

高耐熱性光学薄膜の作製に関する研究

- 実用多層膜の熱劣化特性の把握と耐熱膜の試作 -

機械金属部 金属研究室
玉井富士夫

光干渉効果を利用した酸化物系薄膜積層構造反射膜がプロジェクターのリフレクター用として注目されているが、その耐熱性に問題があり、プロジェクターの更なる小型化、高輝度化への障壁となっている。本研究開発では、現在実用化されている $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 系積層構造反射膜の熱劣化メカニズムを明らかにし、その結果に基づいて、1073 K の高温下でも優れた反射特性を持つ新規な積層構造反射膜を開発する。今年度は $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 系積層構造反射膜の熱劣化メカニズムについて検討するとともに、膜の構造等詳細が不明である実用 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 系積層構造反射膜の積層順、各層毎の膜厚および膜総数等を調査し、併せて可視光のみを反射し、赤外領域波長光を透過させる反射膜を RF スパッタ法によって試作した。

1. はじめに

プロジェクター用リフレクター等に用いられる光学反射膜として、従来からの金属系薄膜に代わる高屈折率薄膜と低屈折率薄膜を積層した構造の光干渉効果型反射膜が注目されている。最近のプロジェクターの小型化、高輝度化によって、リフレクター部が高温に曝されるようになり、従来からの金属系薄膜では、ガラス製のリフレクターボディとの線膨張係数の違いに起因した膜の剥離が生じ易く、また本来反射する必要のない赤外領域の熱線も反射してしまうことによるプロジェクター構成他部品への熱ダメージの問題もあり、光干渉効果を利用した酸化物系薄膜積層構造反射膜のニーズが高まっている。

現在このような光干渉効果を利用した酸化物系薄膜積層構造反射膜付きリフレクターとして、ホウケイ酸ガラスボディに $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (TiO_2 : 高屈折率膜, SiO_2 : 低屈折率膜) 系多層積層膜を電子ビーム蒸着法によって形成したものが実用化されているが、リフレクターボディおよび反射膜とともにその耐熱温度はおおよそ 773 K 程度といわれており、プロジェクターの小型化、高輝度化への大きな障壁となっている。

本研究開発はリフレクターのキーとなる反射膜の耐熱性の向上を目的とするものであり(なお、リフレクターのボディについては、ホウケイ酸ガラスから耐

熱性の高いシリカガラスへの材質変更をねらいとした開発・研究が本プロジェクトグループ内の他機関によって進められている)、本研究開発では、現在実用化されている $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 系積層構造反射膜の熱劣化メカニズムを明らかにし、その結果に基づいて、1073 K の高温下でも優れた反射特性を持つ新規な積層構造反射膜を開発することを目標とする。

今年度は $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 系積層構造反射膜の熱劣化メカニズムを解明するとともに、膜の構造等詳細が不明である実用 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 系積層構造反射膜の積層順、各層毎の膜厚および膜総数等を調査し、調査結果を参考にして可視光のみを反射し、赤外領域波長光を透過させる反射膜を RF スパッタ法によって試作する。

2. $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 系積層構造反射膜の熱劣化特性の把握

2.1 実験方法

2.1.1 試料および熱処理方法

用いた試料は外径おおよそ ϕ 50mm の半球おわん形状 SiO_2 製ボディ内面に電子ビーム蒸着法によって $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 多層積層構造反射膜を形成したリフレクターから切り出した 10×15 mm 程度の大きさの片材と $20^{\circ} \times 20^{\circ} \times 1^{\circ}$ mm 形状の SiO_2 製基板の上に RF スパッタ法によって成膜した $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 2 層構造膜付きの角板状試験片である。図 1 にそれら試料の寸

