

# 仙台市既存放射光施設活用事例創出事業 (トライアルユース事業)

## 課題名

放射光を用いた光学薄膜中の細孔評価による  
光学特性改善への取組み

アヒコファインテック株式会社

# 放射光を用いた光学薄膜中の細孔評価による 光学特性改善への取組みに関する報告内容

**1. 背景及び目的**

**2. サンプル作製及び放射光を用いた測定方法**

**3. 斜入射小角X線散乱測定(GISAXS)を用いたサンプル測定結果**

**4. まとめ及び今後の展開**

# 背景

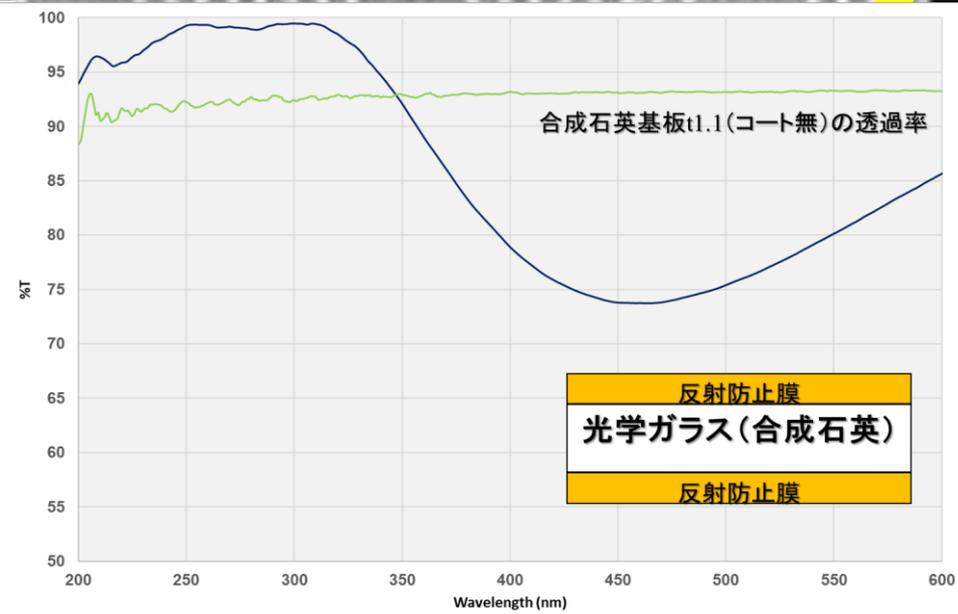
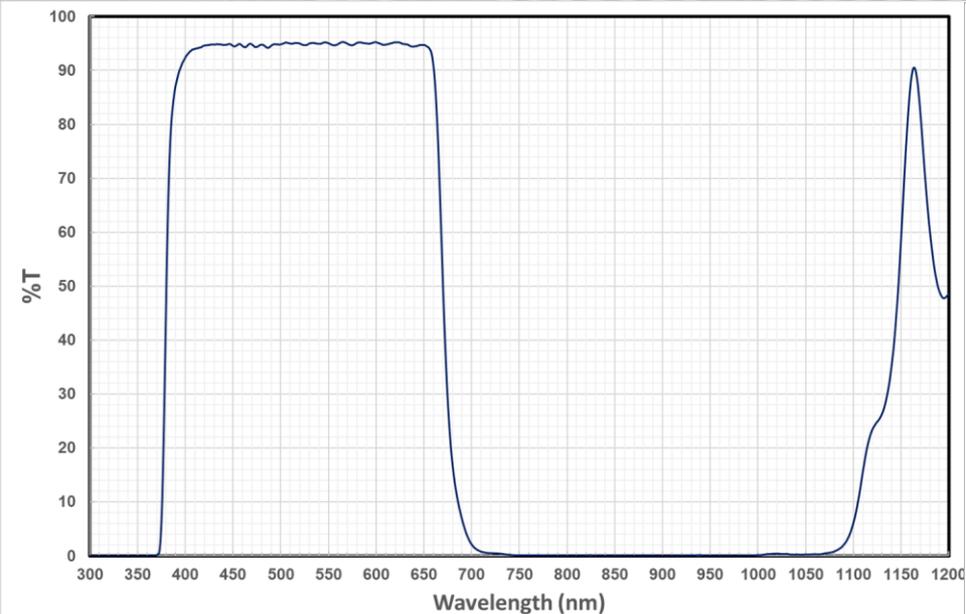
産業用途として**精密研磨加工された**アモルファス・単結晶・多結晶と様々な構造を有する光学デバイス用基板上への**光学多層膜**の学術的な理解及びその知見を用いた更なる光学薄膜堆積技術の発展は重要である。

