

# スパッタ法による機能性薄膜の作製と応用

## *Preparation and Application of Advanced Functional Thin Films by Sputtering.*

吉竹 正明\*      野坂 俊紀\*      岡本 昭夫\*  
Masaaki Yoshitake   Toshikazu Nosaka   Akio Okamoto

(2001年7月11日 受理)

キーワード：機能性薄膜，マグネトロンスパッタ，イオンビームスパッタ，窒化アルミニウム，  
蛍光体薄膜，透光性電磁波シールド膜，赤外線センサ，極低温用温度センサ

### 1. はじめに

最近いろいろな工業技術の分野で機能性材料という言葉がよく用いられているが、これは材料の持つ種々の機能や特性を利用して何らかの有用な目的のために開発された材料ということができる。しかしながら構造材料や金属材料、電子材料などすべての材料にはもともと何らかの機能が存在し、従って特に機能性材料という場合は、「新規の」、「高度な」、「特異な」、「重要な」、「複合的な」などという形容詞が意味の上で存在すると考える方が自然である。そしてこの「機能を」如何に発現するかが大きな技術課題である。

機能性材料としての機能を発現する手段として、新しい物質や化合物の開発や作製、新しい特性の発見や利用、微細加工技術による形状や構造の変化、作製技術の開発や工夫による材料の複合化など様々な方法が考えられる。これまでも電子材料、金属材料、プラスチック材料、セラミック材料など種々の材料領域あるいはこれらの境界領域で機能性材料の開発が行われてきている。

機能性材料として薄膜を用いると、厚みが数ミクロン以下ときわめて薄い領域で機能の発現を行うことが

できるため、非常に小さい体積で効率的に機能が発現できる。薄膜による機能性材料、すなわち機能性薄膜は、薄膜材料そのものの新たな機能を発現する場合や他の材料表面に薄膜をコーティングすることによってももとの材料が持つ機能を生かしながらおかつ新しい機能を付与する場合などいろいろな状況が考えられ、その応用分野はきわめて広く将来有望な手段でありまた産業への応用が期待される。

機能性薄膜を作製する方法は数多く、それぞれ注目すべき長所を持っている。その中でもスパッタ法<sup>1)2)</sup>はイオンやラジカルの持つエネルギーを利用して新しい物質や化合物の作製あるいは複合化が簡単にできる手法であり、機能性薄膜の作製方法としては非常に有力な手段である。またこれまでにきわめて多くの薄膜材料の開発や薄膜を応用した製品の開発が行われてきており、製品の実用化や生産に直結した薄膜作製方法であるといえる。

われわれの研究グループでは、このスパッタ法を用いてこれまでに多くの機能性薄膜の開発を行ってきた。本報告では、機能性薄膜コーティングによる基板材料の機能性向上や薄膜材料のセンサとしての機能性発現などいくつかの例について作製方法や特性およびその応用について述べ、今後の機能性薄膜開発の参考にしたい。

\* 材料技術部 薄膜材料グループ

## 2. スパッタ法による薄膜作製技術

### (1) スパッタ法の概要

数百～数keVの高いエネルギーを持ったイオンや原子が固体表面に衝突すると、そのエネルギーにより固体を形成する表面付近の原子や分子が外部に放出される。この現象をスパッタといい、固体表面付近から放出された原子を集め、膜として堆積させる薄膜作製方法をスパッタ法による薄膜作製方法という。

一般的にスパッタ法による薄膜作製方法は、イオンの持つエネルギーを用いるため熱的なプロセスがなく、高融点材料でも簡単に薄膜が形成されること、堆積する原子のエネルギーが高いため基板との付着強度が大きいこと、反応性ガスを用いることにより特に加熱することなしに金属の窒化物や酸化物、炭化物などの化合物を室温程度の低温で容易に作製できることなど多くの長所があり、種々の薄膜材料が作製されている。

スパッタを行うための高エネルギーイオンは通常放電により発生させるが、その方法や装置の構成方法によっていろいろなスパッタ法が考えられている。代表的なスパッタ法の分類を表1に示す。最近では高周波と直流を重畳させた方法やアンバランスマグネトロンスパッタ法などさらに工夫を凝らし新しい手法が開発されている。

これらの手法の中で本報告で用いるスパッタ法、すなわち現在生産用に最も用いられている高速製膜が可能なマグネトロンスパッタ法と高真空中でも薄膜作製が可能なイオンビームスパッタ法について動作原理とその特徴を以下簡単に述べる。

### (2) マグネトロンスパッタ法

マグネトロンスパッタ法は通常の対向2極型スパッタ装置のスパッタ室に設置されたターゲット（薄膜となる材質の板）の裏面にマグネットを配置し、図1に示すようにスパッタを行う電圧と直交した磁場をターゲット表面付近で発生させている。通常のスパッタ

