

## 銀 蒸 着 薄 膜 の 密 度 測 定

岡 田 正\* 岸 本 俊 祐\*\* 藤 田 志 郎\*

(昭和 51 年 9 月 8 日 受 理)

## A Method of Measurement of the Apparent Density of Evaporated Thin Ag Films

Tadashi OKADA, Shunsuke KISHIMOTO and Shiro FUJITA

(Received September 8, 1976)

In this report, a method for measuring the apparent density of evaporated thin Ag films is described.

This measurement is based on the use of a digital thickness monitor and a multiple beam interferometer.

The measured values by this method are compared with the values obtained by the weighing method.

An empirical formula which expresses the relation between the thickness and the apparent density of evaporated thin films is proposed.

## 1 緒 言

蒸着薄膜の諸特性を調べる上で、薄膜の密度は重要な要因の一つであることが知られている<sup>1)2)</sup>。一般に、膜の密度はバルクのそれより小さめで、蒸着条件にも依存する。膜厚が十分厚くなればバルクの密度に近づくと言われているが<sup>3)</sup>、厚い膜でもバルクの値よりかなり小さい場合もあると報告されており<sup>4)</sup>、定量的な考察が十分行なわれていないようである。

蒸着薄膜の密度は、膜の質量と体積（実質的には膜厚）を求めれば得られるが、質量の測定には、原理的に簡単に基準的なマイクロバランスによる秤量法が古くから用いられている<sup>5)</sup>。しかし、この方法は厚さが数 100 Å 以下の膜の場合には、ある程度の面積を持ちしかも軽い（少なくとも 1 cm<sup>2</sup> 以上で、できれば数 10 mg 以下の）基板が必要なこと、蒸着後膜を秤量のため大気中に取り出さねばならないことなどの不確定要素が入りやすく、技術的熟練を要する。

そこで、測定技術がほとんど不要でしかも真空中で測定できる方法を考案した。それは、水晶振動子を用いた蒸着膜厚監視計（以下膜厚監視計という）で自動的に表示される膜厚と、繰り返し反射干渉膜厚計（以下干渉膜厚計という）で得られる同じ膜の膜厚を比較するものである。

数 100 Å 程度の銀蒸着薄膜の密度を測定し、秤量法によって得られた密度と比較することにより、この方法で密度が測定でき得ることを確認した。さらに、蒸着速度をパラメータとして膜厚と密度の関係を求めた。このデータの整理にあたって、新しく密度と膜厚の関係を示す実験式を提案し、定量的な考察を行なったので報告する。

## 2 密度測定の方法

薄膜の密度を求めるには、膜の質量とその体積を測定しなければならない。膜の面積は基板の幾何学的形状で決まるので、体積を求めるには、膜厚を知ればよい。このため我々は、オプティカルフラット上に基板と同一条件で蒸着された膜の厚さを、干渉膜厚計で測定することにした。

また、同時に基板と同一条件で膜厚監視計の水晶振動子に蒸着を行なえば、振動子に付着した膜の質量に比例して水晶振動子の発振周波数が変化するので、その変化分  $\Delta f$  より膜の質量に関する情報を得ることができる。今、振動子の発振周波数がその変化分  $\Delta f$  より十分大きければ、振動子に蒸着された膜の厚さを  $T_d$ 、密度を  $\rho_d$  として、単位面積当りの質量  $m$  は、

$$m = C \cdot \Delta f = \rho_d \cdot T_d$$

と表わされる<sup>6)</sup>。ここに  $C$  は、膜厚監視計の初期条件や感度に関する定数である。我々の使用した膜厚監視計 (SLOAN 社製 DTM-200 型) は、通常あらかじめ適当な密度の値  $\rho_d$

