

## 弗化亜鉛蒸着薄膜 (IV)

(炭素膜上の島の電子顕微鏡的観察)

久保 為久麿 ・ 富山 哲之

(昭和45年10月30日受理)

Evaporated  $\text{ZnF}_2$  (IV)(Electron Microscopic Study of  $\text{ZnF}_2$  Islands on C Film)

Ikumaro KUBO and Tetsuyuki TOMIYAMA

(Received 30. Oct. 1970)

## Abstract

Relations between numbers of evaporated  $\text{ZnF}_2$  islands,  $N$ , per unit area and temperatures,  $T(^{\circ}\text{K})$ , of C film substrates have been studied electron microscopically, under the condition that the  $\text{ZnF}_2$  charged in the W-filament basket was kept at the constant temperature,  $1300^{\circ}\text{C}$ . The relations are  $\ln N \propto \pm 1/T$ , where the positive and the negative signes correspond to the cases in which the heating temperatures of C film are higher and lower than the temperature at  $575^{\circ}\text{C}$ , respectively. It has also been observed that gradients of the curve of the above equation change in positive values at the temperature near  $872^{\circ}\text{C}$ , which is the M. P. of  $\text{ZnF}_2$ .

## 緒 言

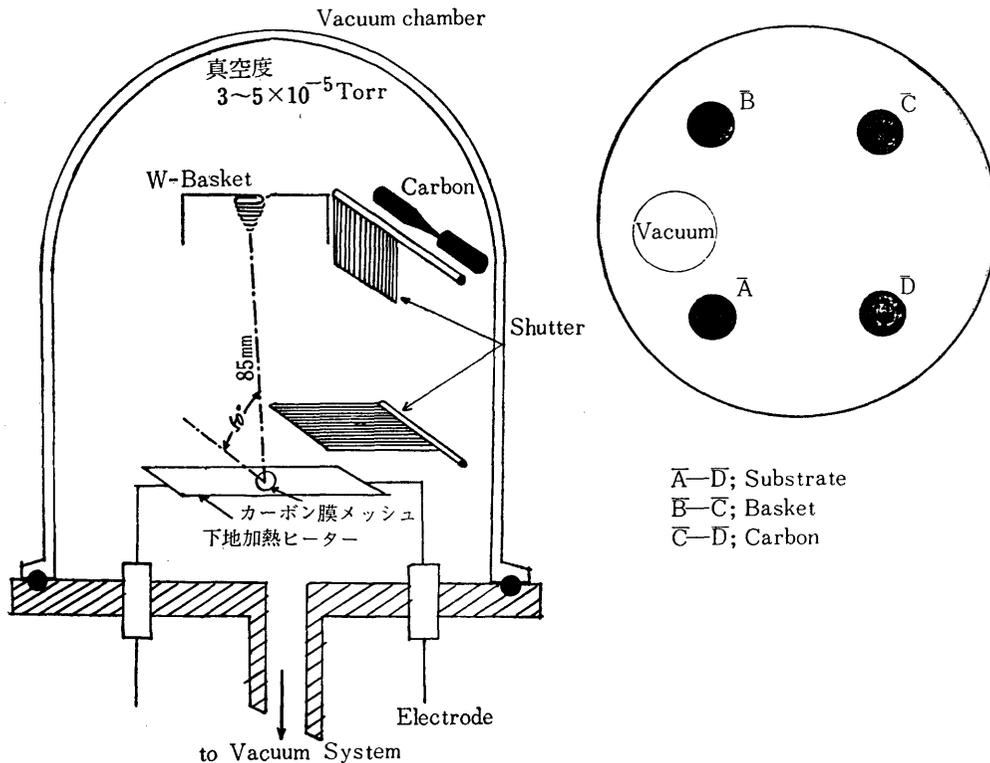
carbon 薄膜 (以下C膜と呼ぶ) 上の蒸着  $\text{ZnF}_2$  の外貌が  $\text{ZnF}_2$  蒸着源の温度を一定にしたときC膜温度および蒸着源の  $\text{ZnF}_2$  の質量にどのように依存するかを電子顕微鏡で観察し、その結果を既に報告した。<sup>1)</sup> それによると  $\text{ZnF}_2$  は、大別して島状・臨界膜状・および膜状の模様を呈する。ここで、臨界膜状とは、見かけ上、島状と膜状の中間に属するものをさす。また、蒸着源の  $\text{ZnF}_2$  の質量が一定な場合、単位面積あたりの島の数  $N$  と、C膜の温度  $T^{\circ}\text{K}$  の間には  $\ln N \propto \pm 1/T$  の関係が得られた。但し、ここで、右辺の符号の+および-は  $\sim 600^{\circ}\text{C}$  を境としてそれぞれ、C膜の温度が高温領域<sup>1)</sup> および、低温領域<sup>2)</sup> である場合に対するものである。この実験結果を、 $\text{ZnF}_2$  粒子がC膜上で拡散集合して島になると考えて解析

