# 3. ドライコーティング技術の過去・現在・未来 Past, Present and Future of Dry Coating Technology

# 尾山卓司\* Takuji Oyama

板ガラス業界におけるコーティング技術の歴史、現状、今後の展望について述べた。成 膜手段には大別してドライとウエットがあるが、コーティッドガラスの大部分はドライ コートによって製造されており、しかも大半がスパッタリング法を用いている。本稿では 成膜法としてスパッタリングとCVDに焦点を絞って、技術の発展と最新の動向を解説した。 特に現在の主流技術であるスパッタリングについては、重要な発明としてマグネトロンス パッタ、反応性スパッタ、絶縁材料の成膜技術、高速成膜技術をやや詳しく解説し、さら に、現在注目されている新しいスパッタリング法についても紹介した。CVDにはオンライ ンとオフラインの2法があるが、これらの現状を簡単に述べた後、最近の注目すべき技術 としてリニア型プラズマCVDとALDを紹介した。一方、コーティング技術全体にとっては 膜材料や膜構成の開発も重要である。そこで、弊社における膜材料開発の歴史を簡単に振 り返った後、コーティッドガラス分野で今後期待される新材料を紹介するとともに、弊社 における膜構成の開発例として、吸収性反射防止膜とLow-Eの高耐久化を取り上げた。さ らに、ドライコーティングを支えるもう一つの重要な技術であるシミュレーションの有用 性を説明した。最後に、Low-E、FPD、太陽電池の市場を比較して、コーティッドガラス にとっての薄膜太陽電池の重要性について述べた。

The history of coating technology in the sheet glass industry is reviewed and the prospect of the dry coating technology is discussed. Most part of coated glass products is manufactured by dry coating methods, which are sputtering and CVD (Chemical Vapor Deposition). Several important inventions in the sputtering method, including magnetron sputtering, reactive sputtering and high rate deposition techniques, are explained. New promising techniques including gas flow sputtering, ion beam sputtering and HIPIMS (High Power Impulse Magnetron Sputtering) are also introduced. CVD is another important technology, which has been industrialized as an online coating method (online-CVD) for Low-E and solar control glass. In addition, we have been developing offline-CVD process mainly for thin film solar cell application since more than 20 years ago. After description of current situation of these two CVD technologies, emerging techniques, i.e. PECVD (Plasma Enhanced CVD) and ALD (Atomic Layer Deposition), are explained. Developments of new materials and layer systems are another keys for total coating technology. A various kinds of new target materials which we developed for differentiation of our coated products and currently topical materials are described, including new TCO as an alternative of ITO and new electrochromic materials. As new layer systems, we developed new antireflection coating(WARAS®) which has a light

<sup>\*</sup>中央研究所 統括主幹研究員 (E-mail:takuji-oyama@agc.co.jp) Senior Manager of Research Center

absorbing layer as a component and highly durable Low-E coating against humidity. The last important technique is simulation for designing material, layer system and coating process. We have developed a plasma simulation code, which is useful to design a magnetron system and to estimate the deposition conditions in a sputtering process. Gas flow simulation and band calculation are also useful for CVD process and material development, respectively. Finally, the importance of thin film solar cell for sheet glass industry is mentioned in comparison with Low-E and FPD market.

# 1. 緒 言

旭硝子におけるコーティッドガラスの製造は1966 年のディップコートによる「サンカット」がその始 まりであった。その後、1975年のオンラインスプ レーによる「サンカットP」の上市を経て1982年に は大型のスパッタリング装置が当時の鶴見工場に設 置され、建築用の熱線反射ガラス「エネックス」と 液晶用の透明導電膜の生産が開始された。ほぼ時を 同じくして真空蒸着装置によるCRT用の反射防止ガ ラスの生産も開始されている。その後、建築用では Low-Eガラス、電磁遮蔽ガラス、セルフクリーニン グガラスなどが、自動車用では世界で初めての単板 熱線反射ガラス、通電式融雪・防曇ガラス、UV カットガラス、撥水コートなどが上市された。また、 ディスプレイ用では液晶用遮光膜付き基板、光学多 層膜、タッチパネル用透明導電基板、PDP用光学 フィルター、リアプロジェクションテレビ用表面鏡、 携帯電話の液晶画面用フィルムミラーなどが商品化 されてきた。熱CVDを用いた薄膜太陽電池用の透明 導電基板の開発は1985年に開始され、旭の「U膜」 は世界標準のTCO(透明導電性酸化物)基板として 広く知れ渡った。この技術はVU膜へと受け継がれ ており、今後の拡販が期待されている。

