

薄膜プロセスに関する研究 —代替透明導電膜の開発—

阿部 芳彦, 片山 直樹, 辻野 二郎*, 本間 工士*

Study on the Transparent Conducting Films —Development of Aluminium-doped Zinc Oxide Film—

Yoshihiko ABE, Naoki KATAYAMA, Jiro TSUJINO*, Norio HONMA*

抄 録

本研究は、代表的な透明導電膜である錫を添加した酸化インジウム(以下ITOと称す)膜に対して、光学特性や電気抵抗等の性能が匹敵する低コストの代替透明導電膜の開発を目的とした。代替透明導電膜としては安価で資源的に安定した酸化亜鉛(ZnO)をベースとし、ⅢB族元素(Al)を添加した膜(AZOと称す)を選定し、高周波マグネトロンスパッタ法により膜作製を行い、スパッタ条件(高周波出力、製膜時間、製膜ガス圧力等)や基板温度の影響について検討した。その結果、本研究で作製したAZO膜はITO膜とほぼ同等の性能を示すことがわかった。さらにAZO膜の化学的および機械的な耐久性の向上のために、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム膜との積層化を検討した。そのため、5種類の厚い酸化物膜を作製し、耐候性と硬さ等の物性値の測定・評価を行った。

キーワード：酸化亜鉛膜、透明導電膜、RFマグネトロンスパッタリング、比抵抗、硬度

Abstract

Transparent conducting Al-doped ZnO(AZO) films were prepared on quartz substrate by using radio frequency(RF) magnetron sputtering. In order to prepare efficient AZO films, the effect of rf power, coating time and Ar gas pressure as sputtering conditions and substrate temperatures were investigated. Consequently, the optical properties and resistivity of prepared films were equal to the properties of typical transparent conducting Sn-doped In_2O_3 (ITO) films. Improvement of chemical reactivity and mechanical properties of silicon oxide, Titanium oxide and Aluminum oxide as protective films of AZO film were examined.

KEY-WORDS : ZnO film, transparent conducting film, RF magnetron sputtering, resistivity, hardness

1. はじめに

透明導電膜は、光に対する透明性と適度な導電性を有する薄膜材料として、光通信関連分野で広く実用化されている機能性薄膜の一つである。透明導電膜としては錫を添加した酸化インジウム(ITO¹⁾)膜が良く知られており、OA機器、携

*：北海道電力㈱

* Hokkaido Electric Power Co., Inc.

事業名：共同研究(民間等)

課題名：薄膜プロセスに関する研究

帯電話等の液晶ディスプレイの透明電極に用いられている。また、他の応用面として透明導電膜は赤外線や紫外線をカットする光学的特性や、電磁波を遮断する電気的特性に優れているため、熱線反射性、低放射線性、電磁波シールド性等を付加した機能性建材ガラスとしての利用が注目されている。しかし、そのためにはITO膜と同等の性能を有し、低コストの薄膜材料の開発が必要とされている。

本共同研究は、ITO膜代替薄膜材料として低コスト化が期待できる酸化亜鉛系透明導電膜(アルミニウムを添加した酸化亜鉛、以下AZO膜²⁾)の開発を目指し、平成10年度に基本となる純酸化亜鉛膜についての製膜条件³⁻⁴⁾、酸、アルカリに対する化学反応性や機械的な耐久性を、平成11年度には作製したAZO膜の光学的特性・電気的特性の評価と製膜条件、酸化ケイ素や酸化チタン膜等との積層化による化学的および機械的な耐久性の向上について検討してきた。

その結果、ITO膜に匹敵する光学的・電気的特性を有するAZO単層膜を開発することができた。得られた性能の一例を示すと、

- 電気抵抗 $2 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$
- 380nm以下の紫外線域をほぼ吸収可能
- 570nmの可視光域での透過率が80%以上
- 5 μm 以上の赤外線域での反射率は70%以上

しかし、化学反応性に関しては単純な保護性膜との積層化では、期待したほどの効果が認められず、耐久性の向上は不十分であった。

本報告ではこれまで得られた結果について述べるとともに、基本となる各セラミックス膜(AZO, SiO₂, TiO₂, Al₂O₃)を比較的厚く(2~3 μm)作製し、各単層膜での硬さや弾性係数等の物性値の評価、さらに酸、アルカリに対する化学的反応性を明らかにした。同時に積層化及び保護膜の種類や膜厚が及ぼす耐久性への影響について言及する。

2. 実験方法

2.1 薄膜作製方法

各セラミックス薄膜試料は高周波マグネトロンスパッタリング装置⁵⁾(SPF-332H, 日電アネルバ⁶⁾)を用いて作製した。ターゲットは75.6mm径のZnO-2 wt%Al₂O₃, TiO₂(99.9%), Al₂O₃(99.9%)の3種類であった。スパッタガスには超高純度アルゴンガス(99.9999%)を用い、基板には熔融石英(20×20×0.6mm¹⁾)とスライドガラス(25×50×1.0mm¹⁾)の2種類を用いた。製膜条件はスパッタ圧力が全て5 Paで、厚膜作製用が高周波出力100-300W、製膜時間10.8-21.6ks、基板温度RT-573Kとし、透明導電膜単層膜及び積層膜作製用が25-400W, 5.4-10.8ks, RT-573Kであった。アルゴンプラズマによるスパッタ膜へのダメージを考慮して、ターゲット中心直下と45~50mm離れた位置の2箇所を熔融石英板を設

置し製膜を行った。各セラミックス膜の製膜条件をまとめて表1に示す。

2.2 X線回折

表1 製膜条件

	AZO膜	TiO ₂ 膜	Al ₂ O ₃ 膜
高周波出力(W)	50, 100, 200, 300, 400	50, 100, 300	50, 100, 200, 300
基板温度(K)	298, 573	298, 573	298, 573
製膜時間(ks)	5.4, 7.2, 10.8	10.8	3.6, 10.8, 21.6

作製した薄膜の結晶構造の解析はX線回折装置(MXP-18 AHF, ㈱マックスサイエンス)を用いて行った。測定方法は一般的な $\theta - 2\theta$ 法であり、X線源にはCuK α 線を用いた。

