真空蒸着における熱シールドをした場合の 基板材料の温度上昇

小 坂 雅 夫*

Temperature Rise of Substrate Materials During Vacuum Evaporation on Shielding Radiation Heat

Masao KOSAKA*

The rise in temperature of the substrates in vacuum evaporation is a significant problem for the metallic coating of less heat-resistant materials. To reduce the temperature rise, evaporation is frequently conducted by use of shielding plates placed between the evaporation source and the substrates. This study has been made to determine the effect of the evaporation conditions on the rise in temperature of the substrates for the system having a shelter. The characteristics of the temperature rise for the shielded system are basically the same as those for the non-shielded system. Shielding has a marked effect on lowering the surface temperature for the substrate materials which otherwise are subjected to the rise in temperature. The temperature rise can be reduced, on average, to almost zero during evaporation. Prevention of the irradiation of the reflected heat radiation to the substrates, enabled by placing shielding plates, would be favorable for the measurements of the properties of evaporated films. It was also found that the temperature rise is influenced by the amount of absorption of reflected radiation as well as the evaporation energy value. The rise in temperature of the substrate materials for a definite thickness of evaporated films can be reduced with increasing deposition rate.

1. 緒 言

真空蒸着によって金属コーティングを行なう場合、蒸着熱によって基板となる材料は加熱される。その温度上昇は、基板材料の比熱、熱伝導率等、熱に関する諸特性、及び蒸着条件によって異なり、条件によっては 100 °C 近くまで加熱されることがある^{1),2)}。

したがって低温で熱変形を生ずる材料にとっては、蒸着熱による温度上昇は重要な問題となる。蒸着熱は蒸着物質のもつ運動のエネルギー、内部エネルギー及び輻射エネルギーによるものであり、輻射エネルギーの内には蒸着源から直接基板材料に照射されるもの、及びベルジャーや基板材料の周囲にある電極、ベルジャーの底部金属板などによって反射されて基板材料に進入して来るもの³⁾があり、前者は蒸着膜を得る上で除去することはできないが、後者は余分な不用輻射線であり、これを排除するために蒸着源と基板材料の間に遮蔽板を置いて蒸着する^{2),4)} 場合がある。また、熱遮蔽が主目的でないが、蒸着物質の直進性を改善するためにスリットやノズル^{5),6),7)}を置いて蒸着することがあり、これらのようにベルジャーなどからの反射輻射線を取除いた条件で蒸着した場合の基板材料の温度上昇は、蒸着物質、蒸着速度など蒸着

条件によってどのような挙動を示すのか、また基板材料表面の温度上昇を低減する基礎条件を知るために実験を行なったので報告する。

2. 実験方法及び実験装置

図1は実験に使用した熱遮蔽である。(A)は蒸着源の下方1mmの位置に50×50mm厚さ5mmの鉄板の中央に4mmφの穴をあけたものを置き、これで熱遮蔽と熱吸収を行なわせる方法である。この方法は以前の実験^{8),9)}によって基板材料に進入する輻射線を低減するのに効果が大きいと考えられている方式である。

(B)は(A)方式の他に周囲及び下方から基板材料に反射輻射線が進入しないようにするため、50×50mm 穴径10mmφのアルミ板を4枚追加したものである。これらのアルミ板はベルジャー及びベルジャー底面から反射輻射線が基板材料に入り込まないよう、また加熱された鉄プレート⁹⁾によって遮蔽アルミ板が加熱されないよう、そして上記の条件を満たし、実験に便利なよう図に示した厚み及び間隔で設置した。アルミ板の代りに蒸着源と基板材の間に円筒を置く方法も考えられるが、円筒による輻射線の反射が考えられるので、上記の方法とした。遮蔽方式による基板材の温度上昇は、後述の実験結果(3-1及び3-6)から遮蔽方式(A)(B)による温度上昇の差が大きいので、遮蔽の場合の基板材温度上昇は(A)(B)両方式で測定し、その平均値を用いた。

