

## 2. 真空を利用した薄膜形成の歴史

まず、はじめに真空と薄膜形成の歴史を振り返ってみましょう。

真空中で薄膜が形成されることをはじめて明らかにしたのは 1852 年の W. R. グローブによるスパッタ現象（後述）の発見であると言われています。ただ、これは薄膜の作製を目的にしたものではなく、真空放電管の陰極がスパッタされて削られ、管壁を汚すことの発見でした。その後、放電管の研究開発においては、いかにスパッタ現象を減少させるかがテーマでした。グローブの発見から日をおかず、1857 年に M. ファラデーは、真空蒸着（後述）を試みたとされています。これは意図して薄膜形成を行なったとされていますので、最も古い真空中での薄膜の作製と言えるでしょう。しかし、この方法が実用化されるのには時間がかかりました。それは当時の真空技術がきわめて低レベルであったことに起因していました。そして、ブレークスルーは 1930 年代に訪れました。油を作動液とした拡散ポンプ（後述）の完成をはじめとして、真空技術が急速に発展を遂げました。その結果、真空蒸着は一気に実用技術になったのです。まず、それまでは化学的な手法で作られていたレンズの反射防止膜が真空蒸着で作製されるようになり、光学薄膜が大きく発展しました。特に第 2 次大戦において、潜水艦の潜望鏡の複雑な光学系では、反射防止膜の優劣が戦果に影響されるので必要不可欠でした。実際どのくらい効果的なのかを見てみましょう。潜望鏡は 15~25 個のレンズやプリズムで構成されているそうです。したがって空気と接して反射する面が 30~50 面あることになります。仮に 40 面として、それぞれが屈折率 1.52 程度のガラスでできているとすれば、空気とガラスの屈折率の違いによる反射で 1 面通るごとに、光量は 96% に減少しますから、40 面通過後には、わずか 19.5 パーセントになってしまうのです。さらに、各面で反射された光は迷光となりゴーストやフレアを発生させ、像のコ

ントラストを低下させてしまいます。そこで各面に単層の反射防止膜を形成すると 1 面の透過率は 98.7 パーセント位になりますから、40 面通過後の光量は 59% になり、なんと 3 倍も明るくなるのです。もし、この当時はまだ実用化されていなかった多層反射防止膜を利用したと仮定すれば、1 面の透過率は 99.8% で、40 面通過後の光量は 92% にもなるのです。

戦後、我が国においては、カメラなどの光学産業が隆盛したことから、真空蒸着による反射防止膜の研究は大変盛んでした。特に 1964 年に開催された東京オリンピックにおけるテレビのカラー中継は大きな転機となりました。複雑なレンズ構成を持つテレビカメラの透過率向上と自然な色再現を実現するために、採算を無視したとも言える設備投資により電子銃蒸発源が実用化され、ついに多層反射防止膜の完成を見ました。

真空蒸着は、電気、装飾の分野でも利用され、新しい技術の代表として、さまざまな応用研究がなされました。さらに、真空技術の向上によって超高真空中で行なう分子線蒸着 (Molecular Beam Epitaxy: MBE) が生まれ、プラズマとの融合技術としてイオンプレーティングという手法が生まれました。

一方、スパッタリングは長い間、放電管の陰極がスパッタされ管壁が汚れるのを何とか防止しようという研究において、言わば悪者でした。このスパッタ現象を利用して薄膜の作製を行なう応用研究は、主にアメリカでなされ、実用化技術として広く利用されるのは 1960 年代以後です。その後は、活発な研究が進められ、現在ではきわめて重要な薄膜作製技術になっています。

さて、これまで述べてきた方法は、膜を形成する物質を加熱蒸発したり、ガスイオンの運動エネルギーでスパッタしたりする物理的な手法なので物理蒸着法 (Physical Vapor Deposition PVD) と呼ばれています。これに対して、原料に化合物ガスを使用し、反応容器の中で化学反応を利用して薄膜を作製する方法があります。これを化学蒸

着法(Cheical Vapor Deposition CVD)と呼んでいます。CVDは原理的には1930年代には知られていたと言われますが、実用化されたのは1950年代後半で、ドイツにおいて耐摩耗材としての炭化チタン膜が作製されました。1960年代になると、半導体のエピタキシャル成長に利用され、有力な薄膜作製方法となりました。化学反応は、初期にはもっぱら熱エネルギーが利用され大気圧下で行なわれましたが、1500程度の基板温度が必要だったため用途が限定されていました。その後、減圧下で行なう手法が開発され、処理温度は800程度まで下がりました。CVDと真空との関わりは、初期には原料ガスを導入する容器をあらかじめ真空中に排気し不要な気体を除去するために利用されていましたが、減圧CVDでは、真空技術とさらに密接な関係になったと言えます。その後、プラズマを利用するCVDが開発され、処理温度は300程度まで下げられ、膜種によっては加熱しなくても作製できるようになりました。最近では放電管やレーザなどの光により、化学反応を促進する方法も利用されています。