2.3 各種セラミックス膜厚の測定

作製したAZO膜の厚さは、蛍光X線膜厚計(micro II, 理学電機工業⁷⁾)を用いて測定した。測定に当たって数種類の膜厚サンプルを段差法により作製し、段差を表面粗さ計により測定し標準試料とした。標準試料に基づき励起法により検量線を作成し、製膜した試料の実際の膜厚を求めた。また、TiO₂膜とAl₂O₃膜は蛍光X線膜厚計の対象外であるため、様々な製膜条件のもとで同様の段差法により膜厚サンプルを作製し、レーザ顕微鏡(1LM21D, レーザテック⁸⁾)を用いて3次元画像の解析から計測し、製膜速度を求め膜厚を推定した。

2.4 光学特性の測定

作製したAZO膜の光学特性、近赤外線域(5 μm)での透過率をフーリエ変換赤外分光光度計(System 2000FT-IR, PERKIN ELMER)を用いて測定した。また、可視光域での透過率(570nm)及び紫外線域での吸収率(380nm)は自記分光光度計(UV-3100PC, ㈱島津製作所)を用いて測定した。なお、何れの装置においても、校正のために未処理の熔融石英板を比較校正用試料として用いた。

2.5 電気特性の測定

作製したAZO膜の電気抵抗($\Omega\text{-cm}$)は、抵抗率計(Loresta AP, 三菱油化⁹⁾)を用いて測定した。試料表面の電気抵抗値は水膜の厚さの影響を大きく受けるので、測定に先立ち製膜試料を恒温恒湿室(温度296K, 湿度55%)中に1昼夜放置してから測定を開始した。

2.6 硬さ及び縦弾性係数(ヤング率)の測定

セラミックス単層膜及び保護膜の硬さは、種々の膜厚及び組合わせの試料を作製し、超微小皮膜硬さ計⁶⁻⁸⁾(H100VP-HCU, ㈱フィッシャー・インストルメンツ)により測定した。

従来のビッカース硬度計が圧子を試料表面に押し込み、除荷後のくぼみを顕微鏡で測定し、その対角線の長さから硬さを求めるのに対して、この装置では設定した荷重まで一定割合で荷重を増加させながら、各荷重ごとに圧子の押し込み深さを計測して硬さを求めている(荷重範囲 0.4-1024mN)。同時に、設定荷重に達した後の除荷曲線からヤング率(縦弾性係数、ポアソン比を含む)を、弾性変形から弾性仕事量を、塑性変形から塑性仕事量と塑性硬さを求めることができる。本試験ではビッカース硬度計と共通の四角錐圧子を用いて測定を行ったが、現時点ではビッカース硬さ値との完全互換は得られていない。経験的なデータ解析によれば、塑性硬さに一定の係数(0.75)を掛けることにより、良い相関が得られることがわかっている。

薄膜の硬さ測定の問題点として、(1)軽荷重になるほど薄膜の表面形状や圧子の輪郭形状の影響を受けやすいこと、(2)膜厚と押し込み深さの関係が不明であること、(3)1mN以下の超微小荷重では測定環境からの影響、特に振動や温湿度の変動に対して敏感であること、等が挙げられる。そのためできるだけ高荷重で再現性のある測定を行うためには、前述したように均一で厚いセラミックス薄膜が必要であった。

2.7 耐食性の評価

作製したAZO膜とTiO₂膜およびAl₂O₃膜との複層膜について、その使用環境を考慮し2種類の腐食溶液(1 vol%塩酸、1 vol%水酸化ナトリウム)に対する耐食性を調べた。試験は各試料(1×1 mm)を腐食液中に室温で3.6ks間浸漬した。試験終了後、腐食液中に含まれる溶解亜鉛量、アルミニウム量及びチタン量をICPを用いて測定し、併せて光学顕微鏡やAFM観察による表面観察を行い、総合的な耐食性の評価を行った。

特に、平成12年度は保護膜の中でも透明性に優れたAl₂O₃膜を選定し、膜厚の効果について検討することとした。

3 結果および考察

3.1 AZO膜の厚さ変動

作製したAZO膜厚に及ぼす製膜条件の影響を表2に示す。何れの製膜時間においても基板温度が高くなるほど、AZO膜の厚さが減少していることがわかる。これは基板温度673 Kでは試料表面へのスパッタ粒子の突入により、局部的にAZO膜の構成粒子が再蒸発し消失するためである。室温では基板に到達したスパッタ粒子の拡散や移動はほとんどなく、到着位置でそのまま析出してしまいうため、形成されたAZO膜は不定形である。基板温度が473K近辺になるとスパッタ粒子の移動も活発となり結晶化し、特定配向をとって垂直方向への成長が優勢となる。そのため見掛けのAZO膜厚は増加することになる。

表2 AZO膜厚に及ぼす製膜条件の影響

(アルゴンスパック,高周波出力25W) 単位: nm

	5.4ks	10.8ks	18.0ks
298K	130	212	394
473K	207	425	642
673K	95	251	219

試料の位置(ターゲット直下の中心部と周辺部)によるAZO膜の膜厚分布への影響は、一般にターゲット寸法(75.6 mm)直下の中央と周辺では±30%程度の膜厚分布を示すとされている。しかし、本研究では周辺部は中心部から45~50mm離れており、僅かに薄い膜厚となると予想された。表3に試料位置によるAZO膜厚への影響を示すが、表より周辺部でのAZO膜厚は中心部の30%前後であり、予想された範囲内の数値を示した。

次に高周波出力を変えた場合の影響を示すと、表4のとおり高周波出力の影響が極めて大きく、100Wではプラズマ密度が急増し、それに伴いスパッタ粒子数が急増し、製膜速度が著しく速くなっていることがわかる。同時に出力が大きくなるとプラズマも広がり、ダメージの範囲も広がるのが予想される。

表3 試料位置によるAZO膜の厚さ変動

(高周波出力25W,製膜時間10.8ks) 単位: nm

	298K	473K	673K
中心部	—	310	333
周辺部	102	106	120

表4 AZO膜厚に及ぼす試料位置と高周波出力の影響

(製膜時間10.8ks,基板温度473K) 単位: nm

	25W	50W	100W
中心部	310	645	1716
周辺部	106	221	658

3.2 AZO膜の表面形態

作製したAZO膜の表面状態、特に表面粗さと製膜時間及び基板温度の影響をAFM装置を用いて観察するとともに、表面粗さを測定した。

AZO膜の表面形態に及ぼす基板温度の影響は、表5に示すように表面粗さ(Rz)は温度が高いほど大きく、製膜時間が長いほど大きくなる傾向のあることがわかった。これは

温度が高く時間が長いほど、試料の最外表面（プラズマ側）での物質移動が盛んであり、そのため物質供給が増え堆積速度が速くなり、析出サイトでの成長が優先となることと、プラズマに曝されていることによる析出形態への電磁気的な強制による影響と考えている。

