

# 透明導電フィルム・ガラス

三容真空工業株式会社 取締役 (技術開発担当)  
 (前)大阪工業技術試験所 技術交流推進センター 所長

田畑三郎

## 1 はじめに

透明導電膜を利用した電子部品には古くから撮像管、EL表示板、高速輸送体の窓ガラスの防曇防水部品等があった。最近では、フレキシブルな有機高分子フィルムやガラスを基板として液晶表示、プラズマ・ディスプレイ、電子写真用などエネルギーメディア、情報メディアにおいて電気・光学的な利用範囲が急速に拡がりつつある。そこで、透明導電膜の有効利用をはかるためにその開発状況とこれにまつわる多くの問題点を明らかにする必要がある。透明導電膜を構成する材料の特性は、膜の有用性と関連して利用分野の拡大に関連する重要な要素である。基材がプラスチックフィルムやガラス等の区分はあるにしても基本的性質については共通的にかかわり、しかも特性を大きく左右する問題を含んでいる。ここでは、新しい透明導電膜の成膜技術の流れと近未来について概括する。

## 2. 透明導電膜の製造技術の開発

導電性透明薄膜、いわゆる透明導電膜は太陽電池セル本体、選択透過膜、熱線反射膜、タッチパ

ネル用導電膜、センサ用電極、ディスプレイ電極など多方面に採用されている。これらの導電膜は用途に係わる製品仕様によって性能特性、形態寸法などが異なるが、共通的な必要条件は以下のようによまとめられる。

- ①本質的に電導度が高く、かつ、値の再現性、信頼性が良好な製造技術、
- ②電導度にマッチングし、かつ可及的に高い可視光透過率、
- ③微視的な表面平滑性、等方・均質性、
- ④種々の雰囲気や環境に対して性能が安定、
- ⑤耐摩耗性など機械的強度に優れ、各種2次加工に適應、
- ⑥製造工程が簡易であり、歩留まりが高いこと、などが要求される。

この他、個々の用途に対しては、例えば、太陽電池用透明電極膜の製造工程中電池性能の低下をまねかない、そして微小クラックや構造欠陥などが発生しない技術が必要とされる。また、熱線選択透過膜としては、赤外波長領域で反射率が高く、プラズマ吸収端波長が適当な位置にあることが望

表1 各種透明導電膜

素材料	構 成	
金属膜	単層膜	Pt, Au, Ag, Cu, Ni
	2層膜	Au/Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Sub., Au/Cr/Sub.
	3層膜	TiO <sub>2</sub> /Ag/TiO <sub>2</sub> , Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Au/Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ZnS/Ag/ZnS, SnO <sub>2</sub> /Ag/SnO <sub>2</sub>
酸化物	単一組	SnO <sub>2</sub> , In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CdO, ZnO, Cd <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>
	複合(ドーパ)相	SnO <sub>2</sub> , Sb, SnO <sub>2</sub> :F In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Sb, In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :W, In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Mo ZnO:Al
非酸化物	単相膜	カルコゲナイド (Cu <sub>2</sub> S, CdS, ZnS) LaB <sub>6</sub> , TiN, TiC, ZrN, ZrB <sub>2</sub> , HfN
	2層膜	TiO <sub>2</sub> /TiN, ZrO <sub>2</sub> /TiN

まれる。また膜の用途分野が拡大しつつあるので、面積型の用途例、複雑形状への適用、多層複合化など性能が多様化しつつある。したがって製造技術の面から、大面積化、ファイン形状化のためのコーティング法の開発が望まれる。

素材別による透明導電膜は現在表1に示すように、主として金属膜(単層)、下地コンデショナ層、サンドイッチ構成、および酸化物、ドーパントによる複合酸化物膜が利用されている。

性能は用途に係わる製品仕様によって異なり、透明性よりも低抵抗値の膜を望む場合には、単層の金属膜が利用される。これをさらに薄膜化、高透明化するためには屈折率の大きい誘電体層で挟んだサンドイッチ構成、また、電導性を向上させるための下地層の構成などが有効であり、研究開発の初期には試みられた膜構成であった。現在、最もよく利用されているのは酸化物、複合酸化物系の膜であり、その中でITO膜は既に生産技術がほぼ確定されているとあってよい。産業用部材とし

て利用される場合の鉄則である。均衡のとれた性能(機能特性、経済性等から見た)がITO膜に具備しているからである。

以下に、主として産業用部材として有用度の高い酸化物、複合酸化物膜について述べる。

SnO膜とこれに各種ドーパントで複合化したSnO<sub>2</sub>: Sb, SnO<sub>2</sub>: As, SnO<sub>2</sub>: F, これに加えて、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: SnO<sub>2</sub> (ITO), CdSnO<sub>4</sub>, ZnO膜などは各種の製造方法、例えばスプレー法、ゾル・ゲル法、各種物理蒸着法、化学蒸着法(常圧法、減圧法、プラズマ法、レーザによる光誘起・熱励起法)等の技法が一部製造法として、直流マグネトロンスパッタ法とイオンプレーティング法、活性反応蒸着法等が新しい製造法に成長しつつある。これらの方法は製膜中の基板温度を低くすることが可能である。しかも安定な低抵抗値の膜が得られるので高分子フィルムへの成膜法として適している(表2)。

