特 集 ガラスの表面高機能化

フッ化物ナノ粒子を用いた超低屈折率層を有する 高性能反射防止膜の開発

(株)ニコン ガラス事業室

村田 剛

Development of High Performance Antireflective Coatings with an Ultra–Low Refractive Index Layer Using Fluoride Nanoparticles

Tsuyoshi Murata

Glass Business Unit, Nikon Corporation

1. はじめに

ガラスはその透明性から光学材料として極め て重要な材料であり,多くの組成・物性を有す る光学ガラスが開発され,光学製品に用いられ ている。しかし,ガラスをはじめとする物体に 光線が入射すると,媒質との屈折率差に応じて 光の反射が生じ,光線透過率が低下するだけで なくゴーストやフレアーと呼ばれる迷光が発生 する。そこで,このような問題の対策として, 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。例えば,ディスプ レーのカバーガラス,メガネやカメラのレン ズ,半導体露光装置などの産業機器がその例と して挙げられる。中でも,半導体露光装置は半 導体の集積度を決定する重要な装置であり,そ

〒252-0328 神奈川県相模原市南区麻溝台 1-10-1 TEL 042-740-6376 FAX 042-740-6336 E-mail:Tsuyoshi.Murata@nikon.com の光学系には高い性能が求められる。特に近 年,投影レンズの解像度を上げるために露光光 源の短波長化と開口数(NA)の拡大が進めら れ,反射防止膜にもこれまでにない高い性能が 求められるようになった。

ここで問題となるのは、露光光源の短波長化 による膜物質の屈折率増加と、大NA化によ る光線入射角の広入射化である。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、反射防止膜では構成する物質の 屈折率が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り、反射防 止が困難となる。

そこで,我々はシミュレーションにより,膜 を構成する物質の屈折率と反射防止膜の角度特 性との関係を検討した。シミュレーション条件 として,露光光源には最新の半導体露光装置で 用いられている ArF レーザー(波長 193 nm) を設定し,最上層の屈折率を任意に変更して5



図1 シミュレーションによる反射防止膜最上層の屈折率と反射率との関係

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 屈折率との関係を求めた。ここで、NA=0.85 は本開発を開始した際に検討されていた投影レ ンズの最大NA である。また、任意屈折率層 を最上層に配したのは、媒質(=空気)に接す る最上層が最も反射防止効果に影響を与えるか らである。シミュレーション結果を図1に示す が、最上層の屈折率が1.11になるまでは最上 層の屈折率が低くなるほど残存反射は小さくな り, 1.11 で最小値を示した後に増加に転じ る。仮にNA=0.85の投影レンズにおいて反 射防止膜への要求仕様が"全ての光線入射角度 範囲(θ≤58°)で残存反射が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,200 nm 以下の波長(真空紫外領域) でも使用可能な最も屈折率の低い物質であるク ライオライト (Na₃AlF₆) でも, 193 nm での屈 折率は1.39程度で、実際にはそのような低い 屈折率を有する膜物質は存在しない。

本稿では, 膜の構造を制御して "見かけの屈 折率"を下げることで, このような真空紫外領 域においても1.30以下の超低屈折率を実現 し, 高い反射防止効果を有する薄膜の形成を可 能とした研究成果について紹介する。

2. 問題解決の方策

本来,物質の屈折率はその組成に固有のもの であるが,Lorentz-Lorenzの式 [1,2] (式(1)) で示される通り,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可能である。

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

ここで, 媒質の屈折率は1であり, n_t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



図2 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

の総体積)である。式(1)より193 nmにおける MgF₂の堆積分率と屈折率との関係を求めたの が図2である。例えば、先の屈折率1.27を MgF₂で実現するには、多孔質膜中のMgF₂の 体積分率を65%とすればよいことがわかる。 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。

