複合成膜により成膜された低屈折率 SiO₂ 光学薄膜

室 谷 裕 志^a

^a 東海大学 工学部 (〒 259-1292 神奈川県平塚市北金目 4-1-1)

Low Refractive Index SiO₂ Optical Thin Films by Sputtering and Electron Beam Evaporation

Hiroshi MUROTANI^a

^a School of Engineering, Tokai University (4-1-1, Kitakaname, Hiratsuka-shi, Kanagawa 259-1292)

Keywords : Low Refractive Index, Optical Thin Film, High Durability, SiO₂, Combination Coating

1. はじめに

「光あるところに光学薄膜あり」と言われるように、光学部品・製品に光学薄膜は必ずと言っていいほど用いられている。その日本の光学薄膜は、潜望鏡への増透処理(化学的処理)、サーチライトのミラーへのコーティング等の軍事技術と顕微鏡対物レンズへのコーティング等の民生品から始まったと言われている。その後、旧日本軍で発達した技術は、双眼鏡、カメラ等の反射防止膜の技術として発展する。この発達には、成膜技術の進歩が重要な役割をはたしている¹⁾。1950年代には、単層反射防止膜はソフトコートから真空中で基板を加熱することにより硬い膜(ハードコート)を作製できるようになる。このハードコートの出現により、実用上問題ない反射防止膜が、双眼鏡、カメラレンズなどに成膜されて普及する。1960年代になるとTVカメラのカラー化に伴い、広帯域で反射率の低い反射防止膜が求められる。そのためW型の分光反射率特性の3層マルチコート等の反射防止膜が作製されるようになり反射防止膜は多層化が進むことになる。その後、反射防止膜の作製技術は進歩し、反射防止膜の光学特性も高性能化していくのだが、一貫してその主役となる成膜方法は真空蒸着である。1990年代後半から光通信の各種フィルターの製造が本格化する。これらのフィルターは層数が100層以上で、光学特性、耐環境特性も厳しい仕様であった。このため、真空蒸着には様々なイオンプロセスが付加されて高性能な膜が作製される。また、IBS (Ion Beam Sputtering) やRAS (Radical Assisted Sputtering) などのスパッタリング技術も光学薄膜の作製に用いられるようになり、真空蒸着では得られないような高いレベルの光学特性が得られるようになった。さらにこれらの手法で作られた膜は、高密着性、高耐環境性、高レーザー耐性などの長所を持ち合わせている。しかし、膜の応力の問題や生産性などの点では真空蒸着を主体としたシステムに及ばない面もある。この様に光学薄膜の作製技術は、PVD (Physical Vapor Deposition) が主流で行われているが、ALD (Atomic Layer Deposition) などCVD (Chemical Vapor Deposition) 系のプロセスも使用され始めている。イオ

ンプロセスやスパッタリングなどを用いることの目的は、成膜粒子の運動エネルギーと活性化のためのエネルギーを高くすることにより、膜の密度を上げることや化学量論的な膜組成に近づくことであり、これが光学薄膜の高性能化につながっている。

このような高性能フィルター系の光学薄膜の発達の方向は、一言で言えばバルクの諸特性にできるだけ近い膜を作製する技術の追求である。それに対して、例えば(株)ニコンのナノクリスタルコートのように水の屈折率(1.33)よりも低い膜の開発が行われている^{2)~5)}。これらの膜を光学多層膜の最終層(空気側)に用いることにより光学特性の入射角依存性を改善することができる。特にスマートフォン用のカメラに代表されるように最近の要求としては、高感度化、撮影範囲の拡大(広画角化)、撮像素子とレンズまでの距離が短くなる(コンパクト化)、フレアーの低減などの画質向上のために、光線入射角の拡大の要求は強まっている。また、自動車の自動化運転に使われる各種光学センサーにおいても同様の傾向にある。一般的に屈折率の低減には、膜の密度を下げることにより行われている。膜の密度を下げる手法としては、ゾル・ゲル法や斜め蒸着(基板を蒸発源に対して斜めに角度をつけて保持する)、ナノインプリントでの剣山構造などが用いられている。しかし、どの手法でも実用上十分な機械的強度を得ることができず、超音波洗浄での剥離や触ることによる潰れなどが発生する。本報告での低屈折率 SiO₂ 光学薄膜についても膜の密度を下げることにより低屈折率化をはかっているが、機械的強度が従来のものより向上したことが特徴である。