した。そして  $\text{ZnF}_2$  粒子のC膜上の付着エネルギーと拡散の活性化エネルギーが等しくなる温度で  $\ln N \propto 1/T$  の符号が変わることが推測された。

上述の推測にもとづき、条件がまちまちであったこれまでの実験を、同一条件によって行った実験の結果を報告する。

### 試料作製方法

試料作製の方法は、これまでの実験<sup>1,2)</sup>で行ったものと略同様である。Cu または Mo の mesh 上に極めて薄いC膜をはりつける。それを第1図に示すような内部装置をもつ真空蒸着槽内で所定の温度に保持する。焼結した  $\text{ZnF}_2$  の小塊 (4, 5, 6, 7 および 12mg) を容れた W-basket filament (蒸発源) を 1300°C に加熱する。然し, filament の温度を室温から 1300°C に急激に上げると,  $\text{ZnF}_2$  がその外にとび出すので, 先づ, 500°C 位で予備加熱する。  $\text{ZnF}_2$  が十分暖まった頃を見計らって 1300°C に上げる。その時, あらかじめ 5 min 加熱しておいた Pt 抵抗板上のC膜を覆っている shutter も開く。C膜上への  $\text{ZnF}_2$  の蒸着は 3 sec 位で完了するから, 蒸着完了後, 直ちにC膜ならびに filament の加熱電流を断つ。すると, およそ 3 min 位でC膜は常温に戻る。その後で,  $\text{ZnF}_2$  膜に carbon coating を施して,  $\text{ZnF}_2$  膜の吸湿を防ぐ。なお, C膜および filament の温度は, それぞれ Pt-Pt-Rh 熱電対および光高温計で測定した。



第1図 真空蒸着装置

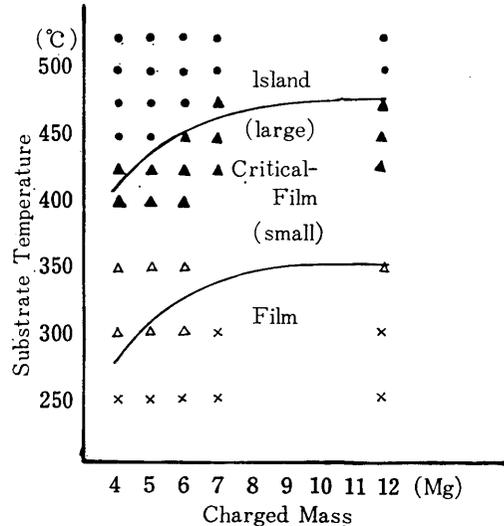
観 察 結 果

電子顕微鏡の加速電圧が60kVのとき、濃淡の模様が見えないC膜上の島も加速電圧を100kVにするとその島に平行な縞模様が見られる。(第2図) C膜の縁にできた島の例を第3図に示す。また、第4図はそれぞれが小面積をもつ島の群に囲まれた領域の中にある大面積を有する島の群の例を示す。ZnF<sub>2</sub> 膜および島の外形はその温度によって次表に示すような差を呈する。

