綜 説

最近の蒸着技術について

沢 木 司*

(昭和36年7月22日受理)

Advances in Vacuum Evaporation Technique

Tsukasa SAWAKI

(Research Laboratory, Matsushita Electronics Corporation)

1. 緒 言

1912年に Pohl & Pringsheim は、より純粋かつ新鮮な金属膜を作ってその光电効果を測定しようという目的から、薄膜製作技術の一つを考案した。すなわち、周囲を金属薄板 (Fe 或いは Pt) で囲んだ MgO ルツボに金属塊を入れ、真空中 (10^{-3} Torr) でこの薄板の通电加熱によってルツボ内金属を蒸発し、約 5cm 離れたガラスなどの下地面に凝結せしめて Mg, Al などの様な薄膜を得ることができた⁽⁶⁾。これが真空蒸着(以下蒸着と記す)法の始まりとされているが、その技術的基礎は殆んど1930年代までに確立され⁽³⁾、更に、真空技術の飛躍的進歩に伴って発展して、多くの金属或いは非金属物質に適用して一様かつ緊密な膜が容易にえられるなどの特徴から、薄膜製作の最も常識的な方法の一つとして工業的にも行われるに至った。

蒸着膜の応用は従来特に光学の分野において著しく開拓され⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾、反射鏡、反射防止膜その他各種干渉フィルターなど科学研究に用いられるもの(これらの使用波長範囲も紫外、赤外の領域に拡げられつつある⁽⁶⁾)から、コーティングを施したカメラ・レンズ、メタライズしたプラスチック製品、虹彩色ガラス装身具など我々庶民生活に関係の深いものまで工場で量産されている。他方、実験室における単なる技術の一つとして行われていた分野においても、蒸着法はいつか物性解明の重要な手段とされるようになって、これらの研究の過程で見出された新しい事実の応用の意味から、この約十年來蒸着法はさらに注目を浴び、新しい発展が行われようとしている。

いま二、三の例を拾ってみよう。300~350°Cに加熱したガラス板に80パーマロイの組成をもつ厚さ1000~2000Å程度の膜を蒸着し、その際下地面に平行に数百Oeの磁場を加えておくと、この磁場の方向に磁化容易方向をもつ膜となる。この容易方向に外部磁場 h_s を加えて履歴曲線を描かすと第1図の $h_L=0$ で示すようにほぼ角型になる(抗磁力 h_c は数 Oe)、つまり二つの安定(磁化)状態がえられる。しかもこの際 h_s に垂直な磁場 h_L を加えると h_c も減少して磁化の逆転は容易になって、それに必要な時間は $0.1 \sim 0.01 \mu \text{sec}$ 程度になる⁽⁷⁾⁽⁸⁾。このような磁化の逆転は2本の互いに直角の金属リボンを流れる電流で駆動することもでき、これらはすべて蒸着法によって構成することができる。磁性薄膜のこのような性質は記憶素子、或いはスイッチ回路素

第1図 磁性薄膜の理論的履歴曲線 (Smith)。実線は外部磁場が磁化容易方向と平行、点線は垂直の場合。

* 松下電子工業株式会社研究所 (大阪府高槻市大字西五百住300)

第2図 薄膜クライオトロン(Newhouse & Bremer)。

第3図 ニクロム膜 (80 Ni—20 Cr) の抵抗値と膜厚の関係 (Alderson & Ashworth)。

子としての広い応用が期待され、また学問的にも興味のあるところで、蒸着磁性薄膜の研究は周知の如く近時すこぶる盛んに行われている⁽⁸⁾⁽⁹⁾。

また、同じ応用分野に期待されているものに薄膜クライオトロンがある。よく知られているように、多くの金属或いは合金の温度を極低温の領域に下げてゆくと或る温度 (T_c) 以下で電気抵抗が急激に減少して零になる、即ち、超電導状態になる。この状態にあるとき ($T < T_c$) 充分強い磁場 H_c をかけてやって超電導を破って正常電導に戻すこともできる。薄膜クライオトロンはこれを利用したスイッチ回路素子で、その原理的な構成を第2図に示す。ゲートと呼ぶ Sn 膜 ($0.3\mu \times 2\text{mm}$) の臨界温度 ($T_c \approx 3.85^\circ\text{K}$) より約 0.1°K 低く保ち、これより遙かに臨界温度が高く超電導状態にあるグリッド Pb 膜 ($T_c \approx 7.22^\circ\text{K}$, $1\mu \times 25\mu$) の電流制御を行って ($1 \sim 100\text{mA}$ 程度)、これに誘起された磁場によってゲートの電導状態を制御するものであって、すべて蒸着によって作られる⁽¹⁶⁾。いまの例では SiO 絶縁膜の厚さは 0.4μ で、時定数 $\sim 20\mu\text{sec}$ であるが、もっと温度を下げ、絶縁膜を薄くすれば数 $\text{m}\mu\text{sec}$ 或いは、それ以下も可能であるとき

れている。

部品小型化の要求に適した蒸着抵抗薄膜として最も普通のもはニクロム膜で⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾、80 Ni—20 Cr を W ボート (1600°C) から蒸発して 350°C のガラス板に蒸着し、更にそのまま真空中で 30min 加熱しておけば膜は安定し、その組成はもとの合金と同じで、このようにして $\sim 300\Omega/\text{sq.}$ までの抵抗値、 $\pm 0.5\%$ の安定度をもつものが可能であるという。その膜厚と抵抗値の実測値を第3図に示す⁽¹²⁾。また、ガラス繊維をエポキシ或いはポリエステル樹脂に埋めたベースにニクロム膜を蒸着してメラミン・ラッカーで表面保護したものでは $\sim 800\Omega/\text{sq.}$ までの安定な膜がえられたという報告もあり⁽¹²⁾、その他、24Cr—76Si なる膜はこのままでも空気中で $\sim 250^\circ\text{C}$ まで安定で、数百 $\Omega \sim$ 数 $\text{K}\Omega/\text{sq.}$ の抵抗値がえられるという報告も見られる⁽¹³⁾。

キャパシター薄膜としては、比較的誘電率の高い ZnS 膜も考えられるが、長時間の安定性の点からは MgF_2 、SiO などの硬い膜が適しているようである⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。厚さ $1 \sim 0.1\mu$ 程度の SiO 膜は $200 \sim 250^\circ\text{C}$ までかなり安定で、SiO の蒸着を数 $\text{\AA}/\text{sec}$ で行えば、数十 $\text{\AA}/\text{sec}$ の場合に比べて耐圧、 $\tan \delta$ などが 2~3 倍程度良くなって、それらの値は $(1 \sim 2) \times 10^6 \text{V}/\text{cm}$ 、 ~ 0.015 である。但し誘電率は ~ 2 で、速い蒸着の場合の値の約半分である⁽¹⁴⁾。 BaTiO_3 の蒸着も試みられているが、蒸発中に熱分解するので、膜を高温 ($\sim 1200^\circ\text{C}$) で酸化する手続きが必要になる⁽¹⁵⁾。

以上、近年注目されている応用分野の数例を拾って見たが、蒸着技術について従来堆積された事項の1950年代前半までの殆んどが Holland の成書⁽⁴⁾に納められているので、ここでは主としてそれ以後の諸報告の中から蒸着技術の工夫、改良などを採り上げて簡単に解説を試み、責を果したい。しかし、筆者は従来主として光学薄膜の応用の分野で二、三の研究を行って来たのみで、他の分野についての知識も少く、従って不十分な記述も多いと思われるが予め御了承願いたい。

さて、或る物質を真空中で加熱蒸発してその蒸着膜を得るために必要な条件は、よく知られているように⁽³⁾⁽⁴⁾、次の三項に大別される：

- 被蒸発物質自体の熱分解、蒸発源体との反応などが殆んど起らないこと、
- 蒸発分子と残留ガス分子との間に衝突、反応などが殆んど起らないこと、
- 被蒸着面に達した蒸気分子が凝結して一様な膜が形成されるように、下地面は温度が適当でかつ清浄であること。

以上を実現すべく各種各様の装置が工夫されている。

それらの到達真空度は器壁、ガスケットなどのガス放出量で決まり、 10^{-6} Torr程度までの高真空の金属製蒸着装置では、毎秒当り蒸着室容積の5倍程度の排気速度を有する拡散ポンプを設備するのが普通である⁽⁴⁾。

上記の条件を念頭において、大よそ蒸着の手順に従って記述を進めるが、超高真空における蒸着、蒸着制御の方法などはそれぞれ一節を当てて後の方で述べる。なお、上記(a)項が殆んど満足されない場合、(b)項が極めて敏感に影響する場合、或いは、これらに関連して蒸着後の特殊処理を伴うものなどは余りに煩雑になるのであるべく触れないことにする。

