

真空紫外光を用いたアクリル樹脂の反射防止コーティング技術の開発

石村 想¹⁾ 大城信也²⁾ 甘利紘一¹⁾ 横谷篤至³⁾The development of anti-reflection coating for
PMMA resin using vacuum ultraviolet light

So ISHIMURA, Shinya OKI, Kohichi AMARI, Atsushi YOKOTANI

Abstract

Recently, the dielectric-barrier discharge excimer lamps which can radiate vacuum ultraviolet (VUV) light of high photon energy have been paid attention from various kinds of field in industry. On the basis of the fact, we have tried to develop the surface modification techniques using the VUV excimer lamp. Using this lamp, we have tried to develop the formation technique of anti-reflection coating for PMMA resin. Although the maximum transmittance of PMMA is about 92.2 %, a coating film of which transmittance is expected to be 97.9 % was successfully obtained at room temperature.

Key word:

Excimer lamp, VUV, High photon energy, Surface modification technique, Anti-reflection coating, PMMA, Transmittance, Room temperature

1. はじめに

近年、波長 100~200 nm の真空紫外(Vacuum Ultra Violet: VUV)光が 1 光子当たりのもつエネルギーが約 6~13 eV と非常に高いために、種々の化学結合を切断することができるという点で注目されている。そこで、我々はこの VUV 光を放射できる光源としてエキシマランプを用いた物質表面処理技術の開発を試みた。本

論文では、VUV 光を用いた反射防止膜の作製技術について報告する。

最近、小型電子機器に使用されている光学部品は軽量、低コスト化が求められており、ガラスよりも軽量で低コストである PMMA(-CH(COOCH₃)-CH₂-)が多用されている。PMMA の長所は透明度が高いことであるが、短所には傷が付きやすい、低い耐熱性、反射防止膜が付着しにくい等が挙げられる。ここでは反射防止膜に着目した。従来、真空蒸着などで強固な反射防止膜を形成する場合に、基板と薄膜の密着性を高めるために基板温度を約 200~400 °C に上げるが、PMMA

1) 電気電子工学専攻大学院生

2) 電気電子工学科学部生

3) 電気電子工学科助教授

の場合は低い耐熱性という欠点のために反射防止膜を成膜する際に PMMA 上に熱をかけることはできず、十分な膜質、付着性をもった薄膜が得られない。このため、ガラスなみに反射率を下げることは困難とされてきた。我々は以前に開発した真空紫外光 CVD(VUV-CVD)法により室温での SiO₂ 薄膜作製技術をさらに発展させ、耐熱性が低い PMMA 上に透明な薄膜である SiO₂ 薄膜を反射防止膜としてコーティングすることができるのではないかと考えた。以上の経緯より、VUV 光を用いた反射防止膜の作製を目的とし、実験を行った。

2. 原理

2.1 反射防止膜の成膜原理

Fig. 1 に VUV-CVD 法による SiO₂ 薄膜の成膜原理図を示す。この方法の原理について説明する。原料ガスである TEOS (tetraethoxyorthosilicate : Si(OC₂H₅)₄) または TMCTS (tetramethylcyclotetrasiloxane : [SiH(CH₃O)]₄) がエキシマランプの VUV 光を吸収し電子励起を起こすことで化学結合が切れ、分解する。そこで生成された解離分子が PMMA 基板に吸着し、気相中の原料に吸収されることなく基板まで届いた VUV 光により表面反応が起こり、SiO₂ 薄膜が堆積される²⁾。

2.2 反射防止の原理

Fig. 2 に単層被膜による反射防止の原理図を示す。反射光強度は大気の屈折率 1 と薄膜の屈折率 n_f と基板の屈折率 n_s に $1 < n_f < n_s$ のような大小関係が成り立ち、かつ、反射防止膜の膜厚が膜内の光の波長 λ_f の 1/4 である時に減少する。大気と薄膜の界面 1 に入射した光の一部は Fig. 2 の点線のように位相が π ずれて反射する。そして残りの光は膜内に透過し、薄膜と基板界面である界面 2 で入射光の一部が Fig. 2 の一点鎖線のように位相が π ずれて反射する。そして、界面 1 での反射光と界面 2 での反射光が互いに干渉し打ち消し

