

令和元年6月15日現在

機関番号：10106

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04503

研究課題名(和文)高安定銀薄膜の実用化を目指した光学特性評価

研究課題名(英文)Optical properties of highly stable silver thin films

研究代表者

川村 みどり(KAWAMURA, Midori)

北見工業大学・工学部・教授

研究者番号：70261401

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：まず、銀薄膜に極薄表面層金属(アルミ、チタン)を積層した高安定銀薄膜が、銀単層と同等の反射スペクトルを示すことを確認した。しかし、表面層膜厚が増加すると、内部まで酸化せず金属として残るので、反射率の低下を招くことが判明した。次に、JISが定めた高温高湿条件での環境試験を実施したところ、銀単層では、膜面積の半分で凝集体が発生したが、表面層を積層した構造では凝集が認められず、表面の平坦性を維持した結果、反射率を維持できた。環境試験後では、アルミ1nm積層試料がもっとも高い反射率を示した。極薄の表面層でも銀薄膜に積層することにより、高い保護性能を示すことを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

銀薄膜に適切な表面層を積層することにより、実用材料としての最大の課題である耐久性の向上を達成できた。既に報告した熱的安定性に加えて、高温高湿度下における安定性もJISで定めた基準を満たした。また、極薄表面層の銀反射率への影響は、積層金属や金属酸化物の光学特性に依存することが判明した。一般に保護層の膜厚は厚い方が効果的だと考えられており、実際銀薄膜でも数十から百nm程度の膜を用いた例が報告されているが、本研究のように極薄でも基準を満たすことができるという知見は、耐熱性・耐久性に課題を残す材料全般に対して応用することが可能であり、非常に意義がある。

研究成果の概要(英文)：Extremely thin Al or Ti surface layer, which easily forms oxide, deposited onto Ag thin films were found to keep a high optical reflectance as same as Ag single layer. Increased thickness of the surface layer decreased the specular reflectance due to remained metal within the surface layer. Then, environmental test under high humidity conditions defined by JIS was carried out for the samples. Ag single layer was largely agglomerated after the test, which decreased the specular reflectance. On the other hand, surface layer deposited Ag films kept the smooth surface morphology and the reflectance even after the test. Among them, 1 nm thick Al deposited film showed the highest reflectance of all. It is interesting that Ag film with only several nm thick surface layer could meet a standard of JIS test.

研究分野：薄膜材料工学

キーワード：銀薄膜 高安定 環境試験 光学特性 表面層

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

銀は、金属中で最も低抵抗率であり、その他にも熱伝導率、光学反射率においても優れた特徴を有している。特に、反射率は、紫外線領域から赤外線領域まで広範囲にわたって高い値を示すことが知られている。銀リフレクターはアルミリフレクターよりも 10%もの高い反射率を示すので、太陽光発電システムや照明システム等、エネルギー消費の大きなシステムではより銀リフレクターが要求される。

一方で、銀は、凝集エネルギーが極めて小さく、銀薄膜を加熱すると容易に凝集し、不連続な膜となることが知られている。異種金属を少量添加することにより、熱的な安定性を向上できるが、同時に銀本来の物性が損なわれる。研究代表者は、以前、厚さ数 nm の各種金属表面層を銀薄膜に積層させることにより、耐熱性が高く、しかも優れた電気特性を保持できることを見出した。表面層を積層させた場合、極薄でも銀本来の反射率を低下させる悪影響がある。また、実用材料を想定した場合、高湿度での環境試験にも耐えうる性質が要求される。そこで、高安定銀薄膜の光学特性を詳細に調査し、実用材料としての有効性を確認する必要があると考えた。

2. 研究の目的

銀薄膜に極薄表面層を積層させても優れた反射率特性を有するか、光学特性(絶対反射率・拡散反射率)の評価を実施し、銀本来の光学特性を損なわせない表面層の種類・膜厚を明らかにする。また、実用材料としての有効性をより高めるために、高湿度下での環境試験を実施し、その前後での光学特性を明らかにする。その結果、表面層の銀薄膜耐久性向上における効果を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 試料の作製方法

高周波多元スパッタリング装置及び抵抗加熱式真空蒸着装置を用いた。適した表面層として、既に明らかになっている金属のうち、スパッタリング装置では、アルミ、チタンを、真空蒸着装置ではアルミを用いて、厚さ 1 - 5nm の表面層を積層した構造を作製した。銀薄膜の厚さは反射膜として十分な厚さと考えられる 100nm または 150nm で作製した。

