真空・薄膜徒然草 11

金 原 粲^{*1}

Gleanings from My Research on Vacuum and Thin Films 11

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

(Received January 20, 2011, Accepted January 28, 2011)

36 隔靴搔痒ではあるが

あまり得意ではないが、偏光解析法のことについて述べてみたい。近頃になって、万能ではないが表面研究にもっと使われてよい手段だと思うようになった。この方法は基本的には可視光を使うが、予想以上に構造敏感である。最近では電子分光の陰に隠れて、表面観察手段としてはあまり目立たない。しかし、光は横波であるために、 p (平行) 成分、 s (垂直) 成分の2つの情報を持つという利点を備えている。この p, s 成分の反射率の比 (反射係数比) Ψ と両者の位相のずれ Δ の測定が偏光解析である。物体表面に電磁波が入射したときの振る舞いは、マクスウェルの方程式に従うので反射率は電磁波が満たすべき境界条件から求められる。反射光の p, s の2つの成分の大きさと位相はその境界条件に含まれる物質の光学定数 (あるいは複素誘電率) によってきまるので、反射光の Ψ, Δ の測定で、光学定数が求められる。個人的なことではあるが、私はマクスウェルの方程式から導かれる電磁波の反射率、透過率の計算公式などにはげんりすることもあるが、一般には古典電磁気学の結論に出会うとおおむね快適な温泉にどっぷり浸かっているようになりラックスした気分になる。そこに量子効果が加わると、湯船に発泡性の入浴剤を入れられたような刺激を受け、どうしても緊張感と不安感が生じてしまう。

古典物理学は本来はマクロ的現象を対象にするとするのだが、偏光解析法は感度が意外によく、ミクロの世界に踏み込み、物体表面の単層以下の気体分子の吸着などにも反応する。つまりミクロ的現象を光学定数というマクロ的量に還元して、ミクロ現象のマクロ的な意味を教えてくれるともいえる。偏光解析の測定から光学定数を求める計算はかなり煩雑であるが、コンピューターが発達した現在、この問題はあまり問題とされないで、初心者に取り付きやすい。

ただし、この方法からわかる物理量は、光学定数であるから、ミクロ的量和関係付けるためには、モデル化が必要になり、そこに大きな仮定が入り込む。物性を物理的に解き明かそうとしても、与えてくれるデータだけでは隔靴搔痒の感が深く、そのため、表面や薄膜の研究者からは疎まれてしまったのではないと思う。しかし、靴の上からはとまかく、シ

ャツの上から痒い所を搔くくらいのことは誰でもすることで、それで痒さはかなり収まる。偏光解析では、他の光学測定と組み合わせたり、うまくモデルを選んだりすれば、ナノ領域の物性値を得ることも不可能ではない。さらに言えば光学定数が分かればそれだけでレンズコーティングや干渉フィルターなど光学素子作製に役立つ。電子をプローブとして用いる場合と異なり、光の発生にはほとんど真空装置を必要としないし、レーザー光のコリメーションも楽である。したがって、電子線を用いるよりコストがかからない。この方法だけで表面研究を済ませられるとは思わないが、いろいろの角度から表面物性を検討するとき使用してよい方法の一つである。

偏光解析法は、私も院生時代少しだけ齧っており、その有用性は理解していた。その高感度は、1950年代、まだ電子分光法があまり普及していなかった当時としては際立っていた。指導教授の蓮沼 宏先生から使うようにと渡された装置は、ツイス社のゴニオメーターを使った偏光解析器 (偏光分光計と称されていたが、分光はしていない) で、どうみても戦前、それももしかすると第1次世界大戦前ではないか疑われるようなものであった。ただツイスに対する信仰は、蓮沼先生のような明治生まれの世代には絶対的で、なんとなく宝物のように恭しく使わせていただいたような気がする。今の若者には想像ができないかもしれないが、当時の日本人の、ロールスロイスの自動車、シンガーのミシン、ライカのカメラなどの外国製品に対する信仰心は篤く、実際に精度や耐久性が日本製に比べて1桁以上優れていた。この偏光解析器もさすがで、「がた」というものがなく、偏光子、検光子が高性能で、消光点がぴたりときまり気持ちがよかった。光源は低圧水銀灯で、1/4波長板 (補償板) は546.1 nmのみの波長に対するものである。単波長に対する測定しかできなかったが、それでも自分ではある種の満足感の得られる測定ができた。私の院生時代には、ほかに分光器もコンピューターも何もなく、時間も迫っていたので光学定数測定の段階にとどめざるを得なかったが、幸い後輩が私より桁違いに優秀で、偏光解析器の可能性をぎりぎりまで高めてくれた。

