

令和3年度仙台市既存放射光施設活用事例創出事業（トライアルユース） 事例報告書

1 課題名

放射光を用いた光学薄膜中の細孔評価による光学特性改善への取組み

2 測定にあたっての体制（社外委託先を含め記載）

役割：斜入射小角 X 線散乱測定 (GISAXS)

受託者：アヒコファインテック株式会社

責任者：代表取締役 安彦 宗一郎

担当者：製造課 統括課長 田中 大祐

役割：データ解析 学術指導

東京大学 物性研究所附属極限コヒーレント光科学研究センター 教授 原田慈久

3 背景と測定目的

○背景

産業用途として精密研磨加工されたアモルファス・単結晶・多結晶と様々な構造を有する光学デバイス用基板の上にナノオーダーの厚みで高屈折率膜と低屈折率膜を交互に積層させた光学多層膜(図1参照)は光の干渉効果を利用して光学特性を自在に制御(図2参照)できることから光・電子デバイス産業に必要不可欠な重要光学部品である。

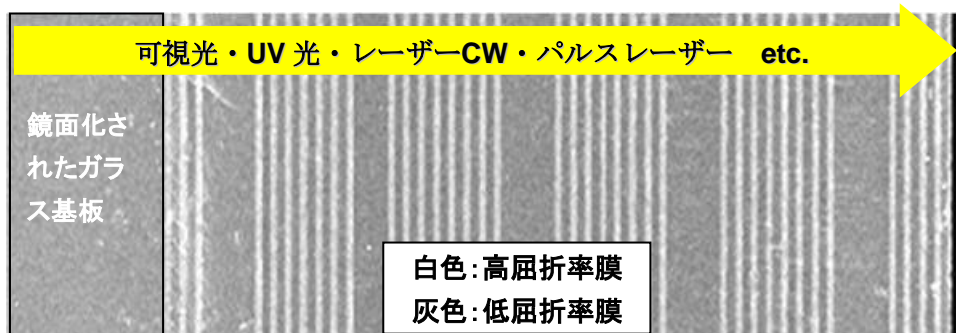


図1 光学多層膜の断面電子顕微鏡画像例

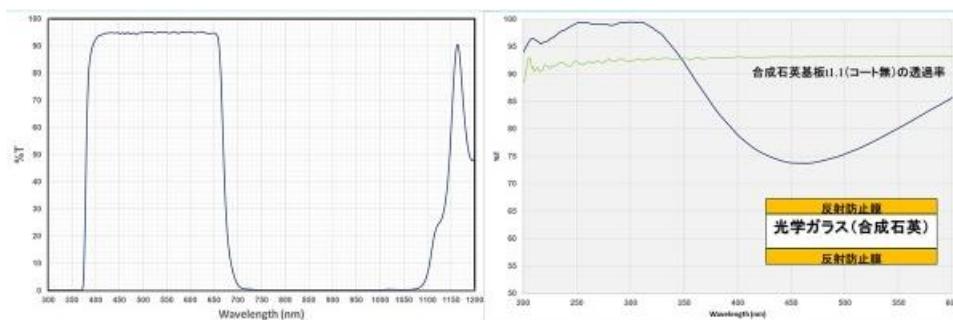


図2 光学特性に関する例(左図: 赤外線カットフィルター, 右図: 紫外域反射防止膜)

弊社における光学多層膜の製造は主として電子ビーム蒸着法(EB 法)やそれにイオンビームを併用した方法(IAD 法)によって所望の基板上へ一度に大量に作製される。作製された光学多層膜は分光光度計を用いて光学特性が評価され、規格を満たしているか否かを判断する。一般的な例としてEB 法で作製された光学多層膜(3層で構成された反射防止膜)の光学特性を図3に示す。EB 法で作製された各薄膜中の微細構造内部には無数の空孔が存在しており、そこに水分が取り込まれることにより各膜層の屈折率が変化することで、結果的に光学特性(ブルーライン)が長波長側へ経時的にシフト(黒ライン)することで、規格(オレンジライン)を逸脱する場合がある。この逸脱した製品群は出荷の段階で判明した場合、納期遅延となり顧客の受入れで判明した場合は外部クレームとなる。

