

アルミ表界面層積層銀薄膜を活用した新規な 酸化モリブデン系 Low-E 膜の開発

北見工業大学 工学部地球環境工学科 川村みどり

Development of Novel Molybdenum Oxide Low-E Films Utilizing Aluminum Surface and
Interface Layer Stacked Silver Thin Films

Midori Kawamura

Faculty of Engineering, Kitami Institute of Technology,

誘電体／金属／誘電体の多層膜は、透明導電膜としても省エネ効果をもたらす窓用低放射率 (low-E) 膜としても応用可能な構造である。中間の金属膜には通常極薄い銀層が用いられ、これを平滑で低抵抗な状態に作製することが両方の用途で高性能を発揮できる。我々は、まず、ガラス基板上にアルミ界面層を導入すると、より平滑な銀層を作製できることを確認し、次に酸化モリブデン (MoO_3) と銀中間層との積層構造 (MAM) にもこのアルミ界面層を導入して更なる性能向上を図った。結果的に、ガラス基板上と同じ 1 nm の厚さでアルミを導入するとシート抵抗は期待に反して増大し、厚さを低減した 0.3 nm が最適であることが判明し、良好な low-E 特性が得られた。従って同じ界面層物質を用いた場合でも下地物質が異なるとその最適な膜厚が異なるという知見が得られた。

The dielectric/metal/dielectric multilayer film is a structure that can be applied both as a transparent conductive film and as a low-E film for windows that provides energy-saving effects. The metal film in the middle is usually an extremely thin silver layer, and fabricating it smooth and low-resistivity is the key to high performance in both applications. We first confirmed that a smoother silver layer can be fabricated by introducing an aluminum interface layer on a glass substrate, and then further improved the performance by introducing this aluminum interface layer on a multilayer structure (MAM) of molybdenum oxide (MoO_3) and a silver intermediate layer. As a result, sheet resistance unexpectedly increased when aluminum was introduced at a thickness of 1 nm, the same as on the glass substrate, and 0.3 nm was found to be optimal. Therefore, even when the same interfacial layer material is used, it was found that the optimum film thickness differs when the underlying material is different.

1. はじめに

誘電体／金属／誘電体の多層膜は、高い可視光透過率と導電性を示すことから、光電子デバイスの透明電極への応用が期待されている^[1-4]。透明導電材料としては酸化インジウムスズ (ITO) が最も広く用いられているが、酸化物単層膜に比べて同多層膜には高い柔軟性という特徴もある^[5]。また、誘電体には種々の金属酸化物が適用可能だが、酸化モリブデン (MoO_3) は、抵抗加熱蒸発によって成膜でき、インジウムフリーであるメリットも

ある。金属層としては、抵抗率の低さから銀 (Ag) 層 (厚さ 10-15 nm) が最もよく用いられる。また、同様の構造の多層膜は、ガラスの低放射率 (low-E) コーティングとして使用することができる^[5-8]。この用途では、高い可視光透過率と低い放射率が要求されるが、低放射率は低シート抵抗と対応関係があり、電気特性測定から low-E 特性を評価することが可能である。一般にガラスや酸化物基板上の極薄 Ag 膜は 3 次元的な成長により、シート抵抗が高くなる。しかし、適切な界面層の導入^[13-16]、Ag に少量の合金金属を添加^[17,18]などで、基板上的 Ag 薄膜の核形成密度を高め、平滑な膜成長を実現することも可能である。

本研究では、ガラス基板上に厚さ 1nm の Al ナノ層を導入することにより、薄く平滑な Ag 膜を作製した。また、以前我々が最適膜厚構造として見出していた^[4] MoO₃ /Ag/ MoO₃ (MAM) 多層膜の Ag 層の上下に Al ナノ層を導入し、多層膜の性能向上を図るとともにその特性の Al 界面層厚み依存性についても検討した。

