真空・薄膜徒然草 2

金 原 粲^{*1}

Gleanings from My Research on Vacuum and Thin Films 2

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

(Received February 23, 2010, Accepted March 18, 2010)

(承前)

5. 真空礼賛+ついでに苦言

前回「真空」という学術用語に疑問を呈してしまったが、実生活で真空という言葉がなくせと言うつもりはない。冷えなかったみそ汁の蓋が開きにくい原因、我が家で重宝しているプラスチックの吸盤の貼り付き、掃除機の吸引、旧式の弁を使った井戸用ポンプの汲み上げなどなど、真空のおかげないしは真空のせいといういい方が相応しく、「低圧」で置き換えたのでは即物的で有り難みがない。真空装置を低圧装置などといわれると、仕事に対する研究意欲が減退する。

全くの私見であるが、もっと重要な真空の応用例は蒸気機関ではなかったかと思っている。18世紀末、パパン、サヴァリー、ニューコメンに始まり、19世紀に入ってワットで完成したといわれる蒸気機関は、お湯を沸かせて蒸気を作り、その高圧を利用してピストンを動かす機関であるというように小学校では習った。しかし機関である以上サイクル運動が必要で、一旦外部に延びたピストンは、今度は元に戻らなくてはならない。実際は、機関の内部の水蒸気を水冷して凝縮させピストンシリンダー内部を「真空」にし、大気に仕事をさせて延びたピストンを戻しているはずである。

この過程がなければ機関として働いたとはいえない。少し強引だが、18～19世紀の産業革命の原動力といわれる蒸気機関は真空の応用機関であり、水で冷やすだけとはいえ、真空技術が産業革命の一翼を担っていたと考えると、真空技術に関わり合いのある人間の一人として少し嬉しい。

20世紀以降になると、真空技術が現代文明に及ぼす役割は、表だっては目立たないが、裏に回るとますます大きくなってきている。我田引水を承知でいえば、真空技術の大きな役割の一つは、筆者に関わりの深い薄膜作製技術、さらにその延長線上にある集積回路作製技術とそれに続くナノテク用の材料、デバイス開発技術への適用ではないかと思う。真空、薄膜技術がなければこれらの技術は存在できず、さらにコンピューターも携帯電話もないことになる。真空、薄膜技術は今ではIT革命を下支えしている重要技術の一つなのだ、

そのことと関連するが、真空研究者の大きな目標の一つは、高真空の高速実現のようにみえる。それはそれでよい

が、井戸の汲み上げポンプ、吸着盤、蒸気機関などの例から分かるように、大気圧の 10^5 Paをはんの少し下回る程度の真空でも十分に役に立つ場合も多く、 10^4 Pa台の真空の用途は意外に広いように思える。この領域の技術者は私が知っている真空の研究者、技術者とは人種が違ってくるような気がするが、J. Vac. Soc. Jpn誌にもときどき彼らを登場させて欲しい。

ここで、つい苦言を呈したくなるのは、現在の理工系大学、高専における真空技術教育である。極端な言い方かも知れないが、今、まともに系統立てて真空技術教育をする場所は日本真空協会主催の夏季大学くらいではないか。せめて排気原理、排気速度、コンダクタンス、到達圧などの基本概念くらいは夏季大学に来る前の理工系学部 of 学生時代に覚え込ませておいて欲しいものだ。表面物理という名の大学の講義は見たことがあるが、真空のつく講義をしている教育機関を私は知らない。私は、学部生は表面物理より先に真空科学を学ぶべきだと思っている。教育者、研究者たる大学、高専教員は遠慮しすぎて真空教育の重要性をあまり強調していないように見える。真空の科学や技術を魅力ある学問に育て上げ、しっかりした大学・高専のカリキュラムを作って教育に当たるのは真空関係者の責任である。(注：本稿担当編集委員より、山口大学の大学院レベルの特別講座として「実用講座 真空技術の基礎と応用」が開講されている旨コメントがあった。喜ばしいことではあるが、もう少し多くの大学の学部レベルでの開講を期待したい。)