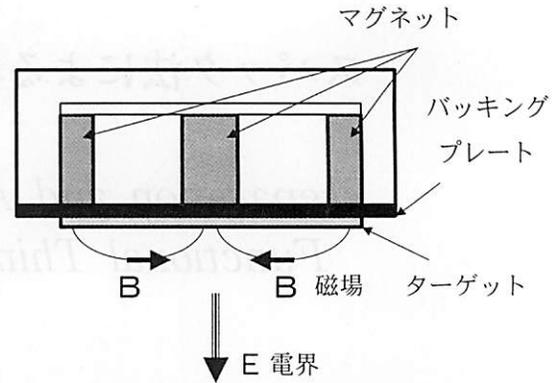


図1 ターゲット構造概略図

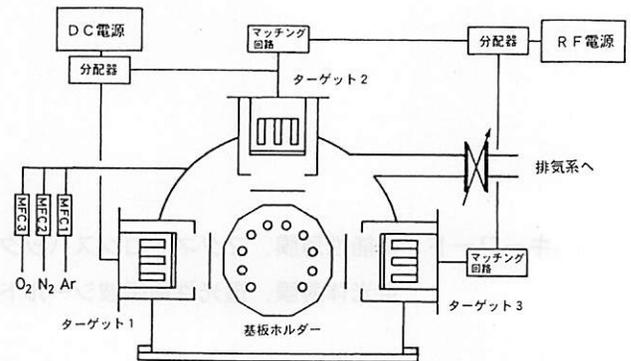


図2 マグネトロンスパッタ装置の概略図

と同様にターゲットに負の電圧を印加するとスパッタガス（通常アルゴン(Ar)）の放電が起きイオンと電子が発生するが、これらの荷電粒子が磁場の影響を受け、ターゲット前面でサイクロイド運動を行うため中性ガスとの衝突の確率が増加し、放電電流密度が増加する。実際には磁場の影響でターゲット前面にドーナツ状に強いプラズマが発生する。このプラズマ中のArイオンがターゲットをスパッタし製膜を行うが、イオン密度が高いためスパッタ速度が大きく、薄膜の堆積速度が磁場がない場合に比べて一桁程度増加する。このため高速製膜を必要としている生産現場では、そのほとんどがこのマグネトロンスパッタ方式を用いて製膜を行っている。パワー供給はDCでもRFでも可能であり、また装置の構成も簡単で実験室、生産現場を問わずよく使用されている。図2に当研究所で使用しているマグネトロンスパッタ装置の概略図を示す。

### (3) イオンビームスパッタ法

イオンビームスパッタ法はスパッタ製膜室とイオンの発生を行うイオン源に分かれており、イオン源の中で発生させたスパッタ用イオンを電界でスパッタ室に引き出し、ターゲットに照射してスパッタを行う。原理的にはスパッタ室ではスパッタに必要なイオン以外のガスは必要ではなく、高真空中でのスパッタが可能

表1 いろいろなスパッタ方式

DCスパッタ
対向2極スパッタ
3極スパッタ
4極スパッタ
RFスパッタ
マグネトロンスパッタ
プレーナ型マグネトロンスパッタ
同軸マグネトロンスパッタ
スパッタガン
イオンビームスパッタ
ECRスパッタ

である。またプラズマと基板との不要な相互作用がなく、イオンビームのエネルギーコントロールが容易であるなどの長所を持っている。さらに高真空中で製膜ができるためガス原子の平均自由行程が長く、別のイオン源からイオンを発生させ、製膜中に基板上へイオン照射を行うことにより膜質の制御を行うことも可能であり、新しい材料開発に適したスパッタ法であるといえる。図3に当所で用いているイオンビームスパッタ装置の概略図を示す。

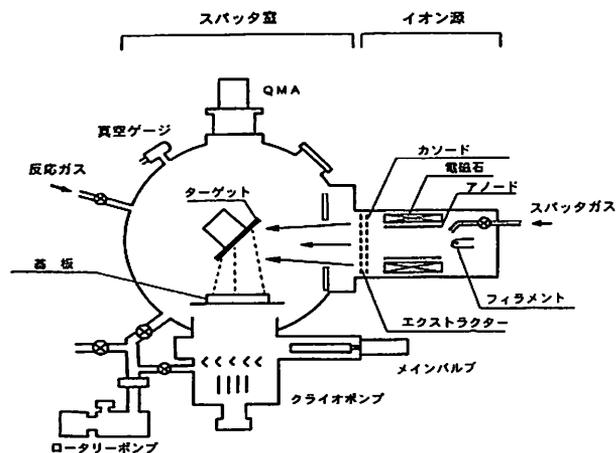


図3 イオンビームスパッタ装置の概略図

### 3. スパッタ法による機能性薄膜のコーティング事例

前述のスパッタ装置を用いてわれわれがこれまでに作製した機能性薄膜の中から、他材料表面に薄膜のコーティングを行うことにより新機能を付与するもの、および薄膜そのものの新しい特性を利用した機能性薄膜のいくつかについて作製例を以下に述べる。

#### (1) マグネトロンスパッタ法を用いたポリカーボネート上への窒化アルミニウム薄膜のコーティング (光学レンズ保護膜の形成)

透明で耐衝撃性に優れたプラスチックであるポリカーボネートは、産業用の保護メガネやスポーツガラスのレンズ材料として多く用いられている。プラスチックレンズを光学レンズとして用いる場合、耐擦傷性、反射防止、フィルター機能の向上、あるいはこれらの機能の複合化のために機能性コーティング膜の製膜技術開発が必要となる。

スパッタ法は低温で種々の材料の薄膜を作製することができ、また基板に対する付着力が優れているため、低温でポリカーボネート上への保護層コーティング膜の形成には最も適している。ここでは高硬度で透明性がよく、かつ安価なアルミニウム (Al) と窒素 (N<sub>2</sub>) から合成可能な窒化アルミニウム (AlN) をコーティング

表2 AlN 薄膜作製条件

スパッタ方式	DC マグネトロンスパッタ
到達真空度	$3 \times 10^{-4}$ Pa
ターゲット	金属 Al (100φ×5mm)
基板	ポリカーボネート板
基板温度	室温
スパッタガス	Ar
反応性ガス	N <sub>2</sub>
ガス流量	6 sccm (Ar+ N <sub>2</sub> )
投入パワー	DC500W
基板回転速度	1 rpm

材料として選び、ポリカーボネートを光学的レンズとして用いる場合の、高硬度で光の透過性のよい保護層コーティングをマグネトロンスパッタ法により行うことを試みた。

薄膜作製に用いた装置はカルーセルタイプのマグネトロンスパッタ装置 (株)大阪真空機器製作所製MRS-303R) である。この装置は図2に示すようにチャンバー側面に100φのマグネトロン型ターゲットカソードが3基設置され、中心にある外形420φの正十二面体の基板ホルダーが回転可能になっている。

AlN薄膜の作製は、ターゲットにAlを用い、ArとN<sub>2</sub>の混合ガス雰囲気中で反応性スパッタ法により行った。ArおよびN<sub>2</sub>ガスは、マスフローコントローラを通して流量制御を行い、ArとN<sub>2</sub>の全流量は6 sccmと一定にし、ArとN<sub>2</sub>の流量比を制御してAlN薄膜を作製した。基板にはアクリル系ハードコート処理を行った50×50×1 mmの透明板を用いた。