膜			島		
C 膜 温 度	厚 さ	亀裂溝の中	面 積	形 状	間 隙
低 温 領 域	小	小	小	不 規 則	狭
高 温 領 域	大	大	大	円	広

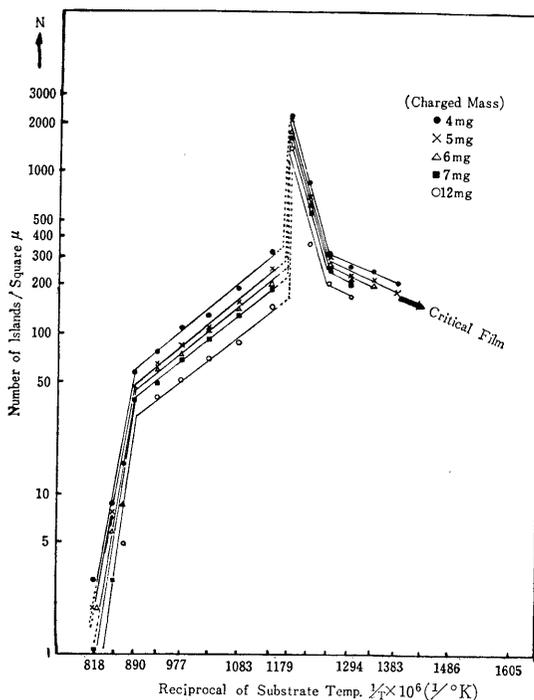
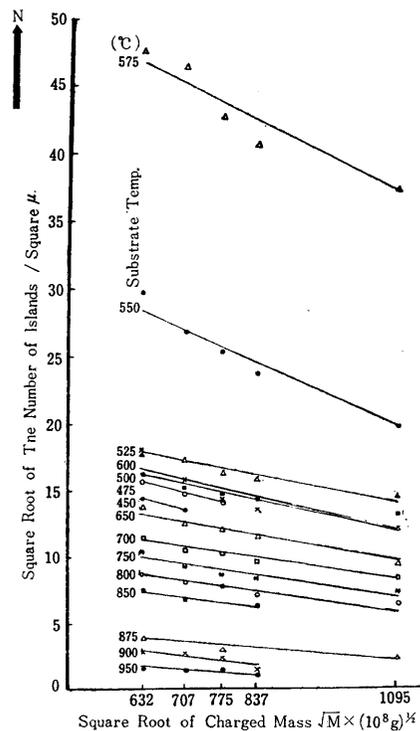
低温から高温にかけての蒸着 ZnF<sub>2</sub> の模様の変化の例を第5図に示す。C膜が低温から高温になるにつれて、蒸着 ZnF<sub>2</sub> の外貌は順次膜、臨界膜、島の順で変化しふたたび臨界膜を経て膜となることがわかる。

第6図は蒸着 ZnF<sub>2</sub> の外貌とC膜温度 (°C), 蒸着源の ZnF<sub>2</sub> 質量 (Mg) との関係の概略を示す。ZnF<sub>2</sub> が臨界膜状から膜状に移るときのC膜の温度を臨界温度と名づけることにすると、この臨界温度は ZnF<sub>2</sub> の質量が増加するほど高くなる。このことは、これまでに得られた実験結果とほぼ同様である。<sup>1)</sup> なお、第6図のCritical Film の領域で small とあるのは、きめの細かいものを指し△印で、また large とあるのはきめのあらいものを指し▲印で示してある。C膜上の面積1μ<sup>2</sup>あたりにできている ZnF<sub>2</sub> の島の数をN, C膜温度をT(°K)とした ln N vs. 1/Tのグラフを第7図に示す。



第6図 ZnF<sub>2</sub> 膜の模様のC膜温度, ZnF<sub>2</sub>蒸着量依存性

第7図は、Nが、C膜温度が高くなるにつれて増加し、575°C付近で最高値となり、更にC膜温度が高くなると減少し、ZnF<sub>2</sub> の M. P. (872°C) 付近で急減することを示している。また、第8図は  $\sqrt{N}$  vs.  $\sqrt{M}$  のグラフで、これは、C膜温度を一定にした時、ZnF<sub>2</sub> の蒸着量が増加すると、C膜の単位面積あたりの島の数は減少することを示す。この傾向は、これまでに得られた実験結果とほぼ同様である。<sup>1)</sup>

