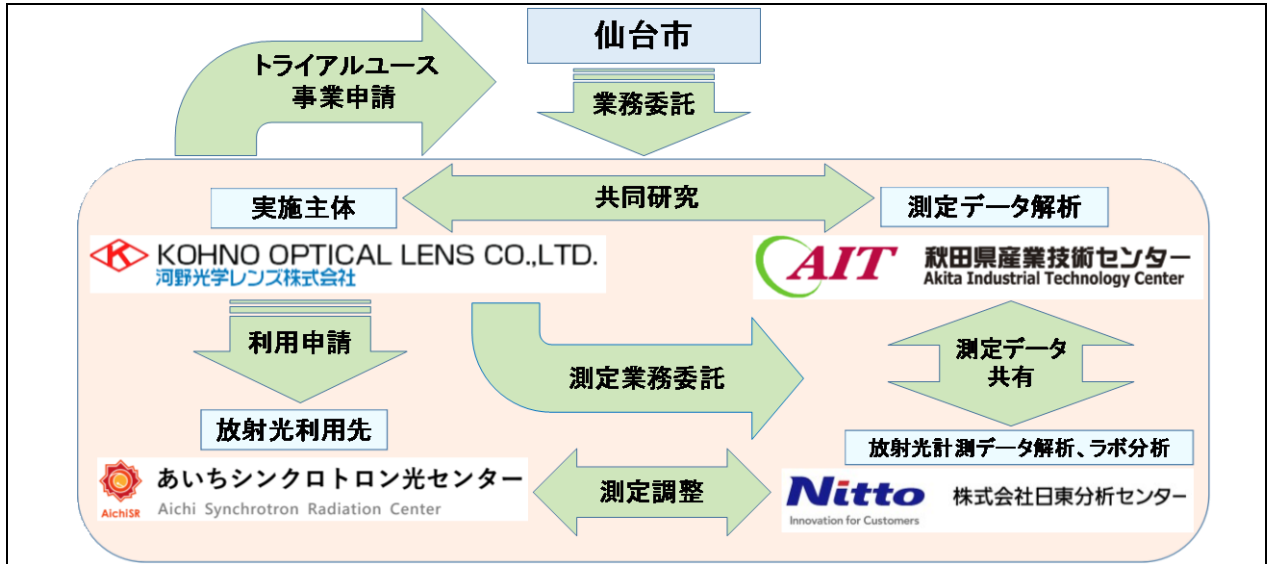


# 令和 4 年度仙台市既存放射光施設活用事例創出事業（トライアルユース） 事例報告書

## 1 課題名

放射光を用いた複合酸化物薄膜における光学特性の変動要因の特定

## 2 測定にあたっての体制（社外委託先を含め記載）



## 3 背景と測定目的

### ○背景

弊社では、光学レンズの成型加工からレンズユニットへの組み立てまでを一貫生産しており、医療機器、半導体、F.A 関連など様々な製品を生産している。光学レンズは、硝子素材のプレス成形および鏡面研磨などの成型加工、研磨面へのコーティング形成、組み立て工程によって完成する。光学業界は一般に分業制であり、成型から完成品までの社内一貫生産は国内唯一である。



図 1 光学レンズの生産工程「国内唯一の社内一貫生産」

レンズ製造の最終工程である表面コーティング膜は、キズ防止・防汚性・耐環境性および反射防止といった多彩な機能を有し、複数の材料を組み合わせた多層薄膜で構成される(図 2)。個別レンズの性能を左右し、特にガラス表面で生じる 4%の光の反射を、1/10 程度まで低下させる反射防止膜は、レンズの光学性能に直結する非常に重要な構成要素である。反射防止膜は、屈折率が異なる材料を交互に積層した積層膜で構成され、真空蒸着法によって作製される。低屈折率材料には、保護膜としても利用できる弗化マグネシウム(MgF<sub>2</sub>)が一般的である。一方、高屈折率材料には、Ti 系あるいは Ta 系酸化物が用いられるが、光学特性や生産性が製膜装置にも依存することから、各社独自の材料開発が進められている。弊社では当初、高屈折率材料として TiO<sub>2</sub>を使用していたが、蒸着

