

アモルファス複屈折薄膜

(株)豊田中央研究所 元廣 友美
多賀 康訓

Birefringent amorphous thin films

Tomoyoshi Motohiro and Yasunori Taga
Toyota Central Research and Development Laboratories Inc.

1. はじめに

光学干渉フィルターや透明導電膜など通常使われている光学薄膜の機能の多くは膜厚や積層構造など基板面法線方向の構造的特徴に基づいており、そこでは薄膜は単にバルク材料を薄くしたものとして使われている。これらの光学薄膜は膜面内方向には等方的で垂直入射光の偏光的性質に対しては何ら作用しない。

ここではむしろ逆に、薄膜特有の内部構造のため非晶質ながら基板面内方位に関して異方性を持つ酸化物薄膜に着目する。この膜は垂直入射光に対して複屈折性を示し薄膜光学位相板として利用できる。

2. 光学位相板

光学位相板は、物質の複屈折性を利用し、Fig. 1に示すように相直交する偏光成分間に特定の位相差を付けることにより〔直線偏光→円偏光(1/4波長板)〕、あるいは〔直線偏光→それと相直交する直線偏光(1/2波長波)〕など光の偏光状態の変換を行う基本光学要素である。従来、光学測定機器に用いられる光学位相板には、方解石や雲母、水晶といった鉱物単結晶の複屈折性が利用されてき

た。しかし鉱物では大型のものが得難く、また光学位相差の設定や表面研磨などの製作コストも高いため、大面積の光学位相板を得る事は困難である。そこで最近のディスプレイへの応用のようにある程度大面積が要求される場合には専ら、延伸樹脂フィルムの複屈折性が利用されている。しかしこれも有機物特有の紫外線劣化や熱変形、また支持体への接着技術、位相差設定の精度などに問題を抱えている。

そこでもし複屈折性を持つ無機薄膜を支持体へ直接形成できれば、接着工程が不要となるばかりでなく、膜厚すなわち成膜時間による位相差設定が可能で、大面積化にも基本的な問題はないはずである。さらに一貫したドライプロセスによる他の光学薄膜との複合化ができるなどメリットが多い。このような観点から無機複屈折薄膜の作製を試みた。

3. 無機複屈折薄膜形成の手立て

方解石はCa原子の作る層とCO₃原子団の作る層が交互に重なった層状構造ととらえることができ、この構造異方性により可視光領域で $\Delta n=0.17$ もの高い複屈折を示す。短絡的には、このような

構造異方性をもつ単結晶薄膜を、基板上に形成すれば無機複屈折薄膜を実現できるはずである。しかし、任意の基板上に、しかも大面積にこのような単結晶薄膜を形成することは事実上不可能である。実は複屈折を生ずるための構造異方性は必ずしも結晶性に起因しなくともよく、例えば光の波長より十分に短い周期の粗密の層状構造であっても良い(形状複屈折)¹⁾。

実際、半導体の微細加工技術を用い基板表面に規則的な条溝を形成することにより人工複屈折素子を形成する試みが行われている²⁾。しかし、条溝の周期を「可視光の波長より充分短く」することは現在の技術レベルをもってしても限界に近く、まして大面積化は不可能に近い。また、「可視光の波長より充分短い」周期で密度の異なる薄膜を積層して粗密の層状構造をつくることはできるの

だが、基板に平行な積層では基板法線方向から入射する光に対して複屈折は示さない。

一方、低指数面から数度傾いた面に切出したGaAs単結晶表面に一定間隔で現れる原子ステップを利用してAlAsとGaAsを交互に基板に垂直に積層する縦型超格子技術が提案されているが³⁾、任意の基板上に形成できるわけではない。また、仮にできたとしても光学位相板のようなマクロな大きさの基板面を「可視光の波長より充分短い」周期の積層で覆うためには天文学的な積層回数が必要となる。ところが斜め蒸着を一回行うだけで疑似的な「縦型超格子」を実現できる。それを簡単な計算機シミュレーションにより以下に示す⁴⁾。

Fig. 2に示すように基板平面の法線 Z に対し蒸着角 θ の方向に正方形の粒子発生面 S を設定し、一組の一樣乱数を用いてこの平面上に均一に

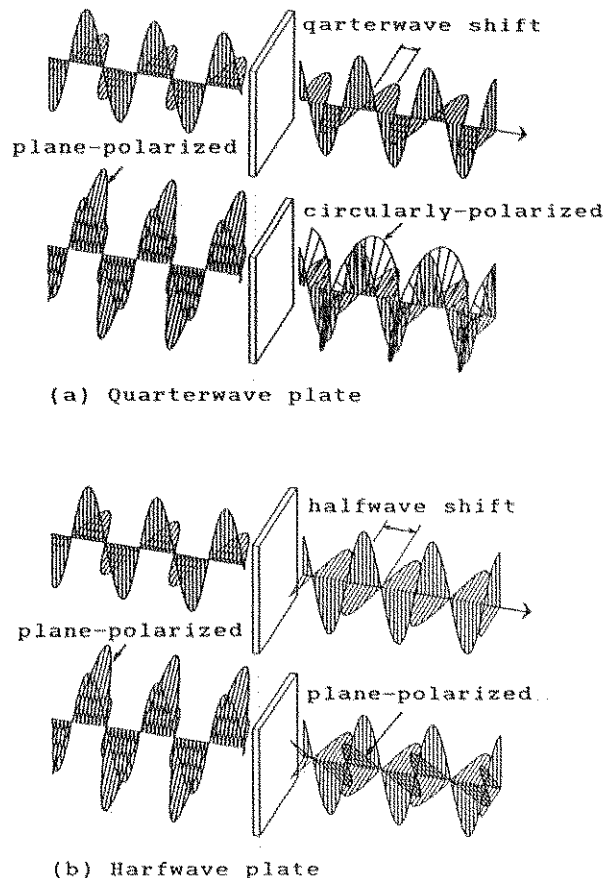


Fig. 1 Functions of retardation plates. The trajectory of the end point of the synthesized field vector is shown in the lower figure in both (a) and (b).