第7図  $1 \mu^2$  あたりの島の数の下地温度依存性第8図  $1 \mu^2$  あたりの島の数の蒸着量依存性

### 考 察

Barna らは  $10^{-7} \sim 10^{-8}$  Torr, 下地温度  $20 \sim 100^\circ \text{C}$  の範囲で蒸着速度  $1 \sim 30^\circ \text{A}/\text{sec}$  で C 膜上に In を蒸着し, その薄膜の成長過程を観察した。それによれば, 蒸着時に結晶核または島に直接凝縮する蒸気分子が大である。そこで彼等は, 既存の蒸着薄膜の成長理論では直接凝縮の要素を無視しているから, この点を取り入れた理論的取り扱いが必要であることを指摘している。<sup>3)</sup>

第3図では C 膜の縁に島がみられるが, この島の成因については, 次のような場合が考えられる。

- (i) 蒸着時の結晶核または島への直接凝縮。
- (ii) 一旦, C 膜上にできた島の C 膜の縁への移動。
- (iii) C 膜の縁にできた島の核が, C 膜の内陸に凝縮した粒子を吸収しながら C 膜外方への突出を伴う成長。

一方, 同一の C 膜上に大きな島と小さな島とが共存していることを示す第4図で明らかなように, 大きな島の集団領域には, 小さな島は含まれていない。このことは, 第3図の C 膜の縁の島の成因として, 上述の (ii) および (iii) の可能性をも暗示している。仮に, C 膜上への直接凝縮が島形成に大きな効果をもつとすれば,  $\text{ZnF}_2$  の蒸気圧, 従って蒸着源の  $\text{ZnF}_2$  の量が可成り島形成に影響を与えらると思われる。しかるに C 薄膜上の単位面積あたりの島の数の C 膜温度依存性を示す第7図で明らかなように, 蒸着源の  $\text{ZnF}_2$  の量を 4, 5, 6, 7 および 12mg

(従って  $\text{ZnF}_2$  の蒸気圧) に変えても各曲線の勾配は変わらない。このことは、C膜上への  $\text{ZnF}_2$  の直接凝縮の、島形成におよぼす影響が可成り小さいことを示すように思われる。

Walton らは二次元気体中での過飽和度の変化にもとづいて、結晶核発生率( $I$ )と温度( $T$ )との関係  $\ln I$  vs.  $1/T$  の曲線に、転移温度で勾配が変わることを理論的に示した。そして岩塩上の銀の蒸着の実験において、上の考えの正しいことを示している。<sup>4)</sup>

われわれの実験においては  $\ln N$  vs.  $1/T$  の勾配の変化する温度(屈曲点)は三点ある。その一つは、 $\text{ZnF}_2$  の M. P. ( $872^\circ\text{C}$ ) 付近である。ここでの屈曲は、 $\text{ZnF}_2$  が液状から固状に冷却するときの結晶化に伴うエネルギー放出に結びつけることができよう。残り二つの屈曲点、 $575^\circ\text{C}$  および  $525^\circ\text{C}$ 、がどのような物理的意味をもつかは今のところ明らかではない。

第5図の一連の写真を観察すると、C膜の温度上昇につれて  $575^\circ\text{C}$  より低温領域では  $\text{ZnF}_2$  膜が亀裂して島になり、 $575^\circ\text{C}$  より高温領域では  $\text{ZnF}_2$  島が融合して膜に変化していくように見える。このことは、 $\text{ZnF}_2$  のC膜上の付着エネルギーと拡散の活性化エネルギーの大小関係が、 $575^\circ\text{C}$  で逆転することを暗示する。

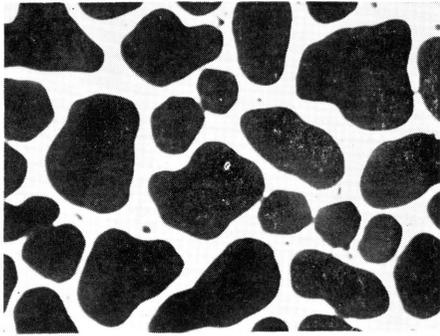
## 結 語

- 1)  $\ln N \propto 1/T$  が成立する範囲でC膜の温度が  $872^\circ\text{C}$  ( $\text{ZnF}_2$  の M. P.) に近い点で曲線の勾配が変化する。
  - 2)  $\text{ZnF}_2$  の蒸着温度が一定なとき、単位面積あたりの島の数を  $N$ 、C膜の温度を  $T(^{\circ}\text{K})$  とするとき、 $\ln N \propto \pm 1/T$  の関係が得られた。この式の右辺の正負の符号が変化するC膜の温度は  $575^\circ\text{C}$  である。
- $575^\circ\text{C}$  が物理的には何を意味するかを調べるために目下実験続行中である。

