

弗化亜鉛蒸着薄膜 (I)[†]

(炭素膜上の島の電子顕微鏡的観察)

久保 為久麿*・藤井 光広*・法村 俊之**

(昭和43年11月30日受理)

Evaporated ZnF₂ (I)

(Electron Microscopic Study of Islands on C Film)

Ikumaro KUBO, Mitsuhiro FUJII, and Toshiyuki NORIMURA

(Received November 30, 1968)

Abstract

The relations between the temperature of the C film substrate, the number of islands per unit area and the mass of the charged ZnF₂ have been studied. The evaporation rate of the charged ZnF₂ has been kept constant throughout the whole runs. For the constant temperature of the C film substrate, the square root of the mass of the charged ZnF₂ decreased linearly with the square root of the number of islands per unit area. For the constant mass of the charged ZnF₂, the number of islands per unit area increased exponentially with the reciprocal of Kelvin temperature of the C film substrate. The critical mass of the charged ZnF₂ to initiate to produce its uniform film reduced exponentially with the reciprocal of the critical Kelvin temperature of the C film substrate to do. The cohesive energy and the activation one of surface diffusion of ZnF₂ on the C film substrate have been estimated to be 0.13 and 0.31 eV, respectively.

緒 言

下地上の蒸着膜の成長過程は次のように考えられている。¹⁾

(1) 下地の表面に三次元の小さな核ができる。その核は必ずしも均一に分散しない。

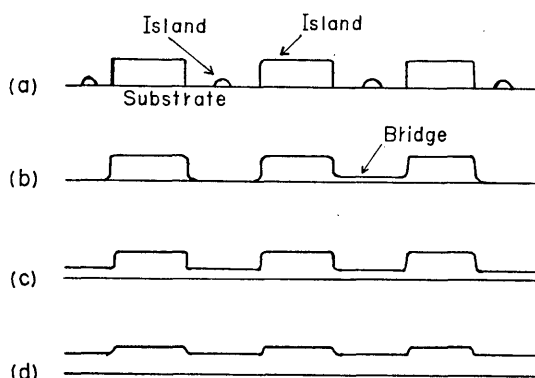
* 長崎大学教育学部物理教室

** 長崎大学医学部原研放射部門

† 日本物理学会 1968年秋の分科会で昭和43年10月16日講演

- (2) 蒸着を続けると、その数は増加しないで成長する。恐らく小さな核はたとえできたとしても再蒸発するか、表面移動をして、より大きな核に吸込まれる。
- (3) より大きな核は次第に大きさを増し、成長して島になる。従って核の数は減少して行く。しかし下地をおおう割合は増加する。
- (4) 大きな核あるいは島は接触することになる。その結果、島の面積は急激に大きくなる。この段階は島と島とが接なぎ合わされる過程である。
- (5) 接なぎ合わさった島は次々に大小の島や、大きな核とさらに接なぎ合わさり、網目状の連続した膜になる。
- (6) 引続いて蒸着が行われると、その網目は次第に小さくなり、最後に下地全面をおおう均一な膜になる。

第1図に膜の成長過程の概略を示す。



第1図 薄膜の成長過程

- (a) 島
- (b) 核の成長および核の接合(ブリッジ)
- (c) 接合の終了(網目状膜)
- (d) 不均一な厚さの膜

などのことを報告している。

また Weaver³⁾ は MgF_2 , CaF_2 , LiF , NaF 等の弗化物を含めて、ハロゲン化物の蒸着物の誘電体損、欠陥の対ならびに複合物、電気的性質などについての総合的な報告を行なっている。

本論文の著者の一人は、 $ZnF_2 \rightarrow ZnO$ の単結晶の成長機構についての一連の報告⁴⁾を行なっているが、本論文とは別に、その結晶成長の初期段階の情報を得るため、Pt片上の ZnF_2 膜および ZnO 膜の加熱による面積減少速度を調べ、その結果を別報で報告した。⁵⁾

本論文では蒸着速度一定のもとで、C膜上に蒸着された ZnF_2 が、島から一様な膜が形成されるのを、 ZnF_2 の蒸着量や、C膜の温度を変化させて、電子顕微鏡で観察した結果を報告する。

