

複合成膜手法で作製した低屈折率光学薄膜の 光学的・機械的特性の評価

速水 舞^{*1} 室谷 裕志^{*2} 都野 義樹^{*3} 松本 繁治^{*4}

Evaluation of Optical and Mechanical Properties of Low Refractive Index Optical Thin Films Prepared by Combination Deposition

by

Mai HAYAMIZU^{*1}, Hiroshi MUROTANI^{*2}, Yoshiki TSUNO^{*3} and Shigeharu MATSUMOTO^{*4}

(Received on Apr. 15, 2021 and accepted on July 7, 2021)

Abstract

High-performance optical devices are being increasingly miniaturized, driving the demand for higher-performance optical thin films for optical components. However, the mechanical strength of low-refractive-index optical thin films fabricated by conventional methods is insufficient for practical use: the films peel during ultrasonic cleaning and are easily crushed. Combination deposition can be used to deposit low-refractive-index films with a columnar structure by performing sputtering and electron beam vacuum deposition in the same vacuum chamber, controlled by dome rotation. We fabricated low-refractive-index optical thin films of SiO₂, MgF₂, and Al₂O₃ by combination deposition with refractive indices of 1.35, 1.34, and 1.50, respectively. Lower crystallinity resulted in a lower refractive index in the films. The films could withstand ultrasonic cleaning and had mechanical properties suitable for practical applications.

Keywords: Thin films, Low refractive index, Sputtering, Electron beam vacuum deposition

1. まえがき

近年、光学機器の小型化・高性能化が進んでいる。それに伴って、光学機器に用いられる光学薄膜の需要も増加している。その一方で、光学薄膜に対する性能の向上も求められるようになった。特に、スマートフォンの高性能化や自動車の自動運転化に伴って、高感度、広画角、小型といった性能を適える薄膜が求められるようになった¹⁾。

これらの要求を適える手段のひとつに、光学薄膜の入射角依存性の改善が挙げられる。たとえば、光学機器の小型化には光学素子の焦点距離の短縮が有効である。しかし、短焦点化が進むと入射角の広角化に繋がる。中には入射角を 60 度以上にするという要求もあることから、光学薄膜の入射角依存性の改善は大きな課題である。光学多層膜の入射角依存性を改善する手段として、超低屈折率膜を最表層に用いることが有効とされる。超低屈折率膜には水よりも低い屈折率($n \leq 1.33$)が求められる。一般に、屈折率の低減には膜の密度を下げる方法が挙げられる。代表的な成膜手法としては、ゾル・ゲル法や斜め

蒸着による柱状構造を利用した低密度膜、ナノインプリントによる剣山構造などがある²⁻⁵⁾。ところが、これらの手法で作製された薄膜は超音波洗浄での剥離や接触による潰れなどが発生し、実用上十分な機械的強度を持たないという問題を抱えている^{6,7)}。本研究室では、複合成膜装置を用いることによって機械的強度が高く屈折率が 1.35 以下の低屈折 SiO₂ 膜の作製に成功した^{1,8)}。この複合成膜装置の特徴は、成膜時に圧力差が 100~10000 倍程度ある真空蒸着とスパッタリングを同一真空容器内で行う点にある。そのため、真空蒸着とスパッタリングそれぞれの長所を併せ持った薄膜を作製できる(Table 1)。真空蒸着で作製された薄膜は、膜密度が低いため屈折率が下がりやすく内部応力が小さい傾向を持っている。一方、スパッタリングにより作製された薄膜は高い機械的強度と密着性を示す。複合成膜手法で作製した薄膜は、低い屈折率を持ちながら高い機械的特性を示した¹⁾。しかし、これまでの研究では複合成膜手法で作製した薄膜は SiO₂ のみであり、SiO₂ 以外の材料でも複合成膜手法を用いれば高い機械的特性を持った低屈折率膜が作製できるか明らかになっていない。本報告では、複合成膜手法を用いて薄膜材料としてよく用いられる MgF₂, Al₂O₃ について低屈折率化を試みるとともに SiO₂ 膜も作製し、成膜した SiO₂, MgF₂, Al₂O₃ 膜の光学的特性、機械的特性及び膜の構造について報告する。

*1 総合理工学研究科 総合理工学専攻
情報理工学コース博士課程
*2 工学部 光・画像工学科
*3 興和光学株式会社
*4 株式会社シンクロン

Table 1 Comparison of characteristics of electron-beam vacuum deposition and sputtering.

