

博士論文

Low-E 膜の断熱性向上に及ぼす
膜材料及び成膜手法の効果

2023年 3月

水越 光司

目次

第1章 序論

1.1 省エネルギーと住宅の開口部	1
1.2 窓ガラスの性能と Low-E ガラス	5
1.2.1 光の波長とガラスの性能	6
1.2.2 複層ガラスの性能計算	7
1.2.3 放射率と導電率、膜抵抗値	10
1.3 Low-E 膜の種類と開発の歴史	12
1.3.1 製法と種類・呼び名	12
1.3.2 開発の歴史と機能化	15
1.4 高断熱化への課題	17
1.5 本研究論文の目的	19
1.6 本研究論文の構成	20
1.7 参考文献	21

第2章 Ag 系 Low-E 多層膜の基礎及び実験方法

2.1 緒言	26
2.2 Ag 系 Low-E 多層膜の基礎知識	26
2.3 成膜装置	30
2.4 試験体作製	30
2.5 薄膜評価方法	32
2.5.1 X線回折による結晶構造解析	32
2.5.2 表面観察及び断面観察	33
2.5.3 膜厚測定	34
2.5.4 膜抵抗値、電気抵抗率測定	34
2.5.5 光学特性及び断熱性能測定	35
2.5.6 表面粗さ・界面粗さ測定	35
2.5.7 含有物分析・深さ方向分析	35
2.5.8 耐食性評価	37
2.6 参考文献	38

第3章 ガラス/最下層/ZnO/Ag 構成における最下層挿入による電気抵抗率の低減

3.1 緒言	40
3.2 下地層 ZnO 膜の最適化	40
3.2.1 ZnO 及び Ag の成膜条件決定	40
3.2.2 ガラス/ZnO/Ag 構成の電気抵抗率測定	42
3.2.3 下地層の膜厚変化影響_ガラス/ZnO/Ag 構成	44
3.2.4 下地層改善による電気抵抗率の低減_ZnAl1 ターゲット	48
3.2.5 下地層改善による電気抵抗率を低減する検討_UBM	52
3.3 最下層挿入による電気抵抗率の低減	56
3.3.1 実験方法	57
3.3.2 2層膜と3層膜の電気抵抗率の比較	58
3.3.3 最下層膜厚と表面粗さの比較	61
3.3.4 最下層、下地層の表面粗さと多層膜時の Ag 表面粗さ	63
3.3.5 2層膜、3層膜の断面観察結果	64
3.3.6 2層膜、3層膜の XRD 測定結果の比較	68
3.3.7 最下層挿入と UBM の効果	71
3.3.8 最下層の膜厚の変化と XRR 及び XRD 測定結果	72
3.3.9 最下層の成膜圧力変更の検討	77
3.3.10 最下層の組成確認_XPS による分析結果	82
3.4 ZnO/Ag 界面と面間隔	86
3.5 まとめ	88
3.6 参考文献	90

第4章 プロセスガスにクリプトンを用いた Ag系 Low-E 多層膜の電気抵抗率の低減

4.1 緒言	91
4.1.1 スパッタリング製法中の粒子の挙動	91
4.1.2 プロセスガス粒子の後方散乱と二体衝突モデル	92
4.2 Ag 単層膜を用いた Kr スパッタの効果検証	93
4.2.1 実験方法	93

4.2.2	Ag 単層膜の Ar スパッタ、Kr スパッタ_電気抵抗率の差	94
4.2.3	Ag 単層膜の Ar スパッタ、Kr スパッタ_Ag 表面粗さ	95
4.2.4	Ag 単層膜の Ar スパッタ、Kr スパッタ_XRD 測定結果	97
4.2.5	Ag 単層膜の Ar スパッタ、Kr スパッタ_断面観察結果	99
4.2.6	Ag 単層膜の Ar スパッタ、Kr スパッタ_プロセスガス含有の測定	100
4.3	Ag 系 Low-E 多層膜を用いた Kr スパッタの効果検証	105
4.3.1	Ag 系 Low-E 多層膜の Ar スパッタ、Kr スパッタ_電気抵抗率の差	106
4.3.2	Ag 系 Low-E 多層膜の Ar スパッタ、Kr スパッタ_Ag 表面観察	106
4.3.3	Ag 系 Low-E 多層膜の Ar スパッタ、Kr スパッタ_XRD 測定結果	107
4.4	まとめ	110
4.5	参考文献	111

第 5 章 Ag 系 Low-E 多層膜のブロッカー層(BL 層)と膜抵抗値低減

5.1	緒言	112
5.2	BL 層成膜時の Ag 薄膜への影響	112
5.2.1	試験体準備	112
5.2.2	メタル BL 層成膜による膜抵抗値の変化	114
5.2.3	酸化物 BL 層成膜による膜抵抗値の変化	114
5.2.4	膜抵抗値変化の原因分析_XRD 測定	116
5.2.5	膜抵抗値変化の原因分析_AFM 測定	123
5.2.6	膜抵抗値変化の原因分析_SIMS 測定	124
5.3	ガラス/ZnO/Ag/BL 層/最上層によるブロッカー効果検証	126
5.3.1	実験方法	126
5.3.2	最上層成膜による膜抵抗値の増大	127
5.3.3	メタル BL 層のブロッカー効果	128
5.3.4	酸化物 BL 層のブロッカー効果	129
5.4	最下層 TiO ₂ による断熱性能向上と最上層 TiO ₂ に対するブロッカー効果検証	131
5.4.1	実験方法	131
5.4.2	最上層成膜による膜抵抗値の増大	132
5.4.3	BL 層成膜による膜抵抗値の変化	133

5.4.4	ブロッカー効果の確認	135
5.5	Ag系Low-E多層膜の評価	137
5.5.1	可視光透過率と断熱性の評価	137
5.5.4	耐食性評価	143
5.5.5	断面観察結果	147
5.6	まとめ	149
5.7	参考文献	150
 第6章 総括		 152
 謝辞		 154
 本研究に関する公表論文および学会講演の目録		 155

第1章 序論

1.1 省エネルギーと住宅の開口部

私たちの暮らしに欠かせないエネルギーの情勢は時々刻々と変化しており、ここ半世紀を振り返ってみると、エネルギーに関係する事件や事故は人々の記憶に残るものであったと言われる。1970年代のオイルショックは、エネルギー源を中東の石油に依存してきた日本に大きな打撃を与え、この反省から今日に続く日本の省エネの歴史が始まったとされる^{1, 2)}。後述する建築物における断熱効果に優れた「ZEH（ネット・ゼロ・エネルギー・ハウス）」を補助金で普及促進する事業への展開などもここを起源とした一連の施策だと感じている。石油の代替エネルギーとして注目が集まった原子力発電は、1970年代後半から技術開発が加速したが、2011年の東日本大震災での福島第一原子力発電所の事故によって、方向性を見直す岐路に立たされている。国内生産できる代替エネルギーとして、再生可能エネルギーがある。太陽光、風力、地熱、中小水力、バイオマスなどが再生可能エネルギーであり、2017年度現在、我が国の電源構成に占める比率は約16%であった³⁾。資源に乏しい日本は、エネルギーの供給のほとんどを海外に依存しているため、国内で産みだせるエネルギー源の確保やその供給が課題であることが知られており、発電コストの低減や長期的に安定した電源となることはまだ先になりそうである。

消費エネルギーの総量を減らす「省エネルギー」は、原子力発電所の稼働停止によってもたらされた夏季の計画停電などの経験から重要性が再認識され、省エネに関する技術の普及が身近に感じるまでになった。また、近年では、カーボンニュートラルに向けた対応が世界的潮流になっており、実生活での省資源、省エネに向けた取り組みを目にすることが多くなった。一方で、新型コロナウイルス感染症拡大による環境の変化や自然災害の頻発、ロシアのウクライナ侵攻等によるエネルギーの安定供給確保が脅かされているのも感じるところである^{4, 5)}。

省エネが生活を快適にし、生活コストを下げることも普及の大きな要因と考えられる。最終エネルギー消費の部門別伸び率を図1.1に示す⁶⁾。1973年度から2020年度を比較すると全体として増加しているものの、産業部門は減少している。また、家庭部門が1.9倍、自動車などの運輸部門が1.5倍の増加をしていることが分かる。

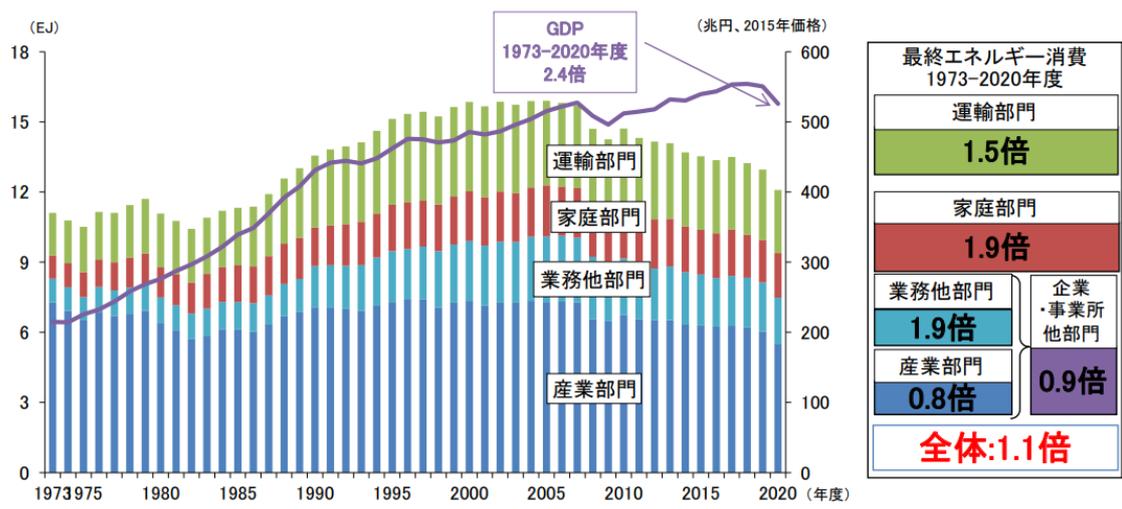


図 1.1 最終エネルギー消費の部門別伸び率

図 1.2 に示す家庭の用途別エネルギー消費を見てみると、2020 年度におけるシェアは、動力・照明他と給湯、それに冷暖房がそれぞれ 25%以上を占有していることが分かる。1965 年度と比較すると、家電機器の普及や大型化、多様化によって動力・照明のシェアが増加したと想定できる一方、冷暖房のシェアも大きな比率を占め続けていることが分かる⁶⁾。省エネルギーの考え方が、一般にも普及してきているが、エネルギー消費量が増加していることから、更なる省エネへの取組みが必要であることが読み取れる。

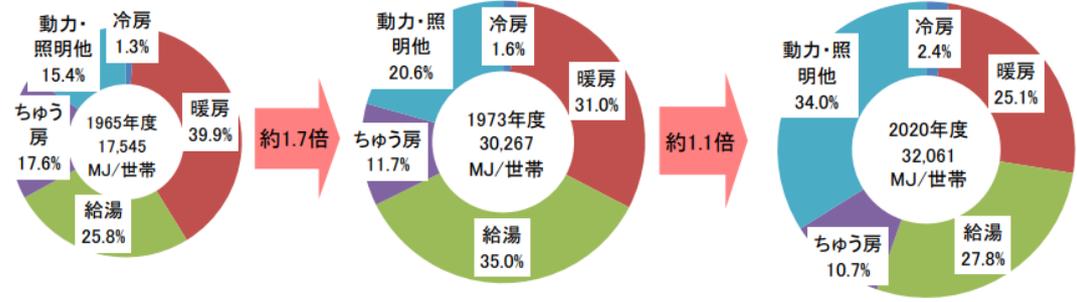


図 1.2 家庭の用途別エネルギー消費(用途別)

近年の住宅への省エネ・創エネの国策として、ネット・ゼロ・エネルギー・ハウス (以下、ZEH) がある。図 1.3 にネット・ゼロ・エネルギー・ハウスの概念図を示す。ZEH は、「外皮の断熱性能等を大幅に向上させるとともに、高効率な設備システムの導入により、室内環境の質を維持しつつ大幅な省エネルギーを実現した上で、再生可能エネルギーを導入することにより、年間の一次エネルギー消費量の収支がゼロとすることを目指した住宅」と定義されている⁷⁾。ベースとなるのは、高断熱でエネルギーを極力必要としない器 (住宅) である。

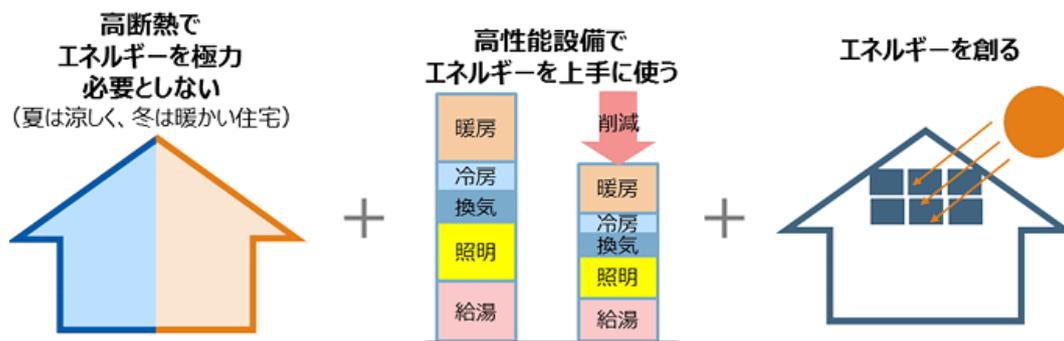


図 1.3 ネット・ゼロ・エネルギー・ハウスの概念図⁷⁾

図 1.4 に冬の暖房時と夏の冷房時の住宅の熱の出入り割合を示す⁸⁾。冬の暖房時に開口部から流出する割合が 5 割以上、夏の冷房時に開口部から流入する割合が約 7 割以上となり、夏・冬ともに、開口部から出入りする熱の割合が最も高いことから、住宅でのエネルギーの消費を抑えるには、窓を断熱すると効果が高くなる。

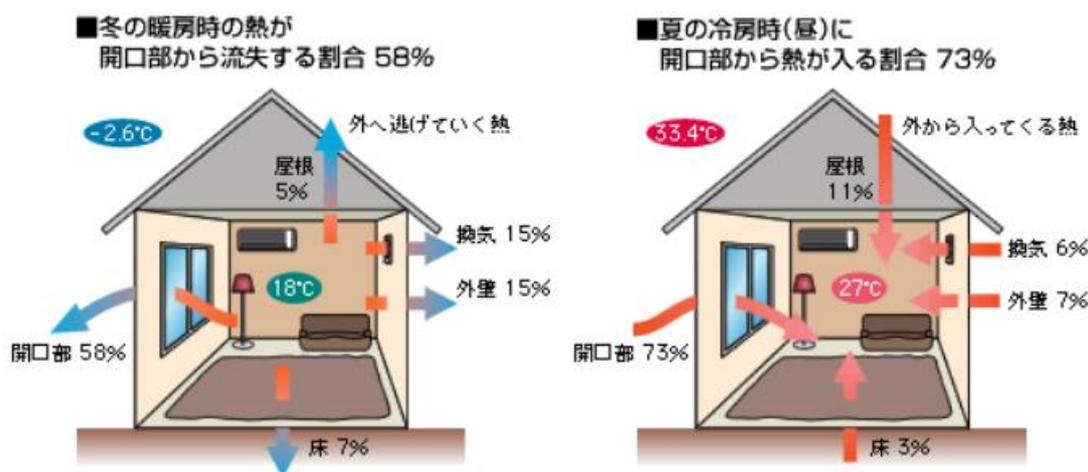


図 1.4 に冬の暖房時と夏の冷房時の住宅の熱の出入り割合⁸⁾

住宅における開口部の役割には、採光、日射取得、通風、眺望などが挙げられるが、同時に断熱や日射遮蔽の機能が求められる。特に開口部に占める面積の大きいガラスの機能化は重要な課題として研究が進んでいる。

機能性を備えた開口部の事例を、図 1.5～図 1.7 に示す⁹⁾。図 1.5 に示したのは、複層ガラスとトリプルガラスの断面図である。国内の住宅開口部に広く普及しているのが、図の左側の複層ガラスである。熱伝導と対流による熱の出入りを抑えるために、スペーサーを複数枚のガラスで挟んだ構成が基本となる。ガラス表面に低放射膜である Low emissivity (以下、Low-E) 膜を配置することで、放射による熱の出入りを防ぐ高断熱な Low-E 複層ガラスもある。空気層には乾燥空気の代わりに熱伝導率の低いアルゴンガス

を入れることで更に断熱性能を向上することが可能である。トリプルガラスは、寒冷地エリアで普及が進み始めている。樹脂製や木製のサッシへ取り付けられるのが一般的である。

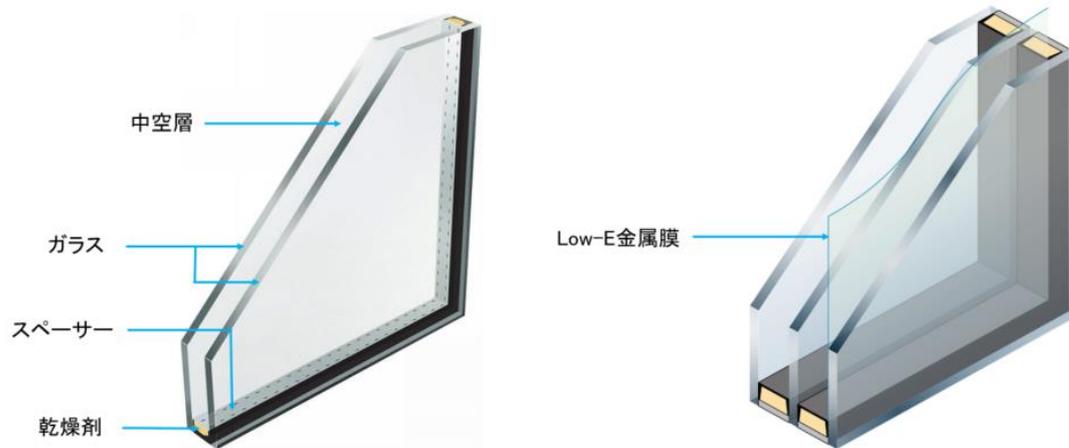


図 1.5 複層ガラスとトリプルガラスの構成⁹⁾

図 1.6 は、マイクロスペーサーを二枚の板ガラスで挟み、その空間を真空にすることで熱の出入りを抑える真空ガラスの事例である。真空を利用することで、高断熱化を実現し、従来の空気層を用いた場合よりもガラスの総厚を薄くすることができる。真空を引くためのキャップ構造と真空を保つために特殊な封止シールが必要となる¹⁰⁾。

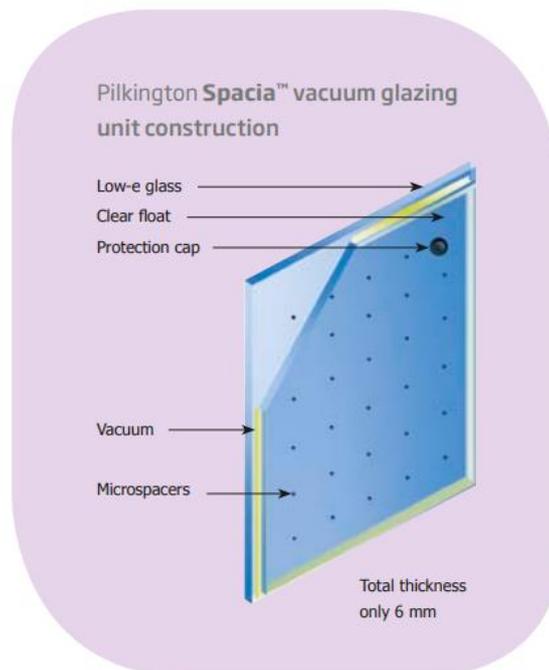


図 1.6 真空ガラスの模式図¹⁰⁾

図 1.7 は日射が室内に入ることを調整することが可能な調光ガラスの事例である。エレクトロクロミック技術により、電気信号で光の侵入割合を変化させることが可能なガラスである¹¹⁾。同様の効果を発現する調光技術として温度で光の侵入割合を変化させることが可能なサーモクロミックガラスがある。いずれも、可視光を遮ることでの遮視の効果、近赤外光を遮ることでの冷房効果の向上が主な目的である。

クリアからダークへ・・・約3分で調光



図 1.7 スマート調光システム¹¹⁾

これらの事例は、住まい方や用途によって、採光、日射取得、通風、眺望、断熱、遮熱を選択する有効なツールとなる。図 1.5 や図 1.6 は、空気層の数を増やすことや真空層を利用して伝導による熱の出入りを防ぎ、Low-E 膜（低放射膜）を成膜することで放射による熱の出入りも防ぐ構造となっている。サーモクロミックガラスなどの機能を有するガラスも複層ガラス構成の一部に利用し、Low-E 膜との組み合わせや安全ガラスとの組み合わせにより多機能化も可能である。Low-E 膜は、様々なガラスの組み合わせにおいて、放射を抑制する手段として用いられている。現在、Low-E ガラスは断熱窓の一部として広く世界的に使用されており¹²⁻¹⁶⁾、2020 年には日本国内でも新築一戸建てにおける Low-E ガラスの面積普及率は 83.0%にまで到達した¹⁷⁾。

1.2 窓ガラスの性能と Low-E ガラス

開口部の構成材料であるガラスは、単板ガラスや複層ガラス、トリプルガラスなどの多層構成の形態があるが、住宅などの居住分野では、図 1.8 に示す様なコストパフォーマンスの良い Low-E 複層ガラスが標準的な窓ガラスに成りつつある。

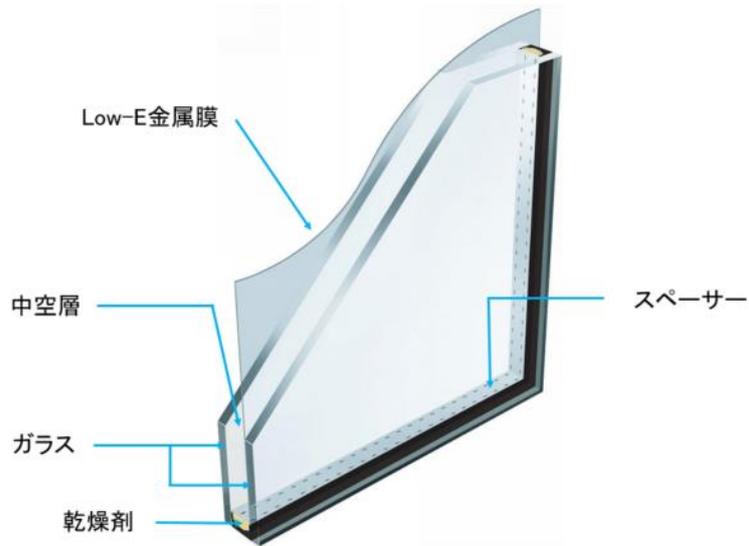


図 1.8 Low-E 複層ガラス⁹⁾

1.2.1 光の波長とガラスの性能

複層ガラスの性能の主な指標となる採光、日射取得・遮蔽、断熱性などは、光の波長に大きく関係する。構成する板ガラスの光学性能、断熱性能は、可視光、日射、常温熱放射のそれぞれの波長領域での分光特性によって決定される。図 1.9 に 6000K 及び常温熱放射 (300K) のエネルギー分布を示す。可視光域の波長 (380~780 nm : 約 0.3~0.8 μm) を透過し、2 μm 以上の波長を反射することが必要とされることから、Low-E ガラスの理想の分光曲線は、図中の赤線で示すことができる。

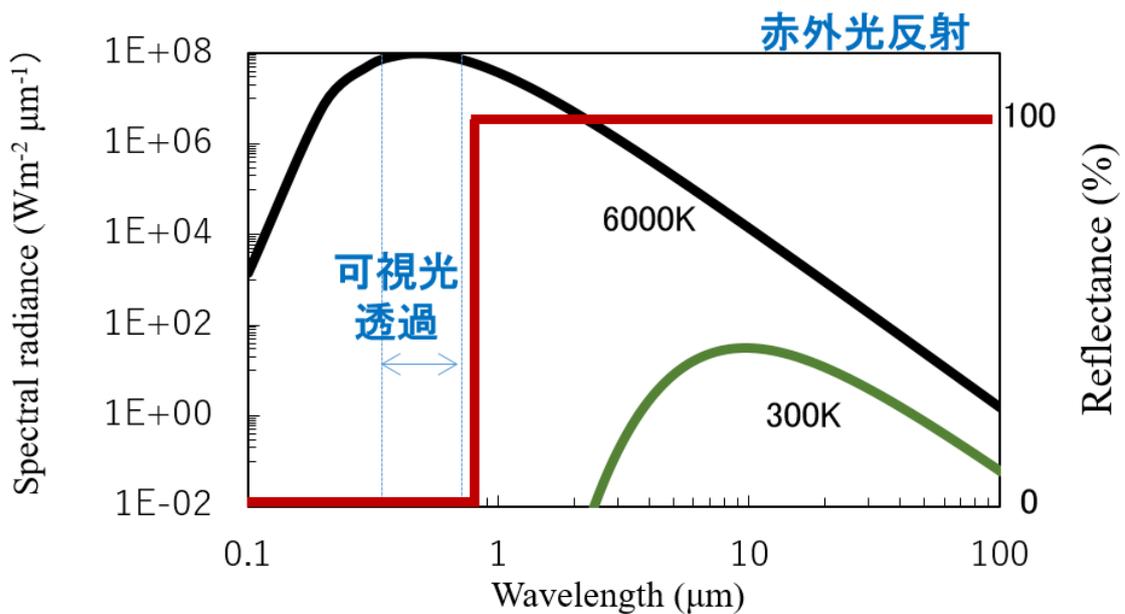


図 1.9 6000K、常温熱放射のエネルギー分布

図 1.10 に 6mm 透明フロート板ガラスと 3 mm Low-E ガラスの分光特性を示す¹⁸⁾。(a)の透明板ガラス(6 ミリ)の分光特性からは、可視光領域の光は透過するが、3000nm (3 μ m) 付近で透過率が低くなり、反射率も変化せず低いため、赤外域の光を吸収することがわかる。(b) に示す Low-E ガラスの分光特性では、可視光領域の透過率を高く維持したまま、長波長側の常温熱放射領域を反射することができ、高い可視光透過率と高い断熱性能を両立させることが可能である。

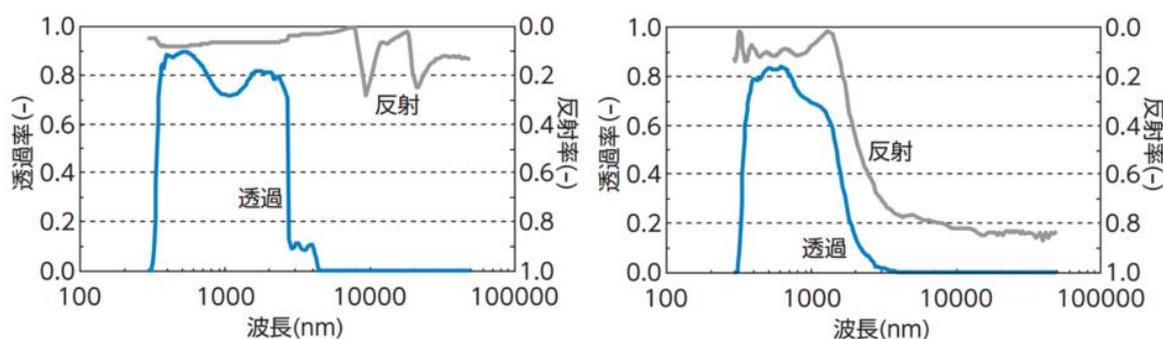


図 1.10 (a)分光特性 透明板ガラス(6 ミリ)、(b)Low-E ガラス(日射取得型、3 ミリ)¹⁸⁾

1.2.2 複層ガラスの性能計算

板ガラスの光学特性や熱性能は、JIS(日本工業規格)に記載されている可視光透過率、可視光反射率、日射熱取得率、熱貫流率で数値化でき、測定方法、計算条件が以下のよう規定されている。

①可視光透過率 ②可視光反射率¹⁹⁾

規格：JIS R3106 板ガラスの透過率・反射率・放射率の試験方法及び建築用板ガラスの日射熱取得率の算定方法。

定義：ガラス面に垂直に入射する昼光の光束について、入射光束に対する透過光束(反射光束)の比率。

算出式：対象とする波長領域の板ガラスの分光特性から光源のエネルギー分布を重係数とする加重平均で計算。

n 枚 ($n \geq 1$) のガラス板又は構成体において、可視光透過率 τ_v は式(1)により、可視光反射率 ρ_v 、 ρ'_v は式(2)、(3)により算出できる。

波長範囲は 380~780nm。

$$\tau_v = \frac{\sum_{\lambda} D_{\lambda} \cdot V_{\lambda} \cdot \tau_{1,n}(\lambda)}{\sum_{\lambda} D_{\lambda} \cdot V_{\lambda}} \quad (1)$$

$$\rho_v = \frac{\sum_{\lambda} D_{\lambda} \cdot V_{\lambda} \cdot \rho_{1,n}(\lambda)}{\sum_{\lambda} D_{\lambda} \cdot V_{\lambda}} \quad (2)$$

$$\rho'_v = \frac{\sum_{\lambda} D_{\lambda} \cdot V_{\lambda} \cdot \rho'_{n,1}(\lambda)}{\sum_{\lambda} D_{\lambda} \cdot V_{\lambda}} \quad (3)$$

ここに、 τ_v : 可視光透過率

ρ_v : 室外側からの入射に対する可視光反射率

ρ'_v : 室内側からの入射に対する可視光反射率

$\tau(\lambda)$: 分光透過率

$\rho(\lambda)$: 室外側からの入射に対する分光反射率

$\rho'(\lambda)$: 室内側からの入射に対する分光反射率

D_{λ} : CIE 昼光 D65 スペクトル分布

V_{λ} : CIE 明順応標準比視感度

③日射熱取得率 η (total solar energy transmittance) ¹⁹⁾

規格 : JIS R3106 板ガラスの透過率・反射率・放射率の試験方法及び建築用板ガラスの日射熱取得率の算定方法。

定義 : 窓ガラス面に垂直に入射する日射について、ガラス部分を透過する日射の放射束とガラスに吸収されて室内側に伝達される熱流束との和。入射する日射の放射束に対する比率。

算出式 : 日射透過率に、入射する日射に対する、板ガラスを構成する各ガラス板に吸収されて室内へ伝達される熱流の比率の合計を加えて算出。

$$\eta = \tau_e + \sum_j N_j \cdot \alpha_{e j} \quad (4)$$

$$N_j = \frac{R_{ext} + \sum_{k=2}^j R_{k-1,k}}{R_{ext} + \sum_{k=2}^j R_{k-1,k} + R_{int}} \quad (5)$$

ここに、 η ：日射熱取得率

N_j ：室外側から j 番目のガラス板に吸収される日射熱が室内へ伝達される割合

τ_e, α_{ej} ：日射透過率及び日射吸収率の値

R_{ext}, R_{int} ：室外側，室内側のガラス板の表面の熱伝達抵抗

$R_{k-1,k}$ ：室外側から $k-1$ 番目のガラス板と k 番目のガラス板との間の中空層の熱抵抗

④熱貫流率、U 値 (Thermal transmittance) ²⁰⁾

規格：JIS R3107 建築用板ガラスの熱貫流率の算定方法。

定義：建築物の外皮の窓において、室外温度と室内温度との差 1 K 当たりの 1 枚ガラス板、又は複層ガラス及び真空ガラスのエッジの効果を含まないガラス中央部を貫流する熱流束。単位は $W/(m^2 \cdot K)$ 。

算出式：熱貫流率は室内外間の一次元伝熱モデルにおいて、室内外の表面熱伝達抵抗、板ガラスの熱伝導抵抗、中空層の熱抵抗など全ての熱抵抗の合計の逆数で表される。

$$U_g = \frac{1}{\frac{1}{h_{ext}} + \sum N \frac{1}{h_s} + \sum k \frac{d_k}{\lambda_k} + \frac{1}{h_{int}}} \quad (6)$$

ここに、 h_{ext} ：室外側の表面熱伝達率 [$W/(m^2 \cdot K)$]

h_{int} ：室内側の表面熱伝達率 [$W/(m^2 \cdot K)$]

h_s ：中空層の熱コンダクタンス [$W/(m^2 \cdot K)$]

N ：中空層の数 (-)

K ：構成するガラス板の枚数 (-)

d_k ：校正するガラス板の厚さ [m]

λ_k ：構成するガラス板の熱伝導率 [$W/m \cdot K$]

中空層の熱コンダクタンス h_s は式 (7) による

$$h_s = 4 \cdot \sigma \cdot \frac{\left(\frac{1}{\varepsilon_{c,1}} + \frac{1}{\varepsilon_{c,2}} - 1 \right)}{1} \cdot T_m^3 + h_g \quad (7)$$

ここに、 σ ：ステファン・ボルツマン定数 $= 5.67 \times 10^{-8}$ [$W/(m^2 \cdot K^4)$]

$\varepsilon_{c,1}, \varepsilon_{c,2}$ ：中空層に接する二つのガラス面の修正放射率

T_m ：中空層に接する二つのガラス面の絶対温度の平均値 (K)

h_g ：気体の伝導及び対流による熱コンダクタンス [$W/(m^2 \cdot K)$]

断熱性能 U_g を向上させるには、式 (6) 中の式 (7) で示させる中空層の熱コンダクタンスを大きくすることが必要である。中空層の熱コンダクタンスを大きくするには、スパッタリングなどの薄膜形成技術を用いることでガラス表面の放射率 ($\varepsilon_{c,1}$ 、 $\varepsilon_{c,2}$: 中空層に接する二つのガラス面の修正放射率) を低くすることが効果的である。ここでいう修正放射率は、JIS R 3106 の手法で測定した垂直放射率の測定値に、JIS R 3107 付表 1 にある修正係数を掛けて換算した値のことを言う。

表 1.1 に代表的ガラス品種の光熱性能を示す。外部からの光をとり入れ、室内が明るいかどうかの目安となるのが可視光透過率であり、単板ガラスの場合では 90.1% である。構成するガラス枚数が増加すると可視光透過率は低下し、同じガラス構成枚数でも Low-E 膜が成膜されると可視光透過率は更に下がる。これは、薄膜による可視光領域での光吸収があるためである。断熱性能を表す熱貫流率は、Low-E や真空を取り入れた構成で高性能になることが分かる。日射熱取得率は値が大きいと日射により室内が暖くなるため、夏場の日射による室温上昇を防ぎたい場合は値が低い方がよい。

表 1.1 代表的ガラス品種の光熱性能 ²¹⁾

品種	ガラス構成	可視光		日射		熱貫流率 W/(m ² K)	日射熱 取得率
		透過率(%)	反射率(%)	透過率(%)	反射率(%)		
単板ガラス	3mm透明	90.1	8.2	85.9	7.7	6.0	0.88
複層ガラス	3-12A-3 透明	81.8	14.9	74.5	13.4	2.9	0.79
Low-E複層ガラス	LE3(室外)-12A-3	70.6	12.3	34.5	39.7	1.6	0.38
Low-E複層ガラス	3-12A-LE3(室内)	78.7	12.9	51.1	30.5	1.7	0.60
トリプルガラス	LE3-Ar10-3-Ar10-LE3	55.5	15.4	23.2	42.0	0.83	0.32
真空ガラス	LE3-V0.2-3	75.5	15.9	61.2	14.8	1.4	0.66

ガラス構成の記号は次の通り。数字：厚さ、A：空気、Ar：アルゴン、LE：Low-E、V：真空

1.2.3 放射率と導電率、膜抵抗値

熱貫流率に大きく影響を及ぼす垂直放射率 ε は、Low-E 膜の断熱性能を評価する数値として利用でき、次の式を用いて計算することができる ¹⁹⁾。

波長 (λ_i) : 5.5~50.0 μm における分光反射率を用いて、式 (8) によって、283K の熱放射に対する反射率 ρ_n を計算し、式 (9) で ε_n を計算する。

$$\rho_n = \frac{1}{30} \sum_{i=1}^{30} \rho_n(\lambda_i) \quad (8)$$

ここで、波長 $\lambda_1 \sim \lambda_{30}$ は、283K の黒体放射スペクトル分布による重係数がすべて等しくなるように選んだものである。

$$\varepsilon_n = 1 - \rho_n \quad (9)$$

この ε の値は、物体が熱放射で放出するエネルギーを 283K の黒体放射の熱エネルギーを 1 として、その比率を表現したもので、0～1 の範囲で示される。完全に反射する物体の放射率は 0 である。金属薄膜は、入射した赤外線のがほとんどが自由電子によって反射されるため、極めて低い放射率を示すが、特に Ag は、低放射率な窓の材料として最も使用されている。

また、一般的に赤外線領域において、放射率と導電率には、ハーゲン・ルーベンスの関係式から導かれる式 (10) が成り立つ²²⁻²⁴⁾。

$$\varepsilon_n = \sqrt{\frac{8\varepsilon_0\omega_n}{\sigma}} \quad (10)$$

ここで、 ε_n は波長 λ_n における放射率、 σ は導電率、 ε_0 は真空の誘電率、 $\omega_n = \frac{2\pi c}{\lambda_n}$ は周波数である。導電率が高くなると、放射率は小さくなる関係であることから、導電率を断熱性能の指標とすることも可能である。

多層膜である Low-E 膜の断熱性能の指標として膜抵抗値が用いられることが多いが、放射率と膜抵抗値の関係は、銀の膜厚が 5 nm - 20 nm の範囲は、以下の式で表すことができる²⁵⁻²⁷⁾。

$$\varepsilon = 0.0129 \cdot R_{\square} - 6.7 \times 10^{-5} R_{\square}^2 \quad (11)$$

ここで、 R_{\square} : 膜抵抗値、 $R_{\square} = \rho / d$ [Ω / sq]

ρ : 電気抵抗率 [$\Omega \cdot \text{m}$]

d : 銀の厚さ [m]

ガラスの断熱性能を向上させるには、Low-E 膜の放射率を低くすることが必要であることは、式 (7) で示したが、上記の式 (11) からは、銀の電気抵抗率を小さく、銀の厚さを厚くすることで放射率を低くすることが可能であることがわかる。本研究では、膜抵抗値、電氣的抵抗率を断熱性の指標として扱う。

1.3 Low-E 膜の種類と開発の歴史

1.3.1 製法と種類・呼び名

ガラス表面に形成される Low-E 膜には、図 1.11 の膜構成例の様に銀層を中心として多層構造としたオフラインコーティング Low-E 膜と単層又は 2 層構造の透明導電膜を成膜したオンラインコーティング Low-E 膜がある。



図 1.11 Low-E 膜の構成例

オフラインコーティング Low-E 膜は、ガラス表面に真空装置内でスパッタリング法 (sputter deposition) により多層膜をつけた Low-E 膜の総称であり、膜の構成や材料を多種多様に変化させることで、特定の波長を選択できることから高性能な膜として広く知られている。一方、オンラインコーティング膜は、フロートガラスの製造工程内で熱分解法 (pyrolytic deposition) によって成膜される。ガラスとの密着性が高く、導電膜の耐久性もオフラインコーティングより高いため、ハードコート Low-E とも呼ばれる^{22, 28)}。

図 1.11 に示した Low-E 膜は、金属膜や透明導電膜で構成されている。これらの薄膜の成膜方法については、物理的製法であるスパッタ法^{29, 30)}、真空蒸着法³¹⁾、イオンプレーティング法³²⁾や化学的製法であるディップ法³³⁾、スプレー法³⁴⁾、CVD 法^{17, 35)}など非常に多くの製法が報告されている³⁶⁻³⁸⁾。

表 1.2 に代表的な成膜方法を示す。工業用途である建築用 Low-E ガラスの製法では、大面積での膜均一性が要求されるため、実用化されている技術は限られている。物理的製法であるスパッタ法や化学的製法の CVD 法が大面積 Low-E ガラスの生産で使用されている。

表 1.2 機能膜の代表的な製法

物理的方法	スパッタ法	DC マグネトロンスパッタ法
		RF マグネトロンスパッタ法
		対向ターゲットスパッタ法
		ECR スパッタ法
		デュアルマグネトロンスパッタ法
		ガスフロースパッタ法
	真空蒸着法	抵抗加熱法
		電子ビーム加熱法
	イオンプレーティング	活性化反応性蒸着法
		反応性プラズマ蒸着法
パルスレーザー蒸着法		
化学的方法	ディップ法	
	スプレー法	
	CVD 法	熱 CVD 法
		プラズマ CVD 法

一般的な DC マグネトロンスパッタリングの概念図を図 1.12 に示す。真空状態の装置内で、膜材料であるスパッタリングターゲットにアルゴンイオンを衝突させ、放出したターゲットの原子や分子を基板上に付着させて薄膜を作製する手法である。真空ポンプで槽内を排気することで、薄膜作製中の基板に目的物以外の入射を防止し、また、平均自由行程を長くして、原子、分子が空間で互いに衝突することを防ぐことができるため、不純物が少なく、密着性のある良質な膜を作ることが可能となる。

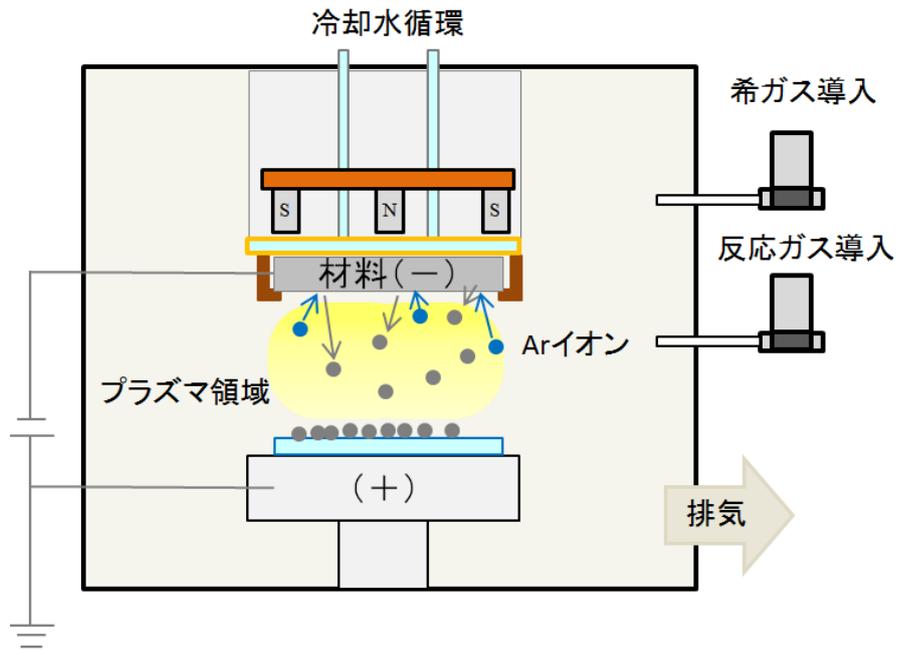


図 1.12 DC マグネトロンスパッタの原理

オンライン Low-E 膜の製法は CVD 法の一つである。この製法は、フロートガラス生産ラインの途中で CVD コーティングを行うことで、保管期限が長く、屋外で使用可能な Low-E 膜を成膜する方法である。放射率は 0.15 程度となる。図 1.13 にフロートラインと CVD 反応器の位置関係を示す。ガラスは成形中にフロートバス内で溶けたスズの上を搬送されていくが、その間にガラスが 600℃ となる近辺の熱を利用しコーティングを行う。

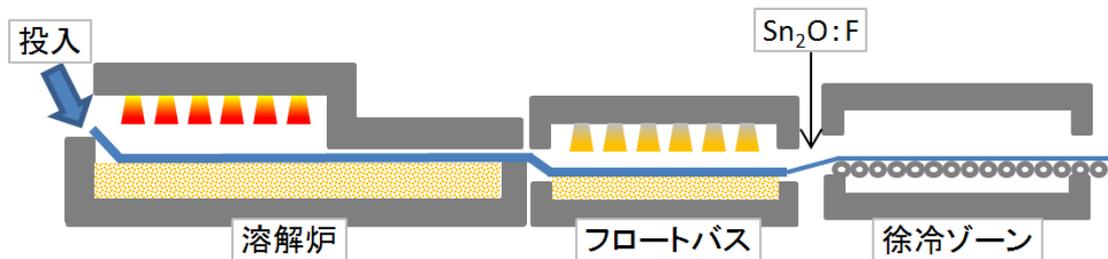


図 1.13 CVD(オンラインコーティング)製法

1.3.2 開発の歴史と機能化

建築用のコーティングガラス開発は、1960年代に熱分解法から始まり、1970年代にはスパッタリング技術の開発とともに、真空装置での大量生産へ広がりを見せた³⁹⁾。

Low-E膜には、透明導電膜がその膜構成に組み入れられるが、一般的に、酸化スズを代表とする透明導電膜はワイドギャップ半導体であり、3 eV以上のエネルギーバンドギャップを持つため、電子のバンド間遷移による光吸収は350 nm～400 nm以上のエネルギーである紫外線領域で生じる。また、伝導電子密度が金属と比べると、3～4桁小さいために、伝導電子による反射、吸収は長波長側にシフトし、1～2 μm以上の近赤外領域で生じる。その結果、可視光領域では透明となるため、窓ガラスが要求する高い可視光透過率をクリアすることができる。また、ドーパントの添加などにより、化学量論組成からずれる構造を持たせることで、伝導電子密度を増大させ、電気伝導性を持たせることで断熱性能を得ることができる^{37, 40)}。オンラインコーティングの膜は、フッ素をドーブした酸化スズが主であり、その厚さは100nm以上となる。フッ素をドーブした錫系Low-Eの放射率は0.15～0.2となる。

オフラインコーティングの膜は、10 nm程度の厚さの銀を中心とした多層構造で、銀の上下に透明導電膜を下地層や保護層の目的として成膜するのが一般的である。下地層や保護層の代表的な材料は、酸化スズや酸化亜鉛、酸化チタン、酸化ビスマス、酸化インジウム、酸化スズなどがある⁴¹⁾。銀の上層に酸化膜を成膜する際には、酸素雰囲気での反応性スパッタにより銀層が毀損し性能が劣化するため、銀層直上には犠牲層と呼ばれる数nmのバリア層(ブロッカー層、以下BL層)を形成する。1970代のオフラインLow-E開発当初は、金を中心とした3～4層構成であったが、1980年代になるとより安価で可視光透過率を高くすることが可能な銀に置き換わり、1990年代には、銀2層に増やしたダブルシルバーLow-Eが開発された⁴²⁾。現在では、銀3層のトリプルシルバーまで開発されている。銀層を増やすことで性能を向上させることは容易であるが、材料の増加によるコストアップや設備への初期投資が膨大になるなどの課題もある。このAg系のオフラインLow-Eは、材料の組合せや成膜条件を改善することで、断熱性能や遮熱性能、キズの防止をする開発も進められてきた。代表的な改善例としては、1990年代にAC電源を用いたスパッタリングの新しい成膜技術が開発されたことから、商業用として使われるようになったTiO₂とSi₃N₄を用いたLow-E膜構成がある。以前は、Glass/SnO₂/Ag/barrier/SnO₂などの構成が主流であったが、SnO₂の代わりにTiO₂やSi₃N₄を成膜した構成であり、断熱性能と可視光透過率、耐切傷性が改善された²⁵⁾。Ag系Low-Eのシングルシルバーの放射率は0.04～0.08となるのが一般的である。

オフライン Low-E 膜は、前述した銀の層数を増やす他にも、多層化することで熱加工に強い膜へ機能向上をするなど、自由度が高い膜を成膜できる。機能膜の実施例を図 1. 14、図 1. 15 に示す。図 1. 14 に示すのは、銀 2 層の通称ダブルシルバー膜である。それぞれの Ag 層に下地層 (ZnO) と BL 層 (Ti) があり、バリア層の上部には保護層 (ZnO) が配置され、最上層に TiO_2 膜が配置されている。最上層に硬い膜を成膜するのは、耐久性向上を目的とすることが多い。

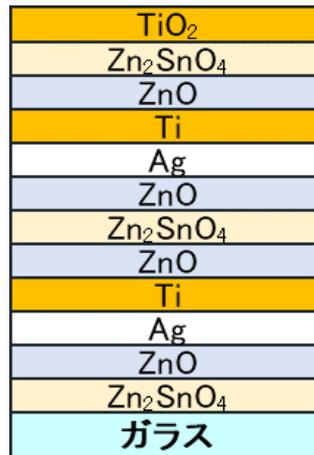


図 1.14 ダブルシルバーLow-E 膜⁴³⁾

熱加工への耐性を持たせた Low-E 膜の事例を図 1. 15 に示す。加熱した際にガラスから拡散するアルカリ成分に対するバリア機能や表面キズへの耐性、耐薬品性のために Al_2O_3 膜を使用している。

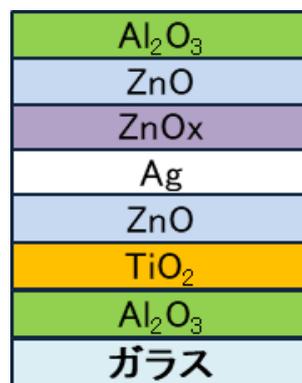


図 1.15 熱処理可能 Low-E 膜²⁷⁾

一般的なシングルシルバーとダブルシルバーLow-Eの透過率曲線の比較を図 1.16 に示す。シングルシルバーは、近赤外から可視光域にかけて、なだらかに透過率が上昇していくが、ダブルシルバーの場合は曲線の傾きが鋭角に上昇していくため、可視光透過率が高いままでの近赤外線のカットが可能となる。この波形の差は、室内温度を上昇させる日射光を取り入れる性能の違いに現れるため、シングルシルバーは寒冷地、ダブルシルバーは遮熱を必要とするエリアに優位な構造とすることができる。

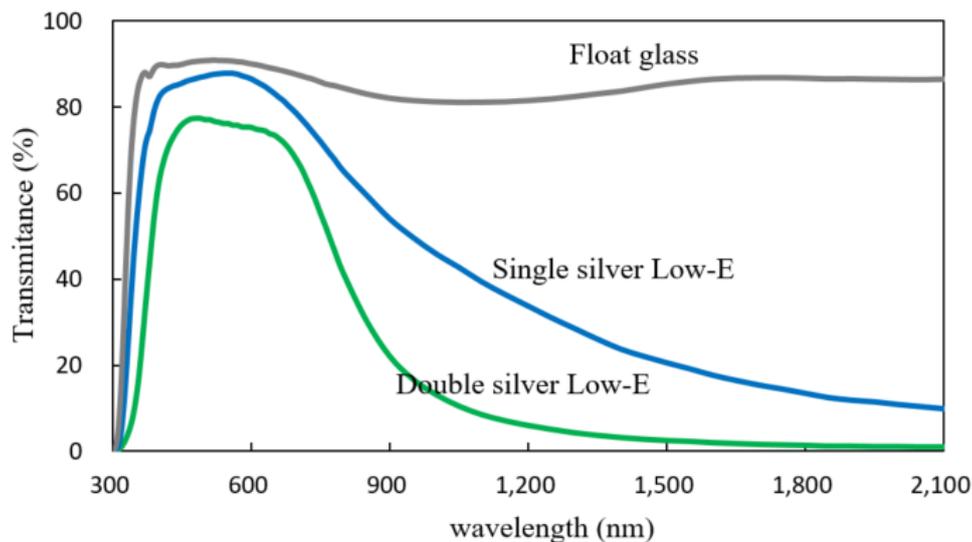


図 1.16 分光透過率波形の比較

1.4 高断熱化への課題

Low-E ガラスの断熱性能を向上させるためには、1.2.3 の放射率と導電率、膜抵抗値で記述した様に、電気抵抗率を低減することが必要であるが、一方で、その現象を最新の分析機器で測定し、メカニズムを詳細に追及した論文報告が少ないのが現状である。

メカニズムを記述した研究の一つに、Arbab の報告がある⁴⁴⁾。ガラス/下地層/Ag/Ti (BL 層)/TiO₂ の構成を用いて、下地層をスズ酸亜鉛又はスズ酸亜鉛/亜鉛の構成にした場合で Ag への影響を報告している。結論として、ZnO 層が下地層に存在した方が、Ag(111) が基板に平行な面に優先配向し、電気抵抗率の低減及び熱への耐性を示した。これは、Ag との格子のミスマッチが少ない ZnO が直上の Ag へ作用して、Ag の結晶粒径を大きくし、粒界を減少させたことに起因すると結論づけている。しかしながら、下地層の粗さや Ag 下部層を 2 層にした効果は明確になっていない。また、Kato ら報告もある⁴⁵⁾。著者らは、ガラス/酸化金属膜 (下地層) /Ag/ZA0 (BL 層) /ZnO の構成を用いて、下地層を ZnO と SnO₂ にした場合の電気抵抗率の違いが、Ag(111) の基板への優先配向によることを確認してい

る。また、下地層の表面粗さが小さいと抵抗率が減少することを下地層の圧力条件を変化させて検証している。この報告では、下地層の粗さについて言及をしているが、検討した膜構成が単純であり、Ag 直下の層のみの言及となっている。そのため、Ag 下部層が Ag の電気抵抗率低減へ及ぼすメカニズムのさらなる報告が期待される。

Ag の電気抵抗率を低減する手法としては、スパッタリング時のプロセスガスを変更する研究がされている。プロセスガスを変更することによる薄膜の特性変化について言及した研究はいくつか公表されており、プロセスガスの種類やその質量が成膜状態に影響し、Ag 表面粗さが低減すること⁴⁶⁾ や TaN の事例では結晶粒の成長が変化すること⁴⁷⁾ も報告されている。また、West らは、Mo や Ag の薄膜をネオン(Ne)、アルゴン(Ar)、クリプトン(Kr)、キセノンガス(Xe)雰囲気中で成膜し評価し、スパッタリングガスの質量を増やすことで、多様な銀の結晶構造を得られることを確認している⁴⁸⁾。我々の研究室では、150 nm 厚さの Ag 薄膜を Kr スパッタで成膜することにより電気抵抗率が低減できることをすでに見出している^{49, 50)} が Low-E 膜構造に適応させることによる電気抵抗率の低減についての研究は今後の課題であった。

実用面の課題でいえば、Low-E 膜構造に限らず、Ag を薄膜で使用する場合には、使用環境における Ag の劣化が大きな課題であることが知られている^{51, 52)}。多層膜中の Ag が劣化する工程としては、成膜プロセス中に Ag に異種類の薄膜をダイレクトにスパッタ成膜する工程や Ag 直上に酸化物を成膜する際の酸素ボンバードメント、成膜後に保管・使用される環境への暴露、後加工時の加熱工程などが挙げられる⁵³⁻⁵⁷⁾。これらの劣化に対して、Low-E 膜構成では、Ag 直上に BL 層を成膜することで対応することが知られているが、そのメカニズムを追求した論文はわずかである。Martin らは、Low-E 膜構成中の BL 層に NiCr 層を選択し、その有無で Ag 直上に酸化物を成膜した後の透過率変化、IR 反射率及び XRD 測定の結果を報告している⁵⁸⁾。また、Yang らは、NiCrO_x を BL 層として選択し、650°C~700°C に加熱した後の Ag の変化を XRD や XPS で分析をしている⁵⁹⁾。これらは、BL 層材料の種類を変更した場合や BL 層そのものを成膜することによる Ag の劣化への影響などの議論に及んでいないため、より広範囲での BL 層成膜の影響と効果の解明が望まれている。

1.5 本研究論文の目的

本研究論文は Ag 系 Low-E 膜の断熱性向上を目指し、3 mm フロートガラス上に DC マグネトロンスパッタリング法で多層膜を成膜し、その断熱特性や光学性能への膜材料や成膜条件の影響を明らかにすることを目的とした。

断熱性能を向上させるための電気抵抗率や膜抵抗値を低減するためのアプローチとして、まず、Ag 下地層の材料の組合せと最下層 (LM 層) 挿入による電気抵抗率低減を実施した。1.3 節で記載した様に、Ag 直下層に ZnO 膜を用いることが有効であるが、さらにその下に配置する LM 層の効果の報告例は極めて少ない。下地の積層状態によって、その上に積層する薄膜の成長形態が大きく左右されることは一般的に知られていることであり、本研究でも材料の組合せや成膜条件により、Ag の断熱特性の制御が可能であるかを検証した。銀直下層の材料は、すでに報告がなされている ZnO とし、LM 層の材料は、光学特性を制御するためにも有効な高屈折材料である TiO₂、Nb₂O₅、ZrO₂ を選択した。また、下地層材料を ZnAl から成膜した AZO 膜にする検討、銀の結晶性向上を目的に下地層 ZnO の成膜方法にアンバランスマグネトロンスパッタ (以下、UBM スパッタ) を用いることも検討した。

次に、Ag 自体の成膜条件については、一般的なプロセスガスとして用いられる Ar の代わりに、Kr を使用して電気抵抗率の低減を目指した。電気抵抗率の低減を実現できた後には、Ag 上層の膜に関しても考察を進めた。可視光透過率、可視光反射率、日射熱取得率の様な光学特性の最適化には、Ag の上部の BL 層、最上層も有用な因子となるため、BL 層の最適な材料と成膜条件を決定し、最上層膜厚を調整することで高い可視光透過率と電気抵抗率低減の両立を目指した。最後に、恒温恒湿環境で耐環境性能を確認した。

図 1.17 に本研究の基本的な膜構成を示す。電気抵抗率の低減については主に (a) の構成で評価を行い、最終の製品膜構成での評価は (b) の 5 層構成で実施した。

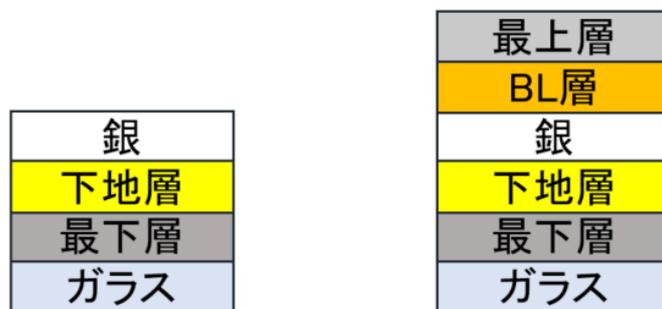


図 1.17 (a)下地層評価 膜構成例 (b)光学特性評価 膜構成例

1.6 本研究論文の構成

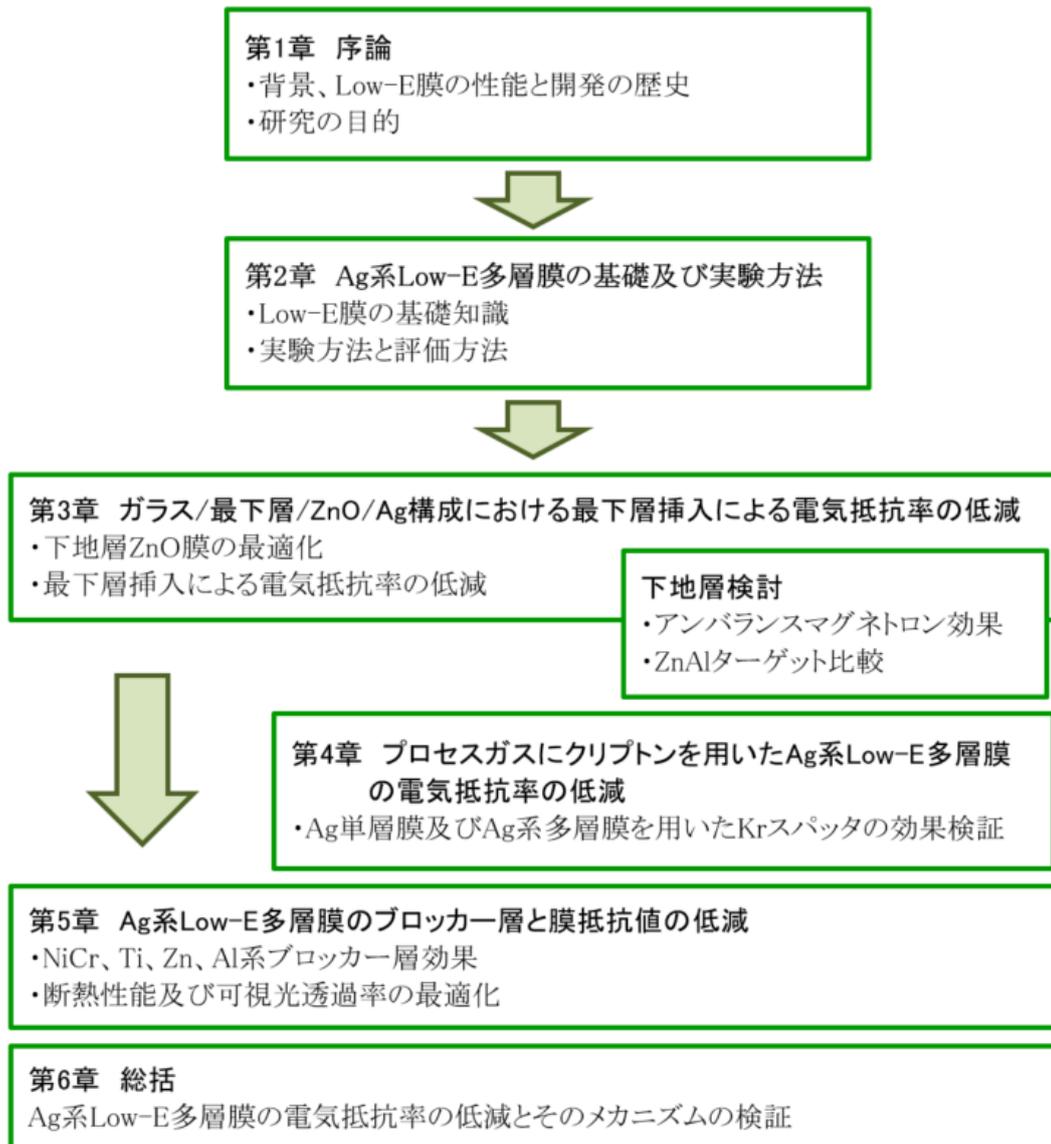


図 1.18 本研究論文の構成

1.7 参考文献

- 1) 経済産業省 資源エネルギー庁、【日本のエネルギー、150年の歴史④】
<https://www.enecho.meti.go.jp/about/special/johoteikyo/history4shouwa2.html>
- 2) 経済産業省 資源エネルギー庁、記事一覧 2018-01-11
<https://www.enecho.meti.go.jp/about/special/tokushu/ondankashoene/shoetaikoku.html>
- 3) 経済産業省 資源エネルギー庁、再生可能エネルギーとは
https://www.enecho.meti.go.jp/category/saving_and_new/saiene/renewable/outline/index.html
- 4) エネルギー基本計画、平成30年7月
https://www.enecho.meti.go.jp/category/others/basic_plan/pdf/180703.pdf
- 5) エネルギー基本計画、令和3年10月
https://www.enecho.meti.go.jp/category/others/basic_plan/pdf/20211022_01.pdf
- 6) エネルギー白書 2022
https://www.enecho.meti.go.jp/about/whitepaper/2022/pdf/whitepaper2022_all.pdf
- 7) 経済産業省 資源エネルギー庁 ZEH(ネット・ゼロ・エネルギー・ハウス)に関する情報公開について- 省エネ住宅
https://www.enecho.meti.go.jp/category/saving_and_new/saving/general/housing/index03.html
- 8) 一般社団法人日本建材・住宅設備産業協会 Q&A 住宅用の窓について
<http://www.kensankyo.org/syoene/qanda/mado.html>
- 9) YKK AP 株式会社 画像データダウンロード
<https://www.ykkap.co.jp/bizdata/graphic/>
- 10) Pilkington Spacia™ Range Vacuum Insulating Glazing Brochure
https://www.pilkington.com/file:///C:/Users/0030041/Downloads/Pilkington_Spacia_Range.pdf
- 11) HALIO スマート調光ガラスシステム, <https://halioinc.com/>
- 12) B. P. Jelle, S. E. Kalnæs, T. Gao, Energy Build. 96 (2015) 329-356.