Campbell, Stirland and Blackburn²⁾ はC膜上に蒸着した LiF 膜成長の初期段階を調べ、

- (1) LiF は不連続な結晶状の島としてC膜上に付着する。
- (2) 蒸着速度が大きいきの方が島の数が多く、その島の大きさは小さい。
- (3) LiF 膜厚が増加するにつれて、島の面積は極大に達し、遂には無数の小さな島に分裂する。
- (4) 蒸着初期の核は一辺が約 70\AA の立方体である。
- (5) 成長初期段階においては、島はC膜上で移動し易い。

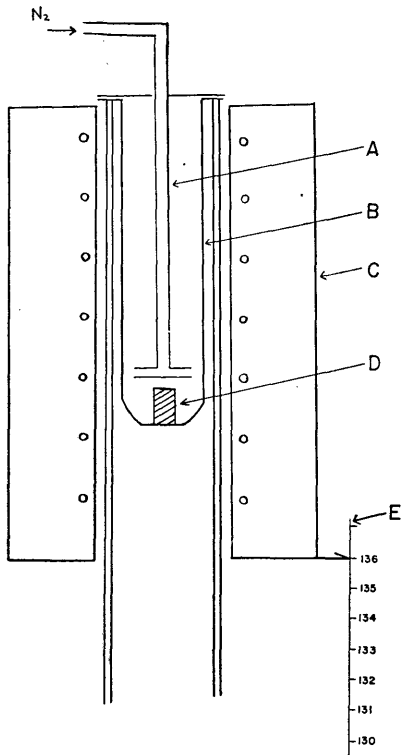
実 験 要 領

(1) 試料作製

(i) ZnF_2 の焼結

粉末のままの ZnF_2 (98%) では蒸着の際、*basket* の隙間からその粉末が脱落するので、焼結した ZnF_2 の小塊を用いた。

その焼結装置を、第2図に示す。 ZnF_2 粉末をあらかじめ圧搾器で固めたものを、Pt りつば内に入れ、乾燥した N_2 ガスをるつば内に流し乍ら焼結する。この装置に用いた電気炉での焼結温度と焼結時間を第1表に示す。



第2図 ZnF_2 の焼結装置

- A. Pt パイプ
- B. Pt りつば
- C. 電気炉
- D. ZnF_2 タブレット
- E. スケール

第1表

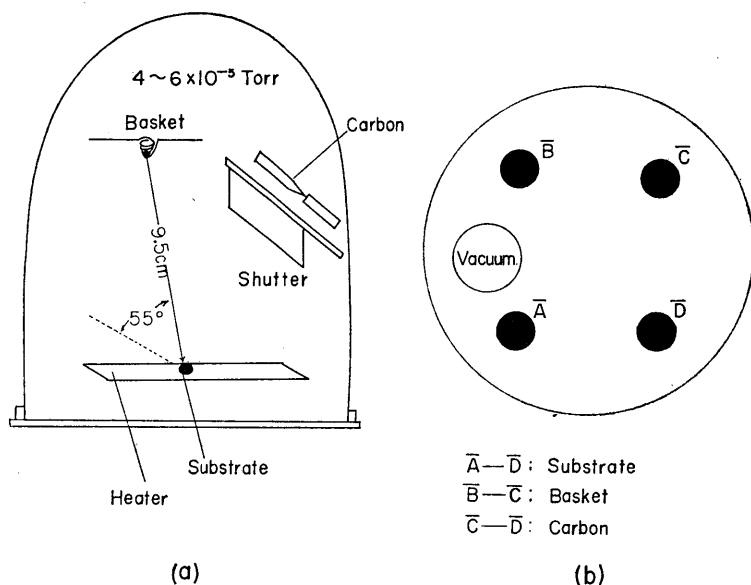
電気炉の位置 (cm)	電流 (Amp)	温度 ($^{\circ}C$)	時間 (min)
126	6.0	266	20
127	6.0	360	20
128	6.0	424	20
129	6.0	510	20
130	6.1	578	30
131	6.0	625	30
132	5.9	670	40
133	6.0	704	40
134	6.0	738	50
135	6.0	760	60
136	6.1	782	60

(ii) 下地C膜の作製

蒸溜水表面に *collodion* 膜を作り、それを *slide glass* にはる。それを十分に乾燥した後、第3図(a)に示す真空蒸着装置の *bell jar* 内で、*collodion* 膜の上にC膜を蒸着する。Cの入射方向と *glass* 板とのなす角度は装置の関係上 85° にしなければならなかった。

