渉効果による $T_{\text{sub}} / T_{\text{LB}}$ の極大が観測波数範囲内に見られるのに対し、前者では、それが見られないものとなっている。この違いが、 $d$ を適切に評価できるか否かの分かれ目になっていると考えられるが、しかし、一旦25層累積の場合と整合する膜厚 $d$ を与えると、 $3.4 \times 10^4 \sim 1.2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ の波数範囲において $\epsilon_x(\epsilon_y)$ 及び $\epsilon_z$ に対して推定される値は25層累積の場合と1%及び5%程度の誤差で一致する。

#### 【0050】

Knoblochら[非特許文献4]は、シリコン基板上に堆積させたアラキジン酸ウラニウムのLB膜の波長 $632.8 \text{ nm}$ における屈折率を $1.514$ と報告している。金子とその共同研究者[非特許文献7]は、銀上に堆積したアラキジン酸カドミウムのLB膜の屈折率を $1.476$ と報告している。シリコン及び金上に堆積させたアラキジン酸カドミウムのLB膜の屈折率は、 $1.52 \sim 1.55$ と報告されている。[非特許文献3, 非特許文献5]。

#### 【0051】

屈折率は、誘電率の平方根と等しい。従って、アラキジン酸カルシウムとアラキジン酸との混合LB膜について今回評価された $2.26$ という（面内方向の）誘電率の値は、上記の既報告の値と矛盾しない。これらの値の間の相違は、物質の化学的及び物理的な構造の違いを反映していると考えられる。なお、[非特許文献3]と[非特許文献5]とは反対の一軸性の異方性を報告している。

#### 【0052】

ところで、ここでの実験で基板として用いたフッ化カルシウム板の屈折率の分散は、入射角を変えて（ $0^\circ, \pm 30^\circ, \pm 45^\circ, \pm 55^\circ$ ）測定した透過スペクトルに等方性

10

20

30

40

50

を仮定した最小二乗法による演算処理を実行して評価した。板の厚さ ( 0 . 1 0 6 c m ) はマイクロメーターで測定できるので、各波数における複素屈折率は独立に評価した。推定された消衰係数は、 $3 . 4 4 \times 1 0 ^{-4} \sim 3 . 1 9 \times 1 0 ^{-4} \text{ cm}^{-1}$  の波数領域を除いて  $4 \times 1 0 ^{-7}$  以下であった。実験的に決められた分散曲線は装置的なランダム誤差を含むが、そのような誤差はパラメータを合わせ込んだ理論曲線を使用することで除去可能である。

【 0 0 5 3 】

波数 におけるフッ化カルシウムの屈折率は次式で良く近似される。

【数 3】

$$(n_{\text{CaF}_2})^2 = 1 + \sum_l \frac{a_l}{\nu_l^2 - \nu^2 + ib_l \nu_l}$$

10

上式に含まれるパラメータのうち、次のものは紫外域から近赤外域に掛けての分散曲線には大きく影響しないので、文献 [ I . H . Maltison, Appl. Opt. 2 (1963) 1103 ] の値をそのまま用いた： $a_3 = 3 . 2 0 5 5 8 \times 1 0 ^{-5} \text{ cm}^{-2}$  ,  $b_1 = b_2 = b_3 = 0$  ,  $\nu_1^2 = 3 . 9 5 8 1 5 \times 1 0 ^{10} \text{ cm}^{-2}$  ,  $\nu_2^2 = 9 . 9 2 2 2 8 \times 1 0 ^9 \text{ cm}^{-2}$  ,  $\nu_3^2 = 8 . 3 2 9 4 7 \times 1 0 ^4 \text{ cm}^{-2}$  。他方、分散曲線は次のものに敏感に依存するので、これらについては最小二乗法で値を決定した： $a_1 = 2 . 5 8 2 5 2 \times 1 0 ^{10} \text{ cm}^{-2}$  ,  $a_2 = 3 . 8 2 1 4 9 \times 1 0 ^9 \text{ cm}^{-2}$  。さらに、今回用いた基板は欠陥のために紫外域に小さな吸収を示したので、それを反映するために次のパラメータによる第 4 項を付け加えた： $a_4 = 3 . 1 4 8 6 7 \times 1 0 ^2 \text{ cm}^{-2}$  ,  $b_4 = 1 . 2 0 8 4 2 \times 1 0 ^3 \text{ cm}^{-1}$  ,  $\nu_4^2 = 1 . 0 9 0 8 1 \times 1 0 ^9 \text{ cm}^{-2}$  。