# 精密研磨加工された基板上へ堆積された光学多層膜

鏡面化  
された  
基板

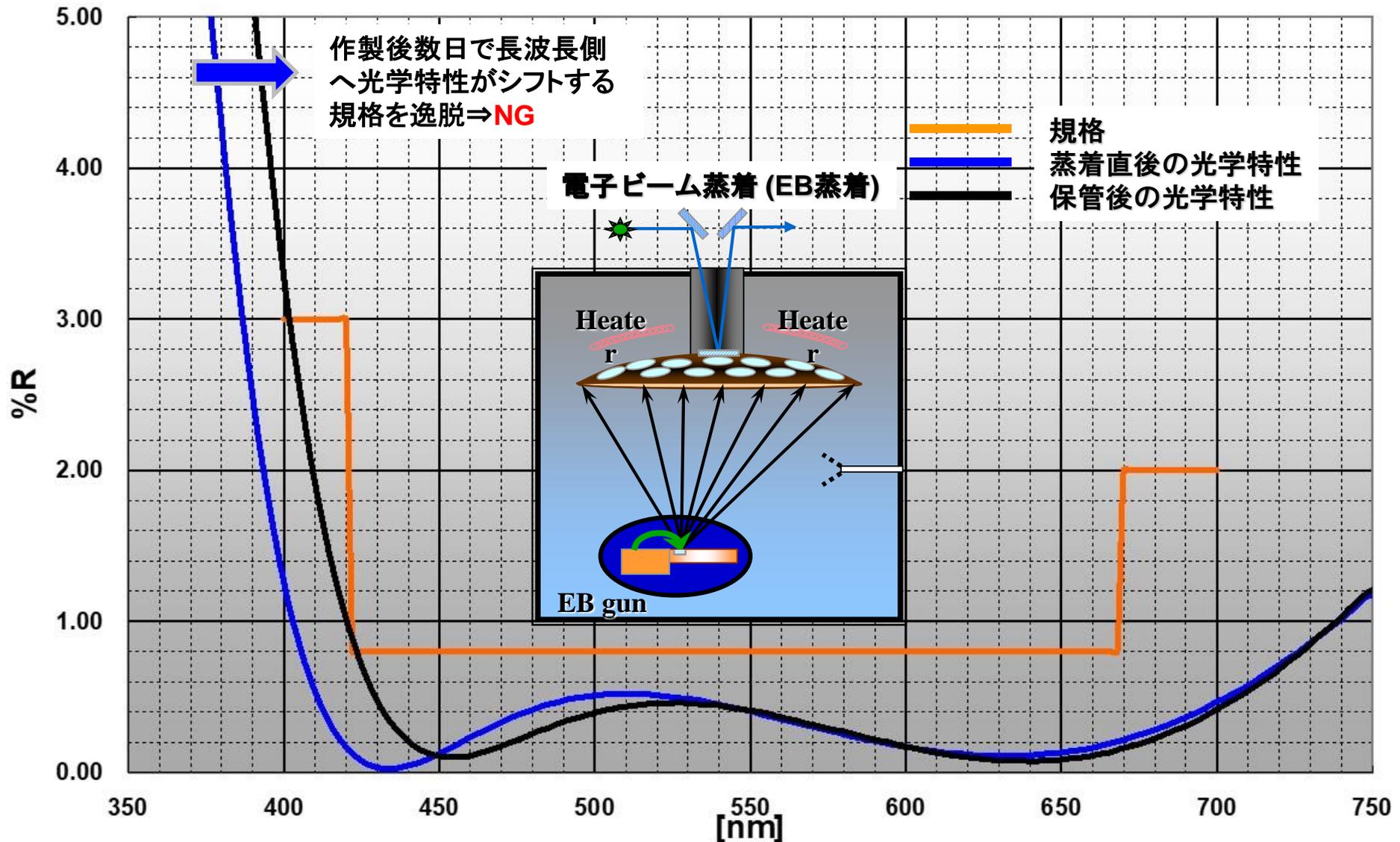
光学多層膜

可視光・UV光・レーザーCW・パルスレーザー etc.



# EB蒸着で作製した光学薄膜の課題

## 3層反射防止膜の光学特性



# 現状における課題克服対策及び本実験の目的

## 現状における課題克服のための対策(一般的)

- 光学特性に関する仕様の波長帯域幅よりも広い光学設計で作製する
- 経時的に長波長側シフトすることを考慮してあらかじめ規格よりも短波長側へ光学特性をシフトさせておく。

ただし、余裕ある光学設計は層数増加を招く。また顧客規格よりも厳しい社内規格はそれを逸脱した場合、極端な歩留まり低下を招くことが問題でいずれもコストUPとなる



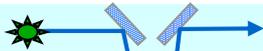
基本的に上記の対策は根本対策ではないので電子ビームで作製された光学薄膜に存在する細孔数やその大きさを可能限り小さくする必要がある。



Spring-8による斜入射小角X線散乱測定(GISAXS)を用いて光学薄膜に存在する細孔の様子を捉え、さらに細孔への水分の出入れにより可逆的に散乱が変化する様子を確認することで細孔と水分との関連性を評価できる方法を確立する。  
最終的には本方法を用いて光学薄膜堆積の最適条件を探索する。