(2) 環境試験方法

JIS(日本工業規格)で規定している光学コーティングの環境試験条件では、高温高湿条件として 3 つ挙げられている。最も厳しい条件として、55℃、相対湿度 90%、保持時間 16 時間があり、この条件や次に厳しい保持時間 8 時間の条件を中心に用いた。

(3) 評価方法

作製した試料は、表面形態・粗さの評価には、デジタルマイクロスコープ、走査型電子顕微鏡(SEM)、原子間力顕微鏡(AFM)を用いた。シート抵抗測定には四探針法を用い、結晶構造・結晶子径算出には X 線回折測定(XRD)を使用した。また膜厚の測定には蛍光エックス線(XRF)を用いた。絶対鏡面反射率及び拡散反射率測定には分光光度計を用いた。また、補助測定として、絶対反射率値が既知のアルミ膜をリファレンスとした相対反射率測定も実施した。

環境試験前後の化学結合状態を評価するために、X 線光電子分光法(XPS)やラマン分光法も用いた。反射率のシミュレーションには、filmetrics 社のオンラインプログラムも用いた。

4. 研究成果

(1) 表面層積層構造の光学特性

最初に、銀薄膜上に表面層として各種金属を 1nm 積層した場合の反射率をシミュレーションした。その際、表面層は金属状態のままであると仮定したが、反射率の高さはアルミ、チタン、ニオブ、タンゲステンの順になった。実際には、これらの金属は酸化しやすいこと

と知られており、1nm の膜であれば完全に酸化物に変化すると考えられるが、3nm 等厚め

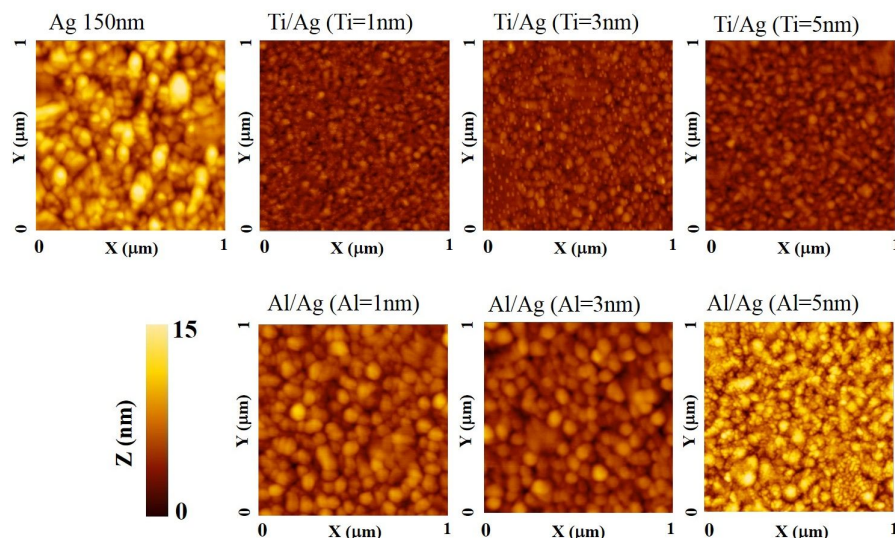


図 1 銀単層及び Ti, Al 積層構造の AFM 像

に堆積した場合、金属状態の部分が残った場合は、表面層金属によって、反射率低下の程度に差が生じることを示唆した。この結果を受けて、アルミとチタンを表面層として積層して実験を進めた。

図1は、スパッタリング法を用いて作製した、アルミまたはチタン表面層積層構造のAFM像である。zレンジは固定されているので、銀単層に比べて、表面層積層後の方がより平坦性に優れた表面を示すことが明らかになった。どの膜も、表面粗さが極めて小さいことから、高い反射率が期待できる。

図2は、各表面層膜厚のアルミ積層構造(a)とチタン積層構造(b)の絶対反射スペクトルである。比較のため、銀単層のスペクトル及びアルミ・チタンのシミュレーション結果も表示している。どちらの場合も1nm積層試料は、銀単層とほぼ同一のスペクトルを示すことが判明した。酸化アルミニウムは、バンドギャップが大きいので、この波長範囲の光を吸収せず、反射率に影響は及ぼさなかった。一方、酸化チタンは波長380nm付近で光吸収するため、その影響がわずかに認められた。アルミ表面層堆積膜厚を増加させると、それぞれの金属膜の反射率を反映し、短波長側(<300nm)で反射率が上がり、長波長側で低下したので、表面層の一部が金属状態になっていることが推察された。チタンの場合も同様に、チタン単層の反射率の低さを反映し、積層構造でも反射スペクトルの低下が認められた。

