

## 薄膜生成過程における3次元核成長に関する研究\*

土 方 邦 夫\*<sup>1</sup>, 宮 崎 康 次\*<sup>2</sup>  
井 上 剛 良\*<sup>1</sup>, 中 別 府 修\*<sup>1</sup>

## Nucleation in Thin Film Processing

Kunio HIJIKATA, Koji MIYAZAKI,  
Takayoshi INOUE and Osamu NAKABEPPU

The stability of a very thin film at the initial stage of deposition was investigated using perturbation theory. It is assumed that the critical wavelength of perturbation on a continuous thin film corresponds to the diameter of nuclei and that the surface tension of a thin film changes with the film thickness. With these assumptions, it can be shown that the diameter of a nucleus increases linearly with the deposition time. It is interesting to note that the resulting equation is similar to the well-known equation of contact angle. To confirm the result of the analysis, a vacuum deposition experiment was conducted. Copper nuclei on the substrate were observed using a transmission electron microscope and diameters of island nuclei were measured. The results clearly show that the effective diameter of nuclei increases linearly with deposition time. The good agreement between analysis and the experiment indicates the validity of this analysis.

**Key Words:** Condensation, Nucleation, Surface Tension, Deposition, Thin Film, Island Structure, Perturbation Theory

## 1. 緒 言

薄膜技術は半導体産業, 機能材料の開発, 触媒工学など多くの工学・工業分野で重要な技術となっており, 優れた物性を有する薄膜の開発が急がれている. 薄膜の物性の発現にはその結晶構造が深く関与しており, その結晶構造の制御は重要な研究課題となっている. そして最終的に生成される薄膜の物性は薄膜生成初期過程に大きく影響されるため, この初期過程を明らかにすることは重要である.

従来, 薄膜の成長形態は, 3次元核成長(Volmer-Weber型), 単層成長(Frank-ven der Merwe型), 単層上核成長(Stranski-Krastanov型)の3つに分類されている<sup>(1)~(3)</sup>. ある基板と蒸着物質との組み合わせにおいてどの形態の薄膜成長が選択されるかは, マクロな液滴の理論からの類推により, 基板と蒸着物質の表面張力と界面張力のバランスから求まる接触角 $\theta$  (図1) から決定されると考えられている<sup>(3)</sup>. しかし薄膜生成初期過程といったミクロな現象を扱う際に表面張力にマクロな物性値をそのまま用いてよいのかといった本質的な疑問は未だ解決されていない.

一方, 薄膜生成初期における凝縮核の生成機構を調べる

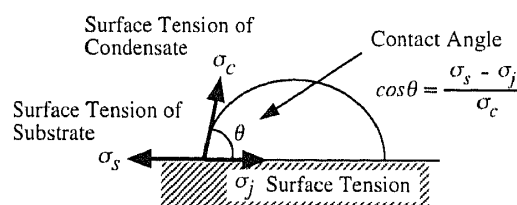


Fig. 1 Contact angle

場合, 分子動力学法を用いた微視的なアプローチが考えられるが, この手法では取り扱う分子数や計算時間も膨大になる. さらに分子動力学法では, 分子間ポテンシャルを変化させることにより薄膜や基板などの種々の物性値を変化させ, ひいてはこれらが核生成に及ぼす影響を調べることになるため, 現象を支配する物理量やその影響の度合いを直接的に捉えにくいといった問題がある. これに対して, 薄膜を連続体として取り扱う巨視的なアプローチでは, 初期における非常に薄い薄膜に対する適用性の問題があるが, 5原子層ぐらいの薄膜に対してはすでに熱伝導のフーリエ則が成り立つことが報告されており<sup>(4)</sup>, 近似的には巨視的な取り扱いも可能であると考えられる.

このような背景から, 本論文では蒸気が冷却基板に付着し薄膜を形成する場合の初期段階における3次元核成長過程について, 表面張力が膜厚によって変化するとした場合

\* 原稿受付 1996年2月20日.

<sup>1</sup> 正員, 東京工業大学工学部 (〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1).<sup>2</sup> 東京工業大学大学院.

