マイクロバランスによる蒸発原子の フラックスと速度の同時測定*

浅野 隆**・植竹 直人**・鈴木 一道**

(受付1990年12月21日, 掲載決定1991年2月2日)

Measurements of Flux and Velocity of Vaporized
Atoms by Microbalance Technique

Takashi ASANO, Naohito UETAKE
and Kazumichi SUZUKI

(Energy Research Laboratory, Hitachi, Ltd.,
1168 Moriyama, Hitachi, Ibaragi 316 Japan)

(Received December 21, 1990, Accepted February 2, 1991)

1. はじめに

真空蒸着などで蒸発原子の特性を評価する場合, 蒸発原子のフラックスと速度を測定する必要がある。フラックス測定方法は膜厚モニタとして種々の方法が知られている^{1,2)}。一方, 速度は蒸発部の温度で決まる熱平均速度を仮定し, 通常測定しないことが多い²⁾。しかし, 電子ビームで金属を蒸発させる場合, 金属試料を高温で蒸発させるため, 蒸気流が断熱膨張して速度が大きく変化することが予想される。この場合, 蒸発原子の特性を評価するには速度を測定する必要がある。そこで, 報告者らは蒸着時の蒸発原子のフラックスと速度とを同時に測定する方法について検討し, マイクロバランスによる方法を試みた。今回は, 銅とウランとを電子ビームで蒸発させた場合について測定した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 測定の原理

ルツボ上方でマイクロバランスの先端に取り付けた蒸着板の重量変化を測定すると, マイクロバランスの重量

指示は蒸着板と蒸着膜との重量から蒸発原子により蒸着板に加えられた力を差し引いたものになる。一定のフラックス ϕ ($\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$), 速度 v ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) の蒸発原子を蒸着板に垂直にあてると, 時間 t (s) 後におけるマイクロバランスの指示 M (N) は

蒸着時;

$$M = M_0 + \alpha G \phi A m t - \alpha \phi A m v - (1 - \alpha) \phi A F \quad (1)$$

蒸着停止時;

$$M = M_0 + \alpha G \phi A m t \quad (2)$$

となる。ここで, M_0 : 蒸着板の重量 (N), α : 付着率 ($\equiv$ 蒸着原子数/衝突原子数), A : 蒸着板の面積 (m^2), m : 蒸発原子の質量 (kg), F : 反射原子の運動量変化, G : 重力加速度 ($9.8 \text{ N}\cdot\text{kg}^{-1}$) である。

蒸着時の重量加速度 dM/dt と蒸着時と蒸着停止時とのマイクロバランス指示差, 即ち蒸発原子が蒸着原子が蒸着板に及ぼす力積 ΔM ($\equiv \phi A m v$) を測定する。付着率は, 蒸着板からの原子の再蒸発が無視できる本実験条件では1であることを予め実験により確認しておいた。この時, フラックスと速度は $\alpha=1$ であるため

$$\phi = \frac{dM/dt}{G A m} \quad (3)$$

$$v = \frac{G \Delta M}{dM/dt} \quad (4)$$

* 平成2年10月25日 第31回真空に関する連合講演会で講演 (258p-8)

** (株)日立製作所エネルギー研究所 (〒316 茨城県日立市森山町1168番地)

Fig. 1 Experimental Equipment.

で求められる。

2.2 実験方法

実験に用いた装置を Fig. 1 に示す。真空容器内（真空度 10^{-2} Pa）で、金属試料（銅またはウラン）を電子ビーム（加速電圧 8 kV、ビーム径 10 mm）で加熱し蒸発させる。電子ビーム出力を 2.4～7.2 kW の範囲で変化させ、各々の出力でフラックスと速度の平均値を求めた。この時、蒸着開始と停止は図 1 に示す位置のシャッター開閉で制御し、1 回の測定における蒸着時間を 2～3 分とした。

測定に用いてマイクロバランスは CHAN 社 c-1000 である。マイクロバランスの感度は $1 \mu\text{gf}$ にした。この感度は装置の振動等による指示の変動から決めた。蒸着板（材質 Al、蒸着面 10 mm ϕ ）は金属線（0.1 mm ϕ の Ta 線）でマイクロバランスに吊し、蒸発面から 200, 500 または 700 mm 上方に置いた。ウランの測定ではルツボ上方 700 mm に水晶振動子型膜厚計（ULVAC 社 CRTM1）を置き、マイクロバランスによる方法と同時にフラックスを測定し、両者の値を比較した。実験中の蒸発面温度は 2 色温度計（CHINO 社 IR-AQ3CS）で測定した。

3. 実験結果及び考察

Fig. 2 にマイクロバランスで重量測定した結果の 1 例を示す。マイクロバランスの指示の時間変化はシャッター開以前では蒸着板の重量を示し、シャッター開で蒸着原子が蒸着板に及ぼす力積分だけ低下する。この後、フラックスと力積分が一定なので指示は直線的に増加し、シャッター閉で力積分だけ増加する。シャッター開以後の指示の増

Fig. 2 Example of Actual Output.