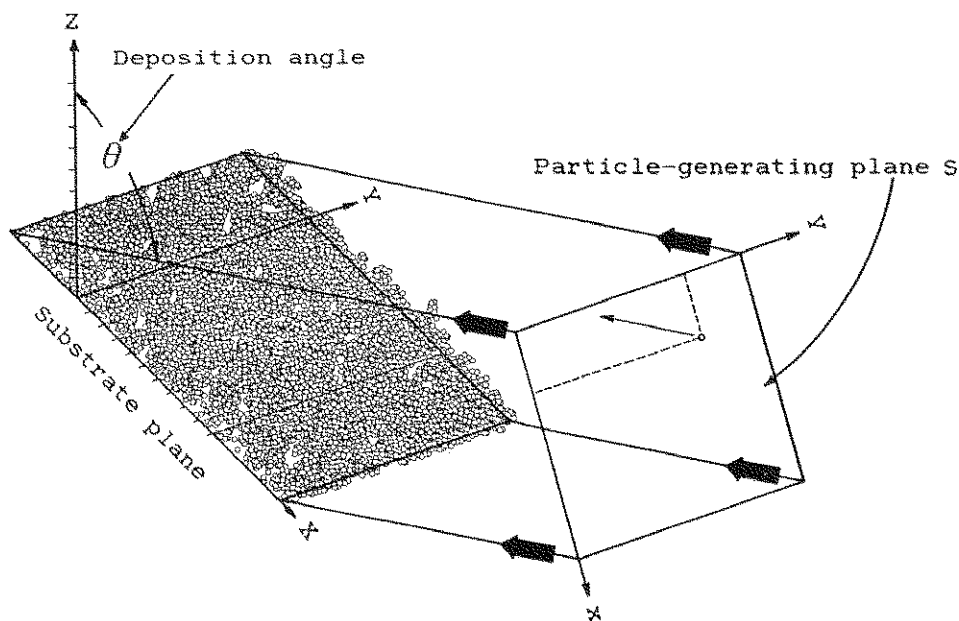


Fig. 2 Geometry of simulation of oblique deposition.

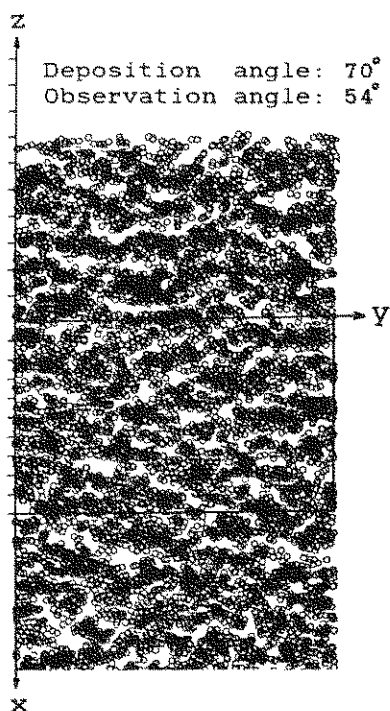


Fig. 3 Deposits-pattern of 10000 particles 'fluoro-scoped' from the direction at the polar angle of 54° .

粒子を発生させる。発生した粒子を蒸着方向に平行に移動させ基板平面または既に堆積した粒子と接触した位置で固定する。Fig. 3はこの方法で $\theta = 70^\circ$ で10000個の粒子を堆積させた後、 θ より浅い 54° の角度から透視的に眺めたものである。これを見ると堆積した粒子は y 方向に連なる傾向があり、それらの隙間も y 方向に連結して疑似的な層状組織が形成されている。粒子を分子サイズと考えれば、その平均的な層周期は「光の波長より充分短い」。この「層状組織」は基板に対して傾斜しており、また厳密な周期構造があるわけでもない。完全な「縦型超格子」ではないが、基板面法線方向から入射する光に対して複屈折を示すには充分である。

実際、斜め蒸着膜では Fig. 3 の構造異方性に基づく種々の現象が見られる。その一例を示す⁵⁾。Fig. 4 は膜構成 [Al 蒸着膜/SiO₂ 蒸着膜/WO₃ 斜め蒸着膜/ガラス基板] の試料を成膜後大気中に取り出し、ガラス基板側から観察したもので、楕円形の斑点が多数発生している。この斑点は SiO₂ 膜のピンホールを通して Al 側から H が WO₃ 側に流入し WO₃ と結合して青色のタングステンブロン

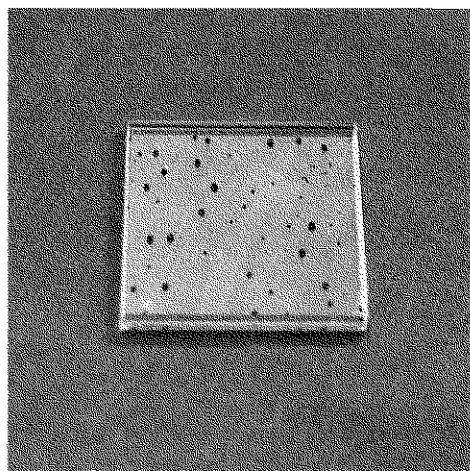


Fig. 4 Blue patches in obliquely deposited WO_3 film observed through the glass substrate. The sample size is $50 \times 50 \times 3 \text{ mm}$. The photograph was taken from an oblique direction at about 30° from the normal. The vapor incidence was from the left-hand side in the photograph.

