

# ピコ秒レーザー超音波スペクトロスコピーによる ナノ薄膜の弾性定数の精密測定



研究ノート

荻 博 次\*

Precise measurement of elastic constants of ultrathin films using picosecond laser ultrasound spectroscopy  
Key Words : thin film, elastic constants, picosecond ultrasound

## 1. はじめに

弾性定数は物質の変形抵抗を規定する量であり、あらゆる構造物の設計において必要とされる。MEMS や NEMS の構成材料であるナノ薄膜 (膜厚  $< \sim 100$  nm) に対しても例外ではなく、デバイスの設計時には弾性定数が必要とされる。特に、高周波バンドパスフィルタである弾性波デバイスにおいては、それを構成する薄膜の弾性定数がフィルタの中心周波数を決定するため、重要な設計因子となる。しかし、ナノ薄膜においては一般的にバルクの弾性定数を使用することができない。非晶質部や粒界の不完全結合部などが存在し、バルク値を大きく下回ることが多く [1-3]、また、巨大な弾性ひずみや表面エネルギーの作用により、バルク値を上回ることもあるためである [4, 5]。実用的・学術的意義の高さのため、ナノ薄膜の弾性定数を計測する手法が世界中で研究されてきたが、形状の制約のため、精密測定は極めて困難であった。

近年、筆者らは、極短パルス光によって薄膜内に励起した超高周波弾性波を用いて、精密に薄膜の弾性定数を測定する手法を確立した。これをピコ秒レーザー超音波スペクトロスコピー法と呼び [4-7]、多種の薄膜やナノワイヤの弾性定数と内部組織との関係を探究している。本稿においては、この手法の原理について解説し、いくつかの測定結果を紹介す

る。

## 2. 測定手法

計測法の根本原理は、ポンプ・プローブ音響計測に従う [8, 9]。例えば、金属薄膜にレーザー光をほんの一瞬 ( $\sim$  百フェムト秒) だけ照射する場合を考える。照射箇所の温度は瞬間的に上昇して熱応力が発生し、これが音源となって薄膜が厚さ方向に共振する (膜厚方向に伸び縮みする振動)。共振周波数には厚さ方向の弾性定数の情報が含まれるため、この周波数を精度よく測定することができれば、弾性定数が得られる。しかし、これは容易なことではない。なぜなら、薄膜が薄いとき、厚さ方向の共振の周期は非常に短く、ピコ秒オーダーであり、通常の計測装置ではこれほど短時間に起こる現象を観測することはできない。ところが、ピコ秒という時間は光からすると決して短時間ではない。例えば、10 ピコ秒の間に光は 3 mm も進むことができる。このように、光速と音速が 5 桁以上も異なることを利用して、ナノメートル・ピコ秒オーダーで起こる物理現象をミリメートル・秒オーダーのマクロの計測法によって正確にとらえることができる。

図 1 は、我々が構築した光学系の一例であり、上述のような計測を可能にする。チタン・サファイアパルスレーザー (波長 800 nm) からの出力パルス光を偏光ビームスプリッタによりポンプ光とプローブ光に分離する。ポンプ光をコーナリフレクタにより光路調整した後、試料表面に集光して超音波を励起する (励起される超音波の周波数は THz 域に及ぶ)。プローブ光は、非線形光学結晶に通して倍波とした後 (波長 400 nm)、さらに分離し、一方を参照光としてバランス検出器に取り込み、もう一方を試料に集光し、弾性波の検出に用いる。弾性ひずみによって光の反射率がわずかに変化するため、反



\* Hirotsugu OGI

1967年11月生  
現在、大阪大学 大学院基礎工学研究科  
准教授 博士 (工学) ナノメカニクス,  
弾性波デバイス  
TEL : 06-6850-6187  
FAX : 06-6850-6187  
E-mail : ogi@me.es.osaka-u.ac.jp

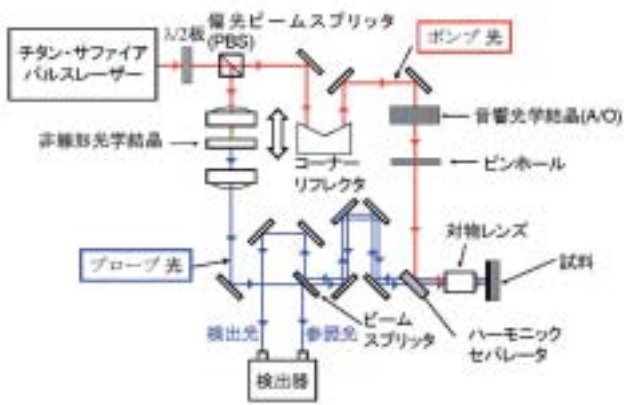


図1

射したプローブ光の振幅と位相は参照光のそれらとは異なる．その反射光を検出器に入力し，参照光の成分を差し引いた出力を観測する．コーナーリフレクタを移動してポンプ光の光路長を変化させることにより，ポンプ光が入射してからプローブ光が試料表面に照射されるまでの時間を変化させる．これにより，超高速で起こる試料表面近傍のひずみ分布の時間変化をプローブ光の反射率を介して測定することができる．