# 斜入射小角X線散乱測定へ供する光学薄膜試料

## 電子ビーム蒸着 (EB蒸着)

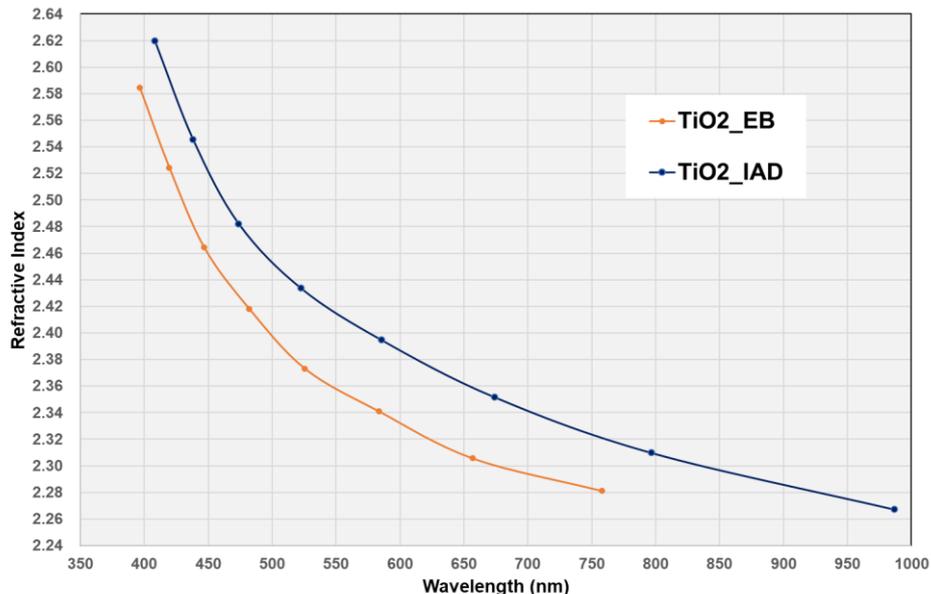


細孔が多く存在する膜

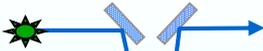
TiO<sub>2</sub>膜  
厚み:500nm

SiO<sub>2</sub>膜  
厚み:500nm

基板:合成石英



## イオンアシスト型 電子ビーム蒸着 (IAD蒸着)

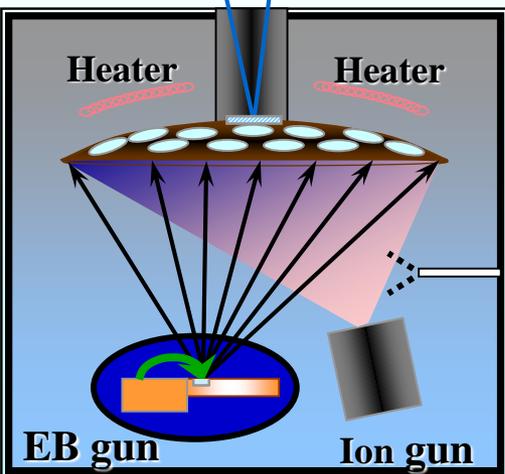
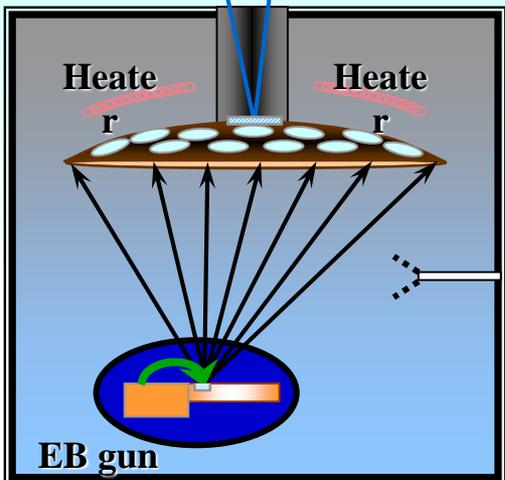
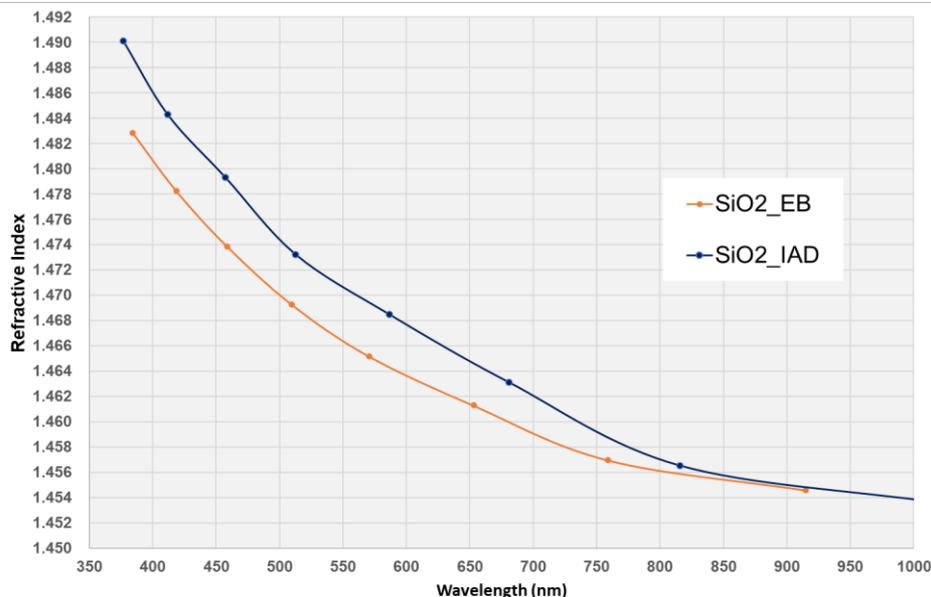


