超 高 真 空 電 子 ビ ー ム 蒸 着 装 置*

能勢 宏**・浅田雄司** 田岡忠美** 織田善次郎***・黒田秀郎***

(昭和41年9月8日受理)

UHV Electron Beam Evaporator

Hiroshi NOSE, Yuji ASADA, and Tadami TAOKA

(National Research Institute for Metals, Nakameguro, Meguro-ku, Tokyo)

Zenjirō ODA and Hideo KURODA

(Nippon Electric Co., Ltd., Shimonumabe, Kawasaki)

(Received Sept. 8, 1966)

New UHV evaporator with electron gun has been designed for a broad range of substrate temperature and deposition rate. While the pressure is ultimately 5×10^{-10} torr by using a nude B-A gage, it falls down to 5×10^{-8} torr during evaporation of Nb. The electron beam gun has a tele-focus type and a full power of 50 kV 20 mA, and is valid in evaporation of refractory materials.

Ferromagnetic Ni thin films are prepared in this UHV evaporator and examined by means of FMR. They have a smaller residual planar stress than those in a usual HV evaporator. Superconducting Nb thin films are also prepared and found to be abnormal in the transition temperature and critical field.

1. はしがき

固体の物性研究において試料の調製が問題となることが多い。蒸着薄膜の物性研究においては、とくに重要な問題である。なぜなら蒸着条件によりその試料の物性が強く左右されるからである。これらの条件は数多く知られており、真空度、下地温度、蒸着速度、蒸着方向、蒸発加熱源、蒸着前後処理、原料素材処理、下地、膜厚、膜組成等々があげられる。しかしこれらの条件をすべて調整しても未だその物性の再現性が悪いことが多い。したがって少なくとも既知の条件はできる限り制御しないと信頼すべきデータが得られない。

以上の考慮から、信頼すべき研究を行なうためには、まず蒸着装置そのものの設計が重要となるので、われわれはつきの目標をたてた。

- (1) 真空度は 10^{-10} torr 台の超高真空が得られること、
- (2) 下地温度は $-190 \sim +400^{\circ}\text{C}$ の範囲に可変なこと、

(3) 蒸着速度は $1 \sim 1000 \text{Å/sec}$ の範囲が可能なこと、

(4) 蒸発加熱源には電子ビームを採用すること。

このうち、(1)では完全にオイルフリーとするためにソーブションポンプ、イオンポンプ、サブリメーションポンプの組合せを採用し、蒸着というダイナミック性を考えてなるべく排気速度は大きくする。全装置は不銹鋼製として 300°C までベークアウト可能にする。(2)では蒸着室上部より冷却・加熱を外部導入し、下地温度を広範囲に可変にする。(4)は抵抗加熱源とカルツボとかによる汚染が避けられ、局所的に高融点材料の蒸発が容易であり、また(3)の蒸着速度も容易に可変にできる等の利点を生かして、自己加速型テレホークス電子銃を採用する。

かくて製作された装置を用いて、試験を行ない蒸着膜を作成して、所期の目標が一応達成されたのでここに報告する。今回は主として装置に関する技術的問題を述べるが、作成した蒸着膜の物性研究——磁性薄膜と超電導薄膜の研究——についても2,3の予備的報告を行なう。

2. 装置の構成

装置全体は Fig. 1 に示すように、蒸着装置本体、真空

* 昭和41年4月5日 第13回応物連合、第21回物理学年会合同講演会において講演

** 金属材料技術研究所 (東京都目黒区中目黒 2の300)

*** 日本電気株式会社 (神奈川県川崎市下沼部 1753)

Fig. 1 Whole view of UHV electron beam evaporator.