20

【産業上の利用可能性】

【 0 0 5 4 】

ラングミュア・プロジェクト膜の光学的性質を評価するための方法はさらなる改良を必要としている。例えば、この方法で波数に依存して急激に変化する複素誘電率をきちんと評価できる必要がある。多くの機能性官能基には大きな遷移双極子が随伴するので、この点は非常に重要である。本発明は現在の様態でもそのような場合に対して有効であるが、さらに K r a m e r s - K r o n i g の関係を用いることで、その適用範囲をより薄い薄膜試料により広げることができると共に、膜厚や誘電率の決定精度を向上させることができる。

30

【 0 0 5 5 】

結論として、本発明による方法を用いれば、68 nm以上の膜厚のものであれば、透明基板上に累積した有機膜の膜厚と光学的誘電率テンソルとを、通常の分光光度計を用いて収集した実験データにより同時に決定できる。膜厚が他の方法で決定可能でかつ 35 nm 以上の場合は、本発明方法で光学的誘電率テンソルを決定できる。広い波数範囲に亘り、誘電率テンソルの三つの主値をそれぞれ連続した曲線として与えられる点は強調され得る。本発明方法の有効性は、アラキジン酸カルシウムとアラキジン酸との混合ラングミュア・プロジェクト膜の膜厚と  $3 . 6 \times 1 0 ^4 \sim 6 \times 1 0 ^3 \text{ cm}^{-1}$  の波数範囲における誘電率テンソルに対して妥当な推定値を与えたことにより示されている。

40

【図面の簡単な説明】

【 0 0 5 6 】

【図 1】本発明による膜厚と誘電率分散の同時決定方法を一態様で実施する装置構成の主要部を説明する図である。

【図 2】本発明による膜厚と誘電率分散の同時決定方法を一態様で実施する装置構成のデータ処理部におけるデータ処理の主要部のフローチャートを示す図である。

【図 3】本発明による膜厚と誘電率分散の同時決定装置を構成する場合のシステム制御装置における機能ブロックを示す図である。

【図 4】25 層累積の LB 試料とその基板の透過率の比を示す図である。

50

【図5】25層累積のLB試料に関する透過のデータから求めたアラキジン酸カルシウムとアラキジン酸との混合LB膜の誘電率の分散を示す図である。

【図6】図6(a)は25層累積のLB試料とその基板の反射率の比を示す図であり、図6(b)は波数 $3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ における $R_{\text{sub}} / R_{\text{LB}}$ の入射角依存性の実験値(丸印)、並びに等方的な誘電率として2.36及び2.31を仮定した場合の理論値(それぞれ実線及び破線)を示す図である。

