

Al 蒸着膜の付着力に関する検討

小林史利* 野村彰夫** 鹿野哲生***

(昭和57年10月30日 受理)

Adhesion of Aluminum Films Deposited on Glass

Fumitoshi KOBAYASHI, Akio NOMURA and Tetsuo KANO

Adhesion of aluminum films deposited on glass substrate was experimentally studied for effects of the substrate temperature, substrate cleaning processes, and time lapse after deposition. Aluminum films were obtained at various substrate temperatures ranging from room temperature to 200°C and glass substrates were arranged by application of three different cleaning processes. The adhesion was measured by the scratch method. With rise in substrate temperature, the adhesion increases slightly in the range from room temperature to 100°C, but abruptly in the range 100–125°C, saturating above 150°C. Films obtained above 150°C exhibit a higher adhesion by a factor of 50 than those obtained at room temperature. As for the change in adhesion with time, at 312 hr films obtained at room temperature and those obtained at 200°C exhibit adhesions 10 and 1.5 times as high as those at 24 hr, respectively, with the latter films always kept higher in adhesion than the former. The three different cleaning processes applied on substrate had no effect on the adhesion.

1 はじめに

Al 蒸着膜は現在いろいろな目的に使用されている。例えば、光学系では蒸着膜が広い波長域にわたって高反射率を持つことから、反射膜として用いられ、また一般的な使用目的から、プラスチック製品のコーティングなどに利用されている。一方、Al 蒸着膜は導電性の良いことから、コンデンサー膜あるいは LSI の配線などに用いられている。

上記に挙げたいずれの場合においても、膜の硬度、耐湿性および膜と基板の間の付着力の強弱が、光学系の寿命、効率そして導電性の良否に大きな影響を与える。そのため、付着力の強化方法¹⁾、および付着力の定性的な測定方法が検討されてきた^{2)~5)}。しかし、真空蒸着法を用いた場合、Ag³⁾⁴⁾、Cr⁵⁾などについての報告は多いが、Al に関しては P.

* 情報工学教室 技官

** 情報工学教室 助教授

***情報工学教室 教授

Benjamin⁶⁾らの報告のほかは少ない。

そのため、ここでは Al 蒸着膜を反射膜として利用する目的をも含めて、表面粗さの少ないガラス基板に蒸着を施して、引っかき法により付着力の測定を行ったが、特に蒸着膜作製過程で付着力に大きな影響を与える洗浄方法、基板温度依存性および経時変化について検討した。

2 実験方法

2・1 薄膜の製作

薄膜の製作にあたって、基板の洗浄処理および蒸着はクリーンルーム（清浄度，Class 5000~6000，リオン社製パーティクルカウンタ KC-01型使用）内で行った。

2・1・1 基板および蒸発源

基板には、25mm×15mm×1mmのスライドガラス（松浪硝子工業製，品番 S1111）を使用した。Table 1 にスライドガラスの組成を示す。蒸発源に99.5%の Al 塊を用いた。

Table 1. Approximate composition (in wt%) of the substrate glass.

Designation	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	BaO	MgO	Al ₂ O ₃	ZnO
Soda-lime	70.0	12.0	4.0	7.0	1.5	1.0	1.0	4.0

2・1・2 蒸着装置

Fig. 1 に蒸着装置の概略を示す。真空容器はガラス製ベルジャ（φ420mm，高さ450mm）とベースプレートで構成され，その内部にW線フィラメント，基板ホルダー，シャッター，基板温度測定用熱電対および膜厚制御用基板など取付けてある。フィラメントから基板までの距離は80mm に設定した。

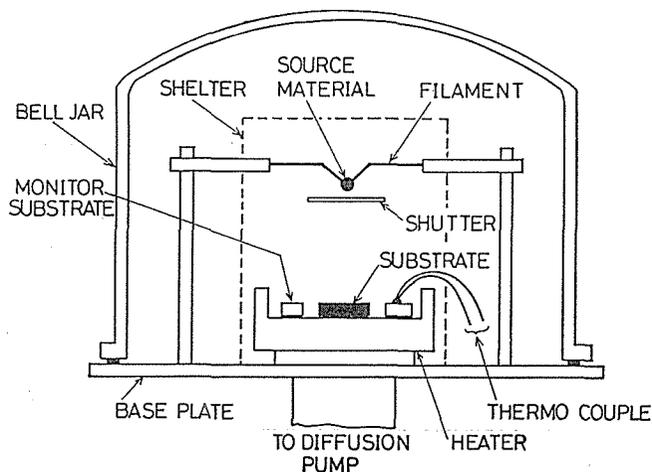


Fig. 1 Schematic diagram for the evaporating apparatus.