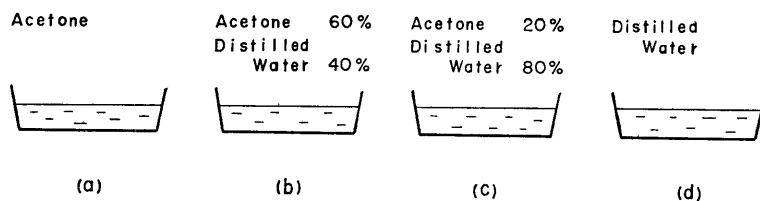
C電極間の電流は ~ 35 Amp で、*bell jar* 内の真空度は $4 \times 10^{-5} \sim 6 \times 10^{-5}$ Torr である。*slide glass* の上に *collodion*、Cの順に密着した膜を ~ 2 mmの間隔で、かみそりで碁盤目状に切り込む。これを第4図のような小さなシャーレ(a), (b), (c), (d)で順次洗滌する。

第4図(a)の *acetone* に *slide glass* を浸して *collodion* を溶解すると、C膜は小さく分離する。そこで *acetone* 液面に浮き上がったC膜を電子顕微鏡用の *Mo slitt mesh* ですくって次のシャーレに移す。小さなC膜は順次清浄に仕上げられて行き、(d)の蒸溜水中に移したとき、平らに伸ばされたC膜は水面上に浮くが、もしもまるまっている場合には、溶剤の表面張



第3図 真空蒸着装置

(a) bell jar (b) 黒丸は bell jar 内部の支持棒を表わす。



第4図 C膜の洗滌順

(a)→(b)の順にC膜を mesh にすくって移す。

力の差を利用して平らに伸ばす。

(iii) ZnF_2 蒸着膜の作製

C膜上への ZnF_2 の蒸着は、第3図(a), (b)の bell jar 内で行なう。

basket とC膜のはられた slitt mesh との距離は9.5cm, mesh 面と蒸着分子の入射方向とのなす角は、装置の関係上55°にしなければならなかった。

ZnF_2 の蒸着開始前に bell jar 内の真空度が $4 \times 10^{-5} \sim 6 \times 10^{-5}$ Torr になるまで排気する。真空度は蒸着前後に測って、ほぼ一定になるように調節する。実験条件の一つのC下地温度はPt—Pt. Rhの熱電対で測定した。蒸着する ZnF_2 を入れる basket は、それに電流を流して、あらかじめ $\sim 500^\circ\text{C}$ に温めて後、 $\sim 1300^\circ\text{C}$ に温度を上昇しながら蒸着を行なった。最初からいきなり basket の温度を $\sim 1300^\circ\text{C}$ に上昇させると、 ZnF_2 の小块が basket から飛び出すからである。

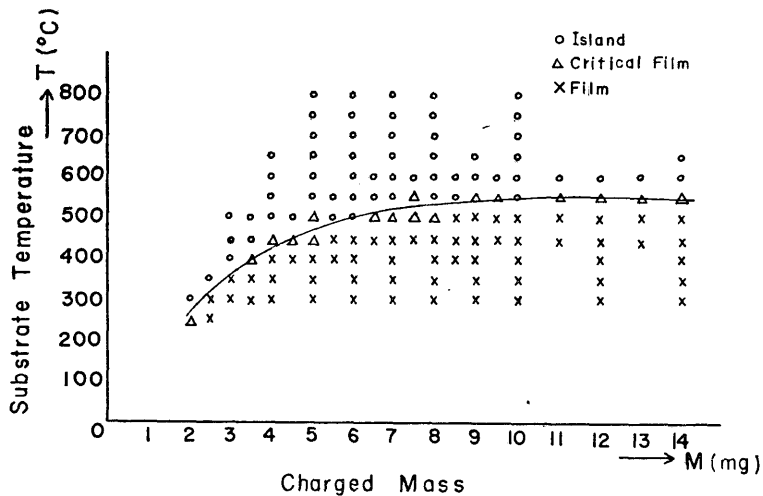
basket の温度と加熱電流の関係をあらかじめ光温度計で測っておき、蒸着時には電流計の読みで basket の温度を調節した。

ZnF₂ 蒸着後ただちに ZnF₂ 膜にC被覆をした。その理由は ZnF₂ 膜が電子顕微鏡観察以前に空気中の湿気で影響を受けないようにするためである。C被覆する際のC電極間の電流は ~40Amp である。

basket とC電極の間にはそれらが互いに蒸着されないように shutter を設けた。

このように蒸着された試料を電子顕微鏡で、電子回折法によって同定を行ない、それが ZnF₂ であることを確かめた。(第5図)