Deposition method	Film density	Internal stress	Adhesion	Deposition particle energy
Electron-beam vacuum deposition	Low	Low	Poor	Low
Sputtering	High	High	Excellent	High

2. 実験の概要

2.1 成膜条件

本研究で用いた複合成膜装置の概略図を Fig. 1 に示す。この手法の特徴は、スパッタリングと電子ビーム蒸着を同一真空容器内で行うことである。それぞれの成膜領域は差圧容器によって区切られている。また、基板は基板取り付けドームの回転に伴って電子ビーム領域とスパッタリング領域を行き来する。この装置では、電子ビーム蒸着とスパッタリングを連続または同時に行う事が可能である。本研究では、連続で行う場合を連続成膜、同時に行う場合を同時成膜と定義した。連続成膜では電子ビーム蒸着とスパッタリングを交互に起動させる。その起動に合わせて基板をそれぞれの領域で停止させて成膜する。そのため、それぞれの成膜による層が形成されるので多層構造を持った薄膜が作製できる (Fig. 2(a))。一方、同時成膜では電子ビーム蒸着とスパッタリングを同時に起動させる。その上で基板取り付けドームの回転を止めずにそれぞれの成膜領域に基板を通過させる。そのため、成膜基板は電子ビーム蒸着粒子とスパッタリング粒子が混ざりあった成膜領域も通過することになり、得られた膜は単層膜の構造を示し多層膜状にはならない (Fig. 2(b))。本実験では電子ビーム蒸着とスパッタリングを同時に稼働させ、ドーム回転も止めない同時成膜によって単層膜を作製した。成膜時の基板は N-BK7 (SCHOTT 社製) 光学ガラスを用いた。なお、使用した基板の表面粗さ Ra は $0.8 \sim 0.9$ nm である。この表面粗さは薄膜の構造に

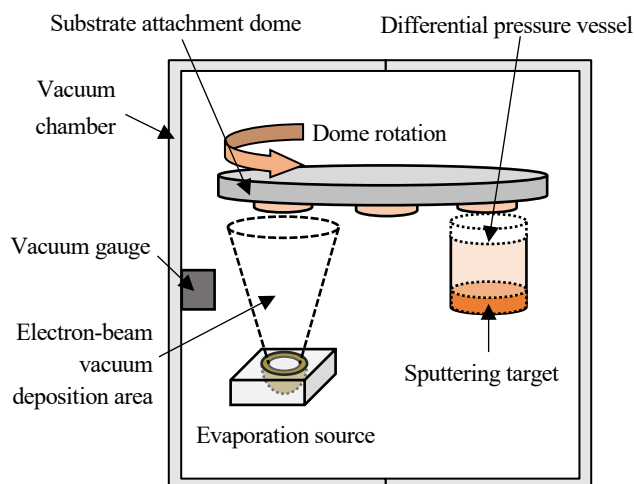


Fig. 1 Schematic diagram of the combination deposition system.

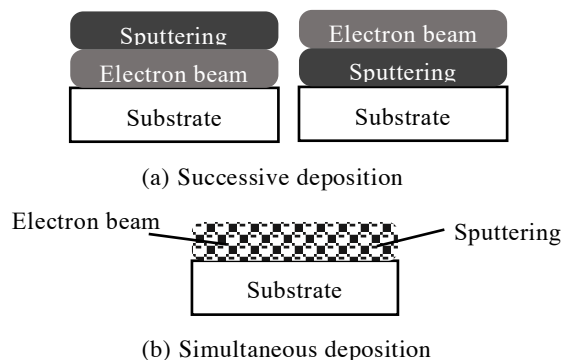


Fig. 2 Structure of thin films by the combination deposition method.