材の激しい飛散(スプラッシュ)や突沸によって、外観不良が発生しやすいといった問題があった(図3)。そこで、新たな材料に関する検討を行った結果、La を主成分とする複合酸化物(La-Ti-O)が外観不良に有効であることを見出し、高品質反射防止膜の量産体制を確立することに成功している。

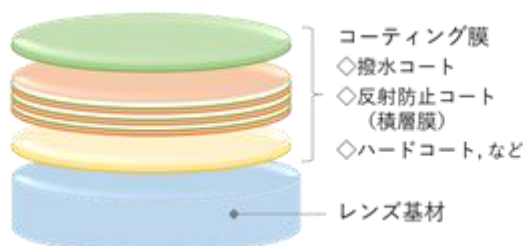


図2 レンズコーティング

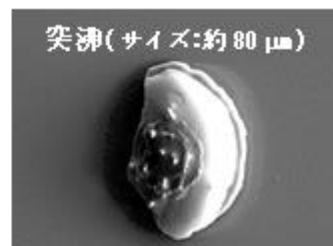


図3 コーティング膜の外観不良

近年、計測分野や監視カメラなど光学機器の利用拡大にともない、光学部品に求められる性能は、ますます高まっている。弊社でも、一般の撮影カメラに加えて、レーザ加工、赤外線カメラ、フォトトリソグラフィあるいはリモートセンシングなど様々な分野の製品を生産している。本分野での持続的な発展には、高品質レンズの低コスト製造技術を確立し、企業競争力を高めていく必要がある。

### ○光学薄膜の高性能化に向けて

前述のように、反射防止膜は光学レンズの性能を左右する重要な構成要素である。様々な分野の製品に対する要求仕様を満足していくには、反射防止膜を構成する積層膜の膜厚および光学定数(屈折率)を高精度に制御する必要がある。弊社では、高屈折率材料であるLa-Ti-O薄膜の成膜条件、特に酸素導入圧を制御することで、屈折率を調整して対応を図っている(図4)。しかし現状では、同一の酸素導入条件においても屈折率が変動してしまい、図4に示すように、最終的な評価指標である反射率性能に影響が生じている。現在は、可視光域での反射率が0.5%以下の製品を多く生産しているため問題ないが、最近では0.3%以下の低反射率品の引合いも多くなっている。受注増に向けて、光学特性の安定性改善を含めたLa-Ti-O薄膜の高精度製造技術を確立する必要がある。

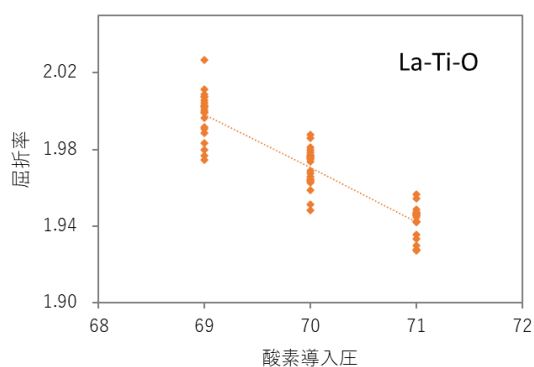


図4 酸素導入圧による屈折率制御

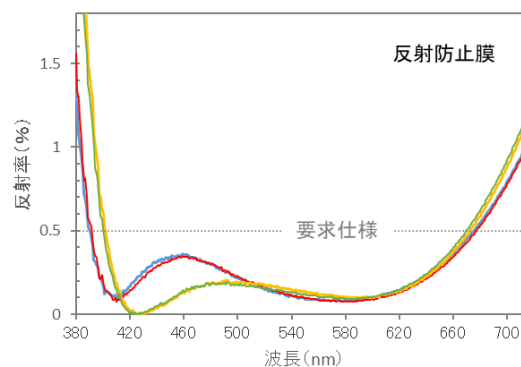


図5 反射率特性のパラツキ

なお、光学薄膜の特性バラツキを抑える補助手段として、イオンアシスト蒸着(IAD: Ion Assisted Deposition)が知られている。真空蒸着中にイオンを照射することで、内部応力の緩和や、膜質の向上(緻密化)、さらには付着力の改善も期待できる。しかし、その導入費用や維持管理費は非常に高額であり、製造コストが問題となる。高い企業競争力を維持していくには、高品質かつ安定性の高い光学薄膜を、IADを使用することなく低コストで製造できる生産工程を確立する必要がある。