* 工学院大学 (〒160 新宿区西新宿1-24-2)
Kohgakuin Univ. (1-24-2, Nishi-Shinjuku, Shin-juku-ku, Tokyo 160)

使用したベルジャーはガラス製で内直径 25cm, 高さ 26cm, 容積 10l のもので, 蒸着源は 0.8mm ϕ のタングステン線を直径 5mm 高さ 5mm のコンカルバスケット型に巻いたものを用い, またカーボン蒸着の場合には直径 5mm の 2 本のカーボンロットの片方を円錐型に尖らせ, 両者をスプリングで加圧接触させて通電加熱する方法によった。これらの蒸着源はベルジャーの中央に置いて実験した。

基板材の平均温度は簡単に測定できるが, 基板材の蒸着面温度を直接測定することは不可能であるので, 表面温度にできるだけ近い値が測定できるよう, 基板材には径 6mm 厚さ 0.25mm の鉄を主成分とした合金板を用い, それにサーミスタ温度素子を取付けて基板材の温度上昇を測定した。サーミスタ温度素子の使用は, 温度表示時定数, 感度等が他の温度素子より勝れているためである³⁾。この蒸着基板は蒸着源の下方 70mm の位置に基板面が水平になるように固定した。蒸着物質は純度 99.99% 以上の C, Cr, Al, Ge, Au, Cu を用いた。

蒸着膜厚の測定は, 中間に鉄プレート及び遮蔽板が入るので, 蒸着距離と蒸発量から計算によって求める方法では不正確となるので, 図 1 に示すように蒸着基板材 (TM) の横に径 3mm の高純度の EPMA 測定用カーボンを (C) 置き, 蒸着後そのカーボンに蒸着した蒸着量を EPMA で測定し, 各蒸着物質毎にあらかじめ実験によって作成しておいた X 線カウント数と膜厚との検量線によって実測により求めた。なお C 蒸着の際の膜厚はカーボンロットの代りにアルミニウム板を使用して測定した。

蒸着速度は上記によって求めた膜厚と, それを蒸着するに要した時間から計算によって求め, 蒸着加熱エネルギーの測定は, 蒸着中の加熱電力を記録計に記録し, その時の平均電力とした。蒸着中の真空度は基板材の温度上昇にほとんど影響は与えない³⁾が全て 2×10^{-5} Torr と一定にし, 蒸着開始時のベルジャーは毎回蒸着金属の付着していない清浄な状態とし, また, 蒸着開始時のベル

ジャー内温度は 25°C 一定とした。

3. 実験結果及び考察

3-1 遮蔽による放射線の低減

図 2 は放射線のみによる基板材の温度上昇, 即ち蒸着源フィラメントの中には蒸着物質が挿入されていない状態の温度上昇である。蒸着源に通電加熱し, その 2 分後の蒸着源エネルギーと基板材料の温度上昇 ΔT を測定したもので, 遮蔽を行わない場合の ΔT (グラフ○印) はエネルギーの増加につれて急上昇する。遮蔽方式では ΔT (グラフ×及び△印) の上昇は少なくなり, 100W のエネルギーで遮蔽がない場合の約 50%, 200W において約 40% に減少する。遮蔽方式の種類による ΔT の差は,

Fig. 2 Relationship between radiant heat and substrate temperature during vacuum evaporation.

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus.

Fig. 3 Heating energy for vacuum evaporation.