- 13) S. D. Rezaei, S. Shannigrahi, S. Ramakrishna, Sol. Energy Mater Sol. Cells 159 (2017) 26-51.
- 14) J. Rissman, H. Kennan, American Energy Innovation Council, 2013.
- 15) A. Al-Sakkaf, S. A. Mahmoud, E. M. Abdelkader, International Conference on Innovations in Energy Engineering & Cleaner Production IEECP21.
- 16) S. Kazanci and A. Samanci, International Journal of Energy Applications and Technologies, Year 2021, Vol. 8, No.3.
- 17) 板硝子協会 複層ガラスの普及率推移. <http://www.itakyo.or.jp/data/data.html>
- 18) 日本板硝子 技術編4章 板ガラスと光と熱 P17.
<https://glass-wonderland.jp/cms/wp-content/uploads/2019/05/g35-010.pdf>
- 19) JIS R3106 板ガラスの透過率・反射率・放射率の試験方法及び建築用板ガラスの日射熱取得率の算定方法
- 20) JIS R3107 建築用板ガラスの熱貫流率の算定方法
- 21) 日本板硝子株式会社 ガラス建材総合カタログ 商品、14 板ガラスの光学的性能・熱的性能
- 22) H. J. Gläser, Large area glass coating, Von Ardenne Anlagen Technik GMBH: Germany;2000.
- 23) A. Seifter, XVII IMEKO World Congress Metrology in the 3rd Millennium June 22-27, 2003, Dubrovnik, Croatia, 1695-1698.
- 24) C. Jie, G. Xin-shi, H. Xing-fang, Solar Energy Materials & Solar Cells 55 (1998) 323-329.
- 25) J. Szczyrbowski, G. Bräuer, M. Ruske, H. Schilling, A. Zmely, Thin Solid Films 351 (1991) 254-259.
- 26) Leybold Optics Low-E series, Heat treatable Low-E coatings for architectural applications, I. Wegener VDMA - 04.03.2015.
- 27) J. Szczyrbowski, A. Dietrich, K. Hartig, Sol. Energy Mater. 19 (1989) 43-53.

- 28) A. M. B. van Mol, Y. Chae, A. H. McDaniel, M. D. Allendorf, *Thin Solid Films* 502, 72 (2006).
- 29) 高橋善則、ドライコーティングによる多層膜、成形加工 第17巻 第2号 2005.
- 30) Zhengwei Li, W. Gao, *Materials Letters* 58 (2004) 1363-1370.
- 31) P.Löbl, M.Huppertz, D.Mergel, *Thin Solid Films* 251 (1994).
- 32) M. Zhang, G. Lin, C. Dong, L. Wen, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 7252-7258.
- 33) B. Al Farsi, T.M. Souier, F. Al Marzouqi, M. Al Maashani, M. Bououdina, H. M. Widatallah, M. Al Abri, *Opt. Mater.* 113 (2021) 110868.
- 34) Y. Sawada, T. Kondo, T. Aoyama, R. Ozao, *Transaction of the Materials Research Society of Japan* 34 [2] (2009) 225-228.
- 35) P. Rüffer, A. Heft, R. Linke, T. Struppert, B. Grünler, *Surf. Coat. Technol.* 232 (2013) 582-586.
- 36) I. Onodera, *NEW GLASS* Vol.7 No. 2 1992.
- 37) O. Takai, *Introduction to Transparent Conducting Films*, 表面技術 Vol.43, No. 2,1992
- 38) C. Guillard, D. Debayle, A. Gagnaire, H. Jaffrezic, J. Herrmann, *MRS Bull.* 39 (2004) 1445-1458.
- 39) *History of Large Area Coatings Chapter 4 from 50 Years of Vacuum Coating Technology and the Growth of the Society of Vacuum Coaters*, edited by Donald M. Mattox and Vivienne Harwood Mattox, Society of Vacuum Coaters, 2007.
- 40) 透明導電膜の技術、日本学術振興会 透明酸化物 光・電子材料、第166委員会編
- 41) R. J. Martin-Palma, L. Vazquez, M. Martinez-Duart, Malats-Riera, *Sol. Energy Mater Sol. Cells* 53 (1998)
- 42) 旭硝子研究報告 65(2015) 矢尾板和也 建築用高性能 Low-E ガラスの開発

- 43) J. Finley, PPG Industries, Inc. The future high performance Glazing in commercial buildings.
http://www.lehigh.edu/imi/teched/SolarWS/T6f_Finley.pdf
- 44) M. Arbab, *Thin Solid Films* 381 (2001) 15–21.
- 45) K. Kato, H. Omoto, A. Takamatsu, *Vacuum* 83, 606 (2009).
- 46) M. Novotný, J. Bulíř, P. Pokorný, J. Lančok, L. Fekete, J. Musil, M. Čekada, *Surf. Coat. Technol.* 228 (2013) S466–S469.
- 47) M. Rudolph, D. Lundin, E. Foy, M. Debongnie, M. Hugon, T. Minea, *Thin Solid Films* 658 (2018) 46–53.
- 48) G. T. West, P. J. Kelly, *Surf. Coat. Technol.* 206 (2011) 1648–1652.
- 49) M. Kawamura, R. Sagara, Y. Abe, T. Kiba and K. H. Kim, *Jpn. J. Appl. Phys* 59, 048001 (2020).
- 50) R. Sagara, M. Kawamura, T. Kiba, Y. Abe and K. H. Kim, *Surf. Coat. Technol.* 388 (2020) 125616.
- 51) J.-H. Lee, S.-H. Lee and C. K. Hwangbo, *J Korean Phys Soc* 44 (2004) 750–756.
- 52) J.-H. Lee, S.-H. Lee, K.-L. Yoo, N.-Y. Kim, C.K. Hwangbo, *Surf. Coat. Technol.* 158–159 (2002) 477–481.
- 53) Y. Nakanishi, K. Kato, H. Omoto, M. Yonekura, *Thin Solid Films* 532 (2013) 141–146.
- 54) E. Ando, S. Suzuki, N. Aomine, M. Miyazaki, M. Tada, *Vacuum* 59(2000) 792–799.
- 55) E. Ando, M. Miyazaki, *Thin Solid Films* 516 (2008) 4574–4577.
- 56) J. Syczyrbowski, A. Dietrich, K. Harting, *Sol. Energy Mater.* 19 (1989) 43–53.
- 57) D.-C. Tsai, Z.-C. Chang, B.-H. Kuo, E.-C. Chen, Y.-L. Huang, T.-J. Hsieh, F.-S. Shieu, *Ceram. Int.* 46 (2020) 7991–7997.
- 58) R.J. Martín-Palma, J.M. Martínez-Duart, *J. Vac. Sci. Technol. A* 17(6), Nov/Dec 1999.

59) J. K. Yang, H. L. Zhao, Y. X. Li, L. Z. Dong, C. Li and F. C. Zhang, Surf. Eng. Vol28, No.3 (2012).

第2章 Ag系Low-E多層膜の基礎および実験方法

2.1 緒言

第1章ではLow-E膜全般に関して説明したが、本章では、本研究論文で使用したAg系Low-E膜に使用される膜材料の特性、膜構成について解説すると共に、実験方法、実験設備、評価方法について記載する。

2.2 Ag系Low-E多層膜の基礎知識

本研究論文で検討するLow-E膜のベースとなるのは、図2.1に示すAg系Low-E膜であり、標準的なシングルシルバー構成である。一般的に流通しているAg系Low-E膜での多層構造の組合せや膜材料の選定は、発現させる機能の付加価値と成膜費用のバランスによって決定されている。



図 2.1 一般的な Ag 系 Low-E 多層膜構成

以下に、本研究で使用したLow-E膜の構成材料について記載する。

・フロートガラス

建築用途では最も使用されている無色透明のガラスで、フロート製法と呼ばれる製法で作られることから、この名称がつけられている。フロート製法とは、溶けたガラスを融解スズ槽の上に浮かべ板状に成形する製法で、ガラスの表面が空気か液体の融解スズに接触しながら固まっていくため、非常に平滑性に優れたゆがみのないガラスを作ることができる。フロートガラスの材料は、一般に、珪砂、石灰石、ソーダ灰（炭酸ナトリウム）、ドロマイト、その他の微量成分である。ガラスの組成及び物性値はメーカーによって多少異なるが、これらの数値はほとんど公表されていない。フロート板ガラスの一般的な組成範囲を表2.1に示す¹⁻³⁾。空気と接する面をエア面又はトップ面、融解スズ面と接する面をスズ面又はボトム面と呼び、その表面の状態から区別する。本研究は、基板としてフロートガラスを用いているが、基板表面の影響が発生しない様に、成膜面をト

ップ面に統一し、更に、プラズマエッチングで前処理をしている。ボトム面にはフロートガラスの製造過程で拡散した酸化スズが存在するため、UV 光（波長 300 nm 以下）を使用した検知器を使用することで表裏の判別が可能である。

表 2.1 フロート板ガラスの一般的な組成範囲

組成	含有量 (wt%)	用途
シリカ SiO_2	69~74	主成分
ソーダ Na_2O	10~16	熔融性向上
ライム CaO	5~14	耐水性増加
マグネシア MgO	0~6	耐水性増加
アルミナ Al_2O_3	0~3	硬度増加

・銀

銀は光の反射率が可視光領域全体にわたって最も高く、熱伝導率が低いなど他の金属に無い特長を持つため非常に魅力的な材料である。薄膜の状態では、赤外線反射材料として光学コーティングの設計に広く使用されている一方で課題もある。バルク銀でも凝集エネルギーが 284 kJ/mol と高い材料であるため、膜厚が低減するほど、安定性が低下し、基板との組み合わせで密着力が低い場合などは、凝集が起こりやすい⁴⁾。Low-E 膜で使用される銀の厚さは約 10 nm~15 nm である。Ag の結晶構造を図 2.2 に示す。表 2.2 に銀の諸性質を示す^{5, 6)}。

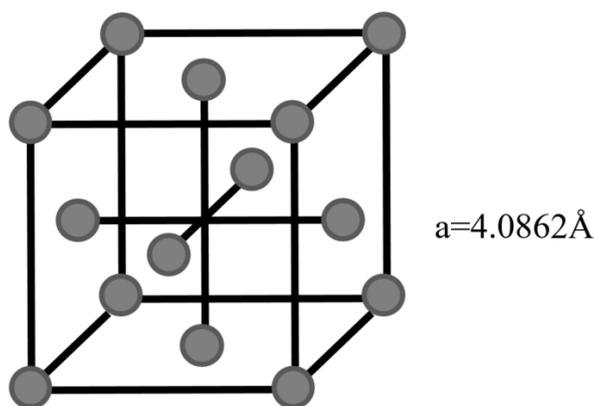


図 2.2 Ag の結晶構造

表 2.2 銀の諸性質

元素記号	Ag	結晶構造	面心立方
原子量	107.868	20°C、1atm での状態	固体
密度	10.492 g/cm ³	色、形状	銀白色
融点	1233.95 K	電気抵抗 (0°C)	1.47 ($\rho / 10^{-8} \Omega \cdot m$)
熱伝導率	23.9 J/m·s·K		

・酸化亜鉛膜 (ZnO)^{7,8)}

ZnO は II-VI 族化合物半導体の一種で、3eV 以上のバンドギャップを持つため、電子バンド間遷移による光吸収が紫外領域で生じ、可視光領域で透明となる性質を持っている。また、工業に活用する上でコストに直結する資源量は豊富である。導電膜としての機能は、種々の元素を添加した薄膜とすることで、電気特性を制御できることから、Sn を添加した In₂O₃ (ITO) 透明導電膜の代替材料として注目されている材料の一つでもある。ZnO の結晶構造を図 2.3 に示す。ウルツ鉱型 (六方晶系) 構造である。ZnO 結晶の格子定数は、 $a = 3.253 \text{ \AA}$ 、 $c = 5.205 \text{ \AA}$ で c 軸方向に極性がある。屈折率は、2.1 (550 nm 近辺) である。

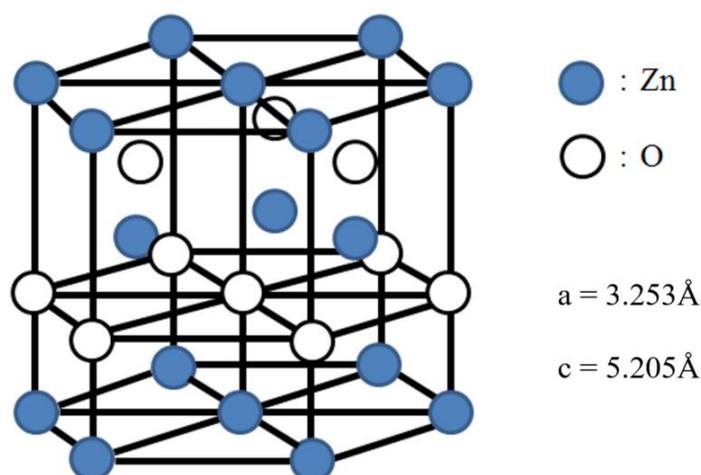


図 2.3 ZnO の結晶構造

・酸化チタン膜 (TiO_2)^{9, 10, 11)}

太陽電池や光触媒、リチウムイオン電池、ガスセンサーなどで広く応用されている TiO_2 膜は、アモルファスの他、アナターゼ型 TiO_2 ($a = b = 0.3782 \text{ nm}$, $c = 0.9502 \text{ nm}$)、ルチル型 TiO_2 ($a = b = 0.4584 \text{ nm}$, $c = 0.2953 \text{ nm}$) などの複数の結晶状態を形成する材料である。光触媒の用途では、アナターゼ型で効果が良好になることから、基板加熱や成膜後の熱処理によって結晶化を促進することが知られている。Low-E 膜で使用される場合は、膜厚が 100 nm 以下の範囲となることもあり、常温でスパッタリングされた膜はアモルファスである。Low-E 製造工程で薄膜を成膜する場合は、基板を加熱しないことが多い。 TiO_2 も ZnO と同様に元素枯渇の懸念がなく安価であると共に、3eV 以上のバンドギャップを持つ。可視光領域での透明度が高く、屈折率は、2.3 ~ 2.55 (550 nm 近辺) である。

・酸化ジルコニウム膜 (ZrO_2)^{12, 13)}

ZrO_2 は、高屈折材料として知られている薄膜材料で、汎用性が高く、3層 AR コートで AR の領域を広げるためによく使われる。また、赤外レーザーミラーの用途では、膜自身の結晶粒界による散乱が大きい TiO_2 膜の代わりに ZrO_2 が用いられる。また、 ZrO_2 は様々な成膜方法が知られており、マグネトロンスパッタリング法、イオンプレーティング法、イオンアシスト法、ゾルゲル法及び化学気相成長法などが挙げられる。屈折率は 2.00~2.05 (550 nm 近辺)。

・酸化ニオブ膜 (Nb_2O_5)^{14, 15)}

TiO_2 や ZrO_2 と同じように高い屈折率を持ち、紫外-可視-近赤外領域での高い透明性、高い誘電率を持つことから、光学コーティング、エレクトロクロミックデバイス、ガスセンサー、ディスプレイなどに応用される。可視光域では、 TiO_2 に次ぐ高屈折材料である。屈折率は 2.32。

・酸化アルミニウム (Al_2O_3)^{16, 17, 18)}

紫外域での吸収端を 200 nm 以下に持つため、真空紫外域から赤外までの広い波長領域で光を透過する。光学膜への用途の他に、透明でありながらも気体遮蔽の特性を持つことからガスバリア膜に使われ、また、高い耐摩耗性から切断工具などへのコーティングにも利用される。材料が安価であることから、幅広い工業領域で使用される。屈折率は 1.63 (550 nm 近辺)。

2.3 成膜装置

本研究では、Low-E 膜開発用に設計したオリジナルのスパッタ装置を使用した。品質の安定化を目的として、成膜エリアを大気開放することなく基板の出し入れができるロードロックチャンバーを装備し、ロードロックチャンバー内では、成膜前にプラズマエッチングをすることが可能である。30 mm×30 mmの正方形に切断された 3mm 厚のフロートガラスをトレイに配置し、そのトレイが装置内に搬入され成膜が開始される。ターゲット装着スペースを 8か所確保することで、大気開放無しで 5層膜を成膜することができる。ターゲットサイズは 76.2 mm φ。電源はアドバンストエナジー社の DC 電源 Pinnacle Plus 5kW、排気系は、株式会社大阪真空機器製作所のターボ分子ポンプ TG1100F（排気量 1100L/s）と株式会社アルバックの油回転真空ポンプ VD30（排気量 30m³/h）で構成されている。到達圧力 10⁻⁴ Pa オーダーである。

本研究では、標準のマグネトロンスパッタ方式を採用している。永久磁石の強度が内側と外側で等価になるように設計（バランスマグネロン：BM）することで、ターゲット表面に磁場を作り、その内側に Ar イオンを閉じ込めることによって成膜速度の向上やプラズマの安定化を行ったものである。下地層 ZnO 膜の成膜には、一部、磁場を崩すことで基板近傍まで磁場領域を拡大し、Ar イオンの打ち込み効果を有効にする UBM スパッタ^{19,20)}も採用した。ダイヤモンドライクカーボンの分野で応用されている技術である。

2.4 試験体作製

本研究では、単層膜から 5 層の多層膜までを用途に応じて成膜し、各膜の積層による効果を明らかにしている。図 2.4 に膜構成の代表例を示し、表 2.3 には、本研究で検証に使用した用途を示す。

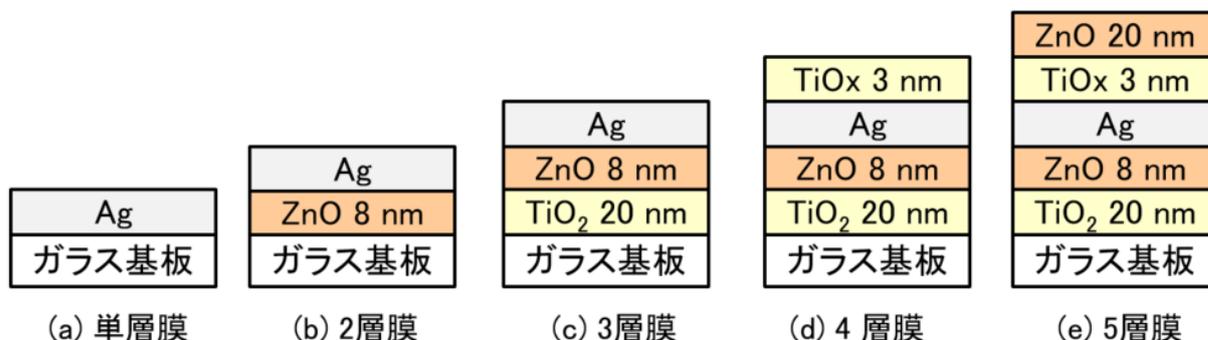


図 2.4 試験体膜構成の代表例

表 2.3 各種膜構成(例)での主な検証事項

膜構成	用途
(a) 単層膜	成膜レート、各材料の基本特性評価、Kr スパッタ効果
(b) 2 層膜	最下層 (LM 層) 挿入効果の比較対象
(c) 3 層膜	LM 層挿入効果、Kr スパッタ効果
(d) 4 層膜	ブロッカー層 (BL 層) の Ag への影響
(e) 5 層膜	Low-E 性能評価

LM 層挿入の効果や Kr スパッタの効果の検証では、Ag 層上に BL 層や保護層をスパッタ成膜することによる Ag 膜への影響を極力排除する目的で Ag 層までの積層とした。

試験体の作製手順は以下の通り。

・基板準備手順

- ①3 mm フロートガラスを準備し、30 mm×30 mm サイズにカットする
- ②流水で洗浄した後に、アセトンを用いて両面をしっかりと拭き取る
- ③スズ面検査器を使用し、スズ面が非コーティング面となるようにトレイに配置する。
- ④真空状態でアルゴンによるプラズマエッチングを 100 秒間行う。
- ⑤真空の状態のまま、成膜エリアに搬送する

・成膜手順

1 層成膜するまでのパターンは 1 セットの一連の作業 (☆) であり、以下の通りである。

☆1 成膜エリアを 2.0×10^{-4} Pa まで排気した後、基板を所定の位置に搬送する。

☆2 所定のスパッタ圧力まで希ガスを導入し、15 秒以上の安定化時間後に指定時間の放電を行う。(プレスパッタ 1)

☆3 試験体成膜条件のスパッタ圧力まで希ガス、反応ガスを導入し、試験体成膜電力にて放電、指定時間継続する。(プレスパッタ 2)

☆4 ターゲット前面のシャッターを開け、基板に成膜し、指定時間後に成膜を停止する。

5 層成膜する場合は、☆1~4 を各種の材料で繰り返し、最後に成膜エリアから搬出となる。

2.5 薄膜評価方法

本研究で使用した薄膜評価方法を以下に説明する。

2.5.1 X線回折(XRD)による結晶構造解析

薄膜の結晶構造の情報を得る手段として X 線を用いた回折法が広く知られている。本研究でも結晶配向性を確認する手法として XRD を使用した。X 線は結晶に入射すると結晶格子面で反射し、互いに干渉し合い、Bragg の条件を満たす回折線のみが増大し、条件に合わない回折線は打ち消し合って検出されなくなる。

$$\text{Bragg の条件} \quad 2d\sin\theta = n\lambda$$

XRD では、固定した波長 λ の X 線を使用して、入射 X 線と格子面のなす角 θ を変化させることで、面間隔 d を求めることが可能となる。回折強度の角度依存性を測定した結果が回折プロファイルとなるが、この回折ピークから格子定数、半値幅 (FWHM) を確認し、Sheller の式を用いて結晶子サイズを算出し、結晶の優先配向割合を求めることが可能である^{21,22)}。

$$\text{Sheller の式} \quad D = K\lambda / \cos\theta$$

ここで、 D : 結晶子サイズ (nm)、 K : シェラー定数、 λ : X 線の波長 (nm)、 B : 回折線幅の広がり (rad)、 θ : ブラッグ角 (rad)。

本研究の測定では、株式会社リガク製の Smart Lab を使用した。特性 X 線として CuK α (波長 1.5406 nm)、電力は 9kW、X 線管球は回転体陰極 X 線管を用いた。図 2.5 に模式図を示した 3 つの手法で薄膜の分析を行った。

- ・アウトオブプレーン：一般的に用いられる $2\theta/\theta$ 測定。測定している格子面が基板に平行となる。このとき試料表面に対する X 線の入射角度、出射角度が等しい角度 (θ) となる²³⁾。

- ・インプレーン：試料表面に鋭角で平行な入射 X 線を当て、検出器を基板と平行な面で移動させて回折 X 線を検出することによって、基板に垂直な方向 (深さ方向) の解析が可能²⁴⁾。

- ・2DXRD： $2\theta/\theta$ 測定を行いながら、二次元検出器により γ 方向へ拡散した X 線も同時に検出する。配向性の違いをより明らかにすることが可能な測定方法²⁵⁾。

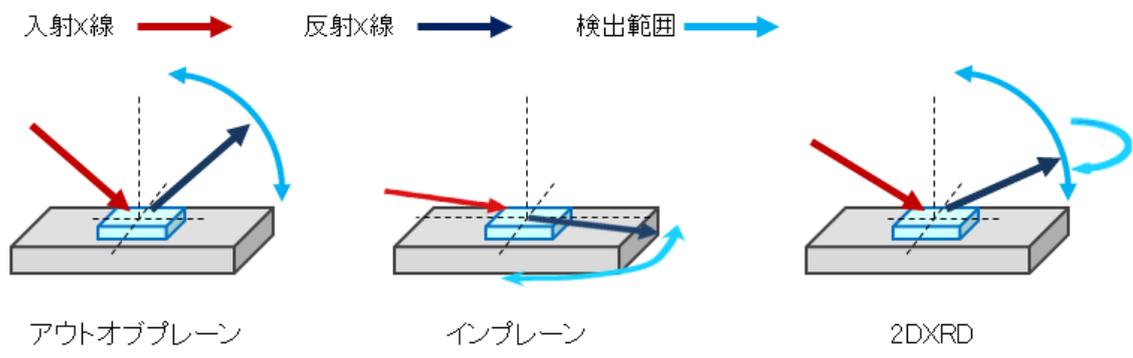


図 2.5 XRD 測定 X 線と検出位置

各測定手法の広範囲のスキャン条件①、特定範囲でのスキャン条件②を以下に示す。

表 2.5 XRD のスキャン条件

	広範囲 条件①		特定範囲 条件②	
	deg/step	deg/min	deg/step	deg/min
アウトオブプレーン	0.05	2	0.016	0.5
インプレーン	0.048	1	0.016	0.1
2DXRD	0.01	4	—	—

2.5.2 表面観察及び断面観察

真空成膜した薄膜の表面や断面から情報を得るために、電子顕微鏡による観察を行うことが有効であることは一般に知られている。サンプル表面の構造を観察する電子顕微鏡の代表的な種類が走査型電子顕微鏡 (SEM) である。電子線を観察表面に照射し、表面から放出されるエネルギーが 50eV 以下の二次電子、それより高いエネルギーの電子である反射電子をそれぞれ検出する。入射する電子の加速電圧と検出する電子を適切に選択することで、より詳細に表面観察をすることが可能である。サンプルの内部を観察する場合には、透過電子を検出する走査型透過電子顕微鏡 (STEM) を用いる。このような電子線を用いて観察する顕微鏡では、測定雰囲気中で電子がガス分子と衝突することを防ぐために $10^{-2} \sim 10^{-3}$ Pa の真空状態が必要となる。また、電子線を照射することで試料が帯電しない様に、導電性を付与する前処理をすることが必要である²⁶⁾。

本研究では、電子密度や平行性の高い電子線を発生でき、より高倍率で観察可能な電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) を用いて表面・断面観察を行った。

・FE-SEM 株式会社日立ハイテクノロジー製 S-4800

加速電圧 2kV、試料距離(WD)は2 mm~3 mmで適宜設定

試験片の断面形成には、集束イオンビーム(FIB)装置である Thermo Fisher Scientific 社製 Scios Dual Beam FIB-SEM(FEI)を用いた。

更に高倍率な断面観察には、走査透過型電子線顕微鏡(S-TEM)を用いた。

・STEM 株式会社日立ハイテクノロジー製 HD-2300A

加速電圧 200kV、試験体薄片化は、Thermo Fisher Scientific 社製 Scios Dual Beam FIB - SEM(FEI)を用いて、試験片の切り出し、薄片化、仕上げ加工を行い、厚さを100 nmまで薄くした。

尚、FIB加工時の保護膜として、カーボン蒸着装置によるカーボン膜を形成し、その上にFIB装置にて、Pt膜を形成した。

2.5.3 膜厚測定

試験体成膜時の膜厚は成膜時間によって調整した。KLA-Tencor 製の触針式プロファイラ Alpha-Step D-500 により厚膜での膜厚を測定し、成膜時間で除することで成膜レートを割り出した。また、薄膜状態の膜厚を検証する場合には、2.5.2 記載の S-TEM での断面観察や X 線反射率法 (XRR) で確認した。XRR は、Bruker 社製 D8 ADVANCE を用いた。XRR 法は、回析現象を用いて評価する手法ではなく、試料表面に対して X 線をごく浅く入射させ、表面や膜の界面で反射された X 線が互いに干渉しあい得られる X 線の強度プロファイルを解析し、薄膜の構造パラメーターである。膜厚さや密度、表面や界面の粗さを評価する手法である²⁷⁾。

2.5.4 膜抵抗値、電気抵抗率測定

膜抵抗値の測定には、ハンディタイプシート抵抗測定器 DUORES (ナブソン株式会社製)を使用した。非破壊式・接触式の2種類のプローブを使い分けた。非破壊式プローブ DUORES NCP は、測定範囲が 0.5-200 Ω /sq の渦電流式測定方法、接触式プローブ DUORES 4PP は、0.001-4000 Ω /sq が測定範囲の四探針法プローブである。

2.5.5 光学特性及び断熱性能測定

試験体単板での光学特性の測定及び第1章1.2窓ガラスの性能とLow-Eガラスで記載した光学特性値を算出するための測定値には、紫外可視近赤外分光光度計及びフーリエ変換赤外線分光光度計(FT-IR)を用いた。

分光透過率、分光反射率は以下の機器と表2.6の条件を用いて測定し、膜面反射色は付属のプログラムを使用した。

- ・分光光度計：日本分光製 V-670 シングルモノクロメーターダブルビーム方式
自動絶対反射率測定ユニット ARMV-735 φ60mm 積分球

表 2.6 分光光度計の測定条件

開始波長	300 nm	走査速度	400 nm/min
終了波長	2500 nm	入射角：透過	0 deg
バンド幅	10 nm	入射角：反射	5 deg
近赤外バンド幅	40 nm		

- ・反射色計算：出典 JIS Z8729-2004 の計算式を使用したプログラム。

赤外分光反射率の測定(正反射測定)は以下の機器と表2.7の条件を用いた。

- ・FTIR：日本分光製 FT/IR-4600 シングルビーム方式、反射測定装置 RF-81S 型

表 2.7 FT-IR の測定条件

開始波長	4000 cm^{-1}	積算回数	8 回以上
終了波長	400 cm^{-1}	入射角	10 deg
分解能	4.0 cm^{-1}		

2.5.6 表面粗さ、界面粗さ

表面粗さは、走査型原子間力顕微鏡(AFM)：Bruker 製 Dimension Icon のタッピングモードにより測定。界面粗さは、2.5.3のXRRと同様に、Bruker 製 D8 ADVANCE で測定したXRRプロファイルより導出した。

2.5.7 含有物分析・深さ方向分析

2.5.7.1 薄膜中に存在するスパッタガスの分析

- ①ラザフォード後方散乱分析法(RBS：Rutherford Backscattering Spectrometry)²⁸⁾

固体試料にイオンビーム(H⁺, He⁺⁺)を照射し、ラザフォード散乱によって後方に散乱さ

れてくるイオンのエネルギーおよび強度を測定する手法である。散乱された He イオンの運動エネルギーを測定し、衝突した原子の質量数を調べることで分析サンプルの成分や層構造を評価することができる。この質量数は、表面からの深さに依存するため深さ方向の組成を調べることが可能である。

本研究では、測定装置として National Electrostatics Corporation 製 Pelletron 3SDH を使用した。測定条件は、以下の表にまとめる。

表 2.8 ラザフォード後方散乱分析法の条件

入射イオン種	${}^4\text{He}^{++}$	試料電流	10 nA
入射エネルギー	2300 keV	ビーム径	2 mm ϕ
入射角	8 deg	照射量	100 μC
散乱角	160 deg		

②二次イオン質量分析法(SIMS : Secondary Ion Mass Spectrometry)²⁸⁾

イオンを試料表面に照射すると試料表面近傍の原子が攪拌され、一部が測定雰囲気である真空中に飛び出すことを利用して試料中に含まれる成分の訂正・定量を行う分析方法。SIMS の場合は、飛び出してきた粒子の内のイオンを検出し、各質量における検出量を測定する。

本研究では、以下の機器と表 2.9 の条件で分析をした。

- ・測定装置：アルバック・ファイ製 PHI ADEPT-1010

表 2.9 二次イオン質量分析法の条件

	Ar、Kr ガス深さ方向分析	バリア層元素の深さ濃度分布分析
一次イオン種	Cs^+	Cs^+
一次加速電圧	3.0 kV	1.0 kV
検出領域	120×120 ($\mu\text{m} \times \mu\text{m}$)	90×90 ($\mu\text{m} \times \mu\text{m}$)

2.5.7.2 アルゴン・酸素雰囲気中で成膜した酸化物膜の組成比の確認

走査型 X 線光電子分光分析装置(XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy)²⁸⁾

X 線照射により放出される光電子の運動エネルギー分布を測定し、試料表面(数 nm 程度の深さ)に存在する元素の種類・存在量・化学結合状態に関する知見を得る手法である。

真空中で試料表面に X 線を照射すると、試料中の原子の各軌道から光電子が放出される。放出された光電子の運動エネルギーは、元素や化学状態で特有な各軌道の束縛エネルギーに対応するため、光電子を捉えることで元素の同定・定量が可能になる。表面に汚染層がある場合や深い領域を測定したい場合には、エッチングを行い、目標の領域に到達した後に測定を行う。

本研究では、以下の機器と表 2.10 の条件で分析をした。

- ・測定装置： アルバック・ファイ製 PHI Quantera II

表 2.10 XPS の条件

X 線	単色化 Al K α 線源 (1486.6 eV)	帯電補償機構 ²⁹⁾	デュアルビーム 帯電中和
X 線径	0.1mm ϕ	光電子取り出し角	45 deg

- ・エッチング：イオンスパッタリング

- アルゴンイオン銃

- 加速エネルギー：1 kV

- ラスターサイズ：2 mm \times 2 mm

- エッチングレート：SiO₂ 100 nm より、SiO₂ のエッチングレートを測定。

測定深さは SiO₂ のエッチングレートより算出した。

本研究で用いた XPS の分析では、既知の組成サンプルを事前に測定する検量線法ではないため、半定量的な手法となる。存在する他元素の影響により光電子量が増減するマトリックス効果が測定結果に影響する。

2.5.8 耐食性評価

- ・恒温恒湿試験

Low-E 膜の耐久性を評価する際に基本となるのが、保管中の曝露に対応する恒温恒湿環境での加速耐久試験である。

本研究では、45°C95%RH の一定環境での加速耐久試験を実施した。試験環境の保持には、エスベック株式会社の低温恒温恒湿器 PL-3KP を用いた。30 mm \times 30 mm の試験片を専用の傾斜台にほぼ垂直の状態に立て掛けて曝露し、測定開始前、24 時間、48 時間経過後に表面状態の観察と膜抵抗値の測定を行った。また、測定開始前と試験完了後の可視光透過率と反射色を分光光度計で測定し、変化を確認した。

2.6 参考文献

- 1) Tooru Kudo Recycling Flat Glass, Reports Res. Asahi Glass Co., Ltd., 58 (2008) [in japanese].
- 2) AGC 板ガラス建材総合カタログ 技術試料編 2-3-1 板ガラスの主成分・物理的・機械的性質
- 3) 日本板ガラス 総合カタログ 技術編 P13 板ガラスの組成と一般的性質
- 4) T. Onishi, T. Satou, J. Nakai, Y. Tauchi, Research and Development Kobe Steel Engineering Reports 52 (2):17-22 (2002).
- 5) 日本学術振興会薄膜 第131委員会編 薄膜ハンドブック P921 元素の周期表 P19 純金属の物理的性質と機械的性質 P20 純金属の熱的性質
- 6) 田中貴金属グループ産業事業グローバルサイト
<https://tanaka-preciousmetals.com/jp/library/element/ag/>
- 7) 下野功、菅原智明、田谷嘉浩、辻野二郎、本間工士、阿部芳彦、北海道立工業技術センター研究報告 No.7(2002).
- 8) 平成27年3月 博士学位論文、酸化亜鉛系透明導電膜の結晶構造および電気・光学特性の関連性に関する研究、宇都宮大学 大学院 永元 公市
- 9) 山田直臣、一杉太郎、長谷川哲也, J. Vac. Soc. Jpn. Vol. 51, No. 9 (2008).
- 10) 矢澤翔大、工藤祐輔、新妻清純、日本大学生産工学部第50回学術講演概要(2017-12-2)
- 11) D. Rafeian, W. Ogieglo, T. Savenije and R. G. H. Lammertink, AIP ADVANCES 5, 097168 (2015).
- 12) H. Zegtouf, N. Saoula, M. Azibi, L. Bait, N. Madaoui, M. R. Khelladi, M. Kechouane, SURF COAT TECHNOL. 393 (2020) 125821.
- 13) 菅原登、青木智則、薄膜材料 光学、第24巻 第2号(1995年2月)
- 14) A. M. Al-Baradi, M.M. El-Nahass, A.M. Hassanien, A.A. Atta, M. S. Alqahtani, A. O. Aldawsari, Optik 168 (2018) 853-863.

- 15) H. F. Khazaal, I. S. Hburi, M. S. Farhana, Surfaces and Interfaces 20 (2020) 100593.
- 16) M. Singh M, H. Kumar, P. Sivaiah, Int. J. Thin. Fil. Sci. Tec. 10, No. 1, 13-20 (2021).
- 17) 小林裕、FPD 用バリアフィルム 成形加工、第 17 巻 第 9 号 2005
- 18) G Angarita, C Palacio, M Trujillo, M Arroyave, J. Phys.: Conf. Ser. 850 012022.
- 19) P.J. Kelly, R.D. Arnell, Vacuum 56 (2000) 159-172.
- 20) W. D. Sproul, Vacuum 51 (1998) 641-646.
- 21) リガクジャーナル 結晶子のサイズと歪の測定、虎谷 秀穂 39 (2)、1-9、2008
- 22) リガクジャーナル 薄膜 X 線測定法、基礎講座 第 1 回シリーズ概要、稲葉 克彦 38 (2)、11-15、2007
- 23) リガクジャーナル 薄膜 X 線測定法、基礎講座 第 2 回 Out-of-plane 測定、光永 徹 39 (1)、26-30、2008
- 24) リガクジャーナル 薄膜 X 線測定法、基礎講座 第 4 回 In-plane 測定、小林 信太郎 40 (1)、14-21、2009
- 25) リガクジャーナル 2 次元検出器を用いた微小角入射 X 線回折測定、小林 信太郎、稲葉 克彦 49 (2)、5-11、2018
- 26) 一般社団法人日本分析機器工業会 HP 分析機器情報
<https://www.jaima.or.jp/jp/analytical/basic/em/sem/>
- 27) リガクジャーナル 薄膜 X 線測定法、基礎講座 第 5 回 X 線反射率測定、八坂 美穂 40 (2)、1-9、2009
- 28) 一般社団法人材料科学技術振興財団 HP 分析手法
<https://www.mst.or.jp/>
- 29) アルバック・ファイ株式会社 HP 表面分析情報 XPS とは
<https://www.ulvac-phi.com/ja/surface-analysis/xps/>

第3章 ガラス/最下層/ZnO/Ag 構成における最下層挿入による 電気抵抗率の低減

3.1 緒言

第3章では、過去の報告¹⁾に記載のあるAg下地層にZnOを配置することがAgの電気抵抗率を低減させるのに有効であることを実証し、更にガラスとZnOの間に最下層(LM層)を挿入したガラス/LM層/ZnO/Ag構成を用いて、更なる電気抵抗率の低減とそのメカニズムの解明を目指した。

3.2 下地層 ZnO 膜の最適化

LM層の効果を検証するための基準とするガラス/ZnO/Ag 2層構成の電気抵抗率を予め低く設定する必要がある。まず初めに、Ag及びZnOそれぞれの成膜条件を決定し、次に、ガラス/ZnO/Ag構成で電気抵抗率が低減するかを確認して、基準とする2層構成の成膜条件とした。第3章で用いた装置、成膜手順及び材料は、第2章に示している。

3.2.1 ZnO 及び Ag の成膜条件の決定

本研究のベースとなるAg及びZnOの成膜条件は次の通りである。3mmフロートガラスを基板として用いて、成膜中は固定し常温での成膜を行った。Agの成膜は、純Agターゲットを用いて、投入電力を100W、Ar雰囲気、成膜圧力を0.2Paで成膜。膜厚は、成膜時間を調整することで変更した。成膜レートは約3.5nm/秒であった。ZnOの成膜は、Znターゲットを用いて、投入電力100W、Ar・酸素雰囲気で酸化膜を成膜。酸素導入量は、図3.1に示すZnO成膜時のI-V特性から十分に酸化物となる $O_2 = 40\%$ を選択し、成膜圧力は、図3.2に示すXRRによるZnO単層膜(38nm)の表面粗さ測定結果より、表面粗さが小さくなる0.4Paに決定した。この条件では成膜レートは約0.75nm/秒である。バルク材と異なり、薄膜の場合は表面粗さが膜厚に占める割合で大きくなる。そのため、より表面粗さを小さくすることが表面散乱の影響を少なくし、薄膜の抵抗率を安定化させることにつながる²⁾。

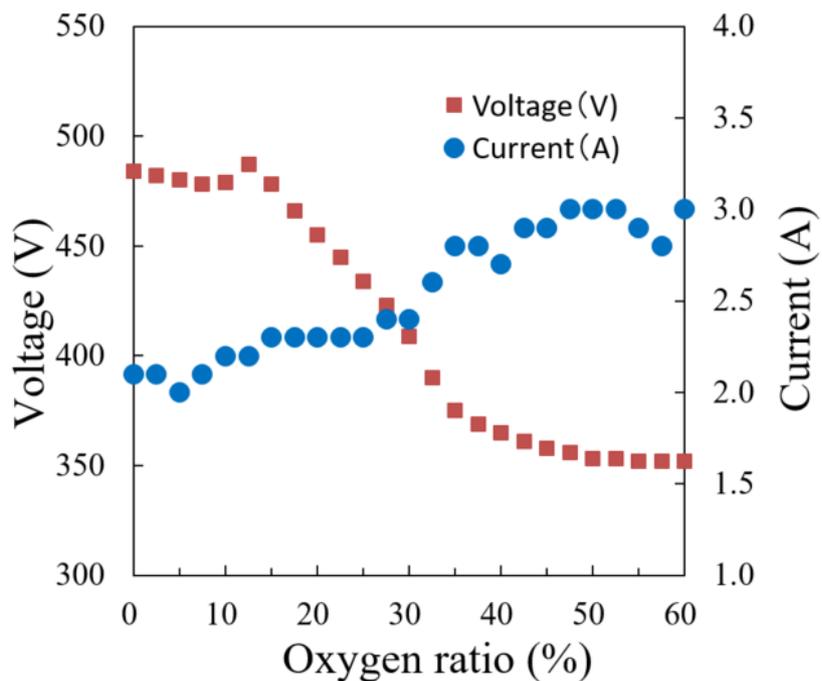


図 3.1 ZnO 成膜の I-V 特性(100 W, Ar 20 sccm 固定、O₂ 可変)

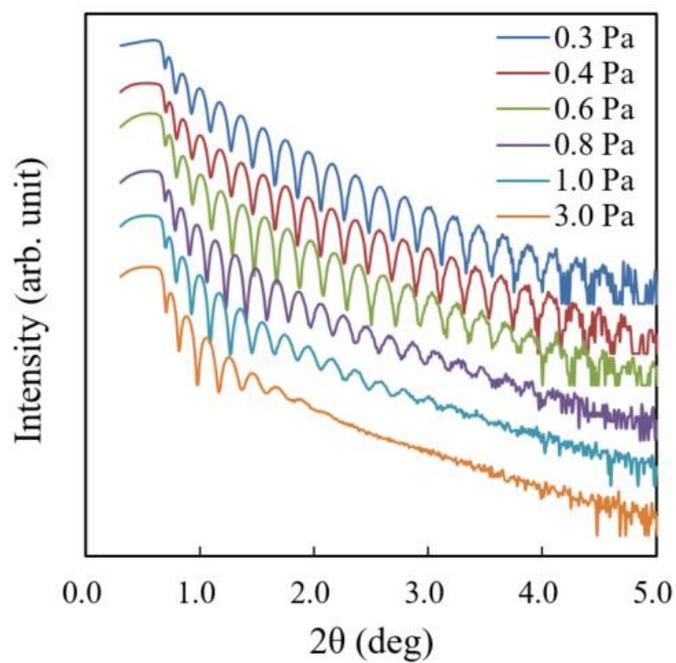


図 3.2 ZnO 単層膜(38 nm)の XRR 測定結果

図 3.3(a) の単層膜で ZnO の最適化を評価し、(b) の 2 層膜で電気抵抗率や Ag 表面粗さの評価を行った。表 3.1 に下地層 ZnO 膜の最適化及び Ag の評価で使った成膜条件を記載した。本研究中の Low-E 膜構成中には、(b) に示す構造の Ag 及び ZnO がその一部に含まれることになる。

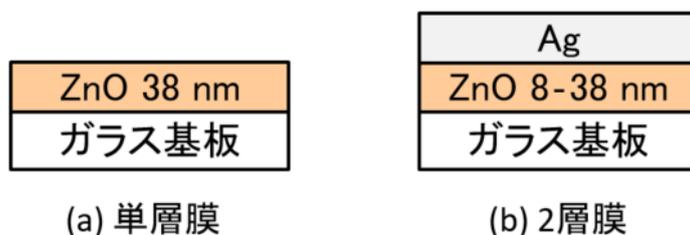


図 3.3 下地層 ZnO の最適化及び Ag の評価で用いた試験体の膜構成

表 3.1 下地層 ZnO の最適化の成膜条件

ターゲット	材料	Zn	Ag
	純度	4N	4N
DC電力	(W)	100	100
膜厚	(nm)	8 - 38	14
成膜圧力	(Pa)	0.3 - 3.0	0.2
酸素比率	(%)	40	0

3.2.2 ガラス/ZnO/Ag 構成の電気抵抗率測定

図 3.4 に、成膜圧力を変化させた下地層 ZnO(38 nm) 上に成膜した Ag(14 nm) の電気抵抗率を示す。電気抵抗率は、シート抵抗測定器を用いて渦電流方式で測定し、ZnO の界面粗さは XRR による測定値である。ZnO の成膜圧力を小さくすることで、ZnO の粗さが小さくなり、Ag の電気抵抗率も低減することが確認でき、ZnO の表面粗さが電気抵抗率に一定の影響を与えていることが分かった。

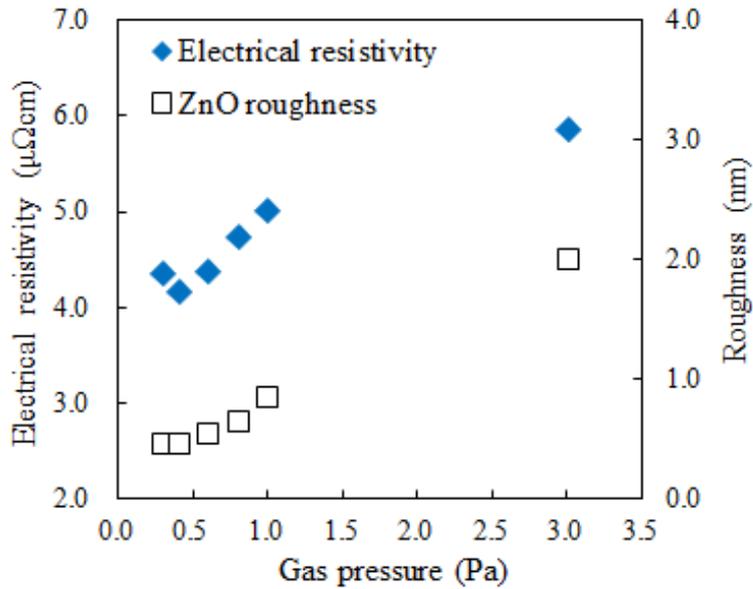


図 3.4 ガラス/ZnO/Ag 構成における ZnO 成膜圧力変化と電気抵抗率の関係

抵抗率低減の要因を確認するために更に、XRD による分析を行った。図 3.5 はガラス/ZnO(38 nm)/Ag(14 nm)構成の(a) アウトオブプレーン (b) インプレーン測定結果である。図 3.5 (a)では、Ag (111)及び ZnO (002)面が基板に平行な面に優先配向していることが分かった。また、下地層の ZnO 膜の成膜圧力が小さくなるに従って、各ピーク強度が大きくなることが確認できた。図 3.5 (b)では、Ag (111)に垂直に存在する Ag (220)のピークや ZnO (002)に垂直な ZnO (100)ピーク強度が ZnO 膜の成膜圧力が小さくなるに従って大きくなっている。

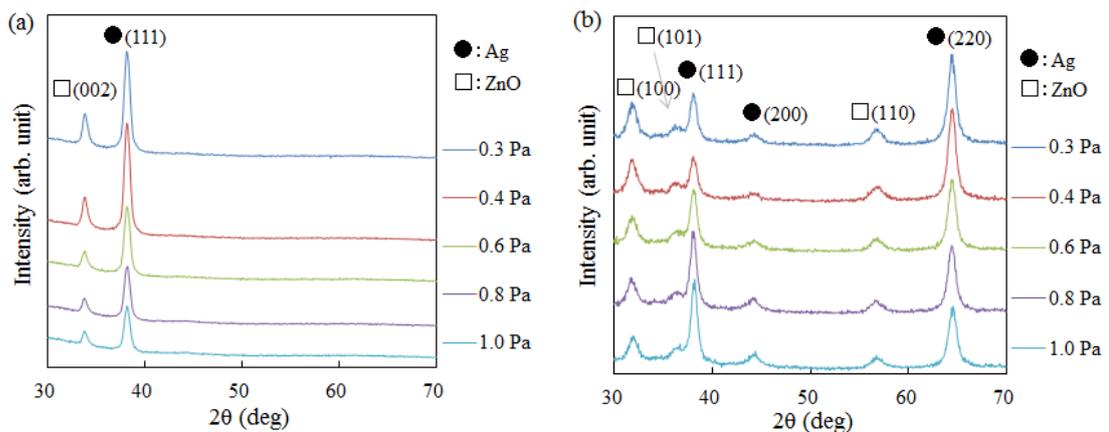


図 3.5 ガラス/ZnO/Ag の XRD パターン (a) アウトオブプレーン (b) インプレーン

以上の結果より、電気抵抗率が低減する要因としては、下地層 ZnO の表面粗さや Ag (111) の優先配向であると考えられた。また、Ag (111) の優先配向は ZnO (002) の優先配向と連動すると想定できた。

Kato ら¹⁾は、電気抵抗率と ZnO (002) 面間隔に一定の関係があり Ag - Ag 間、0 - 0 間距離のミスマッチが小さいことから、良好な結晶成長により、低抵抗の Ag を得ることができたと報告している。本研究で基準とする 2 層構成の成膜条件決定の試験結果から得られた電気抵抗率と ZnO (002) 面間隔の関係を図 3.6 に示す。比較のため、Kato らの論文記載の図も併記する。装置の成膜圧力設定範囲が狭いことにより、データ取得範囲が狭くなったが、ZnO (002) 面間隔が大きくなるに従って、電気抵抗率が減少する傾向が得られた。これは、先行事例と同様の傾向であった。これらの結果から、基準とする 2 層構成の成膜試験は妥当であり、基準にできる成膜条件が見いだせた。引き続き、2 層構成で電気抵抗率への影響因子について、下地層 ZnO の条件を変化させて検証する。

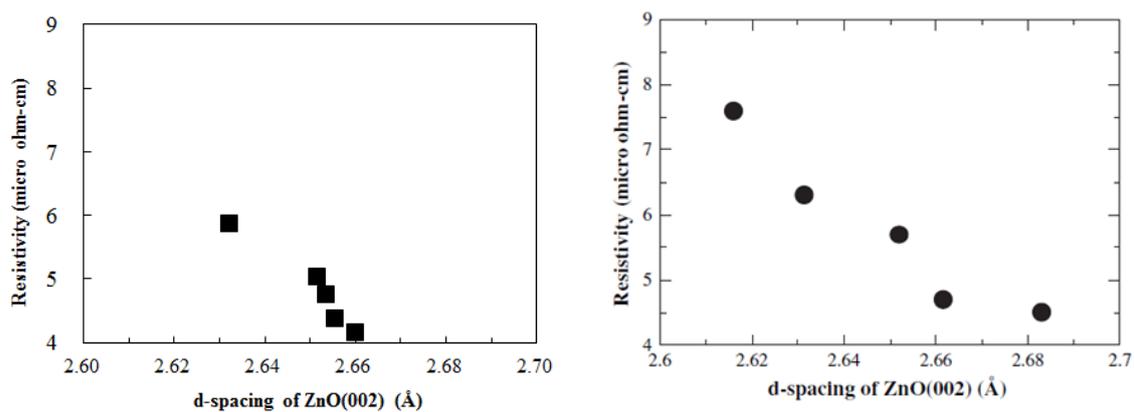


図 3.6 電気抵抗率と ZnO(002)面間隔の関係 (左)本研究データ (右)先行事例¹⁾

3.2.3 下地層の膜厚変化影響_ガラス/ZnO/Ag 構成

本節では、2 層構成における下地層膜厚を変化させた場合の電気抵抗率及び表面粗さを測定した。単層、2 層膜の試験結果から下地層 ZnO の成膜圧力は、0.4 Pa が適当であることが確認できたことから、今後の設定値は 0.4 Pa に統一した。図 3.7 に結果を示す。下地層の厚さは成膜時間で調整し、電気抵抗率はシート抵抗測定器を用いた渦電流方式で測定した。ZnO の界面粗さ、Ag の表面粗さは XRR により測定した値である。下地層の厚さは、最下層を挿入する場合に 10 nm 以下とする想定とし、安定した下地層とするために、成膜初期の島状から層状に移行した後であることを条件として、8 nm を最低

値とした。その後、10 nm 間隔で膜厚を増やし、試験は 4 水準で実施した。下地層の膜厚が厚くなるに従い、ZnO の界面粗さや Ag 表面粗さは同じか、やや大きくなる傾向ではあるが、電気抵抗率はやや低下している。表面粗さが大きくなると、電気抵抗率は上昇するが²⁾、ここでは逆の傾向を示した。そこで、次に XRD 測定により結晶配向性を調査した。

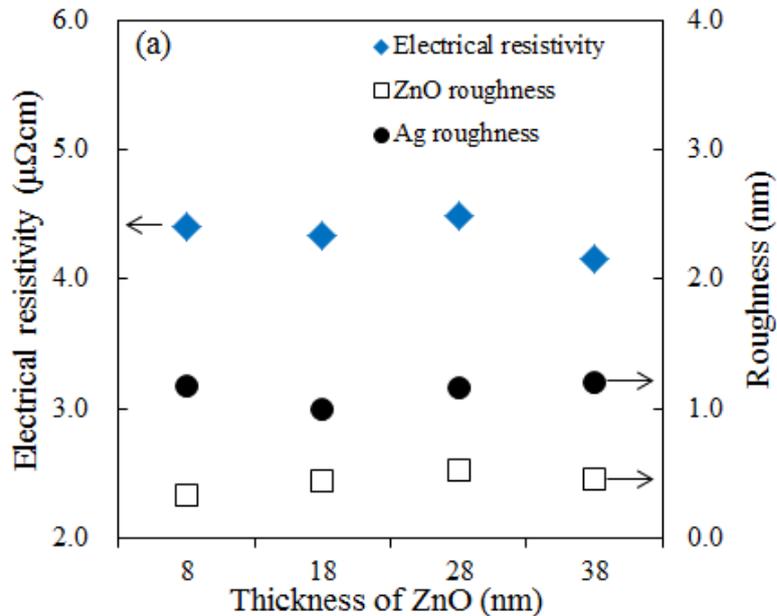


図 3.7 ガラス/ZnO/Ag の下地層膜厚と電気抵抗率及び表面粗さの関係

下地層 ZnO が 8 nm と 38 nm の 2 つのサンプルを用いて、XRD 分析を行った結果を図 3.8 に示す。(a) がアウトオブプレーン (b) がインプレーン測定の結果である。(a) では Ag (111) 及び ZnO (002) 面が基板に平行な面に優先配向しており、ZnO が 38 nm の場合の方が ZnO (002) ピークが明瞭に見られた。ZnO の膜厚が増加することで配向性が高まった結果と考えられる。一方、Ag (111) のピークを比較すると、ZnO が 38 nm の場合でその強度が高くなり、2DXRD 測定での Ag (111) の半値幅も小さくなることがわかった。表 3.2 に XRD および 2DXRD 測定結果の数値を比較する。図 3.8 (b) では、Ag (111) のピークが確認できることから、基板に平行な面以外にも Ag (111) が配向していることがわかり、ZnO が 38 nm 試料の方が、ZnO がより成長することや、機器の測定原理上で ZnO の配向を検出することが容易なため、配向性が高まった可能性が高い。ZnO が 38 nm の場合に電気抵抗率がやや低減した傾向を示したのは、ZnO の結晶配向性が高まったことが影響して、基板と平行な面に Ag (111) が優先配向されている割合が多くなった事が要因である可能性が考えられた。

