

フッ化マグネシウムナノ粒子を用いた
高性能反射防止膜の研究

村田 剛

フッ化マグネシウムナノ粒子を用いた高性能反射防止膜の研究

主論文

第 1 章 序論	1
1-1 研究の背景	1
1-2 研究の目的	5
1-3 本論文の構成	13
参考文献	20
第 2 章 超低屈折率層形成技術の確立	21
2-1 成膜法の検討	21
2-2 膜物質の選定	26
2-3 超低屈折率化の方策	28
2-4 オートクレーブ処理導入の効果	31
2-5 膜の熱処理条件の検討	38
2-6 結論	40
参考文献	41
第 3 章 紫外光用反射防止膜の作製	43
3-1 単層反射防止膜の成膜と特性評価	43
3-1-1 膜厚と屈折率の関係	43
3-1-2 分光透過特性評価	46
3-2 多層反射防止膜の成膜と特性評価	48
3-2-1 シミュレーション	48

3-2-2	成膜と反射防止特性の確認	49
3-3	レーザー耐久性の評価	51
3-4	膜厚均一性の評価	53
3-4-1	サンプル作製法	54
3-4-2	測定方法	56
3-4-3	測定結果	57
3-5	結論	60
	参考文献	62
第 4 章	可視光用反射防止膜の作製	63
4-1	成膜プロセスの変更	67
4-2	単層反射防止膜の成膜と特性評価	73
4-3	多層反射防止膜の成膜と特性評価	76
4-3-1	シミュレーション	76
4-3-2	成膜と反射防止特性の確認	79
4-4	実用化	81
4-4-1	ゴースト・フレーザー防止効果の確認	81
4-4-2	製品への適用	87
4-4-3	適用製品分野の拡大	92
4-5	結論	94
	参考文献	96
第 5 章	ナノ粒子膜の濡れ性制御	97
5-1	研究の背景	97

5-2	研究の目的	105
5-3	サンプル作製法	106
5-4	測定方法	110
5-5	粒度分布評価	114
5-6	表面形状評価	116
5-7	光学特性評価	121
5-8	静的濡れ性評価	124
5-9	動的濡れ性評価	128
5-10	表面自由エネルギーの算出	137
5-11	結論	142
	参考文献	144
第6章 総括		146
6-1	本論文の総括	146
6-2	今後の反射防止膜の発展について	151
著者発表の論文・特許など		
	公表論文	153
	投稿中論文	154
	参考論文	154
	雑誌報告	154
	国内学会	155
	国際学会	155
	賞歴	156

日本特許	156
国際特許	157
著書	157

謝辞

謝辞	159
----	-----

主論文

フッ化マグネシウムナノ粒子を用いた高性能反射防止膜の研究

第 1 章

序論

1-1 研究の背景

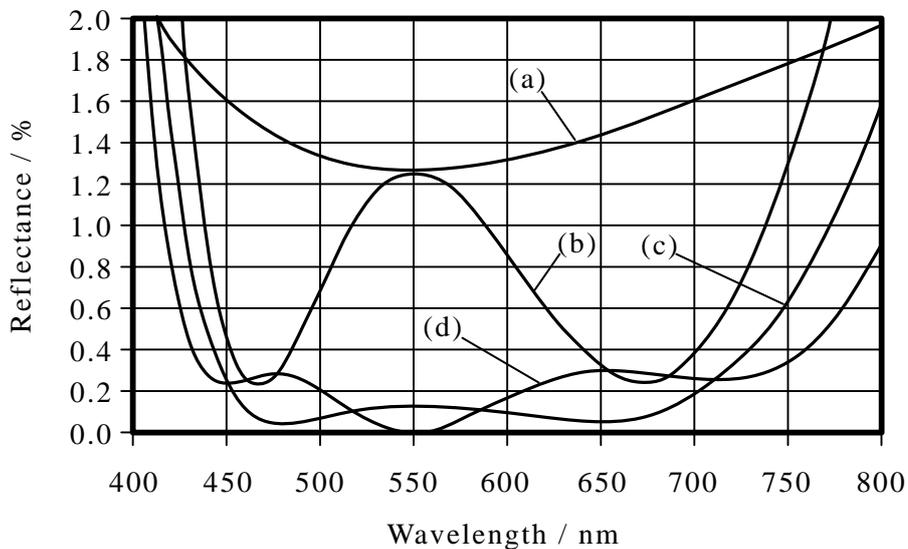
光線が物体に入射すると、媒質との屈折率差に応じて光の反射が生ずる。光学ガラスの屈折率は一般的に 1.4~2.0 程度であるが、その表面では、入射光の 4~8% のエネルギーが反射光として失われることとなる。多くの場合、このような反射光の発生は光線の利用効率を落とすだけでなく、ゴーストやフレアー（図 1）と呼ばれる迷光の発生の原因となり、光学製品における大きな問題の一つとして知られている。このような反射光の対策として、光の波としての性質を利用して、干渉により反射光を打ち消す“反射防止膜”が多くの光学製品において用いられている。

反射防止膜の起源は 1800 年代にさかのぼる。Fraunhofer は 1817 年に、ガラスの化学処理による表面変質層の形成により、初めて反射防止膜の作製に成功した^[1]。Fraunhofer はガラス基板を酸に浸漬し、表面に変質層（ヤケ）が生じることにより、反射率が低くなったと報告している。また、Taylor は時間の経過した望遠鏡対物レンズの透過率が向上することから、レンズ上に形成されるヤケが透過率向上に関係していることを発見した^[2]。これらの発見は偶然になされたものであ



図 1 写真撮影時に発生するゴーストおよびフレアー
((a) ゴースト, (b) フレアー)

るが、その後のヤケによる反射率低下現象の詳細な解析により、今日の薄膜による反射防止原理の基礎が確立された。その後、光学薄膜は干渉理論に基づいて、真空装置を用いて積極的にレンズ上に形成されるようになり^[3-6]、計算技術の発達に伴ってその構成も単層から多層膜へと進化し^[7-10]、反射防止膜を含む、より性能の高い光学薄膜の形成が可能となった。図 2 に一般的な反射防止膜の設計例をいくつか示す^[11]。



- (a) 単層膜 : 空気 | $n=1.38$, $nd=\lambda_0/4$ | $n_s=1.52$
- (b) 2層膜 : 空気 | $n=1.38$, $nd=\lambda_0/4$ | $n=2.05$, $nd=\lambda_0/2$ |
 $n_s=1.52$
- (c) 3層膜 : 空気 | $n=1.38$, $nd=\lambda_0/4$ | $n=2.05$, $nd=\lambda_0/2$ |
 $n=1.64$, $nd=\lambda_0/4$ | $n_s=1.52$
- (d) 4層膜 : 空気 | $n=1.38$, $nd=\lambda_0/4$ | $n=2.05$, $nd=\lambda_0/2$ |
 $n=1.64$, $nd=\lambda_0/4$ | $n=1.47$, $nd=\lambda_0/4$ | $n_s=1.52$

図2 反射防止膜の基本設計例 ((a) 単層, (b) 2層, (c) 3層, (d) 4層)

これらの光学薄膜を支えてきたのは、ドライプロセスと呼ばれる真空装置を用いた薄膜形成技術であり、金属、金属酸化物、ハロゲン化物などが膜物質として用いられる。特に反射防止膜には光の吸収損失が小さく化学的安定性の高い、酸化物やフッ化物が多用される。成膜方式としては、抵抗加熱や電子ビーム加熱を利用して膜物質を蒸発・堆積させる真空蒸着の他、電圧を印加することにより、加速させたイオンを膜材料に衝突させて、膜物質を飛散・堆積させるスパッタリングが主に用いられている。これらの手法により形成された薄膜は、一般

的に緻密な構造を持つことから、堆積する膜の屈折率は、理論密度を有する膜物質固有の屈折率に近い値となる。薄膜を設計する際には、あらかじめ取得したこれら膜物質の成膜データより、屈折率を求めてデータベース化し、それらの中から目的に合わせた膜物質の組合せを選択して、薄膜設計ソフトを用いて個々の膜厚の最適化を行う。多層の反射防止膜を形成する場合、組み合わせる膜物質は通常2~3種類で、屈折率差の大きい膜物質を組み合わせることが、性能の良い反射防止膜を形成するポイントとなる。したがって、使用できる膜物質の屈折率範囲を広くとれるかどうか、反射防止膜の高性能化のカギとなる。先に述べたように、ドライプロセスの場合は膜構造が緻密であるために、膜の屈折率は使用する膜物質の種類で決まってしまうことから、より多様な膜物質を使用できる成膜法が反射防止膜の高性能化において有利であると言える。このような理由から、現在の反射防止膜の形成法としては、酸化物、フッ化物双方を使用可能な真空蒸着法が主流となっている。ところが、近年光学基板材料の樹脂化に伴い、基板を加熱しなくても、比較的緻密で密着力の良好な膜が得られるスパッタリング法が注目されるようになり、重要性を増してきている。この他、酸化インジウムスズ (Indium Tin Oxide : ITO) 膜のような導電性透明薄膜などを形成する手段として、気化させた膜原料を化学反応により基板上に堆積させる、化学気相析出 (Chemical Vapor Deposition : CVD) 法なども用いられるようになってきた。CVD もまたドライプロセスの一つである^[12]。

1-2 研究の目的

現在、反射防止膜は光学系を有する多くの工業製品で用いられている。例えば、機械駆動部のアライメント、情報記録・読み取り、撮像・画像認識による各種検査、フォトリソグラフィ法による微細加工等がその例として挙げられる。中でも、半導体産業における縮小投影露光技術は、半導体の集積度を決定する重要なプロセスとなっている。半導体に求められる性能（＝集積度）は年々高まっており、露光に使用される装置の投影レンズに求められる要求仕様もまた非常に高くなっている。半導体の回路は、原版の回路図をシリコンウェハ上に形成された感光膜に縮小投影露光することにより形成されるため、その集積度は投影レンズの解像度に大きく依存する。図3に露光装置の基本構成を示すが、投影レンズの解像度を向上させるには、主に以下の2つの手法がある。

- 1) 露光光源波長 (λ) の短波長化
- 2) 投影レンズの開口数 (Numerical Aperture : NA) 拡大

図4に実際の半導体露光装置の露光光源波長およびNAと解像度の実例を示すが、露光光源波長が短いほど、また、NAが大きいほど高い解像度が得られることがわかる。

これらの手法により高解像度化を進めるには、単にレンズの加工技術向上だけでなく、そこに用いられる反射防止膜にも大幅な性能向上が求められるが、そこには大きな問題があった。例えば、露光光源の

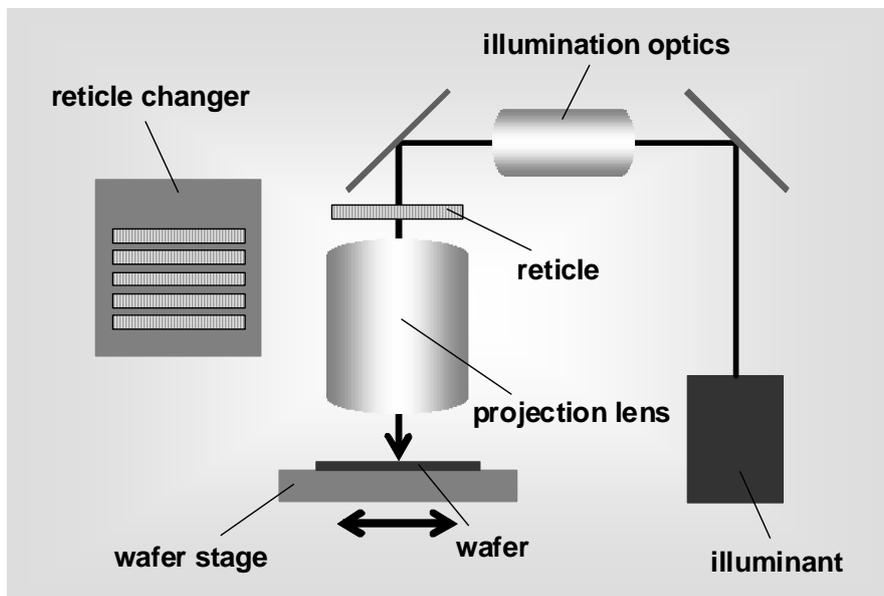
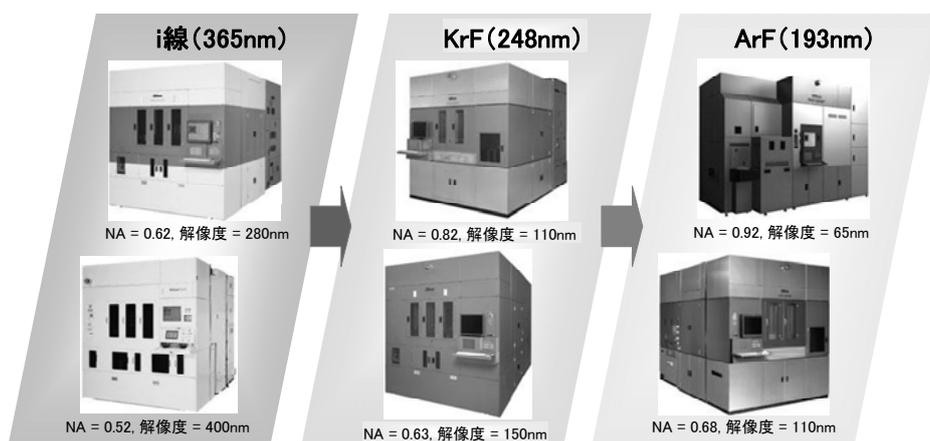


図 3 半導体露光装置の基本構成



(株)ニコンの Web サイトより引用

図 4 半導体露光装置の露光光源波長および NA と解像度との関係

短波長化では、膜物質固有の屈折率分散に起因する屈折率の上昇という問題を解決しなくてはならない。

一般的に、物質の屈折率は対象とする光の波長が短くなるほど高くなるが、反射防止膜を形成する物質の屈折率が全体的に高くなると、良好な反射防止特性の実現が困難となる。また、大 NA 化の場合は、投影レンズの NA が大きくなるほど、レンズを通過する光線の最大入射角も大きくなるという問題がある。投影レンズの NA と光線の最大入射角 θ_{max} との関係は図 5 の模式図のようになっており、簡易的に以下の式 (1) で表される。例えば、NA=0.7 の時、 θ_{max} は 44° であるが、NA=0.85 になると、 θ_{max} は 58° となる。

$$\theta_{max} = \sin^{-1} NA \quad (1)$$

NA = 0.70 の時、 $\theta_{max} \doteq 44^\circ$	
NA = 0.85 の時、 $\theta_{max} \doteq 58^\circ$	
NA = 0.90 の時、 $\theta_{max} \doteq 64^\circ$	
NA = 0.95 の時、 $\theta_{max} \doteq 72^\circ$	

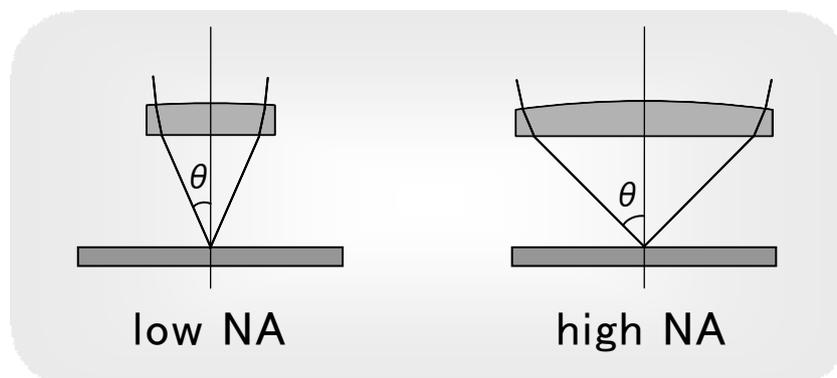


図 5 投影レンズの各 NA における光線の最大入射角

さらに式(1)で示された NA と θ_{max} との関係をグラフで表すと、図 6 のようになる。

ところが、このような大きな角度で入射する光に対して、十分な反射防止を行うことはきわめて困難である。例えば、NA=0.85 の投影レンズで残存反射 1%以下という要求仕様があるとすると、従来法による反射防止膜ではこの要求仕様を満たす反射防止膜の設計解は存在しない。

そこで、本研究では種々のシミュレーションにより、投影レンズの高性能化に対応可能な、これまでにない高い性能を有する反射防止膜の実現性について検討を行った。図 7 は、最新の半導体露光装置の露光光源である ArF レーザー（波長 193nm）を想定し、任意に変更可能な仮想の屈折率を有する最上層を備えた 5 層反射防止膜の設計を行い、各最上層の屈折率で得られた最も優れた設計解について、入射角 58°

（NA=0.85 相当）での残存反射と最上層の屈折率との関係をグラフにしたものである。ここで、NA=0.85 は本研究を開始した際に、作製が検討されていた投影レンズの最大 NA である。また、膜構成を単層ではなく 5 層膜構成としたのは、レーザー耐久性を確保するために層数を抑えつつ、より良好な角度特性を得るためであり、任意屈折率層を最上層に配したのは、媒質（=空気）に接する層の屈折率が、最も反射防止特性に影響を与えるからである。

図 7 からわかる通り、最上層の屈折率が 1.11 になるまでは、最上層の屈折率が低いほど残存反射は小さく（=反射防止効果は高く）、1.11 の時に最も残存反射が小さくなり、さらに屈折率が低くなると残存反射は増加に転じる。また、本結果より、NA=0.85 の投影レンズにおい

て、要求仕様が“全ての角度範囲（ $\theta \leq 58^\circ$ ）において残存反射が1%以下”であった場合、1.27以下の屈折率が実現できれば要求仕様を満たすことができることがわかる。ところが、実際にはそのような低い屈折率（超低屈折率）を有する膜物質は存在しない。これまで知られている193nmで使用可能な膜物質で、193nmにおける屈折率が最も低いのはクライオライト(Na_3AlF_6)であるが、その値は1.39程度である。そこで、本研究ではこのような実在しない低屈折率（超低屈折率）を実現するために、膜の構造を制御して“見かけの屈折率”を下げる方法を検討することとした。

物質の屈折率はその組成に固有のものであるが、膜の構造を粗とすることにより、膜を構成する物質と媒質（空気）との中間的な屈折率を実現することができる。例として、図8にLorentz-Lorenzの式^[13-14]（式(2)）より求めた、 MgF_2 多孔質膜における MgF_2 の体積分率と膜の見かけの屈折率との関係を示す。

$$(n_f^2 - 1)/(n_f^2 + 2) = p(n_b^2 - 1)/(n_b^2 + 2) \quad (2)$$

ここで、媒質の屈折率は1であり、 n_f は膜の見かけの屈折率、 n_b は膜物質の屈折率、 p は膜中の固体の体積分率（＝膜の固体部分の体積/膜の総体積）である。

例えば、先の屈折率1.27を MgF_2 で実現するには、多孔質膜中の MgF_2 の体積分率を65%とすればよいことが図8よりわかる。ただし、ただ粗であれば良いというわけではなく、光の散乱を防ぐため、その構造単位は光の波長に対して十分小さくなくてはならない。そこで、本研

究では 1.30 以下の屈折率が実現でき、なおかつ、少なくとも数十 nm 以下の構造単位で構成された膜を形成可能な、新規の成膜プロセスを実現することを目標とした。

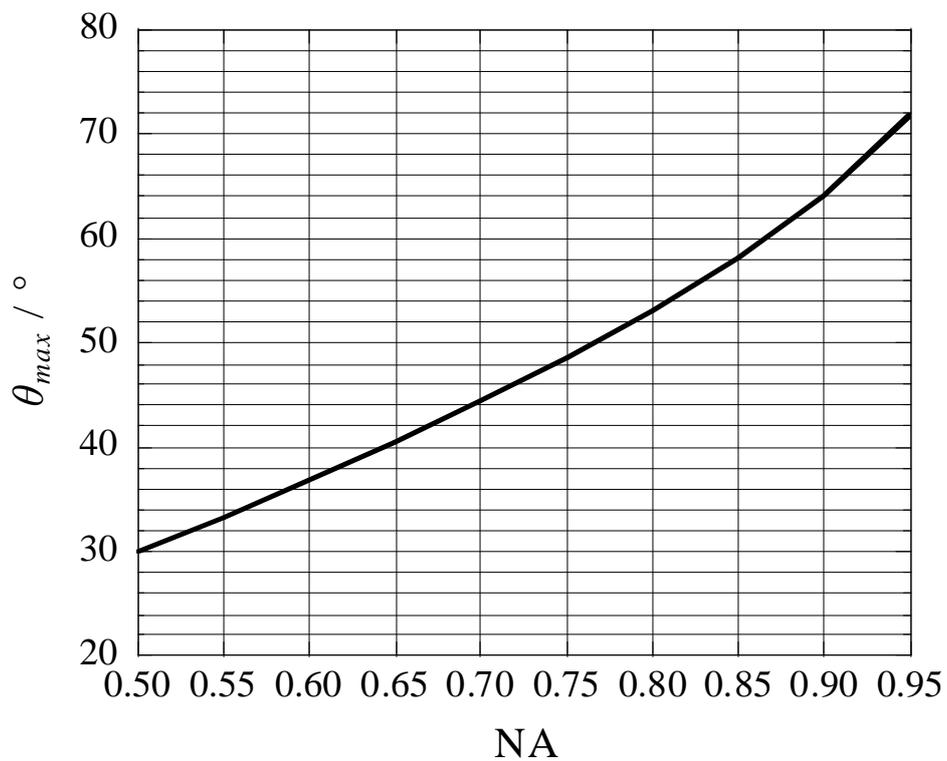


図 6 式(1)より求めた NA と光線の最大入射角 θ_{max} との関係

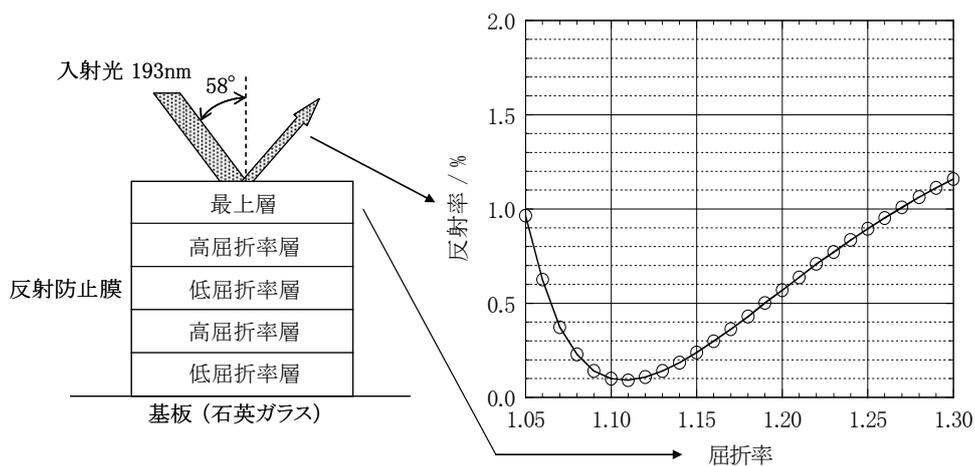


図 7 5 層反射防止膜の最上層の屈折率と入射角 58° での残存反射率との関係

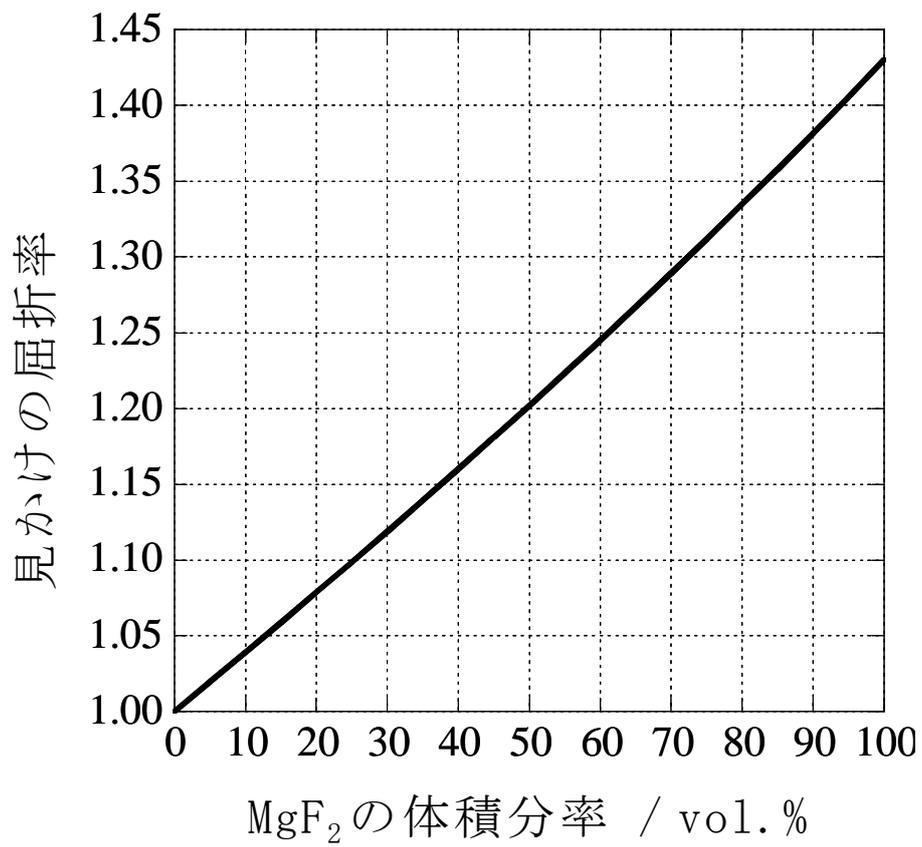


図 8 Lorentz-Lorenz の式より求めた MgF₂ 多孔質膜中の MgF₂ の体積分率と膜の見かけの屈折率との関係

1-3 本論文の構成

本論文は全 6 章から構成されており、第 1 章では本研究の背景、目的および本論文の構成を、第 2 章、第 3 章、第 4 章および第 5 章では研究成果を詳しく述べる。また、第 4 章では本研究の成果を実製品に応用した事例についても詳しく報告する。また、第 5 章では、本技術の特徴である、膜を構成する粒子径が変更可能である性質を利用して、濡れ性の制御を行った成果について報告する。

以下に第 1 章、第 2 章、第 3 章、第 4 章、第 5 章および第 6 章の要旨を述べる。

第 1 章では、本研究の背景、目的および本論文の構成について述べる。

本研究を開始した当時、半導体露光装置においては、解像度向上のための周辺技術として、投影レンズに用いられる反射防止膜の性能向上が求められていた。しかし、既存の成膜法で得られる反射防止膜の性能は飽和状態にあり、性能向上のための新しい手法を考案する必要がある。そこで本研究では種々のシミュレーションを行い、反射防止膜に超低屈折率層を導入することが最も有効な手法であることを確認し、紫外領域でも使用可能な 1.30 以下の屈折率を有する薄膜が作製可能な手法の開発に着手した。

第 2 章では、超低屈折率層形成技術の確立について報告する。

超低屈折率層の導入が光学薄膜、特に反射防止膜の性能向上に有効

であることは従来知られていたが、その形成技術については実験室レベルにとどまっております、また、対象波長領域も可視光が中心で、光学損失まで詳細に検討した例はほとんどなかった。本研究では、半導体露光装置の投影レンズに適用可能な超低屈折率膜に求められる種々の条件を検討し、その条件を満たすことができる可能性が最も高い成膜法として、ゾル-ゲル法を用いた MgF_2 ナノ粒子膜の形成技術に着目した。一般的にゾル-ゲル法により作製される薄膜のほとんどは酸化物であるが、ごくわずかにフッ化物を用いた薄膜作製の報告が存在する。膜を構成する物質としてフッ化物を用いた場合に期待できるメリットとして、表面に水酸基を持たないため水分子の吸着による屈折率変化が起きにくいことが挙げられる。酸化物においてはこの屈折率変化が光学薄膜の分光特性の波長シフトや反射率変化の原因となり、光学特性の不安定さの原因となるが、フッ化物の場合はその変化量が極めて小さいことが期待された。さらに、フッ化物は酸化物よりも吸収端がより短い波長にあるものが多く、紫外光に対してより高い透過率が得られることが期待された。酸化物でも ArF 波長 (193nm) で十分な透過率が得られる物質はいくつか存在するが、 F_2 波長 (157nm) で十分な透過率が得られる酸化物は存在しない。そこで本研究では種々のゾル-ゲル法を用いたフッ化物作製技術の検討を行い、特に微細な粒子が安定して得られる MgF_2 を膜物質として選択し、合成プロセスとしてフッ酸/マグネシウム塩法を採用することとした。 MgF_2 はバルクの屈折率が低い上に吸収端波長が短く、紫外用光学薄膜の材料として好適な物質である。さらに、本研究では MgF_2 粒子の結晶性向上などを狙い、独自の工夫として、 MgF_2 の合成プロセスにオートクレーブ処理を導入した。

その結果、ゾル-ゲル法による MgF_2 合成プロセスにオートクレーブ処理を導入することで、一次粒子が空隙を残してネックで繋がった二次粒子が形成され、さらに二次粒子が空隙を残して均一に堆積することで、193nm で 1.25 以下という超低屈折率が得られるとともに、半導体露光装置でも十分使用可能なほど光学損失が小さく、不均質の無い膜が形成可能となることを見出した。さらに、オートクレーブ処理がゾルの粘度を低下させることにより、制御可能な膜厚範囲を拡大することも見出した。

第 3 章では紫外光用反射防止膜の作製について報告する。

第 2 章で述べた方法により、超低屈折率膜の作製が可能となったことから、実際に反射防止膜を作製し、その分光反射特性や角度反射特性の確認を行った。塗布ゾル濃度の変更により膜厚の異なる単層膜を複数作製し、屈折率の算出を行ったところ、同じゾル原液から調製した膜であれば、膜厚が異なってもほぼ同じ屈折率が得られることが確認された。粉末エックス線回折 (XRD) による結晶構造評価では、乾燥ゲルからは MgF_2 のピークのみが検出され、オートクレーブ処理温度が高いほどシャープなピークが観察された。透過型電子顕微鏡 (TEM) による乾燥ゲル中の粒子観察では、直径数 nm から十数 nm の粒子が確認され、オートクレーブ処理温度に応じて粒子径が大きくなっていることがわかった。同様の結果はゾルの粒度分布測定によっても確認された。蛍石 (CaF_2) 両面に単層反射防止膜を形成したサンプルでは、157nm で 99%以上という高い透過率が得られた。これは、ドライプロセスにより形成した F_2 用反射防止膜と比較しても、遜色のない高い透過率で

あった。また、石英ガラス上に下地 4 層を蒸着で、最上層を本研究で開発したゾル-ゲル法で形成した 5 層反射防止膜について、角度反射特性の測定を行ったところ、入射角 58° で 0.6% という低い反射率が得られた。これは従来のドライプロセスでは到底得られない低い値であり、超低屈折率層導入による反射防止膜の性能改善効果が確認できた。さらに、石英ガラス上に形成した MgF_2 ナノ粒子単層膜のレーザー耐久性の評価を行ったところ、 $600 \text{ mJ/cm}^2/\text{pulse}$ のエネルギー密度で 5×10^7 ショットの照射の後でも、膜の破壊は認められなかった。また、 $\phi 300\text{mm}$ の合成石英ガラス上に MgF_2 ナノ粒子単層膜を形成した後に基板を割断し、中心部，中間部，辺縁部の分光透過特性を比較したところ、全て良く一致しており、膜厚・屈折率の面内均一性が高いことが確認された。また、 $\phi 30\text{mm}$ および $\phi 200\text{mm}$ の基板に同じゾルを用いて単層膜を形成し、 $\phi 300\text{mm}$ 基板上に形成した膜と分光透過特性を比較したところ、ほぼ一致していた。これにより、 $\phi 30\text{mm}$ 基板を用いて、より大きな基板上に形成した膜の特性保証が可能であることが確認できた。

第 4 章では可視光用反射防止膜の作製について報告する。

写真のデジタル化が進み、記録媒体が銀塩フィルムから固体撮像素子へと変化すると、撮影用レンズに形成される反射防止膜の性能不足が指摘されるようになってきた。また、従来、広角レンズなど光線入射角の大きなレンズにおいて、反射防止膜の角度特性の不足によるゴーストやフレアーの発生が問題となっていた。そこで、本研究では 3 章で報告した超低屈折率膜作製技術をベースに、バインダーを加えて膜強度を向上することで、量産に対応可能な工程適用性を有する、可

視用反射防止膜の形成プロセスの開発を行った。その結果、単層膜では膜の屈折率が任意に変更可能である性質を利用して、基板の屈折率の平方根に一致する屈折率を有する膜の形成を可能とし、特定波長で残存反射をほぼ 0%に低減することに成功した。さらに、多層膜では下地 8 層をスパッタリングで、最上層を本技術により形成した 9 層反射防止膜を作製し、波長 650～450nm の範囲で平均反射率が 0.0098%という極めて低い反射率を実現した。これは従来の平均的な反射防止膜のおよそ 1/10 以下という優れた値である。次いで、本技術を導入した 5 層反射防止膜を形成した平面ガラス基板 14 枚をダミー鏡筒に組み込んだ試作品を作製し、従来コート品と比較したところ、従来コート品では背面に設置した撮像素子が見づらかったのに対し、試作品では明瞭に見通すことができた。さらに、本技術を導入した反射防止膜をズームレンズの適用可能なすべての面に形成した試作レンズを作製し、従来コート品と撮影比較したところ、従来コートレンズでは太陽が画面に入るような厳しい光線条件下では多くのゴーストが発生したのに対し、試作レンズではほとんどゴーストは発生しなかった。また、試作品撮影画像のシャドウ部では黒の締りが良くなってコントラストが向上しており、フレアー低減効果も確認された。このような優れた光学特性とその高い量産性により、本技術は“ナノクリスタルコート”と命名され、2005 年に初めて一眼レフ用交換レンズに適用された。現在ではナノクリスタルコートを適用したカメラレンズは 20 機種におよび、適用製品も顕微鏡用対物レンズにまで広がっている。

第 5 章では、 MgF_2 ナノ粒子膜形成技術と撥水処理を組み合わせ、膜

性状と濡れ性との関連を調べた結果について報告する。

近年、生体模倣（バイオミメティクス）技術の一分野として、材料表面の濡れ性制御技術が注目を集めている。特に、化学的な表面処理と微細構造の付与による超撥水性の実現は、降雨時の窓の視認性向上や防汚性の付与などへの応用が期待され、盛んに研究されている。そこで、本研究では粒子径が変更可能な MgF_2 ナノ粒子膜とフルオロアルキルシラン（fluoroalkyl silane : FAS）を組み合わせ、膜の表面粗さと静的・動的濡れ性との関係性を評価することとした。異なる温度でオートクレーブ処理を行った複数の MgF_2 ゼルに SiO_2 系バインダーを添加し、それらを合成石英ガラス基板上に塗布することにより、ナノ粒子膜を形成した。次いで、それらのサンプルに FAS 処理を行うことで撥水性を与えた後、静的および動的濡れ性の評価を行った。オートクレーブ後のゼルに含まれる MgF_2 ナノ粒子の平均粒子径は、オートクレーブ処理温度が高いほど大きかった。得られたナノ粒子サンプルはいずれも透明で、FAS 処理による明確な外観の変化は認められなかった。膜の RMS 表面粗さの測定では、ゼルのオートクレーブ処理温度が高いほど膜の表面粗さが大きくなっていることが確認された。また、FAS 処理は膜の表面粗さに影響を与えないことも確認された。得られたサンプルの、水およびジヨードメタンの静的接触角を測定したところ、いずれの液体に対しても、ナノ粒子サンプルではゼルのオートクレーブ処理温度が高いほど、大きな接触角を示すことが明らかとなった。ただし、水については、 100°C オートクレーブ処理ゼルから調製した FAS 処理ナノ粒子サンプルの接触角は、FAS 処理石英ガラスサンプルの接触角よりも、わずかに小さかった。この原因として、ナノ粒子サン

プルの FAS による被覆が完全ではないことが考えられた。一方、滑落法による水に対する動的濡れ性評価では、オートクレーブ処理温度が高いほど、得られるナノ粒子サンプルの水滴転落角が大きくなることが明らかとなった。その原因として、膜表面の微細構造の水滴への突き刺さり、毛管現象によるピン止め効果が考えられた。また、同じナノ粒子サンプル上であれば、水滴の付着エネルギーは水滴サイズに関わらずほぼ同じであった。さらに、転落角の測定結果から前進角 θ_a と後退角 θ_r の差 $\Delta\theta$ を求めたところ、FAS 処理石英ガラスの $\Delta\theta$ が最も小さく、ゾルのオートクレーブ処理温度が高いサンプルほど大きな $\Delta\theta$ を示した。また、膜の表面粗さと $\Delta\theta$ との関係を調べたところ、両者の間には比例関係があることが確認された。

第 6 章では本論文の各章で述べた研究成果をまとめ、今後の反射防止膜形成技術の展望について述べる。

参考文献

- [1] J. v. Fraunhofer: Joseph von Fraunhofer's Gesammelte Schriften, München (1817).
- [2] H. D. Taylor: On the Adjustment and Testing of Telescopic Objectives, T. Cooke (1891).
- [3] P. Rouard, Coutes Rendus de l'Academie de Science, **195**, 869-872 (1932).
- [4] G. Bauer, Ann. Phys., **19**, 434-464 (1934).
- [5] A. H. Pfund, J. Opt. Soc. Am., **24**, 99-102 (1934).
- [6] J. Strong, J. Opt. Soc. Am., **26**, 73-74 (1936).
- [7] W. Geffcken, ドイツ特許 716, p. 153 (1939).
- [8] Thelen, Alfred, The pioneering contributions of W Geffcken, in Thin Films on Glass, H. Bach and D. Krause, Editors., Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg., pp. 227-239 (1997).
- [9] A. Herpin, Acad. Des Scie., **21**, 182-183 (1948).
- [10] L. I. Epstein, J. Opt. Soc. Am., **42**, 806-810 (1952).
- [11] 小倉繁太郎：“生産現場における光学薄膜の設計・作製・評価技術”，技術情報協会，pp. 249-251 (2001).
- [12] 李正中，光学薄膜と成膜技術，アグネ技術センター，pp. 301-339 (2002)
- [13] M. Born and E. Wolf, “Principles of Optics” , p.87, Pergamon Press (1975).
- [14] C. J. Brinker and G. W. Scherer, “Sol-Gel Science”, p.803, Academic Press (1990).