ズを形成したもので、Fig. 3 に示された隙間方向に拡散速度が速いため楕円形となったものと考えられる。

4. 斜め蒸着膜の作製と評価

ほとんどの酸化物は蒸発の際、多かれ少なかれ酸素を解離する。そのなかで周期律表の左翼に位置する Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, Ce など、および右翼に位置する Si, Sn, Bi などの酸化物は比較的解離の程度が少なく、特に補助的な再酸化手段を講じなくても成膜できる。Fig. 5 に示す任意の θ の設定が可能な斜め蒸着装置を試作し、これらの酸化物をガラス基板上に成膜した⁶⁾。

Fig. 6 に $\theta \sim 70^\circ$ で成膜した WO_3 膜の断面の SEM 像を例として示す。このように断面 SEM 像からは明瞭な柱状組織がみられ、その傾斜角 α は Fig. 7 に示すように常に θ より小さい。膜の密度の低下を反映して屈折率 n は Fig. 8 に示すように θ が 60° より大きくなると顕著な減少を示し、

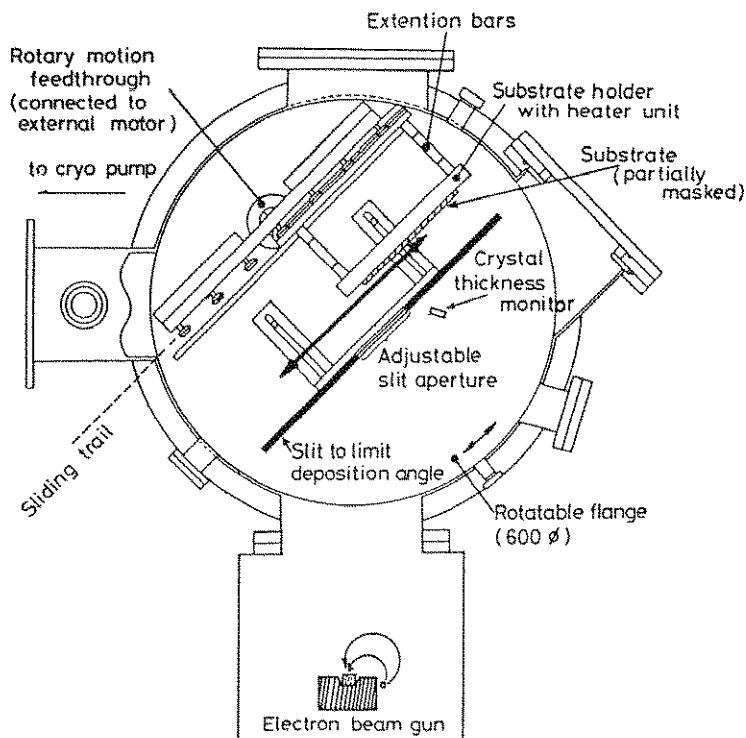


Fig. 5 Schematic drawing of the experimental apparatus specially designed for studies on oblique deposition.

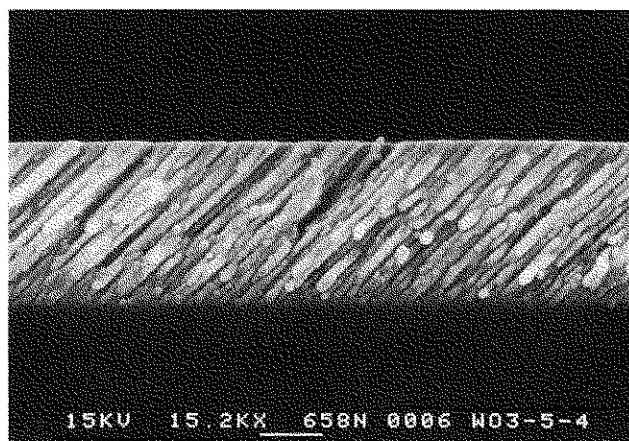
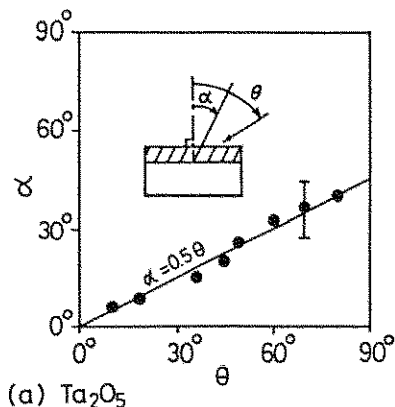


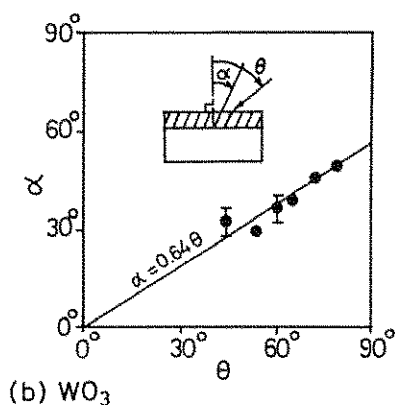
Fig. 6 Scanning electron micrograph of a fracture section of WO_3 film deposited at $\theta = 70^\circ$. The white bar corresponds 658nm.