(A)方式(グラフ×印)の方が、(B)方式より数%少なくなっている。これはベルジャー等からの反射線を防ぐために置いたアルミ板が、僅かであるが、逆に放射線を反射させ、それが基板材に進入しているものと思われる。したがって蒸着源～基板材間に放射線を反射させる物体を置くことは注意を要する。

3-2 蒸着に必要なエネルギー

図3は遮蔽を行なった場合の蒸着に必要なエネルギーを調べたものである。一定真空度の下では、いずれの蒸着物質においても、蒸着速度を大きくするためには、蒸着源加熱エネルギーの増加が必要であり、CとCrでは必要エネルギーの値は大きく、またエネルギー上昇も大きい。

他の蒸着物質では、蒸着速度200Å/minまではほぼ同一の値を示しているが、AuとCuでは300Å/min以上で必要エネルギーが急上昇する。Al、Geではエネルギー上昇は僅かである。

これら必要エネルギーの大きさは、蒸着物質の融点の大きさの順に従っており、これらの値及び上昇の傾向は遮蔽のない場合とほとんど同じ¹⁰⁾である。なお蒸着に必要なエネルギーは遮蔽方式の種類(A)(B)に影響されず同一結果を示した。

3-3 蒸着速度による温度上昇

実際の蒸着において基板材の温度上昇はどのような挙動を示すか測定した。図4はC、Cu、Alの各蒸着速度における2分間の基板材の温度上昇 ΔT を測定したものである。実線が遮蔽法、点線が遮蔽なしの場合である。いずれの蒸着物質においても、同一蒸着速度では遮蔽法の ΔT は小さくなっており、蒸着速度が大きい場合には遮蔽による ΔT の減少は非常に大きい。遮蔽法による ΔT はAlが小さく、Cが大きい。これは3-2に示した蒸着

に必要なエネルギーの大きなものほど ΔT の値は大きくなっている。遮蔽なしの場合には ΔT に与える蒸着速度の影響が非常に大きい、遮蔽法ではCを除いては影響が少ない。

この蒸着速度と ΔT の関係を調べるために実験した結果が図5である。蒸着1分後の蒸着速度と ΔT の関係で、実線が遮蔽法、点線が遮蔽なしの場合である。遮蔽のない普通の蒸着では、蒸着速度が大きくなると ΔT が急上昇するにもかかわらず、遮蔽方式ではC、Crを除いては、蒸着速度に対して ΔT はほぼ一定値を示している。またその値もGe、Al、Auでは差が生じない。C、Crでは ΔT の上昇傾向は遮蔽なしの場合と同様であるが、 ΔT の値は小さい。遮蔽による ΔT の減少率は500Å/minの速度においてC、Cr、Cuでは30～40%に、Au、Al、Geでは10%に減じている。図3と図5は同じような傾向を示しているので、遮蔽法の場合の、各蒸着速度における ΔT は蒸着源エネルギーに影響されていると思われる。

3-4 蒸着膜による放射線の反射吸収

蒸着が行なわれると時間と共に基板材上に蒸着膜が成長する。蒸着膜は放射線を反射及び吸収し、その率は蒸着膜の厚さと蒸着物質の種類によって異なっている^{4),10)}。蒸着熱による基板材の温度上昇が、主に放射熱によるものならば、基板材の受ける熱は、蒸着基板上に放射線を主に反射する物質を蒸着して行くと、成長する薄膜によって放射線が反射され、基板材に蒸着膜を蒸着しないで放射線のみを、蒸着する場合と同一エネルギーで照射した場合よりも基板材の温度上昇は低くなり、逆に吸収の大きな物質を蒸着すると高くなるはずである。図6は遮蔽法において、基板材に主に放射線を吸収するCr、反射するCu、Au¹⁰⁾をそれぞれ蒸着速度500Å/minで蒸着し

Fig. 4 Changes in temperature during the deposition of C, Cu, Al.

— with plate and shelter
 without plate and shelter

Fig. 5 Relationship between deposition rate and temperature rise.

