

外20~44

早稲田大学大学院理工学研究科

博士論文概要

論文題目

マグネトロンスパッタリング法による低放射膜
と熱線反射膜の耐久性改良に関する研究
A study on the durability improvement of low-
emissivity coatings and solar control coatings
deposited by magnetron sputtering

申請者

安藤 英一

Eiichi Ando

2000年12月

Ag膜は、室温にある黒体が持つ放射率に対して、0.1以下の低い放射率を持つので、窓ガラスの断熱性能を向上させるのに使用されている。このAg系低放射膜は、可視光反射の抑制と耐久性向上のために、Ag膜を誘電体膜で挟んだ3層系（誘電体/Ag/誘電体/glass）、又は、5層系（誘電体/Ag/誘電体/Ag/誘電体/glass）の膜構成を有する。誘電体膜としては、通常ZnO膜、SnO₂膜が用いられている。これらAg系低放射膜の湿気に対する耐久性は十分でなく、耐湿性の向上が強く望まれていた。本研究では、ZnO/Ag/ZnO/glass系の湿気による劣化メカニズムの解明とその耐湿性改良を行った。

I. ZnO/Ag/ZnO系低放射膜の湿気による劣化（第4章）

ZnOターゲットから成膜したZnO/Ag/ZnO系の低放射膜の湿気による劣化サンプルを観察・分析することで、劣化部分では、空気側のZnO膜に、しわ、剥離、Agの凝集が発生していることが分かった。膜の内部応力とX線回折の測定結果から、スパッタZnO膜には高い圧縮内部応力があること、ZnO膜の(002)回折ピーク位置がJCPDS値から大きく低角度側へずれていること、更に、劣化した低放射膜では、このピークの高角度側（JCPDS値サイド）へのシフトがあることが分かった。高い圧力下での成膜や、Alを添加（AZO：Aluminum-doped Zinc Oxide）することで、ZnO膜の圧縮内部応力は減少した。これらの方法で圧縮内部応力を低下させたZnO膜を、空気側のZnO膜として使用することで、低放射膜の耐湿性は改善された。

II. AZO/Ag/AZO系低放射膜の耐湿性（第5章）

1-10at%のAlを添加したZnターゲットから形成したAZO膜は、これを含まない純粋なZnO膜に比べて低い圧縮内部応力を示した。3-5at%のAlを添加した3-5AZO/Ag/3-5AZO系の低放射膜は、良い耐湿性を示した。一方、10at%のAlを添加した10AZO/Ag/10AZO系は、従来とは異なる劣化の外観を示した。劣化部分のSEM観察から、5AZO/Ag/5AZO系も、10AZO/Ag/10AZO系と同様な、従来とは異なる劣化を生じる可能性があることが分かった。この新しい劣化はAZOの水和物形成のためと考えられ、これを抑制するためには、湿気を遮断できる保護膜が必要であることが示唆された。

III. ZnO/Ag/ZnO系低放射膜の湿気による劣化メカニズム（第6章）

Ag膜をガラス上、SnO₂膜上、ZnO膜上に形成してAg膜の結晶性と耐湿性の関係を調べた。その結果、劣化前のAg膜の結晶性と耐湿性は密接に結びついており、Ag膜の結晶性が良いものは耐湿性が高いこと、ZnO膜上に成長するAg膜はガラス上やSnO₂膜上に成長するAg膜より結晶性が良いこと、ZnO下地膜厚が厚いほどAg膜の結晶性も良く耐湿性も優れていることが判明した。一方、非晶質Ag膜は劣化後にその結晶性が向上することも分かった。これらのことから、空気側の酸化膜を浸透してAg層に到達した湿気が、Ag層のマイグレーションを促進させ、その結晶性を向

上させるだけでなく、空気側ZnO/Ag界面の付着力を減少させ、その結果、高い圧縮内部応力を持つ空気側のZnO膜が、Ag層界面から剥離するという劣化メカニズムが考えられた。

IV. TSO/AZO/Ag-Pd/AZO/glass系低放射膜の耐湿性（第7章）

Agへの1at%のPd添加は、湿気により誘起されるAgのマイグレーション防止に効果があった。錫シリコン酸化膜（TSO：Tin Silicon Oxide、後述）の保護コートは、耐擦傷性向上の他に、湿気の作用によるAZOの水和物形成のためと思われる反射色調変化の抑制に効果があった。これらと内部応力低減のために5at%のAlをドープしたAZO膜を組み合わせた低放射膜（TSO/AZO/Ag-Pd/AZO/glass）は、高い耐湿性を持つことが確認できた。

自動車用熱線反射膜には、建築用と比較して、一段と高い耐久性が要求される。通常、熱線反射膜として用いられるTiN_x膜やCrN_x膜では化学的、機械的耐久性が十分ではない。従来、建築用に用いられてきたTiO₂、SnO₂などの保護膜・干渉膜も耐久性が不充分である。更に、ニュートラル色調という要求も強い。高い耐久性とニュートラル色調を実現するために、高耐久で透明な中屈折率膜材料の開発が必要となった。各種の複合膜材料の中から、本研究では、ZrO₂ベースに、B、Siなどの添加系を選択した。また、Zr系材料は、耐久性には優れるが、成膜速度が遅いという欠点がある。成膜速度を改良するために、錫シリコン酸化膜も検討した。

