水晶結晶マイクロバランスによる金属薄膜の 化学反応の研究

長谷川泰雄*・塩尻 詢*・松村 彰一*,**

(昭和45年6月29日)

Quartz Crystal Microbalance Applicable to the Chemical Reactions of Thin Metal Films

Yasuo HASEGAWA, Makoto SHIOJIRI, and Shoichi MATSUMURA

(Department of Physics, Kyoto Technical University, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto)

(Received June 29 1970)

A quartz crystal microbalance whose stability is better than 2×10^{-7} /day has been constructed for measurements of weight changes due to chemical reactions. The sensitivities for mass determination of 5 MHz and 3.58 MHz quartz crystals used are respectively 5.64×10^7 Hz/(g/cm²) and 2.89×10^7 Hz/(g/cm²). Its oscillator circuits, some new attachments and techniques for the present apparatus are detailed. Some examples of the weight gain data are presented for the reactions of gases with vacuum-deposited metal films.

1. まえがき

水晶振動子によって膜厚が測定できることを最初に示したのは Sauerbrey¹⁾ であって、水晶振動子の基本振動数の変化はその表面での質量の変化に比例し、その付着状態には無関係であることを明らかにした。これを応用すると、従来の機械的なマイクロバランスよりもずっと高感度で、取扱いが容易なマイクロバランスが製作できることになる。その後水晶振動子を使ったマイクロバランス(水晶結晶マイクロバランス)の研究が数多く報告²⁻⁴⁾されているが、それは主として真空蒸着膜の膜厚モニターとして利用するためである。植田⁵⁾らによるフタロシアニンと有機蒸気との反応速度の研究や、Florio⁶⁾によるセシウムとアンチモンとの反応の研究などの例があるが、化学反応による質量変化の測定にこのマイクロバランスを利用した研究は非常に少ない。

我々は、金属と気体との化学反応の研究を進める目的で、それに適した水晶結晶マイクロバランスを作ること計画した。この論文では、試作した高安定度水晶結晶マイクロバランスの構成を示し、その化学反応の質量測定への応用例としてアルミニウムの酸化、銀の硫化、銀の沃化の場合の結果を報告する。あわせて水晶結晶マイ

クロバランスを使うために用いた技術を紹介し、今後水晶結晶マイクロバランスを使用されるむきの参考に供したいと思う。なおこの研究の一部はすでに発表^{7,8)}されていることを付言する。

2. 装置と実験方法

よく知られているように、水晶発振器では質量変化 dm によって起る基本周波数 f の周波数変化 df は次式によって与えられる。

$$df = - (f/\rho_q t)(dm/F) = -C_f(dm/F)$$

ここで、 ρ_q , t , F はそれぞれ水晶板の密度、厚み、面積であり、 $C_f = f^2/\rho_q N$ は質量決定のための感度と呼ばれている。 $N = ft$ は周波数定数であって、AT カットの水晶振動子では、 $N = 1.668 \text{ KHz} \cdot \text{mm}$ となる。それ故に、蒸着や化学反応による質量変化は df を測定すれば得られる。

2.2 マイクロバランスの回路

Fig. 1 は試作した高安定度水晶結晶マイクロバランスのブロック・ダイアグラムであって、2つの水晶発振回路の一方は基準周波数発振回路で、他方は質量測定のための試料水晶発振回路である。基準用水晶と試料用水晶にはほぼ振動数の等しいものを用いる。両方の水晶発振器の周波数を混合し、その差の周波数 df のみを増幅してレート・メーターによって計測し、ペンレコーダーで

* 京都工芸繊維大学工学部 (京都市左京区松ヶ崎)

** Present address: Faculty of Science, Konan University, Motoyamacho, Higashinada-ku, Kobe
現在: 甲南大学理学部 (神戸市東灘区本山町)

Fig. 1 Block diagram of the microbalance circuit.

