

## スパッタリング法によるI.T.O.膜開発秘話

三容真空工業(株)

田畑三郎

## Inside Topics in the Development of Sputtered ITO Films

Saburo Tabata

Sanyo Vacuum Industries Co.Ltd.

## 薄膜と真空技術

薄膜と真空技術への取組において筆者のまなこを開いて下さったのは、大工試の岩田部長<sup>1)</sup>、沢木技官<sup>2)</sup>であった。当時、第3部は国立研の光学薄膜の一大研究組織\*であった。浅越部長を中心に主要なカメラ製造会社からは研究員が派遣され、技術セミナーが開かれたのである。特にミノルタからは研究員が来所され、新しく開拓された技術情報が転移されていった。

筆者はここで多くの先輩から理論と実際に多くの知識を受けたのだが、「多層膜による高反射膜」について卒業論文を得たことは、岩田部長の御薫陶によるところが多かった。この時期以降、筆者は光学薄膜に進むことになったのである<sup>3)</sup>。

現在、大工研 材料物理部の薄膜工学研究室は光と電気に関する研究に研鑽が積み重ねられているが、1950～1960年の頃は真空蒸着装置の作製から始まり、膜を造っていた<sup>4)</sup>。当時、薄膜作製装置は自前であり、高級な排気機具さえない時代であったが、この頃は筆者の学習にとって必要不可欠の時代でもあった。

大工試に戦後最初に付いた特別研究は、特殊

光学機器の製造に関する研究（主鏡が2mの天体望遠鏡）の開始につながる関連研究であった。それは大型ガラス基材の製造、主鏡研磨法、直径2.5mのベルジャーを持つ排気装置等を作製するプロジェクトであった。

岩田部長の考えは、このプロジェクトにあって若い研究者の育成と研究部の創建にあったように思う。しかし、多くの研究者はよく学びよく遊んだ。官舎が研究室に近接していたからである。筆者はこのグループにあって勉強と実験にひた向きになる<sup>5)</sup>。部長が若い人達に、“10年は図書館へ、その後何も出なければそれでお願い”と忠告された優雅な時代を思い出す。

筆者は耐熱・高靱性セラミックス材料を用いた大量蒸着装置と、得られた膜の応用についての仕事に従事した。当時親しんだ論文の数は限りが無い<sup>6)</sup>。また、薄膜の電子材料への応用について大阪府の総合科学技術委員会にかかわったが、この時、阪大の先生方と知己を得る。また府立工業技術研究所（現・産業技術総合研究所）との連携、更に学振薄膜131委員会、日本真空学会、応用物理学会分科会、高分子学会、その他情報誌のセミナー等で多くの学界、産業界で知遇を得ることになる。

2層膜を用いたガラス用AR膜の開発は沢木さんに従った。これを用いたカメラがミノルタによって宇宙衛星で打ち上げられたとニュースがあった。その後、大型蒸着装置の設計・製作に

〒060 札幌市北区北13条西8丁目  
Tel. 011-716-2111

\* 商工省 工業技術庁 大阪工業試験所 現在は改組されて、通商産業省 工業技術院大阪工業技術研究所である。

移り<sup>7)</sup>、筆者は大量蒸着法、薄膜形成のメカニズムを用いたTiゲッタポンプの仕事(排気速度と最適蒸着速度の評価)に集中していった。この仕事は後に阪大菅田教授と中井助教授のご指導によって学位論文に育てられた<sup>8)</sup>。その結果、IUVSTA(オランダのフィリップス社に本部があった)<sup>9)</sup>の推薦によりCentre Nuclear Energy(フランス核研究センター)のサックレ研究所に留学する機会が与えられた。哀しくも懐かしい思い出がパリ郊外にいつもある。

帰国後、大項目の安全工学応用技術の中で透明導電膜開発に従事する。福田研究企画官<sup>10)</sup>の調整により、Au膜を主体とするスパッタリング成膜法に真壁研究官と取り組む。この仕事では3層膜を作り、“大型スパッタリング装置の設計・製作”にポイントを絞った。その後、この仕事により筆者の道程が透明導電膜へ大きく切り開かれることになる。