排気系としては補助排気として油回転ポンプ (250l/min) を使用し、主排気は液体窒素トラップ付油拡散ポンプ (4 インチ) を用いた。到達圧力は 2×10^{-6} Torr であった。圧力の測定には電離真空計 (若井田製, MODEL. IVG-1AT) を用いた。

Fig. 2 にベルジャ内部の写真を示す。

2・1・3 基板加熱

基板表面の吸着ガスをなるべく少なくするために、基板ホルダー ($\phi 100$ mm, 厚さ20mm, Al 製) にヒーター (出力40W) を取付け、基板と基板ホルダーを同時に加熱した。

Fig. 3 に基板加熱を施した場合の基板表面の温度特性を示す。基板の加熱は 1×10^{-5} Torr の減圧下で行い、温度測定は基板表面に熱電対を導電性塗料で接着して行った。

Fig. 3 において、Aは基板ホルダー表面が平坦な場合、Bは表面に窪み ($\phi 80$ mm, 深さ10mm) をつけた場合、さらにCはBの状態を Al 板 (厚さ1mm) で遮蔽した場合である。基板ホルダー表面の形状の違い、および遮蔽の有無により、基板表面温度の単位時間あた

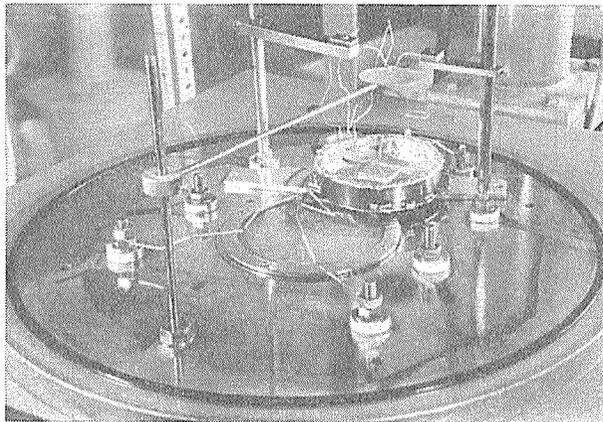


Fig. 2 Inner belljar.

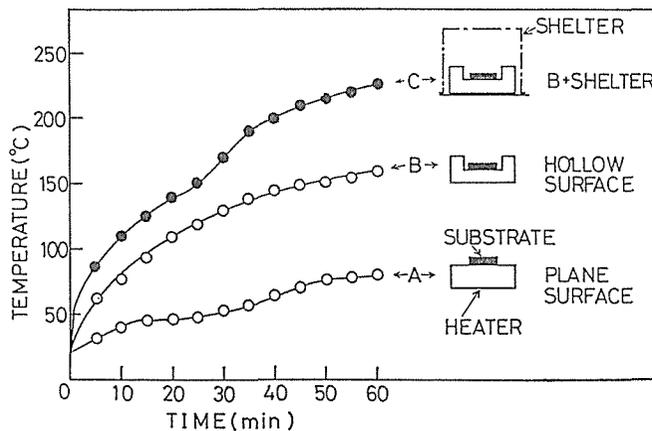


Fig. 3 Variation of the substrate temperature with time.

りの温度上昇率と到達温度に大きな違いが生ずることが判る. ここでは, Cの方式で基板の加熱を行った.

2・1・4 膜厚制御⁷⁾

蒸着膜の電気抵抗は膜厚の増加とともに減少することを利用して, 基板上に堆積する蒸着膜の抵抗値を監視することによって, 膜厚の制御を行った. この方式の制御では, あらかじめ膜厚と抵抗値の関係を校正しておく必要がある.

Fig. 4 に実験で求めた膜厚と抵抗値の校正図と抵抗測定用基板の形状を示す. ここで抵抗値は蒸着終了時の値であり, 膜厚は24時間経過後, 室温にて測定した値である. 膜厚測定には繰返し干渉計(波長, 5461Å)を使用した.