の連続体膜の安定性に関する理論解析を行う。さらにマイカ基板上へのCuの真空蒸着実験を行い、その電子顕微鏡(TEM)写真から3次元核成長の初期段階において凝縮核の粒径がどのように成長するかを明らかにし、理論解析結果の妥当性について検討した。

記号

- $u$  :  $x$  方向速度
- $u'$  :  $x$  方向速度の微小擾乱振幅
- $v$  :  $y$  方向速度
- $v'$  :  $y$  方向速度の微小擾乱振幅
- $p$  : 液膜内圧力
- $P$  : 擾乱がない場合の液膜内圧力, 気相の圧力
- $p'$  : 圧力の微小擾乱振幅
- $\delta$  : 膜厚
- $\Delta$  : 擾乱がない場合の膜厚
- $\delta'$  : 膜厚の微小擾乱振幅
- $\mu$  : 薄膜の粘性係数
- $\nu$  : 薄膜の動粘性係数
- $\sigma$  : 薄膜の表面張力
- $\sigma_b$  : 薄膜のバルクな表面張力
- $\sigma_t$  : 膜厚が非常に薄い場合の薄膜の表面張力
- $\dot{m}$  : 蒸着質量流束
- $\alpha$  : 擾乱の増幅率
- $\tilde{\alpha}$  : 擾乱の無次元増幅率
- $k$  : 擾乱の波数
- $\bar{k}$  : 擾乱の無次元波数
- $Fr$  : 無次元膜厚
- $H$  : 膜厚に対する表面張力の無次元変化率

2. 理論解析

図2に物理モデルおよび座標系を示す。低温の固体表面上に一定の質量流束で気相状態の金属原子が凝縮し薄膜が成長する過程を考える。簡単のため2次元モデルを考え、図のように固体表面に沿って  $x$  軸, 表面に垂直方向に  $y$  軸をとる。金属が凝縮する際に液体的挙動を示すことをふまえ、凝縮してできた薄膜の膜厚  $\delta$  は非常に薄い連続流体として近似する。またこの薄膜(液膜)は非圧縮性であり、かつ薄膜中に巨視的な流れはないものとする。このような薄い液膜の近くには基板原子が存在する。表面張力は物質に働く分子間力から決まるため<sup>(5)</sup>, 薄い液膜の表面張力の値は液膜と同じ原子しか存在しない場合のバルクの表

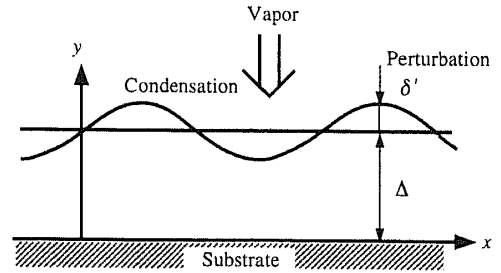


Fig. 2 Schematic diagram of deposition

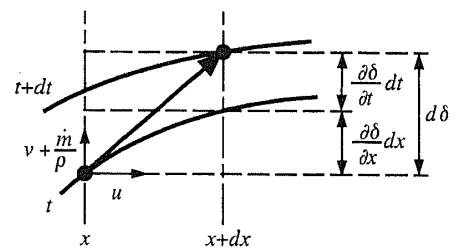


Fig. 3 Change of free surface of thin film

面張力の値と異なることが予想される。そこで本解析では表面張力は一定ではなく膜厚によって変化すると仮定する。表面張力が存在すると界面の凸部の内圧は増加し凹部の内圧は減少するため界面は安定化する。しかし、液膜が薄い領域での表面張力がより小さな値をもつ場合にはこの擾乱の振幅は増加し、界面が不安定となる場合がある。本研究ではこのような状態を考えている。このような条件のもとで、この薄膜の表面に微小擾乱  $\delta'$  が加えられた場合の界面の安定性について考える。

いま、重力の影響は無視できるとすると、液膜の基礎方程式は次に表す連続の式とN-S方程式となる。

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0 \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} = \nu \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) \quad \dots\dots (2)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} + u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y} = \nu \left( \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right) \quad \dots\dots (3)$$