影響を与えない⁹⁾。基板洗浄にはイソプロピルアルコール (IPA) とアセトン (ともに和光社製; 1 級) を用い、IPA、IPA とアセトンの混合液、アセトンの順に超音波洗浄を 3 分間ずつ行った。各成膜条件を Table 2 に示す。蒸着材料には SiO_2 、 MgF_2 および Al_2O_3 (Merck 社製) を用いた。成膜時の基板温度は 200°C 、ドーム回転数は 10 rpm、膜の物理膜厚は 500 nm で統一した。また、本報告での複合成膜の成膜レートは $12\text{\AA}/\text{sec}$ であった。装置内の真空度は Fig. 1 に示す位置において $1.0 \times 10^{-1} \sim 1.0 \times 10^{-2}$ Pa であった。ただし、本装置ではスパッタリング領域からの漏洩ガスの影響によって、基板付近の真空度が低下していると考えられる。真空度を測定している装置内の真空計の位置から、その真空度は約 1.0×10^{-1} Pa 以下と推察される。また、電子ビーム蒸着領域での真空度は異常放電が起きていないことよりおよそ $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^{-4}$ Pa と推測される。装置内の圧力差は、スパッタリング領域を覆う差圧容器と排気効率の調整によって行った。差圧容器は円筒形で、底部にスパッタリングターゲットを取り付けている。差圧容器と基板の隙間の距離は $10 \sim 20$ mm である。複合成膜におけるスパッタリングの役割は膜の機械的強度を上げるためと考えられている。なお、 MgF_2 の複合成膜では、スパッタリングターゲットに Si を用いた。これは、 MgF_2 をスパッタリング法で成膜すると成膜中に MgF_2 のフッ素が分離して酸化マグネシウムになり、波長 400 nm 付近から光学吸収が発生するという問題点があるためである^{10, 11)}。 MgF_2 のスパッタリングターゲットに Si を選んだ理由は 3 つある。第一に、先行研究によって安定的に光学吸収のない SiO_2 を成膜できるからである。第二に、 SiO_2 が MgF_2 と同様に屈折率が低い材料であることが挙げられる。第三に、 SiO_2 であれば透過帯域が本実験における目的の範囲内なので、膜に混入しても吸収の影響が出ないことである。本実験でのスパッタリングのレートは $0.14\text{\AA}/\text{sec}$ であり、蒸着レートに対して $1/100$ 程度である。従って、膜中に占めるスパッタリング粒子の割合は、最大でも膜全体の粒子数の 1% 程度である。そのため、今回の実験ではターゲットに Si を用いた反応性スパッタリングを行うことにより光学的吸収を抑えることを目指した。また、 Al_2O_3 ではターゲットに Al_2O_3 を用いた。これは、Al をターゲットにした反応性スパッタリングの場合、 Al_2O_3 以外の化学量論的組成からずれた酸化物が発生する可能性があるからである。

Table 2 Deposition conditions of each thin film.

Film	Electron-beam vacuum deposition			Sputtering			
	Material	Beam current (mA)	O ₂ (sccm)	Target	RF power (W)	O ₂ (sccm)	Ar (sccm)
SiO ₂	SiO ₂	120	12	Si	50	5	160
MgF ₂	MgF ₂	25	0	Si	50	1	160
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	450	12	Al ₂ O ₃	50	1	160

2.2 薄膜の評価方法

作製した薄膜の分光特性を分光光度計(V670, 日本分光製)にて測定した。吸収がない薄膜では光学膜厚 n_d が $\lambda/4$ の整数倍に達すると分光スペクトルにピークが見られる。そのピークにおける反射率や透過率の値から、その波長における薄膜の屈折率を求めることができる。本実験では、求めた屈折率をもとに Hartmann の分散式を用いて、作製した各光学薄膜の屈折率分散を算出した¹²⁾。Hartmann の分散式を以下に示す。

$$n = A + \frac{C}{\lambda - B} \quad \dots (1)$$

n : 波長 λ における薄膜の屈折率
 λ : ピーク波長
 A, B, C : 定数

測定した正透過スペクトルから、屈折率の計算に選んだ波長は SiO₂ : 399 nm, 518 nm, 724 nm, MgF₂ : 389 nm, 542 nm, 899 nm, Al₂O₃ : 422 nm, 601 nm, 962 nm である。これらの値と式(1)を用いて屈折率分散を算出した。