基板のポリカーボネートは変形温度が135℃と低いため基板加熱は行わずに製膜を行った。しかしながら膜作製中は基板のポリカーボネートがプラズマ中にさらされているため、長時間スパッタを行うと基板の温度上昇がおり変形するおそれがある。このため膜作製時には基板ホルダーを回転させ、基板の温度上昇を防ぎながら製膜を行った。薄膜作製条件を表2に示す。

N<sub>2</sub>流量比が小さい領域では作製された薄膜は灰色不透明であるが、N<sub>2</sub>/Arの流量比がある値を越えると透明な膜が形成される。この透明な膜はX線回折結果からAlN(002)の回折ピークが観察され、基板加熱を行わなくても結晶性のAlN膜が作製できていることがわかる。

ポリカーボネート基板上に堆積させたAlN膜の透過率スペクトルは図4に示す様に、AlN膜の膜厚に依存する干渉が観測されるが、基板のポリカーボネートと同様の透過スペクトルが得られ、光学レンズの保護膜として実用上問題のない透過率を示している。なお、図中1100~1200nm付近及び1650nm付近の透過率の減少は、基板のポリカーボネートの吸収によるもので

ある。

表3にDCパワー500Wでポリカーボネート基板上に堆積させたAlN膜の外観および耐擦傷性の結果の一例を示す。耐擦傷性の評価はスチールウールテストで行った。この方法は膜表面をスチールウールで約1 kgf/cm<sup>2</sup>の圧力をかけて10回往復させ、傷の付き具合を表4に示される様に [A] から [G] の7段階で評価するものである。この評価基準で [D] 以上のもの

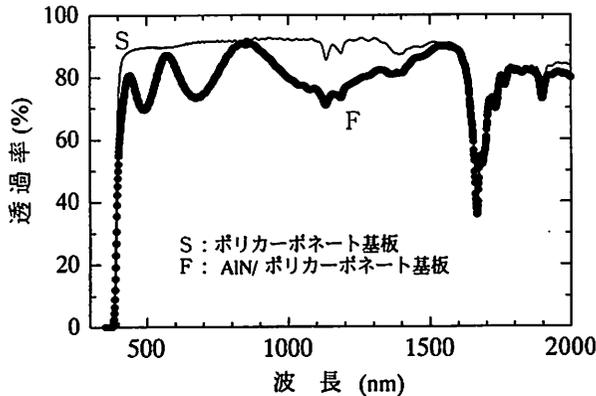


図4 AlN 薄膜を堆積させたポリカーボネート板の透過率特性

表3 AlN 薄膜の外観と耐擦傷性評価

試料	DCパワー	N <sub>2</sub> 流量	膜厚	色	評価
1	500W	2 ccm	960nm	灰色不透明	-
2	500W	2 ccm	200nm	淡緑透明	D
3	500W	2 ccm	410nm	淡緑透明	B
基板				透明	E

表4 スチールウールテスト評価基準

[A]	傷が認められないもの
[B]	数本程度の傷
[C]	十数本程度の傷
[D]	20~30本程度の傷
[E]	30~50本程度の傷
[F]	50本以上の傷
[G]	白化, すりガラス状態

表5 AlN 薄膜の耐薬品性結果

試料	メチルエチルケトン	アセトン	トルエン
3	異常なし	異常なし	異常なし
基板	膨潤, 白化	白化	膨潤, 白化

のは実用上十分耐えうる耐擦傷性を示している。

アクリル系樹脂でハードコートされたポリカーボネート基板そのものはやわらかく、スチールウールテストにより発生する傷が非常に多いが、AlN膜を堆積させた試料では発生する傷が少なく耐擦傷性の向上が認められた。さらに表面の色は干渉色による透明薄緑色を示しており、光学的特性、耐擦傷性とも実用に耐える特性を示している。試料2, 3に示されるように膜厚が厚い方が耐擦傷性が高く、特に膜厚が0.4μmの試料3の耐擦傷性は実用上非常に優れたものである。

AlN薄膜をコーティングしたポリカーボネート板の耐薬品性の結果を表5に示す。AlN膜をコーティングした試料は各有機溶剤に対して侵されることはなく、化学的な安定性が増加することを示している。また耐候性については、AlN薄膜をコーティングさせた試料ではポリカーボネートのみの場合に比べ、黄変する度合いが非常に小さく、耐候性に関する保護機能が優れていることが示された。

以上のようにポリカーボネート基板上に反応性マグネトロンスパッタ法によりAr-N<sub>2</sub>雰囲気中でAlN薄膜を作製し、眼鏡レンズなどの光学用プラスチック材料であるポリカーボネートの表面保護膜を作製した結果、透光性に優れ、耐擦傷性、耐薬品性、耐候性が基材のポリカーボネート自体より大きく向上し、実用に耐えうる保護膜としての機能を持つ薄膜が得られることがわかった。

(2) マグネトロンスパッタ法による金属表面上への Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Euフオトルミネッセンス薄膜の形成 (金属工芸品への意匠付与)

紫外線やX線など特殊な光に励起されて発光する物質である蛍光体は、蛍光灯に用いられる発光体やX線の量を測定する計測器などの用途以外にも種々の金属工芸品への意匠付与としても応用が可能である。特に無機系の蛍光材料は発光波長が限られているという短所があるが耐候性に優れている上、強い発光を呈するものが多く、装飾用の蛍光材料として優れた特性を持っている。今回蛍光体材料として、波長611nmに強い発光ピークを持ち、鮮やかな赤色を呈するEu<sup>3+</sup>を付活した酸化イットリウム (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu) を使用し、銀基板上へRFマグネトロンスパッタ法によりY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu薄膜の作製を行い、金属工芸品への意匠付与としての機能発現を試みた。

薄膜作製には前節と同じマグネトロンスパッタ装置を用いた。ターゲットにはEu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に対して、10mol%になるように配合して作製した酸化イットリウム焼結体を用いた。また基板には工芸品に多用され