2. 実験方法

成膜原料の純度 4N の Ag、Al ワイヤ、および純度 6N の MoO₃ 粉末を Mo ボートに保持し、室温で真空蒸着 ($< 3.8 \times 10^{-4}$ Pa) を行った。コーニング社製イーグル XG ガラスまたは Si 基板上に成膜し、真空を破らずに各膜を順次蒸発させた。Ag, Al, MoO₃ の蒸着速度はそれぞれ 6.0, 0.5, 1.0 Å/s であった。MAM 多層膜の基本構造は、上部 MoO₃ (30 nm) -Ag (10 nm) -下部 MoO₃ (20 nm) からなり、Al 界面層の厚さは 0.3 から 1.0 nm まで変化させた。

評価方法として、Ag 膜厚は蛍光 X 線分析装置、シート抵抗は四探針法、表面形態は、原子間力顕微鏡、可視光透過率はダブルビーム分光光度計、赤外領域の反射率は、フーリエ変換赤外分光法で測定した。また、X 線光電子分光法により多層膜中の元素の深さ方向分布を調べた。

3. 結果と考察

3.1 アルミ界面層導入による極薄銀膜の平滑化

まず、Al 界面層の導入により、銀のシート抵抗 (Rs) (抵抗率も同様に) 値が 20 から 6 Ω/sq に減少した^[19]。膜厚 10nm は、条件によっては、完全な連続膜とならない場合があるが、Ag/Al 膜は連続膜であった。しかし、非常に薄い膜では表面や界面での電子散乱の影響が強く現れるため、バルクの Ag (1.57 μΩ cm) よりも高い抵抗率を示すことには変わりはない。次に試料の表面形状を AFM で観察した。その結果、Ag/Al 膜は表面粗さが小さく、高低差も小さいことが確認された。この結果は、Al 界面層が Ag 膜をより 2 次元的に成長させるのに有効であることを示した。ガラス基板上的 Al 原子は酸素との結合が強いため、Ag 原子よりも拡散距離が短く、その結果基板上的核密度が高くなり、更に蒸着した Ag もその影響で粒径が小さくなり、膜表面が滑らかになったと考察した。

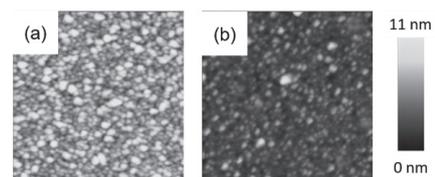


図1 試料の AFM 像 a)Ag, b)Ag/Al

3.2 酸化モリブデン積層膜へのアルミ表界面層の挿入

前述の知見に基づき、MAM 膜の更なる特性を向上のため下層 MoO₃ の表面に種々の厚さの Al 層を蒸着した多層膜を作製した (以下、MAAM と呼ぶ)。その可視光透過スペクト

ルを比較した結果、Al 膜厚 1 nm の導入により、平均透過率が 67% から 46% へと大幅に低下することが判明した。これは、前述のガラス基板上での結果と大きく異なるものである。Al 膜厚を 0.5 nm、0.3 nm と低減することにより、透過スペクトルは上方にシフトし、0.3 nm では、MAM 膜の透過スペクトルを部分的に上回った。次に、赤外反射スペクトルを比較した(図 2)が、同様に 1 nm 厚の Al 層の導入は、特に近赤外領域での反射率低下を招き、Al 層の厚さを低減した方が反射率上昇に繋がることを確認された。ただし、Low-E コーティングでは、近赤外領域で反射率が低く、室温での熱放射に相当する波長 10 μm で反射率が高くなることを望ましい。その意味で、Al が 0.3 nm の構造は MAM よりも良好な結果を示したと言える。多層膜の Rs 値からも、1 nm 厚の Al 層導入で、シート抵抗が 24 Ω/sq と大きく上昇し、厚さを 0.5、0.3 nm とすることで MAM より低い 8.2 Ω/sq 値となり、Low-E 特性の向上が確認された。このように、MAAM 多層構造では、導入する Al 層の厚さによって特性が大きく異なることがわかったため、表面粗さとの関係を調査した。

