真空・薄膜徒然草 7

金 原 粲^{*1}

Gleanings from My Research on Vacuum and Thin Films 7

Akira KINBARA^{*1}

^{*1}Institute of Industrial Science, The University of Tokyo

(Received September 2, 2010, Accepted September 14, 2010)

(承前)

24. 膜厚とは何か考えた。ますます分からなくなる

1967年の年末、当時「真空」誌の編集委員長であった故富永五郎先生からお電話で、「真空」誌に膜厚測定の解説を書いて欲しいとのご依頼があった。自分の実力から考えて荷が重かったが、膜厚測定の重要性は認識していたし、勉強になることだと自分に言い聞かせてお受けした。このときの解説記事は、「蒸着薄膜の膜厚測定法 (I), (II)」という題名で

真空 (Shinku) 11 (1968) 373, 407

に掲載して頂いた。

当初は、私が試したり、読んだりした膜厚測定法を一応網羅するつもりであったが、(I) で膜厚とは何かを考えただけで精力を消耗し、(II) で具体例をいくつか書き連ねたところで力尽きた。文末に(つづく)と書いたのに富永先生からの督促がないのをよいことにして、40年以上経ち、富永先生が故人となられた今でもまだできていない。したがって水晶振動子法のような最重要の方法の詳細が載っていない。読者には申し訳なかったが、あえていえば膜厚とは何かを考えるヒントを提供したことでお許しを願った。ただし、膜厚とは何かという問いに答えが出たかといえば、自分では答えが出せていない。考えるとますます分からなくなるものだということが分かっただけである。

さて、「真空」誌での解説は途中で放棄してしまったが、薄膜の研究で不可欠な測定量は膜厚であるという思いはずっと変わらない。薄膜という物体は「厚さ~nmの薄膜」というように膜厚によって表現されてはじめて実在するものとなる。膜厚抜きでは、自分の研究している対象物が何かははっきりしないという不安な気持ちにさせられる。ところが、いざ膜厚が分かってみても、その値で何が明らかになったかがうまく説明できない不思議な量である。例えていえば人間の姓名みたいなもので、名前が分かったからといってそれだけでは、その人の人格、能力が分からないのと同じことかもしれない。

物体が2つの平らな表面を持ち、それらの上で互いに平

行な2平面が定義できるときは、その2平面間の距離として厚さを定義できる。窓ガラスのようなふつうの物体の厚さなら、こんな仰々しい言い方をするまでもなく、自明である。それが薄膜ではなぜ簡単にいえないかというと、薄膜がゼロの状態から原子を堆積させるボトムアップで作られるからである。薄膜の形成過程を、電顕を使いナノのスケールで観察すると、はじめは何も見えず、そのうち核ができて島状構造が観察されるようになる。さらに島がつながった連続的構造になっても表面の凹凸が大きく、平滑な2平面などないのである。そのようなとき、まずどこから薄膜になったかということがはっきりいえない。ただ、ある程度堆積が進むと電顕では島状にみえても裸眼では、何かが基板表面を一樣な厚さで平らに覆っているように見えるようになる。同じものが裸眼と電子顕微鏡とでまったく違って見えるとき、マクロ概念の厚さをミクロの世界に適用するには、ミクロの世界では存在しない2枚の平行平面を「みなし行為」で作り出さざるをえない。

一般論を言うと、「みなし行為」には薄膜とは何かという問題もかわかってきて、人間とは何かという問いの答えを探すことに似てくる。受精したばかりの卵子は人間といえるのか、臓器ができていない胎児はどうか、などなどいい出せばきりが無い。

薄膜に関しても、定義の難しさは同じで、たとえば1mm角の基板上に薄膜原子が1個存在する状態は薄膜が形成された状態かと聞かれても、答えに詰まる。もう少し現実的な問題として、量子ドットは薄膜かといわれても、見方によるというよりはかはない。その物なり状態を作った人が薄膜を作った、といえばそれは薄膜とみなされるのが薄膜の世界である。うっかりすると、「薄膜とは何か」という問いは、議論のための議論を招きかねない。私のように工学畑に長年漬かって来た人間には、見る人の視点次第というような議論は苦手である。そこで、ここではぐっと現実的になって薄膜作製装置といわれる装置で薄膜原子を基板上に堆積させたとき、電顕観察で島の成長が観察できるくらいになってからの状態を薄膜として、膜厚をどう決めたらよいかを考えよう。