ている純銀を使用した。蛍光体薄膜の作製は表 6 に示す条件で Ar によるスパッタ製膜を行った。

製膜した直後の酸化イットリウム薄膜は結晶性が悪く、紫外線による発光は見られない。通常発光体として用いるには蛍光材料の結晶性を向上させる必要がある。このため電気炉によるアニール処理を施し薄膜の結晶化処理を行った。一例として、未アニール銀基板と、500℃で10分間アニール処理したものの X 線回折結果を図 5 に示す。比較のため、(10mol%) の粉末と、シリコン (Si)、チタン酸ストロンチウム (STO) の各基板に作製した膜の測定結果も示している。未アニール処理基板では  $2\theta$  が 28 度付近の  $Y_2O_3$  (222) 面の回折ピークは小さく結晶性が悪いが、熱処理後の基板では

表 6  $Y_2O_3:Eu$  薄膜作製条件

スパッタ方式	RF マグネトロンスパッタ
到達真空度	$3 \times 10^{-4}$ Pa
ターゲット	$Y_2O_3:Eu$ 100φ × 5mm
基板	銀, シリコン, 石英
基板温度	室温
スパッタガス	Ar
ガス流量	6 sccm
投入パワー	RF 300W

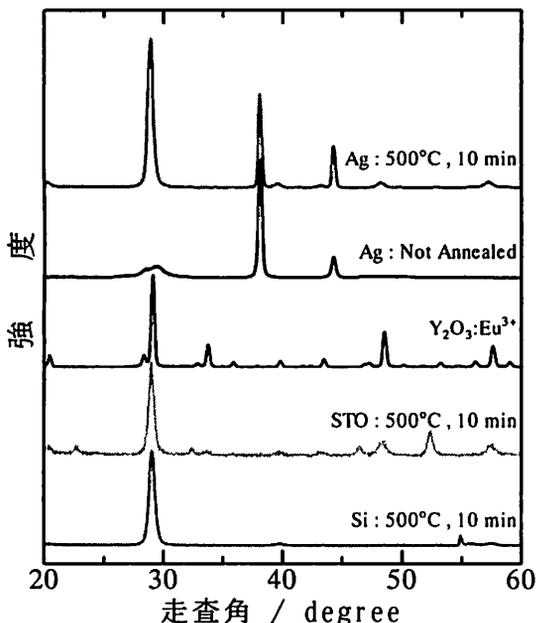


図 5  $Y_2O_3:Eu$  薄膜の X 線回折パターン  
上から 500℃・10 分大気炉アニール処理銀基板、  
未アニール処理銀基板  
粉末  $Y_2O_3:Eu^{3+}$   
500℃・10 分大気炉アニール処理 STO 基板  
500℃・10 分大気炉アニール処理 Si 基板

このピークが大きくなった。これらの熱処理を行った試料のうち、温度 500℃で 5 分以上大気炉アニール処理した  $Y_2O_3:Eu$  は紫外線照射により赤い発光を呈した。図 6 (113 頁にカラー掲載) に記念メダルのねずみ模様だけに製膜し、500℃で 10 分間アニール処理を行ったものの自然光下および紫外線下の写真を示す。紫外線下では  $Y_2O_3:Eu$  による赤い発光が観察される。

蛍光体として発光させるためには熱処理などによる結晶性の向上が不可欠であるが、銀のように融点が高い材料では、500℃という高温で熱処理を行うと、場合によっては基板の銀表面の形態が変化して白濁し鏡面を損ねてしまう。梨地基板の場合は外観的に問題はないが鏡面基板の場合は意匠的に問題が生じる。Si や石英基板上では熱処理によるこのような現象は観測されないことから、基板の銀表面の影響による白濁であると推測される。そこで、薄膜部分だけを有効に熱処理するために、ハロゲンランプヒーター (100V, 1 kW) 2 基を並列に並べたものを熱源とし、アルゴン雰囲気中で圧力  $1 \times 10^{-2}$  Pa に設定したチャンバー内で放射加熱をした。その結果、基板とヒーター間の距離を 3 cm、加熱時間を 270 秒の条件で放射アニール処理した基板では、白濁せず、加工状態がそのまま見えるような仕上がりとなった。

膜厚の依存性について調べた結果、膜厚が 100 nm 以上の試料では銀基板の表面の変化による白濁化は見られず、また発光状態も良いことがわかった。膜厚が 100 nm の試料では干渉による着色がなく透明であり、発光の色が最も優れていることがわかった。

以上のように、RF スパッタ法により  $Y_2O_3:Eu$  薄膜を金属基板上へ堆積させ、熱処理を行うことにより紫外線照射による赤色発光を行うことが可能であることがわかり、金属工芸品への意匠付与としての機能発現が可能であることがわかった。

### (3) イオンビームスパッタ法によるプラスチック上への透光性電磁波シールド膜の形成 (プラスチックの高機能化)

最近携帯電話やパーソナルコンピュータの飛躍的な普及とともに、電磁波による医療機器や電子機器の誤動作の問題や人体への影響などへの関心、さらには欧州における CE マーキングの制定などの問題から電磁波シールドに関する関心が高まってきており、電磁波シールド対策が重要な課題となっている<sup>3)-5)</sup>。電磁波のシールド対策としては、通常導電性の良い金属などで覆う方法がとられており、金属製の筐体を用いるか筐体の表面に銅やアルミなど導電性のよい金属をコーティングすることにより電磁波シールド対策がなされ、す

でいろいろな製品に用いられている。しかしながら、表示素子やメータなどディスプレイを目視しなければならない箇所や前面パネルや採光が必要な箇所については透光性が必要なため、透光性がありなおかつ電磁波シールド特性が優れた製品の開発が望まれている。

電磁波シールド材のシールド効果の評価は、シールド材を挿入することにより透過する電磁波のレベルがどれだけ減少するかを示す量として表される。針谷等<sup>6)</sup>によると、金属板など導電性材料による電磁波シールドについてはS.A.Schelknoffによる理論をもとに次のように考えられている。物体に入射する電磁波は図7に示すように、表面での反射、導体内での吸収、界面での多重反射によりエネルギーが失われ、残りの電磁波が物体を透過する。このため電磁波のシールド効果は次のように表される。

$$\text{シールド効果} = R (\text{反射損失}) + A (\text{吸収損失}) + B (\text{多重反射損失}) \quad (\text{dB})$$