記録する。これによって試料水晶振動子の周波数変化 df を測定することができる。この周波数変化 df を精度よく測定するためには、レート・メーターのフル・スケールのレンジを小さくすることが望ましい。したがって蒸着あるいは化学反応をする前にできるだけ df を小さくする必要があり、そのために基準発振器の周波数は連続的に変化できねばならない。しかもこの基準発振器の周波数安定度が悪いと測定の精度を悪くするので、長時間にわたって安定に動作する発振器を用いねばならない。試作したマイクロバランスでは基準発振器として周波数が連続的に変化でき、しかも安定度の高い variable crystal oscillator (VXO) を使用した。

この VXO では水晶振動子と直列につないだバリコン C の容量を変化することによって周波数を連続的に変えることができる。さらに、水晶をいくつか並べ、スイッチで切りかえることによって基準発振器の周波数範囲を拡大している。Fig. 2 にバリコンの容量を変化したときの発振周波数と発振出力電圧を示す。この図に示すように、バリコンの容量 0 pF (実際には回路は一定の浮遊容量約 20 pF を含んでいる) から 100 pF までの変化に対して、水晶の基本周波数の $8/10,000$ の周波数変化が得られた。また、バリコンの容量を減少すると発振出力は低下するが、その割合も約 30% で、実用上問題なく使用できた。Fig. 3 に VXO の出力波形を示す。(a) はバリコンの容量 0 pF のとき、(b) は 100 pF のときのものであり、出力電圧が変化する以外に両者の波形にはほとんど変化がないことがわかる。Fig. 4 はこのマイクロバランスに使用した発振器部の回路図で、基準発振器と試料

Fig. 2 The frequency of the oscillator against capacity of a variable condenser connected with the 5.000 MHz quartz crystal (including stray capacity). The peak-to-peak voltage of its signals which was measured at emitter of its transistor is added.

Fig. 3 Wave shapes of the oscillator signals at 0 (a) and 100PF (b) in capacity of the variable condenser. The 3.58 MHz quartz crystal was used.

発振器はエミッター帰還型を使い、両者はほぼ相似している。

Fig. 1 に示した如く、3つの発振器の周波数の差は、交流増幅器によって増幅し、パルス整流した後レート・メーターにより計測される。3つの電源は全て差動2段増幅の高安定度の定電圧電源を使い、直流増幅器は入力にFETを使った差動3段増幅である。Fig. 5はこのマイクロバランスの外形であって、レート・メーターのフル・スケールは100, 250, 500, 1K, 2.5K, 5K, 10K, 25K, 50KHzまで8レンジの切換えができる。マイクロバランスの安定度を示すレコーダーチャートをFig. 6に

Fig. 5 A quartz crystal microbalance. a; standard crystals, b; standard oscillator, c; variable condenser, d; standard crystal selector, e; pulse forming circuit, f; stable power supplies, g; full scale range selector, h; main switch, p; standard crystal in-put for compensation method, p; specimen crystal in-put.

示す。5MHzの水晶を使い、レート・メーターのフルスケール100Hzで Δf を75Hzにしたときの、一昼夜のドリフト記録の一部である。これより装置全体の安定度は1日当り1Hz以下のドリフトとなる。

2.3 水晶振動子

この実験では、HC-6W型の5MHzと3.58MHzATカットの水晶振動子を用いた。購入したHC-6W型の水晶は、普通水晶板の両面に銀電極が蒸着してあり、2本

Fig. 4 Circuit diagram of the oscillators and mixer. C is a variable condenser 100pF for the VXO method.

Fig. 6 An example of chart record which shows the stability of the microbalance. The difference frequency is adjusted to be 75 Hz by the VXO method.

Table 1 Dependence of crystal properties of its resonant frequency.

$f(\text{MHz})$	$Cf(\text{Hz} \cdot \frac{g}{\text{cm}^2})$	$\frac{1}{Cf}(\frac{g}{\text{cm}^2} / \text{Hz})$	the thickness of silver film corresponding to $df=1\text{Hz}$ ($\text{\AA}$)
1	2.26×10^6	4.42×10^{-7}	4.21
3.58	2.89×10^7	3.46×10^{-8}	0.33
5	5.64×10^7	1.77×10^{-8}	0.17
10	2.26×10^8	4.42×10^{-9}	0.04

$\rho = 10.5 \text{ g/cm}^3$

の電極をもったハーメチックシールと金属ケースによって窒素ガスで密封してある。水晶板のみが必要なときには、弱いガスバーナ炎中で金属ケースのはんだを溶かし、金属ケースを取りのぞく。水晶板には電極用のリー

Fig. 7 A high temperature crystal holder used for the compensation method.

Fig. 8 A water-cooled quartz crystal holder with substrate heater.

