

高真空中における蒸着試料の in situ 熱測定 —分子性ガラスへの応用—

(学習院大・理) ○横山祐樹, 仲山英之, 石井菊次郎

【緒言】昨今の様々な実験結果から、蒸着分子性ガラスと液体急冷ガラスが異なる挙動を示すことが明らかになってきている。私達はエチルベンゼン関連化合物で研究を行ってきた[1,2]。これらをガラス転移温度 T_g より十分に低温で蒸着すると、低密度ガラスが生成する。これが昇温により構造緩和する際、体積減少を伴う。一方、 T_g 近傍の温度で蒸着すると高密度ガラスが生成し、構造緩和の際に体積増加する。低密度ガラスから生じた過冷却液体においては、液・液転移を示唆する結果も得ている。私達は高真空中で膜厚 10 μm 程度の蒸着試料の in situ 熱測定が可能な装置を製作した。また、これを用いてエチルベンゼン蒸着試料を作成し、昇温による熱の出入りの測定を試みた。

【実験装置】製作した示差熱分析(DTA)用蒸着基板の模式図を Fig.1 に示す。DTA ブロックは市販のコールドフィンガーの先端に取り付けた。ブロック土台部分には、空隙(He gas Room)を設けた。これと基板となるコンスタンタン薄板 (直径 18.5 mm 厚さ 0.20 mm) とは、銀ロウ付けで接合した。

基板には2本の銅線をスポット溶接し、銅-コンスタンタン熱電対の働きを持たせた。起電力の検出には、Keithley 2182 ナノボルトメータを使用した。また基板温度は、DTA ブロックにクロメル-アルメル熱電対を差し込んでモニターした。

蒸着中は He gas Room 内に He ガスを封入する。これは試料蒸着の際、凝縮熱による基板温度上昇を少しでも妨げることが目的である。熱測定中はこの空隙を排気し、熱電対の感度を高めようと目論んだ。He ガスは径 1/16 インチのステンレス管を通して出し入れする。

土台部分に接続したコの字型の Cu ブロックはコンスタンタン基板の半面を覆い、蒸着時に基板をマスクする。このブロックにも試料は析出するので、ここにレーザー光を照射し、反射光の光干渉による強度変化から試料の膜厚を推定した。またこの反射光により、昇温時にも試料の状態変化をモニターした。

以上の機能を持つ DTA ブロックを高真空装置に組み込んだ。Fig.2 はその構造の模式図である。

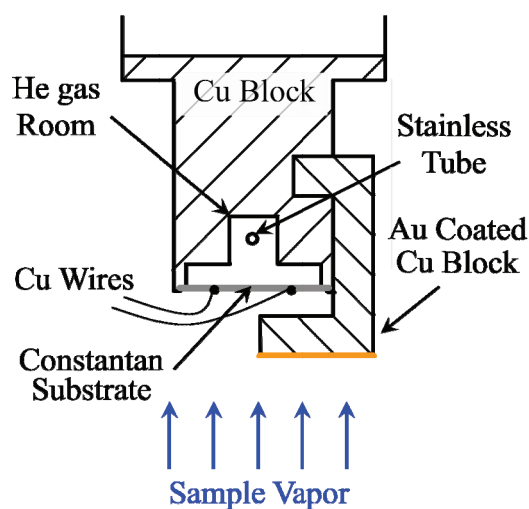


Fig.1 DTA ブロックの構造模式図

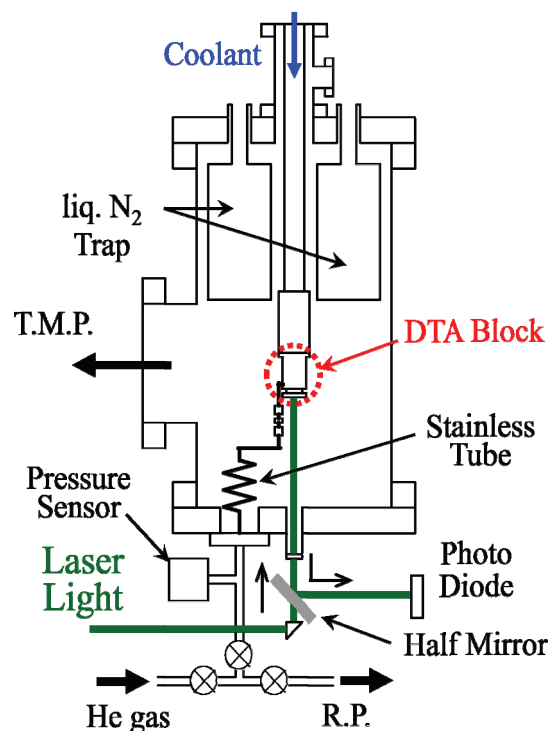


Fig.2 高真空 DTA 装置の構造模式図

【実験】 上述の装置を用いて熱測定を行った。 1×10^{-7} Pa 程度に排気した真空槽にエチルベンゼン蒸気を導入し、冷却した基板の上に蒸着した。蒸着終了後、数分間ベースラインを記録した。その後、温度コントローラを用いて一定速度(0.88 K/min)で基板を昇温させた。昇温は試料が昇華するまで行った。