コーティング技術は大きくドライ(乾式)とウ エット(湿式)に分類される。乾式法はさらにPVD (Physical Vapor Deposition:物理的気相成長法)と 呼ばれる真空蒸着法やスパッタリング法と、CVD (Chemical Vapor Deposition:化学的気相成長法) に大別される。本稿では、筆者が携わってきたドラ イコートについて、技術の発展の歴史と現状、今後 の展望を述べることにする。

### 2. スパッタリング法

### マグネトロンスパッタリングと反応性ス パッタリング

真空中で固体(ターゲット)表面にArなどのイオ ンを高速で照射した際、ターゲットを構成する原子 が隣接する原子との結合を破って表面から飛び出す 現象をスパッタリングという。1852年にGroveがガ ラス管中での直流放電の実験中にこの現象を発見し たが<sup>(1)</sup>、真空蒸着法<sup>(2)</sup>の方が早く工業化されたのは 成膜速度の違いによる。弊社でも、反射防止膜や初 期の液晶用透明導電膜は真空蒸着により生産された。やがて、1970年代になってマグネトロンスパッタリング法が考案され<sup>(3)</sup> て成膜速度が一桁上がり、 工業的生産手段として実用化されると、1980年代に はコーティッドガラスの製造手段として世界中に一 気に広がった。

金属ターゲットとスパッタガスの組み合わせによ り化合物薄膜を作製するのが反応性スパッタであ る。スパッタガスとしてArと酸素の混合ガスを用い、 チタンターゲットをスパッタする場合、導入酸素量 と放電電圧の間の関係はFig. 1(a)に示したようにな る<sup>(4)</sup>。酸素流量が少ないときにはターゲット表面は 金属状態を保っている。これは、ターゲット表面に 入射して表面に吸着する酸素分子の割合よりも、入 射イオンによってチタンと一緒にたたき出される酸 素分子(原子)の数の方が多いためである。このと き、成膜速度は大きく、成膜されるのはメタルリッ チな吸収膜である(Fig. 1(b))。この状態を「メタ ルモード」と呼んでいる。酸素流量を増加させてい くと、放電電圧の不連続な上昇が見られ、メタル モードから「酸化物モード」に遷移する。このとき、 ターゲット表面は完全に酸化された状態で、成膜速 度は一桁以上落ち、基板上には透明な酸化チタン膜 が形成される。この状態から酸素流量を減少させる と、先ほど遷移した値を過ぎてからメタルモードへ の逆遷移が起こる。これが、反応性スパッタリング における「ヒステリシス」である。このように、高 速・金属膜から低速・化合物膜への変化が不連続的 であり、化合物薄膜の成膜速度が小さいことがス



Fig. 1 Relations between oxygen flow rate and (a) discharge voltage, (b) deposition rate.

パッタリングの弱点であった。

#### 2.2 絶縁性薄膜の反応性スパッタリング

光学薄膜で重要な低屈折率材料の代表であるSiO。 は、高い絶縁性のためターゲット表面での絶縁破壊 現象(アーキング)により安定的な放電状態を得る ことが出来ず、事実上成膜することが不可能であっ た。Fig. 2に示すように、ターゲットのエロージョ ン領域の周辺部には後方散乱により再付着したSi原 子と気相中から入射したO2分子により絶縁性のSiO2 皮膜が形成され、その表面は入射したイオンの電荷 付着と二次電子放出によりプラスに帯電する。この 時、カソード表面との間に形成された電界が皮膜の 耐圧を超えると絶縁破壊が起こり、アーキングが発 生する<sup>(5)</sup>。これを避けるためには、通常RFスパッタ リング(13.56 MHzの商用周波数を用いる高周波ス パッタリング)という方法が用いられるが、大容量 の電源がなく、大面積(>2m)での均一性が乏し い、との理由からコーティッドガラスの分野では工 業化が進んでいなかった。しかし、この20年間で 様々なスパッタリング方法が考案され、様相は一変



- 1. Deposition of insulating film on the target
- 2. Charge accumulation on the film
- 3. Exceed the electric breakdown strength

Fig. 2 Mechanism of arching ignition on a target surface.