真空蒸着法による成膜でも、得られた膜の表面粗さは非常に小さく、また、反射率が高いという特性が確認できた。アルミ積層構造を作製した場合は、アルミ表面層膜厚が3nmまでの堆積であれば、銀単層とほぼ同一の正反射スペクトルを示し、スパッタリング法とは、若干の差異が認められた。図3は、測定した反射スペクトルをシミュレーション結果と比較して表示している。銀単層(a)では、両者がほぼ一致していた。アルミ1nm堆積試料(b)では、全てのアルミ原子が酸化物状態(約3nm)であると仮定したシミュレーションが最も測定結果と一致した。アルミ3nm堆積試料(c)でも約5nmの酸化物と仮定すると良い一致が得られ、金属のままであると仮定すると、実験結果から大きく差が生じた。5nm堆積試料(d)では、完全に一致する結果は得られなかったが、酸化物が5nm、金属が2nmの層状と仮定した結果が最も実測スペクトルに近かった。

(2)表面層積層構造の環境耐性

次に、実用化を目指して、環境試験を実施した。JISで定められている光学コーティングの試験項目は多種あるが、代表して研究室現有装置である恒温恒湿器を用いて高温高湿条件下での試験を実施した。最も厳しい条件が、55%、90%、16時間保持、次に保持時間が8時間、最後に40%、90%、10日間の条件が定められている。

まず、スパッタリング法で作製した各種試料に対して、最も厳しい条件である、55%、90%、

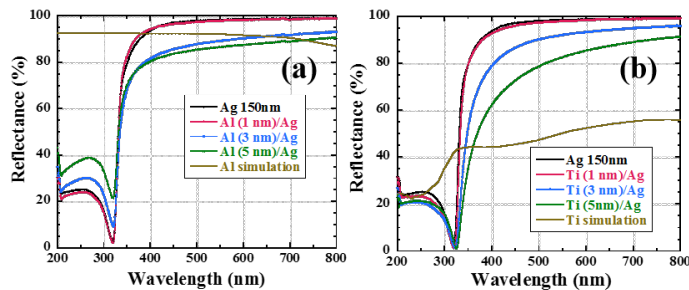


図2 銀単層及び積層構造の絶対正反射スペクトル (a)Al/Ag膜及びAl単層シミュレーション、(b)Ti/Ag膜及びTi単層シミュレーション

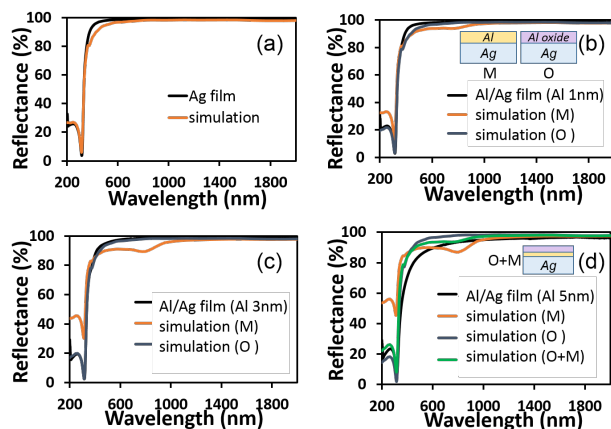


図3 真空蒸着法で作製した膜の絶対正反射スペクトルと表面層の化学状態をモデル化したシミュレーションスペクトル (a)Ag単層(b)Al(1)/Ag、(c)Al(3)/Ag、(d)Al(5)/Ag積層構造

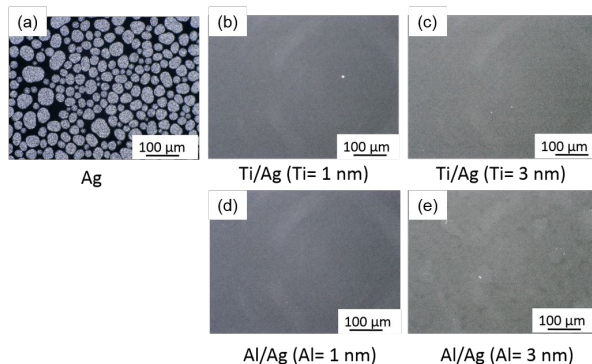


図4 銀単層及びAl, Ti積層構造の環境試験後のSEM像

16 時間保持の条件を適用し、耐久性を調査した。図 4 は、銀単層及び各種積層構造の試験後の顕微鏡像である。銀は高反射膜なので、ハレーション除去処理を施した画像を示している。銀単層 (a) では、白く見える凝集体が多数発生していることがわかる。凝集体が占める面積を画像解析ソフト ImageJ を用いて処理したところ、試料によりバラつきがあったが、ここに示したものについては約 51% である。また凝集体の平均直径も 16-28 μm と多少のばらつきが認められた。