V. 自動車用熱線反射膜の色調と遮熱性能（第9章）

可視光線透過率が70%以上の自動車単板ガラス用の熱線反射膜として、3層膜（酸化膜/TiN_x/酸化膜/glass）と2層膜（酸化膜/TiN_x/glass）を選択し、酸化膜の屈折率と膜厚を変えて光学特性を調べた。その結果、太陽光線エネルギー遮断性能とニュートラルな反射色調とは2者選一の関係があることが分かった。4ドアセダンのフロント風防ガラスにAg系（glass/ZnO/Ag/ZnO/中間膜/glass）熱線反射ガラスを、サイドドアガラスに2層系（酸化膜/TiN_x/glass）熱線反射ガラスをはめた場合、約20%のエアコンディショナーの冷房負荷削減効果が得られた。

VI. 反応性スパッタ法によるZr-B-O膜の耐久性（第10章）

Zr-B-O膜は、13mol%以上のB₂O₃添加により、非晶質状態に変化した。これに伴い、圧縮内部応力と動摩擦係数は低下した。これらの物性変化により、テーパー摩耗、砂消しゴム擦傷性は大幅に向上した。硼素含有量が、31mol% B₂O₃のところで分子屈折率の屈曲点が生じた。この組成で膜の内部構造に大きな変化が起きていることが観測され、B₂O₃が51mol%を超えると化学的耐久性も低下した。

VII. 反応性スパッタ法によるZr-Si-O膜の耐久性（第11章）

Zr-Si-O膜は、20mol%以上のSiO₂添加で、結晶質から非晶質に変わった。非晶質Zr-Si-O膜は、低い動摩擦係数と低い圧縮内部応力を持ち、テーバー磨耗、酸、アルカリ、煮沸試験に対して、十分な保護能力を持つことが分かった。テーバー試験の結果から、2層膜（Zr-Si-O/TiN_x/glass）の透過率変化は、TiN_x/glass界面の剥離モードで説明できることが明らかになった。

VIII. 反応性スパッタ法によるSn-Si-O（TSO）膜の耐久性（第12章）

50Sn-50Si (at%)組成のターゲットから反応性スパッタリングにより成膜した透明な50TSO膜は、非晶質構造からもたらされる平滑な表面を持ち、低い動摩擦係数を示した。1nmの50TSO保護膜は、TiN_x/glassのパウダー磨耗性能を飛躍的に高めた。50TSO/TiN_x/50TSO/glassの3層膜は、SnO₂/TiN_x/SnO₂/glassの3層膜より、優れた砂消しゴム磨耗性能と耐酸&耐アルカリ性能を示した。SnO₂系と比較して、砂消しゴム磨耗性能の向上は、50TSO膜の化学的結合の強さからくる低い動摩擦係数、及び、空気側50TSO/TiN_x界面に形成される結合の違いから説明された。

IX. スパッタ法によるCr膜とCrN_x膜の光学的、機械的特性（第13章）

Cr膜に対して、CrN_x膜は、より大きな動摩擦係数と付着力を示し、また、Cr膜が引張の内部応力を示すのに対して、圧縮の内部応力を示した。テーバー磨耗試験で劣化が最も大きかったのは、60%N₂で成膜したCrN_x膜であった。一方、砂消しゴム磨耗試験では、Cr膜の劣化が最も大きかった。これは、試験法により膜の破壊メカニズムが異なり、耐擦傷性能の序列が入れ替わったことを示している。スパッタ成膜時のN₂量を変えて作った2層膜系（CrN_x/CrN_y/glass）自動車サンルーフ熱線反射膜は、従来のCrO_x/glass系よりも高い耐擦傷性能を示した。

本研究の成果の一つである耐湿性の高いAg系低放射膜（TSO/AZO/Ag-Pd/AZO/glass）は、乾燥剤を封入した密閉梱包がなくても長期間安定である。このため、複層ガラス組み立て工場への輸送、保管が通常ガラスと同じように扱えるメリットがある。乾燥剤なし、密閉梱包なしで扱える世界で初めてのこのAg系低放射膜は、1996年に旭硝子で実用化され、これまでに数百万m²生産されている。また、もう一つの研究成果であるZr-Si-O/TiN_xとZr-Si-O/CrN_x/glass系熱線反射ガラスは、1989年に世界初の自動車用単板熱線反射ガラスとして実用化された。それぞれ、可視光線透過率70%以上のドアガラスや透過率の低いプライバシーガラスとして、その後、数年間にわたり生産された。低放射膜の保護膜に使用されているTSO膜は、その他、建築用熱線反射膜の保護膜、農業（温室）用樹脂フィルムの流滴性改良膜としても実用化されている。更に、Zr-B-O膜、Zr-Si-O膜はガラスの疵付き防止膜として、バーコードリーダー用ガラスにも実用化された。