SiO 層による Ge/Na₃AlF₆ から成る遠赤外線フィルターの剥離防止

室 幸 市^a

^a帝京大学 理工学部 (〒 320-8551 栃木県宇都宮市豊郷台 1-1)

Peeling Prevention by SiO Layer for Far-infrared Filter Consisting of Ge/Na₃AlF₆

Koichi MURO^a

^aFaculty of Science and Engineering, Teikyo University (1-1 Toyosatodai, Utsunomiya-shi, Tochigi 320-8551)

Keywords : SiO Layer, Optical Coating, Far-infrared, Peeling Prevention, Ge/Na₃AlF₆ Filter

1. はじめに

今年はテレビや各検査所においてサーモカメラ(サーマルカメラ)を幾度も見掛けたと思われる。サーモカメラは非接触型の温度計測器であり、対象物からの赤外線を検知して、その分布をイメージングしたものである。温度ある物からは赤外線が放射されているのである。赤外線は幾つかの種類に分けられ、人体の体温付近の物からの赤外線は遠赤外線と呼ばれる種類になる。このように、目に見えない赤外線(赤外光線)をイメージング出来るサーモカメラは、防犯において大いに活躍してきた。夜間等の暗闇において、人物の存在を検知出来るのである。図1に、暗闇中における人物撮影の写真を示す。一般的な可視カメラでは人の存在を見分けるのが困難であるが、サーモカメラでは人物の存在を的確に把握出来る。この赤外イメージング技術は、自動車の安全運転や自動運転に応用されている。夜間での人物等の検知における安全向上は勿論、自動運転における人物等のセンシングにおいても重要な技術である^{1),2)}。上記に加え、建造物の劣化診断³⁾、医療での検査、電気機器の状況把握などさまざまな分野で利用されている。これら市場の需要が拡大すると予測され、サーモカメラも多く使われるようになると推察される⁴⁾。また、サーモカメラのようなイメージングの他にも、人感センサ、通信、分析などでも赤外線が多く使用されている。

このような赤外線イメージングや赤外線使用機器に使用さ

れている光学コート(光学作用する薄膜)も様々な開発が行われている⁵⁾。光学コートの中でも、特に光学フィルターはイメージングや対象とする光を制御する為に重要な役割を担っている。眼鏡やカメラに使用されている反射光防止機能、通信やイメージング等で用いられる特定光の選択、鏡機能や加飾などさまざまなものである。光学フィルターの動作原理は光干渉であり、シャボン玉の虹色に見える原理として良く知られている。図2に光学コートにおける干渉の概念図を示す。透明な薄い膜状物質に光が入射すると、透過する光と反射する光に分かれる。透過した光は膜物質の裏面または界面で更に反射と透過する。これらの透過した光と反射した光が干渉して、特定の光(色)を強めたり弱めたりするのである。光学フィルターは、一般的に2種の薄い膜(高屈折率層と低屈折率層)を、所望の機能を持つように幾層も重ね合わせたものである。

光は電磁波と呼ばれる波の一種であり、波長の長さで区分される。特定の光を干渉させるには、対象とする波長に合わせた薄い膜(一般的には波長の数分の一程度)が必要になる。目に見える光(可視光)の波長は380 nm~780 nm程度であるので、薄い膜の厚みは数10 nmとナノメートルのサイズである。一方で、上述のサーモカメラで対象とする遠赤外線の波長は数 μm ~1 mm程であり、可視光の波長に比べ数10~1000倍になる。遠赤外線用の光学フィルターを作るには“薄

図1 暗闇中のサーモカメラ映像

図2 光学コートにおける干渉の概念図(コート断面の模式図)

い膜”を厚くする必要が生じてくる。薄い膜を厚く作製しようとすると、応力(膜内に掛かる力)の蓄積や膜構造の不均一性が成長し、膜の剥離やクラックといった問題に繋がることが多い。

今回、サーモカメラ用の光学フィルターの構成材料として、遠赤外域での透明性と無毒性から2種の物質 Ge (ゲルマニウム)と Na₃AlF₆ (氷晶石：六フッ化アルミン酸ナトリウム)を選んだ。これらの材料から成る遠赤外線用光学フィルターを作製する際のクラックや剥離等の問題を解決する為、SiO (一酸化珪素)層によるクラック及び剥離の抑制効果を見出した。また、作製した遠赤外線フィルターを用いて、サーモカメラにて代替フロンガス(HFC-134a)イメージングを試みた内容を解説する^{6),7)}。