## 2.1 酸化スズ膜

表2 酸化物系導電膜の特性値表<sup>1)</sup>

CT膜	作成法	出発材料	不純物量	比抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	担体濃度 ( $\text{cm}^{-3}$ )	易動度 ( $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ )	適要
ITO *1	スプレー法	酢酸塩	2 at%	$2 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{10}$	50	室温 焼成
		塩化物	10mol%	$2 \times 10^{-3}$	—	—	
		"	2 wt%	$2 \times 10^{-4}$	$7 \times 10^{10}$	50	
	真空蒸着法	バルクITO	5 wt%	$2 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{21}$	30	
		IT合金	10%	$6 \times 10^{-4}$	$6 \times 10^{20}$	17	
ゾル・ゲル法	バルクITO	9 mol%	$2 \times 10^{-4}$	—	—		
活性反応蒸着法	—	—	$2.5 \times 10^{-4}$	$6 \times 10^{20}$	60~70	—	
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	真空蒸着法	金属+In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ドーパントレス	$2 \times 10^{-4}$	$4 \times 10^{20}$	10	
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : F	イオンプレーティング	金属+CF <sub>4</sub>	2.3at%	$6 \times 10^{-4}$	$7 \times 10^{20}$	13	室温
ITO: F	ゾル・ゲル法	In(OH)(CF <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	Sn 8%	$3 \times 10^{-2}$	—	—	
SnO <sub>2</sub> : Sb *2	スプレー法	塩化物	3 mol%	$3 \times 10^{-2}$	$6 \times 10^{20}$	7	500°C 焼成
		有機スズ	1.5at%	$1.9 \times 10^{-2}$	—	—	
	真空蒸着法	バルクSnO	5 mol%	$1 \times 10^{-2}$	—	—	
		バルク材	7 mol%	$3 \times 10^{-2}$	—	—	
		"	15at%	$8 \times 10^{-5}$	—	—	
スプレー法	塩化物+HF	10% (HF)	$4 \times 10^{-4}$	$6 \times 10^{20}$	40		
	CVD法	TMT+CF <sub>3</sub> Br	2~4%	$3 \times 10^{-4}$	—		—
Cd <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>	スパッタ法	バルクCd <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>	—	$1.7 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{21}$	30	室温
		バルクCd・Sn	—	$9 \times 10^{-4}$	$3 \times 10^{20}$	30	

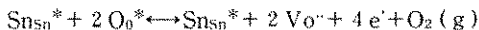
\*1N. J. Arfsten, 2nd Intern. Workshop "Glasses and Glass Ceramics from Gels" (1983)

\*2J. Kane, W. Kane, J. Electrochem. Soc., 123, 270-77 (1976)

最近見直されつつある酸化スズ膜については多数の製造方法が実施されている。得られる特性の装置依存性が透明導電膜の場合、特に顕著であることに留意しなければならない。例えば、加熱蒸発法による場合、酸素分圧、成膜中の基板温度を種々変えることによって膜の結晶構造、したがって抵抗値や光透過特性が鋭敏に変化する。酸素分圧が $10^{-3}$ Torrのときには非晶質になったり結晶性膜が得られることがある<sup>2)</sup>。非晶質膜は高抵抗値を示すが、250°Cの熱処理によって導電性は改善され光透過率も90%を越す。また、結晶性のSnO<sub>2</sub>膜の場合は90%以上の光透過率を示す。膜の結晶形態は酸素分圧と製膜中基板温度の相異によって異なる(図1)。加熱蒸発法によって高光透過性、低抵抗性の酸化スズ膜が得られる適正な製造条件は、酸素分圧が、 $3 \sim 5 \times 10^{-3}$ Torrの範囲で成膜中の基板温度が420°Cであるといわれる。

透明導電膜の特性は可視域では透明でありながらプラズマ吸収波長を越えた赤外域では金属的な反射特性を示し、その分光特性はITOと類似しているが(図2)、比抵抗値はITOより高い傾向にあり、 $1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度である<sup>3)</sup>。

SnO<sub>2</sub>の導電機構は酸素空孔と、Sn<sup>4+</sup>を置換するSb<sup>3+</sup>(またはO<sup>2-</sup>を置換するF<sup>-</sup>)とによる電子の生成が考えられている。



比抵抗値を小さくさせるために添加するドーパントとして、As, Sb, F等が用いられSnO<sub>2</sub>:Sb,

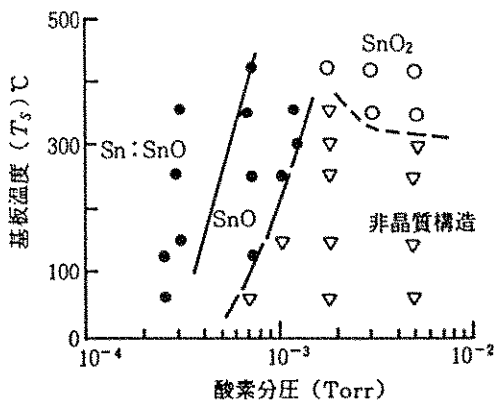


図1 酸化スズ膜の結晶形態の基板温度vs酸素分圧の依存性

SnO<sub>2</sub>:As, SnO<sub>2</sub>:F膜として利用されているが、Fの添加は熱分解法が効果的であり、比抵抗値は $3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ となる。CVDによりFを添加したSnO<sub>2</sub>膜は低抵抗値が得られる特徴がある。