また、作製した薄膜の結晶構造を X 線回折装置(XRD, X'Pert PRO MRD, Philips)を用いて計測した。そして、膜の表面及び破断面観察には走査型電子顕微鏡(SEM, S4800, HITACHI)を使用した。また、薄膜の密着性をクロスハッチ試験(ISO 9211-4)¹³⁾で、硬度を鉛筆硬度試験(JIS K 5600-5-4)¹⁴⁾で測定した。さらに、摩耗試験機(TYPE: 38, HEIDON)を用いて耐摩耗性を評価した。摩耗試験は ISO 9211-4 に準拠しており、基板に対しチーズクロスを取り付けた試験ヘッドを往復摩耗させた。摩耗試験には Table 3 に示す試験条件(01)と(02)を使用した。

Table 3 Abrasion test (ISO 9211-4).

Degree of severity	01	02	03	04
Abrader	Cheese cloth	Cheese cloth	Eraser	Eraser
Number of strokes	50	100	20	40
Force [N]	5±1	5±1	10±1	5±1

3. 結果・考察

3.1 薄膜の分光特性

Fig. 3 は、本実験で作製した SiO₂, MgF₂, Al₂O₃ 膜の分光スペクトルである。このスペクトルから分かるように可視領域において顕著な光学吸収は認められない。これ

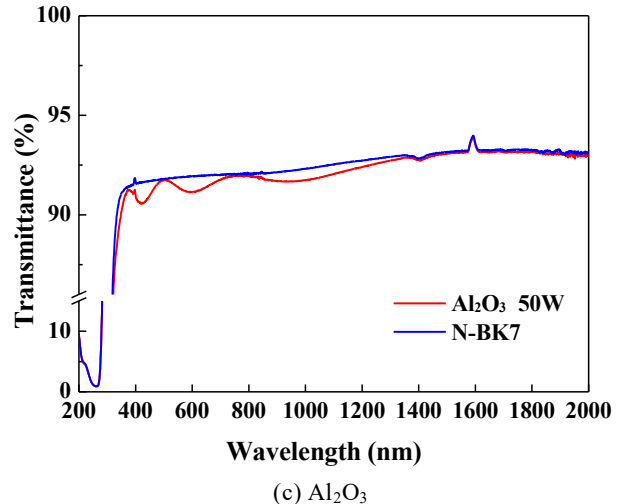
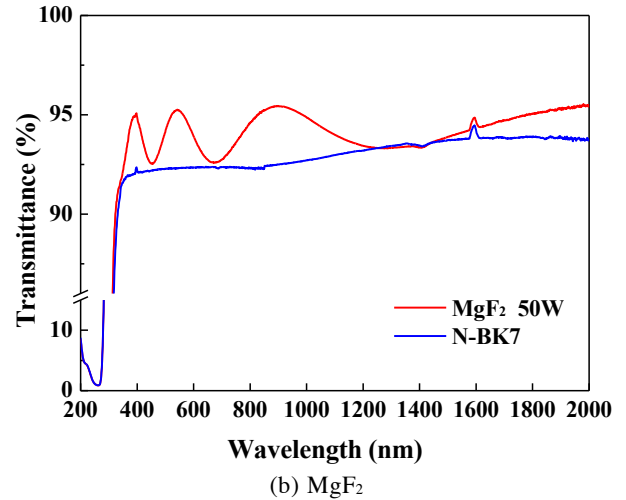
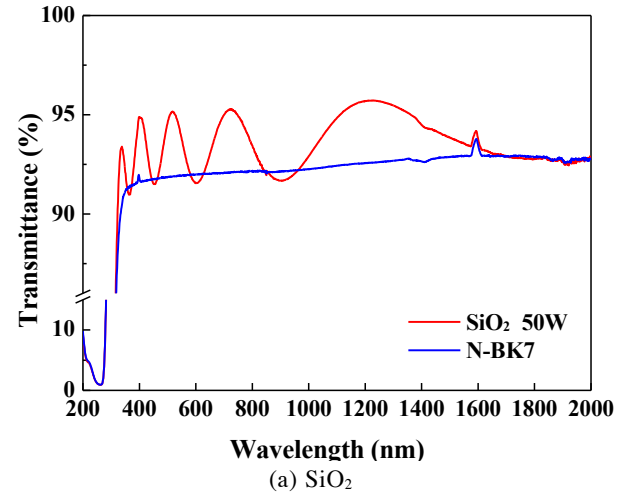


Fig. 3 Transmittance spectra of each film.

