真空蒸着用蒸発源の材料

梅 津 市 郎*

(昭和 37 年 8 月 20 日受理)

Materials for Vapour Sources in Vacuum

Ichiro UMEZU

(Japan Vacuum Engineering Co, Ltd, Idogaya-sitamachi, Minamiku, Yokohama, Japan)

1. は し が き

真空蒸着が光学硝子の反射防止膜、プラスチックあるいは金属製ネームプレート、装身具等の装飾の用途に用いられている時は蒸発量の少ないこと、操作が比較的短時間サイクルを繰返すことから蒸発源についてさして困難な問題もなかったが、近年になってテトロン、マイラー、紙等のフィルムに連続的に蒸着させること、またいまだ国内においては実現されていないが、金属薄板を大気中より真空中に挿入して Al を蒸着し、再び大気中に取り出すようないわゆる連続蒸着装置の要請が高まり、必然的に長時間の蒸着に耐え得る蒸発源の問題が提示されて来た。

また電気通信関係における磁性薄膜、誘電体薄膜等の超高真空中での蒸着では蒸着物質と蒸発源の汚染がなく放出ガスの少ない蒸発源の撰定が必要である。

ひるがえって蒸発源の材質を撰定するときの根拠を考えて見ると、(1)蒸発物はなにか、(2)蒸着速度(蒸着温度)(3)蒸着時間、(4)操作圧力、の4つの点であると見てよい。

すなわち蒸発温度において十分余裕ある融点を持ちかつ蒸発物と反応せず蒸発温度における蒸発源構成材質の蒸気圧、解離圧が低いことが必要である。

また蒸着時間、蒸着量についても、その値が小さい時にはフィラメント形状またはボート形式の蒸発源でよいが大量蒸着の時にはルツボを使用し、場合によっては蒸発物を連続添加出来るように考慮しなければならない。

本稿においてはこれらの蒸発源を設計するための材質を各種類に分類して記して見ることにする。

2. 耐 熱 金 属

W, Mo, Ta 等の線または薄板を目的により種々の形状に加工し、直接通電により加熱する方法は蒸発源として最も簡単なもので、従来の実験用蒸着装置およびパッチ型蒸着装置に非常に多く用いられている。この種の直接通電方式に用いられるものに要求されることは、(1)フィラメント型蒸発源の場合蒸発する熔融金属がフィラメントによく着くこと、俗な言葉でいえばよくなじむこと、(2)フィラメント材質の融点以下の温度で蒸発物が高い蒸気圧を持つこと、(3)蒸発温度で蒸発物が合金または化合物を作らないこと等である。

第1表⁽¹⁾はこれらの点を考慮した一般的な各種フィラメント、ボート用材質の用途および物理性質である。表中に Fe を入れたのは蒸発物により蒸発源として十分使用出来るためで、とくに Se の生産用蒸着にステンレス鋼の蒸発ボートを使用しその目的を達している。また Se の蒸発の場合には熱伝導のよいことを利用して Al の鑄込ボートを使用する場合があることを参考までに記しておく。

W を用いて Fe, Ni を蒸着する場合、W フィラメントまたはボートに添加する Fe, Ni の重量が前者の重量の 30 % 以上になると W-Fe, W-Ni の共晶合金を生じ、蒸着したとき初期の期待が得られなくなるので注意が必要である。

また W, Mo は夫々 1565°C、1130°C の再結晶温度をもっており、一度加熱蒸発すると非常に脆くなり次回に続いて使用するとき、取扱に注意が必要である。Ta も 1275°C に再結晶温度をもっているが加熱により脆くなることはない。

一般に蒸発温度が高いときには蒸発物と蒸発源材料との共晶合金等により蒸着膜に汚染が生ずる。Heavens⁽²⁾は2種の蒸着装置により Ag, Ge を W, Ta のボート型蒸発源を用いて蒸発温度により蒸着膜の汚染度の異なる

* 日本真空技術株式会社(横浜南区井土ヶ谷下町217)