ここに、 $\rho$  は液膜の密度,  $u, v$  はそれぞれ  $x, y$  方向の速度成分,  $p$  は液膜の圧力,  $\nu$  は液膜の動粘性係数である。境界条件は液膜が固体表面と接する  $y=0$  では、

$$y=0 ; u=v=0 \quad \dots\dots\dots (4)$$

である。 $y=\delta$  の自由境界面では表面張力が膜厚により変化することから表面張力と圧力の平衡を考える必要があり、自由境界面の接線方向および法線方向の力の釣り合いおよび凝縮ともなう液膜の成長による自由境界面上昇と液膜の移動による膜厚変化(図3)を考えると、

$$y = \delta ; \mu \frac{du}{dy} = \frac{d\sigma}{dx} = \frac{d\sigma}{d\delta} \cdot \frac{d\delta}{dx} \dots\dots\dots (5)$$

$$p = P - \sigma \frac{d^2\delta}{dx^2} \dots\dots\dots (6)$$

$$v + \frac{\dot{m}}{\rho} = \frac{\partial\delta}{\partial t} + u \frac{\partial\delta}{\partial x} \dots\dots\dots (7)$$

が成り立つ。

薄膜中の流れの速度  $u, v$ , 圧力  $p$ , 膜厚  $\delta$  をそれぞれ次式のように擾乱がない場合の巨視的な項  $U, V, P, \Delta$  と微小擾乱項の和で表す。ただし薄膜中に巨視的な流れはないとしているので、主流速度  $U=V=0$  とする。

$$\left. \begin{aligned} u &= U + u'(y) \cdot \exp(\alpha t + ikx) \\ v &= V + v'(y) \cdot \exp(\alpha t + ikx) \\ p &= P + p'(y) \cdot \exp(\alpha t + ikx) \\ \delta &= \Delta + \delta'(y) \cdot \exp(\alpha t + ikx) \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (8)$$

式(8)を基礎方程式(1)~(3)に代入し、二次以上の微小項を無視することにより次式を得る。

$$iku' + Dv' = 0 \dots\dots\dots (9)$$

$$\frac{ik}{\rho} p' = v \left( D^2 - k^2 - \frac{\alpha}{v} \right) u' \dots\dots\dots (10)$$

$$\frac{Dp'}{\rho} = v \left( D^2 - k^2 - \frac{\alpha}{v} \right) v' \dots\dots\dots (11)$$

ただし、 $D = d/dy$  を表す。式(10)と式(11)を用いて圧力  $p'$  を消去すると

$$v \left( D^2 - k^2 - \frac{\alpha}{v} \right) (Du' - ikv') = 0 \dots\dots\dots (12)$$

となる。さらに式(9)を式(12)に代入し速度  $u'$  を消去することにより、微小速度  $v'$  に関する微分方程式(13)を得る。

$$\left( D^2 - k^2 - \frac{\alpha}{v} \right) (D^2 - k^2) v' = 0 \dots\dots\dots (13)$$

一方、境界条件についても同様に式(4)~(6)に式(8)を代入し整理することにより

$$y = 0 ; u' = v' = 0 \dots\dots\dots (14)$$

$$y = \delta ; \mu Du' = ik\delta' \frac{d\sigma}{d\delta} \dots\dots\dots (15)$$

$$p = k^2 \sigma \delta' \dots\dots\dots (16)$$

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ k & -k & m & -m \\ k^2(1-J)e^{k\delta} & k^2(1-J)e^{-k\delta} & (m^2 - Jk^2)e^{m\delta} & (m^2 - Jk^2)e^{-m\delta} \\ (-Nk - Mk^4)e^{k\delta} & (-Nk - Mk^4)e^{-k\delta} & -Mk^4e^{m\delta} & -Mk^4e^{-m\delta} \end{vmatrix} = 0 \dots\dots\dots (24)$$

ここで、式(24)の無次元化を行う。代表時間  $\tau$  と代表長さ  $l$  を

$$\tau = \frac{\mu}{\left( \frac{d\sigma}{d\delta} \right)}, \quad l^3 = \frac{\sigma\mu^2}{\rho \left( \frac{d\sigma}{d\delta} \right)^2} \dots\dots\dots (25)$$