6. 薄膜蠱惑 神様と悪魔の狭間

物質は神様が作ったが、表面は未だ悪魔の手中にあるそうだ。では、悪魔の手の中にある表面の上に作られた薄膜という物質は神と悪魔のどちらに属するのだろうか。薄膜に接すると、原子配列の見事さに思わず「さすが神様！ 大統領！」と賛嘆したいこともあるが、物性の不安定さに遭遇すると「悪魔のこん畜生め！」と怒鳴りたくなることもある。この神の業と悪魔の仕業の双方が結局薄膜の魅力を作りだしているように思える。

筆者が薄膜に関わり合いを持つようになったのは1950年代末に大学院の蓮沼 宏教授の研究室に应用物理の博士課程学生として入学したところである。

蓮沼先生は、研究テーマについて、とくに細かい指示をなさらず、私の自分勝手を認めて下さった。当時研究室の奈良

^{*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)

治郎助手（後の宇都宮大学教授）が、実験用に分光プリズム表面に銀の薄膜を真空蒸着して鏡を作っていた。脇から見ていた私には、その薄膜が何ともいえず美しく、とくに薄いと見せる透過光の色の変化に思わず魅せられて、修士課程で行った「熱輻射光の偏光性の研究」は終わりにして、薄膜の物性を薄膜固有の性質として研究してみたいと先生にお願いし、それ以後、神と悪魔にこづき回されながら一生薄膜とつきあうことになってしまった。それを後悔したことはなく、薄膜の魅力に引き込まれたままである。

蓮沼先生は分光学と光沢研究の大家で、応用物理全般については大変該博な知識と深い見識をお持ちの先生であったが、薄膜についてはとくに専門家ということではなかった。というよりも、当時の日本では薄膜という研究対象が物理や応用物理の中の独立の分野としては存在していなかったという方が多分正しく、その点欧米より遅れていたように思う。もちろん薄膜という物質の形は存在したが、表面物理の一分野における材料として扱われ、場合により電子回折や光学の分野で研究者の必要に応じて作製された。電子回折屋は電子線が透過するから、光学屋は干渉が起こるからという理由で薄膜を作ったが、あくまで原則は薄いバルク物質を作るという立場で、現在のような薄膜固有の構造や性質の研究とは少しずれがあったと思う。

私は薄膜を応用物理の一分野としてまったくの初歩から勉強することになったが、指針となる日本語テキストが手近には見つからず、蓮沼先生から言い渡されたことは、まず

H. Mayer; *Physik dünner Schichten* I (1950年発行), II (1955年発行)

を読めということで、やむなく丸善に注文して取り寄せた。いずれも高価で、Iは5千円、IIなど8千円くらい、今の値段でいえば10万円くらいした。Iは主に光、IIは主に電子線による薄膜研究の解説で、ドイツ人らしい緻密さと完璧さで記述されており、引用文献だけで両方合わせると1500以上になる。あえていえば、かなりくどい感じの本である（余談だがMayerはテキスト中でベクトル記号を使わないので、式が長くて読みにくい）。この本で学んだことは、薄膜とはただの薄い板ではなくてバルクとは違う別の種類の物体であるという今は当然と認識されることであった。このことは、いいかえれば薄膜のサイズ効果に起因するということもできるが、果たして薄膜は神様が好んで作られた物体かどうか、少し手抜きがあるように見えた。その上で実感したのは、薄膜という特殊で、当時はあまり実用性が認識されていなかった物体に関心を持つ研究者が沢山おり、薄膜の持つ得体の知れない悪魔的ないかがわしさが多くの研究者の関心を引きつけているらしいということであった。この本には随分お世話になったし、今でもときどきお世話になるが、外国語が苦手な筆者にはかなり荷の重い書物ではあった。私が死んだ後に誰かに譲りたいと思っているのだが、今の若手で、果たしてこの重さに耐えて引き受けてくれる人がいるかどうか疑わしい。