CVD法は経済性が良く、成膜速度を大きくできること、複雑形状基板に成膜できるなどの利点がある反面、有機スズを原料としてドーパントガスを混合する際に生じるガス反応の制御の困難性がある。例えばAsなどの不純物ガスを配管中どの位置、温度領域で合流させればよいかの実際的な検討や、ガラス基板からのNaイオンが膜内に拡散する現象を防止する方法が生産技術のポイントとなる。

さらに、透明導電フィルムとしてプラスチック基板を対象にした種々の膜が製造されている。

## 2.2 酸化インジウム (ITO) 膜

10wt%SnをドープしたITOは高電導、可視光透過性の良い材料として広く利用されている。成膜中の基板温度および室温成膜後の焼成温度がともに400°C付近が一般的な成膜条件といわれ、比抵抗が $2 \sim 3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ の膜が得られている。スプレー膜の例で、低抵抗値を得るためにはキャリア濃度を増加すればよいことが図3に示すように明らかである。この関係からITO膜におけるSnO<sub>2</sub>の濃度を変えた膜について、キャリア濃度(n)と易動度( $\mu$ )との間に $\mu \propto n^{-2/3}$ の関係があることが理解できる<sup>3)</sup>。

最近では、例えば、In-Sn合金をマグネトロンスパッタ法で成膜する場合、酸素分圧、スパッタ電力、ガス供給速度を制御しながら膜の抵抗値を連続的にモニタし、室温でプラスチックフィルム上

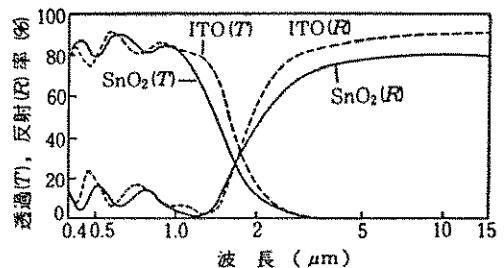


図2 透明導電膜の分光透過・反射特性

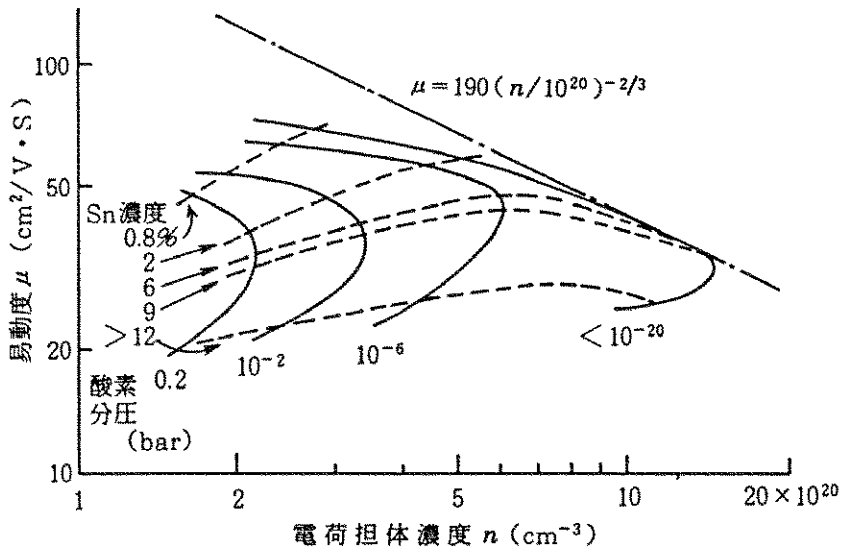


図3 ITO膜のキャリア濃度(n)と易動度(μ)の関係

表3 マグネトロンスパッタ法によるITO, CTO膜, IO膜の諸特性

特 性	ITO	CTO	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Relative electric permittivity	4	4	3.5
Plasma wave length (×10 <sup>-6</sup> cm)	1.3	2.5	2.0
Plasma frequency (×10 <sup>15</sup> /sec)	1.45	0.75	0.94
Sheet resistance (Ω/□)	17	24	30
Film thickness (10 <sup>-9</sup> m)	330	280	336
Carrier density (×10 <sup>26</sup> m <sup>-3</sup> )	6.1	3.4	2.1
Electrical mobility (×10 <sup>-4</sup> m <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	17	30	29
Carrier relaxation time (×10 <sup>-15</sup> sec)	2.8	5.8	2.6
Effective mass	0.29	0.34	0.16

に膜を成長させ、比抵抗値が  $6 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$  の低い値にすることができるといわれている<sup>4)</sup> (表3)。これらの膜は高周波スパッタ法で作製されたものと同様に高いキャリア濃度が達成される特徴がある。マグネトロンスパッタ法は高速成膜が可能であり、操作が通常のスパッタ法に比べて容易であるなどの利点があるので多く利用されるようになってきている。また、活性反応蒸着 (ARE) 法を用いると、より低い成膜温度で均質な酸化物膜 (比抵抗値が  $7 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 、透過率90%) が得られた<sup>5)</sup>。この膜の結晶構造は成膜温度によって異なり、低温基板におけるハローパターンから結晶性 (111) 方位となる。