話は変わるが、平和を向かえた大工試に筆者が入所してから後、1950年代の頃のことである。休日には古本屋をよく渡り歩いた。京都や戦争で焼ける前の大阪(桜橋)にはそんな店が多かった。今になって不思議に思うことであるが、古代から中世の科学書に興味があったらしく、そのためか物置の古書籍には大思想全集の中でデカルト、パスカル等の翻訳が見られる。本来の職が錯綜する中でこれらの本は長らく失念していたが、昭和63年定年退官後機会を与えられて大阪女学院短大で中世科学史を講じることになった。イタリアルネッサンス期を中心として、ギリシャ科学、アレキサンドリア科学、イスラム科学等を経て、フランス、オランダ、イギリス等17~18世紀の近代科学への変遷を学生に講じていると、三容真空工業(株)の若い技術者に対する教育法に軌を一にするところがあり、筆者にとって極めて恵まれた佳い時代を過ごさせてもらっている。齢が70に届かんとするとき、

- (I) 研究初期と導入期に光学薄膜とTiゲッタポンプの蒸着法とポンプ性能に関する研究
- (II) 透明導電膜に関する多くの関連研究と若

い技術者との対応

- (III) 女子短大における科学史での研究と学生との対話

等、これらのことが筆者にとって有意義な日々を送りつつある原動力といえよう。

## I. T. O. 膜の歩み

まずはじめに、スパッタリング法について語らなければならない。

低圧力下で放電圧を印加するとき、数100 Volts で放電が開始する。このとき、数10kVまでは電圧と共に放電電流が増し、放電電圧の上昇に伴ってスパッタ収率等が向上してゆく。この間、電圧の上昇と共に収率は正となるが、その後はイオン注入効果により負に対応する。

しかし、正なる領域のスパッタリング環境は放電電圧、ガス分圧、イオン種と入射角度に依存し、固相から直接気化して再び固相として変相する、極めて複雑な移相変化を伴う。

このようにArに活性ガスを加えた環境下で酸化物透明導電膜が造られる。n型縮退型半導体I. T. O. 膜は異形の結晶構造を示す。

真空蒸着法のような昇華反応法なのか、或いはスパッタリング法のような粒子加速反跳法が適しているのかに問題が生じる<sup>11)</sup>。粒子線加速反跳法は高温熱蒸着法に比べて熔融反応を伴わないが、スパッタリング中、正或いは負イオンが高速で衝撃するため、基板表面上での成膜条件は真空蒸着法に比べて顕著に相違する。確かに、成長中の基板温度が約400℃前後に加熱されるまで、結晶の配位は著しく変動する。多形の結晶構造、配列にはかなりの規則性を伴いながら成膜する。薄膜加工側では、それらの条件を駆使しながら所期の性能を求めつつあった。現在もI. T. O. 膜単純膜だけでなく、この膜に多層膜を重ね、その重畳効果と微細加工過程等を組合せて機能的スパッタリング法の用途が拡大しつつある。

1960年代、テレビジョンの薄膜回路化への歩みが本格化した。本来のスパッタリング法によ

る成膜方法は、かつて、J. Strong博士のCoating of Surface: Evaporation and Sputteringの項目で実用語として確定していた<sup>1,2)</sup>。薄膜作成法としては、真空蒸着法もスパッタリング法も同等に取り扱われている。つまり、イオン工学の所期時代はスパッタリング法が優先していた。その後真空蒸着法が優先して利用されたのは出発材料面で厳しい技術開発がなされたため、また用途も光学薄膜用金属・非金属膜に限定されたためでもあった。

引き続き、機能性薄膜は光学以外の特別な分野で、それが半導体、誘電体を含むエレクトロニクス、或いはオプト・エレクトロニクスの領域に広がった。

1970年代、スパッタリング装置は半導体回路の量産化を目指して小型の生産装置が生まれていた。例えば、N社は半導体回路製造用装置を盛んに販売していた時期であった。しかし、それらの装置には不備なフィッティングが装備されていた。装置内部で各種部品加熱中の冷却の排管から水漏れがあったのである。この原因については、冷却管接手が不十分で、真空中に挿入されたときの取り扱いに不備な点があったように考えられている。これに対して真空装置のユーザーは、装置が持つ問題類を個別に吟味解決し、用途に適した実用的な装置に立ち上げなければならない。

当時の中小生産企業において、スパッタリング法による金属の透明導電膜の製作に適した方法は検討中であった。時流としては、抵抗加熱蒸発型から電子ビーム蒸発型に移り、その後継としてスパッタリング法が検討されつつあった。前二者において、基板の走行方式やその他個々のフィッティングの装置については特別に不合理な点は存在しなかったと云えよう。

1970年代には用途において分流が生じる。それは“金”を用いた蒸着膜による優れた透明電膜の製造法であった<sup>1,3)</sup>。つまり、航空機の風防ガラス（メタアクリル樹脂）の防曇・防霜を目的とした透明導電膜が工業化されていたので