Fig. 3 Concept of C-Mag.

した。代表的な絶縁性薄膜の成膜方法として次の三 つがある。

C-Mag (Cylindrical Magnetron)<sup>66</sup> は、**Fig. 3**に示 すようにターゲットを回転させてエロージョン領域 を順次移動させることにより、ターゲット上に形成 された皮膜をスパッタして無くしてしまうというコ ンセプトに基づいている。この手法によりSiO<sub>2</sub>薄膜 をDC電源で成膜することが出来るようになると共 に、ターゲットの利用効率が高まった。

パルススパッタリングは、皮膜の電界が耐圧を超 える前にカソードに逆電圧(プラスの電圧)をかけ て、プラズマ中からの電子により表面のチャージを 中和してしまうというコンセプトに基づく<sup>(7)</sup>。逆電 圧の周波数が大きくなるほどアーキング抑制効果が 大きく、通常は20 kHzから100 kHz程度の間で材料 により選択されている。当初は、Fig. 4のようにパ ルス化ユニットを挿入する形が多かったが、最近で はパルス波形にも自由度のあるパルス電源が主流と なっている<sup>(8)</sup>。我々は1990年代初めにこの技術に着 目し、独自に開発したパルス化ユニットを用いて世 界に先駆けて建築サイズでのSiO<sub>2</sub>成膜技術を確立し た<sup>(9)</sup>。

これらの手法によりアーキングは激減したが、長 時間成膜をするとアノードの表面が絶縁皮膜に覆わ れ、電子の流入が妨げられるようになり(アノード 消失)、プラズマの形状が変化して放電電圧や膜厚 分布の経時的不安定が惹き起こされる。これを避け るために開発されたのがTwin-Mag (Twin Magnetron)<sup>(10)</sup> とDMS (Dual Magnetron Sputtering) であ る<sup>(11)</sup>。Fig. 5に示すようにマグネトロンカソード2 台を近接させて設置し、両者に数十kHzの交流電圧 を印加することにより放電させる。ある半周期では カソードAに負の電圧がかかりスパッタされる一方、 カソードBは「アノード」として働いて電子の収集 電極となっている。次の半周期では、カソードAとB の役割が入れ替わり、Bがスパッタされ、電子はAへ と流入する。この方法は原理的に大変優れた方法で あり、前述のC-Magと組み合わせたDual C-Magが今 や主流となりつつある。



Fig. 4 Concept of pulsed sputtering.



Fig. 5 Concept of Dual-Mag.

#### 2.3 高速成膜技術

反応性スパッタにおいて、酸素流入量に対しチャ ンバー内の酸素分圧をプロットすると一般的にFig. 6に示したようになる。すなわち、流量が小さいと ころでは酸素流量を増やしても酸素分圧はそれほど 大きく変化せず、あるところで図中に点線の矢印で 示したように不連続に急上昇し、以後はそれまでと 違った大きな傾きで酸素流量に伴い増加していく。 その後酸素流量を減らしていくと、先ほどの不連続 点より小さな流量のところで急減する。これは2.1 で見た反応性スパッタの「ヒステリシス」を放電電 圧ではなく、酸素分圧で見たものである。一方、パ ラメータを酸素分圧にとって酸素流量をプロットす ると、Fig. 6に実線で示したように酸素分圧と酸素 流量の関係はいわゆる一価関数となる。すなわち、 酸素分圧を制御することでメタルモードと酸化物 モードの間の「遷移領域」をコントロールすること が出来る。酸素分圧の代わりに、パラメータとして ターゲットからたたき出された金属原子のプラズマ 発光を利用することもできる (PEM制御)<sup>(12)</sup>。

これらの方法では、設定パラメータ値が一定とな るように酸素流量を制御するのに高速のフィード バックシステムが必要である。我々は、単に放電電 圧を一定とするだけで制御が可能な場合があること を見出した<sup>(13)</sup>。ターゲットにシリコンを用い、 Ar/O<sub>2</sub>流量を一定とし、電圧制御モードで電流値の



Oxygen flow rate

Fig. 6 Relation between partial pressure and flow rate of oxygen.