ZnF₂ の蒸着量, C膜の温度の変化範囲をそれぞれ, 第6図の横軸, 縦軸上に表わしてある。



第6図 ZnF₂ 膜の模様C膜温度, ZnF₂ 蒸着量依存性

上述のように, 蒸着源の温度を1300°Cにして, 蒸着量と下地の温度を変化させて作製した mesh 上のC膜上の ZnF₂ 膜を, 電子顕微鏡下で観察する。更に写真撮影した電顕像を拡大して調べた。

観 察 結 果

(i) C膜上の ZnF₂ 膜の模様を次の(a), (b), (c)のように大別した。

(a) 膜 (film) : 小さい粒子が全面についたもの。(第7図(a))

(b) 臨界膜 (critical film) : 大きく不規則状に発達した島と島との間隙が非常に狭いもの。この間隙は膜に生じた亀裂と誤認され易い。(第7図(b))

(c) 島 (island) : 島状を呈するもの。(第7図(c))

これらの模様C膜の温度, ZnF₂ 蒸着量の依存性を第6図に示した。臨界膜に相当する点は略々なめらかな曲線の付近にある。

(ii) またC膜上の N/μ^2 と ZnF₂ の蒸着量 M (mg), C膜の温度 T (°C) との関係を表2に示す。但し N は島の数を表わす。

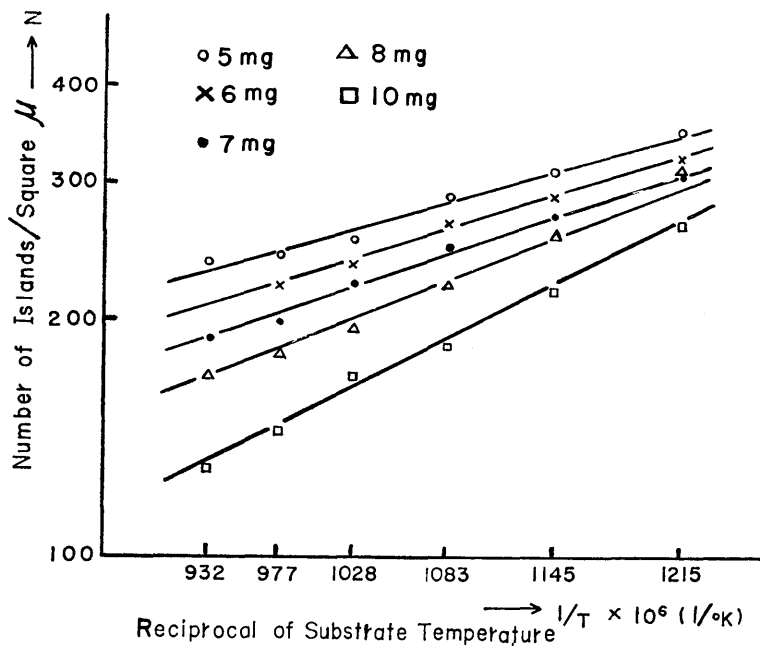
(a) 第2表から明らかのように, 蒸着量 M (mg) が一定で, C膜の温度 T (°C) が低くなる程, N/μ^2 は増加していることがわかる。これらの実測値を用いた $\ln N$ vs.

