UDC 546.682.3-31: 621.315.55-416
621.793.14: 621.357.7.029.55

論 文

51-A 59

反応性 RF イオンプレーティング法による In_2O_3 膜

東洋大学 松本政之
東洋大学 村山洋一

1. まえがき

近年、電気光学素子に関する研究が盛んになるにつれ、各種透明電極材の必要性が高まってきた。

透明電極材料として一般には酸化スズ (SnO_2) 膜と酸化インジウム (In_2O_3) 膜が用いられており、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法、スパッタ (Sputter) 法、真空蒸着法などにより製作されている^{(1)~(5)}。

これらの方法は、いずれも基板の加熱を必要としている。従って、低耐熱基板上への成膜は不可能であった。我々は耐熱温度が低いため、従来の方法では成膜が困難なアクリル基板やプラスチック基板などの上にも In_2O_3 膜を作製しうする方法として、反応性 RF イオンプレーティング法を検討し、金属インジウムを蒸発材料として基板を加熱することなしに、抵抗率が $5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度で、テープテストによる付着試験にも耐え、また透過率 85% 以上の透明な In_2O_3 膜を作製することに成功した。

この方法は酸素ガスふんい気を高周波振動電界を利用した放電によって活性化させ、酸化反応を起こさせる、いわゆる反応性高周波イオンプレーティングである。

ここでは高周波イオンプレーティング中の基板温度の変化、反応効果を調べるとともに、各種生成条件によって成膜した試料について可視域の透過率、電気的特性、膜の結晶構造などの評価を試みたので報告する。

2. 高周波イオンプレーティング方式

筆者らにより開発された高周波イオンプレーティング方式^{(6)~(10)} (以下 RF イオンプレーティングと略す) の原理を簡単に述べると、第1図に示すように蒸発源は抵抗加熱方式でも電子ビーム蒸発方式でもよく、この蒸発源を電氣的に装置のアース側に接続してある。

イオン化粒子の加速系として直流電源の陽極側を蒸発源に接続し、これに対して基板およびその支持台を陰極側に接続する。

蒸発粒子のイオン化系として、蒸発源の近傍上部にこれを囲むようにアルミニウム製の直径 10 数 cmφ

第1図 高周波イオンプレーティング装置

Fig. 1. The RF ion plating unit.

In_2O_3 Thin Films Prepared by RF Reactive Ion Plating. By Masayuki Matsumoto, Member & Yoichi Murayama, Member (Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering, Toyo University).

松本政之: 正員, 東洋大学工学部電気工学科
村山洋一: 正員, 東洋大学工学部電気工学科

のコイルを 10 ターン程度巻き、これを高周波供給電極として蒸発源との間に高周波電力を印加してイオン化領域とする。この領域を蒸発粒子が通過する際にガスイオンや電子と衝突し、蒸発粒子の一部は励起あるいはイオン化される。

このようにイオン化系と加速系が独立しているために、イオン化粒子は任意の加速電圧によって加速することが可能となる。

この RF イオンプレーティング法の特長を述べると、

- (1) イオン化能率が他の方式に比べて高い⁽⁷⁾。
  - (2) ガス圧が 10^{-4} Torr 程度でも十分放電を維持しうするため、特別に差圧室⁽¹¹⁾を設けることなく、蒸発源として電子銃を使用することが可能である。
  - (3) イオン化粒子の加速電圧を任意に選べる。
  - (4) ガスイオンによる衝撃が少なく、基板温度の上昇が小さいために低温処理ができる。
  - (5) 蒸着速度が速い。
  - (6) ふんい気ガスとして活性ガス(酸素、窒素、アセチレン、硫化水素など)を使った場合に反応が促進される。
  - (7) 膜の基板への付着力が強い。
- などである。

3. 実験

〈3・1〉 装置および実験法 真空装置は油回転ポンプと、油拡散ポンプを備えた通常の真空装置で 5×10^{-6} Torr の程度まで排気することができる。その他に可変リークバルブによるガス導入系と高圧導入端子を備えたものである。

