

光学薄膜の応用

龍谷大学理工学部

上條 栄治

Application of Optical Thin Films

Eiji Kamijo

Faculty of Science & Technology

Ryukoku University

Summary

Optical thin films, single and multilayer coatings play an essential role in widerange modern optics and are applied to the surfaces of all optical components.

This paper is concerned with a concise review in application of to antireflection films, mirrors, solar absorbers, conducting transparency films and infrared reflection films on glass.

1) はじめに

薄膜と光学との係わりの歴史は古く、薄膜の干渉現象による色の変化を詳細に研究したのはニュートンで、17世紀後半に有名な「薄い透明な物質の反射屈折と色に関する考察」の中で、ニュートン環についての詳細な報告がなされている¹⁾。また、ガラス表面の反射率を減少させる現象が表面薄膜の干渉効果であると説明したのは G. Bauer(1934) で²⁾、この事を有機単分子膜により厚さを精密に制御した表面膜により実験的に証明したのが K. B. Blodgett(1937) で³⁾、ガラスの反射防止膜としての応用の端緒が開かれた。光学機器の透過率の向上を目的に反射防止膜として MgF_2 の単層膜が実用化されたのは1930年代後半で、1940年代前半にはすでに多層反射防止膜の理論が確立されている⁴⁾。

半導体技術の発展により、各種の薄膜合成技

術と生産技術が開発され、光学薄膜の応用とその拡大が本格的に始まったのは、1965年以降である。初期の無反射コーティング(反射防止膜)、高反射コーティング(反射鏡)から各種の光学フィルター、選択透過膜、選択反射膜、透明導電膜をはじめ薄膜光導波路型光素子、発光・受光素子など、いわゆるオプトエレクトロニクスへの応用が積極的に進められている。

ここでは、多くの応用のうちより、反射多層膜、太陽光選択膜、透明導電膜、機能性ガラスについて、薄膜合成技術との関連に於て、その現状をレビューする。

2) 光学薄膜の応用

(1) 反射防止膜

一般的なガラスの屈折率は約 1.5であり垂直入射光に対する反射率は約 4%であるが、多くの光学素子を重ねて利用する光学系では、空気とガラスの境界面が沢山あり反射損失が

重畳されて、透過率が著しく減少する。また屈折率が大きなGe(4.0)、Si(3.1)半導体では、反射損失が約36%にもなる。光学素子の表面反射損失の減少により透過率を増加させ、また光学レンズ系の表面反射に起因するフレアやゴーストを取り除く目的で、光学素子上へ反射防止膜をコーティングする事が工業的に広く行われている。反射防止膜に利用される物質の屈折率と透明波長域をTable 1 に示した⁵⁾。

屈折率 n_0 の透明基板上に屈折率 n_1 、膜厚 d_1 の均一な膜がコートされた系では、垂

直入射光に対する反射率は、光学膜厚 $n_1 \cdot d_1$ が $\lambda/4$ (λ :入射光の波長)の奇数倍で最小になり、 $n_1^2 = n_0 \cdot n_s$ のとき理論的には零になる。空気中からの光の入射を想定し($n_0 = 1$)、屈折率が1.5のガラスの反射率を零にするには、理論計算より屈折率 n_1 が1.22の薄膜をコートすれば良いことになる。一般には、計算通りの物質はなく、 MgF_2 ($n=1.38$) が蒸着が容易であり、化学的、物理的特性などが安定している事などから、反射防止膜として広く利用されている。この反射防止膜をガラスに利用すると、反射

Table 1 Optical properties of the various thin film materials with application for antireflectance.⁵⁾