Fig. 3 Vapor Flux of Cu and U.

加を直線で近似してその傾きから重量増加速度を求め、シャッター閉時の指示の変化から力積分を求めた。これらを (3), (4) 式に代入してフラックスと速度を得た。

Fig. 3 に蒸発面上方 700 mm の位置でフラックスを測定した結果を示す。フラックスは実験範囲 $10^{19} \sim 10^{21} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ で電子ビーム出力と共に増加する傾向を示す。測定値の誤差として標準偏差の 2 倍をとると、銅・ウラン共に $\pm 20\%$ になる。ウランの場合、水晶振動子型膜厚計から得た値と比較すると、測定値の誤差は同精度、絶対値は誤差内で一致していることがわかる。

次に、速度の結果を Fig. 4 に示す。銅の速度は蒸発

Fig. 4 Results of Velocity Measurements.

面温度に対して緩やかに増加する傾向を示す。ウランの場合は銅よりも増加の傾向が強い。測定値の誤差として標準偏位の2倍をとると、銅・ウラン共に±10%になる。この誤差内で蒸発面からの距離による速度の違いは認められなかった。

断熱状態での理想気体の速度を熱力学的に評価する。蒸発時のエンタルピー H_0 ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$) は

$$H_0 = \frac{1}{2} m v_0^2 + S_0 T_0 = -\frac{\gamma}{\gamma-1} R T_0 \quad (5)$$

で表される。ここで、 S : エントロピー ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T : 蒸発原子温度 (K), γ : 比熱比 ($\gamma = C_p/C_v$; 但し, C_p : 定圧熱容量, C_v : 定積熱容量, 単原子理想気体の時 $\gamma = 5/3$), R : 気体定数 ($8.31441 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) である。添字 0 は蒸発面での値であることを示す。

蒸発原子間の衝突がない場合、(5)式のエンタルピー項が保存されるので測定位置での速度 v は v_0 に等しくなる。 v_0 がマックスウェル分布に従っていると仮定すると、蒸発面の運動エネルギー $1/2 m v_0^2$ は $3/2 R T_0$ に等しく、平均速度は

$$v = v_0 = \sqrt{\frac{8 R T_0}{\pi m}} \quad (6)$$

となる。

一方、衝突が充分多くおこり測定位置での蒸発原子温度 T がゼロになる場合は、(5)式のエンタルピーすべてが運動エネルギーになるので

$$v = \sqrt{\frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{2 R T_0}{m}} \quad (7)$$

となる。実際には速度は自由噴流の取扱^{3,4)}をすると(6)式と(7)式の中間の値を示し、速度は

$$v = \sqrt{\frac{\gamma M^2}{1 + (\gamma-1) M^2} \frac{R T_0}{m}} \quad (8)$$

となる。ここで、 M : マッハ数 ($M^2 = v^2 / (\gamma R T / m)$) である。マッハ数はクヌッセン数 K_n と

$$M = K K_n^{-\beta} \quad (9)$$

の関係がある⁵⁾。ここで、 K, β は比熱比で決まる定数で、 $\gamma = 5/3$ の時各々 0.577, 0.545 である。クヌッセン数は $K_n = \lambda / D$ (λ : 蒸発原子の平均自由行程, D : 蒸発原子の流れの代表長で電子ビーム径に対応; $D = 10 \text{ mm}$) で与えられる。(6)~(8)式で評価した速度を Fig. 4 に示した。銅の場合、測定値は評価した速度と矛盾しない。一方、ウランでは蒸発面温度が高くなると測定値は評価値を大きく上回る。これはウランが銅と異なって理想気体で取り扱えないためと考えられる。この理由として、ウラン原子の電子準位は銅と異なって、熱的に励起されやすい準安定準位が多数存在し、2300 K 以上では理想気体の定圧熱容量の2倍以上の値を持つことがあげられる。

4. おわりに

以上の結果をまとめると、マイクロバランスを用いた蒸発電子のフラックスと速度の測定法を電子ビームで発生させた金属原子に適用して、①フラックスは測定精度±20%、水晶振動子による方法と同精度・同確度、②速度は測定精度±10%、銅の場合は理想気体の評価値と一致した、ことがわかった。本測定法を用いることにより蒸着時の蒸発原子の特性評価を簡便に行える見通しを得た。

〔文 献〕

- 1) 日本學術振興會薄膜第131委員會編: “薄膜ハンドブック” (オーム社, 1983), 132
- 2) 魚住清彦: セラミックス, **25** (1990), 454
- 3) 手島公司: 真空, **30** (1987), 5
- 4) 正島宏祐, 篠原久典: 分光研究, **39** (1990), 185
- 5) P. R. Miller: *Atomic and Molecular Beam Methods*, vol. 1, Ed. by G. Scoles, (Oxford, 1988) 14