高周波電源(周波数: 13.56 MHz, 出力インピーダンス: 50 Ω , 最大出力: 1 kW)と真空蒸着装置の間は 50 Ω の同軸ケーブル(RG-8/u)によって継がれているが、真空蒸着装置内の高周波コイルのインピーダンス(ふんい気の種類、圧力によっても変化する)とは異なるので、真空蒸着装置側にインピーダンスマッチングが必要となる。アルゴンガスの $10^{-2} \sim 10^{-4}$ Torr の領域で放電抵抗は数 100 $\Omega \sim$ 数 10 k Ω と大きく変化するので、マッチング回路をそう入した⁽¹²⁾。特に反応性イオンプレーティングの場合は蒸発材料の蒸発開始によってふんい気の圧力が変化するので、高周波電力を有効に伝達するために、マッチング回路はぜひ必要である。

蒸発源は定常的な蒸発速度と蒸発分布をうするため、アルミナコートタングステンをつぼを使った。

蒸発源と基板との距離は 25 cm とし、加速用電極で

ある基板支持台の表面積は約 600 cm² で、内部には基板を加熱するためのヒータを内蔵している。基板は電子顕微鏡試料作成のため岩塩の(001)へき開面と、透過率、抵抗率、走査形電子顕微鏡観察、X線回折用の試料には通常のスライドガラスを用いた。

実験法としては、まずベルジャー内を 5×10^{-6} Torr 程度に排気したのち、バリアブルリークバルブによって酸素ガスのみを導入する。この実験ではすべて酸素ガス圧を 8×10^{-4} Torr に統一して実験を行なった。

蒸発材料は金属インジウム(99.99%)を用いた。通常の酸素ガス中蒸着でもインジウムを蒸発させるとふんい気の圧力は多少降下するが、ふんい気を高周波放電によって高エネルギー状態にした場合は、更にその圧力降下量が増加することがわかった。蒸着速度は成膜後繰り返し反射干渉膜厚計と SEM 像により算出した。

〈3・2〉 反応効果の実験 排気系の能力に対し酸素ガスの導入量を常に一定にすることによりベルジャー内を所定の圧力に保つことができる。ベルジャー内が定常状態になった後、インジウムを抵抗加熱法によって一定の蒸発速度で蒸発させる。蒸発したインジウムがふんい気の酸素を吸着あるいは化学反応を起こすためにベルジャー内の圧力は降下する。更に酸素ガスふんい気を高周波振動電界によって放電させた場合についても同様の実験を試みた。

インジウムが蒸発する近傍には放電による酸素原子や分子、またそのイオン、電子が多く存在するためインジウムの蒸発粒子はそれらと衝突し、一部は励起あるいはイオン化される。通常のふんい気に比べて励起状態にあるふんい気では高エネルギー状態にあり、原子・分子相互間の反応が促進されると思われる、ベルジャー内の圧力降下の変化を高周波電力値による測定を行ない、反応の促進をすることを確かめた。

なお、蒸発速度の決定は他の条件(酸素ガス流入量、高周波電力、加速電圧)を変化させず、ふんい気圧力の減少量が常に一定になるように、蒸発源温度を制御し、秤量したインジウムの全量を蒸発させ、その経過時間から算出した。

〈3・3〉 基板温度の実験 イオンプレーティングの場合は通常の真空蒸着と異なり、ベルジャー内のふんい気が放電状態に置かれているため、ガスイオンや電子が多く存在し、更に基板はマイナスにバイアスされており、その結果、イオン衝撃を受け基板温度は異常に上昇する。

この温度上昇は基板にプラスチック類のような耐熱温度の低いものに成膜する場合に大きな障害となる。

そこでイオンプレーティングの特長を損なわずに基板温度上昇を防ぐには、基板の直接冷却の他にはふんい気ガス圧を低くすることと、加速電圧を低くすることが必要と思われる。

ふんい気ガス圧の低い領域で放電を維持するために高周波振動電界を利用して 5×10^{-5} Torr 程度でも放電を可能にし、しかもイオン化系と加速系を分けることにより、加速電圧の任意選択により基板温度上昇を従来の直流放電方式⁽¹³⁾に比べて、はるかに低くすることが可能となり、実験はプレーティング時間に対する基板温度の変化の測定を行なった。