【結果】 試料を 78 K で蒸着した実験における、蒸着中から試料の昇華迄の起電力と反射光強度の時間変化を Fig.3 に示す。反射光強度が周期的に変化している領域が蒸着であり、12,000 s 以降は昇温中の変化である。起電力のゆらぎ幅は、温度に換算して 0.003 K 程度であった。

蒸着が始まると起電力が増加する。これは試料側の温度上昇を示し、蒸着の際の凝縮熱と、蒸着による試料部の熱容量や熱伝導率の変化、更には赤外線反射率の変化が関係していると考えられる。蒸着中の起電力データの折れ曲がり、試料の膜厚増加により、基板に対する熱伝導が緩やかになった為かもしれない。

昇温を開始して暫くすると、起電力は一様な増加を開始した。反射光強度の変化とこれまでの研究で得ている結果を参考にすると、その後の変化は以下ようになる。過冷却液体において、一時的に反射光強度が減少した所で小さな発熱ピークが観測された。これは液・液転移によるものと考えられるが、詳細は関連講演 **1B18** で述べる。その後、ベースラインのジャンプと発熱ピークが観測された。これは結晶化の発熱による。その後のベースラインの若干の変化は、結晶-結晶転移によると考えられる。そして、融点(= 178.2 K) 付近で吸熱ピークを観測した。これは融解における吸熱である。なお、融点を迎える前に ΔE が減少するのは、結晶状態のうちから試料の昇華が始まっていることを示している。

今回、このように試作した DTA 装置により、蒸着から昇華して試料が無くなる迄の熱の出入りを調べることができた。しかし、ガラス状態における試料の構造緩和の熱の出入りは観測できなかった。これは数 kJmol^{-1} 以上の熱の出入りが無いことを示している。今後は熱電対の感度向上等を図る予定である。

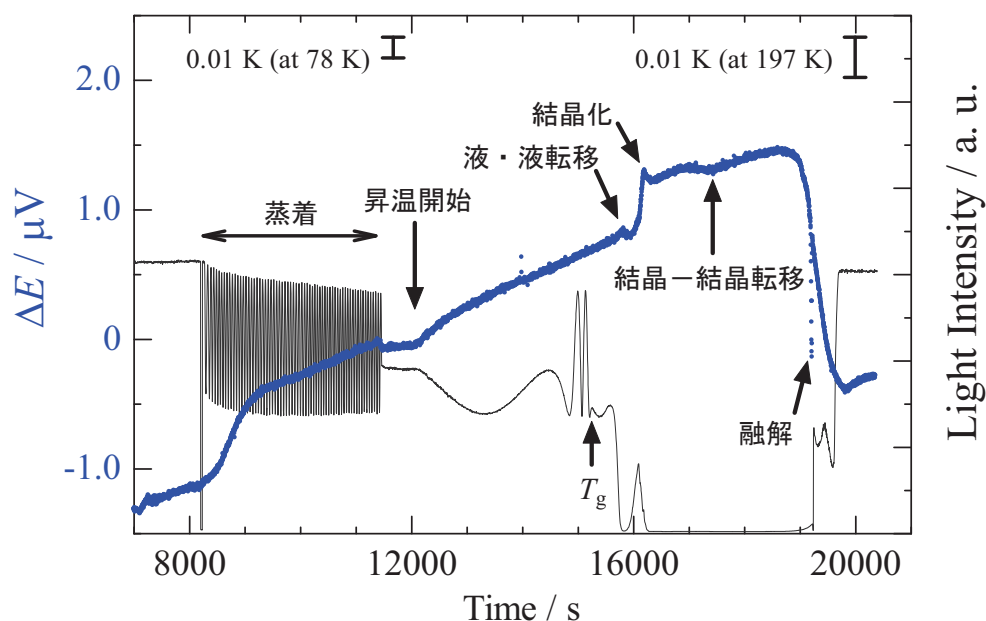


Fig.3 エチルベンゼン蒸着試料の、蒸着中及び昇温中の起電力(青)と反射光強度(黒)の変化(78 K 蒸着、膜厚 11.1 μm)。熱電対起電力は温度依存性を持つ為、温度差を示す棒の長さは温度により異なる。

[1] K. Ishii et al., *Chem. Phys. Lett.* **459** (2008) 109.

[2] K. Ishii et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* in press.