合うことにより反射光を低減できる。特に $n_f = \sqrt{n_s}$ が成り立つ時には 2 つの反射光の振幅は等しくなり、完全に反射を防止することができる¹⁾。また、この時、エネルギー保存則により入射光の全てが透過する。

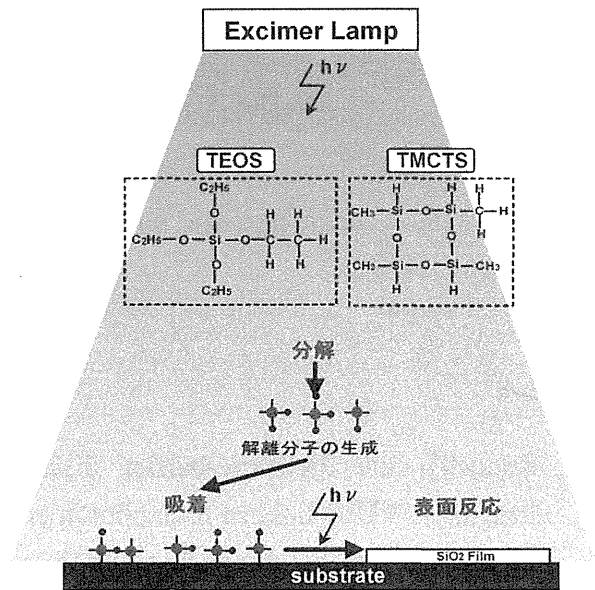


Fig. 1 VUV-CVD 法による SiO₂ 薄膜の成膜原理図

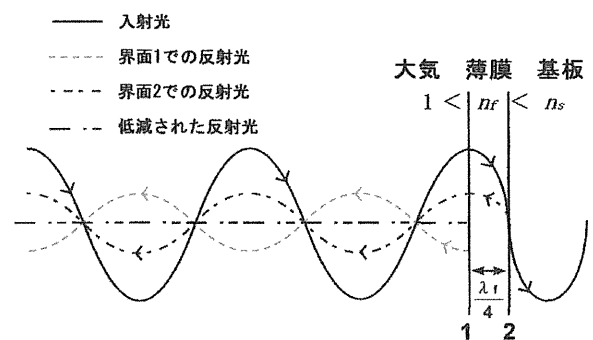


Fig. 2 反射防止の原理図

3. 実験装置及び方法、条件

3.1 実験装置

Fig. 3 に実験装置概略図を示す。本実験には Fig. 3 の実験装置を使用した。光源として Xe₂⁺エキシマランプ ($\lambda = 172 \text{ nm}$)を用い、チャンバーの上部にとりつけた。ランプ照射用の窓には MgF₂ を使用した。

原料ガスには TEOS または TMCTS を用いた。また、O₂ を原料ガスとともにチャンバー内に導入できるよ

にした。

また、 MgF_2 窓の真下に基板を配置するためのステージを設置し、チャンバーの上部から、エキシマランプの VUV 光を MgF_2 窓を通して基板に供給できるようにした。エキシマランプ照射中は、エキシマ光の酸素の吸収によるオゾンの発生を防ぐため、つねにランプを N_2 ガスでパージする必要がある。また、VUV 光の光路を真空にするためにターボ分子ポンプとロータリーポンプを組み合わせた真空ポンプにより、チャンバー内を真空引きできるようにした。また、チャンバー内の圧力は、ピラニーゲージを用いて測定した。