〈3・4〉電気的特性の実験 インジウムの蒸着速度は約 $0.5 \sim 5.4 \text{ \AA/s}$ の範囲内で実験を行ない、抵抗率測定用に基板はスライドガラスを使用し、ステンレス製の薄いマスクにより幅 3mm、長さ 15mm のパターン状に成膜させ、その両端にアルミニウムを蒸着して電極とした。

高周波電力を 80~250 W、加速電圧を 0~1.5 kV の範囲で変化させて生成したものについて抵抗率を測定した。

〈3・5〉透過率の実験 透過率向上のためには、基板温度を高くしたり、酸化スズの添加、更に表面反射損失の減少などの方法が報告されている⁽⁵⁾。

この実験では基板を加熱せず In_2O_3 膜そのものの特性を測定する目的のため、不純物添加などは行なわなかった。

蒸着速度と高周波電力を変化して作成した In_2O_3 膜の可視域の透過率を測定し、実験結果を比較検討した。

〈3・6〉膜構造の観察 平均膜厚が $500 \text{ \AA}$ 程度の薄い膜について、岩塩の (001) 空気中へき開面上に基板温度と高周波電力を変化させて生成した試料を透過電子顕微鏡によって膜の状態と電子線回折により結晶構造を調べた。走査形電子顕微鏡 (SEM) 用試料のためスライドガラス基板に厚さ $2 \sim 3 \mu\text{m}$ と厚めに成膜した試料を観察した。膜はガラス基板と一緒に切断し、膜の破断面と表面構造を観察できるようにし、同時に電子線反射回折によって結晶構造および膜の成長状態も観察した。

4. 実験結果および検討

〈4・1〉反応効果 ベルジャー内におけるインジウムの蒸発粒子と酸素ガスとの反応を示すため、横軸にインジウムの蒸発速度、縦軸にベルジャー内の酸素ガス圧を示し、供給した高周波電力を変化させた場合の実験結果を第 2 図に示す。

第 2 図 インジウムの蒸発速度に対する酸素圧力降下

Fig. 2. Reduction rate of oxygen pressure in relation to evaporation rate of In according to RF power supply.

ベルジャー内に供給される高周波電力ゼロの場合は通常の酸素ガス中蒸着であり、インジウムの単位時間あたりの蒸発量が増加することによって、ある程度の酸素ガス圧の降下が見られた。

これに対して高周波電力を供給した場合には、更に酸素ガス圧降下の大きいことが認められた。これは高周波放電によって酸素ガスふんい気が活性な状態になり、インジウム蒸発粒子（励起あるいはイオン化された粒子もある）と酸素原子およびそのイオンとの反応が促進した結果と考えられる。

〈4・2〉基板温度特性 イオンプレーティングの時間経過に対する基板面（ガラス基板）の温度変化を熱電対によって測定した結果を第 3 図に示す。

曲線 A は蒸発源であるアルミナるつぼのみを加熱したときの放射熱による温度上昇を測定した結果である。曲線 B と C は蒸発源のアルミナるつぼの加熱と高周波電力を供給し放電を起こした場合で、高周波電力はそれぞれ 80W と 150W の場合であり、いずれも 20~30 分程度で温度上昇は飽和状態になった。

第 3 図はすべて加速電圧を 500 V と一定にした実験であり、運動エネルギー（加速電圧による）が増加した場合、基板温度は更に上昇するが、目的に応じて加速電圧を適宜選べる。

第3図 イオンプレーティング時間経過に対する基板温度変化

Fig. 3. Substrate temperature rise to time lapse according to RF power supply.