表5 AZO膜の表面粗さに及ぼす製膜条件の影響
単位：nm

	5.4 ks	10.8 ks	18.0 ks
298 K	15.1	22.7	17.3
473 K	19.1	29.1	34.5
673 K	13.8	32.9	31.9

スパッタガス種の影響は、スパッタ圧力がHeガスが若干大きく、スパッタ率はHeガスがかなり小さい（Arガスの10%以下）ことから、優先成長が抑えられた膜生成が予想される。表6にAZO膜の表面粗さに及ぼすスパッタガス種の影響を示す。これによるとHeガスの方がより平滑になっていることがわかる。

3.3 セラミックス単層膜について

3.3.1 単層膜の結晶構造

図1にAZO膜、Al₂O₃膜およびTiO₂膜のXRDパターン

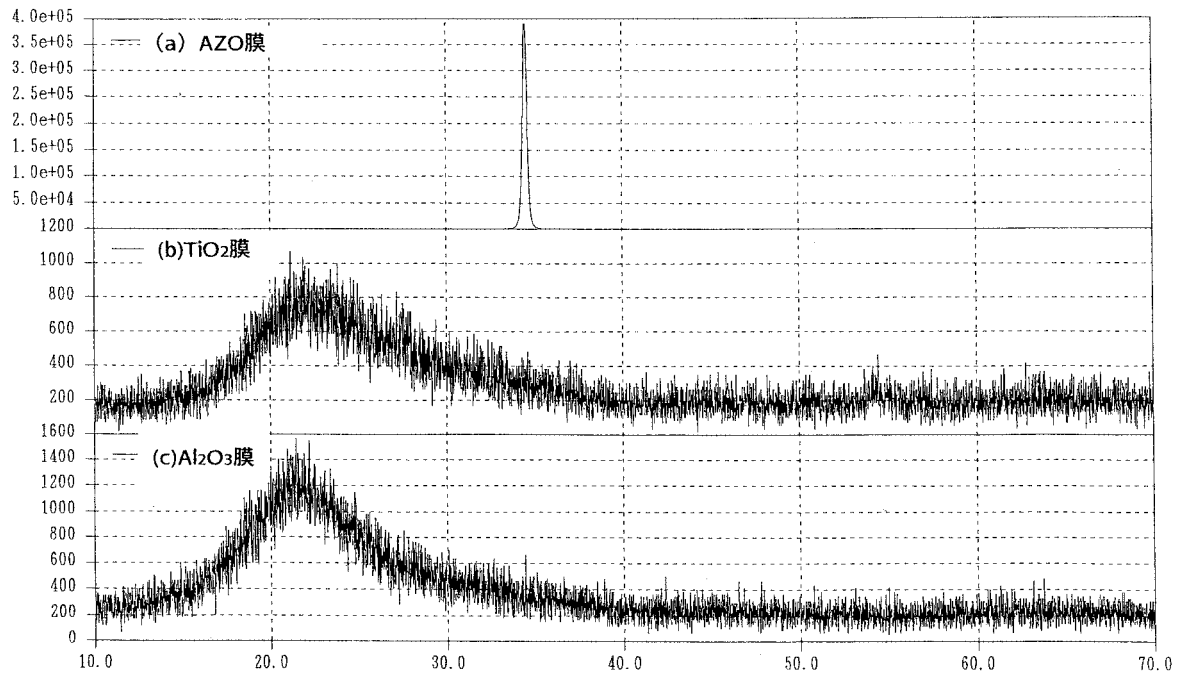


図1 単層膜のXRDパターン

表6 AZO膜の表面粗さに及ぼすガス種の影響
(高周波出力25W, 298K) 単位：nm

	5.4 ks	10.8 ks	18.0 ks	27.0 ks
Ar	15.1	22.7	17.3	32.4
He	—	—	10.7	20.8

を示す。AZO膜では(002)面からのピークのみが認められ、高いc軸配向性を有している。一方、Al₂O₃およびTiO₂膜からは、製膜時の基板温度にかかわらず回折ピークが認められず、これらの温度範囲ではアモルファス構造をとることがわかった。

3.3.2 単層膜及び積層膜の表面形態

図2にAZO膜、Al₂O₃膜及びTiO₂膜のSEM像を示す。AZO膜は数100nmの粒子から成り、各粒子には明瞭なファセットが認められる。これらのファセット面はc軸に対して約30度傾斜した(101)面と考えられる。

