

高真空下における蒸着ガラスの in-situ エリプソメトリー測定

(学習院大院・理) ○大森規央、仲山英之、石井菊次郎

In-situ ellipsometry measurements on vapor deposited glasses in a high vacuum

(Gakushuin Univ.) ○Omori Kio, Nakayama Hideyuki, Ishii Kikujiro

1. 序論

低温の金属基板への蒸着により作成したアルキルベンゼン系化合物のガラス状態は、蒸着直後の密度や昇温に伴う緩和過程が蒸着温度 T_d に大きく依存することが光干渉を利用した解析により明らかになっている[1-3]。しかし、この解析には多くの仮定を用いる必要があった。そのため、薄膜の膜厚、屈折率を異なる方法で調べるため、蒸着試料に対してその場で測定を行うエリプソメトリーを試みている。エリプソメトリーは、有機 EL などの実用分野における薄膜や室温近傍にガラス転移温度を持つ物質の蒸着ガラスの性質を調べるのにも使われている[4-6]。私たちは高真空装置にエリプソメトリーに必要な光学部品を装着して、エチルベンゼン(EB)の蒸着ガラスの膜厚 d 、屈折率 n を調べており、この研究の現状を報告する。

2. 実験方法

Fig. 1 のように、既製の真空チェンバーを中心に補償子付回転検光子型のエリプソメトリー装置(溝尻光学製 DHA-FX)の光源部を右に、受光部を左に取り付けた。真空チェンバーの窓には通常の窓より複屈折の小さい無歪み窓(Bomco 製 B5935) [7]を用いた。He-Ne レーザーの波長 632.8 nm の光を偏光子によって入射面に対して 45 度の直線偏光にして、入射角約 60° で試料基板に入射させた。反射光の偏光状態については、回転検光子の回転角に対する反射光の強度変化から溝尻光学製のソフトウェアを用いて p, s 両偏光の位相差 Δ と振幅比角 Ψ を求めた。 Δ の正負は補償子($\lambda/4$ 波長板)を挿入した状態と挿入しない状態の 2 回の測定により判別した。さらに同じソフトウェアを使い Δ 、 Ψ から、基板上に均一で透明な一層膜があるという光学モデルを仮定して、試料の d と n を求めた。

EB 試料は真空度 10^{-7} Pa 程度の真空チェンバー内で低温に保った金属基板 (Au 蒸着した Cu ブロック) に蒸着速度約 3 \AA/s で蒸着し、膜厚約 5500 \AA とした。蒸着膜作成後、基板の温度を 0.28 K/min で昇温し、約 8 s 間隔でエリプソメトリー測定を行い Δ 、 Ψ を測定して、 d 、 n を解析した。測定は、蒸着温度 T_d をガラス転移温度 T_g 以下で様々に変えた試料を用いて行った。

3. 結果と考察

Fig. 2 は、77.3 K 蒸着における蒸着中の d の変化である。この解析では n は 1.631 の一定値とし、 Δ 、 Ψ から d を求めた。250 s から蒸着を開始し、蒸着速度 3.2 \AA/s で膜を成長させ、2000 s の時点で蒸着を止め膜厚 5610 \AA の蒸着ガラスを作成した。見かけ上、蒸着速度が周期的に波打っているような形になっているが、これは Δ 、 Ψ の角度

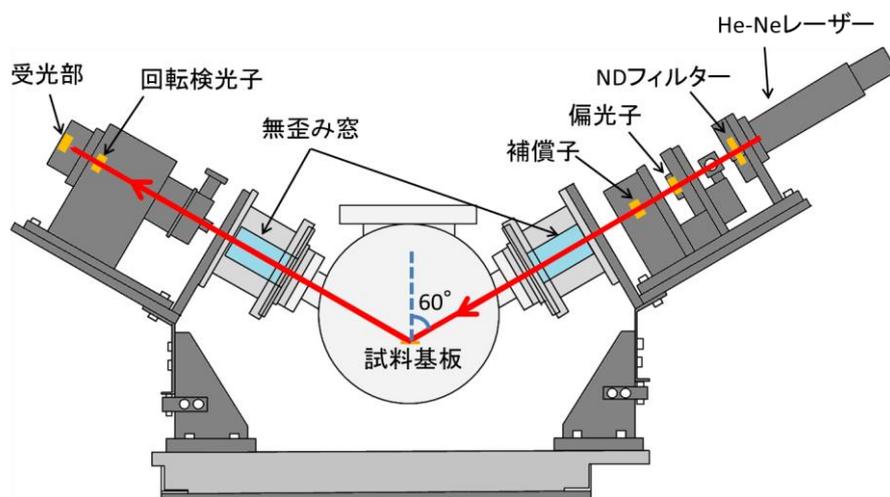


Fig.1 真空チェンバーに取り付けたエリプソメトリー装置図

領域ごとの解析精度の変化に由来するものと考えられ、実際の速度はほぼ一定であったと考えられる。同様に、蒸着速度、膜厚が同程度の各蒸着温度の薄膜試料を作成した。

Fig. 3、4は、各 T_d の試料を昇温した時の d 、 n の変化を表したものである。ただし、Fig. 3の縦軸はガラス転移時の膜厚 $d(T_g)$ で規格化した。Fig. 3で $T_d = 77.3$ K、77.5 Kの試料では、90 K付近まで緩やかに熱膨張し、構造緩和により緩やかに収縮して、 $T_g = 115$ K直前で急激に収縮しガラス転移し、過冷却液体になったと考えられる。さらに過冷却液体の熱膨張がわずかに見られた後、118 Kから見かけ上 d の減少が起こり、125 Kから値が大きく乱れた。前者は液体-液体緩和[8]による密度不均一、後者は結晶化に伴って解析の際に仮定した均一な薄膜という光学モデルとの不一致が起こるため、この領域の解析値は意味を持たないと考えられる。以上の変化に対応して、Fig. 4においても d 、即ち体積の大小関係と逆転した形で n の対応した変化が同じ温度で見られる。

