

# 光音響分光法に於ける RG 理論を用いた 表面吸着層の評価

中川 紀美雄\* 栗田 満史\*\* 赤尾 文雄\*

\*岡山理科大学電子工学科

\*\*岡山理科大学理学研究科

(昭和62年9月30日 受理)

## 1. まえがき

「光を吸収する物質に、光を断続的に照射すると、その断続周波数と同じ周波数の音波が発生する現象」は光音響効果 (Photoacoustic Effect 略して P A 効果) と呼ばれており、1880年、A. G. Bell<sup>1)</sup>らによって発見された。当時は適当な光源と検出器がなかったために有効な利用もされず忘れられていたが、安定で高輝度なキセノンランプと高感度のマイクロフォンの開発により、近年研究者の注目を集めようになった。この P A 効果を利用して光吸収スペクトルを得る方法が光音響分光法 (Photoacoustic Spectroscopy 略して P A S) である。P A S では、通常の光学測定で取り扱うことのできない物質でも測定可能であり、次のように特徴をまとめる事ができる。

- (1)微弱な光吸収が測定できる。
- (2)光学的に不透明な物質の光吸収が測定可能である。
- (3)表面吸着層の吸収スペクトルを感度よく測定できる。
- (4)励起状態からの非発光緩和過程を原理的に直接観測できる。
- (5)励起源として様々なものが利用できる。
- (6)試料形状によらず、気体、液体、固体すべてについて測定できる。

これらの中で、(3)の特徴に注目し、表面吸着層の P A S による検出について考察を行うこととする。P A S の理論については数多く報告されている。これらの中で表面吸着層のある場合の RG 理論<sup>2)</sup>の拡張、即ち Nils C. Fernelius の論文<sup>3)</sup>の結果を用い、Si 表面吸着層の問題に適用し、(1)P A 信号の吸収係数依存、(2)P A 信号の膜厚依存、(3)P A 信号の断続周波数依存について数値計算を行い、その結果、膜による P A 信号がどの程度の膜厚で検出可能か、表面吸着層の測定評価について検討する。ここで表面吸着層は、Si の酸化物 SiO<sub>2</sub>を選んだ。次に、表面吸着のある場合の RG 理論の式を述べる。

## 2. 理論計算式のモデル<sup>3)4)</sup>

PASを理論的には図1に示すようなPASセルを仮定し、光吸収に伴って発生した熱流を簡単化した1次元モデルの場合について取り扱う。PASセルの寸法は、直径D、長さLの円筒形と考える。但し、Lは音響信号の波長に比べて小さいと仮定する。また、試料の形状は、長さ $\ell$ の円盤状であるものとし、試料表面には、厚さ $h$ の膜（表面吸着