2. SiO 層による剥離防止

2. 1 SiO 層のバリア効果

遠赤外線フィルターの作製には、一般的な光学フィルターの成膜法と同じ、真空蒸着法を用いた。図3に蒸着法の概略図を示す。真空中において、材料を電子ビームにより加熱蒸発させ基板に堆積させる。2種の材料(高屈折率材として Ge, 低屈折率材として Na₃AlF₆)を交互に所望の厚みとなるように制御する。実際の作製においては、膜質の制御や再現性の為に基板加熱ヒーターや圧力制御系⁸⁾、面内均一性を得る為に基板の回転系やマスク(部分的な遮蔽板)の設置、膜厚の監視に光学式モニターや水晶式膜厚モニター⁹⁾、電子ビームや反射電子の制御系¹⁰⁾等が装置に付属するが、今回の解説では省略する。対象が遠赤外線と波長が長い為、光干渉条件を

図3 蒸着成膜の概念図

満たすために厚膜とする必要があり、特に低屈折率層は超厚膜となる。低屈折率材としてフッ化物(今回は Na₃AlF₆ を用いた)が代表的であるが、吸湿による剥離が顕著である。剥離の様子をガラス基板(B270i, φ30×1mm)へのコートで確認した。B270i ガラス基板は赤外域では不透明であるが、剥離テストには光学特性が不要であることと、成膜及び評価データが蓄積されている点から、剥離テストに用いた。基板上に Na₃AlF₆ 層を 4.2 μm 厚堆積させた写真[図4(a)]に示すように無数のクラックが確認出来る。これは、Na₃AlF₆ 層を真空槽で成膜した後の取出し時に大気中の水分を吸湿して、クラックが発生したためと考えられる。そこで、水蒸気バリアとして使用される SiO コートに着目した¹¹⁾。SiO は、Si (珪素)と SiO₂ (二酸化珪素)の中間物質であり、飲食用包装材等の水蒸気バリア材として用いられている。SiO コートは、遠赤外線フィルター作製と同じ真空槽内で蒸着成膜する。なお、SiO 膜は遠赤外域では幾らかの光学損失(吸収)があるが、波長に比べ膜厚を十分に薄くすれば損失の影響は殆ど無い。Na₃AlF₆ 層(4.2 μm 厚)の上に SiO (85 nm 厚)層を積層させた時の写真を図4(b)に示す。Na₃AlF₆ 厚膜の剥離が、厚み約 50 分の 1 となる SiO 層によって抑制されている。これは、剥離抑制が応力抑制では説明し難い膜厚の違いである。つまり、SiO 層による水蒸気バリア効果で抑制されているを示している。耐湿試験(49℃, 湿度≧95%, 24時間)後の写真[図4(c)]に示すように高湿環境でも剥離しないことが確認出来た。

2. 2 SiO 層の緩衝効果

Na₃AlF₆ (1160 nm 厚)と Ge (374 nm, 748 nm 厚)から成る 10 層の交互多層膜(総厚 8.8 μm)をガラス基板(B270i, φ30×1mm)上に作製した写真を図5(a)に示す、多数の剥離が見られる。剥離する箇所には3つのパターン、基板と膜の界面、膜と膜の界面、膜中が考えられる。剥離のメカニズムは、それぞれの密着力よりも応力が強くなった際に生じる。応力は膜が広がろうとする場合と、縮もうとする場合がある。応力の大きさは、材料特性に加え、膜の厚み、温度等、複合的である。

SiO 層は、前節のバリア性に加え、フレキシブル性にも優れている¹²⁾。具体的には、屈曲させてもクラック等が生じないということである。この特性は応力の緩衝になると予測出来、多層膜作製における応力緩和による剥離抑制になると期待した。交互多層膜の中の Na₃AlF₆ 層(1127 nm 厚)を SiO

図4 SiO 層による Na₃AlF₆ 厚膜のクラック抑制の様子

図5 SiO層による多層膜(Ge/Na₃AlF₆)の剥離防止の様子

層(34 nm 厚)による2分割及びサンドイッチ構造とした様子を図5 (b)に示す。上記と同様の交互多層膜を作製した結果、剥離が抑制されているのが分かる。SiO層のフレキシブル性が応力緩和したと考えられる。応力は膜材質と基板の熱膨張係数に關係する為、一般的に加熱すると応力が増す。加熱試験(330 °C, 24時間)後の様子[図5 (c)]に示すように加熱による剥離やクラックが無い事が見て取れる。