2. 下地面の清浄化

下地面の清浄化は溶剤、洗剤、酸などによる予備処理と、真空容器内でのイオン衝撃、加熱などの方法を適当に組合わせて行われる⁽³⁾⁽⁴⁾。

予備処理では表面をこすることが有効で、また最後の水或いは溶剤を一様に除くことが最も厄介である。ガラス面のフキ、すなわちアルコールとエーテルの混合液を湿ませた綿布でふく操作ではこれらを同時に行っているわけであるが、これにはかなりの熟練と、現場では多くの人手を必要とする。これを容易ならしめるため、有機溶剤或いはこれに界面活性剤を加えて入れた槽に吊したガラスの面を超音波によって刺戟する方法（これは電気メッキの際の脱脂工程で既に行われている）が次第に採り入れられている⁽¹⁰⁾。そして、このような処理を施したあとでイオン交換樹脂を通して環流浄化されている水の槽に入れて洗い、その水の電導度を測って表面清浄度の目安とする手法を行っている例もみられる⁽¹⁷⁾。

予めグロー放電に曝したガラス面に蒸着した膜がより強固であることはよく知られているが、放電によって何か薄い膜がついたり、ガラス面の潜傷が現われることもあり、それらの原因と対策はかなり最近まで解明されていなかった。他方、拡散ポンプ油やシールに用いるゴムなどの蒸気分子は電子衝撃によって容易に分解し、電子顕微鏡レンズの場合これが汚れの原因になることは既によく知られている⁽¹⁹⁾。このことに鑑み、Hollandは⁽¹⁸⁾、放電に沿ってガラス面を曝す、電極板の穴を通して直接衝撃する、磁石によって陰極スパッタリングの蔭に曲げた電子で衝撃するなどをを行い（加速電圧1~5kV）、この表面の透光率、摩擦係数、呼吸像をしらべて、グロー放電の場合にも陰極暗黒部で加速された電子の衝撃によってガラス面に飛来した油分子などが分解され、生成物が附着することを確めた。また、陰極暗黒部で加速されたイオンはこの附着物を除くに充分なエネルギーをもっ

第4図 蒸着装置に適したイオン・ボンバード電極の配列 (Holland)。

ているばかりでなく、更にガラス成分の撰択的なスパッタリングをともなって多孔性表面層を生ずるに至る。これらの結果から、Hollandは結局第4図に示すように下地面は陰極暗黒部の蔭において、陽光柱に曝せばよいことを示している。

合成樹脂の下地面でも温度上昇に注意すればイオン衝撃は有益であるとされているが⁽⁴⁾⁽¹⁸⁾、先に述べた抵抗薄膜の実験では、メラミン、シリコン樹脂などはイオン衝撃によって細かい亀裂が入り易く、エポキシ、ポリエステル樹脂、特に、後者が最も耐性に富むと報告されている⁽¹²⁾。

また、イオン衝撃は金属面の清浄化に有効で、赤外域光学材料として用いるGe板の反射防止膜の蒸着の際に行われている例も見られる⁽²⁰⁾ (Hass & Turner—Auwärter⁽²²⁾)。また、半導体表面の測定の際に不活性ガスのイオン衝撃による清浄法がすこぶる盛んに行われていることは周知のことと思う。

イオン衝撃によって陰極金属のスパッタされる量も最近はかなり正確に測られており、充分焼き出した系を用いて慎重に行われた実験の結果では、不活性ガスのイオンによるスパッタリングの割合——（飛散された分子数）/（イオン数）= $10^5 W/AIt$ はほぼイオンのエネルギーに比例することが示されている。ここで W は陰極から飛散された量(gr.), A は陰極物質の分子量、 I は陰極電流 (Amp.), t は時間 (sec)を表す⁽²¹⁾⁽²²⁾。その程度を知っておくために Laegreid & Wehner がアルゴン雰囲気中で行った結果の一部をまとめて第5図に示した⁽²²⁾。雰囲気中の圧力は $(2\sim5)\times 10^{-3}$ Torr, 陰極温度 $\sim 400^\circ\text{C}$, 電流密度 $1\sim 10\text{mA/cm}^2$ の程度である。図の縦軸の r は2次電子効果について施すべき補正で、 $r\sim 0.2$ 程度であろうとされている。上述程度の電流密度では陰極表面はかなり荒れるが、アルゴン中でGe, Siを

第5図 アルゴン・イオンによるスパッタリングの割合。

イオン衝撃するとき、かなり低い電流密度（ $\sim 0.1 \text{ mA/cm}^2$ ）で温度も室温程度に低くしておけば、数時間の衝撃を行っても全面積の $\sim 95\%$ が電子顕微鏡的にも平滑であるという報告がある⁽²³⁾。

下地ガラス面を加熱しておくとき著るしく強い膜がえられる場合が多く（ホット・コーティング）、その理由の一つとして下地面の清浄化が考えられる。最近 Nielsen は、ガラス面を軟化し始めるまで焰に当てる、真空中で

軟化或いは熔融するまで加熱する方法がよく、特に最後の方法によって最も清浄な下地面がえられることを示している⁽²⁵⁾。焰に当てる方法は Mayer 等も行っており、このような表面は分子の大きさの程度まで平滑であるという⁽²⁵⁾。なお、Nielsen はガラス面の清浄度の判定に Ti 塊の尖端をこすりつけて Ti のマークがつくときの最少荷重を測る方法を試み、従来の呼吸像などによる方法（木下一木内⁽²⁾）より遙かに鋭敏な検査法であることを示し、また Zn を蒸着して膜の模様を見るのもかなりよい方法であると述べている⁽²⁵⁾。すなわち、第1表に示すように、何等の清浄処理を行わないガラス面では 400gr でこすって漸く Ti のマークがつくが、上に述べた最も清浄な面は 10gr で既にマークが認められ、清浄化の程度による差異をかなりよく表示している。これらの下地面に蒸着した磁性薄膜の特性にも相違が現れ、 H_c は先に述べた抗磁力、 H_k は異方磁場の大きさで、第1図で点線と飽和磁気の交点で表される。

3. 蒸発源

W, Mo など耐熱金属の線、薄板を用いて目的に従って種々の形のヒーターを作り、これに被蒸発物を直接載せて通電加熱する方法は、蒸発源として最も簡単で、これによってこそ蒸着法がその初期の発展を遂げたのであ

第1表 ガラス面の清浄度と Ti マーク、磁気特性、Zn 膜模様 (Nielsen)

清 浄 方 法	Tiマーク 荷重(gr)	抗磁力 H_c (Oe)	異方性磁場 H_k (Oe)	Zn 膜模様
1. 清浄せず	400	8	8	模様多し
2. 三塩化エチレン、アセトン、水、10%カ性ソーダ、濃硝酸、水各10min., 自然乾燥	100	6—7	8	模様多し
3. Teepol (洗剤) 処理、弗酸+ホルマリン、濃硝酸、エタノール、焰乾燥	50	5—6	7—8	アルコールの 蒸発した場所 の模様
4. Teepol 処理、弗酸+ホルマリン、自然乾燥	100	5—7	7—8	模様多し
5. Teepol 処理、弗酸+ホルマリン、エタノール、自然乾燥	100	5—7	7—8	模様多し
6. Teepol 処理、弗酸+ホルマリン、エタノール、エタノール 蒸気浴	30—40	3—4	4—6	模様少し
7. 6の方法+イオン衝撃 (200°C, 1 hr.)	30—40	3—4	4—6	模様少し
8. 6の方法+清浄な鹿革で拭く	60—100	3—4	4—6	線状模様多し
9. 6の方法+赤くなるまで焰に当てる	30	3—4	4—6	模様少し
10. 6の方法+焰で融かす (縦に保持)	10	1.5—2.5	3—4	模様無し
11. 6の方法+焰で融かす (水平な炭素支持台上)	10	—	—	模様無し
12. 6の方法+真空溶融 (白金皿上)	10	1.5—2.0	2—3	模様無し
13. 真空溶融した鉛—ゲルマニウムガラス	—	1.3—2.0	2—3	模様無し

る(Strong)⁽³⁾。なおここで、各種金属の $10^{-8}\sim 10^3$ Torr にわたる蒸気圧曲線が Honig によって示されており、一部は本誌にも描かれているので参照されたい⁽²⁴⁾。