そこで本事業では、IADを使用しない現状の真空蒸着法で作製した複合酸化物(La-Ti-O)薄膜において、放射光を用いた高度解析手法を活用することで光学特性の変動要因を解明し、高品質化に向けた指針を得ることが最終的な目標である。

## ○これまでの取組み状況（事前ラボ分析）

弊社ではこれまでに、反射防止膜の高品質化を目的として、様々な検討を進めてきた。例えば、光学薄膜の特性は、結晶粒界などに形成された空隙の影響を受けることが知られている。これは、大気中の水分が空隙に侵入することで、屈折率が増加するためであり、反射防止膜の反射率は、温湿度に応じて変動する。また、分光エリプソメーターを用いた紫外域評価からは、屈折率と光学吸収に相関があることが分かっている。低酸素導入で作製した La-Ti-O 薄膜は、高い屈折率を有する。このとき紫外域では図 6 に示すように、吸収係数の増大、ならびに、バンド端の低エネルギー（長波長）へのシフトが観測され、La あるいは Ti の酸素欠損が示唆された。X 線回折測定からも、Ti の酸素欠損を示唆する結果を得ている。La-Ti-O 薄膜は、基本的にはアモルファス構造であるが、低酸素にて作製した高屈折率膜では、酸素欠損の NaCl 型 TiO に対応する回折ピークが観測された(図 7)。一方、ラマン分光測定では明瞭な違いは見られず、酸素欠損についてはさらなる検討が必要である。さらに、ラボ機 XPS 装置を用いることで、材料組成および化学状態に関する評価も行っている。その結果、高屈折率膜では Ti 組成比が大きく、屈折率の高い TiO<sub>2</sub> が影響していると考えられる。しかし、表面クリーニングを必要とするラボ機装置では、図 8 に示すように、Ar イオン照射によって化学結合状態が変化してしまい、材料組成ならびに酸化状態を正確に把握することは困難である。また、表面近傍の酸素欠損は、大気中の酸素によって修復されるため、酸化状態を判定することは不可能である。La-Ti-O 薄膜の評価には、試料にダメージを与えることなく膜内部を分析できる『放射光分析』が不可欠である。

## ○本測定の目的

光学薄膜の特性変動には、材料組成、化学結合、結晶構造、空隙など様々な要因が想定されるが、本事業では特に、材料組成および酸化状態の観点から調査を行う。具体的には、屈折率が異なる La-Ti-O 薄膜に対して、X 線吸収微細構造解析(XAFS)を用いることで、表面クリーニング(Ar イオン照射)による試料ダメージを低減した状態で、膜内部での La および Ti の酸化状態の違いを評価する。さらに、XAFS 測定において酸化状態の違いが確認された場合には、硬 X 線光電子分光(HAXPES)を用いて、La ならびに、不定比化合物である Ti 酸化物の配位状態の違いについても分析を行う。