— with plate and shelter
 without plate and shelter

た場合の ΔT と、各物質を $500\text{\AA}/\text{min}$ の速度で蒸着するのに対応するエネルギーで蒸着フィラメントのみを加熱し、基板材に放射線のみを照射した場合の ΔT を比較したものである。グラフの実線は実際に蒸着を行なった場合、点線は放射線のみを同一エネルギーで照射した場合である。放射線を主に反射する Cu と Au では、実際の蒸着における ΔT は小さく、基板材の受ける熱は成長する膜によって熱的に保護されることがわかる。また基板材の温度上昇が放射熱のみによるものであると仮定するならば、Au の薄膜の反射は大きく、放射熱を約75%も反射していることになる。Cu の場合には約33%である。Cr の場合には、逆に放射線のみによる温度上昇よりも蒸着による ΔT が大きくなり、放射線を吸収していると思われる。Cr による ΔT の上昇は、同一蒸着速度を得るのに Au, Cu に比べ高いエネルギーが必要なので、放射線の吸収のみでなく、かなり運動エネルギーによる ΔT も含まれていると思われるが、運動のエネルギー及び内部エネルギーのみによる ΔT を測定する方法がない¹¹⁾ので決断はできない。

蒸着エネルギーによる ΔT を測定したのが図7である。太線で示したグラフは放射線のみを照射した場合の ΔT であり、Cu, Au, Al ではいずれも太線のグラフよりも下側、即ち放射線が成長する蒸着膜によって反射されている。逆に Cr では ΔT は太線の上側になり吸収されていることを示している。Ge の場合には、ほとんど太線グラフと同じであり、C の場合には、蒸着法が他の物質の場合と異なり、放射線のみを照射することが不可能であるので省略した。

遮蔽がない場合には、蒸着膜による放射線の吸収反射はペルジャー等による反射によって基板材に多量の放射線が進入するために、蒸着膜による放射線の反射吸収現象は顕著に現われない。遮蔽法では周囲の反射による放射線の進入がほとんどなくなるので、蒸着膜による放射線の吸収反射の ΔT に与える影響が大きくなっている。

3-5 一定膜厚を得る場合の温度上昇

以上の実験で得たデータは蒸着物質の種類及び蒸着条件等による基板材の温度上昇であったが、我々が蒸着す

Fig. 7 Relationship between heating energy and rise of temperature.

Fig. 6 Temperature rises by deposition and radiant heating.

Fig. 8 Rise of temperature during deposition for a definite thickness of Cr.

る場合には、所定の膜厚を得る場合の ΔT を検討する方が便利ことが多い。そこで今度は遮蔽を行なった際に一定の膜厚を得る場合の ΔT を測定した。

図8は Cr 蒸着の場合で、一定膜厚を蒸着する際の蒸着速度と ΔT の関係であり、実線が遮蔽法、点線が遮蔽なしの場合である。その結果、一定膜厚を得るのに蒸着速度を大きくして、即ち蒸着時間を短くして蒸着すると ΔT は小さくてすむ。遮蔽法の ΔT は遮蔽なしに比べ非常に小さく、例えば 500Å の膜厚を得る場合の ΔT は遮蔽なしの場合の約 25% である。また同一膜厚を得るのに、遮蔽なしでは蒸着を数回に分けて行なった方が ΔT は少なくてすむが、遮蔽法では数回に分けても、一回に行なっても総合された ΔT は同じである。

図示は省略するが C の場合にも Cr と同じ傾向を示しており、遮蔽なしの場合の ΔT は非常に大きく、遮蔽法の ΔT は 500Å 膜厚において遮蔽なしの35%である。遮蔽法の場合、蒸着速度を大きくした場合の ΔT の減少は Cr はど大きくなく、C の場合には、 ΔT は蒸着速度に余り影響されない。遮蔽の場合には数回に分けても一回に蒸着しても Cr と同様 ΔT には変らない。Cu の場合にも先と同様に蒸着速度を大きくすると ΔT は小さくなるが、遮蔽のない場合にも ΔT は比較的小さい(例えば 500Å 膜厚で ΔT は 3°C 以下) ので¹⁰⁾、遮蔽を行なっても遮蔽の効果は余りない。