もうひとつ、蓮沼先生から、薄膜作製に役に立つといわれて購入したのが、やはり名著として知られていたらしい

L. Holland: *Vacuum Deposition of Thin Films* (1960年発行)

で、Tolanskyの推薦文つきである。実験書あるいは技術書と言われながら真空や薄膜に関するかなり基礎的な記述があり、系統的とはいえないが初心者がまず学ぶべき基本を知するにはMayerの本よりバリエーションが低い分むしろ適当だと思った。この本も今でも愛用している。こんなにも技術の進歩の急激な領域で、50年後の今でも参考にしたいくなるような本が書けるというのは、やはり著者の基本に対する理解が深いからであろう。

7. 手始めに電気抵抗

薄膜の物性の特徴を知るのに一番簡単な手段は、ガラスなど絶縁物基板上の金属薄膜の電気抵抗測定で、学部学生など初心者には薄膜の特性の一端を実感させるのには手頃である。比抵抗や電気伝導度の値をきちんと決めるとなると膜厚測定という厄介な測定が加わるが、一度何らかの方法で時間と膜厚の関係を導いておけば、後は蒸着時間測定でこと足りることも多い。ただし、ただの抵抗測定だと甘く見てはいけない。とくに薄膜形成の初期過程における薄い領域での電気抵抗値の膜厚による変化は劇的で、 $M\Omega$ の桁しか測れない簡便型のテスターなどで変化を追うことはできない。これは当然で、多くの薄膜では形成の初期には薄膜は孤立した金属粒子あるいは島の集合で、実際に測定される電気抵抗は、薄膜中の金属部分の抵抗ではなく、島と島の間の絶縁物基板の表面抵抗であり、 $10^{10} \Omega/\square$ (ohm/sq.) あるいはそれ以上の値になるからである。この話は後で述べることにして、以下では薄膜が一応板とみなせる状態になったときの測定の話をしてみよう。

私が抵抗測定をやってみようと思い立ったのは、先に述べたMayerのテキストの電気伝導に関する記述を読んでからである。それに、測定器もあまりないところで手を付けるには、電気抵抗測定が手頃で手取り早かった。Mayerのテキストには薄膜の電気伝導に関わった多数の研究者の研究成果があげられているが、集大成はSondheimerがAdv. Phys. 1 (1952) 1に発表した解説論文によってなされたといっていよい、Advances in Physics誌はヨーロッパ物理学会が同じTaylor & Francis社から出している原著論文誌Philosophical Magazineの解説論文誌のようなもので、その発刊の巻頭論文がSondheimerによる“The mean free path of electrons in metals”であった。ちなみに、続く論文がF. Seitzによる転位論に関する解説論文、その次がF. C. Frankによる結晶成長に関する解説論文で、この雑誌の著者には錚々たるメンバーがそろっていた。ただしMayerのテキストの出版と彼の解説論文発表の時間差が少ないせいか、Mayerのテキスト本体の中では彼は余り高く評価されていない。現在、この理論はあまり顧みられなくなったが、これはこの理論を必要とする実験環境が少なくなって来たためであろう。

Sondheimerの論文には、かなり煩雑な計算式が出てくるが、要するに薄膜内部の自由電子の移動をBoltzmannの輸送方程式を用い、拡散から電子の流れを説明する理論で、拡散現象の中に電場による電子のドリフトを取り入れてあり、線形近似による単純化が行われている。特徴的なのは、境界条件として、薄膜表面における電子の散乱を部分的な非弾性

散乱効果として取り入れてあることである。当時はこれこそが薄膜を薄膜たらしめているサイズ効果の根源のように思えた。この効果は膜が薄いほど相対的に大きくなる。そのため物性値であるはずの比抵抗あるいは電気伝導度が膜厚に依存するという結論になる。非弾性散乱を表面における鏡面反射係数 p で代表させ、通常のパルク物質の自由電子による電気伝導を特徴づける電子密度、移動度などに加えると p は薄膜の電気伝導固有のパラメーターになる。薄膜の電気伝導度を σ 、比抵抗を ρ で表すと

$$\begin{aligned}\sigma/\sigma_{\infty} &= \rho_{\infty}/\rho \\ &= 1 - [3(1-p)/2]\kappa_{\infty} \times \\ &\quad \int_{\kappa}^{\infty} [(1/s^3) - (\kappa_{\infty}^2/s^5)(1-e^{-s})/(1-pe^{-s})] ds \\ \kappa_{\infty} &= d/L_{\infty} \quad d: \text{膜厚} \quad L_{\infty}: \text{電子の平均自由行程}\end{aligned}$$