さてしかし、このような直接加熱の蒸発源ではヒーター金属が多くの実用的金属或いは合金に侵蝕され易く、膜にも混入することになるので、大量の蒸発をやりたい場合、極めて純度のよい膜を蒸着したいときには不適当である。Al の大量蒸発源は紙や合成樹脂シートえの連続蒸着の意味から興味をもたれているのであるが、守屋は、見掛けの密度 $1.8\sim 1.9$ 、不純物含有度 0.05% 以下の炭素棒にルツボ孔をあけた蒸発源を用いて、Al に 10% 或いはそれ以上 Mo を混ぜて 1500°C 程度で蒸発すれば、蒸発源の寿命も長く、反射率のよい膜がえられることを示している⁽²⁶⁾。また、従来炭化物の使用に期待が寄せられていたのであるが⁽⁴⁾、Holland は、炭素棒又はルツボに炭化物塊を収容し、 1500°C に加熱した炭化物表面に Al 線を送り込む方法を試みている⁽²⁸⁾。いくつかの炭化物のうち TaC が最も寿命が長くて、W 塊の場合の $10\sim 35$ 倍程度もあり、 10kW 入力で $\sim 1\text{gr}/\text{cm}^2\cdot\text{min}$ の蒸発が可能であるという。田畑等は 2 本の TiC 棒の先端を普通の耐熱ルツボの中に入れて接触させておき、これに Al 塊を入れる方法を試みた⁽²⁷⁾。融けた Al が棒を這い上って蒸発し、ルツボは全く侵されないのが特徴で(第 6 図)、 2.3kW 入力で $0.5\text{gr}/\text{cm}^2\cdot\text{min}$ の蒸発が可能であるという。

これらの例で寿命とは侵蝕による著しい変形或いはクラックの生ずるまでの蒸発可能量などを意味している

第 6 図 金属の大量蒸発源 (田畑氏の好意による)

第 7 図 ハード・メタルのボートを用いた蒸発源 (Metallwerk Plansee カタログ)。

のであるが、Holland は TiC は初めの数分で亀裂が現れると述べているが、田畑等の結果では $30\sim 40\text{gr}$ の蒸発は可能であるという。このような相違は田畑等も指摘しているように TiC の組成によるものであろう。なお、炭素棒や耐熱硬質合金棒を用いるときは熱衝撃を避けるため一端を可動性に保持すべきで、これを簡単な構成によって行っている一例を第 7 図に示しておく。

Cu の連続蒸発源には Mo 板を用いたものが本誌で報告されている (入力 1.7kW 、蒸発速度 $\sim 0.25\text{gr}/\text{cm}^2\cdot\text{min}$)⁽³⁰⁾。また、上記第 6 図と多少似た方法で、2 本の炭素棒の先端をスプリングの力で押し合わせて通電すれば C 膜を蒸着することができ、レプリカの陰影づけに利用されていることは周知のことと思うが、炭素に Pt を $10\sim 50\%$ 混ぜて蒸着した膜は非晶質で粒状性が少く、 $\sim 10\text{\AA}$ の高低まで観察できるという (Bradley)⁽²⁵⁾。C 蒸着膜の組織、電気抵抗などについては Blue 等の詳しい報告がある⁽²⁶⁾。

他方また、化合物の蒸発に際しては熱分解の問題があり、特に酸化物を通電加熱ヒーターに直接載せると、ヒーター金属の酸化とその蒸発の現象が加わるのでより複雑になる。現在実用されている酸化物蒸着膜は二、三のものに限られているが、それらについて簡単に述べよう。

SiO の蒸着については既に周知の通りで⁽⁴⁾、これを用いたキャパシター膜は第 1 節で触れた。実際に SiO を蒸着するには Ta ボートを用いるのが普通で、その際粉末試料は飛散し易く、塊状試料では蒸発し難い不都合がある。最近 Drumheller は、第 8 図に示すような輻射型蒸発源を用いると好都合に蒸着できることを報告している⁽²⁹⁾。この形式の蒸発源は ZnS の蒸着にも既に用いられている⁽²⁰⁾。なお、最近では蒸着用 TiO 薬品も入手でき、詳しい報告は見当たらないが、高屈率膜或いは高誘電率膜としての応用が期待される。

Sb₂O₃ はアルミナで被覆したヒーターを用いると、殆

第 8 図 昇華する物質に適当な煙突型大量蒸発源 (Drumheller)。

んど $300\text{m}\mu$ まで透明な膜が蒸着され、カメラ・レンズの色消しコーティングとして一部に実用されている⁽³¹⁾⁽³²⁾。薄板ボートの被覆には熔射によるセラミック・コーティングの方法を用い、これにいま一度アルミナ微粉をごく薄く塗って真空中で溶かしたものが非常に使いよい⁽³²⁾。

CeO_2 は W ヒーターを用いて蒸着され、膜は可視域短波長端で僅かの吸収を示すのみで、特に下地ガラス面が約 300°C のときは屈折率 2.4 程度の極めて硬い膜がえられることが Hass によって示された⁽³³⁾。筆者等の研究では予め CeO_2 薬品を HCl 溶液で洗うと特に耐水性、耐酸性のすぐれた膜がえられた⁽³²⁾。 CeO_2 膜のこのすぐれた実用強度は光学薄膜として広く応用されつつあり、我が国においても現在 MgF_2 膜と組合せた虹彩色装飾品、コールド・ミラーなどに実施されている。

さて、他の型の蒸発源として電子加熱の方法があり、直流高圧電源など設備が幾分面倒になるので従来は余り行われていなかったようであるが、蒸発源構成体の汚れの殆んどない膜、高融点金属或いは合金などの膜も蒸着できることから近年再び注目されるようになった。

電子加熱に用いられる電子放射の方式は第 9, 10 図に示すように円柱ビームをルツボ内の被蒸発物に当てるもの、環状ビームを線状蒸発物或いはルツボに当てるものの二つに大別される。前者では比較的長い光路で発散を防がねばならないので数十 kV、の安定化電源を必要とするが、 $\sim 45\text{kV}$ 、 30mA の衝撃で Si, Pt などを蒸着した例がみられる⁽³⁴⁾。これに対して後者の場合は数 kV の電源で済み、電圧リップルも余り問題にならないという利点があって、線の蒸発は先端の熔滴から行われ、その蒸発速度は多くの金属について理論式とよく一致する⁽³⁵⁾。 2kV 、 200mA 程度以下で W, Ta など高融点金

第 9 図 電子加熱蒸発源 (Thun & Ramsey)。

第 10 図 電子加熱蒸発源 (Moore)。

属、Fe—Ni 磁性合金、 Al_2O_3 、 SiO_2 など酸化物の蒸着が試みられている⁽³⁵⁾。合金線は一定条件で送り込むことにより組成変化の殆んどない純粋な膜がえられ、また酸化物はそれを取り囲む W 補助電極がはじめ加熱され、温度上昇によって酸化物も導電性となるのでこれに電子が集中しはじめて熔融、蒸発するという巧妙な工夫がなされている (Moore)⁽³⁵⁾。また第 23 図を参照されたい。

なお、これら電子加熱を行うに当っては、高電圧を導入するので 5×10^{-5} Torr 程度以上の真空度が必要で、また蒸発蒸気の圧力が上昇すると放電を起すので蒸着速度が制限される (上記 Fe—Ni 膜の場合最大 $\sim 1500 \text{ \AA}/\text{min}$ という)。実際の蒸着は窓からのぞき見て電流、電圧を調節しながら行っているが、 10kV 以上の電圧を用いるときは当然窓に X 線の防護を配慮しなければならない。

以上の蒸発源の形式のほかに、高周波加熱の方法はガラス製容器の外部から操作もでき、純度のよい金属膜の蒸着も可能であるなどの利点から古くからしばしば行われており、コンデンサー・ペーパーの Al 連続蒸着を大型炭素ボートの誘導加熱によって行っている例も筆者は見た。また、かなり新しい試みとして高真空中における電孤放電の方法がある。第 11 図は永田等によるもので⁽³⁶⁾、間湯電孤法は振動電極の接触—離間の際に起る放電によって陰極物質を蒸発させるものであるが、膜のピンホール、表面の荒れなどにまだ改良の余地が残っており、純

第11図 電弧放電型蒸発源（永田、他）。
(a) 間欠電弧法、(b) 持続電弧法。

第12図 輪状蒸発源から球内面上に蒸着したときの膜厚分布。

度のよい膜を得る方法の一つとして期待される。Zn, Sn など蒸気圧の高い金属の膜は持続放電によって蒸着されるが、最近の報告では高熔点金属でもこれが可能であるという(Lucas, etal)⁽³⁶⁾。