系制御台、電子銃制御装置、および高圧電源より成る。

2.1 排気系

外観図を Fig. 2 に示すが、本装置の排気には完全にオイルフリーの超高真空という条件から、ソーブションポンプ（2 台）¹⁾、400 l/sec イオンポンプ²⁾、チタンサブレーションポンプ³⁾を採用した。イオンポンプと蒸着室との間は大容量のベアカブルなメインバルブが無いのでやむなく直結にした。この間は 内径 150mm、長さ 250 mm の排気管で継いだ。これに同径の水冷却側管を取付けてその中にサブレーションポンプを収めた。蒸着室入口附近に新しく開発したノード型 B-A ゲージ⁴⁾を収めた。その他 8 l/sec イオンポンプを電子銃系の排気にとくに設け、電子源ヒラメントの蒸発蒸気およびその周辺のガス放出が蒸着室に流入するのを防いだ。

装置はすべて不銹鋼製で、カットアウトバルブのシール面 1 箇所を除けば、有機物は使用していないので殆ど完全なベアカブル系である。直径 200mm 以下のフランジは無酸素銅ガスケットを使用したコンフラットフランジを、直径 300mm の蒸着室シール面は銅線ガスケットを使用したホイラーフランジをそれぞれ採用したので、400°C までのベークアウトの繰返しが可能である。そのため Fig. 2 で点線で囲った部分にシーズ・ヒーターと水冷却管を巻き、その外側をアルミ板シュラウドでかぶせて簡単にベークアウトと冷却のできる構造とした。

ただし電子光学柱のコイル部は耐熱性が無いので、ベークアウト中は水冷しているが、後述のように管径を細くして内表面積を減らしてあるので、ガス放出は蒸着室などの他の部分に比して少い。

2.2 蒸着室

蒸着室は直径 300mm、高さ 360mm の円筒型で、底部より $\frac{1}{8}$ の高さの所にシール面を設けた。天井板に長い円筒状の電子光学柱を立てるため、上部 $\frac{1}{8}$ を固定し、下部 $\frac{1}{8}$ を下方へ可動させる方式とした。底面に上下機構を連結させ、モーター駆動により降下させ、手前に手動で 90° 廻転し、蒸着原料や下地の交換等を行なう。

Fig. 2 Schematic view of UHV electron beam evaporator.

1: Electron beam gun, 2: Focus coil, 3: Deflection coil, 4: 8 l/s Ion pump, 5: Evaporation chamber, 6: Sump, 7: Lift, 8: 400 l/s Ion pump, 9: Sorption pump, 10: Sublimation pump, 11: Leakage valve, 12: Bakeout oven, 13: Cooler outlet, 14: Pirani gage, 15: Heater and dewar.

Fig. 3 Evaporation chamber.

1: Wheeler flange, 2: Specimen holder, 3: Shutter, 4: Port for a substrate holder, 5: Electron beam gun.

上部に視窓を 2 個設けたが、X線漏洩防止のため 10 mm 厚の鉛ガラスを内側に重ねた。天井の中央には 100 mm 直径のフランジを設け下地保持器を下向きに挿入する。これはフランジ付の直径 46mm の閉管で、下地とマスクをその底面に固定する。この閉管内に投込ヒーターまたは液体窒素を入れ下地の加熱または冷却を行なう。

蒸着室内は Fig. 3 のように、下地保持器の真下にシャッターと原料回転台を設けた。回転台は円周边上等間隔 6 区画に蒸着原料を装着し、回転することにより丁度

蒸着室中心にきた原料のみに電子ビームを照射する。順次回転して6原料まで蒸着できる。シャッターと回転台は何れも外部から磁気結合型回転導入機で駆動される。

この他底板に4本の支柱を立て、任意の高さに下地とマスクを支持し、背面ヒーターで加熱する機能、永久磁石を用いて磁場中蒸着ができる機能も準備した。

なおイオンポンプ磁石の漏洩磁場は下地の位置で地磁気程度以下になるように、ポンプの向きと位置を考慮し、磁気遮蔽を施した。

2.3 電子銃系

蒸着原料が高融点でも局所的に蒸発可能で、融点以上の加熱により蒸着速度を増大させるために、自己加速型電子銃を採用し、電子線をビーム状に細く絞って蒸着原料に局所的に照射することにした。