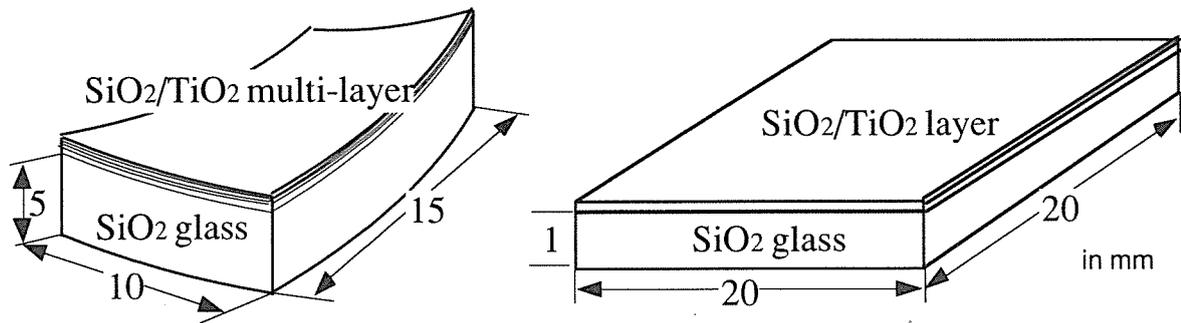


図1 熱劣化特性評価用試料の概略

法・形状の概略を示す。

これらの試料を 773, 873, 1073 K の各温度に 3.6 ks 間保持し、成膜状態のままの試料と次節で記述する方法によって比較し、リフレクターの熱劣化原因について検討した。なお、RF スパッタ法による成膜条件は、TiO₂ 膜、SiO₂ 膜ともにターゲット種類：酸化物 (TiO₂ 膜は TiO₂ ターゲット、SiO₂ 膜は SiO₂ ガラスターゲット)、基板温度：室温、成膜ガス圧：0.6 Pa、ガス導入量：8 SCCM (Ar) および 2 SCCM (O₂)、RF パワー：100W である。

2.1.2 熱劣化の評価方法

前節で記述した試料の結晶状態を XRD によって、TiO₂/SiO₂ 層間反応の有無を XPS によって、表面状態の変化を目視および FE-SEM によって評価した。ここで、XPS による層間反応の有無については、XPS の検出器に入る光電子の運動エネルギー E_k から式(1)を用いて、各原子の電子束縛エネルギー E_B を見積り、この E_B の値を比較することで各原子の結合状態を評価し、(反応が起こった場合、反応によって原子の結合状態が変化することから、 E_B を精度よく見積もることで反応の有無が判断できる) 反応および反応生成相の有無を判断した。

$$E_B = h\nu - E_k - \Phi \dots \dots (1)$$

ここで、 $h\nu$ ：照射 X 線のエネルギー (eV)

Φ ：装置の仕事関数

2.1.3 熱サイクル試験方法

外径およそ ϕ 50 mm の半球おわん形状 SiO₂ 製ボディ内面に電子ビーム蒸着法によって TiO₂/SiO₂ 多層積層構造反射膜を形成したリフレクターに対して熱サイクル試験を行った。反射膜とリフレクターボ

ディとの線膨張係数の違いに起因する反射膜剥離が熱劣化の原因であるかどうかを調査した。熱サイクル試験は、室温 (1.8 ks 保持) -773 K (1.8 ks 保持) の熱サイクルを 50 サイクル行い、試験後の表面状態を拡大鏡を用いた目視によって観察した。

2.2 結果および考察

2.2.1 XRD による結晶状態の評価

図2に SiO₂ 製基板上に RF スパッタ法によって成膜した TiO₂/SiO₂ 2 層構造膜付きの角板状試験片の成膜のままの XRD の結果と 1073 K の温度に 3.6 ks 間保持した後の XRD の結果を示す。(a) が成膜のまま、(b) が 1073 K の温度に保持した後のそれぞれ結果である。(a) に示すように、基板温度：室温、RF パワー：100W で成膜した TiO₂/SiO₂ 2 層膜において、成膜したままの状態では TiO₂ 膜、SiO₂ 膜ともにアモルファス状態となっている。一方、図(b) に示すように 1073 K、3.6 ks 保持した試料では、TiO₂ 膜のみが結晶化 (アナターゼに) している。この TiO₂ 膜のみの結晶化は 773 K 程度の温度保持において、また成膜条件の違い (具体的には、RF パワーが 200W 以上と高い場合) によっては室温での成膜においても確認される。図3にリフレクター用として実用化されている TiO₂/SiO₂ 多層積層構造反射膜 (図1の左試料) の XRD 結果を示す。電子ビーム蒸着法による実用化 TiO₂/SiO₂ 多層積層構造反射膜は熱処理を行っていない状態でも、TiO₂ 膜が結晶化している。RF スパッタにおける RF パワー効果と同様に、よりエネルギー状態の高い条件で成膜された結果と考えられる。