	物 質	屈折率 (波長[nm])	透明波長域
$n < 1.5$	calcium fluoride (CaF_2)	1.23~1.26 (546)	150 nm~12 μm
	sodium fluoride (NaF)	1.34 (550)	250 nm~14 μm
	cryolite (Na_3AlF_6)	1.35 (550)	<200 nm~14 μm
	lithium fluoride (LiF)	1.36~1.37 (546)	110 nm~7 μm
	magnesium fluoride (MgF_2)	1.38 (550)	210 nm~10 μm
	silicon dioxide (SiO_2)	1.46 (500)	<200 nm~8 μm
$1.5 < n < 2$	lanthanum fluoride (LaF_3)	1.59 (550)	220 nm~>2 μm
	neodymium fluoride (NdF_3)	1.6 (550)	220 nm~>2 μm
	aluminum oxide (Al_2O_3)	1.62 (600)	
	cerium fluoride (CeF_3)	1.63 (550)	300 nm~>5 μm
	lead fluoride (PbF_2)	1.75 (550)	240 nm~>20 μm
	magnesium oxide (MgO)	1.75 (500)	
	thorium oxide (ThO_2)	1.8 (550)	250 nm~>2 μm
	tin oxide (SnO_2)	1.9 (550)	
	lanthanum oxide (La_2O_3)	1.95 (550)	350 nm~>2 μm
	silicon monoxide (SiO)	1.7~2.0 (550)	500 nm~ 8 μm
$2 < n < 3$	indium oxide (In_2O_3)	2.0 (500)	
	neodymium oxide (Nd_2O_3)	2.0 (550)	400 nm~>2 μm
	antimony trioxide (Sb_2O_3)	2.04 (546)	300 nm~>1 μm
	zirconium oxide (ZrO_2)	2.1 (550)	
	cerium dioxide (CeO_2)	2.2 (550)	400 nm~10 μm
	titanium dioxide (TiO_2)	2.2~2.7 (550)	350 nm~12 μm
	zinc sulfide (ZnS)	2.35 (550)	380 nm~25 μm
	bismuth oxide (Bi_2O_3)	2.45 (550)	
	zinc selenide (ZnSe)	2.58 (633)	600 nm~>15 μm
	cadmium sulfide (CdS)	2.6 (600)	600 nm~7 μm
$3 < n$	antimony sulfide (Sb_2S_3)	3.0 (589)	500 nm~10 μm
	cadmium telluride (CdTe)	3.05 (IR)	
	silicon (Si)	3.5	1.1~10 μm
	germanium (Ge)	4.0	1.7~100 μm
	tellurium (Te)	4.9 (6 μm)	3.4~20 μm
	lead telluride (PbTe)	5.5	3.4~30 μm

損失は 1.4%に減少する。また屈折率の大きな半導体、例えばGeに屈折率が約 2.0の ZnS の単層膜をコートする事で反射率をほぼ零にできる。

単層膜の場合には、一つの波長で反射率が零になるが、その両側の波長域で急激に反射率が増加すること、更に低屈折率で安定して利用できる物質が見あたらないという問題がある。これに対して、屈折率が異なる膜を多層に重ねた場合は、多くの波長で反射率を零にする事が可能で、一般にN層の多層膜ではN個の波長で反射率が零となり、層数を増すことで反射防止の効果を高める事が出来る。実際には4層以上の多層膜コートが広く行われている。 $\lambda/4$ 、 $\lambda/2$ 膜の周期的組合せによる多層反射防止膜が提案されている。ガラスに各種の反射防止膜をコートしたときの反射率の変化の様子をFig. 1に示した⁶⁾。

反射防止膜の選択に当たっては、反射率の入射角依存性を考慮せねばならない。一般に多層膜になるほど小さな入射角で反射率が増大するため、多層反射防止膜を利用する場合には注意を要する。また、赤外域で利用される光学素子の反射防止膜としては、高屈折率層と低屈折率層を交互に重ねた多層反射防止

