

要

旨

Motofumi Suzuki, Yasunori Taga

Agと誘電体(SiO2またはTa2O5)の2方向斜め蒸着に よって作製した薄膜の光吸収の異方性と微細構造を明 らかにした。Agの堆積量を小さくした場合,微細な コラム構造が誘電体の蒸気流の入射方向に傾いて成長 し,Agは金属微粒子となってコラム構造中に分散す る。光透過率は,光の入射角,偏光状態,さらに誘電 体の屈折率に強く依存する。このような光学特性は, 2軸性のマトリックスに埋め込まれたAg微粒子中の自 由電子の光-プラズマ共鳴で定性的に理解できる。さ らに,Agを膜の垂直方向に関して誘電体の蒸着方向 の反対側から蒸着すると,Ag微粒子の分布がコラム に沿った方向で密となり,これによって光吸収の異方 性が増大し,応用上有益な偏光特性と角度選択透過性 を得ることができる。金属 - 誘電体の2方向斜め蒸着 膜の光吸収の異方性は,耐久性に優れた無機偏光膜や, エネルギー効率を向上させる角度選択コーティングと して有望である。

### Abstract

An attempt has been made to clarify the anisotropy in the optical absorption and nanostructure of thin films prepared by oblique codeposition of Ag and an insulator (SiO<sub>2</sub> or Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). At a low concentration of Ag, the columnar structure grows toward the incident direction of vapor flux of the insulator, and Ag is dispersed in that structure as small metallic particles. The optical transmittance is strongly dependent on the angle of incidence of the light, the degree of polarization of incident light and the refractive index of the insulator. These properties can be

mainly interpreted in terms of the plasma resonance of free electrons in the small Ag particles embedded in the biaxial matrix. Furthermore, an inhomogeneous distribution of Ag particles is obtained when the Ag is deposited from the side of the normal to the film surface opposite to that of the incident direction of the insulator. As the result, the optical anisotropy is enhanced, and useful polarization and angular selective properties have been achieved. The anisotropic optical absorption of metal and insulator hybrid films can be used as an inorganic polarizer.

キーワード

光学的異方性,偏向膜,角度選択透過膜,2方向斜め蒸着,光プラズマ共鳴

## 1. はじめに

近年の高度情報化に伴い情報を伝達する媒体として の光の制御や,表示素子の小型化による液晶の普及に おいて, 偏光板や位相差板などの光学異方性を利用し た光学素子へのニーズはますます高まりつつある。従 来,光学計測用に用いられてきた単結晶を用いた偏光 プリズムや位相差板は,抜群の性能を有するが,高価 であることと大面積の素子を作ることが難しいことか ら,大量生産には向いていない。一方,伸延した高分 子を利用した素子は安価で,大面積の素子を作ること ができるため,液晶表示素子などに大量に利用されて いる。しかしながら高分子系の素子は,熱や紫外線な どで分解するという高分子特有の弱点を持っており, 自動車の車内のように,紫外線や熱にさらされる環境 下では,耐久性に問題がある。Motohiro and Tagaは酸 化物の斜め蒸着膜で,高分子の欠点を克服し,安価で 高性能の無機の薄膜位相差板の開発に成功したが1), 可視領域での無機の薄膜偏光板については報告例がな い。Smithらは、金属の斜め蒸着膜の透過率が、入射 光の入射角に依存することに着目し,角度選択コーテ ィングを提案している2~5)。彼らは金属斜め蒸着膜の 薄膜偏光板への応用についても言及しているが,角度 選択透過性, 偏光性のいずれにおいても満足な異方性 は得られていない。

我々は,誘電体に埋め込まれた金属微粒子が,周り の誘電率に依存した光-プラズマ共鳴を示すことに着 目し,複屈折を持つ酸化物斜め蒸着膜に金属微粒子を 埋め込めば大きな光吸収の異方性を実現できると考え た。金属微粒子を酸化物の斜め蒸着膜に埋め込む方法 としては,金属と酸化物を同時に別々の方向から蒸着 する2方向斜め蒸着法が考えられる。

2方向斜め蒸着に関してはLeamy and Dirks<sup>6)</sup>あるい はKeitokuら<sup>7)</sup>の磁性金属薄膜に関する研究がある。 彼らは,実験とコンピュータシミュレーションによっ て,蒸着時の条件によっては,異なる方向から蒸着さ れた物質が,コラムに平行に別々の相に分離した構造 が形成されると結論している。彼らのコンピュータシ ミュレーションによれば,金属-酸化物系でも同様な 相分離が実現されると考えられる。金属微粒子が非等 方的に分布すれば,光学異方性を増大させる可能性も あり,金属斜め蒸着膜では実現できなかったような良 好な偏光特性や角度選択透過性が期待できる。

本研究報告では、Ag-SiO<sub>2</sub>の2方向斜め蒸着膜の微 細構造と光学特性について詳しく紹介し、その起源に ついて理論的なモデルに基づいて議論する<sup>8,9</sup>。また、 Ag-Ta<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系との比較によりマトリックスの誘電率の 効果についても議論する。