Fig. 7 Current-voltage curve of Si-Ar/O<sub>2</sub> system.

変化を調べるとFig. 7のようになる。すなわち、低 電圧領域ではターゲットは「酸化物モード」での I/V特性曲線上を移動していくが、ある電圧を超え ると電流は減少し始め、負性抵抗領域を示す。やが て電圧が十分高くなると、「メタルモード」でのI/V 特性曲線へと移行し、全体のI/V特性は「N字型」を 示す。このカーブから、Si-Ar/O<sub>2</sub>系では電圧制御で は遷移領域を制御できるが、電流制御ではできない ことが理解できる。酸化物領域の方が低電圧側にI-V 曲線を描くことが重要で、Tiなどこの関係が逆の材 料ではこの手法は適用できない。このような遷移領 域制御法による成膜速度は、酸化物モードで成膜し た場合に比べて数倍から十数倍の値となることが多 い。

さらに、我々は「還元性酸化物ターゲット」を用 いた高速成膜技術を開発した<sup>(4)</sup>。例えばTiO<sub>2x</sub>という 弱還元性導電ターゲットを用いた場合、酸素混入量 が3%程度のとき可視光領域で十分透明で、高い屈 折率を有する酸化チタン薄膜が得られ、その時の成 膜速度はTiをターゲットとして酸素100%雰囲気で スパッタした場合の6倍程度(単位投入電力あたり の比較)である。ただし、SiO<sub>2</sub>やAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの絶縁性 の高い材料ではこの手法は使えない

カルーセル型のスパッタ装置で、基板の回転を利 用してスパッタゾーンと酸化ゾーンを空間的に分離 してしまう方法も提案されている。OCLI社は1980年 代にMMRS (Metal Mode Reactive Sputtering) 法 を開発した<sup>(15)</sup>。これは、回転する基板ホルダーがAr でメタルをスパッタする部分と、イオン源により酸 化する部分とを交互に通過するような構造となって いる。スパッタ部で基板上に成膜されたメタル膜は、 酸化部へ来るとイオン源で生成された酸素イオンに より酸化される。このとき酸化できる膜厚はせいぜ い1nm程度であるが、回転速度を上げることにより、 真空蒸着に匹敵する成膜速度を実現している。同様 の手法として、シンクロン社は酸素のラジカルを用 いるRAS (Radical Assisted Sputtering) 法を開発 している(16)。しかし、これらの方法は、大面積基板 への適用には難がある。

以上のような高速成膜技術で得られる成膜速度 は、現状では、おおよそ100 nm・m/min (1 m/minの 速度で基板を搬送した時に得られる膜厚が100 nm) 程度である。

#### 2.4 その他の注目されるスパッタ技術

ガスフロースパッタリングは、中空構造のカソー ド(ホローカソード)からスパッタリングにより放 出された粒子をガスの流れに乗せて基板上へ輸送す る方法で、TiO<sub>2</sub>で23μ/hrの成膜速度が報告されてい る<sup>(17)</sup>。

光学薄膜としての特性を極限まで高める手段とし てはイオンビームスパッタリングがある<sup>(18)</sup>。イオン 源から引き出したイオンをターゲットに照射してス パッタするため、成膜圧力が低く、基板がプラズマ に曝されないという特徴がある。基板へは別に100 eV程度のイオンを照射して成膜中の原子に適度な運 動エネルギーを与え、アモルファスで高密度、低欠 陥、高平坦な薄膜を形成できる。光通信用などの 100層を超える光学フィルターや、EUV(極端紫外) リソグラフィー用のフォトマスクの開発に用いられ ている。