Al₂O₃膜は100~200nmの粒子からなり、粒子間には間隙が認められる。一方、TiO₂膜は微細で緻密な表面となっている。

図3(a)と(b)にAZO膜上にAl₂O₃膜をコーティングした積

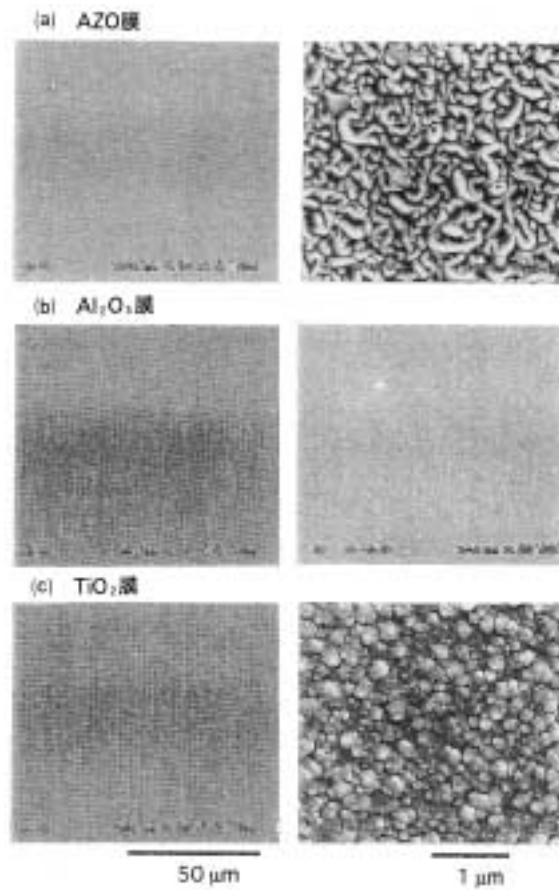


図2 単層膜のSEM写真

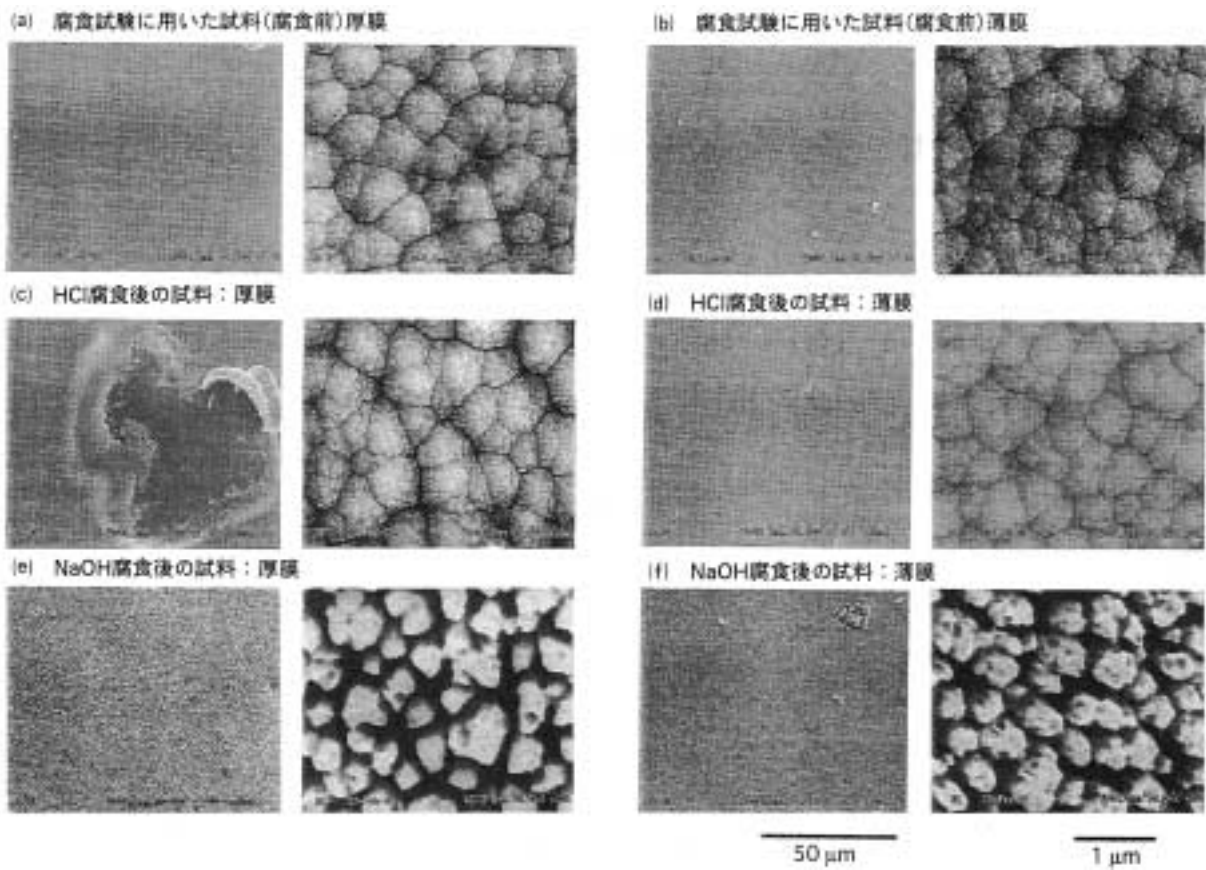


図3 腐食試験後の膜表面のSEM写真

層膜のSEM像を示す。表面には100nm以下の微細な粒子と、これらが凝集した500nm～1mm程度の二次粒子が認められる。また、二次粒子間には間隙を伴う粒界が形成されている。

3.4 セラミックス薄膜の物性評価

薄膜の硬さ測定に関する最近の報告によると、正確な硬さ測定のためには最大押し込み深さ(最大荷重を荷重した時)の6～10倍の残存膜厚が必要であるとされている(有限要素法による応力解析のシュミレーションの結果、塑性硬さでは1/6以上)。このため単層膜の物性評価は何れも高出力で長時間かけて作製した厚い皮膜を対象とした。そのため、得られた物性値は必ずしも透明導電膜用の各製膜条件で得られた薄膜と厳密には同じではない可能性がある。

各薄膜の物性値を比較すると、AZO膜が予想に反して硬く、ヤング率も大きい。耐摩耗性だけに限れば、AZO単層膜で十分な硬さを示すことがわかった。

表7のAZO薄膜での結果から、比較的厚い単層膜を低荷重(5-25mN)で測定した時のみ、最大押し込み深さは膜厚の1/6-1/10の範囲に入っており、ほぼ類似の数値を示している。しかし、荷重が大きくなるに従い基板に由来する物性値への影響が認められるようになり、硬さの上昇とヤング率の低下が生じている。

表7 AZO膜の物性値に及ぼす膜厚の影響

	荷重(mN)	AZO膜				
		5	10	25	50	100
最大押し込み深さ (μm)	5	0.202	0.143	0.162	0.159	0.18
	10	0.317	0.21	0.219	0.228	0.262
	25	0.417	0.376	0.402	0.431	0.413
	50	0.71	0.541	0.617	0.63	0.627
	100	0.878	0.761	0.914	0.931	0.901
	200	1.236	1.149	1.38	1.359	1.289
換算塑性硬さ	5	363	988	1110	907	942
	10	329	952	1981	1334	609
	25	605	857	865	948	972
	50	638	892	1288	990	762
	100	735	1029	1100	929	817
	200	791	961	1008	1032	876
ヤング率 (Gpa)	5	104	133	92	100	75
	10	98	141	111	110	96
	25	117	126	103	84	92
	50	105	130	85	83	90
	100	103	133	82	80	90
	200	106	120	75	77	89
膜厚(μm)		2.008	4.016	0.095	0.282	0.707
成膜温度(K)		473	298	298	298	298

表8に示したようにAl₂O₃膜は硬さは僅かに低い、ヤング率が比較的高く強固な膜と判断された。また、TiO₂膜は極めて柔らかくAZO膜の半分ほどの硬さであり、しかもヤング率も小さいことがわかった。