ここで、反射膜の熱劣化特性との関係について考察

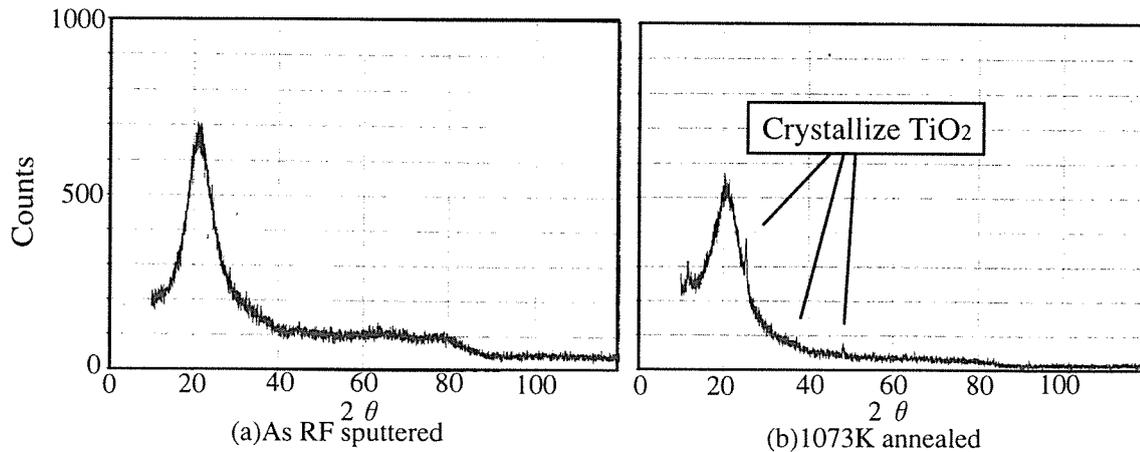


図2 RFスパッタ法によって成膜したTiO₂/SiO₂のXRD結果

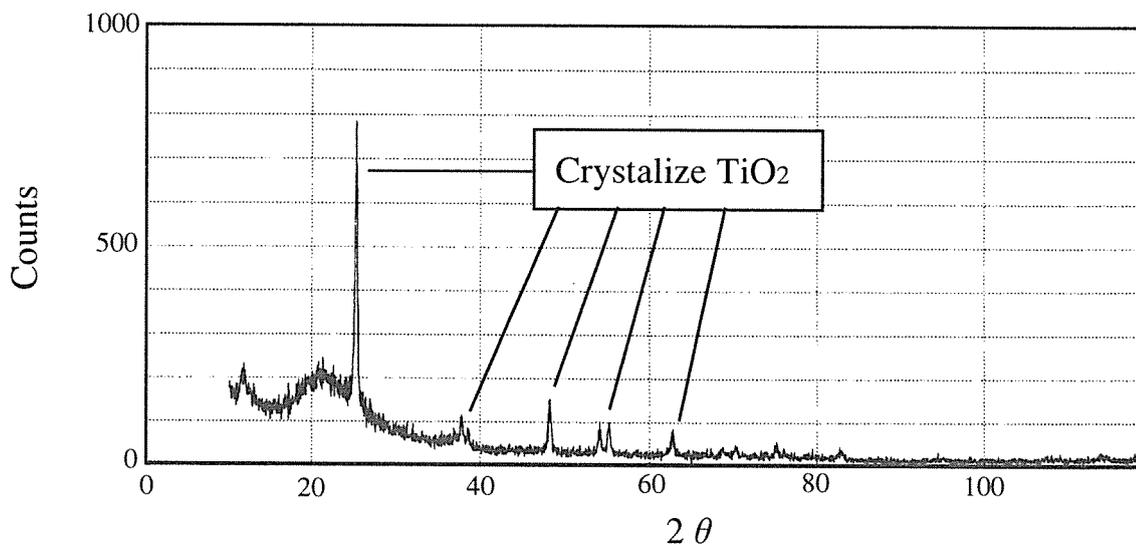


図3 実用化TiO₂/SiO₂多層積層構造反射膜のXRD結果(受け入れのまま)

する.TiO₂/SiO₂系反射膜では,SiO₂膜は使用想定温度(将来的に予想される暴露温度)の1073Kまでおよび膜形成条件(特に投入エネルギー)によらず,常にアモルファス状態であることから,熱劣化に対する影響は少ないと考えられるのに対し,TiO₂膜は比較的低温度での暴露および膜形成条件によって容易に結晶化(今回確認された結晶系はアナターゼ)することから,熱劣化(主要原因については後節で詳述するが,屈折率の温度依存性)への影響は大きいと考えられる.なお,一般にアモルファス体と結晶体を比較した場合,光学定数を含む材料定数の温度依存性は結晶体の方が高いといわれている.

2.2.2 XPSおよびFE-SEMを用いた直接観察による層間反応の確認

図4に実用化TiO₂/SiO₂多層積層構造反射膜の表面におけるXPSワイドスキャン分析の,図5.5にRFスパッタ法によって成膜したTiO₂/SiO₂膜の1073K,3.6ks熱処理後の層間界面近くのXPSデプス分析の結果をO1sの結果として示す.XPSのハイレゾリューション高分解能分析において,式(1)で示したE_Bを精度よく見積もり,ケミカルシフトの有無を調査する(今回の試料において,TiO₂に帰属するO1sのE_Bは529.9eVで,SiO₂に帰属するO1sのE_Bは533eVである)ことによって層間での反応の有無(もし,反応が

生じていた場合O1sのEBは変化し, 529.9 eV, 533 eV とは異なった値になると考えられる)を確認できる.