第 2 章

超低屈折率層形成技術の確立

2-1 成膜法の検討

波長より小さな微細構造を利用した多孔質反射防止膜の構造としては、既に種々のタイプのものが提案されている。従来の緻密な膜も含め、代表的な反射防止膜の微細構造をまとめた結果を図 9 に示す^[1]。

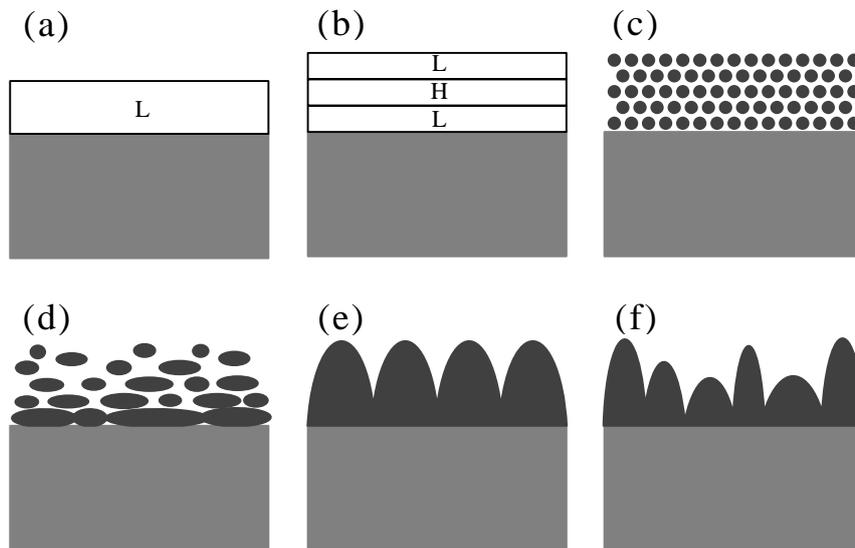


図 9 反射低減のための基本構造 ((a) 低屈折率単層膜, (b) 誘電体多層膜, (c) 多孔質低屈折率膜, (d) 傾斜多孔質膜, (e) 微小突起配列(モスアイ構造), (f) 不規則突起配列)

(a), (b)は最も一般的な誘電体反射防止膜の構造である。(c), (d)は多孔質な構造をもつ反射防止膜、(e), (f)は基板から媒質側に向かって構造が小さくなる突起構造である。(e), (f)の構造は自然界にも見出され、特に(e)の構造は蛾の目の表面構造に似ていることから「モスアイ(moth-eye)構造」と呼ばれ、良く知られている。工業的には、(b)のように屈折率の異なる層を重ね合わせ、干渉効果により反射を低減させる方法が主流となっている。(a)の手法では、幅を持った波長帯域で反射防止効果が得られないうえ、角度反射防止特性が低い。多層膜(b)では、それぞれの層厚を最適化することにより、ある程度の波長帯域において低反射が得られ、さらに、入射角度範囲についても、直入射からそれなりの斜入射の光線まで反射防止効果が得られる。しかし、反射防止の波長帯域も角度特性も、使用される膜物質固有の屈折率に大きく依存し、特に角度特性については、大きな入射角の光に対し十分な反射防止性能を得ることは不可能である。

これに対し、(c), (d)では膜の構造を粗とすることで、“見かけの屈折率”を膜物質本来の屈折率より低くすることができるため、反射防止膜の角度特性を飛躍的に改善することができる。また、反射防止膜の波長帯域を広くすることも可能である。さらに、膜の充填密度を変更することにより、同じ膜物質で異なる屈折率を実現することも可能であり^[2]、構造(c)の場合でも、後述するように単層膜において特定波長での反射を0%とすることが可能となる。

(e), (f)のような微小突起を基板上に設けることでも、反射低減は可能である^[3]。構造(e)においては、構造の周期が光の回折が生じない程度に小さければ、(d)の場合と同様に平均屈折率が膜の深さ方向に

徐々に変化することとなる（傾斜屈折率膜）。しかし、実際には規則配列した微細構造を作製する技術は発展途上にあるため、大面積の基板上に回折が発生しないほど小さな突起を形成することは未だ困難であり、しばしば“スミア”と呼ばれる回折光による光の滲みが発生する（図 10）。図 10-(a)は、モスアイシートに背面からグリーンレーザーを照射した際に発生したスミアを撮影したものである。また、図 10-(b)は、モスアイシートをカメラのレンズ前面に配置し、LED 光源を撮影した際に光源像近傍に発生したスミアである。これらのスミアは、いずれもモスアイシート上の規則配列構造に起因する回折現象により発生したものである。一方、構造(f)であれば回折によるトラブルの発生を防止することができるが、構造の形成技術が確立されていないことは構造(e)と同様である。さらに、これら(e), (f)の構造は、コストや材料の選択性、基板形状の適応性など課題が多く、短期間での開発は困難である。

上記膜構造の特徴を踏まえ、本研究では投影レンズ用高性能反射防止膜の作製法を検討するにあたり、以下に挙げるポイントに留意しながら成膜法・膜構造の選定を行った。

- 1) 開発期間が短いこと
- 2) 真空紫外領域においても透過率の高い膜が実現可能であること
- 3) 石英ガラス・蛍石 (CaF_2) に適用可能なプロセスであること
- 4) レンズ形状による制約を受けにくいプロセスであること
- 5) できるだけ低い屈折率が実現可能であること
- 6) 環境による屈折率変化が小さいこと

- 7) シンプルで工程適用性の良いプロセスであること
- 8) 膜の構造単位が光の波長に対して十分小さく、ランダム構造であること

上記ポイントを考慮して本研究で選択したのは、ゾル-ゲル法によるフッ化物ナノ粒子膜の作製であった。ウェットプロセスの一つであるゾル-ゲル法は、液体（ゾル）からゲルを経て材料を合成することを特徴とし、以前から粗な構造を形成するのに適した方法として知られており^[4-6]、屈折率 1.30 以下の超低屈折率を有するバルクや膜の作製報告も数多くなされてきた。

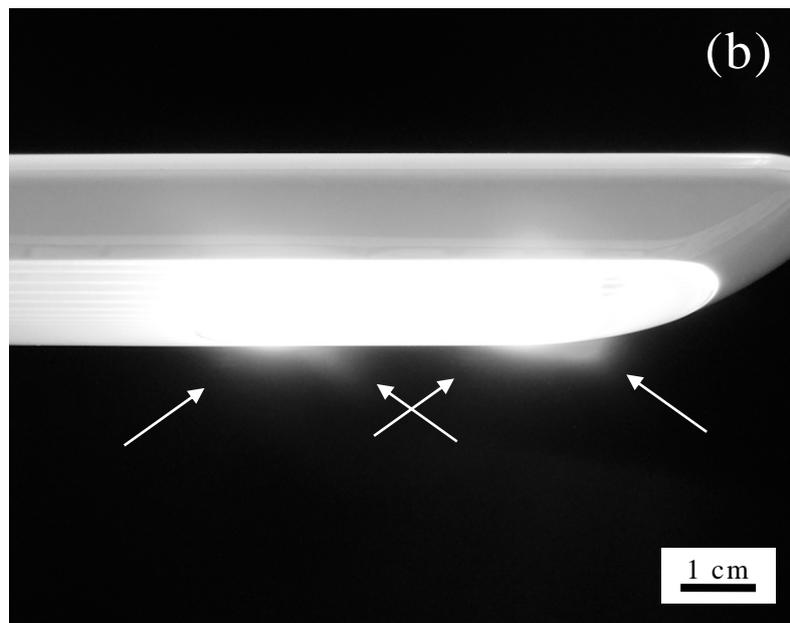
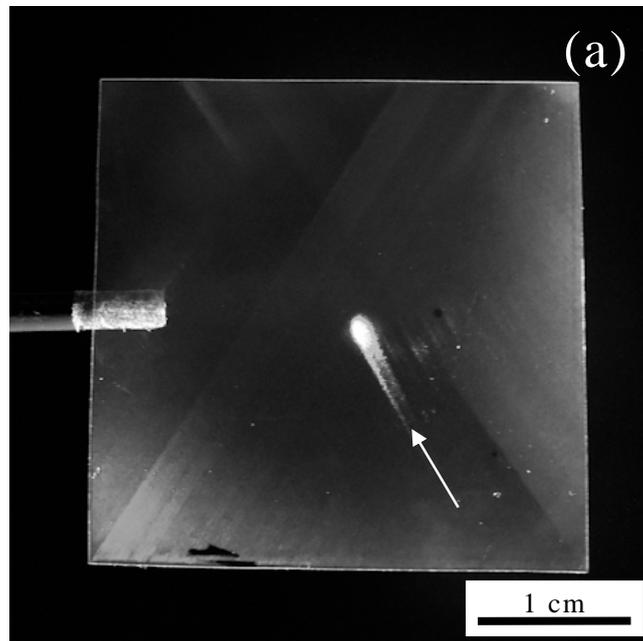


図 10 モスアイ構造による回折現象で発生するスミア ((a) モスアイ基板にグリーンレーザーを照射した際に観察されるスミア, (b) モスアイ基板を通して撮影された画像上で光源近傍に発生するスミア)

2-2 膜物質の選定

しかし、ゾル-ゲル法により合成される材料のほとんどは、二酸化ケイ素 (SiO_2) を中心とする酸化物であり、光学薄膜として使用した場合、水分の吸着による屈折率上昇や膜の特性シフトが生じるという問題が知られていた。また、酸化物は真空紫外領域 ($\lambda \leq 200\text{nm}$) においては光の吸収損失が大きく、十分な透過率が得られないという問題もある。一方、フッ化物はゾル-ゲル法での作製報告が極めて少ないものの^[7-9]、真空紫外領域でも高い透過率を有し、表面に水酸基 ($-\text{OH}$) を持たないため、水分の吸着による特性シフトがほとんどないという特徴がある。例えば、Thomas は塩やアルコキシドからゾル-ゲル法を用いて MgF_2 や CaF_2 の単層反射防止膜を作製し、両面コートした合成石英ガラスや CaF_2 基板で 100%に近い透過率が得られることを示している (図 11)^[10]。これは、可視領域において 1.20 程度までの超低屈折率層が実現されているためであり、フッ化物においてもゾル-ゲル法で多孔質膜の作製が可能であることを示している。ただし、彼らの評価は 800nm~200nm までの可視~紫外領域にとどまっており、真空紫外領域での特性については示されていなかった。そこで本研究では、特に光の透過性が良く、屈折率が低いとの理由から、Thomas が用いたのと同じアルカリ土類フッ化物、特に MgF_2 と CaF_2 を対象物質として、ゾル-ゲル法と組み合わせることにより、ナノサイズの微細粒子 (=ナノ粒子) で粗な構造を形成可能な成膜法の検討を開始した。その結果、 CaF_2 よりも MgF_2 の方が微細で均一な粒子が得られやすいことがわかり、 MgF_2 について開発を進めることとした。また、単に微細な粒子が得ら

れるだけでなく、 MgF_2 の方が CaF_2 よりもバルクでの屈折率が低いため、両者を用いて同じ体積分率を有する多孔質膜が得られた場合、 MgF_2 の方がより低い膜の見かけの屈折率が得られるというのも選択の理由のひとつである。図7に示した通り、屈折率1.11までは反射防止膜の最上層の屈折率が低いほどより高い反射防止効果が得られるため、可能な限りより低い屈折率が得られる条件を選択することが重要である。

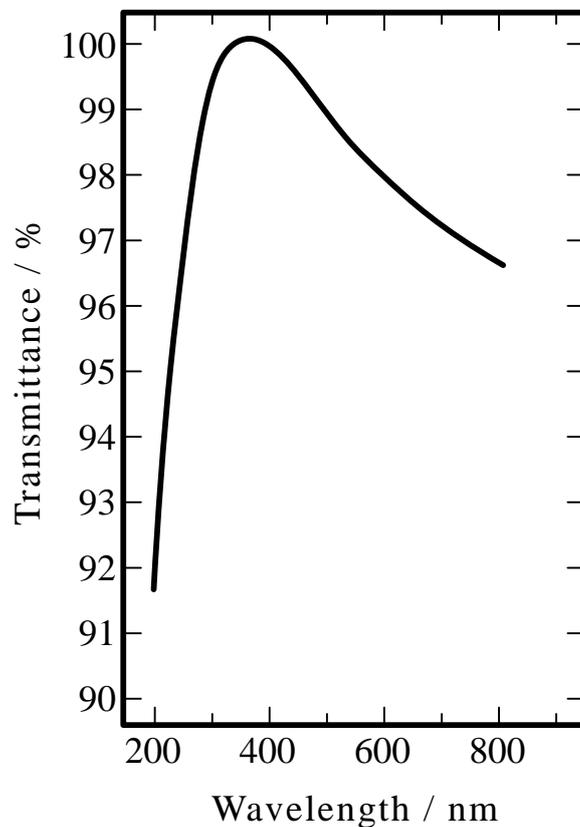


図11 合成石英ガラス基板両面にゾル-ゲル法により MgF_2 単層膜を形成したサンプルの分光透過率

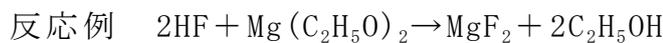
2-3 超低屈折率化の方策

ゾル-ゲル法の特徴として、反応プロセスの選択幅が広いということが挙げられる。MgF₂を合成する場合においても、その代表的なプロセスとして以下の3つのプロセスが知られている。なお、各プロセスで示した反応例以外にも、他のさまざまな化学物質の組合せが可能である。

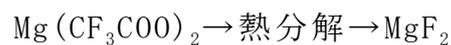
1) フッ酸/マグネシウム塩法



2) フッ酸/アルコキシド法



3) トリフルオロ酢酸/アルコキシド法



本研究では、これらの反応のうち、得られる膜の種々の物性評価結果より、2)のフッ酸/マグネシウム塩法を主たるゾル調製法として採用することとした。さらに、検討を進める中で、より低い屈折率の膜を実現するためには、ゾル調製プロセスにオートクレーブ処理を導入することが有効であることを見出した。図12にナノ粒子膜の製造プロセスを示す。オートクレーブとは内圧を上げることが可能な耐圧容器で、加圧の他に加熱も可能なものもあり、化学合成の反応容器や医療器具の滅菌などに広く用いられている。オートクレーブ処理を行うこ

とによりゾルは透明となり（図 13）^[11]、1年以上の長期間にわたる保存の後でも、沈殿が発生することなくそのまま使用することが可能となった。これは安定した光学特性の反射防止膜を作製するにあたり、重要なポイントである。さらに、オートクレーブ処理を行うとゾルの粘度が下がることから、従来よりも高い濃度までゾルを濃縮することが可能となり、一度に塗布できる膜厚を厚くすることが可能となった。そのため、100nm を超える膜厚の層も、一度の成膜作業で形成可能となった。これは紫外光だけでなく、可視光用反射防止膜を形成する場合でも十分な厚さである。

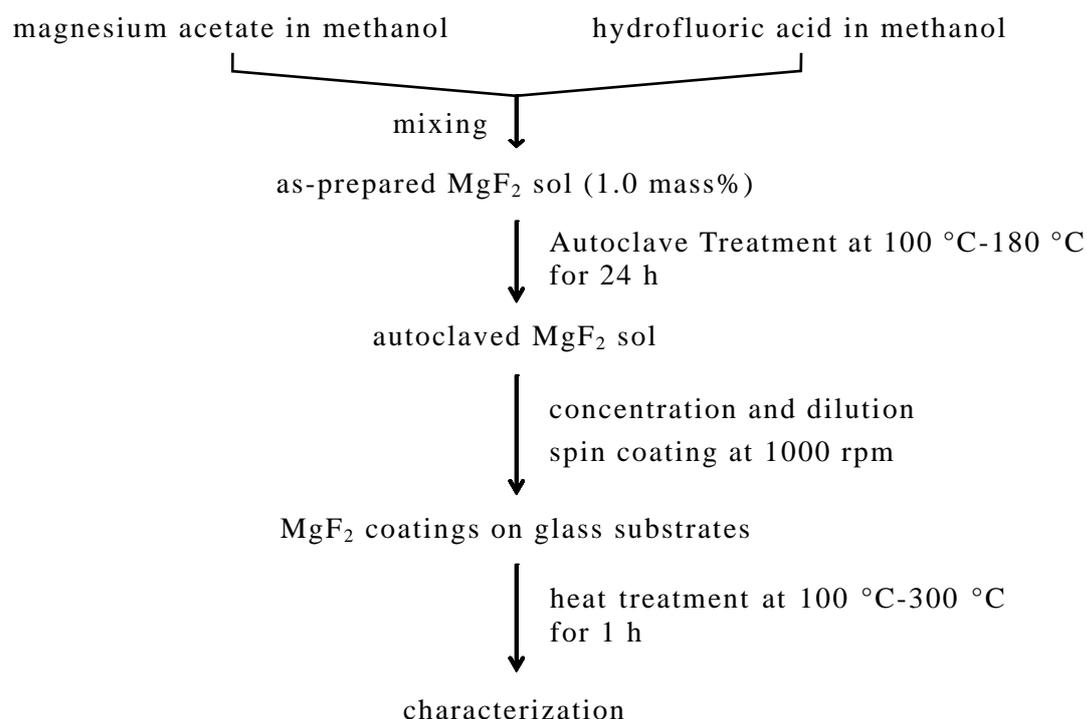


図 12 サンプル作製手順の模式図

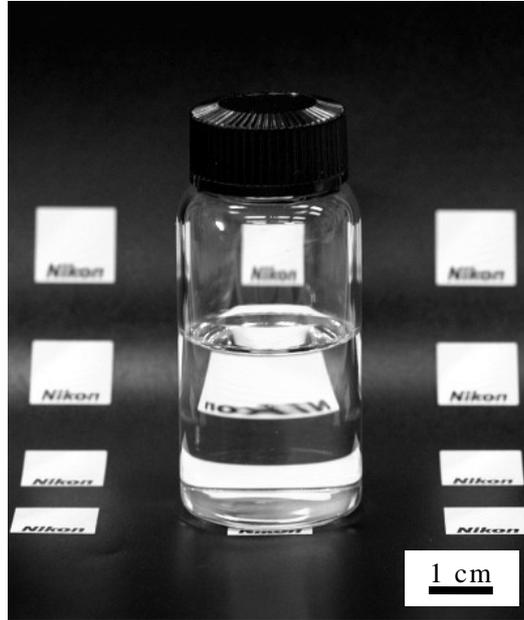


図 13 オートクレーブ処理後のゾル

2-4 オートクレーブ処理導入の効果

図 14 に、本手法で形成した膜を構成する MgF_2 粒子（一次粒子）の透過型電子顕微鏡（TEM）写真を示す^[12]。観察は、アルコールで希釈したゾルをカーボンメッシュ上に滴下し、乾燥させた後に行った。全サンプル中で、オートクレーブ処理を行わなかったゾル中の MgF_2 粒子が最も小さく、直径は 2~3nm 程度であった。オートクレーブ処理を行ったゾルの MgF_2 粒子は未処理のものよりも大きく、180°C オートクレーブ処理を行ったゾルの MgF_2 粒子が最も粒子径が大きく、7~10nm 程度であった。また、さらに観察倍率を上げると、個々の粒子中に明瞭な格子模様が確認できた。これは、個々の MgF_2 粒子が高度に結晶化していることを示している。フッ化物はイオン結合性が強いため、溶液中で容易に結晶化するものと思われる。

図 15 には、オートクレーブ処理を行っていないゾルと、180°C で 24 時間オートクレーブ処理を行ったゾル中に分散した MgF_2 粒子の粒度分布測定結果を示す^[12]。ゾル濃度はともに 1.0mass% とした。180°C でオートクレーブ処理したゾル中の MgF_2 粒子は、オートクレーブ未処理のゾル中の MgF_2 粒子に比べ、平均粒子径 (D_a) が大きく、また、粒子径の分布範囲も広がっていた。さらに、単に粒径分布範囲が広がるだけでなく、小さな粒径の粒子数も増加しており、新たな核形成も起きていることが推測された。図 16 に粉体の凝集形態の模式図を示すが、粒度分布測定で評価しているのは二次粒子径であり、図 14 と図 15 に示した結果から、オートクレーブ処理にはゾル中の MgF_2 粒子の一次粒子径および二次粒子径を増大させる効果があることがわかる。これは、

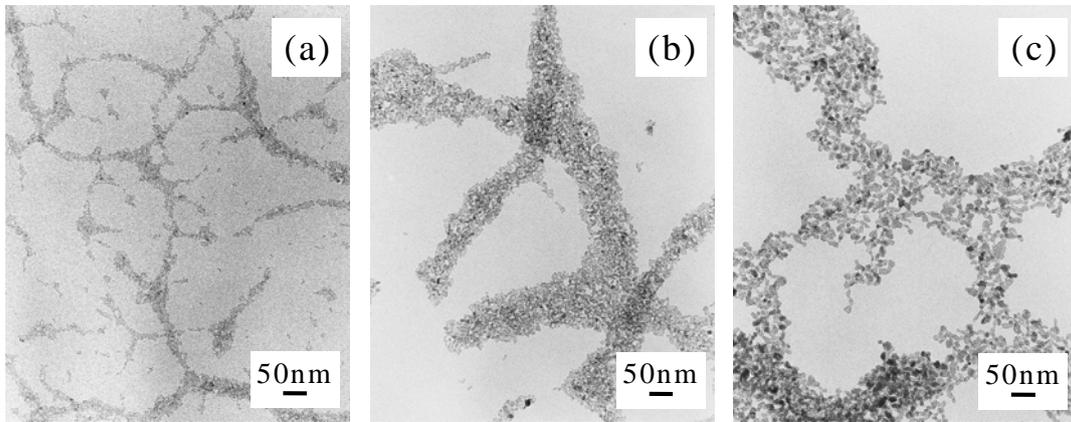


図 14 乾燥ゲル中の MgF_2 粒子の TEM 像 ((a) オートクレーブ処理無し, (b) 140°C オートクレーブ処理, (c) 180°C オートクレーブ処理)

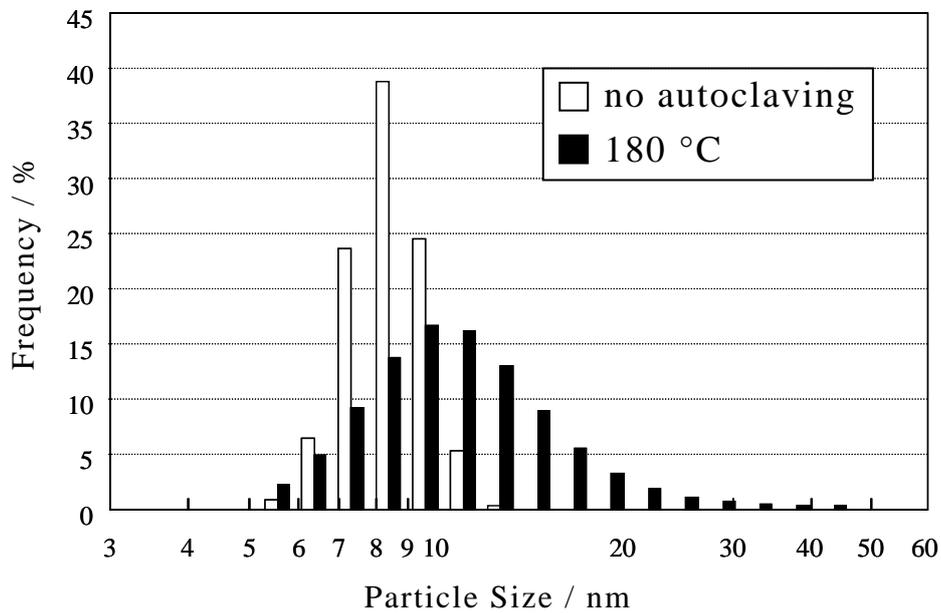


図 15 オートクレーブ未処理および 180°C オートクレーブ処理ゾル中の MgF_2 粒子の粒度分布比較 (ゾル濃度: 1.0mass%, no autoclaving: オートクレーブ処理無し, 180°C: 180°C オートクレーブ処理)

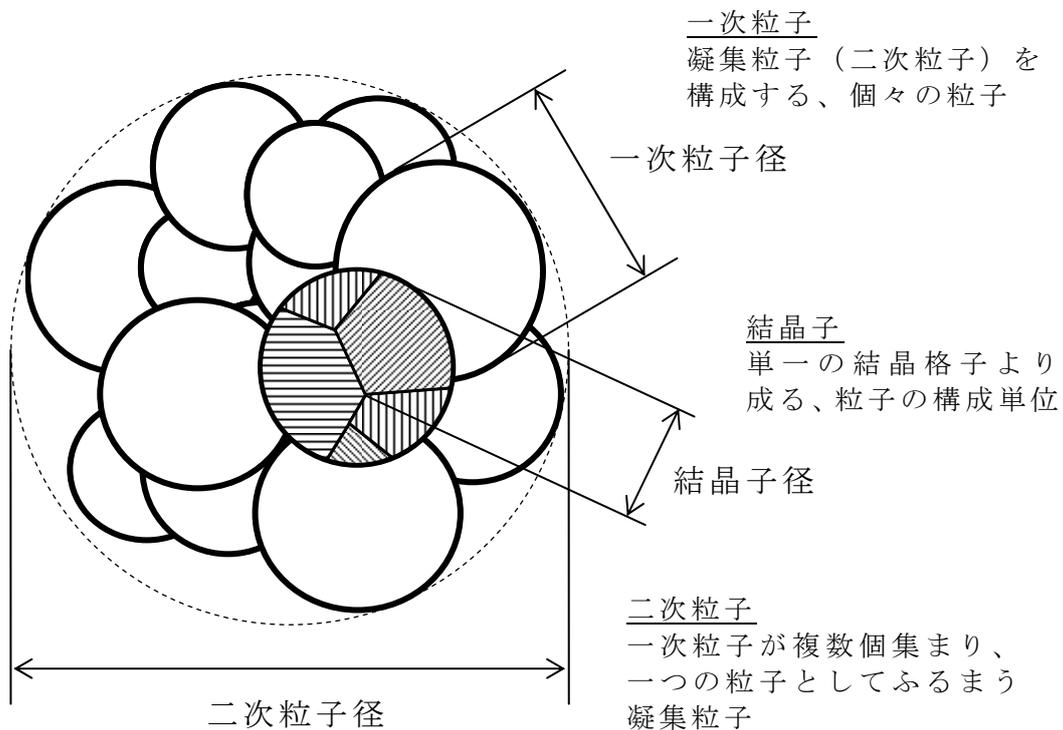


図 16 粉体の凝集形態模式図

オートクレーブ処理が、ゾル中の未反応原料の反応を促進するためであると考えられる。また、二次粒子径は図 14 に示された一次粒子よりも大きな範囲まで分布しており、一次粒子が複数凝集して二次粒子を形成していることがわかる。さらに、図 14 では個別の一次粒子の輪郭が確認できることから、一次粒子が空隙を残してネックで繋がることで二次粒子が形成されていると考えられる。ただし、180℃オートクレーブ処理を行った後でも、二次粒子径は真空紫外領域 ($\lambda = 200 \sim 150 \text{nm}$) の光の波長よりも十分小さく、反射防止膜として使用するには問題の無い大きさであった。もし、膜の構造単位が対象光の波長より大きくなると、ミー散乱^[13]が発生し、レンズの結像性能を著しく損なうこととなる。また、仮に構造単位が対象波長よりも小さくても、両者が近

い値であるとレイリー散乱^[14]が発生することから、構造単位は基本的に小さければ小さいほど良いといえる。

図 17 には、ゾルを乾燥して得られた粉体の粉末エックス線回折 (XRD) の結果を示す。オートクレーブ処理を行っていない MgF_2 粒子の回折ピークはブロードであるが、オートクレーブ処理を行うことによりピークはシャープとなり、さらにオートクレーブ処理温度が高くなると、回折ピークもよりシャープとなった。また、オートクレーブ処理温度が高くなると、小さな回折ピークが現れた。ピークはいずれも MgF_2 の回折線と一致し、 MgF_2 のみが形成されていることが確認された。先に示した TEM による観察結果では、オートクレーブ処理により

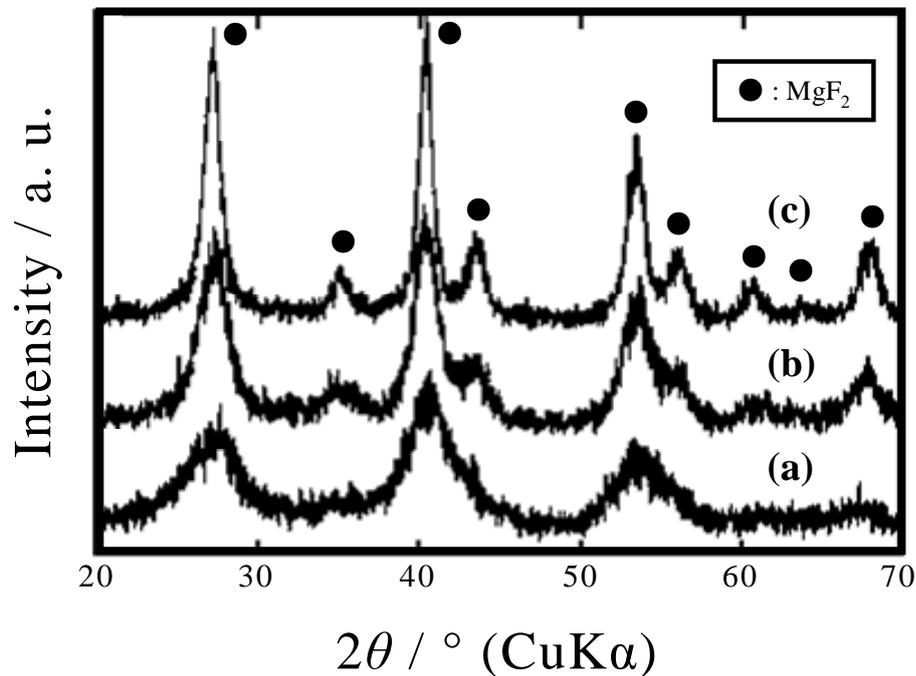


図 17 MgF_2 乾燥ゲルの XRD 評価結果 ((a) オートクレーブ処理無し, (b) 120°C オートクレーブ処理, (c) 180°C オートクレーブ処理)

MgF₂ の一次粒子径が大きくなることが確認されていることから、オートクレーブ処理温度の上昇と共にピークがシャープになったのは、結晶化が進んだだけでなく、結晶子径が増大した影響もあるものと考えられる。

図 18 には、石英ガラス基板上に形成した膜の断面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を示す^[15]。膜は、粒子が粗に堆積することにより形成されているが、粒子径は先に TEM で観察された一次粒子よりも大きかった。これは、一次粒子が複数個凝集して形成された二次粒子であり、この二次粒子が空隙 (空孔) を残して堆積することにより、多孔質膜が形成されていることが観察結果からわかる。この二次粒子径も反射防止の対象となる光の波長 ($\lambda \geq 150\text{nm}$) に比べると十分小さく、散乱の発生も低く抑えられることが期待された。さらに、膜中の空孔は極端に大きなものがなく、ほぼ同じ大きさに見えるが、空孔サイズが小さく揃っていることも、散乱を低く抑える上で重要である。仮に

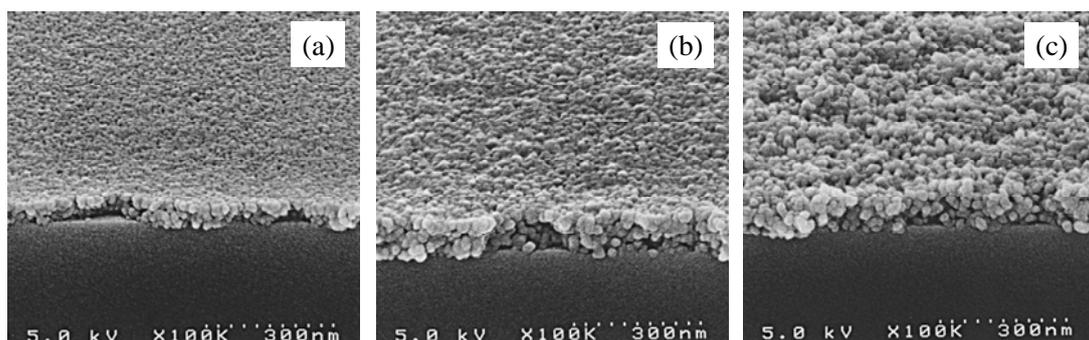


図 18 石英ガラス基板上に形成した膜の断面の SEM 像 (基板：合成石英ガラス，膜構成：単層，(a) オートクレーブ処理無し，(b) 120℃オートクレーブ処理，(c) 180℃オートクレーブ処理)

粒子径が小さくても空孔が大きければ、酸化物で形成したエアロゾルのように散乱が大きくなり、光学損失の原因となる。

上記実験により得られた膜の屈折率を、反射率および透過率より求めたところ、1.41~1.17 ($\lambda = 193\text{nm}$) の範囲の膜が形成可能であることがわかった。屈折率はオートクレーブ処理温度を変更することにより制御可能であり、高い温度でオートクレーブ処理を行うほど低い屈折率が得られた。これは粒子径が増大するとともに、ネックの成長などで、成膜時に粒子の滑りによる緻密化が生じるためではないかと推測される。なお、本手法により実現可能な屈折率範囲における MgF_2 の体積分率を、先に示した図 8 より求めると、およそ 40~95vol.% であることがわかる。

以上説明した通り、オートクレーブ処理をゾル調製プロセスに導入することにより、得られるゾルの性状を変更することができるが、その理由の一つとして、分散媒の化学変化が挙げられる。オートクレーブ処理後のゾルの匂いに変化していることに気付いたことから、処理前後のゾル組成をガスクロマトグラフィーにより分析・比較したところ、オートクレーブ処理後のゾルには酢酸メチルが含まれていることが明らかとなった (図 19)。これは、オートクレーブ処理中に、分散媒であるメタノールと、原料由来の酢酸とが反応することにより形成されたものである。この酢酸メチルの形成が酢酸濃度を下げ、さらに酢酸の会合を妨げることで、ゾルの粘度低下に貢献しているものと考えられる。本結果より、オートクレーブ処理は単に MgF_2 粒子の粒径を変化させるだけでなく、ゾルの化学組成をも変化させることが確認された。