膜厚の定義は先に述べたように2枚の平行平面をどのように定義するかできるが、簡単のため基板の方は完全に平滑な平面としておく。そうすると、膜厚は薄膜表面の平均的な面(以下平均面ということにする)をどう取るかにかかってくる。最もわかりやすい決め方は、とにかくなんらかの方

^{*1} 東京大学生産技術研究所(〒153-8505 東京都目黒区駒場 4-6-1 TEL/FAX 03-5452-6131 e-mail: kinbara@iis.u-tokyo.ac.jp)

法で薄膜表面の形を描いて、それから平均的な平面を考え出す方法である。

具体例の一つは、表面粗さ計の応用である。薄膜の存在する部分としない部分との境界の段差の付近を尖った針に荷重をかけて段差を横切るように走査し、針の上下運動を記録して段差を求め膜厚を決める方法である。これは現在、触針型膜厚計としてかなり多用されている。ただ、段差は針をある距離だけ走査しないと分からないから、段差の近くの基板表面および薄膜表面両方の形を示す線を得ることになる。そこで、たとえば薄膜表面の凹凸線から最小二乗法で基板に平行な直線をきめ、その直線と基板との距離を平均膜厚と定義することができる。これはいわば幾何学的あるいは形態(形状)的な厚さである。このように薄膜表面の形で決められた形態的な膜厚をここでは、厚さ Thickness の T と形態 Morphology の M をとって T_M と記すことにしよう。針の走査は、本来 STM や AFM などで行われているように 2 次元的に行われるべきであろうが、多分機械的な走査の難しさや測定時間、コストの面などから、ほとんど 1 次元的に行われており、現在はそれで平均面がきめられるとして我慢している。

昔話になるが、1966 年ごろだったと思う。研究室に製品である粗さ計の性能では世界的に有名な会社の担当者が、粗さ計を発展させた膜厚測定装置の売り込みに来た。当時としては珍しいダイヤモンド針使用で、針先端の曲率半径は公称 $12.5\ \mu\text{m}$ だが最小は $1\ \mu\text{m}$ までであるとのことだった。説明を聞いたときは思わず、“欲しい”とつぶやきかけた。しかし価格が当時の研究室予算の数年分に相当して、とても手がでる代物ではなかった。買えないと思うと、ますますすばらしいものに見えたが、実際に試してみると、問題点もあることがわかった。担当者が持参してきたデモンストレーション用の SiO_2 薄膜試料ではきれいな段差が確認でき、 nm の桁が測定できた。ところが私が作製した $100\ \text{nm}$ 程度の厚さの Ag 薄膜では、針が薄膜に引っかき傷を作ってしまう、きれいな段差が現れない。針にかかる荷重は $30\ \text{mg}$ 程度であったと思うが、それでも Ag のような柔らかい金属薄膜を測るには大きすぎた。今は、いろいろのメーカーが優れた触針型膜厚計を開発し、販売しているが、そのときは結局、触針型の膜厚計は諦め、後述の Tolansky 法で安上がり、手間暇かけて T_M を測ることを長期にわたり続けることになった。

触針法でえられた段差のパターンや透過型電子顕微鏡の断面写真、SEM、AFM などでも調べてもらった写真などを総合すると、表面が nm のスケールで平らといえる薄膜などほとんどない。そこで、表面をなぞって凹凸の平均から膜厚をきめる T_M のことを考えた。

光学用の材料である MgF_2 などの薄膜を反射防止条件を満たすように $T_M \sim 300\ \text{nm}$ 前後の厚さすなわち可視光線の半波長の整数倍に作ったつもりでも、ナノスケールで表面を見ると $10\ \text{nm}$ 程度の凹凸ができていて、表面の凹凸のため光の反射防止条件を厳密に満たす箇所など殆どないのである。それでもマクロ的に平らなら薄膜内部に干渉を生じ、反射防止効果が現れる。おそらく凹凸といっても光の波長よりはずっと小さく、干渉条件自体が、ある波長、ある光路の周辺で幅を持つことによるのであろう。しかし凹凸にも程度があ

り、周期や振幅がどの程度なら干渉条件が満たされるかその限界があるはずである。またどういう平均面を考えて T_M を決めれば干渉条件としてもっとも適当なのか、考えようと思いながら、考え方の指針がつかめず、とうとう表面の凹凸と光の干渉との関係を深く追求せずに過ぎて来てしまった。さきに、平均膜厚を考える際、表面の凹凸を最小二乗法で直線に近似して平均面を求めると書いたが、それはただよく知られた近似法だからというだけのことで、ひとつの可能性に過ぎず、近似直線の求め方をきちんと考えた結果ではない。 T_M をどう決めるべきかは一つのテーマになりそうである。