以上により、光学特性の変動要因を解明し、高品質化に向けた材料開発の指針につなげる。

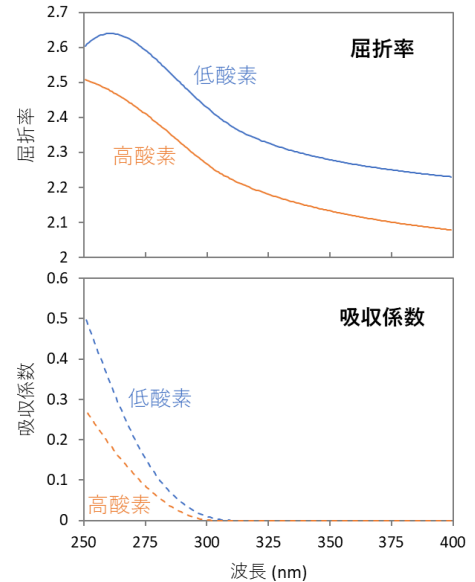


図 6 紫外域分光エリプソメーター

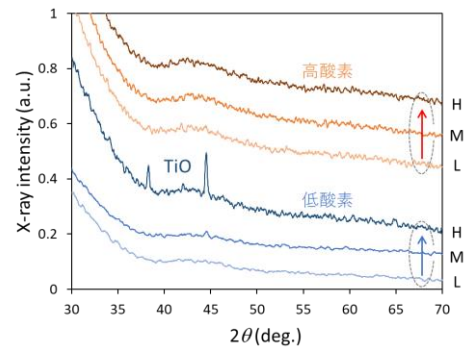


図 7 X 線回折測定（結晶構造解析）

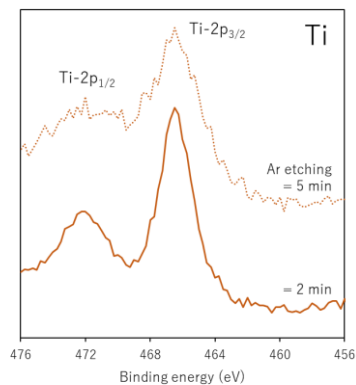
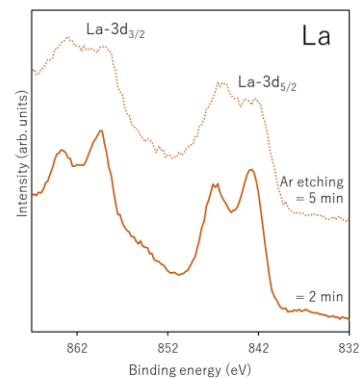


図 8 XPS (表面クリーニングの影響)

4 測定方法（測定手法、測定セットアップ、使用ビームラインなど）

○測定サンプル

2022年11月に あいちSRのBL6N1にて分析を実施した。

サンプルとしては酸素導入量による違いを3種、2層構造のサンプル1種を分析した。

サンプル各種と分析方法一覧

サンプル No.	構造	材料	膜厚 (nm)	酸素量	あいちSR		分光エリプソ	
					XAFS (He)	HAXPES (約2nm)	屈折率 @510nm	吸収係数 @250nm
1	単層	LaTiO	91.9	少	済	済	2.122	0.466
2	単層	LaTiO	88.85	通常	済	済	2.088	0.423
3	単層	LaTiO	100.9	多	済	済	2.031	0.341
4	2層	MgF2	90.243	通常	済	済	(La-Ti-O)	(La-Ti-O)
		LaTiO	122.756				2.062	0.304