超高真空にて清浄な蒸着薄膜が得られるというのに、電子源そのものの蒸発蒸気およびその周辺の放出ガスが作成中の薄膜やその原料を汚染しては何もならない。そこでこれらをさけるために、電子銃と蒸着室との間を細管にしてコンダクタンスを小にし、電子銃側に小型イオンポンプを追加し、電子源と蒸着室とは十分に離して、電子ビームが蒸着室に入射する直前にビームを偏向させた。すなわち電子源から見て蒸着原料を直接には見通せない配置とした。これは同時に、蒸着蒸気が電子銃系へ逆方向に入り悪影響を及ぼすのも防いだことになった。

電子銃と蒸着室との間の細管は、管径の小さなほど、管長の長いほどコンダクタンスは小さくできるが、この細管内を電子ビームが内壁にあたらないように通過させる必要がある。管径に限度がある。一方電子ビームとしては細くて平行に近い流れが望まれるので、発散角の小さくできるテレホーカス式電子銃を採用した。

ビームの集束および偏向は、静電型ならばベークアウトに耐え得る構造をとり易いが、超高真空系内部の部品

Fig. 4 Electron gun system.

1 : Deflection coil, 2 : Focus coil, 3 : Cooler pipe, 4 : 8 l/s Ion pump, 5 : Electron gun, 6 : Bellows.

数を少なくするためと、蒸着原料から出る放出ガスや蒸着蒸気そのものによる放電の恐れがあるので、電磁型で外装することにした。これらコイルは丁度上述の細管部に外装するが耐熱性が無いのでベークアウト中は冷却が必要である。そのため細管部の温度が低く他部分ほどのガス出しが行えないが、幸に細管内壁の表面積は小さいので、蒸着室の真空度への悪影響は少ない。

電子源は直熱型ヒラメントを用い交換容易な構造とした。電子銃室にはベローズ部分を設け、電子銃の傾斜を機械的に調整してビーム軸合せを行ない得るようにした。

かくて Fig. 4 に示すような電子光学柱が作られた。電子源と集束コイル間は約340mmで、その中点付近で電子ビームが最小直径となるようにした。集束コイルと蒸着原料間ではできるだけ縮めても480mm程度なので、蒸発面上のビームスポット直径は約3倍に拡大されることになる。これを小さくするためにはビーム最小直径を小さくする必要があり、したがってビーム電流は低目に、加速電圧は高目を選ぶことになった。それぞれ、20mA, 50kVを採用した。

細管部は上述の諸条件を考えて内径18mm、長さ230mmの円筒としたので、このコンダクタンスは約3l/secとなり、したがって電子銃室の排気用は8l/secイオンポンプで十分である。

偏向角はあまり大きいとビームスポットの変形が生じ能率を下げるので、電子光学柱は鉛直から約10°傾け、その中心軸は原料回転台の中心を通させ、蒸着時の偏向角は約6°にした。

以上の電子光学柱の配置から、もし製作上で中心軸に多少の狂いが生じて、電子源ヒーターの蒸発蒸気は回転台中心から半径25mm以内の範囲におさまらず、半径40mmの円周上の蒸着原料には到達しない。これで前述の汚染の問題はさけられた。

なお光学柱に対する8l/secポンプの漏洩磁場の影響をさけるために磁気遮蔽を施した。

3. 諸特性

3.1 排気特性

まず荒引であるが、あらかじめ250°C、1時間の活性化と液体窒素による予冷20分間を行なったソーブションポンプ2台のうち、第1のポンプのみで8分間、続いて第2のポンプで約20分間排気すると10⁻³ torrに入るの、つぎにイオンポンプを点火する。数分間で動作開始したらカットアウトバルブを閉じ、イオンポンプのみで約20分後には10⁻⁶ torr 台に入る。そこでポンプを含む

Fig. 5 Typical pump-down curve.