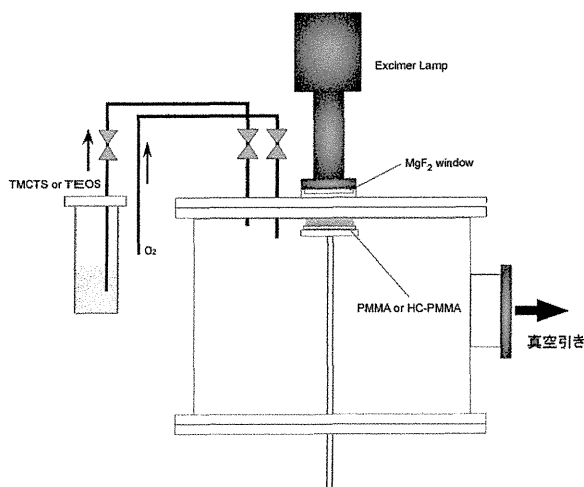


Fig. 3 実験装置概略図

3.2 実験方法及び条件

まず、チャンバー内を真空ポンプにより真空引きし、TEOS または TMCTS をチャンバー内に導入した。そして、基板をステージ上に配置し、ロータリーポンプによりこれらの原料ガスを排気しながら、エキシマランプの VUV 光を基板に照射した。また、TEOS または TMCTS に加えて O_2 もチャンバー内に導入した成膜実験も行った。作製したサンプルの透過率は分光光度計で測定し、原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope : AFM)により膜厚を測定した。本実験では基板片面にのみ薄膜を堆積させた。

実験条件を以下にまとめる。

原料	TEOS または TMCTS
添加ガス	O_2
チャンバー内圧力	TEOS または TMCTS 導入時 : 0.1 ~ 1.0 Torr O_2 添加時 : 0 ~ 1.0 Torr
ランプ照射時間	10 ~ 60 分
基板温度	室温(25°C)
基板	PMMA または HC-PMMA(PMMA 表面に傷がつくことを防止するため表面部分の重合度を調整して硬度を高めたもの)
窓～基板間距離	30 mm

4. 実験結果及び考察

4.1 膜厚の測定結果

Fig. 4 に AFM による薄膜と基板の段差の観察画像を示す。1 例として、基板に PMMA を使い、TMCTS 分圧 0.5 Torr、 O_2 分圧 1.0 Torr、ランプ照射時間 10 分で作製したサンプルの画像を示す。基板にマスクをすることにより薄膜の堆積しない部分を作り、Fig. 4 に見られるような基板と薄膜の段差を測定することにより膜厚を測定し、その結果から成膜速度を求めた。

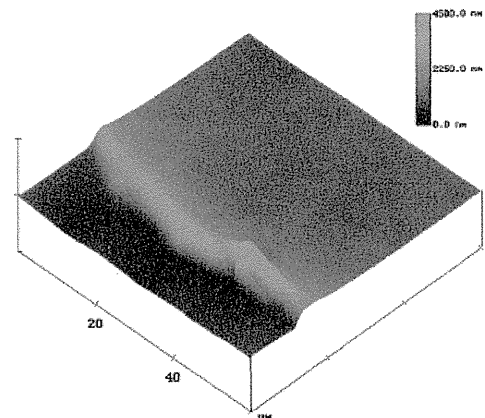


Fig. 4 AFM による薄膜と基板の段差の観察画像
Fig. 5 に Fig. 4 のような AFM 画像から求めた成膜速度のグラフを示す。1 例として TMCTS のみを導入した場合の結果を示す。PMMA、HC-PMMA どちらを用いた場合でも、TMCTS 0.1 ~ 1.0 Torr で約 4 ~ 9.5 nm/min の成膜速度が得られた。また、この他にも

TMCTS と O_2 を導入した場合、TEOS と O_2 を導入した場合の成膜速度を測定することができた。これらの結果から、PMMA、HC-PMMA 上に薄膜を堆積させることができ、そして、いろいろな種類の原料ガス、原料ガス圧力で成膜速度のデータを得ることができたので、これらのデータを利用することで所望の膜厚を得ることが可能になった。