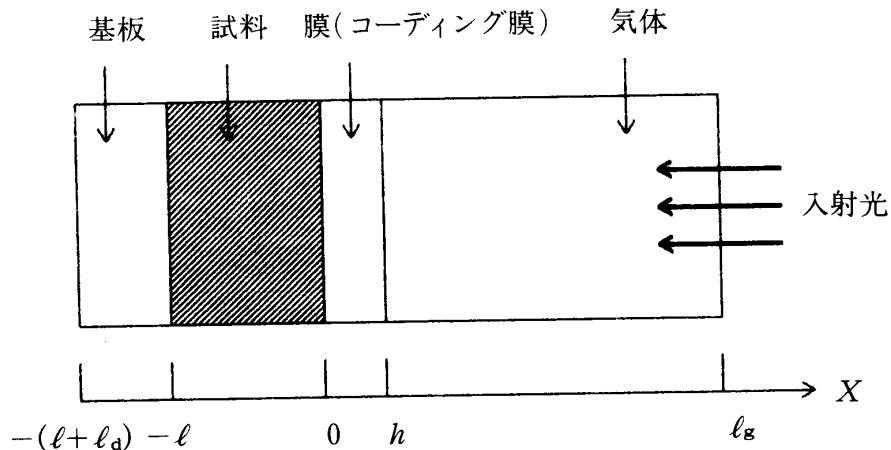


図1. PASセルの模型

---

$I_o$	: 人射光の強度 [ $\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ ]
$P_o$	: PASセル内の平均圧力 [ $\text{cm} \cdot \text{Hg}$ ]
$T_o$	: PASセル内の平均温度 [K]
$\omega$	: 光断続角周波数 [ $\text{rad} \cdot \text{sec}^{-1}$ ]
$\beta_i$	: 物質 <i>i</i> の光吸収係数 [ $\text{rad} \cdot \text{sec}^{-1}$ ]
$\ell$	: 試料の厚さ [cm]
$\eta$	: 非幅射率
$\gamma$	$= C_p / C_v$ : 封入気体の比熱比
$\kappa_i$	: 物質 <i>i</i> の熱伝導率 [ $\text{cal} \cdot (\text{cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{deg})^{-1}$ ]
$\rho_i$	: 物質 <i>i</i> の密度 [ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ]
$C_i$	: 物質 <i>i</i> の比熱 [ $\text{cal} \cdot (\text{g} \cdot \text{deg})^{-1}$ ]
$\alpha_i$	$= \kappa_i / \rho_i C_i$ : 热拡散率 [ $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ ]
$a_i$	$= (\omega / 2\alpha_i)$ : 热拡散係数 [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$\mu_i$	$= a_i^{-1}$ : 热拡散長
$\sigma_i$	$= (1+j)a_i$ :
	ここで添字 <i>i</i> はコーディング膜に対してc、試料に対してs、封入気体に対してg、パッキングに対してbとする。

---

表1. パラメータの定義

層)が、その前面には長さ $l_g$ の気体が接し、試料後面は熱伝導の悪い、然も光吸収のない長さ $l_b$ の基板(backing material)に接しているものとする。このPASセルに強度 $I_0$ の光が気体層側から入射し、チョッパーで変調された光強度は、

$$I = (1 + m \cos \omega t) I_0 \quad (1)$$

で表わされる。但し、 $m$ は光の変調度を示す。光が空間的に均一な吸収係数 $\beta_i(\lambda)$ を有する物質に入射したとき、物質内の点 $x$ での吸収される光エネルギーは次のようになる。

$$\beta_i I \exp(-\beta_i |x|) \quad (2)$$

固体試料の場合、物質に吸収された光エネルギーの一部は物質内部に熱発生を伴い、引き続き起こる熱拡散により、その熱エネルギーの一部は周辺の気体にリークする。それを高感度マイクロフォンで検出する。従って基本方程式は熱拡散方程式になる。物質中の $-l \leq x \leq h$ で多重反射を無視し、熱源の分布を考慮に入れた基本方程式は次のようになる。

$$\frac{\partial^2 \phi_i}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_i} \frac{\partial \phi_i}{\partial t} - A_i \exp(-\beta_i |x_0|) [1 + \exp(j\omega t)] \quad (3)$$

但し、 $A = \beta_i I_i \eta_i / 2\kappa_i$ であり $x_0$ は入射表面からの距離である。 $\eta_i$ は熱変換効率であり、これから後の計算では $\eta_i = 1$ と仮定する。また $\phi_i$ は複素温度である。

基板と気体中では光吸収がないので、熱拡散方程式は次のようになる。

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_b} \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad -l - l_b \leq x \leq -l \quad (4)$$

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad h \leq x \leq l_g \quad (5)$$

熱拡散方程式(3)～(5)を解くにあたって、試料及び膜で発生した熱の気体及び基板への伝導機構、即ち界面での境界条件が必要となる。界面での温度及び熱流の連続条件、境界条件から次の関係式がなりたつと仮定する。

$$\phi_g(h, t) = \phi_i(h, t) \quad (6 \cdot a)$$

$$\phi_c(0, t) = \phi_s(0, t) \quad (6 \cdot b)$$

$$\phi_b(-l, t) = \phi_s(-l, t) \quad (6 \cdot c)$$

$$\kappa_g \frac{\partial \phi_g(h, t)}{\partial x} = \kappa_c \frac{\partial \phi_c(h, t)}{\partial x} \quad (7 \cdot a)$$

$$\kappa_c \frac{\partial \phi_c(0, t)}{\partial x} = \kappa_s \frac{\partial \phi_s(0, t)}{\partial x} \quad (7 \cdot b)$$

$$\kappa_b \frac{\partial \phi_b(-l, t)}{\partial x} = \kappa_s \frac{\partial \phi_s(-l, t)}{\partial x} \quad (7 \cdot c)$$