膜や、屈折率を連続的に変化させた不均質膜などが検討されている。紫外域で利用される光学素子材料は、屈折率が小さくその反射防止は極めて難しい。

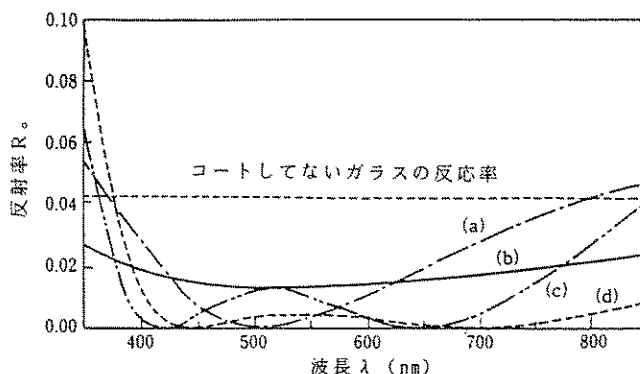
(2) 屈折率が連続的に変化する光学薄膜

空気の屈折率 1.0から光学素子の屈折率まで屈折率が連続的に任意に変化した光学薄膜が作製できれば、完全な反射防止膜が得られる。

屈折率が1.35以下で安定な物質は見あたらないので完全な反射防止は出来ないが、屈折率が1.35以上で連続的に変化する膜を用いて反射防止などの特性向上を計ることができ、特に高い屈折率を持つ光学素子ではその効果は大きい。このため、混合堆積法、酸化度法、膜密度変化法更には高屈折率-低屈折率対称多層膜法などが用いられている。ここでは、混合堆積法と多層膜法について概略を述べる。

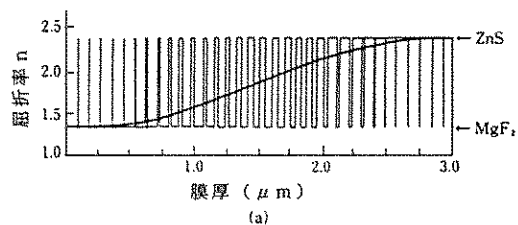
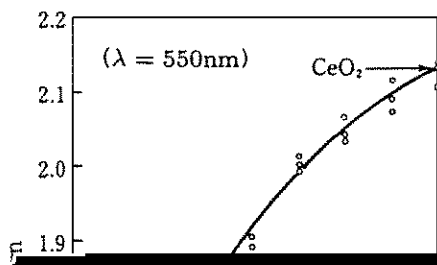
(a) 混合堆積法

二つまたはそれ以上の物質をある割合で混合蒸着して、その中間の屈折率を持つ膜を作り出す方法である。屈折率の混合比依存性は、ミクロ的に不均質膜であるため、一般には曲線となる。Fig. 2にCeO-CeF₃共



(a) $\lambda/4$ 単層膜 (MgF_2 : $n_1 = 1.38$), (b) $(\lambda/4 - \lambda/4)$ 2層膜 (MgF_2 : $n_1 = 1.38$, SiO_2 : $n_2 = 1.70$), (c) $(\lambda/4 - \lambda/2)$ 2層膜 (MgF_2 : $n_1 = 1.38$, SiO_2 : $n_2 = 1.85$), (d) $(\lambda/4 - \lambda/2 - \lambda/4)$ 3層膜 (MgF_2 : $n_1 = 1.38$, ZrO_2 : $n_2 = 2.1$, CeF_3 : $n_3 = 1.65$).

Fig.1 Comparison of the reflectance as a function of wavelength of the glass coated with various thin films. ⁶⁾



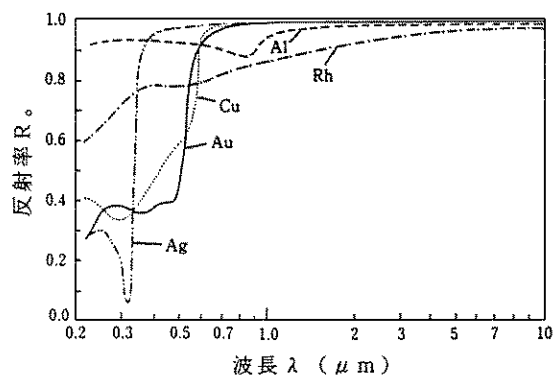


Fig. 4 Summary of the reflectance spectra of various metals. ¹⁰⁾

用いられている。

(4) 太陽光選択吸収膜

太陽熱を効率よく利用する為には、太陽光をより効率よく吸収しかつ熱放射による損失がより少ない吸収面が要求される。太陽光のスペクトルは、波長 $0.5 \mu\text{m}$ にピークを持ち、 $0.3 \sim 2 \mu\text{m}$ の間に全エネルギーの95%以上が

含まれている事はよく知られている。一方、温度が数百℃の黒体放射スペクトルは $2 \sim 20 \mu\text{m}$ の赤外域にある。この様に太陽光のスペクトルと熱放射スペクトルの波長域が大幅に異なるため、太陽熱エネルギーを効率よく利用するための波長選択特性を持つ吸収面が検討されてきた。この吸収面には、太陽光スペクトル（可視）域で吸収が大きく、熱放射スペクトル（赤外）域で放射率が小さいような光学特性が要求される。即ち、可視域で反射率が零に近く、赤外域で反射率が1に近いような光学特性を持つ面が理想的な選択吸収面と言える。太陽光の放射スペクトルと黒体放射スペクトル並びに理想的な選択吸収面の分光特性をFig. 5 に示した¹¹⁾。