### 3. Pt 薄膜の弾性定数の異常増加

極短パルス光を薄膜に照射すると，様々なモードの音響フォノン振動が生じる（鐘に瞬間的な衝撃を与えると，多くの共振モードが発生する原理と同様）．膜厚が薄い（ $\sim < 50$  nm）とき，伝ばしない定在波モードが発生し，その振動の様子が反射率変化から観測できる．例えば，図2は厚さの異なるPt薄膜内において発生した共振現象の観測例である[4]．観測した振動をFFT解析することにより，共振周波数が得られ，これから薄膜の弾性定数が決まる．薄膜の音響インピーダンスが基板のそれよりも大きいとき，基本モードの共振周波数を $f$ とすると，膜厚方向の弾性定数は

$$C = (2df)^2 \quad (1)$$

により得られる．ここで， $\rho$ は質量密度， $d$ は膜厚である．膜厚はX線反射率測定により正確に決定することができる．

図3はPt薄膜の面直弾性定数 $C$ の膜厚依存性である．図中の破線は多結晶体のバルク値である．薄膜においては結晶粒間の不完全結合や非晶質部が存

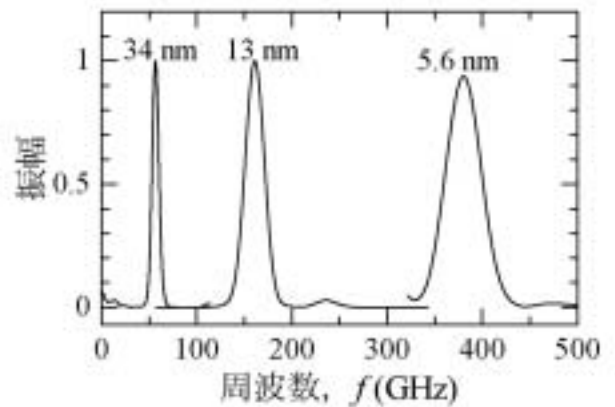
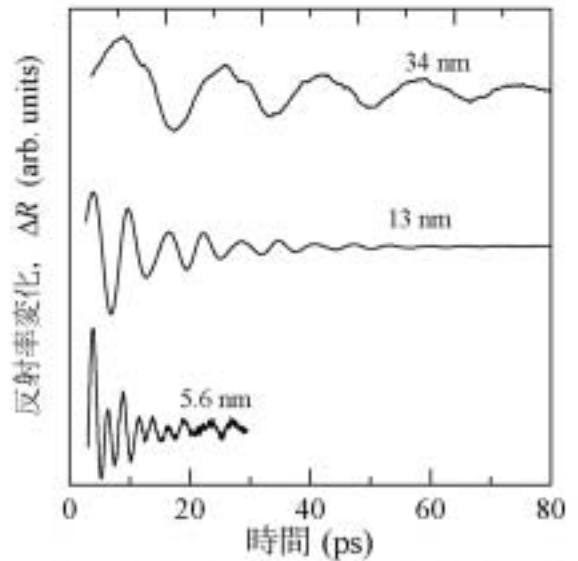


図2

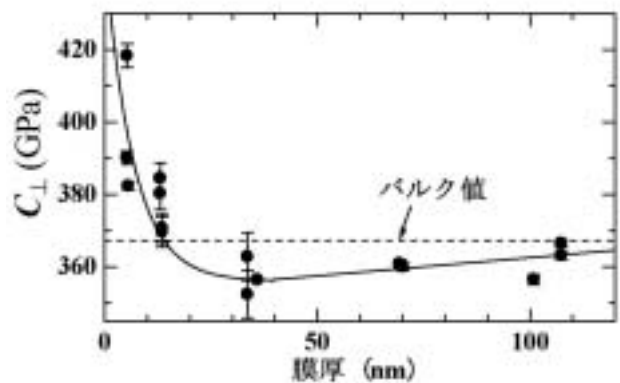


図3

在するために，一般に弾性定数はバルク値を下回ることが多い．しかし，膜厚が20 nmを下回るとPtの弾性定数は急激に増加し，バルク値を大きく上回ることが明らかとなった．この原因は完全には解明されていないが，膜厚が薄いことにより表面原子層の占める割合が増加し，表面近傍の異常弾性が有意に観測された可能性が高い．

#### 4. ブリルアン振動による薄膜の弾性定数測定

薄膜が透過・半透過性薄膜（酸化物や半導体など）のとき、以下に説明するブリルアン振動が観測され、この周波数から弾性定数を正確に決定することができる。この手法では膜厚測定を必要としないという利点を有する。図4に原理の概念図を示す。試料表面に10 nm程度の薄いAl薄膜を成膜しポンプ光を照射してAl部の熱膨張により膜厚方向に縦波超音波を励起する。縦波は粗密波であり、物質内の電荷密度もこれと同じ波長で分布する。つまり、屈折率もこの波長で変化するために、光から見れば超音波は回折格子となる。この状態からプローブ光が薄膜内に入射されると一部は表面で反射するが、Alが薄いので大部分は試料内に透過して超音波によって回折される。回折条件は、光の物質内での波長（ $\lambda/n$ ）が超音波の波長（ $\lambda_a$ ）の2倍に等しいときである。ここで $n$ はプローブ光の屈折率を表す。超音波が薄膜内部へ進行すると、回折光は表面反射光と干渉し、反射率に振動が生じる。この振動がブリルアン振動である。プローブ光を試料表面に対して垂直に入射するとき、ブリルアン振動の周波数 $f_{BO}$ は超音波の周波数と等しく、