また P A S セルに接している部分 ( $x = l_g, -l + l_b$ ) の温度は雰囲気温度であり、時間的に変動していないものとみなす。境界条件式(6), (7)のもとに熱拡散方程式を解くと、膜に接した気体の薄い層（気体層と呼ぶ）での温度が求まる。気体層の厚さは熱拡散長で与えられ、空気に対しては40Hz の周波数のとき約0.4cm である。この気体層の温度は光断続周波数で周期的に変化するため、層内の気体が周期的に膨張、収縮を繰り返し、残りの気体に対してピストン運動をし疎密波、即ち音波を発生する。このピストン運動に伴う P A S セル内の気体の圧力変化  $\delta P(t)$  は理想気体の状態を仮定して次のように求められる。

$$\delta P(t) = Q \exp[j(\omega t - \pi/4)] \quad (8)$$

$$Q = \delta P_0 \theta / \sqrt{2} l_g a_g T_g \quad (9)$$

ここで、

$$\begin{aligned} \theta = & \{ 2E[2(r_s - b)\exp(-\beta l) + (1 + b)(1 - r_s)\exp(\sigma_s l) - (1 - b) \\ & (1 + r_s)\exp(-\sigma_s l)] + Z[2(1 - b)(1 + r_c)\exp(-\sigma_s l - \beta_c h) - (1 + b) \\ & (1 - r_c)\exp(\sigma_s l - \beta_c h) - (1 - b)(1 - c)(1 - \frac{r_c}{c})\exp(-\sigma_s l + \sigma_c h) \\ & - (1 - b)(1 + c)(1 + \frac{r_c}{c})\exp(-\sigma_s l - \sigma_c h) + (1 + b)(1 + c)(1 - \frac{r_c}{c})\exp(\sigma_s l + \sigma_c h) \\ & + (1 + b)(1 - c)(1 + \frac{r_c}{c})\exp(\sigma_s l - \sigma_c h)] \} / \{(1 - b)\exp(-\sigma_s l)[(1 - c)(1 + \frac{g}{c})\exp(\sigma_c h) + (1 + c)(1 - \frac{g}{c})\exp(-\sigma_c h)] - (1 + b)\exp(\sigma_s l)[(1 + c)(1 + \frac{g}{c})\exp(\sigma_c h) + (1 - c)(1 - \frac{g}{c})\exp(-\sigma_c h)]\} \end{aligned} \quad (10)$$

但し、

$$b = \frac{\kappa_b \sigma_b}{\kappa_s \sigma_b}$$

$$g = \frac{\kappa_g \sigma_g}{\kappa_s \sigma_s}$$

$$r_s = \frac{(1-j)\beta}{2a_s} = \frac{\beta}{\sigma_s}$$

$$c = \frac{\kappa_c \sigma_c}{\kappa_s \sigma_s}$$

$$r_c = \frac{(1-j)\beta_c \kappa_c}{2a_s \kappa_s} = \frac{\beta_c \kappa_c}{\sigma_s \kappa_s}$$

$$Z = \frac{\beta_c I_0}{2\kappa_c (\beta_c^2 - \sigma_c^2)}$$

$$E = \frac{\beta I_c \exp(-\beta_c h)}{2\kappa_s (\beta^2 - \alpha_s^2)}$$

P A 信号は吸収係数  $\beta_i$ 、熱拡散長  $\mu_i$  などの複雑な複素関数であり、直観的にその振舞い

を見ることができない。そこで表2に極限でのPA信号の振舞いを示して置く。この結果の式(10)に於いて、膜のパラメータの $\beta_c, h, r_c$ を零にすることによってRG理論の表式に一致することが容易に確かめられる。