37 清水の舞台から落下傘降下

私が1965年にアメリカ出張から帰国したときは、恩師の蓮沼 宏先生はまだ在職中で、研究室に新人の助手が来てい

^{*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)

た。山口十六夫さんといい、後に静岡大学電子工学研究所教授になった。院生には吉田貞史さん（後産総研研究員、埼玉大学教授）がおり、この2人がコンビを組んで研究を行った。研究者が組んで仕事をする場合、大抵は能力や経験に差があって上下関係ができ、一方が他方をリードする形をとる場合が多いのではないと思うが、この二人は対等で、最後までよい協力関係を保ち続けた。ともに抜群の能力を備えていたが、どちらかといえば山口さんが実験装置の設計、作製、計測、吉田さんが物性、結果の解析が得意で、相互に協力しあって研究を遂行した。

私は、偏光解析は薄膜を蒸着装置から取り出した後で行ったが、特に厚さが10 nm の桁以下の薄膜を真空から取り出したら、大きく物性が変わるだろうことは、電気抵抗の簡単な in-situ（その場）測定から予想していた。本格的 in-situ 測定は、当時の薄膜の研究者にとっては一つの夢、そして越えなくてはならない高いバリアでもあった。

彼等のテーマは偏光解析による薄膜形成過程の研究であった。そこでまず私が宝物と称したツァイスの偏光解析器をベースに、真空蒸着槽をその試料台に載せ、真空蒸着用 in-situ 自動偏光解析装置の設計、組み立てを行うことから始めた。そして当時としては珍しいくらいの高感度で真空蒸着膜形成過程の in-situ 自動測定を行った。問題は上に述べた宝物であるゴニオメーターの試料台部分への真空蒸着装置の取り付けである。蒸着中、連続的に観察を行うのであるから、偏光子、検光子を自動的に回転して消光点を探さなくてはならないが機械的回転は機構上実際のでない。そこで、故高崎 宏静岡大学教授が開発した方式を採用して、偏光子の後に KDP 素子を2つ入れ、おのおのに電圧をかけて方位角と位相を電気的に変調できるようにして、消光点の位置をきめることにした。その結果、光路が長くなり、光学系全体がゴニオメーターの上に納まらない。装置の改良に当たって、私などお宝に手を触れるだけで恐れ入っていたのだが、彼等は若かったせいか、計画がきまるとたちどころに改造に乗り出し、必要なところにはねじ穴を開け、光学系をずらして真空蒸着用 in situ 自動偏光解析装置を短時間で作り上げた。お宝である既製品の偏光解析器の大幅改造など、はじめは清水の舞台から飛び降りる気分であったが、この装置が計画通り順調に稼動した結果からいえば、ただ無暗に飛び降りたというより、落下傘で狙った場所にふわりと着地したというべきだろうか。蒸着装置には入射光用、反射光用、透過光用の3つの光学用の窓が設けられた。偏光解析では測定量は p, s 各成分の反射係数の絶対値の比（ふつう $\tan \Psi$ とおく）と位相差 Δ が求まるだけである。それに対して薄膜を特徴づける定数は、光学定数 n, k と膜厚 d である。そこで、この3個の定数をきめるには、もう一つ独立に光学的性質に関わる量をきめなくてはならない。最後の透過光用の窓は、プリズムでできた基板で屈折し、検光子でなく光検出用光電子増倍管に入って透過率 T を測定し、光学的に膜厚を決定するためのものである。

この装置のおかげで、薄膜形成のごく初期の過程から、偏光状態がどう変わるかを連続的に観測できるようになった。当時としては、偏光解析による薄膜形成過程の in-situ 自動

測定は、きわめて先駆的であったと思う。銀の蒸着膜に関する結果は Jpn. J. appl. Phys., J. Opt. Soc. Am., Thin Solid Films 誌などに発表されが、いまでも案外よかったと思っているのは、偏光解析の結果の表示法をふつうと変えたことである。

偏光解析から得られる直接の結果は、先に述べたように p 成分および s 成分の反射係数 R_p, R_s （=複素数）の比率を表す R_p/R_s の実部である $\tan \Psi$ と両者の位相差を表す Δ で

$$\tan \Psi \cdot \exp(i\Delta) = R_p/R_s$$

の関係にある。ふつうは、測定値は直交軸の横軸に Ψ 、縦軸に Δ をとる。代わりに Ψ を一直線上にとり、 Δ をその直線からの角度でとる極座標表示にして、得られた曲線上に膜厚を表示した結果、ダイナミックな形で蒸着中の偏光状態の変化を追いかけることができた。 Δ という角度を図面上も角度で表したのだから分かり易いと思うのだが、どうも受けがよくなくて、この表示法は広まらなかった。それはともかく、この装置のおかげで、薄膜形成過程の光学的側面からのアプローチができ、勝手な言い分だが、多分、宝物のゴニオメーターを大改造してしまった罪は許してもらえたと思っている。