上記に対する暫定的な不具合対策としては光学特性に関する仕様の波長帯域幅よりも広い光学設計を基に製造するか、経時的に長波長側シフトすることを考慮してあらかじめ規格よりも短波長側へ光学特性をシフトさせておくことが一般的である。ただし、前者の光学設計対策は層数増加を招き、後者においては顧客規格よりも厳しい社内規格を設定する必要がある、結果的に極端な歩留まり低下を招くことからいずれもいずれもコスト UP へとつながる。また、恒久対策としては IAD 法で光学多層膜を作製することにより、各膜中に水分が取り込まれるような空孔がほとんどなく、経時的に光学特性を長波長側へシフトさせない製品を実現することができるが、使用できる膜の制限やイオンビームを併用することからやはりコスト UP へとつながる。

以上のことから、コストを考慮した光学多層膜の製造に関しては EB 法により光学薄膜に存在する細孔数やその大きさを可能限り小さくする必要がある。

○目的

光学薄膜に存在する空孔の様子を捉えるために弊社では Spring-8 による斜入射小角 X 線散乱測定(GISAXS)を選択した。さらに光学多層膜製品へ湿度や加温させる機構を GISAXS へ加えることで空孔への水分の出入れにより可逆的に散乱が変化の様子を確認することで空孔と水分との関連性を評価できる方法を確認する。最終的には本評価方法を用いて EB 法により光学薄膜に存在する細孔数やその大きさを可能限り小さくするような最適条件を探索できるような手法を確認する。