図4に示すように実用化TiO₂/SiO₂多層積層構造反射膜の最表面はTiO₂膜となっており, SiO₂膜と完全に分かれた積層構造と考えられる。実用化TiO₂/SiO₂多層積層構造反射膜断面(折損破面)のFE-SEM観察によれば, 全層数30の積層構造であることが確認される

また, 図5に示すようにTiO₂/SiO₂膜界面において, 1073 K, 3.6 ksの熱処理後においても, O₂のEBは530 eV (TiO₂に帰属)と533 eV (SiO₂に帰属)の2

つに明瞭に分かれており, 1073 K, 3.6ksの熱処理によっても両者の間に反応等が生じていない。併せて, 1073 K, 3.6 ksの熱処理後のFE-SEM観察でもTiO₂/SiO₂膜界面は明瞭に分かれた構造をしていた。これらのことから, 反応等による層界面の不明瞭化に基づく反射特性劣化は生じないと考えられ, TiO₂/SiO₂多層積層構造反射膜における反射特性の熱劣化原因には反応挙動は関与しないと考えられる。

2.2.3 熱サイクル試験による熱劣化特性の評価

実用TiO₂/SiO₂多層積層構造反射膜付きのリフレクター表面は室温(1.8 ks保持) - 773 K(1.8 ks保持)

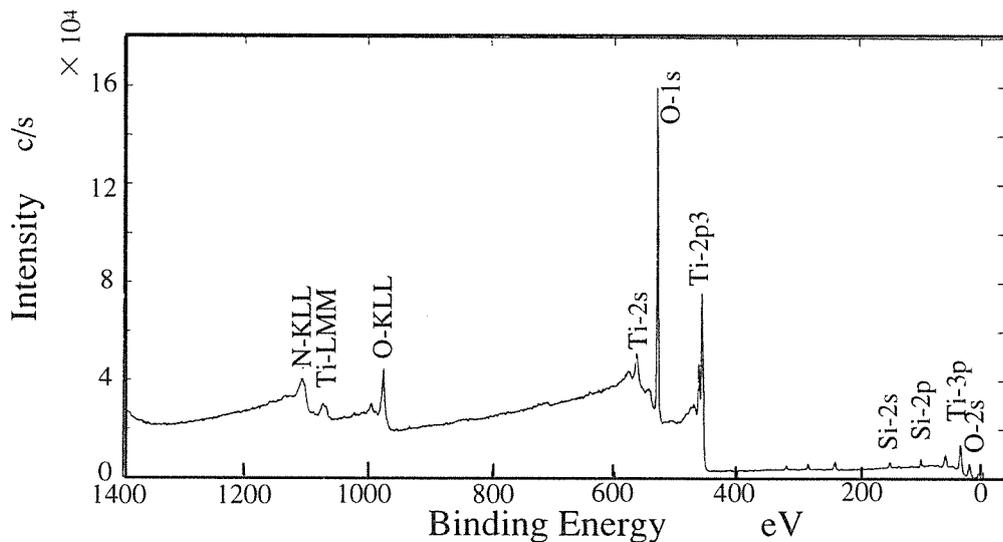


図4 実用化TiO₂/SiO₂多層積層構造反射膜の表面のXPSワイドスキャン分析結果

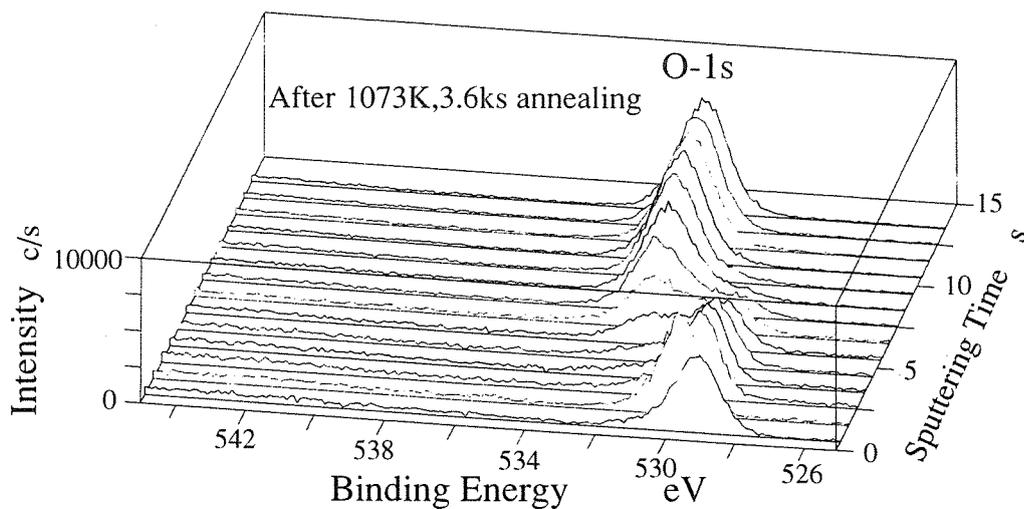


図5 RFスパッタ法によって成膜したTiO₂/SiO₂膜の熱処理後のXPSデプス分析結果

の熱サイクル試験（全繰返し数：50サイクル）後においても、拡大鏡レベルの目視観察では、反射状況にほとんど変化が認められず、また膜の剥離等の損傷も観察されなかった。線膨張係数の違いに基づく膜剥離現象は反射特性の熱劣化原因には直接結びつかないと考えられる。