38 UFO 薄膜？

さて、得られた Ψ, Δ, T 、さらにはそれから計算された光学定数の結果から、薄膜の形成過程、初期の島状構造をどのように理解するかについては、電子分光を用いた測定より仮説の多い考察が必要になった。光学定数の値と薄膜形成初期における島状構造との関係を明らかにするためには、複雑な島の形を、モデル化する必要がある。3次元媒体中に球状粒子が分散している系の有効誘電率の計算は、Maxwell-Garnett 理論として古くから知られていた。この理論はヒントになったが、単純化されすぎており、複雑な形の島が2次的に分布している島状薄膜の結果の解析にはそのままでは適用できない。

島を球でモデル化するのは単純すぎて実際に薄膜の示す光学的性質や特徴を説明することは難しい。かといって、球の一部では対称性が悪くて、たとえば電場による分極などが計算しにくい。そこで島を回転楕円体、つまり UFO 型と考え、それが回転軸を基板面に垂直にして2次的に分布しているとし、軸比や軸比の分散を可変のパラメーターにとることにした。島を回転楕円体で近似したときの島状薄膜のイメージ図を図8に示した。

回転楕円体の反電場係数、内部の自由電子によるプラズマ

図8 島状薄膜の回転楕円体モデル

共鳴振動数，分極率は解析的に求められるので，島を電気双極子で置き換えることにした．以下では，島，回転楕円体，（電気）双極子が適宜出てくるが，文脈に応じただけで，みな同じもののことを述べていると思っていただきたい．

計算の詳細は省略するが，回転楕円体の，入射光による分極とそれによってできた電気双極子間相互作用を考慮した計算から，反射係数比 Ψ と位相差 Δ を薄膜物質の光学定数，実際にはそのもととなる複素誘電率で表す計算公式が求められ， Ψ ， Δ の実測値から複素誘電率をきめた．

複素誘電率の中には回転楕円体の反電場係数と，双極子間相互作用を考慮したために生じる双極子の間の空間の誘電率も含まれるので，島の配置に関する情報も得られる．たとえば銀薄膜の場合，薄膜の形成とともに回転楕円体の基板面に垂直方向の反電場係数が増え，平行方向で減ることが観察されたので，膜の成長につれて島がだんだん球に近い形から扁平な回転楕円体に変形してゆくことがわかった．また，膜厚が 1 nm～10 nm に変化する間に島間の誘電率が基板の値に近い 2.2 から減少して真空の値 1 に近くなったが，これは島間距離がはじめ長くて，基板の誘電率の効果が現れ，島が接近するとともに真空の誘電率に近づくと理解された．

上記の計算は，原理的にはただの代数計算だが，実際の値を求めるのは複雑で面倒臭い．有難いことに，1970 年前後から大型計算機センターが稼動し始め，その恩恵を受けることができた．HITAC5020 などといわれても，今では日立の社員でも聞いたことがないと言いつつ，大型計算機の威

力は絶大であった．

UFO の集合体モデルが果たしてどのくらい島状薄膜を近似できたといえるかは議論の余地もあろう．依然として隔靴搔痒に思えるかもしれない．しかし，複雑な形の島を双極子で置き換えた結果，実際の形を電顕でただ眺めるのとは違った見方ができ，薄膜の物性としてそれなりに意義がある結果を示してくれたのではないと思う．

この結果が上記の雑誌に掲載された後しばらくして，オランダのグループからさらに島の形や双極子間相互作用などのモデルを一般化した報告が，私信の形で届くようになった．それは確かに進歩ではあったが，計算の煩雑さのわりに結果の違いが少なく，そのうち報告が届かなくなった．もっと積極的に分光を取り入れる測定法や島の移動などの動的振舞いの解析など新展開があってもよいと感じた．それ以降，偏光解析による薄膜形成過程の研究は途絶えているようである．最近では私も不勉強で研究の現状を把握できていないが，お金がなくても薄膜形成過程やエピタキシャル成長に関心がある人には，偏光解析によるアプローチは試みる価値のある方法の一つだと思っている．なお，最近の本誌，S. Ohno, K. Shudo and M. Tanaka: J. Vac. Soc. Jpn, **53** (2010) 413 で，偏光解析ではないが，類似の反射分光法で表面の最表面現象を観測する手段の解説が載っている．私に測定経験はないが，表面における原子の挙動や反応の動的観察手段として高感度で興味深いので，参考にして頂きたい．（つづく）