

光反射・透過・吸収スペクトルの 自在制御に向けた光学薄膜材料の開発

石井 暁 大*

1. はじめに

この度は、第34回日本金属学会奨励賞を頂き、感謝申し上げます。本記事の執筆の機会も頂き、大変光栄である。私は、東北大学マテリアル・開発系の高村仁教授が主宰する研究室にて、学部・修士・博士課程を一貫してご指導頂いた。在学中より、パルスレーザー堆積(PLD)法と密度汎関数理論(DFT)と一般化勾配近似(GGA)に基づく第一原理計算を中心とした手法で、光学薄膜材料の開発に取り組んできた。博士号取得後は、米国 Clemson University にてポスドクとして固体酸化物型燃料電池や水蒸気電解セル、二次電池に関するエネルギー材料について研究した。その後、再び高村仁教授が主宰する研究室にて、助教として研究する機会を頂き、現在は光学分野とエネルギー分野に関する新材料開発を中心に研究している。

本稿では、本受賞の対象研究である、光学薄膜材料の開発に関する研究成果について紹介する。光学薄膜は、光反射・透過・吸収スペクトルを制御する機能膜である。制御するスペクトル形状や波長域により、可視光反射防止コーティングや誘電体ミラー、近赤外バンドパスフィルターなどと呼ばれることも多い。これらの光学薄膜は、ショーウィンドウ、レンズ、リフレクタ、イメージセンサ、電子ディスプレイ、太陽電池、レーザー発振、など光が関与する製品の多岐にわたって応用され、現代社会を支えている。

光学薄膜の構造模式図を図1に示す。反射・透過スペクトルの制御には光干渉効果を用いるため、屈折率の異なる透明薄膜を、ナノレベルで厚さを制御しながら、基材に多数積層させる必要がある。これには通常スパッタリングなどの物理

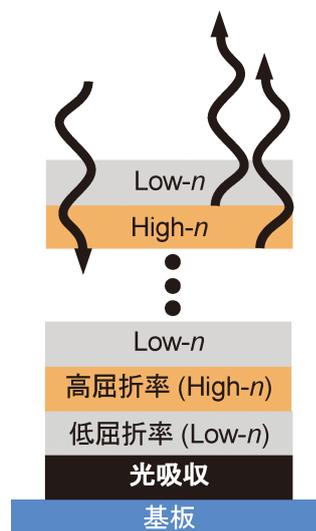


図1 屈折率界面で生じる反射光の干渉や光吸収層により、光学薄膜が光反射・透過・吸収スペクトルを制御する模式図。(オンラインカラー)

気相蒸着法が用いられる。吸収スペクトルの制御については、バンド間遷移など物質そのものの光吸収能を活用することが多い。こちら、既存材料で所望の吸収スペクトルを得るには複数の光吸収層の積層が必要になる。

これら積層構造の最適化アルゴリズムは1980年代にはすでに醸成され、光学薄膜による光反射・透過・吸収スペクトルの自在な制御が実現されてきた。例えば、61層の積層によりタージ・マハルの外形に合うように反射率スペクトルを制御した光学フィルターや⁽¹⁾、26層の積層により出雲大社の外形に透過率スペクトルを制御した光学フィルター⁽²⁾、な

* 東北大学大学院工学研究科知能デバイス材料学専攻; 助教(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-02)
Development of Optical Thin-film Materials for Flexible Control of Light Reflection, Transmission, and Absorption Spectra; Akihiro Ishii
(Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai)
Keywords: optical thin films, high refractive index, transparent, visible-light absorption, pulsed laser deposition
2024年10月31日受理[doi:10.2320/materia.64.81]

どが発表されている。しかし、自在な制御には多数の積層が必要のため、高性能な光学薄膜は高コストで普及しにくい状況にある。にも関わらず、光学薄膜で用いられる材料は、古くから知られる既知材料ばかりであり、新材料を開発して反射・透過・吸収スペクトル制御に必要な積層数を減らそうとする試みは少ない。

そこで、筆者は、独自の材料設計指針を構築しながら、多様な薄膜材料を比較的容易に合成可能なイオンビーム付きPLD装置と分光エリプソメーターによる光学物性解析技術、さらにDFT-GGA計算を駆使して、反射・透過・吸収スペクトル制御に要する積層数を減らせる新材料を開発してきた。これまで開発した、高屈折率な透明薄膜材料、および、可視光全域を強く等しく吸収する黒色薄膜材料について、以下に紹介する。