図 3 は、種々の構造の AFM 像で (a-c) は Z 範囲が 0-2.5 nm、(d-f) は Z 範囲が 0-15 nm の画像を示している。(g) は各画像の構造図である。また粗さを表 1 に示す。その結果、最も表面粗さが小さいのは、 MoO_3 単膜で RMS 粗さ (R_q) は 0.2 nm であった。ガラス基板は約 0.09 nm であり両者の粗さはほぼ同じであることがわかった。また MoO_3 上に Al 層を蒸着すると、粗さが若干増加した。一方、 MoO_3 層上に厚さ 10 nm の Ag 膜を蒸着すると、大幅な粗さの増大が判明した。Ag/Al/ MoO_3 構造において、Al を 1 nm 導入すると、粗さが増大し、0.3 nm ではわずかな改善が観察された。これらの結果は、Ag 膜の表面粗さが、Al 界面層の厚さが MAAM 多層膜の光学特性に影響する主要因であることを示唆している。

次に、Ag 層の下と上に厚さ 1 nm の Al ナノ層を挿入した多層膜のシート抵抗は、Ag 層の上に Al 層を積層すると 14.3 Ω/sq であったが、Ag 層の下に Al 層がある構造では 24.2 Ω/sq と大きく増大した。この結果から、Al 層の影響は、その厚さや挿入位置によって異なることが判明した。Fukuda らは、様々な界面層材

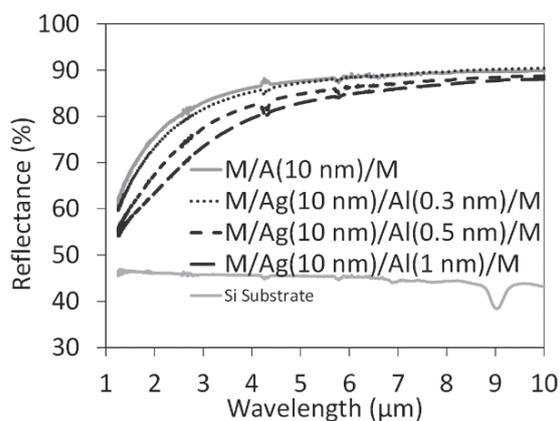


図 2 各試料の IR スペクトル

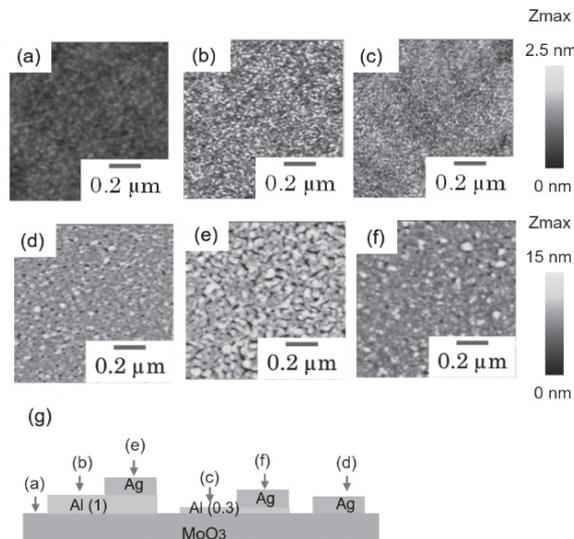


図 3 各試料 (g) の AFM 像

表 1 各試料表面の粗さ

structure	R_q (nm)
MoO_3	0.2
Al(1.0)/ MoO_3	0.4
Al(0.3)/ MoO_3	0.3
Ag/ MoO_3	1.3
Ag/Al(1.0)/ MoO_3	2.1
Ag/Al(0.3)/ MoO_3	1.4

