蒸着鉄薄膜の結晶粒径におよぼす基板温度の影響†

畑 野 東 一*・佐 藤 正 雄*

Effects of Substrate Temperature on Grain Size of Thin Iron Film Deposited on Aluminum in Vacuum

Properties of Thin Iron Film Deposited on Aluminum in Vacuum (Part 1)

Tōichi HATANO and Masao SATO

In order to investigate the effects of substrate temperature on grain size, surface state, and internal stress of vacuum deposited thin iron films, iron of 99.9% in purity was deposited in vacuum on an aluminum foil; the deposition rate was nearly kept constant at about 700 Å/min , and the pressure was under 2×10^{-5} Torr. The surface of etched thin film was observed under a scanning electron microscope and the grain size of the film was measured. The mean grain size increased from 700 to 1300 Å with the rise of substrate temperature in the range from 180 to 380°C . A narrow distribution of grain size was observed at the substrate temperature of 240°C and the smoothness of the surface of the film deposited at this temperature was superior to that of any specimen deposited at any other temperature.

1. 緒 言

近年真空蒸着が無公害メッキ法として注目を集めており、膜厚 1000 Å 以下の蒸着膜について生成過程や電磁気特性に関する研究は数多く報告されている^{1)~4)}が、メッキを目的として多結晶金属基板上に 1000 Å 以上の厚さに蒸着した膜の性状に関する報告⁵⁾は少ない。しかしながら、真空蒸着法を用いれば、Al-Au系のようにイオン化電位の差が大きい金属の合金メッキ⁶⁾が可能であるばかりでなく、Alのような活性な素地に対しても前処理⁷⁾を必要とせずメッキが可能となる。すでにL.N.Koltunovaら⁸⁾はアルミニウム合金上に電子線加熱により真空蒸着したCrは同じ素地に電着したCrに比べて密着性に富み、耐摩耗性にすぐれていると報告している。Crのような高融点金属の真空蒸着においては電子線照射装置が必要となるが、抵抗体加熱により膜厚 1000 Å 以上のFe蒸着膜が得られれば非磁性材料に磁性を付加するための中間層として利用できるばかりでなく、Co, Ni, CuなどFeより低融点の金属を簡単な装置で蒸着することが可能となる。またアルミニウムハクを基板として用いれば容易に基板重量を軽減できるため、蒸着量を重量法で精度よく測定できるのみならず、熱伝導が良好であるため基板温度の均一化が可能となるなど、蒸着メッキに関

する基礎的な知見を得る目的に対し、アルミニウムハクは最適な基板と言える。しかしながら従来Al上に蒸着した純鉄について、蒸着膜の性状におよぼす蒸着条件の影響を研究した報告は見当たらない。

本報告においては蒸着膜の性状に大きな影響をおよぼす蒸着条件の内基板温度の影響のみを観察するため、他の条件はすべて同一となるよう同時蒸着し、得られた膜の結晶粒径を走査型電子顕微鏡を用いて測定したので報告する。なお表面状態や内部ヒズミおよび微結晶粒径についても合わせて検討した。

2. 実験方法

自作した真空蒸着装置を用いてアルミニウムハク上に電解鉄を蒸着し蒸着膜の表面状態を電子顕微鏡を用いて観察した。X線回折により蒸着膜の回折図形を求め、内部ヒズミや微結晶粒径を推定した。蒸着膜の結晶粒径は直接観察ができないためエッチングを必要とするが、走査型電子顕微鏡を用いて蒸着膜のエッチング過程観察を行ない、最適エッチング条件を決め、この条件でエッチングした蒸着膜の走査型電子顕微鏡写真より結晶粒径を測定した。

2-1 蒸着膜作製

蒸着膜を作製するために用いた装置の概略図を図1に示した。蒸発源は高純度アルミナ製のルツポに入れた純度99.9%の電解鉄であり、タングステン製のヒーターで約 2000°C まで昇温可能である。ヒーターの外側はタン

† アルミニウム上に蒸着した鉄薄膜の性状 (第1報)

* 東京工業大学工業材料研究所 (東京都目黒区大岡山 2-12-1) The Tokyo Institute of Technology

グステン製のシャ熱板と高純度アルミナ製の断熱材を用いて小電力で高温を得られる構造となっており、ヒーターブロックの底部は水冷が可能である。このためヒーター通電時に真空容器の内壁などが輻射によって加熱されることはなく、したがって蒸発源の昇温による吸着ガス放出は比較的少ない。本装置の到達真空度は 1×10^{-5} Torr であり蒸着は 2×10^{-5} Torr で行なった。