$1/T$ のグラフを第8図に示す。実測値はそれぞれ若干勾配の異なる直線上にのって

いる。

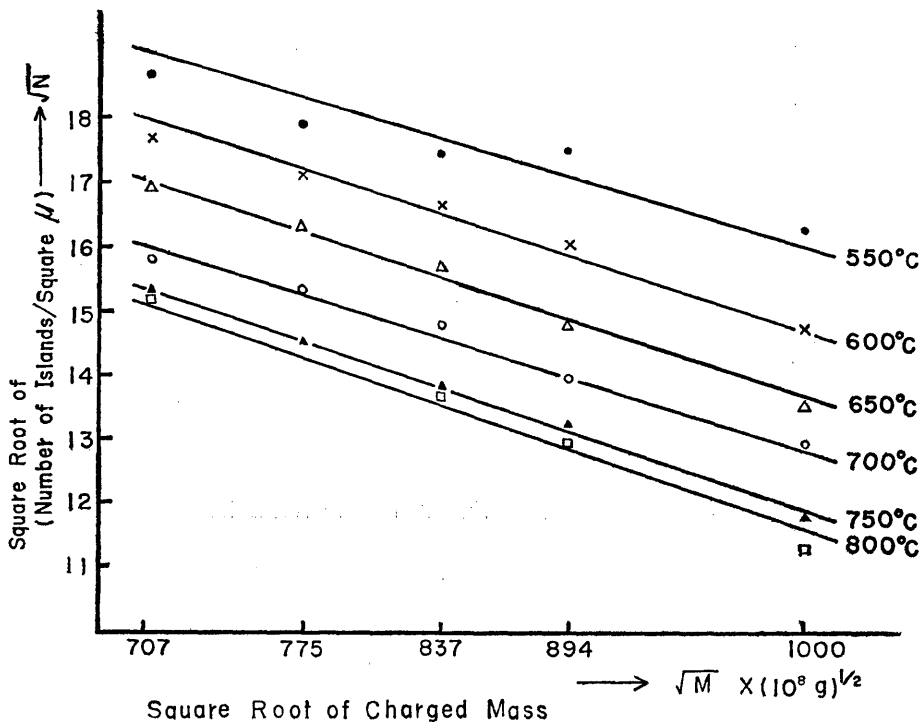
第 2 表

蒸着量 (mg)	5	6	7	8	10
下地温度(°C)					
550	353	324	308	310	269
600	316	296	280	260	220
650	288	268	248	220	184
700	252	236	220	196	168
750	236	212	192	176	140
800	232		188	168	128



第 8 図 $1 \mu^2$ あたりの島の数の下地温度 ($^\circ\text{K}$) 依存性

- (b) また第2表からC膜の温度が一定なとき、蒸着量が増加するに従って島の数が減少していることがわかる。これらの実測値を用いた \sqrt{M} vs. \sqrt{N} のグラフを第9図に示す。実測値はそれぞれ略々平行な直線の上のっている。
- (c) 全体として蒸着量が一定なとき、C膜の温度が $\sim 650^\circ\text{C}$ まではその温度が高い程島の大きさは大である。これより温度が高くなっても島の大きさは余り変わらず、 $\sim 850^\circ\text{C}$ になると島は丸味を帯びる。



第9図 1 μ²あたりの島の数の蒸着量依存性

考 察

(i) 第6図の臨界膜を表わす△印は、島が膜に成長するために、一定の下地温度においては蒸着量に臨界量 M_c が必要で、また一定な蒸着量においては下地温度に臨界値 T_c があることを示している。

△印を結んで得られた曲線を

$$M_c = f(T_c)$$

で表わそう。また試みに $\ln M_c$ vs. $\frac{1}{T_c}$ のグラフを描くと、第10図のような直線が得られる。

そこで M_c と T_c の関係を

$$M_c = a \exp\left(-\frac{K}{T_c}\right) \dots \dots \dots (1)$$

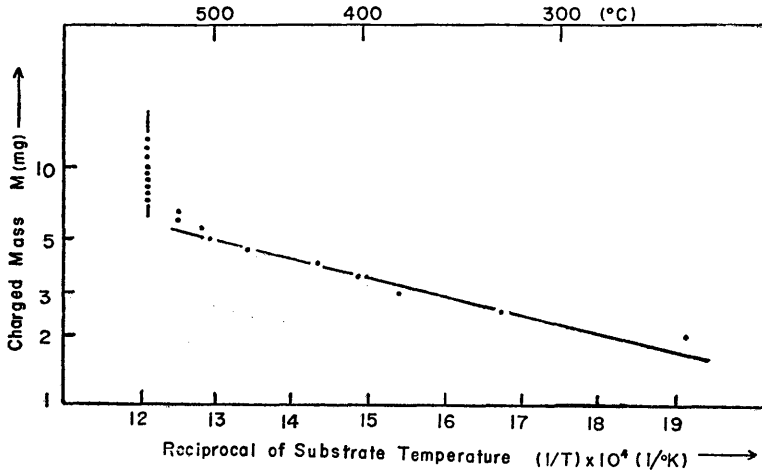
で表わすと、(ただし a と K は定数), これは Cockcroft⁶⁾ の式

$$n_c = 4.7 \times 10^{22} \exp(-2240/T) \text{ (atm/cm}^2 \cdot \text{s)} \dots \dots \dots (2)$$