光より小さな構造単位で粗な膜を形成する手 法として我々が注目したのは、"ゾルーゲル法" と呼ばれる材料合成法であった。ゾルーゲル法 とは液体から膜やバルクを形成する材料合成プ ロセスで、粗な構造を実現するのに適した手法 として知られている[3-5]。ただし、そのほと んどは材料として酸化物を用いており、光学薄 膜として利用した場合、真空紫外領域での光の 吸収損失が大きい、あるいは大気中の水分吸着 による特性シフトが大きいという問題が知られ ている。そこで我々は、紫外線の透過率が高く 化学的に安定なフッ化物とゾルーゲル法とを組 み合わせ、そこに独自の工夫を加えることによ り、真空紫外領域においても超低屈折率を有す る MgF2 膜の作製に成功した[6,7]。

3. 得られた成果

3.1 紫外用反射防止膜

ゾル−ゲル法により MgF₂ 膜を合成するため の代表的なプロセスとして,以下に3つの例を 挙げる。本稿ではこれらの反応のうち,フッ酸 /マグネシウム塩法を用いて薄膜を形成した結 果について紹介する。

- フッ酸/マグネシウム塩法 反応例 2HF+MgCl₂→MgF₂+2HCl
- フッ酸/アルコキシド法 反応例 2HF+Mg(C₂H₅O)₂

 \rightarrow MgF₂+2C₂H₅OH

 3)トリフルオロ酢酸/アルコキシド法 反応例 2 CF₃COOH+Mg(C₂H₅O)₂
→Mg(CF₃COO)₂+2 C₂H₅OH

Mg(CF₃COO)₂→熱分解→MgF₂

研究を進める中で,我々は原料を混合して得 られたゾルにさらにオートクレーブ処理を施す ことにより,極めて低い屈折率を有する膜の作 製が可能となることを見出した。ここで,オー トクレーブとは加圧・加熱が可能な耐圧容器で ある。ゾル調製にオートクレーブ処理を導入す ることで,得られる膜の屈折率をより低くでき るばかりでなく,処理条件を変えることにより 膜の屈折率を任意に変更することが可能となっ た。

図3に異なるオートクレーブ処理条件で調製 したゾルを用い,石英ガラス基板上に形成した 膜の割断面の走査型電子顕微鏡(SEM)写真 を示す。粒子は空隙を残して堆積しており,多 孔質膜が形成されていることがわかる。これら の膜の193 nm で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であり,ゾ ルを高い温度でオートクレーブ処理するほど低



図3 石英ガラス基板上に形成した膜の割断面の 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)



図 4 ArF レーザー用 5 層反射防止膜の角度反射防止特性(基板:石英ガラス,膜の屈折率:1.18(λ=193 nm), (a)計算値, (b)実測値)

い屈折率の膜が得られることがわかった。

本成膜法の確立により超低屈折率層の形成が 可能になったことから、実際に反射防止膜を作 製し、シミュレーションで得られた反射防止性 能が実際に得られるかどうか確認を行った。本 反射防止膜はArFレーザー用に設計された5 層構成で、石英ガラス上に従来法で4層の下地 膜を形成し、最上層に本研究による屈折率 1.18の超低屈折率層を形成した。本反射防止 膜の角度特性実測値を、シミュレーションによ る計算値とともに図4に示す。偏光特性に若干 のミスマッチはあるものの,設計値(a)と実測 値(b)とは比較的良く一致しており、50°を超 える入射角においても設計値とほぼ同じ平均反 射率を示していた。また、平均反射率は設計値 と同様に入射角 62° まで1% 以下であり、狙い 通りの屈折率が実現されていたことがわかる。

次に,光学研磨された蛍石(CaF₂)基板の 両面に本手法により単層反射防止膜を形成し, 真空紫外領域での透過率を測定した結果を図5 に示す。単層反射防止膜の場合,100%の透過 率を得るには膜の屈折率が基板の屈折率の平方 根に一致している必要があるが,本成膜法では 任意に膜の屈折率が変更できるため,単層でも 任意波長に対しほぼ0%の反射率を得ることが 可能である。本例ではF₂レーザー(157 nm) を光源として想定し,膜の屈折率が基板である CaF₂の157 nmでの屈折率1.561の平方根(= 1.249)に一致するよう成膜条件を調整した。