基板には厚サ15 μ 直径12mm 純度99%のアルミニウムハクを用い微量テンピンによりヒョウ量後、独立した6個の基板加熱用ヒーターを内蔵した基板支持台に6枚の基板をそれぞれ固定し、基板表面を清浄化するため真空度 2×10^{-5} Torr、基板温度270°C で30min 前加熱した。その後、基板温度をそれぞれ 180°C、210°C、240°C、

表1 エッチング条件

組 成	濃 度
FeCl ₃ · 6H ₂ O	200 g/l
エチル アルコール	400 g/l
CuCl ₂ · 3H ₂ O	0.02~0.03 g/l
浴 温 度	20°C

表2 実 験 結 果

基 板 温 度	180	210	240	270	330	380	°C
膜 厚	5400	5520	5440	5850	5600	5900	Å
結 晶 粒 径	500~ 1100	500~ 1100	700~ 900	700~ 1200	700~ 1200	900~ 1700	Å
(平 均 値)	(700)	(800)	(800)	(900)	(1100)	(1300)	
微 結 晶 粒 径	210	200	220	220	210	220	Å
表 面 ア ラ サ	150 500	130 600	80 1000	150 1000	150 1000	160 1500	Å Å

270°C、330°C、380°C、とし蒸着を開始し、8 min 蒸着した。本実験においてはルツボ下端に設けた熱電対の起電力が一定となるよう蒸発源加熱用の電力を制御し蒸着中のルツボ温度を1560°Cとした。

図1には示していないが基板支持台上部に回転型蒸着速度測定装置が設けてあり、これは円板に8個のモニター用アルミニウムハクを固定し蒸着開始時から1 min ごとに外部から円板を45° 回転し蒸着終了後アルミニウムハクの増量から蒸着中の蒸着速度を測定した。

2-2 表面観察

蒸着膜の表面状態を観察するため二段プラスチックレプリカ法を用いて、蒸着膜表面のレプリカを作製した。高倍率で観察を行なうためシャドーイング金属に白金-パラジウム合金を用い約30°の角度からシャドーイングを行なった。レプリカ法による電子顕微鏡写真から蒸着膜表面の凹凸を測定するために写真に現われた線の幅と線間の距離を1つの写真について100回くり返し測定して平均値を求め表面アラサを計算した。

2-3 X線回折

内部ヒズミと微結晶粒径を測定するためにX線回折図形を求めたが、FeとAlは互に近接した面間隔を持ち基板の回折線が蒸着膜の回折線に重なってしまうのみならず、回折強度も蒸着膜に比して基板のほうが大であるため、通常のX線回折法では回折図形を得ることができない。そこで FeK α 線を用いてパルスハイトアナライザーを使用して回折角 2θ を108.90°~114.00°の範囲で

0.17°ずつステップスキャンニングし、2000 countr に用する時間を測定して回折図形を求めた。

2-4 エッチング条件

走査型電子顕微鏡を用いて蒸着膜の結晶粒径を測定するためエッチングが必要となるが、蒸着膜表面は比較的平滑であるためエッチング量が少ないと鮮明な像は得られず、多すぎると結

晶粒の溶解が進行し粒径が小さくなってしまったため最適条件を決定する必要がある。そこで 2-1 で述べた蒸着膜作製方法を用いて基板温度を含むすべての蒸着条件を同一としてエッチング過程観察用の蒸着膜を作製した。作製条件は真空度 2×10^{-5} Torr, 基板温度 270°C , 蒸着時間 8 min, ルツポ温度 1560°C であり基板前加熱は 2-1 に述べた条件と同じである。作製した蒸着膜を表 1 に示した組成のエッチング液を用いて 10 s から 50 s まで 5 段階エッチングし走査型電子顕微鏡でエッチング過程を観察し最適エッチング時間を決定した。

2-5 粒径測定

2-4 で決定したエッチング条件で基板温度の異なる蒸着膜をそれぞれエッチングし走査型電子顕微鏡を用いて粒径を測定した。本実験で観察した走査型電子顕微鏡用試料の作製は通常の方法にしたがい、蒸着膜の表面にシャドーが生じないように厚さ約 $100\text{\AA}$ の金蒸着を行なった。また走査型電子顕微鏡写真の撮影条件は電子線加速電圧 25kV , 直接倍率約 1 万倍とした。