HIPIMS(High Power Impulse Magnetron Sputtering)と呼ばれる手法も盛んに研究されてい る<sup>(19)</sup>。これは、1 $\mu$ sec程度のパルス幅で1kW/cm<sup>2</sup> (通常のスパッタの1000倍)にも達する電力を投入 する手法である。Duty比(On時間の割合)が 1/1000のため、時間平均を取れば通常のスパッタと 同程度の積算電力となるが、パワーが短時間に投入 されるためスパッタされた粒子が50%以上の確率で イオン化するという特徴がある。従来のスパッタの 制限を破る可能性を秘めた技術として検討されてい る。

### 3. C V D

CVDは、半導体産業では広く用いられている成膜 手法である。スパッタリングに比べれば、熱平衡に より近い状況での成膜手法であるため、化学量論比 に近い化合物薄膜を得ることが比較的容易である。 しかし、原料ガスのエネルギーはスパッタリングの 数eVに対し2桁ほど小さいため、反応には高い基板 温度を必要とする。プラズマを援用して活性度を高 めて基板温度を低くするPECVD(プラズマ活性化 CVD:Plasma enhanced CVD)もあるが、スパッ タリングのように室温で良い膜を作るのは一般的に は困難である。また、大面積の均一性はスパッタよ りも悪い。

ガラス業界では、古くからフロートガラスの製造 工程でCVDによりコーティングを施すオンライン CVD法が開発され、実用化されている<sup>(20)</sup>。主な商品 はSnO<sub>2</sub>:FのLow-Eと、複合酸化物膜の熱線遮蔽膜 である。フロート法のライン速度は10-20 m/minと 速いため、これに見合った大きな成膜速度が実現さ れている。一方、オフラインCVD法では切断面取り 済みのガラスを再加熱して成膜する。手間はかかる が膜質の制御性はオンラインより優れている。弊社 で透明導電膜の作製法として長く培ってきた技術で あり、表面凹凸形状(テクスチャ)を制御して、薄 膜太陽電池の変換効率の向上に貢献している<sup>(21)</sup>。 **Fig. 8**に弊社TCO基板の表面SEM像を示す。このよ うな太陽光の波長と同程度の凹凸により太陽光を散 乱させ、a-Si電池層内で効率的に吸収させることが できる。また、凹凸形状自体も電池の開放電圧 (Voc)や形状因子(FF)を決める重要な因子であ り、そのコントロールも重要である。

新しいCVDの手法の開発も行われている。Fig. 9 に示すように、スパッタにおけるDual Magと似たプ ラズマ源を用いたプラズマCVDが提案されている。 プラズマ源の磁石配置やカソード材料などに工夫が あり、安定放電の持続が可能となっている。原料と してHMDSO(ヘキサメチルジシロキサン)とO<sub>2</sub>を 用いて、150 mm幅の装置で1400 nm・m/minという 大きな値が報告されている<sup>(22)</sup>。膜質についてはまだ 不明な点が多いが、ウオッチしておくべき技術の一 つであろう。



Fig. 8 Surface SEM image of SnO<sub>2</sub>:F for solar cell.



Dual PBS system

Fig. 9 Plasma-enhanced CVD with dual plasma beam source.

ALD(Atomic Layer Deposition)は官能基を 持った2種類の原料ガスを交互にチャンバー内に導 入し、1層毎に反応を完了させながら積み上げてい く成膜手法である。典型例としてTMA(トリメチ ルアルミニウム)とH<sub>2</sub>Oの交互導入によるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の成 膜が有名である。昨年、PEN上の25 nmのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜で 10<sup>-5</sup>g/cm<sup>2</sup>・day台の水バリア性が報告されて話題と なった<sup>(23)</sup>。ALDのconformal性と膜構造の完全性を 示すデータとして注目される。成膜速度と大面積化 に課題が残っている。

### 4. 材料開発

全てのコーティングには用途に応じた性能が求められる。逆に、これまでにない性能を有する新材料を開発することにより、コーティッドガラスの応用範囲を広げることができる。このことから、新材料の開発は常に最先端のアプリケーションを切り開く手段として続けられている。弊社では導電性のZrB<sub>2</sub>、ZrSi<sub>2</sub>などのセラミックスターゲットを用いた酸化物薄膜という高耐久オーバーコート材料を開発し、世界で初めての自動車用単板熱線反射ガラスの上市に結びつけた<sup>(24)</sup>。また、SiO<sub>2</sub>の高速成膜用にSC(SiC+Si)ターゲットを<sup>(25)</sup>、TiO<sub>2</sub>の高速成膜様にTiO<sub>2x</sub>ターゲットを開発し上市している。ここでは、最近話題となっている材料をいくつか紹介する。