ド線が銀ペーストで接着してあるので、接着部分をはんだごてで暖めながら取りはずせばよい。

Table 1 に、各種の周波数の水晶振動子について、理論式より求めた感度 Cf に関係する数値と、1Hz の周波数変化に相当する銀の膜厚を参考として示す。3.58 MHz 水晶はカラーテレビ用に大量生産されているので、安価で、比較的容易に入手できるという利点がある。5MHz 水晶は、質量に対する感度が 3.58 MHz に比べ約 2 倍あり、高精度の実験に利用するのに適している。

2.4 フリケンシ・カウンターによる測定

フリケンシ・カウンターを手持ちの場合には、簡単にデジタル式のマイクロバランスとして蒸着モニターや化学反応に利用できるので紹介する。周波数帯域が 5MHz 以上のカウンターなら、Fig. 4 に示した試料水晶発振器とバッファー・アンプとを組み、バッファー・アンプのコレクター出力を直接カウンターに入力して周波数を計測すればよい。また周波数帯域が低いカウンターの場合には、Fig. 4 をそのまま組み、低域フィルターからの低周波出力をカウンターで計測する。なお、周波数変化の記録にデジタルプリンターを組合せれば、データの整理が簡単に行なえる。

2.5 高温試料ホルダー

通常使用されているATカットの水晶振動子は、常温付近で周波数変化の温度係数が零となり、温度上昇とともにこの係数は増加する。高温での反応にこの水晶を使用する場合には、試料水晶の温度変化による周波数変動が大きいため、通常の基準周波数との比較による測定法は精度が悪くなる。このため基準水晶も試料水晶と同一温度に保ち両者の周波数の差を検出すれば、周波数の変動は最小にすることができるので、化学反応による試料水晶の周波数は精密に測定できる。この方法は、通常の使用法に対して補償法と呼ばれている。

Fig. 7 はこの補償法のための高温試料ホルダーを示したものであり、基準水晶は蒸着源から遮蔽されている。試料水晶と基準水晶は、周波数混合のため Fig. 1 に示したマイクロバランス本体の P, Q 端子に接続される。このホルダーは温度を $\pm 0.15^\circ\text{C}$ の範囲に制御できるため、温度変化による周波数変動は、 200°C で 3Hz 以下という結果が得られた。

2.6 水晶の水冷と下地加熱装置

水晶振動子を蒸着モニターとして使う場合、蒸着源ヒーターや下地加熱ヒーターからの輻射によって水晶振動子が加熱される。AT カット水晶は、常温付近では周波数変化の温度係数は極く小さいが、温度が高くなると急激に温度係数が大きくなり、測定の精度が悪くなるという不利な点を持っている。そのため、高精度を必要とする場合には水晶を冷却する方法が要求される。水晶の水冷ホルダーは蒸着膜厚計のメーカーにより、各種のものが市販されている。

Fig. 9 Effect of crystal vibration in the reaction of iodine with silver film. Dots: frequency changes of the crystal (I) vibrating for about 1.5 sec. at the interval of 30 sec. Curve: frequency changes of the crystal (II) continually vibrating at 5 mW.

Fig. 10 A reaction chamber for the sulphuration of metal films.

Fig. 11 Weight gain data for the sulphuration of 700 Å and 2000 Å thick silver films at 0°C , 25°C , and 60°C .

著者らは、Fig. 8 に示すような下地加熱装置と蒸着モニター水晶とを組合せ、水冷できる装置を作り、金属の単結晶薄膜の作製に使用している。太い金属パイプの中に水冷用のパイプを通し、ロウ付けした銅板全体を水冷する。金属パイプは真空用フランジによって真空外に取り出される。水冷板の片側によせて、碍管で絶縁したタantal線ヒーターを2枚の銅板ではさんだ下地加熱装置をセラミック碍子で取り付けた。蒸着モニターの部分は水冷銅板に直径 6.5mm の孔をあけ、その上に直径 12.5 mm の孔をあけたテフロン板を重ね、その中に水晶を入れる。水晶の上に直径 12.5mm の銅板を重ね、スプリングで押えて、水晶の一方の電極としている。

2.7 水晶振動子の再生法

蒸着モニターや化学反応により使用済みとなった水晶

は、真空蒸着装置で電極を再生することにより再使用できる。まず水晶を王水などの酸に浸して下地電極を溶かしてしまい、よく水洗したのち乾燥する。電極蒸着用のマスクは、厚さ 1mm の鉄板 2 枚の、一方には水晶の直径と同じ大きさの孔をあけ、他方には直径 7mm の孔と、リード線用の幅 2mm のスリットを切りぬいたもので、2枚の板を合せて水晶電極を蒸着する。化学反応用として、我々は電極に金を約 1,000Å 蒸着したものをを用いている。