3. 光干渉効果を利用した耐熱反射膜の試作

3.1 実用 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 多層積層反射膜の膜構造調査

3.1.1 実験方法

用いた試料は外径およそ ϕ 50 mm の半球おわん形状 SiO_2 製リフレクターボディに電子ビーム蒸着法によって $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 多層積層構造反射膜を形成したリフレクター、および同様の形状（厳密には厚さや形状は異なる）を持ち、内面が多面体状であるホウ珪酸ガラス製リフレクターボディにCVD蒸着法によって反射膜を形成したリフレクターである。これらの膜構造の詳細をXPSおよびSIMSデプスプロファイル分析とFE-SEMによる断面観察によって調査した。

3.1.2 結果および考察

図6に電子ビーム蒸着法によって $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 多層積層構造反射膜を形成したリフレクターの反射膜表面近くの断面をFE-SEM二次電子像として示す。また、図7に同様の試料のXPSデプスプロファイル分析結果を示す。両図に示すように電子ビーム蒸着法による

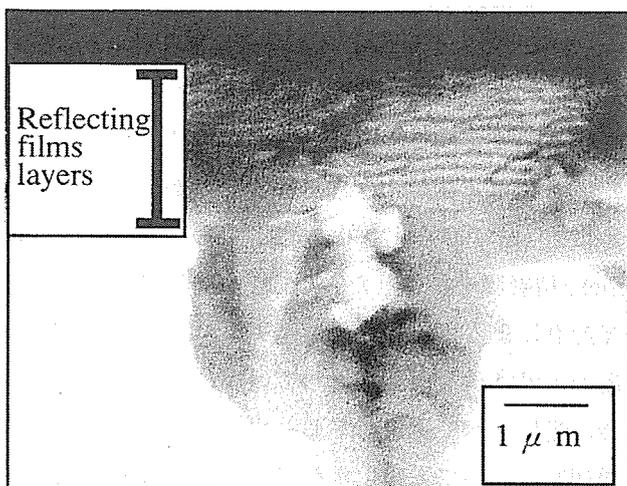


図6 電子ビーム蒸着法によって作製された $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 多層積層構造反射膜の断面

$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 多層積層構造反射膜は単層厚さおよそ 70 nm の全 30 層から成る膜構造である。また、ホウ珪酸ガラス製リフレクターボディにCVD蒸着法によって形成された反射膜は電子ビーム蒸着法によるものと同様、 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 積層構造であった。

3.2 RF スパッター法による反射膜の試作と

反射特性の評価

3.2.1 実験方法

(1) $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 多層積層反射膜の試作

前節で述べた実用 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 多層積層反射膜の膜構造結果を参考にして、 $20^{\circ} \times 20^{\circ} \times 1^{\circ}$ mm の SiO_2 製基板上にRFスパッタ法によって $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 30層積層膜を試作し、分光光度計を用いてその光透過特性を評価し、反射特性の評価に代えた。なお、 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 30層積層膜の単層厚さは一定とし、単層厚さを 20 ~ 100 nm の範囲で変えて、単層厚さと光透過特性との関係を求めた。ここで、RFスパッタ法による成膜条件は予備実験の結果（成膜速度を速くできる条件を選択しても反射膜としての膜質や膜の均一性にはほとんど影響しない）および文献等の調査結果から、 TiO_2 膜、 SiO_2 膜ともにターゲット種類：酸化物（ TiO_2 膜は TiO_2 ターゲット、 SiO_2 膜は SiO_2 ガラスターゲット）、基板温度：473 K、成膜ガス圧：0.6 Pa、ガス導入量：8 SCCM (Ar) および 2 SCCM (O_2)、RF パワー：300W (TiO_2 膜)、250W (SiO_2 膜) とし、成膜時間を適当に選択することで膜厚を変化させた。

併せて、得られた反射特性データを解析し、その結果をもとに光学設計を行い全可視光波長領域反射特性を持つ $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 多層積層反射膜をRFスパッタ法によって試作した。

(2) $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 多層積層反射膜の試作

Ta_2O_5 は TiO_2 よりも比重が重く、高温での特性変化が少ないことが期待される。しかしながら、室温での屈折率はおおよそ 2.2 と TiO_2 の 2.4 に比べ小さいため、高屈折率膜/低屈折率膜多層構造の反射膜に用いた場合、各層境界での反射強度が TiO_2 を用いた場合よりも小さくなると考えられ、 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 多層積層反射膜よりも総積層数を増やす等の対策が必要と予測