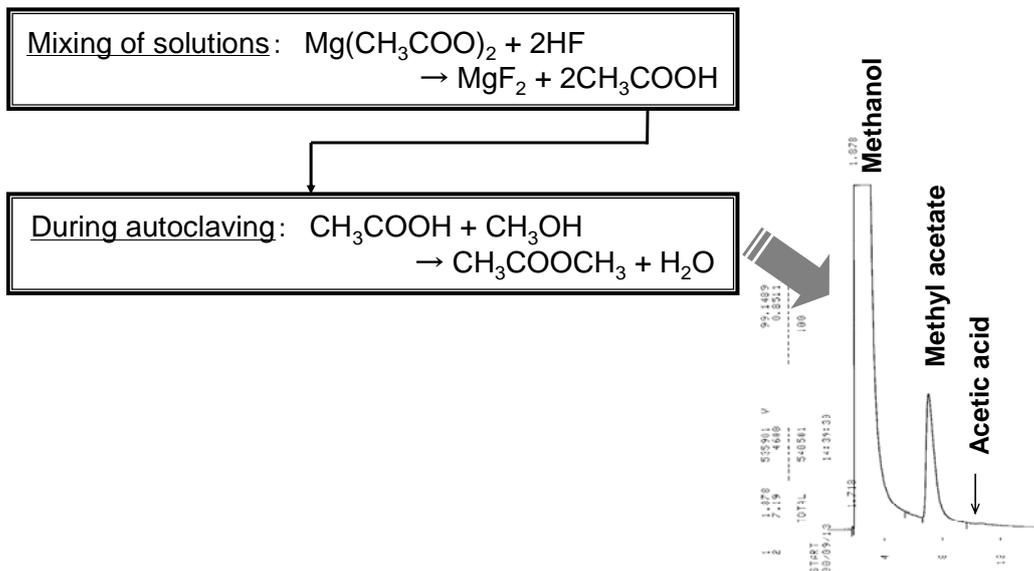


図 19 ガスクロマトグラフィーによるオートクレーブ後のゾル分散媒の組成評価結果

2-5 膜の熱処理条件の検討

成膜後のサンプルは、膜表面の残留溶媒などを除去するためにオーブン中で加熱乾燥を行ったが、加熱が膜強度に影響を与える可能性があることから、ナノインデンテーションによる硬度および弾性係数の測定を行った。硬度測定においては、一般的に膜厚が圧子の押し込み深さの10倍以上ないと、基板の影響が現れるといわれているため、MgF₂ ナノ粒子層の膜厚は120nmとした。また、当初、成膜後の加熱は300℃までの温度範囲で行っていたが、250℃以上で加熱したサンプルは透過率が低下することがわかったため、途中から加熱温度範囲を200℃以下として評価を進めた。透過率低下の原因としては、大気中の酸素とMgF₂が反応し、酸化物が形成されたことが考えられる。

硬度および弾性係数の測定結果を表1に示す。測定は無加熱サンプルおよび200℃までの3条件で加熱したサンプルについて行ったが、無加熱サンプルと100℃加熱サンプルの硬度は同じであったのに対し、

表1 加熱処理がMgF₂ナノ粒子膜の強度に及ぼす影響

Heating Temperature (°C)	as prepared	100	150	200
Max Load (μN)	4	4	4	4
Max Depth (nm)	8	8	7	7
Hardness (GPa)	0.52	0.52	0.66	0.66
Elastic Coefficient (GPa)	27.6	32.0	33.5	29.8

基板：合成石英ガラスウェハー（厚さ＝0.525mm）

膜厚：120nm

測定装置：島津 SPM-9500J2 + Hysitron Triboscope

圧子：Berkovich型 ダイヤモンド圧子（先端角 142.3°）

150℃加熱サンプルではわずかに上昇していた。また、180℃加熱サンプルの硬度は 150℃加熱サンプルと同じであった。弾性係数については、150℃までは加熱温度の上昇とともに増加したが、200℃ではわずかに低下した。その原因は明らかではないが、同じ二次粒子内に存在する一次粒子同士のわずかな焼結により、二次粒子の体積収縮が生じ、二次粒子間の空隙がわずかに開いたことが考えられる。それにより、膜の硬度はあまり変化しないが、二次粒子同士の接点が減少することで、弾性係数が低下したのではないかと考えられる。

以上の結果を受け、わずかでも膜の硬度を上げるために、以後の評価では成膜後の加熱を全て 150℃で行うこととし、各種のサンプル作製・評価を行った。

2-6 結論

本研究では、多孔質膜の作製法として好適なゾル-ゲル法で MgF_2 ナノ粒子を形成し、さらにオートクレーブ処理を行うことにより、一次粒子が空隙を残してネックで繋がった二次粒子が形成され、さらに二次粒子が空隙を残して均一に堆積することで、193nm で 1.25 以下という超低屈折率が得られるとともに、半導体露光装置でも十分使用可能なほど光学損失が小さく、不均質の無い膜が形成可能であることを見出した。 MgF_2 粒子の粒子径はゾルのオートクレーブ処理温度の上昇に伴って大きくなり、膜の屈折率もそれに伴って低くなった。オートクレーブ処理温度の変更により実現可能な膜の屈折率範囲は、1.41～1.17 ($\lambda = 193\text{nm}$) であり、Lorentz-Lorenz の式より求めた膜中の MgF_2 の体積占有率は 40～95%であった。さらに、オートクレーブ処理がゾルの粘度を低下させることにより、制御可能な膜厚範囲を拡大することも見出した。また、成膜後の加熱処理において、150℃以上の温度で処理することにより、膜の硬度が上昇することが確認された。

参考文献

- [1] 菊田久雄, 光学, **40**, 2-10 (2011).
- [2] K. Cathroa, D. Constablea and T. Solagaa, Sol. Energy, **32**, 573-579 (1984).
- [3] S. Wilson and M. Hutley, Opt. Acta, **29**, 993-1009 (1982)
- [4] S. S. Kistler, Nature, **127**, 741 (1931).
- [5] G. A. Nicolaon and S. J. Teichner, Bull. Soc. Chem. Fr., **5**, 1906-1911 (1968).
- [6] B. E. Yoldas, Appl. Opt., **19**, 1425-1429 (1980).
- [7] Herve G. Floch, Philippe F. Belleville, Jean-Jacques Priotton, Philippe M. Pegon, Corinne S. Dijonneau and Jacques Guerain, Am. Ceram. Soc. Bull., **74**, 48 (1995)
- [8] P. H. Joosten, P. Heller, H. J. P. Nabben, H. A. M. van Hal, Th. J. A. Popma and J. Haisma, Applied Optics, **24**, 2674 (1985)
- [9] R. E. Riman, M. Dejneka, J. Ballato and E. Snitzer, Eur. J. Solid State Inorg. Chem., **32**, 873-882 (1995).
- [10] I. M. Thomas, Applied Optics, **27**, 3356-3358 (1988).
- [11] T. Murata, H. Ishizawa, I. Motoyama and A. Tanaka, Appl. Opt., **47**, 246-250 (2008).
- [12] T. Murata, H. Ishizawa, I. Motoyama and A. Tanaka, J. Sol-Gel Sci. Technol., **32**, 161-165 (2004).
- [13] G. Mie, Ann. d. Physik, **25**, 377-445 (1908).
- [14] L. Rayleigh (J.W. Strutt), Philos. Mag., **16**, 274-279 (1871).

[15] T. Murata, H. Ishizawa, I. Motoyama and A. Tanaka, *Appl. Opt.*,
45, 1465-1468 (2006).

第 3 章

紫外光用反射防止膜の作製

3-1 単層反射防止膜の作製と特性評価

オートクレーブ処理の導入は、単に得られる膜の屈折率を低くできるだけでなく、処理温度（あるいは圧力）を変更することにより、1.41～1.17（ $\lambda = 193\text{nm}$ ）の間で任意に膜の屈折率を変更できるというメリットももたらした。さらに、オートクレーブ処理を行うとゾルの粘度が下がることから、従来よりも高い濃度までゾルを濃縮することが可能となり、一度に塗布できる膜厚を厚くすることが可能となった。そこで、本研究では次のステップとして、 MgF_2 ナノ粒子膜を用いた紫外光用反射防止膜作製の可能性を確認した。以下にその結果を詳細に説明する。

3-1-1 膜厚と屈折率の関係

ウェットプロセスにより薄膜を形成する場合、膜厚は使用する液の濃度を変更することにより制御するのが一般的である。しかし、場合によっては成膜に用いる液の濃度を変更することにより、得られる膜の性質が変わることも考えられる。特に光学薄膜を形成する場合は、たとえ機械膜厚が同じであっても、膜の屈折率が異なると光学光路長は異なる。そこで、本研究では 2 種類のゾル原液の濃度を変更し、得

られる膜の機械膜厚と屈折率との関係を調べた。図 20 にその結果を示す。実験には濃度変更前の原液として、オートクレーブ処理を行っていないゾルと、140℃で 24 時間オートクレーブ処理を行ったゾルを用いた。

本図からわかる通り、オートクレーブ処理の有無にかかわらず、同じ原液（原料ゾル）から調製された膜であれば、膜厚（塗布濃度）が異なってもほぼ同じ屈折率が得られることがわかる。これは、塗布液濃度の変更により得られる膜の膜厚のみを変更できることを示しており、本技術を実用化する上で大きなアドバンテージとなる。なお、膜厚が薄くなると屈折率のばらつきが若干大きくなるように見えるが、これは、膜厚が薄くなり過ぎると反射率と透過率から屈折率を見積もる際の精度が低下するためであると考えられる。

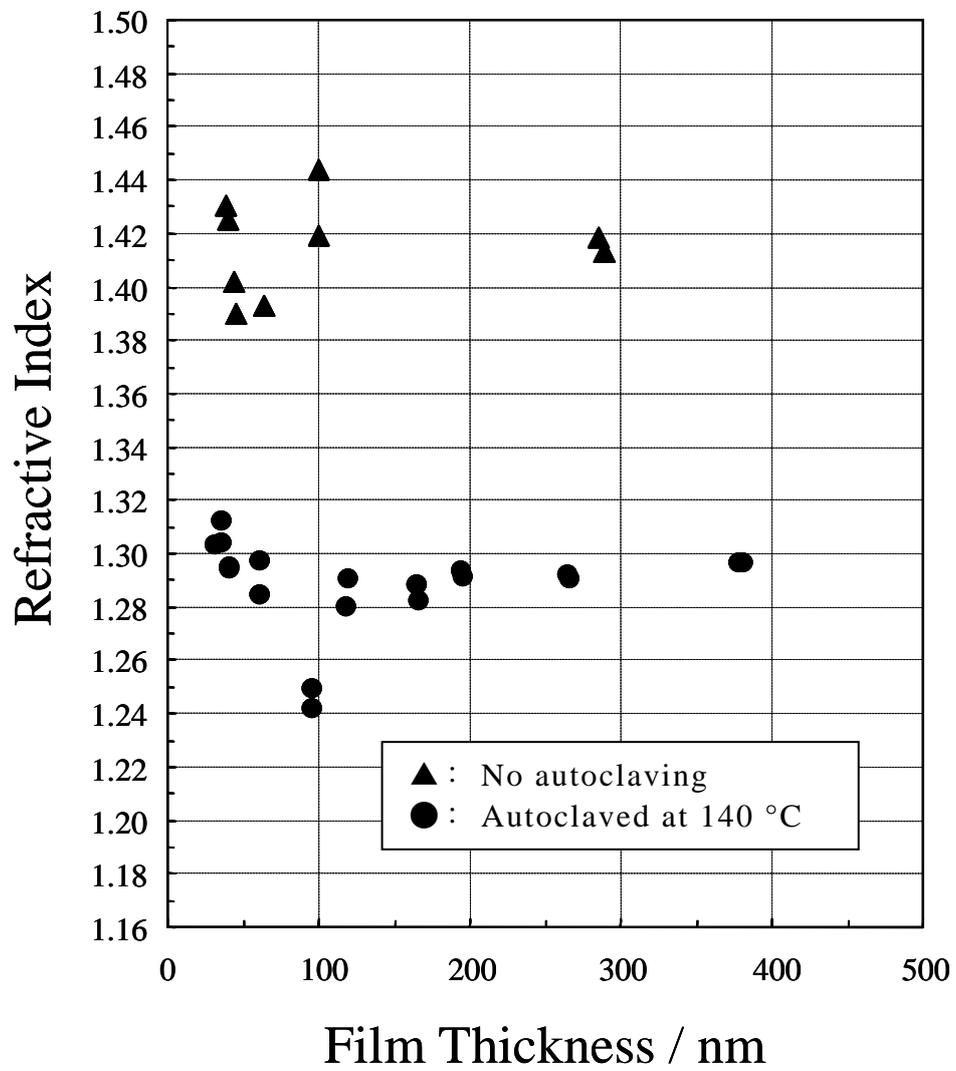


図 20 異なる濃度のゾルより調製した単層膜の膜厚と屈折率との関係（基板：合成石英ガラス，膜構成：単層）

3-1-2 分光透過特性評価

図 21 には、CaF₂ 基板両面に本手法を用いて単層反射防止膜を形成したサンプルの、真空紫外領域での透過率測定結果を示す^[1]。ある波長に対し、単層膜で 100%の透過率を得るには、その波長における膜の屈折率を基板の屈折率の平方根に一致させなくてはならない。そのため、本サンプルの作製では、膜の屈折率が CaF₂ の 157nm での屈折率である 1.561 の平方根 (=1.249) に一致するように成膜条件を調整した。

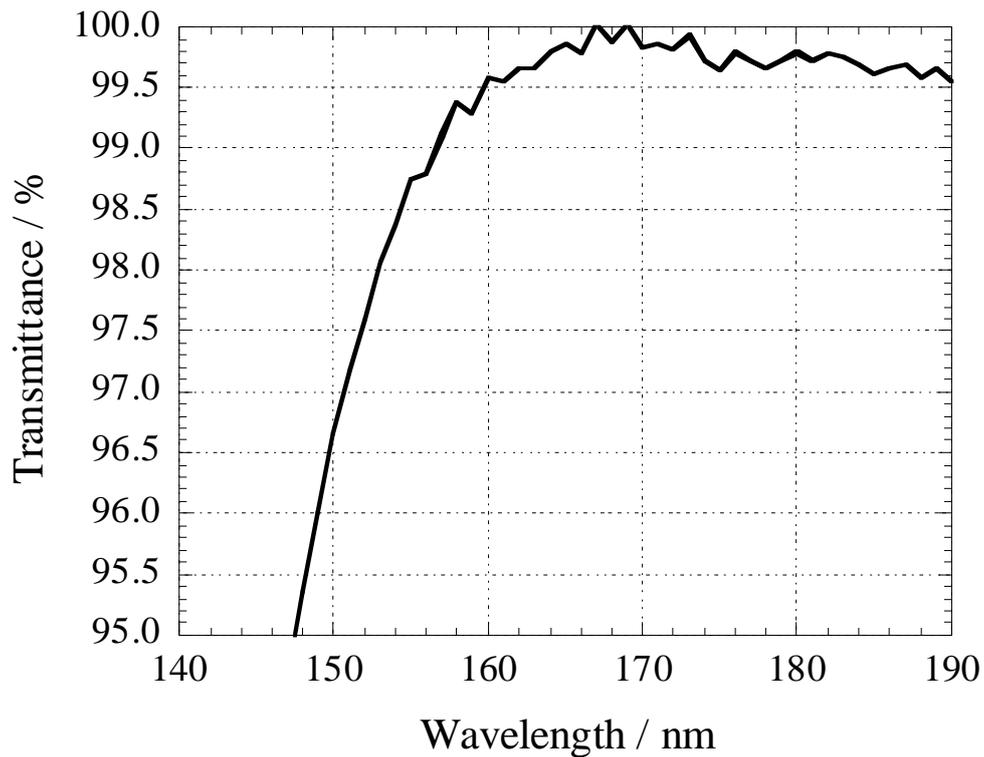


図21 CaF₂基板両面に単層反射防止膜を形成したサンプルの分光透過率測定結果（オートクレーブ処理温度：130℃，基板：CaF₂（φ 30mm，厚み=3mm），膜構成：単層，MgF₂層の屈折率：1.22（λ =190nm），膜厚：34 nm）

測定結果をみると、ArF レーザーよりさらに波長の短い F₂ レーザーの波長（157nm）においても、99%を超える高い透過率が得られていることがわかる。超先端電子技術開発機構（ASET）の「F₂ レーザーリソ技術の開発」プロジェクトで示された、光学薄膜の損失に対する一次目標値（0.5%）^[2]から算出される両面コート基板の透過率は 99%であるが、本サンプルの 157nm における透過率はこの目標値を上回っていた。これは、単に狙い通りの屈折率が実現されていたということだけでなく、本手法で作製した膜の吸収損失が極めて小さいことを示している。真空紫外領域では、物質の構造欠陥や不純物により吸収係数が大きくなりやすいことから、低吸収であることは実用化する上で重要なポイントとなる。

3-2 多層反射防止膜の作製と特性評価

次いで、反射防止膜を多層化した際に、設計通りの特性が得られることを、実際にサンプルを作製して角度反射特性を測定することにより確認した。以下にその結果を示す。

3-2-1 シミュレーション

実験にあたり、まず作製する反射防止膜の設計を行った。基板は真空紫外用光学系によく用いられる合成石英ガラスとし、対象波長 λ はArFレーザーの波長である193nmとした。層数は図7で示した反射防止膜と同じ5層とし、最上層には屈折率1.18のMgF₂超低屈折率層を配して、入射角0°からできるだけ大きな入射角まで、なるべく反射が0%となるように各層の厚さを調整した。得られた設計解の角度特性を図22-(a)に示す^[3]。本反射防止膜は最上層に超低屈折率層を有するため、NA=0.85の投影レンズにおける θ_{max} である58°においても、0.5%という低い反射率が得られている。緻密なMgF₂層を最上層に配した場合、膜厚の最適化を行っても58°での反射率は2%を超えることから、超低屈折率層の導入は反射防止膜の角度特性改善にきわめて効果的であると言える。

3-2-2 成膜と反射防止特性の確認

上記設計解を基に、実際に合成石英ガラス基板上に反射防止膜を形成し、分光光度計を用いて角度特性の測定を行った。成膜にあたり、下地 4 層は真空蒸着で形成し、最上層の超低屈折率層のみを本研究によるゾル-ゲル法で形成した。図 22-(b)に 193nm における角度特性の測定結果を示す^[3]。測定を行った全入射角度範囲において、実測値 (b) は設計値 (a) に近く、ほぼ設計通りの角度特性が得られていることがわかる。また、設計値と同様に実測反射率も入射角 62° まで 1% 以下であり、58° での残存反射は 0.6% であった。先に述べたように、58° は NA = 0.85 の投影レンズの θ_{max} であることから、本コートは NA = 0.85 の投影レンズに適用可能な十分な角度特性を備えていると言える。

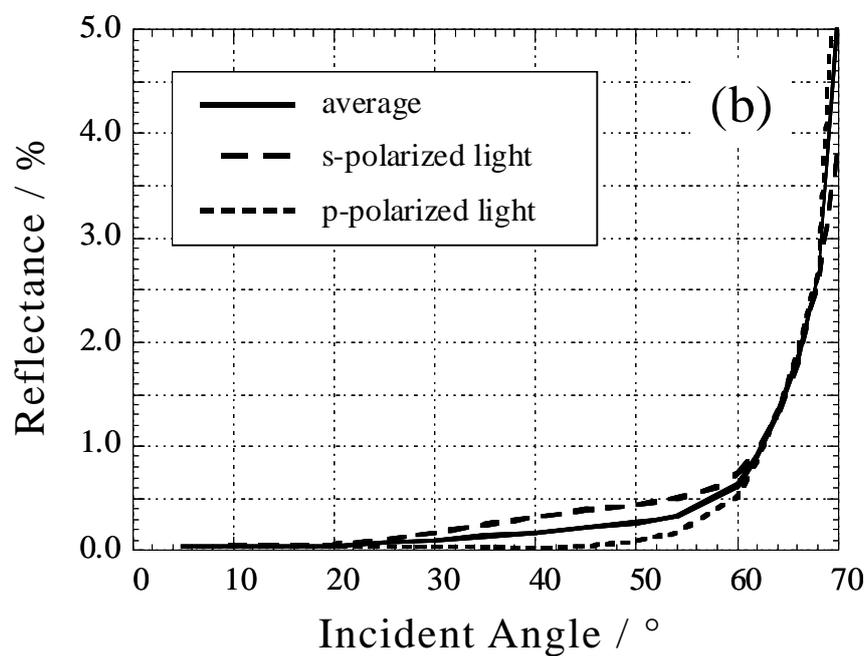
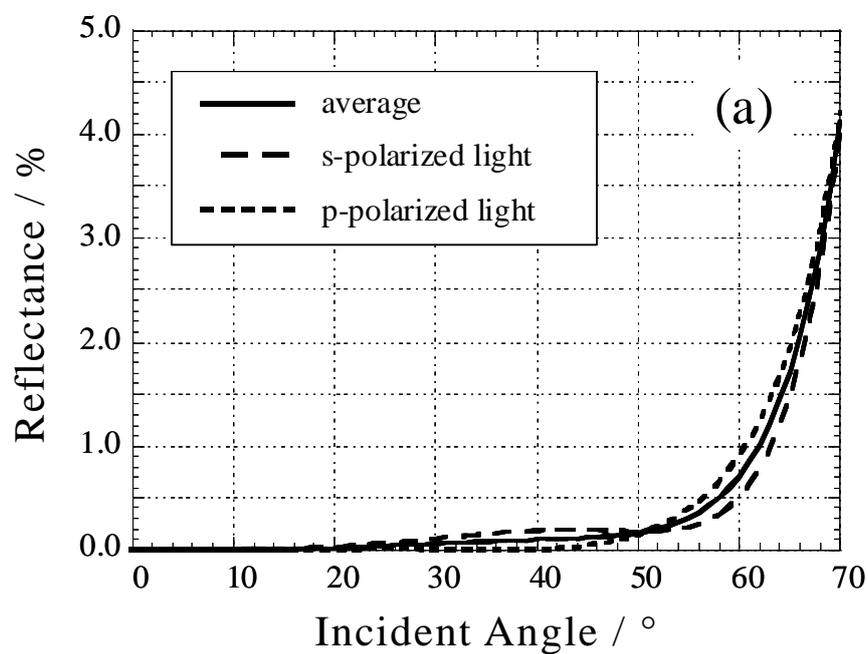


図 22 5層反射防止膜の角度特性評価結果 ((a) 設計値, (b) 実測値, 基板: 合成石英ガラス, 膜構成: 5層, $\lambda = 193\text{nm}$, 最上層屈折率: 1.18)

3-3 レーザー耐久性の評価

3-1-2 項で、本技術を用いて作製した超低屈折率膜は吸収損失が小さいことを報告したが、低吸収損失は高い透過率を得るために有利であるばかりでなく、高レーザー耐久性を実現する上でも有利である。また、投影レンズを含む半導体露光装置に使用される光学系においては、硝材だけでなく光学薄膜にも高いレーザー耐久性が要求される。そこで、本研究では MgF_2 ナノ粒子膜を用いて単層反射防止膜サンプルを作製し、ArF レーザーの繰り返し照射による耐久性評価を行った。実験は、片面に単層反射防止膜を形成した合成石英ガラスサンプルの表面に ArF レーザーを繰り返し照射し、一定回数照射した後にサンプルを取り出して、膜の破壊の有無を光学顕微鏡で観察した。光学顕微鏡による照射前後の膜面比較観察で、照射前には無かった欠陥像が膜面に観察された場合、ダメージありと判定した。表 2 に評価結果を示す^[1]。

表 2 ArF レーザー用単層膜サンプルのレーザー耐久性評価結果

照射パルス数	5.0E6	1.0E7	2.0E7	3.0E7	4.0E7	5.0E7
700 mJ/cm ² /pulse	OK	NG	NG	NG	NG	NG
600 mJ/cm ² /pulse	OK	OK	OK	OK	OK	OK

NG: 光学顕微鏡による観察でダメージを発見
OK: 光学顕微鏡による観察でダメージの発生無し

サンプル: 片面コート合成石英ガラス
膜構成: 単層
レーザー波長: 193nm (ArF)
レーザー周波数: 1 kHz

700mJ/cm²/pulse のエネルギー密度では、5.0E6 ショット照射後に膜面に小さなダメージが認められたが、600mJ/cm²/pulse のエネルギー密度では、5×10⁷ ショットの照射の後でも膜の破壊は認められなかった。これは投影レンズの実使用条件に比べてかなり高いエネルギー密度であり、投影レンズに適用する反射防止膜としては十分高いレーザー耐久性を有しているといえる。上記結果より、本手法で形成した超低屈折率層は、反射防止性能が優れているだけでなく、優れたレーザー耐久性も有していることが確認された。

3-4 膜厚均一性の評価

光学薄膜においては、一般に有効径内全体で均一な光学特性を有することが求められる。ところが、レンズのように曲率を有する基板に形成される光学薄膜では、しばしば中心部と周辺部の光学特性が異なるという問題が発生する。これは、光学薄膜の主たる成膜法であるドライプロセスにおいて、膜材料の供給源と光学基板各部との距離の相違により膜物質の供給密度が変わってしまうことによる。そこで、ドライプロセスの成膜装置では、膜材料の供給源と光学基板との位置関係を調整したり、光学基板を自公転させたりすることにより、できるだけ均一な成膜が可能となるよう工夫されている^[4]。

そこで本研究では、ウェットプロセスにおける代表的な成膜法であるスピコート法^[5]により、直径 300mm の石英ガラスウェハーに MgF_2 ナノ粒子膜の成膜を行い、ウェハーの中心、中間および辺縁部の分光特性を比較した。さらに、スピコート法では、基板の直径に応じて滴下した液にかかる遠心力が変わるため、同じ塗布液を用いても基板サイズにより膜厚が変わってしまう可能性がある。そのため、大きさの異なる 3 種の基板に同じゾルを用いて成膜を行い、得られた膜の分光透過特性を比較することにより膜厚の違いを評価した。

3-4-1 サンプル作製法

膜厚の面内均一性評価の評価には、裏面に切断用の溝を形成した石英ガラスウェハーを用いた。図 23 にサンプル作製法の概念図を示す^[6]。

基板裏面には、予め 30mm 間隔でダイヤモンドカッターを用いて切断用の溝を形成した。溝を裏面に形成するのは、成膜時にゾルの広がりや妨げないようにするためである。また、基板サイズは想定される最大の光学基板サイズを考慮し、 ϕ 300mm (12in) とした。溝を形成した 300mm 石英ガラスウェハーの写真を図 24 に示す。溝で区切られた各ブロックには、切断後に区別できるように個別に番号を振り、測定時の基板部位の識別に用いた。

成膜はスピコート法により、回転数 1000rpm にて行った。成膜後のサンプルはオーブンを用いて 150℃で 1 時間加熱し、十分乾燥させた後、膜面に触れないよう個々のブロック (69 枚) に切断した。ウェハーはそのままでは分光光度計に入らないが、切断することによりサンプル室にセットすることができるようになり、高精度な分光透過率測定が可能となった。

基板サイズの影響評価については、 ϕ 30mm, 200mm (8in) および 300mm(12in)の合成石英ガラス基板に同じゾルを用いて単層膜を形成し、200mm および 300mm 基板については面内膜厚均一性評価と同様の方法で切断し、分光透過率を測定することにより基板サイズの違いによる膜厚の比較を行った。

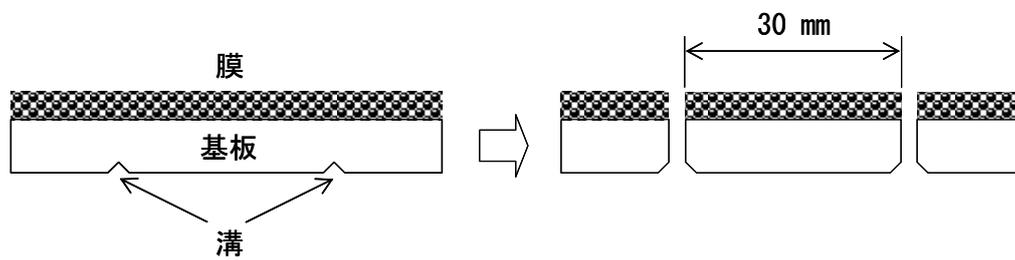


図 23 膜厚均一性評価用サンプルの作製法

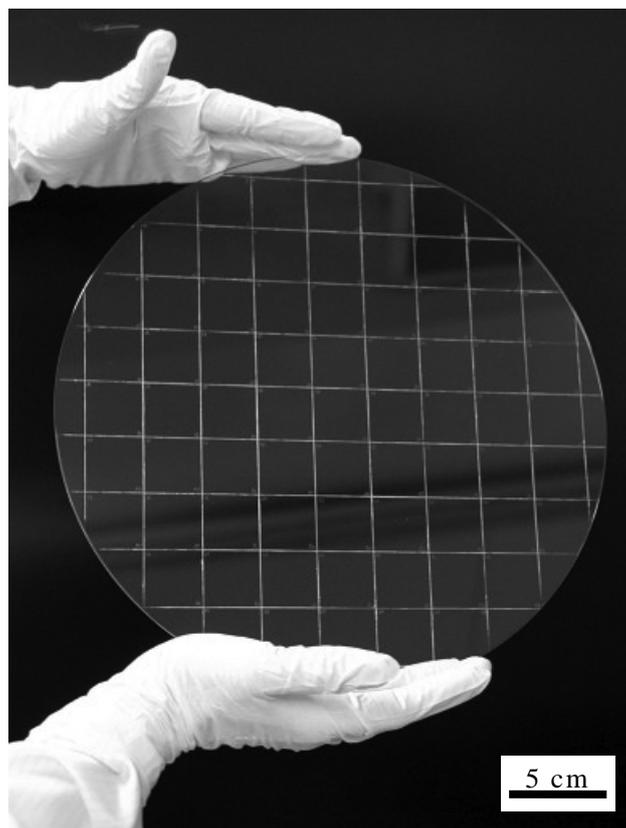


図 24 膜厚均一性評価用石英ガラスウェハーの外観写真（成膜前）

3-4-2 測定方法

得られたサンプルの分光透過率は、分光光度計を用いて測定した。面内膜厚均一性評価では、図 25 に示す a（中心部）、b（中間部）および c（辺縁部）の 9 点について分光透過率の測定を行い、部位ごとおよび部位間の分光透過率を測定することで、膜厚の比較を行った。基板サイズの影響評価では、200mm および 300mm 基板については、面内膜厚均一性評価と同様の方法で成膜後に基板を割断し、中心部の分光透過率を測定することで基板間の比較を行った。

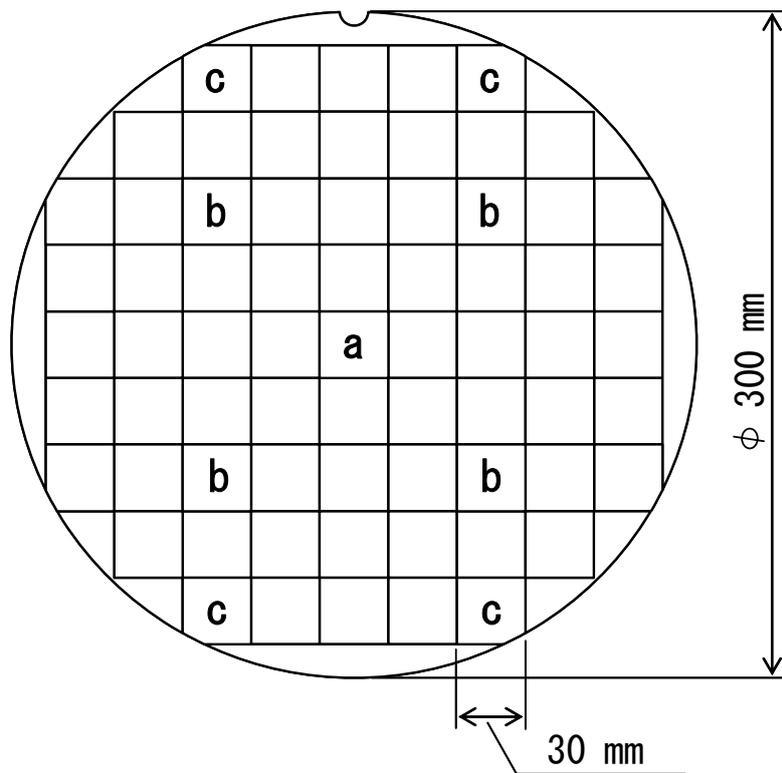


図 25 膜厚均一性評価用サンプルの模式図（a：中心部，b：中間部，c：辺縁部）

3-4-3 測定結果

図 26 に各部位の測定結果を示す。中間部 b と辺縁部 c については、それぞれ 4 ヶ所の分光透過プロファイルを重ね書きしているが、いずれもよく一致しており、同心円方向の膜厚・屈折率が均一であることがわかる。また、中心部 a，中間部 b および辺縁部 c の差について注目すると、各部位の透過プロファイルはよく一致しており、放射方向

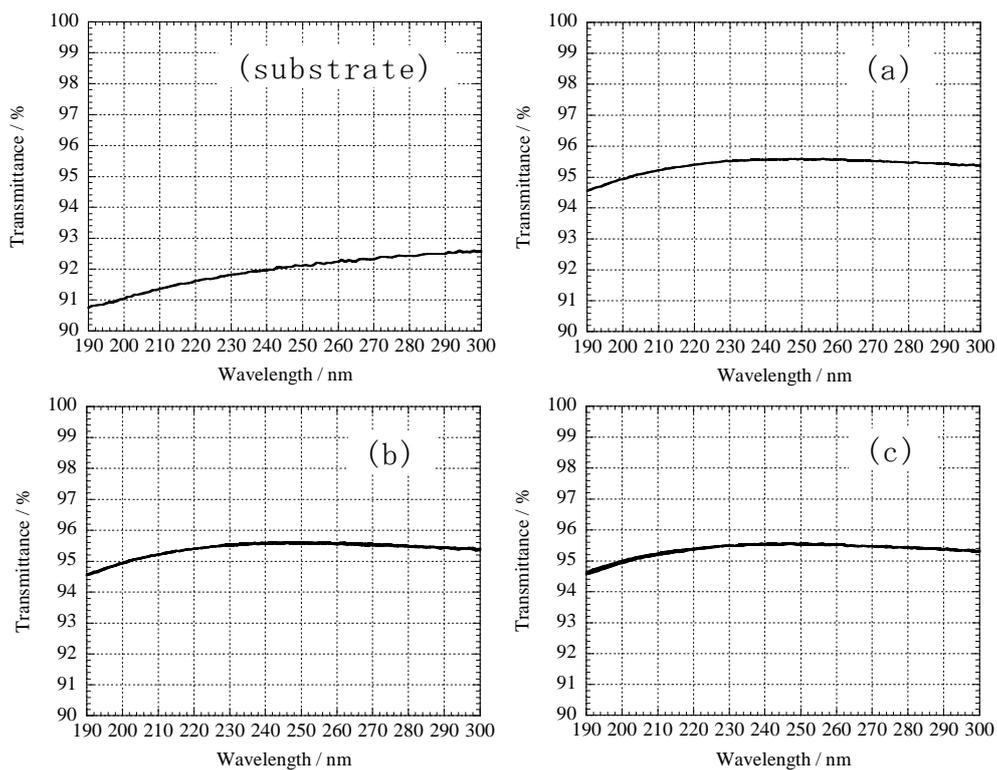


図 26 ϕ 300mm 基板の上に成膜した単層膜の膜厚分布評価結果 ((substrate) 未成膜基板, (a) 中心部, (b) 中間部, (c) 辺縁部))

についても均一な膜厚・屈折率の膜が形成されていることがわかる。これは、曲率を持った基板についても同様であり、特に半球に近い大きな曲率を持つ基板への均一性膜が可能である点が、蒸着やスパッタといった従来の成膜プロセスに対する本手法の大きなアドバンテージの一つとなっている。

図 27 には、異なる大きさの基板に成膜した単層膜の分光透過率測定結果を示す。全ての分光透過プロファイルがほぼ重なっていることからわかるように、基板サイズが異なっても、得られる膜の膜厚には影響が見られなかった。これは、真空蒸着などと同じように、テストピースで大型基板上に形成された膜の特性保証ができることを示しており、本技術を実用化する際に現品測定を行わなくて済むのは、大きなメリットであると考えられる。

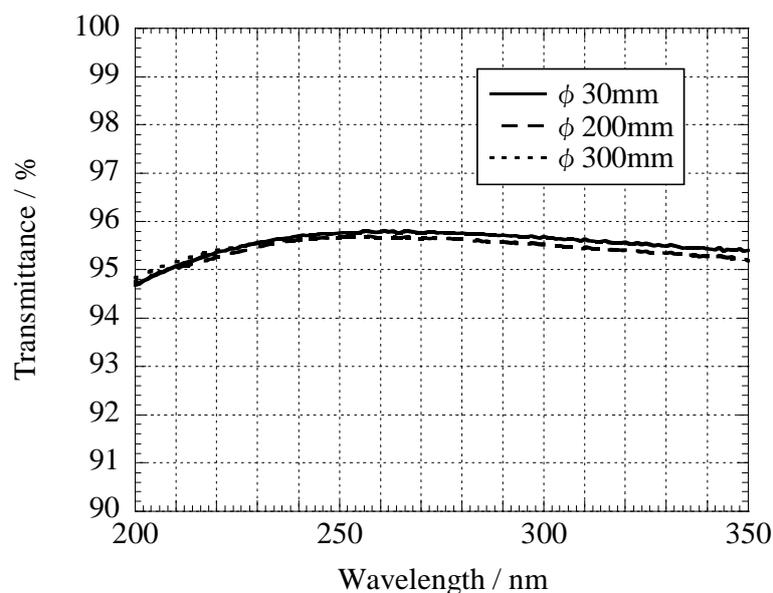


図 27 大きさの異なる基板に成膜した単層膜の透過率比較

以上に示したような優れた面内均一性や膜厚の基板サイズへの非依存性は、本手法で得られるゾルの粘度が極めて低いことが理由の一つであると考えられる。本手法で得られるゾルの粘度は、アルコールのそれよりわずかに高い程度であり、いわゆる液の“レベリング”が非常に良い。塗布液のレベリングが良いと、スピコート中に辺縁部の液が飛び散った際に、速やかに中間部・中心部より液が供給され、面内の液膜の厚さが均一に保たれることになる。膜厚の基板サイズへの非依存性も、液が流動しやすいこと、および、液膜が薄くなるとゲル化により急激に粘度が上昇し、液膜が固定されることによりもたらされる性質であると考えられる。

3-5 結論

以上述べたように、オートクレーブ処理を行ったゾルを用いて形成した MgF_2 ナノ粒子膜は、真空紫外領域においても 1.30 以下の超低屈折率を有しており、同じゾルから濃度を変えて成膜したナノ粒子膜は、膜厚によらず同じ屈折率を有していた。 CaF_2 両面に単層膜を形成したサンプルでは、真空紫外領域においても 99%を超える高い透過率を示した。また、 MgF_2 ナノ粒子膜を最上層に配した 5 層反射防止膜では、設計通りの角度特性が得られ、入射角 58° における反射率は 0.6%と従来反射防止膜の約 1/3 の値であった。ArF レーザーの連続照射によるレーザー耐久性の評価では、半導体露光装置の投影レンズに十分使用可能な高い耐久性を示した。さらに、面内膜厚均一性の評価では、 ϕ 300mm 基板上でも均一な膜が形成されていることが確認され、基板のサイズがほとんど膜厚に影響を及ぼさないことも確認された。

これらの MgF_2 ナノ粒子膜の特徴的な性質の多くは、オートクレーブ処理によりもたらされたと言える。オートクレーブ処理がゾル、ナノ粒子および膜に及ぼす影響をまとめると、図 28 のようになる。オートクレーブ処理は、酢酸とメタノールの反応により酢酸メチルを形成することでゾルの粘度を低下させ、 MgF_2 粒子の結晶化と、一次粒子、二次粒子の成長を促進する。その結果、ゾルの濃縮可能濃度が高くなることにより、一度の成膜で実現可能な膜厚範囲が広がり、得られる膜の屈折率範囲も、より低屈折率側に広がる。その結果、1.41~1.17 ($\lambda = 193\text{nm}$) というこれまでに報告のないほど広い屈折率範囲で、任意の屈折率を有する膜が作製可能となった。

以上のような優れた特性により、本手法で作製した MgF_2 ナノ粒子膜を用いた反射防止膜は、最新の ArF 半導体露光装置の投影レンズに採用された。半導体露光装置の光学系にウェットプロセスにより形成された光学薄膜が適用されたのは、本研究により得られた MgF_2 ナノ粒子膜が世界初である。また、1.30 以下の超屈折率を有する光学薄膜が、ある程度量産される工業製品に搭載された例としても、おそらく世界で初めての例であると考えられる。

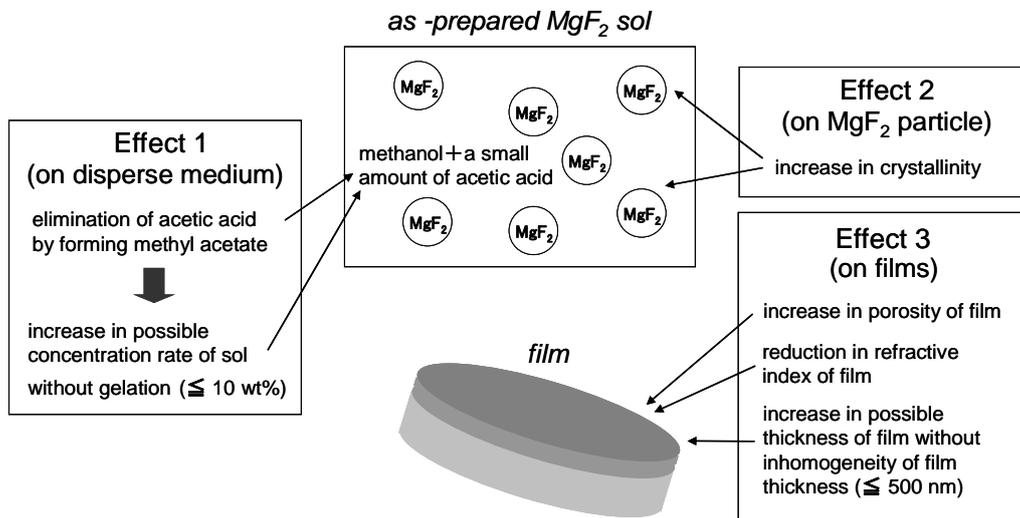


図 28 オートクレーブ処理がゾル, MgF_2 粒子および得られる多孔質膜に及ぼす影響

参考文献

- [1] T. Murata, H. Ishizawa, I. Motoyama and A. Tanaka, *Appl. Opt.*, **45**, 1465-1468 (2006).
- [2] 新エネルギー・産業技術総合開発機構, “ F_2 レーザーリソ技術の開発」研究成果報告書”, p.179 (2002).
- [3] 村田剛, *光学*, **40**, 17-23 (2011).
- [4] 李正中, “光学薄膜と成膜技術”, アグネ技術センター, pp.341-364 (2002)
- [5] 高橋康隆 他, “ゾル-ゲル法による薄膜コーティング技術”, 技術情報協会, pp.3-4 (1996).
- [6] T. Murata, H. Ishizawa, I. Motoyama and A. Tanaka, *Appl. Opt.*, **47**, 246-250 (2008).