これに呼応して Fig. 9 に示す様に複屈折 Δn は増加、あまり物質によらず $\theta = 70^\circ$ 付近で最大となる。最大値は方解石の約半分にも達している。これは厚さ数 μm で $1/4$ 波長板となる値である。多くの酸化物がこのような複屈折性を示す。

Fig. 10 に異なる θ で蒸着した Ta_2O_5 膜の X 線回折強度分布を基板ガラスおよび Ta_2O_5 粉末のそれと同時に示す。充分な試料膜厚が有るにも拘らず、どの θ に於ても回折線はみられない。ただし、斜め蒸着膜では結晶配向が基板面法線方向から外れている恐れもある。そこで、 $\theta = 35.9^\circ$ および 77.6° の二試料について X 線検出器の角度と試料の角度を独立に掃引して、逆格子原点を通り基板面法線および蒸着方向を含む逆格子空間断面の回折強度分布を測定した。その結果を等強度線で Fig. 11 に示す。ここで二つの半円は試料形状の制約から測定が行えない盲領域である。半円近傍で回折強度の幾何学的補正の精度が悪くなることを考慮すれば回折強度は (a) (b) とともに逆格子原点から粉末回折線の密集する距離に同心円状に非常に緩やかに分布しているとみなすことができ、やはり回折斑点はない。Fig. 7 より α がかなり異なるにも拘らず (a) (b) 両者の回折強度分布に大きな差がみられないことを考えあわせると、柱状組織の結晶性は極めて低く X 線的には非結晶質とみなすことができる。他の物質の膜についても同様な結果が得られており、物質の結晶学的



(a) Ta_2O_5



(b) WO_3

Fig. 7 Relations between the inclination angle of the columnar structure α and the deposition angle θ for obliquely deposited (a) Ta_2O_5 films and (b) WO_3 films.

な個性は複屈折性にあまり反映していない。

Fig. 12 は種々の酸化物につき $\theta=70^\circ$ での Δn を比較したものである。膜が非晶質のため、結晶ならば屈折率の大きい TiO_2 や異方性の著しい MoO_3 が必ずしも大きな Δn を示さず、 Δn は専らその物質の構成原子の質量に依存している。このように斜め蒸着膜の複屈折は Fig. 2, 3 に示したような幾何学的な原因(自己遮蔽効果)で発生する粗密の疑似層構造の「形態」に起因して発現する機能であり、構成元素が重いほどその密度変化のコントラストがつき効果が大きいものの、膜材料の個性は2次的な因子としてしか影響しない。

5. 斜め蒸着膜の白濁

斜め蒸着膜は Fig. 6 に示した構造により光を散乱し白濁しやすい。白濁の抑止は、同じ柱状組織に起因する複屈折の向上とは二律背反との予測が当初あった。しかし、種々の成膜条件で作製した Ta_2O_5 斜め蒸着膜の微細構造を電界放出型 SEM (FE-SEM) を用いて帯電防止コーティング無しで観察し、白濁の程度を表す Haze 値⁷⁾ と照合した結果、複屈折は太さ 10 nm 以下の柱状組織でも生ずるのに対し、白濁はそれらが太さ 100 nm 以上の束に凝着し膜表面にも同程度の凹凸できて

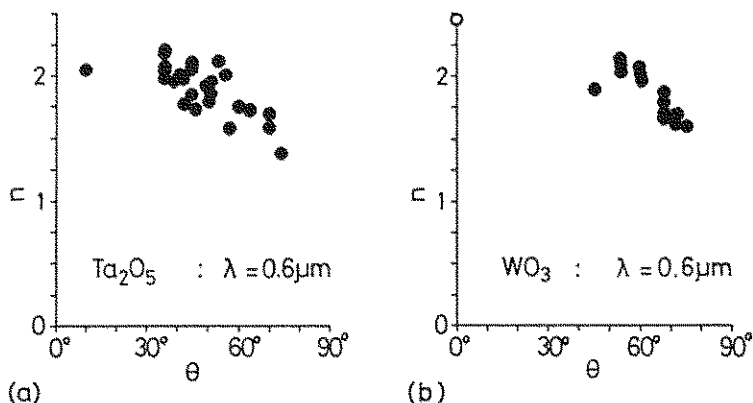


Fig. 8 Plots of refractive indices at the wavelength $\lambda=0.6\mu\text{m}$ for Ta_2O_5 and WO_3 films vs. θ . Open circle is a refractive index taken from literatures.