2. 高屈折率な透明薄膜材料の開発

反射・透過スペクトル制御に必要な積層数を減らすには、屈折率界面での反射率を高めて可干渉光を増やすことが有効である。物質の屈折率とバンドギャップ(E_g)には、負の相関がある(図2)。そのため、制御する波長域ごとに異なる高屈折率透明材料が用いられてきた。可視光域で透明な既知材料の中で、最も高い屈折率を示すのはルチル型 TiO_2 である。 TiO_2 の多形のうち、ルチル相は熱力学的に最安定だが、光学薄膜基板や低屈折率透明層としてよく用いられる SiO_2 (ガラス) 上では、屈折率が比較的に低いアナターゼ型 TiO_2 が一般的に生成する。これは、アナターゼ型の表面エネルギーが比較的低いためである⁽³⁾。十分に粒成長を進めれば、ルチル型 TiO_2 薄膜も作製できるが、表面粗さが大きくなり光学薄膜には不適となる。

表面平滑な高屈折率透明ルチル型 TiO_2 薄膜を作製する方策として、酸素空孔の導入に注目した。これは、酸素欠損のある $\text{TiO}_{2-\delta}$ (すなわち $2[\text{V}_\text{O}^\bullet] = [\text{e}']$) は、熱酸化でアナターゼ

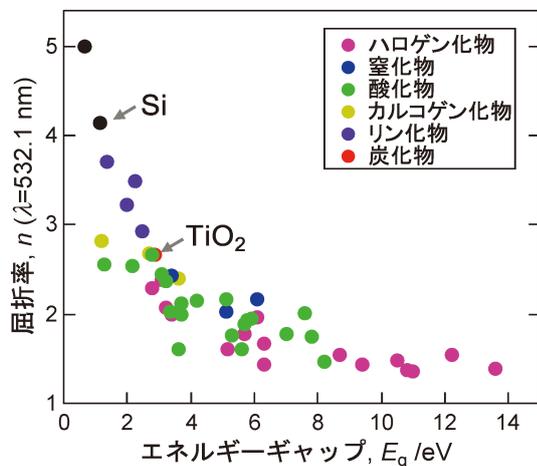


図2 閉殻電子配置の典型的な二元系材料およびSiやGe(黒丸)の屈折率とバンドギャップ。(オンラインカラー)

相よりもルチル相になりやすいことから着想を得た。だが、単に $\text{TiO}_{2-\delta}$ 薄膜を熱酸化しただけでは、酸化温度で粒成長が過度に進展し、表面が平滑にならない⁽⁴⁾。そこで、熱酸化を不要とするために、 TiO_2 薄膜に閉殻な電子配置のアクセプターとなる Al^{3+} や Mg^{2+} を固溶させ、その電荷補償で酸素空孔を導入する(すなわち $[\text{Al}_\text{Ti}] = 2[\text{V}_\text{O}^\bullet]$ や $[\text{Mg}_\text{Ti}] = [\text{V}_\text{O}^\bullet]$) ことを着想した。 Al^{3+} や Mg^{2+} は熱力学的平衡状態では TiO_2 に固溶しないが、 Al^{3+} や Mg^{2+} を含む TiO_2 ターゲットを用いてPLD法で薄膜を作製すると、比較的低温の 350°C 程度でルチル微結晶からなる平滑(表面粗さ 1 nm 以下)な高屈折率透明ルチル型 TiO_2 薄膜が得られた⁽⁵⁾⁽⁶⁾。 Al^{3+} を含むルチル型 TiO_2 薄膜では、部分的に Al^{3+} アクセプターが析出せずに凍結されたルチル型 TiO_2 が認められた(図3(a))。この微細組織は Mg^{2+} 添加の場合も同様だった。プラズマの急冷過程を含むPLD法でも材料合成により、アクセプターが析出できずに凍結され、それによりルチル相の生成が誘起されたと考えられる。

このアクセプター添加によるルチル相生成誘起効果は、酸素欠損による不透明化が顕著にならない程度の低酸素分圧下で成膜した場合のみ認められた。そのため、アクセプターがルチル相の生成を促進したメカニズムのカギは、アクセプターの電荷補償で導入された酸素空孔($[\text{Al}_\text{Ti}] = 2[\text{V}_\text{O}^\bullet]$)と、