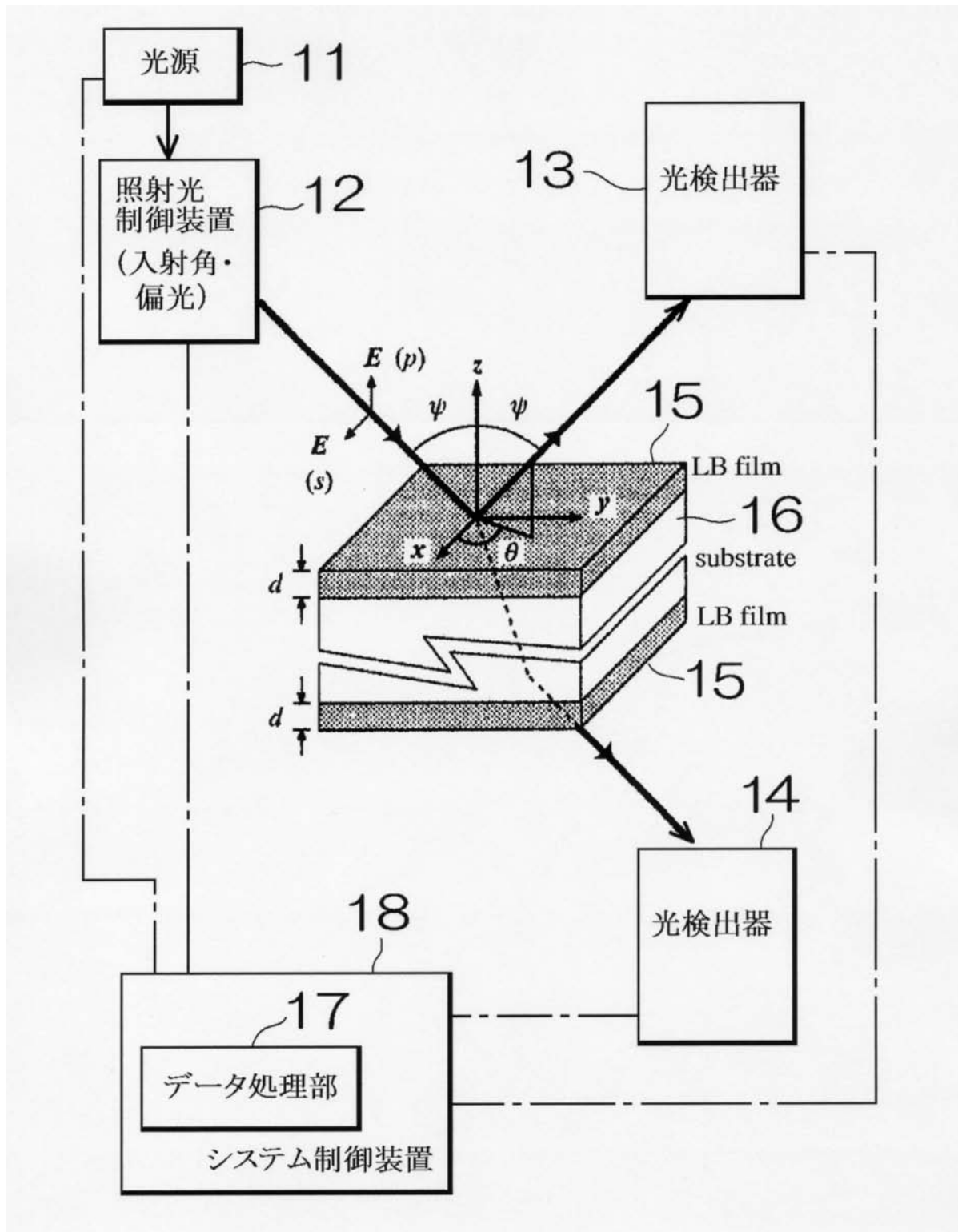
【図7】25層累積のLB試料に関する透過と反射のデータから求めたアラキジン酸カルシウムとアラキジン酸との混合LB膜の誘電率の分散を示す図である。