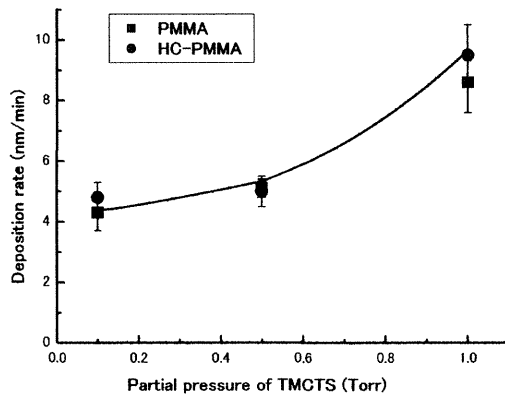
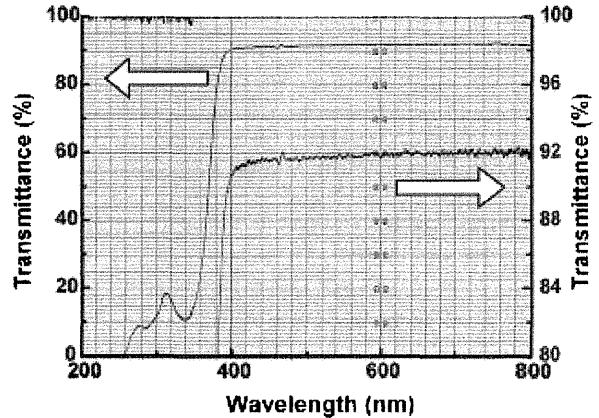


Fig. 5 TMCTS のみを導入した場合の成膜速度

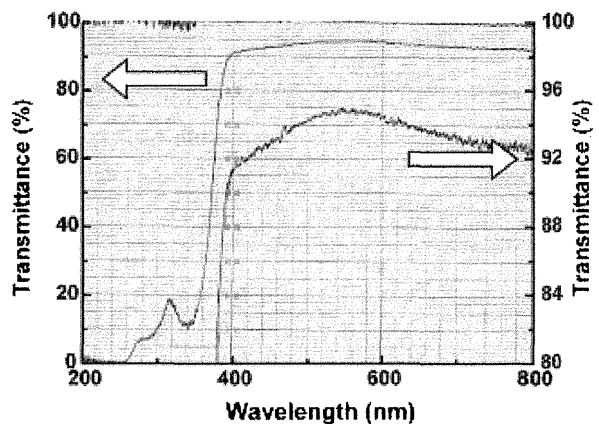
4.2 透過率の測定結果

Fig. 6 に分光光度計による測定で得られた透過率曲線を示す。今回は特に膜厚を厳密にコントロールすることなく成膜したので、透過率曲線が波うっているが、この波うちの山となっている波長のところがちょうど膜厚が $\{(2n-1)\lambda_r\}/4$ の条件を満たしている。このため、以下この部分の透過率(最大透過率)を主に取り扱うこととした。(a)が HC-PMMA の透過率曲線で、(b)が基板は HC-PMMA、TMCTS 1.0 Torr の時の透過率曲線であり、基板に HC-PMMA を用いた場合で、最も高い最大透過率が得られた結果である。波長 560 nm 付近で最大透過率約 94.9% が得られた。HC-PMMA の最大透過率は約 92.3% なので、薄膜を堆積させることにより透過率を上昇させることができた。また、PMMA を基板に用いた場合、TMCTS 0.5 Torr、 O_2 1.0 Torr の場合に、最も高い最大透過率約 94.8% が得られた。PMMA の最大透過率は約 92.2% なので、基板に PMMA を用いた場合でも透過率を上昇させることが

できた。透過率の測定結果から、PMMA を基板に用いた場合では TMCTS 0.5 Torr、 O_2 1.0 Torr の時、HC-PMMA を基板に用いた場合では TMCTS 1.0 Torr の時に最大透過率を最も高くできることがわかった。



(a) HC-PMMA 最大透過率 約 92.3%



(b) 作製したサンプル 最大透過率 約 94.9%
(基板: HC-PMMA、TMCTS 1.0 Torr)

Fig. 6 分光光度計による測定で得られた透過率曲線

Fig. 7 に透過と反射の様子を表した図を示す。入射光の強度を 1、基板の反射率を R 、膜表面と膜-基板界面での反射を合計した反射率を R' とした場合、(a)の基板の透過光 $(1-R)^2$ に測定で得られた基板の最大透過率を代入し、(b)の基板片面に膜をつけた場合の透過光 $(1-R')(1-R)$ に測定で得られた PMMA、HC-PMMA それぞれを基板に用いた場合での最も高い最大透過率を代入することにより $1-R'$ を求め、各基板を用いた場合での (c)の基板両面に膜をつけた時の最大透過率 $(1-R')^2$ を計算により求めた。その結果を表 1 に示す。基板両面に膜をつけた時の最大透過率は PMMA を用いた場合では 97.1%、HC-PMMA を用いた場合では