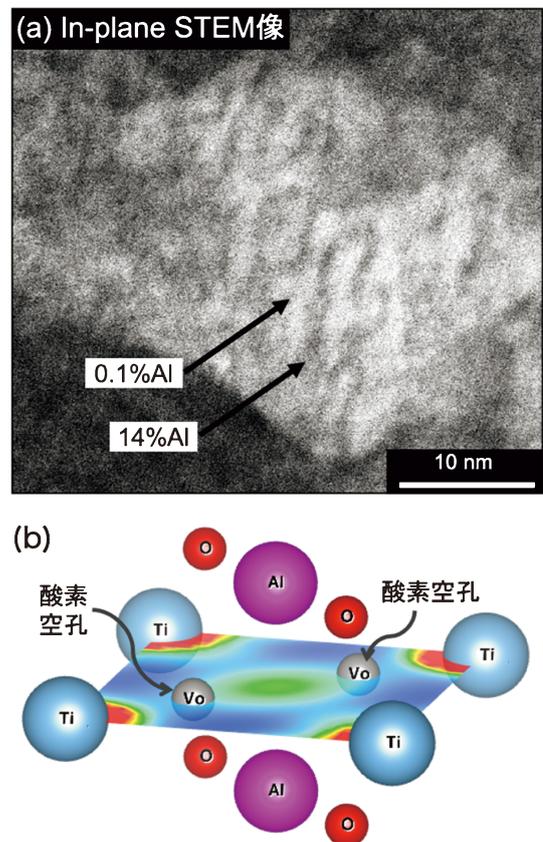


図3 (a) 高屈折率透明ルチル型 Al^{3+} 添加 TiO_2 薄膜の in-plane 走査型透過電子顕微鏡像、および、(b) その Al リッチ部に存在が示唆された会合欠陥。(オンラインカラー)

わずかな酸素欠損のため導入された酸素空孔($2[V_{O}^{\bullet}] = [e']$)が共存することにあると考えた。その共存状態の欠陥配置は、DFT-GGA 計算により、 $2e' - 2V_{O}^{\bullet} - 2Al_{Ti}$ の会合状態と示唆された(図3(b))。この会合欠陥の生成は、電気化学的な酸化還元挙動からも支持された⁽⁷⁾。よって、この会合欠陥がルチル相の核生成点と推察される。Ti-O系には、TiO₂からわずかに酸素欠損したマグネリ相Ti_nO_{2n-1}があり、その結晶構造にはルチルブロックが含まれる。よって、アクセプターと酸素空孔の会合欠陥がマグネリ相様のルチル核生成点として機能したと推察される。

このアクセプター添加により作製されるルチル型TiO₂薄膜は、光学薄膜で通常使用される非晶質またはTiO₂薄膜に比べ、屈折率が0.3ポイント高い。この高屈折率ルチル型TiO₂薄膜を通常のTiO₂薄膜に代替して用いれば、例えば、垂直反射率99%以上の可視光誘電体ミラーの作製に要する積層数を15層から11層に削減できると試算される。研究レベルでは、高屈折率ルチル型TiO₂薄膜を用いた誘電体ミラーの作製にも成功している⁽⁵⁾。

さて、以上までの研究では、既知の高屈折率透明材料を光学薄膜へ応用可能にしたが、もし、既知材料より屈折率の高い新規な透明材料を発見できれば、光学薄膜のみならず光学分野に大きなインパクトがある。屈折率とE_gには負の相関があるが(図2)、よく見ると、同様のE_gでも屈折率はばらついている。この要因を理解すれば、未踏の高屈折率を示す透明材料を開発できると考えた。

決められたE_gで高屈折率を実現するための筆者が理解したカギを図4にまとめた。屈折率の起源は電子分極であるから、重元素からなる稠密な結晶構造の物質は電子密度が高いため高屈折率となる。これは、ほとんどE_gが同じアナターゼ型とルチル型のTiO₂で、約10%高密度なルチル型の方が高屈折率なことからも理解される。高屈折率を示すもう一つのカギは、電子分極(Lorentz 振動子)の共鳴振幅増加である。そのためには、屈折率の虚数項である消衰係数のピークを強めればよい。これはすなわち、バンド間遷移による光吸