これら単層膜について種々の厚さの薄膜を作製し物性評価をした結果、基板の影響を受けずに、膜材料だけの物性値を示させるためには、いずれの膜も100W、10.8ks以上のコーティング(膜厚で1μm前後)が必要であることがわかった。

当然、負荷荷重が低いほど最大進入深さが浅くなるため、軽荷重ほど膜厚的に正確な数値を示していることになるが、反面、薄膜表面の形状や各種の振動の影響を受けて、バラツキも大きくなっている。

表7～8に示した数値は、いずれも平均値(9点)であり、各表中に示した最大押し込み深さ(μm)とは最大負荷荷重時の圧子の押し込み深さであり、換算塑性硬さとは荷重を完全除荷した時の最終的に残った圧子の押し込み深さから求めた値である。ヤング率(GPa)とは最大負荷荷重の除荷を開始した時の弾性回復量から求めた値である。

厚いセラミックス単層膜から求めた物性値を示すと、

AZO膜 超微小硬さ 857～1,029(厳密には換算塑性硬さ)
ヤング率 120～141GPa
(製膜条件：室温，400W，6.12ks)

TiO₂膜 超微小硬さ 376～476
ヤング率 94～115GPa
(製膜条件：300℃，300W，10.8ks)

Al₂O₃膜超微小硬さ 825～1,006
ヤング率 137～167GPa
(製膜条件：300℃，300W，21.6ks)

また、参考のため標準基板として用いた溶解石英板の数値を示す。

超微小硬さ 932～1,044
ヤング率 81～92GPa

表8 TiO₂膜とAl₂O₃膜の物性値に及ぼす膜厚の影響

	荷重(mN)	TiO ₂ 膜			Al ₂ O ₃ 膜		
		5	10	25	50	100	200
最大押し込み深さ (μm)	5	0.159	0.173	0.179	0.186	0.163	0.13
	10	0.235	0.261	0.29	0.264	0.235	0.202
	25	0.394	0.431	0.491	0.403	0.439	0.353
	50	0.622	0.624	0.705	0.63	0.632	0.515
	100	0.902	0.896	1.01	0.91	0.929	0.757
	200	1.323	1.425	1.425	1.314	1.327	1.122
換算塑性硬さ	5	1022	598	476	485	1049	1006
	10	1224	594	389	590	1220	920
	25	597	692	376	1117	866	825
	50	966	801	402	759	938	873
	100	984	880	439	830	905	870
	200	969	476	476	863	955	871
ヤング率 (Gpa)	5	97	100	115	96	91	165
	10	99	98	109	95	98	167
	25	193	94	107	95	83	162
	50	86	89	102	89	83	155
	100	86	89	97	87	81	150
	200	82	94	94	85	82	137
膜厚(μm)		0.284	0.284	0.852	0.081	0.081	0.486
基板温度(K)		298	573	573	298	573	298

3.5 積層膜における物性評価

上述のAZO膜上に保護性皮膜を積層化した試料について物性評価を行った。表9～10に各薄膜の推定膜厚(レーザ顕微鏡)と測定値(平均値)を示す。

多層化に伴う物性変化は、表9からSiO₂膜とAl₂O₃膜との組み合わせでは硬さとヤング率の低下、TiO₂膜では硬さとヤング率の上昇を示しており、単層膜との比較からいずれの

場合もAZO膜の影響を受け、押し込み深さも膜厚の1/6以内を越えていることがわかった。

また、表10からAl₂O₃膜とTiO₂膜で保護膜の厚さをそれぞれ6倍と2倍とした時の物性が、Al₂O₃膜では硬さとヤング率の上昇が、TiO₂膜では硬さの低下とヤング率の上昇となっており、これは膜厚増加に伴う保護膜からの寄与によるものである。各積層膜の組み合わせの数値から、押し込み深さが膜厚の1/6以内におさまっているのは荷重10mN以下であることがわかる。

表9 AZO膜との積層化に伴う物性値の変化

	積層膜	AZO膜	+SiO ₂ 膜	+TiO ₂ 膜	+Al ₂ O ₃ 膜
最大押し込み深さ (μm)	5	0.143	0.159	0.172	0.148
	10	0.21	0.278	0.258	0.219
	25	0.376	0.426	0.413	0.403
	50	0.541	0.615	0.595	0.582
	100	0.761	0.933	0.855	0.864
	200	1.149	1.328	1.073	1.149
換算塑性硬さ	5	988	1110	561	764
	10	952	683	538	803
	25	857	817	613	632
	50	892	795	677	676
	100	1029	700	750	674
	200	961	683	937	961
ヤング率 (Gpa)	5	133	100	112	135
	10	141	79	116	141
	25	126	92	119	127
	50	130	94	114	123
	100	133	87	110	115
	200	120	91	152	120
膜厚(μm)		4.016	2.008/ +0.426	2.008/ +0.852	2.008/ +0.243
基板温度(K)		298	673	573	573

表10 積層膜の物性値に及ぼす保護膜の厚さの影響

積層膜	荷重(mN)	AZO膜	+TiO ₂ 膜	+TiO ₂ 膜	+Al ₂ O ₃ 膜	+Al ₂ O ₃ 膜	+Al ₂ O ₃ 膜
最大押し込み深さ (μm)	5	0.143	0.172	0.181	0.148	0.144	0.146
	10	0.21	0.258	0.24	0.219	0.236	0.201
	25	0.376	0.413	0.436	0.403	0.401	0.347
	50	0.541	0.595	0.622	0.582	0.609	0.517
	100	0.761	0.855	0.918	0.864	0.882	0.751
	200	1.149	1.073	1.334	1.149	1.259	1.073
換算塑性硬さ	5	988	561	447	764	762	769
	10	952	538	581	803	642	875
	25	857	613	486	632	651	854
	50	892	677	534	676	609	828
	100	1029	750	532	674	640	863
	200	961	937	555	961	721	934
ヤング率 (Gpa)	5	133	112	128	135	157	147
	10	141	116	141	141	137	174
	25	126	119	126	127	125	166
	50	130	114	124	123	116	162
	100	133	110	115	115	111	156
	200	120	152	109	120	105	152
膜厚(μm)		4.016	2.008/ +0.852	2.008/ +1.704	2.008/ +0.243	2.008/ +0.486	2.008/ +1.458
基板温度(K)		298	573	573	573	573	573