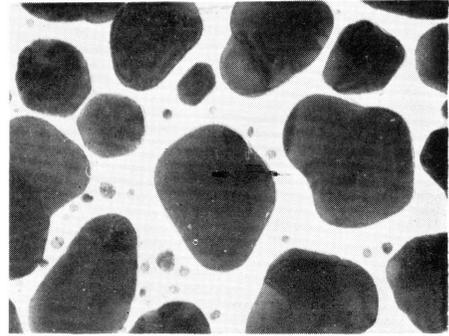
## 参 考 文 献

- 1) 久保為久磨・藤井光広・法村俊之：長大教育自然科学研究報告 20 (1969) 1—12.
- 2) 久保為久磨・井上康明：同上 21 (1970) 1—4.
- 3) A. Barna, P. B. Barna and J. Póczya : Coll. on Thin Films, Bp. (1965) Finommechanika 5 (1966) 161. Reprint of Symposium on Crystal Growth (Moscow, 1966).
- 4) D. Walton, T. N. Rhodin and R. W. Rolins : J. Chem. Phys. Vol. 38, No. 11 (1963) 2698—2704.

第 2 図



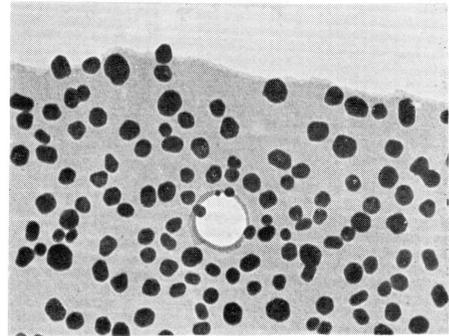
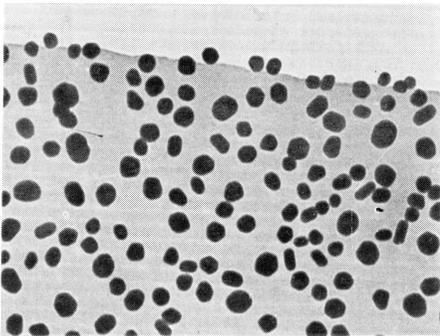
加速電圧 60kV



加速電圧 100kV

×10,000

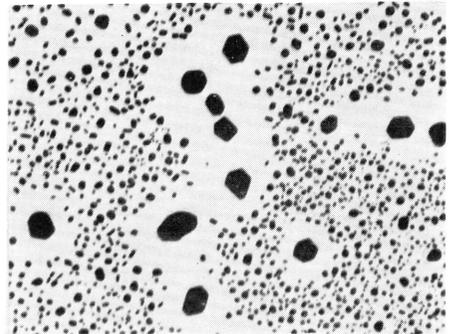
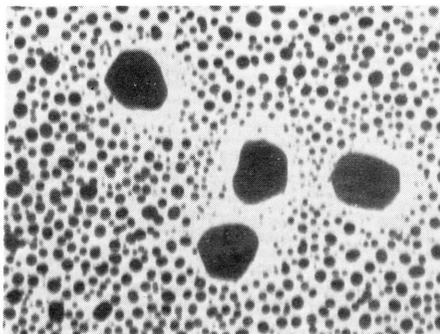
第 3 図