3. 振動の化学反応への影響

水晶結晶マイクロバランスを化学反応の研究に応用する場合、試料水晶振動子は反応中常にその固有振動数で振動しているため、その振動が化学反応に影響を及ぼす可能性が考えられる。我々は化学反応の一例として銀蒸着膜の沃化反応について水晶の振動がどのように影響するかを調べた⁹⁾。以下にその結果の一部を述べる。

後述するごとく、銀蒸着膜の沃化反応は、反応温度が高くなると反応速度が遅くなる ことがわかった。水晶の発振出力を 5mV から 400mV までの各種について、同じ温度、圧力の下で反応させたところ発振出力が大きいときほど反応速度が遅くなった。この結果は試料表面の温度が上昇していることと同等の効果である。一方、水晶表面に銅コンスタンタン熱電対を蒸着して、発振中の水晶表面の温度を測定すると、真空中で 5mW の発振出力では約 0.1°C 300mW では 17°C の温度上昇があった。5mW の発振出力による温度上昇は、通常の測定の場合には制御温度範囲内にあるため、温度上昇は無視してもさしつかえない。

そこで発振出力 5mW の振動がどの程度反応に影響するかを調べるため、次のような実験を行なった。一つの反応容器内に 2 つの試料水晶(I)と(II)を入れる。水晶(I)はトランジスター式の発振器とフリケンシ・カウンター及びプリンターとを組合せて、5mW の発振出力で 30 秒毎に約 1.5 秒間だけ水晶を振動させる。また水晶(II)はマイクロバランスに接続して約 5mW の出力で連続的に振動させる。同時に沃化反応を行ない周波数変化を記録した。Fig. 9 はその結果の一例であって、水晶(I)と水晶(II)の周波数変化は丸印と実線で示されている。水晶(II)が 5mW で連続的に振動している場合には、その周波数変化はほとんど振動していないとみな

Fig. 12 Weight gain data for the oxidation of aluminium film. 5.05 MHz crystals whose frequency shift of 1 Hz corresponds to a weight increase of $1.74 \times 10^{-2} \mu\text{g}/\text{cm}^2$ are used.

Fig. 13 Weight gain data for the reaction of iodine with silver films.

せる水晶(I)とよく一致している。以上のことから、振動の化学反応への影響の主なもののは発振による水晶表面の温度上昇であると考えられる。我々の試作したマイクロバランスの発振出力は約 5mW であって、振動の化学反応への影響は認めることができず、化学反応の研究に有効に利用できることを確認した。

4. 応用例

水晶結晶マイクロバランスを化学反応の研究に応用する場合には、化学的に安定な金属を水晶振動子の電極に選ぶ必要がある。我々は電極として金を厚さ約 1000Å に蒸着したものを使用した。以下に示す化学反応では、金電極は侵されることはなく、測定にはほとんど影響がないことを確かめている。

4.1 銀蒸着膜の硫化反応

硫化反応の一例として、銀蒸着膜の硫化による質量変

化を測定した結果を報告する。使用した水晶の周波数は3.58MHzで、片方の金電極上に99.99%の銀を 5×10^{-7} Torrの真空中で蒸着したものを試料とした。銀試料の厚さは周波数変化 df より計算される。試料水晶は、Fig. 10に示すような反応容器に入れ、高周波同軸ケーブルによりマイクロバランスに接続する。反応容器内にはガラス管に真空封入された固体硫黄が入れてあり、これは試薬特級を真空中で蒸溜精製したものである。反応容器を約 10^{-4} Torrの真空中に引いたのち、硫黄入りガラス管をハンマーで破り反応を始める。反応温度は反応容器全体をウォーターバスにつけ、設定温度の $\pm 0.05^\circ\text{C}$ の範囲で制御される。

Fig. 11は約700Åと約2,000Åの銀蒸着膜を 0°C 、 25°C 、 60°C の温度で硫化した場合の結果をlog-logスケールでプロットしたものであり、図の右軸はおかされた銀の平均膜厚を表わしている。

4.2 アルミニウム蒸着膜の酸化反応

酸化反応による質量変化を高温で測定するため、前述の高温試料ホルダーをアルミニウム蒸着膜の酸化反応に使用した。この補償法に用いる基準水晶と試料水晶は、その周波数の差が、試料水晶の上にアルミニウムを蒸着した時に零近くになるように、金電極の厚さであらかじめ調節しておく。高温試料ホルダー全体を反応温度に保ったのち、試料水晶の電極上に99.99%のアルミニウムを 2×10^{-7} Torrの真空中で蒸着し、ただちに乾燥空気を導入して酸化反応を行った。