○測定手法

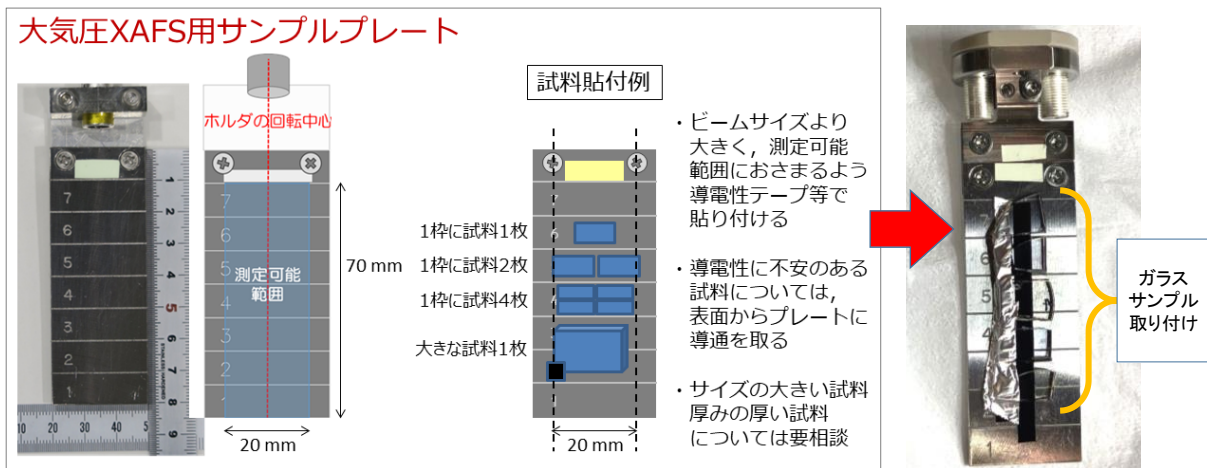


図9 XAFS 測定サンプル

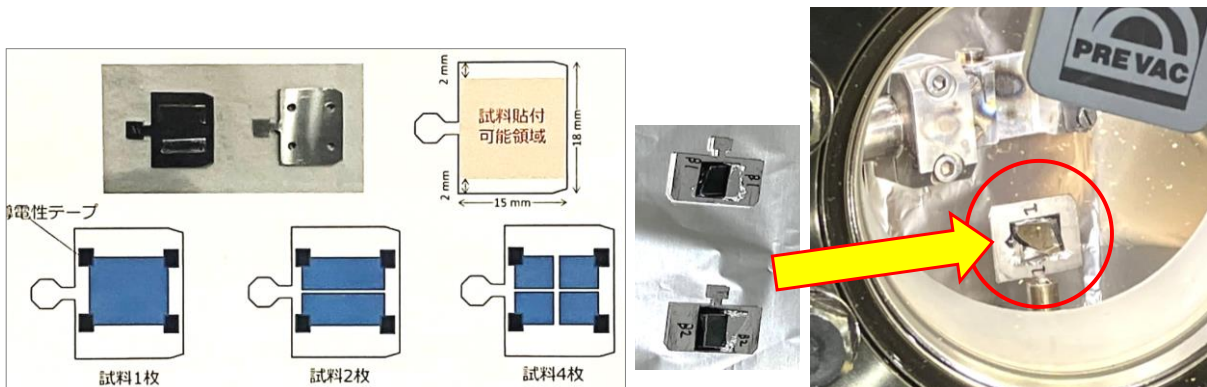


図10 HAXPES サンプル



5 結果及び考察 (代表的なグラフや図を用いて分かりやすく説明すること)

○放射光測定：結果

(1) 酸素導入量による違い

XAFS 評価によって Ti や La の価数や配位構造を調べた (図 11)。ピーク位置や強度に関する変化は小さく、酸素導入量を変えてもこれらの構造に大きな差異はないことがわかった。

酸素導入量が異なる La-Ti-O 膜 (サンプル No. 1, 2, 3) の化学状態の違いを HAXPES で評価した結果を図 12 に示す。

本結果では事前ラボ分析による結果で懸念された Ar イオンによる表面汚染の除去の影響を排除できていると考えられるが、Ti および La 共にピーク位置に顕著な違いは観察されていない。