細孔の極端に少ない膜

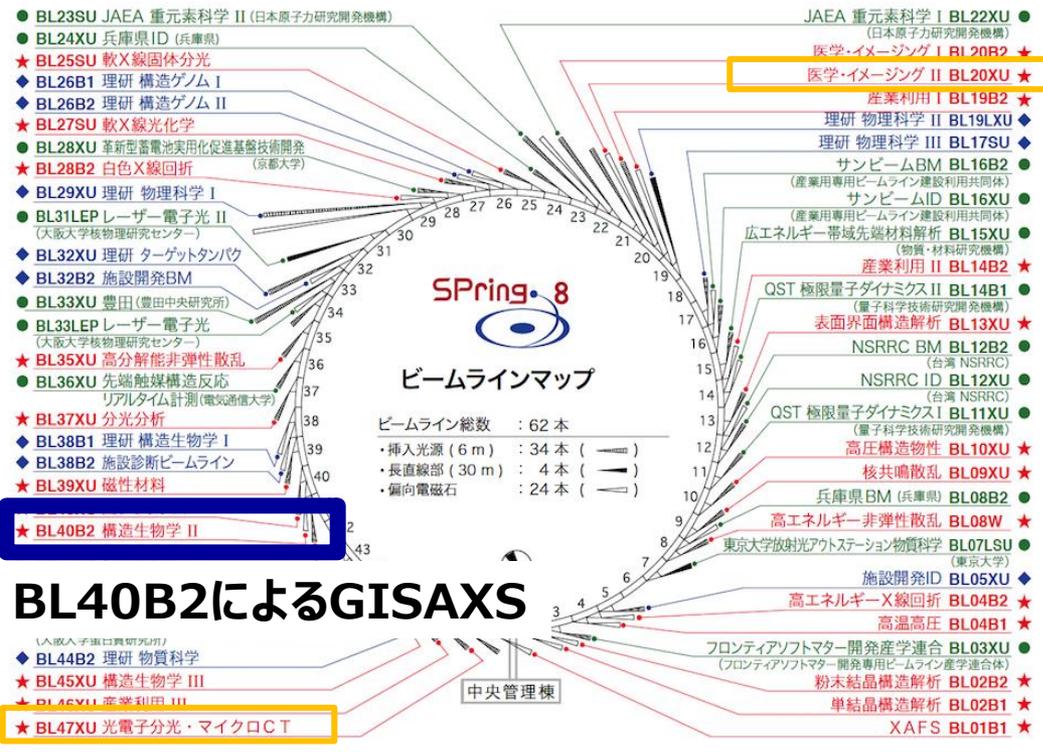
TiO<sub>2</sub>膜  
厚み:1000nm

SiO<sub>2</sub>膜  
厚み:1000nm

基板:合成石英



# 光学薄膜の斜入射小角X線散乱測定(GISAXS)



## BL20XUによるX線CT



## BL47XUによるX線マイクロCT

# 光学薄膜の斜入射小角X線散乱測定(GISAXS)

## 測定条件

ビームライン BL40B2

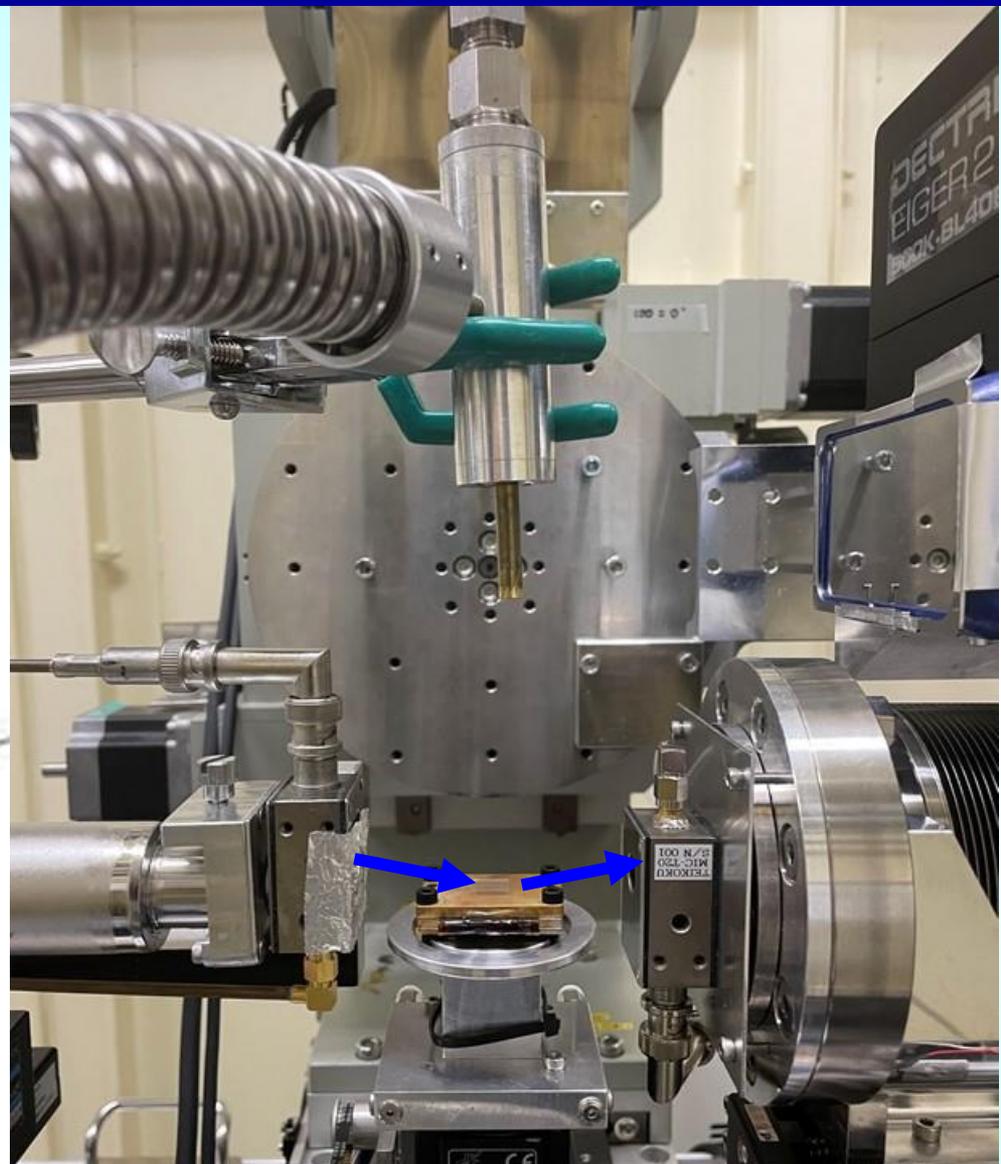
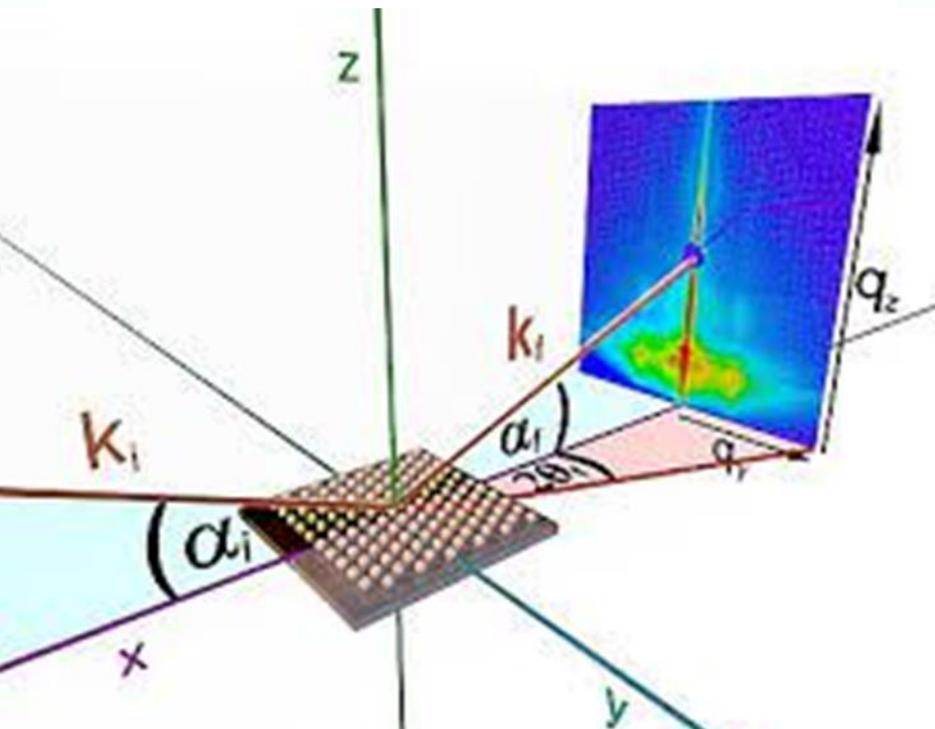
X線エネルギー 12.4keV

カメラ距離 2103mm

検出器 PILATUS 2M

露光時間 30秒

試料傾角 0.20度 (臨界角以上)