ある。まず大型の透明導電膜製造装置が1972年に試作された。そして新種の金属透明導電膜を製作した。ガラス基板上に金属膜の両面を酸化膜でサンドイッチ型に積層した構成である。次いで、総合的にスパッタリング装置についての適正な製造パラメータを検討する。この両層は、主として金属膜表面の反射防止効果と、導電膜の機械的保護効果をも併せて期待することができる。

従来の研究結果に基づいて、スパッタリング装置の内槽は有効面積 $50 \times 50 \text{ cm}^2$ の基板を収納し、金属用スパッタリング電源、金属・非金属用電極及び基板移動装置、ガス導入装置を装備する。その構造は、スパッタリングガスを所定の圧力に維持し、基板の有効面積に所定の付着速度で金属透明導電膜を均一に、また勾配膜厚に生成できる機構を持つものとする。

ここでは新種の透明導電膜を製作するため、ガラス基板或いはプラスチック基板上にサンドイッチ層を付着させる。この計画は、次に酸化物の透明導電膜の製造に用いることができる。

このような経緯を経て今日の三容真空工業は、1976年ポスト型スパッタリング量産装置によって、また次世代I. T. O. 膜の製造を始めた。

## 新しい時代への展開

### ●基板面積の大型化

従来の小型ターゲットを大型に発展させ、更にこれらターゲットを組み合わせる大面積化に展開する。小型のターゲットを大型化することは重要であるが、ターゲット製造の方式によって特別な大型化は、内部インピーダンスの分布を考慮すると表面抵抗値が均一にならない。従って、表面インピーダンスは均一性が得られない。このようになると、ターゲット表面インピーダンスは一様に分布せず、またイールドもターゲット表面上で一様にならない。このように、小型ターゲットを多量に配列する方式が望ましい。

当時ターゲット駆動電源は小型式が賞用さ

れ、大規模電源は外国のR社製の装置しか用いられていなかった。こうして小型容量の電源を多数用いて大容量電源にする方式が採用された。更に、小型ターゲット電源は容易に制御しやすい特徴がある。(図1)

●ターゲットのメタライズ化

メタライズ化ターゲットによる非晶質薄膜の酸化減少の困難さは、抵抗値の面内分布を含めて困難であった。成膜後加熱によって低抵抗化をはかることはさらに困難であり、消去されていった。

●ターゲットの酸化物化

科学量論的有用性からみても、有用な酸化物を望むことは困難であったが、ターゲット企業の協調と努力によって実現されつつあった。

●装置の大型化と近代化による新しい方式の展開

装置の大型化は真空技術の近代化と共に随伴し、急速に実現された。つまり、真空機器製造業者らによるカタログの般用化となったのである。これらを利用しつつあった部材製造業が、低抵抗化に意欲を徹し始めた。そ

うして、部品の調達と装置設計の複雑化、とりわけ、部品の高精度化、精密純度ガスの導入、構成材料のガス脱着速度の低下、ガスケット接合法、真空溶接法、覗き窓類、各種物理・化学量の適格な測定法が導入された。

真空技術の面についてはガス分析法の高度化、金属-非金属の溶接法、排気ポンプの高度化等、その他の機器・材料の高度化へと展開していったのである。(図2)

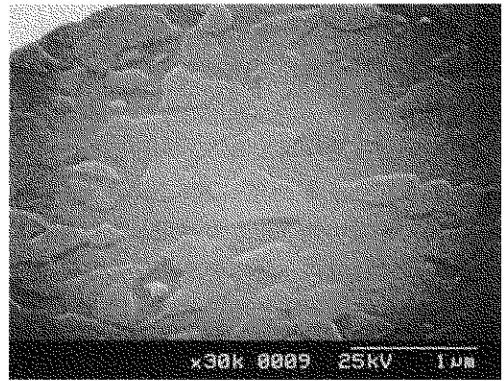
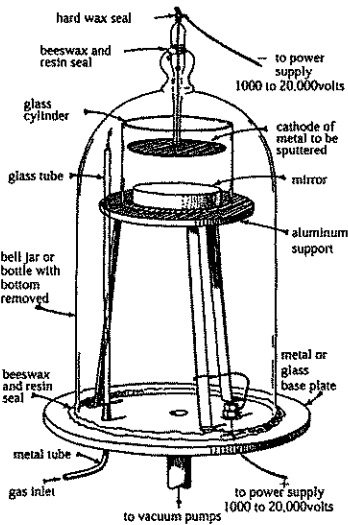
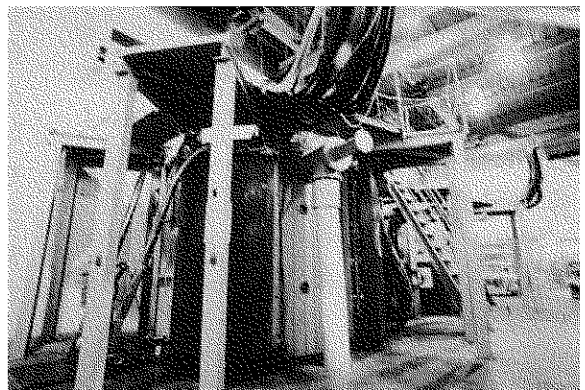