この様な特性を持つ選択吸収面の作製方法としては、金属のもつ赤外域での高い反射率を損なう事なく可視域に於ける反射率を如何に低下させるかと言うことに集約できる。基本的には、可視域で吸収の大きい層を金属の

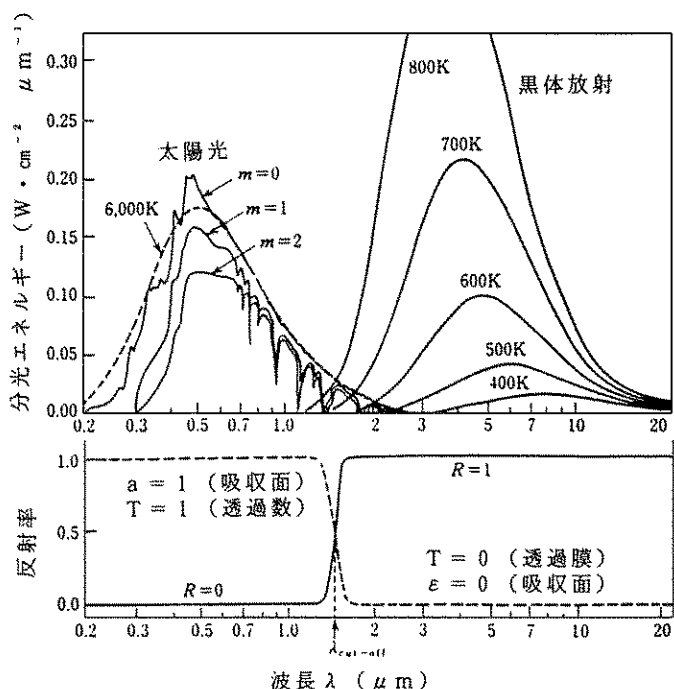


Fig. 5 Radiation spectra of the sun and the black body, and ideal spectra pattern for selective adsorption layer. ¹¹⁾

上に積層する構造が用いられている。可視域での吸収を大きくするため、吸収端波長が近赤外域にある半導体膜を用い、さらにこの半導体膜の反射損失を抑えるために不均質膜にしたり、表面に凹凸をつけて実質の屈折率を下げたり、誘電体積層膜による干渉効果を利用するなどの方法がとられている。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$ 系選択吸収膜の反射率スペクトルをFig. 6に示した¹²⁾。

(5) 太陽光選択透過膜

太陽熱コレクターの吸収面は、吸収面からの熱損失を抑えるため透明なカバーで覆われ、透明カバーと吸収面との間は真空にしている。透明カバーには反射防止膜のみをコートする単純な方法と、太陽光に対する透過率は減少させずに、赤外域での反射率を高め、吸収面からの熱放射を反射し吸収面に戻すような波長選択特性を持つ選択透過膜をコートする方法がある。

選択透過膜としては、赤外域で反射率の大きな金属薄膜（例えばAg）を屈折率の高い誘電体薄膜（例えば TiO_2 、 ZnS 、 ZrO_2 など）でサンドイッチして可視域での透過率を高める方法と、透明導電膜（例えば $\text{In}_2\text{O}_3/\text{MgF}_2$ の組み合わせ）を用いる方法とがある。

(6) 透明導電膜

可視域で透明で導電性の高い膜は、太陽電池などの光電変換素子の透明電極、液晶表示

装置の透明電極として、また前述の赤外線反射膜として広く利用されている。透明導電膜には金属薄膜と、酸化物半導体膜を用いるものがあるが、ここでは、 SnO_2 、 In_2O_3 に代表される酸化物半導体膜について述べる。

塩化第二すず（ SnCl_4 ）の水溶液を加熱したガラス上にスプレーする化学的手法が古くから光学素子の透明導電膜（ネサ膜）として利用されてきた。透過率と導電性を高めるために、 SnO_2 を5～10mol%含む In_2O_3 （ITO）膜が多く分野で実用化されているが、更に高性能化を目指して $\text{ZnO}-\text{SnO}_2$ 、 $\text{CdO}-\text{SnO}_2$ 、 $\text{CdO}-\text{InO}_3$ 等の系が研究されている¹³⁾。