第 4 章

可視光用反射防止膜の作製

第 3 章で紹介したような優れた特性を有することから、本研究で作製した MgF_2 ナノ粒子膜を用いた反射防止膜は、最新の ArF 半導体露光装置の投影レンズに採用となった。そこで、紫外光用反射防止膜に次いで、本研究では可視光用反射防止膜にも MgF_2 ナノ粒子膜を適用するための検討を開始した。先に述べた屈折率分散により、反射防止の対象が紫外光からより波長の長い可視光になれば、膜の屈折率はさらに低くなることから、より高い反射防止効果が得られることが期待された。

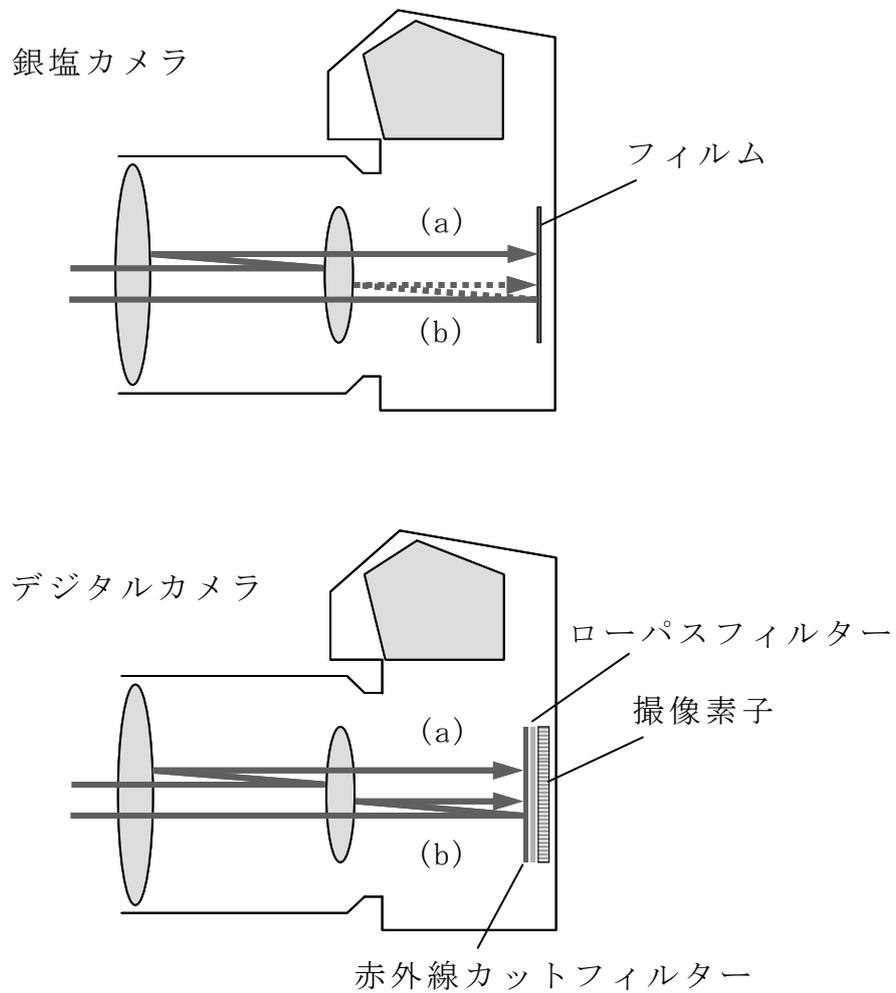
従来、写真撮影用レンズ、特に広角レンズのように光線入射角が大きなレンズにおいて、反射防止膜の角度特性の不足により抑えられないゴーストが存在することが問題視されていた。また、ドライプロセスによる成膜の問題として、曲率の大きなレンズに光学薄膜を形成した場合、レンズ周辺部で膜厚が薄くなってしまいうという問題もあった。

さらに近年、写真の露光媒体が銀塩フィルムから撮像素子へと変わることにより、カメラボディー内のローパスフィルター表面や撮像素子から強い反射・回折光が発生し、これまでは観察されなかったゴーストやフレアーが発生することが問題になり始めていた（図 29）。

表 3 に、市販の銀塩およびデジタルカメラのローパスフィルター、撮像素子について、反射率および後方散乱を測定した結果を示す。フィルムでは反射率が小さく後方散乱が大きいのに対し、ローパスフィ

ルターでは反射率が高いことがわかる。また、撮像素子で後方散乱が大きいのは、画素の規則配列に起因する回折光が影響しているものと考えられる。

ナノ粒子膜の超低屈折率は、可視領域においても反射防止膜の低反射化、広入射角化に有効であると考えられ、さらに、曲率の大きなレンズ上での膜厚の面内均一性は、ドライプロセスによる光学薄膜の均一性よりもはるかに優れているため、これらの問題を解決する上できわめて強力な手段となると考えられた。

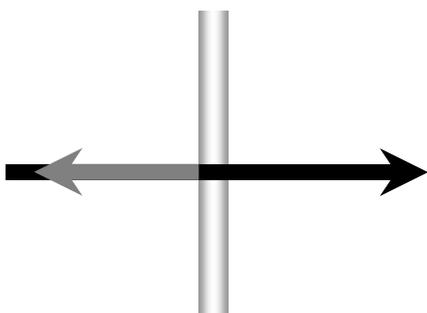


- (a) レンズ間での反射
- (b) レンズとフィルムあるいは撮像素子ユニット間での反射

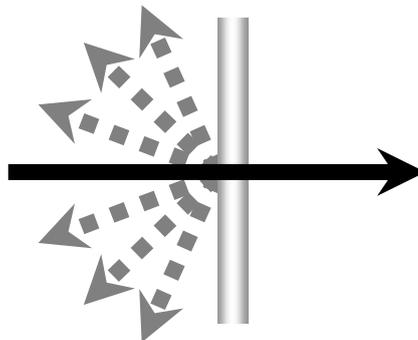
図 29 フィルム一眼レフおよびデジタル一眼レフの構造と迷光発生のおよびしくみ

表 3 フィルム，ローパスフィルターおよび撮像素子の反射率および後方散乱

フィルム		ローパスフィルター		撮像素子	
平均反射率 400-700nm	後方散乱 400-650nm	平均反射率 400-700nm	平均反射率 430-660nm	平均反射率 400-700nm	後方散乱 400-650nm
2-4%	10-20%	5-16%	1-3%	0.3-0.4%	4-12%



正反射



後方散乱

4-1 成膜プロセスの変更

上記の結果をうけ、本研究では MgF_2 ナノ粒子膜をカメラレンズ用反射防止膜として利用するための技術開発を開始した。そして、これまでの MgF_2 ナノ粒子膜作製工程に、より工程適用性を改善するために膜強度改善のためのバインダー添加工程を加え、可視光用反射防止膜の作製に適したプロセスを確立した。図 30 に可視用ナノ粒子膜の作製プロセスを示す。

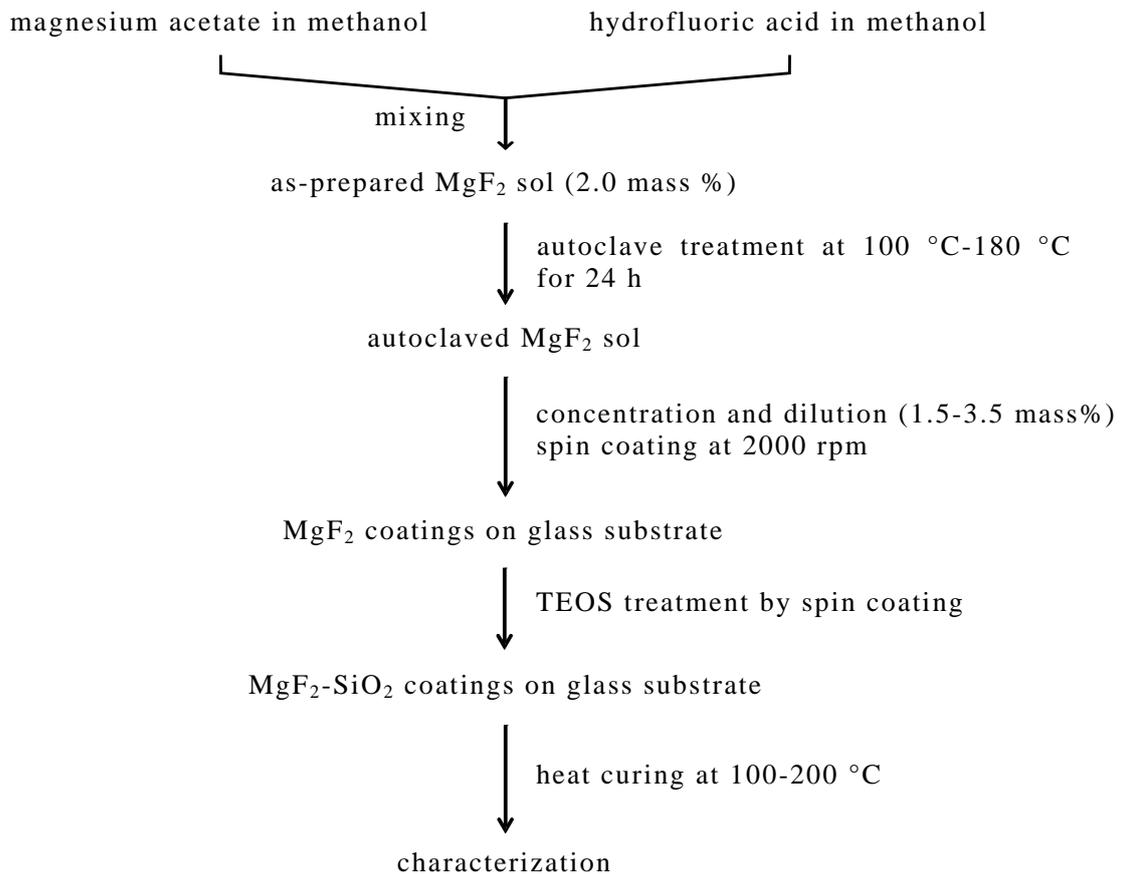


図 30 可視用 SiO_2 バインダー添加 MgF_2 ナノ粒子膜の成膜手順

本プロセスにおいて、オルトケイ酸テトラエチル（tetraethyl orthosilicate: TEOS）は酸を触媒として、加水分解反応(i)と脱水縮合反応(ii)により、図 31 に示したような構造変化が生じて硬化し、バインダーとして膜強度を向上することが期待された。

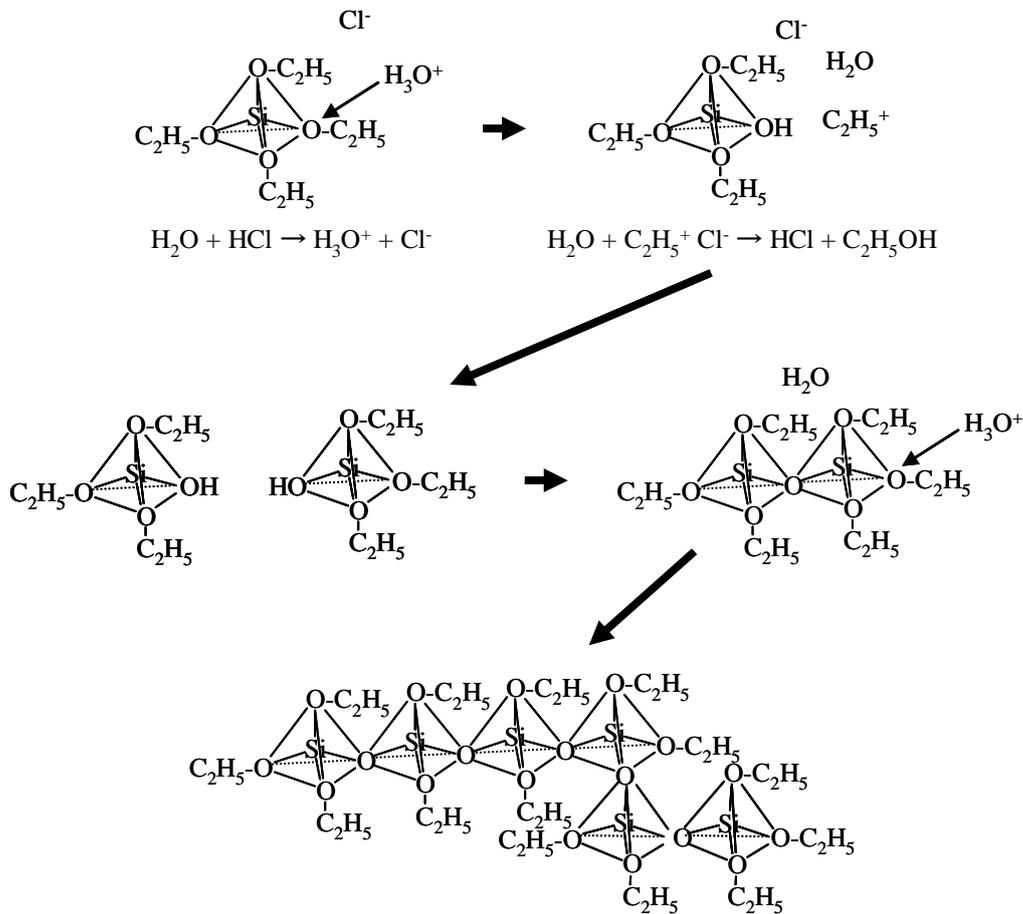
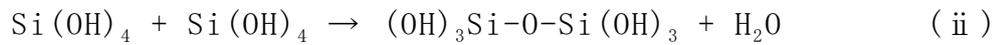
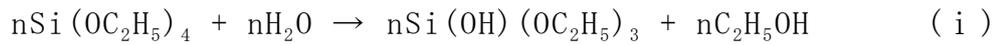


図 31 酸触媒を用いた TEOS の加水分解、脱水縮合による Si-O ネットワーク形成の模式図

図 30 に示したプロセスを用いて得られた、石英ガラス基板上的のナノ粒子膜の SEM 像を図 32 に示す。外観は紫外用光学薄膜とほとんど変わらず、二次粒子が空隙を残して基板上に堆積している点についても同様であった。本結果より、添加したバインダーは粒子間の空隙を埋めることなく膜中に存在していることがわかる。また、膜の深さ方向についても、バインダーが偏在している様子は認められなかった。これは、反射率、透過率測定からシミュレーションにより求めた、膜の屈折率勾配がない（不均質無し）という結果とも一致した。

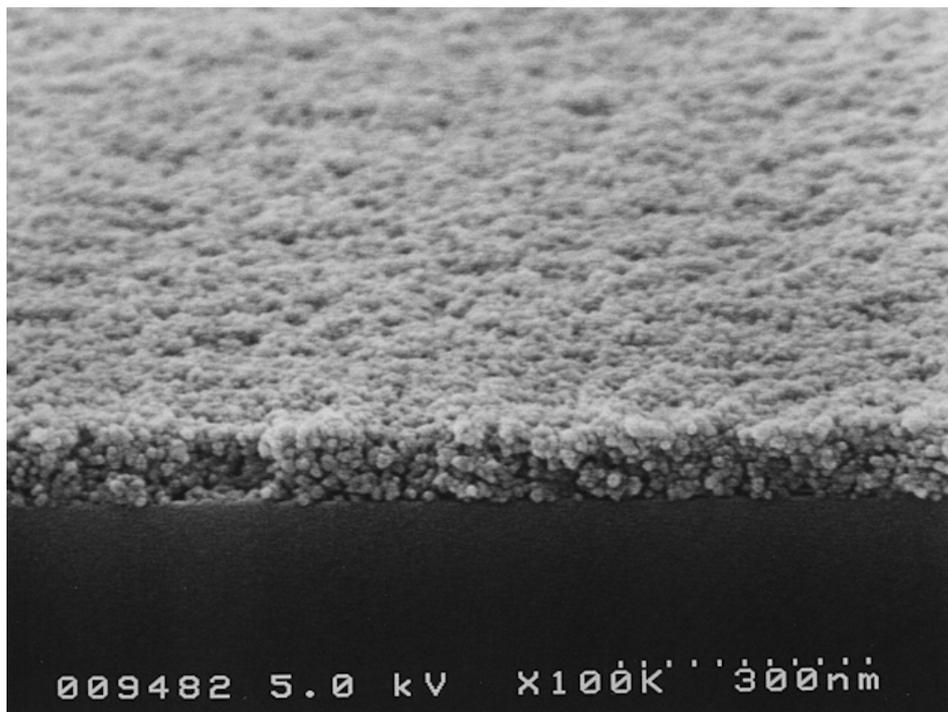


図 32 SiO_2 バインダー添加 MgF_2 ナノ粒子膜の断面 SEM 像
(AC 処理温度: 140°C , 膜構成: 単層)

次いで、バインダー添加の効果を確認するため、膜の硬度試験を行った。測定はマイクロインデンテーション装置（NEC 三栄(株) 薄膜物性評価装置 MH4000) を用い、同じゾル原液より調製したバインダー無添加サンプルと添加サンプルについて行った。測定には三角錐ダイヤモンド圧子を用い、圧子を試料に押し込んだ後、押し込み過重と押し込み深さからビッカース硬度換算値を求めた。図 33 に測定結果を示す。バインダー無添加の MgF_2 ナノ粒子膜の硬度は 20MPa であったのに対し、バインダーを添加した MgF_2 ナノ粒子膜の硬度は 133MPa であり、バインダー添加により硬度はおよそ 6 倍に向上していた。次いで、光学製品用の織布ワイパーにメタノールを浸し、両サンプルを拭いたところ、バインダー無添加サンプルでは容易に傷が入ったのに対し、バインダー

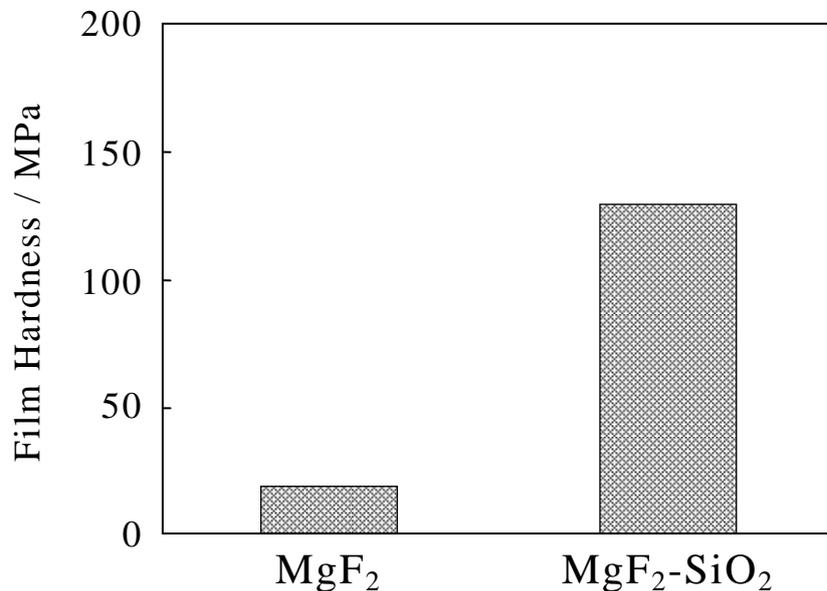


図 33 SiO_2 バインダー添加による膜強度向上効果 (AC 処理温度: 140°C , 膜構成: 単層, 基板: BK7, MgF_2 : バインダー無し, $\text{MgF}_2\text{-SiO}_2$: バインダー添加)

添加サンプルでは目視で確認できる傷は発生せず、硬度が向上したことにより耐擦傷性も向上していることが確認された。

以上の結果より、添加されたバインダーは図 34 に示したように、少なくとも相接する MgF_2 粒子の接点部分に存在し、ネックを形成することにより膜の強度を向上しているものと思われる。また、本評価で作製したバインダー添加サンプルの MgF_2 ナノ粒子膜の屈折率は 1.26 であり、バインダー添加後も多くの空隙がバインダーにより満たされることなく残存していることが確認された。バインダー添加量を増やせば膜強度をさらに向上させることは可能であるが、空隙がバインダーで満たされることにより膜の屈折率が上昇し、光学的メリットが減少してしまう。種々の実験の結果から、膜強度と屈折率のバランスを考慮すると、1.20~1.30 程度の屈折率が実用化する上で適当であること

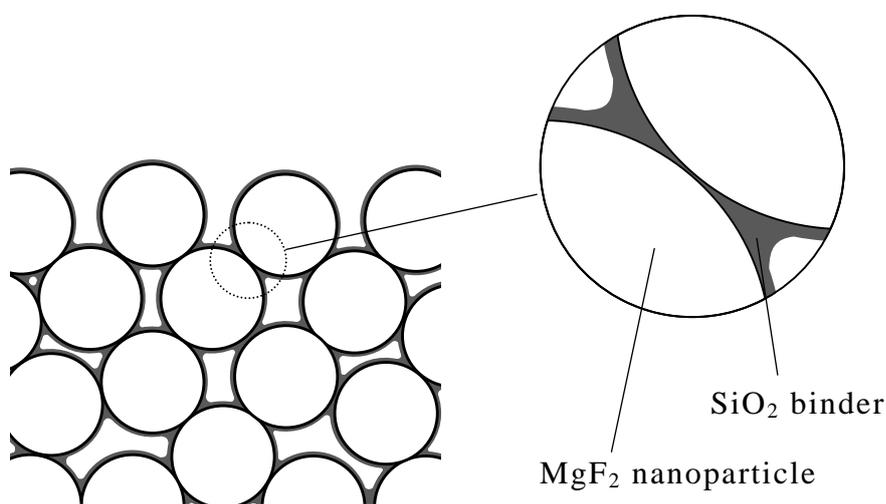


図 34 SiO_2 バインダー添加 MgF_2 ナノ粒子膜の構造概念図

が明らかとなった。したがって、以降の実験では主に屈折率が 1.26 となるようバインダー添加量を固定し、各種サンプルを作製した。

4-2 単層反射防止膜の成膜と特性評価

ナノ粒子膜にバインダーを添加しても、不均質の無い膜が形成可能であるとの結果を受け、可視用単層反射防止膜の作製を行った。単に単層反射防止膜を形成するだけであれば、従来技術でも容易に形成可能であるが、本技術の特徴として“屈折率が任意に設定可能”であるという性質があることから、550nm で反射率が 0%となる反射防止膜の形成を試みた。

光学基板上に形成した単層反射防止膜の反射率は、式(3)で表わされる^[1]。

$$R = (n_1^2 - n_0 n)^2 / (n_1^2 + n_0 n)^2 \quad (3)$$

ここで、 R はサンプル表面の反射率、 n_0 は媒質の屈折率、 n_1 は膜の屈折率、 n は基板の屈折率である (図 35)。

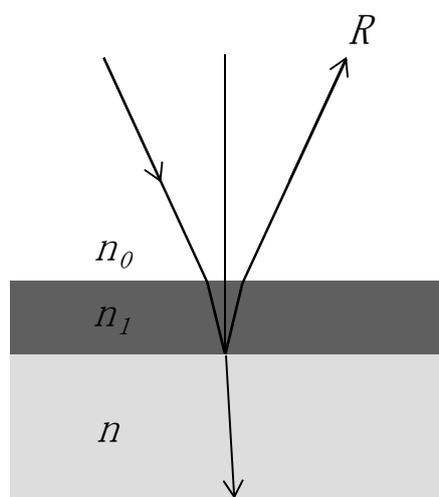


図 35 単層反射防止膜の模式図

式(3)からわかる通り、媒質が空気 ($n_0=1$) の場合、反射率 R が 0 となるのは式(1)の分子が 0 になる、すなわち $n_1^2=n$ となる場合だけである。つまり、膜の屈折率 n_1 の平方根が基板の屈折率 n に一致しなくてはならない。一般的な光学ガラスの屈折率は、およそ 1.45 から 2.0 位まで ($\lambda = 550\text{nm}$) であるから、単層膜で反射率 0%を得るには、膜の屈折率を 1.20 から 1.41 位までに設定する必要がある。ところが、一般的に用いられる膜物質の屈折率で最も低いのは、 MgF_2 の 1.39 であり、0%反射を実現しようとする場合、屈折率 1.90 程度のガラスまでしか対応できない。一方、先にも述べた通り、本研究にて開発した MgF_2 ナノ粒子膜は広い範囲で屈折率が可変であり、バインダー添加を行っても実現可能な屈折率範囲の低屈折率側がわずかに狭まるだけである。したがって、現存する全ての光学ガラスで、狙った波長において反射率 0%を有する単層反射防止膜が形成可能なはずである。そこで、本研究では屈折率 1.75 の光学ガラスを基板として選択し、その上に屈折率が 1.32 となる単層反射防止膜を形成した。膜厚は $\lambda = 550\text{nm}$ で最も低い反射率が得られるよう調整した。得られたサンプルの分光反射特性の測定結果を図 36 に示す^[2]。本図からわかる通り、550nm 付近ではほぼ 0%の反射率が得られていた。このことより、本サンプルでは単に必要な膜厚が実現されているだけでなく、狙い通りの膜の屈折率が実現されていることがわかる。このように、膜厚だけでなく任意の屈折率が実現可能であるという特徴は、本プロセスの大きなアドバンテージとなっている。ドライプロセスでは、同じ膜物質を用いて本プロセスのように広い範囲で屈折率が変更可能な手法はなく、ウェットプロセスならではの特徴であると言える。このような特徴は、大きな曲率を有

する半球レンズのような光学基板に単層膜を形成する際に、特に有用である。本手法を用いれば、曲率のきついレンズ面に、従来よりも反射防止性能の優れた単層反射防止膜を、均一に成膜することが可能である。

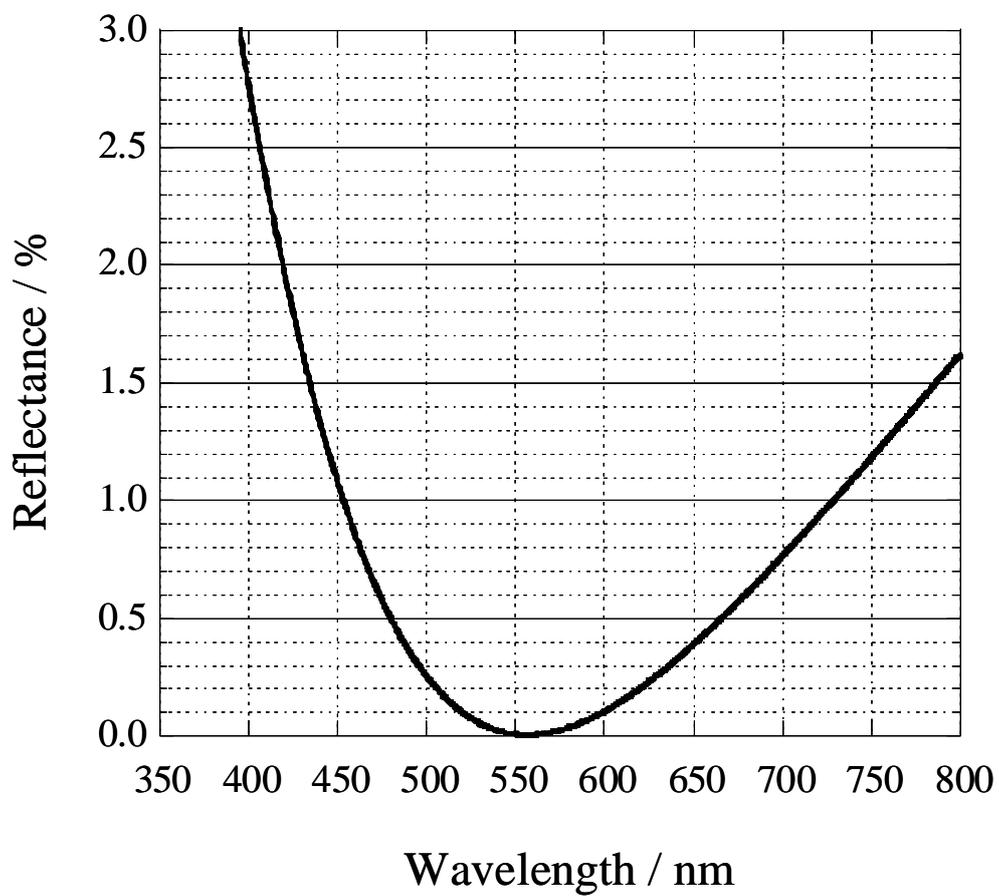


図 36 単層膜の分光反射特性測定結果

4-3 多層反射防止膜の成膜と特性評価

4-3-1 シミュレーション

以上説明したように、単層膜で良好な反射防止特性が得られたことから、次に多層膜の作製も試みた。まず、成膜に先立ち、可視光用反射防止膜においてどの程度の性能改善が可能であるか、シミュレーションにより検討することとした。先に述べた紫外光用反射防止膜では、光源が単色光であるレーザーであったため、波長帯域については考慮する必要がなかったが、可視光用反射防止膜、特に写真レンズ用反射防止膜では、広い波長範囲にわたって反射防止を行う必要があるのが大きく異なる点である。シミュレーションに用いる反射防止膜の設計にあたっては、直入射でできるだけ低い反射率が帯域内で均等に得られるように配慮し、その上で光線が斜め入射になった場合でも、赤色光の反射がなるべく高くないように工夫した。赤色光に着目したのは、一般的な撮影では特に赤いゴーストが目につき、問題となることが多いからである。図 37 に、シミュレーションにより得られた、最上層の屈折率が異なる 4 種類の 7 層可視光用反射防止膜の分光反射特性を示す。角度特性も比較できるように、シミュレーションは各設計解について、入射角 0° 、 45° および 60° での分光反射特性を計算し、同じグラフ上に重ね書きした。本結果をみると、最上層の屈折率が低いほど直入射での帯域内での反射率が低く、いずれの入射角においてもより低い反射率が得られることがわかる。また、最上層の屈折率が低いほど、広い反射防止帯域が得られた。これらの結果より、可視光

用反射防止膜に超低屈折率層を導入することで、主に、

- 1) 広帯域化
- 2) 低反射率化
- 3) 広入射角化

といったメリットが得られることが予想された。帯域については、ある程度広ければそれ以上は必要ないが、先にも述べた通り、低反射化と広入射角化は写真のデジタル化において非常に大きなメリットになる。