Fig. 3の $T_d = 77.3$ K、77.5 Kの試料の蒸着直後の $d/d(T_g)$ は1.05程度で、以前の $T_d = 78$ K、蒸着速度 3.1 \AA/s 、膜厚 $10 \mu\text{m}$ の試料の光干渉を利用した測定結果におけるガラス転移時と蒸着直後の体積比1.02程度[3]に比べて大きく、以前の光干渉を利用した解析法では d の変化量がやや小さく見積もられていた可能性があると考えられる。

$T_d = 87.2$ K以上の試料では、蒸着直後に過冷却液体よりも高密度な試料が形成され、 $T_g = 118$ K ($T_d = 87.2$ 、96.2 K)、 $T_g = 119$ K ($T_d = 105.7$ K)直前に構造緩和による急激な膨張が見られた。しかし、 $T_d = 87.2$ K以上の試料は、ガラス転移後に同一の過冷却液体が形成されていると考えられるにも関わらず n の値が一致しなかった。また、以前に見積もられていた $n(T_g) = 1.615$ [2]と比べて n の値は全体的に大きい。これらから、過冷却液体領域では解析がうまくできていない可能性がある。蒸着 Au 基板の表面が完全に平坦でなく、ガラス転移後の試料と基板の界面状態の変化による光学モデルの不一致が原因の一つとして考えられる。

しかし、Fig. 3、4のどちらも各試料を昇温した際の熱膨張、構造緩和、ガラス転移という全体的な挙動や T_d が低いと蒸着直後に過冷却液体より低密度なガラス、 T_d が高いと高密度なガラスを形成するという T_d 依存性の2点に関しては、以前の光干渉測定の結果[2,3]とよく対応をした。

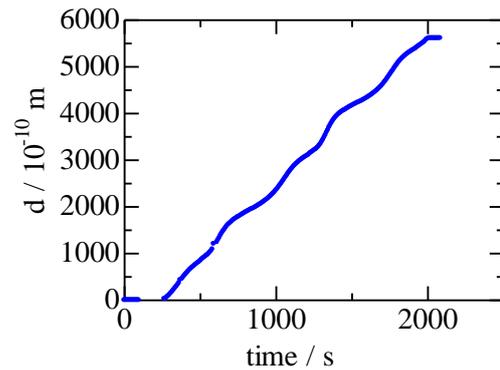


Fig.2 EBの77.3 K蒸着試料における蒸着中の膜厚変化

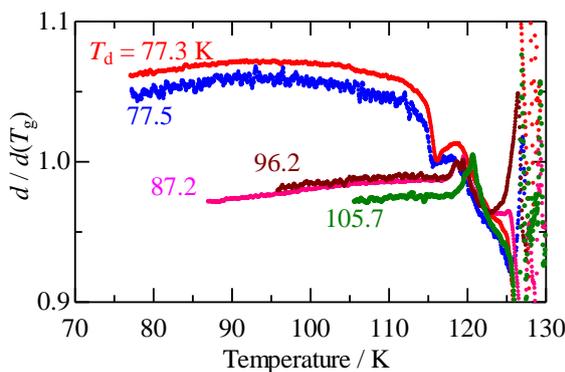


Fig.3 EBの膜厚の昇温中の d 変化の蒸着温度依存性

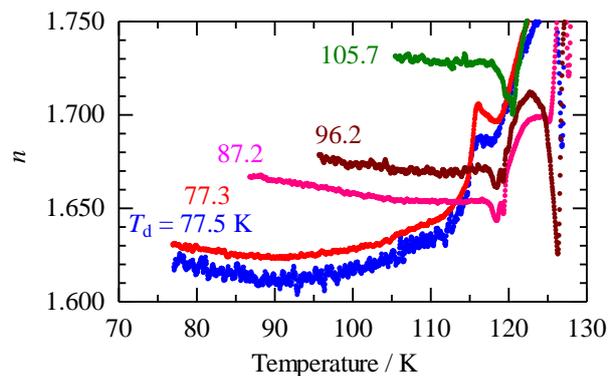


Fig.4 EBの屈折率の昇温中の n の変化の蒸着温度依存性

参考文献

- [1] K. Ishii, H. Nakayama, T. Okamura, M. Yamamoto, T. Hosokawa, *J. Phys. Chem. B.*, **2003**, 107, 876.
 [2] K. Ishii, H. Nakayama, R. Moriyama, and Y. Yokoyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2009**, 82, 1240. [3] K. Ishii, H. Nakayama, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, 16, 12073. [4] D. Yokoyama, *J. Matter. Chem.*, **2011**, 21, 19187. [5] S. S. Dalal, M. D. Ediger, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, 3, 1229. [6] D. S. Dalal, A. Sepulveda, G. K. Pribil, Z. Fakhraei, M. D. Ediger, *J. Chem. Phys.*, **2012**, 136, 204501. [7] A. A. Studna, D. E. Aspnes, L. T. Florez, B. J. Wilkens, J. P. Harbison, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1989**, 7, 3291. [8] K. Ishii, Y. Yokoyama, R. Moriyama, H. Nakayama, *Chem. Lett.*, **2010**, 39, 958.