どうせ暇だから、残りの人生をこのことに費やしてもよさそうだが、実は経験上、薄膜にかかわる技術的な問題の中には、よく考えても、いい加減に目子でやっても結論があまり変わらないものが多い。努力しても徒労に終わるような気がして真剣に取り組むことを躊躇している間に時間だけ経っている。

25. 便利は便利だが…

薄膜がどのような morphology を持つかに無関係に、決まった面積の質量で薄膜の厚さを決める膜厚測定法がある。厚さというのはもともと幾何学的概念であるから、形状に無関係というのは原理的には厚さ測定にならないはずだが、一般には厚さ測定法のひとつとされ、それで不都合は生じておらず、多くの研究者が満足している。

具体的には水晶発信器の圧電性水晶振動子の共振振動数は水晶の厚さだけでなく、水晶に電圧を印加して振動させるために付けられた金属電極の厚さ(質量)にも依存することを利用する。したがって、電極上にさらに薄膜が付着すると、電極の質量が増したのと同じ効果が現れ、振動子の共振振動数が変化する。その変化を観測して薄膜の質量を決める。もともとは、水晶発信器の周波数微調整の技術であったといわれる。

この膜厚測定法は、ベルリン工科大学の Sauerbrey の開発とされ、彼の文献上の発表は 1959 年の *Z. Physik* である。1950 年代といえば、まだトランジスタよりは真空管の時代で、当時の日本の状態から類推して、ドイツでも、第 2 次世界大戦による破壊からの復興途上といえたのではないか。したがって研究環境がそれほどよかったとも思えない。原理は発信器の微調整技術の応用に過ぎないとはいえ、どうしてこんな高精度を必要とする一方で需要の予測のつかない製品を、復興途上国が生みだすことができたのだろうか。戦後に驚異的發展を遂げたドイツ国民の持つ底力の賜かもしれない。

日本では水晶振動子(Quartz Crystal Oscillation)法として普及したが、国際会議に出ると Microbalance といわれて戸惑った。当時、私が理解していたマイクロバランスといえは、藤原史郎先生(当時筑波大学教授)らが開発していた $10^{-6}\ \text{g}$ あるいはそれ以下の質量を真空中、in-situ で測る天秤型の質量測定器のことであった。その原型は私が勝手に師匠と思い込んでいる H. Mayer らのグループの開発した Mikrowaage、つまりマイクロ天秤といってよい。2 枚の石英基板を細い石英棒の両端に付け、棒の midpoint を水平に張られた石英線の上にバランスをとりながら溶接する。そして石英

基板の一方に薄膜が蒸着されることにより生じる石英線のねじれを光楕子で測定する天秤である。精度としては水晶振動子を上回るが作製に職人技を必要とし、大量生産むきとはいえなかった。現在ではこれを使っている研究者は残念ながら途絶えているようだ。

さて、水晶振動子型膜厚計の水晶基板上に蒸着された薄膜の質量は共振振動数変化から求められるが、それから厚さを求めるには薄膜物質の密度の値を必要とする。この密度にバルク値を適用してよいという保証はない。しかし密度を別途、求める手段が見当たらなければ、結局は理科年表などに載っている密度の数値を無条件に使用することになる。ここで、われわれは、薄膜とバルクの密度は同じであるという重大な「みなし行為」をしたことになる。

ここで、密度に関する注を加えておきたい。1970年代前半、助手だった魚住清彦さん（現青学大社会情報学部長）が厚さ $1\mu\text{m}$ 程度で 10 mm 角の銀の薄膜を作り、基板から剥がして銀の密度を測った。このくらいの厚さになると、厚さも測定法にあまりよらなくなり、誤差あるいはばらつきも数%以内になる。その結果では密度はバルク値とほぼ一致した。さらに物質の剛性率 G と密度 ρ との比の平方根は音速に比例することを利用し、銀薄膜を発信機の水晶体に垂直に立てて超音波を伝播させ、自由端からの反射時間を測定して音速をきめるという離れ業を行った。その結果音速はバルクとあまり変わらないこと、すなわち G もバルク値に近いことを確かめた。これらのことから、面心立方金属薄膜に限ってであるが、きわめて大雑把に、 μm がバルクと薄膜の境目になりそうだと考えるようになった。