3.6 AZO膜の電気及び光学特性

3.6.1 AZO膜の電気抵抗について

薄膜の電気抵抗の表示には、抵抗率（一般的ではあるが、定義的に不明朗）、表面抵抗率、体積抵抗率（比抵抗でも可）、導電率などがあるが、本研究ではAZO膜の厚さを考慮し体積抵抗率で表すことにした（単位：Ω・cm）。

作製した溶融石英板上のAZO膜は前述したように膜厚を測定した後、恒温恒湿室内に一定時間放置してから体積抵抗

率を求めた。ターゲット直下の中心部で作製したAZO膜からは10⁻³台の比抵抗を示す試料が数例得られたのみであったが、高い高周波出力で作製した周辺部の試料から10⁻³台の比抵抗のAZO膜が比較的容易に得ることができた。表11にAZO膜の電気抵抗値に及ぼす高周波出力の影響を示す。表から、電気抵抗の低下はプラズマからのダメージが少ない周辺部に集中し、しかも蒸着時間が同じであれば、出力が大きく厚いほど大きいことがわかる。また、基板温度の影響は受けず、いずれの温度でも中心部に比べ周辺部での電気抵抗値は1/10程度となっている。

本年度の開発目標であるAZO膜の電気抵抗値は10⁻⁴ Ω・cm台であるが、現時点のAZO膜では若干高い1.3×10⁻² Ω・cmの数値が得られており、もう一段の低下が望まれるところである。当初のAZO膜が10⁻² Ω・cm台であったことを考えると、1/10以下まで順調に電気抵抗の低下を達成してしているとも言える。電気抵抗の低下を招いた主たる原因は、酸化亜鉛膜へのアルミニウムの添加であることがこれまでの文献から明らかにされている。それによれば電気絶縁性酸化亜鉛膜から導電性AZO膜への転換は、アルミニウム原子の酸化亜鉛結晶中の亜鉛原子の置換に起因するとされている。しかし、本年度の電気抵抗値の低下はスパッタ装置に由来して

表11 AZO膜の電気抵抗値（比抵抗）
（蒸着時間10.8ks, 基板温度473K） 単位：10⁻² Ω・cm

	25W	50W	100W
中心部	3.44	3.05	2.35
周辺部	0.38	1.36	0.13

いる可能性も考えられる。基板温度の上昇に伴う結晶化に加えて、プラズマによる膜ダメージの軽減、製膜に伴う膜応力の低下や不純物混入による影響が挙げられる。従って基本的にはターゲットの酸化亜鉛中のアルミニウム量を増加する方法が一番有力視される。

以下に、作製したAZO膜で得られた最小電気抵抗値と製膜条件をまとめた。

試料の位置：周辺部、

スパッタリングガスの種類：アルゴンガス、

高周波出力：25W以上、

基板温度：473~673K、

蒸着時間：5.4ks以上、

AZO膜厚：200nm以上、

得られた比抵抗：1.0~2.0×10⁻³ Ω・cm

次にこれらの条件で作製したAZO膜について、その光学特性を測定した。

3.6.2 AZO膜の赤外線域での透過率

本研究ではAZO膜の機能性ガラスへの利用を考えており、そのためにはAZO膜は優れた赤外線カット性に有し室内側からの熱線である遠赤外線-5 μ m以上の赤外線域-の反射率の大きくなければならない。しかし、本年度使用したフーリエ変換赤外分光光度計では正確な吸収率の測定が困難とされているため、波長5 μ mでの透過率を測定し、電気抵抗の結果と併せて比較することとした。標準物として未処理の熔融石英板の赤外分光特性を測定したところ、5 μ m以上の長波長側でランダムな吸収が認められたので、測定波長は1.9~5 μ mの範囲とした。

低い電気抵抗を示すAZO膜で測定された波長5 μ mでの透過率を表12に、同時に表には試料位置（中心部と周辺部）や製膜条件が透過率に及ぼす影響についても示す。透過率の高低は赤外線の透過の難易を示し、透過率が低いことは透過を妨げるメカニズムの存在を示唆している。赤外線の散乱や吸収（エネルギー的）、反射（物質的、エネルギー的）などによって透過率の低下がもたらされるとすれば、ほぼ同質のAZO膜の比較では透過率の数値から反射率の変化の傾向を推測できそうである。即ち、反射率が高いほど透過率が低い数値を示していると考えられる。試料位置の影響はAZO膜の厚い中心部の方が高い透過率を示すという結果となっており、これは膜厚による物質的な吸収の影響の小さいことを意味しているのか、プラズマによるダメージの影響によるのかは不明であり、今後の検討課題である。一般的傾向として、高周波出力が大きいほど透過率の低下が認められることから、透過率へのAZO膜厚の影響は顕著であるといえる（表4参照）。

赤外線の透過率が最小を示す製膜条件は次のとおりであった。

- 試料の位置：周辺部、
- スパッタリングガスの種類：アルゴンガス、
- 高周波出力：100W、
- 基板温度：473K、
- 蒸着時間：10.8ks以上、
- AZO膜厚：840nm、
- 赤外線透過率（5 μ m）：2%

表12 AZO膜の赤外透過特性
(製膜時間10.8ks, 基板温度473K) 単位：%

	25W	50W	100W
中心部	30	12	6
周辺部	17	15	2

3.6.3 AZO膜の可視光域での透過率

同一のAZO膜を用いて波長570nmの可視光で透過率を測定し、機能性ガラスに利用する際に求められる透明度の高さを検討し、表13に可視光域での透過率に及ぼす高周波出力の影響を示す。測定結果は未処理の熔融石英板からの透過率を

表13 AZO膜の可視光の透過率（%, 570nm）
(製膜時間10.8ks, 基板温度473K)

	25W	50W	100W
中心部	100	99	68
周辺部	100	99	100

補正した後の値である。最も厚いAZO膜(2.3 μ m)で70%程度である以外は、AZO膜が着色しているにもかかわらず透過率はほぼ100%であることがわかった。

可視光域の透過率が100%を示す製膜条件は次のとおりであった。

- 試料の位置：中心部、周辺部、
- スパッタリングガスの種類：アルゴンガス、
- 高周波出力：25W以上、
- 基板温度：473~673K、AZO膜厚：700nm以下、
- 可視光透過率（570nm）：100%