図9は Al の場合である。遮蔽なしでは蒸着速度を大きくすると ΔT は最低値を示して再び増加するが、遮蔽法ではそれが全くない。そして ΔT は極めて小さくなり、ほとんどゼロに近くなる。蒸着速度を大きくした時の ΔT の降下は他の物質に比べ急激であり、蒸着速度の影

響が極めて大きい。

図10は Au の場合である。遮蔽なしでは 300Å 以上の膜厚の場合 ΔT は Al とは逆に最大値を示して降下し、100Å では Al と同様最小値を示して上昇する。遮蔽法ではそれらがなくなり、 ΔT は極めて小さく、遮蔽効果は大きい。

Ge の場合には Al の場合とほとんど同じであるので図は省略した。これらの実験により、遮蔽がない場合の ΔT が最大値や最小値を示すような種々な現象は、遮蔽によってこれらがなくなるので、ベルジャー等による周囲からの反射放射線が原因しているものと思われる。この実験においても蒸着に必要なエネルギー及び蒸着膜による放射線の吸収反射の影響が ΔT に現われており、必要エネルギーの大きなもの及び放射線を吸収する物質の蒸着では、遮蔽を行なっても ΔT が比較的大きい。しかし、 ΔT が大きいと言っても 10°C 以下であり、遮蔽の効果は十分生じている。エネルギーの小さなもの、放射線を反射するものでは ΔT は極めて小さい。

3-6 遮蔽方式の種類による ΔT の影響

放射線のみを照射した場合、3-1 により遮蔽方式(A)と(B)による ΔT は数%の差が生じたが、実際に蒸着物質を蒸着した場合にも蒸着物質の種類によっては遮蔽方式(A)(B)による ΔT の差が生ずる。遮蔽方式(A)の場合、ベルジャーに Au が付着した状態で放射線のみを照射すると、多量の放射線が基板材に入り込む⁹⁾。この現象は今回の実験のようにベルジャーが清浄な状態で蒸着を開始しても、蒸着物質がベルジャーに付着し始めて上と同じように放射線が基板材に入り込む現象が予想される。蒸着物質が Cu, Al, Au のような主に放射線を反射する物質の

Fig. 9 Rise of temperature during deposition for a definite thickness of Al.

Fig. 10 Rise of temperature during deposition for a definite thickness of Au.

場合には、遮蔽方式(A)は(B)に比べ、蒸着時間、蒸着量、蒸着物質によって差が生ずるが、約1.1~1.4倍 ΔT が大きくなる。放射線を主に吸収する C, Cr, Ge では(A)(B)による ΔT の差は生じなかった。したがって本実験では遮蔽法の ΔT の測定値には、(A)(B)両方式で測定し平均値を用いている。遮蔽方式(A)では蒸着物質の種類によっては放射線が基板材に進入するという欠点があるが、蒸着面積は(B)に比べ極めて広い。

4. 結 言

以上遮蔽法による基板材の温度上昇は、蒸着エネルギー特性や、一定膜厚を得る場合の特性などで示したように、基本的には遮蔽のない場合と同じような傾向を示している。遮蔽の効果は、遮蔽のない場合に ΔT が大きい蒸着物質においては非常に大きい。 ΔT の上昇は C, Cr を除いてほとんどゼロにして蒸着することができ、C, Cr の場合にも ΔT は 10°C 以下である。また遮蔽を行なうと反射放射線の進入を取り除くことができるので、蒸着膜の物性を調べる時などに極めて有効である。基板材の受ける熱は、蒸着膜の放射線の吸収反射率に影響され、蒸着エネルギーが同一でも遮蔽法の ΔT は小さくなるので、基板材の温度上昇は主に蒸着源からの放射エネルギーによるものと思われ、運動及び内部エネルギーによる蒸着膜自身の温度上昇には余り影響されていない。3-3, 3-4 における実験で、蒸着速度を大きくすると ΔT が上昇するが、蒸着速度を大きくするためには、大きなエネルギーが必要なためにそれが放射線の増大になって ΔT が上昇するものと思われる。しかし、運動及び内部エネルギー