\*電気工学科 \*\*応用物理

を設定することにより、膜厚  $T_d$  が  $\text{\AA}$  単位でデジタル表示されるようになっている<sup>6)</sup>。

我々は、膜厚を干渉膜厚計で独立に測定し、逆に  $T_d$  がその値に一致するように  $\rho_d$  を決めて、密度を求めることにした。すなわち、単位面積に同一条件で蒸着された他の膜(オプチカルフラット)の実際の膜厚  $T$ 、密度を  $\rho_q$  とすれば、同じだけの質量  $m$  が付着するとしてよいから

$$\rho_q \cdot T = \rho_d \cdot T_d (=m)$$

が成り立つ。よって、膜厚監視計を用いて測定した密度  $\rho_q$  は、膜厚監視計の表示膜厚  $T_d$ 、設定密度  $\rho_d$  と干渉膜厚計で測定した真の膜厚  $T$  より

$$\rho_q = \frac{T_d}{T} \rho_d \quad (1)$$

と求められる。この方法は、特別な基板などを使うことなく、蒸着終了と同時に容易に膜厚監視計の読みが得られ、広く使われている干渉膜厚計の測定値と組み合わせるだけで簡単に密度が測定できるという利点がある。

### 3 実 験

真空蒸着装置のベルジャー内の配置を、Fig.1 に示す。蒸着源のヒータ(タングステンボート)上約 23cm に、秤量用蒸着基板(15×15mm<sup>2</sup>、約 20mg のマイカ板)、オプチカルフラット(15mm $\phi$ ) 2個、膜厚監視計のセンサーヘッド(12mm $\phi$ の水晶体振動子)のそれぞれを、ヒータの長さ方向に並ぶように置いた。この配置において、タングステンボートの中心から基板などを見込む立体角は、 $1.5 \times 10^{-2}\text{sr}$ である。また、基板を中心としてオプチカルフラッ

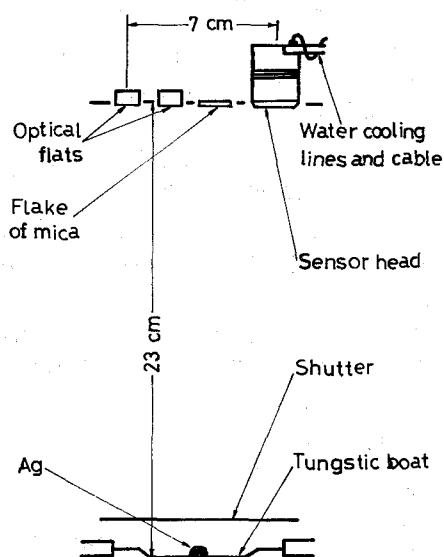


Fig.1 Schematic representation of the arrangement in bell jar.

トとセンサーヘッドは対称で、基板に対する両者への蒸発粒子の入射密度の偏差は 2% 以下である<sup>6)</sup>。よって、これらは同一条件で蒸着されるとみなしてよい。

蒸着金属は、純度 99.999% の銀粒を用いた。ベルジャー内の真空度が、 $8 \times 10^{-6}\text{Torr}$  以下になったときヒータを加熱し、銀粒が十分溶融したことを確かめた後シャッターを開いて蒸着を始めた。膜厚監視計の表示が所要の値になったら、シャッターを閉じ蒸着を終える。この間の時間を測定するとともに、一定の割合で蒸着されるようヒータ電流を監視した。

2 個のオプチカルフラットは蒸着後、干渉膜厚計(波長 5461  $\text{\AA}$ ) で膜厚が測定され、この平均値を蒸着薄膜の厚さ  $T$  とした。マイカ板は、秤量感度  $1 \mu\text{g}/\text{div.}$  のマイクロバランスを用いて蒸着前後の質量が測定され、その差から膜の質量を求めた。そして、先に干渉膜厚計で求めた膜厚  $T$  を用いて、秤量法による密度  $\rho_w$  を計算した。

蒸着速度は、 $\text{\AA} \cdot \text{sec}^{-1}$  という単位がよく使用されるが、本実験のように密度が変化している場合は、単位面積、単位時間当りの付着質量の方がより適切に膜の形成状態を示すと思われる。そこで、 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$  で表示しデータを整理することにした。