## 2. 無機偏光膜のモデル

酸化物を基板垂直方向に対して70°方向から蒸着す ると大きな複屈折が得られることが知られている<sup>1</sup>)。 この時,酸化物とともに,別の方向から少量の酸化し にくい金属を蒸着すると,コラム構造中にこれらの金 属の微粒子を分散させることができるであろう。等方 的な誘電体のマトリックスに分散させた金属微粒子の 光学的性質に関する研究は数多く報告されているが<sup>101</sup>, 異方性媒質中に埋め込まれた金属微粒子の光学的性質 に関する報告例はない。そこでまず,異方性媒質中に 分散させた金属微粒子の光学的性質を簡単なモデルで 考察して見る。

問題を簡略化するため以下のようなモデルを考え る:(a)<u>マトリックスを2軸性の一様な媒質とする。(b)</u> 孤立した球形の金属の微粒子が,マトリックス中に一 <u>様に分布しているとする。</u>現実の斜め蒸着膜はコラム 構造をしており一様な媒質ではない。しかし,コラム の太さが考えている光の波長λより十分小さければ, 近似的に一様な媒質と見なすことができる。したがっ てこのモデルでは,コラム構造に関する情報は,媒質 の電気的主軸の方向と主誘電率の大きさに反映され る。ここでは,マトリックスの電気的主軸をx',y',z' とし,主誘電率を $\varepsilon_{mx'}$ ,  $\varepsilon_{my'}$ ,  $\varepsilon_{mz'}$ とする。Fig. 1に示す ようにy'軸を膜の表面に平行にとり $\varepsilon_{mx'} < \varepsilon_{my'} < \varepsilon_{mz'}$ とす ると,これは一般に斜め蒸着膜のコラムに沿った方向 にz(軸をとった場合に対応する<sup>11</sup>)。金属微粒子の直径 が考えている光の波長に比べて十分小さいとすれば, このモデルの光学的性質を有効媒質近似を用いて議論 することができる。いま,微粒子の体積率が大きくな いとすれば、Jonesの誘電楕円体の理論<sup>12)</sup>とMaxwell-Garnettの有効媒質近似の理論<sup>13)</sup>を用いてマトリック スと金属微粒子の複合系の主誘電関数 $\varepsilon_{i'}(\omega)$ を,

$$\varepsilon_{j'}(\omega) = \varepsilon_{mj'} \frac{\varepsilon_{\mathcal{M}}(\omega)(1+2f) + 2\varepsilon_{mj'}(1-f)}{\varepsilon_{\mathcal{M}}(\omega)(1-f) + 2\varepsilon_{mj'}(2+f)}, (j'=x',y',z')$$
(1)

f ;金属微粒子の体積率

で表すことができる。適当なパラメータを用いて主誘 電率を決めてやれば,異方性マトリックスと金属微粒 子の複合系の薄膜の透過率あるいは,吸光度スペクト ルを計算することができる<sup>2,3</sup>)。

さて,単純な系として誘電率の分散が小さい誘電体 とCu,Ag,Auなどの貴金属の微粒子の複合系を考え る。貴金属の誘電関数はDrudeの自由電子モデルを用 いて近似的に,

 $\omega_{\!\scriptscriptstyle p}$ ;金属微粒子中の自由電子のプラズマ振動数

τ;金属微粒子中の自由電子の緩和時間

で表される。金属微粒子としてAgを考えると文献か らバルクのプラズマ振動数と緩和時間はそれぞれ $\hbar\omega_p$ = 6.5eV,  $\tau$  = 30×10<sup>-15</sup>sである<sup>14</sup>)。Ag微粒子の体積率 を5%,マトリックスの主誘電率を $\sqrt{\epsilon_{mx'}}$  = 1.10,  $\sqrt{\epsilon_{mz'}}$  = 1.45 とし,z'軸が膜の垂直方向に対して45°傾 いているとする。ここでのマトリックスの光学定数は マトリックスをSiO<sub>2</sub>としたときを想定している。また 膜厚は0.5 $\mu$ mとした。以上のパラメータを用い,入射角  $\theta$  = 0°,±60°の場合のp-偏光の吸光度スペクトルを計 算した結果をFig.2に示す。ここで光の入射面はx'-z'面とし, $\theta$ の符号はFig.1に示すように光が試料の垂直



Fig. 1 Schematic showing the system used to model thin film optical properties. The film parallels the *x*-*y* plane. The *x*', *y*', *z*' system has each axis parallel to one of the optical axes defined by the columns.