### 3. 計算結果及び考察

表2に示したように極限でのPAS信号の特徴は直観的にわかるが、常に極限でのPA信号が得られることは考えにくい。そこで複雑な形をしている式(9)のPAS信号の振

Case コーティング膜	試 料	極限での PA 信号
I・1 热的に薄い ( $\mu_i > h$ )	光学的に透明、热的に薄い ( $\beta_s \ell < 1$ ) ( $\mu_s > \ell$ )	$Q \approx \frac{(1-j)}{2\alpha_g} (\beta_c h + \beta_s l) \left(\frac{\mu_b}{\kappa_b}\right) Y$
I・2 "	" 热的に厚い ( $\mu_s < \ell$ )	$Q \approx \frac{1}{2\alpha_g} \{ \beta_c h - j(\beta_c h + \beta_s \mu_s) \} \left(\frac{\mu_s}{\kappa_s}\right) Y$
I・3 "	光学的に不透明、热的に薄い ( $\beta_s \ell > 1$ ) ( $\mu_s > \ell$ )	$Q \approx \frac{(1-j)}{2\alpha_g} \left(\frac{\mu_b}{\kappa_b}\right) Y$
I・4 "	" 热的に厚い , ( $\mu_s < \ell$ ) ( $\mu_s > \mu_\beta$ )	$Q \approx \frac{(1-j)}{2\alpha_g} \left(\frac{\mu_s}{\kappa_s}\right) Y$
I・5 "	" 热的に厚い , ( $\mu_s < \ell$ ) ( $\mu_s > \mu_\beta$ )	$Q \approx \frac{1}{2\alpha_g} \{ \beta_c h - j(\beta_c h + \beta_s \mu_s) \} \left(\frac{\mu_s}{\kappa_s}\right) Y$
II 热的に厚い ( $\mu_i > h$ )		$Q \approx -j \frac{\beta_c \mu_c}{2\alpha_g} \left(\frac{\mu_b}{\kappa_c}\right) Y$

表2. コーティングされた試料の極限でのPA信号の振舞い 〈但し、光学的にコーティング膜が透明な場合 ( $\beta_c h < 1$ ),  $Y \equiv \gamma P_0 I_0 / 2\sqrt{2} l_g T_0$ 〉

	$\kappa$ (W/cm·K)	C (J/g·K)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\alpha$ (cm <sup>2</sup> /s)	厚さ (cm)	$\gamma$
SiO <sub>2</sub> (コーティング膜)	$1.42 \times 10^{-2}$	0.730	2.22	$8.76 \times 10^{-2}$	—	—
Si (試料)	1.50	0.704	2.33	$9.15 \times 10^{-1}$	$5.0 \times 10^{-2}$	—
空気 (気体)	$2.16 \times 10^{-1}$	1.006	$1.177 \times 10^{-2}$	$2.20 \times 10^{-1}$	$1.0 \times 10^{-1}$	1.403
グリース (基板)	$1.32 \times 10^{-2}$	2.00	0.90	$7.33 \times 10^{-4}$	—	—

表3. 計算に用いた定数

舞いについて見通しがたてられるようにしておく必要がある。ここでは PA 信号の光吸収係数、膜厚、断続周波数による変化に注目し、シリコンウエハー（厚さ $500\mu\text{m}$ ）を試料とした場合の二酸化ケイ素の膜がある PA 信号と、膜がない PA 信号の数値計算を行ない、膜厚がどの程度で PAS 測定が可能であるかを調べる。また膜測定に断続周波数を上げることが有用であることは式(10)より明らかであるが、この点についてさらに詳しく述べる。計算で用いた物性定数は表 3 に示す。但し試料と膜の光吸収係数を便宜上等しい ( $\beta_s = \beta_c$ ) とする。

### 3.1 吸収係数依存性

吸収係数に対する PA 信号の強度を種々の膜厚に対して図 2 に示す。ここで試料の厚さは $5 \times 10^{-2}\text{cm}$ 、断続周波数 $40\text{Hz}$ と固定してある。PA 信号は吸収係数に比例する比例領域と吸収係数に依存しない飽和領域とに分けられる。この場合、試料の厚さ ( $l = 0.05\text{cm}$ ) に比べて試料の熱拡散長 ( $\mu_s = 0.0854\text{cm}$ ) が長く、試料は熱的に薄い。そして吸収係数 $20\text{cm}^{-1}$ を境に光学的に透明 ( $\beta l < 1$ )、不透明 ( $\beta l > 1$ ) 領域に分けられる。図 2 中の(1)～(3)の飽和領域は、表 2 のケース I・3 に対応するものである。膜厚が $10^{-4}\text{cm}$ 以下では膜が付着していない時の PA 信号とほぼ一致しており、膜の有無について検証は難かしい。しかし、膜厚が $10^{-3}\text{cm}$ 以上になると膜による PA 信号が増加し始め、信号の相違がみられる。膜厚が $5 \times 10^{-2}\text{cm}$ 以上になると試料の特性を反映する PA 信号は得られず、膜の特性のみによる PA 信号が検出されている。これは表 2 のケース II ( $\mu_c = 0.0264\text{cm} < h = 5 \times 10^{-2}\text{cm}$ ) から明らかである。この事から、 $\mu_c < h$ なる条件を満たすことによって膜のみの PA 信号が得られる事がわかる。膜厚  $h$  を増せばこの条件を満たす