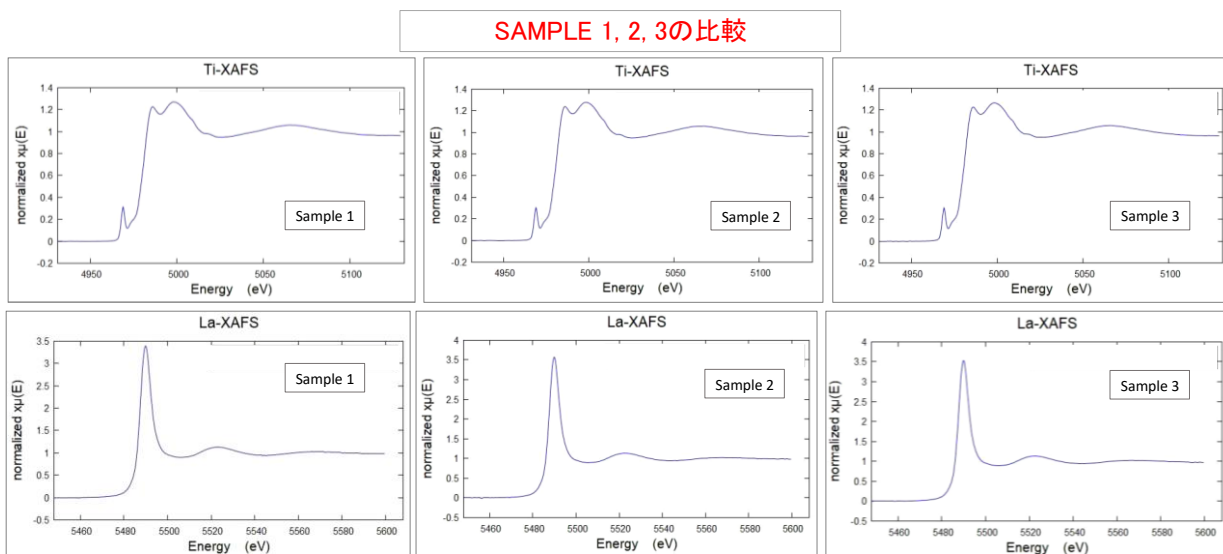


図 11 XAFS 測定：Ti および La の化学状態 (酸素導入量による違い)

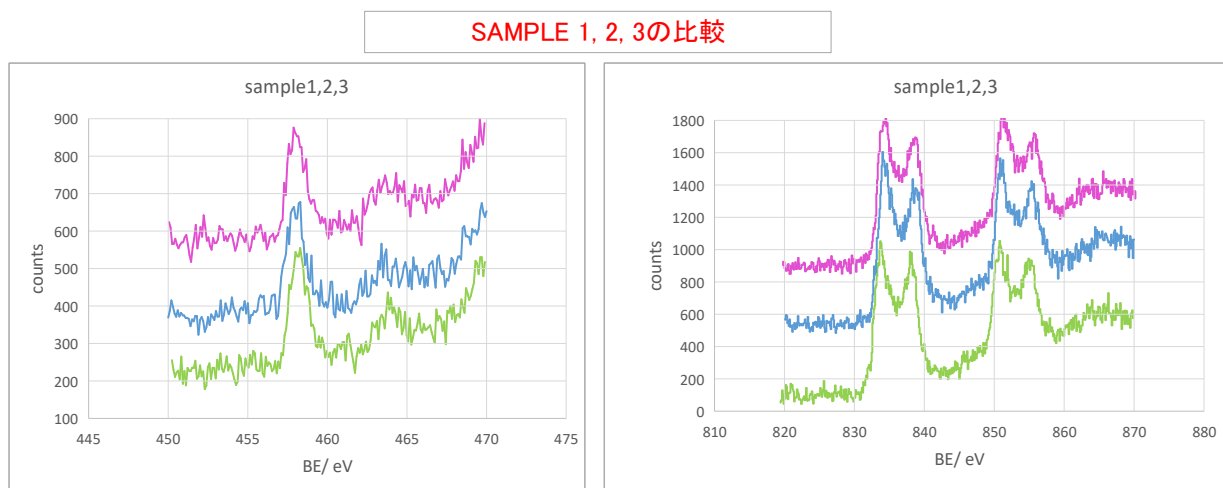


図 12 HAXPES 測定：Ti および La の化学状態 (酸素導入量による違い)

## (2) 表面保護層の影響

La-Ti-O の上に表面保護層である MgF<sub>2</sub> を積層したサンプル No. 4 と単層膜 No. 3 の XAFS 評価結果を図 13 に示した。図 11 と同様に差異は小さく、屈折率変化の要因が材料組成の違いによるものではないことが示唆される結果となった。

