AlN/Al/AlN ナノ積層膜の作製と光学的特性

小川 倉一^{a,*}, 近藤 匡俊^a, 清水 正美^b, 李 普鉉^b, 安田 政智^b

^a 小川創造技術研究所 (〒 655-0049 兵庫県神戸市垂水区狩口台 7-18-7)

^b (株)清水製作所 (〒 613-0915 京都府京都市伏見区淀原目町 335-5)

Optical Properties of the Sputter-Deposited AlN/Al/AlN Multilayer Nanofilms

Soichi OGAWA^{a,*}, Masatoshi KONDO^a, Masami SHIMIZU^b, Bohyom LEE^b and Masatomo YASUDA^b

^a Ogawa Creation Research Laboratory(7-18-7, Kariguchi-dai, Tarumi-ku, Kobe-shi, Hyogo 655-0049)

^b Simizu Manufacturing Co.,Ltd(335-5, Yodo-saime-cho, Fushimi-ku, Kyoto-shi, Kyoto 613-0915)

Transparent heat-mirror insulation films comprising a multilayer of AlN/Al/AlN were fabricated using new magnetic hollow-cathode sputtering. Electrical and optical properties of multilayer films were examined. Visible transmission of 78 % (at 0.5 μm) and infrared transmission of 30 % (at 1.0 μm) were obtained for a three-layer film of AlN (30 nm) / N-doping Al (9 nm) / AlN(30 nm) on PET films.

Keywords : Transparent Heat Insulation Films, Multilayer Films, AlN/Al/AlN, Sputtering System, N-MHV Sputtering

1. 緒 言

近年の温暖化対応省エネルギー技術として、透明断熱シートのニーズが高まっている¹⁾。従来の透明断熱積層膜の構成は薄い半透明金属膜と透明高屈折率薄膜との反射防止効果を利用した多層膜が多く用いられており、金属膜としては Ag または Ag 合金が、透明高屈折率薄膜としては TiO₂, ZnO, ITO 等が用いられている²⁾。その中でも高性能透明導電膜としては、Ag 合金薄膜と ITO 薄膜からなる多層膜構成が一般的である³⁾。

本研究では、従来用いられている ITO 薄膜や Ag 合金薄膜を使用せずに、汎用元素である Al 薄膜とその窒化物である

AlN 薄膜を組合せたナノ積層膜による高性能透明断熱シートの可能性を検証する目的で、New Magnetic Hollow-cathode V 型スパッタ法(以下、N-MHV スパッタ法という)^{4),5)}により、AlN/Al/AlN ナノ積層膜を試作し、作製条件と光学的特性との関連性について検討した。その結果、透明断熱シートへの応用の可能性を見出したので、その作製方法と膜特性について報告する。

2. 実験装置および方法

図 1 に、FTS 法(Facing target sputtering system)と比較して、N-MHV スパッタ法の原理図を示す。N-MHV スパッタ法では、FTS 法の磁石に加えてターゲット外周部に外部磁石を配置し

Fig. 1 Schematic structure of N-MHV Sputtering system and F.T.S. sputtering system.

* E-mail : ogawa-s@cameo.plala.or.jp

て磁界を強くすることにより、電子の封じ込めを強くしてプラズマ密度を高め、放電の低電圧化と成膜時における基板への低ダメージ化を達成している。

成膜ターゲットとして、純度 5 N の 125 mm×300 mm 矩形状 Al ターゲットを用いた。成膜装置における排気系は複合分子ポンプ TG3410VW (株大阪真空機器製作所製) とロータリーポンプで構成されており、 5×10^{-5} Pa 以下まで排気して、Al 薄膜および反応性スパッタ法による AlN 薄膜の作製を行った。図 2 に Al 薄膜および AlN 薄膜の作製において、窒素流量比 (総流量 60 sccm, 0.5 Pa) を変化した時の放電特性を示す。

Al 薄膜の作製は、Ar ガス流量 99 sccm, スパッタ圧力 0.18 Pa, 直流定電力 1.5 kW (4.4 A / 342 V) で成膜した。

AlN 薄膜については、図 2 に示す放電特性から、 N_2 ガス流量比が 20~30 % においては高電力成膜で遷移領域となるため、高電力で成膜速度が安定的に確保される流量比である 40 % とし、Ar ガス流量 45 sccm, N_2 ガス流量 30 sccm (N_2 40 %), スパッタ圧力 0.5 Pa, 直流定電力 1.0 kW (4.3 A / 234 V) により成膜した。

基板は、無アルカリガラス基板 26 mm×76 mm×1.1 mm および PET フィルム 100 mm×100 mm×150 μ m を使用し、

Fig. 2 Current-voltage characteristics of the N-MHV sputtering system for deposition of Al and AlN films.