曲線 B や C の条件で RF イオンプレーティングを行なうならば、耐熱温度が 100°C 程度の基板でも 10 数分以内に成膜を終了するならば、基板を損なわずに In_2O_3 膜を付着させることが可能であることが認められた。

〈4・3〉 In_2O_3 膜の抵抗率 高周波電力、加速電圧、蒸着速度をそれぞれ変化させ、RF イオンプレーティング法により得られた試料の特性を第1表に示

す。

第1表の結果から抵抗率を蒸着速度について整理すると第4図のような分布を示した。

金属インジウムを蒸発させ、酸素放電中で反応させるいわゆる反応性 RF イオンプレーティング法では、膜の抵抗値は高周波電力の大小や加速電圧の影響よりも蒸着速度依存性の強いことが認められた。この種の膜の抵抗率は酸素不足形としての電導性を示している

第1表 実験結果の一例

Table 1. Typical results of In_2O_3 samples obtained by RF reactive ion plating.

試料番号 (No.)	高周波電力 (W)	加速電圧 (V)	膜 厚 (Å)	蒸着速度 (Å/s)	蒸着時間 (min)	抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
1	80	500	1,737	0.78	37	$3.5 \sim 9.0 \times 10^{-1}$
2	80	500	2,218	1.23	30	$3.2 \sim 7.5 \times 10^{-1}$
3	80	500	2,048	1.70	20	$1.0 \sim 4.0 \times 10^{-1}$
4	80	500	2,414	4.69	10	$2.4 \sim 3.5 \times 10^{-2}$
5	150	0	3,315	2.76	20	$4.2 \sim 9.5 \times 10^{-2}$
6	150	500	3,872	3.20	20	$1.5 \sim 4.4 \times 10^{-2}$
7	150	1,000	3,822	3.19	20	$1.2 \sim 1.8 \times 10^{-2}$
8	150	1,500	2,366	1.97	20	$5.2 \sim 7.4 \times 10^{-2}$
9	150	500	2,436	1.35	30	$1.4 \sim 2.5 \times 10^{-1}$
10	150	500	3,840	3.20	20	$1.1 \sim 1.5 \times 10^{-2}$
11	150	500	4,073	4.53	15	$5.5 \sim 7.8 \times 10^{-3}$
12	150	500	3,226	5.38	10	$4.4 \sim 5.6 \times 10^{-4}$
13	250	0	2,730	4.55	10	$3.3 \sim 4.5 \times 10^{-3}$
14	250	500	2,389	3.98	10	$7.4 \sim 10.5 \times 10^{-3}$
15	250	1,000	2,510	4.18	10	$2.5 \sim 3.2 \times 10^{-3}$
16	250	1,500	2,857	4.76	10	$2.7 \sim 3.5 \times 10^{-3}$

第4図 蒸着速度に対する抵抗率の変化

Fig. 4. Relationship between electrical resistivity and deposition rate.

ことから、インジウムと酸素の反応の度合いを左右する蒸着速度が成膜の際、最も強い影響を与えていると考えられる。

蒸着速度が更に増加した場合、抵抗率はむしろ大きな値になり、 $5 \sim 6 \text{ Å/s}$ 位の蒸着速度で抵抗率の最小値(約 $4.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$)を示した。

蒸着速度の速い膜については、膜の透過率と電子顕微鏡による結晶構造のところで改めて検討する。

〈4.4〉 In_2O_3 膜の透過率 インジウム単体の膜はいわゆる金属光沢をもった不透明であるが、酸化が進み In_2O_3 になると淡い黄色で、可視域ではほぼ90%以上(膜厚が $2,000 \text{ Å}$ 位で)の透過率をもつ透明膜となる。第5図には成膜条件として高周波電力と蒸着速度を変化して生成した膜の可視域の透過率測定結果を示す。(a)図の条件は酸素ガス圧を $8 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ 、蒸着速度を 3 Å/s 、基板温度を室温、加速電圧を -500 V と一定にし、高周波電力を変化させて得られた試料の透過率を示す。高周波電力零の場合はいわゆる酸素ガス中蒸着でふんい気が放電していない状態で生成した膜で、透過率は10~30%程度で黒色を帯びた膜であった。高周波電力を100W、200Wと供給し、酸素ガスふんい気を放電状態にして生成した膜の透過率はほぼ80%以上であった。(b)図は、高周波電力を200Wにし、他の条件は(a)図の場合と同じであるが、蒸着速度を変えて得られた試料の透過率である。蒸着速度が 5 Å/s 程度では透過率80%以上の透明膜であるが、蒸着速度が速くなるに従い膜は黒味を帯びた不透明膜となった。

(a)

(b)

(a) according to RF power supply.