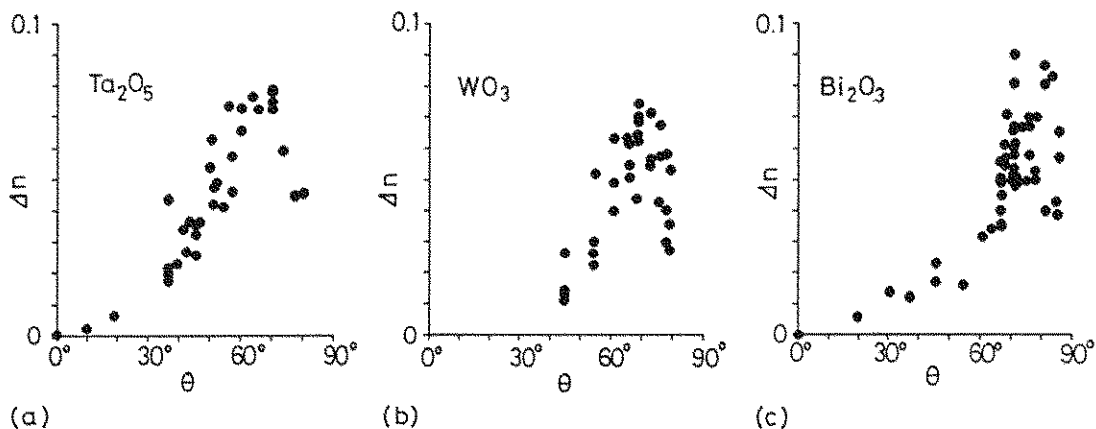


Fig. 9 Plots of Δn of (a) Ta_2O_5 , (b) WO_3 and (c) Bi_2O_3 thin films vs. θ .

はじめて顕著になることがわかった。

柱状組織の太さは成膜速度、成膜時真空度、基板温度などの成膜条件や蒸着材料により微妙に異なる。Fig. 13に WO_3 膜の白濁と複屈折への基板温度の影響を示す。 WO_3 は蒸発が容易で酸素の解離も少ないが白濁を無くすることは難しい。 Ta_2O_5 では基板加熱を行わず、多少の酸素雰囲気中で比較的速い堆積速度で成膜すると白濁の無い無色透明な膜が得られる。Fig. 14に示すように堆積速度に対する Δn および n の変化も緩慢で制御しやすい、ところがこの膜は成膜後数ヶ月に渡って徐々に白濁が進行する。一方、酸素を導入せずに高真空中で成膜するとHaze値0.1以下の濃褐色の膜が得られる。このままでは無論使えないが、この膜は成膜後数十日に渡って脱色し最終的に無色透明な膜が得られる。このプロセスは熱処理により加速することもできる。このように白濁の抑止はnmオーダーでの試料構造の制御・管理の問題である。

6. 複層化と大面積化

斜め蒸着膜の Δn の光線入射角依存性は、その構造からも明らかなように膜面法線に対して非対

称である。これはディスプレイなど光線の入射方向が常に垂直とは限らない用途では不都合である。そこで蒸着を2回に分け反対の方位から行って複層化し、 Δn の依存性を補償した。また、大面積の基板への斜め蒸着では θ （したがってFig. 9により Δn ）および膜厚 d が基板上蒸発源に近い側から遠い側に向けて単調に変化してしまう。このため光学位相板としての位相差を決定するリターンデション $\Delta n \cdot d$ も変化し、均一な位相板が作れない。複層化するとこの $\Delta n \cdot d$ の基板上での変化も補償することができる。

Fig. 15は6cm×25cmのガラス基板の長手方向から Ta_2O_5 を $\theta=70^\circ$ で斜め蒸着した試料を互いに偏光軸が直交するように重ねた偏光板間に挟み後方から照明して観察したものである。単層膜では基板法線に対し蒸着方向に約 30° 傾斜した方向から観察すると複屈折により光が透過し明るく見えるが(b)、それと対称な方向では Δn の異方性のため光が透過しない(a)。これに対し複層化した膜ではどちらの場合も同様に光が透過することがわかる(c)(d)。このように複層化により大きな6cm×25cmの領域に視角依存性の少ない無色、透明で均一な1/4波長板をつくることがで

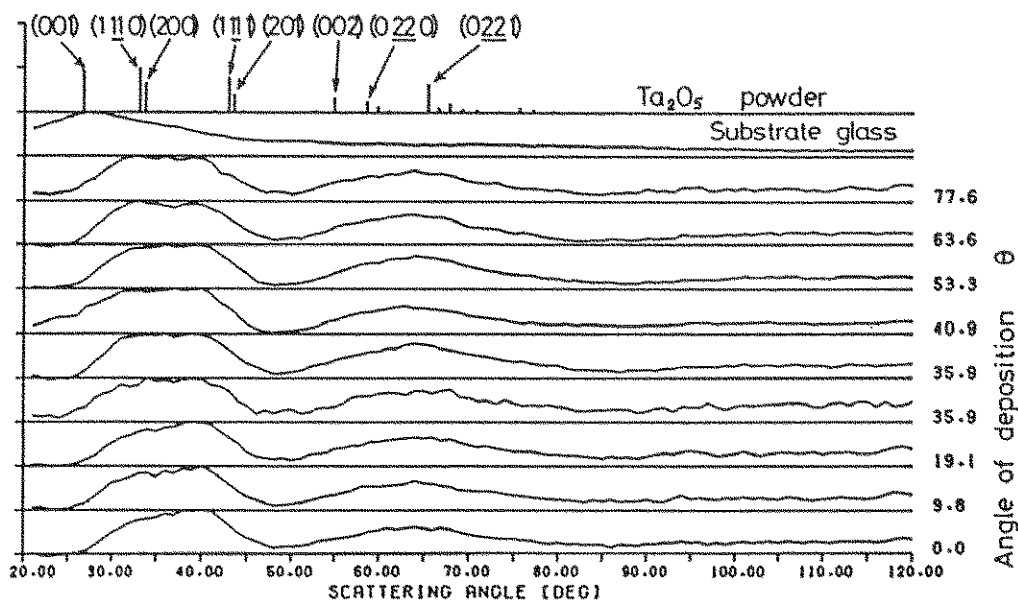


Fig. 10 X-ray diffraction patterns of Ta_2O_5 films deposited at different $\theta(0^\circ-77.6^\circ)$.