3. 実験結果

3-1 蒸着速度と膜厚

蒸着速度測定装置に固定したモニター用アルミニウムハクの増量から算出した蒸着速度と時間の関係を図 2 に示した。図より蒸着開始時に $740\text{\AA}/\text{min}$ であった蒸着速度が時間とともに減少し終了時には $660\text{\AA}/\text{min}$ となっていることがわかる。しかしながら、この差はそれほど大きくなく蒸着速度はほぼ一定と見なすことができ、平均蒸着速度は $700\text{\AA}/\text{min}$ であった。本実験で作製した蒸着膜の厚さと基板温度の関係を表 2 に示したが膜厚は $5400\text{\AA}$ から $5900\text{\AA}$ の範囲にあり、基板温度以外の蒸着条件を同一にしたため膜厚の差を 10% 以内にする事ができた。なお平均膜厚は $5600\text{\AA}$ であり基板温度が増すにつれて膜厚がわずかながら増加する傾向を示している。

3-2 基板温度と表面状態

基板温度を変えて同時蒸着した蒸着膜の表面を 2 段階プラスチックレプリカ法を用いて電子顕微鏡により観察した結果を写真

1 に示した。蒸着膜の表面に風紋状の模様が認められ基板温度の上昇にともない模様が大きくなっていることが写真からわかる。基板温度 180°C では風紋状の模様が一番小さくシャドーの状態から凹凸はかなりあるものと思われる。 210°C になると模様が少し大きくなり凹凸は少なくなっている。さらに 240°C になると風紋状の模様は大きくなり凹凸はこの写真の中で一番少ない。基板温度 270°C では模様の大きさは 240°C の場合とほぼ同じであるが表面の凹凸は大きくなっており、 330°C になると凹凸が激しくなりさらに 380°C では模様も凹凸もこの写真の中で一番大きいものとなっている。

以上のことを数量的に表現するため写真に現われた線の幅の平均値より凹凸の程度を計算し、また線間の平均距離より風紋状の模様の大きさを表わし、(平均線幅/平均線間距離)を表面アラサとして表 2 に示した。

3-3 内部ヒズミと微結晶粒径

パルスハイトアナライザーを用いたステップスキャンニングより蒸着 Fe 膜の (211) 面の回折図形を求め、その一例を図 3 に示した。この角度範囲には Al の (222) 面からの回折線が現われるはずであるが、アルミニウムハクが圧延により配向しているためか、アルミニウムハクのみ回折図形は平坦であった。図 3 にはバルクの

写真1 蒸着膜表面の電子顕微鏡写真
Ts: 基板温度

図3 X線回折図形

Feの回折図形を合わせて示したが、回折角が大きいため $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ が分離してしまい、図3よりただちに蒸着膜による回折線の半値幅を求めることは困難である。そこで $FeK\alpha_1$ 線のみによる蒸着膜の回折図形を求めるために $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ の強度比を2:1とし、この角度範囲で $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ は 0.34° 離れてピークが現われると仮定して半値幅を計算した⁸⁾。

半値幅の広がりには微結晶粒径と内部ヒズミによるものであり、一つのピークから両者を計算することは不可能であるため、蒸着膜を真空中で 400°C 3 hおよび10 h焼ナマシ後X線回折図形を求め、半値幅を計算したが焼ナマシ前とまったく同じ値を示した。このことからつぎの2つのことが考えられる。第1は蒸着膜がほとんど内部ヒズミを持たない場合であり、第2はAlとFeの熱膨張率の差により冷却過程で常に同じ内部ヒズミを生じる場

合である。第2の場合について検討するため、基板のAlをNaOH溶液につけ、基板を完全に溶解し水洗乾燥後真空中で 400°C 3 hおよび10 h焼ナマシX線回折図形を求め半値幅を計算したところ焼ナマシ前とまったく同じであり蒸着膜は内部ヒズミを持たないことが判明した。

そこで計算により得た半値幅とScherrerの式⁹⁾から微結晶粒径を算出し表2に示したが、微結晶粒径は基板温度に影響されず約 $200\text{\AA}$ であった。

3-4 エッチング過程観察

蒸着膜のエッチング過程を走査型電子顕微鏡で観察した結果を写真2に示した。写真に見える縦のシマは基板のアルミニウムハクに残された圧延時のロールの跡に対応して蒸着膜表面にできた線状の凹凸である。エッチング時間10 sですでに粒径約 $500\text{\AA}$ の微粒と $1000\sim 2000\text{\AA}$ 程度の穴が見えているが、粒子の境界はあまり明ら