(b) according to deposition rate.

第5図 In_2O_3 膜の分光透過率Fig. 5. Optical transmittance of In_2O_3 film.

このように、ふんい気が放電状態にあっても蒸着速度が速いとインジウム原子およびそのイオンと酸素ガスおよびそのイオンとの反応が十分に行なわれず、いわゆるインジウム rich となり透明な膜が得られなかった。

高周波電力が零の膜は電子顕微鏡観察によって非晶質な膜であるが、抵抗率は非常に高い値を示した。このように蒸着速度のみならず、酸素ガスの励起エネルギーが膜の生成時に与える影響を確認することができた。

〈4.5〉 In_2O_3 膜の構造 岩塩の(001)へき開面を基板として生成した膜の透過電子顕微鏡像と電子線回折図形を第6図に示す。

生成条件は、(a)~(c)図は基板温度を加熱せず、(d)~(f)図は 150°C に保って実験したものである。条件は酸素ガスを $8 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ 、加速電圧を -500 V 、蒸着速度を 3 Å/s として行なった。

基板温度が室温で*、高周波電力が零の膜((a)図)は、透過電子顕微鏡像から観察するとコントラストの

*: 以後、特別に基板加熱を施さない場合は、基板温度を室温と言います。岩塩基板を使った透過電子顕微鏡試料の場合は、成膜時間が2~3分で、約 60°C 以下に保たれていると思われ、走査形電子顕微鏡試料の場合は成膜時間が2~3時間と長いので、約 130°C 位に上昇していると思われる。

第 6 図 In_2O_3 膜の電子顕微鏡写真

Fig. 6. Electron micrographs and the corresponding diffraction patterns of In_2O_3 films formed on rock salt (001) surfaces according to RF power supply.

悪い膜で、また回折図形から非晶質な膜であることがわかった。このように基板温度が低く、放電を起こさずに酸素ガス中で蒸着した場合、酸化は蒸発粒子の持つ熱の反応のみで、しかも真空度の悪い条件も重なり、結晶化の悪い膜となったと思われる⁽¹⁴⁾。

第 6 図の (c) からわかるように、高周波電力を供給し、ふんい気を放電状態にした場合、基板温度が室温でも多結晶ではあるが鋭い回折環が認められ、しかも In_2O_3 の指数を与えており、微粒子ながら In_2O_3 膜が得られていることが観察される。基板温度を 150°C に加熱した場合、更に、その効果が顕著であることがわかる。すなわち、高周波電力が零で生成した膜 [(d) 図] でも多結晶膜にはなっているが、高周波電力を 150W 供給すると粒子が一様に成長しており、しかも回折斑点が認められ、単結晶化した膜であることが認められる。これは高周波放電によるふんい気および蒸発粒子の活性化やイオン衝撃によるエネルギーが膜の生成時に結晶化を促進していると考えられる。

なお、この結果は基板が岩塩の (001) へき開面であるため、各種プラスイオンによる基板衝撃の影響は他のガラス基板などよりも大きく、その関連性については比較が困難である。

次に、基板温度を特別加熱せず、高周波電力を 150 W、酸素圧力を 8×10^{-4} Torr、加速電圧を -500 V の条件でガラス基板上に厚く ($2 \sim 3 \mu\text{m}$) 成膜した試料を走査形電子顕微鏡 (SEM) と電子線反射回折 (RED) による膜の表面および断面構造と回折図形を第 7 図に示

第 7 図 In_2O_3 膜の SEM 像と電子線反射回折

Fig. 7. Scanning electron micrographs and the corresponding reflection electron diffraction patterns of In_2O_3 films formed on glass.

第 8 図 In_2O_3 膜の X 線回折

Fig. 8. X-ray diffraction patterns of In_2O_3 films formed on glass according to deposition rate.