きた。これを相直交する偏光子間に挿入し、試料の面内回転角に対する透過光量の変化を測定すると Fig. 16 のようになる。市販 1/4 波長板(雲母および延伸樹脂フィルム)との違いはほとんどない。

Fig. 17 に複層化した薄膜 1/4 波長板の断面の FE-SEM 像を示す。膜は基板面から膜表面まであまり太さの変わらない柱状組織から成立っている。柱状組織の太さは 10 nm あるいはそれ以下、膜表面は平滑であり、この状態で光散乱はなく Haze 値ゼロである。また右中央やや下に板状の破片が

見られるがこれは試料断面を作製する際倒れたものがそのまま残ったものと考えられ、側面から柱状組織と見たものは実際には Fig. 3 の構造モデルに示されたとおり、柱状組織が横に連続した、厚さ 10 nm 程度の板状組織であることがわかる。

7. むすび

ここで述べた複層化薄膜位相板は現状室温放置 2 年半程度の経過であるが特に白濁等の劣化は見られない。他の薄膜と積層した場合に界面反応に

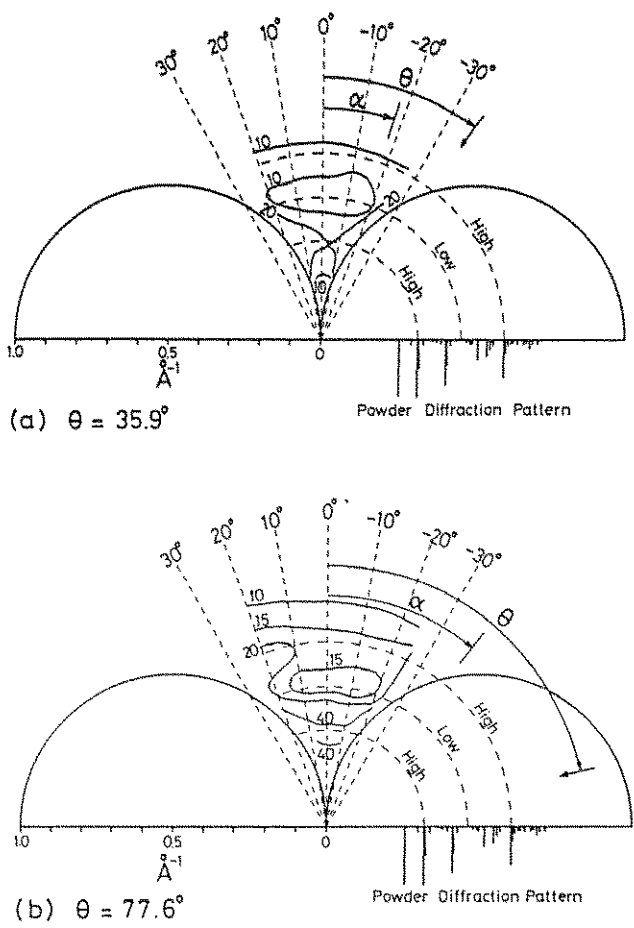


Fig. 11 X-ray scattering intensity distributions on the sectional plane of the reciprocal lattice space which includes the substrate surface normal and the direction of vapor beam incidence (indicated with the arrow signs), obtained from the Ta₂O₅ films deposited at (a) $\theta=35.9^\circ$ and (b) $\theta=77.6^\circ$. θ and α denote the deposition angle and the inclination angle of the columnar structure in the films, respectively. The equiintensity contours are drawn in arbitrary unit. The two semicircles represent the sections of two Ewald spheres in which measurements cannot be performed.

よる劣化の可能性はあるが個々の場合に依りて中間層等で対処できると思われ、液晶ディスプレイの光学色補償板など⁸⁾広い応用が考えられる。たとえば偏光可変型液晶セルに薄膜1/4波長板を蒸着し更にAlを蒸着して反射鏡とすれば、セルが

偏光状態の時、外光が往路セルで直線偏光に、薄膜1/4波長板で円偏光になった後Al蒸着膜で反映され、復路再び薄膜1/4波長板を通過して往路と直交する直線偏光になりセルの偏光性により遮断されるため、反射光は消光状態となる。Fig. 15程度面積では目視ではほぼ均一な消光が得られる。電氣的にセルの偏光性は解消でき、反射型

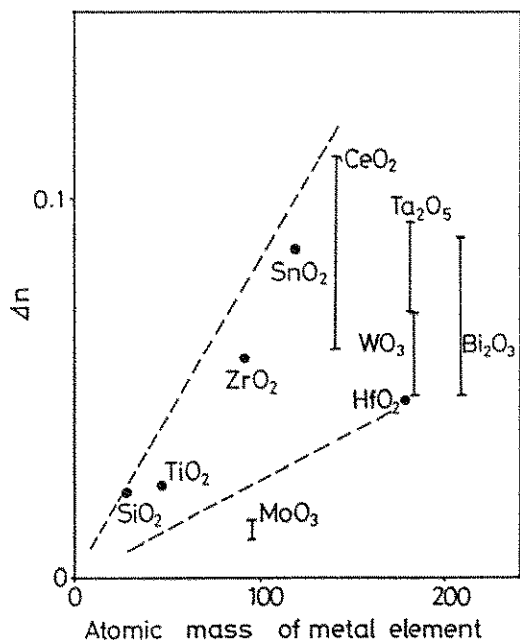


Fig. 12 Plot of Δn of various metal oxide thin films obliquely deposited at $\theta=70^\circ$ vs. the atomic mass of the metal element.