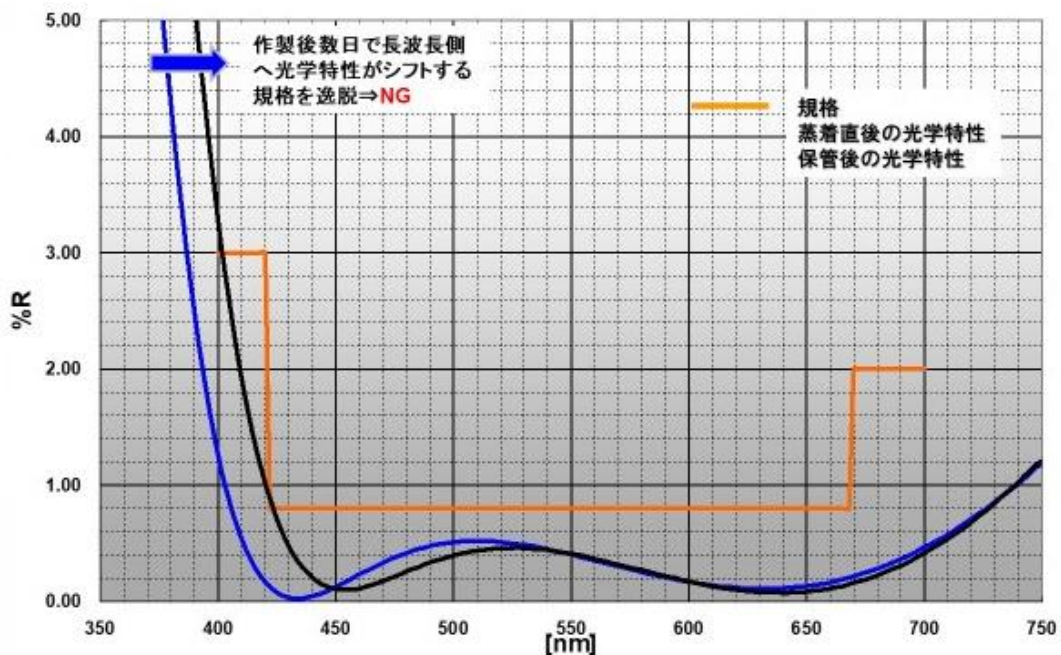


図3 電子ビーム蒸着法で作製された3層構造を有した反射防止膜の光学特

4 測定方法（測定手法、測定セットアップ、使用ビームラインなど）

○測定サンプル

GISAXS へ供する光学薄膜の試料は図4に示されるような電子ビーム蒸着法(EB 法)とそれにイオンビームが併設された電子ビーム蒸着法(IAD 法)によって縦 37mm×横 41mm×厚み 1.1mm の両面鏡面化された合成石英基板上に高屈折率膜の TiO_2 膜と低屈折率膜の SiO_2 膜をそれぞれ堆積した。EB 法で作製された膜群の厚みは $0.5\ \mu\text{m}$ とし、IAD 法で作製されたそれらは $1.0\ \mu\text{m}$ とした。

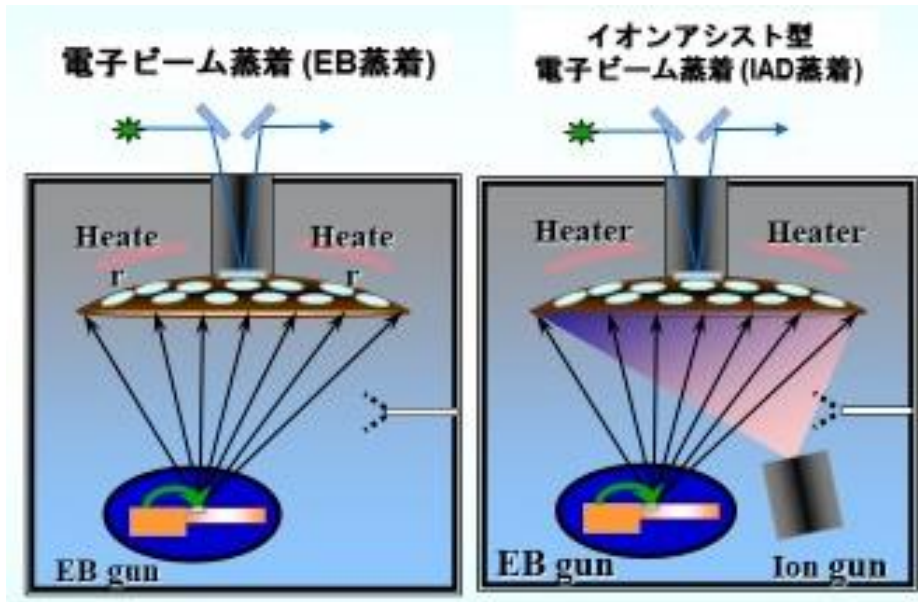


図 4 電子ビーム蒸着法(EB 法)とイオンビームを併用した電子ビーム蒸着法(IAD 法)の模式図

一般的に上述のような作製方式の違いにより光学薄膜の充填密度(空孔のあるなし)が大きく異なる。図5に各方式で作製された単層膜群の波長に対する屈折率を示す。EB 法で作製された TiO_2 膜と SiO_2 膜の屈折率は IAD 法で作製されたそれらよりも低いことがわかる。このことは IAD 法で作製された膜群の充填密度が EB 法で作製されたそれらよりも高いことを示しており、前述のように IAD 法で作製された膜群は空孔がほとんどないことから経時的に光学特性を長波長側へシフトさせない製品を作製することができる。