透明導電膜は、屈折率が2程度で反射損失が大きいため $\text{MgF}_2/\text{In}_2\text{O}_3/\text{CeF}_3$ /ガラスの三層構造で可視域の反射率を極めて低下させる事が出来る。一方、Si太陽電池の場合にはSiの屈折率が3程度のため透明導電膜自身が反射防止膜となっている。

SnO_2 を9mol%含む In_2O_3 ターゲットを用いてスパッタして得られた膜の分光透過率、反射率、抵抗率及びキャリア濃度の酸素分圧依存性をFig. 7に示した。酸素濃度の増加とともに反射率が立ち上がる波長が長波長域側にシフトし、抵抗率が増大するとともにキャリア濃度が減少する様子が明瞭で、酸素分圧を精密に制御する事で選択透過膜あるいは赤外線反射膜としても利用できる。

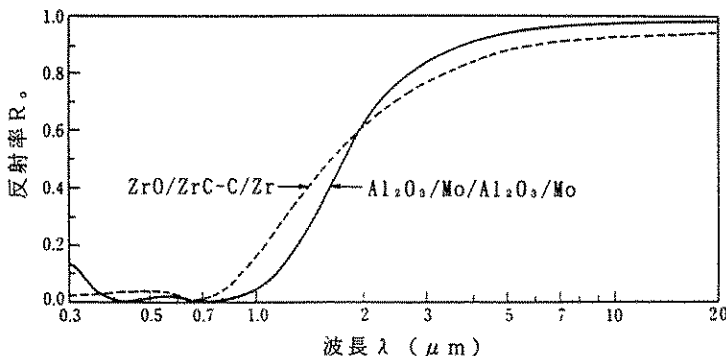


Fig. 6 Comparison the reflectance spectra of the selective absorption layer consists of multilayer.¹²⁾

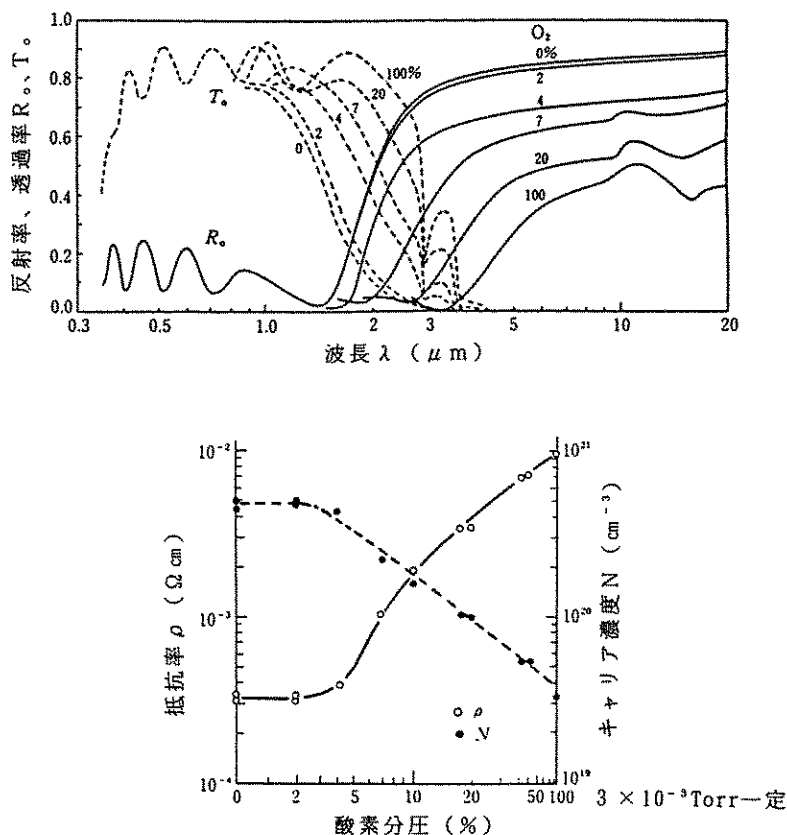


Fig.7 Summary of the reflectance, transmittance, conductivity and carrier density as a function of the oxygen partial pressure for conducting transparency films prepared by sputtering. ¹⁴⁾

