



## 研究ノート

## 金属薄膜の光音響計測

東 健 策\*

物質に光を照射したとき、励起状態から元の状態にもどる過程で、吸収された光エネルギーの一部が熱エネルギーの形で消費される（無放射遷移による吸収と呼ばれる）。いま、照射する光を周期的に断続すると、光の吸収にともなう熱の発生も同じ周期で起こる。このとき、試料物質の発熱部あるいは試料物体に接している媒質との界面に周期的疎密状態が生じ、光の断続周波数に同期した音響波を発生することになる。この物理現象を光音響効果（photoacoustic effect）という。最近、この光音響効果を基礎にした計測法が固体試料を扱う研究者の関心をひき、多方面にわたる分野で特色のある応用研究が進められている<sup>1)2)</sup>。特に、

- (1) 吸収スペクトルの測定手段としての光音響分光法（photoacoustic spectroscopy, PAS と略記される）
- (2) 表面層や界面の構造観測を目的とする光音響顕微（映像）法（photoacoustic microscopy）

については多数の研究報告があり、実用性の高い技術として有望視され、急速に発展しつつある。これらの計測法の主な特長としては、

- (a) 測定試料の形状や形態に対する制約が少ない（例えば、強い光散乱を示す試料でも、そのまま測定の対象にできる）。
- (b) 比較的簡単な道具立てで、微弱な吸収を高感度に測定することができる。
- (c) レーザーとの相性が良い。

などが挙げられる。

このノートでは、上記のような利点を生かした応用例の一つとして、金属薄膜の吸収測定に関する筆者らの仕事の一部を紹介する<sup>3)</sup>。

金属表面層の光学的特性は試料表面形状の影響を受けやすく、例えば数 nm オーダーの微小な表面あらしによってもその反射特性に著しい変化が生じることが知られている<sup>4)</sup>。このような金属の表面性状に関連した事柄を調べるために光音響法を利用してみた。図1は試作した測定系の概略を示したものである。この図では励起光源として He-Ne レーザーを使った例を示したが、分光的測定が必要な場合には、もちろん波長可変の光源（例えば Xe アークランプと分光器）を用いる。照射光束の断続は音声周波数の範囲で任意に設定できるが、本実験では光源強度の制約から数+Hz 程度で行なっている。照射スポット径は試料表面上で 2~3 mm である。

さて、この測定系の中心部は真空蒸着容器に取り付けられた光音響セル（PA CELL）である。この研究では蒸着薄膜試料をその場測定するのに都合のよいメンブレン型を用いている。図2はその構造を示したものである。この光音響セルの特長は、セル窓（セル内の大気圧空気を密閉する蓋）としての金属箔（FOIL）自身が、同時に蒸着膜（FILM）の基板としての役

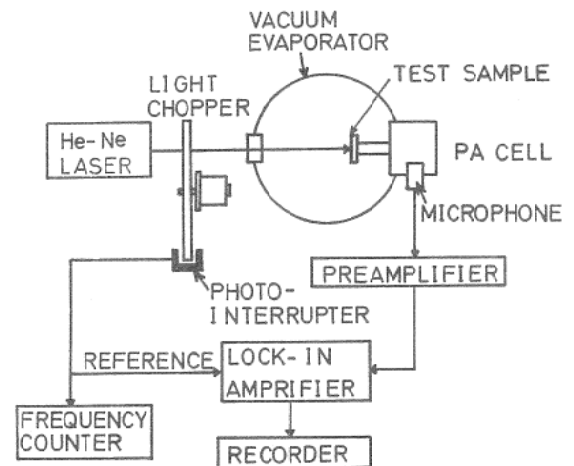


図1 光音響計測装置の概略

\*東 健策 (Kensaku AZUMA), 大阪大学, 工学部, 精密工学科, 山田研究室, 助教授, 工学博士, 精密工学

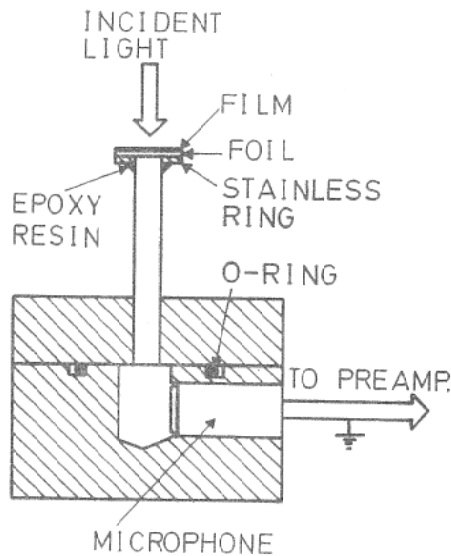


図2 光音響セル (メンブラン型)

表1 二、三の金属の熱拡散長 $\mu$ および光の浸入深さ $Z^*$  (室温, 垂直入射, 波長 $\lambda=633\text{nm}$ の条件で推算)

Metals	Al	Ag	Au
$\mu$ (mm)	$5.2/\sqrt{f}$	$7.4/\sqrt{f}$	$6.1/\sqrt{f}$
for $f=31\text{Hz}$	0.93	1.3	1.1
$Z^*$ (nm)	16	25	30