2. 低屈折率 SiO₂ 光学薄膜の作製と特性

2.1 複合成膜装置の概要

本報告で用いた複合成膜装置の概略図を図1に示す^{6)~8)}。本装置の最大の特徴は、成膜時に圧力差がある真空蒸着とスパッタリングを一つの真空容器内に設置して稼働させることにある。真空蒸着とスパッタリングを一つの真空装置内に同居させた目的は、スパッタリング膜の特徴の高い機械的強度と密着性、真空蒸着の高い成膜レートと膜の低応力特性を融

図1 複合成膜装置の概略図

表1 各成膜手法の特徴

成膜手法	成膜粒子のエネルギー	膜質(密度)	内部応力	内部応力の経時変化
スパッタリング	高	非常に良い(密)	高(強い圧縮)	なし
電子ビーム蒸着	低	悪い(疎)	低	あり

表2 複合成膜条件

電子ビーム蒸着	スパッタリング
成膜材料: SiO ₂	ターゲット: Si
電子銃電流: 90 mA	RF 出力: 50 ~ 200 W
O ₂ gas: 12 sccm	O ₂ gas: 5 sccm Ar gas: 160 sccm
ドーム回転数: 10 rpm	
基板温度: 200 °C	

合させた技術を確認することにある(表1)。この複合成膜装置では、基板は公転しながらスパッタリング領域と蒸着領域を行き来することになる。本装置における低屈折率 SiO₂ 光学薄膜作製時の主な成膜条件を表2に示す。

2.2 低屈折率 SiO₂ 光学薄膜の特性

一般的な真空蒸着やスパッタリングなどの手法で成膜された SiO₂ 膜の屈折率は 1.46 程度であるが、本報告の複合成膜手法で作製した SiO₂ 光学薄膜の屈折率は 1.40 以下であり一般的な成膜手法よりも低屈折率の膜を作製できる。また、成膜条件を変えることにより屈折率は 1.31 ~ 1.40 程度と変化させることもできる。図2に各成膜手法で成膜した SiO₂ 光学薄膜の SEM (Scanning Electron Microscope) 像と分光透過スペクトルから求めた、それぞれの膜の屈折率を示す。SEM 像からもわかるように、複合成膜により成膜された低屈折率 SiO₂ 光学薄膜もポーラスな構造を示しており、この構造により低屈折率が生じていると考えられる。また、この時の低屈折率 SiO₂ 光学薄膜の応力は、膜の密度の低下と共に低下しており、成膜条件によっては、一般的な成膜手法で成膜された膜の応力値の半分程度になる。図3に各成膜手法における SiO₂ 光学薄膜の分光透過率を示す。光学薄膜の干渉によって生じる分光透過率の周期的変化の極大値が高くなっており、このことは膜の屈折率低下を示している。この膜と基板の分

図2 各成膜手法における SiO₂ 光学薄膜の SEM 像と屈折率 図3 各成膜手法における SiO₂ 光学薄膜の分光透過率

光透過率スペクトルの関係から、作製された低屈折率 SiO₂ 光学薄膜に大きな光散乱や屈折率の不均質が観察されず、良好な光学特性を示していることがわかる。

複合成膜により成膜した低屈折率 SiO₂ 光学薄膜の機械的特性については、密着性をクロスハッチ試験(ISO 9211-4)と鉛筆硬度試験(JIS K 5600-5-4)により評価した。また、膜の硬度をナノインデンテーションにより求めた。これらの結果をまとめたものを表3に示す。表3からわかるように膜の密着性は、従来報告されていた低屈折率光学薄膜より向上し実用上問題のない状態である。膜の表面粗さは AFM (Atomic Force Microscope) により任意の5点の測定点の平均値を求めたが、光散乱に大きな影響を与えるような値ではなかった。このことは図3の分光スペクトルにおいて顕著な光散乱が見られないことと一致している。また、この複合成膜により作製した低屈折率 SiO₂ 光学薄膜は、超音波洗浄においても剥がれないことを確認しており、製造工程においても特別な工程を必要としない。

2.3 反射防止膜の試作

本報告の複合成膜手法を用いて反射防止膜の試作を行った。試作した膜の構成(図4)は最終層以外については基本的に同じ構成であり、最終層の屈折率に合わせて各層の膜厚の最適化設計は行っている。この試料は片面のみに反射防止膜が成膜されているため、裏面からの反射光が約 4% 程度付加された分光反射率特性になっているので 5° 入射の時には反射率 1% 程度である。(図5)。予想されたように従来型の膜構成