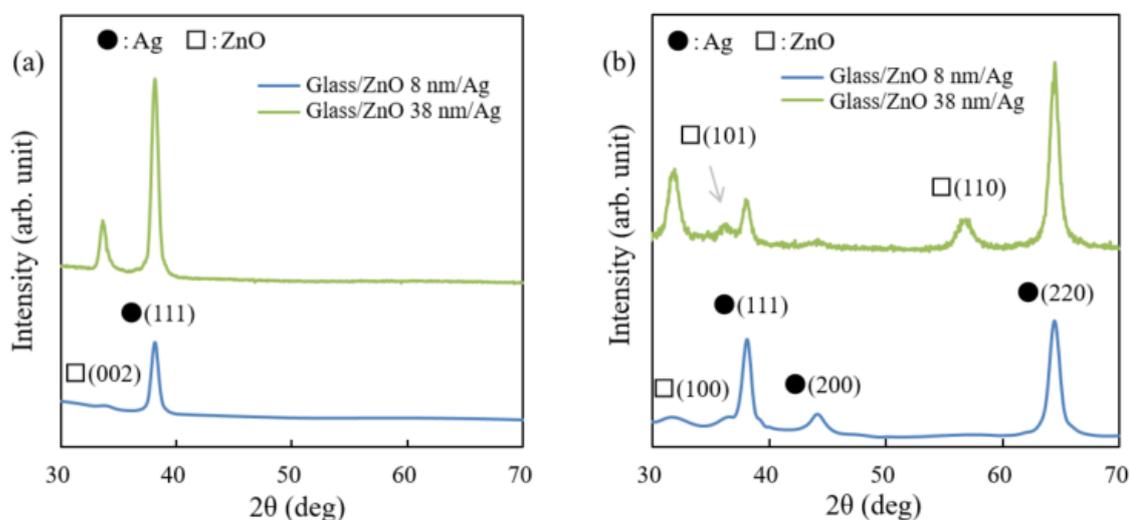


図 3.8 ガラス/ZnO (8 nm)/Ag, ガラス/ZnO (38 nm)/Ag の XRD パターン
(a) アウトオブプレーン (b) インプレーン

電気抵抗率が低減した因子のもう一つの可能性として、結晶粒界が挙げられる。一般的に粒界が存在すると、電子の移動が阻害されるために抵抗が発生する²⁾。表 3.2 から、ガラス/ZnO (38 nm)/Ag の方の結晶粒径が大きく、粒界が少なくなると想定されるが、電気抵抗率への影響度は明確ではない。薄膜の場合、厚み方向への結晶粒径の成長は膜厚以上にならないことから、Ag (111)の粒径は膜厚で限度が来ていると想定している。

表 3.2 の FWHM は 2DXRD で測定した値である。図 3.9 には、ガラス/ZnO (8 nm)/Ag, ガラス/ZnO (38 nm)/Ag の 2DXRD 回折像を示す。ガラス/ZnO (38 nm)/Ag では、低角度側から ZnO (002)、Ag (111)に対応する円弧上の強度が検出されて、優先配向されていることが分かる。一方、ガラス/ZnO (8 nm)/Ag, では、Ag (111)が円弧状として確認できる。下地層 ZnO が優先配向を保持して成膜されているのは、ガラス/ZnO (38 nm)/Ag の方であった。優先配向の高まりは、 γ 方向に円弧が圧縮されることで判別が可能である。

表 3.2 ガラス/ZnO (8 nm)/Ag, ガラス/ZnO (38 nm)/Ag の XRD、2DXRD 測定結果

	Electrical resistivity ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	Roughness	Roughness	Grain size		FWHM (2DXRD)	
		ZnO (nm)	Ag (nm)	Ag(111) (\AA)	Ag(220) (\AA)	ZnO(002) (deg)	Ag(111) (deg)
ZnO:8nm/Ag	4.4	0.34	1.17	125	104	-	13.4
ZnO:38nm/Ag	4.2	0.46	1.20	139	112	14.4	10.3

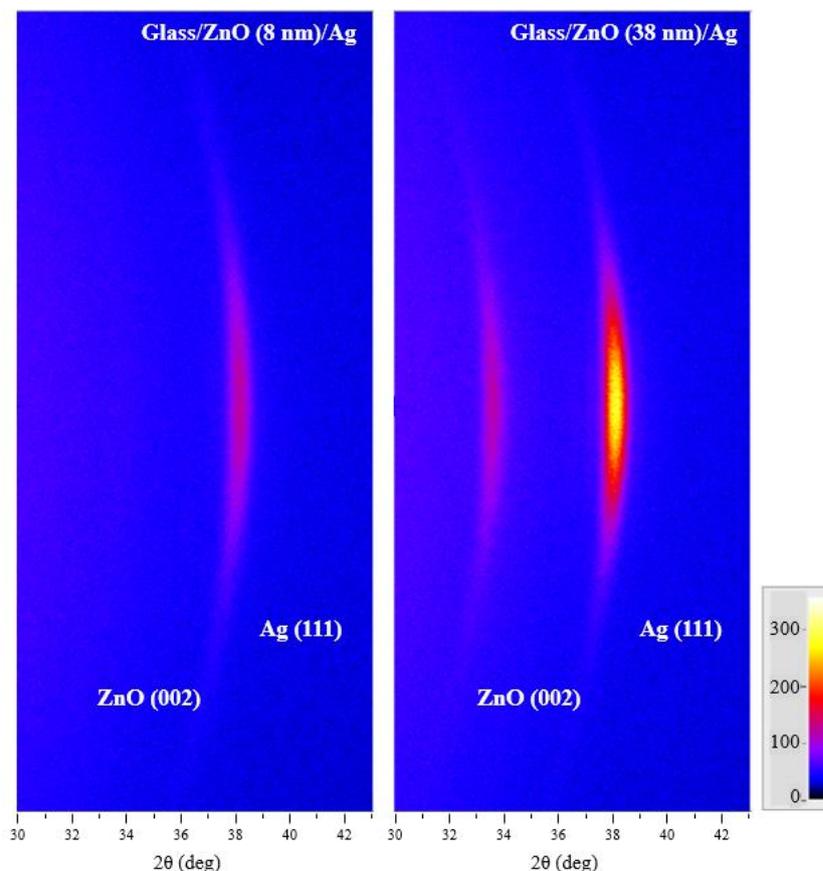


図 3.9 ガラス/ZnO (8 nm)/Ag, ガラス/ZnO (38 nm)/Ag の 2DXRD 回折像

図 3.10 には、ガラス/ZnO (8 nm)/Ag, ガラス/ZnO (38 nm)/Ag の AFM 画像を示す。二つの画像で確認できる粒子の大きさや形状は非常に似ていることが確認できた。Ag 表面粗さは、図 3.7 で示した XRR の結果ではほぼ同じであったが、AFM 測定の結果は、ガラス/ZnO (8 nm)/Ag では $R_a = 0.79$ nm, ガラス/ZnO (38 nm)/Ag は $R_a = 1.0$ nm であり、Ag の表面粗さの結果は、後者の電気抵抗率を増大させる方向であった。

下地層の膜厚を増加させることで電気抵抗率はやや改善されたが、その要因は、3.2.2 節で示した様な ZnO 表面粗さの改善ではなく、Ag 膜の結晶配向性や粒界の減少であると想定できた。

ZnO を下地層としたガラス/ZnO/Ag 構成での試験結果から、電気抵抗率を低減させる下地層の条件は、Ag (111) を優先配向させるために、ZnO (002) の配向性が高く、ZnO (002) 面間隔が大きい下地層が好ましく、更に ZnO と Ag の界面粗さが小さくなる条件が下地層に適していることがわかった。

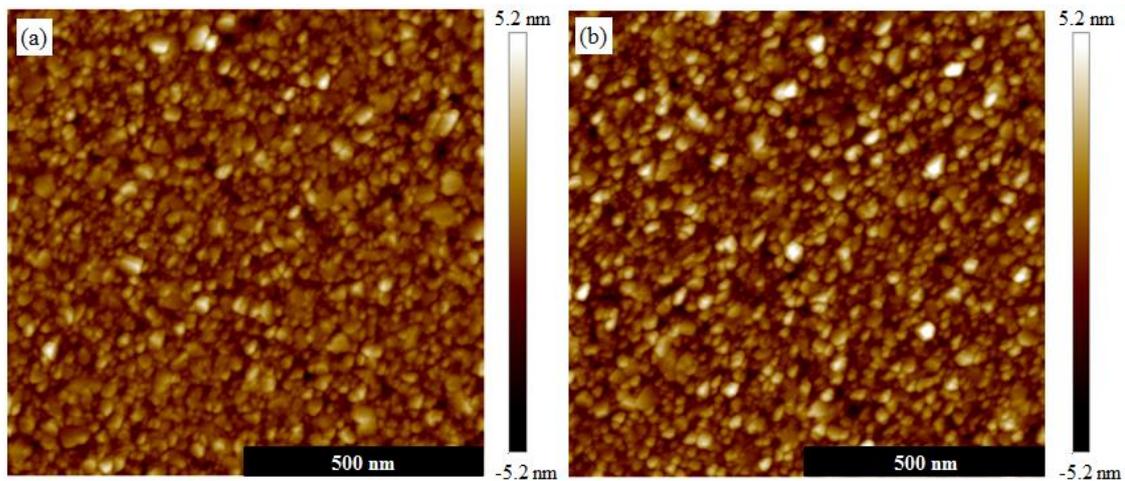


図 3.10 ガラス/ZnO (8 nm)/Ag, ガラス/ZnO (38 nm)/Ag の AFM 画像

3.2.4 下地層改善による電気抵抗率の低減_ZnAl ターゲット

全節や先行事例¹⁾の結果から、下地層 ZnO を改善することで Ag の電気抵抗率を減少できることは明らかになったが、本節では、下地層に ZnAl ターゲットを用いた反応性 DC スパッタリングによって成膜した AZO 膜の場合について、電気抵抗率の低減を検討した結果を示す。Al をドーピングした Zn ターゲットを用いた主な理由は、反応性スパッタリングでしばしば観察されるアノード消失やターゲットアークといった問題を生じない導電性被膜を得るために工業的に用いられているためである³⁾。

成膜条件を純 Zn ターゲットでの試験と比較するために、Ag の成膜条件は同一とし、AZO の成膜条件は、DC 電力 100 W、成膜圧力 0.4 Pa、酸素導入量 40%、膜厚は、8 nm と 30 nm とした。AZO 成膜時の I-V 特性を図 3.11 に示す。酸素導入量 40%では、成膜時の電流が一定になったことから、本節での条件での AZO は十分に酸化した状態であることがわかる。

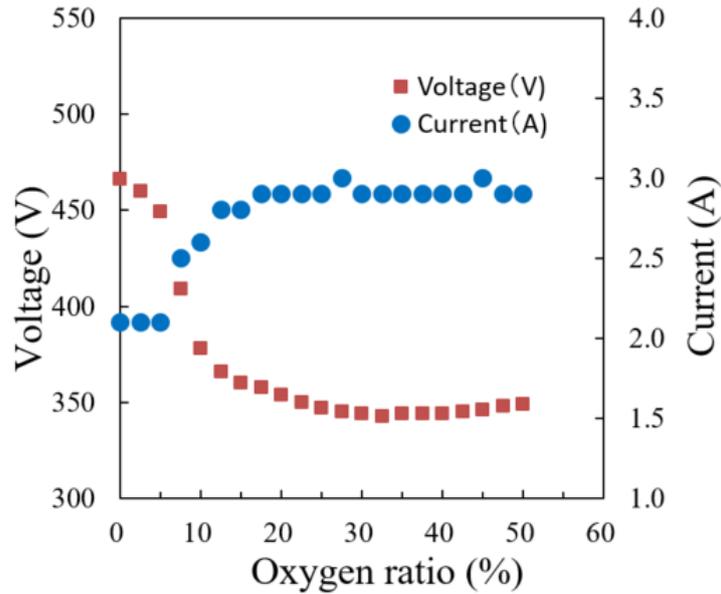


図 3.11 AZO 成膜の I-V 特性(100 W、Ar 20 sccm 固定、O₂ 可変、0.2 Pa)

図 3.12 に、成膜圧力を変化させた下地層 AZO (30 nm) 上に成膜した Ag (14 nm) の電気抵抗率を示す。下地層 AZO を用いて成膜した場合でも、成膜圧力を小さくすることで、AZO の粗さが小さくなり、Ag の電気抵抗率も低減することが確認でき、純 Zn ターゲットを用いた場合と同様の傾向になることが確認でき、ガス圧が低い条件では、電気抵抗率の低減が期待できる可能性があることが確認できた。

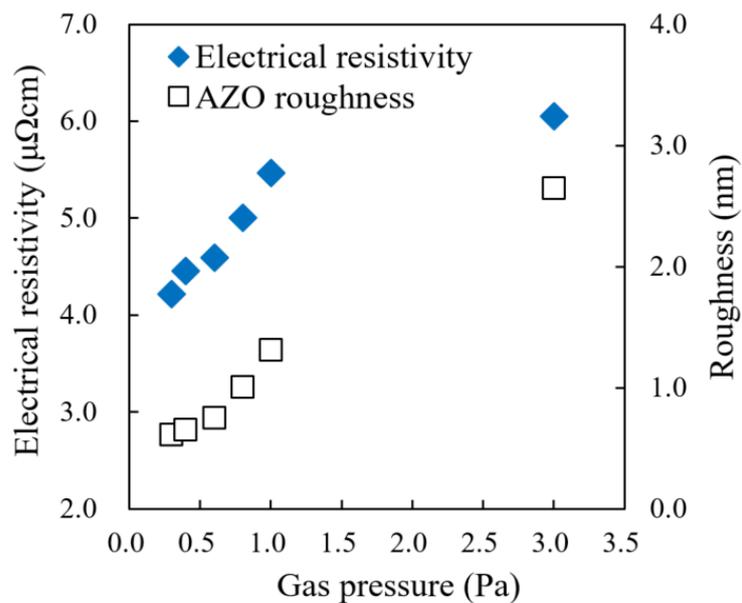


図 3.12 ガラス/AZO (30 nm)/Ag 構成における AZO 成膜圧力変化と電気抵抗率の関係

続いて、XRD 測定により Ag (111)の基板への優先配向性について確認した結果を図 3.13 に示す。(a)がアウトオブプレーン、(b)がインプレーンのプロファイルである。(a) (b)共に、下地層が ZnO の場合と同様のピークが確認できた。(a)では Ag (111)及び ZnO (002)面が基板に平行な面に優先配向し、下地層の AZO 膜の成膜圧力が小さくなるに従って、各ピーク強度が大きくなることが確認できた。図 3.13 (b)では、Ag (111)に垂直に存在する Ag (220)のピークや同じく ZnO (002)に垂直な ZnO (100)ピーク強度が ZnO 膜の成膜圧力が小さくなるに従って大きくなっている。成膜圧力を低くすることで、Ag(111)の優先配向性が高まる傾向も ZnO を下地層にした場合と同じであることが確認できた。

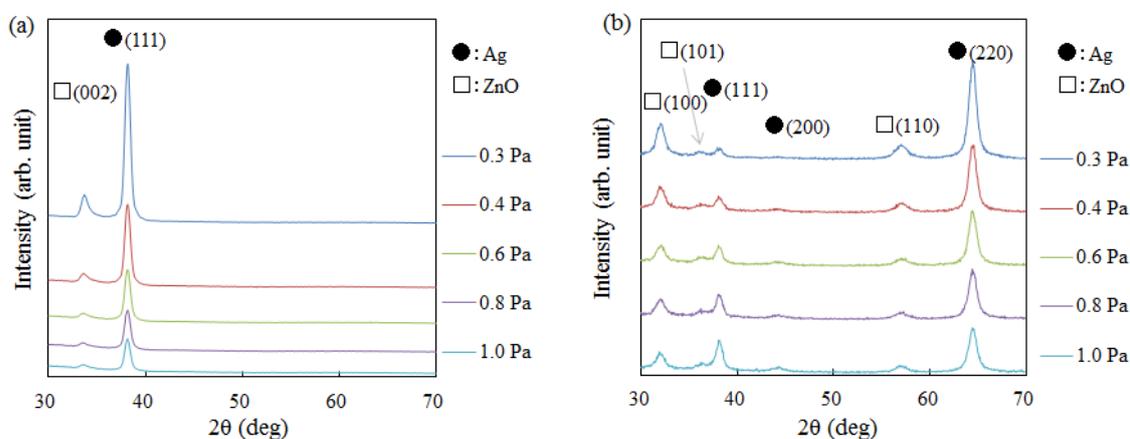


図 3.13 ガラス/AZO/Ag の XRD パターン (a) アウトオブプレーン (b) インプレーン

表 3.3 には、ガラス/ZnO (38 nm)/Ag 及びガラス/AZO (38 nm)/Ag 各種の評価結果を比較した。Ag の電気抵抗率は $4.8 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ となり、下地層を ZnO とした 2 層膜の抵抗率と比較して高い値となった。界面粗さは、AZO にすることで粗くなったが Ag 表面の粗さはほぼ同じであった。

表 3.3 下地層 ZnO、AZO による各種評価結果の比較

	Electrical resistivity ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	Roughness		Grain size		FWHM (2DXRD)	
		ZnO (nm)	Ag (nm)	Ag(111) (\AA)	Ag(220) (\AA)	ZnO(002) (deg)	Ag(111) (deg)
ZnO:38nm/Ag	4.2	0.53	1.15	139	112	14.4	10.3
AZO:38nm/Ag	4.8	0.66	1.11	134	110	15.1	12.3

Ag の表面粗さは AFM を用いても評価したので、結果を図 3.14 に示す。(a) ガラス/ZnO (8 nm)/Ag では、 $R_a = 0.77$ nm (b) ガラス/AZO (8 nm)/Ag では、 $R_a = 0.82$ nm であった。

AZO を下地層とした場合、ZnO と Ag の界面粗さや Ag の表面粗さは、電気抵抗率を低減するには ZnO を下地層とした場合より不利な値を示した。

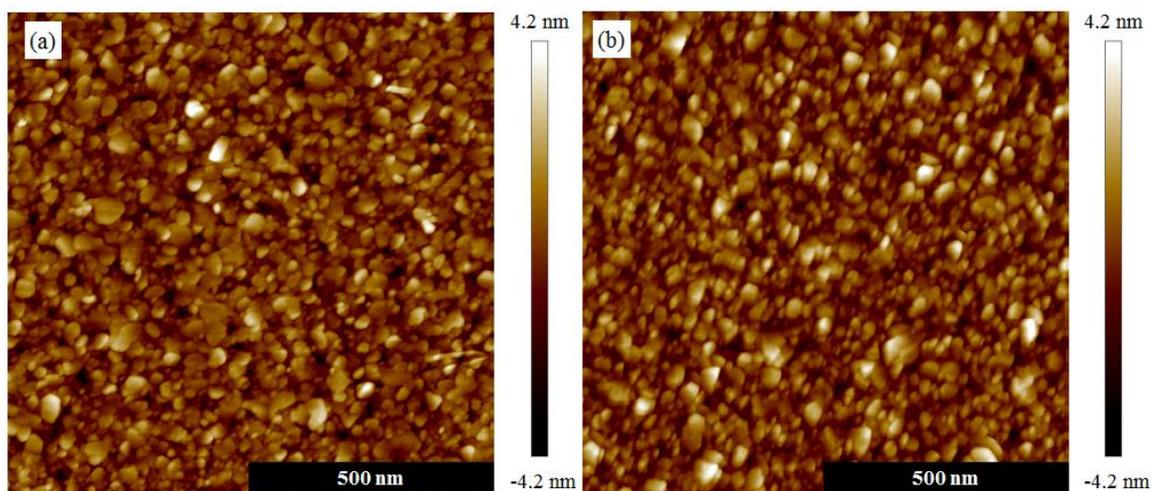


図 3.14 (a) ガラス/ZnO (8 nm)/Ag、(b) ガラス/AZO (8 nm)/Ag の AFM 画像

表 3.3 に示した Ag (111) の FWHM はそれぞれ、ガラス/ZnO (38 nm)/Ag で 10.3 deg、ガラス/AZO (38 nm)/Ag で 12.3 deg であり、AZO を下地層にした場合に更なる配向性の向上は、確認できなかった。ZnO (002) の FWHM についても同様である。これらに対応する 2DXRD の回折像を図 3.15 に示す。

下地層を AZO 膜に変更することでの電気抵抗率低減の可能性を確認した結果、図 3.12 が示すように AZO の成膜圧力を低くすることで、AZO の粗さが減少し、電気抵抗率が低減する傾向を確認した。さらに XRD の結果から、ガラス/AZO/Ag 構成で、Ag の配向性が向上することが分かった。この傾向は ZnO の場合と同様であった。しかしながら、優先配向の度合い、表面粗さの平滑さともに ZnO を下地層とした場合と比較して、電気抵抗率をより低減させる効果は無く、 $0.2 \sim 0.6 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ 抵抗率が高くなる結果になった。

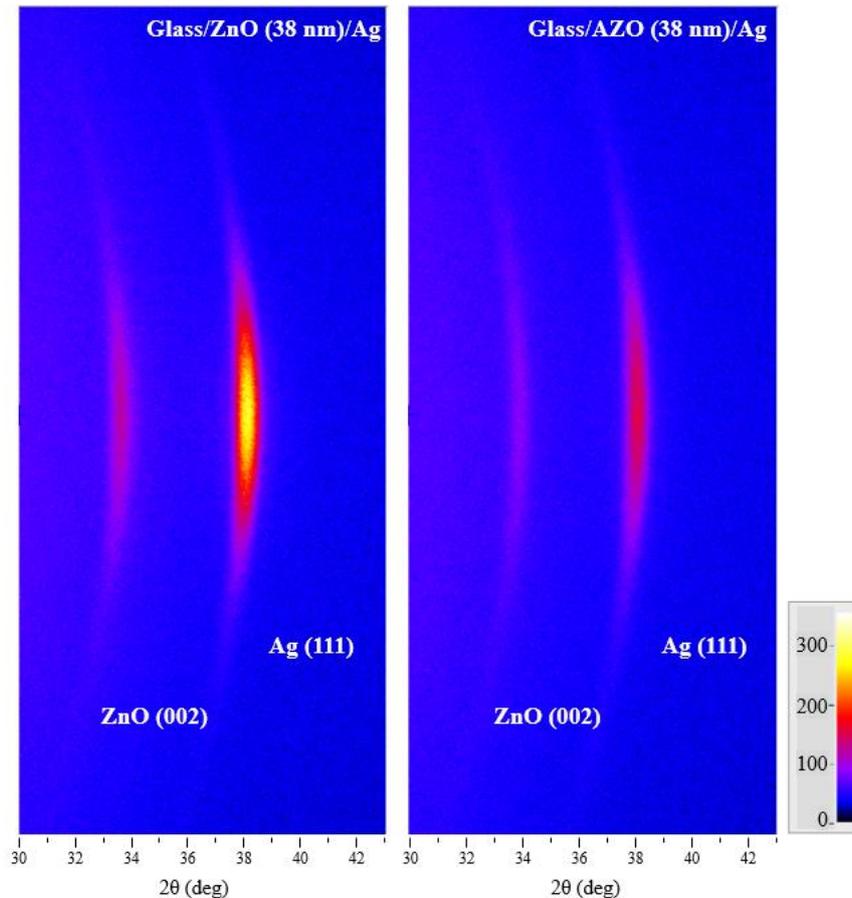


図 3.15 ガラス/ZnO (38 nm)/Ag 及びガラス/AZO (38 nm)/Ag の 2DXRD 回折像

3.2.5 下地層改善による電気抵抗率を低減する検討_UBM

前節では Ag の下地層としては Zn 系で良好な結果が得られていることから、ターゲットに ZnAl を選定して検証を実施したが、本節ではマグネトロンスパッタの磁場を変更することで電気抵抗率が低減できるかを確認した。通常の BM では、内側にネオジウム磁石 $\phi 19$ mm 高さ 15 mm、外側に複数のネオジウム磁石 $\phi 8$ mm、高さ 15 mm を配置しているが、非平衡磁場を形成するために、内側のネオジウム磁石を $\phi 11$ mm、高さ 10 mm に変更した。図 3.16 は本試験で用いたマグネット部分の写真である。T-S 距離は約 60 mm で成膜した。また、図 3.17 には、磁石の位置とその磁場の大小による磁界の広がりを示したイメージ図を示す。図 3.17 の右図の様に磁場を非平衡状態とすることで、Ar イオンが基板に到達する状態となるため、下地層成膜に UBM スパッタを用いることで期待できるのが、表面粗さの改善である。



図 3.16 マグネトロンスパッタ装置のマグネット部分

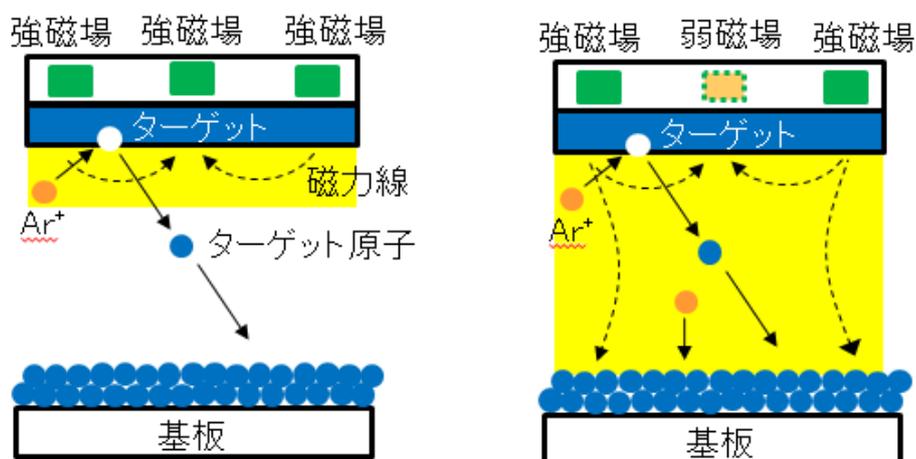


図 3.17 BM(左)とUBM(右)のプラズマと閉じ込め状態の模式図

本節では、Zn ターゲットを用いて下地層を BM スパッタと UBM スパッタで成膜し比較することで、UBM を利用することでの電気抵抗率低減の可能性を検討した。BM と UBM での試験条件の違いは、下地層 ZnO を成膜する際のマグネットを変更したことだけである。XRR による膜厚測定の結果から算出した ZnO_{BM} の成膜速度は、0.78 nm/min に対して ZnO_{UBM} の成膜速度は、1.12 nm/min であった。

図 3.18 に、ガラス/ZnO (8 nm)単層膜の AFM 測定結果、(a)が ZnO_BM、(b)が ZnO_UBM を示す。Ra はそれぞれ、0.43 nm と 0.49 nm であり、下地層粗さに変化は無い。図 3.19 に、ガラス/ZnO (38 nm) 単層膜の AFM 測定結果、(a)が ZnO_BM、(b)が ZnO_UBM を示す。Ra はそれぞれ、1.32 nm と 0.34 nm であり、UBM にすることで下地層粗さが改善されている。

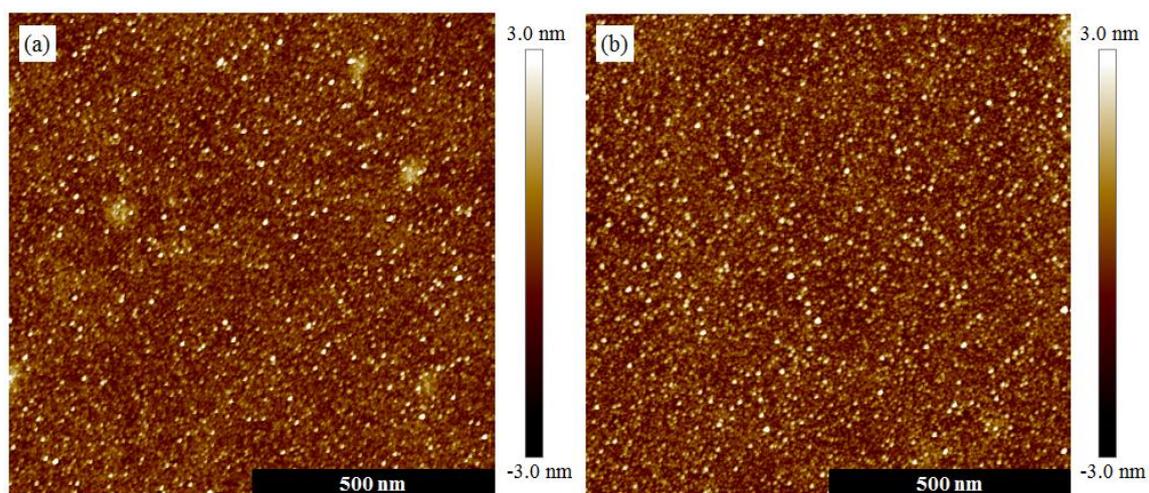


図 3.18 ガラス/ZnO (8 nm)単層膜の AFM 画像、(a) ZnO_BM、(b) ZnO_UBM

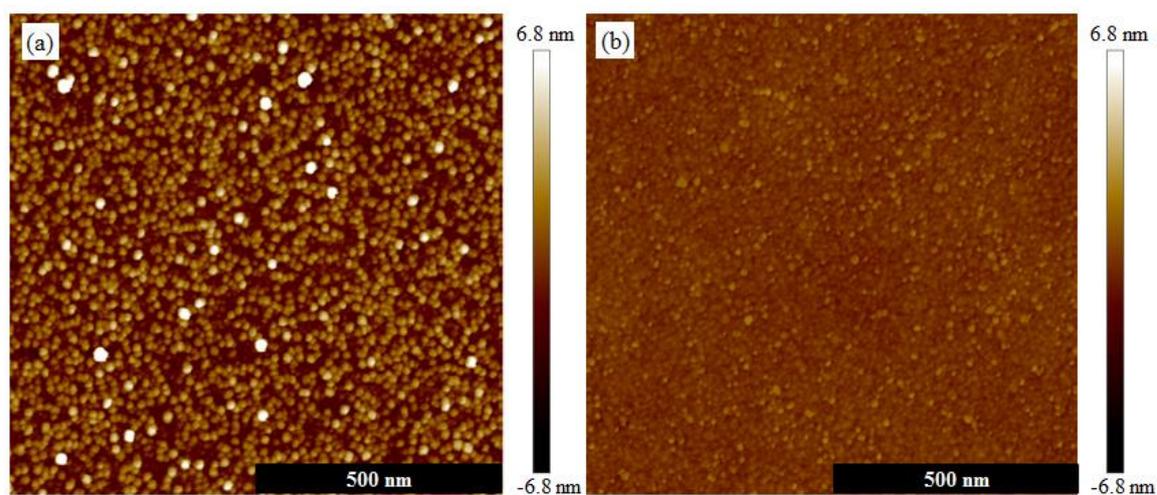


図 3.19 ガラス/ZnO (38 nm)単層膜の AFM 画像、(a) ZnO_BM、(b) ZnO_UBM

図 3.20 には ZnO 上に Ag を成膜して Ag 表面粗さを AFM で測定した結果を示す。(a)は、下地層 ZnO を BM スパッタで成膜したガラス/ZnO_BM (38 nm)/Ag、(b)は、下地層 ZnO を UBM スパッタで成膜したガラス/ZnO_UBM (38 nm)/Ag である。(a)の最表面の Ra は 0.99 nm、(b)の Ra は 1.05 nm であった。表 3.4 では、同じく下地層 ZnO を BM スパッタで成膜したガラス/ZnO_BM (38 nm)/Ag と下地層 ZnO を UBM スパッタで成膜したガラス/ZnO_UBM (38 nm)/Ag の電気抵抗率と XRR、XRD の測定結果を比較した。下地層 ZnO の AFM 測定結果が得られた粗さに対応する項目は XRR で測定された ZnO の表面（界面）粗さであり、UBM を使用した方の界面粗さが小さくなった。電気抵抗率の比較では、ガラス/ZnO_UBM (38 nm)/Ag で $4.0 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ を達成した。

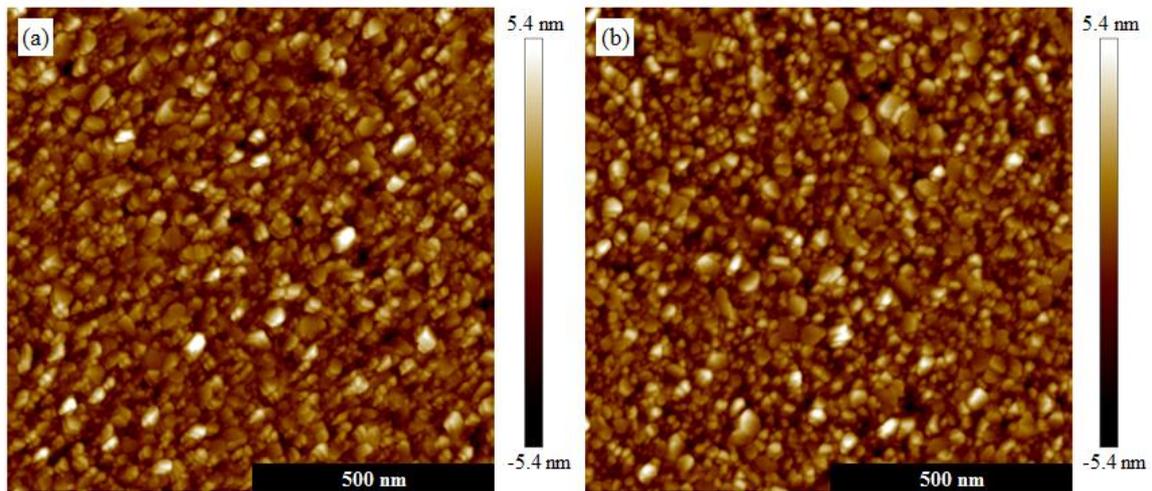


図 3.20 ガラス/ZnO (38 nm)/Ag の AFM 画像、(a)ZnO_BM、(b)ZnO_UBM

表 3.4 下地層 ZnO、AZO による各種評価結果の比較

	Electrical resistivity ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	Roughness	Roughness	Grain size		FWHM (2DXRD)	
		ZnO (nm)	Ag (nm)	Ag(111) (\AA)	Ag(220) (\AA)	ZnO(002) (deg)	Ag(111) (deg)
ZnO/Ag_BM	4.2	0.53	1.15	139	112	14.4	10.3
ZnO/Ag_UBM	4.0	0.41	1.11	146	110	14.4	10.8

3.2.4 で検討した下地層を AZO にした場合には、粗さと配向性の両方が電気抵抗率を増大させる方向に変化していた。本節で用いた UBM スパッタでは、界面粗さが小さくなる方向に変化したことが、電気抵抗率を低減させたと考えられた。Ag (111)配向性は、

表 3.4 及び図 3.21 の 2DXRD 回折像から、電気抵抗率に影響しない変化範囲であったことが想定できる。

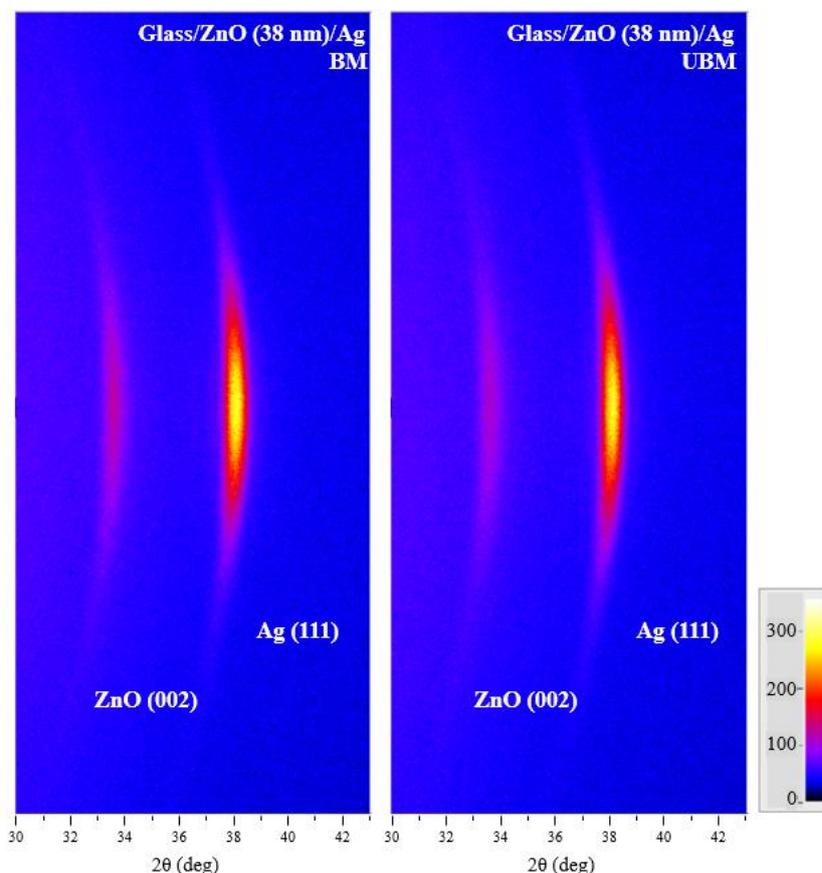


図 3.21 ガラス/ZnO_{BM} (38 nm)/Ag とガラス/ZnO_{UBM} (38 nm)/Ag の 2DXRD 回折像

下地層 ZnO を UBM スパッタで成膜することで、電気抵抗率が改善する可能性があることを見出した。UBM スパッタの検討については、LM 層を含めたガラス/LM 層/ZnO_{UBM}/Ag 構成で有用かどうかについては、3.3 にて追加報告する。

3.3 最下層挿入による電気抵抗率の低減

下地層 ZnO 膜の最適化のパートでは、ZnO 成膜時の圧力を変えることで下地層が改善され、Ag の電気抵抗率が低減されることが確認できた。電気抵抗率の低減と密接な関係がある指標は、ZnO や Ag の表面(界面)粗さや Ag (111)の基板に平行な面への優先配向であった。本節では、3.2 で成膜条件を決定した 2 層膜を基準として、LM 層を挿入したガラス/LM 層/ZnO/Ag 構成で電気抵抗率の低減を目指した。

3.3.1 実験方法

図 3.22 に本節で使用した試験体の膜構成を示す。LM 層の膜には、高屈折材料として知られている TiO_2 、 Nb_2O_5 、 ZrO_2 を選択した。試験体の作成は、2.4 試験体作製に記載の通りに行った。



図 3.22 LM 層挿入の効果検証で用いた膜構成

3.2 で選定した 2 層膜及び本節で成膜した 3 層膜の成膜条件を表 3.5 にまとめた。LM 層の酸素比率は、十分な酸化膜となるように図 3.23 の I-V 特性を測定した結果から 30% に設定した。

表 3.5 成膜条件のまとめ

ターゲット	材料	Zn	Ag	Ti	Nb	Zr
	純度	4N	4N	4N	3N	3N
DC電力	(W)	100	100	300		
膜厚	(nm)	8、38	14	20		
成膜圧力	(Pa)	0.4	0.2	0.3		
酸素比率	(%)	40	0	30		

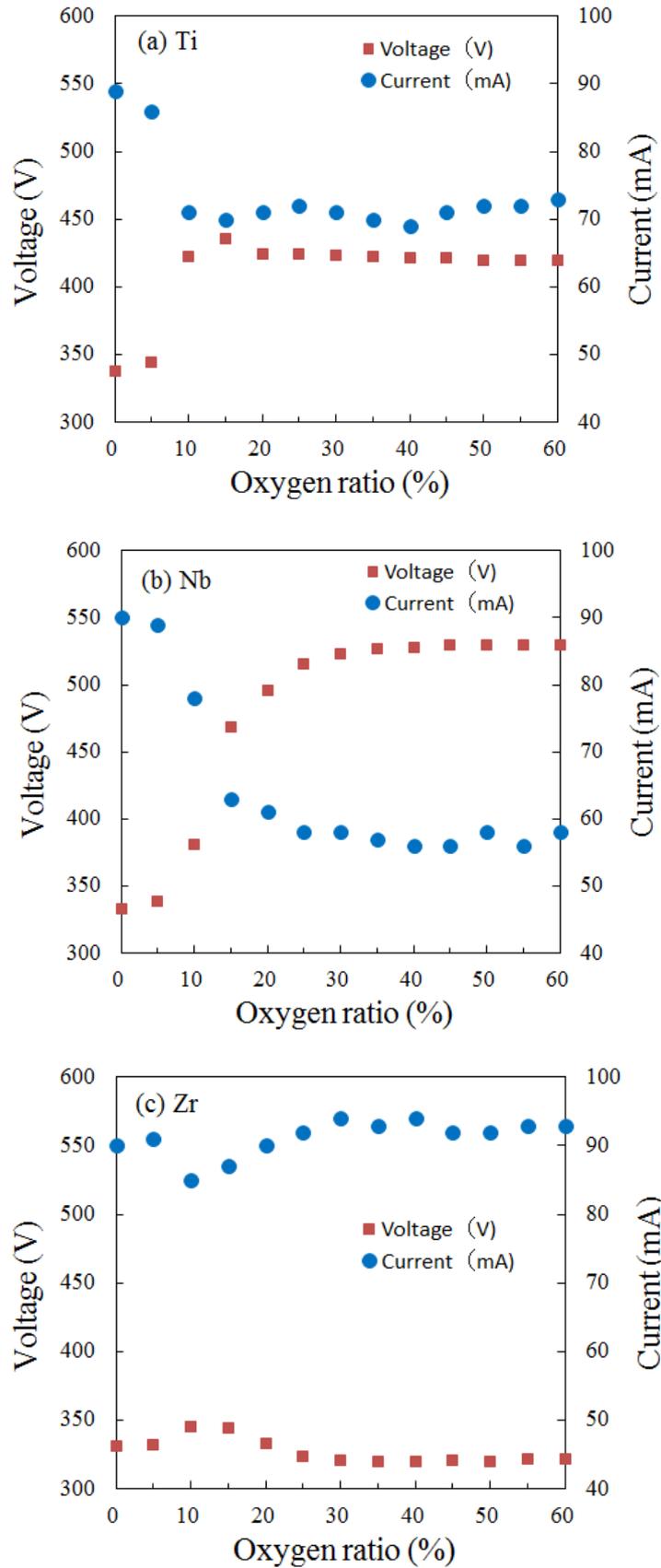


図 3.23 Ti、Nb 及び Zr の I-V 特性 (300 W、Ar 20 sccm 固定、O₂ 可変)

3.3.2 2層膜と3層膜の電気抵抗率の比較

図 3.24 では、ガラス/ZnO (8 nm)/Ag 及びガラス/LM 層 (20 nm)/ZnO (8 nm)/Ag 構成の電気抵抗率及び XRR 測定による ZnO/Ag 界面粗さ、Ag 表面粗さを比較している。ガラス/TiO₂/ZnO/Ag を Multi_TiO₂ と表記し、LM 層が Nb₂O₅、ZrO₂ の場合もそれぞれ Multi_Nb₂O₅、Multi_ZrO₂ と表記した。基準となる 2 層膜と比較して、Multi_TiO₂ と Multi_Nb₂O₅ の電気抵抗率が低くなり、その値は 4.4 μΩ・cm が 3.4 μΩ・cm まで減少した。この 2 種類の多層膜では、Ag の表面粗さも低くなっている。Multi_ZrO₂ の電気抵抗率は下がっておらず、Ag の表面粗さ、ZnO の界面粗さも大きくなっている。特に、ZnO の界面粗さは他の試験体と比較して顕著に大きくなっている。

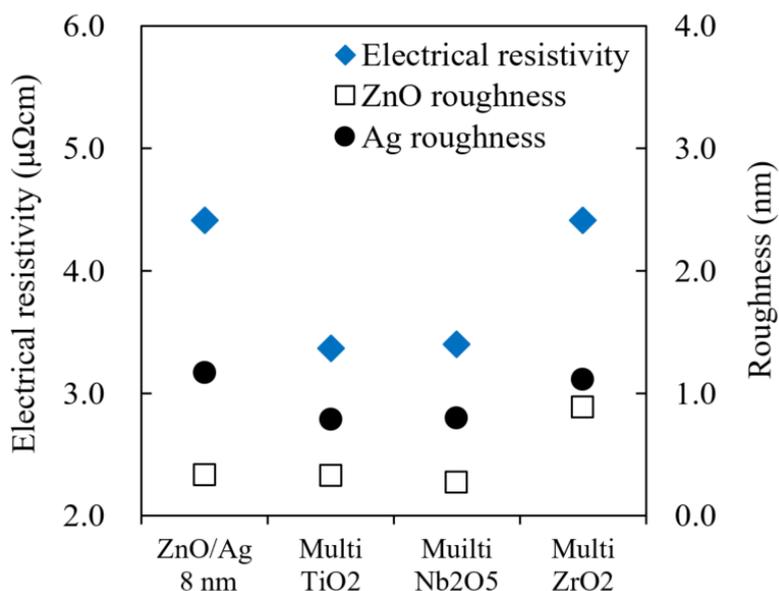


図 3.24 ガラス/ZnO (8 nm)/Ag 及びガラス/LM 層 (20 nm)/ZnO (8 nm)/Ag構成の電気抵抗率及び ZnO/Ag 界面粗さ、Ag 表面粗さ

各 LM 層の膜厚の変化による電気抵抗率の変化を図 3.25 に示す。

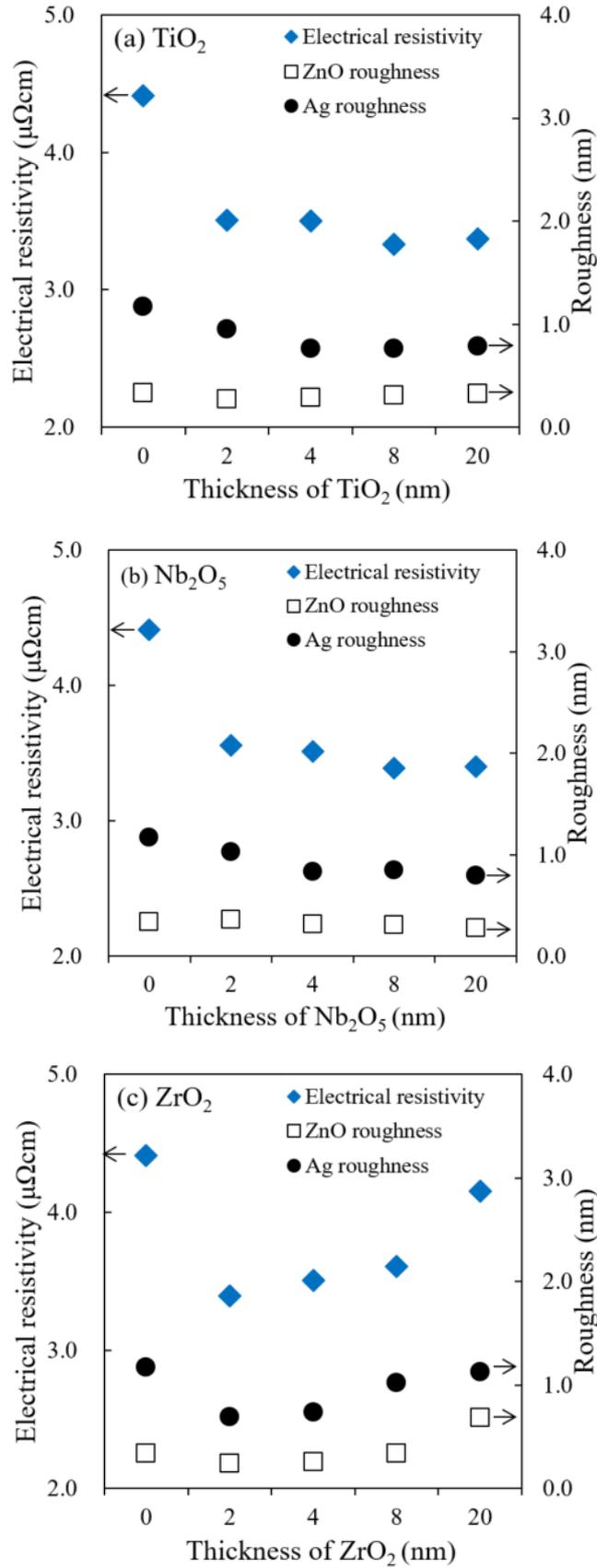


図 3.25 ガラス/LM 層/ZnO/Ag構成の最下層膜厚の電気抵抗率への影響

LM層を挿入することですべての構成で電気抵抗率が低下し、その効果は最下層が2 nmの厚さで発現している。(a) Multi_TiO₂と(b) Multi_Nb₂O₅ではLM層の膜が厚くなるに従い電気抵抗率が減少するとともに、Agの表面粗さが小さくなっている。一方で(c) Multi_ZrO₂ではLM層の厚さが2 nmで電気抵抗率が最も低くなり、その後、膜厚が増加するに従って抵抗率が上昇している。Agの表面粗さ、ZnO/Agの界面粗さもLM層の膜厚が増加するに従って粗くなる傾向があり、LM層の膜厚が20 nmの時にAg表面粗さが2層膜と同じレベルまで上昇した。(c) Multi_ZrO₂で抵抗率が上昇した原因は、ZrO₂の粗さと想定できた。

3.3.3 最下層膜厚と表面粗さの比較

2層膜と3層膜を比較することで、LM層の挿入がAgの粗さに影響を及ぼし、電気抵抗率を変化させていると想定できた。まず初めにLM層の表面粗さの影響を確認するために材料とその厚さ別にAFMにより表面粗さを測定した。厚さは3.3.2と同じ2 nm、4 nm、8 nm及び20 nmとした。図3.26~3.28にそれぞれTiO₂単層、Nb₂O₅単層、ZrO₂単層の厚さ毎のAFM画像を示す。図3.28の(d) ZrO₂_20 nmのみカラースケールを2.5倍に調整している。

図3.26のTiO₂単層の表面粗さは、膜厚の増減に対して変化せず、0.14 nm から0.16 nmの範囲であった。図3.27のNb₂O₅単層の表面粗さも、膜厚に対して差は少なく、0.13 nmから0.14 nmの範囲であった。図3.28のZrO₂単層では、厚さが2nm、4 nmの時は、0.14 nm、0.16 nmと他の2つの材料と同じ粗さの範囲であったが、膜厚が8 nm、20 nmと厚くなるに従って0.22 nm、0.51nmと粗さが大きくなった。これらの傾向は、XRRで測定したZnO/Ag界面粗さの傾向と一致する。表3.6に各LM層の厚さ別の表面粗さを示す。

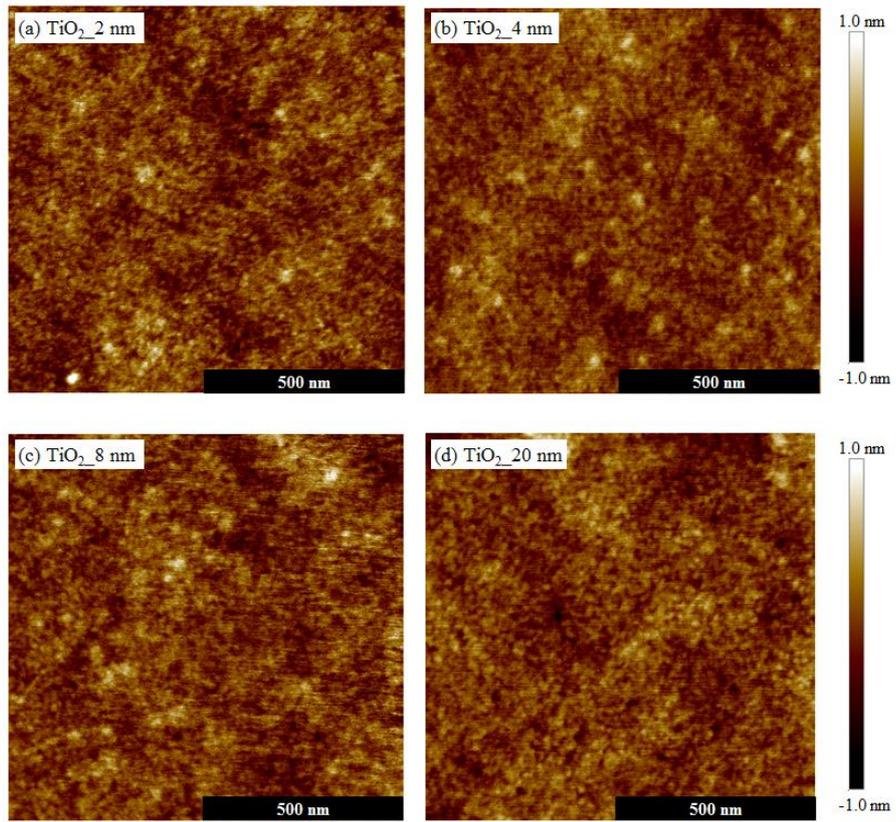


図 3.26 の TiO_2 単層の AFM 画像

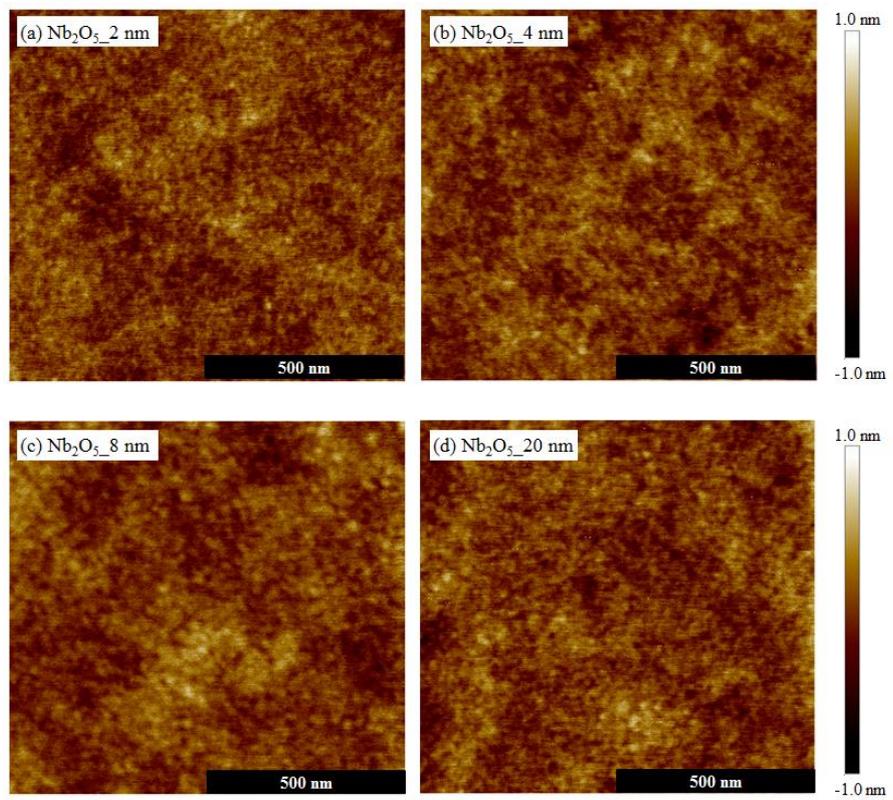


図 3.27 の Nb_2O_5 単層の AFM 画像

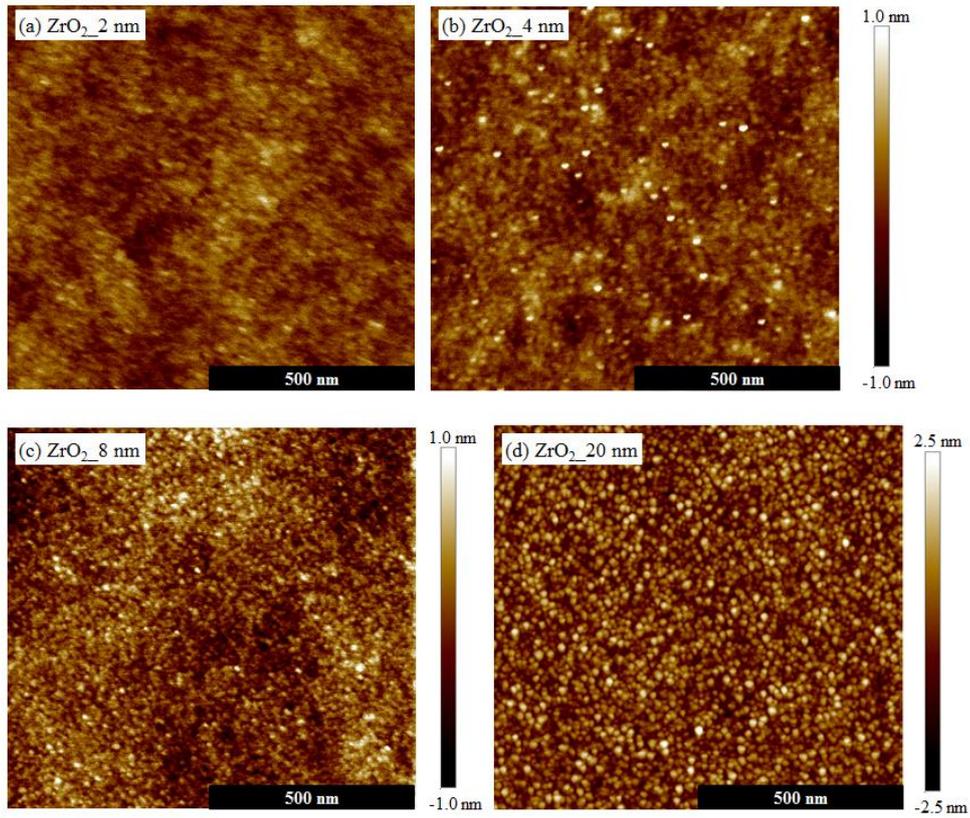


図 3.28 の ZrO_2 単層の AFM 画像

表 3.6 最下層毎の表面粗さ

	Lowermost layer thickness (nm)			
	2 nm	4 nm	8 nm	20 nm
TiO_2	0.16	0.14	0.16	0.15
Nb_2O_5	0.13	0.14	0.13	0.14
ZrO_2	0.14	0.16	0.22	0.51

AFM 画像の比較及び表 3.6 が示す様に、各 LM 層膜を単層で成膜した場合に、 ZrO_2 のみ厚さが増すことによって表面粗さが増加していくことが再確認できた。

3.3.4 最下層、下地層の表面粗さと多層膜時の Ag 表面粗さ

次に 2 層膜であるガラス/LM 層 (20 nm)/ZnO (8 nm) の構成に成膜した場合の ZnO の表面粗さを AFM で測定した結果を図 3.29 に示す。比較のため、ガラス/ZnO (8 nm) 単層の AFM 画像も併記する。

図 3.29 では、(c) ZrO_2/ZnO のみカラースケールを 2.5 倍に調整している。(a) TiO_2/ZnO 、(b) Nb_2O_5/ZnO 及び (c) ZrO_2/ZnO の表面粗さは、それぞれ 0.14 nm、0.12 nm 及び 0.51 nm であった。スパッタリング製法の特長上、下地の凹凸に合わせて均一に粒子が積層されていくと想定でき、これが ZrO_2 を LM 層とした場合のみ、ガラス/LM 層/ ZnO での表面粗さが大きくなった原因と想定できた。(a) TiO_2/ZnO や (b) Nb_2O_5/ZnO の場合は、 ZnO を積層した場合の最表面の粗さが LM 層と同程度の表面粗さのままであった。ガラス基板に直接成膜した (d) ZnO 単層膜では表面粗さが 0.19 nm であり、(a) や (b) の様に、LM 層を入れると ZnO の表面粗さを改善できることが確認できた。