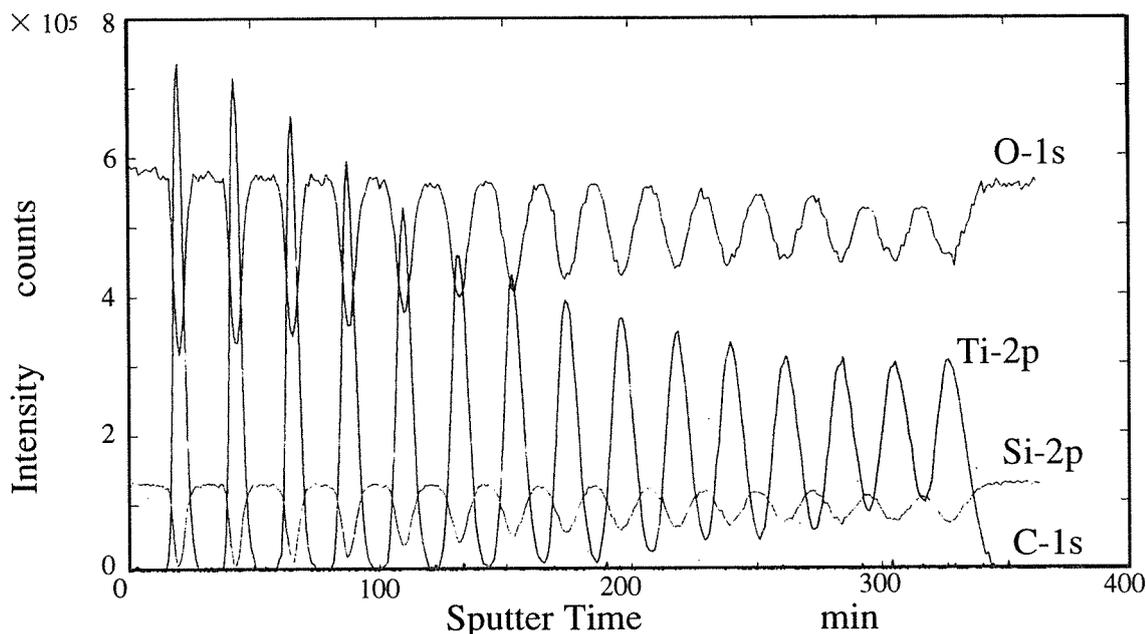


図7 電子ビーム蒸着法によって作製されたTiO₂/SiO₂多層積層構造反射膜のXPSデプスプロファイル分析結果

される。TiO₂/SiO₂積層全可視光波長領域反射膜の試作条件を参考に、総積層数80のTa₂O₅/SiO₂多層積層反射膜を試作した。試作にあたってのRFスパッタ条件はTiO₂/SiO₂多層積層膜作成条件と同様である。試作後、反射特性の熱劣化に強く関係すると考えられる膜の結晶性を、1.1.1節で記述した熱暴露試験と組合せたXRDによって調査した。

3.2.2 結果および考察

(1) TiO₂/SiO₂多層積層反射膜

図8にSiO₂製基板上に作成したTiO₂/SiO₂30層積層膜の分光光度計による光透過特性を示す。図中(a)が単層膜厚おおよそ20nmの、(b)が単層膜厚おおよそ70nmの結果である。単層膜厚おおよそ20nm(全膜厚：おおよそ600nm)の場合、430nm以下の波長の光が透過しておらず、430nm以下の光は作成した30層積層膜で反射されたと考えられる。一方、単層膜厚おおよそ70nm(全膜厚：おおよそ2100nm)の場合、350nm以下の波長の光と520~720nmの範囲の波長の光が透過しておらず、これらの波長領域の光は作成した30層積層膜で反射されたと考えられる。

ここで、TiO₂およびSiO₂単体での光透過特性は

TiO₂がおおよそ350nm以上の波長の光を透過させ、SiO₂がおおよそ160nm以上の波長の光は透過させることから、高屈折率膜/低屈折率膜30層積層構造膜の光干渉効果には、屈折率と併せて膜の単層の厚さが強く影響すると考えられる。換言すると、膜厚のそろった高屈折率膜/低屈折率膜の積層では、可視光全波長領域(λ=350~800nm範囲)に渡る光は反射できず、単層膜厚に応じて(単層膜厚が厚くなると反射できる波長も長くなる)ある中心波長±100~150nmの範囲の光を反射すると考えられる。

以上の結果および考察を踏まえ、20^{mm}×20^{mm}×1^{mm}形状のSiO₂製基板および実用リフレクターを意識したφ50mm形状のSiO₂製基板に単層の膜厚を10層毎に20nmずつ変化させた総膜数50から成るTiO₂/SiO₂積層膜を試作した。試作した50層積層膜の分光光度計による光透過特性を図9に示す。波長900nm程度の赤外領域も一部透過していないが、可視光全波長領域の光はすべて透過しておらず(反射しており)、目視観察においても銀白色を呈していた。現在実用化されている反射膜と同等の反射特性を有すると考えられる。なお、厳密な意味での実用膜においては、使用目