97.9 %とどちらの場合でも高い透過率を求めることができた。これより、真空紫外光 CVD 法により、非常に高い透過率を得られる実用性を検討できるレベルの反射防止膜が作製できることがわかった。

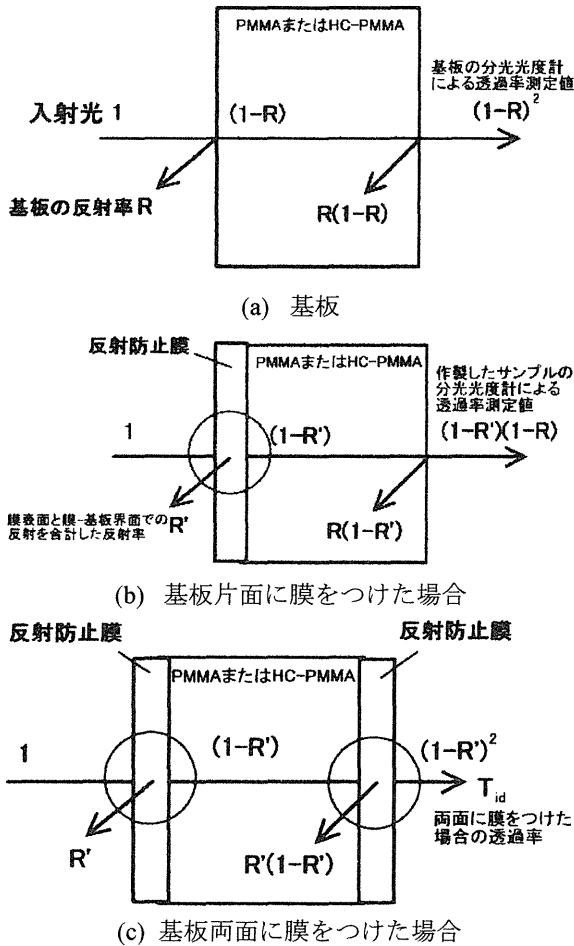


Fig. 7 透過と反射の様子を表した図

	PMMA	HC-PMMA
膜なし $(1-R)^2$	92.2%	92.3%
片面コート $(1-R')(1-R)$	94.8%	94.9%
裏面反射無視 $1-R'$	98.7%	98.8%
両面コート $(1-R')^2$	97.1%	97.9%

表 1 各基板における透過率のまとめ

AFM による膜厚の測定結果から、PMMA、HC-PMMA 上に薄膜を堆積できることがわかった。また、いろいろな種類の原料ガス、原料ガス圧力で成膜速度のデータを得ることができたので、これらのデータを利用することで所望の膜厚を得ることが可能になった。

透過率の測定結果から、PMMA を基板に用いた場合では TMCTS 0.5 Torr、O₂ 1.0 Torr の時に約 94.8%(両面コート 97.1%)、HC-PMMA を基板に用いた場合では TMCTS 1.0 Torr の時に約 94.9%(両面コート 97.9%)と最大透過率を最も高くできることがわかった。

以上より、真空紫外光 CVD 法による室温での反射防止膜の作製技術は、低い耐熱性をもつ PMMA に効果的であることがわかった。

参考文献

- 1) 小檜山 光信、光学薄膜の基礎理論 - フレネル係数、特性マトリクス -、オプトロニクス社 (2002)
- 2) 石村 想、真空紫外光 CVD 法による Si 薄膜の低温形成技術の開発、卒業論文 (2004)
- 3) 岩尾 喬、真空紫外光を用いたプラスチックの表面改質、卒業論文 (2005)
- 4) 緒方 一男、エキシマランプを用いたマテリアルプロセッシングの研究 - 半有機及び有機非線形光学結晶のフォトエッチング -、卒業論文 (1997)
- 5) 歳川 清彦、真空紫外光 CVD 法によるシリコン系薄膜作製に関する研究、博士学位論文 (2006)

5. まとめ

真空紫外光を用いた PMMA 用反射防止膜の作製技術の開発を目的に実験を行った。