膜厚制御にあたっては, 抵抗値を抵抗計で測定しながら蒸着を行い, 所望の膜厚の抵抗値に達した時点で, シャッターを閉じて蒸気流を遮断した. この方式により誤差10%の薄膜を製作することができた.

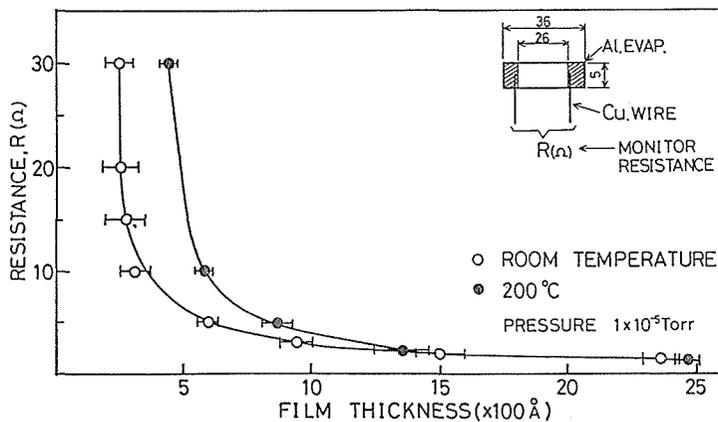


Fig. 4 Variation of the film resistance with film thickness.

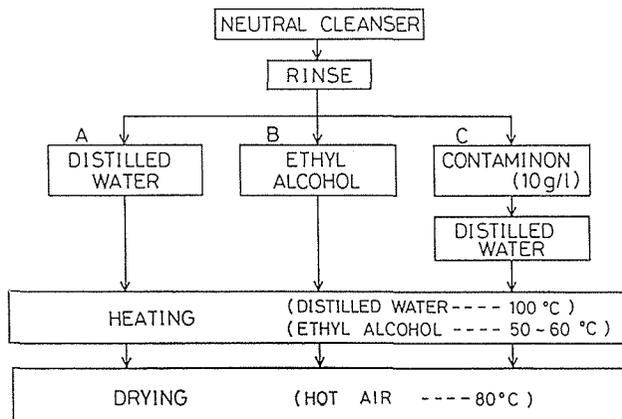


Fig. 5 Block diagram for the cleaning process.

2・1・5 基板表面の洗浄処理⁵⁾

基板表面は無機物や有機物が付着しているため取除く必要がある。

Fig. 5 に洗浄方法の手順を示す。ここでは、洗浄処理の違いによる付着力の変化をも検討するために、前洗浄の後、三とおりの異なった洗浄処理を行った。手順は前洗浄(中性洗剤洗い、流水すすぎ)の後、洗浄Aとして蒸留水洗い、洗浄Bとしてエチルアルコール洗い、洗浄Cとしてコンタミノン溶液洗い、蒸留水すすぎに分けて洗浄を行った。そして洗浄は超音波洗浄法により5分間行った。

乾燥においては、乾燥時間の短縮のために基板を洗浄処理溶液中で加熱(蒸留水は100°C、エチルアルコールは50°~60°C)した後、各溶液より取出して基板の下縁に溜る溶液を吸収しながら、熱風(約80°C)で乾燥した。

2・2 付着力の測定

付着力の測定方法には、引っかき法⁶⁾、引っ張り法⁷⁾、引き倒し法³⁾⁴⁾、および摩擦法²⁾などがあるが、まだ物理的に定義した量をきちんと測定する方法は確立されていない。しかし、付着力の強さに対応している量を同じ測定法によって測るならば、相対的な強さを比較することができる。ここでは、P. Benjamin らによって報告されている引っかき法⁶⁾により付着力を測定した。

2・2・1 引っかき法⁶⁾

先端が小球になっている針で、蒸着膜表面を引っかき、針の荷重を徐々に増やし、膜が剥離する際の荷重を測定する方法である。小球に荷重をかけ基板上的蒸着膜に押し付けたときの幾何学的関係を Fig. 6 に示す。