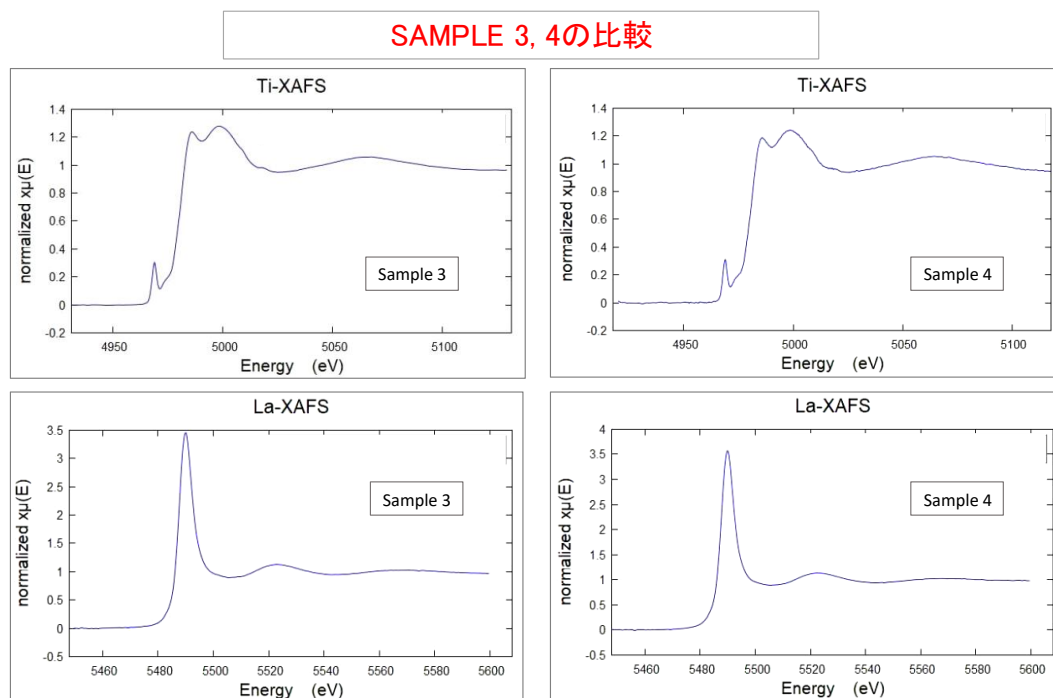


図 13 XAFS 測定 : Ti および La の化学状態 (表面保護層の影響)

## ○放射光測定 : まとめ

以上により、酸素導入量を変えても、屈折率変化に影響するような酸素欠損は生じていないことが放射光計測によって確認できたと言える。ラボ機での測定時は、表面クリーニング (Ar イオン照射) の影響によって差異が生じていたと思われる。

## ○追加ラボ分析 : 膜密度について

前述のように、光学薄膜の特性は、結晶粒界などに形成された空隙の影響を受けることが知られている。薄膜中に形成された空隙量は、真空中から大気開放にともなう屈折率の増加幅 ( $\Delta n$ ) によって評価できる。解析の結果、La-Ti-O 薄膜では、図 14 に示すように、大気開放による屈折率の増加幅 ( $\Delta n$ ) は、屈折率の増加にともなって小さくなることが分かった。高い屈折率を有する薄膜では、より緻密な膜構造が形成されており、水分の侵入が抑制されていると推測される。

さらに放射光計測では、光学薄膜の特性変動が酸化状態や材料組成によるものではないことが示された。特性変動要因を探るために追加ラボ分析として XRR 測定および TEM 観察を行った。図 15・16 に酸素導入量が異なるサンプルの評価結果を示す。

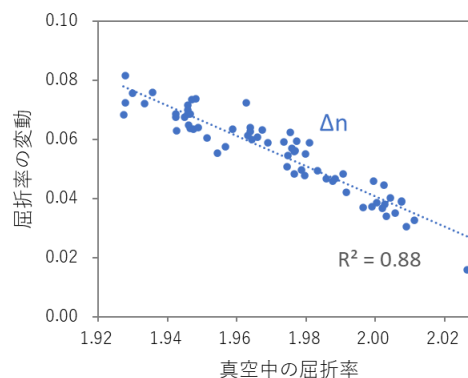


図 14 空隙による屈折率の変動

試料	膜種	総膜厚 (nm)	平均密度 (g/cm <sup>3</sup> )
No.1	LaTiO	92.02	5.44
No.2	LaTiO	86.06	5.22
No.3	LaTiO	99.88	5.03

総膜厚 ⇒ No.2 (酸素量: 通常) < No.1 (酸素量: 少) < No.3 (酸素量: 多)  
 平均密度 ⇒ No.3 (酸素量: 多) < No.2 (酸素量: 通常) < No.1 (酸素量: 少)