す。

第 7 図の膜は蒸着速度を (a) $3 \text{ \AA/s}$, (b) $4 \text{ \AA/s}$, (c) $4.5 \text{ \AA/s}$, (d) $5.4 \text{ \AA/s}$ と変化して生成した膜である。SEM 像からわかるように、蒸着速度が速くなるに従い膜表面が荒れているのが見受けられる。膜の断面観察からはいずれも結晶が柱状に成長しているのが認められ、蒸着速度の速い膜のほうがその柱状粒界がはっきりと観察される。また、その粒界は基板面から出ており、その頭部が膜表面の凹凸に関係していることが認められる。

従って、膜が厚くなると柱状の成長がより増強されているが、薄い膜 ($3,000 \text{ \AA}$ 程度以下) ではほとんど柱状粒界を観察できず、膜表面も滑らかであることが認められた。

これは Spalvins 氏⁽¹⁵⁾によって考察されているように、膜生成初期における欠陥が核成長の Site となり、そこが優先的に成長するため、柱状組織をもった膜になると思われる。なお、基板温度の差によっても変化が起る。

第 7 図(a)の蒸着速度が一番遅い膜の電子線反射回折は斑点図形を与えているが、その斑点は大部 Broad でひずみを持った膜であることも観察される。(b)図は (440) 面が基板面に平行に成長しているが、(d)図では (222) 面が平行に成長している。第 7 図の試料について X 線回折を測定した結果を第 8 図に示す。

X 線回折によれば、いずれも (222) 面の回折強度が強く、粉末測定である ASTM(6-0416) では (400) と

(440) が同程度の強度であるにもかかわらず、イオンプレーティング膜は (400) の回折強度は非常に低く、また蒸着速度が速くなるに従い (440) の回折強度は強くなっていく。

X 線回折図形から格子定数を計算したところ、 $10.12 \sim 10.16 \text{ \AA}$ と粉末測定 ($10.118 \text{ \AA}$) に比べて全体に大きな値を示しており、これら膜のがひずみや欠陥などを持っているためと思われる。

5. む す び

母材料として金属インジウムを蒸発させ、活性化された酸素ふんい気で酸化反応を起こさせ、インジウムの酸化物を生成したが、通常の活性化していない酸素ふんい気に比べて非常に反応が促進されることがわかった。これは励起状態にある酸素および蒸発粒子の内在エネルギーが反応エネルギーに変換されるためと思われる。酸素分子自体は常温において比較的安定な分子であるが、しかし、この分子は小さな解離エネルギーをもっているため、化学的に活性な物質となりやすい。

従って、酸素分子の基底状態で起こす反応 (主として熱反応) と励起状態からの反応とはかなり異なった性格のものと考えられる。酸素ガス自体の放電は淡い褐色であるが、インジウムの蒸発に伴い蒸発粒子の存在していると思われる部分に濃紺色の励起発光が認められる。この蒸発粒子による発光色は各種金属特有のもので、例えば亜鉛はピンク、銅は緑の発光が見られ

る。他の金属では青系統の発光が多い。このように金属粒子の蒸発による発光現象は金属粒子も励起状態になっている証拠である。

次に基板温度上昇の原因ともなるイオン衝突について考えると、イオンプレーティングの場合、通常のスパッタ装置とは反対に基板側がマイナスにバイアスされているためにイオンの衝撃を受けることは避けがたいことで、その結果基板温度は上昇する。

Mattox 氏による直流放電方式の場合のように、ふんい気圧力が 5×10^{-2} Torr 程度で、しかも放電の印加電圧が数 kV となると、基板へのイオン衝撃が非常に激しく基板温度は数分で $400 \sim 600^\circ\text{C}$ に上昇する。高周波放電を利用した RF イオンプレーティング法は、ふんい気圧力を 10^{-4} Torr 程度に下げ、しかも加速電圧を適当に選べるために基板へのイオン衝撃を制御することができ、その結果、基板温度を 100°C 以下に保つことも可能である。また、このイオン衝撃は基板の洗浄や成膜中もイオン衝撃が行なわれているために付着力の弱い粒子は叩き出され (Sputter 現象)、結合の強い粒子のみが残るので基板と密着の強い高品質の膜が形成される。このようにある程度のイオン衝撃は基板表面で膜を生成する場合の核発生とその成長、更に結晶成長にも好影響を与えようと考えられる。