透明導電膜(TCO)として最も広く用いられてい るのはITO(錫ドープ酸化インジウム)である。特 に液晶用の電極膜として、他の材料の追随を許さな い地歩を築き上げてきた<sup>(26)</sup>。しかし、Inの枯渇が懸 念され、ITO代替材料の開発に火がついた。他の TCO材料としては、AlやGaをドープしたZnO<sup>(29)30</sup>と フッ素やSbをドープしたSnO<sub>2</sub>が知られており、比抵 抗とパターニングの容易さの点からはZnO系がITO 代替となりうるポテンシャルを秘めていると言え る。他に、最近、NbドープのTiO<sub>2</sub>が報告され注目を 集めている<sup>(31)</sup>が、ITOに伍して戦えるほどの特性を 得るには至っていない。また、ITOよりも移動度が 高い材料としてMo、Ti、ZrなどをドープしたIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が発見されており、太陽電池用TCOなどへの応用が 検討されている<sup>(32)</sup>。

エレクトロクロミズムを示す材料として最も精力 的に研究が行われてきたのはWO<sub>3</sub>である<sup>(33)</sup>。WO<sub>3</sub>へ のプロトンと電子の注入によりWO<sub>3</sub>が着色し、透明 ⇔吸収の可逆変化を起こす。しかし、電解質の耐久 性と低コスト化の問題が解決できておらず、一部の ビルや自動車に採用されているにとどまっている。 これに対し最近、NiMg系の材料が酸素と水素の吸 蔵によって透明⇔ミラー状態を可逆的に遷移する (ガスクロミック)ことが発見された<sup>(34)</sup>。その後、 NiTi系の材料でも同様の現象が発現し<sup>(35)</sup>、かつエレ クトロクロミズムを示すことも確認されている<sup>(36)</sup>。 まだまだ耐久性に課題はあるが、遮熱効果は従来の WO<sub>3</sub>/NiO系を大きく上回ることが予想されるため、 今後の開発が期待されている。

その他の薄膜材料としては、高耐久性材料として のダイアモンドライクカーボン、サーモクロミック 材料としてのWドープVO<sub>2</sub><sup>(37)</sup>、光触媒材料としての TiO<sub>2</sub><sup>(38)</sup>、光記録膜、磁気記録膜、固体電解質材料な どの開発が期待される。

### 5. 膜構成

膜構成に関する研究も広く行われている。より単純な膜構成で従来と同等以上の性能を有するものや、従来よりも機能を高めるための新しい膜構成などが常に開発されている。光学多層フィルターの分野ではコンピュータシミュレーションを駆使して、任意の分光特性を有する多層膜をいかに少ない層数と膜厚で実現するかが重要である。一方ハードコートの分野ではナノの厚みの超多層膜を用いることで機械的強度が増加することが見出され、実用化が期待されている<sup>(39)</sup>。ここでは、弊社で開発された2つの膜構成を紹介する。

透明膜による反射防止膜については、基本的膜構成は1960年代には確立されていたが、吸収膜を用いた反射防止膜という発想は見られなかった。これに対し我々は、吸収膜の持つ屈折率の波長依存性を利用した、よりシンプルな反射防止膜として、吸収膜(TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>)とSiO<sub>2</sub>から成る2層のワイドバンド反射防止膜(WARAS<sup>®</sup>)の開発に成功した<sup>(40)</sup>。Glass/TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>(12 nm)/SiO<sub>2</sub>(85 nm)という構成で、 Fig. 10に示すように、低反射性能は7層の透明膜から成る反射防止膜に匹敵し,膜厚は半分以下を実現した。コンピュータ端末のCRTの表面の電磁波遮蔽反射防止膜として開発・上市され、自動車のフロン



Fig. 10 Anti-reflection property of WARAS.