3.6.4 AZO膜の紫外線域の吸収率

AZO膜を機能性ガラスに利用する際には、波長380nmの紫外線で吸収率を測定し、室外からの紫外線カット性に優れているか否かを調べる必要がある。表14に紫外線域での吸収率に及ぼす高周波出力の影響を示す。測定結果は未処理の熔融石英板からの透過率を補正した数値である。

AZO膜の紫外線吸収率は、膜厚が厚くなるほど大きくなる傾向を示しているが、高周波出力に大きく依存していることがわかる。25Wでは周辺部の吸収率が半減しているが、100Wでは7%程度の低下にとどまっている。この原因は製膜速度やプラズマの影響をはじめ、装置の特性などによると考えている。

紫外線域の吸収率が100%を示す製膜条件は次のとおりであった。

- 試料の位置：中心部、
- スパッタリングガスの種類：アルゴンガス、
- 高周波出力：50W以上、
- 基板温度：473K、
- AZO膜厚：650nm以上、
- 赤外線吸収率（380nm）：100%

表14 AZO膜の紫外線の吸収率(%, 380nm)
(製膜時間10.8ks, 基板温度473K)

	25W	50W	100W
中心部	95	100	100
周辺部	40	55	93

3.7 AZO膜の化学反応性について

3.7.1 AZO膜の複層化に伴う耐食性

AZO膜の最適製膜条件を用い、積層膜として酸化チタンと酸化アルミニウム膜を被覆した。前述したAZO膜の表面粗さ結果から、保護膜としては30nm程度の凹凸をカバーできる厚さが必要であり、また昨年度のデータから酸化チタンの被覆率が良くないことを考慮し、積層膜として500~1000nmの膜厚を目指とした。2種類とも同じ製膜条件で、高周波出力300W、製膜時間10.8ks、基板温度573Kとした。

作製したAZO膜+TiO₂膜(保護膜)とAZO膜+Al₂O₃膜(保護膜)の2種類の複層膜について耐食性試験を行った。ICPによる溶出試験結果を表15に示す。双方の複層膜(前者を以下A+Ti膜と、後者を以下A+Al膜と称す)とも、浸漬3.6ksでAZO膜中の亜鉛が明瞭に検出されており、特に塩酸に対しては保護性がほとんどないことがわかった。

表15 複層膜成分の溶出試験 (ICP測定)

単位: ppm

	AZO膜+TiO ₂ 膜				AZO膜+Al ₂ O ₃ 膜			
	HCl		NaOH		HCl		NaOH	
	60s	3.6ks	60s	3.6ks	60s	3.6s	60s	3.6ks
Zn	0.200	25.82	0	0.425	20.68	25.36	0	0.421
Al	0.039	0.326	—	0.189	0.329	0.094	0.041	16.3
Ti	0.003	0.079	0.009	0.014	0.004	0	0.005	0
Al/Zn	0.19	0.01		0.40	0.02	0.04		09.90

また、Al/Zn比で比べると、A+Al膜のNaOH3.6ks浸漬で極めて大きい値を示し、A+Ti膜の100倍に達する。これはAZO膜中のAlに加えて保護膜そのものが溶解していることを示している。同じ現象がHCl3.6ks浸漬でも認められるが、Al₂O₃保護膜の溶出はNaOHの方が遙かに大きいことがわかる。一方、TiO₂保護膜はあまり大きな溶出を示していない。AZO膜の溶出はHClが極めて大きく、基本的に保護膜の種類に依存していないことから、保護膜中に欠陥が存在しそれを通して腐食液が比較的早期に到達したことがわかる。そのため、事前に想定した保護膜の厚さでもAZO膜の表面粗さに基づくギャップを埋めきるには不十分であると判断された。

Al₂O₃保護膜の化学的な不安定さは、アルゴンプラズマ中

でのスパッタ粒子(Al₂O₃)中のO欠損によってもたらされた可能性があり、また、製膜条件、特に基板温度による膜構造の影響も考えられる。反面、TiO₂膜については昨年度の結果から、保護効果なしと判断していたが、今回は厚膜としたこともあり期待どおりの効果を示している。

いずれにしてもAZO膜の溶出は保護膜中の欠陥(ピンホールなど)を通して、直接AZO膜が腐食液に接触して生じたものであるから、保護膜の緻密化を図りAZO膜の露出部を少なくすることが有力な方法と思われる。特に、Al₂O₃膜の挙動はAZO膜がAlを含んでいることから、腐食試験で溶出したAlがいずれに不明であった。

3.7.2 保護膜単体及び積層膜の耐食性

3.7.2.1 腐食液中の溶解金属濃度

表16に保護膜単層のICP測定結果を示す。Al₂O₃膜はHClにやや溶解し、NaOHには約20倍多く溶解している。一方、TiO₂はいずれの溶液に対してもほとんど溶解は見られない。従って、保護膜単層ではTiO₂膜の方が耐食性に優れていることがわかった。ただし、製膜条件によって、特にある範囲の厚さでTiO₂膜は黒色化する傾向を示すため、透明性に関してはAl₂O₃膜の方が極めて優れていることがわかった。

表16 保護膜単層の腐食試験結果

溶解金属濃度 (ppm)	Al ₂ O ₃ 膜		TiO ₂ 膜	
	HCl	NaOH	HCl	NaOH
Al	0.393	7.7	—	—
Ti	—	—	0.009	0.001

表17にAl₂O₃積層膜のICP測定結果を示す。HClへの浸漬の結果、溶液中へのZnの溶解が認められた。また、保護膜の薄い試料では溶解量が約2倍に増加している。なお、溶解量を膜厚に換算すると保護膜が薄膜の場合には、溶解亜鉛量をAZO膜に換算すると、約1400nmに達し、AZO膜のほとんどが溶解していることがわかった。

NaOHへの浸漬によって、Alの溶解量は厚膜になるほど多く、薄膜の場合の2倍以上となり、Al₂O₃膜自体が溶解していると思われる。またZnの溶解はHClに比較して少ないが、膜厚に換算すると20nm程度の溶出と考えられる。NaOHの場合の方がHClよりも溶解量が少なくなった原因は、保護膜の効果ではなく、AZO膜の耐アルカリ性によるものと考えられる。これは昨年度行った予備的な腐食試験でも同様な傾向を示していた。