とし、これらを用いて、波数  $k$ , 擾乱の増幅率  $\alpha$ , 膜厚  $\delta$ ,

となる。 $y = \delta$  の境界条件には表面張力が液膜厚さによって変化すると考えた  $d\sigma/d\delta$  の項が含まれている。式(14)~(16)に式(9)を代入することにより  $y$  方向の微小速度  $v'$  を用いて境界条件を表すと次式を得る。

$$y = 0 ; v' = Dv' = 0 \dots\dots\dots (17)$$

$$y = \delta ; \mu D^2 v' = k^2 \delta' \frac{d\sigma}{d\delta} \dots\dots\dots (18)$$

$$\left( D^2 - k^2 - \frac{\alpha}{v} \right) Dv' = \frac{1}{\mu} k^4 \sigma \delta' \dots\dots\dots (19)$$

また、自由境界面における境界条件である式(7)より、 $y$  方向の速度  $v'$  と膜厚  $\delta'$  の関係

$$y = \delta ; v' = \alpha \delta' \dots\dots\dots (20)$$

が得られる。

微分方程式(13)の一般解は

$$\left. \begin{aligned} v &= Ae^{ky} + Be^{-ky} + Ce^{my} + Ee^{-my} \\ m^2 &= k^2 + \frac{\alpha}{v} \\ A, B, C, E &\text{は任意の定数} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (21)$$

で与えられる。これを境界条件式(17)~(20)に代入することにより次式が得られる。

$$\left. \begin{aligned} A + B + C + E &= 0 \\ kA - kB + mC - mE &= 0 \\ Ak^2(1-J)e^{k\delta} + Bk^2(1-J)e^{-k\delta} + \\ &C \left( k^2 + \frac{\alpha}{v} - J \right) e^{m\delta} + E \left( k^2 + \frac{\alpha}{v} - J \right) e^{-m\delta} = 0 \\ A(-N-M)e^{k\delta} + B(N-M)e^{-k\delta} \\ &- CM e^{m\delta} - EM e^{-m\delta} = 0 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (22)$$

ここで、

$$J = \frac{1}{\alpha\mu} \frac{d\sigma}{d\delta}, \quad M = \frac{\sigma}{\alpha\mu}, \quad N = \frac{\alpha}{v} \dots\dots\dots (23)$$

とした。式(22)を変数  $A, B, C, E$  の連立方程式と見た場合、これらが0でない解を持つためには次に与える係数行列式が0であることが必要十分条件である。

膜厚による表面張力の変化率  $d\sigma/d\delta$  を無次元化すると次式を得る。

$$\left. \begin{aligned} \tilde{k} &= k \cdot \delta, \quad \tilde{\alpha} = \alpha \cdot \tau \\ Fr &= \frac{\delta^2}{v \cdot \tau}, \quad H = \frac{\rho \left( \frac{d\sigma}{d\delta} \right)^2 \delta^3}{\sigma\mu^2} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (26)$$

ここに  $\bar{k}$  は無次元波数,  $\bar{\alpha}$  は無次元擾乱増幅率,  $Fr$  は無次元膜厚,  $H$  は無次元表面張力変化率である. さらにこれらの無次元数を用いることにより

$$\bar{m}^2 = (m \cdot \delta)^2 = \bar{k}^2 + Fr \cdot \bar{\alpha} \quad (27)$$

$$\left. \begin{aligned} J &= \frac{1}{\bar{\alpha}} \\ \frac{Nk}{Mk^4} &\equiv \frac{\mu\alpha^2}{\nu k^3 \sigma} \equiv \frac{\bar{\alpha}^2 \rho \Delta^3}{\bar{k}^3 \sigma \mu^2} \left( \frac{d\sigma}{d\delta} \right)^2 \equiv \frac{\bar{\alpha}^2 H}{\bar{k}^3} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (27)$$