膜が剥離するときの臨界荷重を Wc [dyn]、小球の曲率半径を r [cm]、基板と小球との接触円半径を a [cm]、基板内の平均圧力を P [dyn/cm²]、とするとせん断力 F [dyn/cm²] は次式⁹⁾で示される。

$$F = [Wc / (\pi r^2 P - Wc)]^{1/2} \cdot P, \quad (1)$$

$$P = Wc / a^2 \pi. \quad (2)$$

ここで、 Wc は基板の変形によって膜が剥離する際のせん断力 F を与えるものと考えられる。そこで、基板上の薄膜を曲率半径のわかった針に荷重をかけて引っかき、傷の生ずるときの荷重および接触円半径を求めれば、(1)、(2)式より付着力をきめることができる。

2・2・2 付着力測定装置⁶⁾ および測定方法

Fig. 7 に引っかき法による付着力測定装置の概略を示す。装置は、水平梁(60mm)、分銅受け皿、針(先端半径10 μ m)、バランスおもりおよび基板固定用テーブル(60mm×60mm)などで構成されている。

測定にあたって引っかきは基板(テーブル)を移動(長さ10mm, 5mm/min)することに

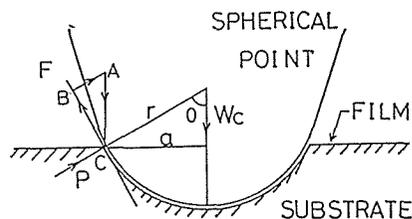


Fig. 6 Forces at the lip of indentation produced by a spherical point.⁶⁾

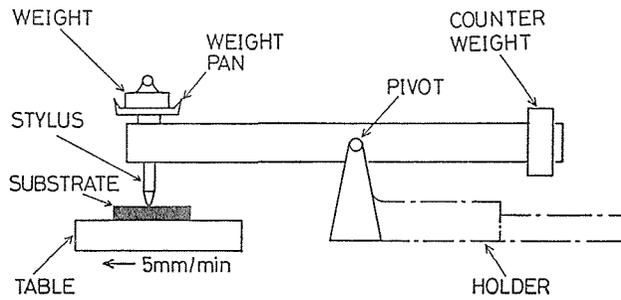


Fig. 7 Schematic view of the apparatus used for measurement.

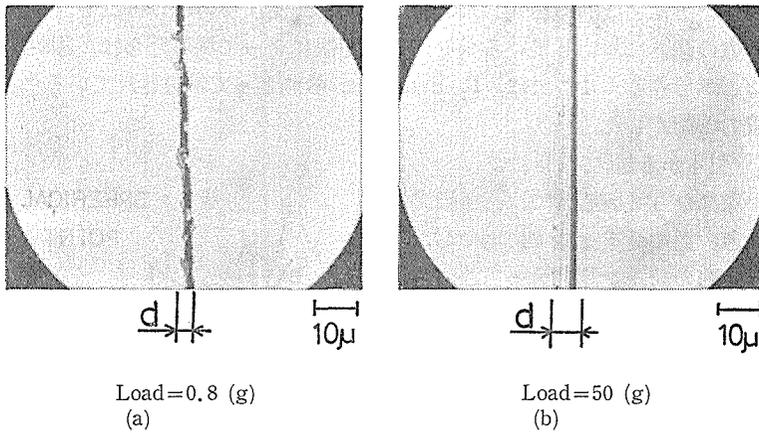


Fig. 8 Clear channels observed with an optical microscope, d ; the diameter of the circle of contact ; (a) T_s =room temperature ; (b) T_s =200°C.

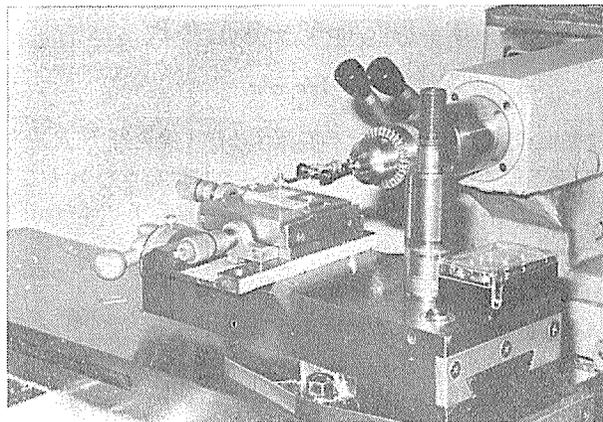


Fig. 9 Apparatus used for measurement.