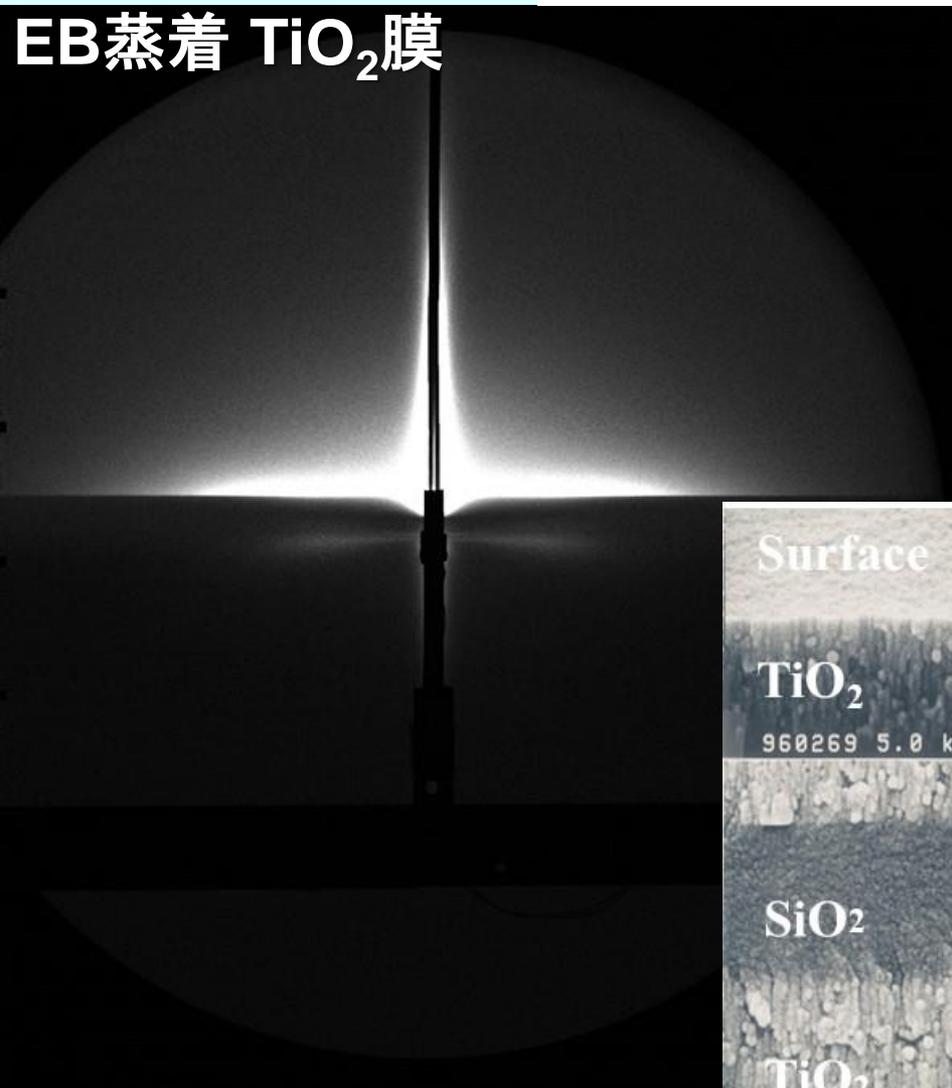
測定試料 : EB蒸着 TiO<sub>2</sub>膜&SiO<sub>2</sub>膜 IAD蒸着 TiO<sub>2</sub>膜&SiO<sub>2</sub>膜

測定手順 : 25°C 湿度18%⇒150°C加熱⇒30°C 湿度18%⇒30°C 湿度95%

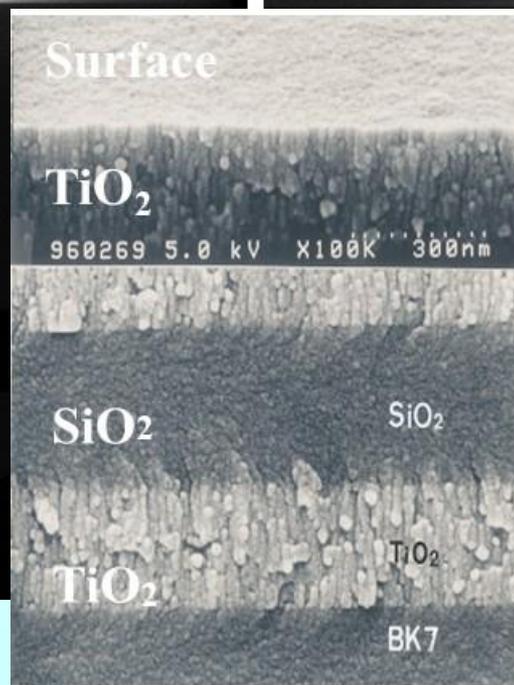
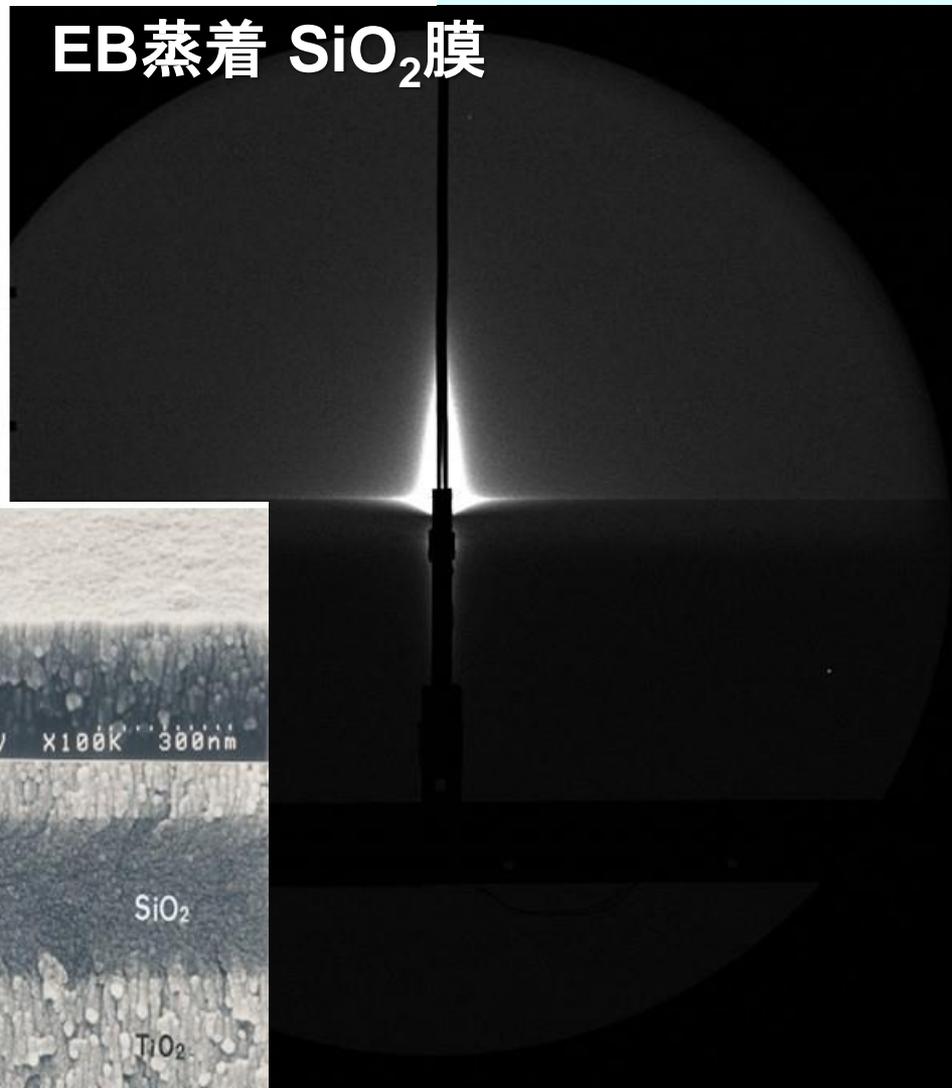
# 各光学薄膜における斜入射小角X線散乱像