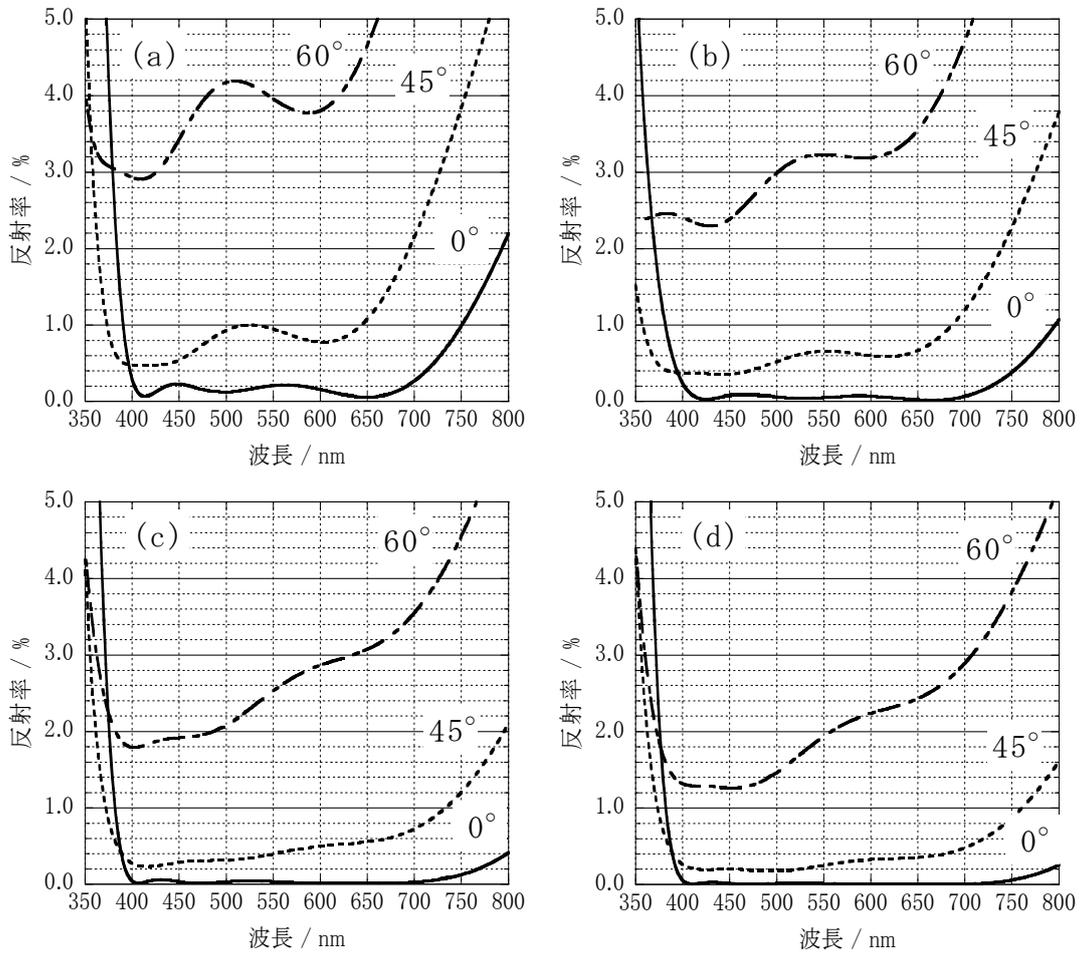


図 37 最上層の屈折率が異なる可視光用反射防止膜のシミュレーションによる特性比較 (膜構成: 7 層、基板屈折率: 1.52 ($\lambda = 550$ nm), 最上層の屈折率: (a) 1.39, (b) 1.30, (c) 1.25, (d) 1.20 (いずれも $\lambda = 550$ nm), 光線入射角: 0° , 45° , 60°)

4-3-2 成膜と反射防止特性の確認

以上説明した通り、可視用反射防止膜に超低屈折率層を導入した場合、大きなメリットが得られることがシミュレーション結果より期待されたことから、実際に反射防止膜を作製し、期待通りの反射防止効果が得られるかどうか検証を行った。試作は屈折率 1.26 の超低屈折率層を最上層に配した 9 層反射防止膜について行い、下地 8 層をマグネトロンスパッタリングにて形成した後、最上層を本研究にて開発したゾル-ゲル法により形成した。得られた 9 層反射防止膜の分光反射特性の実測値を、設計値と合わせて図 38 に示す^[2]。通常、反射防止膜の特性は縦軸フルスケール 2~5%で表現することが多いが、本反射防止膜の場合はボトム部分の反射率が極めて低いため、差異がわかりやすいようフルスケールを 1%とした。本反射防止膜を設計するにあたり、層数を 10 層以下に抑えつつ、主に 0° 入射における残存反射をできるだけ低く抑えることに主眼を置いて設計したが、得られた反射防止膜の分光反射率をみると、設計値同様、ほぼ可視全域で非常に低い反射率が得られていることがわかる。波長 650~450nm の範囲で平均反射率を計算してみると、0.0098%という極めて低い値であった。これは、従来の一般的なカメラレンズ用反射防止膜のおよそ 1/10 以下という、極めて低い反射率である。最近では、10 層を超える膜構成の反射防止膜も市販の交換レンズに適用されている例があるが、これほど低い反射率が得られる反射防止膜は存在しない。また、設計値との差異をみると、実測値の帯域は若干設計値より低いものの、全体のプロファイルとしては設計値とほぼ一致していた。

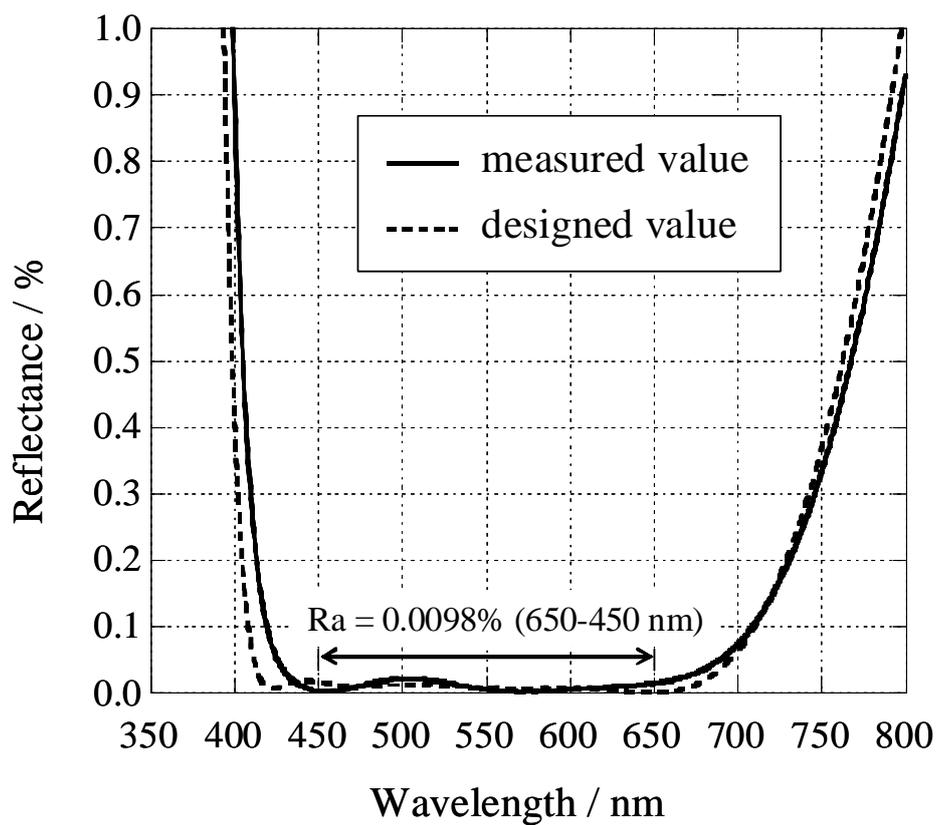


図 38 MgF₂ ナノ粒子層を最上層に有する可視光用反射防止膜の反射率測定結果 (基板屈折率: 1.59 ($\lambda = 550\text{nm}$), 膜構成: 9 層, 最上層屈折率: 1.26 ($\lambda = 550\text{nm}$), 入射角: 0° , R_a 平均反射率)

4-4 実用化

4-4-1 ゴースト・フレアー防止効果の確認

次いで、本技術導入による反射防止性能の改善効果を視覚的に確認するため、平面ガラス基板を用いてコート性能比較用のサンプルを製作し、反射防止膜無しのサンプルおよび従来技術（真空蒸着）で反射防止膜を形成したサンプルとの外観比較を行った。図 39 にサンプル鏡筒断面の模式図（図 39-(A)）と、各サンプルを斜めからの照明光で撮影した写真（図 39-(B)）を示す。本サンプルには平行平板の光学ガラス基板を 14 枚用い、反射防止膜未形成品 (a)、従来反射防止膜（7 層）形成品 (b) およびナノ粒子反射防止膜（5 層）形成品 (c) の 3 種を製作した。基板 14 枚という構成枚数は、一般的なズームレンズのレンズ構成枚数とほぼ同じ数である。反射防止膜以外、各サンプルの仕様は同一とし、各サンプル底面にはデジタルカメラを模して撮像素子を配置

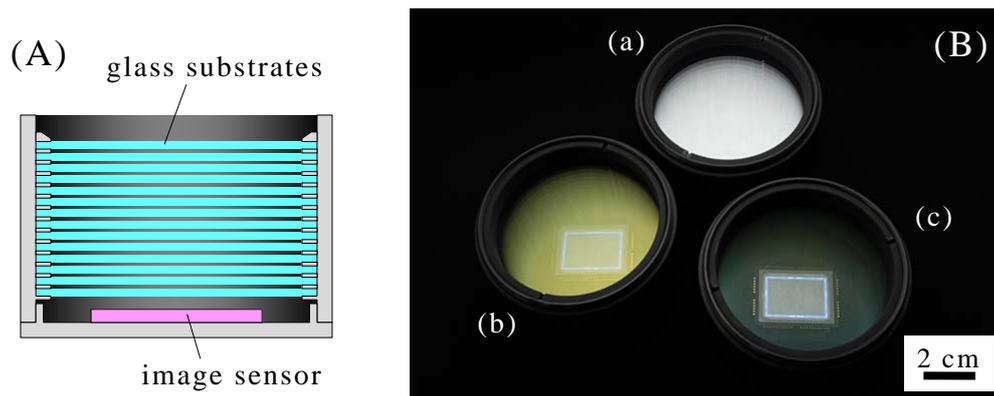


図 39 平面ガラスを用いたコート性能比較サンプル（(A) サンプル鏡筒断面模式図，(B) サンプル鏡筒外観写真，構成：ガラス基板 14 枚，基板屈折率：1.52 ($\lambda = 550\text{nm}$)，(a) 反射防止膜無し，(b) 従来反射防止膜，(c) ナノ粒子反射防止膜）

した。撮影された写真を見ると、反射防止膜の無いサンプル(a)はもちろんであるが、従来反射防止膜を形成したサンプル(b)においても、ガラス基板表面の反射が高く、奥に配置された撮像素子が見えにくくなっていることがわかる。一方、本技術を用いて最上層に屈折率 1.26 の超低屈折率層を有する反射防止膜を施したサンプル(c)では、従来反射防止膜品に比べて膜の構成層数が少ないにもかかわらず、斜入射の照明下でも低い反射率を保っており、サンプル底部に配置した撮像素子を明瞭に観察することができた。これは本技術を導入した反射防止膜が、優れた角度特性を有することを示す結果であるといえる。本サンプルの基板構成は 14 枚であったが、構成枚数が多くなれば、その外観の違いはさらに大きくなると考えられる。

さらに、本技術によるゴースト・フレアの低減効果を実際の撮影像で確認するため、一眼レフカメラ用広角ズームレンズの適用可能な面全てに、本技術を用いた反射防止膜を形成した試作レンズを作製し、全く同じレンズ構成で通常の反射防止膜を有する従来レンズとの撮影比較を行った。ゴースト、フレアの発生の仕方は絞り値により変わるため、比較は F11 と F22 の 2 条件で行い、撮影は APS-C サイズの撮像素子 (DX フォーマット) を有するデジタル一眼レフカメラを用いて行った。図 40, 41 に、同じ撮影条件で両レンズにより撮影された画像を示す。比較は通常の可視光で撮影された画像 (図 40) の他に、赤外線撮影用フィルターを装着して撮影した画像 (図 41) でも行った。可視光での撮影比較では (図 40)、両レンズの反射防止性能の違いは明らかで、試作レンズで撮影した画像 (a-1), (a-2) に写るゴーストは、従来レンズで撮影した画像 (b-1), (b-2) のものに比べて著しく少なく、さらに

画像のシャドー部の濃度が増し、コントラストも向上していることがわかる。これは、ゴーストだけでなくフレアーも減少したことを示している。本撮影は APS-C サイズの撮像素子で行ったが、ゴーストは画面周辺部で強く出る傾向があるため、より大きなフルサイズの素子を用いて撮影を行っていただければ、さらに大きな違いが出たものと考えられる。

さらに、反射防止性能改善の効果は、赤外撮影においても確認できた（図 41）。比較のために、両レンズで同じ被写体を可視光と赤外光で撮影した 2 種類の画像を並べて示すが、試作レンズで撮影された画像では、可視光で撮影した場合（a-1）はもとより、赤外光で撮影した場合（a-2）においても、目立つゴーストはほとんど発生しなかった。これに対し従来レンズでは、可視光での撮影時に、太陽に対し画面反対側隅に目立つゴーストが発生しただけでなく（b-1）、赤外光での撮影時には、太陽近傍から画面の対角線に沿って、さらに広い範囲で目立つゴーストが多数発生した（b-2）。実験に使用した試作レンズに形成した反射防止膜は、特に赤外領域での反射防止を考慮して設計されたものではないが、超低屈折率層を導入したことによる反射防止帯域の拡大効果が、このような結果につながったものと考えられる。本実験により、カメラレンズ用反射防止膜への超低屈折率層の導入で、きわめて広い波長帯域で撮影画像の画質改善が可能であることが確認できた。

以上の結果より、カメラレンズ用反射防止膜に超低屈折率層を導入することで、その性能を飛躍的に改善することが可能であり、撮影画像の画質も大きく改善されることが確認された。このことから、超低

屈折率層を有する高性能反射防止膜をデジタル一眼レフカメラ用交換レンズに適用することは、カメラのユーザーにも大きなメリットをもたらすと考えられた。

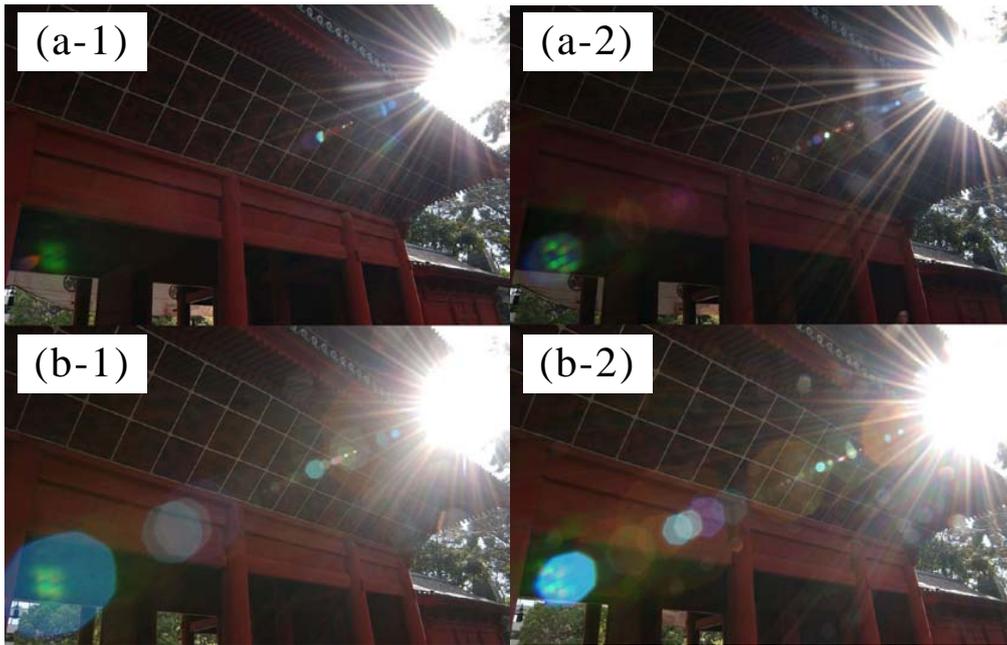


図 40 広角ズームレンズを用いた反射防止膜の性能比較（撮影：可視光，（a-1）試作レンズ・F11 撮影，（a-2）試作レンズ・F22 撮影，（b-1）従来レンズ・F11 撮影，（b-2）従来レンズ・F22 撮影）

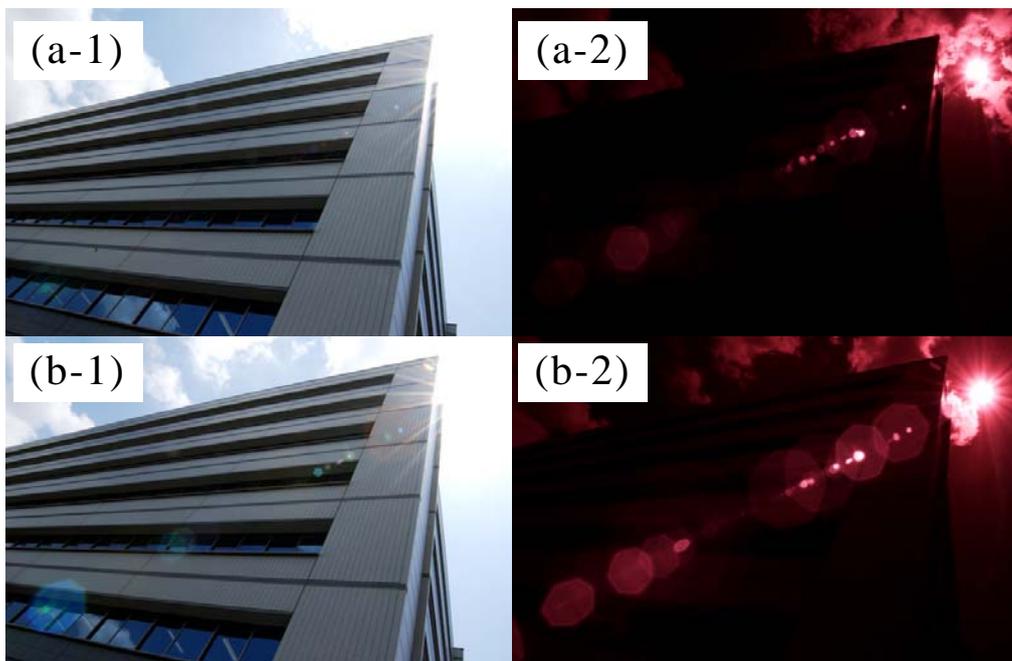


図 41 ズームレンズを用いた反射防止膜の性能比較 ((a-1) 試作レンズ・撮影:可視光, (a-2) 試作レンズ・撮影:赤外光, (b-1) 従来レンズ・撮影:可視光, (b-2) 従来レンズ・撮影:赤外光)

4-4-2 製品への適用

以上に紹介したような優れた反射防止効果により、本技術を用いて形成した MgF_2 超低屈折率層を有する反射防止膜は「ナノクリスタルコート」と命名され、デジタル一眼レフカメラ用交換レンズへの搭載が決定した。最初の適用製品である望遠レンズ「AF-S VR Nikkor ED 300mm F2.8G(IF)」は、2004年にドイツのケルンで開催された世界最大の映像関連製品の見本市「フォトキナ」で発表された。図42に、フォトキナで展示された当該レンズの画像を示す。そして、本レンズは1.30以下の超低屈折率層を有する反射防止膜を搭載した、世界初のカメラレンズとして、翌2005年の1月に市場投入された。本レンズは望遠レンズであるため、レンズを通過する光線の最大入射角はそれほど大きくないが、撮像素子とレンズとの間で発生する多重反射がゴーストを発生させる懸念があり、超低屈折率層導入効果の一つである低反射化によりゴーストを低減する目的で、ナノクリスタルコートを適用した。

適用当初はナノクリスタルコートに関する情報が不足していたこともあり、ユーザーの間では傷の付きにくい“硬いコート”ではないかといった誤った情報が流れた。光学薄膜の反射防止原理（光の干渉作用）は一般のユーザーにはあまり理解されておらず、超低屈折率の実現によりもたらされるメリットを理解するのは、なかなか難しかったようである。しかし、雑誌媒体などを利用した技術情報の発信により次第に正しく理解されるようになり、その優れた描写性が評判となって認知度も高まっていった。



図 42 初のナノクリスタルコート適用交換レンズ (AF-S NIKKOR 300mm f/2.8G ED VR)

その後、ナノクリスタルコートは、2機種目の製品として AF-S VR Micro-Nikkor 105mm f/2.8G IF-ED に 2006 年 3 月に適用され、さらに翌年 11 月には、AF-S NIKKOR 14-24mm f/2.8G ED および AF-S NIKKOR 24-70mm f/2.8G ED に適用された。3機種目、4機種目の適用製品である両ズームレンズは、一般撮影および報道で常用される焦点域をカバーする製品であり、これらの製品の市場投入により、ナノクリスタルコートはユーザーにとってより身近なものとなった。特に、AF-S NIKKOR 14-24mm f/2.8G ED は超広角域を含む広角ズームレンズであり、曲率のきついレンズ周辺部で発生する赤いゴーストが問題となる仕様の製品であったが、ナノクリスタルコートの適用により、レンズ周辺部まで均一な反射防止特性が実現でき、そのクリアな描写が特に話題となった。

また、新規技術を適用する場合、良品率の低さや製造工程のトラブルにより製品計画の変更を余儀なくされることが多いが、ナノクリスタルコートの場合はその良好な生産性により、最初の製品からそのようなトラブルも発生しなかった。そして、5機種目以降もナノクリスタルコートを搭載したレンズは順調に増え続け、後継モデルに置き換わった製品も含めると、本原稿執筆時点で 20 機種となっている（図 43）。

競合技術としては、2008 年 12 月にキヤノンにより花弁状 Al_2O_3 結晶を用いた傾斜屈折率層を有する「SWC」が、2009 年 2 月にはペンタックスにより SiO_2 ナノ粒子を用いた超低屈折率層を有する「エアロブライティング」が実用化されたが、現在までの適用製品はいずれ

も数機種にとどまっており、ナノクリスタルコートほどの展開は見られない。また、いずれの技術もナノクリスタルコートと同じウェットプロセスであるが、膜物質として酸化物を用いており、真空紫外領域では大きな吸収損失が発生し使用することはできず、可視領域での実用化にとどまっている。



(株)ニコンの Web サイトより引用

図 43 ナノクリスタルコートを適用した一眼レフ用交換レンズ

4-4-3 適用製品分野の拡大

以上説明したように、ナノクリスタルコートはその優れた反射防止特性から、多くのデジタルカメラ用交換レンズに適用された。しかし、その導入効果はカメラ用交換レンズ以外の製品分野においても大きいと考えられることから、本研究ではニコンのもう一つの事業の柱である顕微鏡関連製品への適用検討を開始した。

顕微鏡の対物レンズ中には、曲率のきつい凸レンズが多く用いられており、従来、そのような面への均一性膜が困難であることが問題となっていた。そこで、そのような面にナノクリスタルコートを形成した試作品を作製し、従来反射防止膜を形成した通常品と比較したところ、対物レンズの透過率が向上し、顕微鏡での観察像のコントラストが向上することが確認できた。顕微鏡の場合はカメラのレンズのように入射光の条件が大きく変化することはないが、観察像のコントラストは、特に生物試料の観察において重要であることから、対物レンズへのナノクリスタルコート適用が決定し、2009年11月には、「CFI Apo



(株)ニコンの Web サイトより引用

図 44 ナノクリスタルコートを適用した顕微鏡用対物レンズ

40× WI λ S」, 「CFI Apo 60× H λ S」 および 「CFI Plan Apo IR 60× WI」の3種の対物レンズに適用となった(図 44)。現在では、カメラ用交換レンズと同様に、顕微鏡用対物レンズにおいても、ナノクリスタルコートによりもたらされる高い結像性能は、ユーザーの高い評価を得ている。

4-5 結論

本研究では、半導体露光装置の投影レンズ用に開発した、1.30 以下の超低屈折率を有する MgF_2 ナノ粒子膜に対し、バインダーの添加により膜強度を向上する工夫を加えて工程適用性を向上し、大規模量産にも対応可能な成膜プロセスを確立した。バインダーを加えることで膜の硬度を 6 倍以上に向上することが可能であり、膜面を光学ワイパーで拭くことが可能となった。バインダー添加により膜の屈折率は若干高くなるが、それでも可視領域において 1.30 以下の屈折率を実現できることが確認された。1.30 以下の超低屈折率を維持したまま、手拭きが可能な膜強度を実現できたことは、本技術を実用化する上で大きなアドバンテージとなった。また、ゾルの調製条件を変更することにより、任意に膜の屈折率を変更することが可能であった。この性質を利用することにより、膜の屈折率を基板の屈折率の平方根に一致させることが可能となり、種々の屈折率を有する光学基板上に、特定波長で反射率が 0% となる反射防止膜を形成できることが確認された。これは、これまでのドライプロセスにより形成された膜では実現できなかった性質であり、単色光に対する反射防止や、曲率のきつい基板の反射防止を行う上で、きわめて有用な技術であるといえる。また、多層反射防止膜の最上層に、本技術で形成した超低屈折率層を配することにより、媒質（空気）との屈折率差を小さくすることが可能となり、反射防止波長範囲の広帯域化、帯域内での低反射率化、および反射防止可能光線入射角の広入射角化が可能となった。さらに、実際に超低屈折率層を導入した反射防止膜を、一眼レフカメラ用の交換レンズに

適用し、逆光などの厳しい条件下で撮影を行ったところ、従来反射防止膜を形成したレンズに比べ、ゴーストだけでなくフレアーも減少し、これまでにない“ヌケの良い”クリアな画像が得られることが確認された。これらの優れた特徴により、本技術は2005年に「ナノクリスタルコート」としてデジタルカメラ用交換レンズ「AF-S VR Nikkor ED 300mm F2.8G(IF)」に搭載された。本レンズは、1.30以下の超低屈折率層を有する反射防止膜が適用された、世界初のカメラ用レンズである。その後、本技術の優れた生産性により、適用レンズは順調に増え、現在までにモデルチェンジされた製品も含め、20機種の製品に適用されている。さらに、適用製品はカメラ用交換レンズにとどまらず、顕微鏡の対物レンズにまで拡大され、3本の対物レンズに適用となり、顕微鏡による観察像のコントラスト向上に貢献している。

参考文献

- [1] 小檜山光信, “光学薄膜の基礎理論 増補改訂版”, オプトロニクス社, p.147(2011).
- [2] T. Murata, H. Ishizawa, I. Motoyama and A. Tanaka, Appl. Opt., **45**, 1465-1468 (2006).

第 5 章

ナノ粒子膜の濡れ性制御

5-1 研究の背景

固体表面に存在する液体が広がったり、逆にはじかれたりする様子は日常出会うことの多い物理現象である。このような、固体表面と液体の接し方を“濡れ”と呼ぶ。身近な濡れ現象として、雨が降った際に植物の葉が水滴をはじく様子をよく目にするが、このような水をはじく性質を撥水性（あるいは疎水性）と呼ぶ。特にハスの葉の持つ強い撥水性は古くから注目されており、研究の対象となってきた（図 45-(a)）^[1]。ハスの葉は「lotus effect」と呼ばれる高い撥水性を有し、その上に乗った水滴は葉をわずかに傾けただけで滑り落ちる。これは葉の表面に付着した汚れを除去するために、植物が進化の過程で獲得した形質であると考えられ、サトイモなど他の多くの水生植物も同様の性質を有している（図 45-(b)）。一方、よく水をはじくにもかかわらず、水滴の付着力が高く、移動しにくい表面も知られている。バラの花びらなどがその代表的な例であり、撥水性と高い付着力が両立した状態は「花びら効果（flower petal effect）」と呼ばれる（図 45-(c), (d)）^[2]。これら生物の撥水性は、単に水を弾く物質で覆われているだけでなく、微細な凹凸や毛で覆われていることにより発現している。

一方、濡れ性の制御は我々の生活においても有益であるため、傘や

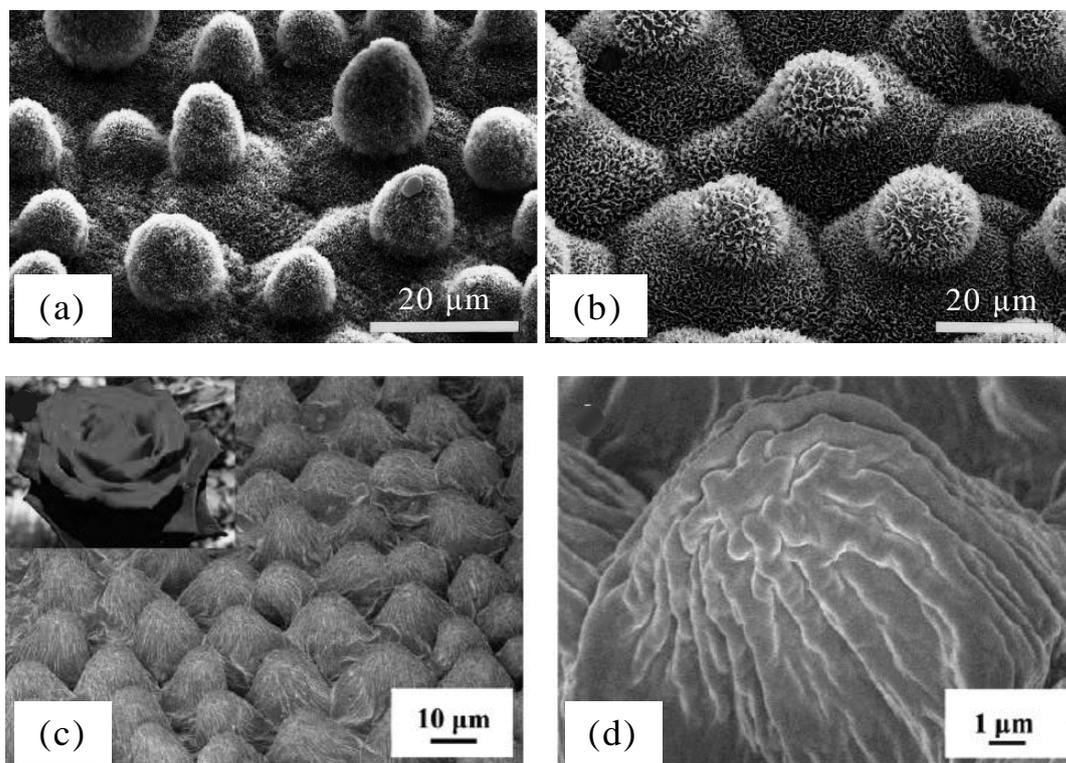


図 45 ハスの葉，サトイモの葉およびバラの花びらの SEM 像
 ((a) ハスの葉表面(Nelumbo Nucifera), (b) サトイモの葉表面 (Colocasia Esculenta), (c), (d) バラの花びら表面)

レインコート，カーワックスといった様々な製品分野で、以前より利用されてきた。ところが近年、濡れ性制御に対する要求性能の高まりと環境問題などにより、より高い性能と低エネルギーのプロセスを両立するために、生物のもつ様々な機能から知見を得ようとする研究分野が注目されるようになってきた。このような生体機能に関わる現象を分析し、人工的に再現・利用しようとする研究分野を、生体模倣工学 (biomimetics: バイオミメティクス) と呼ぶ。バイオミメティクスにおける研究例としては、撥水その他、蛾の目を模した反射防止構造^[3]，サメの表皮を模した低抵抗表面^[4]，カタツムリの殻を模した防汚表面

[5]などが知られている。濡れに関しては、特に高い撥水性を得るための研究が盛んで、化学組成と微細構造を組み合わせることで、多くの撥水表面を実現した例が報告されている[6-10]。

濡れは、液体が接していた空気がその他の固体に置き換わる現象であり、濡れの進行に伴って固体/気体界面が消失し、新たに固体/液体界面が形成され、表面自由エネルギーの変化が生じる。この表面自由エネルギーの変化が濡れ性の尺度となるが、濡れ性を定量的に評価する手段として接触角の測定が広く用いられている。接触角とは、固体と液体が接触する境界面と、固体/液体境界線における液体表面に対する接線が成す角であり、液体が存在する側の角度が用いられる(図46)。図中、液滴は平滑で均質な固体表面に乗っており、 θ が液体の接触角である。接触角が大きいほど固体表面は液体をはじきやすく、撥水性が高いといえる。逆に、接触角が小さいほど液体と固体表面のなじみが良く、親水性であるといえる。

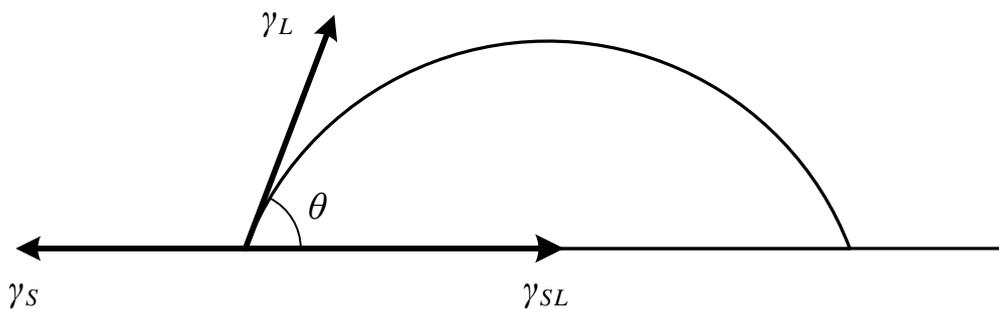


図46 濡れにおける表面張力、界面張力と接触角の関係

平滑で均質な表面の濡れ性は、固体および液体の表面張力（表面自由エネルギー）と固体/液体間の界面張力（界面自由エネルギー）のバランスで決まり、Young の式により以下のように示される^[11]。

$$\gamma_s = \gamma_{SL} + \gamma_L \cdot \cos \theta \quad (4)$$

ここで、 γ_s 、 γ_L はそれぞれ、固体、液体の表面張力、 γ_{SL} は固体/液体の界面張力である。

表面張力は、液体を単位長さだけ広げるのに要する力であり、表面を単位面積だけ広げるのに要する表面自由エネルギー（ J/m^2 ）と同一である。ベクトル量であるため、大きさと方向を持ち、その単位は N/m である。

固体の表面張力 γ_s が大きく、固/液の界面張力 γ_{SL} が小さいと、液滴は γ_s に引っ張られ、平らになって小さな接触角を示し、よく濡れた状態となる。逆の場合には、液体は盛り上がり大きな接触角を示し、はじいた状態となる。ヤングの式を支配しているのは表面張力と界面張力であり、それらは物質に固有の物理量である。すなわち、濡れを支配しているのは固体および液体の組合せであり、濡れにおけるこのような因子を化学的因子と呼ぶ。

化学的因子を用いて撥水性を得ようとする時、しばしばフッ素系の物質が用いられるが、それはフッ素系の材料が低い表面張力を有するためである。フッ素原子は原子番号のわりに原子半径が小さいため、外部電場に対して電子雲は揺らぎにくい。その結果、分極率が小さくなり、分子間の Van der Waals 力、すなわち凝集力が小さくなる。小

小さな凝集力は当然小さな表面張力を与えるが、なかでも CF_3 -基は現在知られている中で最も小さい臨界表面張力 (\approx 表面張力) である 6mN/m を示すことが知られている。もし固体表面上をこの CF_3 -基で完全に被覆することができれば、最も水をはじく表面を得ることができると考えられる。実際、そのような試みがなされ、水との接触角が約 120° という結果が得られている。すなわち、固体表面が平滑であれば、これ以上の接触角は得られないということになる。

しかし、実際にはこれを超える接触角を示す表面も知られており、濡れには別な因子も関係していることを示している。それが、先に述べた固体表面の微細構造である。固体表面に微細な凹凸構造が存在し、その上に存在する液滴が固体表面と完全に接触する場合、「Wenzel の理論」が適用される^[12]。この“完全に接触する”という条件は、接触角が 90° より小さくて濡れる表面の場合は当然満たされるが、はじく表面の場合は必ずしも満たされない。撥水性の固体表面の細かな隙間には、毛管現象のために液体は侵入できないからである。したがって、Wenzel の理論が想定しているのは、比較的凹凸構造の小さな表面である。Wenzel の理論によると、凹凸表面上の接触角 θ^* は次式によって表現される。

$$\cos \theta^* = r \cdot (\gamma_S - \gamma_{SL}) / \gamma_L = r \cdot \cos \theta \quad (5)$$

ここで r は表面積増倍係数であり、凹凸面の実表面積が平滑面（見かけの表面積）に比べて何倍大きいかを示している。Wenzel は、凹凸面の表面積が平滑面の r 倍になると、Young の式(4)における固体の表

面張力と固/液の界面張力に r を乗じる必要があるとして、式(5)を提案した。

一方、撥水性固体の凹凸を大きくしていくと、凹部まで液体が侵入しなくなり、やがて固/液界面に空気が残留するようになり、撥水性が向上していく。この場合、連続した固/液界面は、固体と空気が混在した複合面に液体が接する状態となる。このような状態には Cassie-Baxter 理論が適用される^[13]。Cassie, et al. は異なる表面エネルギーをもつ2つの組成から成る複合表面の接触角について、以下のような式を提案した。

$$\cos \theta^* = f_1 \cdot \cos \theta_1 + f_2 \cdot \cos \theta_2 \quad (6)$$

$$f_1 + f_2 = 1$$

ここで、 f , θ はそれぞれ液体と接する固体あるいは気体の表面分率と、平滑固体表面での接触角である。大きな凹凸を有する固体表面での濡れを、固体と気体の混合相とみなし、それぞれの寄与率が面積分率に比例すると仮定し、気体と液体との接触角が 180° ($\cos 180^\circ = -1$) であることから、(6)式に 180° を代入して以下の式を提示した。

$$\begin{aligned} \cos \theta^* &= f \cdot \cos \theta + (1 - f) \cdot \cos 180^\circ \\ &= f \cdot \cos \theta + f - 1 \end{aligned} \quad (7)$$