2. 3 SiO層の成膜

SiOはSiとSiO₂の中間物質であるが、材料特性はSiとSiO₂の中間とはならない¹³⁾。蒸着における加熱する際に、SiとSiO₂は溶融、つまり固相から液相に状態変化した後に蒸発(気化)する。しかし、SiOは固相から気相に状態変化(昇華)して蒸発する。SiOは酸素価数1として表記されるが、実材料はSiO_x(酸素価数x: 0~2)がマクロとミクロで分布している。出発材料の酸素価数によって、蒸発温度が異なり、SiO層の光学特性や機械特性が変わるのである¹⁴⁾。そこで、出発材料には、酸素価数の分布¹⁵⁾や粒度分布等¹⁶⁾の技術が盛り込まれている。また、電子ビーム蒸着法の場合は、材料上面に電子ビームを照射して加熱する為、一部がSiO₂化してスプラッシュ等の問題が生じる。スプラッシュは、コート面の欠陥となる為に、バリア性や光学特性の低下を引き起こしてしまう。スプラッシュを抑制する為に、出発材料での対応の他に、間接加熱等の蒸発源の対応も開発されている¹⁷⁾。このように、材料特性を克服した出発材料や成膜法が、SiO蒸着による成膜のポイントとなる。

3. 遠赤外線フィルター

3. 1 遠赤外線フィルターの作製

2.2節で作製した、SiO層を挿入したNa₃AlF₆とGeからなる10層の交互多層膜はバンドパス(帯域透過)フィルター(BPF; 中心波長6.2 μm, 半値全幅0.36 μm)の構成である。同構成のバンドパスフィルターを、CaF₂基板(φ30×1 mm, 透過帯域0.13 μm~11 μm)上に作製した。このバンドパスフィルターに、ロングパスフィルター(LPF; 長波長透過フィルター)とショートパスフィルター(SPF; 短波長透過フィルター)を重ね合わせた際の透過スペクトルを図6に示す。測定には、FT-IR(フーリエ変換赤外分光器: PerkinElmer社製Frontier Optica)を用いた。広帯域(波長1.3 μm~15 μm)において、波長6.2 μmの光のみを選択透過し、他の波長帯をブロック(不透過)している。

このようなバンドパスフィルターはスマートフォン等など

図6 広帯域ブロックした赤外線バンドパスフィルターの透過スペクトル

身近な機器や自動車等のLiDAR(Light Detection and Ranging)にも使用されており、透過させる波長やブロックする帯域によって構成する材料やフィルター作製の難易度が異なる。ブロックする帯域が広い程、または急峻な透過スペクトルを得ようとする程、難易度が高くなる。

3. 2 サーマルカメラによるガスの可視化

上記と同様の構造からなるバンドパスフィルター(中心波長8.7 μm, 半値全幅2.3 μm, CaF₂基板φ30×1 mm)を作製した。透過スペクトルを図7 (a)に示す。この透過スペクトルは、代替フロンガスHFC-134aの吸収スペクトル帯に透過帯を持つようにした。HFC-134aをポリエチレン(PE)袋に封入し、透過スペクトルをFT-IRにて計測した。PE袋の透過特性を差し引いた、HFC-134aガスの透過スペクトルを図7 (b)に示す。赤外線が透過する長さは10 mm程度であるが、バンドパスフィルターの透過帯域において、大きな吸収スペクトルが確認出来る。このバンドパスフィルターとサーモカメラ(FLIR社製C2: 感度波長域7.5~14 μm)を用いた、HFC-134aガスの観察系の概略図と写真をそれぞれ図7 (c)と(d)に示す。熱源(光源)から放射した赤外線は、PE袋に封入したHFC-134aガスで僅かに減衰しており、そこにバンドパスフィルターを通過させることで、赤外線が大きく減衰している様子が分かる。つまり、バンドパスフィルターを通過した赤外線の暗い部分がHFC-134aガスの存在している箇所となる。

HFC-134aガスは、エアコンや冷蔵庫の冷媒として使用されている¹⁸⁾。イメージング技術が確立されれば、ガス漏れ

(a) 光学フィルター (BPF) の透過スペクトル

(b) HFC-134aガスの吸収スペクトル

(c) 観察系の概略図

(d) 可視カメラとサーマルカメラによる写真

図7 光学フィルターとサーモカメラを用いた HFC-134a ガスの可視化

(a) 取出し直後

(b) 10秒後
①クラック発生 (c) 82秒後
①クラック減少
②欠陥拡大 (c) 10分後
①クラック消失
②欠陥消失

図8 SiO 層によるクラックの自己修復の様子(点線枠の中で現象を確認)