(添字 ∞ は膜厚 ∞ のときの値、すなわちバルク値を示す)

という発表当時はかなり有名になった式になる。積分の計算は解析的にはできないので、当時、輸入されたばかりのIBMの大型計算機を扱っていた企業の友人に計算して貰い、いくつかの p に対して ρ/ρ_{∞} vs κ_{∞} 曲線を描いて貰った。さらにはアメリカ人の友人に頼まれて結果を「輸出」したりもした。ただ、多くの場合は $d \gg L_{\infty}$ と見なせる範囲で近似的に

$$\sigma/\sigma_{\infty} \cong 1 - 3L_{\infty}(1-p)/8d, \quad \rho/\rho_{\infty} \cong 1 + 3L_{\infty}(1-p)/8d$$

ですませることが多い。とにかく Fig. 2 に示すような実験結果を上記の近似式にあわせると、 p という表面の電気的性質を表す量が求まって、表面の存在を実感できた。データのばらつきから、 p の測定精度は上がらなかったが、 $p \sim 0$ 、つまり表面での電子は完全に非弾性散乱するとしておおむね比抵抗の膜厚変化を説明できた。面白かったのは、 $d \rightarrow \infty$ (実際は $d \sim 0.5 \mu\text{m}$) にしたときの ρ_{∞} が表に載っているバルク値に一致せず、ものによっては数倍の値になることであった。薄膜をどうアニールしてもバルク値にならず、薄膜はサイズ効果を起こすだけでなく、バルク物質とは違う物質という考えが抵抗測定を通して私の頭の中に定着した。

ついでであるが、Sondheimer は薄膜に磁場が印加された場合の薄膜の磁気抵抗効果についても計算を行っている。といっても GMR (Giant Magneto-Resistance), TMR (Tunnel Magneto-Resistance) に関係する訳ではない。非強磁性金属の自由電子が磁場により回転運動を起こし、そのために薄膜表面に衝突する頻度が増えることを考慮した結果の計算で

Fig. 2 Cu 薄膜のホール係数 R_H の絶対値 [$10^{-10} \text{ m}^3/\text{C}$] と比抵抗 ρ [$10^{-7} \Omega\text{m}$] の膜厚 d による変化。実線はバルク値、膜厚 ∞ のときの ρ はバルク値 ρ_{∞} と一致しない。

ある。これは薄膜固有の磁気抵抗効果を表しているわけであるが、残念ながら我々の持つ装置では磁場の強さが足りずその効果を観測することはできなかった。

薄膜では電流密度を上げることが容易であるので、1970年当時日立中研から出向してきていた植木和義さんと一緒にCu薄膜のホール効果測定を行ってみた。ホール起電力は電子(キャリア)密度に反比例する。したがって一般に金属のホール起電力は半導体に比べて非常に小さいので測定しにくく、測定例も少ない。そこで、植木さんが薄い銅板にエッチングで長さ10 mm、幅数 mm の試料に極細の電極を6本付けられるマスクを作ってくれた。それで抵抗/ホール起電力測定用のCuの薄膜試料を真空蒸着で形成できた。これを用い電流密度を上げると、3 kG程度の磁場で μV の桁のホール起電力が発生し、研究室の電位差計で測定できた。この測定で Fig. 2 に示したようにホール係数の絶対値はバルク値より10~20%位大きく、膜厚が減少すると減る、という結果が出てしまった。この傾向はインド工科大学のChopra教授らの結果と反対だと彼らからクレームがきたが、膜厚が小さくなると島状ないしは不連続構造の影響が出るので、ホール係数測定の意味自体に問題が起こると思っている。当時は研究室に組成や構造を調べる機器が無く、それらと実験結果を関連づけることができなかった。(つづく)