によく似た形をしている。但しこれは C_a を機械的に研磨した C_u 表面に蒸着する場合の式で、 T は C_u の温度、 n_c は膜が形成される場合の原子ビームの密度である。

ZnF_2 蒸着源の温度が $1300^\circ C$ のとき、C膜の温度が $550^\circ C$ 以上では ZnF_2 の蒸着量の如何にかかわらず ZnF_2 膜は形成されることがわかる。

(ii) 蒸着源の温度が一定であれば蒸着速度は変わらない。蒸着粒子が下地上で動きにくくなるような下地温度でないときには、(a) 蒸着源の温度 T が一定で、下地の温度が $T - \Delta T$ から更



第10図 ZnF₂蒸着膜の臨界量の下地の臨界温度依存性

に $\Delta T'$ だけ低くなると云う条件と, (b) 下地温度 $T - \Delta T$ が一定で蒸着源の温度 T が更に ΔT だけ高くなると云う条件とは, ともに, 蒸着膜の成長には類似の傾向を与えるものと考えられる。

実験結果(ii)–(a)において, 蒸着量一定の下では, 下地温度が低くなる程, 島の数が増している。Campbell *et al*²⁾ の LiF 膜の実験結果(2)においては, 蒸着速度が大きいときには, 島の数が増している。これらの対応は前述の考察から当然期待されることである。

実験結果(ii)–(b)において, 蒸着源の温度および下地温度が一定で, 蒸着量が増加すると島の数は減少している。これは緒言で述べた下地上の蒸着膜の成長過程で説明することができる。

(iii) 蒸着を開始して, ある時間経過した時に下地上の位置 P, P' に発生する島をそれぞれ半径 r の円で近似する。また, 下地上にある多くの島の大きさは何れも等しいとする。(第11図)

単位面積あたりの島の数をあらためて N とする。また蒸着粒子が下地に付着してから再び蒸発するまでに, 下地表面を放浪する距離を x_s とする。表面移動によって, その島に到達でき, しかも島から最も遠いところにある粒子と, その島の縁との距離がこの x_s に等しいとすると,

$$\frac{1}{(r+x_s)^2} = N \dots\dots\dots (3)$$

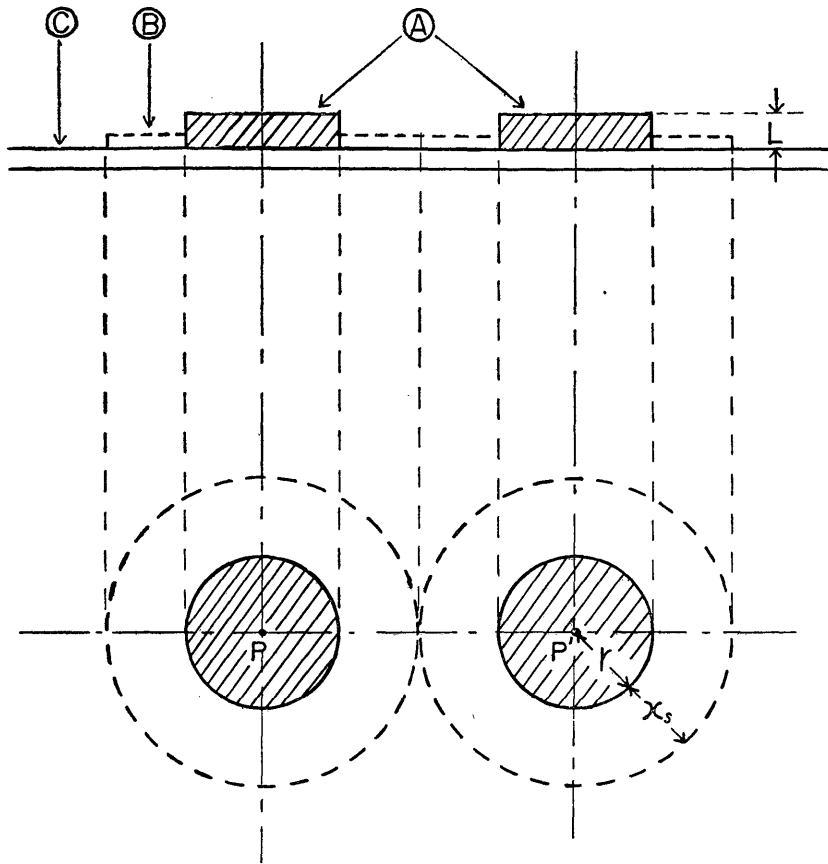
となる。

半径が r の島の高さを L としよう。また蒸着源にある蒸着粒子の質量を M とし, 蒸着源と下地との距離を R とすれば, 下地の単位面積に飛来する蒸着粒子の質量は $M/4\pi R^2$ である。これだけの粒子が N 個の島を形成したとすれば, 蒸着粒子の密度を ρ として,