方向に関してz'軸と同じ方向から入射した場合を正, 逆を負にとった。また,"吸光度"は, $\log_{10}(1/T)$ と 定義した。Tは透過率である。2つの鋭いピークがど のスペクトルに現れていることがわかる。これらのピ ークのうち高エネルギー側のピークは, $\sqrt{\varepsilon_{mx'}} = 1.10$ に,低エネルギー側のピークは $\sqrt{\varepsilon_{mz'}} = 1.45$ にそれぞ れ対応したAg微粒子のプラズマ共鳴吸収のピークに 帰着することができる。 $\theta - 60^\circ$ から $60^\circ$ に変化するに つれて,高エネルギー側のピークが大きくなり,逆に 低エネルギー側のピークは小さくなる。すなわち,プ ラズマ共鳴近傍の波長のp-偏光の透過率は,入射角に 強く依存し,垂直入射のまわりで非対称に変化する。

一方, s-偏光に対する有効媒質の誘電関数は,入射 角に依存しないので,s-偏光に対する共鳴エネルギー も入射角に依存しない。前述の仮定(a)によりs-偏光 に対する共鳴のピークはFig.2におけるp-偏光に対す る2つの共鳴ピークの間に1つだけ生じるはずである。 したがって,やはりプラズマ共鳴近傍の波長において, 透過率が入射光の偏光状態に強く依存することが分か る。

実際には,金属微粒子の光学的性質は大きさ,形状, 分布状態などによって,劇的に変化するので<sup>10)</sup>,こ こで考察した理想的な状態が必ずしも実現できるわけ ではないが,Agのように可視光近傍にプラズマ振動 数を持つ金属を用いれば,可視光領域で共鳴が起こり, 可視光に対する偏光膜や,角度選択透過膜が実現でき る可能性がある。



Fig. 2 The calculated absorbance for *p*-polarized light. The angle of incidence  $\theta$  is -60° for spectrum A, 0° for spectrum B and 60° for C. Each spectrum is shifted by 40. (Ref. 8)

## 3. 無機偏光膜の成膜

## 3.1 2方向斜め蒸着法

Agの微粒子を異方性媒質に埋め込むために, Agと 酸化物 (SiO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) をそれぞれWフィラメントの抵 抗加熱と電子ビーム蒸着によって同時蒸着した。基板 として,光学測定用の試料にはガラス基板,分析用試 料には熱酸化SiO2付Siウェハーを用いた。Fig. 3に蒸 着の幾何学的な配置を示す。Agの蒸着角 $\alpha_{Ag}$ を30°か ら -60°の間で可変とし,酸化物の蒸着角は70°に固定 した。ここで $\alpha_{Ag}$ の符号は光の入射角 $\theta$ と同様にして, Agの蒸気流が基板の垂直方向に対して酸化物の蒸気 流と同じ方向から入射した場合を正とした。Agと酸 化物の蒸発源と基板との距離はそれぞれ20cm,50cm である。Agの蒸着速度を酸化物のそれよりも十分小 さくし,全膜厚が0.6~1µmになるように成膜した。 後述する透過電子顕微鏡(TEM)観察用の試料は光学 測定用及び分析用の試料とは別に, NaClのへき開面 上に厚さ約50nmのものを作製した。なお,成膜中の 真空度は,5×10<sup>-6</sup> Torr以下であった。

3.2 評価法

Ag-SiO<sub>2</sub>系については膜の組成をラザフォード後方 散乱分光によって分析した。多成分に対する後方散乱 スペクトルのシミュレーションプログラム<sup>15)</sup>を用い て,Ag,Si,O原子の面密度(atoms/cm<sup>2</sup>)を求めた。 この報告で述べるAg-SiO<sub>2</sub>系の試料ではOとSiの原子 密度の比は2から大きくずれていなかったので,膜が AgとSiO<sub>2</sub>で構成されていると仮定して,それぞれの



Fig. 3 Schematic showing the geometry for codeposition. The deposition angle of  $SiO_2$  or  $Ta_2O_5$  is fixed at 70°, while that of Ag is 体積率を求めると,3%~6%と32%であった<sup>®</sup>)。一方, Ag–Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系におけるAgの体積率は,AgとTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の蒸 着速度から換算した。

膜の微細構造はTEMと高分解能の電解放出型走査 電子顕微鏡(FE-SEM)を用いて観察した。前述のよ うにTEMとSEM観察用の試料はそれぞれNaClと熱酸 化SiO<sub>2</sub>付Siウェハー上に作製した。SEM観察では,試 料に導電性のコーティングはせず,電子線の加速電圧 を調節することによって,試料の帯電を避けた。

ガラス上に作製した試料について,波長範囲300 < λ < 1240nmで透過率(または吸光度)を測定した。分</p> 光光度計は,単光路方式で,2つの偏光子(グラン-トムソンプリズム)と偏光子の間で回転することので きる試料台を備えたものを用いた。偏光子のうち試料 の下流にあるものは,取り外すことができるようにな っている。斜め蒸着膜の電気的な主軸は, Fig. 1に示 したように、蒸気流の入射面内で、コラムに沿った方 向(z'軸)とこれに垂直な方向(x'軸)と,さらに蒸気 流の入射面に垂直な方向(y'軸)にあるので<sup>11)</sup>, 透過 率を測定する前にこれら2つの偏光子を用いてy軸を 光の入射面に垂直になるようにセットし,試料の下流 側にある偏光子をはずした後,透過率を測定した。こ の配置では, p-偏光の透過率は, 垂直入射の周りで非 対称に変化するはずである。これに対し, s-偏光の透 過率は,対象に変化することになる。我々は,このこと を予備的な実験で確認し, p-偏光の透過率は入射角 -60° < θ < 60°の範囲で, s-偏光の透過率は0° < θ < 60° の範囲で測定した。一部の試料については, s-偏光に ついても-60°<θ<60°の範囲で測定した。