Fig. 3 Dependences of sheet resistance, transmittance and reflectance on thickness of the Al thin films.

基板無加熱 (基板温度: 40 °C 以下) でそれぞれの薄膜を作製した。

成膜した薄膜の膜厚測定は、触針式膜厚測定装置 (KLA テンコール社製 P-16) により測定した (測定精度 5 nm)。膜厚が 20 nm 以下の極薄膜については、一定電力での成膜速度および成膜時間より算出した。表面抵抗の測定は、(株)三菱化学アナリテック製抵抗率計ロレスター MCP-T370 による四探針法により測定した。光学特性測定については、朝日分光 (株) 製の分光光度計 (HUS-100S) にて測定した。反射率測定については、5 度入射光による正反射率 (相対反射率) 測定を行った。

透明断熱性については、可視域 (380 ~ 780 nm) での最大透過率 $T_{\max}$ と赤外域 (780 ~ 1000 nm) での最小透過率 $T_{\min}$ の比率 $\alpha = T_{\min} / T_{\max}$ を用いて比較した。

3. 結果および考察

3. 1 Al 極薄膜の電気・光学的特性について

図 3 に、Al 極薄膜の透過率 (λ : 550 nm)、反射率 (λ : 550 nm) および表面抵抗の膜厚依存性を示している。Al 薄膜の膜厚が 8~10 nm 近傍において、透過率、反射率、シート抵抗ともに急激な変化をすることが確認された。

図 4 に、Al 極薄膜の代表的な膜厚における分光透過率特性を示す。いずれの膜厚においても可視域で最大となり、紫外域・赤外域で低下する光選択性を示している。Al 薄膜の膜厚が 7 nm 以下において可視域透過率は高いが、赤外域透過率も高いため光選択性が悪くなっており、透明断熱性は低いことが判る。膜厚が 9 nm 以上では、赤外域の透過率は 30 % 以下と低い、可視域透過率も 40 % 以下である。したがって、9~11 nm の Al 極薄膜において、赤外域透過率を低く抑えながら、可視域透過率を高くすることが重要となる。

3. 2 AlN/Al/AlN ナノ積層膜の光学特性

図 3、図 4 で示した Al 極薄膜の両面に屈折率の高い AlN 薄膜を積層化し、AlN 薄膜の反射防止効果 (AR 効果) を利用し、その膜厚を制御することにより²⁾、可視域での透過率が高く、紫外域および赤外域においては透過率が低く反射率の高い透明断熱機能をもつ AlN/Al/AlN ナノ積層膜が実現できる。

図 5 に、図 4 で示した Al 極薄膜 (膜厚 9 nm) の両面に AlN

Fig. 4 Transmittance spectra of the Al thin films.

薄膜(N_2 ガス流量比 40 %)を積層化した AlN/Al/AlN ナノ積層膜において、AlN 薄膜の膜厚を変化させた場合の光学特性を示す。AlN 薄膜の膜厚を 24 nm から 50 nm に増加させると、透過率の最大となる波長は視感度が最大となる 550 nm に近づくが、可視域透過率は低下し赤外域透過率が上昇するため、透明断熱性は低下しており、AlN 薄膜の膜厚は 30 nm が適切であると考えられる。

図 6 に、膜厚 9~13 nm の Al 極薄膜の両面に 30 nm の AlN 薄膜(N_2 ガス流量比 40 %)を積層した AlN/Al/AlN ナノ積層膜の光学特性を示す。AlN 薄膜の積層化により赤外域での透過率を上昇させず、可視域における透過率が上昇しており、透明断熱性が向上している。AlN/Al/AlN (30 nm / 9 nm / 30 nm) の試料では、可視域での透過率が 70 % 以上で赤外域の透過率が 30 % 程度で、 $\alpha = 33/70 = 0.47$ となり、優れた透明断熱性が確認できた。

3. 3 窒素ドーピング Al 薄膜による光学特性の改善

AlN/Al/AlN 積層膜において透明断熱性を得るためには中間層の Al 薄膜は 10 nm 程度が適しているが、Al 金属は低融点材料であるため、10 nm 程度の極薄膜においては、薄膜形