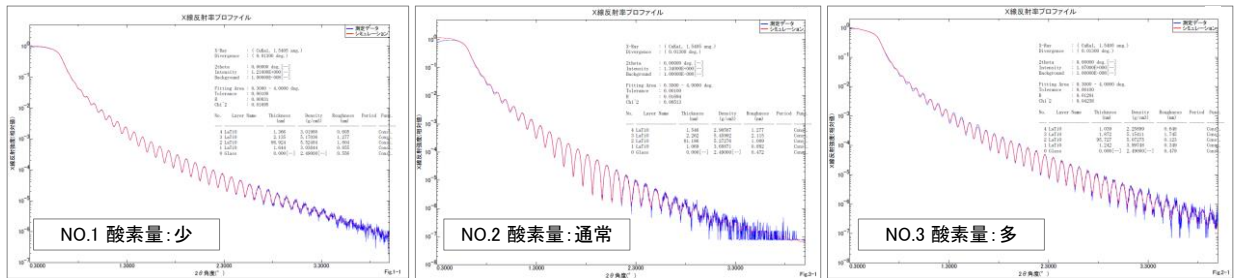


図 15 XRR 測定 : La-Ti-O 薄膜の膜密度 (酸素導入量による違い)

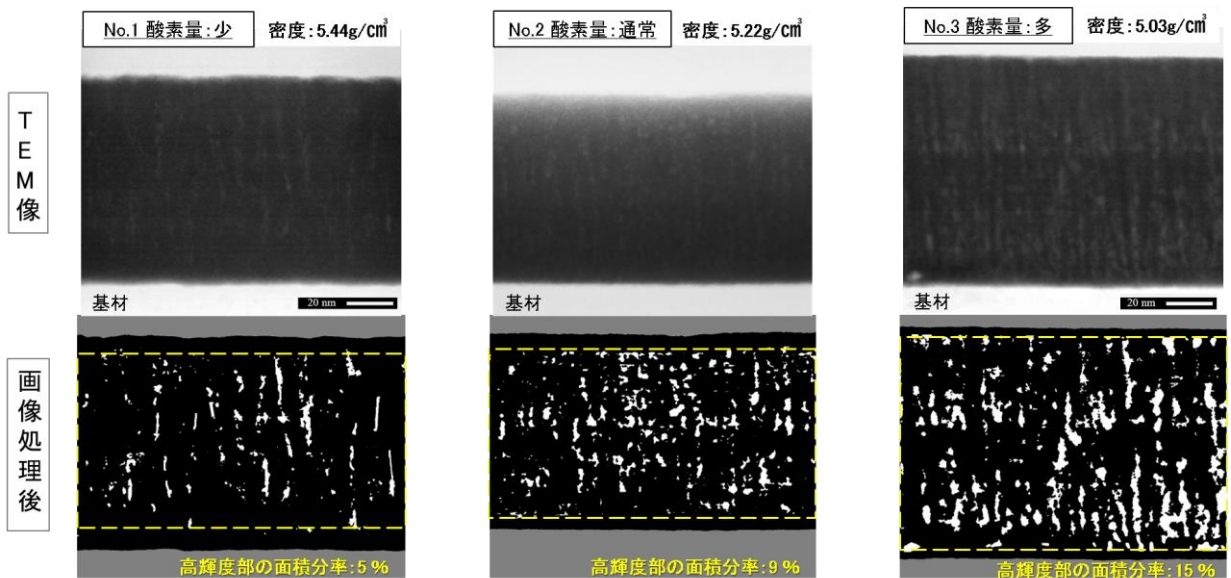


図 16 TEM 測定 : La-Ti-O 薄膜の膜構造 (酸素導入量による違い)

追加ラボ測定 (TEM) では、膜密度に差異があると思われる、画像処理したところ高輝度のスジ状形態 (低密度域と推察) の面積分率は No. 1 < No. 2 < No. 3 であり、酸素量に比例することが確認された。

### ○考察とまとめ

放射光測定から、化学結合状態に違いは無いことが分かり・特性変動の要因は、空隙の影響であることが分かった。

### 6 今後の課題

組成分析に関してはまだ不十分であり、高エネルギーX線を使った測定が今後必要かと思われる。又他材料の検討や新規材料の開発などで高性能光学薄膜の製造技術を確立するためには、次世代放射光での測定などで更に分析することにより課題解決できることに期待する。

7 参考文献

--