箇所の特定制やセンシングに役立てられる¹⁹⁾。また、フィルターのスペクトルを変える事で、他のガスに対しても簡易的に様々なイメージングが可能となり、ガスイメージングをはじめとして、インフラ診断、バイオ分析など多くの分野で利用が期待出来る²⁰⁾。

4. おわりに

Na₃AlF₆ 超厚膜の蒸着成膜において、SiO 層の剥離抑制の効果を確認し、遠赤外線フィルターを作製した。2. 1 節で記述した、SiO 層による水蒸気バリアの特性にはユニークな現象も見られたので、最後に記載しておく。真空槽の中で成膜された各種の膜は、真空槽からの取出し時に構造不均一に起因すると思われる箇所からクラックが発生する事がある。クラックが発生すると、密着性が低下し、剥離に繋がる事も多い。この剥離は、真空槽からの取出し直後に発生する場合

もあれば、数年という期間後の場合もある。2. 1 節で作製した Na₃AlF₆ 厚膜上に SiO 薄層を堆積した構造では、真空槽から取り出す際に、クラックが発生した後に数秒～数分後にクラックが消滅する現象(自己修復)が確認された。図8に、真空槽からの取出し後の時間順に、変化の様子を示す。これは、SiO 薄層の不均一部分からの水分入り込みや、Na₃AlF₆ 厚膜の応力変化等の複雑な効果と考えられる。クラックが消滅するこの現象に加え、SiO 層が珪酸化合物であり酸化作用の余地がある為、自己修復材への期待が高まる。無機物の自己修復作用は研究段階であるが、原理的な構造の硬さや安定性から実用での期待値は高い。

なお、この開発は、著者が朝日分光株式会社勤務時に行ったものである。今回の執筆機会を許可して下さいました、同社の樋口博明事業部長に感謝致します。

(Received August 19, 2020)

文 献

- 1) ヘーガン・ネイザン ; オプトロニクス, **38**, 79 (2019).
- 2) 佐々木得人 ; オプトロニクス, **37**, 83 (2018).
- 3) 木村彰一 ; O plus E, **40**, 585 (2018).
- 4) 木股雅章 ; 映像情報メディア学会誌, **67**, 456 (2013).
- 5) K. Hendrix, A. Bergeron, D. Favot ; *SPIE, Defense, Security and Sensing Proc.*, 7298 (2009).
- 6) K. Muro ; *OSA, Optical Interference Coatings*, MC12 (2019).
- 7) 室 幸市 ; 光学薄膜研究会, 2019年度第3回研究会(2019).
- 8) 小林春洋, 細川直吉 ; 部品・デバイスのための薄膜技術入門, p.177 (総合電子出版社, 1992).
- 9) J. Rancourt ; 光学薄膜ユーザズハンドブック, p.46 (日刊工業新聞社, 1991).
- 10) 日本電子株式会社 ; 2012第13回高機能膜フォーラム, (2012第13回高機能膜フォーラム事務局, 2012).
- 11) 東レリサーチセンター ; ガスバリア性・保香性包装材料の新展開, p.171 (東レリサーチセンター, 1997).
- 12) 川崎元夫, 塚本忠和, 山根秀樹 ; 繊維学会誌, **58**, 57 (2002).
- 13) E. Levin, H. Mcmurdie ; Phase Diagrams for Ceramists Part II, The American Ceramic Society. INC., 5 (1959).
- 14) 堀江晴彦, 猪俣 崇, 室 幸市 ; 応用物理学会学術講演会, 29p-p4-14 (2006).
- 15) 上畠聡一郎, 渡会孝典, 堀江幸弘 ; 特開2016-50339 (2016).
- 16) 夏目義丈 ; 特開2008-133157 (2008).
- 17) 日本電子株式会社 ; 2016第16回高機能膜フォーラム, (2016第16回高機能膜フォーラム事務局, 2016).
- 18) The Chemours Company FC, LLC. Technical data ; H-45945-6 (2016).
- 19) 丹治栄二郎, 大久保修一 ; NEC技報, **67**, 123 (2014).
- 20) A. Seddon, B. Napier, I. Lindsay, S. Lamrini, P. Moselund, N. Stone, O. Bang ; *Laser Focus World*, **52**, 50 (2016).