と表すことができ, 式(24)の行列式は

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ \bar{k} & -\bar{k} & \bar{m} & -\bar{m} \\ \bar{k}^2 \left(1 - \frac{1}{\bar{\alpha}}\right) e^{\bar{k}} & \bar{k}^2 \left(1 - \frac{1}{\bar{\alpha}}\right) e^{-\bar{k}} & \left(\bar{m}^2 - \frac{\bar{k}^2}{\bar{\alpha}}\right) e^{\bar{m}} & \left(\bar{m}^2 - \frac{\bar{k}^2}{\bar{\alpha}}\right) e^{-\bar{m}} \\ \left(1 + \frac{\bar{\alpha}^2 H}{\bar{k}^3}\right) e^{\bar{k}} & \left(1 - \frac{\bar{\alpha}^2 H}{\bar{k}^3}\right) e^{-\bar{k}} & e^{\bar{m}} & e^{-\bar{m}} \end{vmatrix} = 0 \quad \dots\dots\dots (28)$$

と無次元量で表すことができる. 式(28)を展開, 整理すると

$$Fr \cdot \bar{\alpha} = \frac{\left\{ -\bar{m} + \bar{k} C_{m-k} + (\bar{m} - \bar{k}) C_m C_k \right\} (1 - \bar{\alpha}) \bar{\alpha} H / \bar{k}}{(\bar{m} - \bar{k}) C_m S_k - \bar{k} S_{m-k} + \frac{\bar{\alpha}^2 H}{\bar{k}^3} \left\{ (\bar{m} - \bar{k}) C_m C_k + \bar{k} C_{m-k} \right\}} \quad \dots\dots\dots (29)$$

が得られる. ここで

$$C_k = \frac{e^{\bar{k}} + e^{-\bar{k}}}{2}, \quad S_k = \frac{e^{\bar{k}} - e^{-\bar{k}}}{2} \quad \dots\dots\dots (30)$$

である.

さて, 無次元擾乱増幅率  $\bar{\alpha}$  の値は一般に十分小さな値であり, 例えば銅の物性値を用いてこれを見積もると

$$\bar{\alpha} = \alpha \frac{\mu}{\left(\frac{d\sigma}{d\delta}\right)} \equiv \frac{\alpha \mu \Delta}{\sigma_b} \equiv \alpha \times 10^{-10} \quad \dots\dots\dots (31)$$

となる. よって式(27)において  $Fr \cdot \bar{\alpha}$  が  $\bar{k}^2$  にくらべ十分小さいとすると,

$$\bar{m} = \bar{k} + \frac{\epsilon}{2\bar{k}} \quad \dots\dots\dots (32)$$

となる. ここに

$$\epsilon = Fr \cdot \bar{\alpha} \quad \dots\dots\dots (33)$$

とおいた. 式(32)を用いると式(29)の  $C_{m-k}$ ,  $S_{m-k}$  は

$$\left. \begin{aligned} C_{m-k} &= \frac{1}{2} \left( e^{\frac{\epsilon}{2\bar{k}}} + e^{-\frac{\epsilon}{2\bar{k}}} \right) = 1 + \frac{1}{2} \left( \frac{\epsilon}{2\bar{k}} \right)^2 = 1 + \frac{\epsilon^2}{8\bar{k}^2} \\ S_{m-k} &= \frac{1}{2} \left( e^{\frac{\epsilon}{2\bar{k}}} - e^{-\frac{\epsilon}{2\bar{k}}} \right) = \frac{\epsilon}{2\bar{k}} \end{aligned} \right\} \quad \dots\dots\dots (34)$$

と表すことができる. ゆえに式(29)は,

$$\epsilon = \frac{\left( -\frac{\epsilon}{2\bar{k}} + \frac{\epsilon^2 \bar{k}}{8\bar{k}^2} + \frac{\epsilon}{2\bar{k}} C_k^2 \right) (1 - \bar{\alpha}) \frac{\bar{\alpha} H}{\bar{k}}}{\frac{\epsilon}{2\bar{k}} C_k S_k - \bar{k} \frac{\epsilon}{2\bar{k}} + \bar{\alpha}^2 \frac{H}{\bar{k}^3} \left( \frac{\epsilon}{2\bar{k}} C_k^2 + \bar{k} + \frac{\epsilon^2 \bar{k}}{8\bar{k}^2} \right)} \quad \dots\dots\dots (35)$$

と書ける. さらに整理することにより次式を得る.