成膜の際、均質な膜を再現性よく得るためのパ

ラメーターが検討されている。基板温度の精密制御や均一な膜厚分布が得られるよう計測制御方法および適正な焼成条件などがほぼ確立されている。一方、基板と膜の熱膨張の差による割れ現象、基板から膜へ拡散侵入する不純物元素および成膜中に混入する不純物元素 (N, O, Na<sup>+</sup>) を避けるための種々の工夫が必要である。

### 2.3 CdSnO<sub>4</sub> (CTO) 膜

CdSnO<sub>4</sub>膜は各種の方法で成膜されているが、スパッタ蒸着法によってn型CdSnO<sub>4</sub>膜をシリカ基板上に成膜する例がある。アルミノシリケートガラスでは表面抵抗値が  $0.5 \Omega / \square$  の低い値が得られている。また、この膜はプラスチックフィルムにも

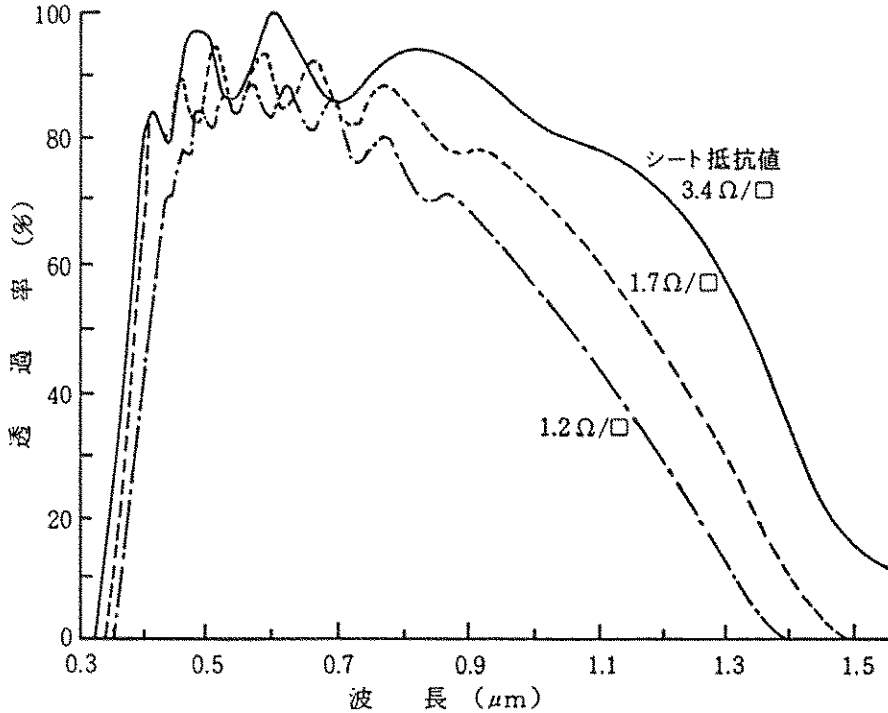


図4 3種のシート抵抗値のCTO膜の分光透過率曲線 (Cary 14型分光光度計による測定)

応用されている。透明電極として研究開発されたCTO膜は、成膜中基板温度が100℃の場合非晶質となり、表面抵抗値を10Ω/□以下にすることは困難といわれる<sup>9)</sup>。

図4は成膜中石英基板温度が約500℃で酸素雰囲気中スパッタ蒸着したCTO膜の分光透過率曲線を示す。透過率の膜厚依存性が長波長領域で顕著になっている。特性の再現性は良好であるが、高抵抗膜になりやすい。得られた膜を、さらにAr/CdSガス雰囲気中で熱処理することにより導電率を $5.5 \sim 6.5 \times 10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ の範囲に調整することが可能となる。これは、キャリア濃度が増加し、膜の格子定数がわずかに増加してCdのドナーが生成するためと考えられる。図5は、CTO膜のCd:Sn元素組成比と比抵抗値を示す。種々のCd/Sn比に対して0.75のところが高抵抗値となり $1.0 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ の最低値に達する<sup>9)</sup>CTO膜はITO膜と同様継続的に研究開発されているが、Cdの毒性は常に問題を含んでいて開発の抑制要因となる。

## 2.4 ZnO膜

安価な透明導電膜の開発の1つの目標としてZnO膜が挙げられ、イオンプレーティング法やスパッタ法で成膜されている。前者においてdc放電の場合 $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度のものが得られている。スパッタ蒸着法では低抵抗膜が作成し難いことから、むしろ面積型の熱線反射材料への利用面で注目される

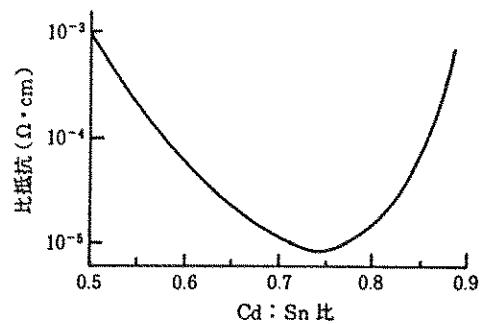


図5  $\text{O}_2$ 分圧を変えてCd:Sn組成比を変えたCTO膜をオージェ電子分光法により求めた組成比と比抵抗の相関

よくなっている。高周波マグネトロン法で蒸着したZnO膜はSnO膜より良い光学特性を示すといわれる<sup>7)</sup>。トップデータとして報告されている膜厚1000 ÅのZnO透明導電膜特性は、導電率が $5 \times 10^2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、400~800nmの波長範囲で透過率が90%以上であり、SnO膜と同程度になる。