金属等の導電材料による電磁波シールド膜の特性は多くが反射損失により決まり、それは導電性材料の持つ導電率および透磁率に依存している。すなわち電磁波シールド特性を向上させるためには、いかに電磁波シールド膜の導電率を高く、すなわち抵抗値を低く作製できるかにかかっている。

透光性がありかつ導電性が高い材料としては、太陽電池や液晶パネルなどの透明電極に用いられるITO (Indium Tin Oxide) 薄膜がある。現在ではガラス上に200~300℃の基板温度で作製された $1 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 程度の優れた特性を持つものが市販されており、導電性を利用した透光性電磁波シールド膜としての応用が可能である。ここでは透明なプラスチック上への透光性電磁波シールド膜の形成を最優先課題とし、室温程

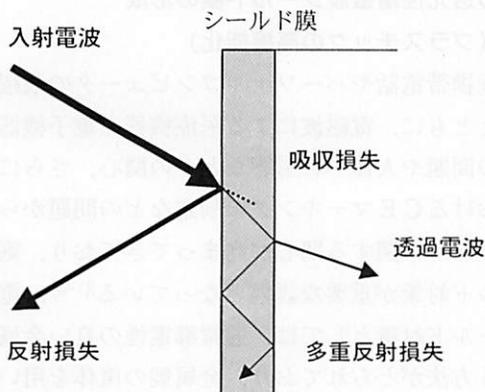


図7 電磁波シールドの概念

表7 ITO 薄膜作製条件

スパッタ方式	イオンビームスパッタ
到達真空度	$3 \times 10^{-5} \text{ Pa}$
ターゲット	ITO 焼結体 100φ×5mm
基板	ポリカーボネート, ガラス
基板温度	室温
スパッタガス	Ar (圧力 $1 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ )
反応性ガス	O <sub>2</sub> (流量 0~4sccm)
イオンガン	
加速電圧	1200V
引出電圧	200V
Ar イオンビーム電流	50mA

度の低温でITO薄膜をプラスチック上に形成し、透光性のある電磁波シールド効果を持つ機能薄膜の作製を行い、プラスチックの高機能化について検討を行った。

通常ITO薄膜は反応性スパッタ法により作製される。基板にプラスチックを選択する限り基板損傷を防ぐ意味から基板加熱を行うことができない。このため無加熱で低抵抗かつ高透過率のITO薄膜を作製するために作製条件を精度良く制御することが必要となる。このような観点から、ここでは低エネルギーで製膜でき、かつスパッタイオンエネルギーの制御性がよい反応性イオンビームスパッタ法によるITO薄膜の作製を行った。

薄膜作製にはすでに図3に示したカウフマン型イオン銃を備えたイオンビームスパッタ装置を用いた。スパッタ用ガスとしてはArを用いイオン銃の中に導入してArイオンを発生させた。反応ガスとしては酸素(O<sub>2</sub>)を用いスパッタ室内に直接導入した。ターゲットにはITO焼結体を用い、基板は耐衝撃性に優れ、透明で安価なアクリル系樹脂でハードコートしたポリカーボネート板を用いた。作製条件を表7に示す。

作製されたITO薄膜の電気的、光学特性はチャンパー中に導入するO<sub>2</sub>流量に大きく依存する。O<sub>2</sub>流量を増加させるに従いITO膜は透明度が増すが、逆に比抵抗はO<sub>2</sub>の増加とともに大きくなり導電性は減少する。ある程度の透明度を維持しながら膜の抵抗値を小さくするためには、O<sub>2</sub>流量を適切な値に保ちながら製膜する必要がある。条件をいろいろ変えて作製した結果、O<sub>2</sub>流量の値を2 sccmにすることにより透過率が70~80%、比抵抗が約 $1 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ のITO膜を作製でき、この条件で作製したITO薄膜の電磁波シールド特性を測定した。

電磁シールド効果の測定方法としてはKEC法を用いた。図8にポリカーボネート板上に作製したITO膜のKEC法による電界シールド特性の結果を示す。電界シ

ールド効果は、周波数に依存して対数的に減少している。この試料では10MHzの周波数では約45dB、100MHzで約30dB程度の特徴が得られている。なお、図中の点線は測定限界を示しており、10MHz以下の周波数ではシールド効果は実線よりさらに大きくなる。

図9に比抵抗の異なる種々の金属材料を用いて作製した電磁波シールド膜の電解シールド効果と面積抵抗との関係を示す。10MHzおよび100MHzでの値を代表して図に示した。シールド効果は面積抵抗の対数に比例して減少している。これより電磁波シールドはシールド膜の面積抵抗に依存しているのが実験的にもわかり、シールド効果を高めるためには、コーティングを行う薄膜材料の比抵抗を小さくすることが重要であることがわかる。

以上のように反応性スパッタ法により透明なポリカーボネート板上に透光性電磁波シールド用ITO薄膜を作製し、ITO膜の特性と電磁波シールド効果について検討を行った。ポリカーボネート板上に低温で光の透

過率70~80%、比抵抗  $2 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$  程度の特徴を持つITO薄膜を作製し、電磁波シールド効果の測定をKEC法により測定した結果、10MHzの周波数で約45dB、100MHzで約30dB程度の電磁波の電界成分シールド特性が得られた。

透光性の電磁波シールド膜の特性はAg, Cuなどの金属材料に比べまだまだ不十分であり、透光性を保ちながらなおかつシールド特性を向上させるためには、①低抵抗のITO薄膜を低温で作製するプロセスの確立 ②新しい透明導電材料の開発 ③従来から用いられている材料以外の電磁シールド材の検討などが必要となる。また一方では金属などの導電性材料の透光性を向上させるアプローチも必要である。今後低温プロセスで高透過率、低抵抗の薄膜作製技術が確立できれば、透光性電磁波シールド機能を付与したプラスチックの実用化が期待できる。光を透過する部分への電磁波シールド処理は現在のところまだ十分ではないが、シールドに関する規制が今後さらに厳しくなると透光性電磁波シールド膜の需要がますます増大すると考えられる。