# 4. 結果と考察

#### 4.1 ナノ構造

Fig. 4にAg–SiO<sub>2</sub>の2方向斜め蒸着膜を蒸気流の入射 面に平行に割ったときの断面のFE–SEM写真を示す。 試料は $\alpha_{Ag} = -60^{\circ}$  [Fig. 4(a)]と $\alpha_{Ag} = 30^{\circ}$  [Fig. 4(b)]で作 製した。写真から明らかなように,SiO<sub>2</sub>の蒸気流の入 射方向に約40°傾斜した細長いコラム構造が見られ, この中に数多くの微粒子が分散している。SiO<sub>2</sub>のみの 斜め蒸着膜では,このような微粒子はまったく観察さ れない。Fig.5は $\alpha_{Ag} = -60^{\circ}$ で作製した試料を膜の垂直 方向から観察したTEM写真である。球形に近い形を した微粒子が,コラム構造に起因すると思われるバッ



Fig. 4 Scanning electron micrographs of the cross section of obliquely codeposited Ag–SiO<sub>2</sub> thin films fractured parallel to the plane of incidence of the SiO<sub>2</sub> vapor beam for the sample prepared with (a)  $\alpha_{Ag} = -60^{\circ}$  and (b)  $\alpha_{Ag} = 30^{\circ}$ . Arrows indicate the direction of incident Ag and SiO<sub>2</sub> vapor fluxes. The samples were observed without a conductive coating. (Refs. 8, 9)



Fig. 5 Transmission electron micrograph for the obliquely codeposited Ag–SiO<sub>2</sub> thin film prepared with  $\alpha_{Ag} = -60^{\circ}$ . The small near spherical particles are agglomerations of Ag. (Refs. 8, 9)

クグランドの中に分散していることがわかる。微粒子の平均径は20nmである。SEMとTEMで観測された微 粒子の特徴は,ほぼ一致する。電子線回折や,X線回 折によって微粒子はAgであることが同定された。

Fig. 4(a)(b)を比べると粒子の分布に $\alpha_{Ag}$ に依存して重要な差があることがわかる。 $\alpha_{Ag} = -60^{\circ}$ の時,すなわち AgがSiO<sub>2</sub>の蒸気流の入射方向に対して膜に垂直な方向に関して反対側から蒸着されたとき,粒子がコラムに沿って一列に並んでいる[Fig. 4(a)]。これに対し $\alpha_{Ag} = 30^{\circ}$ の場合,粒子はコラムの内外に一様に分布している [Fig. 4(b)]。すなわちAg微粒子の分布状態は,Agの蒸着角 $\alpha_{Ag}$ に依存していることがわかる。

コラム構造が形成される物理的な要因は,セルフ-シャドウイング効果と,付着した原子の移動度が有限 の値に制限されていることである<sup>16</sup>)。蒸気流が斜めに 入射すると,成長中の膜表面の原子の影になり,入射 してくる原子が直接付着できない場所ができる。さら に原子の移動度が大きくなければ,影になった場所に, 原子が移動してくる確率も小さい。実験では,膜を室 温の基板上に作製しているので,膜の大部分を構成す るSiO<sub>2</sub>の移動度はそれほど大きくない。Agの堆積量 はSiO<sub>2</sub>に比べて小さいから,Agの堆積がコラム構造 の形成を大きく乱すことはない。結局コラム構造は, SiO<sub>2</sub>の蒸気流の入射方向に傾いて成長することになる。

一方,Ag微粒子の分布は,Agの蒸着角の影響を受ける。Agが $\alpha_{Ag} = -60^{\circ}$ で蒸着されたとき,コラムによる入射Ag蒸気流のシャドウイング効果により,Agの密度は,Agの入射方向に面したコラムの側面で大きくなるであろう<sup>6,7)</sup>。これに対し, $\alpha_{Ag} = 30^{\circ}$ の場合入射Ag蒸気流のシャドウイング効果は小さいため,Ag微粒子の数密度の局所的な増加は観測されないと思われる。

4.2 光学的性質

Fig. 6に $\alpha_{Ag}$  = -60°で作製した試料について,さまざまな入射角で測定した代表的な吸光度スペクトルを示す。すべてのスペクトルが,入射光のエネルギー2.8 ~ 3.4eVの間に吸収ピークを持つ。p-偏光に対しては[Fig. 6(a)],光の入射角が60°から-60°に変化するにつれ,吸収のピークエネルギーが低エネルギー側にシフトしている。s-偏光に対しては,吸収ピークの位置は,入射角によらず一定で,p-偏光で見られたようなシフトは観測されない。試料が,入射光の偏光状態と入射角に依存した光学的異方性を示すことは明らかである。