全系を 300°C 、4時間ベークアウトして翌朝まで自然放冷する。大きなリークが無ければ $(2\sim 3)\times 10^{-9}$ torr になる。以上の排気特性の例を Fig. 5 に示す。さらにリークテストを行ない、とくにホイラーフランジの再締付などを行なって、最高到達真空度として 5×10^{-10} torr を得た。これらは既述のヌード型 B-A ゲージによる測定値である。

3.2 電子銃特性

電子源のヒラメントとしてはコイル状を用い、直径 0.2mm、巻数3のトリタン線と直径 0.25mm、巻数5のタングステン線とを用いたが、そのビーム電流特性として Fig. 6 に例示する。これらヒラメントは通常 20~30 回の連続使用に耐えた。

実際のターゲット入射電流は、タンタル製ファラデーカップを用いて低出力で測定して、全ビーム電流の67% が到達していることを確認した。

ターゲット面上のビームスポットは最高出力時で直径約 2 mm であり、ビーム偏向による変形は僅少であった。

3.3 蒸着特性

まず蒸着中の真空特性であるが、超高真空装置であっても蒸着中に低真空になっては意味をなさない。このための注意として、第1には電子ビームの動作のための真空度低下を心配したが、途中の内壁にビームがあたらない限りは支障なかった。これは電子銃系の 8 l/sec ポンプのポンプ電流の変化で監視した。結局電子源ヒラメントの蒸発およびその周辺の加熱による放出ガスは影響が無いことが判明した。第2には蒸発原料そのものの放

Fig. 6 Characteristic curves of electron gun using a coil type of W and Th-W filament.

Fig. 7 Pressure change during evaporation of Nb.

出ガスによる真空度低下が重要であり、これには後述 (4.1) のように超高真空中で高温長時間の脱ガスを行なう他はない。大抵は蒸着開始直後に真空度低下の極大が現れて以後やや良い真空となるので、そこでシャッターを開くことにした。

Fig. 7 に融点 2500°C のニオブの蒸着の際の真空度変化を示す。50 kV、15mA にて $5\text{ \AA}/\text{sec}$ の蒸着速度の場合で、蒸着中 5×10^{-8} torr である。この原料は金材研内にて熔体化处理と加工を行なったもので、その純度の目安は、同材料を線引加工して室温と 10°K との抵抗比を測定して 95 を得たので、ニオブとしては可成り良い純度である。

つぎに蒸着速度の特性であるが、下地との距離 200mm を基準として、上述のニオブは 12mm 角、4 mm 厚で最高出力にて $10\text{ \AA}/\text{sec}$ が最大であったが、同原料でも 0.2 mm 厚の板ではたちまち穴が明くが $50\text{ \AA}/\text{sec}$ を得た。もっと低融点 1450°C のニッケルでは 5mm 厚にて 40 kV、15mA で約 $100\text{ \AA}/\text{sec}$ であった。下地との距離を縮め、薄板の原料ならば $1000\text{ \AA}/\text{sec}$ も可能と思われる。

下地温度については、高温は 400°C まで十分可能であったが、低温は目標に達しなかった。すなわち蒸着前

Table 1 Results on ferromagnetic resonances of Ni thin films evaporated in HV and UHV.

Evaporator		: HV	UHV
Evaporation	$P(\text{torr})$	2×10^{-5}	5×10^{-8}
	$R(\text{\AA}/\text{min})$	300	160
	$L(\text{\AA})$	600	715
Ferromagnetic resonance	$H_{\perp}(\text{Oe})$	6380	7574
	$H_{\parallel}(\text{Oe})$	1925	1613
	g	2.18	2.14
	(9400 MC/S) $\sigma(\times 10^9 \text{ dyne/cm}^2)$	12.6	7.35

P : pressure during evaporation, R : rate of deposition, L : film thickness, $H_{\perp}$ and $H_{\parallel}$: resonance field at a perpendicular and parallel magnetic field to the film plane respectively, g : spectroscopic splitting factor, σ : residual tensile stress.