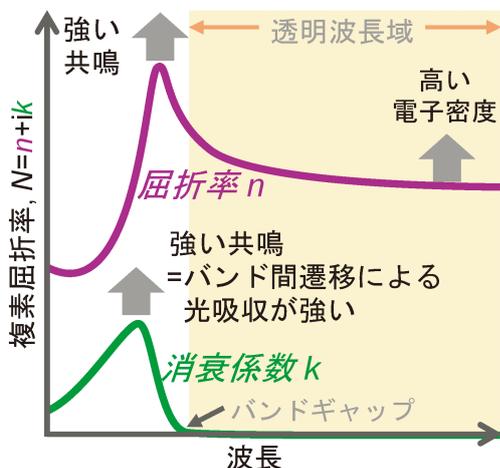


図4 高屈折率な透明材料を開発する指針。(オンラインカラー)

収を強くすることに対応するので、バンドギャップ近傍の結合状態密度が大きい電子構造の材料が高屈折率になると考えられる。実際、代表的な高屈折率透明酸化物であるTiO₂では伝導帯下端がTi 3d軌道なため結合状態密度は大きい一方で、代表的な低屈折率透明酸化物であるSiO₂では伝導帯下端がSi 3sおよび3p軌道であり結合状態密度は小さい。

以上の理解に基づけば、重元素に富み、稠密な結晶構造で、伝導帯下端や価電子帯上端がd軌道やf軌道で構成される材料が、高屈折率透明材料として理想的と考えられる。そこで、注目した材料系がハーフホイスラー化合物 $\alpha\beta\gamma$ である。本材料は、岩塩型副格子 $\alpha\gamma$ に閃亜鉛鉱型副格子 $\alpha\beta$ および $\beta\gamma$ が重なった稠密な結晶構造からなる三元系化合物で、 α および β は遷移金属元素、 γ はpブロック元素なため重元素に富む。伝導帯下端や価電子帯上端はd軌道を主とするため結合状態密度も大きい。E_gは各元素の価電子数が計18の場合に、 α -d軌道と β -d軌道の相互作用で1eV程開くため、近赤外域で透明な高屈折率材料になる可能性がある。だが、これまでハーフホイスラー化合物は高屈折率透明材料として注目されていなかった。

DFT-GGA 計算で得られたハーフホイスラー化合物 $\alpha\beta\gamma$ の屈折率とE_gの関係を図5に示す⁽⁸⁾。なお、modified Becke-Johnsonポテンシャルを用いた計算でもE_gは同様だった。代表的な近赤外域で透明な高屈折率材料であるSi(E_g ≈ 1.1 eV)の屈折率がこの波長域で3.5程度なことを鑑みると、ハーフホイスラー化合物の屈折率は著しく高い。これは、ハーフホイスラー化合物は重元素に富み、稠密な結晶構造で、結合状態密度が大きいためと考えられる。特定の組成でのみE_gが比較的広がるメカニズムは、有効核電荷で主に決定される α -d軌道と β -d軌道のエネルギー差にあることも明らかにした。現在、近赤外域で透明かつ超高屈折率なハーフホイスラー化合物の合成に取り組んでいるところである。

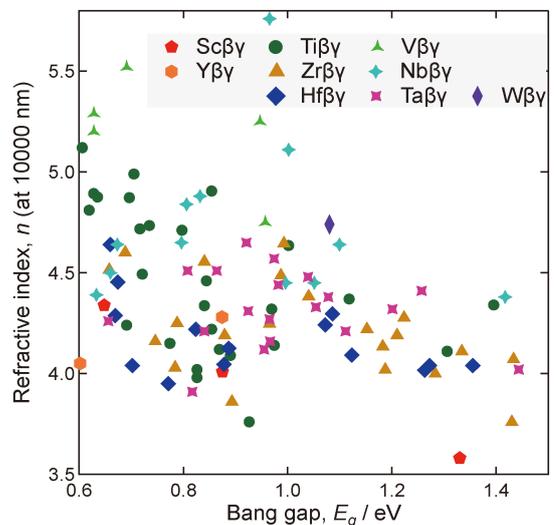


図5 DFT-GGA 計算されたハーフホイスラー化合物 $\alpha\beta\gamma$ の屈折率とバンドギャップ。(オンラインカラー)