25°C 湿度18%の環境下で測定

EB蒸着 TiO<sub>2</sub>膜



EB蒸着 SiO<sub>2</sub>膜



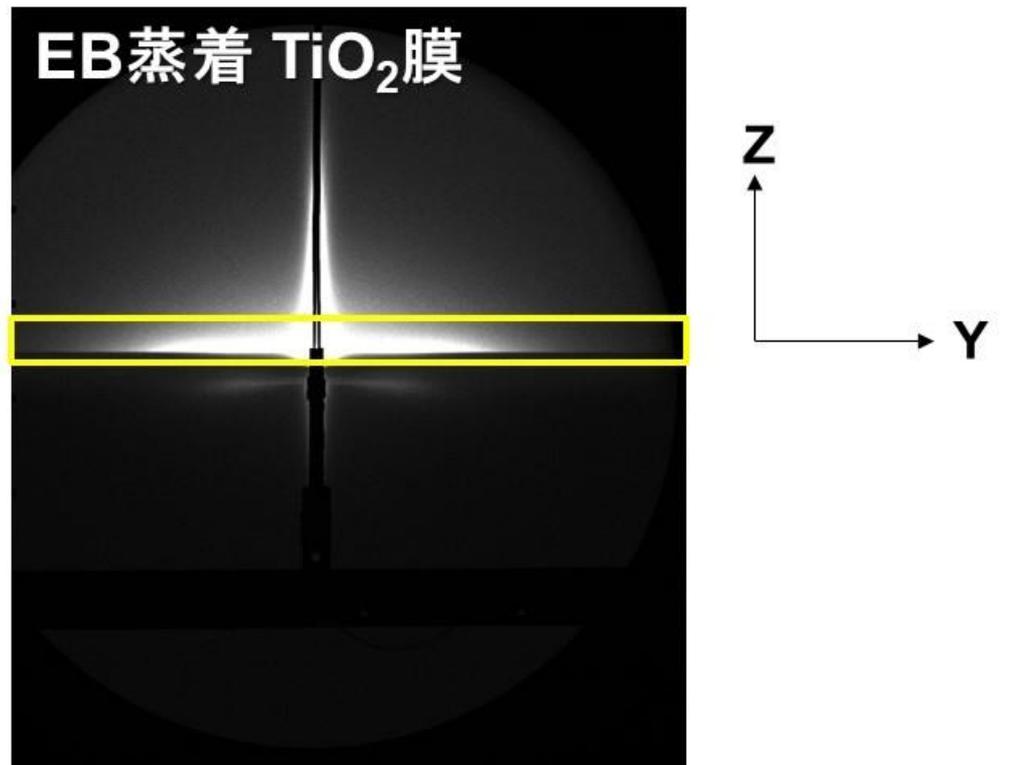
# 各光学薄膜における斜入射小角X線散乱像を用いた解析方法

測定試料：EB蒸着 TiO<sub>2</sub>膜&SiO<sub>2</sub>膜 IAD蒸着 TiO<sub>2</sub>膜&SiO<sub>2</sub>膜