らの分光スペクトルから各薄膜の屈折率を導出した。さらに、導出した屈折率から各薄膜の充填密度を式 (2) より算出した (Table 4)¹⁵⁾。

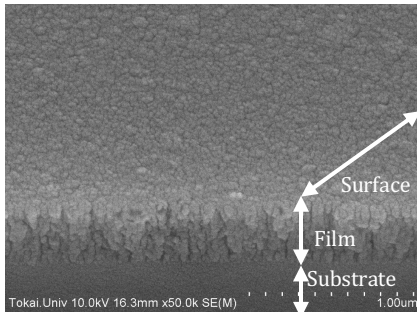
$$P = \frac{n_f - n_0}{n_B - n_0} \quad \dots(2)$$

P : 充填密度
 n_0 : 膜中の空間の屈折率
 n_B : パルクの屈折率
 n_f : 薄膜のみかけの屈折率

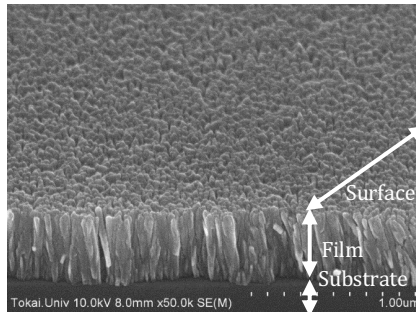
ここで、膜中の空間の屈折率 n_0 は空気と同等であると仮定し、 $n_0=1.00$ とした¹⁶⁾。今回の実験における各光学薄膜の屈折率分散は Hartmann の分散式より計算した屈折率の値から、波長 550 nm において SiO_2 : 1.35, MgF_2 : 1.34, Al_2O_3 : 1.50 となった。一方、従来手法で作製された各成膜材料の屈折率は SiO_2 : 1.46, MgF_2 : 1.38, Al_2O_3 : 1.63 である。したがって、すべての成膜材料において従来手法で作製された薄膜よりも低屈折率の膜を作製することに成功した。

Table 4 Refractive index and packing densities of the films.

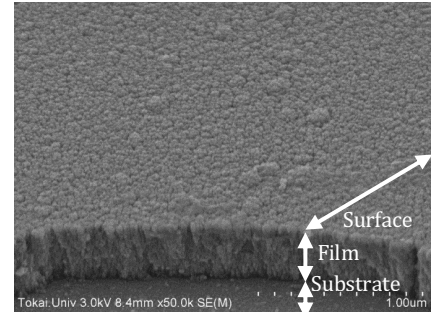
Material (refractive index)	RF power (W)	Refractive index $\lambda=550$ nm	Decrement of refractive index (%)	Packing density (%)
SiO_2 (1.46)	50	1.35	7.5	76
MgF_2 (1.38)	50	1.34	2.9	89
Al_2O_3 (1.63)	50	1.50	7.9	79