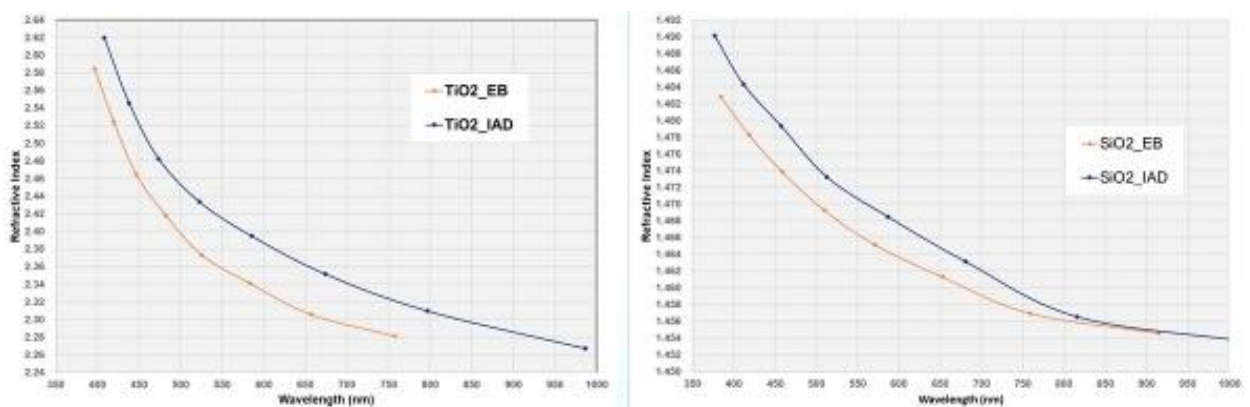


図 5 EB 法及び IAD 法により作製した TiO_2 膜と SiO_2 膜の波長に対する屈折率

○測定手法

EB 法及び IAD 法で作製された高屈折率膜の TiO_2 膜と低屈折率膜の SiO_2 膜の空孔の評価には SPring-8 の BL40B2 による斜入射小角 X 線散乱測定(GISAXS)を選択した。¹⁾GISAXS は図 6 に示すように薄膜試料に 12.4KeV のエネルギーを有する X 線を 10mm 口の試料表面すれすれに傾角 0.2 度で 30s 間入射させ、薄膜からの小角散乱を 2103mm 離れた検出器(PILATUS 2M)で捉える。具体的な測定手順としては初めに室温 25°C 湿度 18% の環境下で測定を行い、次に試料を 150°C で加熱した後同様の測定を行う。その後、室温 30°C 湿度 18% まで下がった後再度測定を行い、最終的に室温 30°C 湿度 95% で加湿を行い測定する。