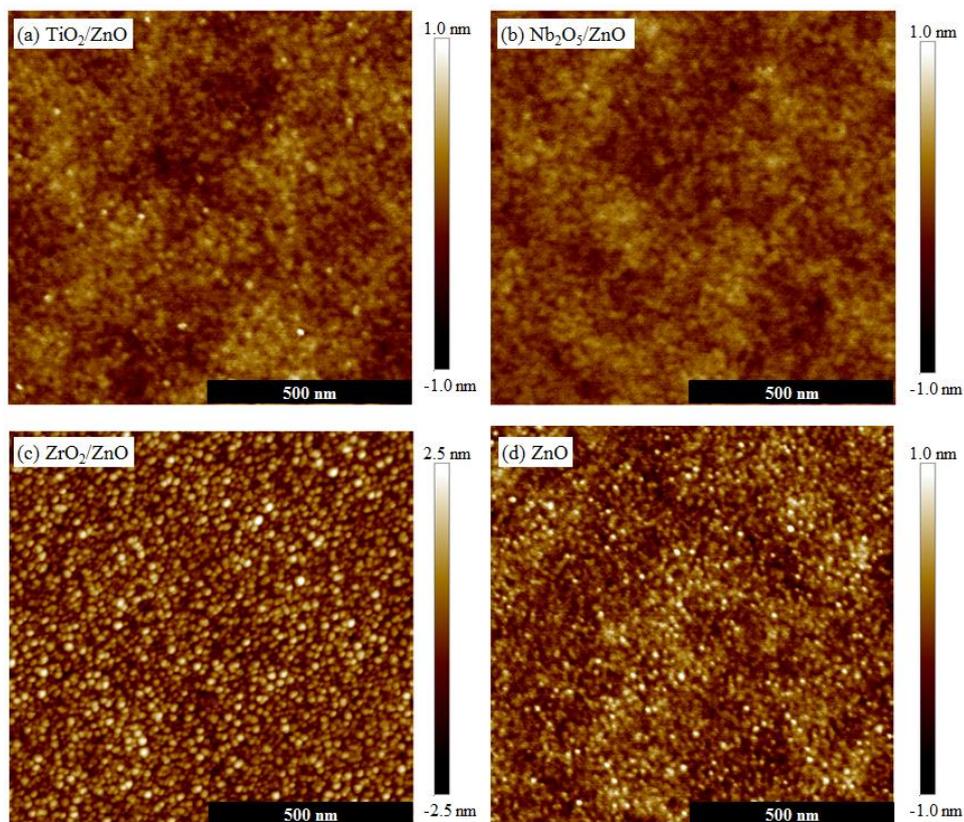


図 3.29 ガラス/LM 層 (20 nm)/ ZnO (8 nm)構成の AFM 画像

次に、ガラス/LM 層 (20 nm)/ ZnO (8 nm) 上に Ag を成膜し、Ag 表面粗さを AFM で測定した結果を図 3.30 に示す。ここでも、比較のため、ガラス/ ZnO (8 nm) に Ag を成膜した AFM 画像も併記する。図 3.29 で示した表面粗さの大小関係が、Ag の表面粗さの大小関係と一致した。Ag 表面粗さが最も小さくなったのが、(b) $Nb_2O_5/ZnO/Ag$ であり、最も大きくなったのが、(c) $ZrO_2/ZnO/Ag$ であった。表面粗さの比較は、表 3.7 に示す。

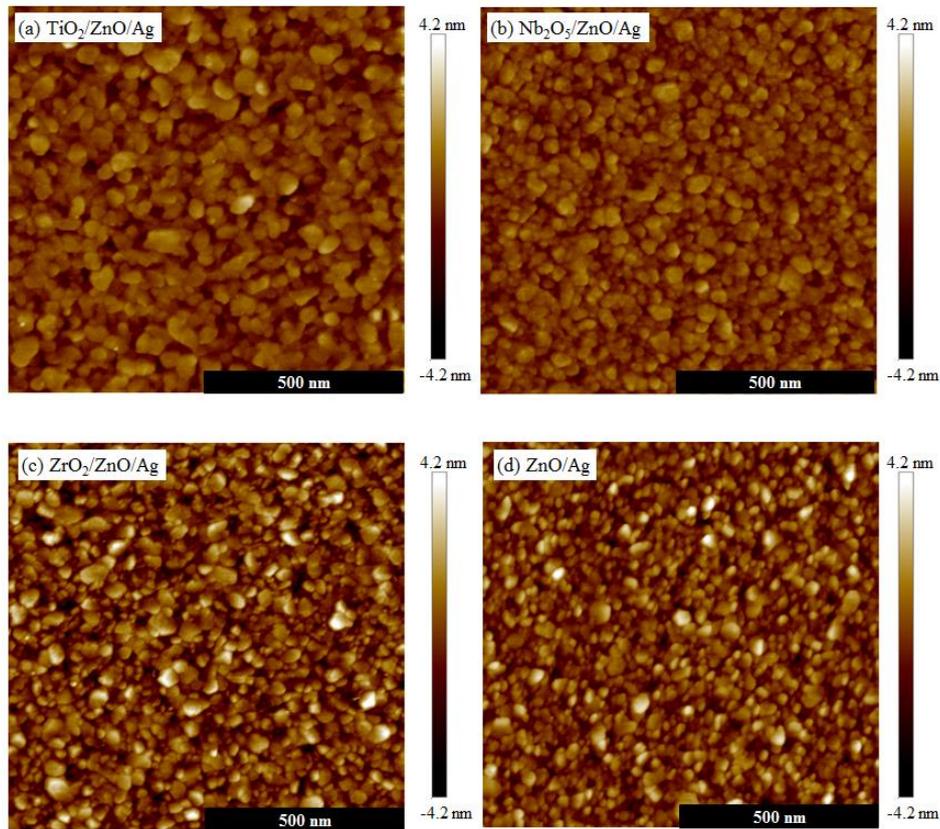


図 3.30 ガラス/LM 層 (20 nm)/ZnO (8 nm)/Ag 構成の AFM 画像

表 3.7 各膜構成・LM 層材料毎の表面粗さ

	Lowermost layer (nm)			
	TiO ₂	Nb ₂ O ₅	ZrO ₂	None
Single	0.15	0.14	0.51	0.19
Glass/LM/ZnO	0.14	0.12	0.52	
Glass/LM/ZnO/Ag	0.56	0.49	0.91	0.79

以上の結果から、電気抵抗率の低減に影響を及ぼす ZnO/Ag の界面粗さや Ag 表面粗さが小さくなる場合と大きくなる場合の両方が LM 層を挿入することによって発現することが確認できた。

3.3.5 2 層膜、3 層膜の断面観察結果

LM 層を挿入することで粗さが変化することが確認できたため、次に多層膜化した際の積層状態を STEM による断面観察によって確認した。

図 3. 31~33 に (a) $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{Ag}$ 、(b) $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{ZnO}/\text{Ag}$ 、(c) $\text{ZrO}_2/\text{ZnO}/\text{Ag}$ 、(d) ZnO/Ag の TEM 断面写真を示す。LM 層を挿入した場合で電気抵抗率が最も高く、表面粗さも大きかった (c) $\text{ZrO}_2/\text{ZnO}/\text{Ag}$ は、 ZrO_2 と ZnO 及び ZnO/Ag の界面が明瞭で無いことが確認できた。次に電気抵抗率が高く、表面粗さが小さい (d) ZnO/Ag では、 ZnO/Ag の界面は平坦であることが観察できる。電気抵抗率を低減することができた (a) $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{Ag}$ 、(b) $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{ZnO}/\text{Ag}$ では、 ZnO/Ag の界面が明瞭になっていることに追加して、 ZnO の結晶化が促進されていることが観察できた。多層膜化することにおいては、最下層から整然と積層することも電気抵抗率を低くすることに影響を及ぼしている。

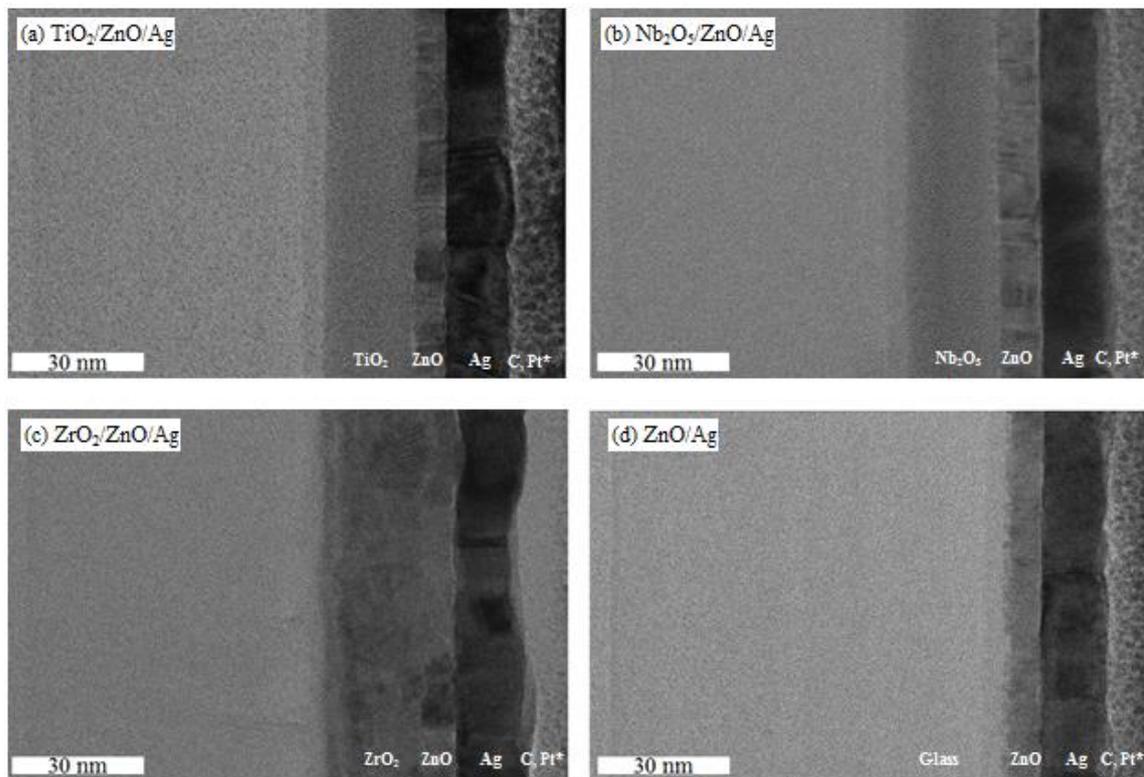


図 3.31 ガラス/LM 層/ ZnO/Ag 及びガラス/ ZnO/Ag 構成の TEM 断面観察写真 1000k \times

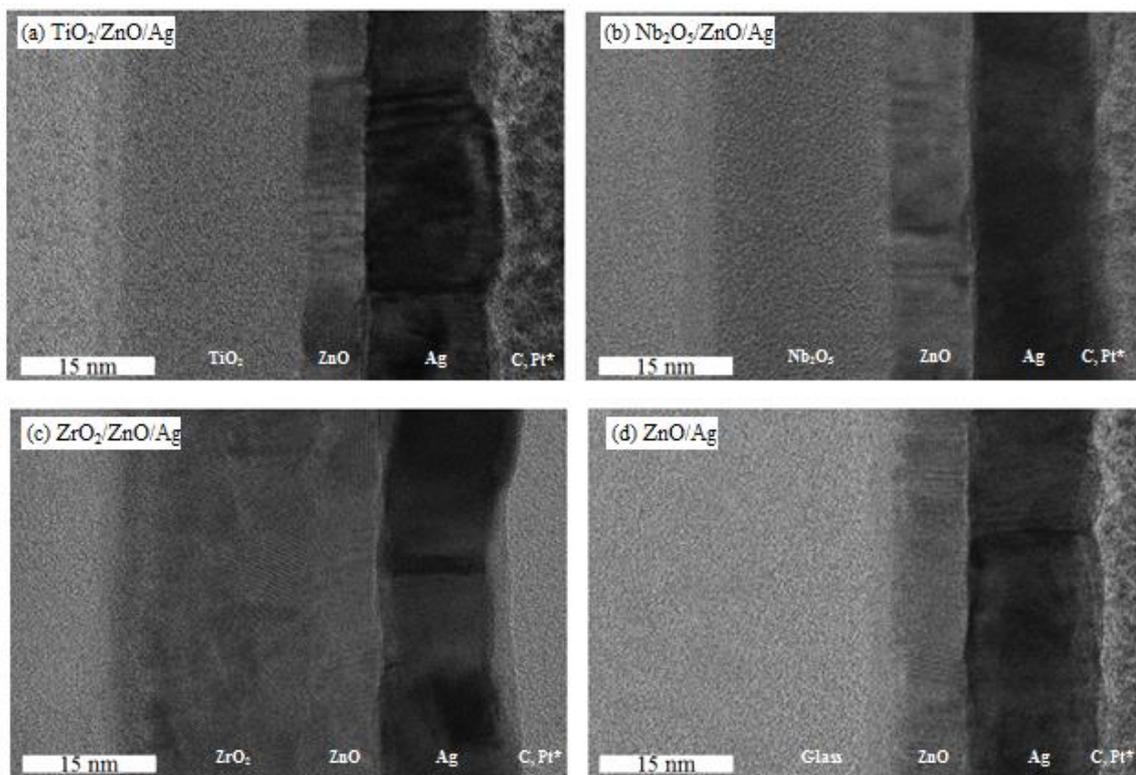


図 3.32 ガラス/LM 層/ZnO/Ag 及びガラス/ZnO/Ag 構成の TEM 断面観察写真 200k ×

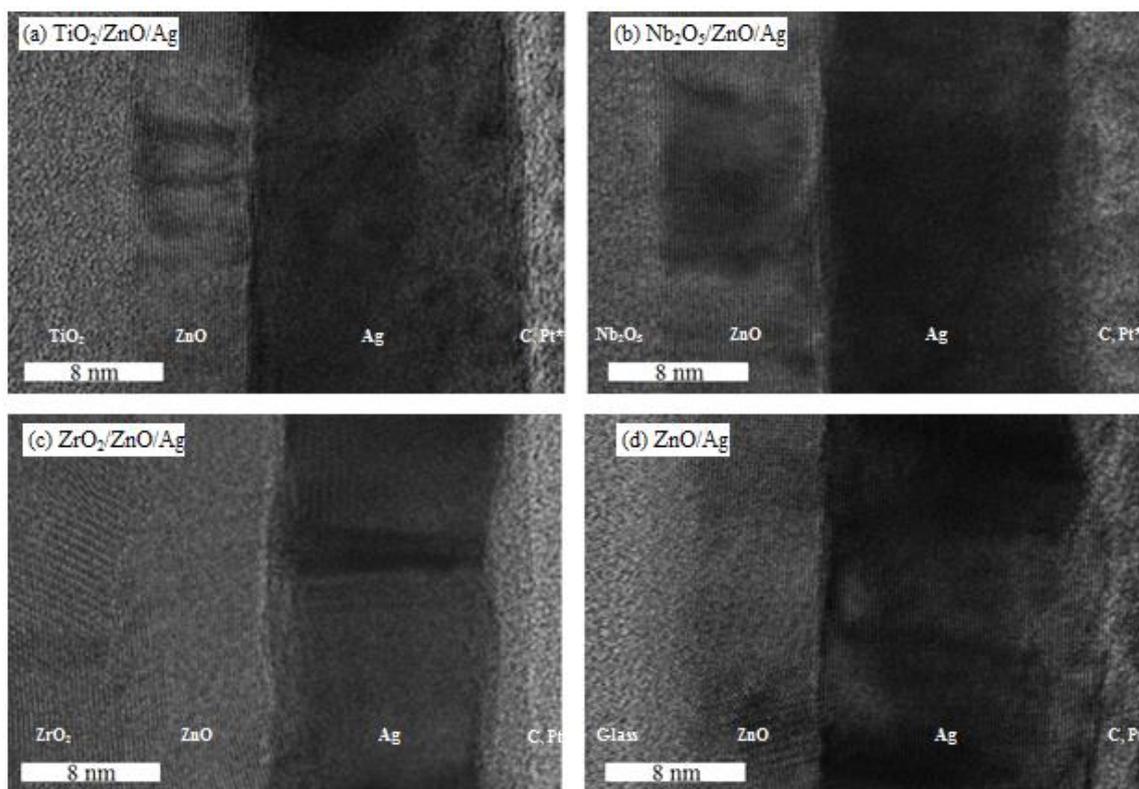


図 3.33 ガラス/LM 層/ZnO/Ag 及びガラス/ZnO/Ag 構成の TEM 断面観察写真 400k ×

3.3.6 2層膜、3層膜の XRD 測定結果の比較

ガラス/ZnO/Ag 構成において Ag (111) が基板に優先配向することが電気抵抗率の低減と相関があったことは 3.2.2 で確認できた。ここでは、2層膜と3層膜での XRD 測定結果や結晶配向性と電気抵抗率の関連性について記す。

図 3.34 に、ガラス/ZnO (8 nm)/Ag 及びガラス/LM 層/ZnO (8 nm)/Ag の XRD 測定結果を示す。(a) がアウトオブプレーン、(b) がインプレーン測定の結果である。(a) アウトオブプレーンの結果から 2層膜、3層膜の両方で Ag (111) と ZnO (002) のピークが観察され、基板に平行な面に対して優先配向する面が共通であることがわかった。図 3.24 で比較した電気抵抗率が低い構成である LM 層が TiO₂、Nb₂O₅ 構成のプロファイルで Ag (111) のピーク強度が顕著に高くなっており、最もピーク強度が低いのは 2層膜であった。LM 層が ZrO₂ 構成のプロファイルでは Ag (111) のピーク強度が 2層膜よりやや高くなるだけであり、この構成の電気抵抗率が低減していないことと一致している。ZnO (002) のピークに注目すると、このピークがしっかりと確認できるプロファイルで Ag (111) ピーク強度が高くなっていった。ZrO₂ のプロファイルでは、2θ が 28 deg に単斜晶の ZrO₂(11-1) ピークが確認できたことから、結晶化が進んでいることがわかった。このことは、ZrO₂ 単層膜の表面粗さが粗いことと関連があると想定できた。(b) のインプレーン測定の結果からは、いくつかのピークが確認できるが、ZnO (100) や ZnO (110) が 3層膜のプロファイルで確認できることから、LM 層を挿入することで、下地層 ZnO の結晶化が進んでいることが確認できる。Ag (220) ピークは Ag (111) と直交している面であるため、アウトオブプレーンで Ag (111) ピーク強度が高いこととインプレーンの Ag (220) が高いことは同じことを示している。一方で、インプレーンの Ag (111) は LM 層を ZrO₂ とした構成と 2層膜で観察でき、Ag (200) は 2層膜でのみ確認できているが、これは、Ag の結晶面が多方面を向いていることを示し、特定の配向性が弱いことを示している。LM 層を ZrO₂ とした構成で、2θ = 50 deg に ZrO₂ (22-1) が観察できるのは結晶性が高まったことを示している。

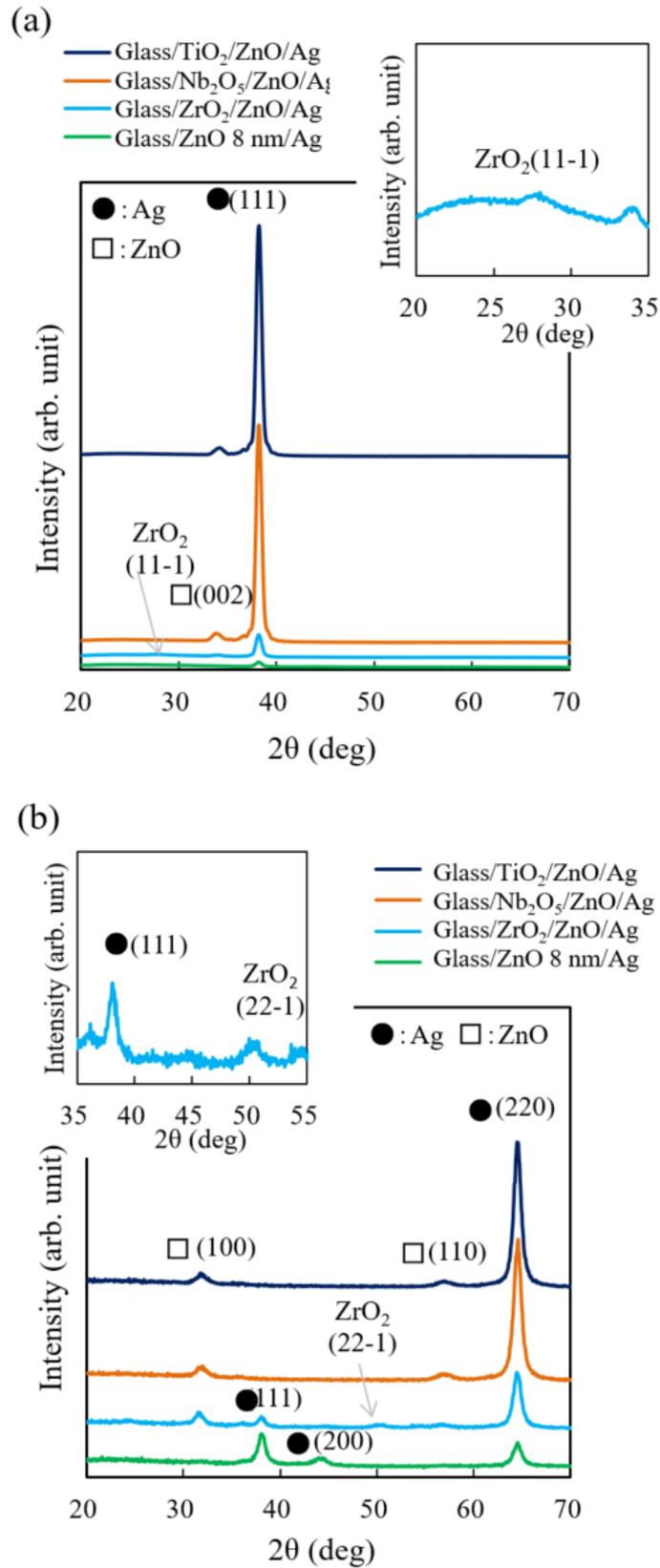


図 3.34 ガラス/ZnO (8 nm)/Ag 及びガラス/LM 層/ZnO (8 nm)/Ag の XRD 測定結果

(a)アウトオブプレーン (b)インプレーン

続いて、Ag (111)の基板へ平行な面への優先配向について、Ag (111)、ZnO (002)の配向性を2DXRDで測定した結果を図3.35に示す。円弧が γ 方向の中心に集中しているのは、最下層がTiO₂、Nb₂O₅構成の回折像であり、LM層がZrO₂構成では強度が弱いことが確認できた。これは、電気抵抗率の高低との相関もあることがわかった。表3.8に電気抵抗率とXRR、XRD、2DXRDの各種特性の比較を示す。

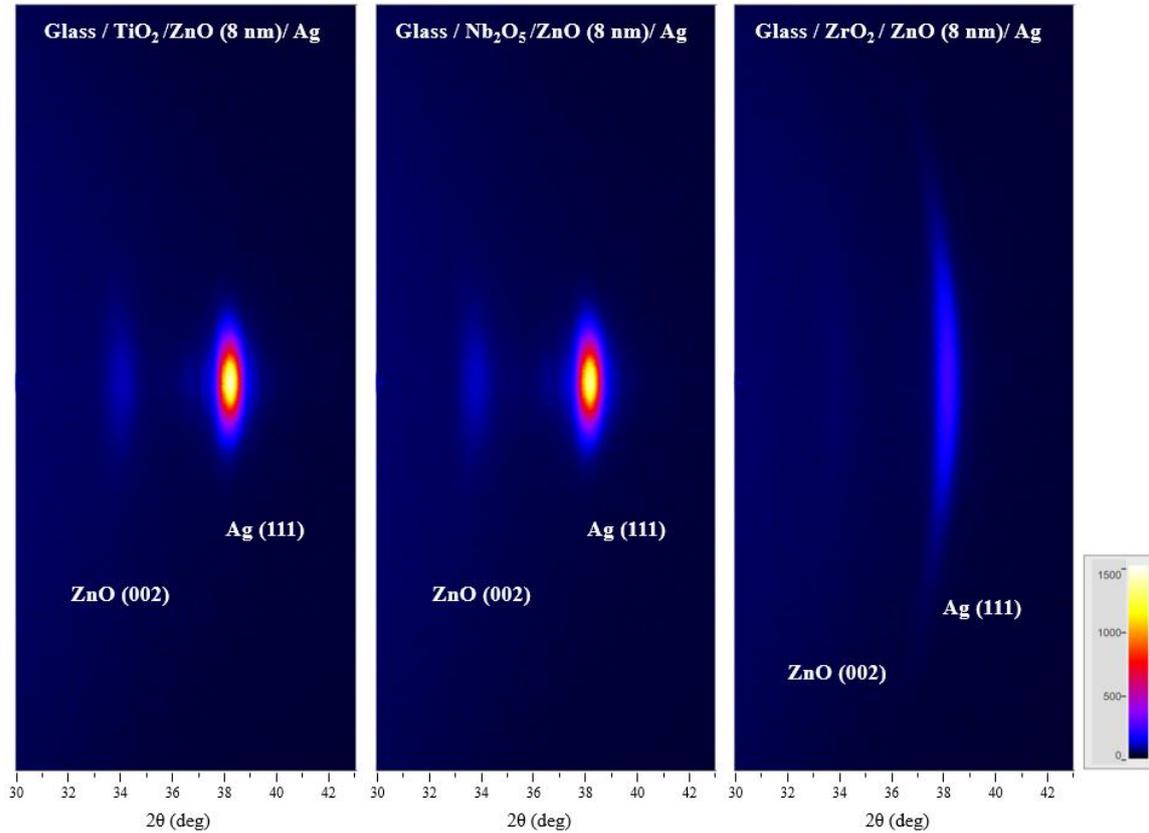


図 3.35 ガラス/LM 層/ZnO (8 nm)/Ag の 2DXRD 回折像

表 3.8 ガラス/LM 層/ZnO (8 nm)/Ag の各種特性比較

	Electrical resistivity ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	Roughness		Grain size		FWHM (2DXRD)	
		ZnO (nm)	Ag (nm)	Ag(111) (\AA)	Ag(220) (\AA)	ZnO(002) (deg)	Ag(111) (deg)
ZnO/Ag	4.4	0.34	1.17	121	98	-	14.5
TiO ₂ /ZnO/Ag	3.4	0.33	0.79	144	116	7.6	4.0
Nb ₂ O ₅ /ZnO/Ag	3.4	0.27	0.80	136	110	7.1	4.1
ZrO ₂ /ZnO/Ag	4.4	0.89	1.11	133	106	9.3	11.7

以上の XRD 測定の結果から、2 層膜で確認したアウトオブプレーンの Ag (111)の優先配向が 3 層膜でも確認され、その配向性はより向上しており、そして、電気抵抗率の高

低と配向性に相関があることが確認できた。また、下地層の結晶性が向上し ZnO (002) が配向することは Ag (111) の優先配向に寄与するが、LM 層の場合では、ZrO₂ の様に結晶性が高まることで Ag (111) の優先配向を阻害することが確認された。

3.3.7 最下層挿入と UBM の効果

ここでは、3 層膜を用いて、3.2.5 下地層改善による電気抵抗率を低減する検討 UBM で検証した UBM の電気抵抗率低減の効果を確認した。また、3.2.4 で電気抵抗率低減の効果が確認できなかった下地層に ZAO を用いた場合についても参考に比較した。3 層膜の LM 層には TiO₂ を挿入し、下地層には、バランスマグネトロンを用いて下地層を成膜した① ZnO₂BM、アンバランスマグネトロンを使用した② ZnO₂UBM、ターゲットを ZnAl に変更して成膜した③ AZO の 3 種類として、ガラス/TiO₂/下地層/Ag 構成を用いて、電気抵抗率、XRD、XRR、2DXRD 測定を行った。電気抵抗率は、① 3.4 μΩ・cm、② 3.4 μΩ・cm、③ 3.6 μΩ・cm であり、2 層膜では UBM を使用することで電気抵抗率が低減されたが、3 層膜では差が現れなかった。一方で AZO を下地層とした③では電気抵抗率が増大していた。図 3.36 に、XRD 測定から得られたプロファイルを示す。(a) がアウトオブプレーン、(b) がインプレーン測定の結果である。(a) では、Ag (111) と ZnO (002) のピーク強度が確認できたが、下地層の違いによるプロファイルの差は無かった。(b) においても、すべてのプロファイルで Ag (220)、ZnO (100)、ZnO (110) ピークが確認され、プロファイルの差は無かった。表 3.9 に、ガラス TiO₂/下地層/Ag : ①、②、③の各種特性を比較した。2 層膜の場合では、UBM を使用することで ZnO の粗さが改善され電気抵抗率が減少したことを報告したが、3 層膜の場合では、下地層の粗さが同等となり電気抵抗率も同等の値となった。結晶粒径の大きさや Ag (111) の配向性も同等であることが確認できた。電気抵抗率低減に及ぼす効果は UBM を使用することより下地層を挿入した方が大きく、併用した場合には UBM による ZnO 表面粗さの改善効果は見られなくなった。AZO を使用した場合は、LM 層を挿入した場合でも ZnO 表面粗さが大きくなり、ZnO (002) の配向性がやや悪くなり、電気抵抗率が増加した。

以上の結果から、3 層膜での UBM の効果は、より効果の高い LM 層を挿入する効果により見えなくなり、更なる電気抵抗率の低減は確認できなかった。

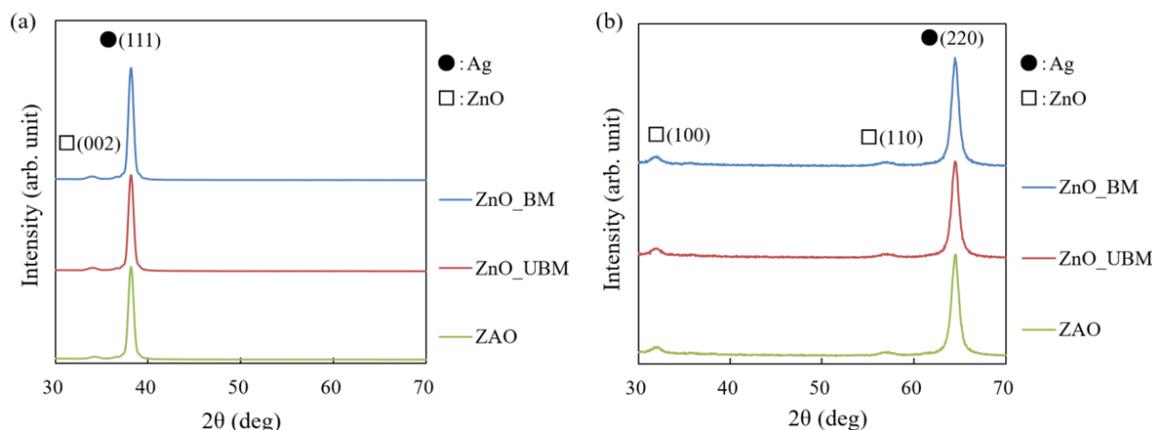


図 3.36 ガラス TiO₂/下地層/Ag の XRD 測定結果

(a)アウトオブプレーン (b)インプレーン

表 3.9 ガラス TiO₂/下地層/Ag の各種特性比較

	Electrical resistivity (μΩ·cm)	Roughness		Grain size		FWHM (2DXRD)	
		ZnO (nm)	Ag (nm)	Ag(111) (Å)	Ag(220) (Å)	ZnO(002) (deg)	Ag(111) (deg)
TiO ₂ /ZnO_BM/Ag	3.4	0.26	0.85	143	110	7.6	4.1
TiO ₂ /ZnO_UBM/Ag	3.4	0.25	0.83	143	111	8.5	4.5
TiO ₂ /ZAO/Ag	3.6	0.35	0.89	138	106	9.0	4.5

3.3.8 最下層の膜厚の変化と XRR 及び XRD 測定結果

LM 層膜厚の電気抵抗率への影響は 図 3.25 にて、ガラス/LM 層/ZnO/Ag 構成で示し、2 nm 以上の厚さで LM 層の影響が発現することを明らかにした。ここでは、LM 層の膜厚を変化させた場合の XRR プロファイル、XRD プロファイル、各種特性を比較し、電気抵抗率と相関のある因子の有効性と膜厚の関係を確認した。

3.3.8.1 最下層 TiO₂ の XRR プロファイル、XRD プロファイル

図 3.37 に TiO₂ 単層膜 2 nm、4 nm、8 nm、20 nm の XRR プロファイルを示す。XRR 測定の波形は、膜厚が大きい場合には周期が小さく、逆に膜厚が小さい場合には周期が大きくなるが、本研究での単層膜での測定結果も、膜厚が大きい方で周期が小さくなっている。そのため、ごく薄い LM 層を用いた条件で試験をしたが、相対的に膜厚が変化している LM 層を使用したことが確認できた。

図 3.38 に、LM 層 TiO_2 の膜厚を 0 nm、2 nm、4 nm、20 nm にした場合のガラス/ TiO_2 / ZnO (8 nm)/Ag の XRD プロファイルを示す。 TiO_2 が無い場合と有る場合で明確にピーク差が確認できた。したがって、多層膜においてもごく薄い LM 層を形成することができており、その XRD 測定結果も有効であることが確認できた。

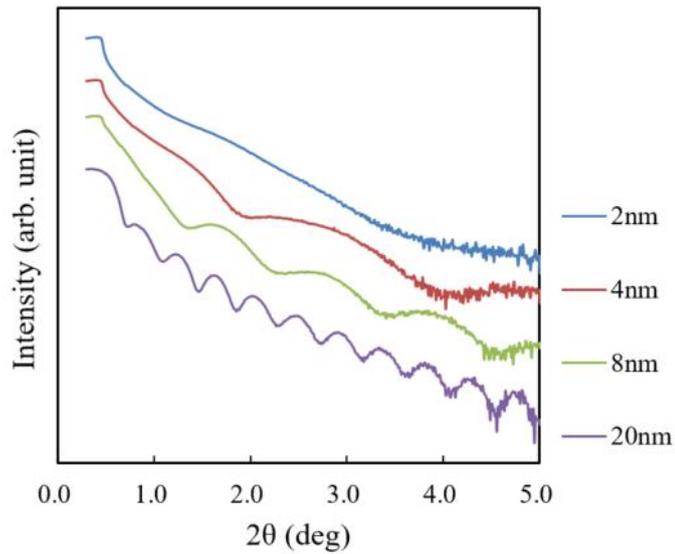


図 3.37 ガラス/ TiO_2 (X nm)単層膜の XRR プロファイル

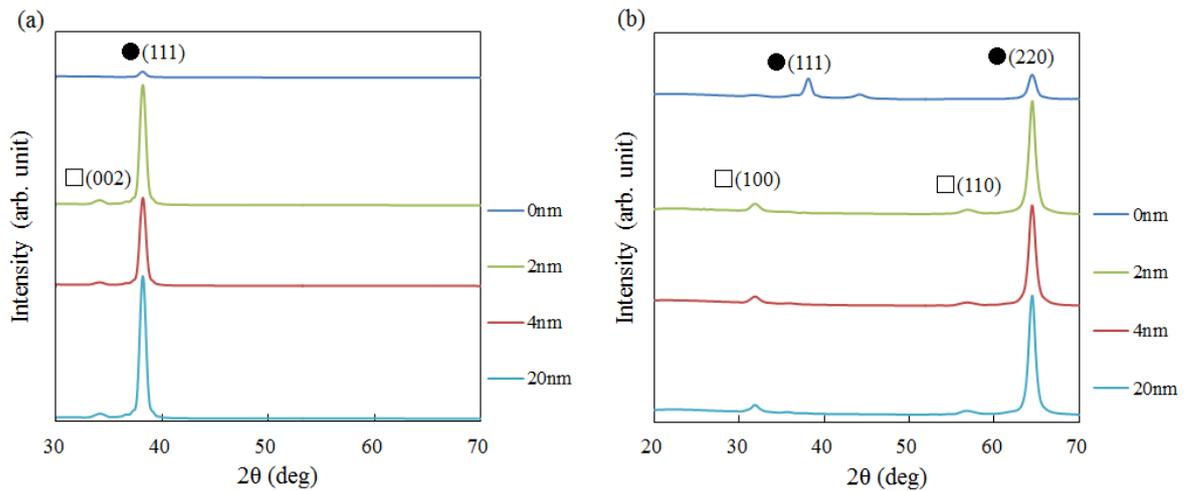


図 3.38 ガラス/ TiO_2 / ZnO (8 nm)/Ag の XRD プロファイル

(a)アウトオブプレーン (b)インプレーン

3.3.8.2 最下層 Nb₂O₅ の XRR プロファイル、XRD プロファイル

図 3.39 に Nb₂O₅ 単層膜 2 nm、4 nm、20 nm の XRR プロファイル、図 3.40 に LM 層 Nb₂O₅ の膜厚を 0 nm、2 nm、4 nm、8 nm、20 nm にした場合のガラス/Nb₂O₅/ZnO (8 nm)/Ag の XRD プロファイルを示す。3.3.8.1 で LM 層を TiO₂ にした場合と同様に、ごく薄い LM 層を形成することができており、各種測定が有効であることがわかった。

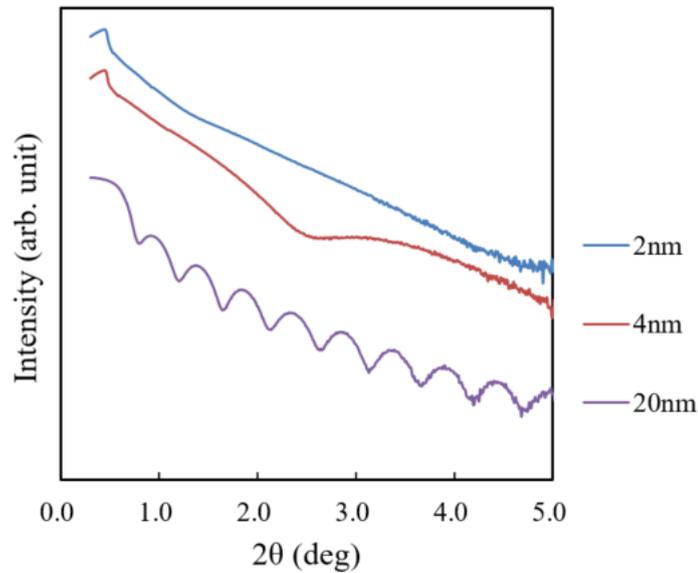


図 3.39 ガラス/Nb₂O₅ (X nm)単層膜の XRR プロファイル

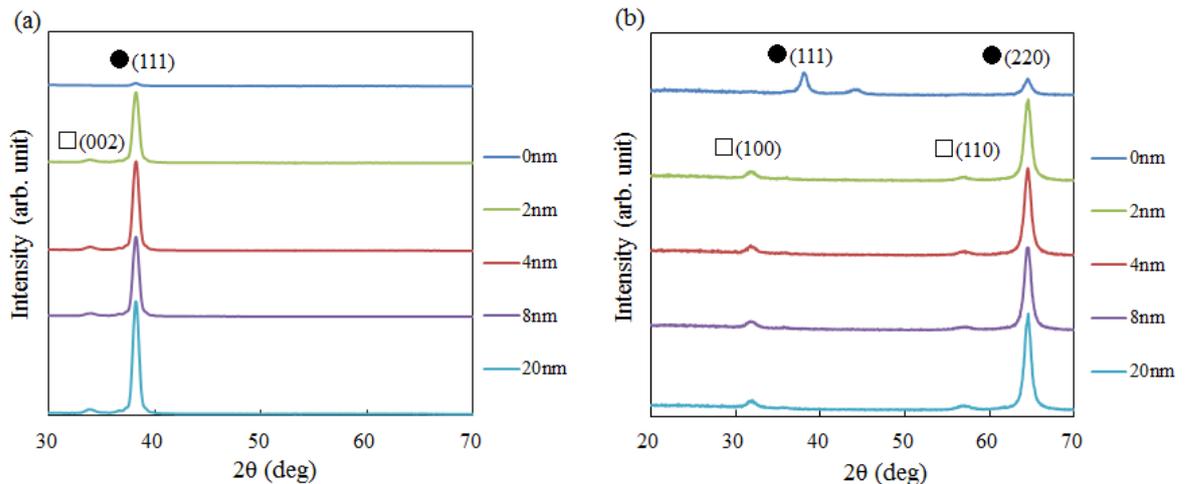


図 3.40 ガラス/ Nb₂O₅ /ZnO (8 nm)/Ag の XRD プロファイル

(a)アウトオブプレーン (b)インプレーン

3.3.8.3 最下層 ZrO₂ の XRR プロファイル、XRD プロファイル

図 3.41 に ZrO₂ 単層膜 2 nm、4 nm、8 nm、20 nm の XRR プロファイル、図 3.42 に LM 層 ZrO₂ の膜厚を 0 nm、2 nm、4 nm、8 nm、20 nm にした場合のガラス/Nb₂O₅/ZnO (8 nm)/Ag の XRD プロファイルを示す。ZrO₂ を LM 層にした場合は、結晶化が進み、表面粗さが大きくなると報告したが、XRR のプロファイルの 2θ が 4 deg 以上で反射強度がフラットになっていることから、表面粗さが TiO₂ や Nb₂O₅ より増大している傾向があることが確認できた。また、各図の波形を比較することで、3.3.8.1 で LM 層を TiO₂ にした場合と同様に、ごく薄い LM 層を形成することができており、各種測定が有効であることがわかった。

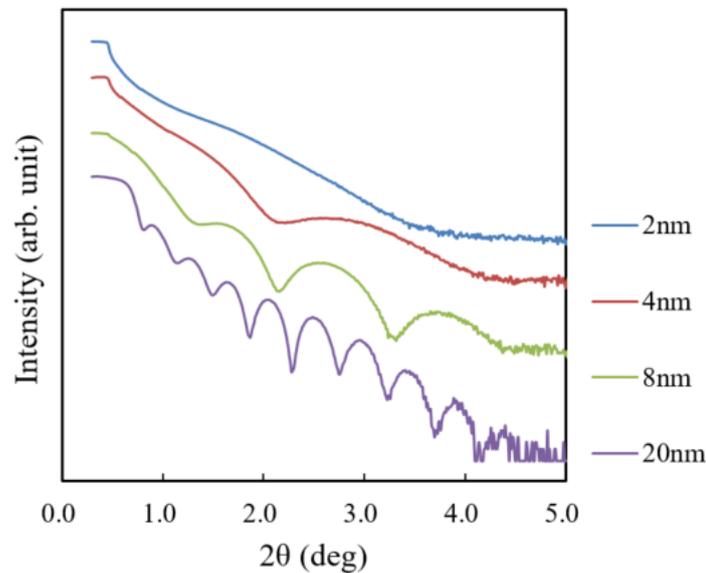


図 3.41 ガラス/ZrO₂ (X nm) 単層膜の XRR プロファイル

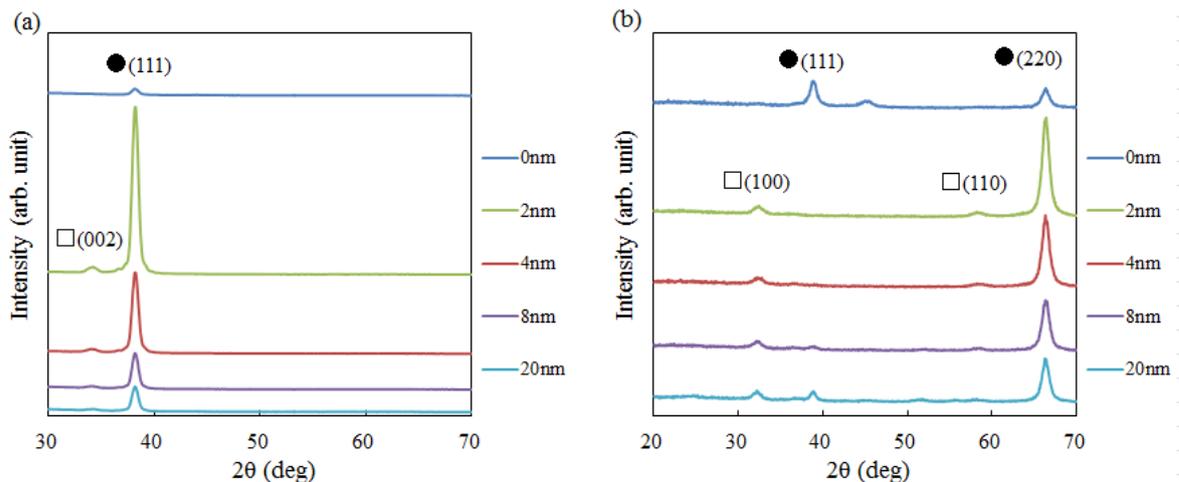


図 3.42 ガラス/ZrO₂/ZnO (8 nm)/Ag の XRD プロファイル

(a)アウトオブプレーン (b)インプレーン

3.3.8.4 特性比較

表 3.10~12 にガラス/LM 層/ZnO (8 nm)/Ag の LM 層厚さ別の特性比較を示す。LM 層を挿入することで、ZnO/Ag の界面粗さを小さくし、更に Ag 表面粗さが小さくなっていることが確認でき、ZnO (002)の配向性が向上し、更に Ag (111) の配向性が向上していることは明確である。これらの LM 層厚さを変化させた結果からも、電気抵抗率が低減することと、表面粗さ、配向性等の各因子が相関を示し、ごく薄い 2 nm での厚さで効果が発現することが確認できた。

表 3.10 ガラス/TiO₂/ZnO (8 nm)/Ag の LM 層厚さ別の特性比較

	Electrical resistivity ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	Roughness	Roughness	Grain size		FWHM (2DXRD)	
		ZnO (nm)	Ag (nm)	Ag(111) (Å)	Ag(220) (Å)	ZnO(002) (deg)	Ag(111) (deg)
ZnO/Ag	4.4	0.34	1.17	125	104	-	13.4
TiO ₂ (2 nm)/ZnO/Ag	3.5	0.27	0.95	138	109	8.1	4.4
TiO ₂ (4 nm)/ZnO/Ag	3.5	0.29	0.76	139	110	9.7	5.2
TiO ₂ (20 nm)/ZnO/Ag	3.4	0.33	0.79	137	113	7.8	4.0

表 3.11 ガラス/ Nb₂O₅/ZnO (8 nm)/Ag の LM 層厚さ別の特性比較

	Electrical resistivity ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	Roughness	Roughness	Grain size		FWHM (2DXRD)	
		ZnO (nm)	Ag (nm)	Ag(111) (Å)	Ag(220) (Å)	ZnO(002) (deg)	Ag(111) (deg)
Nb ₂ O ₅ (2 nm)/ZnO/Ag	3.6	0.36	1.02	137	106	8.7	5.1
Nb ₂ O ₅ (4 nm)/ZnO/Ag	3.5	0.31	0.84	134	109	8.5	4.6
Nb ₂ O ₅ (8 nm)/ZnO/Ag	3.4	0.31	0.85	137	106	8.5	4.8
Nb ₂ O ₅ (20 nm)/ZnO/Ag	3.4	0.27	0.80	136	110	7.1	4.1

表 3.12 ガラス/ ZrO₂/ZnO (8 nm)/Ag の LM 層厚さ別の特性比較

	Electrical resistivity ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	Roughness	Roughness	Grain size		FWHM (2DXRD)	
		ZnO (nm)	Ag (nm)	Ag(111) (Å)	Ag(220) (Å)	ZnO(002) (deg)	Ag(111) (deg)
ZrO ₂ (2 nm)/ZnO/Ag	3.4	0.24	0.69	136	107	8.7	5.1
ZrO ₂ (4 nm)/ZnO/Ag	3.5	0.25	0.74	133	106	11.6	7.2
ZrO ₂ (8 nm)/ZnO/Ag	3.6	0.34	1.02	130	107	13.1	10.7
ZrO ₂ (20 nm)/ZnO/Ag	4.4	0.89	1.11	132	108	13.0	14.2

3.3.9 最下層の成膜圧力変更の検討

下地層 ZnO 層の成膜圧力を高くすることで、表面粗さが減少し、Ag の電気抵抗率を低減させる傾向があることは 3.2.2 で確認した。ここでは、LM 層の成膜圧力を変化させた場合の XRR プロファイル、XRD プロファイル、各種特性を比較し、LM 層の成膜圧力を変化させることで更なる電気抵抗率低減が可能かを確認した。

3.3.9.1 最下層 TiO₂ の XRR プロファイル、XRD プロファイル

図 3.43 に成膜圧力を変化させた TiO₂ 20 nm 単層膜の XRR プロファイルを示す。成膜圧力が 3.0 Pa では、XRR のプロファイルの 2θ が 4 deg 以上で反射強度がフラットになっていることから、表面粗さが粗くなっていることが確認できた。一方で、1.0 Pa 以下の成膜圧力では、粗さの変化は大きくないことが確認できた。図 3.44 には、成膜圧力を変化させた TiO₂ を LM 層に挿入し、ガラス/TiO₂/ZnO (8 nm)/Ag 構成にした試料の XRD 測定結果を示す。成膜圧力が 3.0 Pa 以外は類似の波形となり、Ag (111) の配向性の状態から、本研究の LM 層の成膜圧力 0.3Pa を変化させることで電気抵抗率を低減できる可能性が低いことが確認できた。

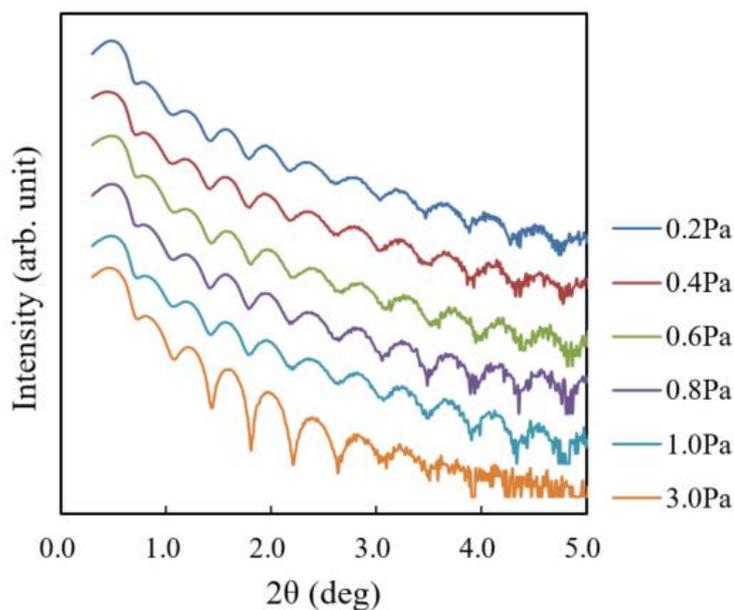


図 3.43 ガラス/TiO₂ (20 nm)単層膜の XRR プロファイル

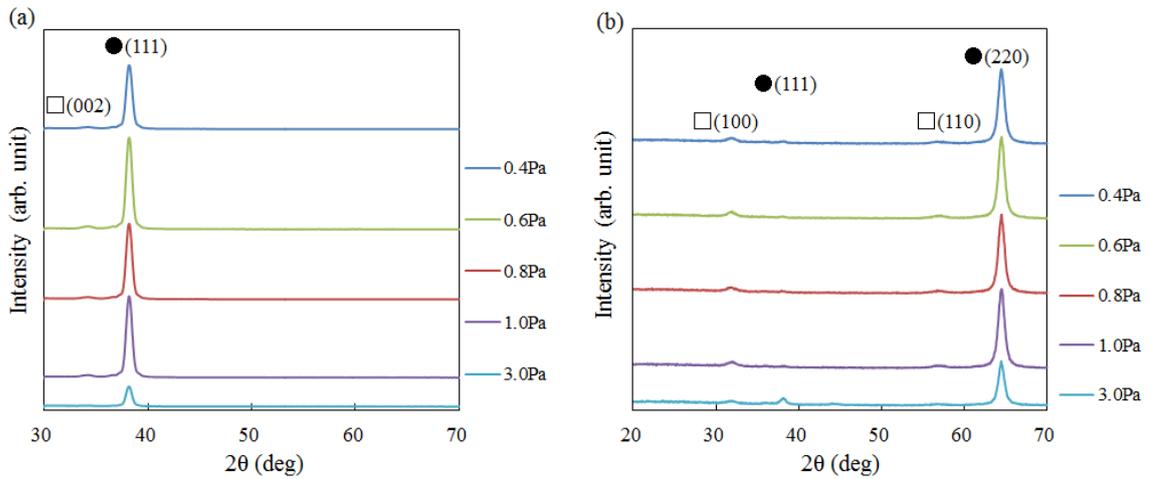


図 3.44 ガラス/TiO₂/ZnO (8 nm)/Ag の XRD プロファイル
(a)アウトオブプレーン (b)インプレーン

3.3.9.2 最下層 Nb₂O₅ の XRR プロファイル、XRD プロファイル

LM 層を Nb₂O₅ にした場合でも同様に成膜圧力を変化させることで、電気抵抗率低減の可能性を確認した。図 3.45 に成膜圧力を変化させた Nb₂O₅ 20 nm 単層膜の XRR プロファイルを示し、図 3.46 にガラス/Nb₂O₅/ZnO (8 nm)/Ag 構成にした試料の XRD 測定結果を示す。TiO₂ を LM 層に挿入した場合と同様の傾向を示し、Ag (111) の配向性の状態から電気抵抗率低減の可能性が低いことが確認できた。

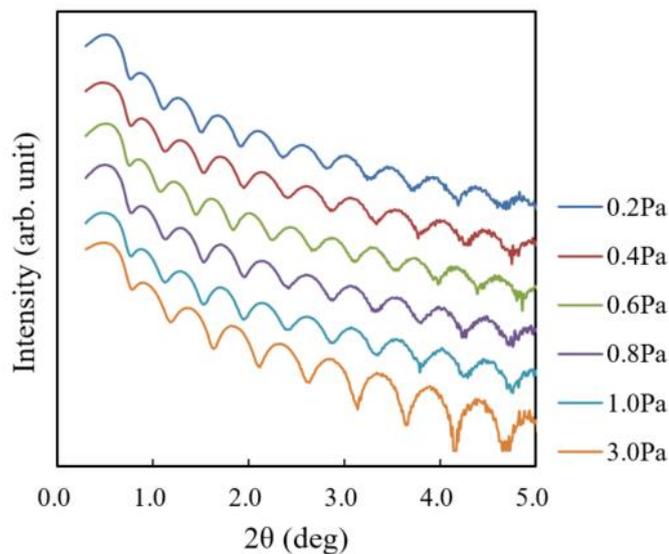


図 3.45 ガラス/ Nb₂O₅ (20 nm) 単層膜の XRR プロファイル

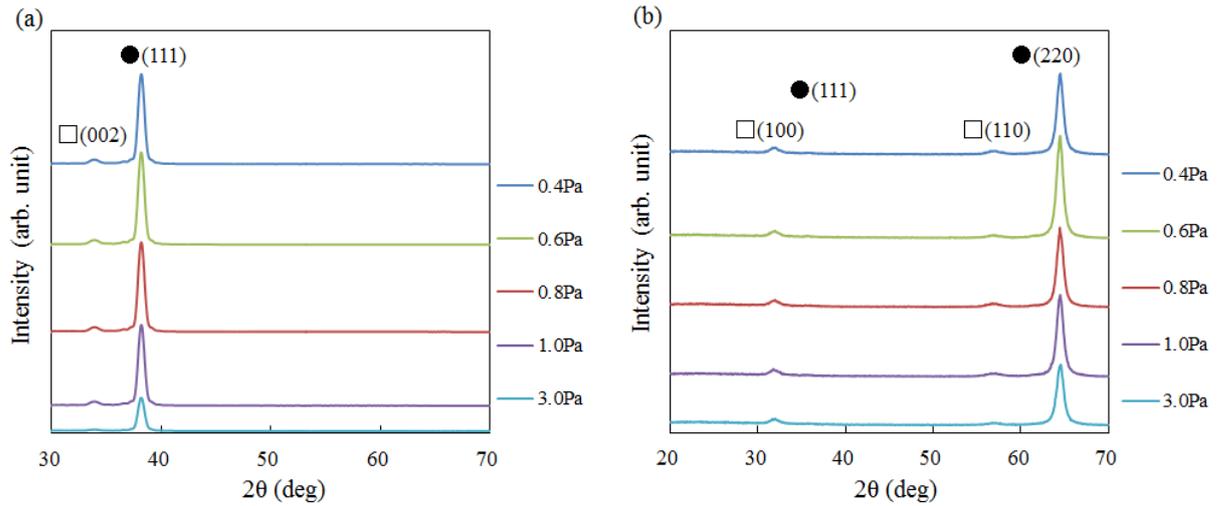


図 3.46 ガラス/ Nb_2O_5 / ZnO (8 nm)/Ag の XRR プロファイル
(a)アウトオブプレーン (b)インプレーン

3.3.9.3 最下層 ZrO_2 の XRR プロファイル、XRD プロファイル

図 3.47 に成膜圧力を変化させた ZrO_2 20 nm 単層膜の XRR プロファイルを示す。LM 層が ZrO_2 の場合では、成膜圧力が高くなると粗さが大きくなる傾向が顕著に確認できた。0.6 Pa 以下の範囲では、表面粗さが一定であることが読み取れた。TiO₂ や Nb₂O₅ プロファイルと比較して、 2θ が 4 deg 以上で反射強度がフラットになっていることから、 ZrO_2 表面粗さは相対的に粗いことが確認できた。

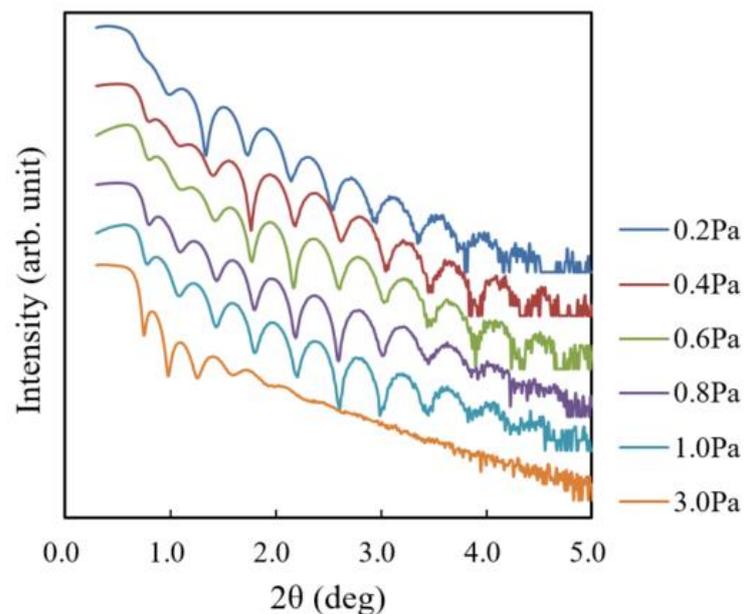


図 3.47 ガラス/ ZrO_2 (20 nm) 単層膜の XRR プロファイル

図 3.48 にガラス/ZrO₂/ZnO (8 nm)/Ag 構成にした試料の XRD 測定結果を示す。3.0 Pa の波形では(a)の Ag (111) の配向性ピークが確認できないことは、ZrO₂ 表面粗さ増大が影響したためだと考えられた。1.0 Pa 以下の範囲では、Ag (111) の配向性のピークが確認できたが、電気抵抗率が低減する様な特異なピーク強度の向上は確認できなかった。

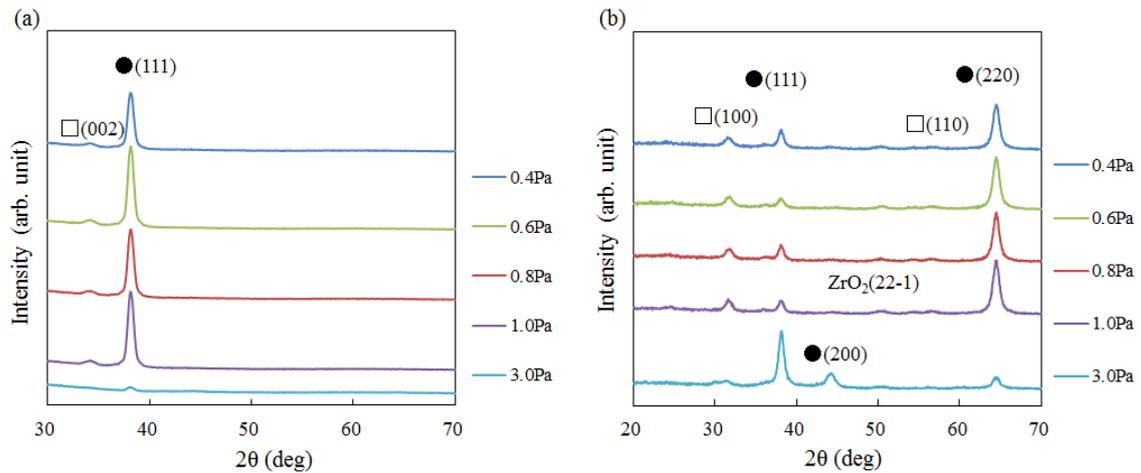


図 3.48 ガラス/ZrO₂/ZnO (8 nm)/Ag の XRD プロファイル
(a)アウトオブプレーン (b)インプレーン

以上の結果から、LM 層の成膜圧力はおよそ 0.6Pa 以下で表面粗さが低くなり、Ag (111) が一定の配向性を示すようになることがわかったが、LM 層の成膜圧力を変化することで電気抵抗率を低減できる可能性は低かった。