ここで、 f は液体との界面における固相の面積分率 ($f < 1$) である。

Wenzel, Cassie-Baxter のモデルの模式図を図 47 に示す。図 47-(a)

が Wenzel モデル、図 47-(b)が Cassie-Baxter モデルであるが、撥水性に及ぼす表面粗さの効果は、比較的粗さが小さい場合には式(5)で表される Wenzel モードとなる。表面粗さが大きくなるに従い、凹部に空気が残留するようになり、式(7)で表される Cassie-Baxter モードとなる。

Wenzel、Cassie-Baxter の式には実用上重要なパラメータが考慮されていない。実際の固体表面では組成や粗さの分布状態と表面形状にむらがあり、濡れ性に大きな影響を与える。例えば、撥水表面に親水領域が細長い形状で分布している場合、親水部分の毛管力の増加およびアスペクト比が高くなることで親水性の高い領域がつながって水に濡れやすくなることにより、表面分率から予想される接触角よりも実際の接触角の方が小さくなることがある^[14]。また、表面粗さが同じで

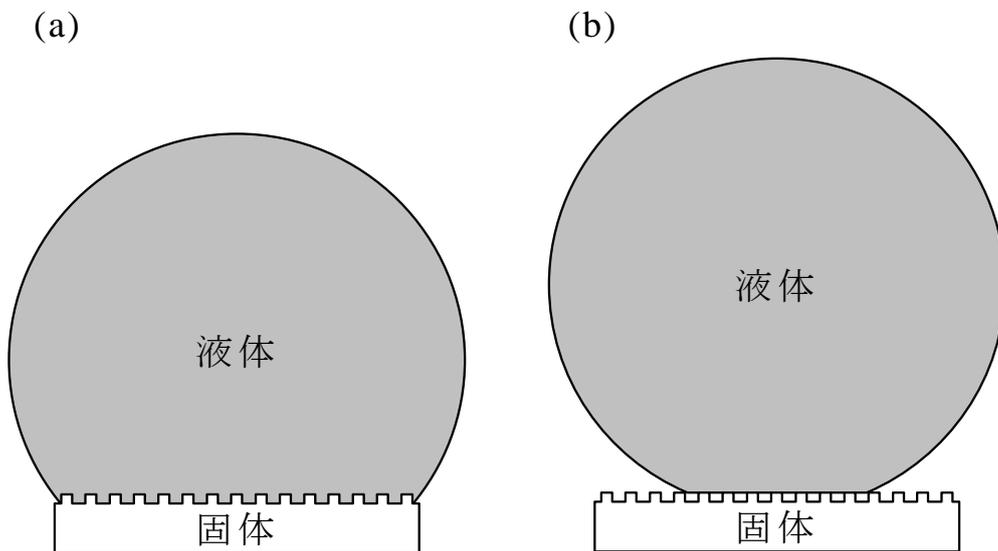


図 47 濡れの模式図((a) Wenzel モデル, (b) Cassie-Baxter モデル)

も、表面構造の形状により撥水性が異なる場合がある。吉満等はダイシングソーによりシリコン表面に様々なピッチと深さの溝を形成し、その上にフルオロアルキルシラン (fluoroalkyl silane : FAS) をコーティングしたモデル撥水表面を作製している^[15]。このモデル表面では、わずかな粗さの付与で Wenzel モードから Cassie-Baxter モードに移る。これは、表面粗さが小さくても、表面構造の特徴から溝の底面のエッジ近傍には水が浸入しにくいため、固体/液体界面に空気が残留しやすくなるためと考えられている。

5-2 研究の目的

以上紹介したように、濡れ性と表面の微細構造との間には、密接な関係がある。一方、これまで説明してきたように、本研究ではゾル-ゲル法に独自のオートクレーブ処理を導入することにより、屈折率をはじめとする膜の性状を任意に変更することが可能な、 MgF_2 ナノ粒子膜の作製技術を開発することに成功した。ゾルのオートクレーブ処理温度を変えることにより、得られる膜の屈折率が変更可能なだけでなく、含まれる MgF_2 粒子の粒径や得られる膜の充填状態が変化し、膜表面の形状・粗さも変更可能である。

加えて、結像光学系は汚れや水滴の影響を受けやすく、指紋や雨滴により得られる像のコントラストの低下がしばしば問題になるが、そのような問題を防止するために、近年フッ素系化合物を光学素子や光学薄膜の表面に被覆することで、汚れや水滴の付着を防止する取り組みがなされるようになった。代表的な例としては、自動車のフロントガラスの撥水処理や、カメラのフィルターの防汚処理が挙げられる。

そこで本研究では、 MgF_2 ナノ粒子膜の表面構造と、撥水処理の一つである FAS 処理とを組み合わせ、主に水に対する静的および動的濡れ性が、どのように変化するかを確認することとした。以下にその実験手順と評価結果について詳しく説明する。

5-3 サンプル作製法

本実験で用いたサンプルの作製プロセスを図 48 に示す。まず、先に述べた可視用反射防止膜用超低屈折率層の作製条件を踏襲し、100℃、140℃および 180℃で 24 時間オートクレーブ処理を施した 3 種類のゾル（濃度 2.0mass%）を用いて、合成石英ガラス基板上にナノ粒子膜を形成した。100℃オートクレーブ処理ゾルは 1.5%に、140℃および 180℃オートクレーブ処理ゾルについては 3.5%に濃度調整した後、スピncコートにより石英ガラス基板上に 2000rpm にて塗布・成膜を行った。バインダー添加後もナノ粒子間の気孔は維持されていた^[16]。さらに、膜強度を向上するため、TEOS の 0.5mass%溶液をスピncコートにより塗布した後、オーブンにて 150℃で 1 時間加熱処理した。次に、表面に吸着した有機汚染物質を除去するため、水銀ランプで紫外線照射を行った後、蓋付きテフロン容器中にサンプルと FAS の一種であるトリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチルトリクロロシラン (tridecafluoro-1, 1, 2, 2-tetrahydrooctyltrichlorosilane : FAS13) を入れ、オーブンにて 150℃で 4 時間加熱した。図 49 に FAS13 の構造を示す。本図が示す通り、FAS13 はアルキル基上に 13 個のフッ素原子を有し、ケイ素と結合していた塩素が脱離することにより、酸化物表面とシランカップリング反応により共有結合を形成する。加熱処理後、取り出したサンプルを、トルエン、アセトン、エタノールおよび水の順で 10 分間ずつ超音波洗浄することで、サンプル表面に物理吸着した FAS13 の除去を行った。得られたサンプルは十分乾燥させた後、各種評価に用いた。

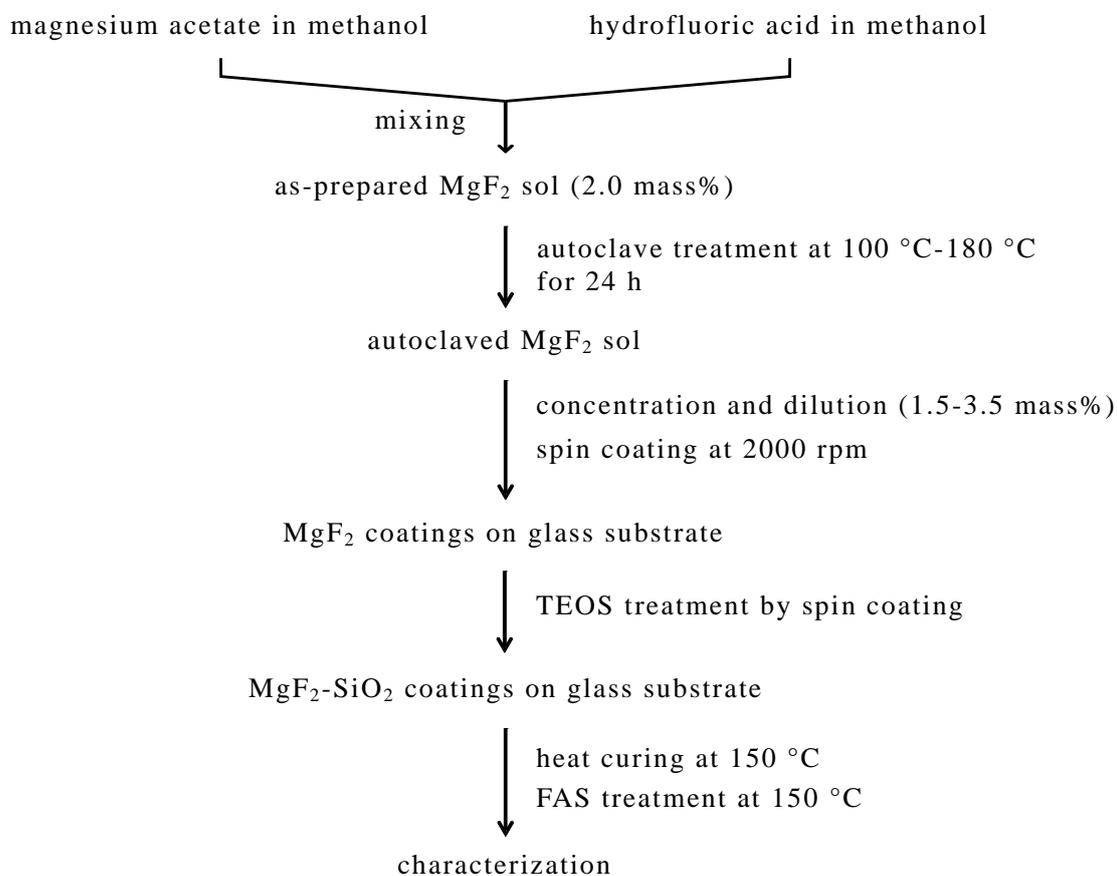


図 48 FAS 処理 SiO_2 バインダー添加 MgF_2 ナノ粒子膜の作製手順

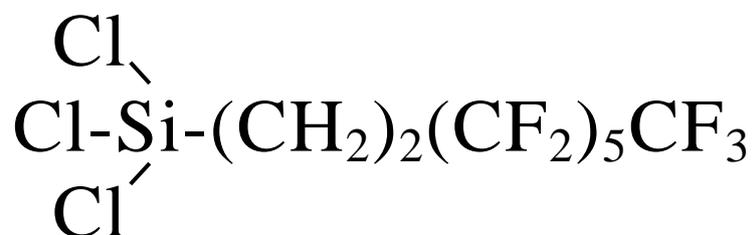


図 49 FAS13 の分子構造模式図

SiO₂上に化学結合した FAS は整然と基板上に並び、自己組織化単分子膜 (self assembled monolayer : SAM) を形成することが知られている^[17]。図 50 に FAS13 により形成された SAM の模式図を示す。高い撥水性を得るには、基板上にいかに欠陥なく整然と FAS 分子が立っているかが重要であるため、基板の洗浄は良好な撥水性を得る上できわめて重要なプロセスとなる。

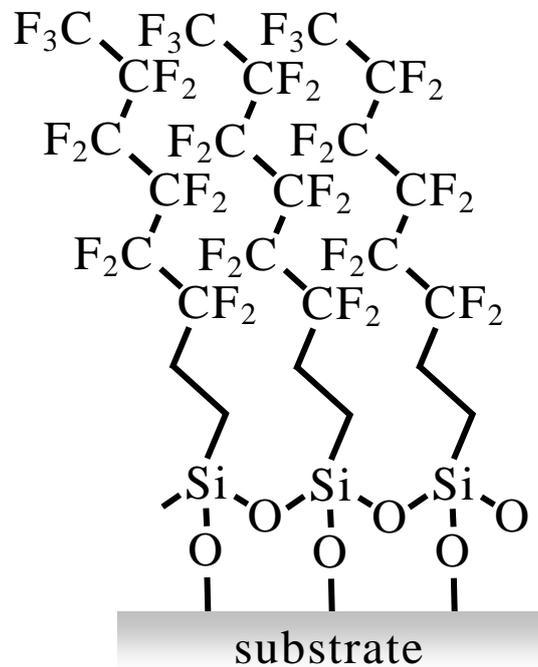


図 50 FAS13 により形成された SAM の模式図

また、図 51 に本実験で作製したサンプル断面の概念図を示す。オートクレーブ処理温度に関わらず、各サンプルでは合成石英ガラス基板上に MgF₂ ナノ粒子が空隙を残す形で堆積しており、個々の MgF₂ 粒子を SiO₂ バインダーが結合することで、拭くこともできる膜強度を実現している (図 51-(a))。これらのサンプルに FAS 処理を施すことで、ナ

ノ粒子表面に SAM が形成される (図 51-(b))。その際に、形成される SAM の膜厚は非常に薄いため、SAM 形成後にもナノ粒子膜の気孔は残っているものと推測される。また、FAS とのシランカップリング結合は MgF_2 表面では形成されないことから、SAM はバインダー層表面でのみ形成されていると考えられ、もしナノ粒子膜中でバインダーにより被覆されていない MgF_2 表面が存在する場合、その部分には SAM は存在しないものと推測される。さらに、ナノ粒子膜中の細孔の多くは媒質に対して開いている状態 (開気孔) であると考えられ、撥水処理の際に FAS 分子は基板表面のバインダーにも到達しているものと考えられる。

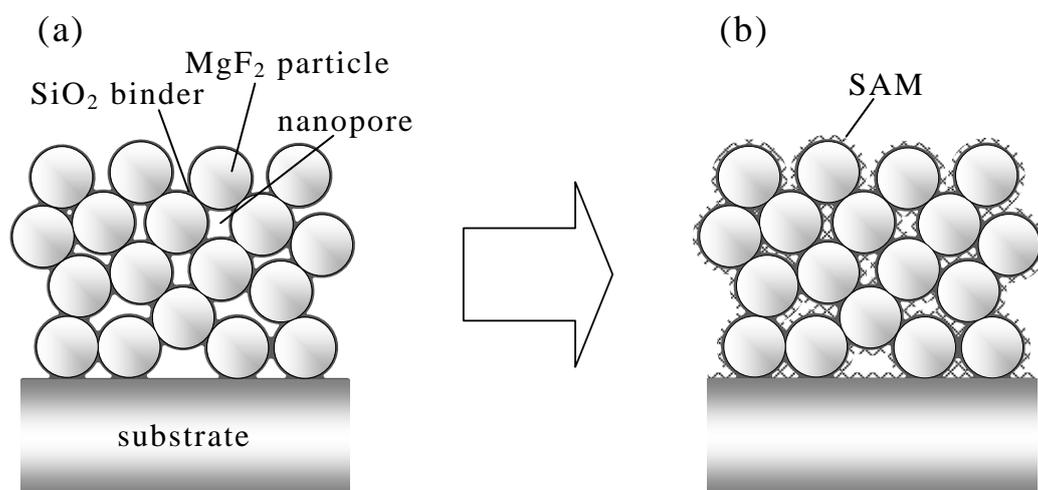


図 51 FAS 処理 SiO_2 バインダー添加 MgF_2 ナノ粒子膜の構造模式図

5-4 測定方法

まず、オートクレーブ処理後のゾルについて、粒度分布計((株)堀場製作所 nano partica SZ-100)を用いて粒度分布の測定並びに平均粒子径 D_a の算出を行った。測定には得られた 2.0mass%のゾルをそのまま用い、各サンプルについて 10 回ずつ測定を行い、平均値を求めた。

次いで、石英ガラス基板に成膜したナノ粒子膜サンプルに対し、走査プローブ顕微鏡 (SPM, エスアイアイ・ナノテクノロジーズ(株) Nanocute)を用いて表面観察を行った。また、得られた観察像から二乗平均平方根 (RMS) 表面粗さ (S_q) の算出および分水嶺法 (watershed method) による平均粒子径 (R_a) の算出を行った。分水嶺法とは、画像の 2 次元情報に高さ情報を加えることで、重なり合った粒子の輪郭抽出を可能とし、個々の粒子を分離して粒子径を画像処理により求める方法である。

さらに、接触角計(協和界面科学(株) DM-701)を用いて、各サンプルの水およびジヨードメタン (diiodomethane) の静的接触角を測定し、得られた接触角から表面自由エネルギーの算出を試みた。静的接触角の測定では、一般的によく用いられる、 $2\mu\text{l}$ の液滴を用い、各サンプルについて 10 回の測定から平均値を求め、そのサンプルの測定値とした。

また、滑落法による水の転落角および前進角, 後退角の測定も行い、得られた値から水滴の付着エネルギーを計算した。転落角については、サンプルステージを連続的に傾斜させ、水滴が動く直前の角度を転落角と定義した。さらに、各測定条件について 10 回の測定を行い、その

平均値を転落角とした。水滴の付着力は以下の式(8)により算出した
 [18]。また、図 52 には転落角測定法および付着力算出法の模式図を示
 す。

$$E = mg \sin \theta_{SL} / 2\pi r \quad (8)$$

ここで、 E は付着エネルギー、 r は水滴の基板との接触部分の半径、 m
 は水滴の質量、 g は重力加速度、 θ_{SL} は転落角である。基本的に式(8)
 にて算出した E の単位は“N/m”であるが、分子と分母に m を乗ずること
 により、値を変更することなく“J/m²”に変換可能である。

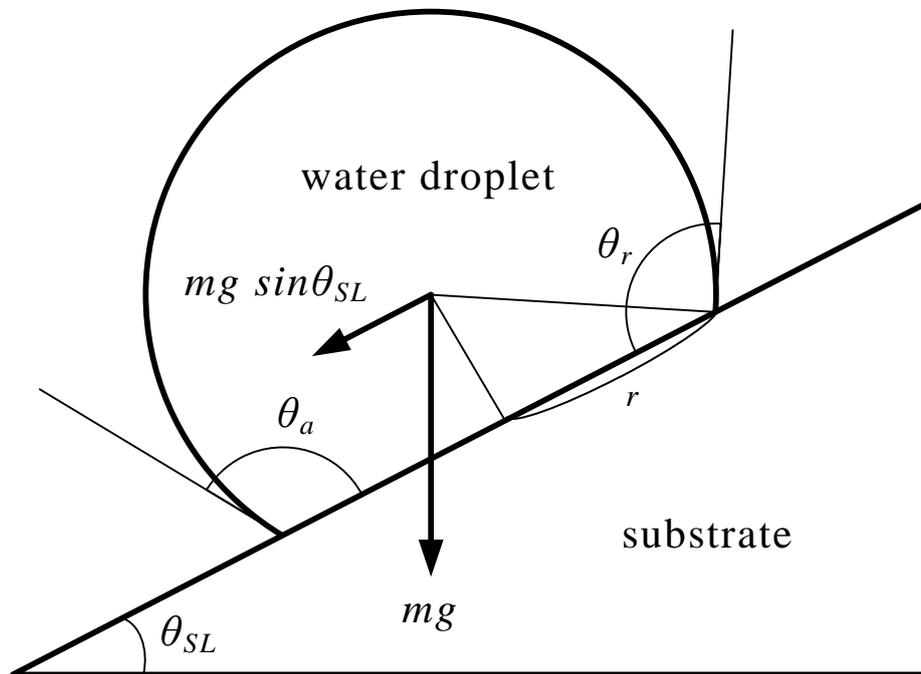


図 52 転落角測定法および付着力算出法の模式図

各サンプルの表面自由エネルギーは、以下に示す Owens-Wendt の式 [19] を用いて算出した。

$$(1 + \cos \theta) \gamma_L^{total} = 2(\gamma_s^d \gamma_L^d)^{1/2} + 2(\gamma_s^h \gamma_L^h)^{1/2} \quad (9)$$

ここで、 θ は液体の静的接触角、 γ_s は固体の表面自由エネルギー、 γ_L は液体の表面自由エネルギー、 $total$ は表面自由エネルギーの総和、 d は表面自由エネルギーの分散成分、 h は表面自由エネルギーの極性成分である。また、 d および h 成分は以下の過程のもとに算出された。

$$\gamma^{total} = \gamma^d + \gamma^h \quad (10)$$

また、 γ_s^d と γ_s^h を算出するため、以下のような置換を行った。

$$x \equiv \gamma_s^{d1/2}, y \equiv \gamma_s^{h1/2} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} a_1 \equiv \gamma_{L1}^{d1/2}, b_1 \equiv \gamma_{L1}^{h1/2}, d_1 \\ \equiv \gamma_{L1}^{total}(1 + \cos \theta_{L1})/2 \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} a_2 \equiv \gamma_{L2}^{d1/2}, b_2 \equiv \gamma_{L2}^{h1/2}, d_2 \\ \equiv \gamma_{L2}^{total}(1 + \cos \theta_{L2})/2 \end{aligned} \quad (13)$$

ここで γ_{L1} は液体 1 の表面自由エネルギー、 γ_{L2} は液体 2 の表面自由エネルギーである。式 (8) は式 (10) ~ (12) を用いて以下のように表現できる。

$$a_1x + b_1y \approx d_1 \quad (14)$$

$$a_2x + b_2y \approx d_2 \quad (15)$$

ここで $x \geq 0$, $y \geq 0$ である。 x と y の解は、表 4 に示した水とジヨードメタンの表面自由エネルギーを用いて、式 (14), (15) から求めた。

表 4 水とジヨードメタンの表面自由エネルギー

	表面自由エネルギー (mJ/m ²)		
	γ^d	γ^h	γ^{total}
水	21.8	51	72.8
ジヨードメタン	49.5	1.3	50.8

5-5 粒度分布評価

まず、使用するゾルに含まれる MgF_2 ナノ粒子の性状を把握するため、オートクレーブ後の各ゾルを用いて粒度分布測定を行った。図 53 に 3 種のゾルについて評価結果を示す。100°C オートクレーブ処理ゾルに含まれる MgF_2 粒子の粒度分布は 3 つのゾルの中でもっとも広く、その出現頻度のピークは 15nm 付近にあった。分布については、大きな粒子径側により広く分布しているように見えるが、小さい側の粒子はシングルナノサイズで測定原理上感度が低いため、検出されなかったのではないかと考えられる。140°C オートクレーブ処理ゾルと 180°C 処理ゾルでは、分布の幅はほぼ同じであるが、出現頻度のピークはそれぞれ 28nm 付近と 45nm 付近であった。したがって、オートクレーブ処理温度が高いほど、平均粒子径 D_a は大きくなるといえる。

さらに、これらの測定値から、各ゾルに含まれる MgF_2 粒子の D_a (二次粒子径) を求めた結果を表 5 に示す。100°C オートクレーブ処理ゾルに含まれる MgF_2 粒子の平均粒子径は 17.7nm であったが、140°C オートクレーブ処理ゾルでは 29.9nm となり、さらに 180°C オートクレーブ処理ゾルでは 45.7nm となった。本結果より、オートクレーブ処理温度が 100°C から 180°C になることで、 D_a はおよそ 3 倍になることがわかる。オートクレーブ処理温度が高いほど大きな粒子径の MgF_2 が得られるという結果は、ゾルの調製濃度が違うものの、第 2 章で示した図 14 の TEM 観察結果や図 15 の粒度分布評価結果と一致する。なお、本評価で得られた 180°C でオートクレーブ処理を行った MgF_2 粒子の D_a は、図 15 に示した 180°C でオートクレーブ処理した MgF_2 粒子の D_a よりも大きか

ったが、これはゾル調製濃度の違いによるものと考えられる。本評価ではゾルの調製濃度が 2.0%であったが、図 15 ではゾルの調製濃度は 1.0%であり、調製濃度が高いと一次粒子径が増加するとともに、オートクレーブ処理中の一次粒子同士の衝突頻度が高くなり、二次粒子径も増大するのではないかと考えられる。

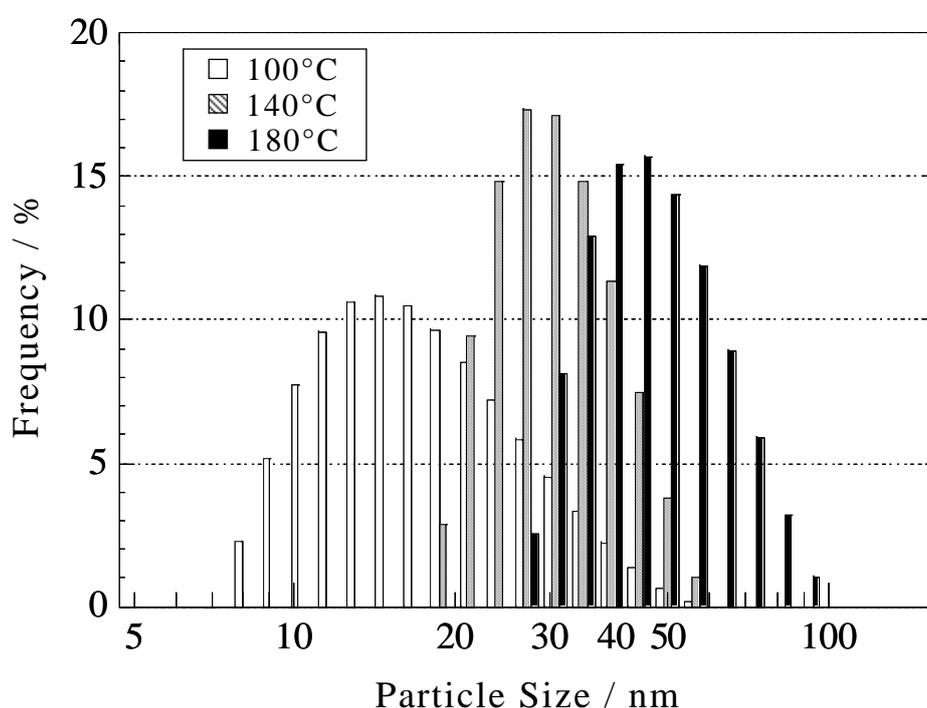


図 53 ゾル中の MgF_2 粒子の粒度分布測定結果（ゾル濃度：2.0mass%，100°C：100°Cオートクレーブ処理，140°C：140°Cオートクレーブ処理，180°C：180°Cオートクレーブ処理）

表 5 各ゾルに含まれる算術平均粒子径 D_a

	オートクレーブ処理温度 (°C)		
	100	140	180
D_a (nm)	17.7	29.9	45.7

5-6 表面形状評価

先に述べた通り、表面の微細構造と濡れ性には密接な関係があることから、各サンプルについて SPM による表面観察を行った。観察は FAS 処理の影響を確認するため、FAS 未処理サンプルと処理後のサンプルの両方について行った。図 54 に各サンプルの観察結果を示す。測定範囲は全てのサンプルにおいて、 $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$ とした。100°C オートクレーブゾルから調製した膜は、全サンプルの中で最も微細な粒子により形成されており、表面は最も滑らかであった。膜を構成する粒子はオートクレーブ処理温度が高いほど大きく、180°C オートクレーブ処理ゾ

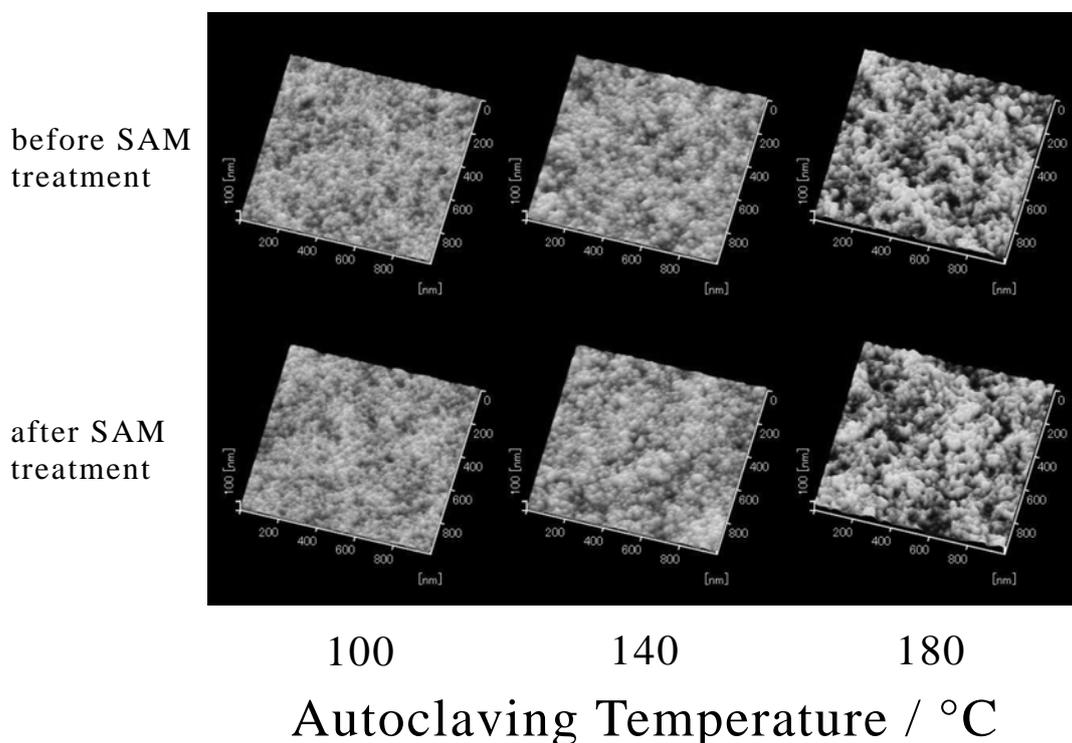


図 54 MgF₂ ナノ粒子サンプルの SPM による FAS 処理前後の表面形状比較 (測定範囲: $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$)

ルから調製した膜を構成する粒子が最も大きかった。また、表面の粗さについても、粒子径と同様に、オートクレーブ処理温度が高いほど大きかった。FAS 処理の影響については、処理前後での粒子径に明確な差は認められなかった。

また、SPM により求めた各サンプルの RMS 表面粗さ S_q を図 55 に、分水嶺法により求めた平均粒子径 R_a を図 56 に示す。参考として、基板である石英ガラスの測定値も合わせて示す。各サンプル共に、FAS 処理前後での S_q の差は認められず、FAS 処理は表面粗さに影響を与えないことが図 55 からわかる。100°C オートクレーブ処理ゾルから調製したサンプルの R_a は約 5nm であったのに対し、140°C オートクレーブ処理ゾルから調製したサンプルの R_a は約 6nm とわずかに大きかった。さらに、180°C オートクレーブ処理ゾルから調製したサンプルの R_a は約 12nm であり、他のサンプルの 2 倍程度であった。粒度分布測定により求めた平均粒子径 D_a に比べると、各サンプルの S_q は小さく、二次粒子がある程度の密度で充填しているものと考えられる。また、粒度分布測定で得られた 140°C オートクレーブ処理サンプルの D_a は、100°C オートクレーブ処理サンプルの D_a よりも 1.5 倍ほど大きかったが、SPM により求めた S_q では 1nm ほどしか違いがなかったことは興味深い。

さらに平均粒子径 R_a についてみてみると、オートクレーブ処理温度が高いほど R_a も大きくなり、100°C オートクレーブ処理サンプルの R_a が約 17nm であったのに対し、140°C オートクレーブ処理サンプルの R_a は約 20nm、180°C オートクレーブ処理サンプルの R_a は 20~23nm であった。また、 S_q 同様、FAS 処理前後での R_a の差は認められなかった。140°C オートクレーブ処理サンプルの R_a は、粒度分布測定で求めた D_a とほぼ一

致していたが、140℃オートクレーブサンプルと 180℃オートクレーブサンプルでは、 R_a の値は粒度分布測定で求めた D_a よりも小さな値となった。これは、粒度分布計では凝集粒子を 1 つの粒子として検出しているのに対し、SPM では二次粒子だけでなく、それを構成する一次粒子も個別の粒子としてある程度分離することができるためではないかと考えられる。

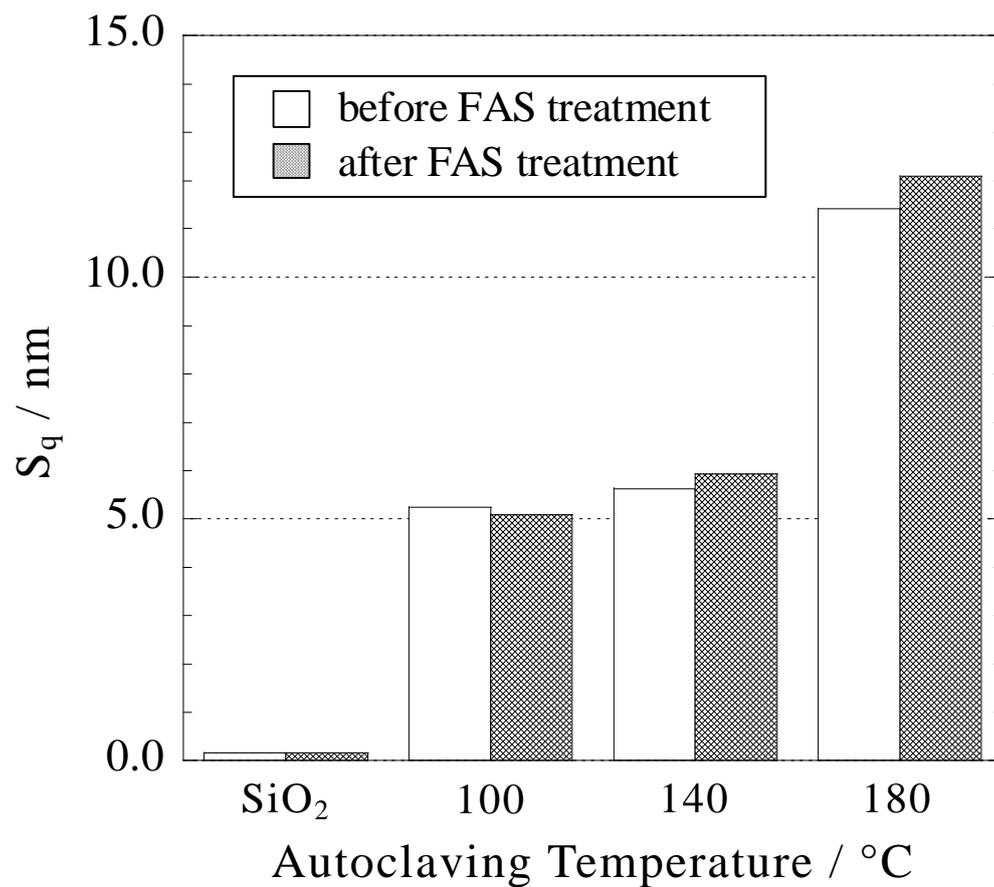


図 55 SPMにより求めた FAS 処理前後の石英ガラスサンプルおよびナノ粒子サンプルの表面粗さ S_q

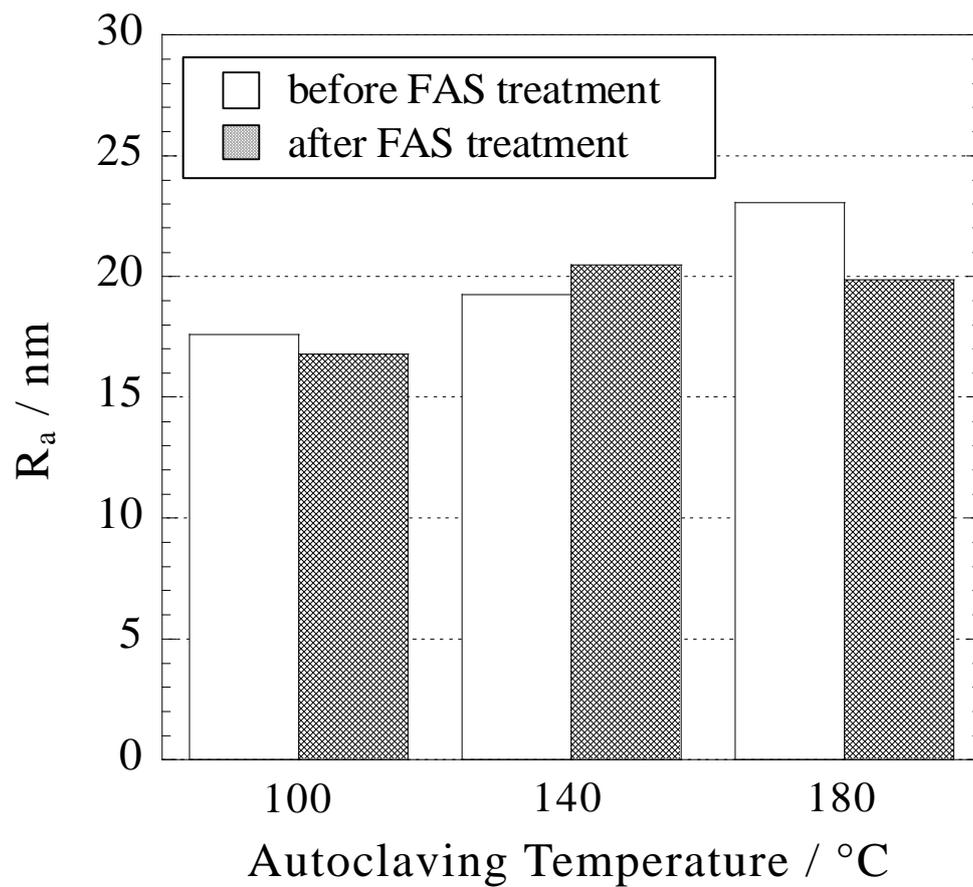


図 56 分水嶺法により求めたナノ粒子サンプルの平均粒子径 R_a

5-7 光学特性評価

本実験に用いた MgF_2 ナノ粒子膜は、本来光学薄膜として開発されたものであることから、FAS 処理前後での外観および光学特性の比較を行った。

図 57 に FAS 処理前後の各サンプルの外観写真を示す。比較サンプルとして、成膜を行っていない石英ガラスも加えた。FAS 処理前（図 57-(a)）はいずれのサンプルも透明であり、サンプル下の格子模様が明瞭に確認できた。さらに、格子模様の黒い部分の濃度が維持されていることから、光の散乱がないことがわかる。この優れた透過性は FAS 処理後も維持されており（図 57-(b)）、格子模様の黒い部分の濃度も特に低下しているようには見えなかった。このことから、FAS 処理はナノ粒子膜の外観に大きな影響を与えないことが確認された。