(4) Cr-N薄膜を用いた極低温用温度センサ及び赤外線センサの作製

(センサとしての機能素子の開発)

Cr-N薄膜を反応性スパッタ法で窒素分圧を変えて

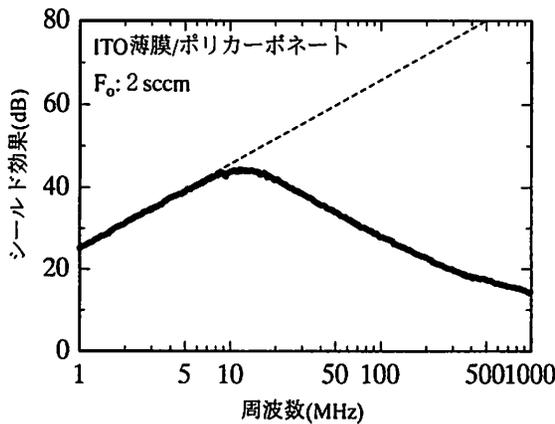


図8 ITO 薄膜を表面上に形成したポリカーボネート基板のシールド特性

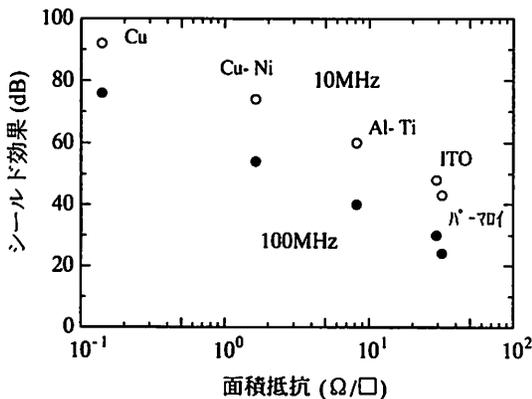


図9 種々の薄膜によるシールド効果と面積抵抗の関係

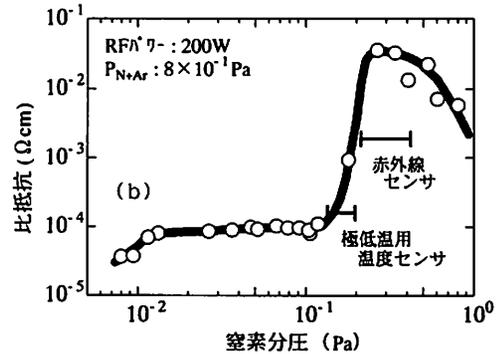
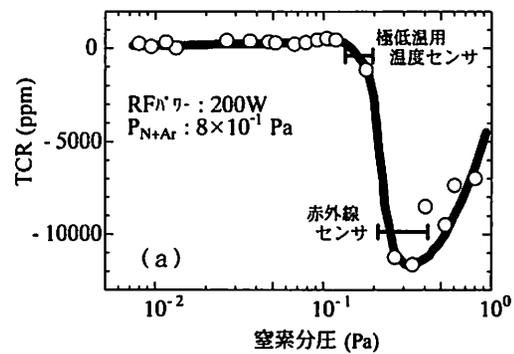


図10 Cr-N 薄膜の TCR および比抵抗の窒素分圧依存性, (a): TCR (b): 比抵抗

作製し、その電気的特性を測定すると、図10に示されるように窒素分圧によってその特性が大きく変化することが分かる<sup>7)8)</sup>。例えば窒素分圧が高い領域では、抵抗の温度係数(TCR)が非常に大きく、わずかな温度変化により膜の抵抗値が大きく変化するため、温度に敏感なセンサとして利用することができる。また一方では比抵抗が金属的な値から急激に大きくなる狭い領域で、比抵抗の磁気抵抗効果が非常に小さくなることが見いだされた<sup>9)</sup>。同じ化合物でもその作製方法により全く異なった特徴を持った薄膜を得ることで、それぞれが異なった特性のセンサとして利用できることがわかる。ここではCr-N薄膜そのものの特性を利用した機能膜の作製事例として、赤外線センサへの応用および磁場の影響を受けない極低温用温度センサへの応用について述べる。

(A) 赤外線センサ

赤外線センサは様々な分野に应用されており、特に家電製品などの汎用的な利用が多く需要も高い。現在、赤外線センサとしては、Ge, PbS, CdHgTeなどの半導体を用いた量子型センサ<sup>10)</sup>や、LiTaO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub>などの酸化物誘電体を用いた焦電型センサ<sup>10)</sup>などがあるが、高価格で液体窒素による冷却を必要とすることやチョッパを用いて光信号を交流に変換する機構が必要であるなど取り扱いが不便である。室温で動作し、チョッパ機構の必要がなく、安価で応答性の良い赤外線センサの開発を目的として、Cr-N薄膜を用いたサーミスタボロメータ型赤外線センサの開発を行った。

Cr-N薄膜は反応性RFマグネトロンスパッタ法を用いて表8に示す条件でガラス基板上に作製した。作製した赤外線センサチップの構造を図11に示す。センサチップの作製は次の手順で行った。まずスパッタ法によりブリッジ回路を形成するCr-N薄膜を金属マスクを用いてガラス基板上に製膜した。次に電子ビーム蒸着法により層間絶縁膜として一酸化シリコン(SiO)を製膜した。さらに赤外線反射膜および電極としてニッケル(Ni)を蒸着し、赤外線吸収膜として炭素(C)膜をスパッタ法を用いて製膜した。赤外線吸収膜を製膜した部分のCr-N薄膜を赤外線感応膜として利用した。作製したセンサチップは、ABS樹脂のパッケージにエポキシ樹脂接着剤を用いてマウントした。またセンサの窓材はSiを用いた。