3. 可視光全域を強く等しく吸収する黒色薄膜材料の開発

可視光全域を強く、かつ、一定強度で吸収する光吸収層を含む反射防止コーティングは、光学機器の眩光低減技術や、電子ディスプレイの黒色部を美しく表現する新技術として期待されている。しかし、カーボン系の黒色材料は表面粗さが大きいと光学薄膜に応用できない。CrO_x や Fe₃O₄ などの既知の黒色材料も、可視光吸収強度の波長依存性が大きいと、反射防止膜に用いる際は複数の光吸収層を積層する必要が生じる問題がある。そのため、可視光全域を強く、かつ、一定強度で吸収する黒色薄膜材料を新たに開発する必要があった。

筆者は、その材料設計として、バンド間遷移によって短波長ほど光を強く吸収する特性を示す誘電性物質(バンド構造として絶縁体の物質)に、遍歴性の強い電子をドーピングすることを着想した(図6)。ここで、バンド間遷移による光吸収は比較的波長依存性が強いので、その緩和のため、誘電性物質は E_g 1 eV (≈ 1240 nm) 程度の間接禁制遷移型ナローギャップ半導体が好ましい。

そこで、間接禁制遷移型ナローギャップ半導体である NbO₂ に注目した。本材料は 1080 K 以下で Nb-Nb 二量体を形成して Nb 4d 軌道の縮退が解け、1 eV 程度の間接禁制遷移型の E_g を呈する。よって、NbO₂ は E_g より短波長の光を吸収し、その吸収強度は波長が短いほど緩やかに強くなると予想される。実際、PLD 法で作製した NbO₂ 薄膜は、その予想通りの可視光吸収性を示した(図7赤線)。ただし、赤色光の吸収が比較的弱いため、可視光全域の等強度吸収にはやはり遍歴性電子ドーピングが必要である。なお、紫外域での強い波長依存性は、O2p-Nb4d 間の許容遷移によるものである。

NbO₂ への遍歴性電子ドーピングのため、TiO_{2-δ} を添加した。NbO₂ と TiO_{2-δ} は共に低酸素分圧下で生成し、それらは互いによく固溶する。Ti-Nb 間は二量体とならないため、TiO_{2-δ} 添加により電子ドーピングされる。実際に TiO_{2-δ}-NbO₂ 固溶体薄膜を作製したところ、30~75 mol% Ti 添加により、可視光全域をほぼ等しい強度で吸収する特性が得られた(図7青線および緑線)⁽⁹⁾。この TiO_{2-δ}-NbO₂ 系黒色膜

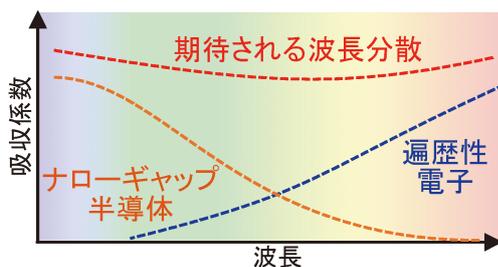


図6 可視光全域を強く等しく吸収する黒色薄膜材料の設計指針。(オンラインカラー)

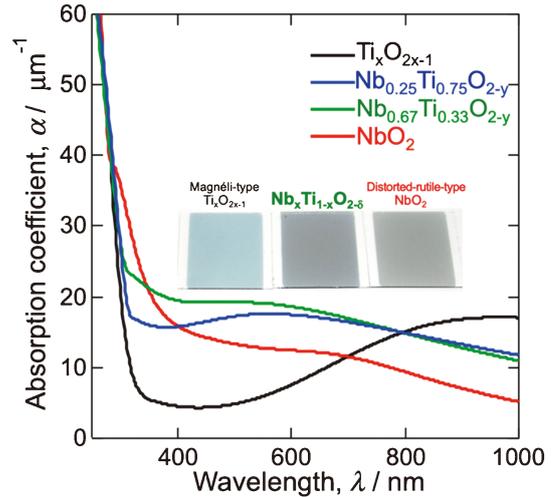


図7 TiO_{2-δ}-NbO₂ 系薄膜の光吸収係数の波長依存性。無アルカリガラス基板上的の試料写真も示す。(オンラインカラー)

は、X線回折やラマン分光、分光エリプソメトリーにより、Nb-Nb 二量体と Nb および Ti 単量体が不規則化した単相材料と判断され、微結晶からなるため表面粗さが 1 nm 以下で光散乱の影響を強く受けず、黒色反射防止コーティングの光吸収黒色層として応用可能である。実際、TiO_{2-δ}-NbO₂ 系黒色層を TiO₂ 系高屈折率透明層および SiO₂ 系低屈折率透明層と組み合わせて、黒色反射防止膜の作製に成功している⁽¹⁰⁾。