高分子系の樹脂基板に成膜する場合には、基板からのガス放出があるために、通常の真空蒸着法によっては、付着力の強い膜を作るとはむずかしいが、この RF イオンプレーティング法によって、アクリル基板 (PMMA) にも基板の変形なしに付着力の強い In_2O_3 膜を成膜することができた。

今回の研究では、アクリルのような耐熱温度の比較的低い基板にも成膜することが一つの目的であったため、基板温度の高い場合の実験については未検討の部分があり、別の機会に報告したい。

In_2O_3 膜の抵抗率は他のプレーティング条件に比べて蒸着速度が大きく影響し、抵抗率の最小値は蒸着速度が $5 \sim 6 \text{ \AA/s}$ の領域にあることがわかった。このように単体の金属から化合物を生成する場合、蒸着速度が大きな因子となっている。しかし、ふんい気を活性化せず、基板温度が室温の場合には、いかに蒸着速度を遅くしても酸化反応はほとんど起こらないと考えられる。

可視域での透過率は、 In_2O_3 の膜は特有の淡黄色を

持ち短波長側で吸収がある。透過率改善には不純物の添加などが必要であるが、この実験では In_2O_3 のみの検討を試みた。

膜の結晶構造については、酸素ガスの活性化によって酸化反応とともに結晶化が進み、エピタキシャル温度が通常の真空蒸着膜に比べてかなり低くなり、また基板がガラスのように無定形のものでも In_2O_3 の単結晶化した膜を得ることができた。このようにイオン化粒子の存在が単結晶化した膜を得やすいということも新しい問題点がある。

SEM 像による膜の直接観察や電子線反射回折像からもわかるように、膜の成長方向に柱状の粒界があり、電界方向に結晶粒子の成長がみられ、イオンの活性が結晶成長に大きく影響している。これは蒸着速度が速くなるに従い、より増強されている。

最後に成膜された In_2O_3 膜の特長を述べると、

- (1) 基板への付着強度が高い。
- (2) 耐熱温度の低い基板にも成膜できる。
- (3) 透過率 85%，抵抗率が $5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度の膜が容易に得られる。
- (4) 金属インジウムの蒸発により得られる。
- (5) 膜の結晶性が真空蒸着法などと比較して良い。

などが考えられる。

(昭和 50 年 12 月 2 日受付, 同 51 年 4 月 2 日再受付)

文 献

- (1) 堀・土井・上沢: 応用物理 **34**, 507 (昭 40)
- (2) 熊田: 固体物理 **6**, 164 (昭 46)
- (3) 武藤・古内: 応用物理 **41**, 134 (昭 47)
- (4) 鈴木・小川・佐藤・熊田: 同上 **44**, 247 (昭 50)
- (5) 勝部・勝部: 薄膜第131委員会研究会資料 第75回 (昭 50)
- (6) 村山・松本・柏木: 応用物理 **43**, 687 (昭 49)
- (7) 村山・松本・柏木: 電気学会電子装置研究会資料 EDD-74-25 (昭 49)
- (8) Y. Murayama: Japan J. Appl. Phys. Suppl. 2, Pt. 1, 459 (1974)
- (9) 村山・松本: 薄膜第131委員会研究会資料 第75回 (昭 50)
- (10) Y. Murayama: J. Vac. Sci. Technol. **12**, 818 (1975)
- (11) C. T. Wan, D. L. Chambers & D. C. Carmichael: *ibid.* **8**, 99 (1971)
- (12) 塚田・細川: 電気学会電子装置研究会資料 EDD-75-32 (昭 50)
- (13) D. M. Mattox: Electrochem. Technol. **2**, 295 (1964)
- (14) S. Aisenberg & R. W. Chabot: J. Vac. Sci. Technol. **10**, 104 (1973)
- (15) T. Spalvins: NASA Technical Note TN D-7895 (Jan. 1975)