しかしながら,スペクトルの形,高さ,入射角依存な ど2章で述べたモデル計算で得られたスペクトルFig.2 とは大きく異なっている。特にFig. 2でp-偏光のスペ クトルに現れた2つのピークの位置は入射角によらず 一定であるのに対し,実験では幅の広い1つのピーク が入射角とともに,連続的にシフトしている。このピ ークエネルギーのシフトは, Fig. 7に示した吸光度の 等高線図からもわかるように-20°< θ< 20°の範囲で顕 著である。言いかえれば, θ < -20°, θ > 20°の範囲で は,ピークエネルギーはほとんどシフトしていない。 このことは, θが負の領域で大きくなる2.8eV近辺の共 鳴ピークと,θが正の領域で大きくなる3.4eV近辺の共 鳴ピークの重ね合せと見ることもできる。すなわち Fig. 2における2本の鋭い共鳴ピークが,何らかの原因 で幅が広がれば, p-偏光に対する共鳴エネルギーの入 射角依存を説明することができる。

ピーク幅の広がりの原因としては,微粒子のサイズ 効果が考えられる。サイズ効果が顕著となる粒子の大



Fig. 6 Typical absorbance spectra for the obliquely codeposited Ag–SiO<sub>2</sub> thin film prepared with  $\alpha_{Ag} = -60^{\circ}$  for (a) *p*-polarized light and (b) *s*-polarized light. The spectra A, B, C, D, and E are measured at  $\theta = 60^{\circ}$ , 30°, 0°, -30°, -60°, respectively. For this sample, the volume fraction of Ag is 4% and the thickness is 0.71 $\mu$ m. (Ref. 8)

きさの目安は,粒子を構成する物質の自由電子のバル ク状態でのフェルミ速度 $\nu_{\rm F}$ と緩和時間 $\tau$ の積である。 Agの場合この大きさは,およそ50nmであり,これよ リ小さい系では,サイズ効果が顕著に現れる。前章で 述べたように2方向斜め蒸着膜の中のAg微粒子の直径 は平均で20nmであり,充分サイズ効果の現れる大き さである。そこで,サイズ効果が光学的性質にどのよ うに反映されるかを,2章でのべたモデルに基づいて 考察して見る。我々のモデルでは,式(2)の緩和時間 $\tau$ をバルクの値より小さくしてやることでサイズ効果を 取り入れることができる。Fig. 2の計算と同じパラメ ータを用い,緩和時間だけを $\tau = 0.5 \times 10^{-15}$  sとして計 算した吸光度スペクトルをFig. 8に示す。バルクの緩 和時間を用いた時には,2つに別れていた鋭い共鳴吸 収のピークが緩和時間が短くなることによって,幅が



Fig. 7 Contour map of the absorbance for *p*-polarized light for the same sample as in Fig. 6. Arrows indicate the plasma resonance energy corresponding to the principle dielectric constants of the matrix.



Fig. 8 The calculated absorbance spectrum for p-polarized light. The small size effect is taken into account. (Ref. 8)

広がって重なりあい,入射角の変化とともにピークエ ネルギーが連続的にシフトするように見える。これは, 実験で得られたスペクトルの特徴をよく再現してい る。計算で仮定した緩和時間はバルクの値の1/60程 度であり,微粒子の平均径が20nmであることを考え ると小さすぎるように思われる。この原因の1つは, 我々の試料の中のAg微粒子が多くの欠陥を含んでい ることが考えられる。実際, TEMによる高分解能観 察から,Ag微粒子中に双晶などの欠陥が存在するこ とがわかっている。また,Agを取り巻くSiやOが不純 物として微粒子中に存在していることも考えられ,こ れらの欠陥が電子の緩和時間を短くしていると思われ る。ここで,酸素をあえて不純物と言ったのは,Ag が酸化されているとは考えられないからである。 TEM観察によると、ほとんどの微粒子の格子像を観 察できるし,光学的には,酸化銀のスペクトルには実 験で得られたような吸収ピークは存在しない。したが って微粒子中に酸素が存在するとすれば, SiO,, H2O, O2などの形で不純物として存在していると考えられ る。<br />
α<sub>Ag</sub> = 30°で作製した試料も定性的にはよく似た光 学特性を示し<sup>3)</sup>, 2方向斜め蒸着で作製したAg-SiO<sub>2</sub>膜 の吸収の異方性は,異方性媒質中に埋め込まれたAg 微粒子の光学的性質でほぼ説明できる。

2章で述べた簡単なモデルで説明できないのは,異 方性の大きさがAgの蒸着角に依存することである。 Fig. 9は(a)  $\alpha_{Ag} = -60^{\circ} E(b) \alpha_{Ag} = 30^{\circ}$ で作製した試料の  $\theta = \pm 45^{\circ}$ で測定したp-偏光の典型的な透過率スペクト ルと, $\theta = 45^{\circ}$ で測定したs-偏光の典型的な透過率スペクト ルである。それぞれの試料のAgの体積率は6% で膜厚は約1 $\mu$ mである。すべてのスペクトルが波長 330 <  $\lambda$  < 600nmの範囲にプラズマ共鳴に対応した吸収 帯を示す。 $\lambda$  > 500nmの領域では,Fig. 9の試料は2つ とも大きな光学異方性を示すが, $\alpha_{Ag} = -60^{\circ}$ で作製し た試料の異方性のほうが $\alpha_{Ag} = 30^{\circ}$ で作製した試料のそ れよりも大きいことは明らかである。光学的異方性の 大きさの $\alpha_{Ag}$ に対する依存性をより明確にするため, 我々は以下のようなパラメータを導入した。