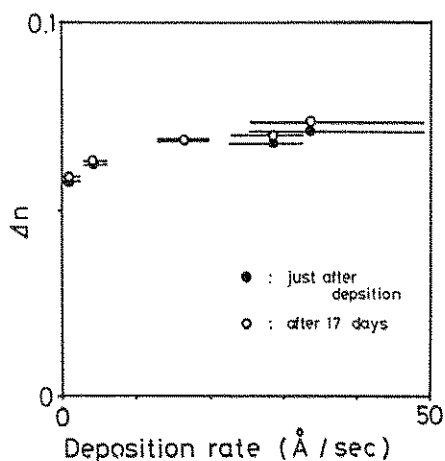


Fig. 14 The birefringence Δn and the refractive index n of Ta_2O_5 films obliquely deposited at $\theta=70^\circ$ plotted as a function of the deposition rate.

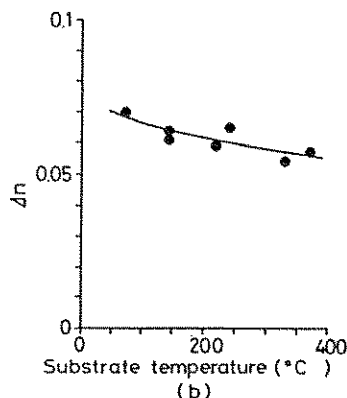
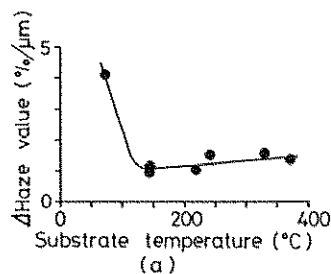
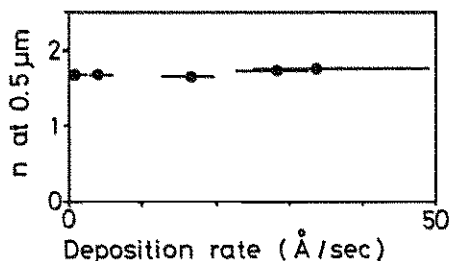


Fig. 13 Effect of the substrate temperature on (a) ΔHaze (Haze value per μm in film thickness) and (b) Δn of WO_3 films obliquely deposited at $\theta=0^\circ$.



の光スイッチやディスプレイを作ることができる⁹⁾。

ここに述べた斜め蒸着による薄膜位相板は、膜物質と隙間が「可視光の波長より充分短い」周期で疑似層状構造を形成することにより機能し、それらが凝集して 100 nm オーダーの構造となると白濁により機能が損われるという意味で物質と空

間との一種のナノ複合材料とも言える。今後もこのような膜独特の内部構造に基づいて発現する機能およびその利用について動向を注視したい。

参考文献

- 1) M. Born and E. Wolf, Principles of Optics (Pergamon, Oxford, 1965), P. 705.

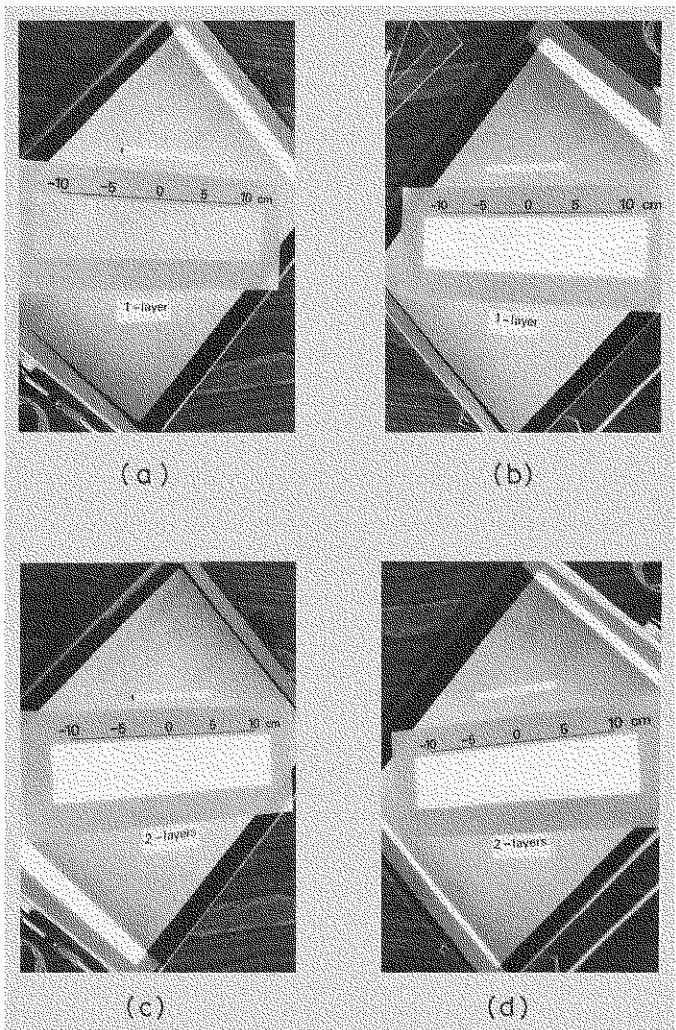


Fig. 15 (a)(b) Mono-layered and (c)(d) bi-layered quarter wave plate (at $\lambda=546$ [nm]) sandwiched between the crossed polarizers, being illuminated from the back. The azimuthal direction of the oblique deposition is in parallel with the longer edge of the sample. The optic axes of the wave plates are at an azimuth of 45° to both the axes of the polarizers. Observations were performed from the two directions oppositely inclined with about 30° from the substrate normal. A cigarette is put on the upper polarizer for a reference of size.