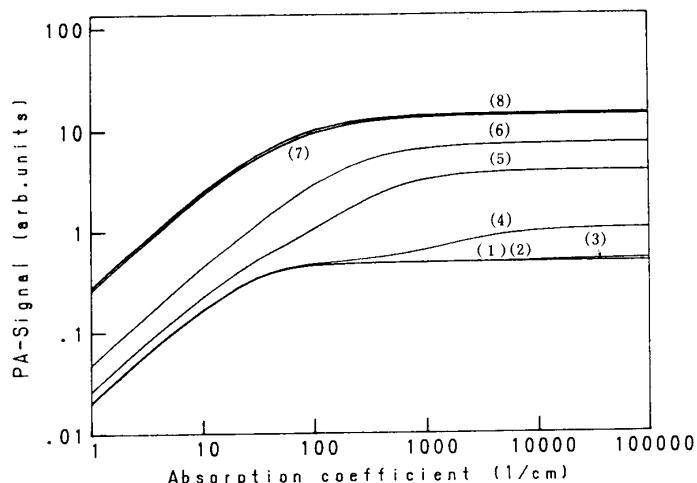


図 2. 断続周波数 $40\text{Hz}$ での PA 信号の吸収係数依存

図中の番号は膜厚(1) 0, (2) $10^{-5}$ , (3) $10^{-4}$ , (4) $10^{-3}$ , (5)  $5 \times$

$10^{-3}$ , (6) $10^{-2}$ , (7)  $5 \times 10^{-2}$ , (8) $10^{-1}\text{cm}$ を表わしている。

但し、試料の厚さ $0.05\text{cm}$ と一定。

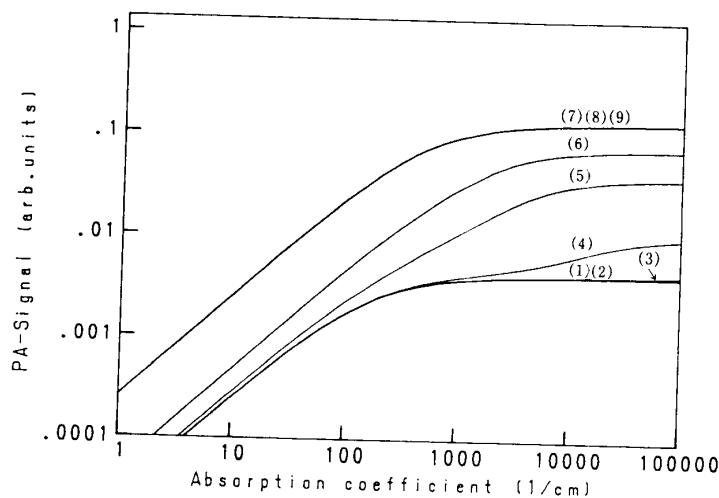


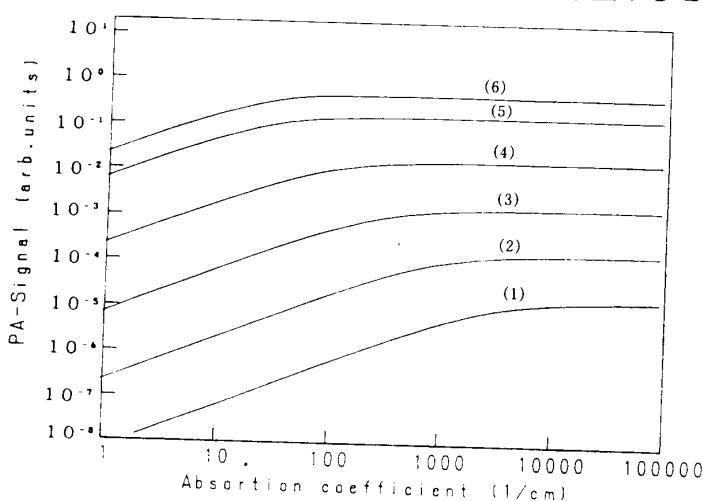
図3. 断続周波数4 KHzでのPA信号の吸収係数依存

図中の番号は膜厚(1)0, (2) $10^{-6}$ , (3) $10^{-5}$ , (4) $10^{-4}$ , (5) $5 \times$

$10^{-4}$ , (6) $10^{-3}$ , (7) $5 \times 10^{-2}$ , (8) $10^{-2}$ , (9) $10^{-1}$ cmを表わし