成膜中、欠陥にドーピングすることによって、膜の低抵抗可視光透過性をはかることが試みられる。ZnO膜の場合、Arに微量の水素を混入させ、補助電極を用いてプラズマ濃度を制御することにより比抵抗値を広範囲に調節することが可能となる(図6, 7)。このようにして得られた膜の導電率は $10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ から $5 \times 10^2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ の範囲に任意の絶縁膜から導電膜として作成することが可能になる。

ZnO膜はITO膜より透明導電特性が劣るが、半導体/絶縁体/半導体(SOS)構成の太陽電池の絶縁層として興味を持たれている。

また、レーザ誘起反応による成膜法がZnO膜にも適用される。高蒸着速度で広い面積に均一な膜厚を作製する試みがなされている<sup>8)</sup>。この方法の特徴は、レーザ波長を選択し、ガス流量を調節して比較的簡単に、実用規模のシリコンウエファの全面にわたって良好な導電性膜を得られる点にある。誘起反応に用いるレーザ光はArFエキシマレーザ( $\lambda$ : 193nm)とKrFエキシマレーザ( $\lambda$ : 249nm)光を使用する。30mTorrのジメチル亜鉛(DMZ)を流速34sccmのNO<sub>2</sub>ガスと共に反応槽に導入しArFエキシマレーザによる誘起反応を用いると、最大3000 Å/minの蒸着速度が得られる。装置の概略図を図8に示す。

DMZとNO<sub>2</sub>のそれぞれの流量比を変えることで量論組成を容易に変えることができる。量論組成に相当する膜の元素組成をESCA法で分析した結果Zn(49%)、酸素(51%)、炭素(<1%)で形成することが明らかにされている。このようにして膜厚が約5000 Åで比抵抗を $10^{-3} \sim 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲に任意に変えることができ、5 × 5 cmの蒸着面での膜厚分布の変動は±5%以下となり均一性の良好な膜が得られる。

### 3 透明導電フィルムの製造装置<sup>9)</sup>

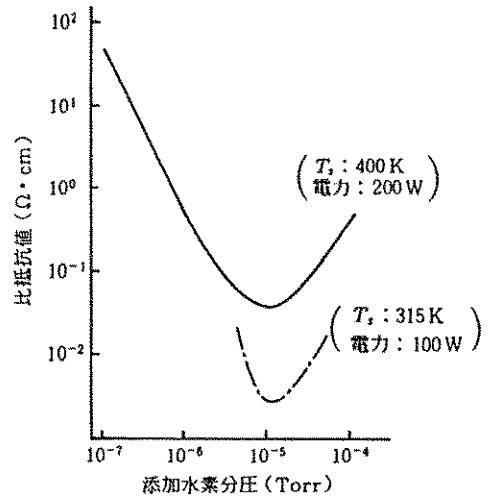


図6 添加水素の圧力と比抵抗値の相関

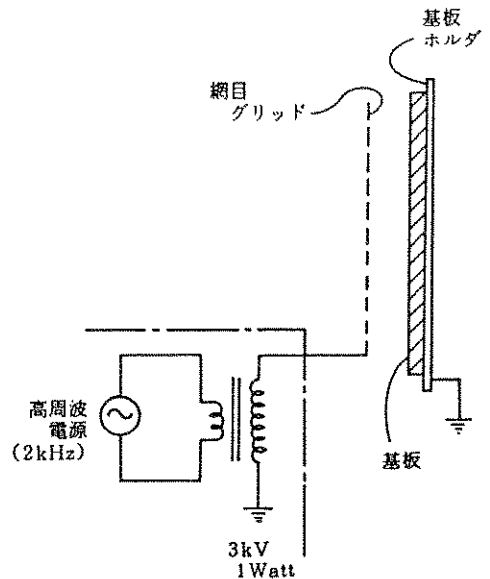


図7 補助電極を用いたプラズマ制御法

透明導電膜フィルムは、ロールコーティング機によって製造される。この装置は、蒸着槽、フィルム捲取り機構、蒸発源(一般にはスパッターゲット)、および排気系統に区分される。また装置はバッチ式と連続式に別けられる(図9)。バッチ式では操作時間が約1時間を基準としていて、特に埃や擦傷が生じない捲取り機構が望ましい。連続式はAir to Air方式と呼ばれ、予備排気時間やロ

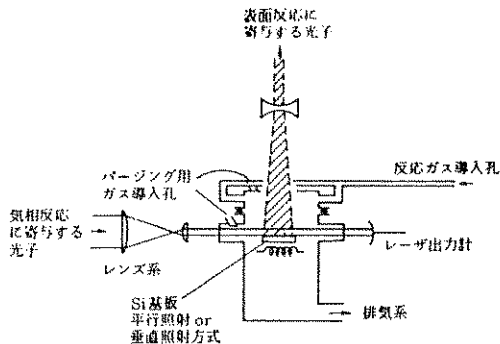


図8 光誘起反応によってZnO透明導電膜を作製する装置の一例(垂直あるいは平行照射方式)