4. 蒸着膜の厚さの分布、マスキング

蒸着可能な条件が理想的に実現されたとすれば、下地面上の膜厚の分布は照明の問題に類似して、点蒸発源は

点光源と、平面蒸発源は拡散発光面と同等に取扱うことができる。この仮定にもとづいてリボン状、円柱状、輪状蒸発源（下地面の回転）などから平面上に蒸着する場合の厚さの式は Holland 等により詳しく計算されている⁽⁴⁾⁽³⁷⁾。

筆者は球内面上への分布の式を計算してみたので、その結果のみを述べておく⁽³²⁾。第12図上部に示す輪状蒸発源の配列では

$$r^2 = h^2 + (R + A)^2 - 4RA \sin^2(\Phi/2), \cos \varphi = h/r$$

$$\cos \theta = \{ h \cos \Phi + (A + R \cos \Phi) \sin \Phi \} / r$$

の関係があるから、これを点蒸発源の膜厚の式に代入して積分すれば、結局、点蒸発源が輪状に並ぶときの膜厚は、蒸発総量 $m(\text{gr})$ 、密度 δ として

$$t_p = \frac{m}{2\pi^2 \delta} \{ h^2 + (R + A)^2 \}^{-3/2} \left[\left\{ \frac{h \cos \Phi + (R + A) \sin \Phi}{1 - k^2} \right\} E(\pi/2, k) + \frac{2R \sin \Phi}{k^2(1 - k^2)} F(\pi/2, k) \right]$$

ここで函数 F, E は第 1 種及び第 2 種の楕円積分を表し、

$$k = 4RA / \{ h^2 + (R + A)^2 \} \quad \dots \dots \dots (2)$$

で与えられる。また輪帯状蒸発源の場合には

$$t_s = \frac{mh}{\pi \delta} \cdot \frac{(h^2 + R^2 + A^2)(h \cos \Phi + A \sin \Phi) - 2AR^2 \sin \Phi}{\{ h^2 + (R + A)^2 \}^{3/2} \{ h^2 + (R - A)^2 \}^{3/2}}$$

がえられる。これらの式で $\Phi \rightarrow 0$, $\theta \rightarrow \varphi$ とおけば従来の平面上の厚さの式と一致する。第12図下部の曲線は $H/R = 1.5$ の場合の分布 t_p/t_0 , t_s/t_0 を示し、 t_0 は中心軸との交点における厚さを表す。これらの式は小物の多数を蒸着する場合の膜厚分布の検討に用いられる⁽³²⁾。

実際の膜厚分布が理論値とかなりよく一致することは多くの実験で確められており、広い平面上で一様な膜厚分布を得るために二つ 或いはそれ以上の蒸発源を並べる、更に下地面を廻転するなどの工夫も行われている⁽³⁷⁾。しかし、特にコイル状フィラメントなどから少量の蒸発を行う場合には著るしい影を生ずることがあり、Preuss は、Au¹⁹⁸, Cr⁵¹ など放射性同位元素を蒸着して極く薄い膜の厚さの分布を測定してこのことを指摘している。彼は更に、蒸着をピンホール（直径 75μ 或いは 125μ ）を通して行い（この考えは Strong が Al の蒸発で既に行っている⁽³³⁾）、その極く薄い膜（平均 $\sim 10^{-2}$ Å の程度と称する）の像を放射線写真にとって蒸発源の模様を示した⁽³⁹⁾。例えば、Au は W 線を濡らすが、余りに高温になると表面張力によって低温部に引張られてむしろ低温部からの蒸発総量が多くなり、Cr をコイル状フィラメントから蒸発する場合はヒーターに接する所で融けた Cr がコイル内側を間歇的に這い上り、コイル線

第13図 蒸着のマスキング。
(a) Mesaトランジスタの場合のマスキング。
(b) 写真的手法によるマスキング。

外側からの蒸発は起らないなどの議論を行っているが、一回の蒸発で起るすべての変化の重った写真で論議しているのであいまいな点も多い。

ここで次に、蒸着の遮蔽（マスキング）の手法に触れておこう。普通のように下地面のすぐ前に適当な遮蔽板を置くことにしても非常にこまかい尺度でこれを要求される例として、拡散型高周波トランジスタ（Mesa）の場合エミッターAl、ベース電極Auの矩形膜（0.001×0.006in.）を平行に0.0005in離してGe n-型層の上に蒸着しなければならないとき、これを第13図（a）のように一つのマスクと2本の平行フィラメントによって行っている⁽⁷⁵⁾。この際の残留ガスによる散乱の式をGnae-dingerが導いているが、実際との比較は充分でない。超電導膜の蒸着の際のマスキングに関連する縁の問題については後で述べる。

マスキングの精度と再現性を要求される場合写真的手法がよく用いられている。400 lines / in. のグレーティングを製作している例では⁽⁷⁶⁾、下地面にまづAg膜を化学メッキして重クロム酸感光乳剤を塗布し、白黒ネガで密着露光、現象すると、露光しない部分は温水で洗い流せるのでその際露出したAg膜を酸で除き、更に残りの乳剤を拭きとると下地面のAg膜マスキングが完了する。これにSiO膜或いはCr—Alの2層膜を蒸着してこすれば、これらの膜が残って透過或いは反射型グレーティングがえられるという。また、ジグザグ模様の抵抗薄膜の蒸着

にはKodakのPhotoresist。と称する感光剤を用いてマスキングが行われており（第13図（b））、この場合も露光されなかった部分が除かれてマスクとなり、蒸着後有機溶剤でPhotoresist及びこの上の膜が除かれる^{(10)・(11)}。

5. 蒸着膜の構造

蒸発飛来分子が下地面に凝結して膜を形成する機構と膜の構造は電子顕微鏡、電子回折などによる観察、或いは光学的、電気的、磁気的特性の測定など種々の手段によって研究されつつあり、それらの結果は今日ではかなりよく整理されてきていると思われる^{(1)・(41)・(68)}。これらの詳細な説明はとても筆者の及ぶところではないので、それは各専門分野の方々の解説にお任せして、ここでは蒸着膜の応用に当って心得ておくべき常識程度のことを簡単にまとめておきたいと思う。

蒸発源から飛来した分子は下地面に到達してから或時間の間この面上で気体分子のように運動し、その間に再蒸発するものもあるが、他の到達分子と衝突して“対”をつくるものもあると仮定すれば、“対”の平均滞在時間は1分子のみの場合に比べて長くなり、更に他分子を捉えればそれだけ長くなり、このような分子の集りが下地面上を移動して、やがてエネルギーの喪失と共に下地面上に固着する(Frenkelの理論)。従って、膜が蒸着されるためには少くとも最初の“対”をつくるに必要な単位時間当りの到達分子数 v_c があり、これをこの理論の式で表すと

$$v_c \propto \{\exp(u + \Delta u) / kT\}^{-1} \dots\dots\dots (4)$$

となる。ここで、 u は飛来分子の下地面への吸着のエネルギー、 Δu は“対”の結合エネルギー、 k はボルツマン定数、 T は下地面の絶対温度を表す⁽¹⁾。

このように最初の“対”の発生は蒸着速度、下地面温度、下地面の種類などにより異なるわけであるが、このことに関する一例として、最近Preussは増感法と称する手法で蒸発源の写真をとっている⁽⁴⁰⁾。Znなどの低融点金属が室温程度で蒸着し難い下地面でも、予めAgなどの高融点金属をごく微量蒸着しておけば、これを中心としてZnの凝結が行われ、膜が形成されるので、コンデンサー・ペーパーへのZn連続蒸着の際に既に応用されている⁽⁴⁾。Preussはこのことから着想して、酢酸ブチル・セルローズを塗ったコンデンサー・ペーパーにAg, Auなど（増感剤）のピンホール蒸着を行い（平均厚さ $10^{-2}\text{\AA}$ ）、これにZn或いはCdの膜を蒸着して（現像）蒸発源のピンホール写真をとった。この際のはじめの増感剤が厚過ぎると思われる部分では反転現象に似た現象もみられるという。第14図はPreussの手法に

第14図 蒸発源のピンホール写真。フィラメント・コイル 0.5mmφ W線、増感剤 Ag 10mg, 蒸発距離 1.5cm, ピンホール 40μφ, 倍率×2。

従って試みたピンホール写真で、増感剤に Ag, 下地面には 35mm フィルムのペースを用いて、Cd 現像したものである。

さて、蒸着分子の集りは他の到達分子を捉えて次第に大きくなるが、或る大きさになると安定な規則性をもつようになり（結晶核の発生）、蒸着の続行によって結晶粒の面積が拡がり、それだけ数は減少して下地面を殆んど蔽い尽し、やがて厚さの方向に成長することになる。この初期の微晶粒の成長の模様は電子顕微鏡、電子回折などによって研究されているが、一般には下地面の小さな凹凸や規則性の有無、被蒸発物質との結晶型や格子定数の差異などとの間の明確な関係はまだ見当らない。しかし、大概下地面に平行した規則性を示すようである。また、このようにして膜が形成されるので、膜は種々の欠陥を内蔵した微晶粒の充填した構造で、残留ガスの吸着による空孔、結晶の不整、或いは応力などのために物理的性質は塊状の値とは幾分異なるのが普通である⁽⁴¹⁾⁽⁴²⁾。