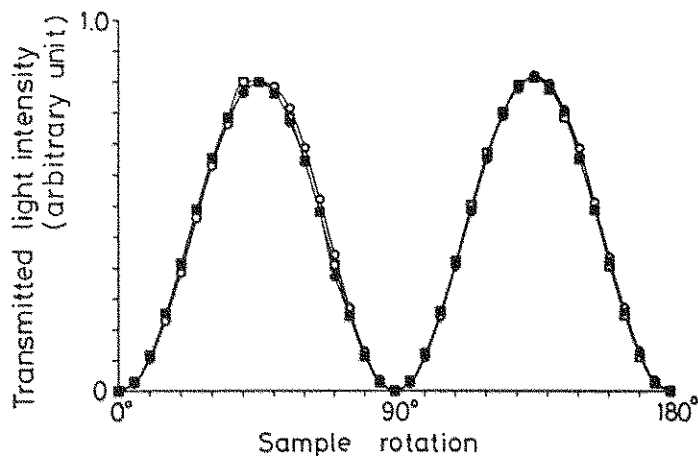


Fig. 16 Transmitted intensity of light ($\lambda=546[\text{nm}]$) as a function of the rotation angle of the (a) bi-layered quarter wave plate (closed circle), (b) polymer sheet quarter wave plate (open square) and (c) mica quarter wave plate (open circle). The sample was located between the crossed polarizers on the ellipsometer.

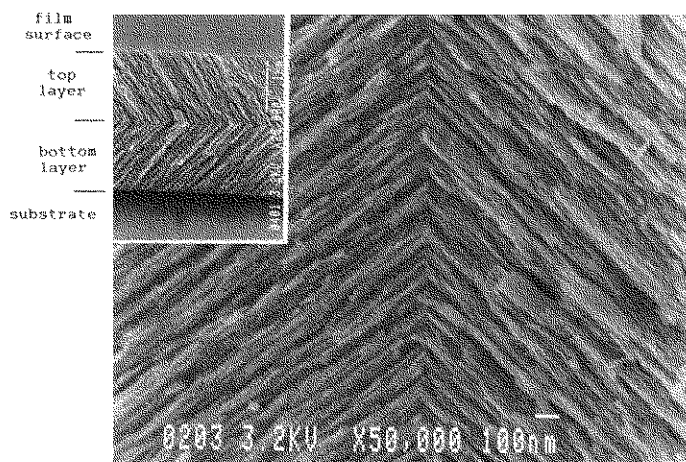


Fig. 17 Fractured section of the bi-layered Ta_2O_5 quarter wave retardation film (at $\lambda=546[\text{nm}]$) observed in a field emission type SEM. A total view is inserted at the upperright corner.

- 2) D. C. Flanders, Appl. Phys. Lett. **42**, 492 (1983).
- 3) P. M. Petroff, A. C. Gossard, and W. Wiegmann, Appl. Phys. Lett. **45**, 620 (1984).
- 4) T. Motohiro, S. Noda, A. Isogai and O. Kamigaito, Mat. Res. Smp. Proc., in press, (1989).
- 5) T. Motohiro and Y. Taga, Thin Solid Films **172**, L71 (1989).
- 6) T. Motohiro and Y. Taga, Appl. Opt. **28**, 2466 (1989).
- 7) Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics, ANSI/ASTM D1003-61 (Reapproved

1970).

- 8) 田窪米治, 光学, **19**, 127(1990).
 9) 浜口茂樹, 大塚康弘, 元広友美, 多賀康訓,
 石井昌彦, 特開昭 63-132203.

〔筆者紹介〕



元廣 友美(もとひろ ともよし)
 昭和 53 年 東京大学工学系研究
 科修士課程(物理工学)
 修了
 同年 (株)豊田中央研究所入社
 現在 研究員, 工学博士, 研究 4 部
 物性研究室 411 グルー
 プグループリーダー

〔筆者紹介〕



多賀 康訓(たが やすのり)
 昭和 45 年 名古屋工業大学計測
 工学科修士課程修了
 同年 (株)豊田中央研究所入社
 現在 主任研究員, 工学博士, 研究
 6 部機能薄膜研究室室
 長

Abstract

The birefringent property of obliquely deposited metal oxides was studied with a view to applying it to optical retardation plates. By finding favorable conditions to form transparent films of large retardation and low opacity, we developed homogeneous quarterwave plates with a bilayered structure and 60×250 mm in size and 300nm thick on glass substrates. Those films are amorphous but have anisotropic structure composed of fine columns of 10nm or less in diameter. They are less closely spaced in the plane of vapor incidence than normal to it, composing alternatively stacked substance layer (columns laterally connected with each other) -void layer (residual space) nanophase composite. These thin film retardation plate can work with a normally incident light based on form birefringence by the above characteristic anisotropic microstructure in the film. They showed promising optical properties which can compete with the conventional types of retardation plate.