ール原反の装荷・搬出に要する時間を極小にすることができる。成膜中のフィルムは通常は水冷ドラム面を通過するが、特殊な場合に対処するため、 $-30^{\circ}\text{C}$ 程度に冷却することが可能である。図10に示す3素子の捲取り機構を用いて、ポリエステル( $1.5\mu\text{m}$ 厚)、ポリカーボネート( $1.7\mu\text{m}$ 厚)等に成膜することができる。

スパッタ蒸着法は他のいずれの方法に比較しても、ロールコーティング法に最も適している。ITOターゲットあるいはITO合金からなるターゲット陰極に対して、一般に槽本体が陽極(接地)配置をとる。ターゲットは幅が8~23cm程度、長さは原反の幅を基準にして膜厚分布の一様性を考慮した矩形・板状に作られる。dcスパッタ蒸着の場合In/Sn合金ターゲットを、またrfスパッタ蒸着の場合、In-Sn酸化物ターゲットを設置する。いずれの場合にもマグネトロン(通称高速)スパッタリング方式が適用される場合が多くなっている。

バッチ式にしろ、連続式にしても、経済性、機能性を考慮すると蒸着槽を機能に応じて分割することが望ましい(図11)。即ち1)蒸着室はスパッタ条件に適した圧力・雰囲気であればならない、2)原反の捲取り系統については特別に薄いフィルム原反の場合、皺(しわ)の発生原因となる張力の不均等を避けなければならない、3)多層膜を蒸着するとき、各ターゲット間の干渉や蒸着粒子の混入などの障害がないこと、4)蒸着前フィルム面の脱ガスが有効であること、フィルム面か

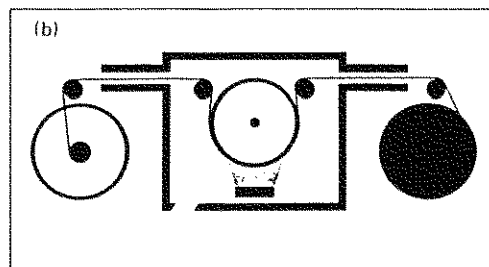
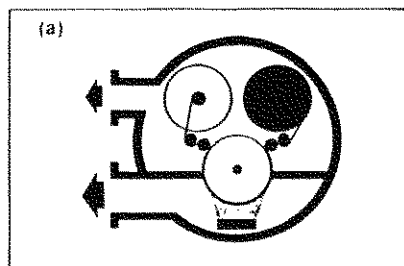


図9 ロールコーティング機の基本型  
(a)バッチ式  
(b)連続式(Air-to-Air方式)

ら脱着する水分や可塑剤、安定剤などの蒸気に対して有効に排気しなければならない、また両面蒸着が実行できることなどの条件を具備しなければならないからである。

#### 4 新しい製造技術

透明導電膜の特性は微小構造・組織に敏感である。したがって、種々の作製法、一厳密には同一作製装置を用い同一制御条件で成膜しても不可避免的なパラメータが影響することで膜の特性値が散乱するなどにより得られる特性は、まず製造装置の構成に強く依存する。したがって報告される個々の値は概して一致しない。

入手するデータから、何が特性を支配する最大要因であるかを見きわめ、その要因を適確に制御する作製条件を選び、これを精度ならびに再現性よく制御し成膜しなければならない。

イオンの作用・効果、即ちイオン援助による種々の方法が今後も積極的に利用されよう。出発材料によって反応を制御するのに難易が生じる。反応に必要なエネルギーを与える適正な方法がある。また、反応に関して基板の種類の適否がある。さ

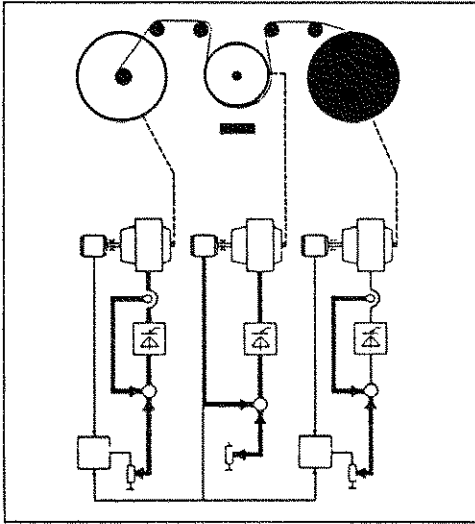
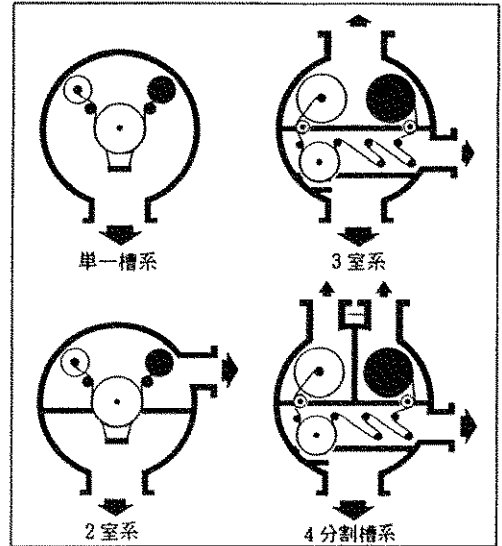


図10 ロールコーティング機の捲取り制御機構

らに、基板表面で成長する機構、気相中での反応の優先性などが膜の特性に著しく寄与することが明らかにされている。一般に、基板に入射するイオンの運動エネルギー、入射イオン密度、プラズマの電離度の制御が薄膜の特性に顕著に影響することが知られている。