割りも果しているところにある。金属箔の厚さは大気圧に耐え得る範囲で薄いものを選べば良く、我々は $15\sim 30\mu\text{m}$ 程度のものを使用している。この程度の厚さの箔を使用すれば、表1から明らかなように、光学的に厚く熱的に薄い(光の浸入深さ $Z^*$ に比べて十分厚く、熱拡散長 $\mu$ に比べて非常に薄い)という条件が満たされることになり、試料表面層での吸収(発熱)に比例した音響信号を得ることができる。この試料部はステンレス鋼のリング上に保持され、内径 $4.4\text{mm}$ のキュプロニッケル管を介してセル本体につながっている。音響信号の検出器としては市販のエレクトレット型マイクロホンを使用している。なお、試料薄膜を作製するときの蒸着条件は、真空度： $2 \times 10^{-5}\text{Torr}$ 、蒸着速度：約 $0.2\text{ nm/sec}$ である。

このような方法で得られた測定結果のうちで興味深いと思われるものの一つは、極薄蒸着膜の異常吸収現象である。すなわち、蒸着膜厚が

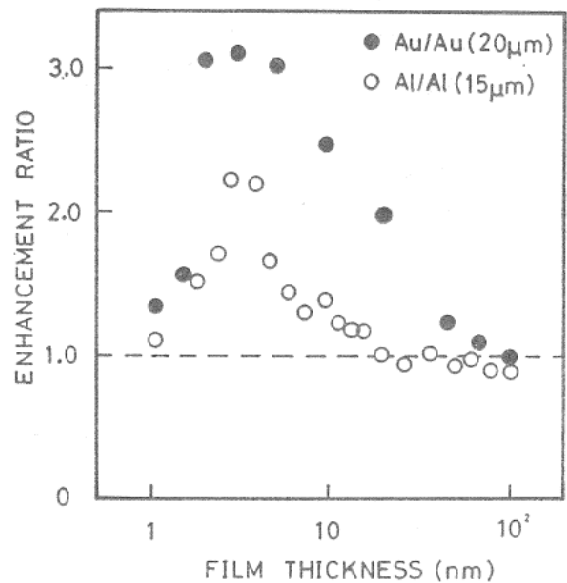


図3 光音響信号の膜厚依存性  
試料：Au 蒸着膜/Au 箔 ( $20\mu\text{m}$ ) および Al 蒸着膜/Al 箔 ( $15\mu\text{m}$ )  
励起光源：He-Ne レーザー ( $5\text{mW}$ , 垂直入射)

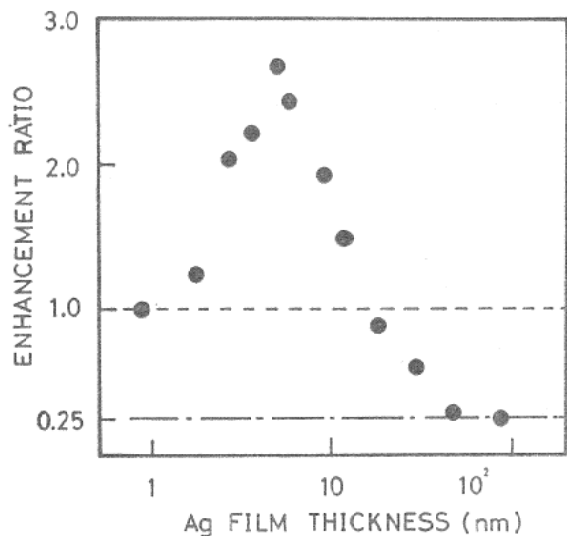


図4 Ag 蒸着膜/Al 箔 ( $15\mu\text{m}$ ) 試料における光音響信号の膜厚依存性  
励起光源：He-Neレーザー ( $5\text{mW}$ , 垂直入射)

数 nm 程度の非常に薄い試料では、蒸着金属が基板箔と同種の金属の場合でも (異種の場合はもちろんのこと)、観測される光音響信号が著しく増強するという現象である。図3に Au および Al 金属を試料とした場合の光音響信号の蒸着膜厚依存性を示す。横軸は蒸着膜厚を、縦軸は光音響信号の増強比を表わしている。この図から明らかなように、増強効果は膜厚がそれ

ぞれの金属に対する光の浸入深さ（表1参照）より小さい場合に生じ、その増強の度合いは数 nm オーダーの膜厚のとき2～3倍に達する。これと同様の現象が Ag や Cu の試料についても観測されている。図4は、基板箔と蒸着膜が異種金属の場合の例を示したものである。基板箔が Al, 蒸着膜が Ag という組み合わせである。バルク状態（基板箔単独あるいは十分厚い蒸着膜）では照射光（波長=633nm）に対する Ag 試料の吸収は Al 試料のそれに比べてかなり小さい。にもかかわらず、図3に示した場合とほぼ同様の増強現象が生じている。このような異常吸収が起こる原因としては、1：微小な（数 nm オーダーの）表面あらさの付加的な増加、2：蒸着膜と基板の界面（表面層）における不均質、などが挙げられる。いずれにしても試料の表面層において、いわゆる“不完全さ”が増大するために、表面プラズモンの失活が促進されることに起因すると考えられる。

光音響法では、無放射遷移による吸収特性が直接測定できるため、通常の透過・反射特性や散乱強度の測定法で得られる情報に対してちょうど相補的な意味をもつ知見が得られる。従って、この方法を活用することにより、金属のみならず固体の表面層の光学的特性に関して従来とは異なった視座から追求する新しい道が拓かれると思われる。

#### 参考文献

- 1) Allan Rosencwaig : "Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy", (John Wiley and Sons, New York, 1980).
- 2) 沢田嗣郎編：“光音響分光法とその応用—PAS”, 学会出版センター (1982).
- 3) K. Azuma, H. Miyamoto, H. Inoue and T. Yamada : Jpn. J. Appl. Phys. 22 (1983) 1672
- 4) O. Hunderi : Surface Sci. 96 (1980) 1.