に長時間で -150°C までしか冷却できず、これも蒸着中はたちまち -100°C に上昇した。不銹鋼の熱伝導によりガラス下地を冷却するのであるが熱接触の不良が原因と考えられる。加熱された原料からの輻射熱と蒸着蒸気による温度上昇もかなり多い。今後改良が望まれる。

蒸発方向とこれに伴う膜厚分布の問題については、既述のようにビーム偏向を行なうために原料面にビームが斜入射して穴が掘れ、蒸発方向がその逆方向に強い指向性を持つ恐れがあったので念の為に調べた。もしそうならば下地に対し蒸気が斜入射することになり、磁性薄膜や半導体薄膜では重要となるからである。しかし、まずビームの入射方向に穴が掘れてはいないことを確認した。つぎに球面フラスコを利用して蒸発原料から等距離 100mm の内球面に蒸着させ、各方向の膜厚が等分布をしていることも確認したので、上の心配がないことが判った。

3.4 蒸着薄膜の物性

まずニッケル薄膜についてであるが、測定にはマイクロウェーブの強磁性共鳴を用いた。これは試料中の電子スピンの状態に対し極めて高感度なことと一度に豊富な磁気量を求めることができるからである。蒸着中真空度 $5 \times 10^{-8} \text{ torr}$ と $2 \times 10^{-5} \text{ torr}$ とで作成したニッケル薄膜を比較した。常温下地で蒸着速度と膜厚とが略々同一の時に 9400 MC/S の測定では Table 1 に見るような結果を得た。この解析では g 因子はほとんど変らないが、膜面内残留張力が超高真空蒸着膜の方が約 60% に減少した。残留張力の原因に対しては現在まで諸説があるが、

Fig. 8 Thickness dependence of transition temperature T_c in Nb thin films.

Fig. 9 Angular dependence of critical field H_c in Nb thin films at 4.2°K . θ : angle between field and film plane.

上の事実は残留ガスの影響を考慮する必要があることを示している。

つぎにニオブ薄膜の場合であるが、これは元素の中で代表的硬超電導体であり、蒸着薄膜ではどのような超電導性を生ずるかに興味を持たれる。下地温度 260°C にて膜厚範囲 300~2500 Å に作成した場合の例では、微小電流下で極低温の電気抵抗の測定によると、超電導状態から正常状態への転移温度 T_c は Fig. 8 のように膜厚減少と共に低下した。 4.2°K における臨界磁場についてはバルクに比し約 10 倍の異常な増大が見られ、磁場方向を面内から面に垂直に変えた時の角度変化は膜厚により異なるが Fig. 9 のように変化した。これらの原因については、単に膜が薄くなったためかどうか現在未だ決定的なことは言えないが、ニオブはゲッター作用の強い材料であるから蒸着中 10^{-8} torr 台では未だ残留ガスの影響が大きいため、または空気中に取り出してから酸化およ

び吸着の影響が強いため、などが考えられる。今後の研究に待ちたい。

4. 問題点

4.1 原料の装着と前処理

ルツボを用いることによる不純物の加入やガスの放出をさけるために、原料の装着は不銹鋼ボルトで一端を固定し、原料を空間に浮かして直接照射することにした。しかし熱伝導により加熱されたボルト部分からガスが放出され真空度低下を招くことを見出した。この対策としては熱伝導を減小させるために固定端を細くしたり薄くしたりした。また原料によっては同材料の薄板を用意してその上にのせた原料のみ照射することにした。

つぎに 3.3 でも述べたように、原料自身による放出ガスのため真空度低下をきたすことが重要な問題である。そのためには第1にできる限り純度の高い原料を用いることであるが、その不純物中でも蒸気圧の高い金属不純物と内蔵または吸着しているガス不純物に注意した。第2には蒸着前処理として、電子ビームを太くして融点直下の高温で長時間の脱ガスを行なった。第3には同一原料物体をそのまま毎回使用することが有効であった。これらの対策により蒸着中の真空度低下は可成りさけられた。