閑話休題、水晶振動子であろうとマイクロ天秤であろうと、決まった面積上に付着した薄膜物質の質量が求まるのであるから、物質の密度が与えられれば薄膜の厚さを決めることができるはずである。この水晶振動子法で測定された膜厚をここでは Quartz の Q をとって T_Q と書くことにする。 T_Q 測定器は薄膜全体の質量を与えてくれる。しかしそれは、薄膜の持つ特有の形態の情報とは完全無視である。 T_Q が与えられるとわれわれは薄膜には形があるということを忘れがちである。しかし、同じ質量でも、原子が基板上に一樣に分布している場合もあれば、島状に分布している場合もある。薄膜原子を一辺の長さが $10^{-10}\text{ m} = 10^{-7}\text{ mm}$ の立方体としてみよう。これが 1 mm 角の基板上に一樣に隙間なく分布すれば、膜厚 10^{-7} mm の板ができたといってよい。このとき、基板の薄膜原子の総数は $1/(10^{-7})^2 = 10^{14}$ 個である。極端な場合、もし、この原子すべてが基板に垂直に一列に並べば、長さ $10^{-7}\text{ mm} \times 10^{14}\text{ 個} = 10^7\text{ mm} = 10\text{ km}$ の1本の棒となる。 T_Q 測定では原理的には、この 10^{-7} mm の板と 10 km の棒が、同じ膜厚として記録されるわけである。水晶振動子法は in-situ 測定で、しかも電氣的測定であるため、薄膜作製過程の制御に使うことができ、利便性が高く、非常に普及している方法である。薄膜作製の手順が確立し、ルーティン化され、マクロ的、常識的にみて薄膜といえるものが作られるところでは、これに勝る膜厚測定法はないといってもよい。しかし、 T_Q は薄膜の形態に関して何の知識も与えてくれないことも忘れてはならない。

26. Farewell to dear Prof. Tolansky

私の研究室での生活の半分の間、膜厚測定は Tolansky 法、別名繰り返し反射干渉法または多重反射干渉法 (Multiple Beam Interferometry) などとよばれる方法で行った。薄膜表面の形だけに依存する方法だから、前に述べた記号によれば T_M 測定に属する。この方法の開発者である Tolansky はこの方法だけを記した本を1948年に表しているくらいの入れ込みようである。振動や温度変化を避ける目的で、そのための建屋を建てたと聞いた。

これは、段差のある平面上で、段差付近にできた等厚干渉縞のずれの測定から段差の高さをきめる方法で、多重反射による干渉効果のため干渉縞が非常にシャープにできる精度の高い測定法である。ただ、 T_M 法に共通した段差の測定法であるから、薄膜が存在する部分としない部分とがあって、そこにシャープな段差ができていなくてはならない。そのため膜厚測定は、実際の試料で行うことはできない。試料となる基板の横に膜厚測定用の基板をおき、その半分だけ板で覆って薄膜が付着しないようにして設置し、薄膜測定用基板の上のできた段差を測ることになる。

しかも干渉縞は反射率が高いほど鋭くなるので、精度を上げるためには段差のある試料全面に銀を蒸着して全体の反射率を上げなくてはならない。そこまではよいが、干渉縞を作るためには試料の上に半透膜を置かなくてはならない。半透膜の市販品は高価なので自作することにした。そこでごく薄い半透明状態の銀薄膜を作った。それを基板とごく僅かに角度を付けて置き、平行光線を垂直にあて、試料と銀の半透膜との間にできた干渉縞を観察する。その半透膜は、反射率が高ければ（銀の厚さが厚ければ）干渉縞はシャープになるが透過光の強度が弱くなって干渉縞の明るさが減る。そのため適当な透過率あるいは反射率の銀の蒸着膜を作るのが一仕事である。膜厚測定用の試料作り、反射率増加用銀薄膜の蒸着、銀の半透膜作製、そしてその半透膜をほんの少しだけ傾けて試料の上に置いて等厚干渉縞を作る作業は、初めのうちは干渉縞の美しさに見とれたりして楽しかったが、これを何百回も繰り返しているうちにだんだん面倒くさくなってきた。光源はレーザーなどない時代であったから、低圧水銀灯の波長 546.1 nm の緑色の光を使った。これはかなりシャープで輝度が高いので、フィルターが無くても十分に干渉縞観察ができたし、その方が観察面が美しく見えた。われわれの測定では精度はせいぜい 10 nm 、かなり頑張ってもよい条件を見つけ、測定を繰り返して平均をとっても数 nm がやっとというところであったが、Tolansky は $1\text{ \AA}$ つまり 0.1 nm の精度でマイカなどの段差を測ったそうである。彼の本を眺めると、確かにわれわれとは桁違いにシャープな干渉縞の画像が得られている。これはすごいとは思ったが、彼の場合は段差測定そのものが目的になってしまっているのだから、われわれのようなただのユーザーの精度が及ばないのは当然と諦めることにした。いままで、Tolansky が自ら撮影した干渉縞ほど見事な縞模様を見たことがない。彼には敬意と驚異を感じると共に、これだけに人生をつぎ込むことに少々息苦しさも感じる。欧米には、Thomas Young のように、医学、考