ている。但し、試料の厚さ0.05cmと一定。

であろうが、PAS測定によって、シリコンウェハーなどの電子部品の表面劣化を検査する場合、実質 $\mu_c$ をどの程度小さく取れるかが問題となる。 $\mu_c (= \sqrt{2\alpha_c/\omega})$ を小さくするには、断続周波数を上げるのが良い。図3は断続周波数4 KHzでの吸収係数に対するPA信号の強度を種々の膜厚に対して示したものである。PA信号の飽和領域は、 $\mu_s$ (8.535× $10^{-3}$ )> $\mu_\beta$ (= $\beta^{-1}$ )なる条件が引き起こす現象であり、図2中の( $\beta \cdot l > 1$ なる条件が引き起こす)飽和領域より、高吸収係数側にシフトしている。断続周波数を4 KHzに上げる事によって膜の有無が、 $10^{-4}\text{cm}^{-1}$ 位で検出可能となってくる。また、膜厚が $5 \times 10^{-2}\text{cm}$ 以上になると試料の特性を反映するPA信号は得られず、膜の特性のみによる光音響信号が検出され、表面状態を検査するのに断続周波数を上げることによって、膜に

図4. 試料の厚さ0.05cm、膜厚 $10^6\text{cm}$ でのPA信号の吸収係数依存

図中の番号は断続周波数(1) $10^6$ , (2) $10^5$ , (3) $10^4$ , (4) $10^3$ , (5) $10^2$ , (6)40

Hzを表わしている。

より効果が顕著になるけれど、PA信号は断続周波数 ( $\omega/2\pi$ ) の減少関数であるため、表面劣化層の厚さの許容値と測定可能な最小PA信号は深く関係していることに注意しなければならない。図4は、試料の厚さ0.05cm、膜厚 $10^{-6}$ cm(Siが自然酸化した場合と同程度の膜厚)に対する光音響信号の強度を種々の断続周波数に対して示したものである。断続周波数を上げることにより、 $\mu_s < \mu_\beta$ の条件(範囲)が高吸収係数側に広がり、光音響信号の強度の飽和領域が徐々に右へシフトしており、ほぼ $\omega^{-1}$ で信号強度が減少していることがわかる。

### 3. 2 膜厚の依存性

膜厚に対する光音響信号の強度を種々の吸収係数に対して図5に示す。膜厚を増すことによって光学的に透明な領域 ( $\beta_c h < 1$ ) から不透明な領域 ( $\beta_c h > 1$ ) になる。また膜が熱的に薄い領域 ( $\mu_c > h$ ) から厚い領域 ( $\mu_c < h$ ) となって前節の吸収係数依存性に比べて複雑になる。この場合、試料の厚さ1は0.05cmと固定してある。従って  $\mu_s (= 0.0854\text{cm}) > 1 (= 0.05\text{cm})$  で試料が熱的に厚い事と、 $\mu_c = 0.0264\text{cm}$  である事は、図中(1)~(7)を通して同条件である。表4に図中(1)~(7)が光学的、熱的にどのように分類され、PA信号の強度が表2のどのケースに属するか示す。

図5中(1)の場合には膜厚が $10^{-3}\text{cm}$ 以上付くと、膜によるPA信号の強度が顕著になり、約 $2.6 \times 10^{-2}\text{cm}$ まで膜厚に比例する。その後、最大値を取り減少し  $h > \mu_c$  領域では膜厚に依存せず一定値となる。この一定値は表2に記したケースIIにあたる。また最大値をとる現象は膜と試料の熱的性質を反映しているものである<sup>4)</sup>。図中(5)の場合には、膜厚 $10^{-4}\text{cm}$ 以上で膜によるPA信号の強度があらわに寄与し始めている。当然の事ながら光吸