薄膜の応力は下地面の変形から実測されるが、その原因は、蒸着中高温の膜面が室温まで冷却する際の収縮による（従って、普通の下地面の場合殆んど張力で、その大きさはヤング率と収縮率の積の程度）、或いは、蒸着中に生じた格子欠陥の拡散消滅による体積の収縮にもとづくなどの説明がある⁽⁴⁴⁾。膜が非常に厚くなると遂には自壊し、表面からの大部分が剝離するのは内部応力による。

蒸着速度も膜の粒子の大きさにかなり影響する。飛来分子が多いと、下地面上における移動範囲の小さいうちに結晶核が容易に形成されるので、これの数が増え、従って平均の厚さの薄い間に既に一樣な充填が行われる⁽⁴⁵⁾。このことは、一例をあげれば、Ag 半透膜の光の吸収の

低減の意味で実際にも応用されている。

下地面温度が膜の構造や性質に大きな影響を及ぼすことは度々触れたが、一般に下地面温度が高くなると結晶粒が大きくなる。近時、蒸着機構の解明、半導体薄膜の応用などの目的から単結晶薄膜の蒸着が試みられつつあるが、この場合、膜との境界面でのエネルギーを低くする意味から膜の物質に近い格子定数の値をもつ下地面で、少くとも数分子程度の階段しかない滑かな表面を用いて、（劈開の階段に蒸着分子が捉えられ易いことが観察されている）⁽⁵⁶⁾、適当に下地面温度を高めて蒸着を行うのが普通である⁽⁴²⁾。

蒸着分子の入射角が大きいときは、はじめの微晶粒は普通に形成されてもその成長が次第に蒸発源方向に傾いてくる（自己陰影の効果）。そのため MgF₂ 膜、Al 膜では入射角 $\sim 40^\circ$ 以上になると光の散乱も著しく、機械的にも弱くなることが実用的な意味から指摘されていたが⁽⁴⁶⁾、半導体薄膜の光起電力の現象、磁性薄膜の磁気異方性の現象などが蒸着角に関する問題として近時注目されている。

CdTe を 150 $\sim$ 200°C のパイレックス・ガラス板に入射角数十度、蒸着速度 $\sim 1000 \text{ \AA}/\text{min}$ で蒸着した厚さ $\sim 1 \mu$ の膜は、厚さと同程度の結晶粒を充填した構造で、これに白色光を当てて 200V/cm (室温) $\sim 7000 \text{ V/cm}$ (液体窒素温度) の光起電力が観測されることを Goldstein 等が示した(第15図)⁽⁴⁷⁾。これは上記の自己陰影効果によって相隣る結晶粒の接触面で $p-n$ 接合を形成して、個々の接合面では $\sim 0.1 \text{ V}$ の起電力しか生じないが、これの多数が直列に並んでいるためにこのような高い電圧が生ずるのであるという解釈が一応なされているが⁽⁴⁷⁾、光起電圧の極性、感度最大の蒸着角などは下地面の種類、温度などによって相違があり、これらについて更に詳しい研究が行われている（原留）⁽⁴⁸⁾。

同じ現象は Ge 膜の場合にも顕著で、特に膜を一度空気又は酸素に曝すことによって光起電力は著しく増大し、入射角 $45 \sim 60^\circ$ 、膜厚 $\sim 200 \text{ \AA}$ で $\sim 1000 \text{ V/cm}$ も得ら

第15図 CdTe 蒸着膜の蒸着方向と光起電力の極性 (Goldstein & Pensak)。

れ、またこの Ge 膜を直交ニコルの間に挿入してみると蒸着方向に垂直の方向附近で左旋光性が認められるので膜の結晶方位と入射角との間に関係のあることなどを中井が報告している⁽⁴⁸⁾。

これらの例でもみられるように、膜の光電特性は極めて構造に敏感で、それらの十分な説明はまだなされていないようであるが、而も個々の光電薄膜の製作技術は確立され、数十年来実用に供されている⁽⁵⁴⁾。これらについては本稿では煩雑にもなるので触れないことにした。

さて、磁性薄膜における蒸着角の影響は、磁場をかけておかなくても蒸気の入射方向と直角の方向に磁化容易方向を生ずる現象としてみられる。また、垂直に蒸着しても容易方向の揺らぎが認められ、Al, Au など非磁性の薄膜を斜に蒸着してからこれに Fe—Ni 膜を垂直に蒸着しても同様に磁気異方性を生ずる⁽⁴⁹⁾。下地面の清浄度(第1表参照)及び種類、真空度、下地温度、膜の組成(17Fe—83Ni 附近の組成のものが応力の影響が最も少い)などが悉く膜の性質に影響を与えるので、このような現象を明らかに説明することはまだできないようであるが、前に述べた半導体薄膜の場合と同じように、微晶粒の成長過程において自己陰影が行われることが原因の一つに考えられている⁽⁸⁾。

6. 混合物の蒸着、膜の硬さ

混合物、固溶体などの蒸着技術も近時重要視されて来たが、これらは (a) 単一蒸発源からの蒸発、(b) 異なる蒸発源に成分を分けて同時蒸発、(c) 異なる蒸発源からの交互蒸着とその熱処理などの手段によって行われている⁽⁵²⁾。

(a)の方法は合金膜の蒸着によく行われているが、蒸気の成分ともとの合金の成分の間に明確な関係は見出せないで、一般には予備実験によって確めておかねばならない。2成分系の合金の場合は溶液の蒸気圧に関する Rault の法則によって或る程度予測できるとされているが⁽⁵³⁾⁽¹⁴⁾、例えば、アルミナ・ルツボの傍熱加熱で 16.6 Fe—83.4Ni を 1600°C で蒸発すれば 38Fe—62Ni 膜が予想されるのが、実際には 18.5 Fe—81.5 Ni (バラツキは ± 0.5 程度)の膜が蒸着されることを Blois は報告している⁽⁷⁾。磁性薄膜の蒸着にはこの方法がよく用いられている⁽⁸⁾⁽⁹⁾。このような面倒を避けるため少量づつをフラッシュする方法があり、第1節の Cr—Si 抵抗薄膜はこれを行っている⁽¹³⁾。また細い線を蒸発源に送り込む方法も利用され⁽⁴⁾、電子加熱蒸発にこれが行われていることは先に述べた。

(b)の方法の例として、金属シートえのガラス薄膜の蒸着⁽¹⁴⁾、InAs 或いは InSb のいわゆる III—V 化合物半導

体の蒸着に関する Günther 等の例が見られる⁽⁵⁰⁾。その場合、成分単体の蒸気圧曲線を用いて所望の混合比を得る方法をとっているが、再蒸発など実際の条件を検討しなければ化学量論的な化合物としては得られない。また、最近 Campbell 等が ZnS—LiF 混合膜の蒸着を行った結果を報告しているが⁽⁴⁸⁾、混合膜の厚さは各成分膜を別々に蒸発して重ねたとして期待される厚さに比べてかなり薄いという。そこで LiF 膜、或いは ZnS 膜の上に他方の膜を蒸着し、その際適当に遮蔽したガラス面に反射してくる分子による膜の厚さを測って、ZnS 膜上に LiF を蒸着する際の凝結係数は殆んど 1 に近いが、逆の組合せでは ZnS の凝結係数は膜の平均厚さが 0.5→5 Å と増加する間に 0.2→0.95 程度の変化をすることを認めている。これは ZnS 膜の凝結核発生の機構と関連した現象で、結局、上記混合膜の膜厚の減少は ZnS の再蒸発に起因すると説明される。

(c)の方法は各成分の蒸発総量をきめておけば、えられる合金膜の組成が定まり、而も合金の融点より遙に低い温度で拡散し合わすことができるので都合がよい⁽⁵¹⁾。しかし、金属膜相互の拡散の現象は非常に複雑で⁽⁵²⁾、処理温度もそれに左右される。次にここで、横道にそれて拡散による経時効果の例を簡単に述べよう。

