水晶発振式成膜コントローラ・有機材料向け 4 MHz 水晶板の開発 _{伊藤敦*1}

Development of a quartz crystal resonator with a resonance frequency of 4 MHz Atsushi ITO*1

*1 Components Divison, ULVAC, Inc., 2500 Hagisono, Chigasaki, Kanagawa, 253-8543, Japan

A quartz crystal microbalance (QCM) is typically used to monitor the vapor deposition of organic materials, and QCM sensors feature a quartz crystal resonator with a resonance frequency of 5 or 6 MHz. When a metal or oxide film forms on a sensor, the rate at which the material adheres varies little. When an organic film forms on a sensor, however, the rate at which the material adheres varies considerably. This causes a problem since it greatly reduces the life of the quartz crystal resonator. The current work used several quartz crystal resonators with different fundamental frequencies to measure electrical and temperature characteristics during formation of an organic film. Results indicated that a quartz crystal resonator with a resonance frequency of 4 MHz or lower was better suited to sensing vapor deposition of an organic material than a resonance frequency of 5 or 6 MHz.

1. はじめに

水晶板をセンサーとした QCM (Quartz Crystal Microbalance) 法は、比較的容易に極僅かな質量変化を検出できる方法である。気相だけではなく液相における測定も可能なため、ガスセンサー,膜厚センサー $^{1)}$ 、粘度センサー $^{2-4)}$ 、化学センサーや DNA・タンパク質などの生体物質の相互作用を測定するバイオセンサー $^{5.6}$ 等と幅広く利用されている。

従来、QCMを原理とした蒸着モニタには5MHzまたは6MHzの水晶板が広く一般的に使われてきた。有機ELを作る工程において有機材料のレートのモニタにもQCMを原理とした蒸着モニタが使われている。ところが、有機材料の場合、金属材料や酸化材料と異なり、センサーである水晶板に僅かに膜がついただけで測定しているレートの変動が大きくなり、水晶板を頻繁に交換

する必要がある.

本報告では、その原因を調べるためセンサーである水晶板の基本周波数を変えて、有機材料を成膜し、その電気特性である共振周波数の等価直列抵抗 R1 と半値半幅の増加量 $\Delta Fw(Figure\ 1)$ 、さらに温度特性とサーマルショックによる周波数変化を測定した。

2. 測定条件

有機膜には代表的な Alq3 を用い、成膜装置には「有機 EL 成膜装置 SATELLA」(ULVAC) を用いた.

水晶板は 4 MHz, 5 MHz は AT-CUT 外形寸法 ϕ 12.4 (ULVAC) を 6 MHz は AT-CUT 外形寸法 ϕ 14 (ULVAC) を用いた.

膜厚モニタには「水晶発振式成膜コントローラ CRTM-9200 | (ULVAC) を用いた.

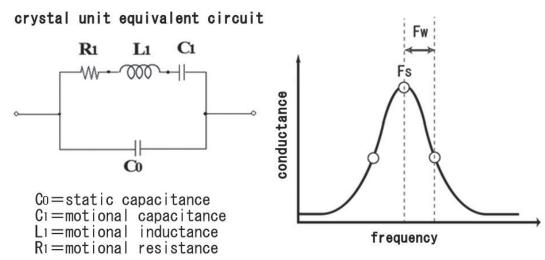


Figure 1 Crystal unit equivalent circuit and half width at half maximum Δ Fw.

^{*1 (}株アルバック 規格品事業部 (〒 253-8543 神奈川県茅ケ崎 市萩園 2500)

サーマルショックの測定は、30Wハロゲンランプを用い、温度特性の測定はペルチェ式の温調器を用いた.

電 気 特 性 の 測 定 に は「NETWORK ANALYZER R3754A」(ADVANTEST) を用いた.

3. 結果

基本波周波数 4, 5, 6 MHz の水晶板に有機膜が $60 \mu m$ 付いたときの共振周波数の R1, ΔFw を NET-WORK ANALYZER で測定したものが Figure 2, Figure 3 である.

水晶板に膜が付いた時の R1 は小さい方が安定したレート測定ができる。また ΔFw も小さい方が安定したレート測定ができる。このため、基本周波数が 6, 5 MHz の水晶板より基本周波数が 4 MHz 以下の水晶板の方が 有機膜のモニタには有利であることが分かる。

Figure 4, Figure 5 はそれぞれ有機膜が $60 \mu m$ ついた ときの各基本周波数 ΔFs の温度特性, サーマルショックによる周波数変化 ΔFss の図である. 基本周波数が

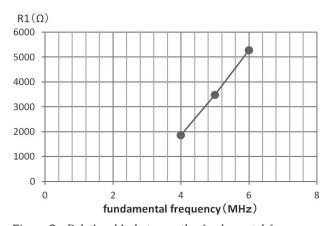


Figure 2 Relationship between the fundamental frequency and motional resistance R1 when an organic film of about $60~\mu m$ is formed on a quartz crystal resonator.

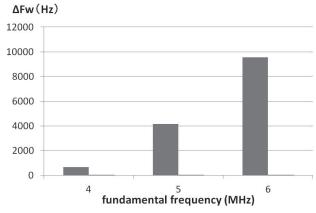


Figure 3 Relationship between the fundamental frequency and ΔFw when an organic film of about 60 μm is formed on a quartz crystal resonator.

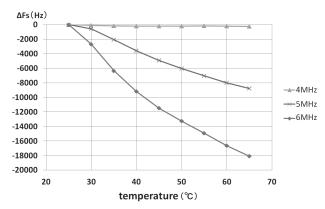


Figure 4 Temperature characteristics when an organic film of about $60~\mu m$ is formed.