成時の凝集効果により島状や網目状構造となり、膜表面での光の吸収や散乱により透過率や反射率が低下すると考えられる。

したがって、Al 極薄膜の凝集効果等を低減させるため、Al 薄膜の成膜時に微量(流量比 2 %)の窒素をドーピングすることにより光学特性改善の可能性を検討した。

図 7 に窒素ドーピングした Al 薄膜における分光特性を示す。図 4 に示した純 Al 薄膜に比べて、赤外域の透過率は変化せず、可視域での透過率を 7~10 % 向上させることが達成された。

図 8 に、窒素ドーピングした Al 極薄膜(膜厚 9 nm)の両面に、AlN 薄膜(N_2 ガス流量比 40 %)を積層化した AlN/N-Al/AlN ナノ積層膜において、AlN 薄膜の膜厚を変化させた場合の光学特性を示す。AlN 薄膜の膜厚を 24 nm から 50 nm に増加させると、透過率の最大となる波長は 550 nm に近づくが赤外透過率も上昇し透明断熱性が低下し、AlN 薄膜の膜厚は 30 nm が適切であると考えられる。純 Al 薄膜の場合に比べて可視光透過率は 10 % 近く向上し、赤外光透過率はほとんど変化していない。したがって、窒素ドーピングすることにより透明断熱性が向上することが判る。

図 9 に、膜厚 9~13 nm における窒素ドーピングした Al 薄膜の両面に AlN 薄膜 30 nm を形成したナノ積層膜の分光特性を

Fig. 5 Transmittance spectra of the AlN / Al (9 nm) / AlN multilayer thin films with different thickness of AlN layer.

Fig. 6 Transmittance spectra of the AlN (30 nm) / Al / AlN (30 nm) multilayer thin films with different thickness of Al layer.

Fig. 7 Transmittance spectra of the N-doping Al thin films.

Fig. 8 Transmittance spectra of the AlN / N-doping Al (9 nm) / AlN multilayer thin films with different thickness of AlN layer.

Fig. 9 Transmittance spectra of the AIN (30 nm) / N-doping Al / AIN (30 nm) multilayer thin films with different thickness of N-doping Al layer.

示す。いずれの試料においても、赤外域の透過率を変化させずに可視域での透過率が向上しており、特に膜厚 9 nm の資料では赤外域の透過率は 30 % 以下で、可視域透過率は 78 % まで向上でき、 α についても 0.37 が実現できた。

4. 結 言

N-MHV スパッタ法を用いて、PET フィルム上に作製した AIN/Al/AIN ナノ積層膜について、膜構成と光学特性との関連性による透明断熱シートとしての可能性を検討した結果、

① Al 薄膜と N_2 ガスとの反応性スパッタ法による AIN 膜を組合せて積層化する AIN/Al/AIN ナノ積層膜では、作製条件を適正化した AIN/Al/AIN (30 nm / 9 nm / 30 nm) の膜構成において、可視光透過率($T_{\max}$) 70 %, 赤外光透過率($T_{\min}$) 33 %, 透明断熱性 α ($T_{\min} / T_{\max}$) 0.47 が得られた。

② Al 極薄膜に微量の窒素をドーブ(流量比 2 %)した AIN/ N-Al/AIN (30 nm / 9 nm / 10 nm) においては、可視光透過率($T_{\max}$) 78 %, 赤外光透過率($T_{\min}$) 30 %, 透明断熱性 α ($T_{\min} / T_{\max}$) 0.37 と、透明断熱性を向上させることに成功し、透明断熱シートとして適応可能性が見出された。

以上の成果により、今後低コスト高性能透明断熱シートの製品化に向けて大きく貢献できるものと考える。

謝 辞

本開発は(財)新技術開発財団第 86 回新技術開発助成を受けて行われた。各種特性の測定・評価においては大阪府立産業技術研究所 情報電子部 筧 芳治 主任研究員のご指導・ご協力をいただきました。感謝の意を表します。

(Received September 8, 2012 ; Accepted March 10, 2013)

文 献

- 1) K. Ciba, T. Kageyama, T. Iwata, N. Fuimura, H. Oda ; *Japanese Journal of Applied Physics*, **44**, (4A), 2070 (2005).
- 2) 松尾 陽(監修); 高反射率材料の新展開, p.88 (CNC出版, 2010).
- 3) Y. Nakamitsu, H. Anpuku, S. Kadokura ; *The 9th ISSP*, p.216 (2007).
- 4) 小川倉一 ; 特許第4473852号(2006).
- 5) S. Ogawa ; *Convertec*, **7**, 100 (2011).