(7) 高機能性ガラス

外壁がガラスで被われた高層ビルが多くなったが、建物の美観とともにビル内部の冷房エネルギーを下げるため、最近は熱線反射ガラスが利用されている。また、自動車の窓ガラスにも熱線反射及び紫外線吸収ガラスが利用されている。

ガラスの表面に屈折率の大きな薄膜をコートすると、可視域での反射率が増大し熱線反射ガラスをつくる事ができる。高い反射率を得るには、屈折率の高い物質をコートする事が望ましい。皮膜の緻密性、機械的・化学的耐久性などを考慮してTiO₂、Fe₂O₃、Cr₂O₃、CoOなどが利用されている。Fig. 8に代表的な熱線反射膜の分光特性を¹³⁾、またTable2

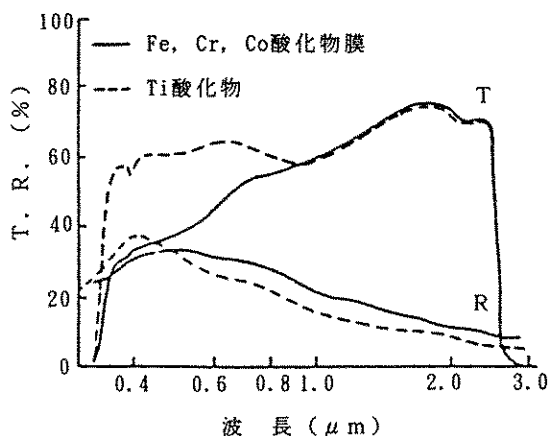


Fig.8 Reflectance and transmittance spectra of the infrared reflection glass. ¹⁵⁾

Table 2 Optical properties of various infrared reflection glass.⁽¹⁶⁾

(ガラス厚み: 6 mm)

種類	材 料	可 視 光 線			太 陽 放 射		遮へい係数 S. C	製 法
		色 調	透過率 (%)	反射率 (%)	透過率 (%)	反射率 (%)		
酸化物	Fe, Co, Cr	ブロンズ	46	39	53	30	0.67	スプレー法
	Ti	シルバー	64	33	62	25	0.76	"
金 属	Au	ゴールド	35	22	22	33	0.31	真 空 法
	Cr + SiO ₂	シルバー	14	33	16	25	0.37	"
	Si	ブラウン	34	52	45	38	0.58	CVD法
フロート板ガラス3 mm		—	90	8	85	8	1.00	—

には熱線反射ガラスの特性をまとめて示した⁽¹⁶⁾。

熱線反射ガラスは、可視域での透過率が低い欠点がある。太陽光選択透過膜の項で述べたように、可視域での透過率が大きく、赤外域のエネルギーを反射する選択反射膜（選択透過膜）が建物用ガラスとしても利用されている。

Bi₂O₃/Au/Bi₂O₃、ZnS/Ag/ZnSおよびTiO₂/Ag/TiO₂の様に貴金属薄膜を誘電体薄膜で挟んだものが利用されている。Fig. 9に3層構造の選択反射膜をコートしたガラスの分光特性を示した⁽¹⁷⁾。

3) 光学薄膜の合成法とプロセス制御

光学薄膜は、酸化物、窒化物、硫化物あるいは弗化物からなる誘電体化合物が多く、この薄

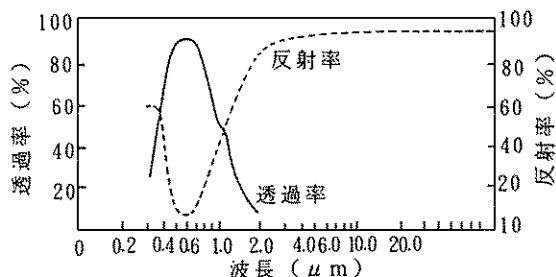


Fig. 9 Transmittance and reflectance spectra of three-layered selective reflection films in TiO₂/Ag/TiO₂ system.⁽¹⁷⁾