$$\frac{H}{Fr} = \frac{\bar{k} \left( C_k S_k - \bar{k} + \bar{\alpha}^2 \frac{H}{\bar{k}^3} C_k^2 \right)}{(-1 + C_k^2)(1 - \bar{\alpha}) - 2\bar{\alpha}} \quad \dots\dots\dots (36)$$

さらに  $\bar{\alpha} \ll 1$  であることより式(36)は次式のように表される.

$$\frac{H}{Fr} = \frac{C_k S_k \bar{k} - \bar{k}^2}{C_k^2 - 1} \quad \dots\dots\dots (37)$$

ここで  $H/Fr$  は波数を定める重要な変数であり,  $H$  と  $Fr$  の定義である式(26)を代入すれば

$$\frac{H}{Fr} = \frac{\left(\frac{d\sigma}{d\delta}\right) \delta}{\sigma} \quad \dots\dots\dots (38)$$

となる. 基板の影響を受けて薄膜の表面張力が変化すると考えればその領域内ではバルクな液体の表面張力  $\sigma_b$  と薄膜が非常に薄い場合の表面張力  $\sigma_t$  を用いることにより  $H/Fr$  の値は近似的に次のように表すことができる.

$$\frac{H}{Fr} = \left(\frac{d\sigma}{d\delta}\right) \frac{\delta}{\sigma} = \frac{\sigma_b - \sigma_t}{\delta} \frac{\delta}{\sigma_b} \approx \frac{\sigma_b - \sigma_t}{\sigma_b} \quad \dots\dots (39)$$

$\bar{k} \rightarrow 0$  では  $C_k = 1$ ,  $S_k = 0$ ,  $\bar{k} \rightarrow \infty$  では  $S_k / C_k = 1$  であることを考慮すると,  $H/Fr$  は最終的に次のように見積もれる.

$$\frac{H}{Fr} = \frac{\sigma_b - \sigma_t}{\sigma_b} = \frac{C_k S_k \bar{k} - \bar{k}^2}{C_k^2 - 1} = \begin{cases} \frac{2\bar{k}^2}{3} : \bar{k} \rightarrow 0 \\ \bar{k} : \bar{k} \rightarrow \infty \end{cases} \quad \dots\dots\dots (40)$$

横軸に無次元波数  $\bar{k}$ , 縦軸に  $H/Fr$  をとり擾乱成長の中立交定線を表す式(37)をグラフ化したものが図4である. 図より  $\bar{k} > 5$  では  $H/Fr$  は  $\bar{k}$  にほぼ比例していることがわかる. この曲線より下方では薄膜は安定であり, 上方では不安定であ

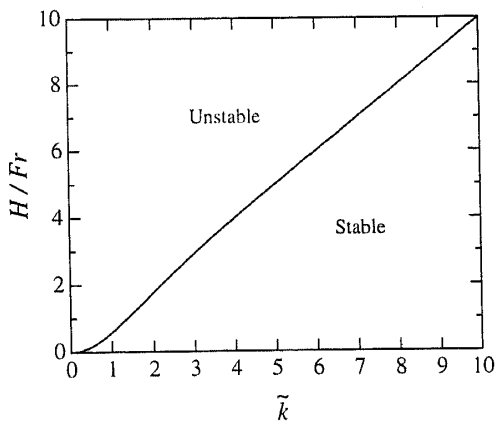


Fig. 4 Stability map of perturbation

る。  $H/\Gamma r$  が負の場合は薄膜は絶対的に安定であり、3次元核は生じないことになる。すなわち基板に近づくほど表面張力が増加する場合には薄膜は安定であって層状に成長する。図の横軸は波数であるから  $\tilde{k}$  の値が大きくなるほど短い波長の波を意味する。よってこの図は  $H/\Gamma r$  が与えられた場合ある波長より長い波だけが成長することを表している。長い波長の波はそれより短い波長の波が不安定である場合にはより短い波に分かれるので、結局、図中の実線で与えられる臨界波数の不安定波が生じると考えられる。固体分子と蒸着分子の組み合わせにより式(39)のように  $H/\Gamma r$  の値が決まると考えられ、式(40)より擾乱が成長する波数が一義的に決まる。