TiO_{2-δ}-NbO₂ 系黒色膜では、遍歴性 Ti/Nb d 電子による光吸収と Nb4d-Nb4d 間バンド遷移に由来する光吸収を組み合わせ、波長依存性の少ない可視光吸収特性を実現した。だが、この材料設計では d 電子のない Ti⁴⁺ が可視光吸収に寄与しないため、光吸収係数が約 20 μm⁻¹ と比較的弱い。

そこで、同様の材料設計だが、可視光吸収に寄与しないカチオンを含まず、強く光吸収する TiN 系黒色薄膜を開発した⁽¹¹⁾。TiN は、遍歴性 Ti d 電子および N2p-Ti3d 間遷移により、可視光長波長域および短波長域で大きい光吸収係数を示すが、中間波長域の吸収が比較的弱いため、そのままでは黒色層への応用に向かない。そこで、部分酸化して N2p-Ti3d 間遷移による光吸収を弱めるべく、窒素イオンビーム付きパルスレーザー堆積装置にて TiO₂ をターゲットにして岩塩型 TiO_xN_y 系多結晶体を作製したところ、窒素イオンビームの放電電圧が高い場合に、可視光全域を等強度で吸収する試料が得られた(図8(a))。この試料には、イオンソース部材に由来すると考えられる Fe および W がそれぞれ 22 mol% および 11 mol% 含まれ、それらが岩塩型結晶中に均一に分布していた。DFT-GGA 計算により、TiO_xN_y 系岩塩型格子に固溶した Fe と W の電子状態を求めたところ、それらの d 電子は Ti 3d バンドの低エネルギー側に弱く局在していた。すなわち、この試料では、遍歴性 Ti d¹ 電子による光吸収と N/O2p-Ti3d 間遷移による光吸収に、弱局在性 Fe/W d 電子のバンド間遷移による光吸収が加わって、可視

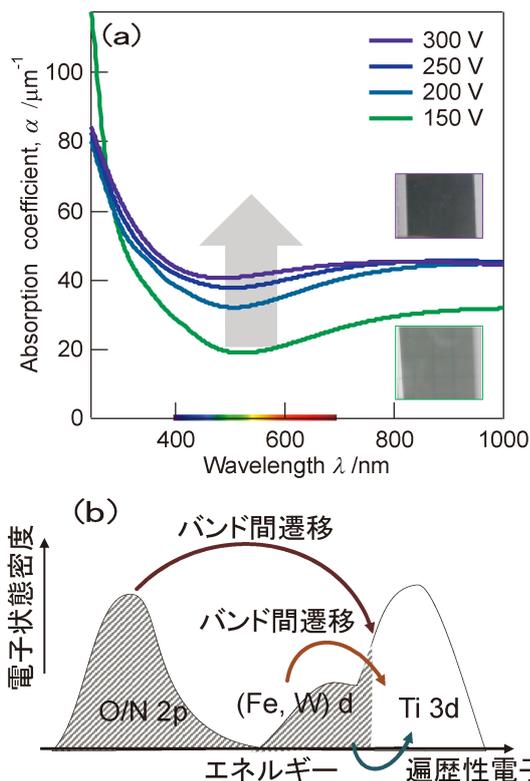


図8 (a) TiO_xN_y 系薄膜の光吸収係数の波長依存性。無アルカリガラス基板上の試料写真も示す。(b) TiO_xN_y 系黒色膜の光吸収メカニズム。(オンラインカラー)

光全域を等強度吸収する特性が得られたと考えられる(図8(b))。この TiO_xN_y 系黒色膜の吸収係数は $40 \mu\text{m}^{-1}$ に達する。これはよく知られた黒色材料であるグラファイトの吸収係数よりも高い。

以上に述べた $\text{TiO}_{2-\delta}\text{-NbO}_2$ 系黒色膜および TiO_xN_y 系黒色膜では、可視光全域をほぼ等しい強度で吸収するメカニズムは基本的に同じである。すなわち、遍歴性電子およびバンド間遷移による可視光吸収が単一相で同時に発現し、そのバランスが容易に調節できることが鍵である。 E_g が小さいほど $\text{TiO}_{2-\delta}\text{-NbO}_2$ 系黒色膜のように等強度吸収性は高まるが、多少 E_g が大きくても、 TiO_xN_y 系黒色膜のように弱く局在した不純物準位を導入すれば、可視光全域をほぼ等しい強度で吸収する。この材料設計に基づけば、他の材料系でも可視光全域を等強度吸収する黒色膜となると考えられる。