赤外線によるセンサ出力を図12に示す。センサ出力は赤外線の照射時間とともに大きくなるが、一定時間経過すると定常状態になった。またセンサの出力は赤外線源の表面温度に対して室温を境に正負逆の出力特性を示し、出力は測定物の温度と室温との温度差に

表8 Cr-N 薄膜作製条件

スパッタ方式	DC マグネトロンスパッタ
到達真空度	1 × 10 <sup>-4</sup> Pa
ターゲット	金属 Cr 100φ × 5mm
基 板	#7059 ガラス
基板温度	室温 ~ 300℃
スパッタガス	Ar
反応性ガス	N <sub>2</sub>
ガス圧力	0.8Pa
投入パワー	DC 200W

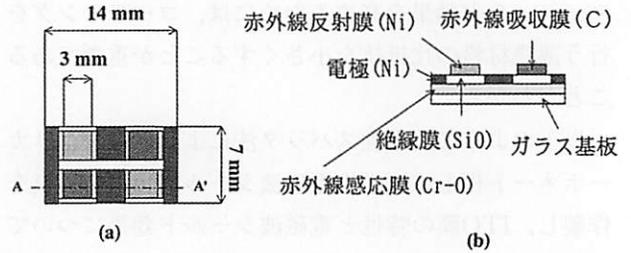


図11 赤外線センサの構造 (a)平面図, (b)断面図

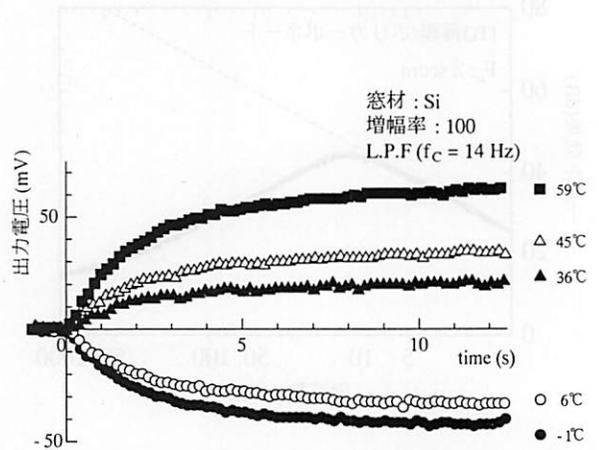


図12 赤外線センサの出力特性

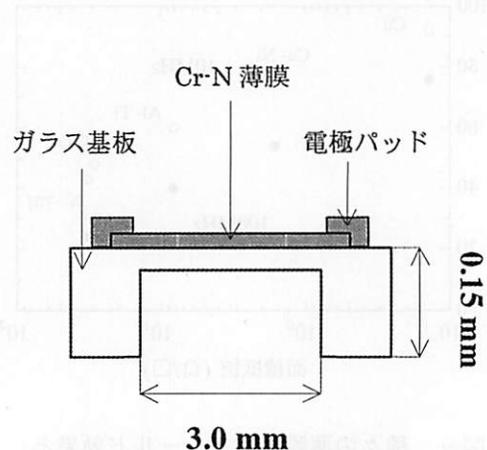


図13 改良型赤外線センサの構造

依存し、室温より高くても低くても非接触で温度計測を行うことができ、その違いは出力電圧の正負により判断できることが分かった。

赤外線センサの出力が定常状態の63.2%になった時間を立ち上がり時間 $\tau$ とした時、今回作製した赤外線センサの $\tau$ は約2sであるが、赤外線センサを実用化するためには、少なくとも $\tau$ が1s以下の応答速度が必要となる。この問題を解決するために基板の熱容量を小さくすることを試み、リソグラフィの技術を用いてセンサ検知部直下のガラス基板の厚さを薄くしたダイヤモンド構造のセンサを作製した。図13に改良した赤外線センサチップの構造を示す。作製したセンサチップは、TO-8上にマウントし、窓材にはSiを用いた。改良した赤外線センサの出力応答速度は $\tau$ が約200msとなり、先に作製したセンサの約10倍程度応答速度が向上した。

このようにセンサ構造に工夫を行うことにより基板の熱容量を小さくし、応答速度向上の効果を確かめることができた。安価で構造が簡単な赤外線センサとしての実用性が高まり、家電製品や温度計測への応用が期待される。

(B) 磁場の影響を受けない極低温用温度センサ

極低温で種々の物性を測定する場合、強磁場中での測定を行うことが多い。このとき温度測定を行うセンサが抵抗の温度依存性を利用するサーミスタ型のセンサであるとき、磁場が印加されると磁気抵抗効果により抵抗値が変化して温度計測ができなくなることがよくある。このために磁場の影響を受けない温度センサが必要となる。今回マグネトロンスパッタ法により

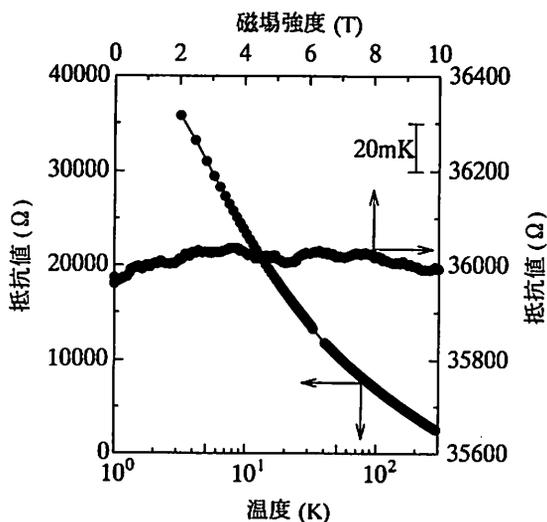


図14 Cr-N 薄膜の抵抗値の温度依存性と 3.5Kにおける抵抗値の磁場依存性

作製したCr-N薄膜を室温から3.5Kまでの極低温まで計測できる温度センサとして応用することを試み、強磁場中での特性評価を行った。

広い温度範囲を一つのセンサでカバーするためには、抵抗の温度係数があまり大きすぎると使用上好ましくない。また抵抗が負の温度係数を持つと低温になるに従い抵抗値は急激に増加する。このため適当な値の抵抗温度係数を持ち、測定しやすい抵抗値を持つCr-N薄膜を作製する必要がある。このため図10に示されるように抵抗の温度係数が上昇し始める窒素分圧領域で作製したCr-N薄膜を用いた。