一般に蒸着初期においては凝縮核の粒径は非常に小さい。ここで擾乱の波長  $\lambda$  が凝縮核の粒径に対応すると考えると、いま蒸着速度は一定と仮定しているので膜厚  $\delta$  は蒸着時間に比例すると考えられる。これらの考察より、凝縮核の粒径は蒸着時間に比例して大きくなることが結論づけられる。さらに、式(40)の左辺に注目するとこの項は核生成の形態を決める従来の接触角の式に類似した形となっている。

### 3. 真空蒸着実験

薄膜生成過程における3次元凝縮核成長に関するこれまでの理論解析の妥当性を検証するために、Cuを用いた真空蒸着実験を行い、凝縮核の粒径の時間変化を測定した。

実験装置を図5に示す。真空容器内にはCuの蒸発源とそれに向かい合って基板ホルダーが置かれている。

蒸発源のつぼは高純度のカーボンでできている。るつぼ温度はるつぼの底部に取り付けたWRe5-26熱電対で測定した。るつぼ周囲のタングステンフィラメントを通電加熱することによりるつぼを輻射加熱し1500K程度まで上昇させる。さらにフィラメントの電位を1KV下げることにより

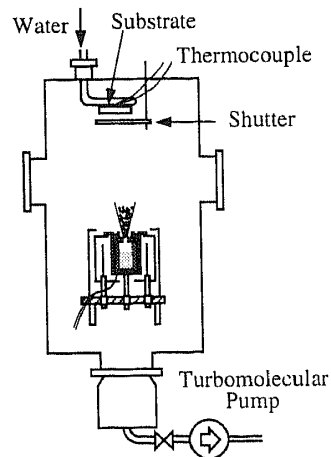


Fig. 5 Schematic of experimental apparatus

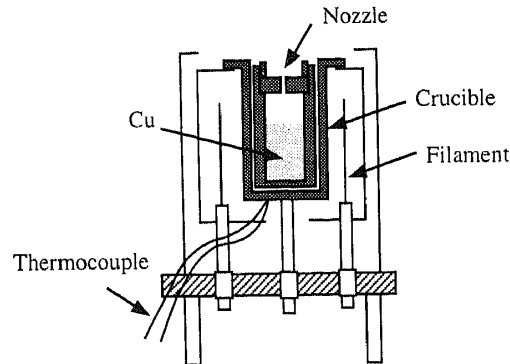


Fig. 6 Details of evaporator

タングステンフィラメントから発生する熱電子をるつぼに直接あてる電子衝撃加熱を行った。この加熱法により本実験ではるつぼ温度を2200Kに保持した。

るつぼの出口には図6に示すように高純度カーボン製のノズルを取り付けてあり、Cu蒸気が真空中に自由噴流として噴出するようになっている。本実験では凝縮核成長に及ぼす蒸発量の影響を調べるために、穴径が2mmと同一で長さが8mmと16mmの2種類の円筒ノズル ( $\phi 2$ -L8,  $\phi 2$ -L16) を使用した。

基板ホルダーの前にはシャッターを取付けてあり、このシャッターを開閉することにより任意の時間だけ蒸着を行うことが可能である。本実験では蒸着初期の様子を見るため、蒸着時間を1~30秒とした。基板は外部から水冷しており、基板温度は基板ホルダーに取り付けたCC熱電対で測定した。基板温度は本実験では28~30℃とした。

蒸着基板は透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察のため、天然マイカの表面に薄くカーボンを蒸着したものをを用いた。Cuを蒸着させたマイカ基板を水の中に浸すことにより、Cuとカーボンの薄膜が天然マイカ板から簡単に剥がれ、TEM観察試料を容易に製作することができた。

