冷陰極放電誘起発光分光法による分子線の検出*

酒井 純朗**・陳 国荣***・平間 仁章**

加藤 一則**・村上 俊一**

(昭和63年1月6日 受理)

Molecular Beam Monitoring by Cold Cathode

Discharge Induced Emission Spectroscopy

Junro SAKAI, †Guorong CHEN, Kimiaki KIRAMA,

Kazunori KATO and Shun-ichi MURAKAMI

(ANELVA corporation, 5-8-1 Yotsuya Fuchu-shi Tokyo)

(*Modern Physics Institute, Fudan university, Shanghai China)

(Received January 6, 1988)

1. 序

近年, MBE を用いて精力的に研究されている, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 系材料は, InP 基板上に格子整合しエピタキシャル成長させるために, 組成比 x を厳密に制御する必要がある. また, 高温超伝導薄膜を作成するために, 酸素雰囲気中で多元系の組成比を決定することも重要なことである. 多種類の分子線が存在する空間において, これらの分子(原子)を同定し, 密度を測定するための分子線検出器は, 薄膜作成装置において重要な要素の1つである.

前回, 電子衝撃発光分光法 (EIES; *Electron Impact Emission Spectroscopy*) を用いて, AlGaAs 系における各元素の同定が行なえることを報告した¹⁾. 今回我々は, 検出器自体の温度上昇により吸着物が再脱離し, 感度が変わることを抑えること, 反応性ガス中においても安定して励起発光を維持させることを目的に, 熱フィラメントを用いない, 新たな励起発光源を開発した. 冷陰極放電誘起発光分光法 (CCES; *Cold Cathode discharge induced Emission Spectroscopy*) は, マグネトロン放電現象を用いて原子を励起する方法である. 分子線検出器としての特性を

以下について調べた.

- 1) CCES センサーを試作し, 分子線検出器としての形状を調べ, その放電特性を測定した.
- 2) センサー材料のスパッタによる発光の有無を被測定分子線のスペクトルと比較した.
- 3) 分子線の蒸気圧曲線式から算出した蒸発源温度に対する蒸気圧の関係と, 実測した発光強度の関係を比較し, 発光強度の直線性について考察した.
- 4) 発光強度の分解能について調べ, 従来用いられている蒸発源の熱電対制御による分解能と比較した.

2. 実験装置

超高真空領域における圧力計測を目的に Redhead により開発された冷陰極マグネトロンゲージは, 熱フィラメントを使わずに 10^{-11} Torr 以下においてもイオン電流を測定することにより圧力を測定することができる²⁾. CCES は, この原理を用いて, 放電に伴うプラズマ発光を分光する分子線モニターである. CCES の励起発光部(センサー)を Fig. 1 に示す.

円筒形の永久磁石の上下に, 円板状のカソードがあり, 磁界に直交する電界を形成するための棒状電極が, カソード円板の中心を貫いている. 円筒状磁石はアノードを兼ねており, カソード円板との間は, セラミックにより絶縁されている. また, 円板には分子線が通過するための小孔が数ヶ所ずつ開けられ, アノード磁石側壁に

* 昭和62年11月12日 第28回真空に関する連合講演会で講演 (12Ba-2)

** 日電アネルバ(株) (東京都府中市四谷5-8-1)

*** 復旦大学 現代物理研究所 (中国上海市)

Fig. 1 Cross sectional view of a CCES sensor.

Fig. 2 Schematic diagram of a molecular beam monitoring system. A) CCES sensor, B) Spectrometer, C) PMT, D) Current-voltage converter, E) X-T recorder, G) Electrometer.

は発光を観察するための光路を設けてある。この光路は、分子線の飛行軸と直交させてあり、蒸発源や基板からの迷光を極力抑えている。カソード円板の小孔より入射した分子線は、直交する電磁界により周回する電子により励起される。遷移に伴う原子発光は、光路より石英窓を通して大気側にある分光器へと導かれる。真空内に設置する以上のセンサー部は、円筒状磁石がアルニコ、円板状カソードが純鉄、絶縁物が純度99.5%のアルミナ、その他の部品をステンレス (SUS-304) で作成してあり、200°C以上のベーキングに耐える構成とした。センサーの寸法は $\phi 44 \text{ mm} \times h 48 \text{ mm}$ である。

MBE装置 (アネルバ製; MBE-830S) の成長室内部に本センサーを取り付けた (Fig. 2)。

基板近傍に CCES センサーを設置した。各蒸発源からの距離は、約170 mmである。光路は、石英製のハーメチックシールの光学窓にて真空封止を行ない、分光器

Fig. 3 Ion current vs equilibrium pressure. The working voltage was 2.0 kV at the magnetic field approximately 700 G.