Fig. 11 Simulation results of ion number density of Dual-Mag system.

トガラスの反射防止膜としても用いられている。

スパッタによるLow-E膜はAgを透明材料(通常は 酸化物)でサンドイッチした構造をとる。弊社が 1980年代後半に初めて導入したLow-EガラスはZnO/ Ag/ZnOという膜構成であった。しかし、高温多湿 の日本市場においてはAgの耐湿性が大きな問題とし て浮かび上がった。成膜後ペア化までの保管期間中 にLow-E膜が劣化してしまうため、直ちに乾燥剤を 封入して梱包し、開封後は除湿倉庫に保管する必要 があった。これに対し、ZnOへのAlドープやAgの AgPdへの変更による高耐湿化<sup>(41)</sup>、さらに特殊材料 のオーバーコートによる高耐湿化、高耐擦傷性化が 実現された結果、未梱包のまま保管・搬送すること ができるようになった。

# 6. シミュレーション

ドライコーティングにおけるシミュレーション技 術の役割は非常に大きいものがある。古くは真空蒸 着の膜厚分布計算、光学多層膜の膜設計や膜厚制御 へのフィードバックにも用いられた。マグネトロン スパッタリングにおいてはターゲットのエロージョ ン形状の計算から利用効率の高い磁石を設計した り、反応性スパッタリングのモデルでヒステリシス の現象を理解するのに大いに役立っている<sup>(42)</sup>。プラ ズマのシミュレーションにより、プロセス条件の変 更が膜質へ及ぼす影響を推定するのにも用いられ る。Fig. 11に弊社の独自プログラムによるDual-Mag のプラズマシミュレーションの結果を示す<sup>(43)</sup>。CVD においてはガス流れの計算がプロセス設計に欠かせ ない。また、材料開発においても、バンド計算が望 む物性を有する材料のスクリーニングや新材料の設 計に用いられている。今後は化学反応を取り込むこ とと、薄膜の成長過程を再現することが重要な課題 であると考えている。

# 7. **今後の展望**

プロセス開発では、高速化が進んだスパッタリン グ法における次のブレイクスルーが何かが問われる と同時に、スパッタに代わる新たな大面積コーティ ング手法の開発にも力が注がれるであろう。材料や 膜構成では新たなアプリケーションの開拓や高性能 化を狙った開発がこれまでどおり着々と進められる であろう。

一方、市場規模で見れば、現在世界で最も多く生産されているコーティッドガラスはまず間違いなくLow-Eガラスである。年生産量は3億m<sup>2</sup>に近いと思われる。しかもコストで優るオンラインCVDによるものより、オフラインのスパッタリングで生産されている量の方がはるかに多い。次いで、FPD用のITO付きガラスが第2位の地位にあると思われる。世界のFPDの生産量は現在1億台以下だが、CRTを全て置き換えれば3億台は突破する。しかし、TFTではITO成膜はLCDメーカーの工程内プロセスとなるためITO付きガラスは用いられず、また、いくらテレビが大型化するといっても平均で1m<sup>2</sup>を超えることはないであろうから、永久にLow-Eを超えられないであろう。

これに対して、薄膜太陽電池用のTCOはどうであ ろうか。2006年の世界の太陽電池生産量は2.5 GWで、 うち薄膜Si系は10%以下である。仮に10%としたとこ ろで、用いられるTCO基板の量は250万m<sup>2</sup>(薄膜Si 太陽電池の発電効率を10%とした場合)に過ぎない。 しかし、現在の様々な予測が示すように2030年に太 陽電池の生産量が100 GWを超え、もしも、その半分 が薄膜Si系になったとすると5億m<sup>2</sup>のTCOが必要に なる。4 mm厚に換算して500万トンのガラスに相当 する。これはフロート窯15基以上のボリュームであ る。コーティッドガラスの分野では、これをいかに 実現させるかがガラスメーカーにとっての直近の最 大の課題ではないかと考えているところである。 -参考文献-