ガラス面に Cr 膜を蒸着してから Al 膜を蒸着すると膜が著るしく強くなるので従来 Al 表面鏡に應用されており、前に反射型グレーティングの例でも触れた。このような現象は他の下層膜との組合せの場合にもみられ、第16図は Weaver & Hill がそれらの空気中での経時変化を測った結果から数例を描いたものである⁽⁵³⁾。膜の硬さはクロム鋼球で膜面を引掻き、溝の底で完全な剝離の認められたときの最少荷重で表している。下層が Cr の場合は拡散によって何れの結晶構造とも異なる中間層を生じ、このような格子の不整による硬化が起るものと考えられ、Co の場合は合金が容易に作られて、その際もとの膜の構造が完全に破壊されて再配列するので下地面との附着が悪くなり、Pb との組合せでは極めて拡散し難いので下の層より僅に強くなる程度に止まると説明される⁽⁵²⁾。また、下層の Cr 膜が 300~400 Å の厚さになると硬さの値が飽和し、これは Cr 膜の微粒子がほぼ一様に下地面を蔽うときである⁽⁵³⁾。

また、ここで蒸着膜の硬さ試験について一言しよう。膜の実用的見地から膜の硬さの数量的表示を必要とする場合が多く、従来いくつかの方法が試みられてはいるが、それらの値の意味は明らかでない⁽⁵⁵⁾。Benjamin & Weaver は⁽⁵⁵⁾、上記の引掻き試験法でえられる荷重 W は、下地面の変形によって膜が剝離する際の剪断力 F を

第16図 種々のアンダー・コーティング金属膜を用いたときのAl膜の硬さの経時変化。

第17図 引掻き試験の際の剪断力 (Benjamin & Weaver)。

与えるものと考えて、第17図の関係から

$$F = a(r^2 - a^2)^{-1/2} - p, \quad a = (W/\pi p)^{1/2} \dots (5)$$

を導き、このようにしてえられたガラス上のAg膜の値は $F = 3.1 \times 10^{-9}$ dynes/cm² であった。ここで、 a は塑性変形した下地と半径 r の鋼球との接触円の半径、 p は塑性変形した下地物質内の圧力を表わす。彼等は更に、ポテンシャルの高さが付着力の尺度であり、剪断力は境界面における分子相互の滑りと考えて、理論的に求めた凝結のエネルギーから計算した剪断力と上記の結果を比較してかなりよく一致することを示している。しかし、この理論的に求めた凝結のエネルギー u と、Frenkel の式 (4) で実測した v_0 、 T の値を入れて計算した Δu の値は、

$u > \Delta u$ となり、これは (4) 式の仮定と矛盾するなどまだあいまいな点もあるが、膜の硬さ試験の解釈に野心的な試みを行ったものとして注目し直しよう。

7. 超高真空蒸着装置

高真空における蒸着の際に、ゲッター効果による真空度の上昇は我々のよく経験するところで、またこの領域での残留気体圧力が膜の構造、特性などに大きな影響を及ぼすことが多くの場合に観察されている。実際、 $\sim 10^{-5}$ Torr で下地面に衝突する残留気体分子の数は $\sim 10^{16}$ /cm²・sec と推定されて、これは例えば Ag 膜の蒸着速度 $\sim 20 \text{ \AA}/\text{sec}$ の際の分子数と同程度になるが、Bassett 等はマイカ或いは NaCl 単結晶劈開面上に蒸着した Ag 膜で $10^{10} \sim 10^{11}/\text{cm}^2$ の転位を観察している⁽⁵⁶⁾。また、Glesons 等は⁽⁵⁷⁾、Fe-Ni 磁性薄膜を真空炉中で焼いて放出ガスの分析を行い、膜はもとの塊状金属に比べて $10^3 \sim 10^4$ 倍のガスを放出し、膜の分子数 m_g と放出ガス分子数 m_a の割合は蒸着時間 2~15min に従って $m_g/m_a = (98$

第2表 各種蒸着装置の残留ガス (Casswell)

気体	圧力 (Torr)			
	I	II	III	IV
H ₂	$4 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-9}$
O ₂	$5 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-10}$	$< 10^{-10}$
A	$3 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-9}$	$8 \cdot 10^{-10}$	$< 10^{-10}$
N ₂	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$8 \cdot 10^{-10}$
CO	$9 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-8}$	
CO ₂	$6 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-9}$	$< 10^{-10}$
H ₂ O	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-8}$	$< 10^{-10}$
CH ₄	$1 \cdot 10^{-8}$	$< 10^{-10}$	$7 \cdot 10^{-9}$	$< 5 \cdot 10^{-11}$
C ₃ H ₈	$2 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-9}$	$< 5 \cdot 10^{-11}$
C ₄ H ₁₀	$6 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$< 5 \cdot 10^{-11}$
C ₅ H ₁₂	$2 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-10}$	$< 5 \cdot 10^{-11}$
ΣP_j	$8 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-9}$
P*	$8 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-9}$

* 較正してない電離真空計の読み。

I 普通の蒸着装置、油拡散ポンプ排気。

II 加熱ヒーター、Meissner トラップを装備した普通の蒸着装置。

III Meissner トラップを装備した特殊蒸着装置、Vac Ion ポンプ排気。

IV 超高真空蒸着装置、Vac Ion ポンプ排気。

第18図 Meissner トラップ (Meissner)

第3表 器壁からの比ガス流入量 (Alpert)

真空系の種類	ガスの種類	器壁材料	室温での比流入速度 $l \cdot \text{Torr} / \text{sec} \cdot \text{cm}^2$
焼き出しされた超高真空	H_2O	ほうけい酸ガラス	3×10^{-18}
焼き出しされた超高真空	He	ほうけい酸ガラス	10^{-15}
焼き出しされたステンレス鋼	大部分 CO	ステンレス鋼	5×10^{-15}
焼き出しされていないステンレス鋼	分子状ガス	ステンレス鋼	10^{-7}
焼き出しされていない超高真空系	分子状ガス	ガラスと金属バルブ	10^{-8}

第4表 各種超高真空蒸着装置

No	I *	Ⅱ ⁽⁶¹⁾	Ⅲ ⁽⁶²⁾	Ⅳ ⁽⁶³⁾	V ⁽⁵⁹⁾	
主要構成材料	ほうけい酸ガラス	ほうけい酸ガラス	ステンレス鋼	ステンレス鋼	ステンレス鋼	
排気系	DP—NT	DP—NT—CT	DP—NT	DP—NT (Vac Ion ポンプ可能)	流水ポンプ・クライオポンプ, Vac Ion ポンプ	
バルブ	マグネット駆動	Ga—In—Sn合金	無し	(金属、可能)	金属	
焼き出し温度 (°C)	350	350	500	450	430	
蒸着室	大きさ	4"φ	67 mmφ	12"φ×18" (二重壁)	10" (二重壁)	3"φ(2I)
	トラップ	—	He 指状トラップ	—	Meissnerトラップ	He ジャケット状トラップ
	シール	Ga-In-Zn合金	金属ナイフ・エッジ	Cuナイフ・エッジ	金属ガスケット	Au O—リング
圧力 (Torr)	到達真空	10 ⁻⁸	10 ⁻⁹ ~10 ⁻¹⁰	10 ⁻⁹	10 ⁻⁹ ~10 ⁻¹⁰	10 ⁻¹⁰ ~10 ⁻¹¹
	動作真空	—	10 ⁻⁸	—	10 ⁻⁸ ~10 ⁻⁹	10 ⁻¹⁰
蒸発源	電子加熱	金属フィラメント	—	Wフィラメント	Ta ポート	
被蒸発物	Fe—Ni合金	Fe	—	Ag, Al, Au	Sn	

* D. M. Hart (35), DP: 油拡散ポンプ, NT: 液体窒素トラップ, CT: 活性炭トラップ

$\sim 2.6) \times 10^{-3}$ にもなることを示している。そして放出ガスの殆んどが H_2 と CO で、これらは拡散ポンプ油に由来することを結論している。

また、我々のよく用いている蒸着装置はどのような残留ガス組成をもっており、これを改良すればどのような組成になるかという点についての代表的な例を第2表に示そう。これは Caswell が各種蒸着装置に質量分析管を取りつけて観測したもので⁽⁵⁹⁾、第Ⅰ列は油拡散ポンプ液体窒素トラップの排気系でゴムのシールを用いたごく普通の装置、第Ⅱ列はこの装置で内部加熱可能にして Meissner トラップを用いたもの、第Ⅲ列は全金属製で Viton をシールに用い、Meissner トラップを装備して大型 Vac Ion ポンプで排気する装置、第Ⅳ列は後の第20図に示す超高真空装置である。これらの装置の蒸着中のガス成分の変化も論議されているが、詳細は割愛する。なお、Meissner トラップというのは第18図に示すように銅管コイルに液体窒素を入れたもので、蒸着室内の油蒸気などを凝結してしまうためのもので、最近では広く使用されている⁽⁵⁸⁾。