3.3.9.4 特性比較

表 3.13~3.15 に、LM 層成膜圧力を変化させたガラス/LM 層/ZnO (8 nm)/Ag の特性比較を示す。単層膜を XRD で測定した時と比較すると、LM 層の粗さと成膜圧力の相関は確認できなかったが、LM 層 ZrO₂ の 3.0 Pa の条件では特に表面粗さが大きくなっていることが確認できた。また、LM 層が ZrO₂ の場合には、他の二つの LM 層の場合と比較して、すべての成膜圧力で Ag (111) の配向性が悪く、電気抵抗率が増大していた。LM 層 TiO₂ や Nb₂O₅ では、成膜圧力の変化によって表面粗さの増大を抑えられている条件はあったが、これまでに達成した 3.4 μΩ·cm より電気抵抗率を低減することはできなかった。

表 3.13 ガラス/TiO₂/ZnO (8 nm)/Ag の LM 層成膜圧力別の特性比較

	Electrical resistivity ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	Roughness TiO ₂ (nm)	Roughness ZnO (nm)	Roughness Ag (nm)	Grain size		FWHM (2DXRD)	
					Ag(111) (Å)	Ag(220) (Å)	ZnO(002) (deg)	Ag(111) (deg)
TiO ₂ /ZnO/Ag 0.3Pa	3.4	0.75	0.33	0.79	137	113	7.8	4.0
TiO ₂ /ZnO/Ag 0.4Pa	3.5	0.63	0.38	0.92	138	115	7.7	4.8
TiO ₂ /ZnO/Ag 0.6Pa	3.4	0.72	0.35	0.83	141	114	7.8	4.2
TiO ₂ /ZnO/Ag 0.8Pa	3.5	0.68	0.39	0.85	141	116	8.9	4.5
TiO ₂ /ZnO/Ag 1.0Pa	3.4	0.62	0.39	0.87	140	114	8.7	4.5
TiO ₂ /ZnO/Ag 3.0Pa	4.0	0.68	0.53	1.27	140	118	8.5	7.9

表 3.14 ガラス/Nb₂O₅/ZnO (8 nm)/Ag の LM 層成膜圧力別の特性比較

	Electrical resistivity ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	Roughness Nb ₂ O ₅ (nm)	Roughness ZnO (nm)	Roughness Ag (nm)	Grain size		FWHM (2DXRD)	
					Ag(111) (Å)	Ag(220) (Å)	ZnO(002) (deg)	Ag(111) (deg)
Nb ₂ O ₅ /ZnO/Ag 0.3Pa	3.6	0.37	0.27	0.70	135	111	6.2	3.6
Nb ₂ O ₅ /ZnO/Ag 0.4Pa	3.4	0.42	0.28	0.76	137	115	6.7	3.6
Nb ₂ O ₅ /ZnO/Ag 0.6Pa	3.4	0.35	0.26	0.70	137	114	6.3	3.5
Nb ₂ O ₅ /ZnO/Ag 0.8Pa	3.4	0.39	0.29	0.69	141	114	6.5	3.6
Nb ₂ O ₅ /ZnO/Ag 1.0Pa	3.4	0.40	0.28	0.73	138	113	6.7	3.7
Nb ₂ O ₅ /ZnO/Ag 3.0Pa	3.9	0.38	0.41	0.87	137	109	9.2	5.5

表 3.15 ガラス/ZrO₂/ZnO (8 nm)/Ag の LM 層成膜圧力別の特性比較

	Electrical resistivity ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	Roughness ZrO ₂ (nm)	Roughness ZnO (nm)	Roughness Ag (nm)	Grain size		FWHM (2DXRD)	
					Ag(111) (Å)	Ag(220) (Å)	ZnO(002) (deg)	Ag(111) (deg)
ZrO ₂ /ZnO/Ag 0.3Pa	4.4	0.81	0.89	1.11	132	108	13.0	14
ZrO ₂ /ZnO/Ag 0.4Pa	4.2	1.01	0.79	1.12	134	108	13.2	14
ZrO ₂ /ZnO/Ag 0.6Pa	4.2	0.96	0.72	1.24	132	107	14.6	12
ZrO ₂ /ZnO/Ag 0.8Pa	4.0	1.48	0.67	1.33	131	108	15.9	12
ZrO ₂ /ZnO/Ag 1.0Pa	4.0	1.07	0.69	1.27	134	106	14.9	12
ZrO ₂ /ZnO/Ag 3.0Pa	6.8	1.89	1.99	1.80	135	104	-	-

3.3.10 最下層の組成確認_XPSによる分析結果

LM層が十分に酸素と結合した酸化膜になるように、I-V特性から酸素導入量を決定したが、組成確認のためにLM層の酸素比率を分析した。フロートガラス上にそれぞれのLM層を20 nm以上成膜しXPSによる分析を行った。

3.3.10.1 TiO₂の分析

図3.49にXPSによる深さ分析の結果を示す。測定試料は、Tiターゲットを用いて、0.2 Pa酸素導入量を30%として成膜したTiO₂膜を用いた。10 nm~15 nm深さでTi2p : 31.4 at%、O1s : 64.7 at%であり、1 : 2.1の関係であることがわかった。また、深さ方向に対して比率は一様であった。

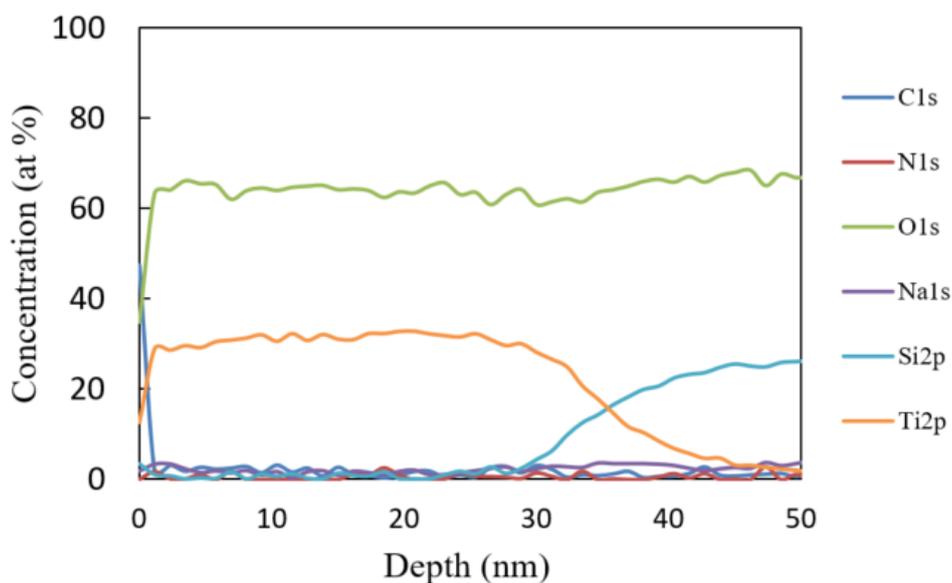


図 3.49 TiO₂単層膜(0.2Pa、300W、O₂= 30%)の深さ分析結果

次にTiO₂最表面付近の状態分析をXPSで確認した結果を図3.50に示す。図中の矢印は、結合エネルギーの文献値⁴⁾を示している。使用した測定試料は、深さ分析と同じである。分析の結果からTiO₂、Ti₂O₃及びTiOが形成されている可能性があることが確認できた。

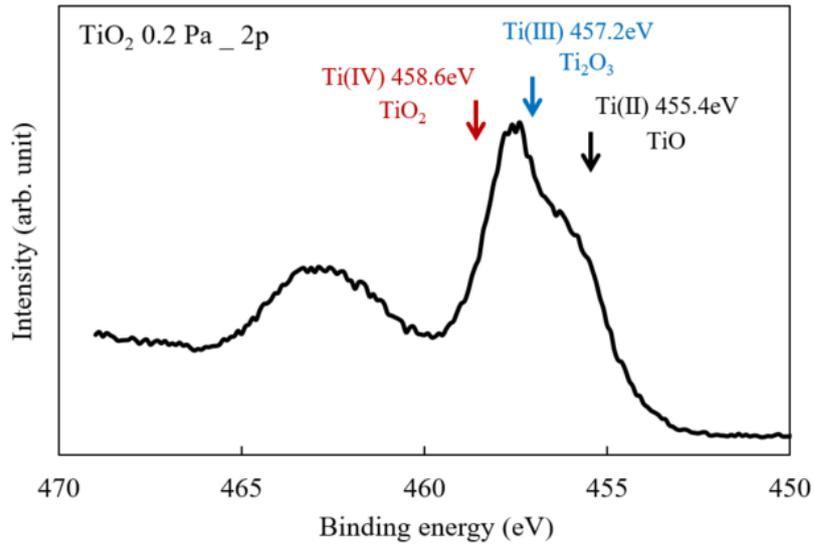


図 3.50 TiO₂ 単層膜(0.2Pa、300W、O₂ = 30%)の結合エネルギー

3.3.10.2 Nb₂O₅の分析

図 3.51 に XPS による深さ分析の結果を示す。測定試料は、Nb ターゲットを用いて、0.2 Pa 酸素導入量を 30%として成膜した Nb₂O₅ 膜を用いた。10 nm~15 nm 深さで Nb3d : 38.9 at%、O1s : 58.7 at%であり、1 : 1.51 の関係であることがわかった。深さ方向に対しては、成膜初期より薄膜表面がより酸素比率が増加する傾向が見られた。

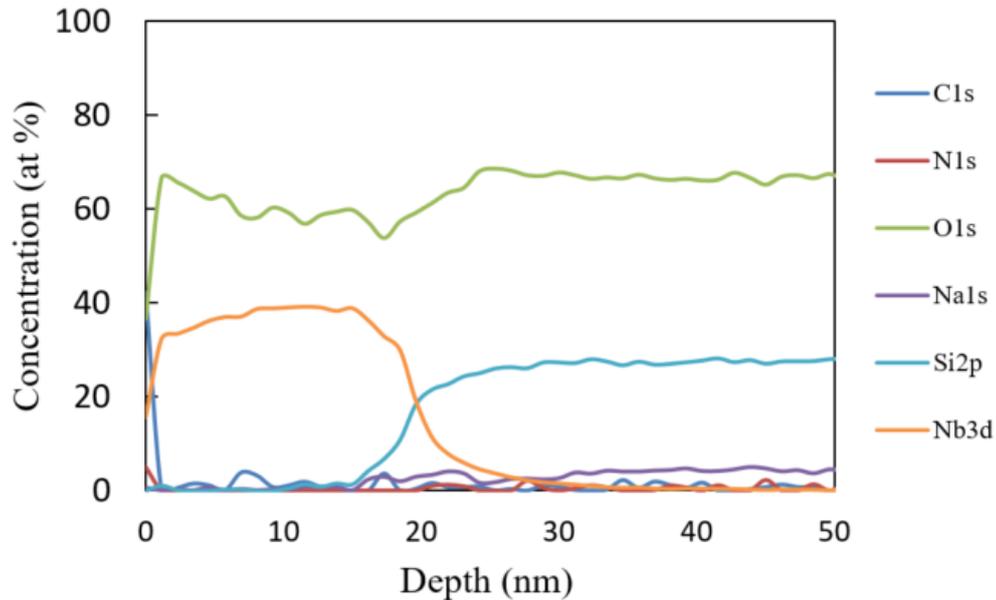


図 3.51 Nb₂O₅ 単層膜(0.2Pa、300W、O₂ = 30%)の深さ分析結果

図 3.52 に XPS を用いて Nb₂O₅ 最表面付近の状態分析をした結果を示す。図中の矢印は、結合エネルギーの文献値⁵⁾を示している。使用した測定試料は、深さ分析と同じである。分析の結果から Nb₂O₅ 及び NbO₂ が形成されている可能性があることが確認できた。

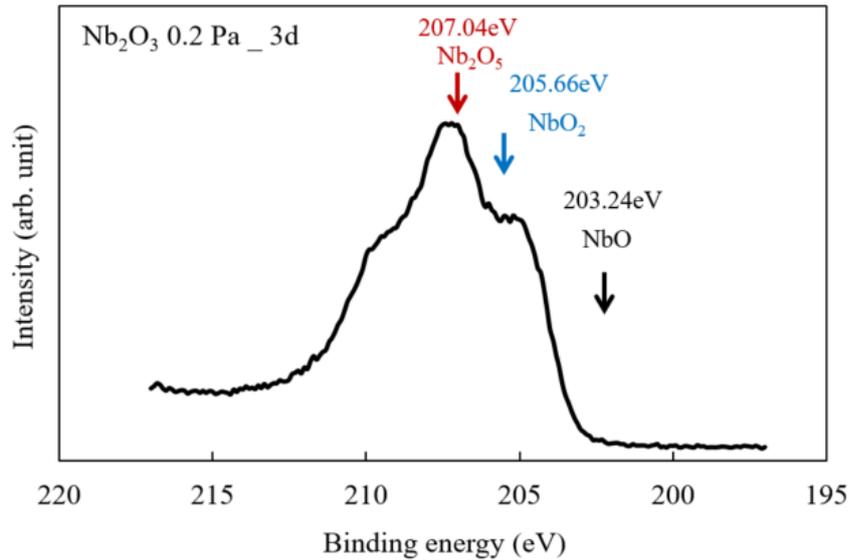


図 3.52 Nb₂O₅ 単層膜(0.2Pa、300W、O₂ = 30%)の結合エネルギー

3.3.10.3 ZrO₂の分析

図 3.53 に XPS による深さ分析の結果を示す。測定試料は、Zr ターゲットを用いて、0.2 Pa 酸素導入量を 30%として成膜した ZrO₂膜を用いた。10 nm～15 nm 深さで Zr3d : 38.8 at%、O1s : 59.7 at%であり、1 : 1.54 の関係であることがわかった。また、深さ方向に対して比率は一様であった。Zr1 に対して O が 2 結合すると考えると、図 3.53 の 1 : 1.54 は酸素が不足している可能性があるため、成膜時に酸素量を 40%にした試料についても XPS 分析を行った。図 3.54 に XPS による深さ分析の結果を示す。10 nm～15 nm 深さで Zr3d : 38.6 at%、O1s : 60.2 at%であり、1 : 1.56 の関係であることがわかった。酸素導入量を 40%に増加しても Zr : O の比率に変化が無いことから、O₂ = 30%の成膜条件で十分に酸化した ZrO₂が成膜されていたと考えられた。

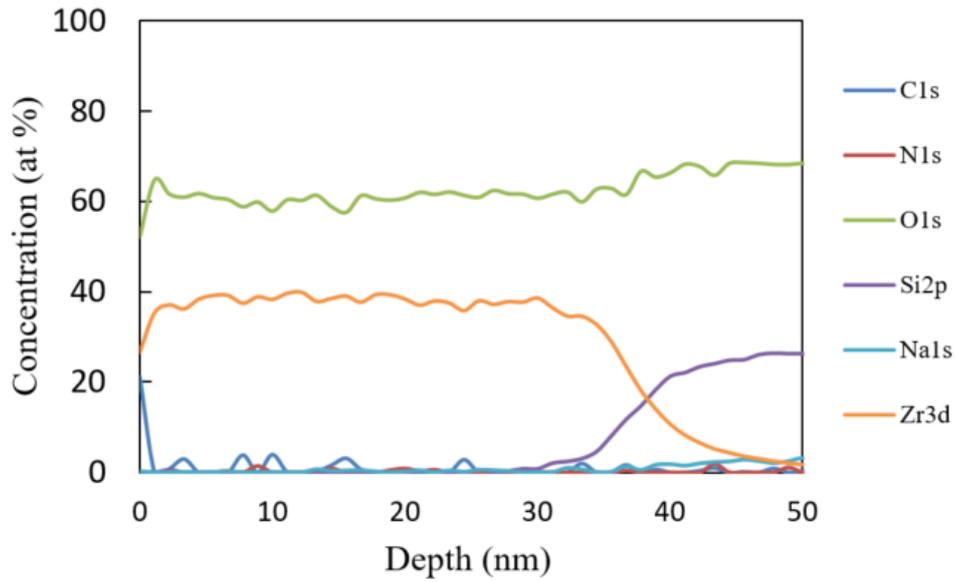


図 3.53 ZrO₂ 単層膜 (0.3Pa、300W、O₂ = 30%) の深さ分析結果

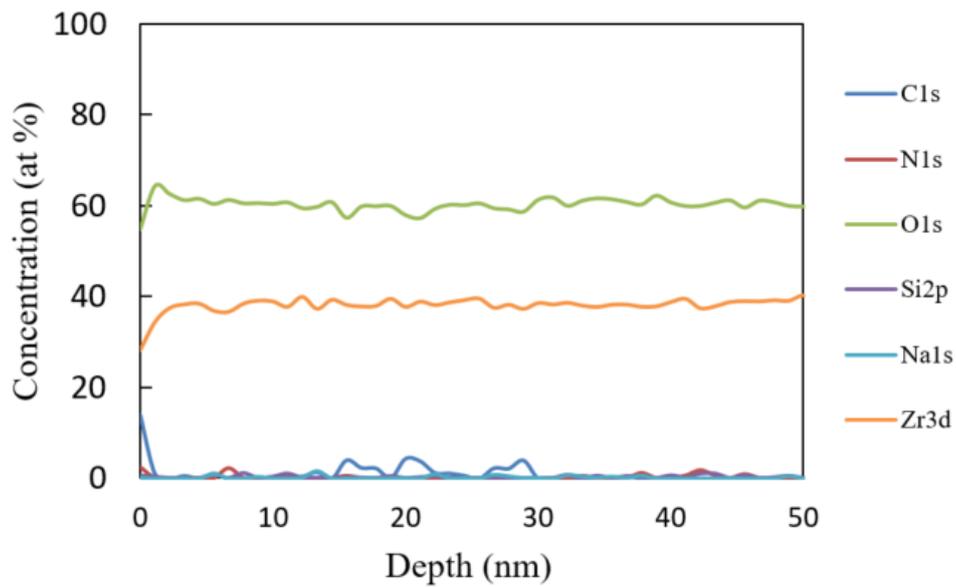


図 3.54 ZrO₂ 単層膜 (0.3 Pa、300W、O₂ = 40%) の深さ分析結果

図 3.55 に XPS を用いて ZrO₂ 最表面付近の状態分析をした結果を示す。図中の矢印は、結合エネルギーの文献値⁶⁾を示している。使用した測定試料は、測定試料は、Zr ターゲットを用いて、0.3 Pa 酸素導入量を 30%として成膜した ZrO₂ 膜を用いた。分析の結果から ZrO₂、Zr₂O₃ 及び ZrO が形成されている可能性があることが確認できた。

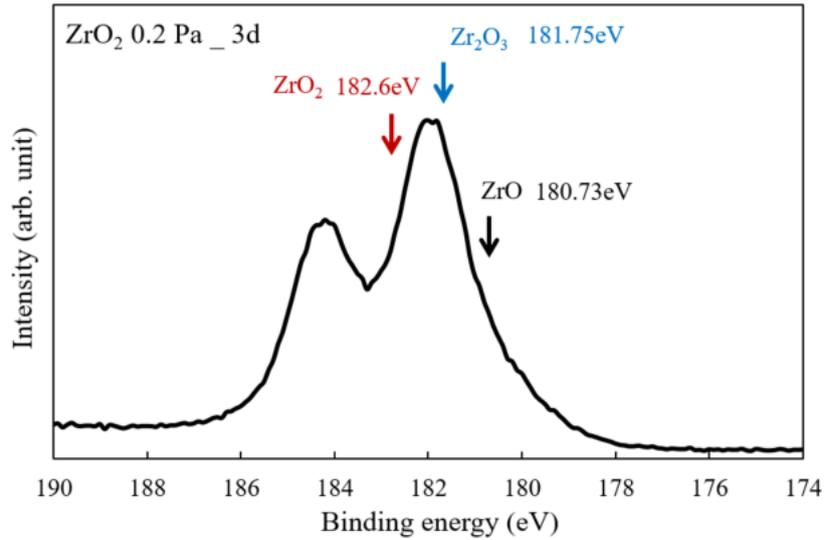


図 3.55 ZrO_2 単層膜 (0.3Pa、300W、 $\text{O}_2 = 30\%$) の結合エネルギー

3.4 ZnO/Ag 界面と面間隔

ここまで2層膜、多層膜の電気抵抗率を低減する因子を確認してきたが、下地層の ZnO の結晶配向性が高くなり、Ag (111)が基板と平行な面に優先配向していることが指標として見いだせた。図 3.56 に ZnO と Ag の界面の模式図を示す。ZnO は基板と平行な面に ZnO (002)面が優先的に配向し、その直上に成膜された Ag は(111)面が優先配向される割合が多い。ZnO の O 充填面では O-O 距離が 3.250 \AA であり、Ag (111)内での Ag-Ag 距離は 2.889 \AA である。

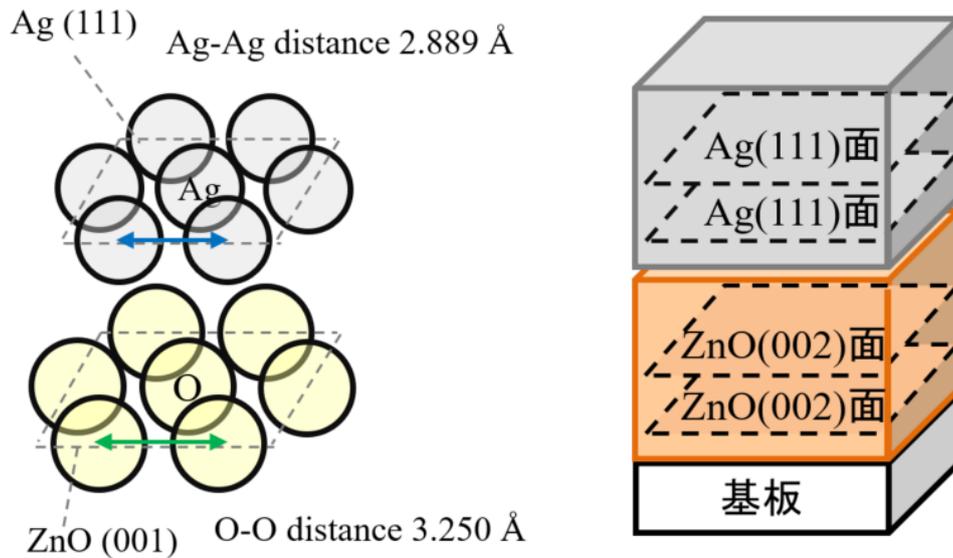


図 3.56 ZnO/Ag 界面の模式図

3.2.2の図3.6に示した電気抵抗率とZnO(002)面間隔の関係から、2層膜構成の場合では下地層の成膜圧力を低くするとZnO(002)面間隔が広くなり、電気抵抗率が低くなるという相関関係があった。ここでは、2層膜より電気抵抗率を低減したガラス/最下層/ZnO/Ag構成で面間隔を測定し、3.2.2 ガラス/ZnO/Ag構成の電気抵抗率測定で示した2層膜のデータを含めて電気抵抗率と面間隔の関係について図3.57に示す。2層膜の傾向と異なり、3層膜にした場合は、ZnO(002)面間隔が小さくても電気抵抗率が小さくなることがわかった。

次にZnO(002)の代わりに、Ag(111)に垂直なZnO(100)と電気抵抗率との関係を確認した。図3.58に、2層膜と3層膜のZnO(100)面間隔と電気抵抗率を示す。ZnO(100)の面間隔の文献値2.814Åに対して、面間隔が大きくなったZrO₂をLM層にした試料では電気抵抗率が大きくなり、面間隔が2.814Åより小さいTiO₂、Nb₂O₅をLM層とした試料では電気抵抗率が低減されていた。ZnO/Ag界面の接触面がどのように重なり合うかは、様々な形態が報告されている⁷⁻¹⁰が、本研究ではZnO(100)の面間隔を小さくするLM層で構成した多層膜の電気抵抗率が小さくなることが確認できた。

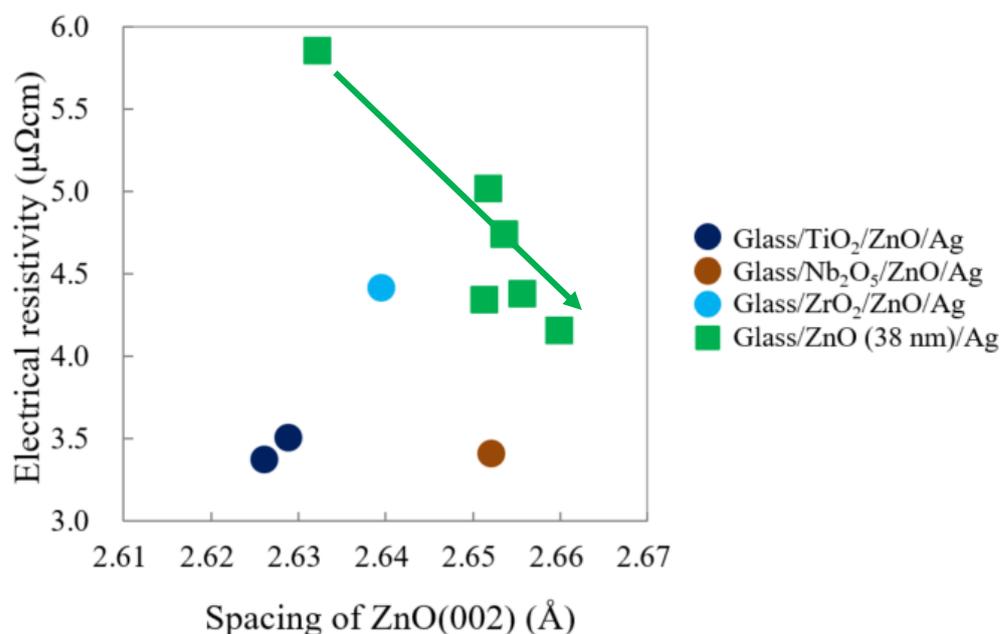


図 3.57 2層膜と3層膜のZnO(002)面間隔と電気抵抗率

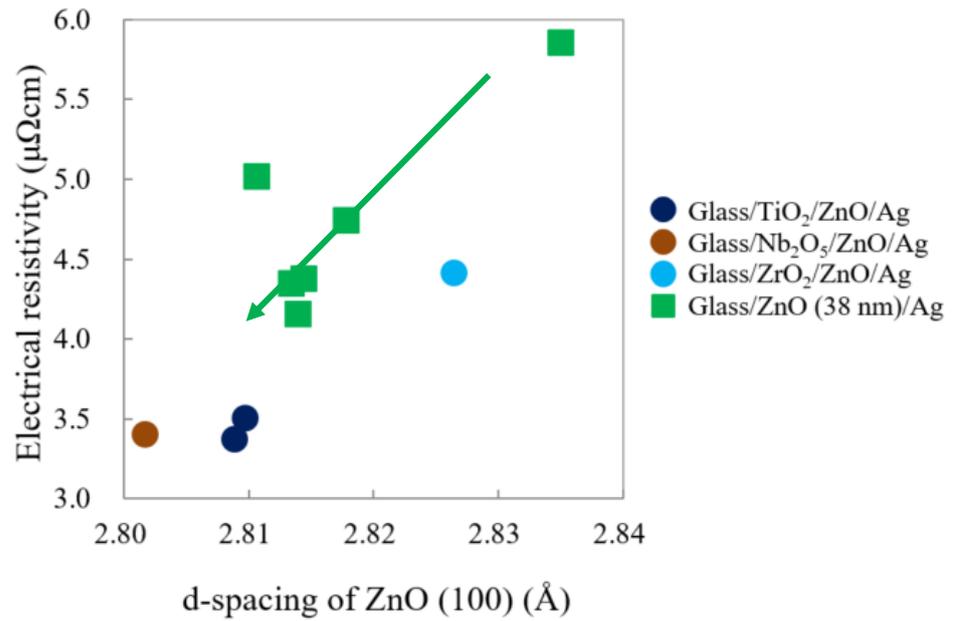


図 3.58 2 層膜と 3 層膜の ZnO (100)面間隔と電気抵抗率

3.5 まとめ

本章では、下地層 ZnO の成膜条件を検討し、比較対象とするガラス/ZnO/Ag 構成の成膜条件を決定した。その後、3 種類の LM 層 (TiO₂、Nb₂O₅、ZrO₂) を挿入することで電気抵抗率の低減とそのメカニズムの追及を行った。

以下に、第 3 章の結果を記す。

(1) ZnO は、成膜圧力を低くすると表面粗さが小さくなり、ZnO の粗さが小さい条件で積層したガラス/ZnO/Ag 構成の電気抵抗率が低減した。

(2) ガラス/ZnO(8 nm)/Ag、 $\rho = 4.4 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ に LM 層を挿入することで、ガラス/TiO₂(20 nm) /ZnO(8 nm)/Ag では、 $\rho = 3.4 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ と電気抵抗率を低減することができた。一方で、ガラス/ZrO₂(20 nm) /ZnO(8 nm)/Ag では、 $\rho = 4.4 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ となり、ZrO₂ の表面粗さが大きいことで電気抵抗率は低減しなかった。

(3) 電気抵抗率の低減は、LM 層、下地層の状態によって変わり、Ag 表面・界面粗さ、Ag (111) の基板と平行な面への優先配向をその指標にすることができた。

(4) ZnO/Ag 界面では、ZnO (002) と Ag (111) が優先配向して接することになり、ガラス/ZnO(8 nm)/Ag では、ZnO(002) 面間隔が大きい方がより電気抵抗率が減少した。ガラス/LM 層/ZnO(8 nm)/Ag では、ZnO(100) 面間隔が文献値 2.814 Å より小さいと電気抵抗率が減少した。従って、適した LM 層物質の判定に XRD 測定結果を用いることができる。

3.6 参考文献

- 1) K. Kato, H. Omoto, A. Takamatsu, *Vacuum* 83, (2009) 606–609.
- 2) D. Gall, *J. Appl. Phys.* 127, 050901 (2020).
- 3) 金原 粲, 草野 英二, 坂本 真彦、スパッタリング法の変遷、真空、2003年 46巻 10号 p. 719–725
- 4) M. C. Biesinger, B. P. Payne, B. R. Hart, A. P. Grosvenor, N. S. McIntyre, L. W.M. Lau and R. St. C. Smart, *J. Phys.: Conf. Ser.* 100, 012025 (2008).
- 5) K. Asano, K. Saito, S. Mitsunobu, Y. Kojima, M. Tosa and K. Yoshihara, *J. Surf. Sci. Soc. Jpn*, 8, 72 (1987).
- 6) Z. Yanga, X. Lu, W. Tan, J. Zhao, D. Yang, Y. Yang, Y. He and K. Zhou, *Appl. Surf. Sci.* 439, 1119–1126 (2018).
- 7) Z. Lin and P. D. Bristowe, *PHYSICAL REVIEW B* 75, 205423 (2007).
- 8) B-G. Jung, M. Cheon, S. J. Kim, A. Gliserin, S. H. Chew, C. R. Cho, S-G. Kim, Y. H. Lee, S. Kim, S-Y. Jeong, *Appl. Surf. Sci.* 512 (2020) 145705.
- 9) N. Jedrecy, G. Renaud, R. Lazzari, and J. Jupille, *PHYSICAL REVIEW B* 72, 195404 (2005).
- 10) M. Arbab, *Thin Solid Films* 381 (2001) 15–21.

第 4 章 プロセスガスにクリプトン(Kr)を用いた Ag 系 Low-E 多層膜の 電気抵抗率の低減

4.1 緒言

第 4 章では、Ag 成膜時のプロセスガスとして用いられるアルゴン(Ar)ガスを Kr ガスに変更することにより Ag 多層膜の電気抵抗率の低減を目指した。我々の研究室では、150 nm 厚さの Ag 薄膜を Kr スパッタで成膜することにより電気抵抗率が低減できることをすでに見出している^{1, 2)}。この先行事例を元に、Ag 14 nm の厚さの多層膜における Kr ガスによる電気抵抗率の低減効果の実現可否とその要因を追求する。第 3 章と同様に透明酸化膜/Ag/透明酸化膜構造の下方部分を用いて検証し、ガラス/TiO₂/ZnO/Ag 構成で達成した電気抵抗率 $3.4 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ ³⁾ 以下の実現を目指した。

4.1.1 スパッタリング製法中の粒子の挙動

スパッタリングのプロセスでは、ターゲット-カソード間の電位差によって、プラズマ中で加速されたプロセスガスイオンがターゲットと衝突することにより、ターゲット原子を弾き飛ばし基板上に薄膜を堆積させる。図 4.1 にターゲット表面からの放出粒子の模式図を示す。マグネトロンスパッタリングの場合には、磁石をターゲット裏に配置することにより生じる磁力線をカソード表面に形成される電気力線に対して直交するように形成させる。この磁力線がターゲット表面をぐるりと一周覆うことで、ターゲット表面から放出した二次電子を捕獲し、磁力線で作られたレーストラックを周回し続けさせることで、気体分子との衝突確率を高くし、プラズマ密度を上げる。これにより、放電の安定化や電流の増加による成膜速度向上が実現できる。プロセスガスイオンに着目すると、ターゲット表面で電荷中和を行うと共に、ターゲット原子と衝突して後方に弾かれ散乱する高エネルギー原子となる。これら電荷中和や後方散乱による高エネルギー原子の発生はターゲットとプロセスガスの質量に依存することが知られている⁴⁾。Ag 成膜時に Ar の代わりに Kr を用いることで電気抵抗率が低減されるのは、後方散乱によるプロセスガス粒子の持つエネルギーが減少するためである。後方散乱した粒子が持つエネルギーについては二体衝突モデルから説明ができる。

後方散乱した粒子が薄膜に到達すると、膜中に取り込まれることが知られている。膜表面の原子間のポテンシャルエネルギーより、粒子の持つエネルギーが大きい場合に、原子、イオンの状態で打ち込まれる。そのため、粒子の持つエネルギーが大きい方が膜

中の含有率が多くなる。スパッタ時のチャンパー内での雰囲気ガスとの衝突によるエネルギー損失が少ない方、すなわちガス圧が高いとより膜中の含有率が高くなり⁵⁾、粒子に与えるエネルギーを高くする観点からは、カソード電圧が高い方で含有率が高くなる⁶⁾。

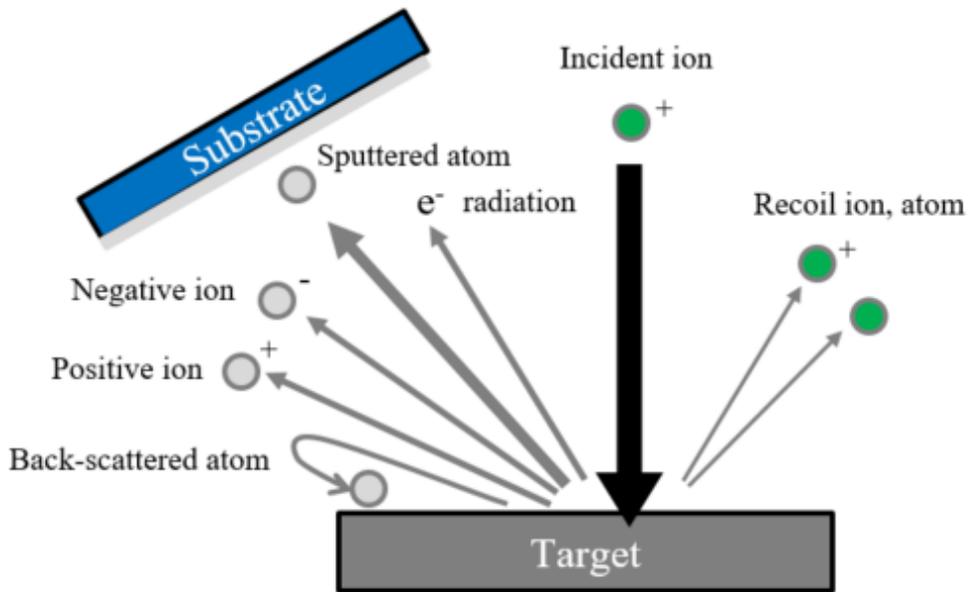


図 4.1 ターゲット表面から放出される粒子

4.1.2 プロセスガス粒子の後方散乱と二体衝突モデル⁴⁾

プロセスガスイオンと後方散乱粒子の二体衝突モデルと運動エネルギーの関係を図 4.2 に示す。質量 M_1 のプロセスガス原子が質量 M_2 のターゲット原子に衝突し、ターゲット内部でエネルギーが減衰すること無く、ターゲット表面の後方に垂直に散乱するモデルである。ターゲットに入射する粒子のエネルギーを E_1 、後方散乱する粒子の最大エネルギーを E_R とすると、 E_R は次の式で表すことができる。そのため、後方散乱粒子の持つエネルギーはプロセスガスとターゲットの質量との差の関数ということが言える。

$$E_R = \left(\frac{M_1 - M_2}{M_1 + M_2} \right) E_1 = \left(\frac{\mu - 1}{\mu + 1} \right)^2 E_1$$

ただし、 $\mu = M_2/M_1$

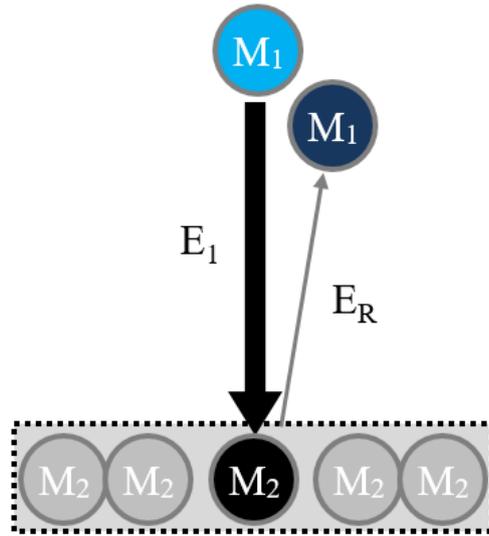


図 4.2 二体衝突モデルと運動エネルギー

4.2 Ag 単層膜を用いた Kr スパッタの効果検証

プロセスガス変更の効果を確認するために、まず初めに先行事例^{1, 2)}で実績のある単層膜による電気抵抗率の変化を確認した。先行事例では、膜厚が 150 nm であったが、本研究の単層膜では 100 nm の厚さで詳細を分析した。また、成膜装置は第 2 章に記載した装置で、先行事例の成膜装置とは異なる。

4.2.1 実験方法

図 4.3 に本章で成膜した膜構成を示す。それぞれ、単層膜を AG_S、2 層膜を AG_D、LM 層を挿入した多層膜を AG_M と記号化する。4.2 では(a)の構成で評価した。

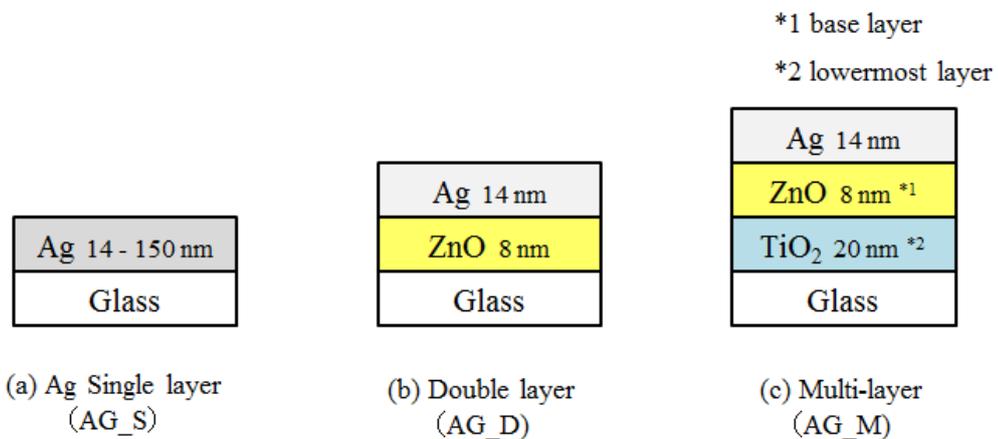


図 4.3 サンプルの膜構成 (a)単層膜(AG_S)、(b)2層膜(AG_D)、(c)多層膜(AG_M)

単層膜試験の条件を、表 4.1 に示す。3mm フロートガラスを基板とし、加熱、基板搬送無しの条件で成膜した。

表 4.1 単層膜の成膜条件

ターゲット	材料	Ag
	純度	4N
DC電力	(W)	100
膜厚	(nm)	14, 50, 100, 150
成膜圧力	(Pa)	0.2, 0.4, 0.6, 0.8
プロセスガス	種類	Ar100%又はKr100%

4.2.2 Ag 単層膜の Ar スパッタ、Kr スパッタ_電気抵抗率の差

Ag 100 nm 単層の成膜圧力を変更して成膜し、電気抵抗率を 4 探針法で測定した結果を図 4.4 に示す。それぞれ、5 サンプル以上の試験体を作製して、平均値を求めた。0.2 ~0.8Pa の圧力範囲すべてにおいて、Ar スパッタより Kr スパッタの電気抵抗率が小さくなることが確認できた。

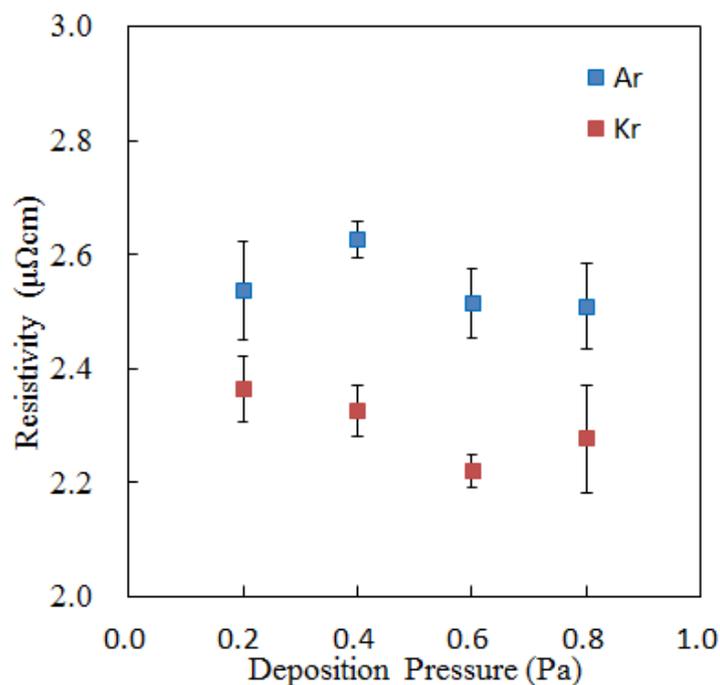


図 4.4 Ag 100 nm 単層膜の電気抵抗率の比較_Ar スパッタと Kr スパッタ

次に、成膜圧力を第3章の多層膜で使用したAgと同じ条件である0.2 Paに固定して、Ag膜厚を変更した場合のKrスパッタ効果を検証した。膜厚は、表4.1に記載の4種類で14 nm、50 nm、100 nm、150 nmとした。電気抵抗率は、Ag 14 nmでは渦電流法を用い、50 nm以上では4探針法で測定した。すべての膜厚において、Arスパッタと比較してKrスパッタの電気抵抗率が低くなることが確認できた。Agが14 nmの厚さの場合、Arスパッタで $5.1 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 、Krスパッタで $4.8 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ となり、Krスパッタに変更することで電気抵抗率が5.9%低減できた。最も改善の割合が大きかったのは、150 nmの試料であり、Arスパッタで $2.4 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 、Krスパッタで $2.2 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 、8.3%の改善となった。膜厚が増加するに従い、5.9%から8.3%へ改善の効果は大きくなっていった。

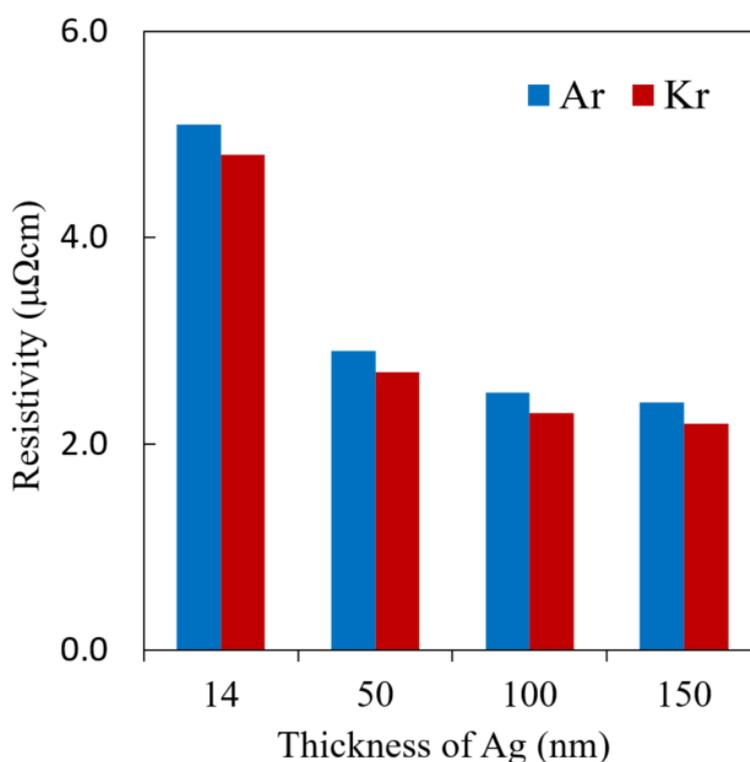


図 4.5 Ag 単層の電気抵抗率の比較_Ar スパッタと Kr スパッタ

4.2.3 Ag 単層膜の Ar スパッタ、Kr スパッタ_Ag 表面観察

薄膜の電気抵抗率を考察する場合に重要な因子は、第1章で説明した放射率と導電率、電気抵抗率であるが、Agの表面や界面で散乱が多くなると、抵抗率が増加することが知られている。成膜された粒子径へのプロセスガス変更による影響を確認するために SEM による表面観察を行った。試験体の膜構成は、ガラス/Ag (100 nm)とし、プロセスガス

は Ar 100% と Kr 100% の 2 種類で成膜した。SEM 観察画像を図 4.6 に示す。(a) が Ar スパッタ、(b) が Kr スパッタである。画像に 3 本の直線を引いて、その距離と直線が通過する粒子の数をを用いて平均の粒子径を算出すると、それぞれ、55 nm と 58 nm となり、同程度の粒径であった。電気抵抗率に影響を及ぼす優位な差が出現していないことが確認できた。

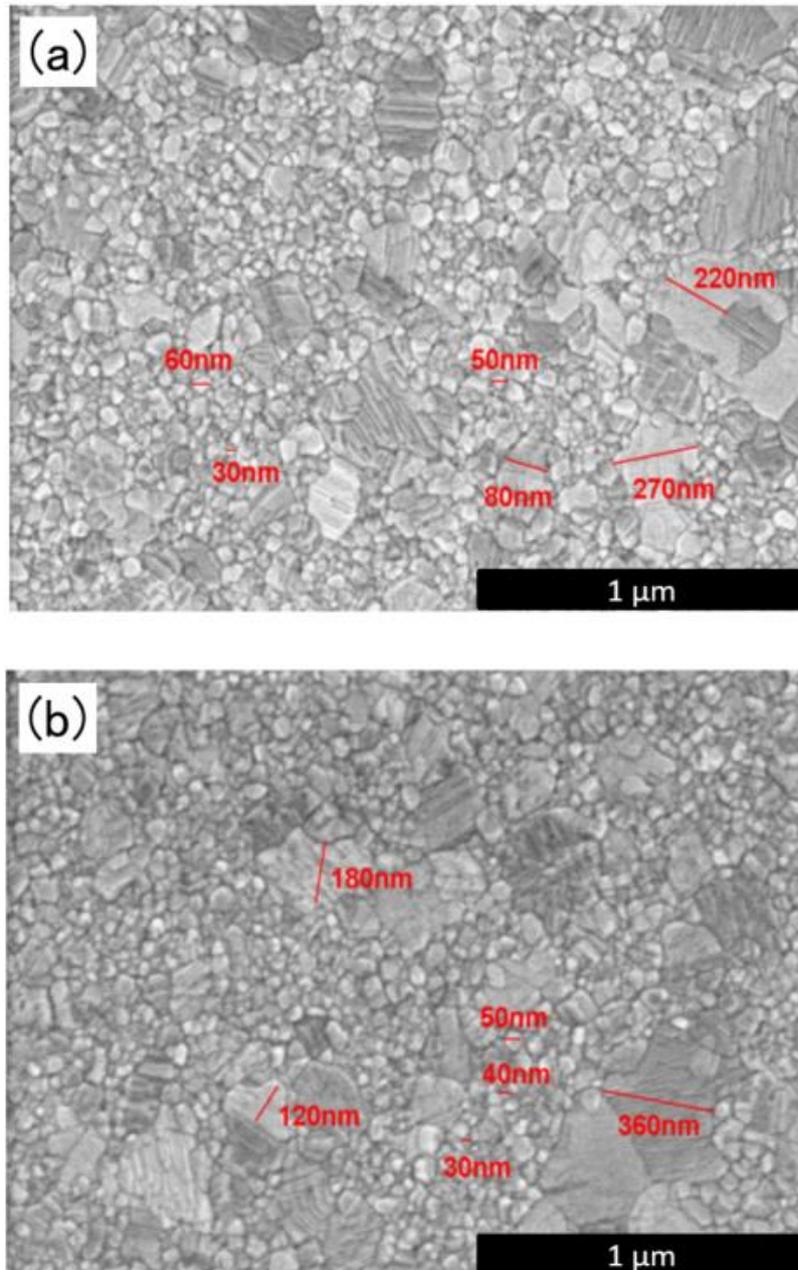


図 4.6 ガラス/Ag (100 nm) の SEM 観察画像 (a) Ar スパッタ (b) Kr スパッタ

更に細かな表面の粗さを測定するために、AFMで表面を確認した。ガラス/Ag (100 nm)にて、プロセスガスを Ar 100%と Kr 100%の2種類で成膜した試料の AFM 観察結果を図 4.7 に示す。(a)Ar スパッタ、(b)Kr スパッタの両方で、Ra が 1.62 nm となり差が無いことが確認できた。

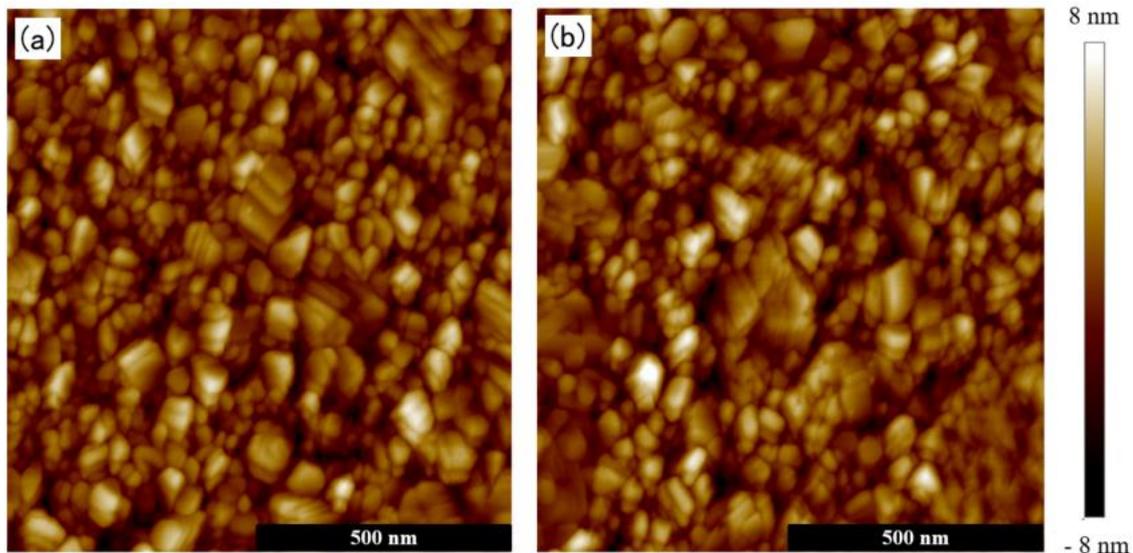


図 4.7 ガラス/Ag (100 nm)の AFM 観察画像 (a) Ar スパッタ (b)Kr スパッタ

4.2.4 Ag 単層膜の Ar スパッタ、Kr スパッタ_XRD 測定結果

プロセスガスを変更することにより、表面粗さが変化しないことが 4.2.3 で確認できたが、ここでは、電気抵抗率の変化と結晶性、配向性の関連性について確認した。図 4.8 にガラス/Ag (100 nm)にて、プロセスガスを Ar 100%と Kr 100%の2種類で成膜した試料の XRD 測定結果を示す。アウトオブプレーンでは、Ag (111)および Ag (200)が観察された。この二つのピーク強度から基板に平行な面に垂直に Ag (111)が優先配向していることがわかる。一方でインプレーンのプロファイルでは、Ag (111)に垂直な面である Ag (220)のほか、Ag (111)や Ag (200)も観察できた。これらの結果から、Ag 100 nm 単層膜は Ag (111)に完全に配向していないこと、Ar スパッタと Kr スパッタで顕著な結晶配向性の変化が生じないことが確認できた。

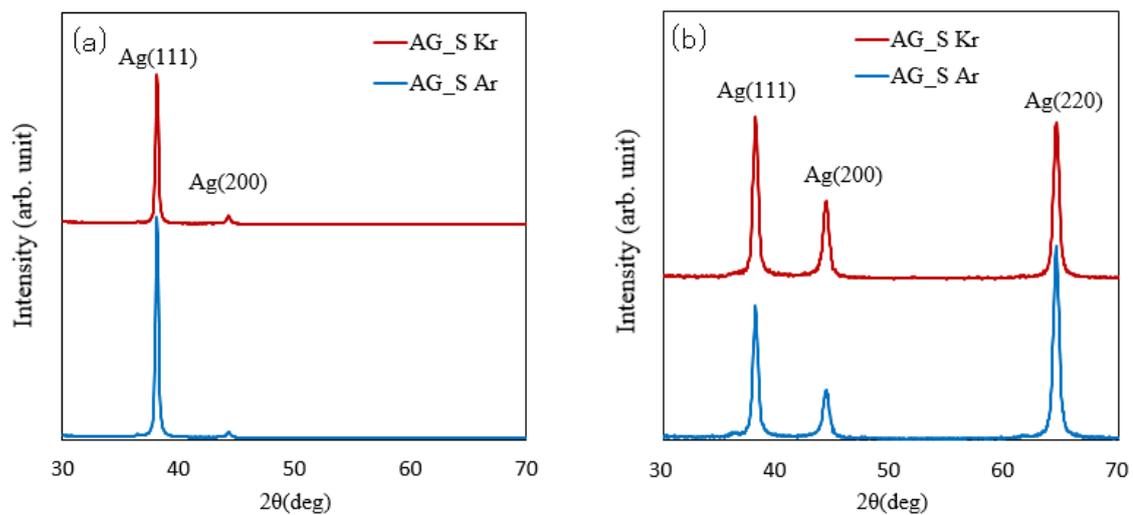


図 4.8 ガラス/Ag (100 nm)の XRD 測定結果 (a)アウトオブプレーン (b)インプレーン

図 4.9 に、ガラス/Ag (100 nm)の 2DXRD の回折像を示す。(a) Ar スパッタ、(b)Kr スパッタである。

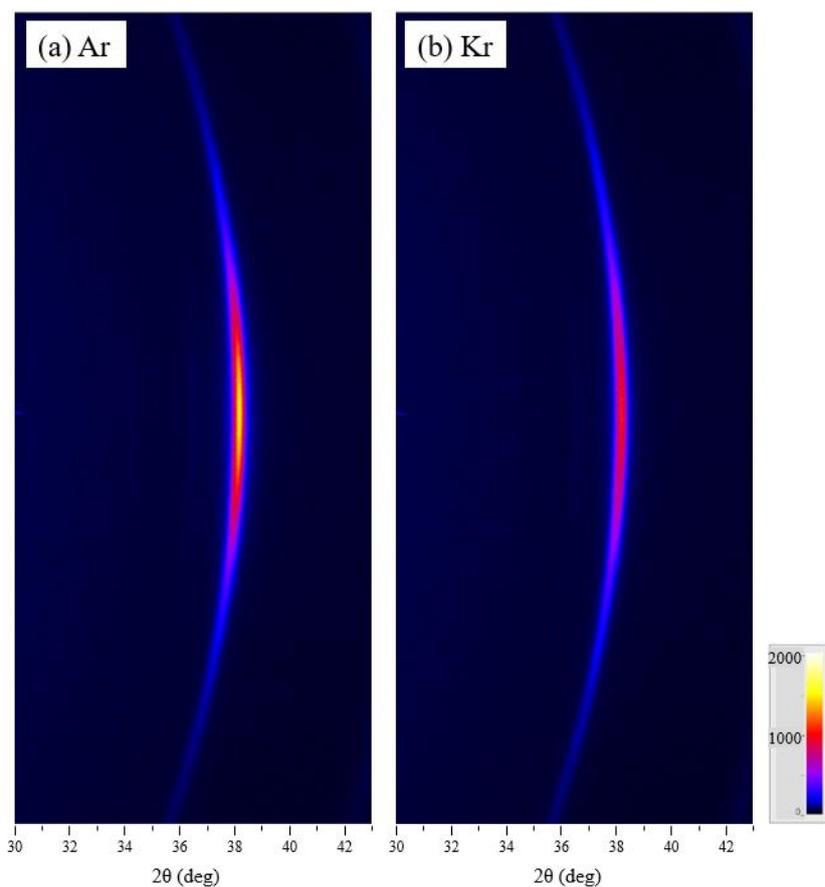


図 4.9 ガラス/Ag (100 nm)の 2DXRD 回折像 (a) Ar スパッタ (b)Kr スパッタ

また、表 4.2 に、本節で実施した XRD、2DXRD の各種数値を比較した。

表 4.2 ガラス/Ag (100 nm)の電気抵抗率と XRD、2DXRD 測定結果

	Electrical resistivity ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	d_spacing		Grain size		FWHM (2DXRD)
		Ag(111) (\AA)	Ag(220) (\AA)	Ag(111) (\AA)	Ag(220) (\AA)	Ag(111) (deg)
Ag 100 nm_Ar	2.5	2.359	1.445	332	189	12.7
Ag 100 nm_Kr	2.3	2.359	1.445	338	194	14.0

Ar スパッタと Kr スパッタを比較すると、アウトオブプレーンで観察された主要ピークの Ag (111)、インプレーンの Ag (220)ピーク位置に差はなく、面間隔や結晶粒径、2DXRD での配向性にも顕著な差は確認できなかった。

4.2.5 Ag 単層膜の Ar スパッタ、Kr スパッタ_断面観察結果

プロセスガス変更の影響確認として、Ag 単層膜の STEM による断面観察を行った。試料の前処理や観察は第 2 章に記載した通りである。図 4.10、4.11 に TEM 断面観察写真を示す。Ar スパッタ、Kr スパッタ共に、特異な変化は無く差異は観察されなかった。膜厚は両試料ともに約 100 nm であり、膜厚にも差異が無いことが再確認された。