さらに厳密な比較を行うため、FAS 処理後の各サンプルの透過率を分光光度計で測定し、分光透過プロファイルの比較も行った。測定結果を図 58 に示す。なお、膜厚については特に反射防止膜としての調整を行っていないため、各サンプルの透過率のピーク波長は一致していない。各サンプルの透過率を見てみると、FAS 処理の有無にかかわらず、ナノ粒子膜サンプルの透過率は測定波長範囲全体で石英ガラスの透過率よりも高かった。このことから、ナノ粒子膜は全波長域に渡って反射防止膜として機能していることがわかる。ただし、石英ガラスの透過率に注目して FAS 処理前後の透過率を比較すると、800nm 付近で約 1%、350nm 付近では 4%ほど FAS 処理後の透過率が低いことがわかる。これは FAS 処理により、わずかな散乱が発生していることを示し

ているものと考えられる。これはナノ粒子膜サンプルでも同様であるが、ナノ粒子膜サンプルでは 800nm で約 1%、350nm 付近で約 2%と、石英ガラスの低下量よりも小さかった。本来は表面積の大きいナノ粒子膜サンプルの方が SAM の被覆面積も大きくなり、散乱も大きくなりそうであるが、何らかの原因で SAM の被覆面積が石英ガラスより小さかった可能性も考えられる。

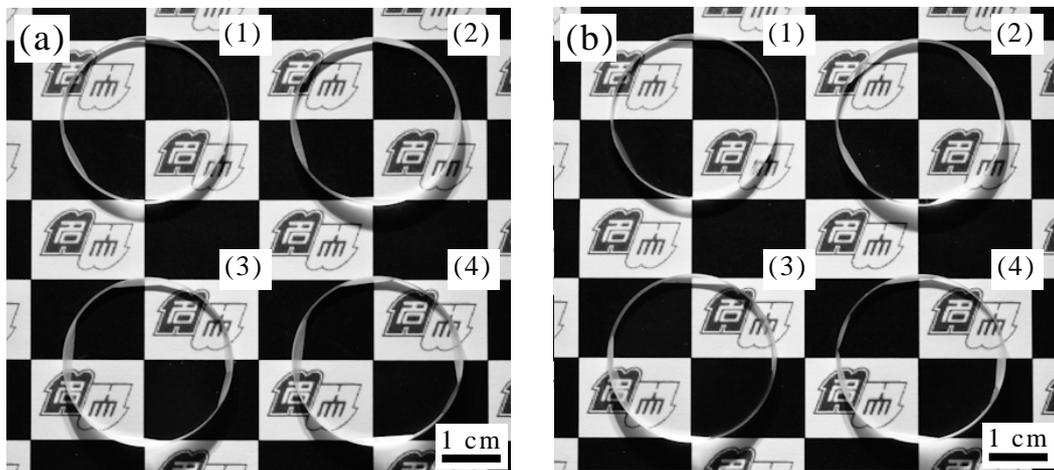


図 57 FAS 処理前後での MgF_2 ナノ粒子膜サンプルの外観比較
((a) FAS 処理前, (b) FAS 処理後, (1) 合成石英ガラスサンプル, (2) 100°Cオートクレーブ処理サンプル, (3) 140°Cオートクレーブ処理サンプル, (4) 180°Cオートクレーブ処理サンプル)

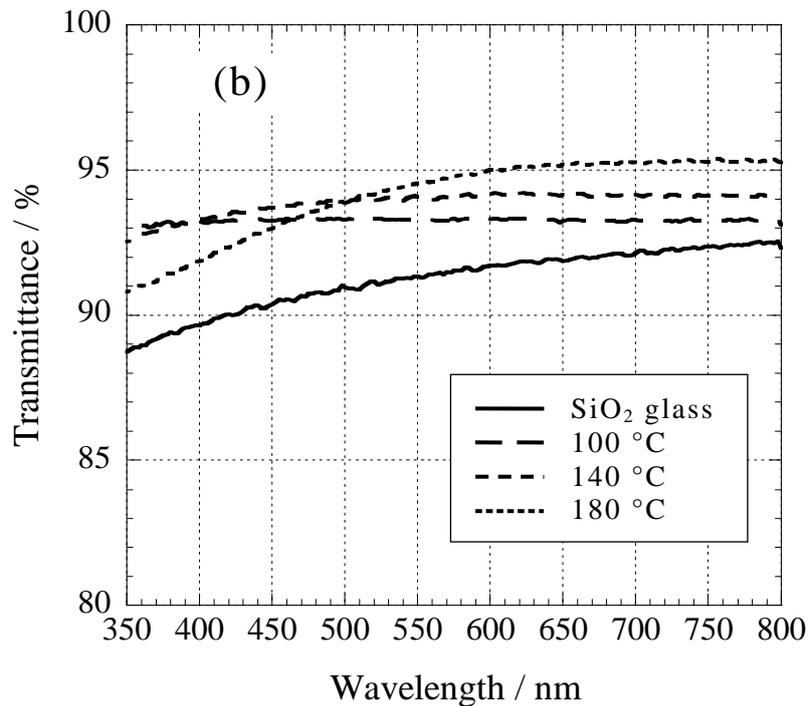
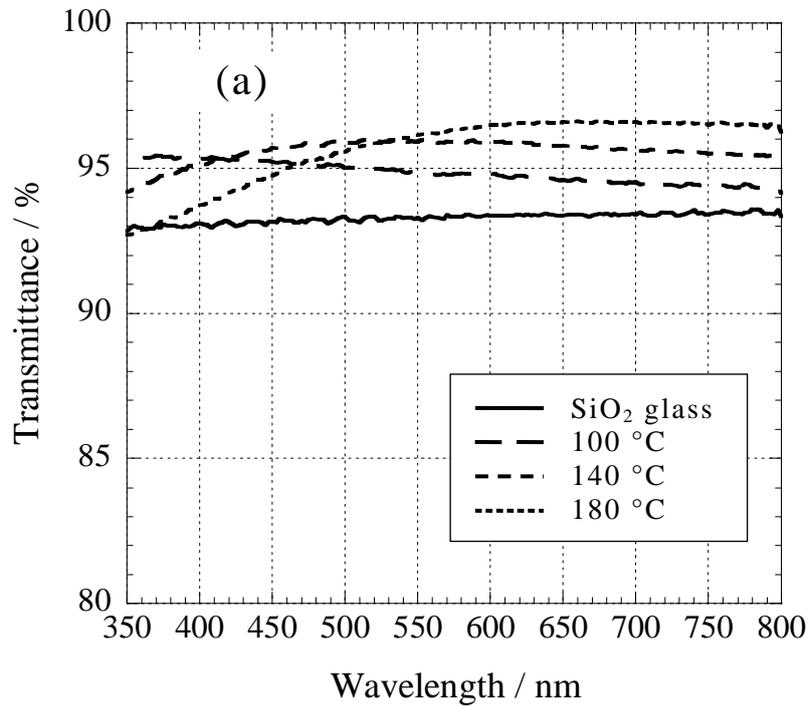


図 58 FAS 処理前後での MgF₂ ナノ粒子膜サンプルの分光透過率比較 ((a) FAS 処理前, (b) FAS 処理後, SiO₂ glass: 合成石英ガラスサンプル, 100°C: 100°Cオートクレーブ処理サンプル, 140°C: 140°Cオートクレーブ処理サンプル, 180°C: 180°Cオートクレーブ処理サンプル)

5-8 静的濡れ性評価

図 59 に、各 FAS 処理サンプル表面に滴下した水滴の画像を示す。各サンプルとも SAM が形成されたために撥水性を示したが、撥水の度合いはサンプルにより異なっていた。興味深いのは、FAS 処理石英ガラスサンプルの方が 100℃オートクレーブ処理サンプルよりも水をはじいていたことである。ナノ粒子膜サンプル間の比較では、オートクレーブ処理温度が高いほど、撥水性も高くなっていた。

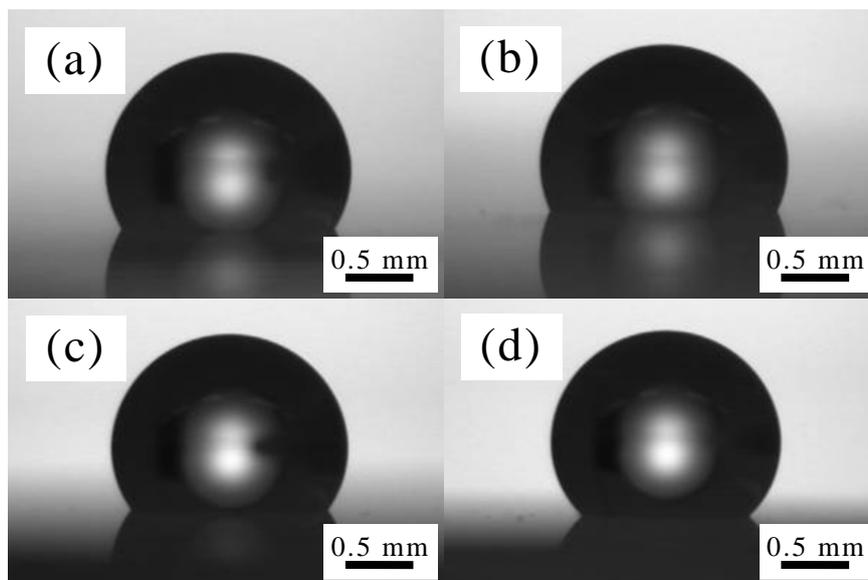


図 59 FAS 処理後の石英ガラスおよび MgF_2 ナノ粒子膜サンプル上に滴下した水滴（水滴サイズ： $2\mu\text{l}$ 、(a) 石英ガラスサンプル、(b) 100℃オートクレーブ処理サンプル、(c) 140℃オートクレーブ処理サンプル、(d) 180℃オートクレーブ処理サンプル)

次いで、表 6 に FAS 処理後の石英ガラスおよびナノ粒子サンプル上に滴下した、水の接触角を示す。液滴サイズは $2\mu\text{l}$ とし、10 回の左右接触角の測定値から平均を求めた。

表 6 FAS 処理後の石英ガラスおよびナノ粒子サンプル上の水の接触角

液体	接触角 (°)			
	基板 ^a	100°C ^b	140°C ^c	180°C ^d
水	120.7	114.7	123.0	133.5

^a 基板：合成石英ガラス（ ϕ 30mm, 厚さ = 3mm）

^b 100°C：100°Cオートクレーブ処理サンプル

^c 140°C：140°Cオートクレーブ処理サンプル

^d 180°C：180°Cオートクレーブ処理サンプル

FAS 処理石英ガラス上の水の接触角は 121° であったが、これは西野等の報告した値と一致しており^[20]、FAS 処理が適切に行われたことを示している。水滴の外観比較でも述べたが、100°Cオートクレーブ処理サンプルの水の接触角は、石英ガラスのそれよりも 6° ほど小さかった。仮に、ナノ粒子膜上の SAM の被覆率が 100%でない場合、部分的に水に対する濡れ性の良い表面が残ることとなる。その場合、ナノ粒子膜サンプルの濡れ状態は、水が微細構造の凹部に入り込むことで wenzel モードに近くなり、接触角は完全に FAS に覆われた平面よりも小さくなる可能性がある。

さらに、図 60 には FAS 処理サンプルの表面粗さ S_q と水の接触角との関係を示す。参考として、ナノ粒子膜を形成していない FAS 処理石英ガラスサンプルの値も合わせてプロットした。

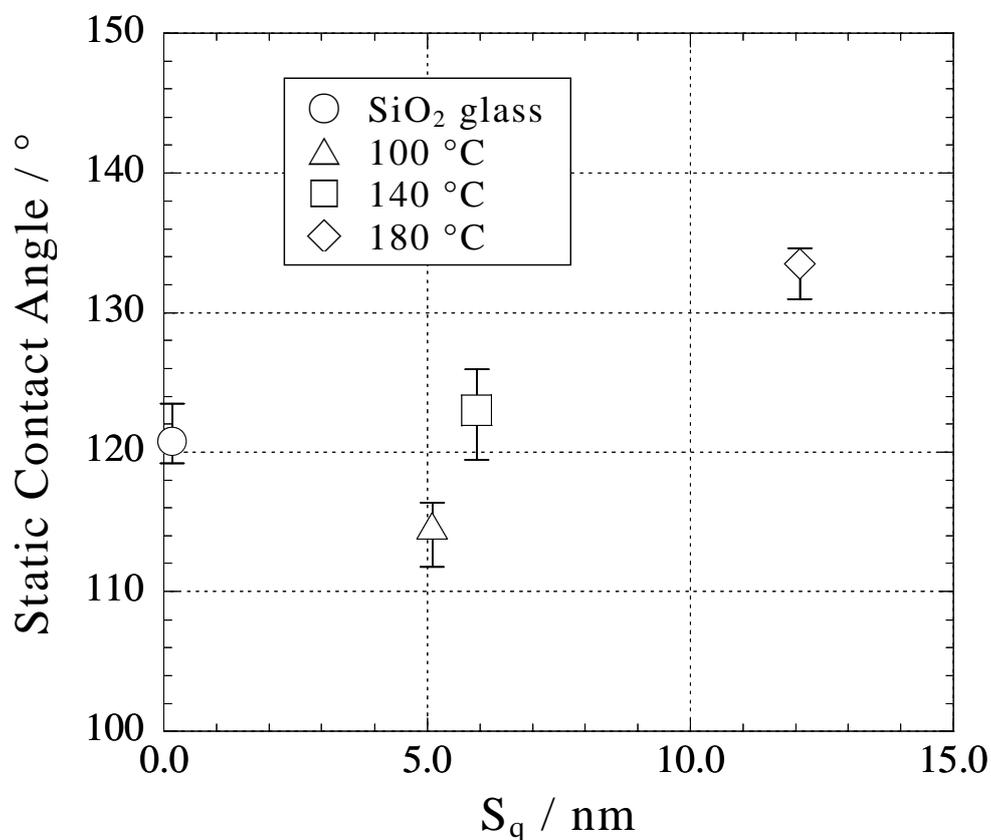


図 60 FAS 処理後の石英ガラスサンプルおよびナノ粒子サンプルの表面粗さ S_q と水の接触角との関係 (SiO₂ glass : 合成石英ガラスサンプル, 100°C : 100°Cオートクレーブ処理サンプル, 140°C : 140°Cオートクレーブ処理サンプル, 180°C : 180°Cオートクレーブ処理サンプル)

先にも述べたように、FAS 処理石英ガラスサンプルの S_q は 100°C オートクレーブ処理サンプルの S_q より小さいにもかかわらず、大きな接触角を示した。100°C オートクレーブ処理サンプルと 140°C オートクレーブ処理サンプルの S_q は 1nm ほどしか違わなかったが、水の接触角は 140°C オートクレーブ処理サンプルの方が 8° ほど大きく明確な違いを示した。180°C オートクレーブ処理サンプルは全サンプルの中で最も大きな S_q (12nm) を有していたが、水の接触角は 133.5° と、超撥水の

目安である 150° には及ばなかった。また、ナノ粒子膜サンプルにおいては、 S_q が大きいほど水の接触角は大きかったが、両者の間に直線関係は認められなかった。

5-9 動的濡れ性評価

これまで、静的な濡れ性の評価結果について述べたが、動的な濡れ性も重要であるため、本章では動的濡れ性の評価結果について述べる。主な動的濡れ性評価法には「拡張収縮法」と「滑落法（または傾斜法）」があるが、本研究では窓に付着した雨滴の挙動などに近い滑落法を用いて評価を行った。一般的に滑落法では $10\sim 20\ \mu\text{l}$ の水滴を用いて評価を行うことが多いため、本研究においても $20\ \mu\text{l}$ の水滴で測定を開始したが、サンプルを 90° まで傾斜しても水滴がサンプル表面から滑落しない場合が多かったため、水滴サイズを増加させて予備実験を行い、最終的に $40\ \mu\text{l}$ 、 $50\ \mu\text{l}$ および $60\ \mu\text{l}$ の水滴サイズで測定を行うこととした。

図 61 に FAS 処理後の各サンプルの転落角測定結果を示す。参考として、FAS 処理石英ガラスサンプルの転落角も合わせて示した。 100°C オートクレーブ処理サンプルの転落角はいずれの水滴サイズにおいても石英ガラスサンプルの転落角より大きく、また、オートクレーブ処理温度が高いゾルより調製したサンプルほど大きな転落角を示した。 180°C オートクレーブサンプルでは、 $40\ \mu\text{l}$ の水滴の転落角は、 74.2° に達した。さらに、同じサンプル上では、水滴サイズが大きいほど小さな転落角を示した。興味深いことに、表 6 と図 61 の結果は、水の接触角が大きいサンプルほど水滴の転落角が大きいことを示している。一般的には、大きな接触角を有する表面は小さな転落角を示すというイメージがあるが、本実験では異なる結果が得られた。

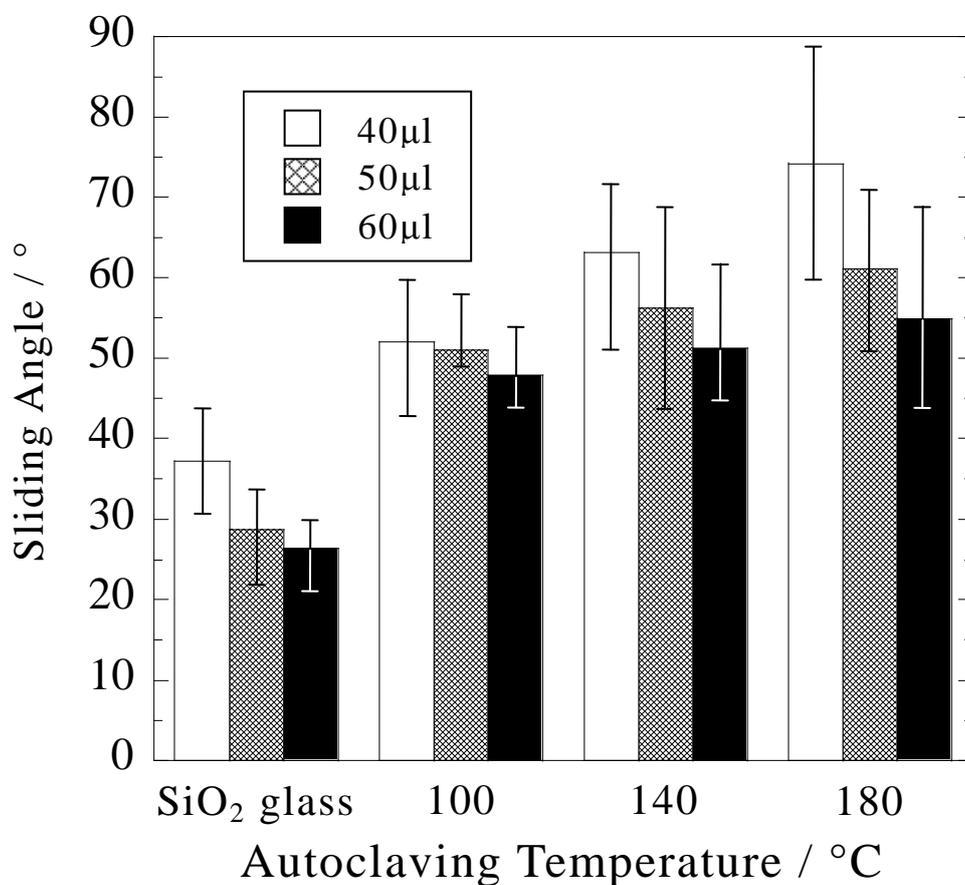


図 61 FAS 処理後の石英ガラスサンプルおよびナノ粒子サンプル上の水滴の転落角（測定法：滑落法，ステージ：連続傾斜，基板：合成石英ガラス）

図 62 には、FAS 処理石英ガラスサンプルおよびナノ粒子サンプル上に滴下した $40\mu\text{l}$ の水滴の、転落角測定における前進角・後退角変化を示す。本データは、各サンプルの 10 回の測定の中から、最も平均値に近い転落角を示した測定結果を、代表例としてそれぞれ抽出したものである。サンプルの傾斜が進むと前進角と後退角は異なる値となるため、水滴像からの接触角算出には、左右の接触角が異なる場合にも適用可能な Tangent 法を用いた。また、図中に各サンプルの転落角を

グレーの線で示し、グラフと共に各サンプルの転落角における水滴の画像も合わせて示す。

サンプルステージの傾斜角が 0° の場合、前進角と後退角は等しく、先に示した静的接触角の測定値と一致するように思えるが、実際には一致しなかった。これは水滴サイズが異なると、重力の影響で接触角も変わったからである。静的接触角測定では重力の影響を避けるため $2\mu\text{l}$ の水滴を用いたが、図 62 に示した実験結果は水滴が転落するよう $40\mu\text{l}$ の水滴を用いており、重力で水滴が変形するために接触角は小さな値となった。各サンプルとも傾斜角度が大きくなるにつれて、 θ_a は大きく、 θ_r は小さくなったが、 θ_a の増加は転落角に達する前に停止した。一方、ナノ粒子サンプルでは、 θ_r の減少は転落角付近で屈曲点を示し、屈曲点以降、変化はほぼなくなったが、石英ガラスサンプルでは、 θ_r の減少は転落角の手前でほぼ止まり、転落角以降で再びわずかな減少を示した。また、オートクレーブ処理温度に関わらず、ナノ粒子サンプルの転落までの $\theta_a \cdot \theta_r$ の変化の勾配はほぼ同じであったが、石英ガラスの勾配とは異なっていた。

オートクレーブ処理温度の違いに着目すると、オートクレーブ処理温度が高いほど、転落角における θ_a と θ_r の差は大きくなる傾向が見られた。これは、図 61 に示した通り、オートクレーブ処理温度が高いサンプルほど転落角が大きく、水滴の変形が大きいためであると考えられる。また、オートクレーブ処理温度にかかわらず、転落角付近での θ_r の値はおよそ 60° であった。

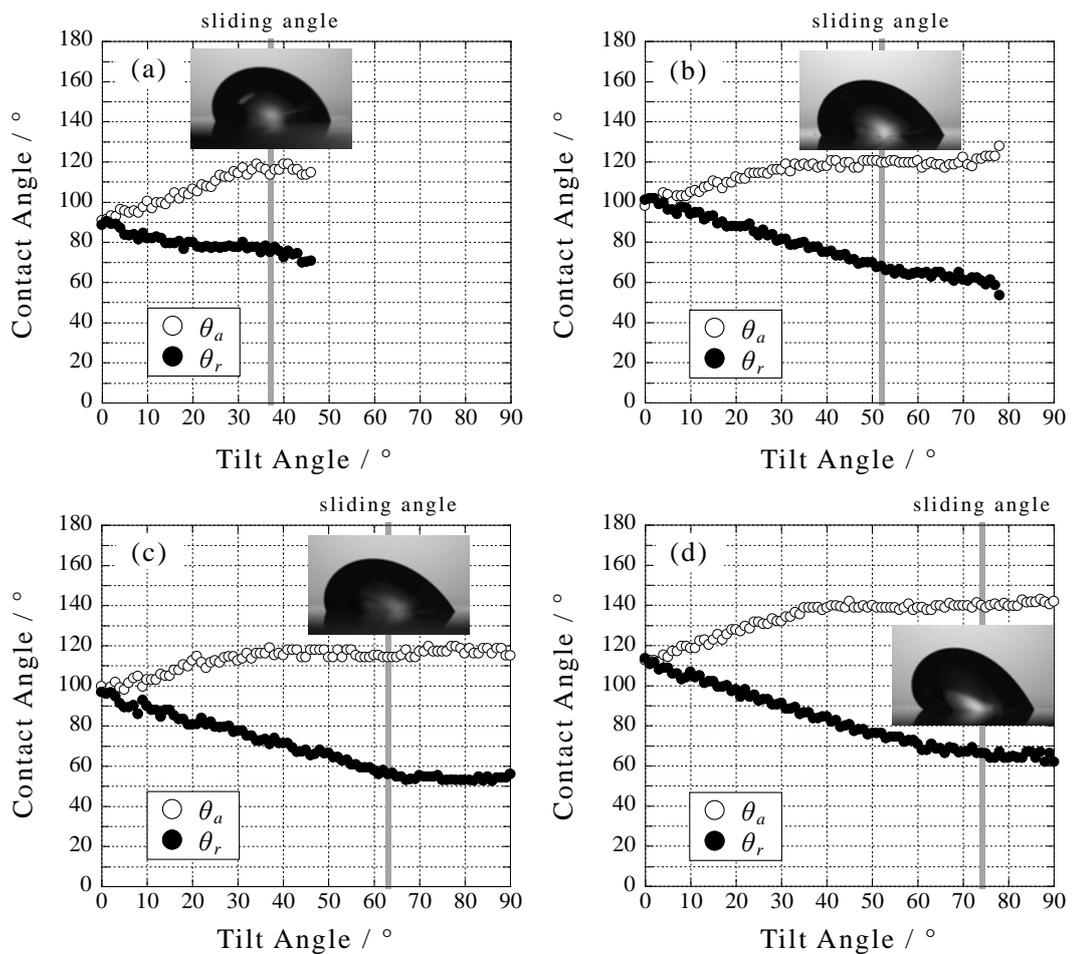


図 62 転落角測定における FAS 処理石英ガラスサンプルおよびナノ粒子サンプル上の水滴の前進角・後退角変化（測定法：滑落法，ステージ：連続傾斜，基板：合成石英ガラス，(a) 石英ガラスサンプル，(b) 100℃オートクレーブ処理サンプル，(c) 140℃オートクレーブ処理サンプル，(d) 180℃オートクレーブ処理サンプル）

式(8)を用い、FAS 処理後の石英ガラスサンプルおよびナノ粒子膜サンプルの、転落角における水滴の付着エネルギー E を求めた結果を図63に示す。水滴サイズの影響を検討するため、 E は40, 50 および 60 μl の各水滴サイズについて求めた。付着エネルギーは動的濡れ性の尺度の一つとなると考えられ、そのような尺度は材料を窓材などとして工業化する際に有用であると考えられる。転落角の大きさを反映し、100 $^{\circ}\text{C}$ オートクレーブ処理サンプルの E は、石英ガラスサンプルの

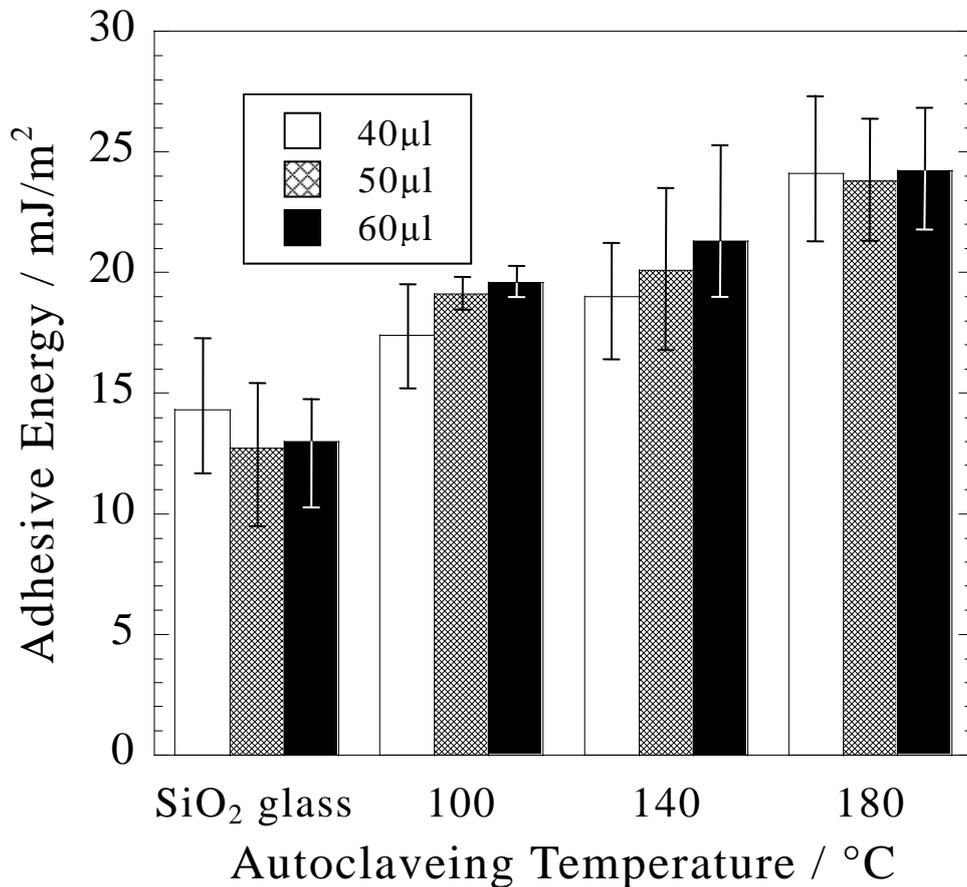


図 63 FAS 処理後の石英ガラスサンプルとナノ粒子サンプル上の水滴の付着エネルギー（測定法：滑落法，ステージ：連続傾斜，基板：合成石英ガラス）

E より大きく、また、成膜に用いたゾルのオートクレーブ処理温度が高いほど、大きな E を示した。水滴サイズと E の関係については、いずれのサンプルにおいても、水滴サイズが異なってもほぼ同じ付着エネルギーが得られ、 E は水滴サイズに依存しないことが明らかとなった。本結果は正田等が報告した結果と一致していた^[21]。

次いで、FAS 処理後の石英ガラスサンプルおよびナノ粒子サンプルについて、 θ_s と θ_r の差 $\Delta\theta$ を求めた結果を図 64 に示す。石英ガラスサンプルは、全サンプル中で最も小さな $\Delta\theta$ である 41° を示した。ナ

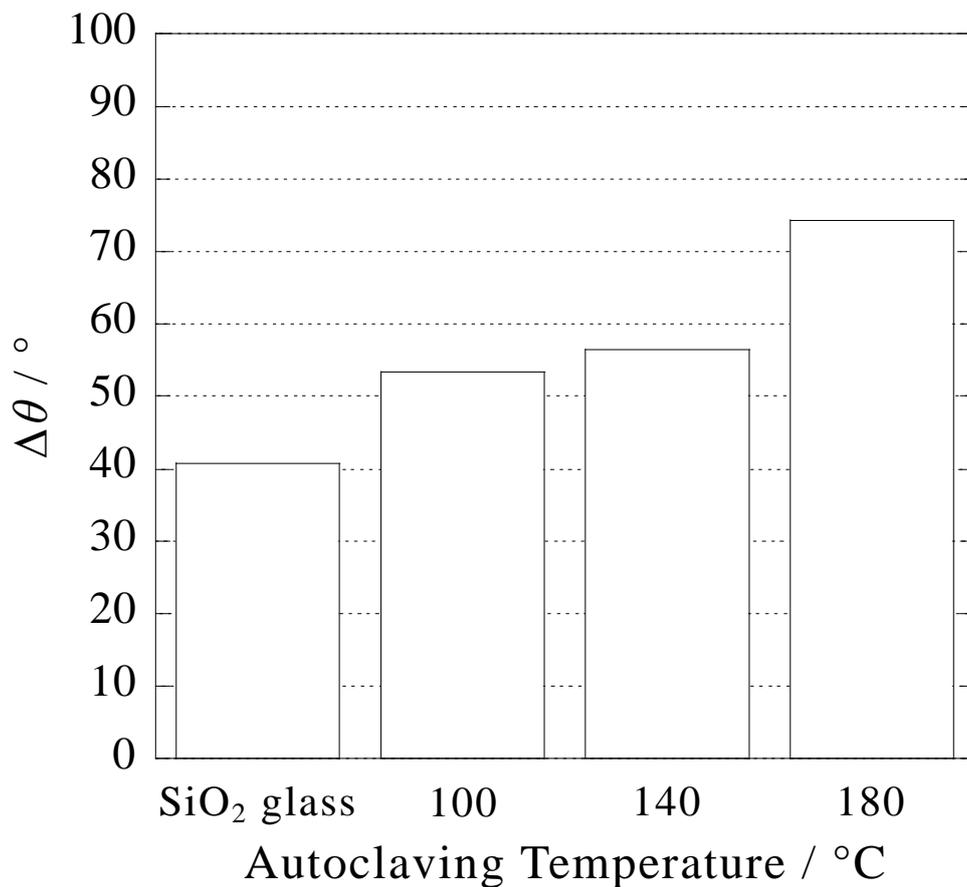


図 64 FAS 処理後の石英ガラスサンプルおよびナノ粒子サンプルの転落角における $\Delta\theta$ 比較 (基板: 合成石英ガラス)

ノ粒子サンプルの $\Delta\theta$ はオートクレーブ処理温度が高いほど大きく、100°Cオートクレーブ処理サンプルの $\Delta\theta$ は 53° であったのに対し、140°Cオートクレーブ処理サンプルの $\Delta\theta$ は 57°であり、180°Cオートクレーブ処理サンプルの $\Delta\theta$ は、すべてのサンプルの中で最も大きな74°であった。

Dettre, et al. は、 $\Delta\theta$ と表面粗さの間に強い関係性があることを指摘している^[22]。そこで、本研究では FAS 処理サンプルの表面粗さ S_q と $\Delta\theta$ との関係について検討を行った。図 65 に示した通り、石英ガラス基板を含む FAS 処理サンプルの $\Delta\theta$ は、サンプルの表面粗さに対し比例関係にあることが確認された。表 6 および図 60 に示した通り、ゾルのオートクレーブ処理温度が高いほど、得られる膜の水の接触角は大きかった。これらの結果を考え合わせると、本研究で作製したサンプルにおいては、表面粗さが大きいほど転落角が大きいといえる。このような濡れ性の原因は、ピン止め効果で説明できるかもしれない。もし、大きなナノ粒子による凸構造が水滴に突き刺さった状態となった場合、サンプル表面は強いピン止め効果を示すと考えられる。図 66 には、異なる粒径を有する FAS 処理ナノ粒子膜サンプル上に置かれた水滴の、濡れ状態の違いを説明するための模式図を示す。小さな粒径を有する MgF_2 ナノ粒子膜 (a) の場合も、大きな粒径を有する MgF_2 ナノ粒子膜 (b) の場合も、水滴は膜内部に吸い込まれず細孔中の空気と接していることから、濡れ状態としては Cassie-Baxter 状態であると考えられる。しかし、粒径の小さなサンプルの場合、その静的接触角から推測すると、やや Wenzel 状態に近いのではないかと考えられる。粒径の小さなナノ粒子サンプルの静的接触角は、粒径の大きなナノ粒子サ

ンプルの静的接触角よりも小さいにもかかわらず、粒径の小さなナノ粒子サンプルの転落角は、大きなナノ粒子サンプルよりも小さかった。これは、サンプルの表面粗さの違いによるものであると考えられる。粒径の小さなナノ粒子サンプルでは、粒子による凸構造が水滴の中に入り込んだとしても、あまり大きな抵抗とならず、ピン止め効果も小さい。一方、大きな粒径のナノ粒子サンプルでは、粒子の凸構造が水滴の中に深く入り込み、水滴が移動する際に抵抗となると考えられる。すなわち、大きな粒径のナノ粒子膜は強いピン止め効果を示すと考えられる。また、ナノ粒子膜は多孔質であるため、多くのナノサイズの気孔を有しており、それらのナノ気孔が転落角に影響を与えていることも考えられる。膜中のナノ気孔が毛管現象を発現して水を内部に吸い込んだ場合、突起と同様にピン止め効果を発現する可能性がある。水滴をサンプル上に長時間放置しても膜中に吸い込まれないことから、その影響は大きくないとは考えられるが、毛管現象がピン止め効果に寄与している可能性も考えられる。