【符号の説明】

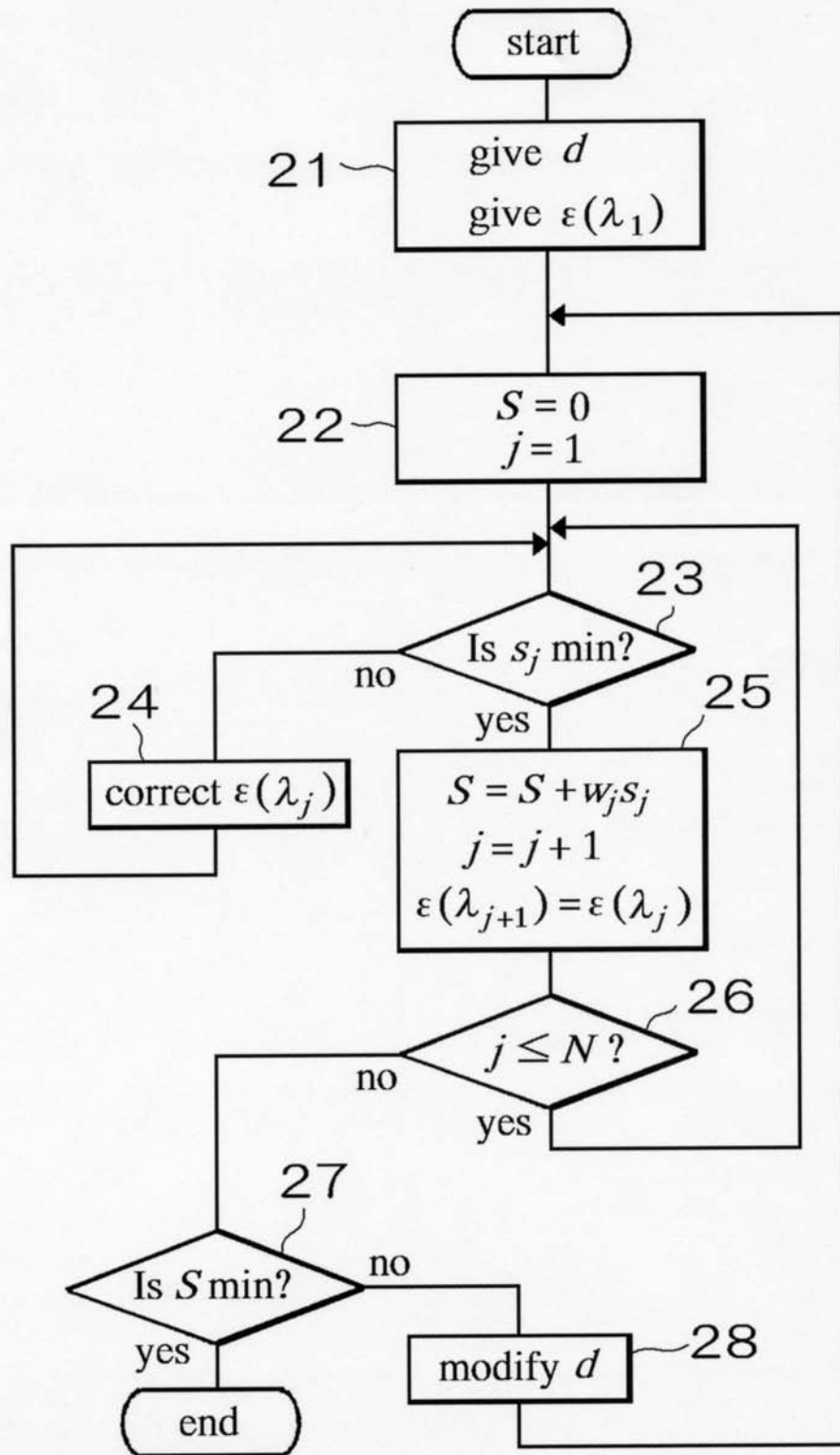
【0057】

- 11 光源、
- 12 測定光制御装置、
- 13 第1光検出器、
- 14 第2光検出器、
- 15 ラングミュア・プロジェクト膜、
- 16 基板、
- 17 データ処理部、
- 18 システム制御装置、