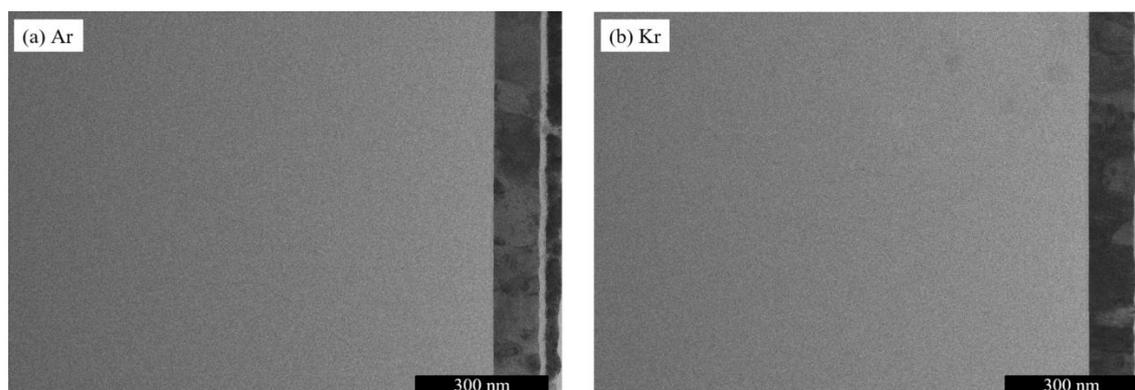


図 4.10 ガラス/Ag (100 nm)の TEM 断面観察写真 100k \times

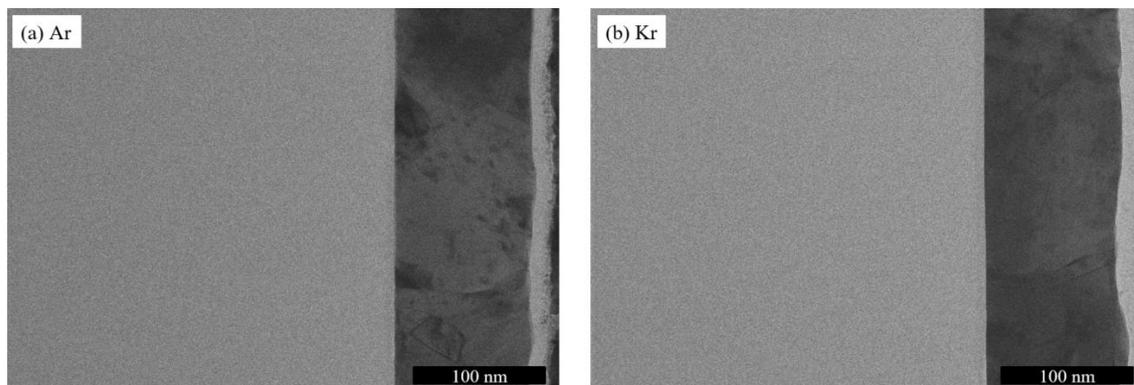


図 4.11 ガラス/Ag (100 nm)の TEM 断面観察写真 300k ×

4.2.6 Ag 単層膜の Ar スパッタ、Kr スパッタ_プロセスガス含有の測定

Ag 100 nm の単層膜において、電気抵抗率は Ar スパッタと Kr スパッタで $0.2 \mu \Omega \text{ cm}$ の差、Kr スパッタすることで約 8% 低減されているが、これまでの Ag 単層膜の分析の結果から、電気抵抗率に影響する因子である膜を構成する粒子の径、Ag 表面粗さ、結晶配向性、特に Ag (111) が基板と平行な面に優先配向しているかどうかについては、Ar スパッタと Kr スパッタで差がないことが確認された。本節では、Ag 膜中のプロセスガスや不純物が存在するかの確認を 2 種類の手法を用いて分析した。

4.2.6.1 ラザフォード後方散乱分析法 (RBS) によるガスの定量

Ar 100% 及び Kr 100% の雰囲気中で成膜したガラス/Ag (100 nm) 単層膜を試験体として RBS による深さ分析を行った。測定装置については 2.5.7 含有物分析・深さ方向分析に記す。図 4.12 に Ar スパッタした試料の後方散乱粒子のエネルギースペクトルに相当する RBS スペクトルを示す。Ar が含有している場合には、1455 keV から 1555 keV にかけて Ar のシグナルが現れることになるが、シグナルは観察されなかった。検出下限である 0.1 at% 以下であることが確認された。図 4.13 は Ar スパッタした試料の深さ方向元素分布図である。深さ方向の明確な組成変化は認められなかった。

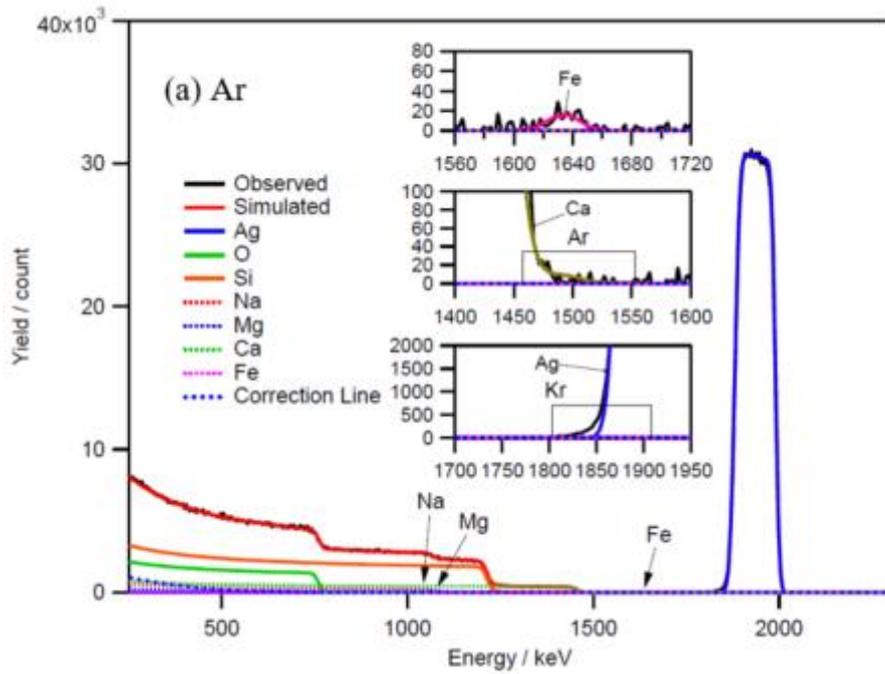


図 4.12 Ar スパッタしたガラス/Ag (100 nm)の RBS スペクトル

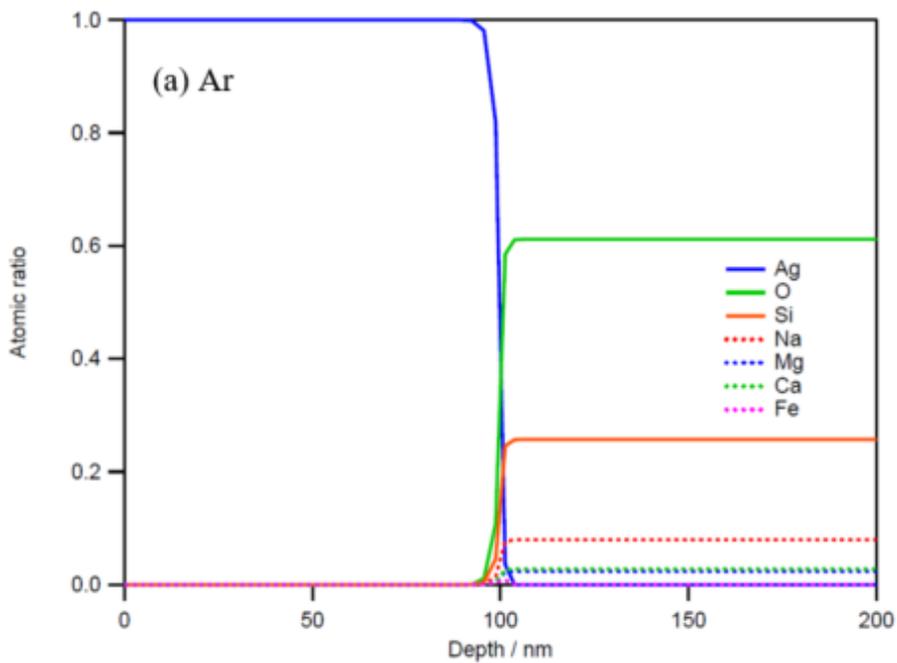


図 4.13 Ar スパッタしたガラス/Ag (100 nm)の深さ方向分布図

同様に、図 4.14 に、Kr スパッタした試料の後方散乱粒子のエネルギースペクトルに相当する RBS スペクトルを示す。Kr が含有している場合には、1800 keV から 1910 keV にかけて Kr のシグナルが現れることになるが、シグナルは観察されなかった。検出下限である 0.3 at%以下であることが確認された。図 4.15 は Kr スパッタした試料の深さ方向元素分布図である。Kr スパッタの場合にも、深さ方向の明確な組成変化は認められなかった。

ガラス基板と Ag 薄膜の界面に微量の Fe 又は、Fe の質量に近い元素と考えられるシグナルが検出されたが、Ar スパッタ、Kr スパッタの両方の試料で観察されている。

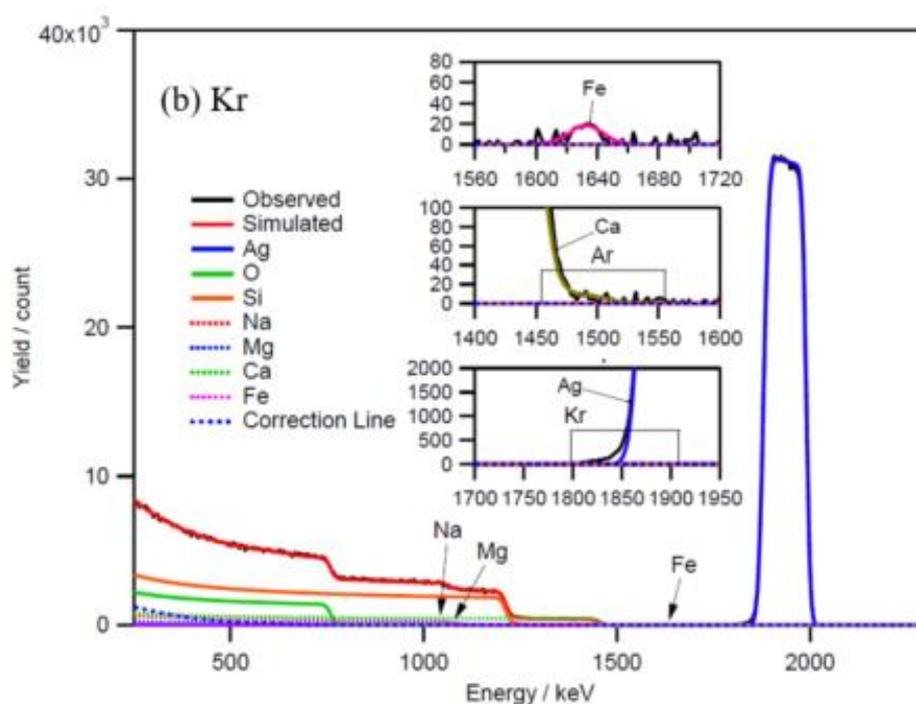


図 4.14 Kr スパッタしたガラス/Ag (100 nm)の RBS スペクトル

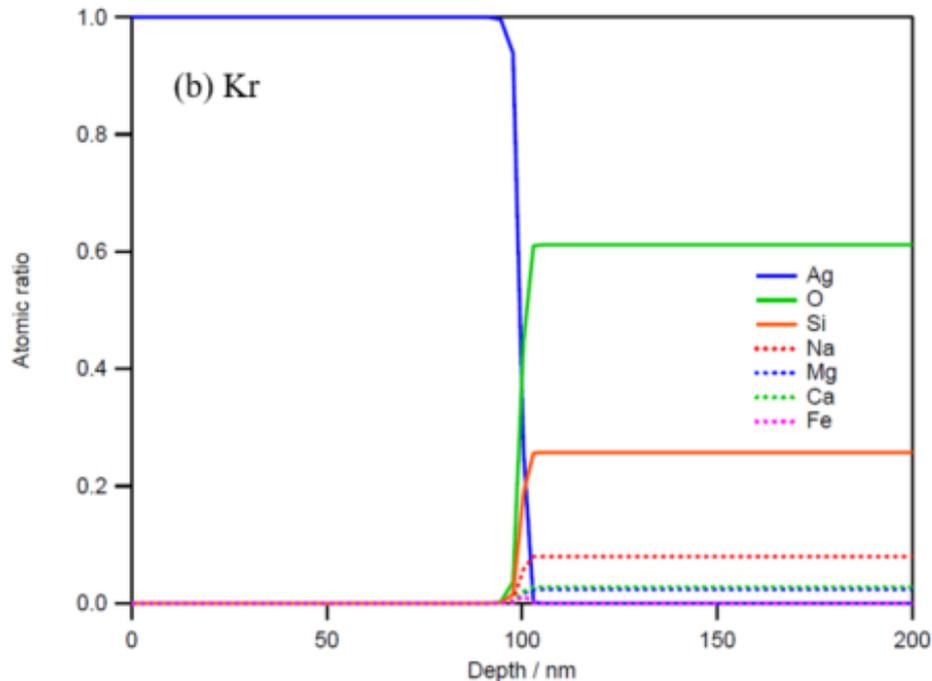


図 4.15 Kr スパッタしたガラス/Ag (100 nm)の深さ方向分布図

4.2.6.2 二次イオン質量分析法(SIMS)によるガスの定量

RBS 測定と同様に、Ar 100%及びKr 100%の雰囲気中で成膜したガラス/Ag (100 nm)単層膜を試験体として SIMS による深さ分析を行った。測定装置については 2.5.7 含有物分析・深さ方向分析に記す。Ar 濃度は Ag 標準試料を用いて定量化し、Kr 濃度は参考値である。図 4.16 に Ar スパッタした試料の SIMS 分析結果を示す。Ar バックグラウンドレベルに対して、有意差のある Ar 二次イオン強度が検出され、濃度換算した結果 0.013 at%程度であることがわかった。一方で、この試料中でまったく存在しないことが分かっている Kr は Kr バックグラウンドレベルより下方で強度レベルが検出されている。図 4.17 には、Kr スパッタした試料の SIMS 分析結果を示す。Ar、Kr ともにバックグラウンドレベル以下であり、Ag 膜中で Kr は検出されなかった。また、図 4.16、4.17 の両方で試料表面、ガラス界面で吸着物や妨害イオンによる異常波形となるものの、図 4.16 の Ar 濃度は膜の深さに対して、一様に存在することもわかった。ここで Ar 濃度と電気抵抗率の関連性を確認してみると、 $2.4 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ のとき、Ar 濃度が 0.013 at%であった。先行論文¹⁾では、 $3.5 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ の時に 0.24 at%、 $2.7 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ の時に 0.05 at%であったことから、ガス含有が少ないと電気抵抗率が低くなるという傾向に合致し、本研究の結果は、より少ない Ar ガス含有であるために電気抵抗率が最も低くなったと推定できた。

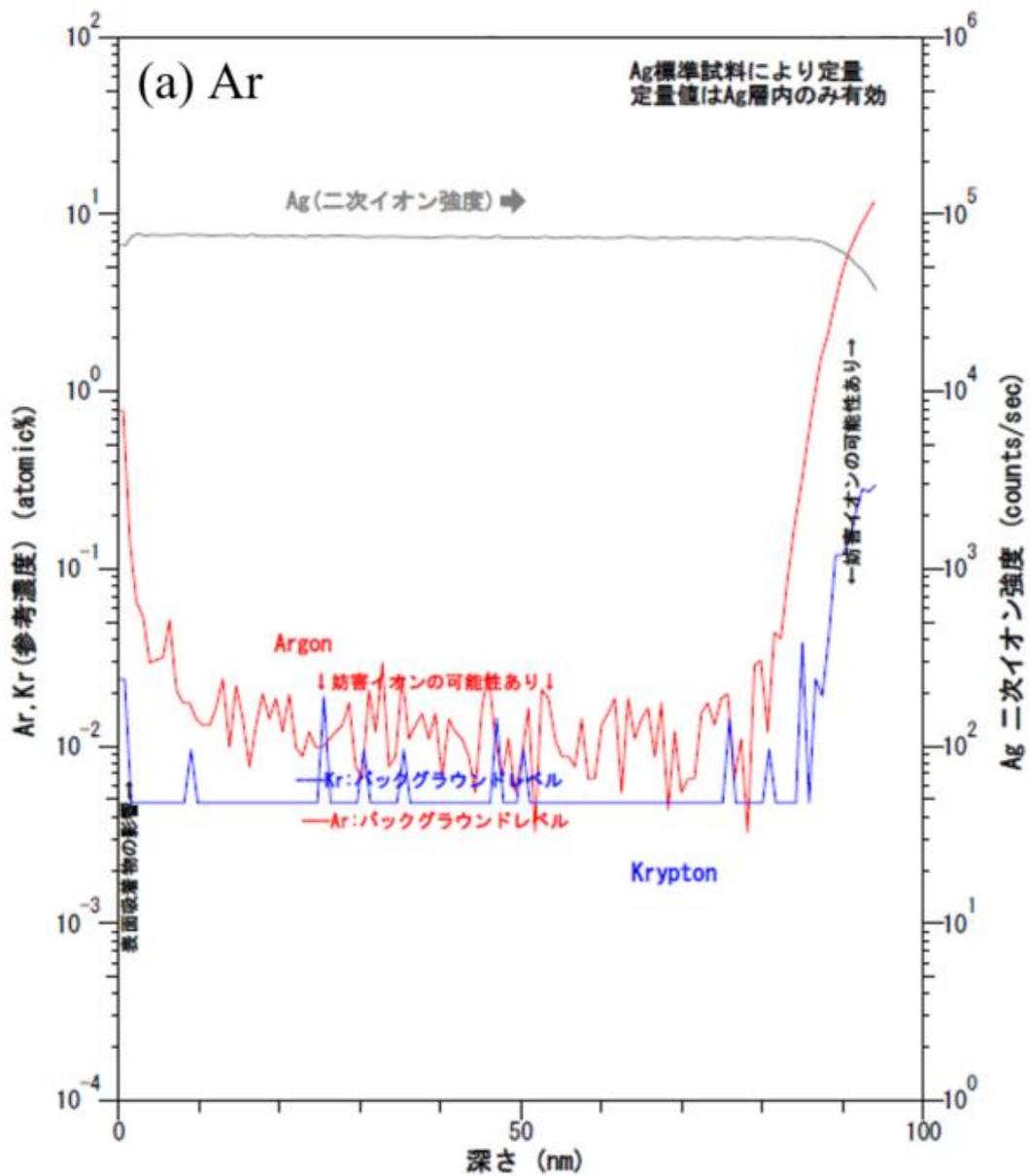


図 4.16 Ar スパッタしたガラス/Ag (100 nm)のデプスプロファイル

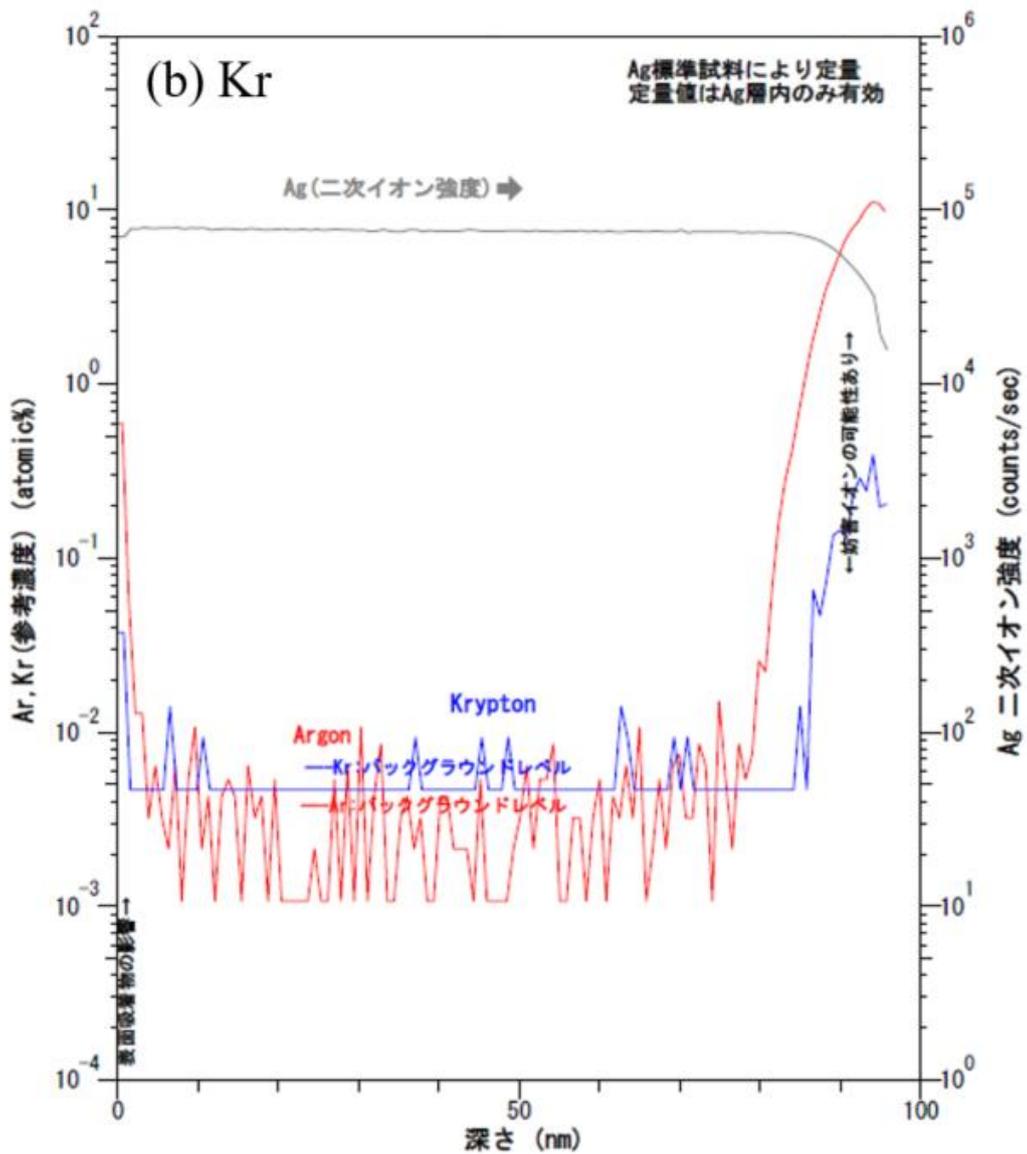


図 4.17 Kr スパッタしたガラス/Ag (100 nm) のデプスプロファイル

4.3 Ag 系 Low-E 多層膜を用いた Kr スパッタの効果検証

Kr スパッタを単層膜に適応した場合には、4.2 で示した通りで電気抵抗率が低減でき、厚さ 14 nm でもその効果が発現することが確認できた。本節では、厚さ 14 nm の Kr スパッタ Ag を多層膜に応用し、ガラス/LM層/ZnO/Ag 構成での電気抵抗率の低減を目指した。試験体は、図 4.3 に示した単層膜 (AG_S)、2 層膜 (AG_D) 及び多層膜 (AG_M) を成膜し、Ar スパッタと Kr スパッタの差異を明らかにした。

4.3.1 Ag 系 Low-E 多層膜の Ar スパッタ、Kr スパッタ__電気抵抗率の差

厚さ 14 nm の Ag を多層膜に適応して、渦電流法にて電気抵抗率を測定した結果を図 4.18 に示す。ここで AG_S はガラス/Ag (14 nm) であり、この単層膜に下地層を挿入した AG_D はガラス/ZnO (8 nm)/Ag (14 nm) であり、AG_S より電気抵抗率が下がった。更に、LM 層を挿入した AG_M は、ガラス/TiO₂ (20 nm)/ ZnO (8 nm)/Ag (14 nm) 構成で最も電気抵抗率が低くなった。また、構成毎で比較すると、電気抵抗率はすべての構成で Kr スパッタした試料の方が低下したことが確認できた。AG_S では Ar スパッタで 5.1 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 、Kr スパッタで 4.8 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ であり、電気抵抗率の低下率は 5.9% であった。AG_D では、電気抵抗率は 4.4 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ から 4.1 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ へと 6.8% の低下率、AG_M では、3.4 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ から 3.3 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ へと 2.9% の低下率であった。これまで最下層を挿入することで 3.4 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ まで電気抵抗率を低減してきたが、Ag に Kr スパッタを適用することで、3.3 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ まで低減できることが確認できた。

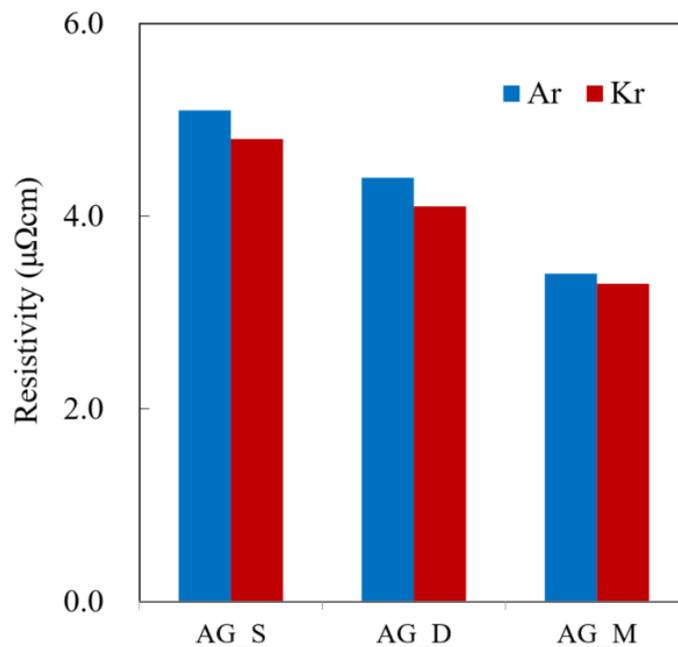


図 4.18 Ar スパッタ、Kr スパッタ Ag 多層膜の電気抵抗率比較

4.3.2 Ag 系 Low-E 多層膜の Ar スパッタ、Kr スパッタ__Ag 表面粗さ

単層膜の Ag の表面観察をした図 4.7 では、Ar スパッタ、Kr スパッタに依らず 1.62 nm の表面粗さであった。ここでは、Ag の厚さが 14 nm である AG_D、AG_M の Ag 表面を AFM で測定した結果を示す。図 4.19、図 4.20 がそれぞれ AG_D、AG_M の Ag 表面の AFM 画像

となる。AG_Dの表面粗さは、(a) Arスパッタで0.79 nm (b) Krスパッタで0.69 nm、AG_Mの場合はそれぞれ(a) 0.47 nm、(b) 0.46 nmであり、LM層を挿入すると表面粗さが3割以上改善されるのに対して、Krスパッタに変更することでは表面粗さが改善されていないことが確認できた。

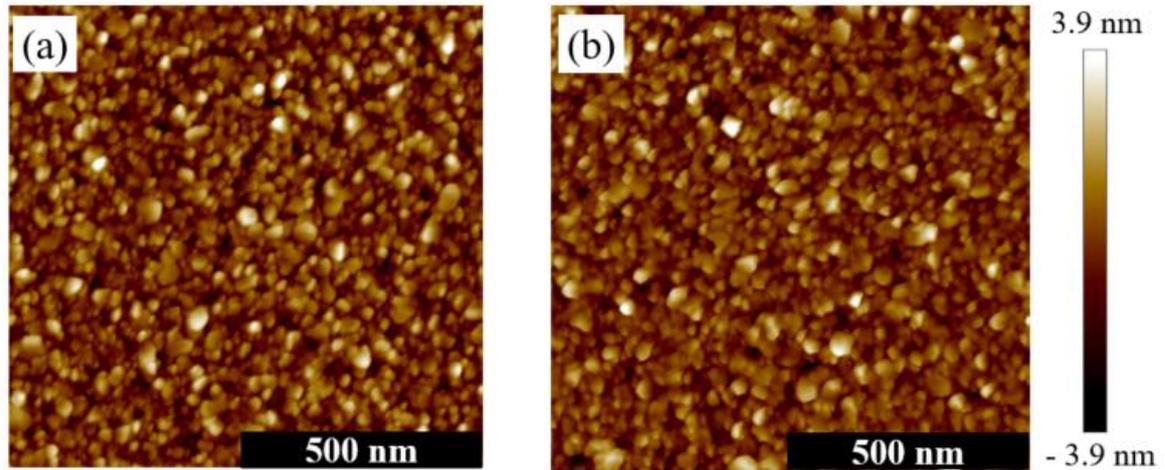


図 4.19 ガラス/ZnO (8 nm)/Ag 構成の AFM 画像
(a) Ar スパッタ (b) Kr スパッタ

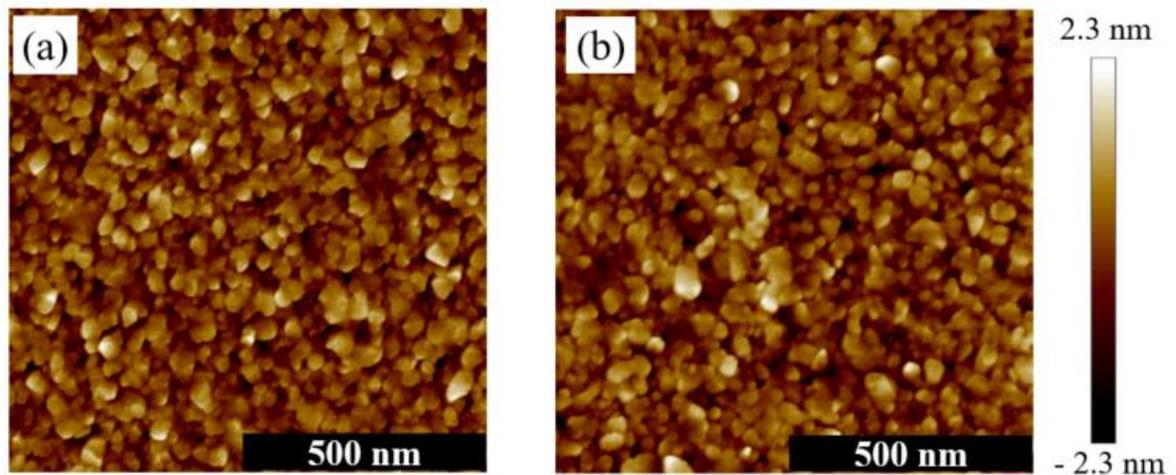


図 4.20 ガラス/TiO₂/ZnO (8 nm)/Ag 構成の AFM 画像
(a) Ar スパッタ (b) Kr スパッタ

4.3.3 Ag系 Low-E 多層膜の Ar スパッタ、Kr スパッタ_XRD 測定結果

これまでの電気抵抗率の変化の要因追及と同じように、XRD による結晶配向性の変化

を確認した。Ag 成膜時のプロセスガスを変化させた AG_D の XRD プロファイル比較を図 4.21 に、AG_M の XRD プロファイル比較を図 4.22 に示す。(a)がアウトオブプレーン、(b)がインプレーン測定結果である。図 4.21(a)では Ag (111)と ZnO (002)のピークが観察されたが、プロセスガスの違いによる差は波形に現れなかった。図 4.21(b)についても、ピークの発生位置、強度にプロセスガスの差が生じていない。図 4.22 の(a)、(b)においても、Ag 成膜時のプロセスガスを Kr に変更した影響は現れていない。

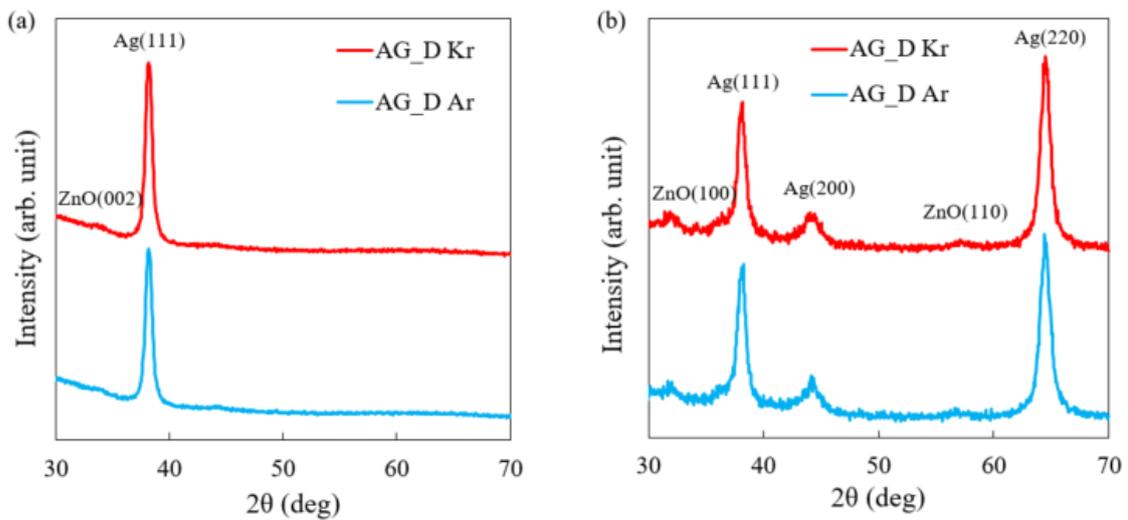


図 4.21 ガラス/ZnO (8 nm)/Ag 構成の XRD 測定結果

(a) アウトオブプレーン (b) インプレーン

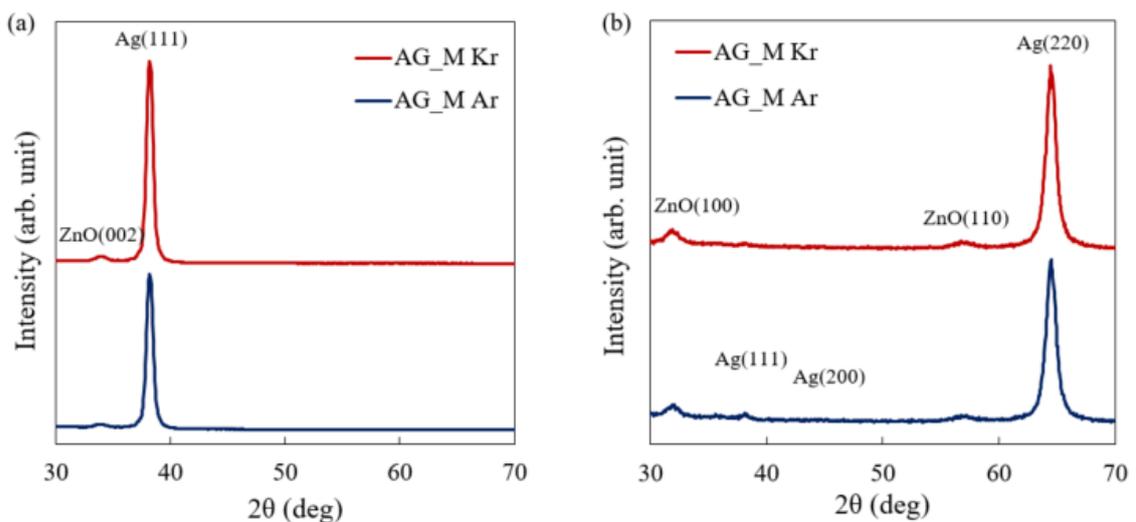


図 4.22 ガラス/TiO₂/ZnO (8 nm)/Ag 構成の XRD 測定結果

(a) アウトオブプレーン (b) インプレーン

図 4.23 では 2DXRD による配向性確認の画像を示し、表 4.3 には電気抵抗率と XRD、2DXRD で測定した特性値をまとめている。Ag (111) の配向性はやや Kr スパッタで良くなっている数値ではあるが、電気抵抗率を低減する有意な差は確認できなかった。

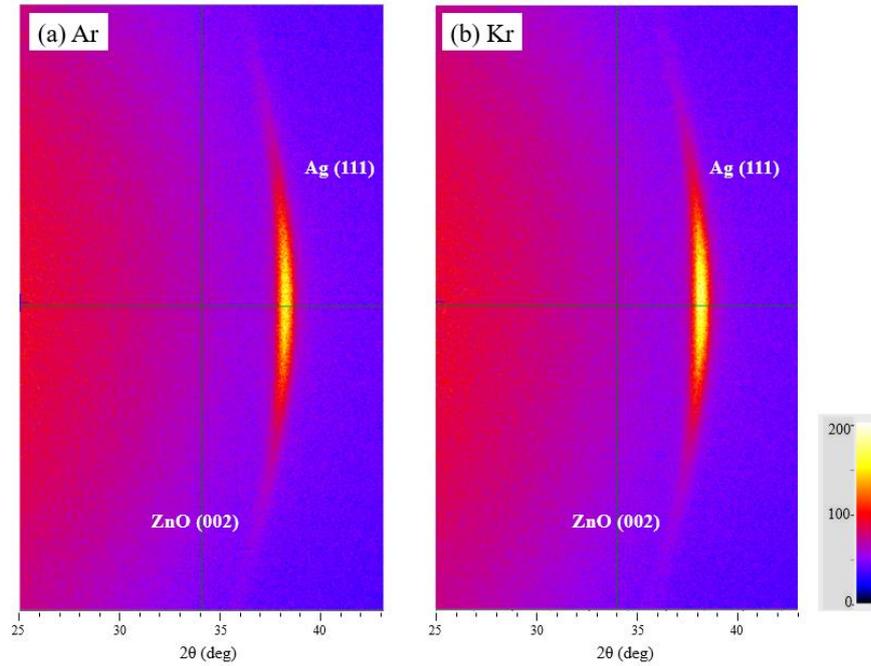


図 4.23 ガラス/ZnO (8 nm)/Ag 構成の 2DXRD 測定画像

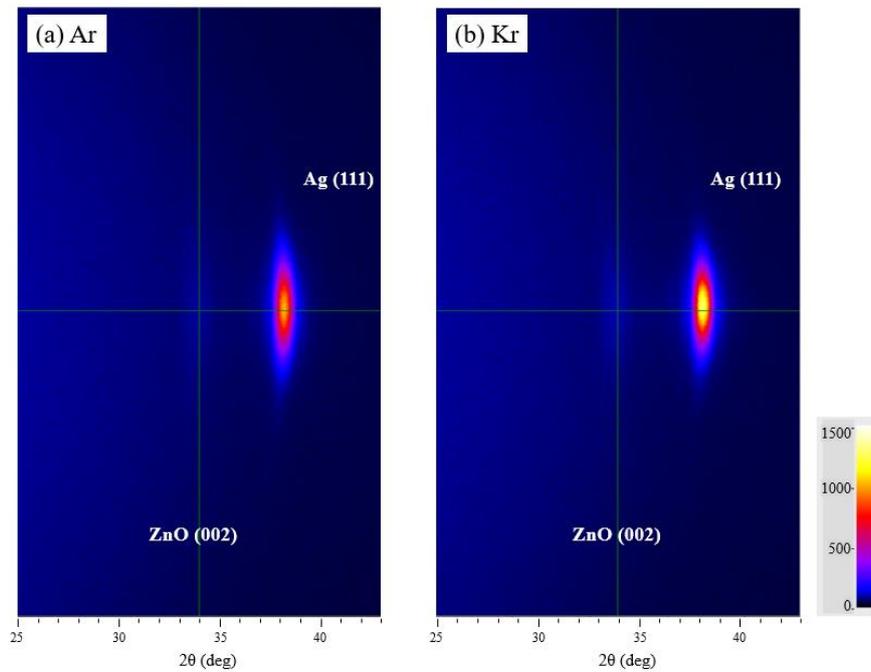


図 4.24 ガラス/TiO₂/ZnO (8 nm)/Ag 構成の 2DXRD 測定画像

表 4.3 AG_D 及び AG_M の電気抵抗率と XRD、2DXRD 測定結果

	Electrical resistivity ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	d_spacing		Grain size		FWHM (2DXRD)
		Ag(111) (\AA)	Ag(220) (\AA)	Ag(111) (\AA)	Ag(220) (\AA)	Ag(111) (deg)
ZnO/Ag_Ar	4.4	2.358	1.445	127	98	13.8
ZnO/Ag_Kr	4.1	2.358	1.445	127	102	13.6
TiO ₂ /ZnO/Ag_Ar	3.4	2.357	1.445	134	100	5.5
TiO ₂ /ZnO/Ag_Kr	3.3	2.357	1.445	135	101	4.9

Ag 系 Low-E 多層膜に 14 nm の Ag を適応することで、単層膜と同様に電気抵抗率が減少することが確認でき、表面粗さ、粒子径、Ag (111) の配向性についても差がないことが確認できたことから、Ag 多層膜についても、単層膜と同様でプロセスガスが膜中に存在することが電気抵抗率変化の因子と推定できた。

4.4 まとめ

第 4 章では、Ag 成膜時のプロセスガスをアルゴンガスからクリプトンガスに変更することにより Ag 系 Low-E 多層膜の電気抵抗率の低減を目指した。特性評価は、薄膜の粒子径の大きさ、表面粗さ、結晶配向性の測定、Ag 膜中のプロセスガス分析を行った。以下に、本章の結果を記す。

- (1) Ag 単層膜で Kr スパッタによる電気抵抗率の低減を確認できた。厚さ 14 nm~150 nm で効果が発現することを確認し、膜が厚い方の低減効果が大きかった。
- (2) Ag 系 Low-E 多層膜で Kr スパッタによる電気抵抗率の低減を確認できた。単層より 2 層膜、更に 3 層膜の電気抵抗率が低くなり、Kr スパッタの効果はすべての構成で確認できた。
- (3) ガラス/TiO₂/ZnO/Ag 構成を用いて、Ar スパッタの電気抵抗率 $3.4\mu\Omega\cdot\text{cm}$ を Kr スパッタに変更することにより $3.3\mu\Omega\cdot\text{cm}$ へ低減することができた。
- (4) SIMS 分析により、プロセスガスが Ar 雰囲気中で成膜した Ag 膜中にのみ含まれていることが確認でき、Kr スパッタによる電気抵抗率の低減は、そのガスの含有の有無によるものと考えられた。

4.5 参考文献

- 1) M. Kawamura, R. Sagara, Y. Abe, T. Kiba and K. H. Kim, *Jpn. J. Appl. Phys* 59, 048001 (2020).
- 2) R. Sagara, M. Kawamura, T. Kiba, Y. Abe and K. H. Kim, *Surf. Coat. Technol.* 388 (2020) 125616.
- 3) K. Mizukoshi, T. Yamamura, Y. Tomioka, M. Kawamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* 60 (2021) 025501.
- 4) Y. Takagi, Y. Sakashita, H. Toyoda, H. Sugai, *Vacuum* 80 (2006) 581–587.
- 5) T. Nakano, K. Hoshi, S. Baba, *Vacuum* 83 (2009) 467–469.
- 6) C. Benvenuti, S. Calatroni, P. Chiggiato, M. Marino, R. Russo, *Proceedings of the 1995 Workshop on RF Superconductivity, Gif-sur-Yvette, France.*

第 5 章 Ag 系 Low-E 多層膜のブロッカー層 (BL 層) と膜抵抗値低減

5.1 緒言

Low-E 膜の性能向上には、可視光領域で高い透過を示しつつ、銀薄膜が持つ赤外線を反射する性能を発揮・維持させることが必要である。本章では、Ag 直上に成膜する BL 層について、その材料種類やメタル膜・酸化膜の違いによって膜抵抗値が変化するか否かについて検証し、最適な BL 層を選定した後に Low-E 膜の最適性能を追求することを目的とした。

Low-E ガラスに使用される Ag 多層膜の BL 層にはいくつかの機能が求められる。最も重要な機能は上述した Ag の性能を維持するためのブロッカー機能であるが、窓に使用される場合に必要となる可視光の透過性を妨げないことも必要である。本章で用いる評価の指標は、第 1 章で算出式等を説明した可視光透過率や膜抵抗値とする。BL 層の材料としては、工業分野で従来から使用されている Ti や NiCr¹⁾、論文の実験方法で Ag のキャップとして用いられることの多い Zn^{2, 3)}、そして Ag の熱安定性が向上すると期待される Al⁴⁾ を選択した。

5.2 BL 層成膜時の Ag 薄膜への影響

Low-E 膜は Ag を酸化金属膜で挟んだ構造を持つ多層であるが、薄膜の Ag は非常に軟らかく不安定であるため、Ag 上部に酸化金属膜を成膜する時の酸素プラズマ等の影響によって、Ag が酸化したり、拡散・凝集することが知られている^{5, 6)}。BL 層を成膜する場合には、メタルの状態で成膜する場合と酸化物として成膜する方法が考えられるが、BL 層の成膜自体が Ag に異種類の薄膜をダイレクトにスパッタ成膜する工程となるため、Ag へのダメージが発生しないかどうかを検証する必要がある。本節では、ガラス/ZnO/Ag/BL 層構成を用いて、BL 層の有り無しでの膜抵抗値の差とその差が発生するメカニズムの検証を行った。

5.2.1 試験体準備

図 5.1 に本実験で検証した膜構成を示す。論文の研究事例で頻繁に用いられる構成であるガラス/酸化金属膜/Ag/酸化金属膜^{2, 3, 6-8)}を検証用の膜構成とするべく、上部の酸化金属膜を除いた構成となるが、ガラス/ZnO (20 nm)/Ag (14 nm) の直上に 8 種類の BL 層をそれぞれ成膜した試験体を作製した。BL 層のターゲット材料は、NiCr、Ti、Zn、Al である。

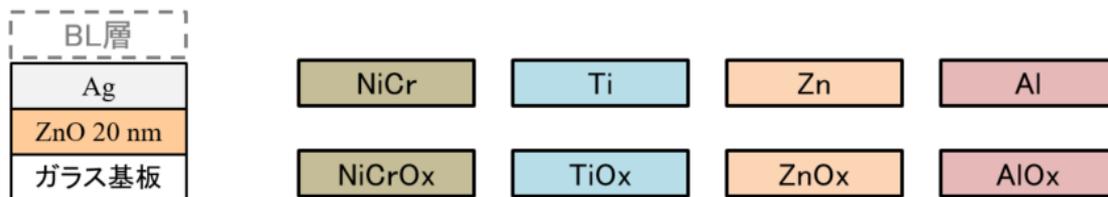


図 5.1 ベース膜構成と 8 種類の BL 層

表 5.1 に、ベース膜構成の成膜条件、表 5.2 に各 BL 層の成膜条件を示す。BL 層の成膜条件は大きく二つに分けて、Ar 100%雰囲気中で成膜するメタル BL 層と少量の酸素を入れることで亜酸化膜の状態にした酸化膜 BL 層である。BL 層スパッタ中の酸素雰囲気が Ag 膜へ影響を与えることを回避するためと BL 層自体での可視光線の吸収を抑えることを想定して亜酸化物の成膜条件を決定した。また、可視光線の吸収を抑える観点から、膜厚 5 nm 以下が適当であり、3 nm と 5 nm の 2 水準とした。

表 5.1 ベース膜構成の成膜条件

		下地層	銀層	BL層
ターゲット	材料	Zn	Ag	4種類
	純度	4N	4N	3N~
電力	(W)	100	100	適宜
膜厚	(nm)	20	14	3, 5
成膜圧力	(Pa)	0.4	0.2	0.4
O ₂ 量	(%)	40	0	可変

表 5.2 BL 層の成膜条件

		Metal Blocker				Sub-oxide Blocker			
ターゲット	材料	NiCr	Ti	Zn	Al	NiCr	Ti	Zn	Al
		純度	3N	4N	4N	4N	3N	4N	4N
電力	(W)	20	40	15	40	80	300	15	100
膜厚	(nm)	3, 5				3, 5			
成膜圧力	(Pa)	0.4				0.4			
O ₂ 量	(%)	0				1.5 2.9			

5.2.2 メタル BL 層成膜による膜抵抗値の変化

BL 層を成膜しないガラス/ZnO/Ag 構成を基準として、その直上に 酸素導入無しで成膜したメタル BL 層を成膜し膜抵抗値を比較した結果を図 5.2 に示す。基準となる BL 層無しの膜抵抗値は、 $3.1 \Omega/\text{sq}$ であった一方で、メタルの状態では、すべての場合で膜抵抗値が増大した。NiCr を 5 nm 成膜した場合で最も膜抵抗値が低くなり、その値は $3.7 \Omega/\text{sq}$ であった。最も膜抵抗値が増大した試料は、Zn を 5 nm 成膜した場合で $6.7 \Omega/\text{sq}$ であった。Ag 成膜後に酸素の反応性スパッタをすることで Ag が酸化や凝集をすることで光学性能や膜抵抗値が変化してしまうことは知られていたが、^{5, 6)} 酸素を使用しない条件においても、Ag 上に金属膜を成膜することで膜抵抗が増大することが確認できた。また、それらの膜抵抗値と基準である BL 層無しの場合との差は、NiCr と Ti で小さく $0.6 \sim 1.1 \Omega/\text{sq}$ であるが、Zn や Al の場合では $1.7 \sim 3.6 \Omega/\text{sq}$ となり、元素の種類や成膜条件（電力、成膜速度など）が影響度にすると想定できた。

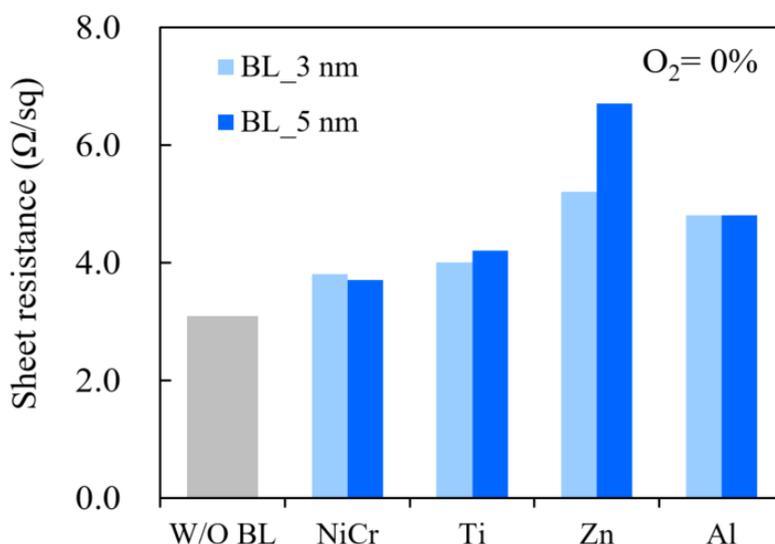


図 5.2 ガラス/ZnO/Ag/メタル BL 層の膜抵抗値

5.2.3 酸化物 BL 層成膜による膜抵抗値の変化

5.2.2 と同様に、BL 層無しの $3.1 \Omega/\text{sq}$ を基準として、その直上に酸化物 BL 層を成膜した場合の膜抵抗値を図 5.3 に示す。BL 層成膜時の酸素導入量は 1.5% である。メタル BL 層を成膜した場合と異なり、すべての条件で膜抵抗値はやや増加しただけであった。最も膜抵抗値が増大した条件は、Zn の酸化膜を 5 nm 成膜した場合で、膜抵抗値が $3.1 \Omega/\text{sq}$ から $3.7 \Omega/\text{sq}$ へと増大した。TiO_x を 3 nm 成膜した場合には、膜抵抗値はほぼ変わらず $3.2 \Omega/\text{sq}$ であった。酸素導入量は 1.5% の場合では TiO_x が最も BL 層に適していた。

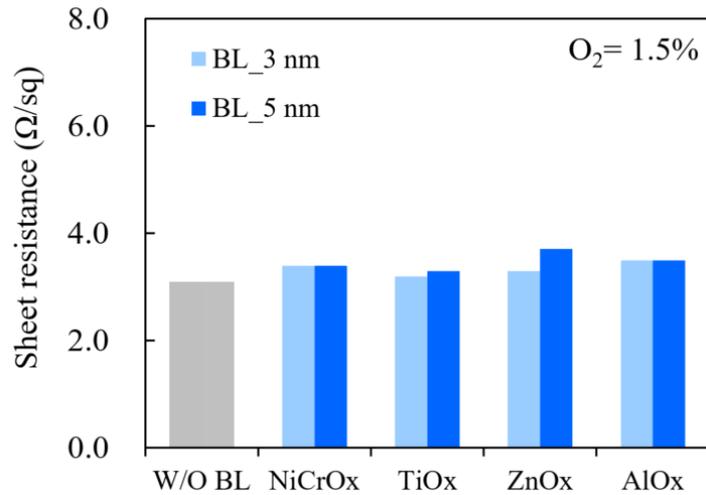


図 5.3 ガラス/ZnO/Ag/酸化物 BL 層の膜抵抗値

図 5.4 は、ガラス/ZnO/Ag 直上に酸素導入量 2.9%の雰囲気中で BL 層を成膜した試料の膜抵抗値を示す。酸素導入量 1.5%では、すべての構成で 4.0 Ω/sq 以下であったが、酸素の導入量を増加させることで、NiCrOx や AlOx を BL 層とした場合での膜抵抗値が顕著に増大した。これは、成膜雰囲気の酸素導入量は一定ではあるが、Ag に到達・拡散し膜抵抗率を増大させる酸素粒子の数が材料によって異なり、NiCrOx や AlOx ではその量が多くなる特性をもつことが原因だと想定している。したがって、BL 層を酸化物とする場合には、一定の限度で酸素導入量を制御することが必要になると考えられる。

TiOx や ZnOx では BL 層成膜後の膜抵抗値は、4.0 Ω/sq 以下を維持していた。特に、TiOx が BL 層の場合では、膜抵抗値は変化すること無く 3.2 Ω/sq であった。酸素導入量が 2.9%の場合でも、TiOx が最も BL 層に適していることが確認できた。

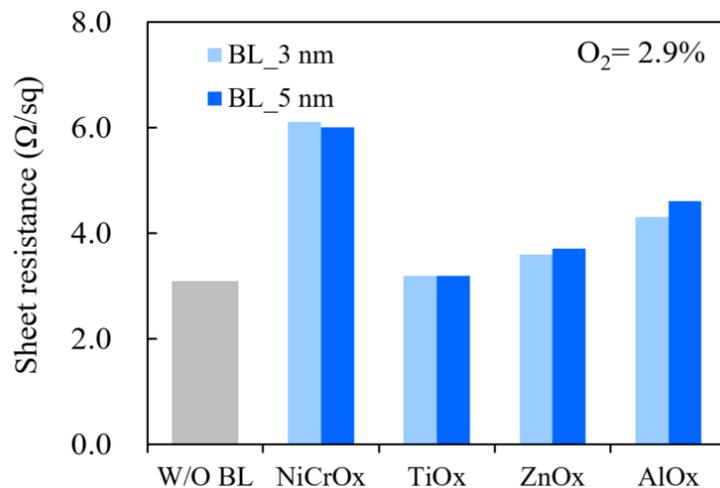


図 5.4 ガラス/ZnO/Ag/酸化物 BL 層の膜抵抗値 O₂=2.9%

図 5.5 には、Ti 及び TiO_x を BL 層とし、その成膜時の酸素導入量に対する各構成での膜抵抗値を示す。メタルの Ti、酸素を 1.5%、2.9% 及び 5.0% 導入した雰囲気中で成膜した TiO_x を BL 層とした。基準となる BL 層無し 3.1 Ω/sq に対して、メタルの Ti では 4.0～4.2 Ω/sq、TiO_x の 1.5%、2.9% の酸素導入量では 3.2～3.3 Ω/sq となり、さらに酸素導入量を増やした場合では、膜抵抗値が測定できなくなった。成膜雰囲気中に酸素が多い場合では、Ag が凝集したり、Ag₀ や Ag₂O に変化したことが原因と考えられる⁹⁾。図 5.4 で酸素導入量を 2.9% に増やした NiCrO_x や AlO_x の膜抵抗値が増大傾向にあったことも同じ現象が一部でのみ発生したと考えられる。

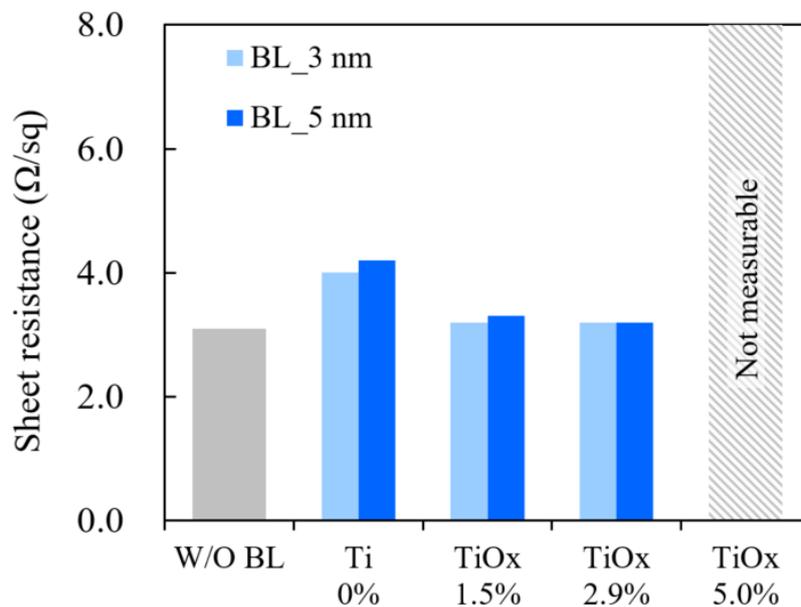


図 5.5 ガラス/ZnO/Ag/BL 層(Ti、TiO_x)の膜抵抗値

5.2.4 膜抵抗値変化の原因分析_XRD 測定

図 5.6 に BL 層がメタルの場合のアウトオブプレーン Ag (111) ピークの比較を示す。膜抵抗値が増大した Zn や Al の Ag (111) ピーク位置が高角度側へシフトしていることが確認できた。図 5.7 はインプレーン測定による Ag (220) ピーク比較を示す。ピーク位置に変化は見られない。4 種類のメタル BL 層の中でも相対的に膜抵抗値が増大しているのは Zn、Al を BL 層とした場合であったが、アウトオブプレーンでの Ag (111) ピーク位置に特に変化が見られた構成と一致した。

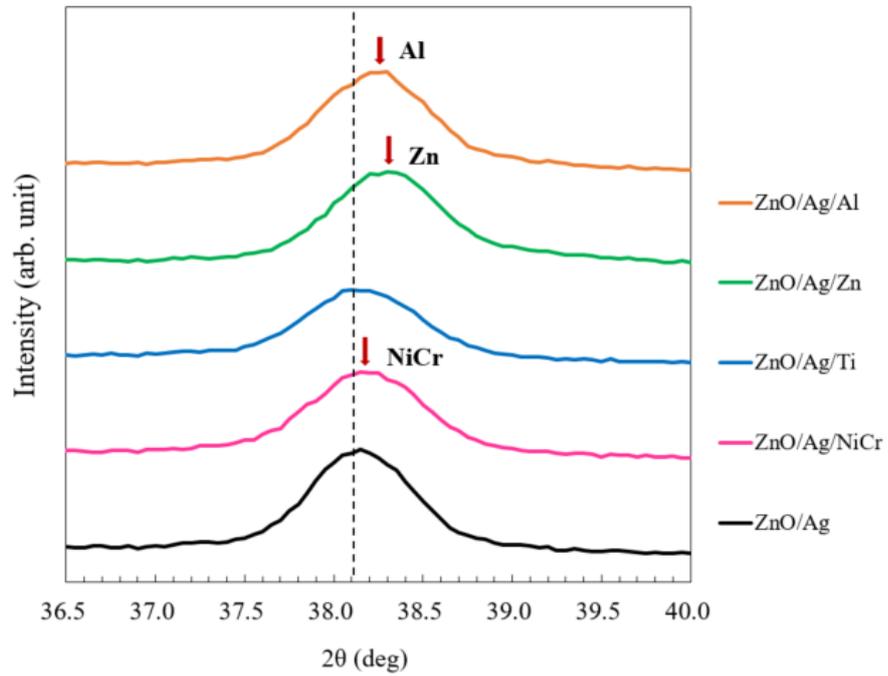


図 5.6 ガラス/ZnO/Ag/メタル BL 層の Ag(111)ピーク位置比較

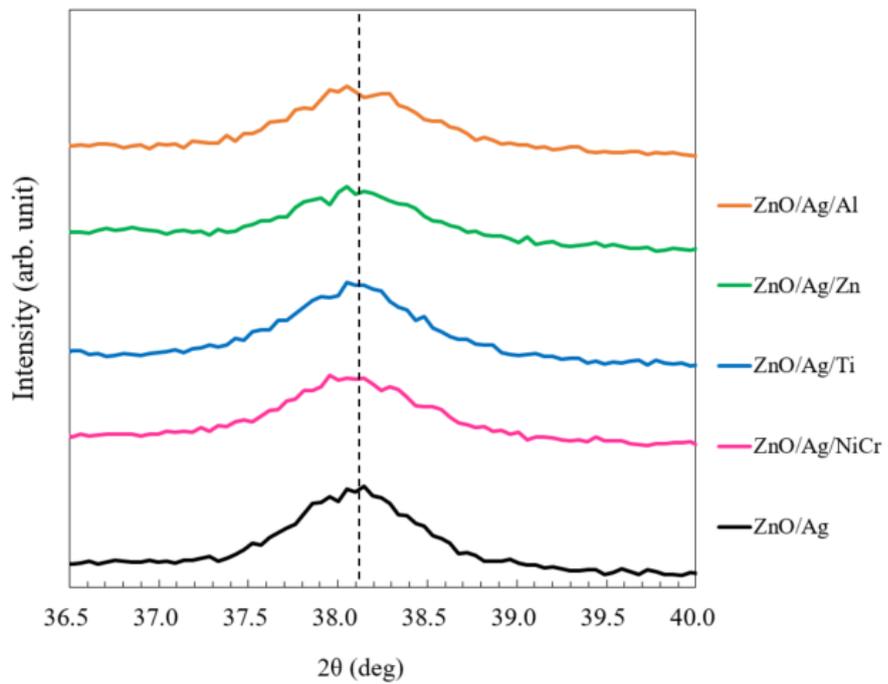


図 5.7 ガラス/ZnO/Ag/メタル BL 層の Ag(220)ピーク位置比較

表 5.3 に、ガラス/ZnO/Ag/メタル BL 層の XRD 測定、2DXRD 測定により得られた各種の特性を示す。ガラス/ZnO/Ag と比較して、BL 層を成膜した場合は、Ag (111) 面間隔が狭く、結晶粒子のサイズが小さい傾向が見られた。最も膜抵抗値が増大したガラス/ZnO/Ag/Zn において、Ag (111) 面間隔が 2.349 Å で最も狭くなったことが分かった。この BL 層の成膜条件が酸素を導入した反応性スパッタでないことから、Ag 層上から BL 層の元素をスパッタリングによって打ち込むことによって Ag に影響を及ぼしていると考えられ、XRD の結果からは、Ag (111) ピークがシフトしたことから BL 層の元素が入り込んでいる可能性が高いと思われる。膜抵抗値が増大する因子として Ag (111) の配向性が変化した影響を考える必要があるが、ガラス/ZnO/Ag/Zn 構成を 2DXRD で測定した半値幅は 16.5 deg であり、基準となるガラス/ZnO/Ag の 16.4 deg との差はなかった。Ag 層上から BL 層の元素がスパッタリングによって打ち込まれることに着目すると、BL 層を構成する原子が Ag の中に入り込む現象が起きていると考えられる。BL 層の原子半径の大きさは、Ag 1.44 Å に対して、Ti が 1.47 Å と大きく、Al:1.43 Å、Zn:1.38 Å、Cr:1.30 Å、Ni:1.24 Å であり¹⁰⁾、Ag より原子半径が小さい元素から構成される BL 層を成膜した試験体と Ag (111) ピーク位置が高角度側へシフトした試験体とで一致した。