第1表 蒸発源用フィラメント・ボート材質と用途

材 質	融点°C	電気抵抗($\mu\Omega$ cm)	蒸気圧 (Torr)	蒸 発 物
W	3410	101.1 (3027°C) 83.25(2527°C) 65.82(2027°C) 55.71(1727°C)	1.55 (3027°C) 9.99×10^{-3} (2527°C) 6.32×10^{-6} (2027°C) 1.32×10^{-8} (1727°C)	Al, Ba, Be, Bi, Ca, Cr, Co, Cb, Cu, Ge, Au, Mn, Pa, Pd, Ag, St, Te, Th, Ti, U, V, Zr, Fe*, Ni*, Al_2O_3 , CaS, SiO_2 , CeO_2 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , SnO_2 , TiO_2 , U_3O_8 , ZrO_2
Mo	2625	71 (2327°C) 59.5 (1927°C) 47.2 (1527°C) 35.2 (1127°C)	1×10^{-2} (2568°C) 1×10^{-3} (2324°C) 1×10^{-4} (2125°C) 1×10^{-5} (1954°C)	Ba, Be, Bi, Cu, Ge, Au, Pb, Mg, Mn, Se, Ag, St, Sn, Te, Sb_2S_3 , CaF_2 , Na_3AlF_6 , PbS, LiF, MgF_2 , SiO, AgCl, NaF, ZnS
Ta	2996	87 (2000°C) 72 (1500°C) 54 (1000°C)	1×10^{-3} (2820°C) 1×10^{-4} (2599°C) 1×10^{-5} (2407°C) 9.5×10^{-11} (1737°C)	Al, Sb, Ba, Be, Bi, Cd, Cu, Ge, Mg, Mn, Ag, St, Sn, SiO, SiO_2
Pt	1774	11 (20°C)	1×10^{-5} (1606°C)	Sb_2O_3 , BaO, Bi_2O_3 , In_2O_3 , WO_3
Fe	1530	50 (500°C) 115 (1000°C)	1×10^{-4} (1195°C) 1×10^{-5} (1094°C)	Ba, Cd, In, Pb, Li, Mg, Se, Te

* 印は本文参照

第2表 蒸発源材質と蒸発温度による蒸着膜の汚染率

蒸 着 方 法	蒸発金属	蒸発温度 (°C)	蒸着膜汚染率*
Glass vacuum system ($p < 5 \times 10^{-7}$ Torr)			
W ボート	Ag	1080 1740	12 ± 2 106
W ボート	Ge	1040 1800	2.1 ± 0.2 330
Metal vacuum system ($p = 8 \sim 15 \times 10^{-6}$ Torr)			
W ボート	Ag	1000 1900	4.9 ± 0.3 330
W ボート	Ge	1070 1800	2.3 ± 0.3 430
Ta ボート	Ag	1100 1670	20 113
Ta ボート	Ge	1120 1800	11 76

* 印 数値は蒸発膜重量を 10^6 とした時の混合量を示す。

ことを報じている。それを第2表に記した。この表から蒸着膜の汚染の度合は蒸発温度、操作圧力が高くなるにつれて大きいことがいえよう。

3. 金属酸化物

Wフィラメントを使用して Fe, Ni 等を蒸発させるとき、Fe, Ni の量が多くなると共晶合金を生じ期待される結果を得ることが困難であることを前項で述べたが、このような時には Al_2O_3 , MgO, ThO_2 , BeO 等の金属酸化物のルツボを使用し、輻射加熱または高周波誘導加熱により蒸着を行うことが望ましい。

金属酸化物の耐火材料は金属の真空溶解技術の進歩によりよい品質のものが比較的容易に入手出来るので、真空溶解炉用のルツボに比べて遙かに小容量で国産品で十分間に合う。一般に使用されているものは第3表にあげたが、これらのルツボに要求されることは、高融点を有し、真空中で熔融金属と反応しない、熱衝撃に強いことである。