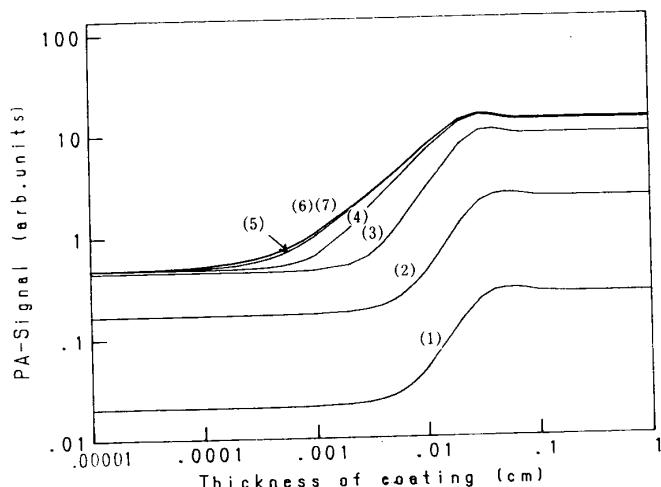


図5. 断続周波数40HzでのPA信号の膜厚依存

図中の番号は吸収係数(1) $10^0$ , (2) $10^1$ , (3) $10^2$ , (4) $10^3$ , (5) $10^4$ , (6) $10^5$ , (7) $10^6\text{cm}^{-1}$ を表わしている。但し、試料の厚さ0.05cmと一定。

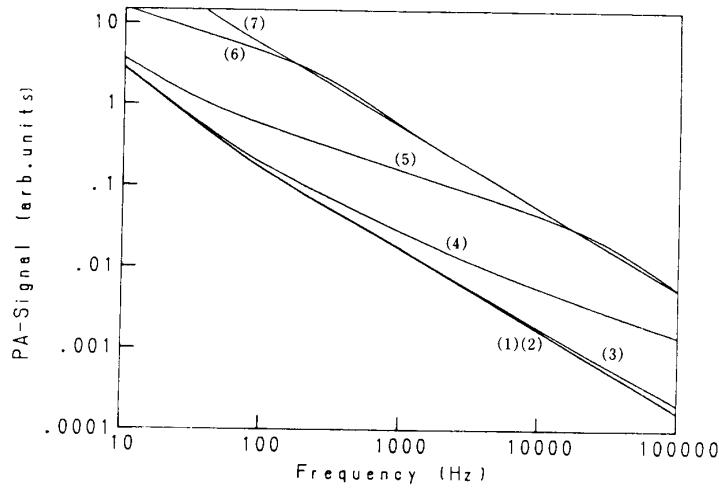
図中番号	コーディング膜		試料		表2に基づいたPA信号の分類
	光学的分類	熱的分類	光学的分類	熱的分類	
(1) $\beta = 1\text{cm}^{-1}$	$h = 10^{-5} \sim 10^0\text{cm}$ 透明 ( $\beta h < 1$ )	$h = 0.0264\text{cm}$ まで薄い ( $\mu_i > h$ )	透明 ( $\beta \ell < 1$ )	薄い ( $\mu_s > \ell$ )	Case I・1 ( $h = 10^{-5} \sim 2.64 \times 10^{-2}\text{cm}$ ) Case II ( $h = 2.64 \times 10^{-2} \sim 10^0\text{cm}$ )
(2) $\beta = 10\text{cm}^{-1}$	$h = 10^{-5} \sim 10^{-1}\text{cm}$ 透明 ( $\beta h < 1$ )	"	透明 ( $\beta \ell < 1$ )	"	Case I・1 ( $h = 10^{-5} \sim 2.64 \times 10^{-2}\text{cm}$ ) Case II ( $h = 2.64 \times 10^{-2} \sim 10^{-1}\text{cm}$ )
(3) $\beta = 10^3\text{cm}^{-1}$	$h = 10^{-5} \sim 10^{-2}\text{cm}$ 透明 ( $\beta h < 1$ )	"	不透明 ( $\beta \ell > 1$ )	"	Case I・1 ( $h = 10^{-5} \sim 10^{-2}\text{cm}$ )
(4) $\beta = 10^3\text{cm}^{-1}$	$h = 10^{-5} \sim 10^0\text{cm}$ 透明 ( $\beta h < 1$ )	"	"	"	Case I・1 ( $h = 10^{-5} \sim 10^{-3}\text{cm}$ )
(5) $\beta = 10^4\text{cm}^{-1}$	$h = 10^{-5} \sim 10^0\text{cm}$ 透明 ( $\beta h < 1$ )	"	不透明 ( $\beta \ell > 1$ )	"	Case I・1 ( $h = 10^{-5} \sim 10^{-4}\text{cm}$ )
(6) $\beta = 10^5\text{cm}^{-1}$	$h = 10^{-5} \sim 10^0\text{cm}$ 不透明 ( $\beta h > 1$ )	"	"	"	
(7) $\beta = 10^6\text{cm}^{-1}$	$h = 10^{-5} \sim 10^0\text{cm}$ 不透明 ( $\beta h > 1$ )	"	"	"	