Fig. 12は 125°C と 150°C の反応温度でのアルミニウム蒸着膜の酸化反応による質量変化を示したものである。使用した水晶の基本振動数は5.65MHzで、この水晶の1Hzの周波数変化は $1.74 \times 10^{-2} \mu\text{g}/\text{cm}^2$ に相当する。この図の右軸は周波数変化を質量変化に換算したスケールである。

4.3 銀蒸着膜の沃化反応

金属のハロゲン化反応の一例として、銀蒸着膜と沃素蒸気との反応について、沃素蒸気圧と反応温度を変えてその化学反応による質量変化を測定した。反応装置は沃素蒸気発生部と反応槽よりなり、それぞれ $\pm 0.05^\circ\text{C}$ および $\pm 0.1^\circ\text{C}$ の温度に制御されている。反応槽に試料水晶を入れ、装置全体を 2×10^{-5} Torrの真空中に引いたのち沃素蒸気を導入して反応を始める。使用した水晶の振動数は3.58MHzであり、金電極上に99.99%の銀を 2×10^{-6} Torrの真空中で約3,000Å蒸着したものを試料とした。

反応の一例として、沃素蒸気圧0.14 Torr、反応温度 25°C ～ 150°C のときの、銀の沃化による周波数の時間変化グラフをFig. 13に示す。図の右軸はこの周波数変化を質量変化に換算したスケールである。これより、(1)反応

温度が高くなると反応速度は遅くなる、(2)沃化銀の転移点(146°C)を越えると反応速度は急激に増す、(3)反応は速度式 $y^n = kt + b$ で n が2附近の値をもつ擬2次反応である、ということがわかった。

なお、沃化反応に対する発振周波数の影響⁹⁾、およびこれらの結果の詳細と反応機構¹⁰⁾については別に報告する予定である。

5. 結論

試作したマイクロバランスは、5MHzの水晶を使用した場合、感度は $1.77 \times 10^{-8} (\text{g}/\text{cm}^2)/\text{Hz}$ 、装置全体の安定度は1日当たり1Hz以下という結果が得られた。この装置は、試料水晶の周波数変化を精度よく検出するため基準発振器に安定度が高く、周波数が連続的に変えられるVXOを使った。このVXOの周波数可変範囲は、水晶振動子の基本振動数の8/10,000であった。

また、水晶の振動が化学反応に影響を及ぼす可能性についても調べ、影響の主なものは発振による水晶表面の温度上昇であろうと考えた。しかし、我々の試作したマイクロバランスの発振出力は約5mWの低い出力であった。この程度の振動では化学反応にほとんど影響しないことがわかった。銀蒸着膜の硫化、アルミニウム蒸着膜の酸化、銀蒸着膜の沃化について、このマイクロバランスを使用した結果の一部を例示した。

以上、試作した水晶結晶マイクロバランスは、高感度で、安定度が高く、取扱いが簡単であり、金属薄膜の化学反応の研究に利用する目的を十分満たしていることが知られた。

〔文 献〕

- (1) G. Sauerbrey: Phys. verhandl., 8 (1957) 113.
- (2) G. Sauerbrey: Z. Physik, 155, (1959) 206.
- (3) K. H. Behrndt: *Vacuum Microbalance Techniques* (Plenum Press, Inc., New York 1966) Vol. 5.
- (4) K. H. Behrndt: *Physics of Thin Film* (Academic Press, New York 1966) edited by G. Hass and R. E. Thum, Vol. 3, p. 1.
- (5) N. Uyeda, Y. Saito, T. Kobayashi and E. Suito: Read at the 20th meeting of the Chemical Society of Japan, March, 1967.
- (6) J. V. Florio: J. appl. Phys. 39 (1968) 3121.
- (7) M. Shiojiri, Y. Hasegawa, Y. Murata and S. Matsumura: Japan J. appl. Phys. 8(1969)783.
- (8) M. Shiojiri, Y. Hasegawa and S. Matsumura: Mem. Fac. Ind. Art. Kyoto Tech. Univ. 18 (1969) 1.
- (9) M. Shiojiri, Y. Hasegawa and Y. Tsujikura: to be published.
- (10) M. Shiojiri, Y. Hasegawa, K. Konishi and S. Matsumura: to be published.