得られた散乱画像データ(例 EB 蒸着 TiO_2 膜)は、黄色い部分を縦方向に積分し水平方向(Y 方向)の散乱強度分布を得ることで解析することができる。

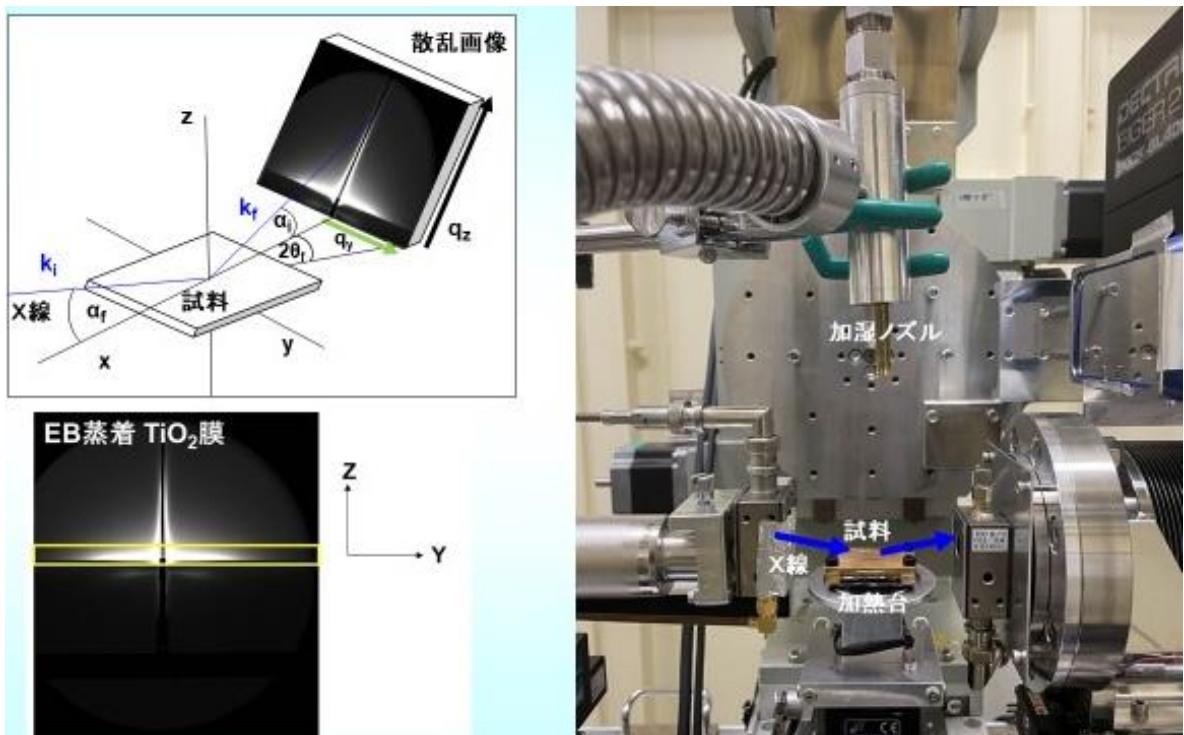


図 6 斜入射小角 X 線散乱測定(GISAXS)装置の概略

5 結果及び考察（代表的なグラフや図を用いて分かりやすく説明すること）

○実験結果

EB 法で作製された TiO_2 膜と SiO_2 膜には数 nm 程度の散乱体である空孔が存在しており、IAD 法で作製されたそれらには空孔がほとんど存在していない。

EB 法及び IAD 法で作製された TiO_2 膜の斜入射小角 X 線散乱(GISAXS)で測定(室温 25°C 湿度 18%の環境下)された X 線散乱像及を図 7 に示す。EB 法及び IAD 法で作製された TiO_2 膜の散乱像において水平方向(Y 方向)に散乱が生じていることがわかった。また、IAD 法に比べて EB 法で作製された TiO_2 膜の方が水平方向に散乱のコントラストが強く、かつ広がっていることもわかった。これらの結果は各膜の微細構造中の空孔のあるなしの挙動を斜入射小角 X 線散乱検出により明確に捉えていると考えることができる。さらにこれらの X 線散乱像から測定手法で示した方法により水平方向(Y 方向)の散乱強度分布を得ることができる。