イオン援助による方法には多くの問題点が存在する。一例として、MOSデバイスを挙げると太陽電池を形成するためにITOやSnO<sub>2</sub>膜などの透明電極上にa-Siを700~2000Åの厚さに堆積する。この場合、一連のプラズマ製造過程を連続して経ることになるが、例えばプラズマCVD法を用いる時デバイス表面はグロー放電に曝されるので、その導電膜との接点でa-Siが変質する問題<sup>10)</sup>がある。この、イオン援助による積極的な利点と、反面、特性劣化につながる欠点を解決するために、光子のエネルギー援助による方法が利用される。このような技術展開の経緯を経てエキシマーレーザー照射による光CVD法が盛んに検討され始めている。

この方法には振動エネルギー励起による分解過程と電子エネルギー励起による分解過程が併行するが、現象的には熱分解型と光分解型に分類されている。また、レーザーCVD法の成長機構による分類では、気相励起、吸着励起、あるいはまた固相励起の3つの相に依存して成長すると考えられ、



有効排気を考慮して分割した蒸着槽

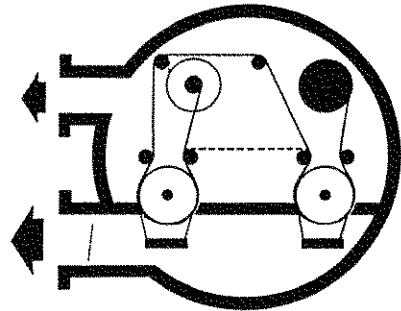


図11 フィルム両面コーティング機 種々の型式の蒸着槽

生成膜の成長過程を統一的に解釈するには複雑に過ぎる。即ち、このような励起プロセスは出発材料によって異なり、したがって光の照射型式に平行（収斂）光束あるいは垂直照射光束の2つの型式が用いられる。

垂直照射光束の型式では、レーザー照射した局部のみが反応・合成して膜が成長するので直接微小な輪郭を形成することができる。照射光のパルス幅を制御することによって膜の表面近傍でエネルギーの消費が生じるので、基板の温度上昇が少ない。したがって基板からの不純物拡散が促進されない。その他熱変形やクラックの発生が抑制される。成長速度の制御が容易であるなどの利点が多い。



大阪工業技術試験所による垂直照射法を用いた酸化スズ膜の製造法を紹介する<sup>11)</sup>(図12)。この方法は熱分解型に属し、光源は最大出力55Wの炭酸ガスレーザー( $\lambda: 10.6\mu\text{m}$ )を6mm径の光束に絞り、X-Y軸偏向用反射鏡を用いて光束を振動させる走査方式を採用した。反応ガスはスリットノズルか

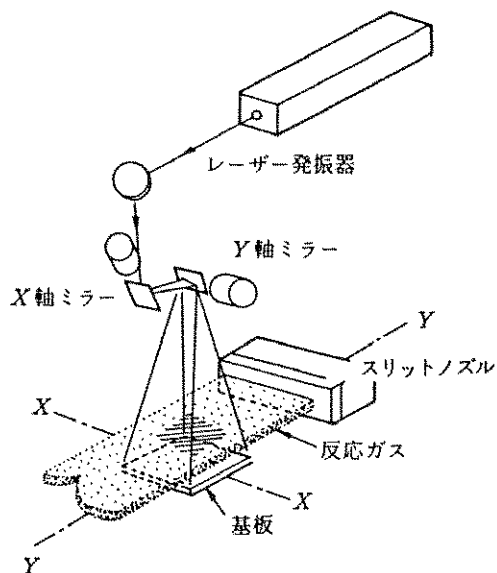


図12 熱分解型レーザーCVD装置の一例

ら $10 \times 1 \text{ cm}$ の断面をもつ带状で反応槽へ導かれる。基板は带状ガス流に平行に置く。反応ガスは、塩化ジメチルスズ( $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ )と酸素を含んだアルゴンガスを流量 $5.31/\text{min}$ で流しながらレーザー光束を掃引する。これによって $5 \text{ cm}^2$ にわたって無添加の $\text{SnO}_2$ 膜を作製することができる。

生産技術として、高周波放電を用いたスパッタ法、P-CVD法が確立しているが、これらの方法では、従来、膜内へガスが混入したり、高速粒子の衝撃による損傷等の欠点が指摘されていた。これに対して、今日注目されている、マイクロ(超高周)波を用いた電子サイクロトロン共鳴現象を利用したP-CVDによると、一般に低温での成膜、基板表面の欠損が少ない、かつ良質な膜が得られる<sup>12)</sup>。

ECR放電の特徴は以下のように述べるができる。真空共鳴容器の一方からマイクロ波発振管から導波管を経て $2.45 \text{ GHz}$ の超高周波電力を送り込み、他方、電子のサイクロトロン周波数と等しくなる条件の磁場の強さ( $875 \text{ G}$ )を加えるように配置された、電子サイクロトロン共鳴器がイオン源になる。このとき容器内のプラズマの電子温度は数十〜数百 $\text{keV}$ の高温状態で電離度もほぼ $100\%$ 近くになっている。即ち、高い電子温度の完全電離プラ