$$T_u(\theta) = \frac{T_p(\theta) + T_s(\theta)}{2}$$
(3)

$$P(\theta) = \frac{T_p(\theta) - T_s(\theta)}{T_p(\theta) + T_s(\theta)}$$
(4)

$$t(\theta) = \frac{T_p(\theta) + T_p(-\theta)}{2}, (\theta > 0)$$
(5)

$$\Pi(\theta) = \frac{T_p(\theta) - T_p(-\theta)}{T_p(\theta) + T_p(-\theta)}, (\theta > 0)$$
(6)

 $T_p( heta)$ ;入射角hetaにおけるp-偏光の透過率 $T_s( heta)$ ;入射角hetaにおけるs-偏光の透過率

 $T_u(\theta) \ge P(\theta)$ は入射光が自然光の場合の透過率と透過 光の偏光度に相当する量である。試料が大きな異方性 を有していれば, $T_u(\theta) \ge P(\theta)$ はともに大きな値を持 つ。理想的な偏光子では, $T_u(\theta) = 0.5$ , $P(\theta) = 1$ であ る。同様に $t(\theta) \ge \Pi(\theta)$ を用いて角度選択透過性を評 価することができる。

Fig. 10(a)は $\alpha_{Ag} = -60^{\circ} \& \alpha_{Ag} = 30^{\circ}$ で作製した試料の  $\lambda = 600 \text{ nm}$ における $T_u$  (45°) & P(45°)の関係を示してい る。同様にFig. 10(b)にはt(45°) $\& \Pi$ (45°)の関係を示す。 Agの体積率と試料の厚さは試料ごとに少しずつ異な っている。それゆえ $T_u \& t$ は厚い試料ほど,またAgの



Fig. 9 Typical transmittance spectra for the obliquely codeposited Ag–SiO<sub>2</sub> thin films prepared with (a)  $\alpha_{Ag} = -60^{\circ}$ , (b)  $\alpha_{Ag} = 30^{\circ}$ . The measurements were performed at  $\theta = 45^{\circ}$  for *p*–polarized light (solid line), at  $\theta = -45^{\circ}$  for *p*–polarized light (dashed line), and  $\theta = 45^{\circ}$  for *s*–polarized light (dashed and dotted line). (Refs. 8, 9)

豊田中央研究所 R&D レビュー Vol. 29 No. 2 (1994.6)

## 体積率の大きい試料ほど小さい。実線は

 $r(\theta) = \frac{\log T_p(\theta)}{\log T_p(\theta)}$ (7)

で定義される二色比 $r(\theta)$ 一定の場合の $T_u$ とPの関係を 示している。 $r(\theta)$ はp-偏光とs-偏光に対する吸収係数 の比に相当する量であり,光吸収における異方性の大 きさの目安となる。図では,曲線(1)と(2)はそれぞれ  $r(45^\circ) = 4.0 \ge r(45^\circ) = 2.0$ の場合に対応する。 $t \ge \Pi$ につ いても $T_u$   $\ge P$ の場合と同様の解析を行い, Fig. 10(b)の 曲線(1)と(2)はそれぞれ $\log T_p$ (+45°)/ $\log T_p$ (-45°) = 5.0  $\ge$ 2.5に対応する。 $\alpha_{Ag} = -60^\circ \ge \alpha_{Ag} = 30^\circ$ で作製した試料 に対する実験結果は,それぞれ曲線(1),(2)とよくフ ィットしており,成膜時の幾何学的配置が同じであれ ば膜厚やAgの体積率が多少変化しても異方性の大き さは変わらないことを示している。言い替えれば, 我々の実験においては,Agの蒸着角 $\alpha_{Ag}$ だけが光吸収



Fig. 10 The relation between (a)  $T_u(45^\circ)$ , and  $P(45^\circ)$ , and  $t(45^\circ)$  and  $\Pi(45^\circ)$  for the Ag-SiO<sub>2</sub> obliquely deposited thin films prepared with  $\alpha_{Ag} = -60^\circ$  ( ) and  $\alpha_{Ag} = 30^\circ$  ( ). The lines in (a) represent constant dichroic ratio *r*, line (1) r = 4.0, line (2) r = 2.0. In a similar manner, the lines in (b) indicate log  $Tp(45^\circ)/\log Tp(-45^\circ)$ = 5.0 [line(1)] and 2.5 [line(2)]. (Ref. 8)