表 5.3 ガラス/ZnO/Ag/メタル BL 層の XRD、2DXRD 測定結果

	Sheet resistance (Ω/sq)	Ag(111)		Ag(220)		FWHM (2DXRD) Ag(111) (deg)
		d-spacing (Å)	Grain size (Å)	d-spacing (Å)	Grain size (Å)	
ZnO/Ag	3.1	2.359	129	1.445	106	16.4
ZnO/Ag/NiCr	3.7	2.356	117	1.446	96	16.3
ZnO/Ag/Ti	4.2	2.359	117	1.446	100	17.9
ZnO/Ag/Zn	6.7	2.349	125	1.446	98	16.5
ZnO/Ag/Al	4.8	2.354	125	1.446	102	16.1

図 5.8 には、酸素導入量 1.5% の NiCrO_x と AlO_x、酸素導入量 2.9% の TiO_x と ZnO_x を BL 層として成膜した場合のアウトオブプレーン Ag (111) ピーク比較を示す。図 5.9 はインプレーン測定による Ag (220) ピーク比較である。メタル BL 層の場合とは異なり、いずれのグラフでもピーク位置のシフトは見られなかった。酸素を導入した場合には、到達する粒子が亜酸化物となることで物理的に大きくなるため、又は化学的に安定になるため Ag に影響を及ぼさなくなったと想定できる。

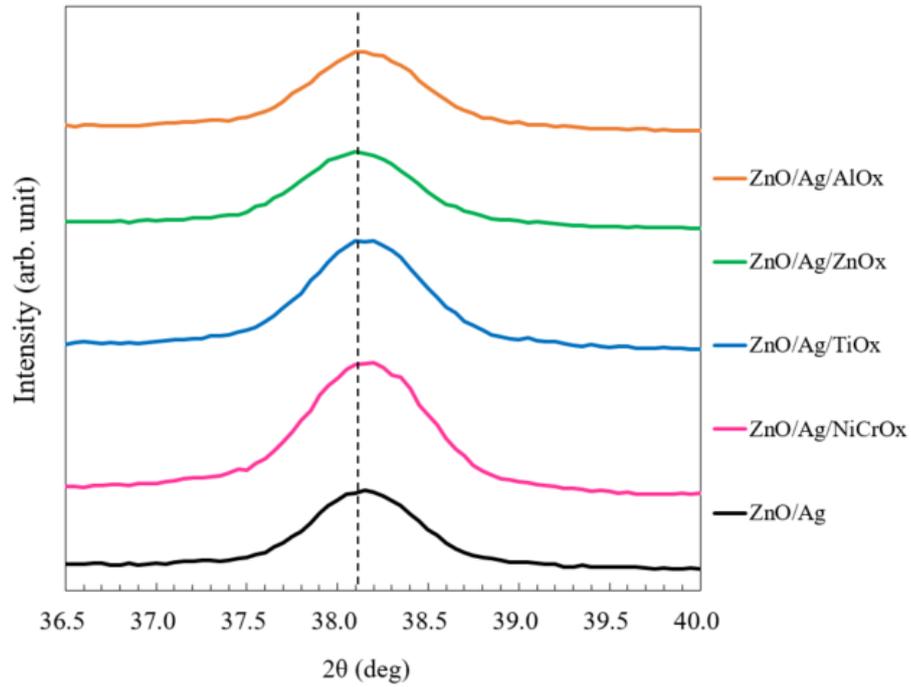


図 5.8 ガラス/ZnO/Ag/酸化物 BL 層の Ag(111)ピーク位置比較

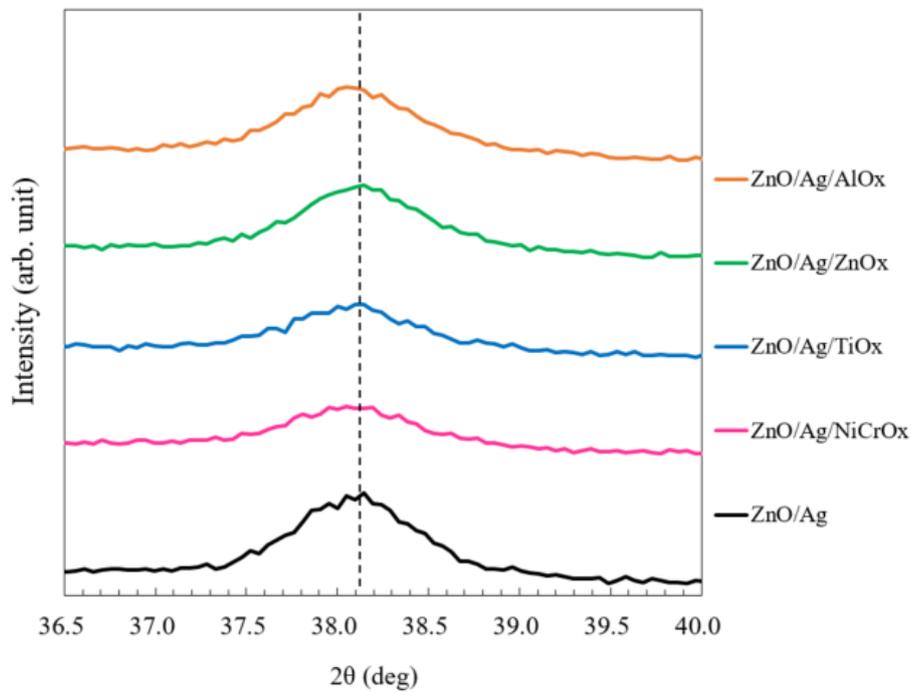


図 5.9 ガラス/ZnO/Ag/酸化物 BL 層の Ag(220)ピーク位置比較

表 5.4 にガラス/ZnO/Ag/酸化物 BL 層の XRD、2DXRD 測定結果を示す。BL 層をメタルにした場合と異なり、Ag (111) 面間隔が狭くなる現象は見られなかった。結晶粒径は、ガラス/ZnO/Ag と比較して BL 層を成膜した場合にやや小さくなる傾向であった。2DXRD で測定した Ag (111) の半値幅が、BL 層無し試験と比較して小さくなったのもメタル BL 層と異なる結果である。BL 層を成膜することで配向性が一部改善したが、膜抵抗値は低減されなかった。配向性向上のメカニズムの解明は今後の課題である。

表 5.4 ガラス/ZnO/Ag/酸化物 BL 層の XRD、2DXRD 測定結果

	Sheet resistance (Ω /sq)	Ag(111)		Ag(220)		FWHM (2DXRD) Ag(111) (deg)
		d-spacing (\AA)	Grain size (\AA)	d-spacing (\AA)	Grain size (\AA)	
ZnO/Ag	3.1	2.359	129	1.445	106	16.4
ZnO/Ag/NiCrOx	3.4	2.359	116	1.445	93	13.3
ZnO/Ag/TiOx	3.2	2.359	122	1.446	99	15.0
ZnO/Ag/ZnOx	3.7	2.362	120	1.445	101	15.6
ZnO/Ag/AlOx	3.5	2.359	123	1.446	97	15.9

図 5.10 及び 5.11 にそれぞれ、ガラス/ZnO/Ag/メタル BL 層、ガラス/ZnO/Ag/酸化物 BL 層の 2DXRD の回折像を示す。比較のために、上部にはガラス/ZnO/Ag の回折像を表示した。すべての画像の中央に Ag (111) の回折像が確認できるため、Ag (111) に優先配向していることが分かる。図 5.10 では、ガラス/ZnO/Ag とガラス/ZnO/Ag/メタル BL 層のすべてで差異は見られなかった。図 5.11 では、ガラス/ZnO/Ag/NiCrOx とガラス/ZnO/Ag/TiOx が Ag (111) の優先配向がやや強い傾向がみられた。ガラス/ZnO/Ag やメタル BL 層より酸化物 BL 層で優先配向が強いことが分かり、BL 層材料別では、TiOx や NiCrOx で配向性が強い傾向であった。

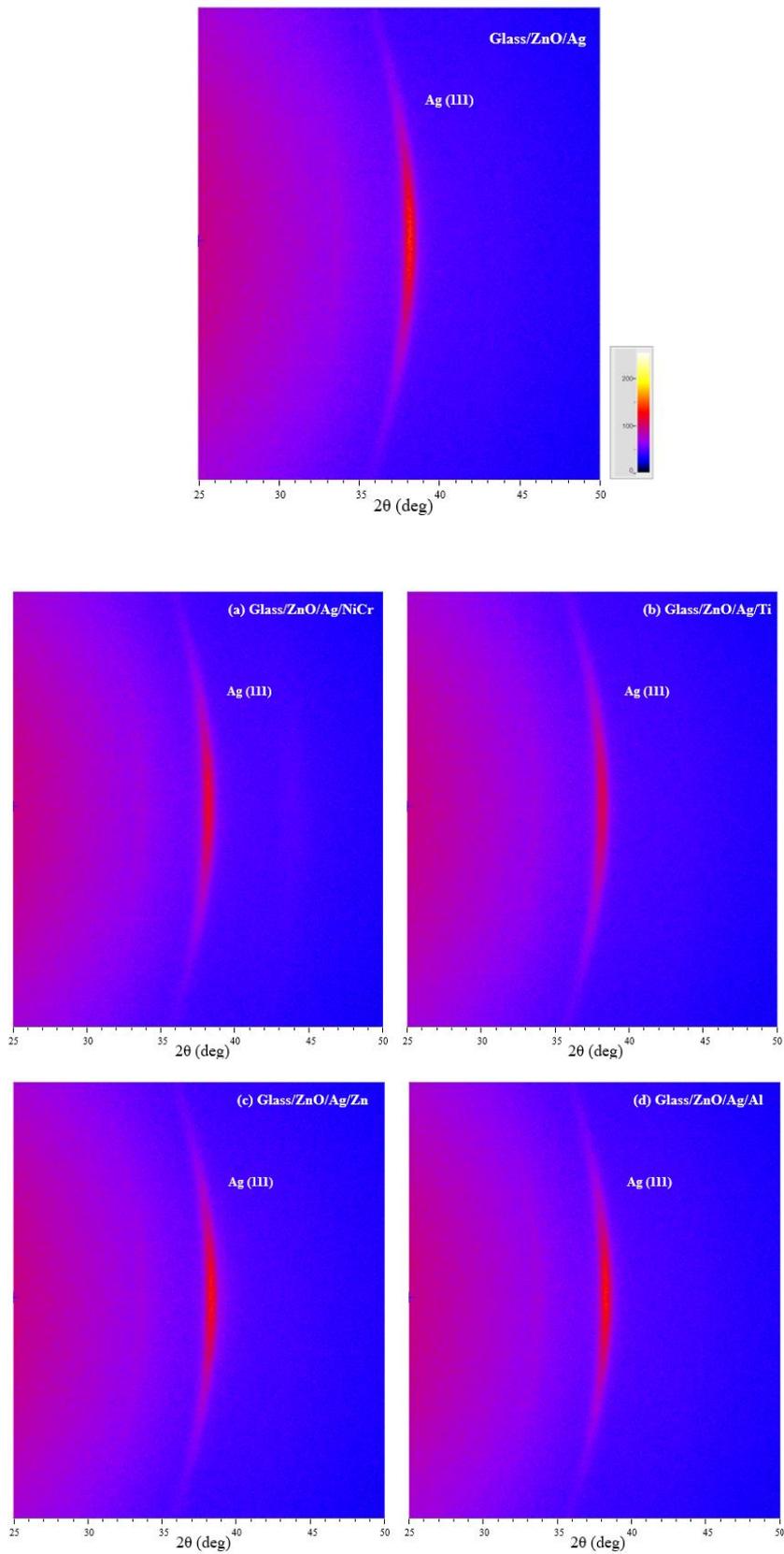


図 5.10 ガラス/ZnO/Ag/メタル BL 層の 2DXRD 回折像

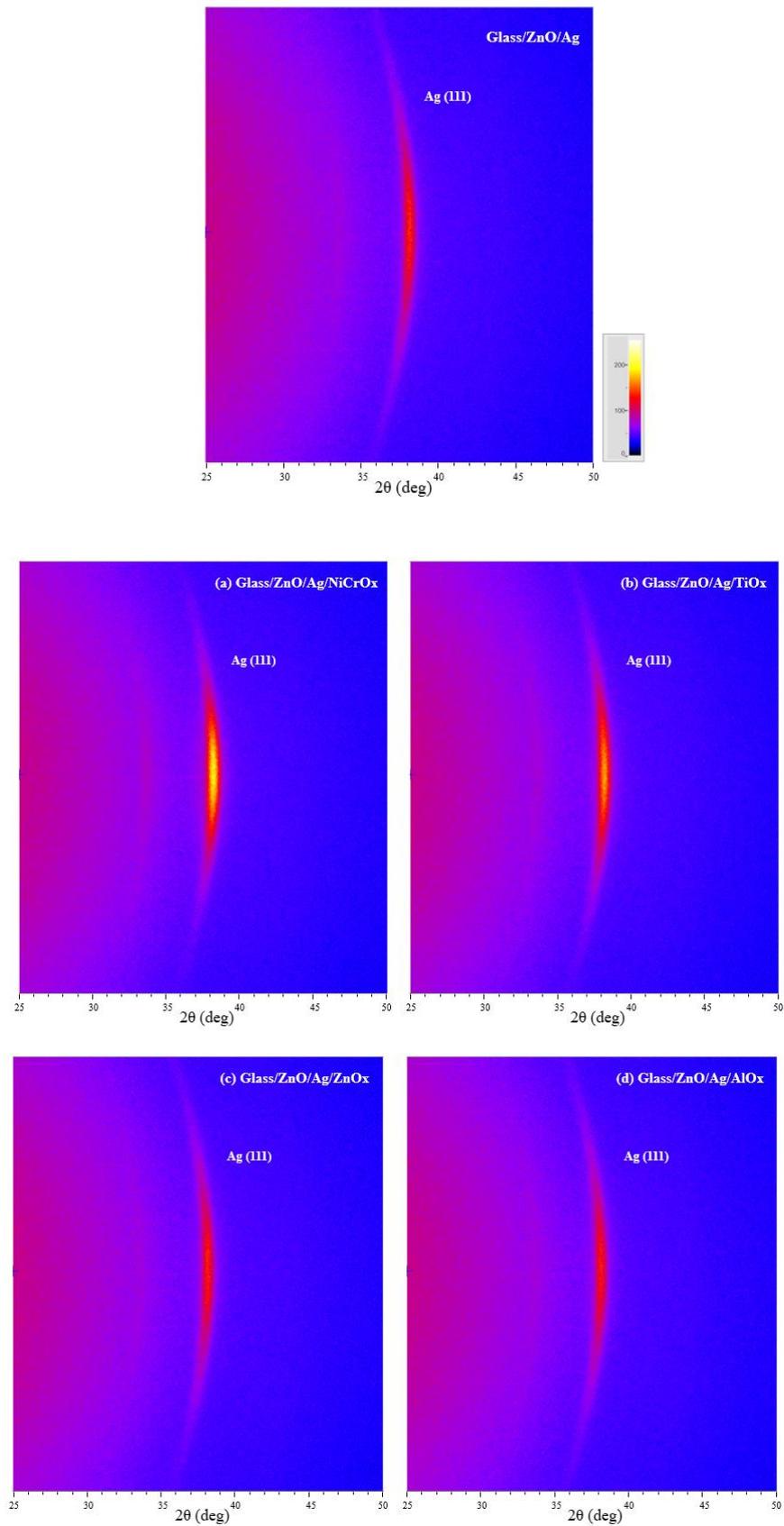


図 5.11 ガラス/ZnO/Ag/酸化物 BL 層の 2DXRD 回折像

5.2.5 膜抵抗値変化の原因分析_AFM 測定

薄膜はバルクと異なり、表面粗さの凹凸が膜厚に占める割合が大きくなるため、表面が粗いことが膜抵抗値を増大させることになる。図 5.12 にメタル BL 層を最上層とした試験体の AFM 画像を示す。BL 層の種類が、(a) NiCr、(b) Ti、(c) Zn、(d) Al の順番に最表面の Ra は、0.58 nm、0.55 nm、0.60 nm、0.70 nm であり、BL 層を成膜していないガラス/ZnO/Ag の Ra 1.0 nm に対して、すべての膜で粗さが小さくなっていた。Ag 表面粗さが小さくなると膜抵抗値は低減するが、実測した膜抵抗値は逆の傾向になっており、膜抵抗値の低い BL 層無しの表面粗さが大きく、膜抵抗値の高い構成は表面粗さが小さかった。BL 層の厚さが 5 nm であるため、Ag の粗さに BL 層が追従もしくは、凸部分に優先積層した表面粗さになると思われたが、BL 層を積層することで最表面は平滑さが増した。BL 層を成膜することで、最表面が平滑になっていることから、BL 層と Ag の界面の粗さが BL 層なしの Ra 1.0 nm より粗くなっているとは考え難い。したがって、メタル BL 層を成膜することで膜抵抗値が増大した主原因は表面粗さの変化では無いと考えられる。メタル BL 層の中では(d) Al の場合で表面粗さが最も大きく、(b) Ti の場合で、表面粗さが最も平滑に矯正されていた。

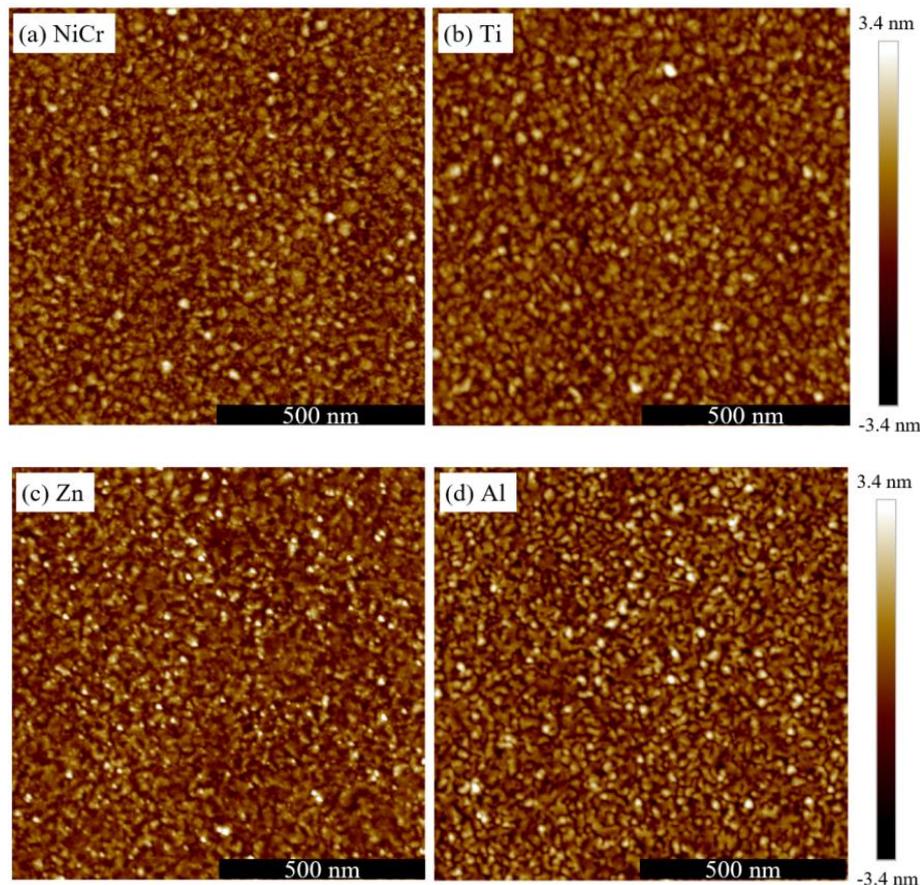


図 5.12 ガラス/ZnO/Ag/メタル BL 層の AFM 画像

酸化膜を BL 層にした場合には、膜抵抗値が増大していなかったため、その中でも特に膜抵抗値の変化が小さかった酸素導入量 2.9%の TiO_x を BL 層にした試料と膜抵抗値の変化が大きかった酸素導入量 2.9%で成膜した ZnO_x を BL 層とした試料の AFM 測定を実施した。結果を図 5.13 に示す。表面粗さは (a) TiO_x の試料で 0.61 nm、(b) ZnO_x の試料で 1.13 nm であり、(b) ZnO_x の試料で表面粗さが粗くなった。それぞれの膜抵抗値は、図 5.4 から (a) TiO_x が 3.2 Ω/sq、(b) ZnO_x が 3.7 Ω/sq であるため、BL 層の表面粗さが小さいと膜抵抗値が低減されていた。しかしながら、BL 層無しの場合では表面粗さは 1.0 nm でありながら、膜抵抗値が 3.1 Ω/sq と最も低い値となっている。本研究では、測定が困難である Ag と BL 層界面の粗さの代わりに BL 層の表面を AFM で測定し、膜抵抗値の高低と BL 層の表面粗さの相関性を確認する試みを実施したが相関性を明らかにすることはできなかった。

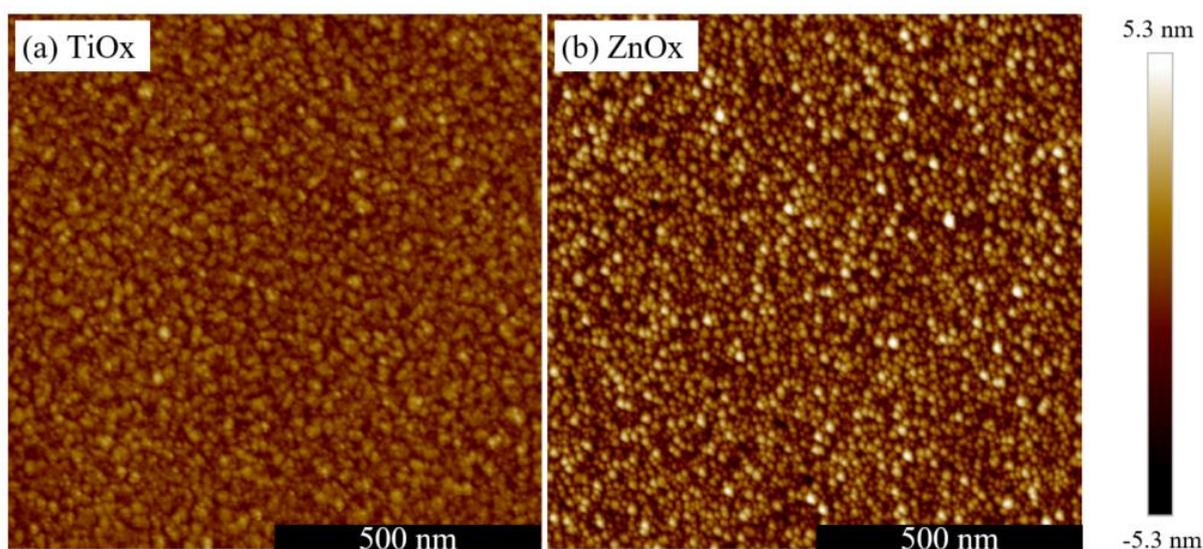


図 5.13 ガラス/ZnO/Ag/酸化膜 BL 層の AFM 画像

5.2.6 膜抵抗値変化の原因分析_SIMS 測定

5.2.4 の XRD のアウトオブプレーンの結果では、メタル BL 層を使用した試料の Ag (111) のピーク位置が高角度側へシフトしたことから、BL 層原子が Ag 膜中に侵入したと推測できた。本節では、Ag 膜中の BL 層原子の存在を SIMS による深さ方向分析で確認した。

試験体は、最も膜抵抗値が増大したガラス/ZnO/Ag/Zn と ZnO_x 酸化物 BL 層を用いたガ

ラス/ZnO/Ag/ZnO_xの2種類とした。BL層の膜厚は5 nmでZnO_xは酸素導入量2.9%で成膜した。分析中のエッチングによる打ち込み効果をなくすために、最上部のBL層をウェットエッチングした後に分析をした。

図5.14、図5.15にSIMS分析結果を示す。両方のAg膜中でZn元素が検出され、その濃度は表面から深さ方向に進むにつれて薄くなっていった。濃度の絶対値はメタルBL層の方で大きく、Zn元素がよりAg膜中に拡散していることが確認できた。膜抵抗値が増大したとZnの拡散には相関があると推定できた。

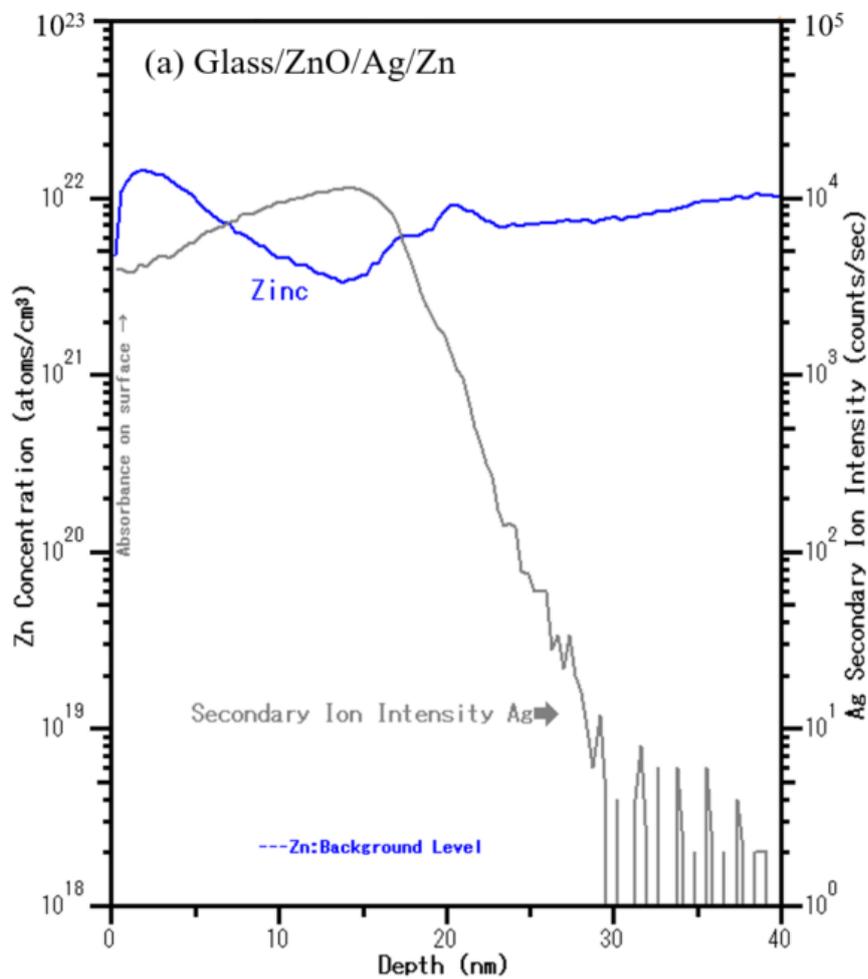


図 5.14 ガラス/ZnO/Ag/Zn の SIMS 分析結果

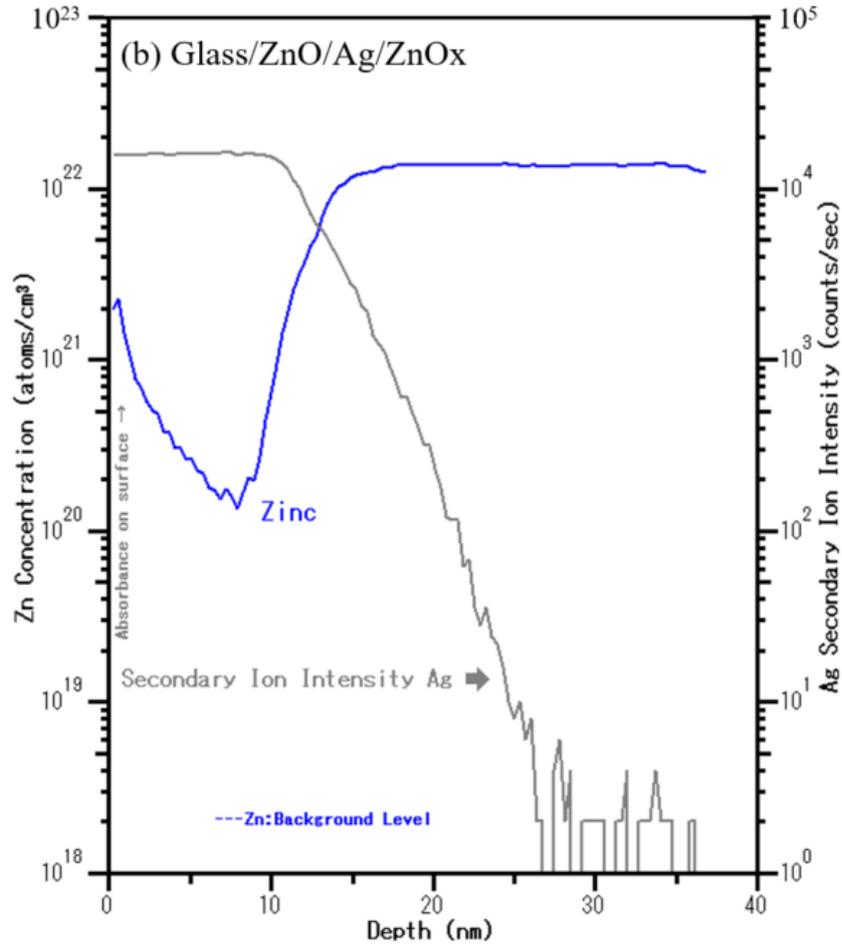


図 5.15 ガラス/ZnO/Ag/ZnOxの SIMS 分析結果

酸化物 BL 層成膜による膜抵抗値の変化は、XRD、AFM、SIMS の分析結果から、メタル BL 層を成膜するより酸化物 BL 層を成膜する方が電気抵抗率を低減した Ag を維持することが可能であり、電気抵抗率を増大する主原因は、Ag 膜中に BL 層原子が拡散することだと確認できた。酸素が存在する成膜条件で電気抵抗率が増大すると予想していたが、微量の酸素をいれることで BL 層の金属原子が酸素と結合し、金属原子の拡散を防ぐことができ、電気抵抗率を維持できることを見出すことができた。

5.3 ガラス/ZnO/Ag/BL 層/最上層によるブロッカー効果検証

BL 層を Ag 直上に成膜する際に膜抵抗値に及ぼす影響は、5.2 節の実験によって明らかになった。5.3 節では、更にその上に最上層 (TL 層) を成膜する時に、各 BL 層がブロッカーの役割を果たしているかを確認する。

5.3.1 実験方法

BL 層には図 5.1 に示した 8 種類を使用し、5.2.1 で示したのと同様にガラス/ZnO/Ag/BL

層を成膜した。その後、真空中で酸素が十分な雰囲気中で TL 層を積層した。BL 層まで成膜した試料と TL 層まで積層した試料の膜抵抗値を比較することで、ブロッカー効果を検証した。表 5.5 に成膜条件を示す。TL 層は、ZnO 及び TiO₂ とした。

表 5.5 ブロッカー効果検証の成膜条件

		下地層	銀層	ブロッカー (BL)	最上層 (TL)	
ターゲット	材料	Zn	Ag	4種類	Zn	Ti
	純度	4N	4N	3N~	4N	4N
電力	(W)	100	100	適宜	100	300
膜厚	(nm)	20	14	3又は5	可変	可変
成膜圧力	(Pa)	0.4	0.2	0.4	0.4	0.3
O ₂ 量	(%)	40	0	可変	40	30

5.3.2 最上層成膜による膜抵抗値の増大

図 5.16 に BL 層が無い場合に TL 層を成膜した場合の膜抵抗値の変化を示す。膜構成は、ガラス/ZnO/Ag/TL 層である。TL 層 ZnO を成膜することで、3.1Ω/sq から 3.3Ω/sq へ膜抵抗値が増大し、TiO₂ を TL 層にすると膜抵抗値が測定不能になった。BL 層無しで TL 層を成膜することで Ag が酸化されることがわかっており⁹⁾、本研究でも TiO₂ を成膜することで膜抵抗値が測定できないことから同様の Ag が酸化する現象が起きていると想定できた。本研究の ZnO 成膜条件では、十分に酸化させた TL 層を成膜した場合でも、Ag にダメージをわずかしき与えないことがわかった。酸素が Ag より Zn に優先的に結合することや TiO₂ 成膜時よりも成膜電力が低いためにボンバードメント効果が小さかったことと同時に成膜時間が短かったことも要因と推測している。

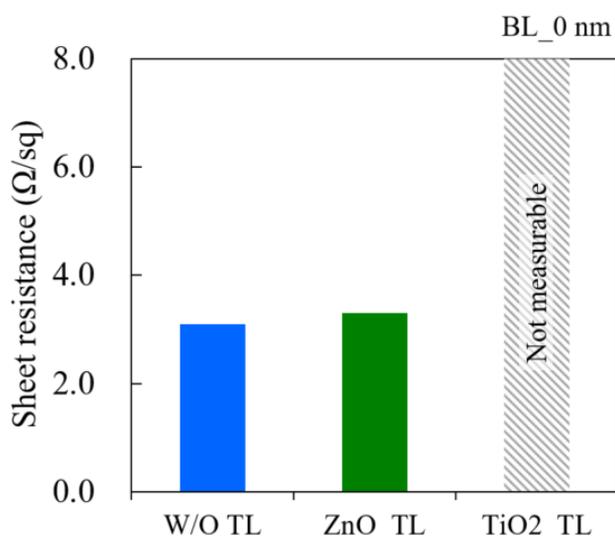


図 5.16 BL 層が無い場合の TL 層成膜前後の膜抵抗値変化

次に、ガラス/ZnO/Ag/BL層/TL層構成を用いて、TL層にZnOを成膜し、BL層の違いによる膜抵抗値の変化を検証した。

5.3.3 メタル BL 層のブロッカー効果

ガラス/ZnO/Ag/メタル BL 層 5 nm 上に TL 層として酸化膜 ZnO を 20 nm 成膜した。TL 層の成膜前後での膜抵抗値を測定した結果を図 5.17 に示す。比較の基準とするのは BL 層が無い場合となるが、図 5.16 でも示した様に TL 層を成膜することで、膜抵抗値は 3.1 Ω /sq から 3.3 Ω /sq へ増大している。5.2 で確認した様に、各メタル BL 層を Ag 上に成膜した時点で BL 層が Ag へ拡散するため、W/O BL 試料での 3.2 Ω /sq の値より膜抵抗値は増加している。その上で、続けて TL 層を成膜した場合には、NiCr と Ti は、膜抵抗値が大きく増大していないことから、ブロッカー効果を発揮していることが確認できた。Al の場合では、ブロッカー効果は特に低く 1.5 Ω /sq 以上膜抵抗値を増大する結果になった。

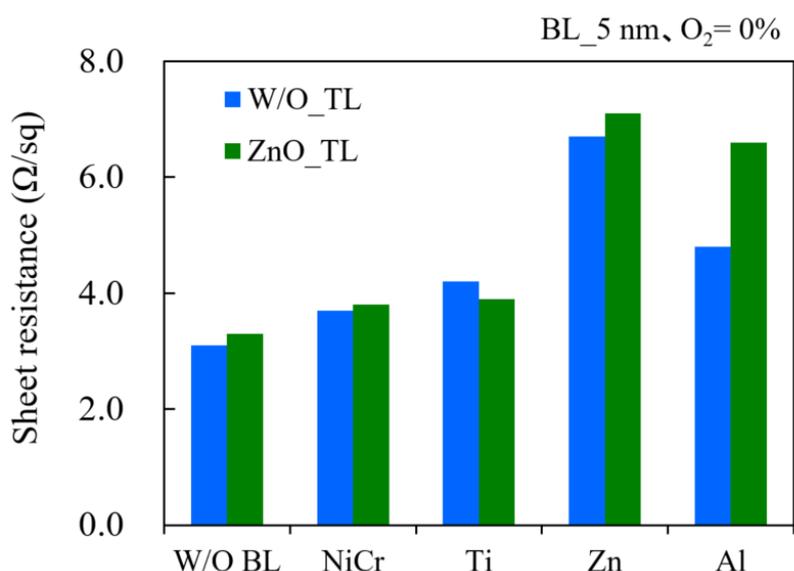


図 5.17 ガラス/ZnO/Ag/メタル BL 層(5 nm)/ZnO の膜抵抗値

本研究では、BL 層の厚さを 3 nm 又は 5 nm が適切として厚さを選択しているが、BL 層の膜厚に対してのブロッカー効果を確認するために、メタル BL 層 (Ti) の厚さを変更して TL 層の成膜前後で膜抵抗値の変化を確認した。図 5.18 にその結果を示す。厚さ 1 nm の場合では、BL 層を成膜しても膜抵抗値が増大しなかったが、TL 層を成膜すると、W/O BL 試料より膜抵抗値が増大する結果となりブロッカー効果がなかった。3 nm、5 nm では、ブロッカーの効果が発揮していることが確認できた。

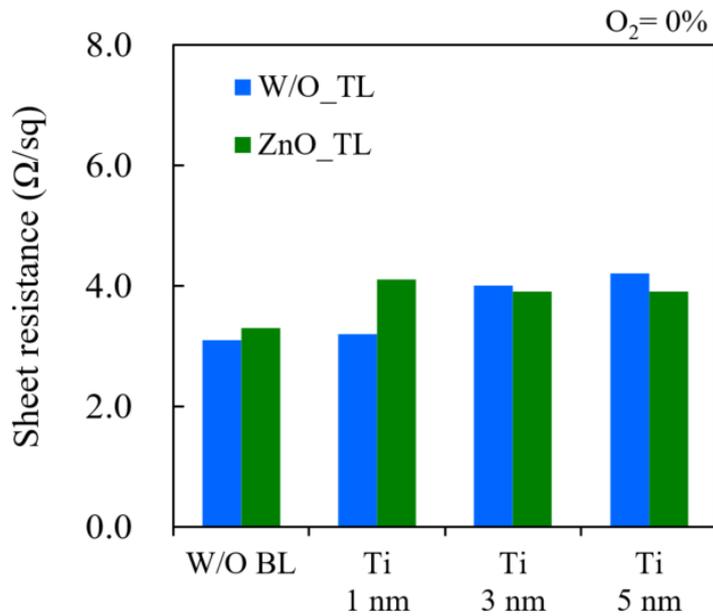


図 5.18 ガラス/ZnO/Ag/Ti (X nm)/ZnO の BL 層膜厚と膜抵抗値

5.3.4 酸化物 BL 層のブロッカー効果

メタル BL 層のブロッカー効果の確認方法と同様に、酸化物 BL 層のブロッカー効果を確認した。膜構成は、ガラス/ZnO/Ag/酸化物 BL 層 5 nm/TL 層とし、各 BL 層は酸素導入量 1.5% の雰囲気中で成膜し、TL 層は酸化膜 ZnO で厚さは 20 nm とした。

TL 層を成膜する前後での膜抵抗値の変化を図 5.19 に示す。基準とした BL 層が無い場合では、TL 層成膜後に 3.3 Ω/sq の膜抵抗値に対して、TiO_x を BL 層とした場合で最も膜抵抗値が低い値を示し、その数値は 3.2 Ω/sq となった。

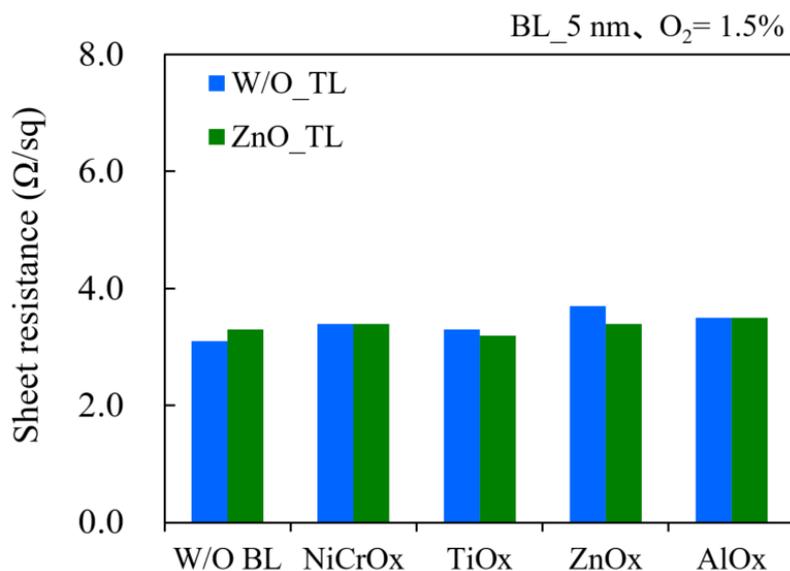


図 5.19 ガラス/ZnO/Ag/酸化物 BL 層 (O₂=1.5%)/ZnO の膜抵抗値

次に、酸素導入量を 2.9% で成膜した BL 層のブロッカー効果を確認した。同様の手法で、TL 層を成膜する前後での膜抵抗値の変化を測定した。結果を図 5.20 に示す。酸素導入量を 2.9% に増加させると、NiCrOx を BL 層とした場合には、すでに膜抵抗値が成膜前で増大し、AlOx の場合には、TL 層成膜後に外観の変色と膜抵抗値のバラツキが大きいことが確認でき、BL 層として適当で無いことが確認できた。膜抵抗値が最小となったのは、TiOx を BL 層とした場合であった。

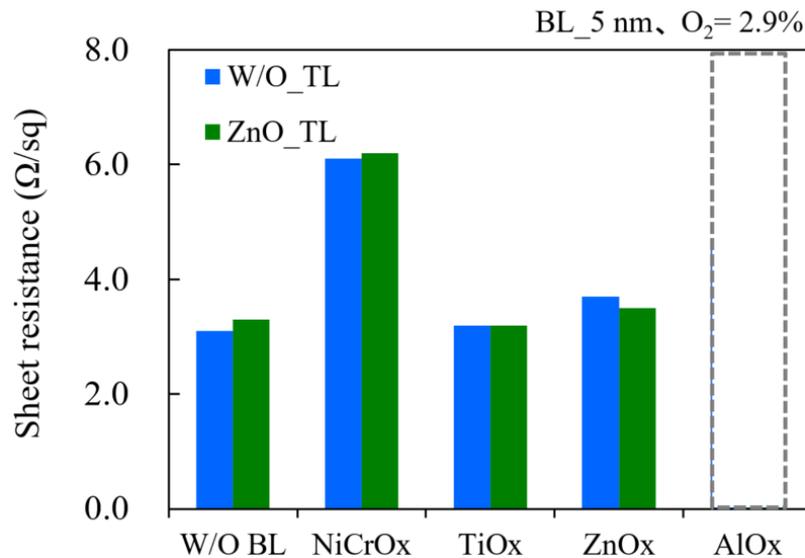


図 5.20 ガラス/ZnO/Ag/酸化物 BL 層 (O₂ = 2.9%) /ZnO の膜抵抗値

更に薄い BL 層においてもブロッカー効果が発現するかを確認するために、BL 層厚さ 3 nm の場合で膜抵抗値を確認した。BL 層には、酸素導入量を 2.9% とした TiOx 及び ZnOx を選択し、TL 層の有無で膜抵抗値の変化を確認した結果を図 5.21 に示す。

TiOx 及び ZnOx とも 3 nm の場合でもブロッカー効果が確認でき、TiOx 3 nm の BL 層での膜抵抗値 3.1 Ω/sq、TiOx 5 nm の BL 層での 3.2 Ω/sq が低い値を示した。

5.2 及び 5.3 節の結果から、BL 層として有利に働くのは、メタルの状態より酸化物の状態成膜した場合であり、8 種類の中では TiOx が最も BL 層として適していた。

多層膜の TL 層には、Ag に影響を及ぼして膜抵抗値をやや増大させる ZnO と膜抵抗値が測定不能になる TiO₂ の 2 つがあり、本節では TL 層を ZnO としてブロッカー効果を確認したが、BL 層 TiOx では厚さが 3nm、5nm でブロッカー機能を十分に果たすことが確認できた。

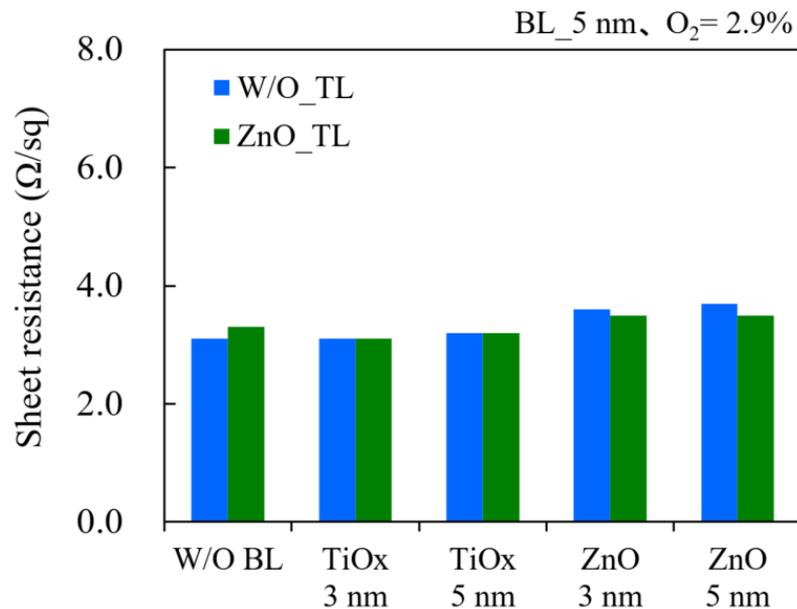


図 5.21 ガラス/ZnO/Ag/BL 層/ZnO 構成での BL 層膜厚と膜抵抗値

5.4 最下層 TiO₂ による断熱性能向上と最上層 TiO₂ に対するブロッカー効果検証

最下層 (LM 層) を挿入することで電気抵抗率を低減できることが、先行事例において、ガラス/TiO₂/ZnO/Ag 構成によって明らかにされている¹¹⁾。

本節では、LM 層を挿入した構成であるガラス/LM 層/ZnO/Ag/BL 層を用いて BL 層を成膜することが膜抵抗値に与える影響を検証し、ガラス/LM 層/ZnO/Ag/BL 層/TL 層を用いて、TL 層を ZnO 及び TiO₂ とした場合の BL 層のブロッカー効果の有無を確認した。

5.4.1 実験方法

BL 層は図 5.1 に示した 8 種類を使用し、5.3.1 で成膜したガラス/ZnO/Ag/BL 層に LM 層を挿入し、ガラス/LM 層/ZnO/Ag/BL 層を成膜する。その後、真空中で酸素が十分な雰囲気 TL 層を積層した。BL 層まで成膜した試料と TL 層まで積層した試料の膜抵抗値を比較することで、ブロッカー効果を検証した。表 5.6 に成膜条件を示す。本章における LM 層は第 3 章で効果を確認した TiO₂ のみを選択したため、本章での LM 層表記はすべて TiO₂ 膜である。

表 5.6 ブロッカー効果検証の成膜条件 (LM 層有り)

		LM層	下地層	銀層	BL層	TL層	
ターゲット	材料	Ti	Zn	Ag	4種類	Zn	Ti
	純度	4N	4N	4N	3N~	4N	4N
電力	(W)	300	100	100	適宜	100	300
膜厚	(nm)	20	20	14	3又は5	可変	可変
成膜圧力	(Pa)	0.3	0.4	0.2	0.4	0.4	0.3
O ₂ 量	(%)	30	40	0	可変	40	30

5.4.2 最上層成膜による膜抵抗値の増大

図 5.22 に BL 層が無い場合に TL 層を成膜した場合の膜抵抗値の変化を示す。膜構成は、ガラス/LM層/ZnO/Ag/TL層である。TL層 ZnO を成膜することで、 $2.4\ \Omega/\text{sq}$ から $2.8\ \Omega/\text{sq}$ へ膜抵抗値が増大し、TiO₂ を TL 層にすると膜抵抗値が測定不能になった。TL 層を成膜することで膜抵抗値が増大する傾向は、LM 層が無い場合と同様の傾向を示し、TL 層を TiO₂ にした場合に膜抵抗値が測定できなくなったが、ZnO の場合では膜抵抗値が増大するものの測定することが可能な範囲での増大であった。

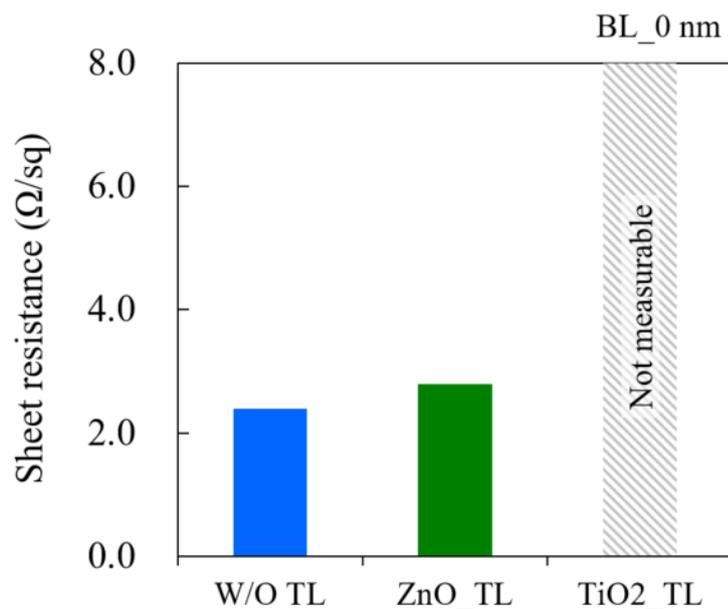


図 5.22 BL 層が無い場合の TL 層成膜前後の膜抵抗値変化 (LM 層有り)

5.4.3 BL 層成膜による膜抵抗値の変化

LM 層を挿入したガラス/LM 層/ZnO/Ag/BL 層の膜抵抗値を図 5.23 に示す。LM 層を挿入した場合には LM 層が無い場合と比較して、すべての BL 層の場合で膜抵抗値が低減され、その低減幅は、 $0.6 \sim 1.3 \Omega/\text{sq}$ の範囲であった。各 BL 層の成膜前後での膜抵抗値を比較すると、LM 層が無い場合と同様の傾向を示し、膜抵抗値は、Zn や Al を成膜することで大きく上昇し、NiCr や Ti を成膜する場合で膜抵抗値がやや維持されることがわかった。しかしながら、BL 層を成膜することで膜抵抗値が増大するため、メタル BL 層はブロッカーに適さなかった。

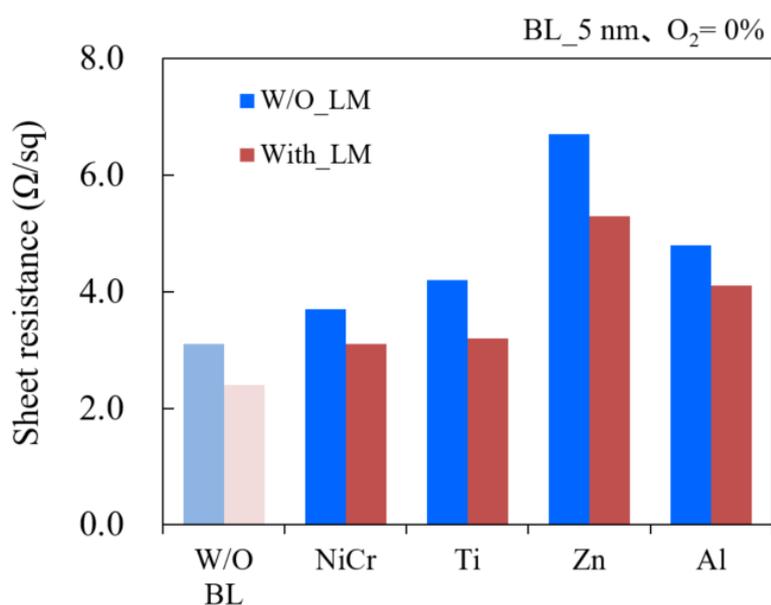


図 5.23 ガラス/LM 層/ZnO/Ag/BL 層 ($\text{O}_2 = 0\%$) の膜抵抗値

図 5.24 は BL 層を酸化膜 ($\text{O}_2 = 1.5\%$) にした場合の膜抵抗値である。LM 層が無い場合と同様に TiO_x を BL 層とした試料で最も膜抵抗値が低くなった。そして、BL 層無しの場合とほぼ同じ膜抵抗値を維持することがわかった。

また、図 5.25 は BL 層を酸化膜 ($\text{O}_2 = 2.9\%$) にした場合の膜抵抗値である。成膜時の酸素導入量を 1.5% から 2.9% へ増加していくと、BL 層を NiCrO_x や AlO_x とした場合に膜抵抗値が増大する傾向があり、 AlO_x の場合には、試料の変色が見られ、膜抵抗値のバラツキが大きくなった。そのため、グラフ中は点線で表現した。最も膜抵抗値が低くなったのは、 $\text{O}_2 = 2.9\%$ の場合でも、 TiO_x を BL 層とした場合であり、BL 層を成膜する前と変わらず $2.4 \Omega/\text{sq}$ となった。

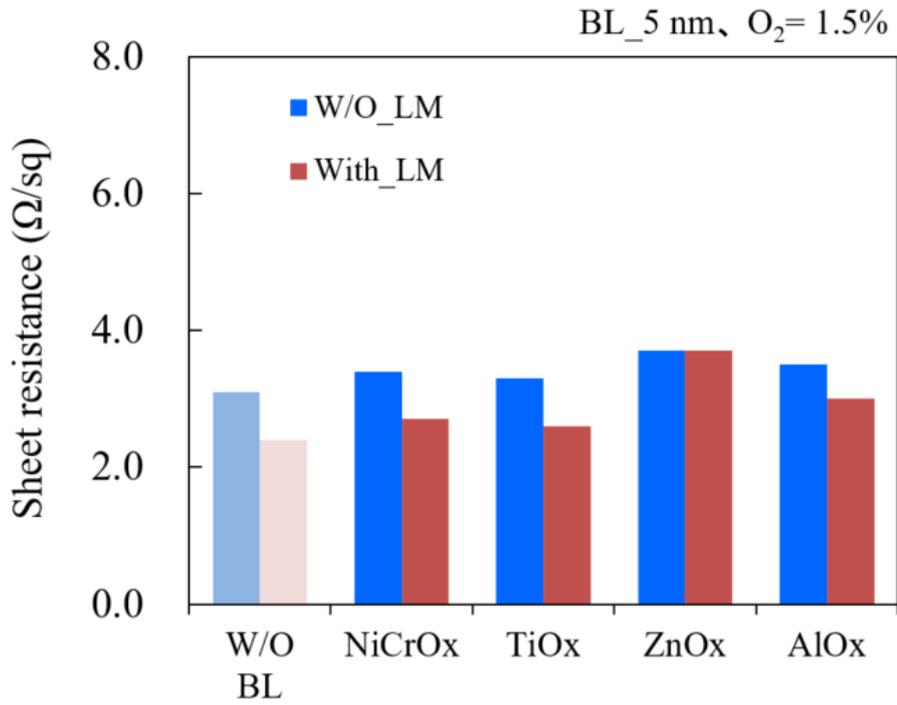


図 5.24 ガラス/LM 層/ZnO/Ag/BL 層 (O₂ = 1.5%) の膜抵抗値

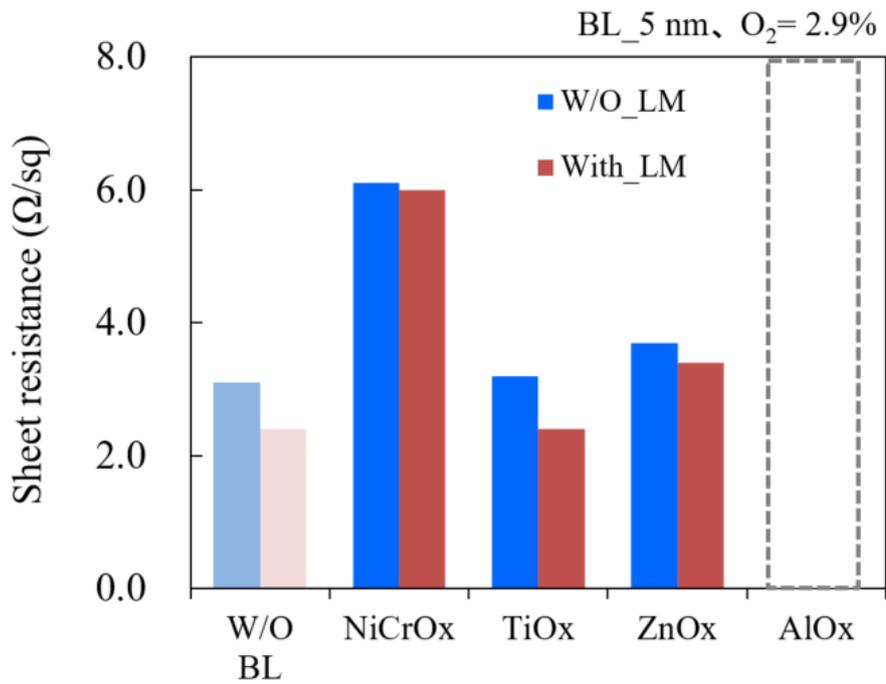


図 5.25 ガラス/LM 層/ZnO/Ag/BL 層 (O₂ = 2.9%) の膜抵抗値

表 5.7 に、LM 層を挿入して BL 層まで成膜した試料の XRD、2DXRD の測定結果を示す。5.2.6 節で Zn が Ag 膜中に拡散していることが確認され、Ag (111) の面間隔が狭いことや膜抵抗値が増大していることと相関があることを確認したが、LM 層を挿入した試料でも同様の傾向であった。BL 層に Zn を使用した場合が最も膜抵抗値が大きく、アウトオブプレーンで測定した Ag (111) の面間隔は狭くなっていた。LM 層を挿入することで、全体的に膜抵抗値が下がっていることと Ag (111) の配向性が向上していることも確認できた。