4.2 X線漏洩

ビーム加速電圧が高いのでX線漏洩が心配であったが、蒸着室は厚さ 6mm またはそれ以上の不銹鋼から構成されているので完全に防護された。しかし上部挿入型の下地保持器とセラミック部分のある電流導入端子とは最大出力の時 2mR/H のX線漏洩を見出したので、外部より鉛板で防護した。

4.3 逆散乱電子の影響

原料がニッケルにて薄板 0.5mm 厚の場合は 20kV 2 mA 程度で蒸着可能なので問題は生じなかったが、5 mm 厚の場合は 35kV, 8mA 以上を要し、この時真空計の読みに異常が生じた、すなわちヌード B-A ゲージのイオン電流が負側にスケールオーバーした。原料がニオブで 5mm 厚の場合は 45kV, 18mA 以上を要しさらに顕著に逆振れた。このため原料からゲージを見通す方向の途中に不銹鋼薄板を設けて遮蔽を試みたが、完全には防ぎ切れなかった。

この原因は反射電子と2次電子とを含むいわゆる逆散乱電子が強いため、イオンコレクターに直接跳込むためと解釈されるが、対策としては折角のヌードゲージを不銹鋼外筒に納めて外側にはみ出させることにして防ぐことができた。

この逆散乱電子は蒸着膜に対しても強い影響が存すると最近報ぜられているが⁵⁾、本装置で試みたニッケル、パーマロイ、ニオブ等の金属合金の蒸着膜では何等の影響も見出さなかった。試みに半導体のシリコンを蒸着したが、マスク面積が小さい時は依然支障は無かった。10mm×20mm と大きい時は中央部に薄い部分が生じた。すなわちガラスのような絶縁体下地では逆散乱電子により帯電しても金属蒸気が順次蒸着されて行くにつれ金属マスクを通じてアースされて支障が全然現れないが、半導体のように絶縁体に近い蒸気の場合はマスク面積が大きいと中央部に僅か帯電した部分が残るものと解釈される。

5. 結 語

信頼すべき薄膜の物性研究を行なうために必要な超高真空電子ビーム蒸着装置が新しく製作され所期の目標が一応達成された。以下にまとめると

- (1) 最高到達真空度は 5×10^{-10} torr を得た。蒸着中は 10^{-8} torr 台に低下したが、蒸着原料の前処理が重要である。
- (2) 下地温度は高温は $+400^{\circ}\text{C}$ を保てたが、低温は蒸着中 -100°C であった。下地保持器を改善して -190°C を得ることが今後の目標である。
- (3) 蒸着速度は 5mm 厚のニッケルで約 100 Å/sec を得たが、1000 Å/sec の目標も困難ではない。
- (4) 超高真空中における電子ビーム蒸着は最大出力 50kV, 20mA までで成功した。
- (5) ヌード B-A ゲージは、高出力電子ビームの時は逆散乱電子により逆振れを生じて使用できなかった。
- (6) 逆散乱電子の金属蒸着膜への影響は皆無であった。半導体の時マスク面積が大きいと中央部が薄くなることを見出しただけである。
- (7) ニッケル磁性薄膜では低真空蒸着の場合に比べて膜面内残留張力が著しく減小し、超高真空蒸着の一つの意義が見出された。
- (8) ニオブ超電導薄膜ではバルクときわめて異なる性質を見出したが、たんに膜厚が薄いための影響かどうかは今後の研究に期する。

〔文 献〕

- (1) 高田・麻蒔：真空 5 (1962) 395.
- (2) 織田・麻蒔：真空 6 (1963) 89; 中谷・内山：真空 6 (1963) 177.
- (3) 麻蒔・水町・織田：真空 8 (1965) 94.
- (4) 酒井・織田：応用物理 33 (1964) 565; 真空 7 (1964) 376.
- (5) 田村・木村・森金：真空 9 (1966) 17.