表4. 図5に於ける(1)～(7)の光学的・熱的分類

収が大きくなると吸収長が短かくなり、膜から発生するPA信号の割合が試料から発生する信号に比べて大きくなる。従って、PA信号の膜厚依存が顕著になる。

### 3.3 周波数依存性

断続周波数に対する光音響信号の強度を種々の膜厚に対して図6に示す。ここで試料の厚さと吸収係数は固定してある。図中で吸収係数 $10^5\text{cm}^{-1}$ を採用した理由は、c-Siのエネルギーと吸収係数の関係から、本実験に用いたPAS装置の入射エネルギーに対応

図6. 吸収係数 $10^5\text{cm}^{-1}$ でのPA信号の断続周波数依存

図中の番号は膜厚(1)0, (2),  $10^{-5}$ , (3) $10^{-4}$ , (4) $10^{-3}$ , (5) $10^{-2}$ , (6) $5 \times 10^{-2}$ , (7) $10^{-1}\text{cm}$ を表わしている。但し、試料の厚さ0.05cmと一定。

することになる。断続周波数を大きくすると、光学的領域での変化はないが、熱的に薄い領域から厚い領域への変化がみられる。周波数 $10\sim10^5\text{Hz}$ の範囲では、膜厚 $10^{-4}\text{cm}$ 以上の有無が検出できるが、それ以下の検出は難しいといえよう。

#### 4. まとめ

現在、新しい電子部品などの新素材開発、研究がさかんに行われている。その中でDLC膜などのように基板(Si, ガラス板 etc.)の上に薄膜程度の物質しか得られない新素材も少なくない。我々はそれを評価する手段としてPASがどの程度使用可能であるか考察した。表面吸着層のある場合のRG理論を用い、Siの上に $\text{SiO}_2$ 酸化膜が付着した場合の表面層がPA信号にどの程度影響するか、数値計算を行った。結果をまとめると次のようになる。

- (1)本実験のPAS装置では $\text{SiO}_2$ の膜厚 $10\mu\text{m}$ あれば、検出可能である。
- (2)試料と膜の光吸収が同じでも熱的パラメーターが異なれば、PA信号に相違が現われ、膜の有無を検出できる。
- (3)吸着層が薄い程、高い断続周波数でのPAS測定が必要であるが、断続周波数にはほぼ逆比例してPA信号が減少するため、実験装置の工夫が必要である。例えば、i) PASセルの検出器をマイクロフォンから膜に直接検出器を接触させる方式として圧電素子を用い、検出器自体の感度を上げる工夫。ii) PA信号は $I_0$ に比例して大きくなる利点を用い、レーザーなどの入射光の強度の強いものを励起源として用いる工夫。iii) PA信号は、セル内の平均温度 $T_0$ に逆比例するので、低温でのPAS測定を行うようにするなどの工夫が必要である。

#### 謝 辞

計算データの整理にあたり、本学院生三浦文司氏、竹中進氏に助力をお願いしました。感謝いたします。尚、この計算に使用した式は、式(9)であり、プログラムはFORTRAN言語を用いて情報処理センターの大型計算機（富士通M380）で行った。

#### 引用文献

- 1) A. G. Bell, Am. J. Sci., 20, 305 (1880)
- 2) A. Rosencwaig and A. Gershoff, J. Appl. Phys. 47, 64 (1976)
- 3) Nils. C. Fernalius, J. Appl. Phys. 51, 650 (1980)
- 4) 徳本洋志、電子技術総合研究所報告 47, 109 (1982)

## Evaluation of Surface Adsorption Layers using RG-Theory in PAS

Kimio NAKAGAWA\*, Mitsufumi KURITA\*\*, and Fumio AKAO\*

\**Department of Electronic Engineering,*

\*\**Graduate School of Science,*

*Okayama University of Science*

*Ridai-cho 1-1, Okayama-shi 700, Japan*

(Received September 30, 1987)

### Abstracts

Using the Rosencwaig-Gersho theory of photoacoustic spectroscopy and its extended theory including effect of a surface adsorption layer on a sample, we made numerical calculations of photoacoustic signals in Si crystals.

As the results of the calculation, it is expected that if the thickness of the adsorption layer is over 10 micrometers, we can detect the photoacoustic signal from the adsorbed layer on the crystal.

We also show possibility of detection of the photoacoustic signal for very thin adsorption layer by increasing the chopping frequency.