$$f_{BO} = \frac{2n}{\lambda} \lambda_a \quad (2)$$

と表される [6, 10]。つまり、ブリルアン振動の周波数と屈折率を測定することにより、音速 $v_a$ および弾性定数 $C$ が決まる。屈折率はエリプソメトリー法によって測定することができる [11]。

図5は、Si基板上に成膜したアモルファスSiO<sub>2</sub>薄膜（膜厚は約1 μm）の試料に対して観測された反射率変化である。低周波の振動の後、高周波の振動が観測されている。前者はSiO<sub>2</sub>薄膜からのブリルアン振動であり後者はSi基板からのそれである。SiはSiO<sub>2</sub>よりも屈折率と音速がともに大きく、そのため、高い周波数のブリルアン振動が観測される。Si部の振動の減衰は、超音波の減衰ではなく光が急激に減衰することによる。

図6に反応性スパッタリング法によって作成したアモルファスSiO<sub>2</sub>薄膜の弾性定数とスパッタリング電圧との関係を示す。薄膜の弾性定数はバルク値を大きく上回っており、また、成膜条件に強く依存することを示している。このように、薄膜の弾性定

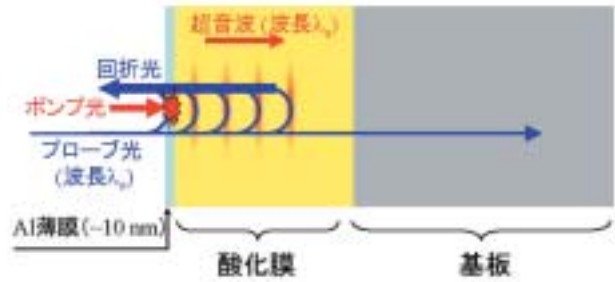


図4

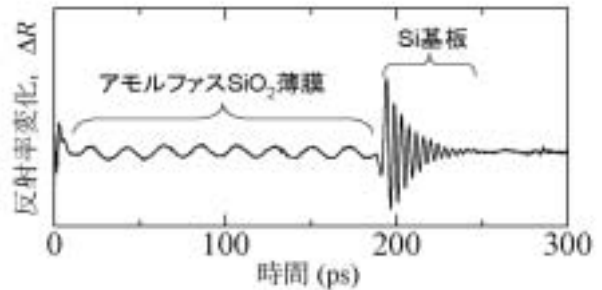


図5

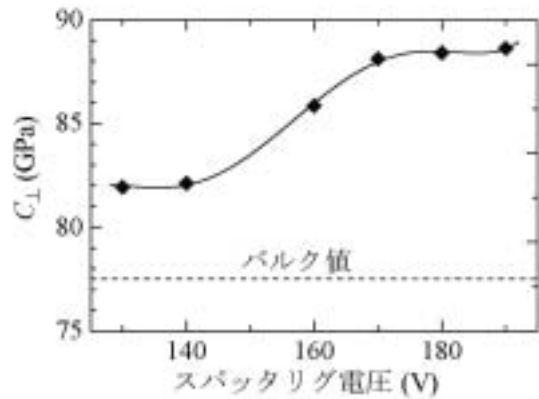


図6

数に対してバルク値を使用することができない場合が多い。

#### 5. おわりに

本稿で紹介したピコ秒レーザー超音波法は薄膜の弾性定数測定に極めて有効な手法であり、非接触測定のため他のいかなる測定法よりも精度は高いであろう。周波数がサブテラヘルツ域におよぶとはいえ、原子間距離よりも波長は十分に長いため、結晶の分散性は無視することができ、得られる弾性定数は通常の数 MHz 域の超音波計測から得られる値とほぼ等価である。

#### 参考文献

1. N. Nakamura et al., J. Appl. Phys. 94, 6405 (2003).

2. H. Ogi et al., Appl. Phys. Lett. 86, 231904 (2005).
3. N. Nakamura et al., Phys. Rev. B 77, 245416 (2008).
4. H. Ogi et al., Phys. Rev. Lett. 98, 195503 (2007).
5. H. Ogi et al., Appl. Phys. Lett. 90, 191906 (2007).
6. H. Ogi et al., Phys. Rev. B 78, 134204 (2008).
7. H. Ogi et al., Phys. Rev. B 82, 155436 (2010).
8. C. Thomsen et al., Phys. Rev. Lett. 53, 989 (1984).
9. C. Thomsen et al., Phys. Rev. B 34, 4129 (1986).
10. A. Devos and R. Côte, Phys. Rev. B 70, 125208 (2004).
11. R. Azzam and N. Basharra, Ellipsometry and Polarized Light (North-Holland, Amsterdam, 1977).