Fig.2 現用の多層ITO膜(as dep.表面 SEM像)  
比抵抗値 ;  $1.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$   
As deposited surface SEM image of conductive transparent ITO films.



1938年頃のスパッタ装置  
参考文献12)より



現用のスパッタ製膜装置

Fig.1 Old and Renewal plant of Sputtering apparatus.

## ●洗淨装置

洗淨機器の高度化、水分の高速排気、加熱パワーの調整と脱ダストの制御法

## ●検査装置とガス供給

ダスト等の検査、評価と対策、設置の経済性

## ●材料・処理法

ターゲット部材の製造家との融合を図る。  
多極放電方式の採用

## ●方式

ディスプレイメーカーとのタイアップと、その問題及び処理の方法

## ●現行の方式

上述の方式を採用することが原則である。しかしながら、製造家の魂、“Cost of Ownership”を常に魂幹として採用している。<sup>\*</sup>そして、時代は単一膜の製造法から多層化或いは複合化へと進展しつつある。薄膜製造家は、ユーザーが望むような最終製品にするために任意の基板等を含めて、製造の複雑化、高機能化を計っており、更に、表面・界面における種々の機能を持った膜を目標として新規の機能をもつ膜を構築しようとしている。

## ●今後に期待するもの

1972年にD. B. Fraser et alがスパッタリング法でI. T. O. 膜を形成し初めて以来、当社は約2年遅れてRandex社製スパッタ装置を用いて成膜に取り掛かった。1976年にはITM膜を用いたI. T. O. 膜を本格生産し始めている。現在の量産規模から見たとき、単層膜から多層膜、そして更に加工度の高い製品に展開しようとしている。最も望ましいことは、難点を多く含む各種隘路を切り開くことなのである。

諸掛かりのパネルメーカーは、そのような三容真空工業グループに対してご理解をお願いしたい。

## <北畠社長受賞>

※1993年4月 科学技術庁長官賞（科学技術振興功績）受賞

1994年1月 中小企業研究センター賞受賞

## 参考文献

- 1) (前) 科技庁 無機材質研究所 総合研究官
- 2) (現) 日本真空光学網研究部長
- 3) 木内(編) ; 薄膜の光学的研究(岩波書店1954)  
H. Kubota ; On the Interference Color of Thin Layers on Glass  
Surface ; J.O.S.A.40 (1950) 146.  
O.S. Heavens ; Optical Properties of Thin Solid Films(1955)  
S. Tolansky ; Multiple-Beam Interferometry of Surfaces and Films (Oxford)  
H. K. Pulker ; Thin Films on Glass (Lichtenstein)
- 4) M. Auwerter ; Ergebnisse der Hochvakuumtechnik und der Physik dünner Schichten(Stuttgart 1957)  
Dushman & Lafferty ; Scientific Foundations of Vacuum Technique (1949 & 1962)
- 5) A. Vaciccek ; Optics of Thin Films (North Holland Amsterdam)
- 6) George Hass(Lab of U.S.Army 研究所所員)の論文は Uber die Optischen Konstantendicker Al and Silberschichten in Vacuum, Optik,1, (1946)8. 等数多い。  
Le Vide, Vacuum から多くの知識を得た。
- 7) 大阪真空機器製作所
- 8) 「真空蒸着用炭化チタン加熱体とそのチタンゲッタポンプへの応用」 昭和43年5月
- 9) International Union of Vacuum Science Technology Agency
- 10) (元) 中国工業技術試験所長 大妻女子大授
- 11) D.B. Fraser and H.D. Cook ; J. Electrochem. Soc.,119, 1368 (1972)
- 12) J. Strong ; Procedures in Experimental Prentice-Hall. Englewood Cliffs, N.J. (1938) pp.151 ~ 187
- 13) 田畑三郎 黄燕清、真空技術による高機能コーティング、3章、(1987)、日刊工業新聞社、pp.96 ~ 100