表 3 膜の機械的特性

成膜手法	屈折率 $\lambda = 550 \text{ nm}$	表面粗さ Ra (nm)	ナノインデンテー ション硬度 (GPa)	クロスハッチ試験 (残数 / 試験片)	鉛筆硬度 試験
電子ビーム蒸着	1.46	2.59	7.44	25/25	5H
スパッタリング	1.47	2.02	19.67	25/25	9H 以上
複合成膜	1.31	3.16	4.01	25/25	B ~ H

図 4 試作した反射防止膜の膜構成

である最終層の屈折率が1.46程度のSiO₂膜を成膜したときに比べ、低屈折率SiO₂膜を成膜した膜構成の試料は光線の入射角が大きくなっても反射率の増大が押さえられており、反射率の角度依存性が改善されていることがわかる。

3. 複合成膜手法による低屈折率化の原理

上述してきたように、本報告の複合成膜手法により作製された低屈折率SiO₂光学薄膜の機械的特性は、従来の低屈折率光学薄膜以上の良好な機械的特性を示している。屈折率の低下は従来報告されている低屈折率膜と同じように、膜の密度が下がることが原因である。しかし、本報告の複合成膜手法で、なぜ膜がポーラスになるのか、密着性が向上するのかについての原理は解明中であり詳しいことはわかっていない。膜密度の低下についてはスパッタリング領域から蒸着領域へのガスの流入による低真空化(真空度が悪い)が影響していると考えられる。また、密着性についてはスパッタリングを行わず(スパッタ出力0 W)に、スパッタリング領域にガスだけを導入した複合成膜では、低屈折率なSiO₂膜は得られるが密着性は確保することができず、超音波洗浄で膜は剥がれてしまう。つまりスパッタリングが密着性の向上に重要な役割を果たしていることがわかる。ただし、成膜レートから考えるとスパッタリングによる膜厚への寄与は、真空蒸着による膜厚への寄与の10分の1以下であると考えられる。このため、この少ない数のスパッタリング粒子がどのように膜の密着に寄与しているのかについては更なる議論が必要である。

また、本装置の別な用途としては、スパッタリング領域で下地となる膜を基板上に作製した後に、その下地膜の上に蒸着領域で成膜することにより、アクリル基板上に直接誘電体膜を成膜することができる⁹⁾。この手順で成膜を行うことによりアクリル基板上に密着性に実用上問題のない膜を作製可能である。

4. おわりに

光学薄膜の成膜技術は真空技術と膜厚制御技術の高度化と共に進歩してきた。また、従来の成膜技術はそれぞれ単独の技術としては、高度なものになっているが画期的な進歩も難

図 5 試作した反射防止膜の分光反射率の角度依存性(裏面は膜無し)

しくなっている。その中で一つの方向性は異なる成膜技術を融合していく方向性である。これは、成膜材料についても同じである。本報告では真空度の大きく異なる真空蒸着とスパッタリングを一つの真空装置内に配置するという融合技術である。本報告の複合成膜装置は、真空度が異なるという面もあるが、成膜粒子のエネルギーや性質が大きく異なるものを融合したことが本質と考えている。この複合成膜装置を用いることにより、従来報告されている低屈折率膜より機械的強度が高い低屈折率SiO₂光学薄膜を得ることができた。本手法の膜は、超音波洗浄でも剥離は認められず、実用上問題のない膜が得られた。また、本報告の複合成膜手法を応用することにより、実用上問題のない密着性を持つ誘電体薄膜をアクリル基板上に直接成膜することができた。

(Received September 7, 2017)

文 献

- 1) 光学薄膜研究会編; 日本の光学薄膜・真空技術の黎明期(東海大学出版会, 2014).
- 2) 村田 剛; 日本写真学会誌, **73**, (5), 243 (2010).
- 3) 村田 剛; 光学薄膜研究会予稿集, 19, p.75 (2016).
- 4) S.-H. Woo, C. K. Hwangbo; *Journal of the Korean Physical Society*, **48**, (6), 1199 (2006).
- 5) M. Riley, A. Redo-Sanchez, P. Karampouriotis, J. Plawsky, T.-M. Lu; *Nanotechnology*, **23**, 325301 (2012).
- 6) S. Narita, H. Murotani, S. Matsumoto; The Fourteenth International Symposium on Sputtering and Plasma Processes proceedings, p.308 (2017).
- 7) 東海大学, ファインクリスタル, シンクロン; 特許JP5901571 (2016).
- 8) N. Tajima, H. Murotani, S. Matsumoto, H. Honda; *Applied Optics*, **56**, (4), C131 (2017).
- 9) T. Takahashi, T. Harada, H. Murotani, S. Matsumoto; *Applied Optics*, **53**, (4), A287 (2014).