また加熱方式が輻射加熱の方法を用いる時には、蒸発物に迅速に熱を供給する意味から熱伝導度の大きいものを選んだ方がよいようである。加熱方式に高周波誘導加熱を用いる時にはルツボ材料との反応は蒸発物のみを考えればよいが、輻射加熱の場合には更にヒーターとルツボ材料の反応を考慮し、[最適の組合せを取らねばならない。第4表、第5表⁽³⁾に各々の組合せにおける反応を示した。

これらのルツボにより蒸着を行う場合には、蒸着前に資料を添加せずに加熱し、ルツボ材質中の揮発性の不純

第3表 金属酸化物の性質と用途

金属酸化物	融点 (°C)	最高使用温度 (°C)	蒸気圧 Torr (最高使用温度)	熱伝導率 Kcal/mhr°C	蒸発物
Al ₂ O ₃	2035	1870	2×10 ⁻³	2.1(1090°C)	Sb, Bi, Ca, Cd, Co, Ge, Fe, Mn, Ni, Te, Tl, Sn, 上記 Alloy
BeO	2575	2100	2.5×10 ⁻³	5 (1090°C)	Be, Co, Fe, Ni, Si, 及 Alloy
MgO	2800	2040		2.2(1090°C)	Fe, Ni, 及 Alloy
ThO ₂	3050	2480	6×10 ⁻³	1.4(1090°C)	Fe, Ni, 及 Alloy
ZrO ₂	2650	2200	1×10 ⁻¹	0.8(1090°C)	Fe, Ni, 及 Alloy

第4表 金属酸化物とヒーター材料及断熱材との反応開始温度 (°C)

	W	Mo	ThO ₂	ZrO ₂	MgO	BeO	1/2 I ₂ O ₃
C	1500	1500	1380	1300	1350	1315	1350
BeO	2000	1900	2100	1900	1800		
MgO	2000	1600	2200	2000			
ZrO ₂	1600	2200	2200				
ThO ₂	2200	1900					
Al ₂ O ₃							

第5表 金属酸化物と溶融金属との反応 (数字は°C)

	BeO	ThO ₂	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	MgO
Ni	1600○	1800○	1400○	1800○	1800○
Be	1800●	1600●	1800●	1600●	1600●
Si	1600●	1600▲	1600●	1600▲	1600▲
Ti	1800▲	1800●	1800▲	1800▲	1800▲
Zr	1800▲	1800△	1800▲	1800●	1800■

○ 反応なし, ● 僅かの滲透、界面変色, △ 滲透僅かの侵蝕, ▲ 滲透、侵蝕, ■ かなりの侵蝕

物を取除くいわゆる仮焼を行うことが必要である。この際の加熱温度は蒸着時の温度より 100°C~200°C 高いことが望ましい。

石井氏等⁽⁴⁾は磁性薄膜の蒸着に Al₂O₃, BeO, ThO₂ 溶化 ZrO₂ のルツボを使用して、薄膜の磁気的特性は BeO, ThO₂ 共安定したものが得られたが、Al₂O₃ 使用の場合は高温雰囲気中で劣化するものが多かったと報告しており、伊藤氏等⁽⁵⁾は前記の引続いた実験において、ZrO₂

ルツボを使用し実用上十分に特性の均一なメモリー素子を得ることが出来、更に BeO ルツボの Permalloy 溶湯表面に ZrO₂ の粉末を散布するだけでも、試作素子の特性の均一性を相当程度改善出来ると報じている。また熱衝撃性について彼等は溶化 ZrO₂ ルツボの方が ThO₂ ルツボよりも熱衝撃に強いようであると報じている。