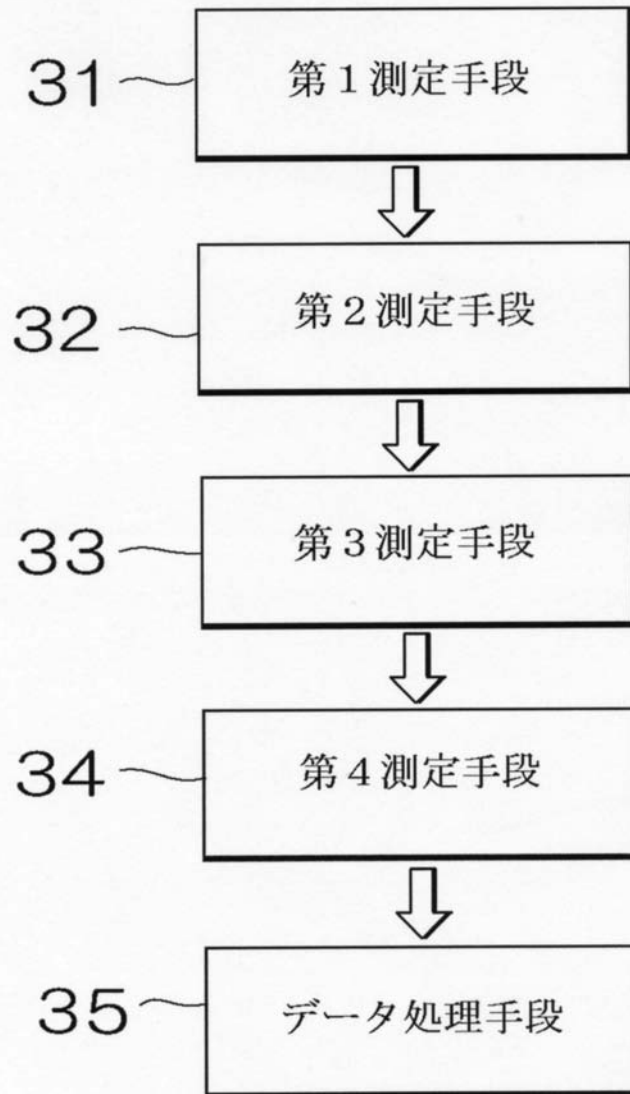
【図1】



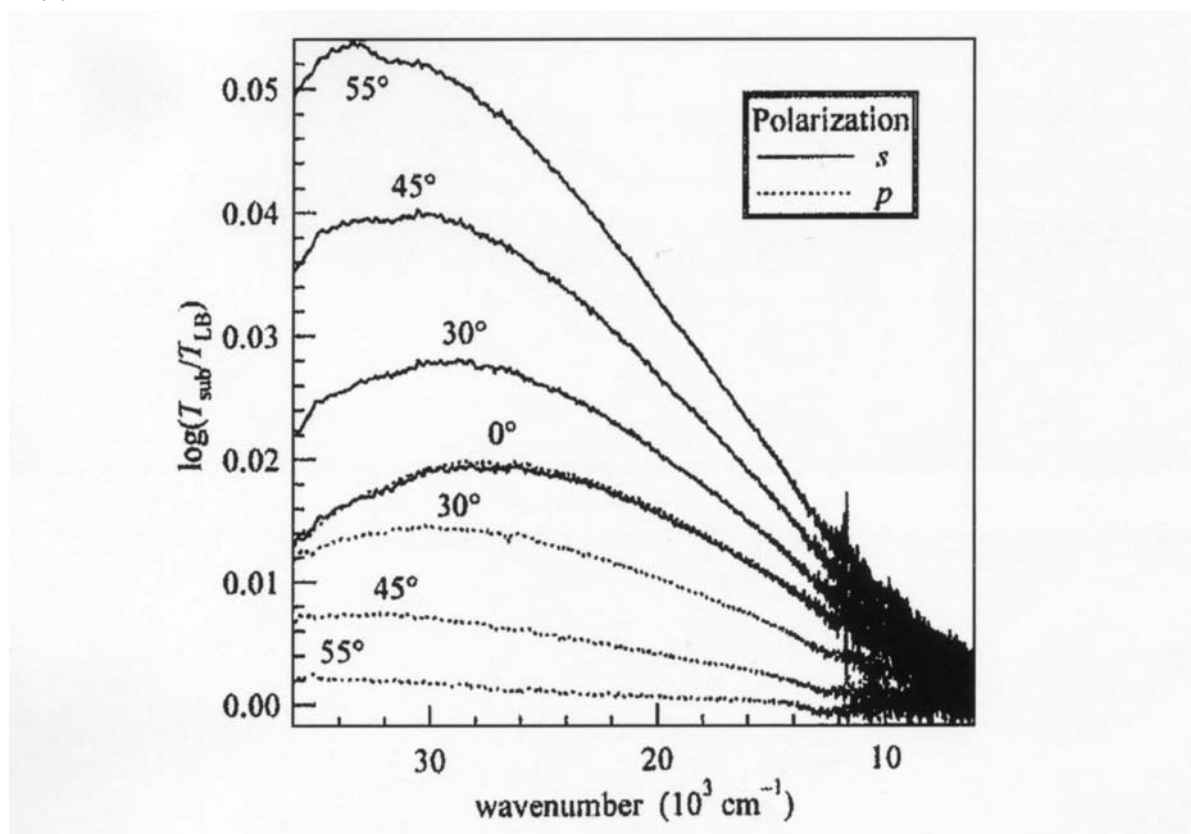
【図2】



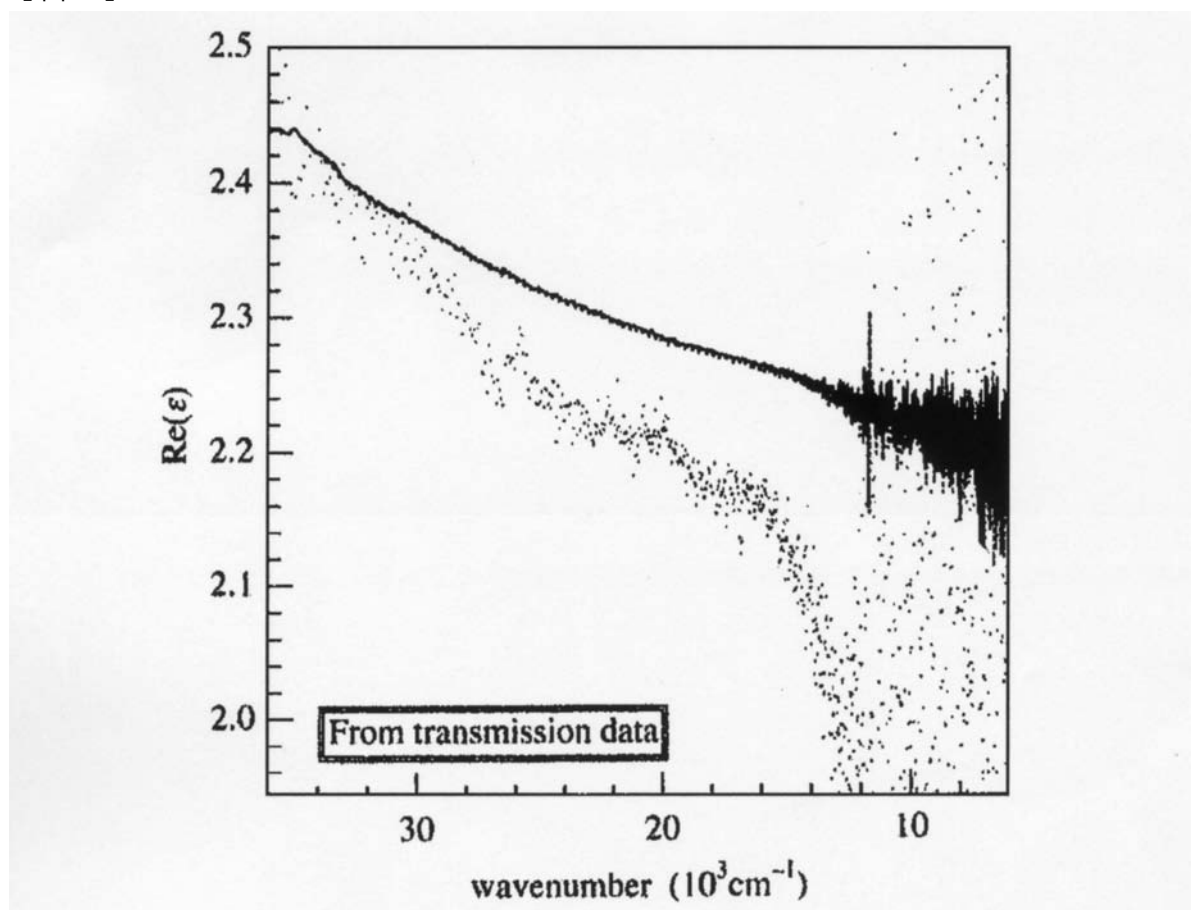