膜の光学特性はその組成に大きく依存する。従って光学特性を安定して目標値に合わせるためには組成を精密に制御する事が重要である。更に光学膜厚を光の波長オーダーで制御する必要がある。薄膜の合成法は、PVD法、CVD法に大別されるが、光学薄膜の合成にはPVD法の真空蒸着法とスパッタ法がよく利用されている。詳細は多くの成書を参照頂くとして、ここでは薄膜の組成制御とプロセス制御について述べる。

(1) 光学薄膜の組成制御

MgF₂、CaF₂などの弗化物は、結合の自由エネルギーが極めて大きく直接蒸発させても分解せずに化学量論組成の薄膜が容易に得られる。酸化物、窒化物などの誘電体は単なる真空蒸着法では化学量論組成からのずれが大きいので、酸素あるいは窒素雰囲気下でプラズマを利用した活性化反応蒸着法が多用されている。

酸素、窒素などの反応性ガス中でスパッタされた原子・分子は、ある程度のエネルギーを持って活性化された状態で反応して基板上に化合物薄膜を堆積する。この化合物薄膜の組成制御は、化合物ターゲット表面での選択スパッタ現象により大変に困難であるため、金属ターゲットによる反応性スパッタ法が用いられている。

得られた薄膜の光学特性は、基板温度、蒸着速度、スパッタ条件、装置条件にも大きく

依存し、結晶、非晶質によっても異なるので最適条件の決定と安定化が重要な課題である。

(2) 光学薄膜のプロセス制御

光学薄膜では、膜厚みよりも薄膜の反射率、透過率などの光学特性を決める光学的な膜厚み ($n \cdot d$) を制御する事が重要で、膜の成長中にその場で光学特性を測定し、光学的膜厚みをモニターし成膜条件へフィードバックする事が広く行われている。光学膜厚み $n \cdot d$ が $\lambda/4$ の整数倍で成膜を中断したり、異なる膜に切り換えるなどの制御が行われている。透明膜の場合には異なる4点の波長で屈折率を測定するアベレス (Abelès) の方法が測定精度並びに計算が簡便で最適であろう。

4) まとめ

光学薄膜は、メガネ、カメラ、反射ミラー、照明器具、太陽熱温水器など日常身近な所で利用されているが、その内容が良く理解されていない嫌いがある。光学薄膜の理論は非常に明快であるが、実際に工業規模で生産する場合には薄膜の合成プロセスとその制御に関連していつも問題となる、プロセス条件と薄膜特性の関連、均一性、再現性、密着性、内部応力などが光学特性に敏感に影響を与える事、更に光の波長以下の精度で膜厚みを制御しなければならない事などから、生産プロセスでのノウハウ的なものが非常に多い分野で、全貌を捕らえられないものどかしさがある。しかし、この技術がオプト

エレクトロニクス分野での薄膜導波路素子の生産技術として多いに役立つものと確信している。

参考文献

- 1) Issac Newton: Opticks, (1730)192.
- 2) G. Bauer: Ann. Physics, 5, 19(1934)434.
- 3) K. B. Blodgett: Phys. Rev., 55(1939)391.
- 4) C. H. Cartwright, A. F. Turner: Phys. Rev., 55(1939)1128A.
- 5) 日本学術振興会編: “薄膜ハンドブック” オーム社 (1983)820.
- 6) J. T. Cox, G. Hass: “Physics of Thin Films”, Academic Press, N. Y., 2(1964) 239.
- 7) S. Fujiwara: J. Opt. Soc. Am., 53(1963) 880, 1317.
- 8) W. H. Southwell: Appl. Opt., 24(1985)457.
- 9) 吉田、矢嶋: “薄膜・光デバイス”、東大出版会(1994)154.
- 10) G. Hass: J. Opt. Soc. Am., 45(1955)945.
- 11) 吉田: 応用物理、45(1976)477.
- 12) 吉田他: 「電子技術総合研究所彙報、太陽光選択膜特集」44(1980).
- 13) 例えばH. Enoki, T. Nakayama: Phys. State Sol., 129(1992)81.
- 14) 大畑、吉田: 応用物理、46(1977)43.
- 15) 河原: セラミックス、16(1981)186.
- 16) 河原: 実務表面技術、32, 8(1985)427.
- 17) T. C. C. Fan: Appl. Phys. Letter, 25(1974) 693.