一方、アルミ、チタン積層膜では、堆積膜厚が 1nm であっても平坦な表面形状を保持していることがわかる。中央部に薄くリング状の形状が認められるが、これは、顕微鏡レンズ枠を反射したものである。表面粗さに基づいた変化は認められなかった。

表面形態を更に詳細に AFM を用いて観察した。一例としてチタン積層膜の試験前後の表面形態を図 5 に示す。試験前後とも非常に平坦な表面を有していることが確認される。rms 粗さの値に変化が認められなかった。z 軸の高さは全て 10nm である。アルミ積層膜においても同様で、環境試験前後で平坦な表面を示していた。一方、図 4 で凝集体が確認された銀単層膜では、環境試験後に平坦な所でも平均粗さが約 2 倍に、凝集体部分では 3 倍超に増大していることが判明した。

環境試験前後の試料について、XRD の精密測定を行い、Ag (111) 回折線の半値幅を基にシェラーの式から結晶子径を求め、比較した。環境試験条件は、室温よりは高温であるため、一種のアニール効果により、全ての試料で結晶子径の増大が認められた。この結果は、アルミ、チタンどちらの積層膜においても膜の電気抵抗率低下が認められた。図 6 は全試料の電気抵抗率変化を示している。銀単層試料は大幅に凝集体の生成が確認されたが、その試料も含めて環境試験後は値が低下していた。

結晶子径の増大は、結晶粒界の減少を意味するのでそれにより電気抵抗率が低下したものと考えられる。アルミ 3nm 積層試料では、環境試験後に、表面層中の一部金属状態のアルミが酸化物へと変化した。高抵抗であるアルミ酸化物膜厚が増大したことで、抵抗率の低下が他よりも抑制されたものと考えられる。

次に光学反射率を比較した。凝集が発生した銀単層以外の試料では、基本的に環境試験前後での絶対正反射スペクトルに差は生じなかった。一方、銀単層試料では、図 7 に示すように、特に波長 350-500nm の領域において、大幅な低下が認められた。この原因を探るために拡散反射スペクトルを測定した結果、同図に示すように同じ領域において、拡散反射率が試験前の約 3 倍に増加していることが判明した。そのため、正反射率の低下は、凝集体の発生で表面の凹凸が増大し、光の乱反射が増加したことに起因することが明らかになった。

アルミ、チタン積層膜においては、環境試験による正反射率の低下は生じなかったものの、試験前 (成膜直後) のスペクトルが全て異なるので、積層膜ごとに、スペクトルを重ねて比較した結果を図 8 に示す。チタン 1nm 堆積膜は、

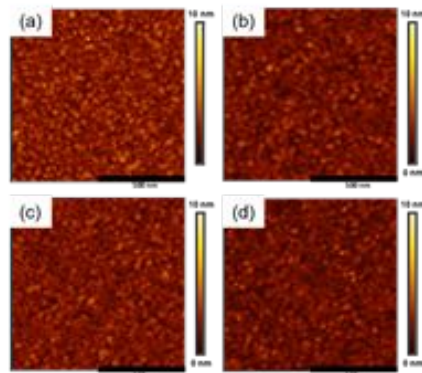


図 5 Ti 積層構造の AFM 像 (a)Ti(1)/Ag 試験前, (b)Ti(3)/Ag 試験前, (c)Ti(1)/Ag 試験後, (d)Ti(3)/Ag 試験後