より行った。また一回の引っかきを行うごとに分銅の載せ換え、およびテーブルの横方向への移動(0.3mm)を行った。引っかき傷の幅は反射型光学顕微鏡を用いて測定した。

Fig. 8 に引っかき傷の顕微鏡写真例を示す。この写真は基板温度を室温と 200°C にそれぞれ設定して蒸着(圧力 1×10^{-5} Torr, 膜厚 1200~1400Å)を行い付着力を測定(24時間後)した際の傷を測定したものである。Fig. 8 において付着力の弱い場合(a)には、剝離した膜が回りの膜に影響を与えるため、きれいな傷は得られないが、付着力が強い場合(b)には、剝離した傷跡および針と膜の接触部分も観察できる。ここでは、写真に矢印で示した幅 d を接触円直径として付着力の計算を行った。Fig. 9 に付着力測定装置の写真を示す。測定では、Fig. 7 に示す概略図のホルダー部分の固定とテーブルの移動に旋盤を利用した。

3 実験結果および考察

3・1 付着力の基板温度依存性

付着力の基板温度依存性についての測定結果を Fig. 10 に示す。この結果は、基板温度を室温および 50°C から 200°C まで、25°C おきに設定して蒸着(圧力 1×10^{-5} Torr, 膜厚 1880~2020Å)を行い、付着力を室温にて24時間後に測定したものである。この結果より、付着力は蒸着時の基板温度に大きな影響を受け、特に約 100°C から 125°C 付近にかけて急激な増加(100°C に較べて約20倍)を示すことが判った。

3・2 付着力と洗浄方法および経時変化

付着力と洗浄方法および経時変化についての測定結果を Fig. 11 に示す。この結果は、基板を洗浄処理した後(2・1・5項参照)、それぞれ処理方法の違う基板三枚を同時に蒸着

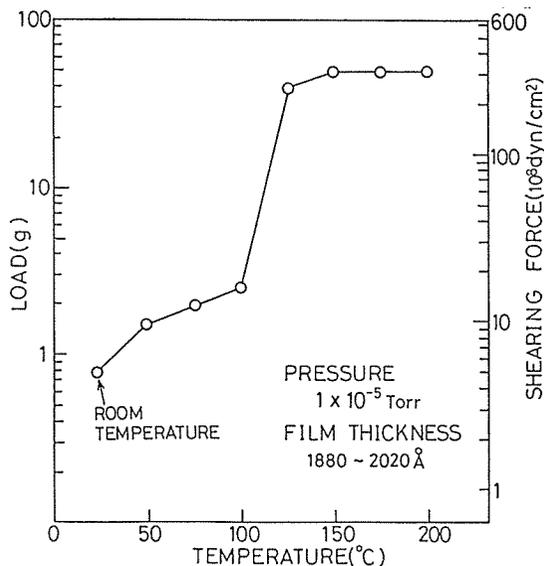


Fig. 10 Variation of adhesion with substrate temperature.

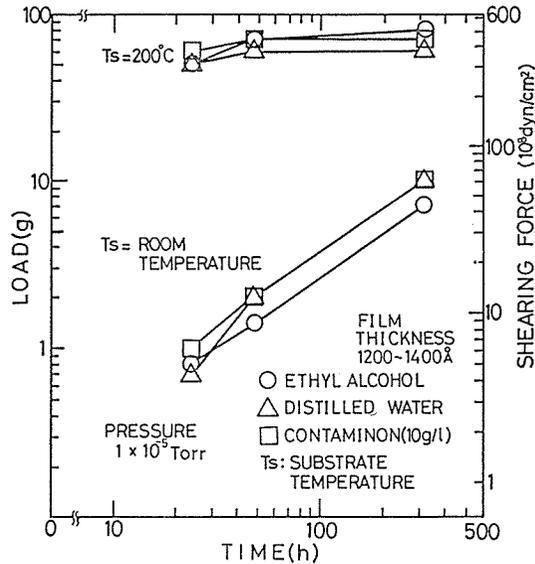


Fig. 11 Variation with time of the adhesion of the aluminum films deposited at room temperature and 200°C on the glass substrates which were arranged by three different cleaning processes.