料を導入して ZnO:Al 層上で Ag が連続膜となる厚さを検討し、材料によって最適な厚さが大きく異なることを見出した^[13]。例えば、Ni の最適厚さは 0.2 nm であったが、0.5 nm 以上では光学特性が劣化し、逆に W では 1.0 nm の厚さで最も効果的であった。この結果から、同じ Al 界面層を用いた場合でも、下地(基板)材料(本研究においては、ガラスと MoO₃ 薄膜)によって最適な厚さが異なると考えられる。ガラスに Al (1nm) を蒸着した場合、完全な連続膜ではなく、クラスター状に散らばって酸化されることがある。これに蒸着した Ag 原子がクラスターに核生成し、核生成密度が高まった平坦な膜になるメカニズムも考えられる。用いたガラス基板も MoO₃ 層も表面形態は非常に滑らかで、どちらも酸化物という化学的な共通点を有する。しかし、Al の導入結果においては、両者で大きな差があった。

原因を探るため、基本的な MAM 構造の元素分布を調査した。図 4 は MoO₃/Ag/MoO₃/SiO₂ 構造の表面から基板の元素分布を示している。その結果、下層 MoO₃ 層の中に非対称な形で Ag が検出された。これは Ag が最下層の MoO₃ 層にある程度拡散していることを意味する。文献では、中間層に銅を用いた場合、同様に Cu 原子が下部 MoO₃ 層への拡散が報告されている^[20]。理由としては、高温で製造された緻密なガラス基板と比較して、非加熱基板上に堆積した MoO₃ 層は多孔質であり、Ag 原子が容易に拡散する可能性が考えられる。

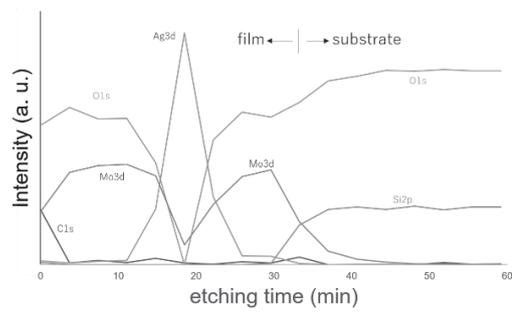


図 4 試料の XPS デプスプロファイル

表 2 は、ガラス基板と MoO₃ 膜の両方に形成された Ag 層 (10 nm) と Ag (10 nm) / Al (1 nm) 構造のシート抵抗と粗さをまとめたものである。非常に滑らかな AM 構造 (MoO₃ 上の Ag 層) は、XPS プロファイルから判明したように、MoO₃ 層への Ag 層の部分的な拡散に起因するものである。この拡散により、核生成密度が高くなり、滑らかな Ag 層が形成されたと考えられる。しかし、Ag 層は 10nm の

表 2 各試料のシート抵抗と表面粗さ
* は文献 19

structure	Rs (Ω/sq)	Rq (nm)
*Ag/glass	20.3	2.8
*Ag/Al/glass	6.0	1.2
Ag/MoO ₃ /glass	9.0	1.3
Ag/Al/MoO ₃ /glass	12.6	2.1

厚さしかなく、Ag の一部は MoO₃ 層に拡散し、Ag 膜が薄くなった。このため、同じ粗さの Ag/Al/ ガラス構造に比べて、シート抵抗が増加する。一方、MoO₃ 上に 1nm 厚の Al 層を堆積させると、Al はすぐに酸化物となり、表面に残留する。我々はこれまでに、1nm 厚の Al 層堆積による拡散バリア効果を確認している^[21]。したがって、本研究では、1nm 厚の Al 層の上に蒸着した Ag 原子が MoO₃ 層への拡散を防ぎ、やや粗い Ag 表面を形成したと考えており、これは表 1 に示す大きな表面粗さからも明らかである。しかし、Al 酸化物クラスターによる Ag 核生成の促進は起こったと思われる。なぜなら粗さは小さく、シート抵抗はガラス基板上の Ag 膜より低いためである。本研究では 最適な Al ナノ層厚は 0.3 nm であった。これは、Al 酸化物のバリア効果が抑制され、Ag の核生成の促進が比較的強かったため、良好な特性が得られたと考えられる。