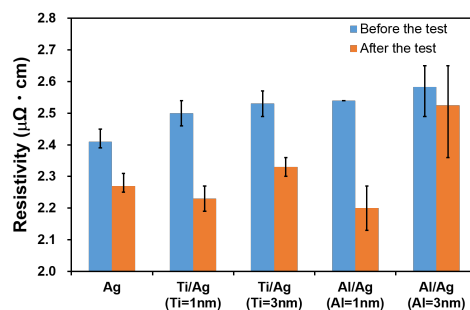


図 6 各試料の環境試験前後の電気抵抗率

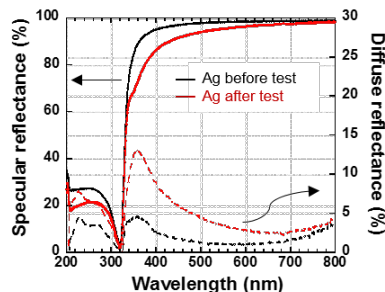


図 7 銀単層膜の環境試験前後での絶対正反射スペクトルと拡散反射スペクトルの変化

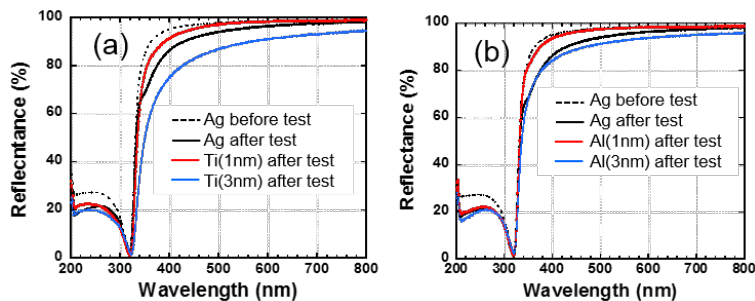


図 8 各試料の環境試験後の絶対正反射スペクトルと銀単層試料の試験前スペクトルの比較 (a)Ti 積層 (b)Al 積層

環境試験後の銀単層膜よりも高い反射スペクトルを示していたが、3nm 積層すると、凝集は抑制されたものの、金属状態のチタンが残存していることで、反射率は低い。アルミ 1nm 積層試料は、環境試験後もほぼ試験前の銀単層スペクトルに一致していることが判明し、今回調査した中では、最適構造であるという知見が得られた。一方、3nm 堆積膜では、反射スペクトルが環境試験後に上昇することが判明した。これについては、金属アルミとして表面に残っていた原子の一部が環境試験中に酸化され、酸化アルミニウム膜厚の増大及び金属アルミ膜厚の減少によるものと推察された。チタンの場合でも、金属の酸化反応が生じたと思われるが、スペクトル上、変化は認められなかった。

XPS の結果から、銀単層膜の場合、表面が物理的に粗さの増大と同時に、若干硫化物状態の結合も認められたが、アルミ、チタン表面層を有する構造では硫化物形成は全く認められなかった。

一般に保護膜は厚いほど効果が期待できる。実際、これまでに銀薄膜に対する保護層として報告されているものも数十から百 nm の厚さが多い。しかし本研究では、このような極薄保護層であっても、JIS の基準を満たす耐久性が付与されることを見出した。この知見は、耐熱性・耐久性に課題を残す材料全般に対して、本研究の成果を応用することが可能である。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 8 件)

E. Kudo, M. Kawamura, T. Kiba, Y. Abe, K. H. Kim, H. Murotani, Remarkable durability improvement under high humidity of Ag thin film where Al or Ti nanolayer was deposited onto the surface, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol.58, 2019, 065502, doi.org/10.7567/1347-4065/ab2007

M. Kawamura, T. Kiba, Y. Abe, K. H. Kim, H. Murotani, Metal nanolayer deposited highly stable Ag thin films and their optical properties, Journal of Physics: Conf. Series, 査読有, Vol. 987,2018, 12002

E. Kudo, S. Hibiya, M. Kawamura, T. Kiba, Y. Abe, K. H. Kim, T. Sugiyama, H. Murotani, Optical properties of highly stable silver thin films using different surface metal layers, Thin Solid Films, 査読有, Vol.660, 2018,730-732, doi.org/10.1016/j.tsf.2018.03.086

[学会発表](計 3 3 件)

工藤映太 他、極薄アルミ、チタン層を積層した銀薄膜の高湿度下での安定性、応用物理学会春季学術講演会、2019

Yuya Sasaki et al., Improved durability of Ag thin films under high humidity environment by deposition of surface Al nanolayer, Advanced Nano and Energy Materials, 2018

佐々木祐弥 他、環境試験を行ったアルミ積層銀薄膜の光学特性変化、応用物理学会第 79 回秋季学術講演会、2018

Eita Kudo et al., Optical properties of highly stable silver thin films using different surface metal layer, International Thin Films Conference (TACT 2017), 2017

工藤映太 他、異なる成膜法を用いたアルミ積層高安定銀薄膜の作製と光学特性評価、表面技術協会第 135 回講演大会、2017

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：木場 隆之

ローマ字氏名：KIBA, Takayuki

所属研究機関名：北見工業大学

部局名：工学部

職名：助教

研究者番号(8桁)：4 0 5 6 7 2 3 6

研究分担者氏名：室谷 裕志

ローマ字氏名：MUROTANI, Hiroshi

所属研究機関名：東海大学

部局名：工学部

職名：教授

研究者番号(8桁): 70366079

(2) 連携研究者

研究分担者氏名：阿部 良夫

ローマ字氏名：ABE, Yoshio

所属研究機関名：北見工業大学

部局名：工学部

職名：教授

研究者番号(8桁): 20261399

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。