【図3】



【 図 4 】

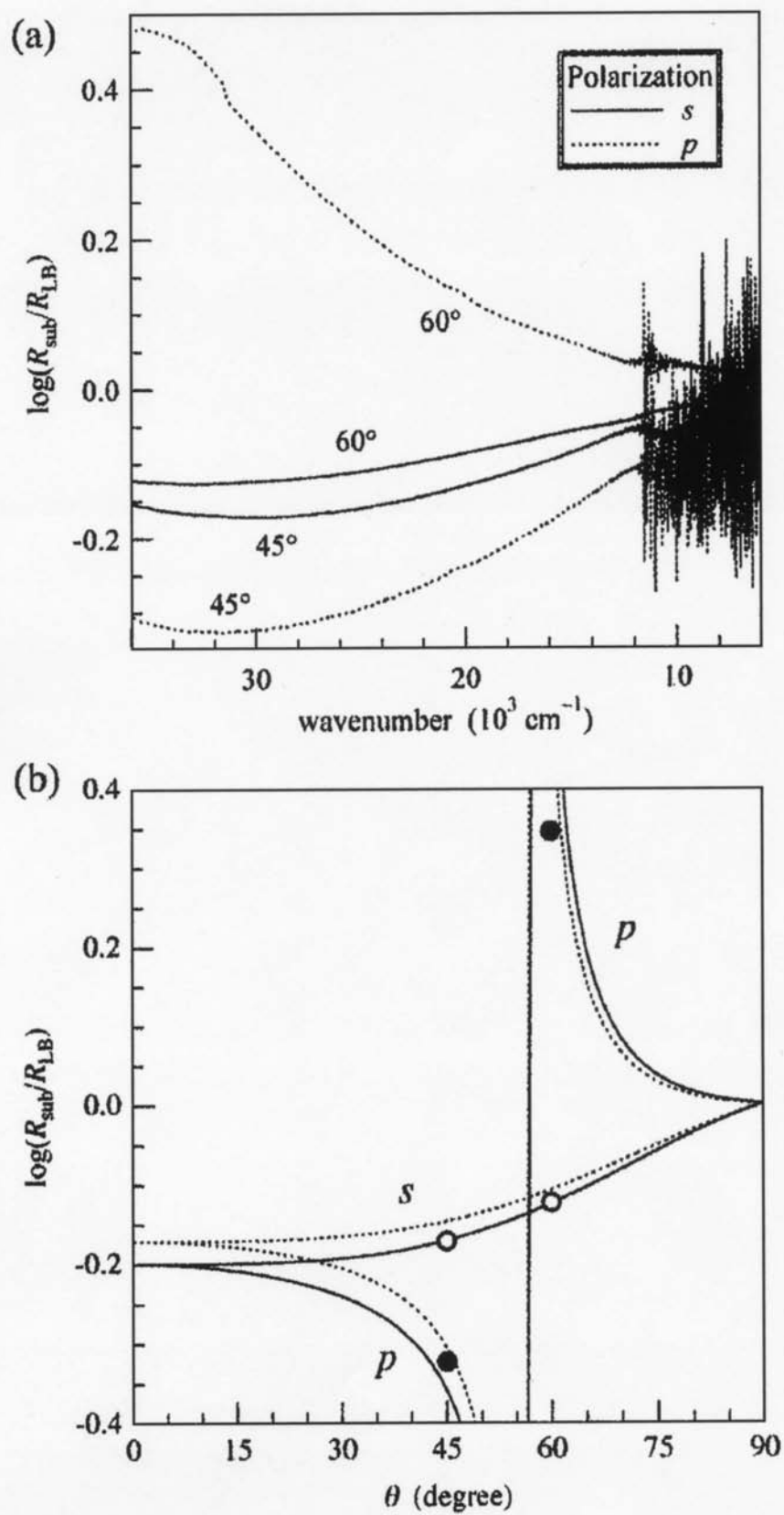


【 図 5 】

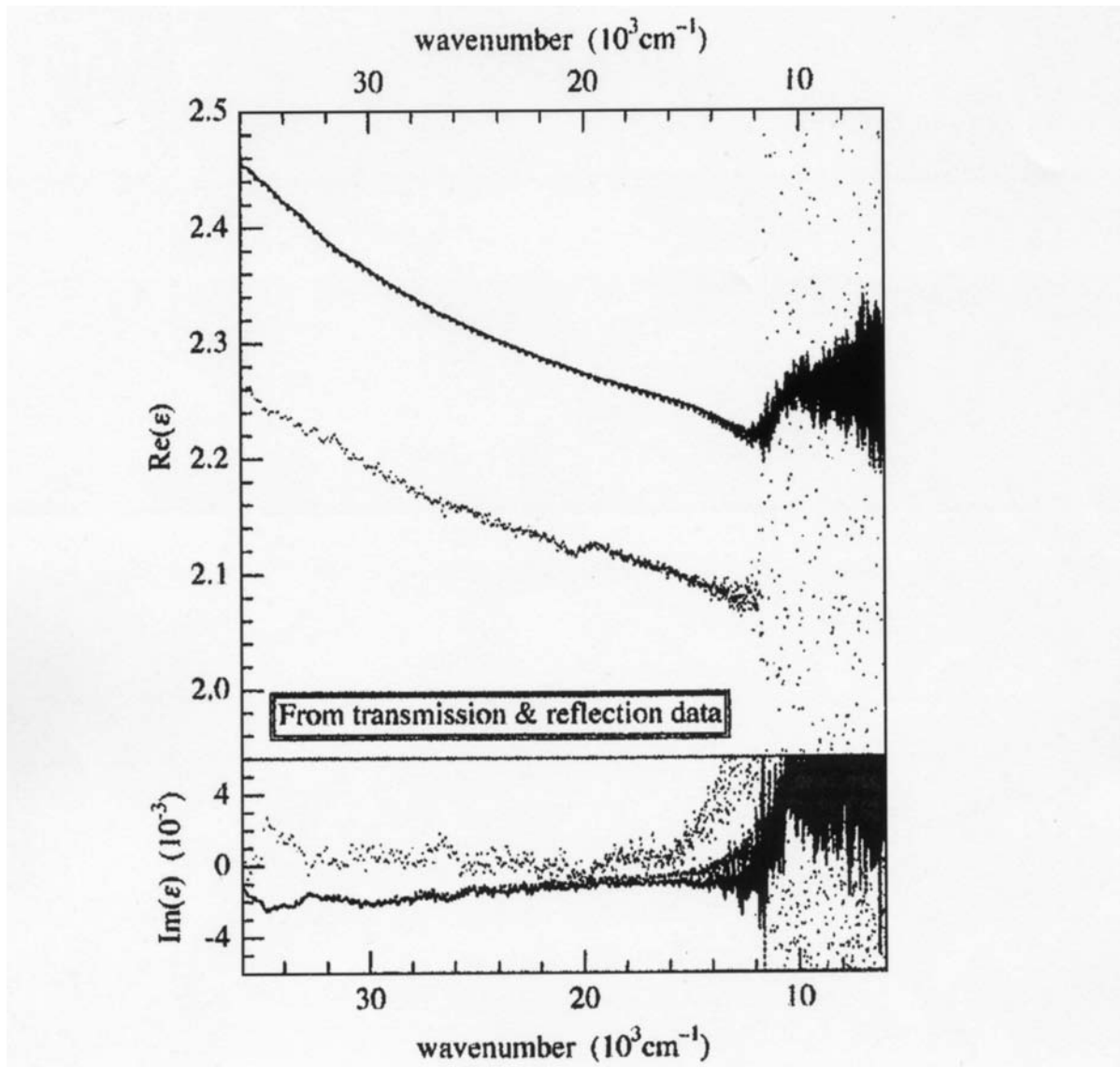




【 図 6 】



【 図 7 】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平04-301505(JP,A)  
特開2001-165627(JP,A)  
特開平02-096640(JP,A)  
特開平01-123135(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01B11/00-11/30  
G01N21/00-21/958