測定手順：25℃ 湿度18%⇒150℃加熱⇒30℃ 湿度18%⇒30℃ 湿度95%

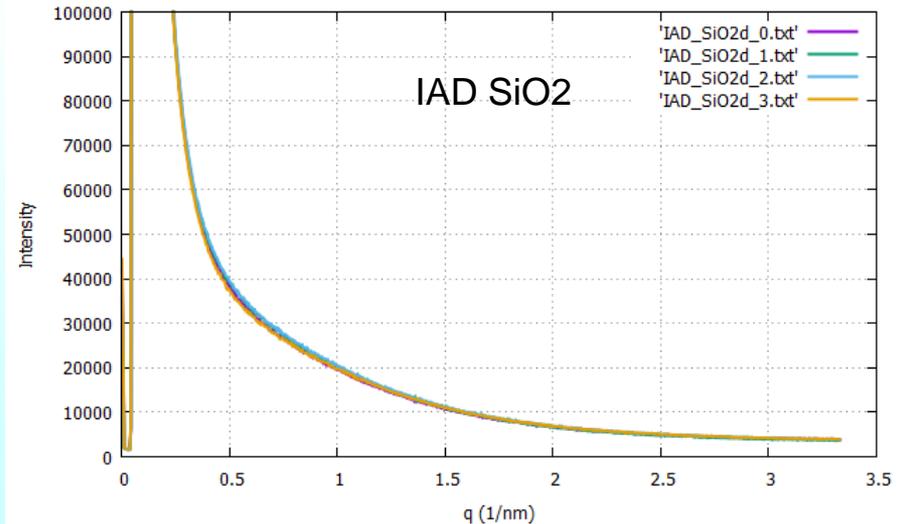
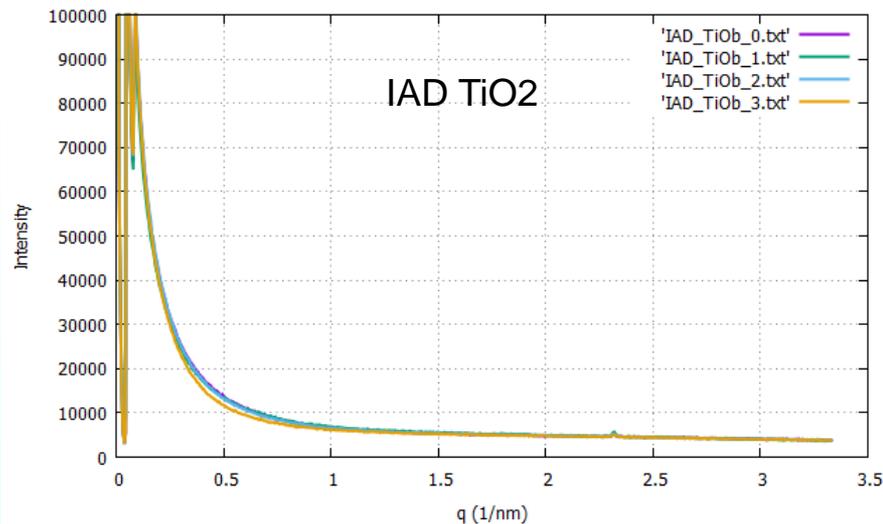
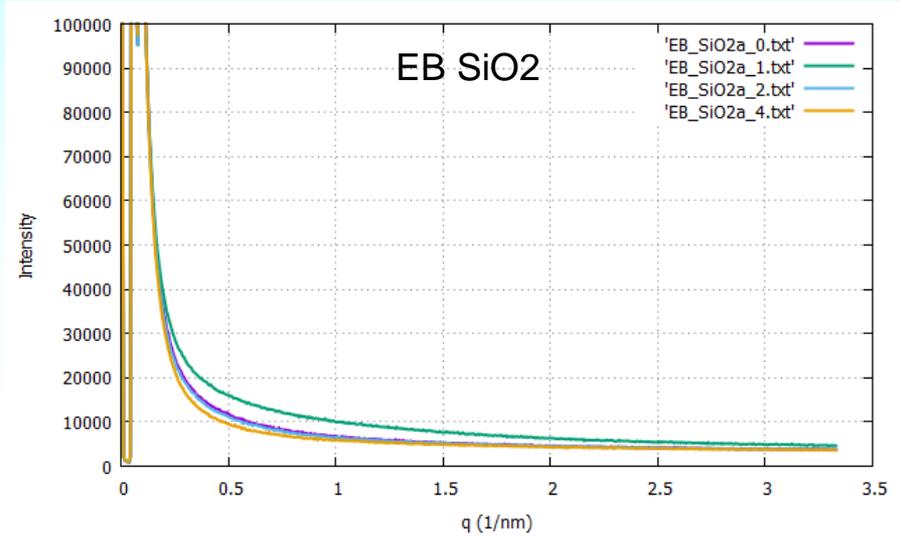
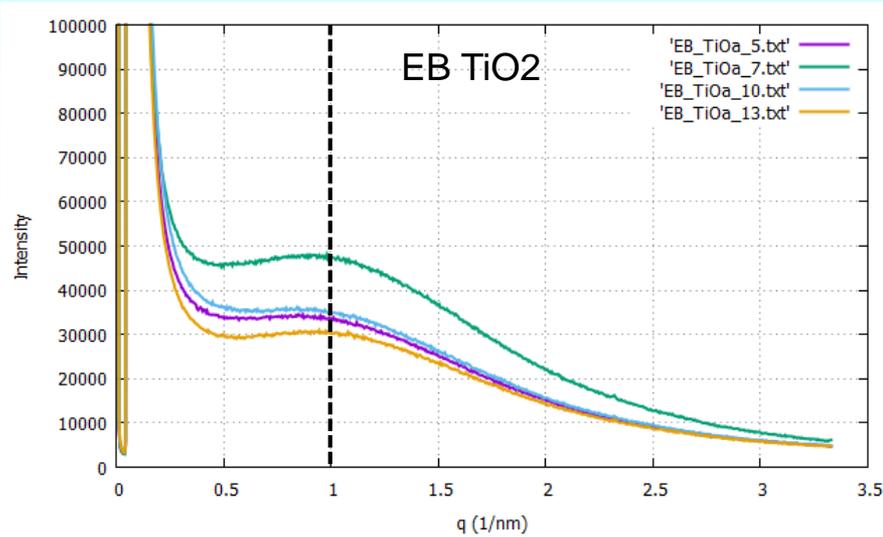
## データ処理

黄色い部分を縦方向に積分し水平方向（Y方向）の散乱強度分布を得た。



# 各光学薄膜におけるX線散乱強度分布

紫 25°C 湿度18%⇒緑 150°C加熱⇒水色 30°C 湿度18%⇒黄色 30°C 湿度95%



# 結果及び考察

## 結果

1. EB蒸着したTiO<sub>2</sub>膜では加熱により散乱が大幅に増加し、この変化は可逆であった。加湿による変化は少なかった。q=1.0nm<sup>-1</sup>付近に極大が見られた。
2. EB蒸着したSiO<sub>2</sub>膜では散乱強度はTiO<sub>2</sub>膜より低い、加熱による変化が認められた。強度分布に極大は見られなかった。
3. IAD蒸着した薄膜では温度による散乱の変化が認められなかった。TiO<sub>2</sub>膜よりSiO<sub>2</sub>膜の方が散乱が強かった。

## 考察

1. EB蒸着では薄膜中に空孔が存在し、X線の散乱が生じる。IAD蒸着では空孔は少ないと思われる（分光特性の結果と一致）。TiO<sub>2</sub>は基板に垂直に針状結晶を形成するので、空孔も垂直方向に長く、径も揃っていると思われる。これが散乱の極大の原因と思われる。空孔を円筒で近似すると半径5nm程度となるが、これはSEMで見える大きさではない。
2. 空孔には常温常湿で水分子が存在している。加熱によりこれらが蒸発することにより空孔が増えてX線の散乱が強まる。室温に戻すと再び空中の水分が吸着する。吸着している水分量は飽和に近いと思われる。
3. IAD蒸着品は基本的に空孔の少ない膜ではあるが、TiO<sub>2</sub>と比較してSiO<sub>2</sub>では水分子が侵入できない小さな空孔が多数存在する可能性がある。

# まとめ

イオンアシストあるなしの電子ビーム蒸着装置を用いて細孔が多く存在するTiO<sub>2</sub>膜とSiO<sub>2</sub>膜及びそれがほぼ存在しないTiO<sub>2</sub>膜とSiO<sub>2</sub>膜をBL40B2による斜入射小角X線散乱法へ供した結果、細孔のあるなし及びその細孔へ水分が出入することにより散乱強度が変化することを確認することができました。

以上の結果より細孔と水分との関連性を評価できる方法を得ることができました。最終的には本方法を用いて光学薄膜堆積の最適条件を探索する指針となりえることを確認することができました。