による蒸着膜自体の温度上昇を測定できないので、基板の温度上昇放射エネルギーのみによるものであると確定することは不可能である。

(昭和53年11月、本協会第58回学術講演大会にて発表)
(1978-12-26 受理)

文 献

- 1) 日本学術振興会編：薄膜工学ハンドブック，P-1-99 (1974, オーム社)
- 2) 若島久男；真空蒸着時の試料の温度上昇，応用物理，**22**, 246 (1953)
- 3) 小坂雅夫；蒸着中の試料温度，工学院大学研究報告，**41**, 1 (1976)
- 4) 難波義捷；蒸着中の金属薄膜の温度上昇，応用物理，**38**, 411 (1969)
- 5) 小坂雅夫；スリットを用いたシャドウイングの特性，工学院大学研究報告，**37**, 7 (1974)
- 6) 日比忠俊；ノズル系を用いるメタリックシャドウカスティングについて，電子顕微鏡，**2**, 121 (1952)
- 7) D.E. Bradley；High-resolution shadowcasting technique for the electron microscope using the simultaneous evaporation of platinum and carbon, Brit. J. Appl. phys., **10**, 198 (1959)
- 8) 小坂雅夫；真空蒸着中の放射熱とその低減について，本誌，**28**, 330 (1977)
- 9) 小坂雅夫；金属プレートを用いた蒸着の放射熱，本誌，**29**, 573 (1978)
- 10) 小坂雅夫；蒸着中の基板材料の温度上昇，本誌，**29**, 344 (1978)
- 11) 中井順吉，高橋優；真空蒸着時における下地表面温度上昇と蒸着ゲルマニウム膜の抵抗の経時変化，応用物理，**32**, 17 (1963)

兼 松 弘・鈴木健生 共著

めっき欠陥の顕微鏡写真集

発行所 株式会社21世紀社，221ページ，6000円，1978年

めっきの不良をなくすためには、その原因を探って対策を図る必要がある。しかるに不良を起こした状況を再現することは大変困難であるため、なかなか解決することができない状況である。

本書はめっき製品の欠陥部分の表面及び断面を顕微鏡で拡大した像(写真)を掲載しており、その欠陥がどのような状況(ふくれ、ピット、無めっき、割れ、密着不良、はく離、腐食等)であるか、その原因を含めて解説しており、めっき業者及びユーザーにとって不良防止対策の一環として利用できるものである。

なお、本書の内容を示す項目の一部を次に記載する。

1. 各種表面処理品の断面
Ni-Cr めっき，工業用 Cr めっき，貴金属めっき，硬質アルマイト，熔融 Zn，Al めっき，ほうろう等。
2. ふくれ
Zn，トリ Ni-Cr，ダブル Ni-Cr，Cu-Ni-Cr 等。

3. ピット
ダブル Ni-Cr，Cu-Ni-Cr，工業用 Cr，トリ Ni-Cr 等。
4. 無めっき
トリ Ni-Cr，Ni，ダブル Ni-Cr，Zn 等。
5. 割れ
プラスチックめっきヒートサイクルテスト後，めっきの応力，めっき層等。
6. 密着不良，はく離
ダブル Ni-Cr，Cu-Ni-Cr，トリ Ni-Cr，Ni-Cr 等。
7. 腐食
工業用 Cr，ダブル Ni-Cr，Cu-Ni-Cr，Zn めっきクロメート，熔融 Zn，キャス試験及びコロドコート試験後等。
8. その他欠陥
Cu-Ni バレルめっきの異常析出，Zn クロメート品の電食，めっき光沢むら等。

(製品科学研究所 神戸徳蔵)