古学にまで手を広げた多彩な物理研究者がいる一方、このようにある限られた一つのことだけに執念を燃やす研究者がいることに一種の畏怖を感じた。今でもこの測定法は生きており、その結果も散見されるが、Tolansky 法の欠点の一つは、膜厚の測定が蒸着の完了後一旦試料を真空装置の外に取り出してからかなりの作業を加えないとできない点である。

それに測定のための作業の面倒くささが加わって何とかこの方法から逃れられないかと思っていたころ、前出の水晶振動子膜厚測定器が市販された。私が購入できたのは1970年代ではなかったかと思う。今は、当たり前のように使っているが、これがわれわれの手に届く価格で市販されるようになった時は、天からの贈り物を受け取る気分であった。

いま、膜厚測定法の大勢は水晶振動子法、さらに触針法に移動しつつあるように見える。私個人も膜厚測定法について聞かれたら、Tolansky 法（今でも市販品がある）は積極的には薦めないで、お金があるなら水晶振動子法か触針法の方が楽だよというだろうと思う。やはり、膜厚測定の手間の違いが大きすぎた。Tolansky に対する畏敬の念は今でも変わらないが、Sauerbrey に対する感謝の念の方がそれを少しだけ上回ってしまったということである。

27. 膜厚が分かってても…

私が、膜厚とは何かを少し真剣に考えるようになったのは、実は膜厚を Tolansky 法から水晶振動子法に変えて測るようになってからである。Tolansky 法は薄膜表面を光で全面を照らす方法であり、マクロ的ではあるがある意味で2次元的な観察ができる。曲がりなりにも薄膜とじかに接触しながらの測定ができるので、物理の実験をしている気がし

た。ただし、喩えていえば饅頭の皮だけを見るようなもので、饅頭のサイズは分かっても餡の有無はまったく分からない。一方、水晶振動子法では、薄膜の姿に接することなく膜厚がメーター上に現れる。秤に何か載せて目盛りだけを見せられたようなもので、台の上に載っているのは大きな葬式饅頭がひとつか小粒の一口饅頭が10個か分からない。私のように、対象を直接見たり触ったりしながら測定しないと落ち着かない人間には、どうにもすっきりしない方法である。

最後に膜厚の意味が分からない例を挙げておこう。膜厚を与えるということは、薄膜を構成している物質の物性、あるいは物質定数をきめられるという意味を持つ。逆に、物質定数を既知とすれば、物性から膜厚を決めることもできるはずである。前にも述べてきたが、平らな物体たとえばガラス表面におかれた島状薄膜も人間の目だけで見る限り薄く一様に膜状に張られているように見える。したがって一様と「みなした」物体の膜厚をたとえば水晶振動子法から強引に決めることはできる。こうして決めた厚さ $T_Q \sim 0.5 \text{ nm}$ の金の薄膜で電気抵抗を測定すると、既述の真空・薄膜徒然草3の Fig. 3 で記したように、面抵抗が $\sim 10^{14} \Omega/\text{sq.}$ となり、比抵抗を無理に計算すると、 $\rho \sim 10^5 \Omega \cdot \text{m}$ という、表にある Au の比抵抗値 $\rho \sim 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ より13桁も大きな値になる。逆に、比抵抗は上のバルク値であるとして、面抵抗値から膜厚を計算すると、 0.5 nm どころか $d \sim 10^{-22} \text{ m} = 10^{-13} \text{ nm}$ というような原子の大きさより12桁も小さい数値になり、意味がない。

物性から膜厚を決める方法はときにナンセンスな値を導く可能性があり、厚めの光学用薄膜以外あまり薦めたくない方法である。（つづく）