以上のようにして、膜厚 80~550  $\text{\AA}$ 、質量 20~150  $\mu\text{g}$ 、蒸着速度  $2.5 \times 10^{-8} \sim 1.4 \times 10^{-6} \text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$  のデータを得た。

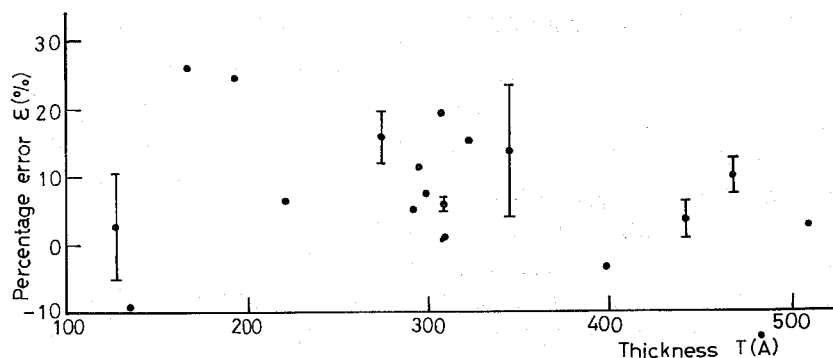
### 4 結果および考察

二つの方法で測定した密度  $\rho_w$ 、 $\rho_q$  を比較するため、秤量法を基準にとって誤差率  $\varepsilon$  を

$$\varepsilon = \frac{\rho_q - \rho_w}{\rho_w} \times 100 (\%)$$

で定義した。この結果を、Fig.2 に示す。これによれば、膜厚監視計を使って測定した密度と秤量法による密度は十分対応しており、前者の方法で密度が測定できることが確認された。しかし、その値は膜厚監視計を使った方が秤量法によるよりも、膜厚によらず約 9% 大きい。これは、吸着の問題や器差などの影響であろうが、今後秤量法を基準にとって補正を加えることにする。なお、蒸着速度と誤差率は、相関係数  $-0.12$  で相関はないといえるが、膜が薄くなると当然ながら測定誤差は増す。

次に、蒸着速度をパラメータにして、膜厚と密度の関係を求めるため、蒸着速度によりサンプルを三つのグループに分類した。それぞれのグループの代表蒸着速度は、A:  $3 \times 10^{-8} \text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ 、B:  $5 \times 10^{-7} \text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ 、C:  $1 \times 10^{-6} \text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$  であり、各グループ内での蒸着速度のバラツキは、 $\pm 10\%$  以内である。膜厚と密度の関係は、三つのグループとも同様な傾向で、 $100 \text{\AA}$  で  $7 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  程度

Fig.2 The relation between  $T$  and  $\varepsilon$ .

の値が、膜厚とともに漸増しバルクのそれ  $10.5\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  に近づく。(グループCの測定結果を, Table1, Fig.3に示す。)

Table 1 Experimental results of the sample group C.

Film thickness $T$ (Å)	Displayed* thickness $T_d$ (Å)	Measured* density $\rho_q$ ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	Corrected density $\rho$ ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	$T/\rho$ ( $\text{Å}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{cm}^3$ )
81.3	538	6.62	6.08	13.4
89.3	615	9.89	6.33	14.1
96.2	719	7.48	6.88	14.0
122	887	7.28	6.70	18.2
138	1159	8.42	7.74	17.8
161	1493	9.28	8.53	18.9
184	1616	8.80	8.09	22.7
223	2120	9.52	8.75	25.4
225	2062	9.17	8.43	26.7
226	1978	8.75	8.05	28.1
235	1888	8.03	7.38	31.9
270	2634	9.76	8.97	30.1
287	2668	9.30	8.55	33.6
296	3066	10.4	9.53	31.1
329	3274	9.97	9.16	35.9
344	3542	10.3	9.48	36.2
382	3822	10.0	9.21	41.4
389	4032	10.4	9.54	40.7
399	4134	10.4	9.53	41.9
432	4371	10.1	9.31	46.3
461	4538	9.84	9.05	51.0
479	4926	10.3	9.45	50.7
508	5183	10.2	9.37	54.2
542	5571	10.3	9.45	57.4