らかとなり、エッチングとしては最適であると思われる。その後30 sから40 sにかけて粒径がますます深くなり、50 sではエッチングが進みすぎて粒子が個々に独立し、各粒子の粒径が小さくなっている。

粒径が約 $500\text{\AA}$ であるのに対し、走査型電子顕微鏡の分解能が約 $200\text{\AA}$ であるため得られた写真は鮮明ではないが粒径の測定には十分な分解能を示した。

以上のことから、エッチングの最適時間を20 sとして基板温度を変えて作製した蒸着膜のエッチングを行なった。

3-5 基板温度と結晶粒径

3-4の結果より決定したエッチング条件で基板温度の異なる6種類の蒸着膜をそれぞれエッチングしその表面を走査型電子顕微鏡で観察した結果を写真3に示した。基板温度 180°C で作製した蒸着膜の結晶粒径は500

写真2 走査電子顕微鏡によるエッチング過程観察 Te: エッチング時間

～1100Åの間に分布しているが写真からわかるように、粒径の小さい粒子の数が多く平均粒径は約700Åである。210°Cになると分布範囲は180°Cの場合と同じであるが、大小の粒子が平均的に分散し平均粒径は約800Åである。240°Cの場合平均粒径は約800Åであり210°Cで蒸着した膜と大差はないが、粒径の分布範囲が狭く700～900Åの間にある。基板温度270°Cでは粒径は700～1200Åの間に分布し、平均粒径は900Å程度であり粒径の大きな粒子の数が増している。330°Cになると粒径の分布範囲は270°Cの場合とほぼ同じであるが、粒径の大きな粒子の数がさらに増しているため平均粒径は1100Åとなっている。そして基板温度が380°Cになると粒径の分布範囲も900～1700Åと増加し平均粒径も約1300Åとなり、本実験で行なった基板温度範囲では最大の粒径を示している。

一般に蒸着時の基板温度が高くなると結晶成長が起りやすくなり、蒸着膜の結晶粒径は大きくなると言われている¹⁰⁾が、本実験の結果もこの理論を支持し基板温度の上昇に伴い結晶粒子の平均粒径は700Åから1300Åまで増加している。とくに240°Cで作製した蒸着膜の粒子は粒径の分布範囲が狭いので、粒径分布の少ない蒸着膜を必要とする場合はこの温度で蒸着することが望ましい。

透過像 走査像
写真4 透過像と走査像の比較

写真3 走査型電子顕微鏡による粒径観察

4. 考 察

4-1 基板表面の酸化膜

Al を空気に放置すればその表面にペーマイトの層ができると考えられる¹¹⁾が、これは $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ なる分子式で表わされ、200°Cに加熱すると1分子の水がとれる。本実験で用いたアルミニウムハクも当然ペーマイト層でおおわれていると考えられるので、その厚サの推定を行なった。まずアルミニウムハクの薄片を微量テンピンでヒョウ量後、真空中で250°C 30min 加熱しふたたびヒョウ量し、その減量から計算したところペーマイト層の厚サは0.13μである と推定された。この結果は文献による値¹¹⁾とも一致し妥当なものと思われる。本実験では蒸着膜作製時に基板の清浄化を目的として前加熱を行なったが、基板表面に自然酸化により生成していた多孔質ペーマイト層は前加熱により結晶性の悪い $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ 層に変化したものと考えられる。

4-2 蒸着膜の内部ヒズミ

一般に金属基板上に他種金属を電着もしくは蒸着すると皮膜内にヒズミが残留し、うすい基板を用いればソリを生じる¹²⁾。この残留応力は両金属の熱膨張率の差に起因すると考えられるが、本実験で作製

した試料にはソリは認められず、また 3—3 の結果より残留応力はないことがわかった。この原因は 4—1 で述べたように、アルミニウム金属上に直接 Fe を蒸着したのではなく、アルミニウム金属表面に生じた酸化物層上に Fe を蒸着したため酸化物層が残留応力を吸収したと考えられる。とくに基板表面の酸化物層が結晶性の悪いものであれば、かなり大きな残留応力も吸収しうると思われる。

4—3 粒 径 測 定

Fe のエッチング剤には各種の溶液が考えられるが、基板の Al が両性金属であり、Fe よりイオン化傾向が大きく中性の溶液以外は基板を溶解してしまい、蒸着膜の取り扱いが困難となる。そこで Fe のみをエッチングし、基板を溶解しない液組成を検討した。表 1 に示した組成のエッチング溶液にアルミニウムハクを 1 h 浸セキしても減量は認められなかった。またアルミニウムハクに鉄線を接触したまま 1 h 浸セキし、電気化学的な Al の溶解を測定したが、やはり減量は認められず、鉄線のみがエッチングされていた。以上のことから、アルミニウム基板上に蒸着した鉄膜のエッチング剤として表 1 に示した組成の溶液が最適であった。