4. 金属窒化物および金属硼化物

Al の連続蒸着装置において、そのランニングコストを支配する大きな要素は蒸発源にあるといつて過言ではない。わが国においても Al 連続蒸着用ルツボについて各耐火材メーカーが夫々新しいものを開発しつつあるが、現在使用されているものは後述するカーボンルツボ程度である。G. Long 等⁽⁶⁾は Al 連続蒸着用ルツボとして AlN が使用されることに着目し、1350°C で1時間使用後 Al と AlN ルツボ界面に何等の侵蝕がなかったことを報告している。この時の使用条件は AlN ルツボ (内径32mm×深19mm×厚2.7mm)の外側にグラファイト円筒板をおき、高周波誘導加熱によってグラファイトを加熱し輻射加熱によってルツボに熱を供給している。

また米国の N. R. C. ⁽⁷⁾ではカーボンルツボ内面に BN 粉末を機械的に加圧し BN 被覆をルツボ内に取りつけることにより溶融アルミニウムの侵蝕を防せぐことが出来、この場合外面カーボンに直接通電加熱をするか、高周波誘導加熱の何れでも使用出来ることを報告している。

一般に耐火材として使用される主な金属窒化物は第6表⁽⁸⁾にあげたものがあるが高温における窒素の解離圧が比較的高いので蒸発温度が高いものには適さないが、操作圧力等より検討すれば比較的有效なものと考えられる。

高融点金属の硼化物は溶融点、熱伝導度、電気伝導度が高く、硬さも大きく高温での耐熱耐蝕性とくに溶融金

第6表 金属窒化物の物理的性質

	密度 gr/cm ³	融点 °C	電気抵抗 μΩcm	解離圧に対する温度(°C)			
				1 Torr	1×10 ⁻¹ Torr	1×10 ⁻² Torr	1×10 ⁻³ Torr
AlN	3.05	2200	∞	1487	1374	1275	1187
Ba ₃ N ₂	—	2200	—	1002	923	855	794
Be ₃ N ₂	—	2200	∞	2208	2015	1848	1704
BN	2.34	2730	∞	1340	1193	1075	927
HN	—	3300	—	—	—	—	—
TaN	14.1	3360	135	1921	1746	1599	1460
TiN	5.18	2900	130	2639	2416	2216	2058
VN	5.63	2050	220	1242	1127	1024	933
ZnN	6.93	2950	160	2603	2390	2205	2046

第7表 金属硼化物の物理的性質

金属 硼化物	密度 gr/cm ³	硬度 Micro HV	融点 (°C)	電気抵抗 μΩcm	熱伝導率 Kcal/ mhr°C	熱膨張係数
TiB ₂	4.52	3400	2980	15.5	22.3	6.8×10 ⁻⁶
ZrB ₂	6.09	2200	3000	9.2	19.6	8.4×10 ⁻⁶
CrB ₂	5.60	1800	1850	21	—	9.8×10 ⁻⁶
MoB ₂	9.3	1280	2100	22.5	—	—

第8表 Al 蒸発用各種金属炭化物と純タングステンの寿命の比較

材 質*	化学式	寿 命** (時間)	適 用***
タングステン	W	0.2~0.6	W は Al に溶け C ヒーター上に堆積
タングステンカーバイド (Co バインダー入)	WC + 4.5% Co	1.5	Al は Co を溶かし、プラグは膨潤する。プラグ材は C ヒーター上に堆積
商品名 Elmarid	W ₂ C + Co	1.0	
タングステンカーバイド	WC	3.5	寿命は侵蝕によりきまる
タンタルカーバイド	TaC	4.0 7(立方体)	寿命は侵蝕によりきまる
ニオブウムカーバイド	NaC	1(立方体)	侵蝕で破壊
チタニウムカーバイド	TiC	0.2~2.5	一般に蒸発の最初の数分間で割れる
ジルコニウムカーバイド	ZrC	0.2~2.5	(寿命の最大のものは例外である)
シリコンカーバイド	SiC	0.5~0.75	溶融 Al と反応し分解生成物が C ヒーターと反応する
シリコンカーバイド + ボロンカーバイド	SiC + B ₂ C ₃	0.5~1	B ₂ C ₃ は Si の蒸発を防ぐために加えた分解生成物が C ヒーターと反応