C膜の縁に付着した  $ZnF_2$  の島

×10,000

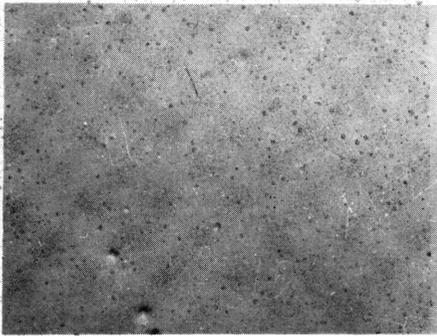
第 4 図



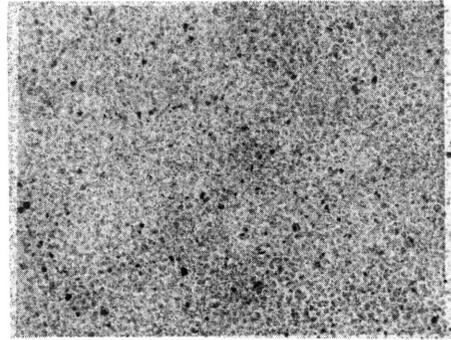
微細な  $ZnF_2$  の島の群に囲まれた巨大な島

×10,000

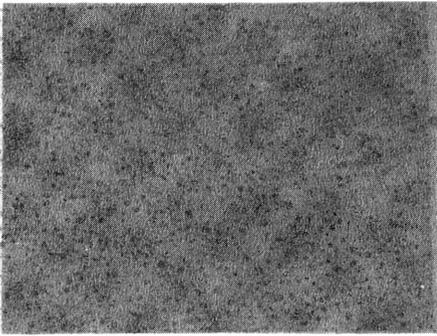
(第) 5 図 (ア)