$$N \pi r^2 L = \frac{M}{4\pi R^2 \rho} \dots\dots\dots (4)$$

となる。(4) と (3) から

$$x_s = \frac{1}{\sqrt{N}} \left(1 - \frac{1}{2\pi R} \sqrt{\frac{M}{\rho L}} \right) \dots\dots\dots (5)$$



第11図 島形成のモデル

A : 高さL, 半径rの丸い島 B : 半径r+x_sの高さの低い膜 C : 下地

となる。また下地上での粒子の表面移動距離は

$$x_s = a \exp\left(\frac{\varphi_{aa} - \varphi_a}{2kT}\right) \dots\dots\dots (6)$$

で表わされる。⁷⁾ 但し φ_{aa} , φ_a は、それぞれ蒸着粒子の下地との吸着エネルギー、粒子の表面拡散の活性化エネルギー、Tは下地の温度(°K)、kはボルツマンの定数、aは定数である。

(5), (6)より

$$a \exp\frac{\varphi_{aa} - \varphi_a}{2kT} = \frac{1}{\sqrt{N}} \left(1 - \frac{1}{2\pi R} \sqrt{\frac{M}{\rho L}}\right) \dots\dots\dots (7)$$

となる。従って

$$-\ln N = \frac{\varphi_{aa} - \varphi_a}{kT} - 2 \ln \left(1 - \frac{1}{2\pi R} \sqrt{\frac{M}{\rho L}}\right) + 2 \ln a \dots\dots\dots (8)$$

となる。

Mが一定なとき(8)から $\ln N$ vs. $1/T$ は直線関係となり、その直線の勾配から $\varphi_{aa} - \varphi_a$ が求まることになる。従って第8図のグラフから明かなように、C膜の温度、ZnF₂の島の数の関係は(8)を満足していることがわかる。

このグラフでは M が増加すると直線の勾配が大になっている。このことは蒸着量 M が増加すれば、島の高さ L が増加することを示している。

直線群の勾配から C 膜上の ZnF_2 に対して

$$\varphi_a - \varphi_{aa} = 0.178 eV$$

となる。

付着エネルギー φ_{aa} と表面張力 σ 、接触角 θ との間にはよく知られた

$$\varphi_{aa} = \sigma (1 + \cos \theta)$$

の関係が成立する。

同型の Pt りつぽおよび C りつぽにそれぞれ ZnF_2 のタブレットを容れて、 N_2 ガスを流し乍ら、 ZnF_2 の M. P. 以下の近くの温度で長時間焼結を行なった。たまたま M. P. 以上に温度が上昇して ZnF_2 が溶融した。それを冷却固化しその外形から Pt と ZnF_2 、C と ZnF_2 との接触角は θ' 、 θ としてそれぞれ 20° 、 150° が得られた。これらの値と上式とから

$$\varphi'_{aa} = 15 \varphi_{aa}$$

となる。但し φ'_{aa} は Pt と ZnF_2 の付着エネルギーである。別報⁵⁾の値 $\varphi'_{aa} = 1.93 eV$ を用いると $\varphi_{aa} = 0.13 eV$ 、 $\varphi_a = 0.31 eV$ となる。

$\varphi_a > \varphi_{aa}$ であることは吸着原子の吸着点から吸着点への跳躍時間が吸着点における滞留時間よりも大きいことを意味し、下地温度が高温度にあることに対応するものと思われる。

つぎに、下地温度 T が一定な場合 (7) から \sqrt{N} vs. \sqrt{M} は直線関係となる。従って第 9 図のグラフから明かなように ZnF_2 の蒸着量と島の数の関係は略々 (7) を満足していることがわかる。