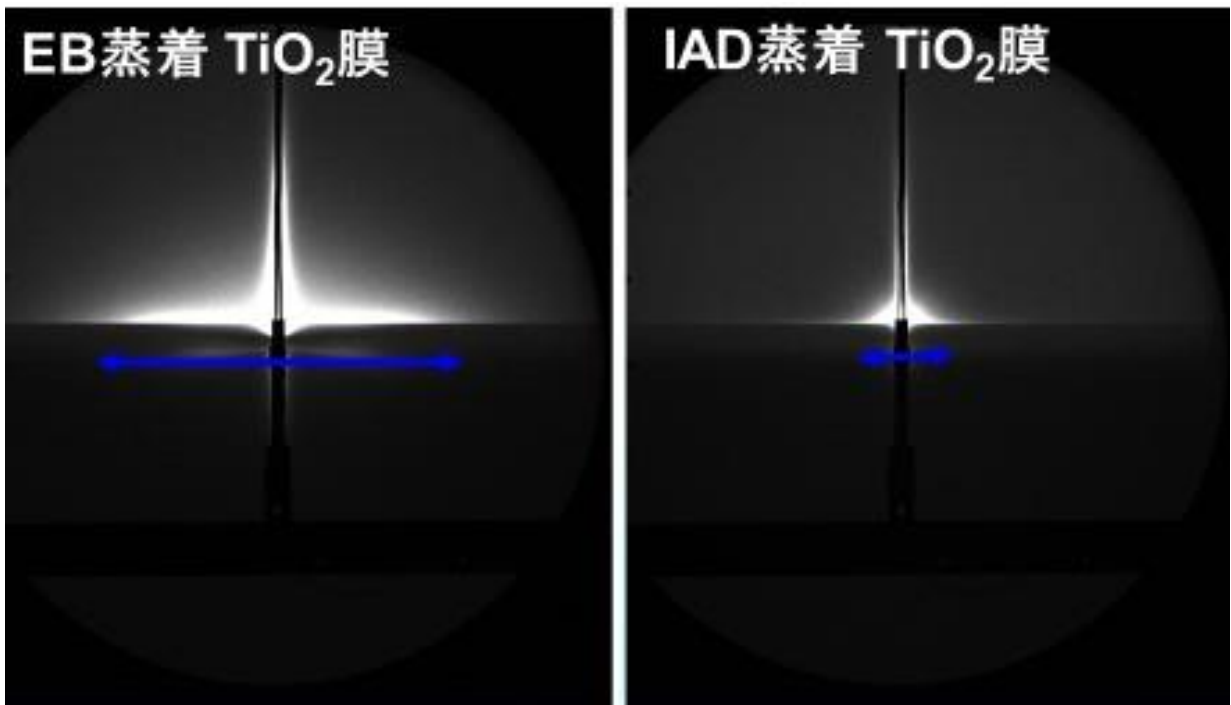


図 7 EB 法及び IAD 法で作製された TiO_2 膜の斜入射小角 X 線散乱画像

EB 法及び IAD 法で作製された TiO_2 膜と SiO_2 膜の斜入射小角 X 線散乱像から得られた散乱強度分布を図 8 に示す。各膜とも、初めに室温 25°C 湿度 18%の環境下で測定を行い、次に試料を 150°C で加熱した後同様の測定を行う。その後、室温 30°C 湿度 18%まで下がった後再度測定を行い、最終的に室温 30°C 湿度 95%で加湿を行い測定する。

その結果、EB 法で作製された TiO_2 膜では 150°C の加熱により散乱が大幅に増加しており、とりわけ $q=1.0\text{nm}^{-1}$ 付近(縦の破線)に極大が見られた。また、加熱された試料を自然冷却した後再度測定した結果、散乱は加熱直後の測定結果と比較して低下していることからこの変化は可逆的であることがわかった。さらに湿度 95%まで加湿を行ったがその変化は少なかった。EB 法で作製された SiO_2 膜では散乱強度は TiO_2 膜より低い、加熱による同様の変化が認められた。しかしながら強度分布に極大は見られなかった。

一方、IAD 法で作製された細孔がほとんど存在しない TiO_2 膜と SiO_2 膜では温度変化及び加湿による散乱の変化がほとんど認められなかった。 TiO_2 膜と SiO_2 膜の散乱強度を比較すると、 TiO_2 膜より SiO_2 膜の方が強かった。