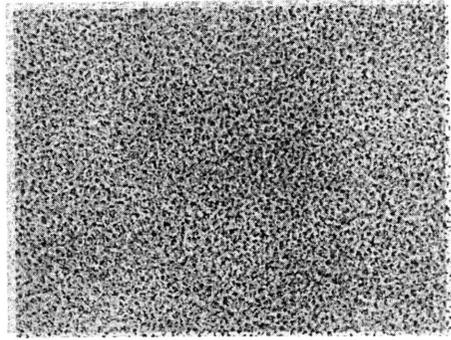
250°C



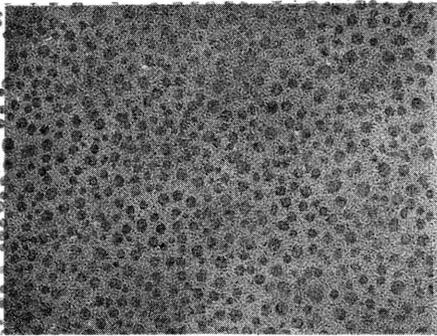
400°C



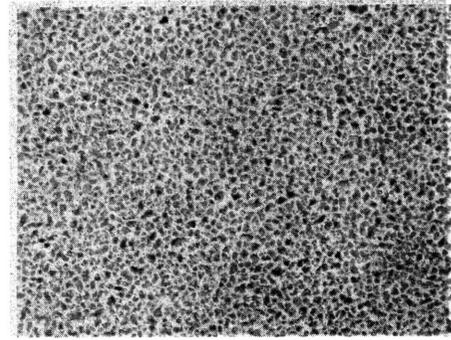
300°C



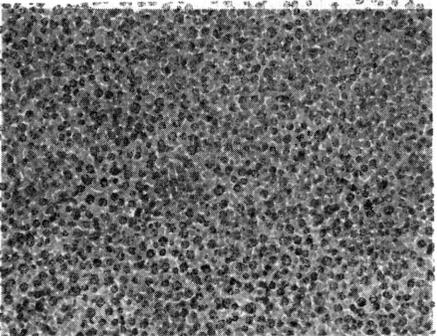
425°C



350°C

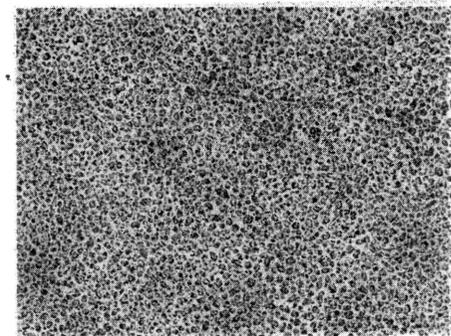


450°C



375°C

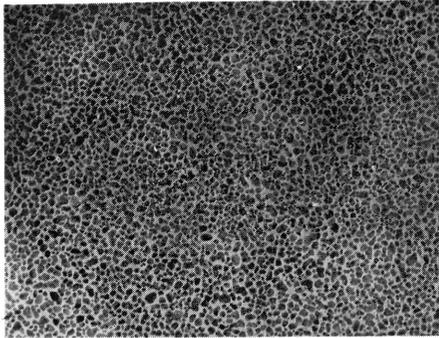
000.01 ×



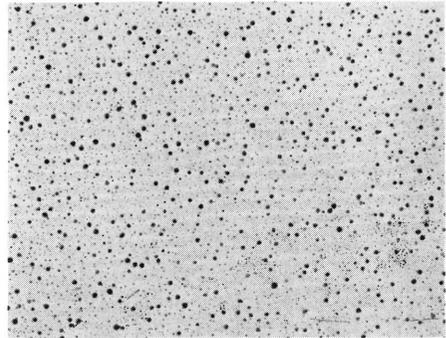
475°C

× 10,000

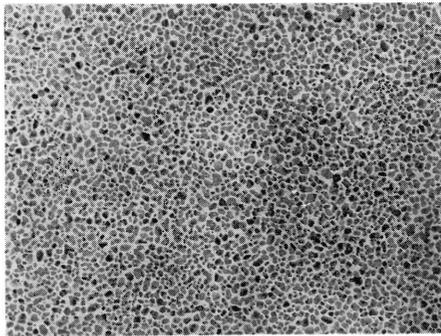
第 5 図 (B)