(a) SiO_2

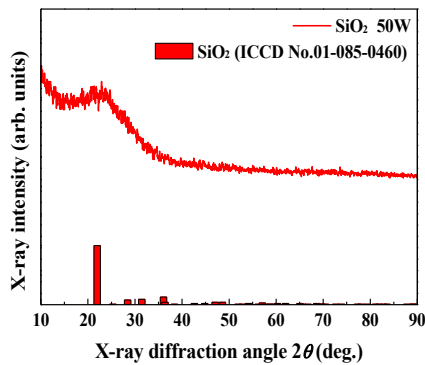


(b) MgF_2

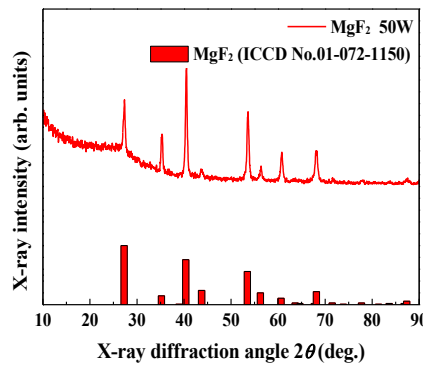


(c) Al_2O_3

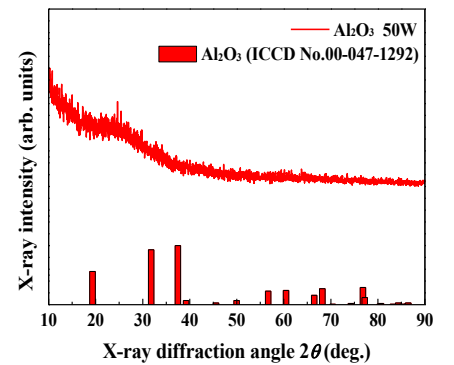
Fig. 4 SEM images of each film.



(a) SiO_2



(b) MgF_2



(c) Al_2O_3

Fig. 5 X-ray diffraction pattern for each film.

3.2 薄膜の構造

複合成膜で作製した薄膜の SEM 画像を Fig. 4 に示す。SEM 像から分かるように、作製した低屈折率光学薄膜は柱状構造を示した。柱状構造を持った薄膜では、屈折率の低下は膜密度の低下として説明され、Pulker のモデルを用いて議論されている¹⁵⁾。したがって、低屈折率化が生じた理由は膜の柱状構造によるものであると考えられる。作製した薄膜が柱状構造をもった理由として、スパッタリング領域より漏洩したプロセスガスが蒸着領域の基板近傍の真空度を悪化させることにより成膜粒子の平均自由行程を短くしたことや、柱の内部にプロセスガスが入り込むことで密度が低下したためであると考えられる。さらに、X 線回折スペクトルを Fig. 5 に示す。 SiO_2 と Al_2O_3 は非晶質構造を示し、 MgF_2 は結晶構造を示した。Table 4 と Fig. 5 より非晶質膜の方が結晶質膜よりも低屈折率化する可能性があると考えられる。その理由として、非晶質膜の構成原子の空間的配置に関する自由度が結晶質膜よりも大きいことに起因していると考えられる。

3.3 薄膜の機械的特性

クロスハッチ試験、鉛筆硬度試験および摩耗試験 (ISO9211-4) の結果を Table 5 に示す。Table 5 より、クロスハッチ試験ではいずれの薄膜においても膜剥がれは確認されなかった。また、鉛筆硬度試験においても実用上問題ない程度の硬度を示した。さらに、摩耗試験においても膜剥がれは確認されなかった。以上の結果から、複合成膜手法によって作製された光学薄膜は、実用上十分な機械的特性を持つことがわかる。また、この複合成膜

によって作製された低屈折率光学薄膜は、超音波洗浄においても膜剥がれがないことが確認された。このように複合成膜手法で作製した薄膜が実用上十分な機械的強度を持った理由として、高いエネルギーを持ったスパッタリング粒子の衝突が考えられる。これは、本実験の複合成膜においてスパッタリング出力が 0 W のとき、作製された薄膜の機械的強度が著しく低下して、触れることができないほど低い密着性になったことから類推できる。このような高いエネルギーを持った粒子の働きは、イオンアシスト蒸着(IAD : Ion Assisted Deposition)における高エネルギーイオン粒子が薄膜の機械的強度に影響を与える仕組みと類似していると考えられる。

Table 5 Results of crosshatch test, pencil hardness test and abrasion test.