の異方性の大きさを決める重要なパラメータであるこ とがわかった。

この光吸収の異方性における $\alpha_{Ag}$ の効果は, Agの微 粒子が異方性媒質中に一様に分布しているというモデ ルでは,説明できない。 $\alpha_{Ag} = -60^{\circ} \geq 30^{\circ}$ で作製した試 料の異方性の大きさの差はAg微粒子の分布と密接に かかわっていると思われる。実際, $\alpha_{Ag} = -60^{\circ}$ で作製 した試料において,一列に並んだAg微粒子の存在が SEM観察によって明らかとなっている[Fig. 4(a)]。Ag 微粒子は粒子間の距離が短くなって凝集すると光学的 性質を劇的に変えることが知られている<sup>10,17,18</sup>)。 このような凝集効果が $\alpha_{Ag} = -60^{\circ}$ で作製した試料の異 方性を増強していると考えられる。しかしながらAg 微粒子の詳細な分布状態がわからないので,凝集効果 の定量的な理解は難しい。

 $\alpha_{Ag} = -60^{\circ}$ で作製した試料の異方性は,これまでに 金属の斜め蒸着膜で報告されている値<sup>4,5)</sup>に比べてか なり大きい。Fig. 11は, Fig. 9(a)の試料の $\lambda$  = 600nmに おける透過率の入射角依存を示した図である。 $\theta$  = 45<sup>o</sup> においては, $T_p(45^{\circ})/T_s(45^{\circ})$  = 35<sup>c</sup>,この値は人間の 目には十分大きなコントラストを感じさせるに足る値 である。また, $T_p(45^{\circ})/T_p(-45^{\circ})$  = 130<sup>c</sup>,p-偏光の透 過率の異方性が大きいのに対し*s*-偏光の透過率は常に 2%以下という小さな値にとどまっていることから, 優れた角度選択透過性を有することがわかる。このよ うな性質は,自動車のフロントガラスの様に傾いた窓 に応用すると,前方の視界を損なわずに上からさしこ む太陽光を遮断することができ,室内の空調のエネル



Angle of incidence [deg]

Fig. 11 The angular dependence of the transmittance of *p*-polarized light ( ) and *s*-polarized light ( ) measured at λ = 600nm for the same sample as in Fig. 9(a). (Refs. 8, 9)

4.3 マトリックスの誘電率の効果

金属 - 酸化物の2方向斜め蒸着膜の光学異方性を, 我々のモデルで説明できるとすれば,マトリックスの 複屈折を大きくすれば,SiO,マトリックスの場合には 1つに重なっていたp-偏光の共鳴ピークが,マトリッ クスの主誘電率に対応した位置に,2つに別れて現れ るはずである。そこで, SiO2よりも誘電率が大きく, 斜め蒸着したときの複屈折が大きいTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>をマトリッ クスとした2方向斜め蒸着膜を作製した。Fig. 12は,  $\alpha_{Ag} = 0^{\circ}$ で作製したAg-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜のp-偏光の吸光度スペ クトルの等高線図である。マトリックスの主誘電率に 対応して, 1.8 eVと3.5 eV付近に2つの共鳴ピークがあ ギー側のピークが大きくなっていることがわかる。2 つのピークはSiO2の場合と違って大きく離れており, 共鳴エネルギーは入射角に依存せず一定であることが わかる。これは,Ag-酸化物2方向斜め蒸着膜の光学 特性を、これまで用いてきた単純なモデルで定性的に 説明できることを支持する結果である。

上述のようにAg-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系では共鳴エネルギーが大きく離れているので,人間にとって一見奇妙な見え方



Fig. 12 Contour map of the absorbance for *p*-polarized light for the sample prepared by oblique codeposition of Ag and Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> with  $\alpha_{Ag} = 0^{\circ}$ . Arrows indicate the plasma resonance energy corresponding to the principle dielectric constants of the matrix. For this sample, the volume fraction of Ag is 4% and the thickness is 0.75 $\mu$ m.

をする。Fig. 13は,  $\theta = \pm 45^{\circ}$ におけるp-偏光と, s-偏 光の透過率スペクトルである。 $\theta = -45^{\circ}$ で入射したp-偏光は $\lambda < 500$  nmで透過率が高く,逆に $\theta = 45^{\circ}$ で入射 したp-偏光は $\lambda > 500$ nmで透過率が高い。s-偏光の透 過率は,可視光領域では小さいから,人間の目は主と してp-偏光の透過率スペクトルを感じることになる。 したがって,この膜を $\theta < 0^{\circ}$ の方向に透かして見ると, 青色をしているが,逆に $\theta > 0^{\circ}$ の方向に透かして見る と赤茶色に見える。すなわち見る方向によって色が変 わるという一見奇妙な現象が起こる。応用上重要なこ とは, $\theta < 0^{\circ}$ の方向ではプラズマ共鳴エネルギーが赤 外領域にあるため,この領域の透過率が低いことであ る。したがって,Ag-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系では,赤外領域での角 度選択透過性が大きく,エネルギー効率向上を目的と したコーティングとして有望である。

#### 5. まとめ

金属微粒子を2軸性の光学異方性を有するマトリッ クスに埋め込むと、マトリックスの主誘電率に対応し たプラズマ共鳴吸収が起こり、吸収ピークの強度が光 の入射角に依存して変化することが、単純なモデルか ら予測された。

この予測に基づき,AgとSiO2またはTa2O5の2方向 斜め蒸着によって,複屈折を有する微細な斜めコラム 構造の中にAg微粒子を埋め込むことに成功した。光



Fig. 13 Typical transmittance spectra for the obliquely codeposited Ag–Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin film prepared with  $\alpha_{Ag} = 30^{\circ}$ . The measurements were performed at  $\theta = 45^{\circ}$  for *p*–polarized light (solid line), at  $\theta = -45^{\circ}$  for *p*–polarized light (dashed line), and  $\theta = 45^{\circ}$  for *s*–polarized light (dashed and dotted line). For this sample, the volume fraction of Ag is 5% and the thickness is 0.65 $\mu$ m.