さて、これらの事実から、残留ガスの影響の非常に少くなる筈のいわゆる超高真空での蒸着に当然期待が寄せられるのであるが、Alpert に始まる超高真空技術の素晴らしい発展によって⁽⁶¹⁾、取りはづし可能なかなり大きい超高真空装置の組立て、排気もできるようになり、この数年来超高真空における蒸着の例が次第に多く見られるようになった。

空気中の水分を吸着した器壁を室温のままで排気して

第19図 超高真空蒸着装置 (Riviera & Riche)

第20図 超高真空蒸着装置 (Caswell)。

除去することは実際上不可能で、よく知られているように、超高真空装置では焼き出し排気の操作が不可欠である。第3表はこの焼き出しの効果を示す(Alpert)⁽⁶⁰⁾。また、蒸着装置の場合は脱着可能な蒸着室の構造を必要とし、被蒸発物からのガス放出があるので、いわゆるダイナミックな超高真空系となる。第4表に代表的な数例をまとめてみた。第Ⅲ列(第19図)、第Ⅳ列は2重容器にして、外側容器内を $\sim 10^{-5}$ Torrに排気する方法で、これによって金属ガスケットその他の漏り及びそのテストを普通の高真空なみに扱うという考えにもとづいている⁽⁶²⁾⁽⁶³⁾。第Ⅴ列は先の第2表にも示したCaswellによる装置で、その配列は第20図に示す。また最近のHollandの結果も参照されたい(7th Vac. Tech. Trans., 168)。

さて、Caswellはこのような超高真空装置を用いてSn超電導膜を蒸着し(下地面は室温)、特に残留 O_2 の影響をしらべている⁽⁶⁴⁾。超電導薄膜の電流密度は膜の縁で最も高く、従って正常電導への遷移は僅少な電流値で既に縁から始るので、超電導を破るに必要な磁場と残留抵抗の関係は多少傾斜特性を示し、楔形断面の膜では

第21図 Sn超電導膜の磁場—残留抵抗特性, $T/T_c = 0.946$ (Caswell). K は下地面に当る O_2 分子のSn分子に対する比。

この傾斜が顕著になる⁽¹⁶⁾。いまの場合、 O_2 が下地面に吸着されている状態ではSn分子の沿面移動が少く、マスキングの蔭の部分は楔型に膜厚が減少し、上記特性が著るしく傾斜する(第21図)。これに反して、 $\sim 10^{-9}$ Torrでの蒸着ではSn分子の移動範囲が大きいため、縁は大粒に成長したSn粒子が殆んど不連続に散在し(顕微鏡観察)、矩形断面をもつ膜と同じような急激な磁場—残留抵抗特性が現われるのであると説明される⁽⁶⁴⁾。

また、Mayer等は熔で平滑にしたガラス板に $\sim 10^{-9}$ TorrでK, Csなどアルカリ金属を蒸着し、その際下地面は液体窒素温度に冷却して蒸着分子の沿面移動を防ぎ、このようにしてえられた膜の電気抵抗などを測定した。そして、3~4分子層の厚さから既に金属的な導電性の認められること、電気抵抗測定値の再現性が高いこと、その抵抗値は膜厚数 $\times \text{\AA}$ 程度から電子の平均自由行程の理論による値とよく一致することなどを示している^{(1),(65)}。

これら一、二の結果でも見られるように(従来の総合報告も参照されたい⁽⁶⁰⁾)、我々の予想以上の結果がえられつつあり、超高真空における蒸着は今後更に数々の好結果を招来するものと期待される。

8. 膜厚の制御

膜の反射又は透過率を測りながら蒸着することによって所望の厚さの膜を蒸着する方法は工場においても次第に普及している。薄い金属膜、簡単な構成の干渉薄膜などの場合はガラス・フィルター、或いは低次の銀干渉フィルターを通った光について光量変化を測れば充分である⁽⁴⁾⁽⁶⁷⁾。

いわゆる $\lambda/4$ 交互層の波数特性は中心波長 λ の波数 $1/\lambda$ の両側で対称な曲線になる。従って λ の両側に余り大きくない、等しい波数間隔の位置に観測波長をきめ、はじめ膜の蒸着されてないときの光量差の指示が零になるようにしておいて(零調節)、順次メーター指示が零になる毎に蒸着を止めれば $\lambda/4$ 膜が重ねられる。こ

ード・バックして蒸着速度を任意の値に一定に保つよう工夫してある。真空度が 10^{-8} Torr以下のときは残留ガスによるイオン電流の補正を要し、また蒸発源からの電子による影響を除くため蒸発源に正バイアスをかけている。蒸着速度とイオン電流はほぼ膜厚測定の精度内で直線的であるが($\pm 4\%$)、約 $1000\text{\AA}/\text{sec}$ 以上では放電の崩壊のため使用できなくなるという。その後 Schwarz は電離真空計に入射する蒸気流をシャッターによって断続し、イオン電流の交流分のみを測ることによって残留ガスの影響を除くことを試み、Ni, Cr, Al について ($0.1\sim 10$) $\text{\AA}/\text{sec}$ の桁で上記直線性のあることを示している⁽⁷³⁾。

最近 Lostis等は、質量 m 、固有周波数 f_0 の水晶発振子に質量 Δm の膜がついたために生ずる周波数の減少 $\Delta f=f_0 \cdot \Delta m/m$ を観測する方法を提唱した。温度上昇、膜の見掛けの密度などに問題があるが、予め校正して1~3%程度の精度で膜厚制御ができるという⁽⁷⁴⁾。

9. 結 語

以上、大よそ Holland の成書⁽⁴⁾以後の蒸着技術について概観したが、その期待され或いは既に行われつつある応用分野は非常に広く、筆者の不勉強のため不十分な点も多いが、この小稿が多少ともお役に立つことがあれば幸いである。

最後に、本稿について種々論議して頂いた大阪工試岩田第三部長、当所高柳研究室長、並びに本稿執筆のための長い時間を許して頂いた当所穂積所長の諸先生に感謝申し上げる。

〔文 献〕

- (1) H. Mayer: "Physik Dünner Schichten I, II," Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft M. B. H. (Stuttgart, 1950 u. 1955)
- O. S. Heavens: "Optical Properties of Thin Solid Films," Academic Press (New York, 1955)
- (2) 木内: "薄膜の光学的研究", 岩波(1954)
- M. Auwärter: "Ergebnisse der Hochvakuumtechnik und der Physik dünner Schichten"; Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft M. B. H. (Stuttgart, 1957)
- (3) J. Strong: "Modern Physical Laboratory Practice," Blackie (London, 1944)
- S. Dushman: "Scientific Foundations of Vacuum Technique," John Wiley (New York, 1949)
- (4) L. Holland: "Vacuum Deposition of Thin Films", John Wiley (New York, 1956)
- (5) R. Pohl & P. Pringsheim: *Verh. Deutsch. Phys. Gesell.* 14, 506, 546 (1912)
- (6) [綜説] 藤原: 応用物理 29, 139 (1960)
- (7) M. S. Blois: *J. Appl. Phys.* 26, 975 (1955)
- (8) D. O. Smith: *ibid* 29, 264 (1958); 32, 70S (1961)
- R. E. Bittmann: *Electronics* 32, No. 23, 55 (1959)
- (9) [綜説] 服部: 真空 2, 379 (1959); 飯田: 物性 1, 70 (1960); F. B. Humphery *et al*: *5th Vac. Tech. Trans.*, 204 (1958)
- (10) [綜説] G. W. A. Dummer: *Wireless World* 65, 545 (1959)
- (11) T. A. Prugh *et al*: *Proc. IRE* 47, 882 (1959)
- S. F. Danko: *ibid*, 894
- (12) R. H. Alderson & F. Ashworth: *Brit. J. Appl. Phys.* 8, 205 (1957); G. Siddal & G. Smith: *ibid* 10, 35 (1959)
- (13) E. H. Layer: *6th Vac. Tech. Trans.*, 210 (1959)
- (14) G. Siddall: *Vacuum* 9, 274 (1959)
- (15) C. Feldman: *Rev. Sci. Instr.* 26, 463 (1955)
- (16) V. L. Newhouse & J. W. Bremer: *J. Appl. Phys.* 30, 1458 (L) (1959); [綜説] E. H. Rhoderick: *Brit. J. Appl. Phys.* 10, 193 (1959); V. L. Newhouse *et al*: *Solid-State Electronics* 1, 261 (1960)
- (17) J. P. Reames: *Rev. Sci. Instr.* 30, 834 (N), (1959); *6th Vac. Tech. Trans.*, 215 (1959); *7th Vac. Tech. Trans.*, 219 (1960)
- (18) L. Holland: *Brit. J. Appl. Phys.* 9, 410 (1958); *Advances Vac. Sci. Tech.*, 753 (1960)
- (19) A. E. Ennos: *Brit. J. Appl. Phys.* 4, 101 (1953); 5, 27 (1954)
- (20) J. T. Cox & G. Hass: *J. O. S. A.* 48, 677 (1958)
- (21) G. K. Wehner: *Phys. Rev.* 108, 35 (1957); S. P. Wolsky: *ibid*, 1131; [綜説] G. K. Wehner: *Advances Electrons and Electronic Phys.* 7, 239 (1955)
- (22) N. Laegreid, *et al*: *J. Appl. Phys.* 30, 374 (1959); *6th Vac. Tech. Trans.*, 164 (1959); *7th Vac. Tech. Trans.*, 286 (1960)
- (23) G. K. Wehner: *J. Appl. Phys.* 29, 217 (1958)
- B. B. Mechel & R. A. Swalin: *ibid* 30, 89 (1959)
- J. A. Dillon & R. M. Oman: *ibid* 31, 26 (1960)
- (24) R. E. Honig: *RCA Rev.* 18, 195 (1957)
- 真空技術基礎講座 (10): 真空 2, 425 (1959)
- (25) S. Nielsen: *7th Vac. Tech. Trans.*, 293 (1960)
- (26) Y. Moriya: *Advances Vac. Sci. Tech.*, 744 (1960), L. Holland: *Vacuum* 6, 161 (1959)
- (27) 田畑、岩田: 大工試季報 9, 151 (1958); 10, 19 (1959); S. Tabata *et al*: *Vacuum* 7~8, 88 (1959)
- (28) D. E. Bradley: *Brit. J. Appl. Phys.* 5, 64 (1954)