* プラグの形状 19mmφ×12.7mm または 14mm 角立方体

** Al 線 供給速度 2.01g/min

*** プラグ材は室温から 1500°C まで約 3 分で加熱

属に対する耐蝕性が優れているとされており、これ等の諸性質より比較的小容量の連続蒸着装置の直接通電方式をとった蒸発源として十分使用されたいと考えられる。

これら耐火材を蒸着に使用した国内の報告はまだないが、聞くところによると外国において Al の蒸着用として TiB₂ を使用した時、TiC 蒸発源の 4 倍の寿命があるとのことで、時間についてははっきりしたところがわからないが、TiC の Al の蒸発について Holland の実験で平均 1 時間 30 分程度の寿命があるとすれば比較的希望のように入れられる。

また各種金属についての蒸発源として今後期待がかけられている⁽⁹⁾。

第1図 カーボンヒーターを用いた各種金属炭化物の溶融に対する寿命試験

第9表 金属炭化物の物理的性質

金属 炭化物	密度 g/cm ³	硬 度 (モース)	融 点 (°C)	電気抵抗 μΩcm	熱膨張係数
TaC	13.66	9	3800±150	—	—
B ₄ C	2.51	—	2500	3×10 ⁵ ~ 8×10 ⁵	4.5×10 ⁻⁶
SiC	2.8	—	2600	5×10 ⁷ ~ 2×10 ⁸	—
TiC	4.8	8~9	3140±99	170	—
VC	5.42	9~10	2800	160	—
WC	15.61	9~10	2870	—	5.4×10 ⁻⁶
ZrC	6.27	8~9	3530±125	50	3.4×10 ⁻⁶

5. 金属炭化物

一般に週期律表で IVa, Va, VIA のグループに属する金属カーバイドが溶融 Al に強いことが見出されており、これらの中から Holland⁽¹⁰⁾ が第1図に示す方法で W, Ta, Nb, Ti, Zr のカーバイドについて実験を行い、第8表に示した結果を報告している。

最近外国業社で Al 用蒸発源について一定の loyalty を支払えばルツボ 1 個を約 8,000 円で提供すると報せがあった。これは Holland の上記報告より考えて TaC を使用したものではないかと想像される。この資料を参考までに記して見ると、連続使用寿命 7 時間、断続使用寿命 5 時間とし、蒸発速度 2g/min、蒸発温度は 1600°C である。これらの資料から蒸発量が小さいので比較的小さいルツボではないかと思う。

金属炭化物を蒸発源として用いた報告は少ないが、Ti ゲッターポンプの蒸発源に TiC を使用し、TiC は Ti の蒸発源として有用であると報じている例⁽¹¹⁾ もあり、筆者の経験では Ti ゲッターポンプの蒸発源として考え蒸着膜の品質を云々しない限りでは TaC も Ti の蒸発源

として有用であるということが出来る。第9表は金属炭化物の種類と物理性質をあげた。

第10表 各種カーボンの比較

特性	種類	普通黒鉛	浸透型耐熱不透過性黒鉛	グラスカーボン
見掛比重		1.59~1.61	1.75~1.92	1.47~1.5
見掛気孔率(%)		—	8~15	0.2~0.4
シヨアー硬度		29~30	45~55	110~120
曲げ強さ kg/cm ²		155~170	400~500	900~1000
電気抵抗 $\mu\Omega\text{cm}$		1690~1780	900~1100	4500~5000
灰分(%)		—	0.1~0.2	0.1~0.2
気体透過度 cm ² /sec		1~10 ⁻¹	10 ⁻⁵ ~10 ⁻⁶	10 ⁻¹¹ ~10 ⁻¹²
熱伝導率 Kcal/mhr°C		170~180	100~120	3~4
熱膨脹率 $\times 10^{-6}$		2.4~2.3	2.0~2.5	2.0~2.2
弾性率 kg/mm ²		—	1000~1200	2700~3000