(JOBIN-YVON; H20UV) を通して、光電子増倍管 (ハマフォト製; R-106UH) へ導いた。センサーから分光器までの距離は約200 mmであり、直線管 (ステンレス製) で導いており、レンズによる集光は行っていない。電極は、アノードを光学窓と共に $\phi 114 \text{ mm}$ ICF フランジに取り付けてある。カソードは、真空中において接地した。

発光強度の較正は、基板位置に置いたヌードイオンゲージの圧力値により行なった。各分子線源は、独立に温度制御を行なうことで、分子線強度を制御した。

3. 結果及び考察

試作したセンサーの圧力に対する放電電流の直線性及び感度を調べ、マグネトロン放電の特性を従来のゲージと比較した。成長室内に N₂ ガスを導入したときの、ヌードゲージの測定圧力に対する放電電流の変化を Fig. 3 に示す。

このときの磁束密度は700G、印加電圧は2.0 kVとした。通常、MBE成長時の分子線圧力は、10⁻⁵~10⁻⁸ Torrである。この範囲において放電電流は圧力に対し直線的に変化した。また、感度も 2A Torr⁻¹ で一定であり、従来のマグネトロングージの報告にある 5A Torr⁻¹ と桁で一致している³⁾。しかし感度は印加電圧に敏感であり、1.0 kV から5.0 kV まで増加させると、放電電流は単調に増加し、感度も4.6 kV で 5A Torr⁻¹ となった。一方、750 V 以下では急激に電流が減少し、安定した放電が得られない。本センサーでは、印加電圧2.0 kV としたときに、安定して放電が維持され、かつ絶縁耐圧を

Fig. 4 Emission spectrum detected under Al beam flux. The effusion cell temperature was 1050°C.

Fig. 5 Dependence of the CCES emission intensity against Al effusion cell temperature. The solid line given by the slope of vapor pressure equation for Al.

十分に長期間保てるため、以下の実験を2.0 kVに固定した。

カソード壁面はイオンにより常にスパッタされる。この現象によりセンサー材料からの発光が、被測定原子の発光強度に比較し、どの程度存在するかを調べた。AlAs成膜速度1 Å/sとしたときのAlの発光スペクトルを200～500 nmの範囲で測定した (Fig. 4)。

Al原子の発光と同定された⁴⁾309, 396 nmのピークに対し、他の発光ピークは1/10以下である。カソード材料

Fig. 6 Time dependence of Al emission intensity. The effusion cell temperature changed in the step of 1°C at 1000 and 1100°C.

であるFe原子発光波長235～275 nmに明らかなピークが存在しないことから、スパッタに起因する発光は顕著ではないことが判る。但し、センサー内部の肉眼による観察では、アノード側に蒸着物が見られ、カソード壁には見られないことから、スパッタ現象は起っているが、その発光強度が小さいと考えられる。

Alと同定された309 nmのピークに対し、分子線源温度に対する発光強度の関係を調べた (Fig. 5)。

AlAsの成膜速度0.1～10 Å/sに対応する分子線源温度において、温度の逆数に対し発光強度は直線性を示している。図の直線は、蒸気圧曲線の式

$$\log P = A/T + C$$

P ; 圧力 [Torr], T ; 温度 [K]

における傾き A を示している。発光強度 I_e も、温度に対して上記の関係があるとする、

$$\log I_e = A_e/T + C_e$$

とでき、実測値の最小2乗法から、発光強度の傾き A_e を求めた。また、発光強度 I_e と圧力 P の間の関係を

$$I_e = kP^n$$

と表現すると、

$$n = A_e/A = 1.04$$

となった。マグネトロンゲージの n 値は、1.0と報告されており³⁾、有効桁2桁で同一である。本センサーは、発光強度の圧力に対する変化率が1.0である。発光強度を測定することにより、圧力計として使用出来ることを示している。

次に感度の分解能を調べるため、Al分子線源温度を1°C変化させたときの発光強度の変化を測定した (Fig. 6)。

実線は温調計の設定値を示している。1000°Cにおける1°Cの変化に対し、発光強度は明確に変化している。このときの成膜速度の変化量は、0.05 Å/s以下である。

熱電対の起電力変化率は、0.11%であるのに対し、発光強度の変化率は3.6%であった。温度によって圧力を制御する方法に対し、直接圧力を測定するCCES法が感度が大きいことを示している。

また、CCESセンサーは 10^{-5} Torr 台の放電においても消費される電力は20 mW 以下であり、本実験中において自らの発熱による温度上昇は無視し得るものであった。

4. ま と め

分子線の励起源に熱フィラメントを使わない冷陰極放電誘起発光分光法 (CCES) を開発し、放電電流及び発光強度の圧力依存性について調べた。放電電流は圧力に比例し、測定圧力範囲内で良い直線性を示した。また発

光強度も圧力に対し直線性を示し、その変化率も1.0であった。また、スパッタ現象によるセンサー材料からの発光が小さく、かつセンサーの温度上昇が観測されないことから、熱フィラメントを用いた発光分光法に比較して、安定した感度を維持出来ると期待される。

〔文 献〕

- 1) 酒井純朗, 平間仁章, 村上俊一, 清永文造, 小林正彦, 石田哲夫: 真空, 第30巻, 第5号 (1987) 339.
- 2) J. P. Hobson and P. A. Redhead: *Adv. Vac. Sci. Technol.* ed. E. Thomas (Pergamon, 1960) Vol. 1, p. 384.
- 3) 超高真空の物理 P. A. Redhead, et al. 岩波書店 347.
- 4) R. K. Wingle, V. A. Fassel, V. J. Peterson and M. A. Floyd: *Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy* (Elsevier) 1985 p-36, 37.