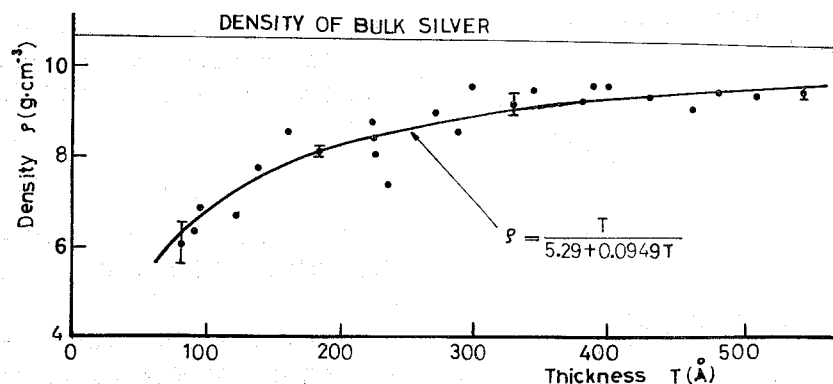
\*  $\rho_d=1$ 

Fig.3 The apparent density as a function of thickness. (Sample group C)

この関係をより定量的に比較するため、密度 $\rho$ と膜厚 $T$ の間に

$$\rho = \frac{T}{a+bT} \quad (2)$$

ここに  $a, b$  は定数。

なる実験式が成り立つものとする、 $T/\rho$ 対 $T$ の間には直線関係が成り立つはずである。実際各グループについてこれらの量をプロットすれば、Fig.4~Fig.6が得られる。いずれも相関係数0.96以上で直線関係とみなせるので、最小二乗法で $a, b$ を決定すれば、Table 2が得られる。Table 2には参照のため、M.S.Blois ら<sup>3)</sup>の銀の密度の測定値を使って計算した値も同時に示してあるが、異なる条件でも(2)式がよく適用できる。また、Fig.3の曲線は、Table 2の $a, b$ の値を(2)式に代入して描いたもので、測定値をよく近似している。

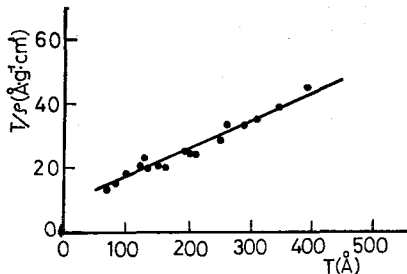


Fig.4 The relation between  $T$  and  $T/\rho$ .  
(Sample group A)

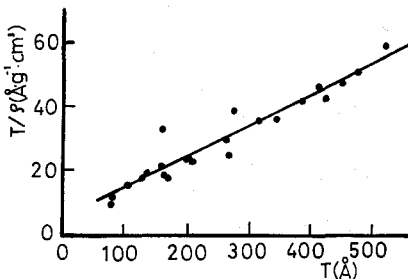


Fig.5 The relation between  $T$  and  $T/\rho$ .  
(Sample group B)

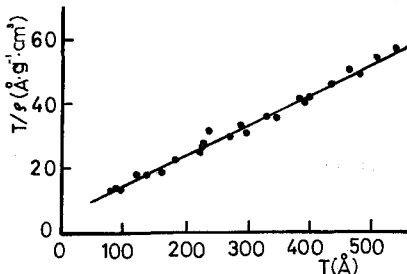


Fig.6 The relation between  $T$  and  $T/\rho$ .  
(Sample group C)

Table 2 Calculated results for the constants in eq.(2).