6. カーボン

現在国内で稼動されている Al の連続蒸着装置の蒸発源は、その加熱方式が抵抗加熱か、高周波誘導加熱かの差異はあるが殆んどカーボンルツボを使用している。しかし普通の電極用カーボンをルツボとして使用した場合は Al に関する限り熔融 Al がグラファイトの中に侵蝕し、そこで Al₄C₃ を形成しルツボ自体が膨潤し使用不能になる。このため Al を添加すると共に Ti または Mo 粉末を加え、加熱によりルツボ内面壁に TiC または MoC を形成せしめてその侵蝕を防止するような試みをしたが、電極用カーボンに関する限り効果がなかった。現在 Al 連続蒸着装置用として用いられているものは見掛比重 1.80g/cm³ 以上、真比重 2.15g/cm³、灰分 0.05% 以下のもので使用温度 1450°C、1 サイクル中 30 分を蒸着時間とした工程で 6 回以上、すなわち断続使用で 3 時間以上の寿命を有している。

この種のルツボについて守屋氏⁽¹²⁾ は詳細な報告を出しており、この種のグラファイトを使用して蒸着された Al フィルムは 4000~6000Å の波長の光で 90% 以上の反射率を持っており、カーボンルツボ内への Al の侵蝕程度を調べ、蒸発温度が 1500°C 以下の時は添加された Al の 20% はグラファイトとの反応または侵蝕により失はれ、蒸発温度が 1500°C 以下の場合ルツボのクラックまたは変形が大きく、1500°C 以上ではその侵蝕変形が少いので、少くとも 1450°C 以上の蒸発温度で行った方がよいと報じている。またそのカーボンルツボに Al と Ti、または Mo を 10~20% 添加し 1300°C 近辺、1500°C 以上でルツボの変形侵蝕の実験を行い Ti、Mo

を入れた方が侵蝕される度合いが少いことを述べている。

この外 Al 蒸発源用として開発されているものにガラスカーボンがある。これは原子炉用高温ガス冷却炉に不可欠な材料である耐熱不透過性黒鉛の研究⁽¹³⁾ の結果生じたもので、たまたまこれを製作しているところに上記 Al 蒸発用カーボンの製作を依頼していたところ、ガラスカーボンがこの用途に使用出来ないかとのことで現在その使用可能の可否を試験中である。しかし現在のところ Al の侵蝕は少いが、肉厚が最大 3mm であるので機械的衝撃に弱いので、この点を改良すれば有用な蒸発源になると考えている。

Al 蒸発源としてのカーボンについてはその撰択がむづかしいが、他の蒸発物例えば Be, Bo, St, Sn, Zn, 等の蒸発には手軽に普通黒鉛を使用して差支えない。第10表は各種カーボンの比較表である。

7. あとがき

W, Ta 等の耐熱性金属、金属酸化物は真空蒸着の方法として非常に多く用いられているが、その他の耐火物については国内では勿論、外国でも余り使用されていないために憶測に止まるようなことを述べた。しかし、これらの物理性質より見て、使用用途によっては非常によい結果を期待されるものもあり、国内の耐火材メーカーも夫々独自に開発をしつつあるようで我々もその各々について今後検討を加えて行く計画である。

〔文 献〕

- (1) Holland: "Vacuum deposition of thin film."
- (2) O. S. Heavens: *Proc. Soc. London.* B, 65, 65 (1952)
- (3) Norton, *Refractories* Mc Grow-Hill.
- (4) 石井、伊藤: 真空 4, No.11 (1961)
- (5) 伊藤: 真空 4, No.12 (1961)
- (6) George Long: *Ceramic Bulletin.* 40 No.7(1961)
- (7) N. R. C.: 特許出願 昭 36—20866
- (8) C. F. Powell etc.: "Vapour plating" *Electrochemical Soc.*
- (9) 同 上
- (10) L. Holland: *Vacuum.* 161 (1959)
- (11) 田畑、岩田: 真空 4, No.7 (1961)
- (12) Y. Moriya *Advance Vacuum Technology*
- (13) 山田: 原子力と金属 48, No.7 (1962)