この領域で作製したCr-N薄膜の抵抗値の温度特性は、図14に示すように室温から3.5Kまでの温度範囲で、 $10^3 \sim 10^4 \Omega$ の範囲で変化しており、室温から極低温までの幅広い領域の温度を計測する抵抗測温体としての利用可能であることがわかる。

Cr-N薄膜の抵抗値の磁場依存性を検討するため、10Tまでの強磁場を発生できる強磁場発生装置（㈱神戸製鋼所製）を用いて、低温でのCr-N薄膜の抵抗値の磁場依存性を測定した。図14に示すように、この試料を3.5Kの温度に保ち、磁場を0から10Tまで変化させながら電気抵抗を測定した結果、磁場を変化

表9 これまでに研究、開発を行ってきた材料の例

金属薄膜
Ta(抵抗素子), Au(ガスセンサ), Cu(配線材料), Pt(温度センサ, フィールドエミッタ), Pd(真空計), その他 Ti, Cr, Ni, Al など
合金薄膜
TiNi(形状記憶合金), NbTi(超伝導磁気遮蔽), CoCr(磁気記録材料), AgZn(桃色発色材料) など
積層膜
Ti/C(X線反射ミラー), TiO <sub>2</sub> /Ti(干渉による発色加工), B/Ti(バルスイオン照射) など
窒化物薄膜
ZrN(極低温用温度センサ), Cu <sub>3</sub> N(光記憶材料), CrN(赤外線センサ, 極低温用温度センサ), AlN(プラスチックレンズ保護膜), TiN(赤外線反射), TaN(抵抗素子, サーマルヘッド素子) など
酸化物薄膜
ITO(透明導電膜, 透光性電磁波シールド膜), Cr-O(圧力センサ), TiO <sub>2</sub> (光触媒), WO <sub>3</sub> (光触媒), SiO <sub>2</sub> (絶縁膜), SnO <sub>2</sub> (ガスセンサ), Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu(フォトルミネッセンス), SiAlO, Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (パッシベーション膜), Pt-O(半導体用ガスセンサ), YBCO(高温超伝導体), LaCaMnO(巨大磁気抵抗効果) など
C系薄膜
C60 フラーレン(ガスセンサ), Au-C(半導体用ガスセンサ), C, CN(ハードコーティング) など
有機無機複合膜
ポリエチレン-Au, Ag, Cu FEP(撥水膜) など

させても電気抵抗はほとんど変化しておらず、磁場に対する抵抗値の変化の温度換算をすると約20mK程度ときわめて小さい。すなわち抵抗値が外部磁場による影響をほとんど受けない、磁気抵抗効果の非常に小さい材料であると考えられ、強磁場下で使用する温度センサ用材料としての応用が可能であることがわかった。

以上のように同じCr-N薄膜であっても作製条件を変えることにより全く異なった機能を持つ薄膜を作製することができ、その特性から実用的な機能性薄膜として利用できる可能性を見いだすことができた。

#### 4. おわりに

薄膜材料グループを中心にこれまでに開発を行ってきた機能性薄膜のうち、スパッタ法により作製したもののいくつかについて紹介を行った。これ以外にも表9に示すように、いろいろな材料の薄膜化に取り組んできた。

スパッタ法は最初にも述べたように、金属、合金、化合物の作製や、積層膜、混合膜の作製など種々の材料の薄膜や複雑な構造を持つ薄膜を作製することができ、新しい材料開発、新機能性薄膜などの開発や実用化に非常に適した製膜方法である。

実用化、製品化に向けては、新しい機能の発現や他にはない特徴付けを行うことが今後ますます重要な要素となる。いろいろな材料にはそれぞれ異なった特徴となる機能を持ち、またまだ発見されていない新しい機能も潜在していると考えられる。従って今後とも地道な機能薄膜材料開発やその実用化を行っていくことにより、スパッタ法により作製された薄膜が、電気的特性、光学的特性、磁気的特性、機械的特性、ハードコーティングなど分野を問うことなく今後とも応用されていくと期待される。

スパッタ法による薄膜作製技術を、本報告で述べた材料に限らず新たな機能性薄膜の開発に是非利用していただければと考える。

#### 謝辞

本報告で示された研究の成果は、当研究所の職員のみならず、外部の方々との共同研究の結果である。山本光学(株)の岡本正彦氏、財務省造幣局の田淵智美氏、田中正樹氏、大阪真空工業(株)の釜坂哲也氏には共同研究者として、今回紹介を行った研究の遂行に多大なご協力をいただいた。ここに感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) 金原榮, スパタリング現象, p.5, 東京大学出版会 (1984)
- 2) 小沼光晴, プラズマと製膜の基礎, p.125, 日刊工業新聞社 (1991)
- 3) 日債銀総合研究所編, 電磁波障害と対策, p.75, 東洋経済新報社 (1996)
- 4) 長谷川伸, 杉浦行, 岡村万春夫, 黒沼弘, 電磁波障害, p.50, 産業図書 (1991)
- 5) 清水康敬, 杉浦行, 電磁妨害波の基本と対策, p.185, (社)電子情報通信学会 (1995)
- 6) 針谷栄蔵, 右馬野雅弘, 信学技報, 83EMCJ, 83-13
- 7) 吉竹正明, 滝口勝美, 野坂俊紀, 岡本昭夫, 小川倉一, 沢田研一, 真空, 33, p.113 (1990)
- 8) 吉竹正明, 野坂俊紀, 岡本昭夫, 小川倉一, 田中啓詞, 月出修, 真空, 35, p.252 (1992)
- 9) 吉竹正明, 日下忠興, 笈芳治, 井上幸二, 第47回応用物理学関係連合講演会予稿集, p.618 (2000)
- 10) 高橋清編, センサの辞典, p.12, 朝倉書店 (1991)