Sample group	$a$	$b$	$\rho_{\infty}=1/b$
A	8.09	$8.93 \times 10^{-2}$	11.2
B	5.30	9.63	10.3
C	5.29	9.49	10.5
Blois et al. <sup>3)</sup>	13.7	9.18	10.9

次に、(2)式の定数の意味を考える。まず(2)式において、 $T \rightarrow \infty$ にしたときの密度を $\rho_{\infty}$ とすれば

$$\rho_{\infty} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{T}{a+bT} = \frac{1}{b}$$

となる。すなわち、 $b$ の逆数は膜厚が十分厚くなったときの密度に相当する。この値は、特別な条件でなければバルクの値になると言われているが<sup>4)7)</sup>、実際Table 2の $\rho_{\infty}$ について統計的検定を行なえば、危険率5%でこのことは正しい。

また、 $a$ の大小はFig.3のような $T-\rho$ 曲線において収束の程度に関係する。 $a$ が大きければゆるやかに、小さければすみやかに一定値(上のことからバルクの密度といってよい)に近づくことになる。本実験のようにパラメータとして蒸着速度をとれば、 $a$ は蒸着速度の関数である。各データグループを比較すれば、グループAは $a$ の値が大きく、他のグループB・Cに比べて粗な状態にある。これは、薄膜の蒸着速度に関する一般的性質の説明と一致しており<sup>8)</sup>、それを数的に表わしたものと見える。しかし、 $b$ の意味ほど明確でないで、さらに詳しい検討を要する。

Table 2のM.S.Blois らの結果は、この文献でも述べられているように、基板の清浄度の問題や他の条件が不明なこともあって、 $a$ を直接我々のデータと比較できないが、 $b$ については前述の結果が確認されており、(2)式の妥当性はいえる。

いずれにしても、実験データを(2)式の実験式にあてはめれば、蒸着速度に依存した粗密度と、膜厚が十分厚くなったときの最終密度という二つの重要な情報が読みとれることがわかり、密度の変化についての定量的表現を得たことになる。

## 5 結 言

蒸着薄膜の密度測定が、水晶振動子を応用した膜厚監視計と干渉膜厚計の測定値を比較するという簡単な方法でできる。

この方法による密度が、秤量法によるそれと対応していることを確認したが、吸着や器差などのためか、秤量法を基準として約9%大きく測定された。

この方法で蒸着速度をパラメータにとり、銀蒸着薄膜の密度 $\rho$ と膜厚 $T$ の関係を測定したところ

$$\rho = \frac{T}{a + bT} \quad (2)$$

なる実験式で表わされることがわかった。ここで、 $a, b$ は定数で、次のような意味をもつ。

$a$ は蒸着パラメータの関数で、薄膜の粗密の程度に関係し、同一膜厚で $a$ が大きければ粗、小さければ密である。実験結果も、一般的な薄膜の性質とほぼ一致している。

$b$ は、膜厚が十分厚くなったときの最終密度の逆数になるが、実験結果から最終密度がバルクのそれに等しいということが確認された。

以上のように、所期の目的である、簡便な密度の測定法と、膜厚と密度の定量的考察の可能な実験式が得られたことになる。一方、銀以外の物質や、他のパラメータに対しても(2)式が適用できるかどうか、また定数(特に $a$ )に対

する詳しい検討が今後に残された課題である。

最後に、マイクロバランスの使用について便宜をおはかり下さった本校金属工学科、谷岡守教授に対し、厚く御礼申し上げる。

## 文 献

- 1) 三宅, 薄膜の基礎技術, (昭43), 29, 朝倉書店.
- 2) 中田ほか, 第33回応物講演予稿集 2, (昭47), 256.
- 3) M.S.Blois et al., J. appl. Phys., 25-3 (1954-3), 338.
- 4) N.A.Wright, J. Vacuum Sci. Technol., 4 (1967), 41.
- 5) 日本学術振興会, 薄膜工学ハンドブック, (昭39), I-235, オーム社.
- 6) SLOAN., DTM-200 Installation and Operating Instruction (2nd ed.), (1973-1).
- 7) 沢木, 真空蒸着, (昭40), 148, 日刊工業新聞社.
- 8) 沢木, 真空蒸着, (昭40), 173, 日刊工業新聞社.