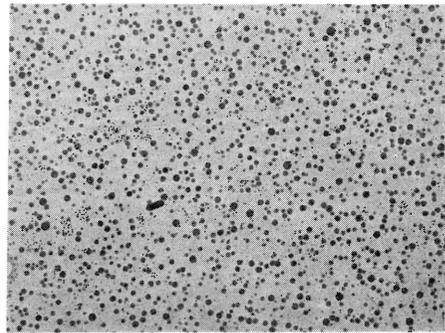
500°C



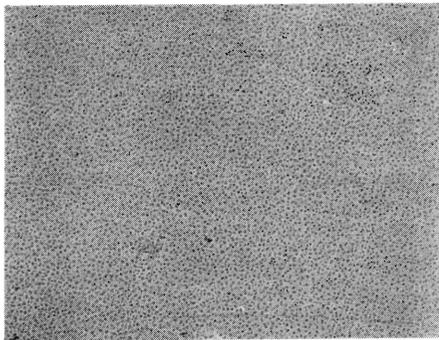
600°C



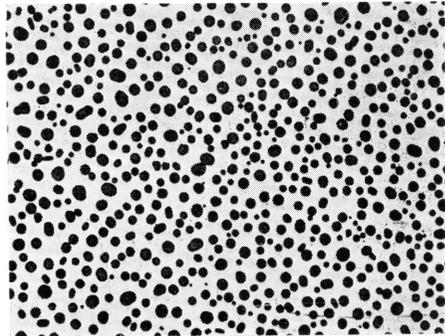
525°C



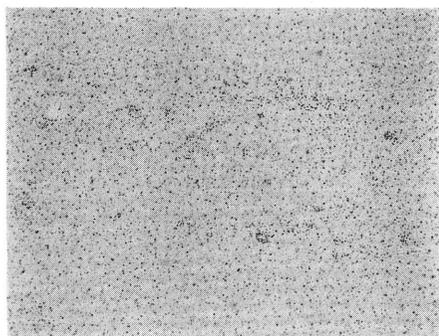
650°C



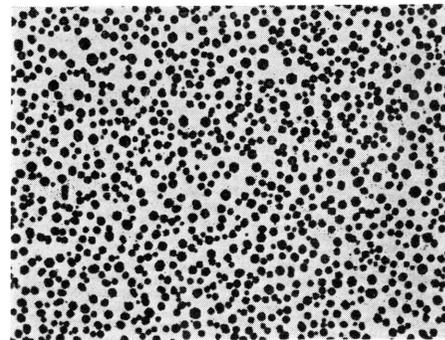
550°C



700°C



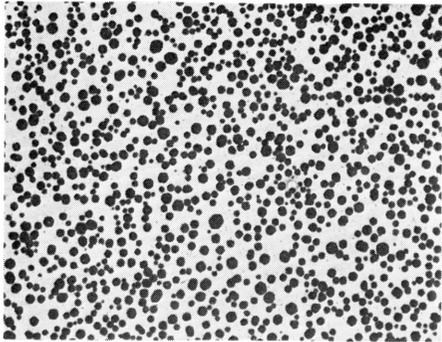
575°C



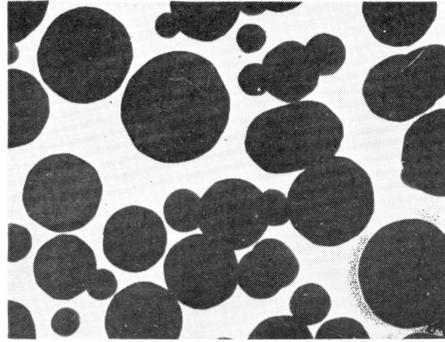
750°C

× 10,000

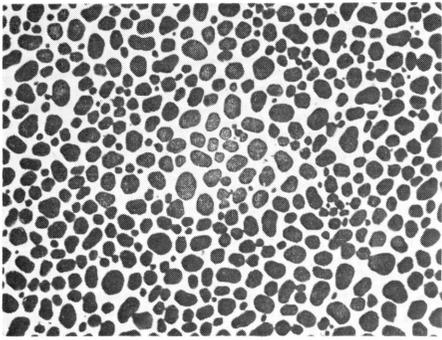
第 5 図 (C)



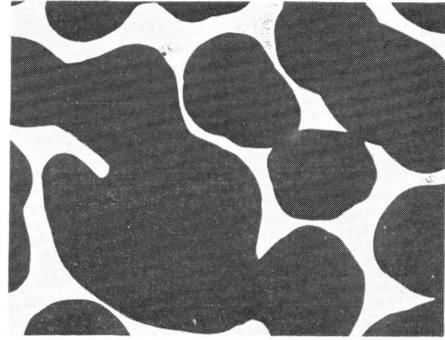
800°C



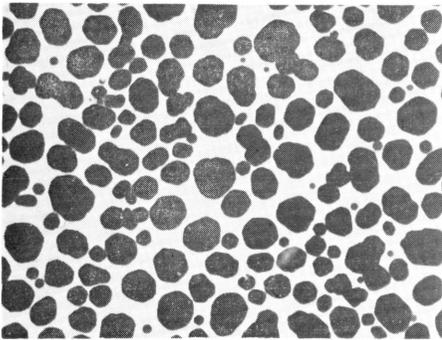
925°C



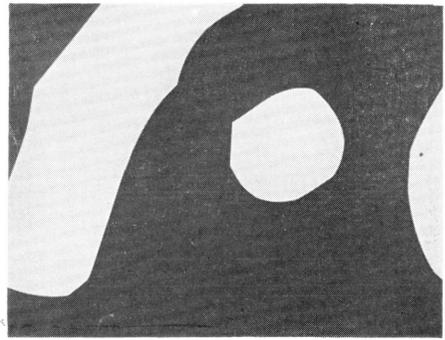
850°C



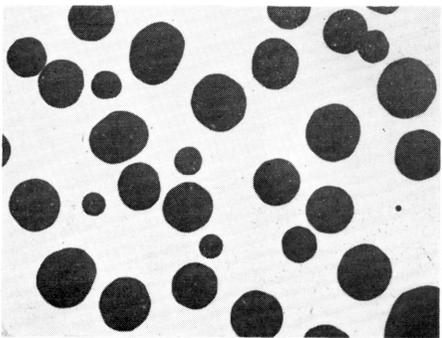
950°C



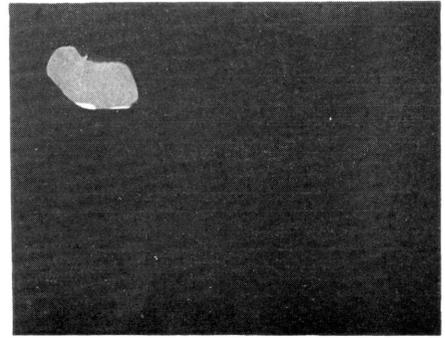
875°C



975°C



900°C



× 10,000 1000°C