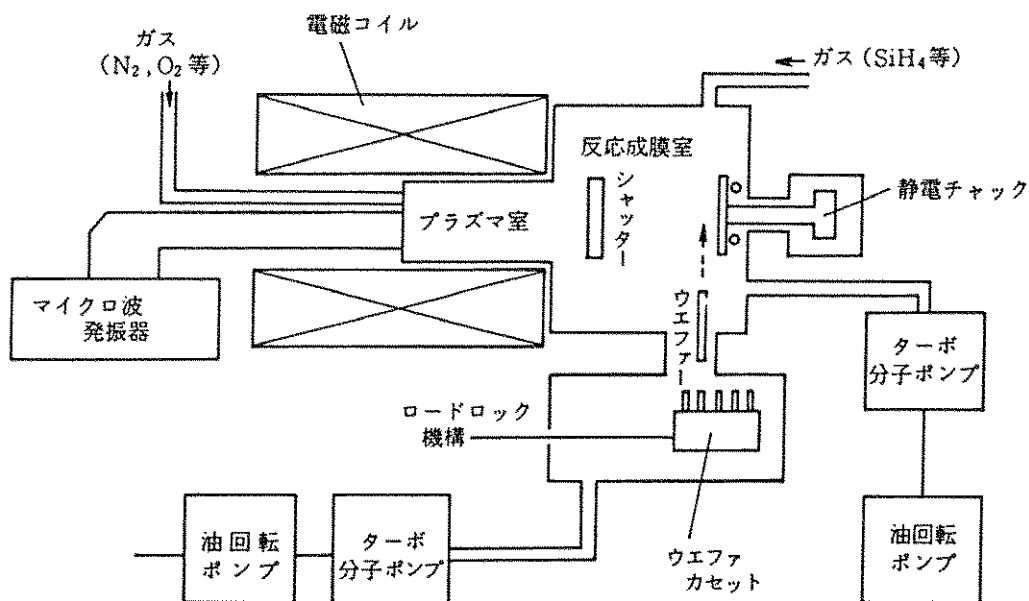


図13 ECR放電プラズマを用いた薄膜作成装置の例<sup>14)</sup>

ズマを発生させることができるので、イオン化率は高周波プラズマの $10^2 \sim 10^3$ 倍にもなる。したがってイオン源内のガスの分解・励起は顕著である。このイオン源から、発散磁界的作用によってイオンが引き出され $20 \sim 30\text{eV}$ に加速されて試料室の基板面に導かれる。イオン化率が高いので基板表面に供給されるイオンの比率は50%にもなるといわれる(図13)。

現在、ECR放電プラズマCVD法では、主として保護効果をねらったパッシブ膜の作成に应用されているが、能動的な機能素子への利用についても考慮ささつつある<sup>13)</sup>。この技術は開発途上にあり、いくつかの応用例を経て、ハードの面では装置の構造・配置に工夫がこらされ、ソフトの面では、イオン衝撃効果を考慮したイオンエネルギーの制御法など、いわゆる技術の咀嚼過程にあると考えられる。その過程にあつて近い将来透明度導電膜への適用が試みられるであろう。

#### 文 献

- 1) 水橋 衛, セラミックス, **19**, (4) 295 (1984)
- 2) S. Muranaka et al. Thin Solid Film, **86**, 11 (1981)
- 3) G. Frank et al. Thin Solid Films, **77**, 107 (1981)
- 4) M. I. Ridge et al., *ibid.*, **96**, 121 (1982)
- 5) P. Nath, R. F. Bunshah et al., *ibid.*, **72**, 463 (1980)
- 6) G. Haacke, Appl. Phys. Lett., **28**, 622 (1976)
- 7) W. B. Webb et al., *ibid.*, **39**, 640 (1981)
- 8) R. Salanki et al., *ibid.*, **42**, 662 (1983)
- 9) Leybold-Heraeus社カタログ, High Vacuum Roll Coating Plants
- 10) P. K. Boyer et al., Appl. Phys. Lett., **40**, 716 (1982)
- 11) O. Tabata et al., Proc., 8th Int. Conf CVD, 272 (1981)
- 12) S. Matsuo, K. Kiuch, Jap. J. Appl. Phys., **22**, L 210 (1983)
- 13) S. Zembutsu et al., Appl. Phys. Lett., **48**, 870 (1986)

- 14) 中山, 中村, 井口, 赤堀, 日本学術振興会薄膜第131委員会第133回研究会資料(61年7月)

13



#### 〔著者紹介〕

- 田畑三郎(たばた さぶろう)
- 昭和28年 立命館大学理工学部  
数学物理学科卒業
- 昭和43年 「真空蒸着用炭化チタン加熱体とそのチタンゲッターポンプへの応用」の論文により大阪大学より工学博士の学位を受ける
- 昭和45年 真空蒸着金属薄膜の生成条件に関する研究のためフランス共和国原子力庁サクレー原子核研究所に留学
- 昭和54年 立命館大学理工学部非常勤講師
- 昭和58年 通商産業省工業技術院大阪工業技術試験所第3部電気研究室室長
- 昭和61年 同所技術交流推進センター所長
- 昭和61年 プラスチック加工技術協会より協会賞を受ける
- 昭和63年 大阪女学院短期大学講師
- 平成元年 三容真空工業株式会社取締役(技術開発担当)