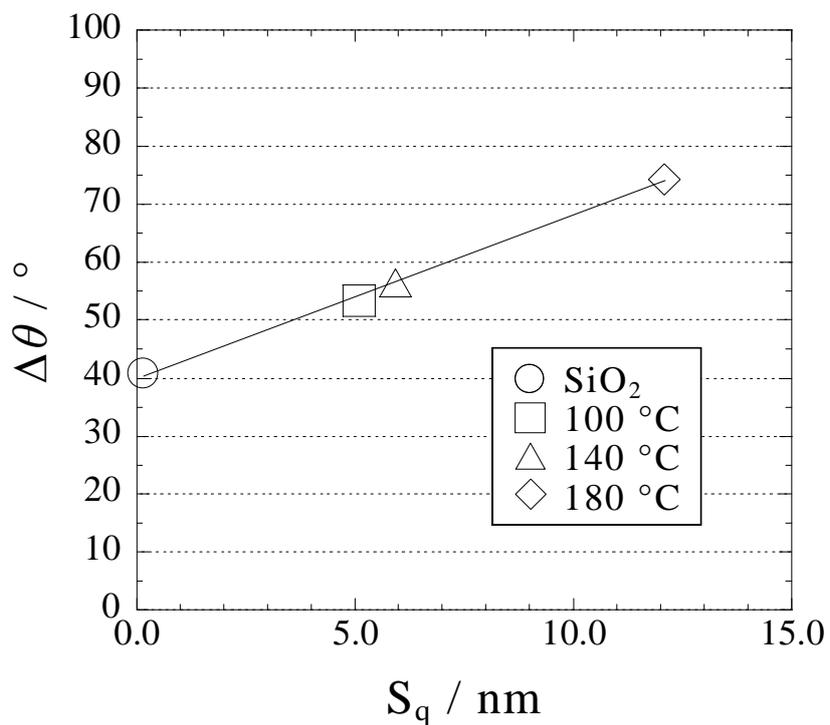


図 65 FAS 処理後の石英ガラスサンプルおよびナノ粒子サンプルの表面粗さ S_q と転落角における $\Delta\theta$ との関係（基板：合成石英ガラス）

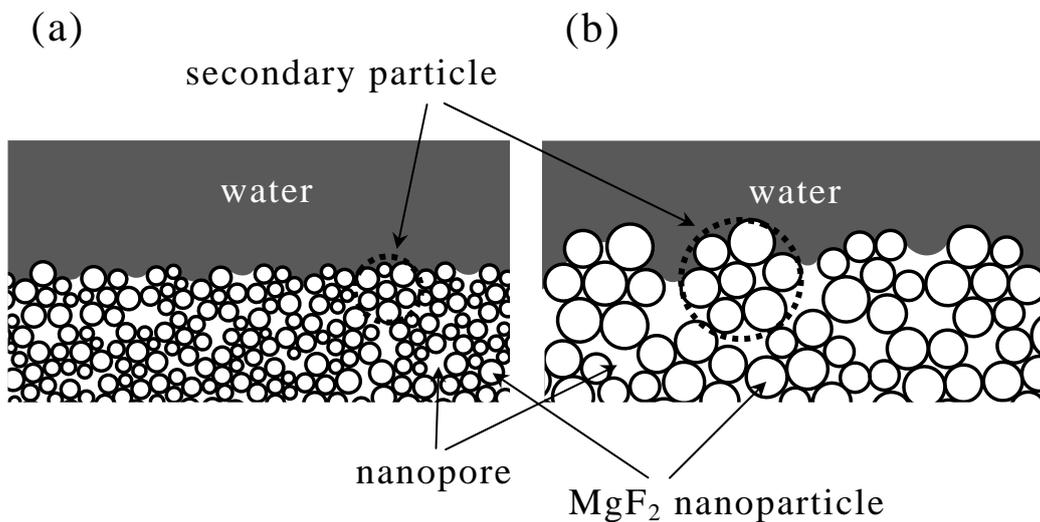


図 66 異なる粒径を有する FAS 処理ナノ粒子膜サンプルの水に対する濡れ状態の模式図（(a) 粒径の小さな MgF_2 ナノ粒子サンプルの濡れ状態，(b) 粒径の大きな MgF_2 ナノ粒子サンプルの濡れ状態）

5-10 表面自由エネルギーの算出

ナノ粒子サンプルの濡れの状態をより詳細に検討するため、水およびジヨードメタンを用いて、各サンプルの表面自由エネルギーの算出を試みた。ナノ粒子サンプルの表面自由エネルギーはサンプル固体表面の本当の表面自由エネルギーではないが、見かけの表面自由エネルギーとしてサンプルの表面性状を理解するのに役立つと考えた。測定は石英ガラスおよびナノ粒子サンプルの他、石英ガラス基板上にバインダー溶液を塗布したサンプルについても行った。これは、ナノ粒子サンプルにおいて FAS が共有結合を形成するのは、 MgF_2 表面ではなくバインダー表面だと考えられるからである。

FAS 処理後の各サンプルの、水およびジヨードメタンの接触角を表 7 に示す。測定はいずれも $2\mu\text{l}$ の液滴サイズで行い、同一サンプル上の異なる 10 点での測定から平均値を求めた。FAS 処理石英ガラスの水の接触角は 120.7° であり、ジヨードメタンの接触角は 87.2° であった。ナノ粒子サンプルについては、オートクレーブ処理温度が高いほど、水の接触角もジヨードメタンの接触角も高かった。 100°C オートクレーブ処理ゾルより調製したナノ粒子サンプルの水およびジヨードメタンの接触角は、それぞれ 114.7° と 90.4° であった。また、 180°C オートクレーブ処理ゾルより調製したナノ粒子サンプルの水の接触角は 133.5° であり、ジヨードメタンの接触角は 99.5° であった。バインダーコートサンプルの水の接触角は 106.7° であり、 100°C オートクレーブ処理ゾルより調製したナノ粒子サンプルの水の接触角よりも小さかった。

これら水およびジヨードメタンの接触角の値を基に、FAS 処理後の各サンプルの表面自由エネルギーを求めた結果を図 67 に示す。FAS 処理石英ガラス基板の表面自由エネルギーは 14.3mJ/m^2 であり、FAS 処理バインダーコートサンプルの表面自由エネルギーは 12.6mJ/m^2 であった。100°C オートクレーブ処理ゾルから調製した FAS 処理ナノ粒子サンプルの表面自由エネルギーは 12.6mJ/m^2 でバインダーコートサンプルと同じ値であった。ナノ粒子サンプルの表面自由エネルギーはゾルのオートクレーブ処理温度が高いほど小さくなり、180°C オートクレーブ処理ゾルから調製した FAS 処理ナノ粒子サンプルの表面自由エネルギーは 8.0mJ/m^2 であった。一方、表面自由エネルギーの成分比についてみると、FAS 処理石英ガラスおよび 180°C オートクレーブ処理ゾルから調製した FAS 処理ナノ粒子サンプルでは、h 成分は存在しないという結果が得られたが、FAS 処理バインダーコートサンプルは 2.4mJ/m^2 と全サンプルの中で最も大きな h 成分を示した。100°C オートクレーブ処理ゾルから調製した FAS 処理ナノ粒子サンプルの h 成分は 0.5mJ/m^2 であった。バインダーコートサンプルの表面自由エネルギーで大きな h 成分が確認されたことから、このような h 成分はバインダー表面と水との静電相互作用によるものと考えられ、バインダー表面に FAS 以外の官能基が存在した可能性も考えられる。また、ナノ粒子サンプルの表面自由エネルギーは、表面粗さの増加と共に濡れの状態が Wenzel 状態寄りから Cassie-Baxter 状態寄りに変化することにより減少したのではないかと考えられる。

表 7 FAS 処理後の各サンプルの水およびジヨードメタンの接触角

液体	接触角 (°)				
	基板 ^a	バインダー ^b	100°C ^c	140°C ^d	180°C ^e
水	120.7	106.7	114.7	123.0	133.5
ジヨードメタン	87.2	92.6	90.4	96.0	99.5

^a 基板：合成石英ガラス（φ 30 mm，厚さ = 3 mm）

^b バインダー：バインダーのみ塗布サンプル

^c 100°C：100°Cオートクレーブ処理サンプル

^d 140°C：140°Cオートクレーブ処理サンプル

^e 180°C：180°Cオートクレーブ処理サンプル

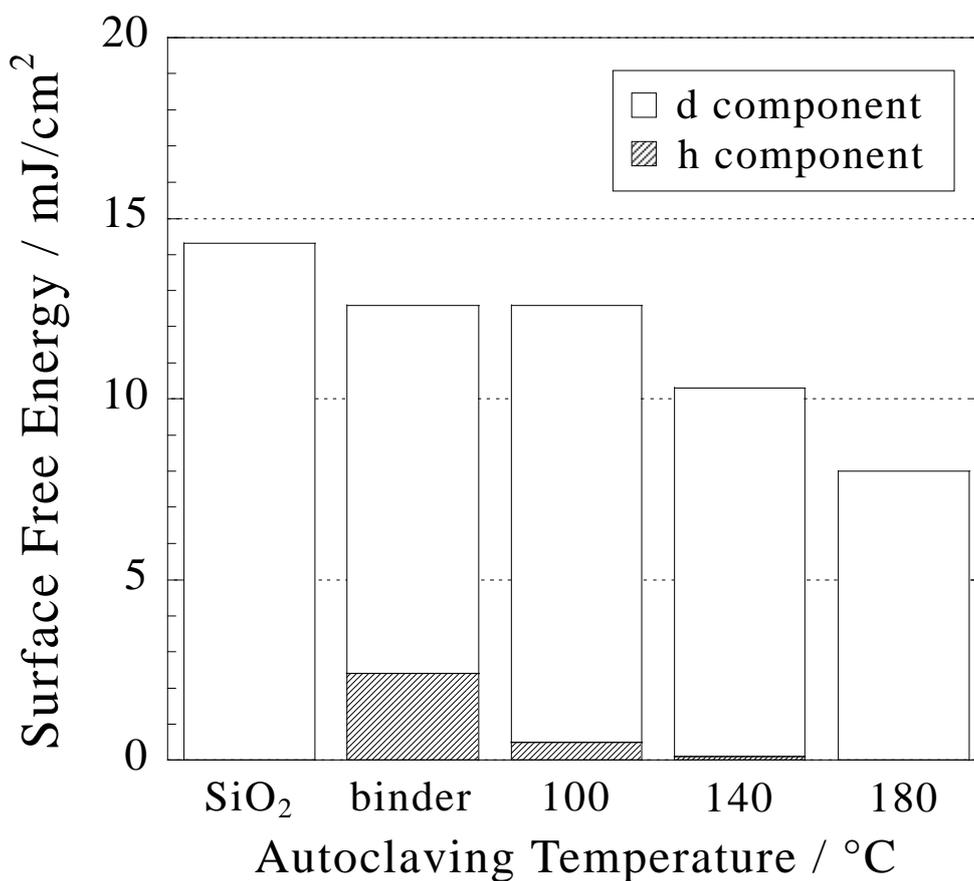


図 67 FAS 処理後の石英ガラスサンプル，バインダーコートサンプルおよびナノ粒子サンプルの表面自由エネルギー（基板：合成石英ガラス）

異なる粒径を有する FAS 処理ナノ粒子サンプル上に置かれた水滴の模式図を図 68 に示す。表面自由エネルギーが大きいことからわかるように、小さな粒径のナノ粒子サンプル上の水滴は、FAS 処理により撥水性を与えても、比較的多くのナノ粒子表面に接しており、それほど大きな接触角は示さない。これに対し、大きな粒径のナノ粒子サンプル上の水滴は小さな表面自由エネルギーを示すことから、粒径が小さい場合に比べて相対的に空気に触れている割合が増え、その結果、大きな接触角を示すものと考えられる。ただし、図 69 に示すように、ナノ粒子に対するバインダーの被覆が完全でないなどの理由で、膜表面の FAS による被覆が完全ではない場合、ナノ粒子の凸構造が水滴に突き刺さったり、ナノ気孔に毛管現象で水が浸入したりすることにより、大きなピン止め効果を示すものと考えられる。以上のことから、ナノ粒子膜サンプルでより小さな転落角を得たい場合、粒径の大きなナノ粒子膜に高い被覆率で FAS 処理による SAM を形成することが有効であると考えられる。

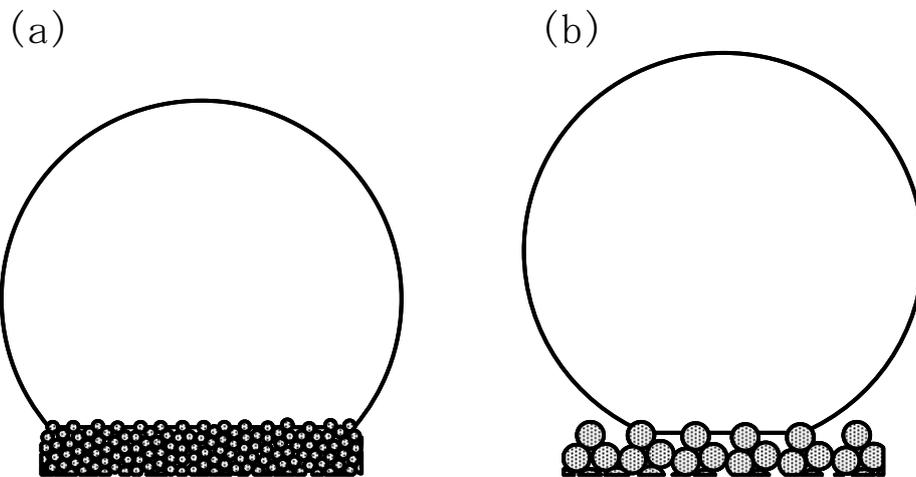


図 68 異なる粒径を有する FAS 処理ナノ粒子膜サンプル上の液滴の模式図 ((a): 粒径の大きな MgF₂ ナノ粒子サンプル上の液滴, (b): 粒径の小さな MgF₂ ナノ粒子サンプル上の液滴)

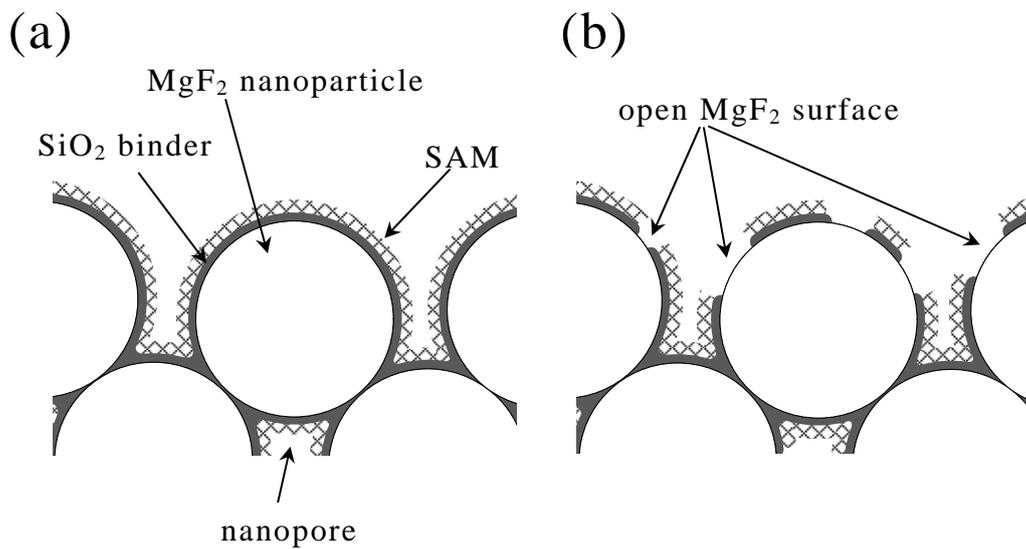


図 69 FAS 処理後のナノ粒子膜の状態 ((a): バインダーが MgF₂ ナノ粒子全体を被覆している場合, (b): MgF₂ ナノ粒子の一部が露出している場合)

5-11 結論

本研究では、100℃、140℃および180℃でオートクレーブ処理を行った MgF₂ゾルに TEOS をバインダーとして添加し、それらを合成石英ガラス基板上に塗布することにより、ナノ粒子膜を形成した。次いで、それらのサンプルに FAS13 を用いて SAM を形成し、撥水性を与えた後、静的および動的濡れ性の評価を行った。オートクレーブ後のゾルに含まれる MgF₂ ナノ粒子の粒度分布は 100℃処理サンプルで最も広く、また、平均粒子径 D_a は、オートクレーブ処理温度が高いほど大きかった。得られたナノ粒子サンプルは、FAS 処理により単波長側での透過率が若干下がったものの、いずれも透明で、外観からは FAS 処理の有無を区別することはできなかった。SPM で膜の RMS 表面粗さ S_q の測定を行ったところ、100℃オートクレーブ処理ゾルから調製したサンプルでは 5.09nm であったのに対し、180℃オートクレーブ処理ゾルから調製したサンプルでは 12.1nm と、オートクレーブ処理温度が高いほど S_q が大きくなっていることが確認された。また、FAS 処理は S_q に影響を与えないことも確認された。得られたサンプルの水およびジヨードメタンの静的接触角を測定したところ、いずれの液体に対しても、ナノ粒子サンプルではゾルのオートクレーブ処理温度が高いほど、大きな接触角を示した。ただし、水については、100℃オートクレーブ処理ゾルから調製した FAS 処理ナノ粒子サンプルの接触角 (114.7°) は、FAS 処理石英ガラスサンプルの接触角 (120.7°) よりも、若干小さかった。この原因として、ナノ粒子サンプルの FAS 被覆率が 100%に達していないことが考えられる。一方、滑落法による水に対する動的濡れ性評価

では、オートクレーブ処理温度が高いほど、大きな転落角を示した。これは、ゾルのオートクレーブ処理温度が高いほど、言い換えると、膜の表面粗さ S_q が大きいほど水滴が滑落しにくいということである。その原因として、膜表面の微細構造が水滴に入り込むことによるピン止め効果が考えられた。この傾向は、水滴サイズを変えても変わらず、同じナノ粒子サンプル上であれば、水滴の付着エネルギーは水滴サイズに関わらずほぼ同じであった。さらに、転落角の測定結果から θ_a と θ_r の差 $\Delta\theta$ を求めたところ、FAS 処理石英ガラスの $\Delta\theta$ が最も小さく、ゾルのオートクレーブ処理温度が高いサンプルほど大きな $\Delta\theta$ を示した。また、膜の表面粗さと $\Delta\theta$ との関係を調べたところ、両者の間には比例関係があることが確認された。

参考文献

- [1] W. Barthlott and C. Neinhuis, *Planta*, **202**, 1-8 (1997).
- [2] L. Feng, Y. Zhang, J. Xi, Y. Zhu, N. Wang, F. Xia, L. Jiang, *Langmuir*, **24**, 4114-4119(2008).
- [3] P.B. Clapham and M.C. Hutley, *Nature*, **244**, 281-282 (1973).
- [4] S. A. Wainwright, F. Vosburgh and J. H. Hebrank, *Science*, **202**, 747-749 (1978).
- [5] O. Watanabe, K. Kitamura, H. Maenami, H. Ishida, *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, 2318-2322 (2001).
- [6] T. Onda, S. Shibuichi, N. Satoh, and K. Tsujii, *Langmuir*, **12**, 2125-2127 (1996).
- [7] H. Li, X. Wang, Y. Song, Y. Liu, Q. Li, L. Jiang, and D. Zhu, *Angew Chem. Int. Ed.*, **40**, 1743-1746 (2001).
- [8] K. Tadanaga, K. Kitamuro, A. Matsuda and T. Minami, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **26**, 705-708 (2003).
- [9] E. Hosono, S. Fujihara, I. Honma, and H. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 13458-13459 (2005).
- [10] M. Nicolas, F. Guittard, and S. Geribaldi, *Angew Chem. Int. Ed.*, **45**, 2251-2254 (2006).
- [11] T. Young, *Trans. Faraday Soc.*, **96A**, 65-87 (1805).
- [12] R. N. Wenzel, *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 988-994 (1936).
- [13] A. B. D. Cassie, and S. Baxter, *Trans. Faraday Soc.*, **40**, 546-551 (1944).

- [14] N. Arimitsu, A. Nakajima, Y. Kameshima and K. Okada, Abst. Annual Meeting of the Ceram. Soc. Jpn., 71 (2007).
- [15] Z. Yoshimitsu, A. Nakajima, T. Watanabe and K. Hashimoto, Langmuir, **18**, 5818-5822 (2002).
- [16] T. Murata, H. Ishizawa and A. Tanaka, Appl. Opt., **50**, C403-C407 (2011).
- [17] K. Kojio, A. Takahara, K. Omote, and T. Kajiyama, Langmuir, **16**, 3932-3937 (2000).
- [18] E. Wolfram and R. Faust, "Wetting, Spreading and Adhesion", Ed. by J. F. Padday Academic Press, London, (1978) pp. 213-222.
- [19] D. K. Owens and R. C. Wendt, J. Appl. Polym. Sci., **13**, 1741-1747 (1969).
- [20] T. Nishino, M. Meguro, K. Nakamae, M. Matsushita and Y. Ueda, Langmuir, **15**, 4321 (1999).
- [21] M. Hikita, K. Tanaka, T. Nakamura, A. Takahara and T. Kajiyama, *J. Surf. Sci. Soc. Japan*, **26**, 559-563 (2005).
- [22] R. H. Dettre, R.E. Johnson Jr., Adv. Chem. Ser., **43**, 136-144 (1963).

第 6 章

総括

6-1 本論文の総括

第 1 章では、本研究の背景、目的および本論文の構成について述べた。

第 2 章「超低屈折率層形成技術の確立」では、超低屈折率膜実現のための成膜法の検討、使用する膜物質の選定および屈折率低減の方策について述べた。

本研究では、膜の構造を多孔質とすることで見かけの屈折率を低減することとし、これまで報告のあった多孔質膜の構造の中から、ナノ粒子が空隙を残しつつ膜の深さ方向に対して均一に堆積した構造を実現することとした。また、成膜法としては酸化物多孔質膜の作製法として実績のあるゾル-ゲル法を、膜物質としては真空紫外領域でも高い透過率を有し、アルカリ土類フッ化物の中でも屈折率が低い MgF_2 を選択した。さらに、ゾル-ゲル法による MgF_2 ナノ粒子合成プロセスに、独自の工夫としてオートクレーブ処理を導入することとした。その結果、 MgF_2 合成プロセスとオートクレーブ処理を組み合わせることで、一次粒子が空隙を残してネックで繋がった二次粒子が形成され、さらに二次粒子が空隙を残して均一に堆積することで、193nm で 1.25 以下という超低屈折率が得られるとともに、半導体露光装置でも十分使用

可能なほど光学損失が小さく、不均質の無い膜が形成可能となることを見出した。得られるナノ粒子膜の屈折率は、オートクレーブ処理温度を室温から 180°C まで変更することにより、1.41~1.17 ($\lambda = 193\text{nm}$) の範囲で変更することが可能であった。さらに、オートクレーブ処理がゾルの粘度を低下させることにより、制御可能な膜厚範囲を拡大することも見出した。

第 3 章「紫外光用反射防止膜の作製」では、ゾル-ゲル法を用いて形成した MgF_2 ナノ粒子層を有する、紫外光用反射防止膜の作製および評価結果について述べた。

ゾル-ゲル法により形成した MgF_2 ナノ粒子膜は、真空紫外領域においても 1.30 以下の超低屈折率を有しており、膜厚は塗布に用いるゾルの濃度を変更することで、屈折率を変化させることなく調整することが可能であった。 CaF_2 基板両面に CaF_2 の屈折率の平方根に一致するナノ粒子単層膜を形成することにより、真空紫外領域においても 99% を超える高い透過率が得られた。また、屈折率 1.18 ($\lambda = 193\text{nm}$) の MgF_2 ナノ粒子膜を最上層に配した 5 層反射防止膜を、石英ガラス基板上に形成したサンプルでは、193nm の光線に対し、入射角 58° で 0.6% という、従来反射防止膜の 1/3 に相当する低い反射率が得られた。また、単層膜サンプルに対する ArF レーザー ($\lambda = 193\text{nm}$) の連続照射では、半導体露光装置の投影レンズに十分使用可能な高いレーザー耐久性が確認された。さらに、 $\phi 300\text{mm}$ までの基板で良好な膜厚の面内膜厚均一が確認され、基板のサイズが膜厚に影響を及ぼさないことも確認された。これらの優れた特性により、本手法で作製した MgF_2 ナノ粒子膜

を用いた反射防止膜は、ArF 半導体露光装置の投影レンズに採用となった。

第4章「可視光用反射防止膜の作製」では、バインダーを加えた MgF_2 ナノ粒子層を有する可視光用反射防止膜の作製および評価結果について述べた。

MgF_2 ナノ粒子膜に SiO_2 バインダーを添加することで膜強度を向上し、工程適用性を向上することで、量産にも対応可能な 1.30 以下の超低屈折率を有する膜を形成可能なプロセスを確立した。また、紫外光用反射防止膜と同様に、ゾルの調製条件を変更することで任意の屈折率を有する膜の形成が可能であり、この性質を利用することで、特定波長で反射率が 0% となる単層反射防止膜を、種々の基板上に形成することができた。また、本技術で形成した超低屈折率層を多層反射防止膜の最上層に配することにより、反射防止波長範囲の広帯域化、帯域内の低反射率化、および反射防止可能光線入射角の広入射角化が可能となった。例えば、最上層にナノ粒子層を有する 9 層反射防止膜では、波長 650~450nm の範囲で 0.0098% という極めて低い平均反射率が得られた。このような特徴はデジタルカメラの交換レンズの性能向上に好適であることから、超低屈折率層を導入した反射防止膜を一眼レフカメラ用の交換レンズに適用し、撮影を行ったところ、顕著なゴースト・フレアー低減効果を確認することができた。その優れた反射防止性能により、本技術を導入した可視光用反射防止膜は「ナノクリスタルコート」として、2005 年に望遠レンズに搭載された。本レンズは、1.30 以下の超低屈折率層を有する反射防止膜が適用された、世界初のカメラ

ラ用レンズである。現在では、ナノクリスタルコートを搭載した交換レンズは 20 機種に達しているほか、顕微鏡の対物レンズにも採用され、顕微鏡による観察像のコントラスト向上に貢献している。

第 5 章「ナノ粒子膜の濡れ性制御」では、FAS 処理により撥水性を付与したナノ粒子膜サンプルの静的・動的濡れ性について評価を行った結果について述べた。

濡れをコントロールするには材料表面の化学的組成だけでなく、表面の微細構造を制御することが重要である。そこで、本研究では MgF_2 ナノ粒子膜の成膜技術と、撥水性を付与するための FAS 処理とを組み合わせ、膜の表面粗さ S_q と静的・動的濡れ性との関係について評価を行った。ゾルのオートクレーブ処理温度を上げると、 MgF_2 ナノ粒子の平均粒子径 D_a は大きくなり、得られる膜の S_q も大きくなった。得られたナノ粒子膜サンプルはいずれも透明で、FAS 処理による明確な外観の変化は認められず、 S_q も変化しなかった。FAS 処理ナノ粒子膜サンプルの水およびジヨードメタンの静的接触角は、オートクレーブ処理温度が高いほど大きくなった。ただし、 $100^\circ C$ オートクレーブ処理ゾルから調製したサンプルの水の接触角は、FAS 処理石英ガラスサンプルの接触角よりもわずかに小さかった。この原因として、ナノ粒子サンプルの FAS による被覆が完全ではないことが考えられた。一方、滑落法による動的濡れ性評価では、ゾルのオートクレーブ処理温度が高いほど、水の転落角が大きくなった。その原因として、膜表面の微細構造が水滴に入り込むことによるピン止め効果が考えられた。また、水滴の付着エネルギーについては、同じサンプル上であれば、水滴サイ

ズに関わらずほぼ同じ値が得られた。さらに、転落角の測定結果から前進角と後退角の差 $\Delta\theta$ を求めたところ、FAS 処理石英ガラスの $\Delta\theta$ が最も小さく、ゾルのオートクレーブ処理温度が高いサンプルほど $\Delta\theta$ も大きかった。膜の表面粗さと $\Delta\theta$ の間には比例関係があることが確認された。

本章「総括」においては、本論文の各章で述べた研究成果を要約して述べた。

6-2 今後の反射防止膜の発展について

近年、反射防止技術は性能的に飽和状態にあり、成熟技術と捉えられていたが、本技術の登場によって性能面でのブレークスルーをもたらすことができたことから、今後、光学薄膜の研究開発を活性化するための布石になるものと期待している。また、これまで主に大型基板への低コスト成膜法として捉えられてきたウェットプロセスに対して、光学薄膜の高精度化・高性能化への応用の道を開いたことは、産業的に見ても意義深い成果であると考ええる。実際、本研究の成果が製品に適用されてから数年後には、他社からもウェットプロセスにより形成した超低屈折率膜を用いた高性能反射防止膜が登場してきており、今後の薄膜業界の動向が注目される。また、研究分野ではインプリントを中心として様々な反射防止構造の形成法が検討されており、より革新的な技術が確立・製品適用されるものと期待している。現在、一般的な反射防止膜の平均反射率は0.2~0.5%程度であるが、近い将来、1桁低い反射率が一般的になる日が来るかもしれない。特に、太陽光発電を中心としたエネルギー分野では、エネルギーの変換効率を上げるために太陽電池の光電変換効率だけでなく、システム全体の効率向上も図られており、超低反射表面の実現は重要な開発項目の一つとなっている。今後、エネルギー分野における高性能反射防止膜の開発ニーズが、さらに高まっていくことも十分考えられる。

現在、本技術を適用した製品は、半導体露光装置用投影レンズ、デジタルカメラ用交換レンズおよび顕微鏡用対物レンズであるが、その優れた反射防止性能、基板形状適応性および高い生産適用性は、あら

ゆる光学製品の性能向上にきわめて有効であると考えられることから、
今後も本技術の特長を生かし、さらなる適用拡大に努めていきたいと
考えている。

著者発表の論文・特許など

公表論文

1. T. Murata, H. Ishizawa, I. Motoyama and A. Tanaka, J. Sol-Gel Sci. Technol., “Investigations of MgF₂ optical thin films prepared from autoclaved sol,” **32**, 161-165 (2004).
2. T. Murata, H. Ishizawa, I. Motoyama and A. Tanaka, “Preparation of high-performance optical coatings with fluoride nanoparticle films made from autoclaved sols,” Appl. Opt., **45**, 1465-1468 (2006).
3. T. Murata, H. Ishizawa, I. Motoyama and A. Tanaka, “Investigation of MgF₂ optical thin films with ultralow refractive indices prepared from autoclaved sol,” Appl. Opt., **47**, 246-250 (2008).
4. T. Murata, H. Ishizawa, and A. Tanaka, “High-performance antireflective coatings with a porous nanoparticle layer for visible wavelengths,” Appl. Opt., **50**, C403-407 (2011).
5. T. Murata, J. Hieda, N. Saito and O. Takai, “Wettability of MgF₂ Porous Nanoparticle Layers Covered with Fluoroalkylsilane Self-Assembled Monolayer,” J. Ceram. Soc. Japan, **119**, 591-594 (2011).
6. T. Murata, J. Hieda, N. Saito and O. Takai, “Wettability Characterization of Transparent MgF₂ Nanoparticle Coatings with SiO₂ Binder Covered with Fluoroalkylsilane Self-Assembled Monolayers,” J. Sol-Gel Sci. Technol., **60**, 125-130 (2011).

投稿中論文

1. T. Murata, J. Hieda, N. Saito and O. Takai, "Preparation and wettability examinations of transparent SiO₂ binder-added MgF₂ nanoparticle coatings covered with fluoro-alkyl silane self-assembled monolayer," Appl. Opt., under review.

参考論文

1. H. Ishizawa, S. Niisaka, T. Murata and A. Tanaka, "Preparation of MgF₂-SiO₂ thin films with a low refractive index by a solgel process," Appl. Opt., **47**, 200-205 (2008).

雑誌報告

1. 「“ナノ粒子膜”による高性能光学薄膜の作製」
村田 剛, 日本機械学会誌, **111**, 54 (2008) .
2. 「フッ化物ナノ粒子を用いた高性能光学薄膜の開発」
村田 剛, O plus E, **345**, 855-859 (2008).
3. 「フッ化物ナノ粒子を用いた超高性能反射防止膜の開発」
村田 剛, 光学, **40**, 17-23 (2011).
4. 「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」
村田
剛, 日本写真学会誌, **73**, 243-248 (2010).

国内学会

1. 第 51 回応用物理学関係連合講演会 光設計研究グループシンポジウム 招待講演 (2004)
2. 日本光学会主催年次学術講演会 (OJ2004) 光設計賞授賞式 光設計大賞受賞講演 (2004)
3. 日本光学会主催 第 34 回光学シンポジウム (2009)
4. 光設計研究グループ主催 第 43 回研究会 (2009)
5. 2010 年度日本写真学会年次大会 日本写真学会技術賞受賞記念講演 (2010)

国際学会

1. “Investigations of MgF_2 Optical Thin Films Prepared from Autoclaved Sol”
T. Murata, H. Ishizawa, I. Motoyama and A. Tanaka
XII International Workshop on Sol-Gel Science and Technology (2003)
2. “Preparation of high performance optical coatings with fluoride-nano-particle films made from autoclaved sols”
T. Murata, H. Ishizawa, I. Motoyama and A. Tanaka
Topical Meeting on Optical Interference Coatings (2004)
3. “Investigations of MgF_2 optical thin films with ultra-low refractive indices prepared from autoclaved sols”
T. Murata, H. Ishizawa and A. Tanaka
Topical Meeting on Optical Interference Coatings (2007)

4. “Designs of Antireflective Coatings with Ultra-Low Refractive Index Layers for ArF Laser”
T. Murata, H. Ishizawa and A. Tanaka
6th International Conference on Optics-Photonics Design & Fabrication 主催：日本光学会 光設計研究グループ (2008)
5. “New Antireflective Coatings with Porous Nanoparticle Layers”
T. Murata
7th International Conference on Optics-Photonics Design & Fabrication 主催：日本光学会 光設計研究グループ 招待講演 (2010)

賞歴

1. 第7回 (2004年) 光設計大賞「フッ化物ナノ粒子膜による高性能光学薄膜の作製」 主催：日本光学会 光設計研究グループ
2. 2010年度 日本写真学会技術賞「ナノクリスタルコートの開発」
主催：日本写真学会

日本特許

1. 特開平 10-221502
2. 特開平 10-319209
3. 特開 2000-85025
4. 特開 2002-296403
5. 特開 2004-302112

6. 特開 2004-302113
7. 特開 2005-114400
8. 特開 2005-284040
9. 特開 2006-301519
10. 特開 2007-93894
11. 特開 2008-233284
12. 特開 2009-008901
13. 特開 2010-015186

国際特許

1. W001/023914
2. W002/018982
3. W02006/030848

著書

1. 監修 西井準治・菊田久雄：“ナノ構造光学素子開発の最前線”
3章「フッ化マグネシウムナノ粒子を用いたナノクリスタルコー
ートの作製」，CMC 出版，pp.46-58（2011）

謝辭

謝辞

本論文をまとめるにあたり、始終懇切なるご指導とご鞭撻を賜りました名古屋大学大学院工学研究科の高井治教授に、心からの感謝の意を表します。また、稗田純子助教（現 東北大学金属材料研究所）には、濡れ性評価用サンプルの作製において多大なるご協力を頂きました。深く感謝致します。

また、本論文に対して、同大学エコトピア科学研究所の齋藤永宏教授、同大学大学院工学研究科の興戸正純教授、梅原徳次教授、黒田健介准教授より、副査として論文内容についてご討論頂くとともに、有益なるご助言を頂きました。厚く御礼申し上げます。

さらに、本技術の製品適用にご尽力いただき、なおかつ名古屋大学大学院への入学の機会を与えて下さった、(株)ニコンの長塚淳本部長および秋山貴之マネジャーに心から感謝致します。

研究を進めるにあたっては、サンプル作製および評価において、(株)ニコンの米山健司様や平木信一様をはじめとするナノ粒子膜チームのメンバーに、多大なるご協力を頂きました。皆様の協力なしには、本研究の成果をまとめることはできませんでした。加えて、エスアイアイ・ナノテクノロジー（株）の辻川葉奈様には、SPM によるサンプルの表面観察において、ご協力と的確なアドバイスを頂きました。心より御礼申し上げます。

投稿論文の執筆にあたっては、上智大学の Frank Scott Howell 教授および (株)ニコン・アンド・エシロールインターナショナル・ジョイントリサーチセンターの今野邦男様に英語の校正をして頂くとともに

に、細やかなアドバイスを頂きました。お二人のご支援がなければ、論文の投稿により多くの時間を費やさなくてはならなかったでしょう。心から感謝致します。

本論文の執筆にあたっては、(株)ニコン・アンド・エシロールインターナショナル・ジョイントリサーチセンターの田中彰社長ならびに石川彰様より、適切なお助言を頂くとともに、常に暖かい励ましを頂きました。特に田中社長には、研究開始当初より変わらぬご指導・ご鞭撻を頂き、また、学位の取得を強く勧めて頂きました。深く感謝致します。

最後に、学位取得と博士論文の執筆に理解を示し、健康に気遣って陰で支えてくれた妻に、心から感謝の意を表します。

2012年3月