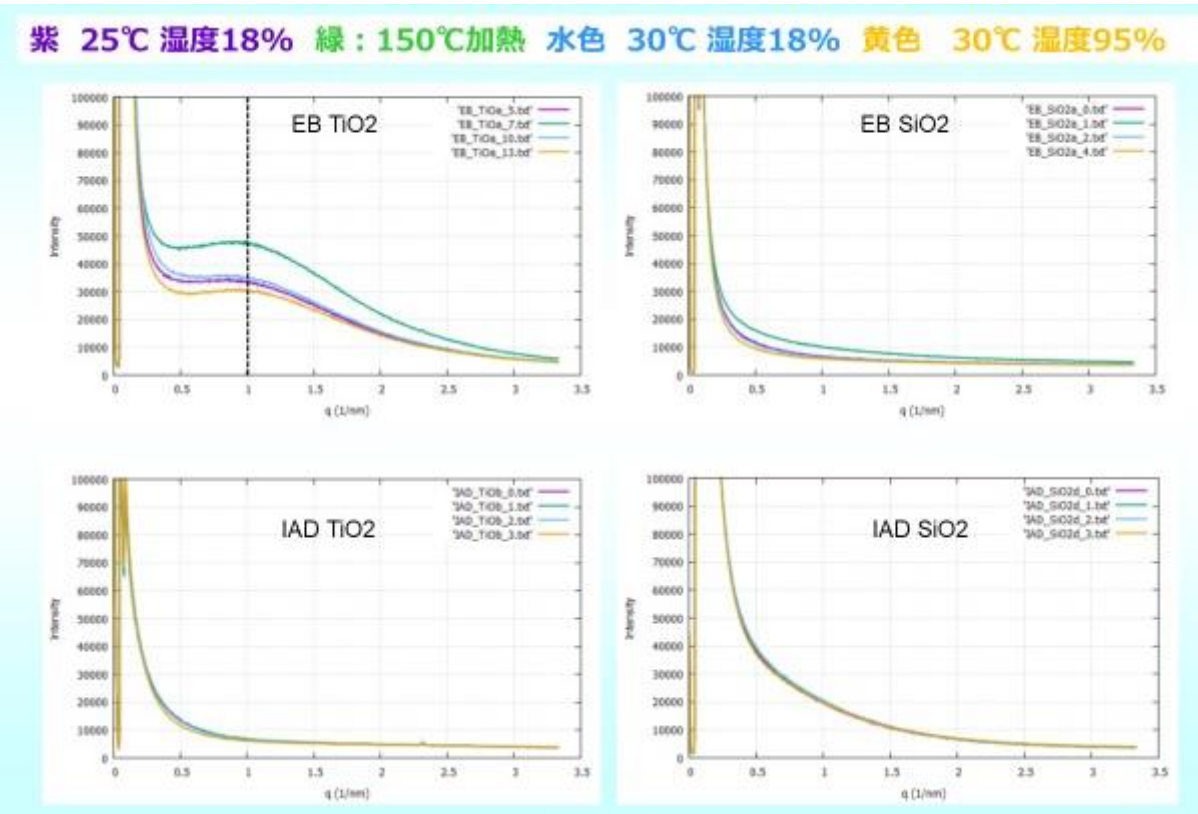


図 8 EB 法及び IAD 法で作製された TiO_2 膜と SiO_2 膜の X 線散乱像から得られた散乱強度分布

○考察

EB 法で作製された TiO_2 膜と SiO_2 膜には空孔が存在し、X線の散乱が生じる。IAD 法で作製された膜群では空孔は少ないと思われる(分光特性の結果と一致)。 TiO_2 膜は図9に示すように SiO_2 膜と比較して基板に垂直に柱状結晶を形成するので、空孔も垂直方向に長く、径も揃っていると思われる。これが $q=1.0\text{nm}^{-1}$ 付近(縦の破線)の散乱極大の原因と思われる。空孔を円筒で近似すると半径 5nm 程度となるが、これは電子顕微鏡で見える大きさではない。

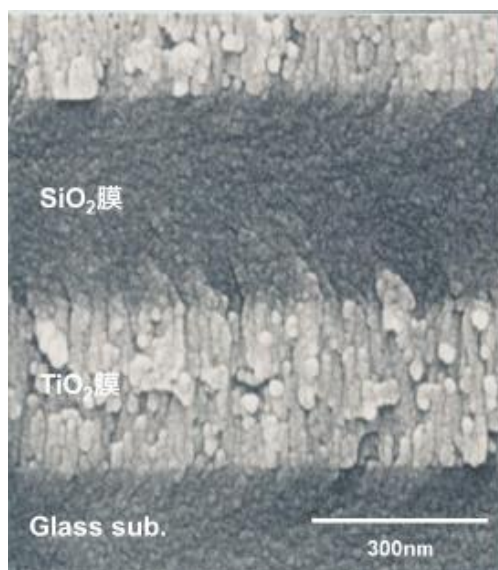


図 9 EB 法で作製された TiO_2 膜と SiO_2 膜の走査型電子顕微鏡による断面画像

EB 法及び IAD 法で作製された TiO_2 膜と SiO_2 膜の環境変化(温度及び湿度変化)による X 線散乱像から得られた散乱強度分布の結果より、空孔には常温常湿で水分子が存在している。加熱によりこれらが蒸発することにより空孔が増えて X 線の散乱が強まる。室温に戻すと再び空中の水分が吸着し、散乱が加熱時と比較して弱まる。吸着している水分量は飽和に近いと考えられる。

IAD 法で作製された TiO_2 膜と SiO_2 膜は基本的に空孔の少ない膜ではあるが、 TiO_2 膜と比較して SiO_2 膜では水分子が侵入できないような小さな空孔が多数存在する可能性がある。