4. 結論

ガラス基板上に 10nm の厚さの Ag 膜を成膜する際、Al を界面層として 1nm 導入することにより、平滑でシート抵抗の低い、即ち low-E 特性の優れた膜が得られた。その構造を MAM 構造に適用し、MAAM 多層膜の光学的・電気的特性を調べた結果、多層構造の顕著な改善は得られず、MAM と同様の特性を得るためには、Al 中間膜の厚さを 0.3nm まで薄くする必要があった。結果的に、Al 界面層の最適な厚さは、挿入する構造によって異なることがわかった。ガラス基板上では Al 層は核生成促進効果を有するが、MoO₃ 層上では拡散障壁としても働き、表面粗さを変化させると考察している。界面層の物質によって最適膜厚が異なることは既に報告されている。我々は、同じ界面層物質を用いた場合でも上下の材料の組み合わせによって最適な膜厚が異なることを見出した。

5. 謝辞

本研究は、2019 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝致します。

6. 参考文献

- [1] C. Guillen, J. Herrero, *Thin Solid Films* 520 (2011) 1-17.
- [2] L. Cattin, J. C. Bernède, M. Morsli, *Phys. Status Solidi A* 210 (2013) 1047–1061.
- [3] J. Lewis, S. Grego, B. Chalamala, E. Vick, D. Temple, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 3450.
- [4] T. Chiba, Y. Kudo, M. Kawamura, Y. Abe, K.H. Kim, *Vacuum* 121 (2015) 320-322.
- [5] L. Cattin, Y. Lare, M. Makha, M. Fleury, F. Chandezon, T. Abachi, M. Morsli, K. Napo, M. Addou, J.C. Bernède, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 117 (2013) 103-109.
- [6] B. Tian, G. Williams, D. Ban, H. Aziz, *J. Appl. Phys.* 110 (2011) 104507.
- [7] Z. Xue, X. Liu, Y. Lv, N. Zhang, X. Guo, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 19960 – 19965.
- [8] M. Kawamura, T. Kiba, Y. Abe, K. H. Kim, *J. of Phys.: Conf. Series* 987 (2018) 012014.
- [9] J. Szczyrbowski, A. Dietrich, K. Hartig, *Sol. Energy Mater.* 19 (1989) 43-53.
- [10] P. Grosse, R. Hertling, T. Müggenburg, *J. Non-cryst. Solid* 219 (1997) 38-43.
- [11] E. Hammarberg, A. Roos, *Thin Solid Films* 442 (2003) 222-226.
- [12] K. Mizukoshi, T. Yamamura, Y. Tomioka, M. Kawamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* 60 (2021) 025501.
- [13] K. Fukuda, S.H.N. Lim, A. Anders, *Thin Solid Films* 516 (2008) 4546-4552.
- [14] A. Anders, E. Byon, D. H. Kim, K. Fukuda, S. H. N. Lim, *Solid State Comm.* 140 (2006) 225–229.
- [15] A. Ciesielski, L. Skowronski, E. Górecka, J. Kierdaszuk, T. Szoplik, *Beilstein J. Nanotechnol.* 9 (2018) 66–76.
- [16] S. H. Park, K. S. Lee, A. S. Reddy, *Solid State Sci.* 13 (2011) 1984-1988.
- [17] D. Gu, C. Zhang, Y.-K. Wu, L. J. Guo, *ACS Nano* 8 (2014) 10343-10351.
- [18] J. Huang, X. Liu, Y. Lu, Y. Zhou, J. Xua, J. Li, H. Wang, J. Fang, Y. Yang, W. Wang, R. Tan, W. Song, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 184 (2018) 73-81.
- [19] T. Hirano, M. Kawamura, T. Kiba, Y. Abe, K. H. Kim, T. Hamano, *Surf. Coat.*

- Technol. 393 (2020) 125752.
- [20] I. Pérez López, L. Cattin, D.-T. Nguyen, M. Morsli, J.C. Bernède, *Thin Solid Films* 520 (2012) 6419-6423.
- [21] K. Sugawara, M. Kawamura, Y. Abe, K. Sasaki, *Microelectron. Eng.* 84 (2007) 2476–2480.