をコラムの傾斜方向と膜の垂直方向を含む面に平行に 入射すると,透過率は,入射光の偏光状態と入射角に 強く依存した。すなわち,p-偏光の透過率は垂直入射 の周りで非対称に変化するのに対し,s-偏光の透過率 は,対称であった。このような透過率の異方性は,上 述の単純なモデルに微粒子のサイズ効果を取り入れる ことで定性的に説明できる。また,マトリックスの誘 電率の効果もこのモデルで理解できた。

さらに,異方性の大きさは, $\alpha_{Ag}$ に依存して変化し, 特に $\alpha_{Ag} = -60^{\circ}$ で作製した試料では,人間の目に対し て十分なコントラストを与えるに足る大きな異方性を 得た。SEM観察によると大きな異方性を示す試料では, Ag微粒子がコラムの沿って密に並んでおり,この不 均一な分布が異方性を増大させていると考えられる。

2方向斜め蒸着によって作製した金属-酸化物複合 薄膜の吸収の異方性は,これまでに金属の斜め蒸着膜 で報告された異方性よりも大きい。これは,異方性発 現のために,微粒子内の自由電子の光-プラズマ共鳴 という共鳴現象を利用したためである。金属と酸化物 の組み合わせと成膜条件を最適化すれば,将来表示素 子などの偏光板として用いることができる可能性があ る。また,角度選択透過性を利用して自動車やビルデ ィングの空調のエネルギー効率を向上させることもで きるであろう。

#### 謝辞

SEMおよびTEM観察にあたり,当所分析部の多田 雅昭氏,ならびに鈴木教友氏に多大なるご協力をいた だきました。また,同じく当所デバイス部の伊藤忠義 氏,野田浩司氏には,試料作製にあたり,重要なご助 言,ご協力をいただきました。

### 参考文献

- 1) Motohiro, T. and Taga, Y. : Appl. Opt., 28(1989), 2466
- 2) Smith, G. B. : Opt. Commun., 71(1989), 279
- 3) Smith, G. B. : Appl. Opt., 29(1990), 3685
- Mbise, G. Smith, G. B., Niklasson, G. A. and Granqvist, C. G. : Appl. Phys. Lett., 54(1989), 987

- Ditchburn, R. J. and Smith, G. B. : J. Appl. Phys., 69(1991), 3769
- Leamy, H. J. and Dirks, A. G. : J. Appl. Phys., 50(1979), 2871
- Keitoku, S., Kamimori, T. and Goto, M. : Jpn. J. Appl. Phys., 25(1986), 1668
- 8) Suzuki, M. and Taga, Y.: J. Appl. Phys., 72(1992), 2848
- Suzuki, M. and Taga, Y. : J. Non-Cryst. Solids, 150(1992), 148
- 例えば, Genzel, L. and Martin, T. P. : Surf. Sci., 34(1973), 33; Kreg, U., Althoff, A. and Pressmann, H. : Surf. Sci., 106(1981), 308
- 11) Macleod, H. A. : J. Vac. Sci. Technol. A, 4(1986), 418
- 12) Jones, R. C. : Phys. Rev., 68(1945), 93 ; 213
- Maxwell-Garnett, J. C. : Philos. Trans. R. Soc. London, 203(1904), 385 ; 205(1906), 237
- Johnson, P. B. and Christy, R. W. : Phys. Rev. B, 6(1972), 4370
- Kido, Y., Kakeno, M., Yamada, K., Kawamoto, J., Ohsawa, H. and Kawakami, T. : J. Appl. Phys., 58(1985), 3044
- Dirks, A. G. and Leamy, H. J. : Thin Solid Films, 48(1977), 219
- Clippe, P., Evrard, R. and Lucas, A. A. : Phys. Rev. B, 14(1976), 1715
- 18) Quinten, M. and Krebig, U. : Surf. Sci., 172(1986), 557

鈴木基史

## 著者紹介

生年:1963年。 所属:薄膜・表面研究室。 分野:薄膜のナノ構造によって発現する 磁気的,光学的物性に関する研究。 学会等:日本物理学会会員。

Motofumi Suzuki



多賀康訓 Yasunori Taga 生年:1944年。

- 所属:デバイス部。
- 分野:機能薄膜の開発,表面・界面現象 の解析。
- 学会等:応用物理学会,American Vacuum Soc., Materials Research Soc.会員。 工学博士。