的によって反射すべき波長範囲が細かく規定されているが、今回単層の膜厚と反射波長との関係が明らかとなったことで、これら細かなスペックにも対応可能と考えられる。さらに、現在着色法によって作成されている可視光フィルター等への発展も期待される。

(2) Ta₂O₅/SiO₂ 多層積層反射膜

図 10 に試作した Ta₂O₅/SiO₂ 80 層積層膜の分光光度計による光透過特性を示す。TiO₂/SiO₂ 50 層積層膜と同様、可視光全波長域の光はすべて透過しておらず（反射しており）、目視観察においても銀白色を呈していた。TiO₂ よりも屈折率の小さい Ta₂O₅ を用い

た Ta₂O₅/SiO₂ 積層膜においても現在実用化されている反射膜と同等の反射特性を保有させることができると考えられる。

また、反射特性の熱劣化に強く関係すると考えられる膜の結晶性については、XRDの結果から Ta₂O₅ 膜は 873 K の熱暴露までアモルファス状態を維持し、973 K の熱暴露によって結晶化しており、TiO₂ 膜よりも耐熱温度は高いと考えられる。ただし、結晶化した Ta₂O₅ 膜は多結晶化に伴い白濁化しており、結晶化した後の反射特性は TiO₂/SiO₂ 系反射膜に比べ、急激に劣化すると考えられる。