表17 AZO膜+Al₂O₃積層膜の腐食試験結果

溶解金属濃度 (ppm)	HCl		NaOH	
	厚膜(μm) 2.008+1.458	薄膜(μm) 2.008+0.0243	厚膜(μm) 2.008+1.458	薄膜(μm) 2.008+0.0243
Zn	46.95	106.5	1.856	1.694
Al	1.274	2.5	155	69.37
膜厚換算(nm)	620	1400	24.5	22.4

膜厚は溶解重量からAZO材の理論密度を用いて計算し、推定換算した数値である。(溶解重量/5.678/腐食面積)

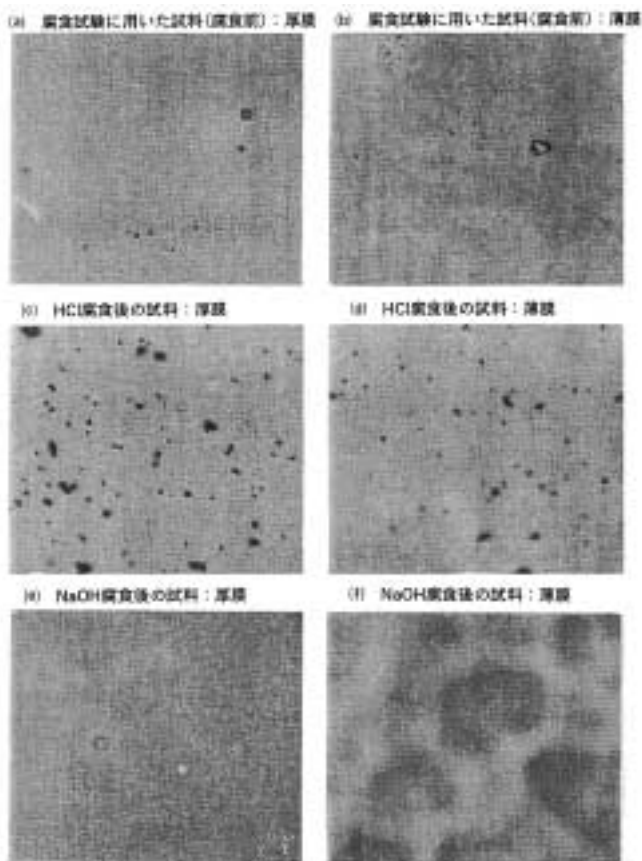


図4 腐食試験後の膜表面の光学顕微鏡写真

3.7.2.2 腐食試験後の単層膜及び積層膜の表面形状

図3(c)と(d)にHCl腐食後のSEM写真を示す。厚膜，薄膜試料ともに低倍率(×1000)の写真からわかるように，数10mmの局所的な腐食が確認される。また，高倍率(×30000)の写真は腐食部以外の平坦部分のものであるが，腐食前と膜表面の形態が同じで変化が認められない。従って表7のAl₂O₃単体の高い耐食性の結果と合わせて，HClによる腐食はAl₂O₃膜のピンホールあるいは粒界の間隙の大きい部分から局部的に進行したものと考えられる。

図3(e)と(f)にNaOH腐食後のSEM像を示す。高倍率の写真から明らかなように，厚膜，薄膜試料とも膜全面で一様にポーラスな腐食の発生が確認されている。Al₂O₃単層膜は表7と表8からもNaOHに溶解することが明らかであり，粒界など溶液との接触面積の大きな部分から腐食が進行していると考えている。

図4に同じ試料の光学顕微鏡写真を示す。写真からHCl溶液に対しては数10mmの局所的な腐食であり，NaOH溶液に対しては微細で一様な腐食の様子が確認される。

これらのことからAZO膜の耐久性の向上には，保護膜としてTiO₂膜とAl₂O₃膜の何れであっても単層では厚膜であっても不充分である。特に表16の結果から，Al₂O₃膜は比較的HClに強く，硬さも充分にあるがNaOHに溶解しやすい，TiO₂膜はHClよりもNaOHに強いが，比較的柔らかいこと

がわかった。そのため，これらの膜特性を活かした組み合わせ，即ちAZO/TiO₂/Al₂O₃膜による多重積層膜が有力視される。

4 結 論

透明導電膜(AZO膜)に対する保護膜として，主にTiO₂膜とAl₂O₃膜に対して物性値(硬さ，ヤング率)と酸・アルカリに対する耐食性を検討した結果，耐腐食性の観点からはAl₂O₃膜が優れるが，物性の観点からはTiO₂膜が優れることがわかった。また，膜厚などの影響についても検討したが，大きな改善が得られてないことや，実用面から厚さに限界があることを考慮し，保護膜としては2種類以上の積層を考える必要があると結論された。

平成13年度はベースとなるAZO膜の製膜条件を一定とし，保護膜の多重積層化について検討する。また現在の機能性ガラスに利用されているコーティング膜の厚さは，100nm以下と考えられることから，透明導電膜全体の膜厚の減少に伴う性能変化についても検討する。

参考文献

- 1) 水橋 衛；透明導電体ITO膜 その発現のメカニズムと将来展望 パリティ Vol.12 No.12, pp.20-27, (1997)
- 2) 南 内嗣；ZnO系透明導電膜 応用物理 Vol.61 No.12 pp.1255-1258, (1992)
- 3) 辻 隆志・小嶋裕之・広橋光治；RFスパッタリングによるZnO透明導電薄膜特性へのAr圧力と基板温度の影響 表面技術 Vol.46 No.9, pp.996-1002, (1998)
- 4) T.Minami,H.Sato,S.Takata,N.Ogawa & T.Mouri；Large-Rea Milky Transparent Conducting Al-Doped ZnO Films Prepared by Magnetron Sputtering J.J. Appl.Phys. Vol.31 No.8A, p.L1106-L1109, (1992)
- 5) R.F.Bunshah et al；DEPOSITION TECHNOLOGIES for FILMS and COATING-Developments and Applications- NOYES PUBLICATIONS 585pp., (1982)
- 6) 大村孝仁；ナノインデンテーション法の装置と原理 表面技術 Vol.51 No.3, pp.255-261, (2000)
- 7) 長島伸夫,松岡三郎,宮原健介；AFM技術による微小硬さ測定 日本機械学会論文集(A編)Vol.61 No.2,pp.416-422, (1995)
- 8) 林 浩孝；超微小硬さ試験機による薄膜評価方法 金属 Vol.69 No.2,pp.49-51, (1999)