- 10, 198 (1959); M. D. Blue & G. C. Danielson: *J. Appl. Phys.* 28, 583 (1957)
- (29) C. E. Drumheller: *7th Vac. Tech. Trans.*, (1960)
- (30) 浅野: 真空 3, 19 (1960)
- (31) 沢木、他: 大工試季報 5, 81, 211(1954); 9, 11 (1958); T. Sawaki: *Science of Light* 7, 1 (1958)
- (32) 沢木: 大工試報告 No. 315 (1960)
- (33) G. Hass, *et al*: *J. O. S. A.* 48, 324 (1958); 49, 116 (1959)
- (34) R. Thun & J. B. Ramsey: *6th Vac. Tech. Trans.*, 192 (1959)
- (35) D. W. Moore: *ibid*, 181
D. M. Hart: *5th Vac. Tech. Trans.*, 230 (1958)
- (36) 永田、他: 真空技術 7, 181 (1956); 応用物理 27, 459 (1958); M. S. Lucas, *et al*: *Rev. Sci. Instr.* 32, 203(N) (1961)
- (37) L. Holland & W. Steckelmacher: *Vacuum* 2, 346 (1952); M. V. Schneider: *J. O. S. A.* 50, 18 (1960)
K. H. Behrndt: *6th Vac. Tech. Trans.*, 242(1959)
- (38) O. S. Heavens: *J. Sci. Instr.* 36, 95 (1959)
- (39) L. E. Preuss: *J. Appl. phys.* 24, 1401 (1953); *Vakuum Tech.* 9, 93, 121, 155 (1960); *Advances Vac. Sci. Tech.*, 114 (1960)
- (40) L. E. Preuss: *Vacuum* 9, 233 (L) (1959); *6th Vac. Tech. Trans.*, 228 (1959)
- (41) 飼沼: 物性物理学講座 第10巻、115, 共立出版 (1959)
- (42) [綜説] D. W. Pashley: *Advances Phys.* 5, 173 (1956), G. A. Bassett, *et al*: "Structure and Properties of Thin Films", p.11, John Wiley (New York, 1959)
- (43) D. S. Campbell & H. B. Blackburn: *7th Vac. Tech. Trans.*, 313 (1960)
- (44) (綜説) 近藤、木下: 応用物理 28, 553 (1959)
- (45) H. Levinstein: *J. Appl. Phys.* 20, 306 (1949)
R. S. Senett & G. D. Scott: *J. O. S. A.* 40, 203 (1950)
- (46) L. Holland: *J. O. S. A.* 43, 376 (1953); 46, 773 (1956)
- (47) B. Goldstein & L. Pensak: *J. Appl. Phys.* 30, 155 (1959); *Phys. Rev.* 109, 601 (L) (1958)
- (48) 原留、他: 第8回応物関係連合講演会予稿集、185 (1960); 中井: *ibid*, 183; H. Kallmann, *et al*: *J. Electro. Chem. Soc.* 108, 247 (1961)
- (49) M. S. Cohen, *et al*: *J. Appl. Phys.* 31, 291S (1960)
- (50) W. Hanlein & K. G. Günther: *Advances Vac. Sci. Tech.*, 727(1960)
- (51) R. B. Belser: *J. Appl. Phys.* 31, 562 (1960)
- (52) [綜説] C. Weaver & R. M. Hill: *Advances Phys.* 8, 375 (1959)
- (53) C. Weaver & R. M. Hill: *Phil. Mag.* 3, 1402 (1958); 4, 253, 1107 (1959); [綜説] C. Weaver: *Advances Vac. Sci. Tech.*, 734 (1960)
- (54) 例えば [綜説] J. D. McGee: *Proc. IRE* 104B, 467 (1957)
- (55) P. Benjamin & C. Weaver: *Proc. Roy. Soc. A* 252, 418 (1959); 254, 163 (1960)
- (56) G. A. Bassett & D. W. Pashley: *J. Inst. Metals* 4, 449 (1959)
- (57) F. R. Glesons, *et al*: *6th Vac. Tech. Trans.*, 222 (1959)
- (58) C. R. Meissner: *Rev. Sci. Instr.* 26, 305 (N) (1955); *3rd Vac. Tech. Trans.*, 15 (1956)
- (59) H. L. Caswell: *I. B. M. Jour.* 4, 130 (1960); *Rev. Sci. Instr.* 30, 1053(N) (1959); *6th Vac. Tech. Trans.*, 66 (1959)
- (60) [綜説] 一宮、織田: 応用物理 26, 313 (1957)
織田: 真空 1, 82 (1958); 水島: 物理学会誌 15, 631 (1960); D. Alpert: *Handbuch der Physik* XII, 609 (1958); *Advances Vac. Sci. Tech.*, 31(1960)
- (61) K. H. Berndt: *6th Vac. Tech. Trans.*, 255(1959)
- (62) M. Rivera & R. LeRiche: *ibid*, 55
- (63) H. Ehlers & J. Moll: *ibid*, 261
- (64) H. L. Caswell: *J. Appl. Phys.* 32, 105 (1961)
- (65) [綜説] H. Mayer: "Structure and Properties of Thin Films" 225 (1959)
- (66) [綜説] K. M. Greenland: *J. Sci. Instr.* 38, 1 (1961)
- (67) W. Steckelmacher, *et al*: *Vacuum* 9, 171(1959)
- (68) A. C. Trub: *J. O. S. A.* 46, 999(L) (1956)
- (69) 森、高岡: 応用物理 26, 443 (1957)
- (70) 沢木、他: 真空3, 304 (1960)
- (71) P. Giacomo *et al* P. Jacquinot: *J. Phys. Radium* 13, 59A (1952); P. Giacomo: *Rev. d'Opt.* 35, 317 (1956); P. H. Lissberger & J. Ring: *Optica Acta* 2, 42 (1955)
- (72) G. R. Giedd & M. H. Perkins: *Rev. Sci. Instr.* 31, 773 (1960)
- (73) H. Schwarz: *7th Vac. Tech. Trans.*, 326(1960); *Rev. Sci. Instr.* 32, 194(1961)
- (74) P. Lostis: *Rev. d'opt.* 38, 1 (1959)
G. Sauerbrey: *Zeits. Phys.* 155 206(1959)
K. H. Bekrndt: *7th Vac. Tech. Trans.*, 87(1960)
- (75) R. J. Gnauldinger: *5th Vac. Tech. Trans.*, 235 (1958), W. Rindner: *Solid-State Electronics* 1, 157 (1960)
- (76) A. E. Ennos: *J. O. S. A.* 50, 14 (1960)