さて、黒色反射防止コーティングはタッチパネルディスプレイへの応用も期待される。一般的に用いられる静電容量方式のタッチセンサーは、タッチ位置と透明電極間の距離に依存する容量結合値の変化を観測するため、タッチセンサーの上に塗布される黒色反射防止コーティングの各層には高い電気的絶縁性(膜抵抗でおよそ $10^8 \Omega/\square$ 以上)が要求される。だが、先に述べた黒色膜は遍歴性電子を有する単相材料なため、膜抵抗値は高々 $10^4 \Omega/\square$ オーダーである。

黒色絶縁薄膜材料を開発すべく、図6の材料設計のうち、可視光長波長側の吸収機構をプラズモン共鳴吸収で代替

した材料設計を着想した。プラズモン共鳴は、絶縁性マトリックス中に遍歴性電子を有するナノ粒子を分散させたサーメット組織で発現するため、材料全体では絶縁体となる。プラズモン共鳴波長は粒子形状や大きさに依存するため、PLD法で作製すれば多様な形状・サイズのナノ粒子が生成し、可視光長波長域全体を吸収すると期待した。なお、この金属と誘電体の電気・光学的性質の差異を利用したジョブシェアリング型の黒色絶縁材料の設計は、ナノフィラメント分散型透明導電体の材料設計と類似している。

黒色絶縁薄膜材料において、プラズモン共鳴粒子の材料としては、非平衡性の強い物理蒸着プロセスでも絶縁性マトリックスから分相しやすい貴金属のうち、比較的安価な Ag が好ましいと考えた。一方で、マトリックス材料としては、卑なカチオンからなるナローギャップ誘電体である Fe_2O_3 (E_g 2.1 eV \approx 590 nm) を選択した。この Ag ナノ分散 Fe_2O_3 では、 Fe_2O_3 のバンド間遷移による光吸収に加え、様々なサイズの

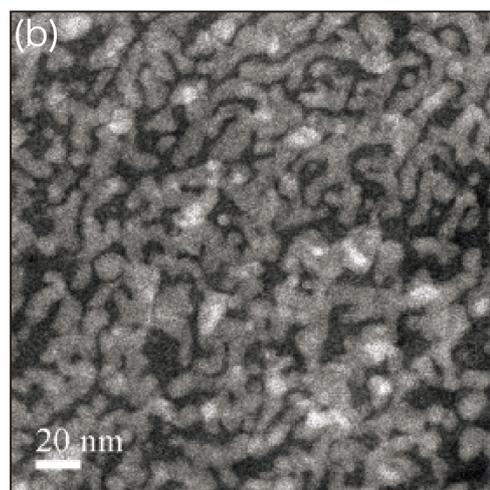
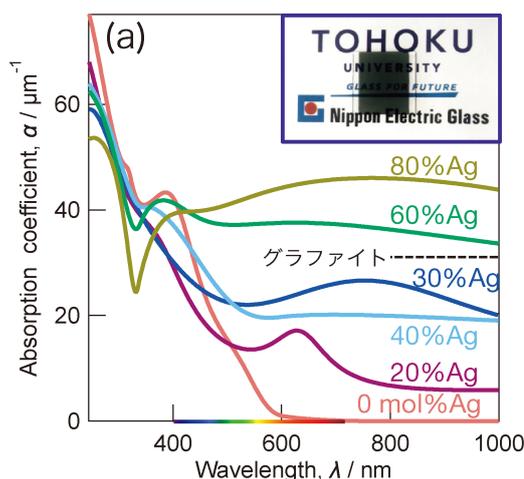


図9 (a) Ag- Fe_2O_3 系薄膜の光吸収係数の波長依存性、および、無アルカリガラス基板上の 60 mol% Ag 試料写真。比較のためグラファイトの吸収強度も示す。(b) 60% Ag 試料の in-plane 走査型透過電子顕微鏡像(白色: Ag 粒子, 灰色: Ag と Fe_2O_3 の混相, 黒色: Fe_2O_3)。(オンラインカラー)