Material	Crosshatch test (Test number/ residual number)	Pencil hardness	ISO 9211-4 (01) and (02) test
SiO ₂	25/25	4H	No peeling
MgF ₂	25/25	2B	No peeling
Al ₂ O ₃	25/25	Over 9H	No peeling

4. 結論

複合成膜手法を用いることにより、MgF₂、Al₂O₃においても低屈折率光学薄膜の作製に成功した。また、SiO₂低屈折率光学薄膜も先行研究をもとに作製した¹⁾。作製した低屈折率 SiO₂、MgF₂、Al₂O₃ 光学薄膜は、今回の結果から、非晶質の薄膜よりも結晶性を持つ薄膜の方が低屈折率化しにくい可能性が示唆された。これは、非晶質膜の構成原子の空間的配置に関する自由度が結晶質膜よりも大きいことに起因していると考えられる。

また、複合成膜手法によって低屈折率光学薄膜の作製に成功した理由は、スパッタリング領域からの漏洩ガスが薄膜の構造に影響を与えたことで、柱状構造を持った薄膜が堆積されたことが考えられる。また、複合成膜手法により作製された低屈折率光学薄膜は、実用上十分な機械的強度を持つものであった。これは、スパッタリングによる高エネルギー粒子の衝突に起因すると考えられる。

参考文献

- 1) 室谷裕志: 複合成膜により成膜された低屈折率 SiO₂ 光学薄膜, 表面技術, Vol. 68, No. 12, pp. 699-701

- (2017).
- 2) 菊田久雄: 反射率低減技術の新展開, 光学, Vol. 40, No. 1, pp. 2-10 (2011).
- 3) S. H. Woo and C. K. Hwangbo: Optical anisotropy of microstructure-controlled TiO₂ films fabricated by glancing-angle deposition (GLAD), J. Korean Phys. Soc Vol. 48, No. 6, pp. 1199-1204 (2006).
- 4) J.-Q. Xi, M. F. Schubert, J. K. Kim, E. F. Schubert, M. Chen, S.-Y. Lin, W. Liu and J. A. Smart: Optical thin-film materials with low refractive index for broadband elimination of Fresnel reflection, Nat. Photonics Vol. 1, pp. 176-179 (2007).
- 5) G. Beydaghyan, A. N. Ajjou and P. V. Ashrit: Fabrication of blue light-blocking optical interference coating by the solgel method, Appl. Optics, Vol. 57, No. 3, pp. 428-431 (2018).
- 6) 村田剛: ナノ粒子を用いた高性能反射防止膜”ナノクリスタルコート”の開発, 日本写真学会誌, Vol. 73, No. 5, pp. 243-248 (2010).
- 7) T. Nishikawa, H. Ono, H. Murotani, Y. Iida and K. Okada: Analysis of long-term internal stress and film structure of SiO₂ optical thin films, Appl. Optics, Vol. 50, No. 9, C210-C216 (2011).
- 8) 学校法人東海大学, ファインクリスタル株式会社, 株式会社シンクロン: 成膜方法. 特許第 5901571 号. 2016-03-18.
- 9) 室谷裕志: 基板の表面粗さが光学薄膜の光散乱に与える影響について, 精密工学会誌, Vol. 60, No. 6, pp. 519-523 (2014).
- 10) 吉田正寛: 自己再結合スパッタにおけるフッ化物成膜, 光学, Vol. 32, No. 3, pp. 170-175 (2003).
- 11) 川保健: スパッタリング法による反射防止膜の形成, 真空, Vol. 43, No. 8, pp. 773-778 (2000).
- 12) 小檜山光信: 光学薄膜の基礎理論, オプトロニクス社 (2011).
- 13) ISO 9211-4: Optics and photonics - Optical coatings - Part 4: Specific test methods (2012).
- 14) JIS K 5600-5-4: 塗料一般試験方法 - 第 5 部: 塗膜の機械的性質-第 4 節: 引っかかり硬度 (鉛筆法) (1999).
- 15) H. K. Pulker and E. Jung: Correlation between film structure and Sorption behavior of vapor deposited ZnS, cryolite and MgF₂ films, Thin Solid Films, Vol. 9, pp. 57-66 (1971).
- 16) 成田彩希, 室谷裕志, 奥田良, 原田敏憲, 杉本洋己: 水の吸着における光学薄膜特性の評価, 東海大学工学部紀要, Vol. 56, No. 2, pp. 13-20 (2016).