して24, 48, 312時間後に室温にて付着力を測定したものである。そして基板温度を室温および200°Cに設定し、その影響をも検討した。

この結果より、洗浄方法の違いによる付着力の変化はほとんど認められなかった。また経時変化は室温にて蒸着を行った場合に顕著にみられ、付着力は約10倍(312時間後)の増加を示したが、200°Cの場合には約1.5倍程度の増加のみであった。

3・3 考 察

Al 蒸着膜の付着力が時間の経過と共に増加する現象は、蒸着膜中に含まれた酸素分子がガラス基板との境界面まで拡散して酸化層を形成するためと考えられている⁶⁾。また最近、オージェ電子分光法により、ガラス基板から拡散してきた酸素によるとみられる酸化層を検出したことが報告されている¹⁰⁾。

これらのことより Fig. 11 に示す経時変化は酸素が徐々に拡散しながら酸化層を形成するため付着力が増加し、Fig. 10 に示す基板温度依存性は加熱によって、経時変化が短時間に起こり、酸化および拡散が促進されるため付着力が増加すると説明できる。また基板温度依存性においては、次のことも同時に起っていると考えられる。それは基板加熱により、基板表面に吸着しているガスや内部に吸蔵されているガスが放出され、基板表面が清浄化された時点で、蒸着が行われたため付着力が増加する現象である。このことから、Fig. 10 において急激な付着力の変化が起ったと考えられる。

4 ま と め

ガラス基板に Al 蒸着を施して、引っかき法により付着力の測定を行い、次のような結果を得た。

(1) 基板洗浄方法の違いが、付着力に与える影響はほとんどなかった。

(2) 付着力の基板温度依存性は、基板温度が室温から 200°C の間において、100°C までは徐々に増加し、100°~125°C で急激な増加(約20倍)を示した。そして、150°C からほぼ一定値となり、室温に較べ約50倍の付着力の増加を確認した。

(3) 付着力の経時変化は、蒸着後24時間から312時間の間に、室温で蒸着した場合約10倍増加し、基板加熱(200°C)した場合約1.5倍の増加を示した。しかし、付着力は常に基板加熱を施した場合に大きな値を示した。

これらの結果より、蒸着膜製作過程で、付着力は蒸着時の基板温度および経時変化に大きく影響を受けることが確かめられた。

今後、さらに薄膜製作過程で付着力に大きな影響を与える真空度、蒸着速度および基板材料などについて検討したい。

最後に、実験に協力していただいた卒業研究生、竹内克之君に感謝します。

文 献

- 1) 網沢栄二, 稲垣賢一郎, 山中久彦: Al のイオンプレーティングにおける処理条件とその被覆の諸性質, 真空, VOL. 21 No. 1 (1978) p. 9.
- 2) 中島右智, 金森智恵美, 泉谷徹郎: スクラッチ法及びアブレイジョン法による蒸着膜の付着力の評価, 第42回応用物理学学会学術講演会 予稿集(1981)1a-E-3.
- 3) 菊地 章, 馬場 茂, 金原 粲: 銀蒸着膜の付着力強度, 第42回応用物理学学会学術講演会 予稿集(1981)9-PT-11.
- 4) 菊地 章, 馬場 茂, 金原 粲: 銀蒸着膜の付着力強度(II), 第29回応用物理学関係連合講演会 予稿集(1982)3p-C-12.
- 5) 青島正一, 山本進一郎: 薄膜の付着特性, 第18回応用物理学関係連合学術講演会 予稿集(1971) 31p-D-8.
- 6) P. Benjamin and C. Weaver: Measurement of adhesion of thin films, Proc. Roy. Soc. A254 (1960) 163.
- 7) 沢木 司: 真空蒸着, 日刊工業新聞社. (1965), P. 133.
- 8) 例えば, 三宅清司: 薄膜の基礎技術, 朝倉書店(1969), P. 178.
- 9) 金原 粲, 藤原英夫: 薄膜, 裳華房(1979). P. 113.
- 10) 佐藤和恭, 松田七美男, 馬場 茂, 金原 粲: Al 蒸着膜の付着力に対する酸化層の影響, 第29回応用物理学関係連合講演会 予稿集(1982), 3P-C-13.