表 5.7 ガラス/LM 層/ZnO/Ag/BL 層の XRD、2DXRD 測定結果

	O ₂ volume (%)	Sheet resistance (Ω/sq)	Ag(111)		Ag(220)		FWHM (2DXRD) Ag(111) (deg)
			d-spacing (Å)	Grain size (Å)	d-spacing (Å)	Grain size (Å)	
TiO ₂ /ZnO/Ag	-	2.4	2.358	135	1.445	102	5.3
TiO ₂ /ZnO/Ag/NiCr	0	3.1	2.355	127	1.446	96	5.5
TiO ₂ /ZnO/Ag/Ti	0	3.2	2.358	131	1.446	95	5.7
TiO ₂ /ZnO/Ag/Zn	0	5.3	2.349	125	1.447	107	5.0
TiO ₂ /ZnO/Ag/Al	0	4.1	2.353	131	1.445	101	5.3
TiO ₂ /ZnO/Ag/NiCrOx	1.5	2.7	2.356	121	1.445	93	5.3
TiO ₂ /ZnO/Ag/TiOx	2.9	2.4	2.357	127	1.445	95	5.5
TiO ₂ /ZnO/Ag/ZnOx	2.9	3.4	2.357	135	1.444	105	5.0
TiO ₂ /ZnO/Ag/AlOx	1.5	3.0	2.358	134	1.444	98	5.2

5.4.4 ブロッカー効果の確認

図 5.26 に BL 層を Ti 系、Zn 系を選択し、TL 層を ZnO にした場合の膜抵抗値の比較を示す。LM 層を挿入しているため、BL 層が無い場合の TL 層成膜前の膜抵抗値 2.4 Ω/sq が基準となる。また、TL 層成膜前と成膜後の膜抵抗値の差が小さいほどブロッカー効果が高いということである。

Ti 系より Zn 系の方が BL 層を成膜することによって膜抵抗値が増大し、TL 層を成膜した後も Zn 系の方が高かった。Ti 系、Zn 系ともに、酸素導入量を増加させていくと、膜抵抗値が低くなる傾向があった。Ti 系では、最も膜抵抗値が低い酸素導入量が 2.9% の場合に BL 層成膜後で 2.4 Ω/sq、その後の TL 層成膜後で 2.5 Ω/sq であった。BL 層が無い場合では、TL 層成膜前で 2.4 Ω/sq、TL 層成膜後で 2.8 Ω/sq であるため、TiOx がブロッカーの役割を果たしていることがわかった。

次に、同じく BL 層に Ti 系、Zn 系を選択し、TL 層は TiO_2 とした場合の膜抵抗値の比較を図 5.27 に示す。5.4.2 でも示したが、BL 層が無い場合に TL 層に TiO_2 を成膜すると、膜抵抗値が測定できない状態になるほど銀にダメージを与える。この原因は、膜抵抗値が増大する現象は TL 層成膜時の酸素プラズマの影響が強いためだと想定しているが、この成膜条件と同じ TL 層 TiO_2 を BL 層上へ成膜した前後で膜抵抗値を測定した結果である。BL 層がある場合では、Ti 系、Zn 系のすべての条件で TL 層成膜後も膜抵抗値が測定できていることから、ブロッカー効果が発現していることがわかる。膜抵抗値の変化の傾向は、図 5.25 に類似しており、Ti 系より Zn 系の方が BL 層を成膜することによって膜抵抗値が増大し、TL 層を成膜した後も膜抵抗値が高いままであった。Ti 系、Zn 系ともに、酸素導入量を増加させていくと、膜抵抗値が低くなる傾向があった。Ti 系では、最も膜抵抗値が低い酸素導入量が 2.9% の場合に BL 層成膜後で $2.4 \Omega/\text{sq}$ 、その後の TL 層成膜後で $2.5 \Omega/\text{sq}$ であった。

Ag へ大小のダメージを与える 2 種類の TL 層を用いてブロッカー効果を検証した結果、TL 層の種類に依らず BL 層が膜抵抗値の増大を抑制したことが確認できた。本研究で用いた BL 層は、 AlO_x ($\text{O}_2 = 2.9\%$) を除いて、十分なブロッカー効果を保持することが確認され、酸素導入量を 2.9% とした TiO_x が BL 層として最適であることを見出した。

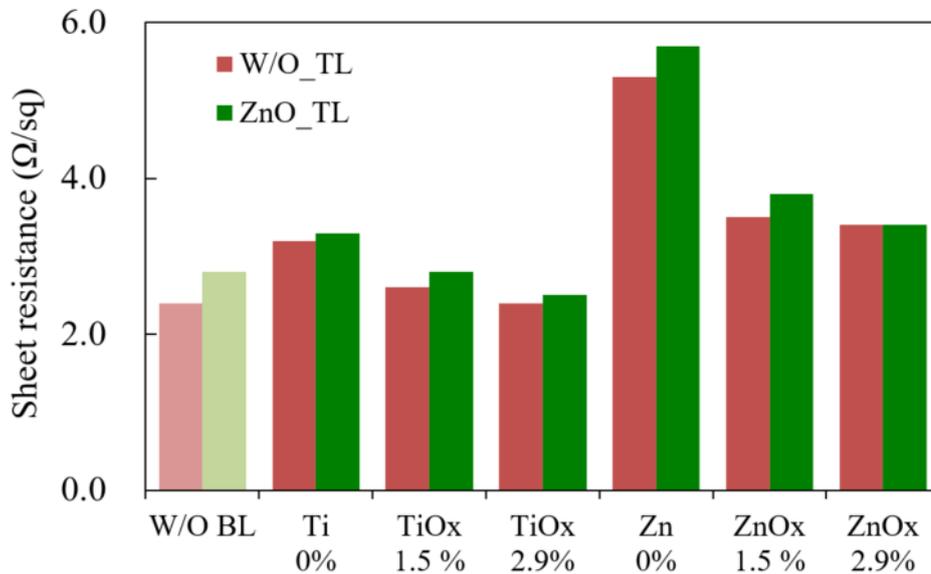


図 5.26 ガラス/LM 層/ZnO/Ag/BL 層/ZnO の膜抵抗値

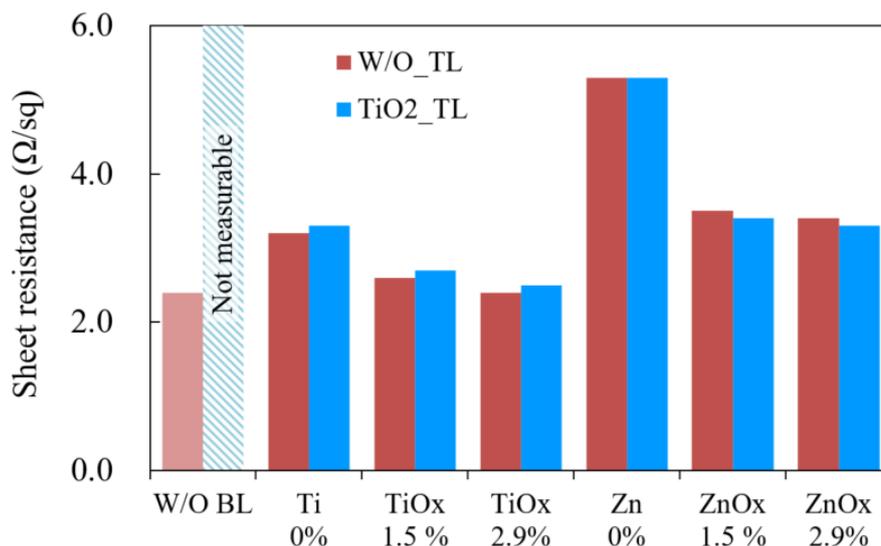


図 5.27 ガラス/LM 層/ZnO/Ag/BL 層/TiO₂ の膜抵抗値

5.5 Ag 系 Low-E 多層膜の評価

これまでの検証によって TiO_x (2.9%) が最も効果的な BL 層であることが確認でき、TL 層に対するブロッカー効果も明らかにすることができた。本節では、TL 層まで積層した Ag 多層膜を用いて、光学性能、断熱性能、耐環境性能を評価し、Ag 多層膜としての性能を確認した。

5.5.1 可視光透過率と断熱性の評価

BL 層の可視光透過率を確認するために、10 nm の単層膜を 3 mm フロートガラス（可視光透過率 90.8%）に成膜して分光透過率を測定した。結果を表 5.8 に示す。ZnO_x や AlO_x は 2.9% の酸素導入量で十分に透明となり、基板と同等の透過率に到達した。NiCrO_x や TiO_x は酸素の比率が 2.9% のとき、可視光透過率は 80% 以下であった。実際に多層膜中に積層した条件である酸素導入量を 2.9% とした TiO_x、5 nm の厚さでは、可視光透過率が 82.1% であった。可視光透過率を維持するという役割に対しては、TiO_x より ZnO などの方が BL 層として適していることがわかった。ZnO_x や AlO_x で可視光透過率が高くなった要因は、バンドギャップが可視光領域の 380 nm (3.3eV) より大きく、可視光領域での吸収がなく透明になったためと考えられた。

表 5.8 BL 層の可視光透過率比較

	Transmittance (%)			
	NiCr	Ti	Zn	Al
Single layer (10 nm O ₂ =0%)	22.7	33.1	77.9	22.8
Single layer (10 nm O ₂ =2.9%)	79.0	75.3	90.7	90.6

酸化膜/Ag/酸化膜の Ag 多層膜構成において、上下の酸化膜の厚さを変更することで、分光透過率曲線が変化し、可視光透過率や可視光反射率を最適化できることが知られている^{7, 12, 13)}。5.2 及び 5.3 の結果から、成膜時の酸素プラズマが微小であれば Ag 層にダメージを与えず、TL 層成膜後のブロッカー効果も十分にあると確認できた酸素導入量 2.9% で成膜した TiO_x、膜厚 5 nm を BL 層として、ガラス/ZnO/Ag/BL 層/ZnO の可視光域の分光特性を評価した。TL 層 ZnO 膜の膜厚を 20 nm から 10 nm 刻みで 50 nm まで変化させ得た分光透過曲線を図 5.28 に、分光反射曲線を図 5.29 に示す。参考に、Ag 層まで積層したガラス/ZnO/Ag の曲線も同図に示した。ガラス/ ZnO/Ag の可視光での透過率は、全体的に低い値を示しているが、Ag 層上部に透明な酸化膜 ZnO を成膜した場合には、反射光の光路差による干渉によって可視光域での反射を抑えて透過率が上昇した。膜厚が増加するに従って、透過率曲線の極大点は長波長側へ移動、同時に反射率曲線の極小点も長波長側へシフトしたことがわかった。最も人間の視覚に鋭敏な 550 nm で透過率が高くなったのは、TL 層 ZnO を 30 nm とした場合で 75.3% at 550 nm であった。

可視光透過率が最大になった条件は、ZnO の膜厚が 20 nm の場合では、80.9% at 451 nm であった。断熱性能は、 $3.2 \Omega/\text{sq}$ の膜抵抗値であった。放射率は、 $\varepsilon = 0.0129 \cdot R_{\square} - 6.7 \times 10^{-5} R_{\square}^2$ へ代入することで、 $\varepsilon = 0.04$ が求められた。

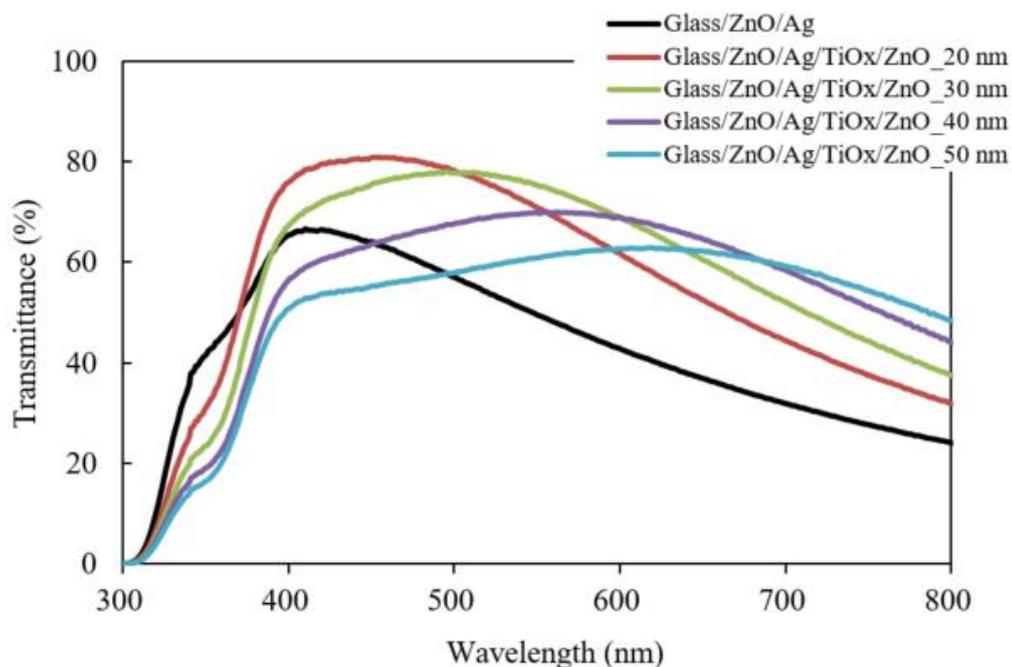


図 5.28 ガラス/ZnO/Ag/TiOx (5 nm)/ZnO の分光透過率曲線に及ぼす TL 層膜厚の影響

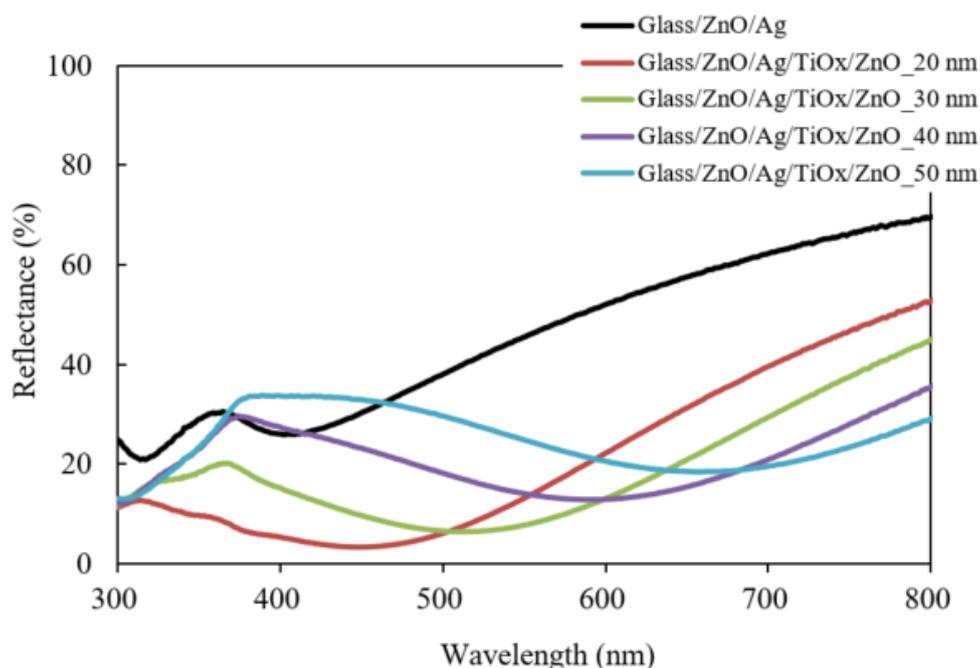


図 5.29 ガラス/ZnO/Ag/TiOx (5 nm)/ZnO の分光反射率曲線に及ぼす TL 層膜厚の影響

図 5.30 及び 5.31 に、LM 層を追加し、BL 層 TiOx の厚さを 3 nm としたガラス/LM 層/ZnO/Ag/BL 層 (TiOx)/TL 層 (ZnO) の分光透過率曲線と分光反射率曲線を示す。BL 層には、酸素導入量 2.9% で成膜した TiOx 3 nm を選択した。TL 層の膜厚を増加させることで、透過率曲線の極大点は長波長側へ移動、同時に反射率曲線の極小点も長波長側へシフトすることがわかった。ZnO の膜厚が 40 nm の時に 550 nm の可視光透過率が最も高くなり 86.4% となった。波長を限定しない場合では、ZnO の膜厚が 30 nm の時に、波長 485 nm で透過率が 88.1% であった。断熱性能は、 $2.4\Omega/\text{sq}$ の膜抵抗値であり、放射率は、 $\varepsilon = 0.0129 \cdot R_{\square} - 6.7 \times 10^{-5} R_{\square}^2$ へ代入することで、 $\varepsilon = 0.03$ が求められた。

次に、ガラス/LM 層/ZnO/Ag/BL 層 (TiOx)/TL 層 (TiO₂) の分光透過率曲線と分光反射率曲線を図 5.32 及び 5.33 に示す。BL 層には、酸素導入量 2.9% で成膜した TiOx 5nm を選択した。ZnO を TL 層にした場合と同等に、TL 層 TiO₂ の膜厚を増加させることで、透過率曲線の極大点は長波長側へ移動、同時に反射率曲線の極小点も長波長側へシフトすることがわかった。TiO₂ の膜厚が 25 nm の時に 550 nm の可視光透過率が最も高くなり 85.0% となった。TiO₂ を TL 層に使用した場合、550 nm に透過率の極大点をシフトさせるのに必要な TL 層の膜厚は ZnO の場合と比較して約 6 割であった。波長を限定しない場合では、TiO₂ の膜厚が 20 nm の時に、波長 489 nm で透過率が 85.3% であった。断熱性能は、

2.4 Ω/sq の膜抵抗値であったため、 $\varepsilon = 0.0129 \cdot R_{\square} - 6.7 \times 10^{-5} R_{\square}^2$ へ代入することで、放射率 $\varepsilon = 0.03$ が求められた。

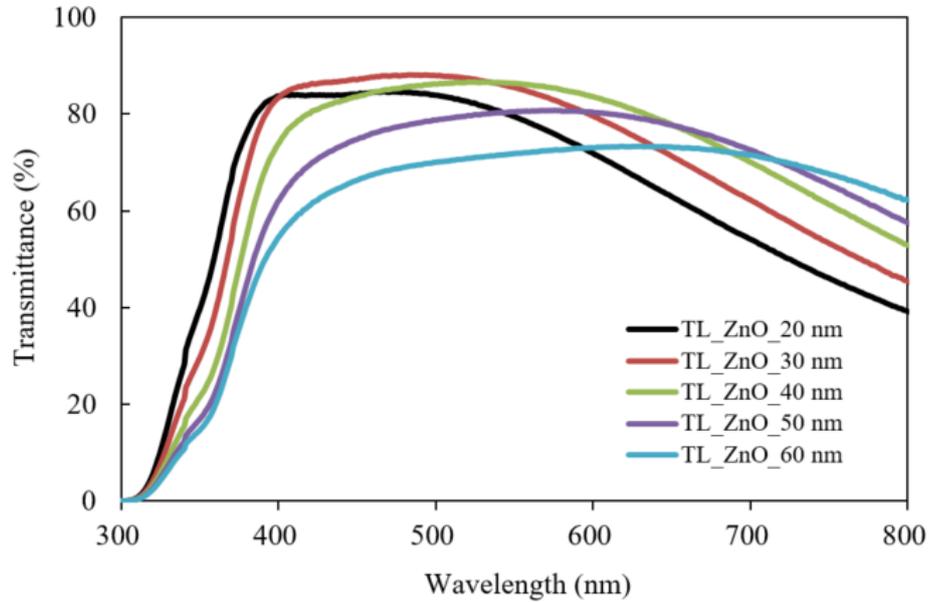


図 5.30 ガラス/LM 層/ZnO/Ag/TiOx (3 nm)/ZnO の分光透過率曲線に及ぼす TL 層膜厚の影響

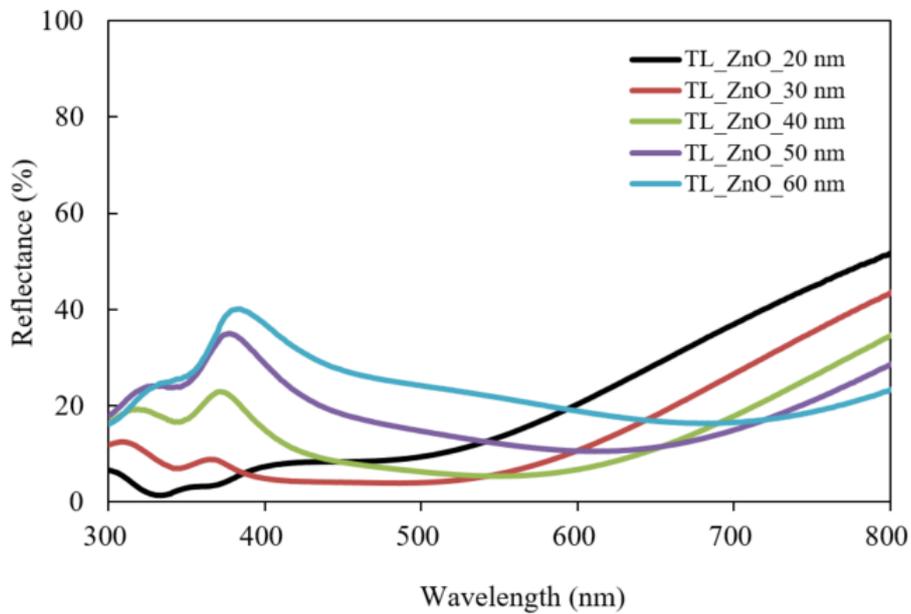


図 5.31 ガラス/LM 層/ZnO/Ag/TiOx (3 nm)/ZnO の分光反射率曲線に及ぼす TL 層膜厚の影響

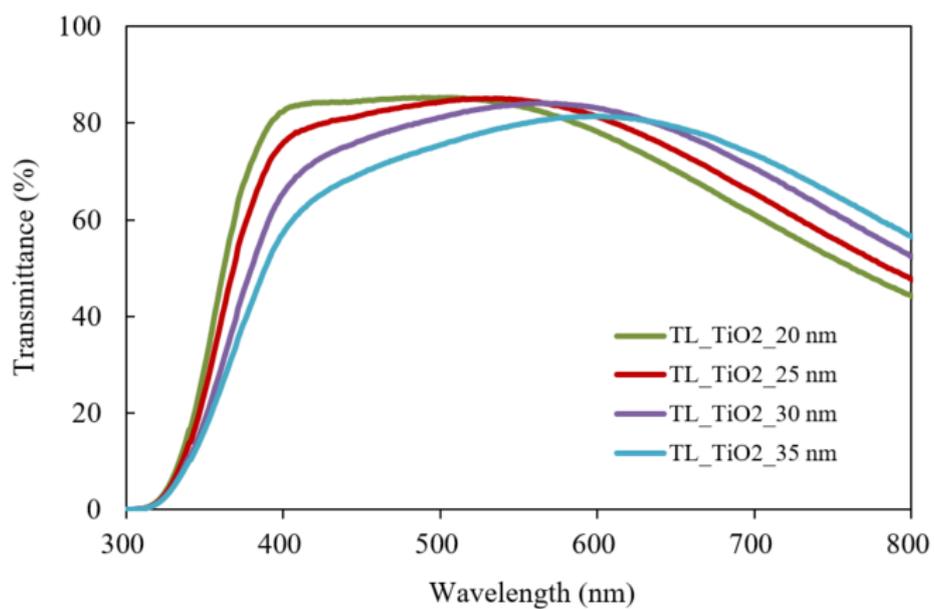


図 5.32 ガラス/LM 層/ZnO/Ag/TiO_x (5 nm)/TiO₂ の分光透過率曲線
に及ぼす TL 層膜厚の影響

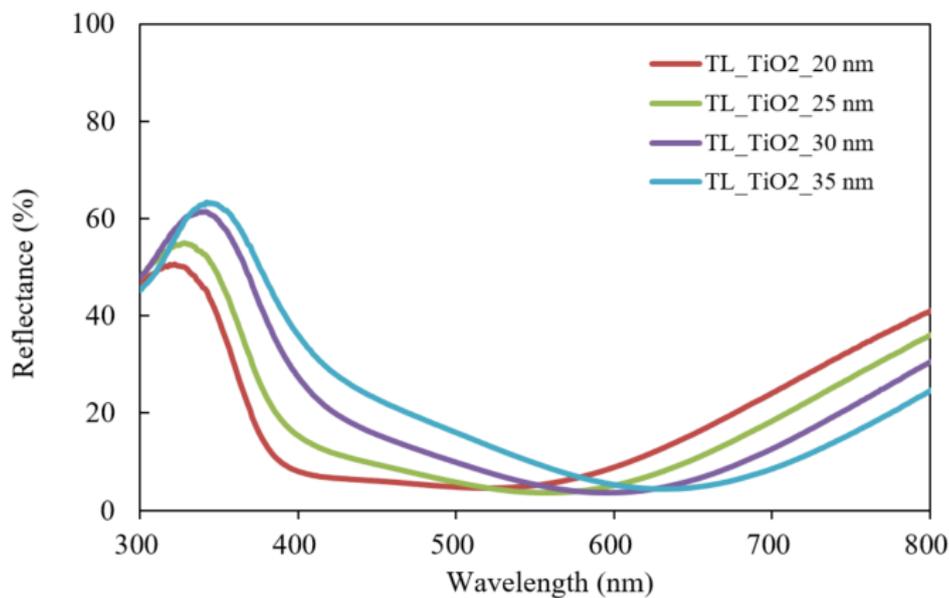


図 5.33 ガラス/LM 層/ZnO/Ag/TiO_x (5 nm)/TiO₂ の分光反射率曲線
に及ぼす TL 層膜厚の影響

以上の結果から得られた各測定値を表 5.9 に示す。比較のために、近年報告されている Ag 系 Low-E 多層膜の可視光透過率と膜抵抗値も示す¹⁴⁻¹⁶⁾。BL 層 TiO_x を用いたガラス

/ZnO/Ag/TiO_x(5 nm)/ZnO で可視光透過率 75%を達成し、更に、LM 層 TiO₂を挿入した 2 種類の 5 層構成で可視光透過率 85%以上を達成した。積層数は増加したが、最下層を挿入して 5 層にした構成で可視光透過率を上昇でき、膜抵抗値も低減させることができた。目的としていた高い可視光透過率と高断熱が両立できる 2 種類の膜構成を確認できた。

近年報告されている文献値の中では、ガラス/AZO/Ag/AZO¹⁴⁾ が最も可視光透過率が高く、膜抵抗値が低い事例であった。このサンプルは、ブロッカー層を成膜せずに、Ar 雰囲気 AZO ターゲットをスパッタすることで AZO 膜を Ag 直上に成膜する手法を用いている。この方法は Ag が酸素プラズマによる影響を受けないため有効な手段であり、ラボスケールで良く使われている。そのため、研究の事例も多く、性能比較をする対象となる。一方で、この酸化物ターゲットを使用する手法は、工業用大型スパッタリングコーターに適用するにはターゲット製作コストが高いという欠点があり、本研究で用いたメタルターゲットからの BL 層形成の技術がより実用的である。

本研究での最適な膜構成は、TL 層を ZnO としたガラス/LM 層/ZnO/Ag/TiO_x(3 nm)/ZnO であり、比較したガラス/AZO/Ag/AZO に対して、可視光透過率が 1.0%高く、膜抵抗値は 0.3 Ω/sq 低減できたことが分かる。

表 5.9 可視光透過率と断熱性の評価

	可視光	波長	最上層	上段: 膜抵抗値
	透過率 (%)	(nm)	膜厚 (nm)	下段: 放射率
ガラス/ZnO/Ag/TiO _x /ZnO	75.3	550	30	3.2 Ω/sq
	80.9	451	20	0.04
ガラス/TiO ₂ /ZnO/Ag/TiO _x /ZnO	86.4	550	40	2.4 Ω/sq
	88.1	485	30	0.03
ガラス/TiO ₂ /ZnO/Ag/TiO _x /TiO ₂	85.0	550	25	2.4 Ω/sq
	85.3	489	20	0.03
ガラス/AZO/Ag/AZO ¹⁴⁾	-	-	-	2.7 Ω/sq
	87.1	475	-	-
ガラス/ZnO/Ag/ZnO ¹⁵⁾	-	-	-	9.15 Ω/sq
	74.2	380_780	-	0.11
ガラス/AZO/Ag/AZO ¹⁶⁾	-	-	-	6.745 Ω/sq
	78.28	380_780	-	-

表 5.10 には、膜抵抗値と放射率、複層ガラスの U 値との関係を示す。U 値算出の仕様は、板厚 3 mm のガラスを 2 枚使用した 12 mm 厚の中空層を持つ複層ガラス構成で、室内側のガラスに Low-E 膜を配置、中空層にはアルゴンガスを充填したモデルとし、計算式は 1.2.2 複層ガラスの性能計算の式 (6) を用いた。この結果から、先行事例のガラス /AZO/Ag/AZO¹⁴⁾ と比較して、約 1.0% の断熱性能を向上することが確認できた。

表 5.10 膜抵抗値と放射率・U 値の関係

膜抵抗値 Ωsq^{-1}	放射率 —	U 値_Ar $\text{W}(\text{m}^2\text{K})^{-1}$
2.3	0.029	1.310
2.4	0.031	1.314
2.5	0.032	1.318
2.6	0.033	1.323
2.7	0.034	1.327
3.2	0.041	1.348

5.5.4 耐食性評価

図 5.33 に耐食性試験を実施した膜構成を示す。(a)、(b)、(c)ともに、Ag より下部の構成は、LM 層と下地層で構成し、(a)、(b)の BL 層には、 TiO_x ($\text{O}_2 = 2.9\%$, 5 nm) を選択し、(c)は BL 層を無しとした。(a)の TL 層は TiO_2 を成膜し、(b)と (c)は ZnO を成膜した。TL 層の厚さは 25 nm で統一した。サンプル数は $N = 2$ として耐食性試験を実施した。

試験は、恒温恒湿器を用いて 45°C 、95%RH の雰囲気中で 48 時間曝露し、可視光透過率、反射色 (Lab)、膜抵抗値の測定及び外観の変色・斑点発生を目視で確認した。可視光透過率と反射色の測定は、分光光度計を用いて、試験開始前と 48 時間曝露終了後に測定を実施した。膜抵抗値の測定及び外観の目視確認は試験開始前、24 時間後、48 時間曝露終了後に実施した。

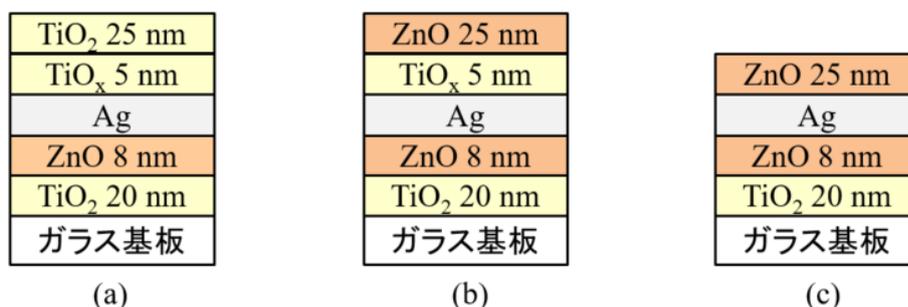


図 5.33 耐食性試験の膜構成

図 5.34 及び 5.35 に耐食性試験時の外観写真を示す。外観写真(1)の結果では、(a)の構成で試験 24 時間後にガラスの周辺付近に白い斑点が発生し始め、48 時間後に更に目立つ状態になった。(b)では 48 時間後にやや薄い斑点が数か所見られた。(c)は 24 時間後からやや薄い斑点が数か所見られた。外観写真(2)の結果も傾向は同じであり、(a)が最も外観異常がはっきりと現れ、(b)と(c)は集合した斑点は発生しなかったが、数か所にやや薄い斑点が見られた。

試料サイズ 30mm×30mm

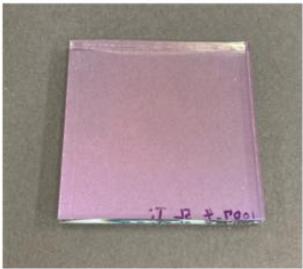
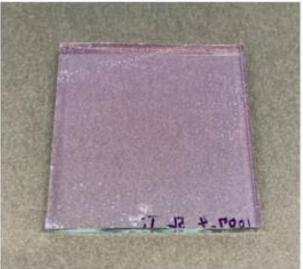
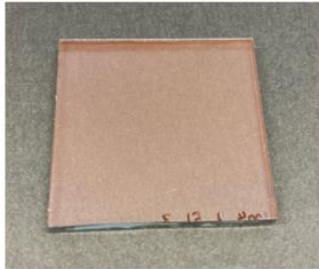
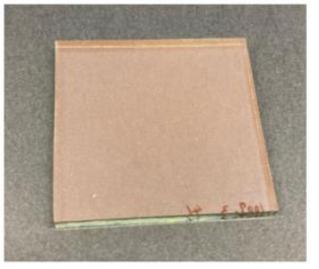
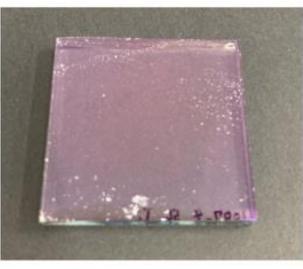
膜構成	(a) ガラス/TiO ₂ /ZnO/Ag/TiO _x /TiO ₂	(b) ガラス/TiO ₂ /ZnO/Ag/TiO _x /ZnO	(c) ガラス/TiO ₂ /ZnO/Ag/ZnO
試験前			
24時間促進後			
48時間促進後			

図 5.34 耐食性試験の結果_外観写真(1)

試料サイズ 30mm×30mm

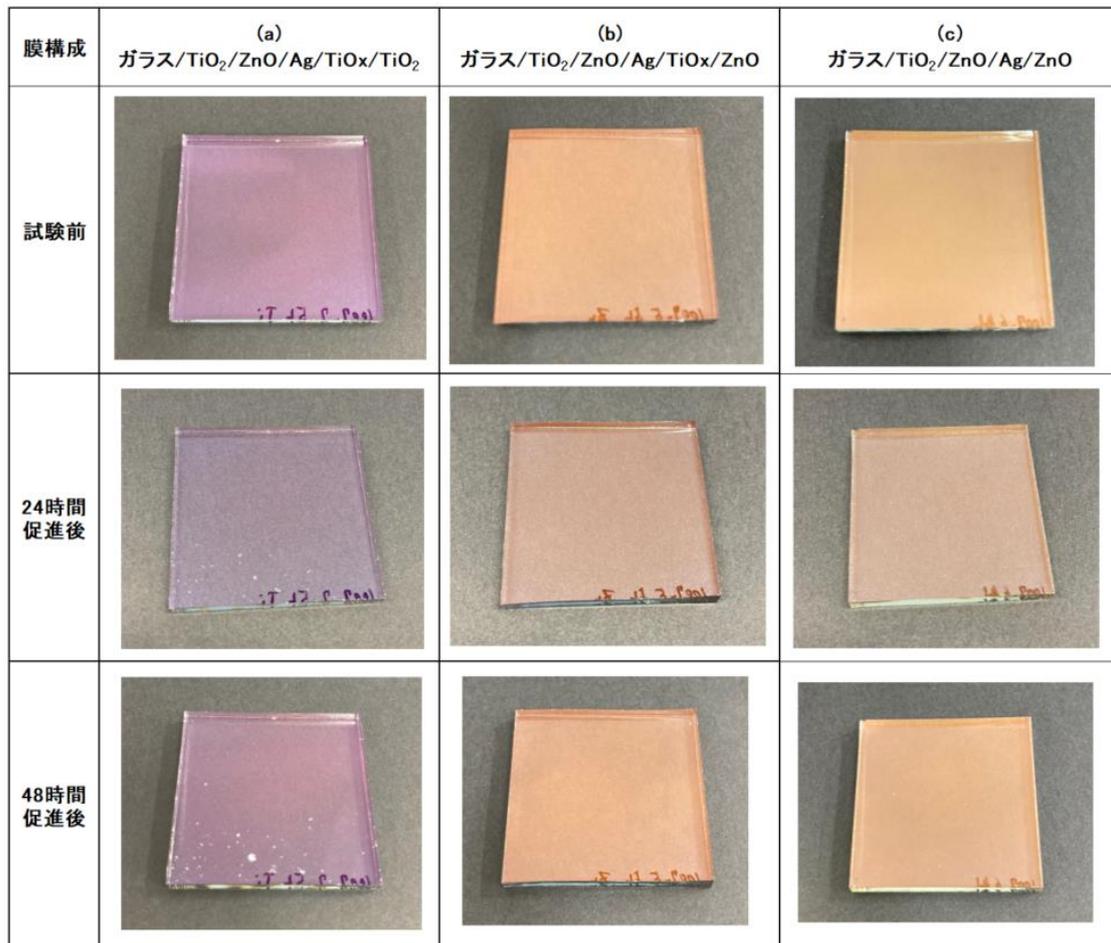


図 5.35 耐食性試験の結果_外観写真(2)

表 5.11 に耐食性試験から得られた可視光透過率、膜面反射色、膜抵抗値を示す。

試験体毎に、可視光透過率と膜面反射の 0h と 48h での変化を比較すると、いずれの試料でも顕著な差は見られなかった。外観の変化の確認では(a)が白い斑点を発生していたが、分光光度計における試料の測定部が試料中心付近の小さな範囲であったため、変化は数値化されていない。試験初期から反射色に大きな差があるのは、TL 層の膜厚を一定にしたために、材質によって光路差 nd (屈折率×膜厚) が変化した結果、干渉色が変わったためである。

膜抵抗値は、(a)の試料で曝露時間が長くなるに従って、 $0.5\sim 1.0\ \Omega/\text{sq}$ ほど増大していることがわかった。

表 5.11 耐食性試験の結果_透過・反射・膜抵抗値

		可視光透過率	膜面反射			膜抵抗値 (Ω /sq)
		T(%)	L	a	b	
(a)_1	0h	83.3	22.6	14.4	-8.0	2.33
	24h	-	-	-	-	2.38
	48h	83.2	22.7	14.4	-7.8	2.42
(a)_2	0h	82.8	22.7	14.8	-7.5	2.37
	24h	-	-	-	-	2.40
	48h	82.7	22.8	14.9	-7.1	2.42
(b)_1	0h	79.0	30.2	12.2	11.3	2.34
	24h	-	-	-	-	2.36
	48h	79.0	30.3	12.2	11.3	2.36
(b)_2	0h	78.1	30.4	12.8	11.7	2.37
	24h	-	-	-	-	2.39
	48h	78.3	29.9	12.9	11.4	2.39
(c)_1	0h	80.1	37.2	11.5	13.6	2.54
	24h	-	-	-	-	2.54
	48h	80.3	36.8	11.5	13.4	2.53
(c)_2	0h	79.7	37.8	11.4	13.6	2.54
	24h	-	-	-	-	2.54
	48h	80.0	37.4	11.4	13.5	2.54

以上の結果から、Ag 多層膜に TiO_x を BL 層として構成した場合でも、TL 層の膜が異なることで耐食性が変化し、TL 層を ZnO とすると耐食性が良くなることがわかった。

TL 層のみ変更した(a)と(b)を比較すると、ZnO を TL 層にした場合の方で耐食性が良くなった。(c)は BL 層が無くとも、ZnO を TL 層に成膜することで、一定の耐食性を持つことが確認できた。しかしながら、わずかな差ではあったが、BL 層を成膜した(b)の方が斑点の発生が遅く、また、膜抵抗値を低く維持することができるため、(b)の様に TiO_x の BL 層を積層することは有効である。

外観観察で確認できた白い斑点は、銀が凝集したことを示しており、Ag 薄膜を応用する製品分野では、加熱や高温高湿度環境で発生することが知られている¹⁷⁻¹⁹⁾。Ag の凝集は TL 膜から水分が浸漬して Ag に到達し、剥離を引き起こす現象である。TiO₂ の成膜には、スパッタ電源を変更し膜を改質できる技術が知られているが²⁰⁾、本研究では DC スパ

ッタを用いたため緻密な膜ができなかったとも想定され、成膜電源による膜改質による Ag 多層膜への効果を検証することは今後の課題である。また、Ag 多層膜で見られる斑点の発生と TL 層の内部応力が関係している報告がされている²¹⁾。本研究の TL 層の ZnO 膜と TiO₂ 膜では、後者の方が水分を通しやすい膜であることや内部応力が高くなっていると想定される。これらの差があるために、TL 層の違いによって Ag の凝集への影響が異なると考えられた。

5.5.5 断面観察結果

本研究の目標膜構成として、LM 層を挿入し、BL 層を成膜した Ag 多層膜の代表例として、ガラス/LM 層/ZnO/Ag/TiO_x(5 nm)/TL 層(TiO₂)の断面を STEM に用いて観察した。

図 5.36 の断面写真からは、ナノメートルオーダーの精度で 4 層構成が確認できた。TiO_x と TiO₂ の境界は確認できなかった。図 5.37 と図 5.38 はそれぞれ Ag 下部と Ag 上部を拡大して断面観察した。LM 層の TiO₂ の上に下地層の ZnO が整然と成膜されていることが確認でき、ZnO は結晶性があることが確認できた。TiO_x は 5 nm の厚さを成膜したが、拡大しても TiO_x と TiO₂ の境界は確認できなかった。第 3 章では LM 層から Ag 層膜の断面状態を確認したが、さらに TL 層まで成膜した状態でも整然と積層できていることが確認できた。

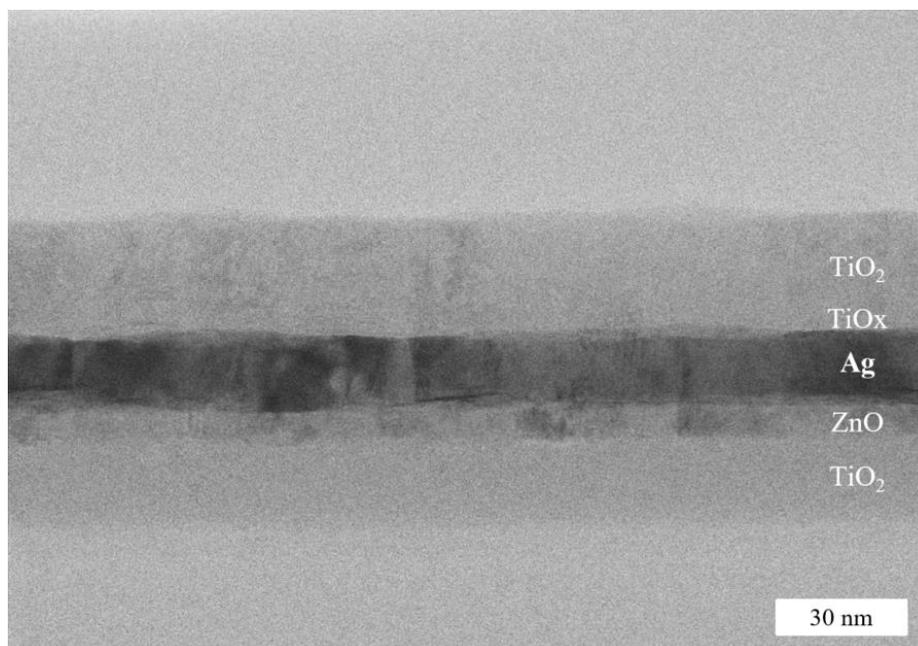


図 5.36 ガラス/TiO₂/ZnO/Ag/TiO_x/TiO₂ の TEM 断面観察写真 600k ×

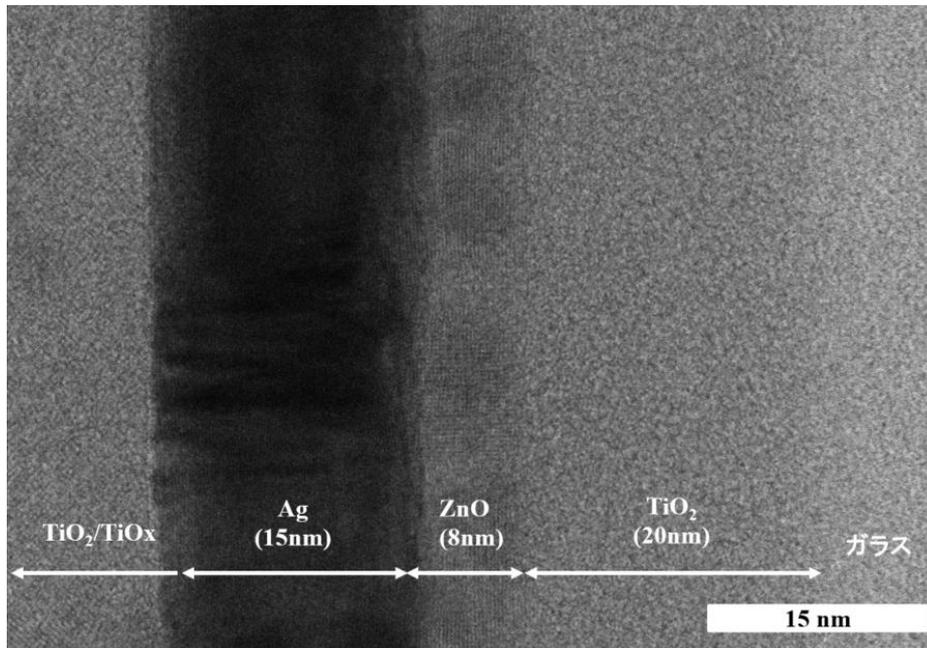


図 5.37 ガラス/ TiO_2 / ZnO / Ag / TiO_x / TiO_2 の TEM 断面観察写真 2000k \times

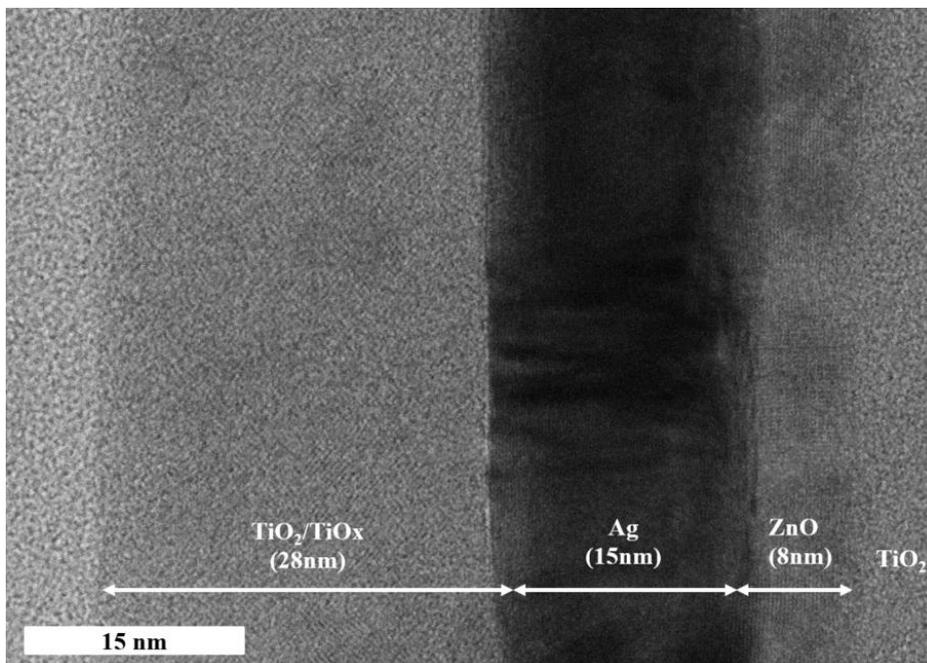


図 5.38 ガラス/ TiO_2 / ZnO / Ag / TiO_x / TiO_2 の TEM 断面観察写真 2000k \times

5.6 まとめ

第5章では、Ag直上に成膜するBL層について、NiCr、Ti、Zn、Alのメタル膜・酸化膜の違いによる膜抵抗値の変化を確認し、最適なBL層を選定した。また、BL層の最適化とLM層挿入の効果を応用して、Low-E膜の最適性能を追求した。

以下に、本章の結果を記す。

(1) メタルブロッカーと酸化物ブロッカーでは、後者の方が膜抵抗値を増大させないことがわかった。中でも、低酸素雰囲気での $O_2 = 2.9\%$ 成膜した TiO_x がブロッカーとして最適であった。

(2) BL層積層後に膜抵抗値が増大する一因は、BL層原子の銀膜中への拡散であった。

(3) BL層の最適化、LM層の挿入及びTL層の膜厚を調整することで、ガラス/LM層/ $ZnO/Ag/TiO_x(5\text{ nm})/TiO_2$ 構成では、可視光透過率85.0% (550 nm)、膜抵抗値 $2.4\ \Omega/sq$ 、ガラス/LM層/ $ZnO/Ag/TiO_x(3\text{ nm})/ZnO$ では、可視光透過率86.4% (550 nm)、膜抵抗値 $2.4\ \Omega/sq$ となり、高い可視光透過率と高断熱の両立が実現できた。

(4) 最適な膜構成は、耐食性にも優れたことから、ガラス/ $TiO_2/ZnO/Ag/TiO_x/ZnO$ であることがわかった。

5.7 参考文献

- 1) O. Treichel, V. Kichhoff, G. Brauer, The influence of the barrier layer on the mechanical properties of IR-reflecting (low-E) multilayer systems on glass, SVC 43rd Annual Technical Conference Proceedings.
- 2) B. Sarma, B. K. Sarma, J. Alloys Compd. 734 (2018) 210–219.
- 3) D. Miao, S. Jiang, H. Zhao, S. Shang, Z. Chen, J. Alloys Compd. 616 (2014) 26–31.
- 4) M. Kawamura, T. Kiba, Y. Abe, K. H. Kim, H. Murotani, J Phys Conf. 987, 012002 (2018).
- 5) J.-H. Lee, S.-H. Lee and C. K. Hwangbo, J Korean Phys Soc 44 (2004) 750–756.
- 6) J.-H. Lee, S.-H. Lee, K.-L. Yoo, N. -Y. Kim and C. K. Hwangbo, Surf. Coat. Technol. 158–159 (2002) 477–481.
- 7) S. Yu, W. Zhang, L. Li, D. Xu, H. Dong, Y. Jint, Thin Solid Films 552 (2014) 150–154.
- 8) A. Bingel, O. Stenzel, P. Naujok, R. Muller, S. Shestaeva, M. Steglich, U. Schulz, N. Kaiser, A. Tunnermann, Research Article, OPTICAL MATERIALS EXPRESS (2016), Vol. 6, No. 10.
- 9) R. J. Martin-Palma, J. M. Martinez-Duart, J. Vac. Sci. Technol. A 17 (1999).
- 10) Practical Electron Microscopy and Database, Atomic & Ionic Radii and Valence States of Chemical Elements, Yougui Liao, p3131 (2006). <https://www.globalsino.com/EM/>
- 11) K. Mizukoshi, T. Yamamura, Y. Tomioka, M. Kawamura, J. Appl. Phys. 60, 025501 (2021).
- 12) J. Mohelnikova, Constr Build Mater. 23 (2009) 1993–1998.
- 13) J. H. Kim, Y.-J. Moon, S.-K. Kim, Y.-Z. Yoo, T.-Y. Seong, Ceram. Int. 41 (2015) 14805–14810.
- 14) M. B. Cinali, O. D. Coskun, J. Alloys Compd. 853 157073 (2021).

- 15) E. H. Nezhad, H. Haratizadeh, B. M. Kari, *Ceram. Int.* 45 (2019) 9950–9954.
- 16) L. Wang, J. Liu, L. Zhao, X. Fan, Q. Wang, *Optical Materials* 122 A (2021) 111672.
- 17) J. Nakai, Y. Tauchi, H. Fujii, T. Satou, T. Onishi, K. Takagi, *KOBE STEEL ENGINEERING REPORTS/Vol. 52 No. 2(Sep. 2002)*.
- 18) W. H. Lee, B. S. Cho, B. J. Kang, J. Y. Kim and J. G. Lee, *J Korean Phys Soc*, Vol. 40, No. 1, January 2002, pp. 110–114.
- 19) I Eremin, D Bernt and A Pisarev, *J. Phys.: Conf. Ser.* 1686 (2020) 012018.
- 20) J. Szczyrbowski, G. Bräuer, M. Ruske, H. Schilling, and A. Zmelty, *Thin Solid Films* 351, (1999) 254–259.
- 21) E. Ando, M. Miyazaki, *Thin Solid Films* 516 (2008) 4574–4577.

第 6 章 総括

本研究では、DC マグネトロンスパッタリングで成膜する Low-E 膜への高い断熱性と高い可視光透過率を付与するために必要となる膜材料、膜構成、成膜条件が Low-E 特性に及ぼすメカニズムを明らかにした。この成果を適応して積層した 5 層構成の Low-E 膜で、高い可視光透過率を維持しつつ、これまでの報告事例より低い膜抵抗値を実現した。

第 1 章では、本研究の背景について説明した。住宅の熱の出入りは開口部からの移動割合が大きいため、窓を断熱化することが省エネや住まいの快適性に繋がることを示した。断熱効果を高めるためには、窓ガラスにスパッタリングで成膜する Ag 多層膜構成の Low-E 膜が有用であることを示し、これら Low-E 膜の性能向上に対する開発の歴史や技術的課題について説明した。

第 2 章では、Low-E 膜に構成される代表的な材料や本研究で使用した成膜装置、分析装置及び実験方法の紹介をした。多層膜を真空中で連続的に積層するオリジナルのスパッタ装置を使用することで、本研究で取り扱った積層構造においても再現性良くサンプルの成膜が期待でき、日々進歩している薄膜の分析技術、最新の技術を用いることで、詳細な分析が可能であることを説明した。

第 3 章では、先行事例に記載のある電気抵抗率の低減が可能な Ag 下地層に ZnO を配置することに習い、本研究のベースとしたガラス/ZnO/Ag 構成を実際に成膜し、特性を把握した。そして、Ag の電気抵抗率低減の指標が、ZnO の配向性向上、ZnO や Ag の表面粗さ、Ag (111) 面の優先配向であることを示した。さらに、その構成に最下層を挿入することで、最適化したガラス/ZnO/Ag よりも電気抵抗率を低減させることに成功した。これらの一連の実験によって、ガラス TiO₂ (20 nm) /ZnO (8 nm) /Ag 構成で $3.4 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ を達成し、LM 層を挿入した構成の ZnO/Ag 界面では ZnO (100) 面間隔が文献値 2.814 \AA より小さいと電気抵抗率が減少することが確認された。

第 4 章では、Ag 成膜時のプロセスガスとして用いられる Ar ガスを Kr ガスに変更することで、Ag 多層膜の電気抵抗率を第 3 章の膜構成で得られた値より低減することを目標とした。先行事例では、Ag 単層 150 nm の厚さで電気抵抗率が低減することを示していたが、本研究では 14 nm の薄膜かつ、多層膜の構成で電気抵抗率の低減を実現した。ター

ゲット原子とプロセスガス原子の質量数の差を小さくすることによって、後方散乱する粒子を抑えることで Ag 膜中にプロセスガスが混入することを防いだ。その結果、ガラス/TiO₂/ZnO/Ag 構成で電気抵抗率が 3.3 μΩ・cm まで低減できた。

第 5 章では、Ag 上に BL 層と透明酸化膜を積層し、Low-E 構成における断熱性能と可視光透過率の評価を行った。BL 層を成膜すると BL 層元素が Ag 膜中に拡散し、膜抵抗値が増大する可能性があることを示した。BL 層には、低酸素雰囲気中で成膜した TiO_x が最適であることを 8 種類の BL 層を用いた試験から導き出し、TiO_x を用いたガラス/TiO₂/ZnO/Ag/TiO_x/ZnO、ガラス/TiO₂/ZnO/Ag/TiO_x/TiO₂ 構成で、高い可視光透過率と低い膜抵抗値の両立ができたことを示した。高い可視光透過率 88.1% (485 nm) と低い膜抵抗値 2.4 Ω/sq、そして、高い耐食性を示した最適膜構成は、ガラス/TiO₂/ZnO/Ag/TiO_x/ZnO であった。先行事例のガラス/AZO/Ag/AZO 構成の性能値と比較しても、可視光透過率が 1.0% 高く、断熱性能 U 値が約 1.0% 向上されたことが確認できた。

以上により、本研究で目標としていた高い断熱性と高い可視光透過率を両立させた Ag 系 Low-E 多層膜は実現され、これまで報告事例の少なかった LM 層が電気抵抗率に与える影響とそのメカニズム、Low-E 膜に使用される Ag においてもプロセスガスを変更することで Ag 電気抵抗率が改善できること、BL 層が Ag 膜に与える影響とそのメカニズムなども系統的に調査することができた。

謝辞

本研究を実施する機会を与えて頂くと共に、研究方針や論文作成、学術講演会への登壇等、あらゆる面でのご指導を頂きました北見工業大学地球環境工学科川村みどり教授に心より感謝申し上げます。企業に在籍しながらの研究という状況を理解して頂くと同時に、感染症の蔓延で大学を訪問する機会が少なくなった環境においても、懇切丁寧に、そして熱心にご指導頂きました。同大学地球環境工学科阿部良夫教授、並びに柴田浩行教授には、本論文の作成にあたり、副査として適切なお助言を賜りました。深く感謝申し上げます。

本研究を進める過程においては、同大学地球環境工学科木場隆之准教授には貴重なご助言を頂き、また同行して頂いた各種の学会は貴重な経験になりました。感謝申し上げます。

在籍する YKK AP 株式会社においては、学位取得の推薦、研究環境整備へのご尽力、そして活動全般を支援して頂いた YKK AP 開発本部大寺克昌氏に感謝いたします。研究を行った場所である YKK 株式会社テクノロジー・イノベーションセンターの皆様には大変お世話になりました。竹田英樹グループ長、山村剛史氏にはスパッタ装置や各種計測器に関しての取り扱い・改良・保守保全に対してサポートを頂きながら、Ag 多層膜について深く議論させて頂きました。そして、富岡泰宏氏には薄膜分析に関するご助言を頂き、時には実験の分析作業や補助をして頂きました。この場を借りて、皆様にお礼申し上げます。

最後になりますが、多くの皆様の御協力を頂くことで本論文を書き終えることができました。心から感謝の気持ちと御礼を申し上げます。

2023 年 3 月

水越 光司

本研究に関する公表論文および学会講演の目録

公表論文

- 1.Koji Mizukoshi, Takafumi Yamamura, Yasuhiro Tomioka, and Midori Kawamura : Effect of TiO₂ lowermost layer on crystal orientation and electrical resistivity of glass/TiO₂/ZnO/Ag structure in Low-E glass, Japanese Journal of Applied Physics 60, 025501 (2021).
- 2.Koji Mizukoshi, Takafumi Yamamura, Yasuhiro Tomioka, and Midori Kawamura : Optimization of lowermost layer material for low-resistivity Ag-based multilayer structure in low-emissivity glass, Thin Solid Films 739 (2021) 138996.
- 3.Koji Mizukoshi, Takafumi Yamamura, Yasuhiro Tomioka, and Midori Kawamura : Effects of sputtering with Kr gas and insertion of lowermost layer on electrical resistivity of Ag-multilayer, Japanese Journal of Applied Physics 61, 095503 (2022).

学会講演

- (1)水越光司、山村剛史、富岡泰宏、川村みどり:「ガラス/TiO₂/ZnO/Ag 構成の配向性と電気抵抗率に及ぼす最下層 TiO₂膜の効果」、2021年 第68回応用物理学会春季学術講演会(令和3年3月)
- (2)水越光司、山村剛史、富岡泰宏、川村みどり:「Ag系Low-E多層膜の電気抵抗率を低減する最下層の特性」、2021年 第82回応用物理学会秋季学術講演会(令和3年9月)
- (3)水越光司、山村剛史、富岡泰宏、川村みどり :「Effect of sputtering with Kr gas on electrical resistivity of Ag-multilayer used for Low-Emissivity glass」, TACT 2021, International Thin Film Conference, Poster(令和3年11月)
- (4)水越光司、山村剛史、富岡泰宏、川村みどり:「Krスパッタと最下層挿入によるAg多層膜の電気抵抗率低減」、応用物理学会、2022年 第69回応用物理学会春季学術講演会(令和4年3月)

(5)水越光司、山村剛史、富岡泰宏、川村みどり:「銀系多層 Low-E 膜のブロッカー層の最適化」、応用物理学会、2022 年 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会(令和 4 年 9 月)

(6)水越光司、山村剛史、富岡泰宏、川村みどり:「Optimization of sputtering conditions for barrier layer to achieve lower resistivity of Ag multilayer」 THE 22ND INTERNATIONAL VACUUM CONGRESS IVC-22, Oral(令和 4 年 9 月)