○まとめ

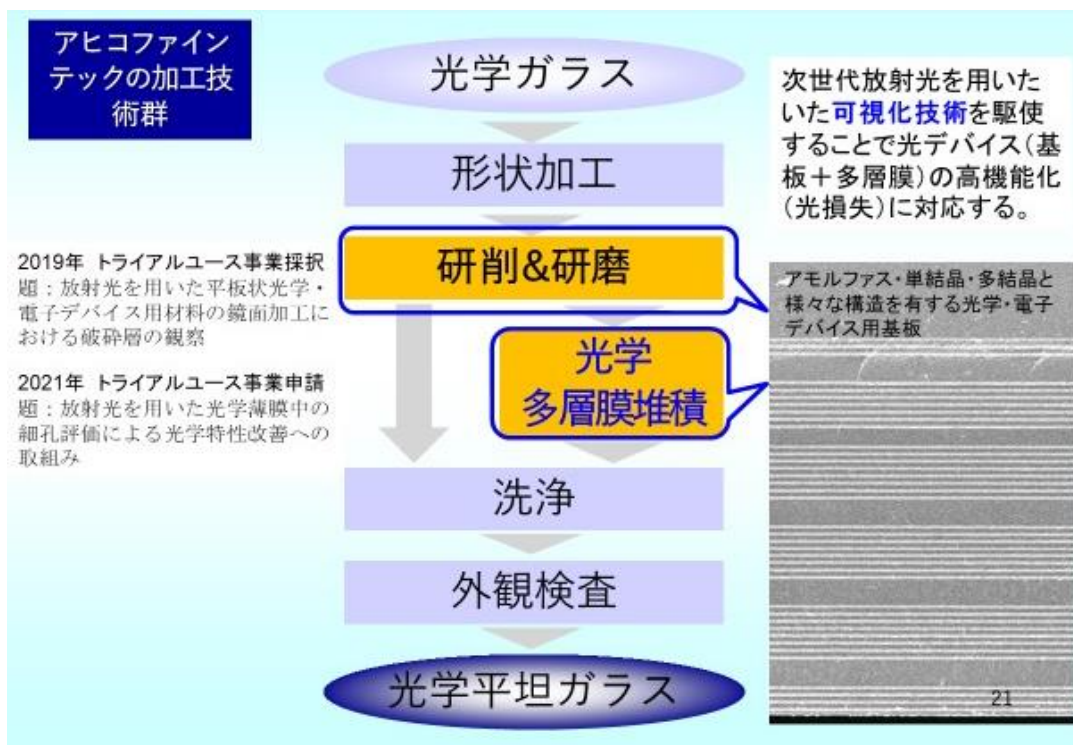
イオンアシストあるなしの電子ビーム蒸着装置を用いて空孔が多く存在する TiO_2 膜と SiO_2 膜及びそれがほぼ存在しない TiO_2 膜と SiO_2 膜を BL40B2 による斜入射小角 X 線散乱法へ供した結果、空孔のあるなし及びその空孔へ水分が出入することにより散乱強度が変化することを確認することができました。

以上の結果より薄膜に存在する空孔とそれに取り込まれる水分との関連性を評価できる方法を得ることができました。最終的には本方法を用いて光学薄膜堆積の最適条件を探索する指針となりえることを確認することができました。

○謝辞

本実験は仙台市放射光施設活用事例創出事業(トライアルユース事業)により、Spring-8 JASRI 八木直人氏並びに東京大学 物性研究所附属極限コヒーレント光科学研究センター 教授 原田慈久氏の指導によります。ここに感謝申し上げます。

6 今後の課題



今後は建設が進行中である次世代放射光施設を積極的に活用させていただき、上記で示した可視化技術(トライアルユースで実証済)を駆使し、発展させることで光デバイス(光学基板+光学多層膜)の高機能化(高い耐久性と低光損失を併せ持つ)に対応していきたいと考えております。

7 参考文献

1) 表面科学 Vol. 38, No.11, pp. 548-552, 2017