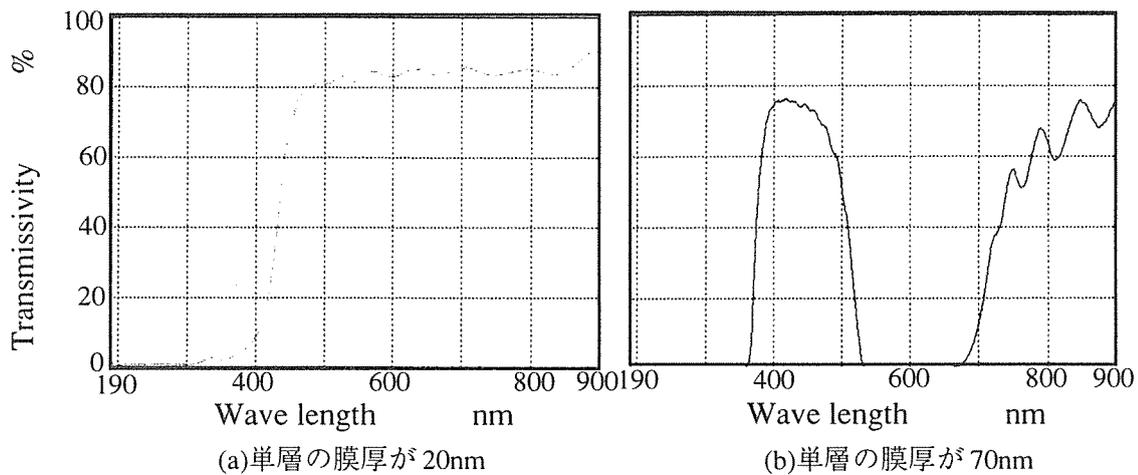


図 8 SiO₂ 製基板上に作成した TiO₂/SiO₂ 30 層積層膜の光透過特性

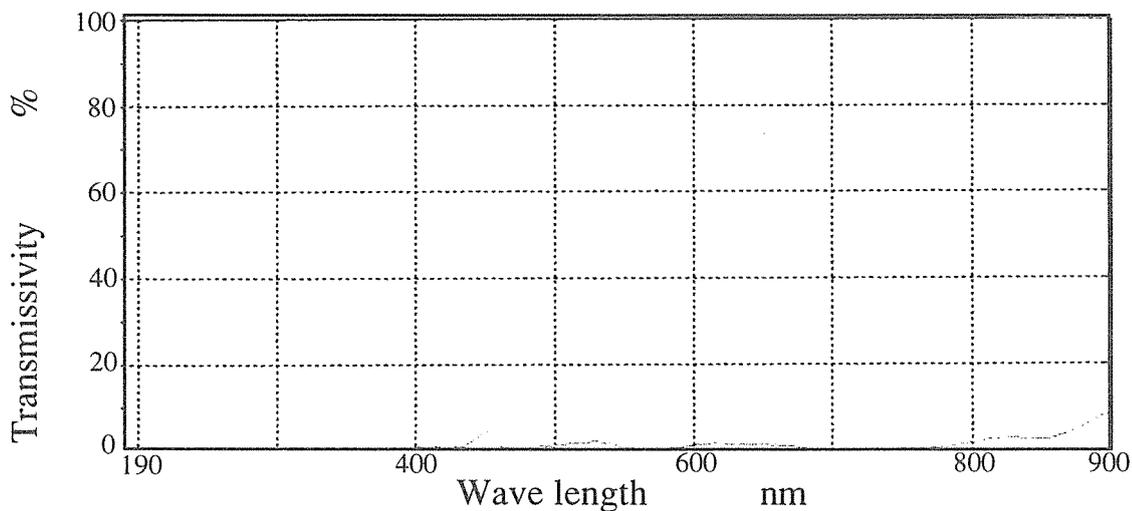


図 9 可視光全波長領域を反射するように光学設計して試作した TiO₂/SiO₂ 50 層積層膜の光透過特性

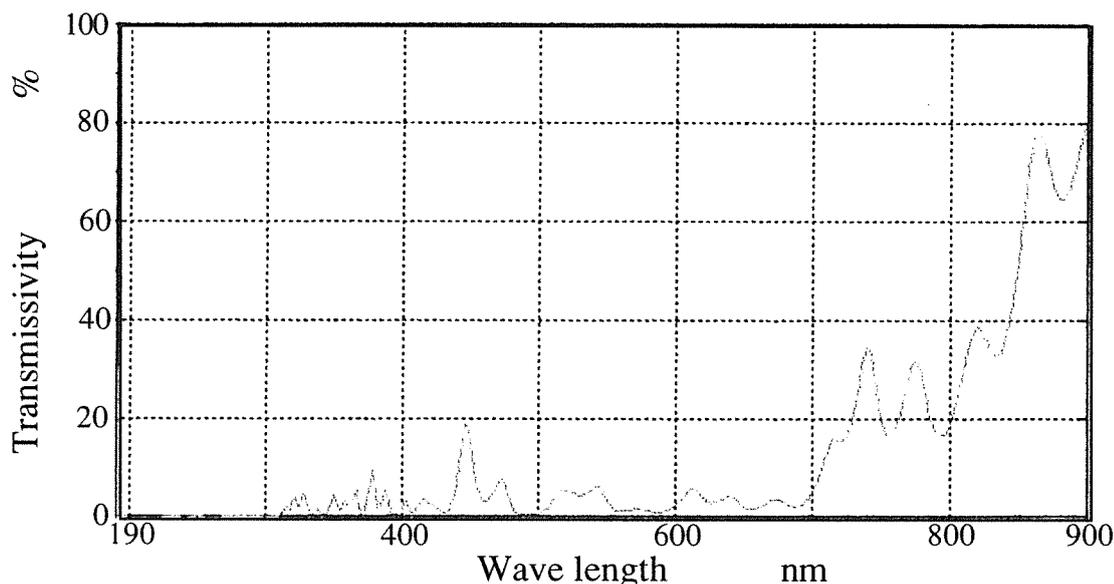


図 10 可視光全波長領域を反射するように光学設計して試作した Ta₂O₅/SiO₂ 50層積層膜の光透過特性

4. おわりに

プロジェクター用リフレクター等に用いられる TiO₂/SiO₂系積層構造反射膜の熱劣化特性を膜間の反応や膜の結晶化の観点から調査するとともに、積層膜の構造等詳細が不明である実用 TiO₂/SiO₂系積層構造反射膜の積層順、各層毎の膜厚および膜総数等を調査・検討した。併せて、調査結果に基づいた光学設計を行い、可視光のみを反射し、赤外領域波長光を透過させる積層構造反射膜をRFスパッタ法によって試作した。得られた結果をまとめると以下のとおりである。

- (1) 1073 K の高温暴露においても TiO₂/SiO₂膜間には反応は生じない。換言すると、TiO₂/SiO₂膜間反応は反射特性の熱劣化に関与しない。
- (2) 室温-773 K の熱サイクル試験（全繰返し数：50 サイクル）によっても、TiO₂/SiO₂積層膜に剥離等は生じない。換言すると、線膨張係数の違いに基づく膜剥離現象は反射特性の熱劣化に影響しない。
- (3) 膜の状態（結晶、アモルファス）は間接的に反射膜

の熱劣化に影響する。

- (4) SiO₂膜は想定使用温度の 1073 K までアモルファス状態を維持し、TiO₂膜は比較的低温（膜作成条件によっては室温）で結晶化する。そして、Ta₂O₅膜の結晶化温度はおおよそ 973 K であり、TiO₂膜に比べより高温まで熱劣化が生じにくい。
- (5) 熱劣化の主因として、使用材料の屈折率の温度依存性が考えられる。
- (6) 電子ビーム蒸着法によって作成されている実用反射膜の代表的構造は TiO₂/SiO₂積層構造、全層数=30、全膜厚=約 2 μm である。
- (7) 単層膜厚が一定である高屈折率膜/低屈折率膜の積層では、可視光全波長領域（λ=350~800nm 範囲）に渡る光は反射できず、ある中心波長±100~150 nm の範囲の光を反射する。そして、その中心波長は単層膜厚の厚さに依存する。
- (8) RFスパッタ法によって試作した TiO₂/SiO₂ 50層積層膜および Ta₂O₅/SiO₂ 80層積層反射膜は銀白色を呈しており、可視光全波長領域の光を反射する。