# アヒコファイnteック 今後の展開

## アヒコファイnteックの加工技術群

光学ガラス

形状加工

研削&研磨

光学  
多層膜堆積

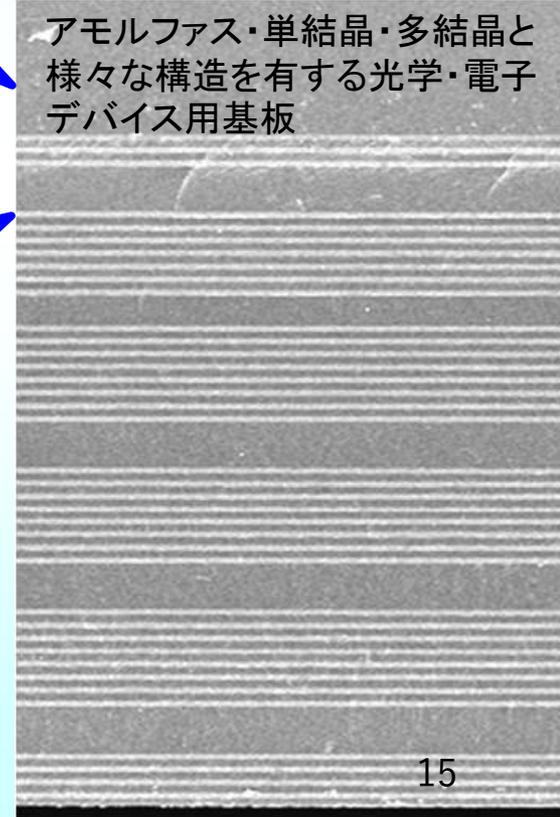
洗浄

外観検査

光学平坦ガラス

次世代放射光を用いた**可視化技術**を駆使することで光デバイス(基板+多層膜)の高機能化(光損失)に対応する。

アモルファス・単結晶・多結晶と様々な構造を有する光学・電子デバイス用基板

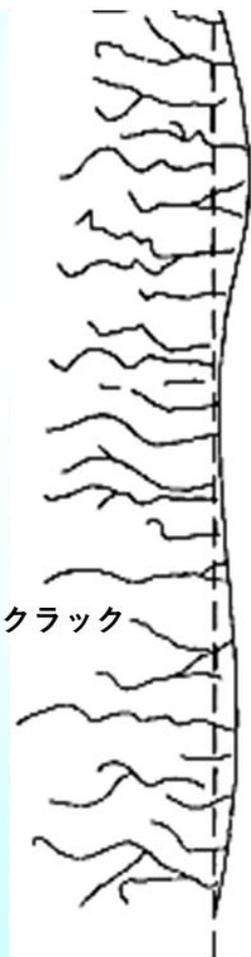


2019年 トライアルユース事業採択題：放射光を用いた平板状光学・電子デバイス用材料の鏡面加工における破砕層の観察

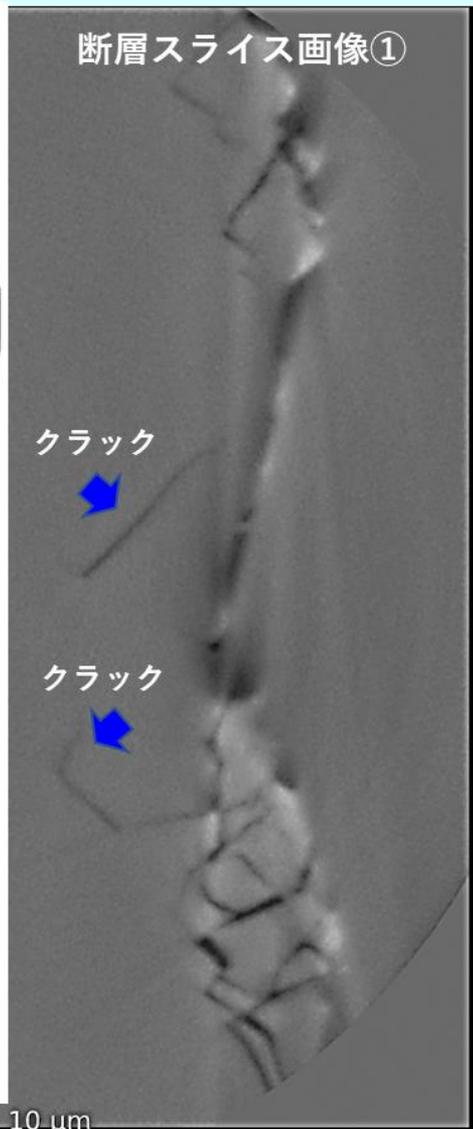
2021年 トライアルユース事業申請題：放射光を用いた光学薄膜中に存在する細孔群へ吸着する水の観察

# BL47XUによる結合型マイクロCTに供して撮影された サンプルの再構成スライス画像

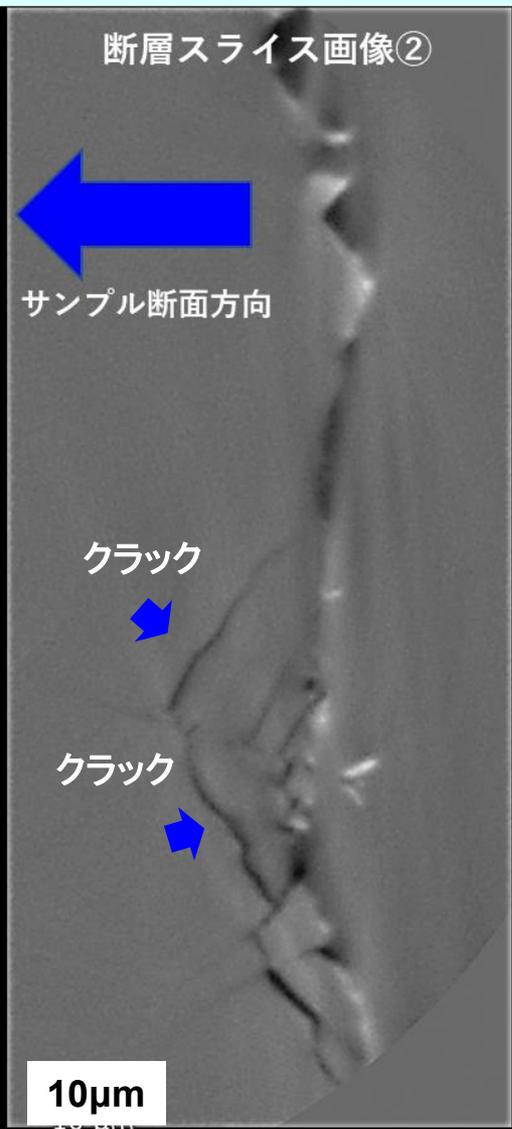
表面下部の  
破砕層に関する  
断面模式図



断層スライス画像①



断層スライス画像②



断層スライス画像③