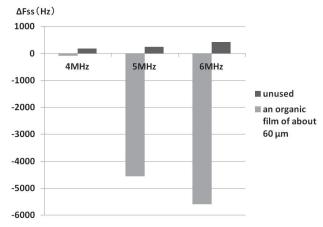


Figure 5 Change in frequency due to thermal shock when an organic film of about 60 μm is form.

6,5 MHz の水晶板より基本周波数が4 MHz の水晶板 の方が温度変化に対して周波数変化が小さく,サーマルショックによる周波数変化も小さい結果が得られており,温度変化に対して変動が少ない特性が得られることが分かった.

QCM の膜厚計には長年 5 MHz, 6 MHz の水晶板が広く使われてきたが、有機膜の測定には周波数の低い 4 MHz の水晶板の方がレートの安定性、寿命、温度特性の点で優れていることが分かった.

基本周波数 4 MHz の水晶板は、当社より「UCR-4MAG-01」⁷⁾ として発売しており、「水晶発振式成膜コントローラ CRTM-9200」(ULVAC)にて使用することができる。

また、この基本周波数 $4\,\mathrm{MHz}$ の水晶板の発売に合わせて温度特性を向上させた基本周波数 $5\,\mathrm{MHz}$ の水晶板も開発し「UCR シリーズ」として発売している。これらの仕様を Table 1 に示す。

文 献

1) C. Lu and O. J. Lewis 1972 Investigation filmthickness detaermination by oscillating quartz resonators with large mass load 1972 Appl. Phys. 43,

Table 1 UCR Series Specification.

Model	UCR-4MAG-01	UCR-5MAU-01	UCR-5MAG-01
Recommended process	Organic film(OLED)	Metal and Optical film	
Frequency	4 MHz	5 MHz	
Diameter	ф12.4		
Electrode	Ag	Au	Ag
Controller	CRTM-9200	CRTM-6000G CRTM-9200	
Sensor	Single sensor (CRTS-4, 6, 0) Multi sensor (CRTS-12NS)	Single sensor (CRTS-4, 6, 0, 84, 86, 80, 4U, 6U, 84U, 86U) Multi sensor (CRTS-12NS, M6)	
Surface finish	Mirror finish	Standard Type	
Case	Carousel type case (10pcs)		
outline view	TIME THE TIM	JL VAC	ULVAG

4385-4390

- S. J. Martin, K. O. Wessendorf, C. T. Gebert, and G. C. Frye 1993 Measuring liquid properties with smoothand textured-surfaceresonators Proc. IEEE Int. Freq. Control Symp. 47, 603-608
- D. C. Ash, M. J. Joyce, C. Barnes, C. J. Booth, and A. C. Jefferies 2003 Viscosity measurement of industrial oils using the droplet quartz crystal microbalance Meas. Sci. Technol. 14, 1955-1962
- 4) A. Itoh and M. Ichihasi 2011 Separate measurement of the density and viscosity of a liquid using a quartz crystal microbalance based an admittance analysis

(QCM-A) Meas. Sci. Tecnol. 015402 (6pp)

- 5) Y. Ebara and Y. Okahata 1994 A Kinetic-Study of Concanavalin-A Binding to Glycolipid Monolayers by Using a Quartz-Crystal Microbalance J. Am. Chem. Soc. 116 25 11209-11212
- 6) A. Itoh and M. Ichihashi 2008 A frequency of the Quartz Cystal Microbalance (QCM) that is not affected by th viscosity of a liquid *Meas. Sci. Tecnol.* 19, 075205 (9p
- 7) 伊藤, 深尾, 小林:成膜装置, 有機膜の膜厚測定方法および有機膜用膜厚センサ 特許第6078694号

ULVAC

成膜プロセスを成功に導く

ULVACの新たな水晶板が 成膜制御力を









株式会社アルバック

www.ulvac.co.jp

海外販売:株式会社アルバック ■規格品事業部 TEL 0467-89-2261

■東日本営業統括部 TEL 03-5769-5511 ■西日本営業統括部 TEL 06-6397-2281

国内販売:アルバック販売株式会社



アルバック水晶板 UCR

Q 検索





ココニモ、 アル。

アルバックの真空テクノロジー。

私たちの生活は真空を利用することで作られている製品に囲まれています。 たとえば、眼鏡やインスタントコーヒー、有機ELテレビなど、

これらの製品が完成するまでの過程で、真空技術が不可欠な技術となっています。

アルバックは、真空をつくる「真空ポンプ」をはじめ、

真空(圧力)を測定する「真空計」、真空中のガス種を測定する「ガス分析計」、

漏れ箇所の特定や漏れ量を調べる「ヘリウムリークディテクタ」など、

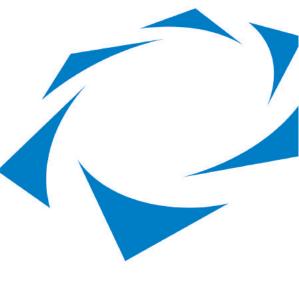
様々な真空技術に関連したコンポーネントを開発・提供しています。



●お問い合わせは アルバック販売株式会社

東日本営業統括部 TEL03-5769-5511 (代) 西日本営業統括部 TEL06-6397-2281(代)

海外販売:株式会社アルバック 規格品事業部 TEL+81-467-89-2261







私たちがあたりまえに使っているタブレット端末のディスプレイにもアルバックの真空技術が役立っています。 真空技術の応用分野は、半導体、電子部品、薄型テレビ、太陽電池、自動車、医薬、食品など多岐にわたり、 多くの産業分野と科学の発展に必要不可欠な基盤技術となっています。

「ココニモ、アル。アルバックの真空テクノロジー。」 アルバックは、技術革新が進む様々な分野で、 真空の極限を追求していきます。