- W.R. Grove, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, **142**, 87 (1852).
- (2) M. Faraday, Phil. Trans. Roy. Soc. London, 147, 145 (1857).
- (3) J.A. Thornton, J. Vac. Sci. Technol., 15, 171, 188 (1978).
- (4) E. Kusano, J. Appl. Phys **70**, 7089 (1991).
- (5) T. Oyama et al, "Proc. 48th Annual Technical Conf., Society of Vacuum Coaters", 249 (2005).
- (6) J.J. Hofmann, "Proc. 32th Annual Technical Conf., Society of Vacuum Coaters", 297 (1989).
- (7) R.A. Scholl, "Proc. 36th Annual Technical Conf., Society of Vacuum Coaters", 405 (1993).
- (8) アドバンストエナジー(株) Pinacle-plusシリーズ、ENI 社RPGシリーズなど
- (9) 特許03684593号
- (10) M. Scherer et al, J. Vac. Sci. Technol., A10, 1772 (1992).
- (11) V. Kirhchhoff, "Proc. 38th Annual Technical Conf., Society of Vacuum Coaters", 303 (1995).
- (12) S. Schiller et al, *Surface and Coatings Technol.*, **33**, 405-423 (1987).
- (13) T. Oyama et al, "Proc. 3rd Int. Symp. on Sputtering & Plasma Processes", Tokyo p31 (1995).
- (14) H. Ohsaki et al, "Proc. 3rd Int. Conf. on Coatings on Glass", 51 (2000).
- (15) B.P. Hichwa, "Proc. 2nd Int. Symp. on Sputtering & Plasma Processes", Tokyo p61 (1993).
- (16) S. Matsumoto and K. Kikuchi, US Patent 6103320
- (17) M. Hoefer et al, "Proc. 43nd Annual Technical Conf., Society of Vacuum Coaters", 287 (2000).
- (18) "生産現場における光学薄膜の設計・作製・評価技術"、 p109 (2001) 技術情報協会

- (19) V. Kouznetsov et al, Surf. Sci. Technol., 122, 290 (1999).
- (20) R. J. McCurdy, "Coatings on Glass1998 (2<sup>nd</sup> ICCG)", p100 (1998).
- (21) M. Mizuhashi et al, Jpn. J. Appl. Phys., 27, 2053 (1988).
- (22) J. Madocks, ICCG6 (2006).
- (23) P.F. Carcia et al, Appl. Phys. Lett., 89, 031915 (2006).
- (24) J. ebisawa et al, J. Vac. Sci. Technol., A8, 1335 (1990).
- (25) WO 01/027345
- (26) S. Ishibashi et al, J. Vac. Sci. Technol., A8, 1403 (1990).
- (27) http://www.nedo.go.jp/bioiryo/kagaku/event/ seminar180426/shiyou1.pdf
- (28) C. Mikolajczak, Proc. 6th ICCG, p227 (2006).
- (29) T. Minami, H.Sato,H.Nanto and S.Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys., 24, L781 (1985).
- (30) H. Agura et al, Thin Solid Films, 445, 263 (2003).
- (31) Y. Furubayashi et al, Appl. Phys. Lett., 86, 252101 (2005).
- (32) T. Koida and M. Kondo, *J. Appl. Phys.*, 101, 063705 (2007).
- (33) 西尾圭史, J. the Society of Inorganic Materials, Japan, 11, 494 (2004).
- (34) J. N. Huiberts et al, Nature, 380, 231 (1996).
- (35) B. Farangis et al, Solid State Ionics, 165, 309 (2003).
- (36) K. Yoshimura et al, Appl. Phys. Let., 81 4709 (2002).
- (37) P. Jin et al, Thin Solid Films, 324 151 (1998).
- (38) A. Fujishima and K. Honda : Nature, 238, 37 (1972).
- (39) S. Veprek, Rev. Adv. Mater. Sci., 5, 6 (2003).
- (40) T. Oyama et al, Thin Solid Films, 351, 235 (1999).
- (41) M. Miyazaki and E. Ando, J. Non-Cryst. Solids, 178, 245 (1994).
- (42) S. Berg et al, J. Vac. Sci. Technol, A5, 202 (1987).
- (43) T. Mashimo and E. Shidouji, "Proc. ICCG4", 95 (2002).