走査型電子顕微鏡は透過型に比べて分解能が約一ケタ悪く、凹凸の少ない試料は明りょうな像が得られないが、本実験で行なったエッチング後の蒸着膜のように各所に大きな深い穴のあいた試料を二段プラスチックレプリカ法で透過型電子顕微鏡を用いて観察すると、走査型による写真に比べて忠実度に欠ける。写真 4 は同一試料の走査型による像と透過型による像の比較であるが、写真より走査型による像のほうがすぐれていることがわかる。これはレプリカを採取するさい、プラスチックが試料の穴の中に入りこみ、引きはがすさいに柱状の突起物となり、シャドーイング時にこの柱の影はシャドーイングが行なわれず、したがってプラスチックを溶解するとカーボン膜だけが袋状に残り、これが一方向にそろって倒れ、まるで草でもはえたような写真となっている。このため、本実験でエッチング後の蒸着膜の表面観察は、分解能は劣るが粒径が明りょうに判別できる走査型電子顕微鏡を用いた。

3—5 に述べたように、蒸着膜の平均結晶粒径は基板温度とともに増加し $700 \sim 1300 \text{ \AA}$ の値を示しているが、3—3 より求めた微結晶粒径は基板温度に依存せず約 $200 \text{ \AA}$ となっている。これは走査型電子顕微鏡により観察した結晶粒が平均粒径約 $200 \text{ \AA}$ の微結晶より構成されており、基板温度の増加に伴い結晶粒に含まれる微結晶の数が増加しているものと考えられる。微結晶の粒径がいかに

なる因子により決定されるかは、本実験の結果からは不明であるが、本実験で一定とした蒸着速度や真空度で起因するであろうと推察される。

5. 結 論

アルミニウム上に化学的な前処理を必要とせず直接鉄被覆を行なう方法として真空蒸着法を選び、蒸着膜の性状におよぼす基板温度の影響について実験を行なったが結果を要約すると、つぎのようである。

(1) 蒸着膜表面に表われる風紋状の模様は、基板温度の増加に伴い大きくなっていくが、表面の凹凸は基板温度 240°C の場合にもっとも平滑であり、それ以外の温度では 240°C から遠ざかるにつれて激しくなっていた。

(2) 結晶粒子の平均粒径は基板温度とともに増加しているが、粒径の分布は 240°C の場合が一番分布範囲が狭かった。

(3) 蒸着膜の内部ヒズミは認められず、微結晶粒径は基板温度に依存せず約 $200 \text{ \AA}$ であった。

(4) 以上蒸着膜の性状におよぼす基板温度の影響について述べたが、内部ヒズミが少なく表面が平滑であり粒径分布の少ない蒸着膜を得るには、蒸着速度が約 $700 \text{ \AA}/\text{min}$ 真空度 $2 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ の場合、基板温度を 240°C 前後とすれば良いことがわかった。

(1973—5—25 受理)

(昭和47年5月、本協会第45回学術講演大会にて発表)

文 献

- 1) B. W. Sloope and C. O. Tiller, J. Appl. Phys., **33**, 3458 (1962); **36**, 3174 (1965); **37**, 887 (1966)
- 2) M. H. Jacobs, D. W. Pashley and M. J. Stowell, Phil. Mag., **13**, 129 (1966)
- 3) M. S. Cohen, J. Appl. Phys., **33**, 2968 (1962)
- 4) R. C. Newman, Phil. Mag., **2**, 750 (1957)
- 5) L. N. Koltunova, Автомоб. Пром., **37**, 33 (1971)
- 6) R. B. Belser, J. Appl. Phys., **31**, 562 (1960)
- 7) 軽金属製品協会, アルミニウム表面処理ハンドブック, P445 (1971, 軽金属出版)
- 8) T. Hatano and M. Sato, Bull. Tokyo Inst. Tech., **117**, 23 (1973)
- 9) B. D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, 99 Addison-Wesley (London 1967)
- 10) K. L. Chopra, J. Appl. Phys., **37**, 3405 (1966)
- 11) 中山考廉, アルミニウムの表面処理, P225 (1969, 日刊工業新聞社)
- 12) K. Parker and H. Shah, Plating, **58**, 230 (1971)