蒸着速度は水晶振動式膜厚計でモニタリングし、本実験

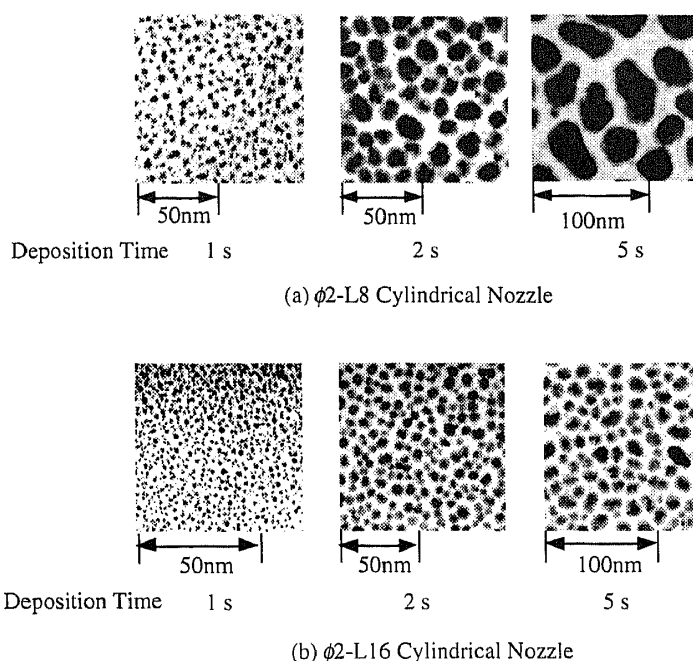


Fig. 7 TEM images of Cu thin films

では一定であった。また実験中のチャンバー内圧力は $1\sim 3 \times 10^{-5}$  Torrであった。

このようにして生成したCu薄膜のTEM像を図7に示す。図中の黒い島がCuの凝縮核でありマイカ基板上でCuは3次元核成長するのが確認できる。Cuの核生成においても、水が滴状凝縮するときのようにまず始めに核が生成し、その後核は成長、合体を続ける。そしてさらに大きな島が合体し薄膜を形成する。本実験では、それぞれの核が独立した核として確認できるのは蒸着時間が5秒までであり、これ以下の蒸着時間に対して凝縮核の粒径の測定を行った。粒径の求め方は、まず得られたTEM像より基板上でのCuの被覆面積を求め、これを粒子数で割ることにより粒子1個の面積を求める。次に粒子を完全な円形とみなした場合の等価的な粒径を求めた。図8に粒径の時間変化を示す。図より、3次元核成長の初期段階においては凝縮核の粒径は時間に比例して成長することがわかる。

#### 4. 結 言

薄膜生成における核生成過程において、薄膜の表面張力が基板物質の影響を受けるために膜厚によって変化すると考え、薄膜の表面に微小擾乱が加えられた場合の界面の安定性について線形安定性理論を用いて解析した。その結果、擾乱が成長する波長が凝縮核の粒径に対応すると考えることにより、凝縮速度を一定とした薄膜生成の場合、核生成初期には凝縮核の粒径は時間に比例して成長すること

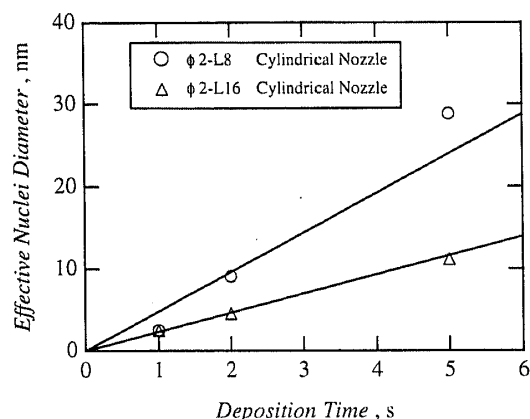


Fig. 8 Change in effective nuclei diameter with deposition time

を明らかにした。

さらにCuの真空蒸着実験を行い、蒸着初期において凝縮核の粒径が時間に比例して成長することを確認し、本解析との定性的な一致を見た。そのことから表面張力の膜厚依存性が3次元核成長を引き起こす可能性があることを示した。

#### 文 献

- (1) 金原, 藤原, 薄膜 (1979), 裳華房
- (2) 井上, 鎌田, 濱崎, 薄膜物性入門 (1994), 内田老鶴園
- (3) 山田, イオンビームによる薄膜設計 (1991), 共立出版
- (4) S.Wakuri and S.Kotake, Molecular Dynamics Study of Heat Conduction in Very Thin Film, *Proceedings of 3rd ASME/JSME Thermal Engineering Joint Conference*, Vol.4, (1991), 111
- (5) イスラエルアチヴィリ, 分子間力と表面力 (1991), 朝倉書店