結 論

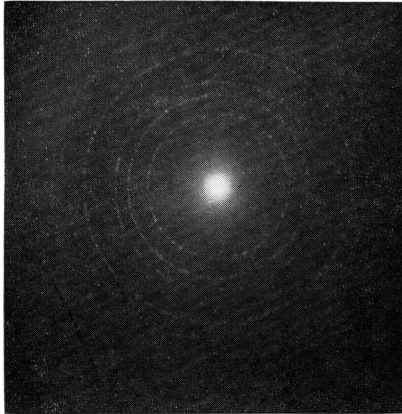
- (1) C 膜の温度が一定な場合、 ZnF_2 蒸着量が増加すると、それに比例して島の数が減少する。
- (2) 蒸着量が一定な場合、島の数は C 膜の絶対温度の逆数の指数函数的に増加する。
- (3) 大きく発達した島と島との間隙が非常に狭くなったときの臨界蒸着量は、C 膜の臨界温度の逆数の指数函数的に減少する。
- (4) ZnF_2 膜の C 膜上での付着エネルギーとして $0.13 eV$ 、表面拡散の活性化エネルギーとして、 $0.31 eV$ が得られた。

この仕事は長崎大学教育学部物理教室の久保研究室で、終始熱心に電子顕微鏡の調整にあたられた伊丹洋太郎君、予備実験にとり組んだ相庭哲男君、高山克己君の協力によるものである。

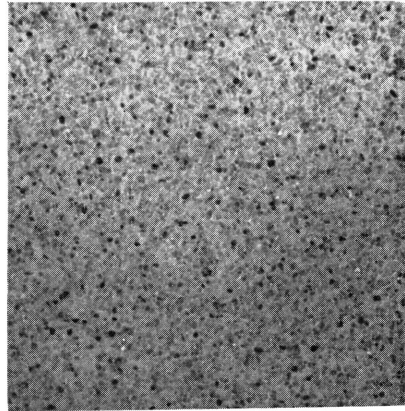
尚、助言を賜った東大教授、吉田鈞理学博士に感謝の意を表します。

参 考 文 献

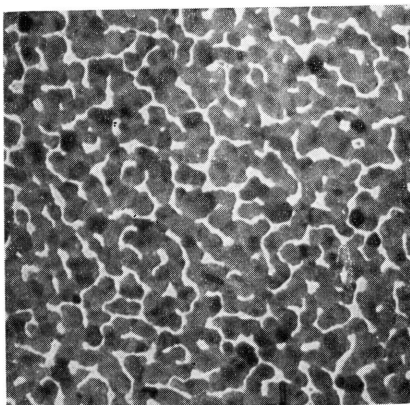
- 1) 三宅清司： 薄膜の基礎技術 (朝倉書店) (1968) 11—12.
- 2) D. S. Campbell, D. J. Stirland and H. Blackburn : *Phil. Mag.* **7** (1962) 1099—1116.
- 3) C. Weaver : *Advances in Phys.* Vol, **XI** (1962) 83.
- 4) I. Kubo : *J. Sci. Hiroshima Univ. Series A-Ⅱ* **27** Nos. **2,3** (1964) 99—110.
Japan J. appl. Phys. **4** (1965) 225—226.
久保 為久磨, 藤井 光広, 江上 慶記： 長大教育自然科学研究報告 **19** (1968) 19—25.
- 5) 久保 為久磨, 前原 一典： 長大教育自然科学研究報告 **20** (1969) 13—20.
- 6) J. D. Cockcroft : *Proc. Roy. Soc. (London) A* **119** (1928) 295.
- 7) W. K. Burton, N. Cabrera and F. C. Frank : *Phil. Trans. Roy. Soc. A* **243** (1951) 299.



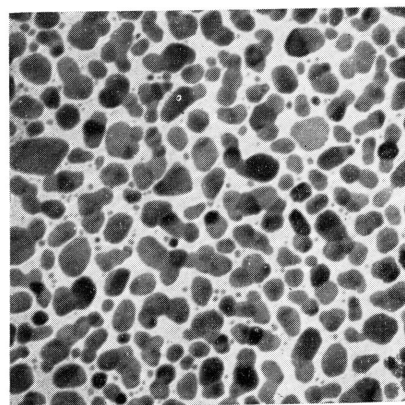
第 5 図
ZnF₂ 膜電子回折像 ×10000



第 7 図 (a)
ほぼ一様な ZnF₂ 膜 ×10000



第 7 図 (b)
ZnF₂ の臨界膜 ×10000



第 7 図 (c)
ZnF₂ の島 ×10000