図5 CaF₂両面コートサンプルの透過率測定結果(膜 構成:単層,膜の屈折率:1.22(λ=190 nm))

図5を見ると、157 nm 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。 これは、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%)[8]から算出される両面コート光学基板 の透過率目標値 99% を上回る値である。本結 果により、単に狙い通りの膜の屈折率が実現さ れただけでなく、本手法で作製した膜の吸収損 失が極めて小さいことが示された。

さらに、レーザー照射耐久性を確認するため、片面に単層反射防止膜を形成した合成石英 ガラス基板に ArF レーザーを 600 mJ/cm²/ pulse のエネルギー密度で 5×10⁷ ショットの照 射を行ったが、膜の破壊は認められなかった。 このことから、本手法で形成した反射防止膜は 優れたレーザー耐久性も有することが確認され た。

また,光学薄膜では基板上の膜厚均一性も重 要であることから,予め単層反射防止膜を形成 した直径 300 mm の平面石英ガラスを分割し.

分光光度計で各部の分光透過率の比較を行っ た。その結果,本手法で得られる膜は基板中心 から周辺まで均一な膜厚を有することが確認さ れた[9]。これは曲率を持った基板についても 同様であり,特に大きな曲率を持つ基板におい て,蒸着やスパッタといった従来の成膜プロセ スよりも均一な成膜が可能である点が大きな利 点となっている。

以上に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 MgF₂ 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。

3.2 可視用反射防止膜

次いで、本研究では可視光用反射防止膜にも MgF₂ナノ粒子膜を適用するための検討を開始 した。

写真撮影用レンズでは、以前より広角レンズ 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ゴーストや フレアーが発生することが問題視されてきた。 さらに、デジタル化により写真の記録媒体が銀 塩フィルムから撮像素子へと変わることで、撮 像素子回りより発生する反射・回折光強度が高 くなり、フィルムでは発生しなかった迷光の対 策が求められるようになった。このような問題 に対し、本技術で形成した超低屈折率層を可視



図6 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(*λ*=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 *λ*=550 nm),光線入射角:0°,45°,60°)

用反射防止膜に導入すると、対象波長が紫外光 からより波長の長い可視光になることで膜の屈 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。図6 は、最上層の屈折率が異なる可視用反射防止膜 のシミュレーションによる特性比較例である が、本結果より可視用反射防止膜に超低屈折率 層を導入することで、1)広帯域化、2)低反射 率化および3)広入射角化といったメリットが 得られることがわかる[10]。

そこで,実際に本研究による超低屈折率層を 用いた可視用反射防止膜を成膜し,帯域や反射 率の確認を行った。図7に分光反射率の実測結 果を設計値と合わせて示す。本サンプルは,光



図7 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(λ=550 nm), 膜構成:9層,最上層屈折率:
1.26(λ=550 nm),入射角:0°)

学ガラス基板の片面に,最上層に本研究による 超低屈折率層を有する9層反射防止膜を形成し たものであるが,反射率の実測値は設計値と同 様に可視全域で非常に低く,特に波長650~ 450 nmの平均反射率は0.0098%と極めて低い 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, 優れた値である。また,設計値との差異をみる と,実測値は設計値より若干帯域が狭いもの の,全体的には設計値とほぼ一致していた。

次いで、本技術の効果を視覚的に確認するた め、反射防止性能の比較サンプルを作製した。 図8にサンプル鏡筒断面の模式図(図8-(A)) と、各サンプルを斜めからの照明光で撮影した 写真(図8-(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、無成膜品 (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 を作製した。外観を比較すると、サンプル(c) は反射防止の困難な斜入射照明下でも低い反射 率を保っており、層数の多いサンプル(b)に比 べてもサンプル底部に配した撮像素子をより明 瞭に観察することができた。

さらに、本技術によるゴースト・フレアーの 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、通常の反射防止膜を有する



図8 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(λ=550 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)



図 9 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)

レンズとの撮影比較を行った。迷光の発生の仕 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 ルー眼レフカメラを用いて行った。図9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。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 ストも向上していた。同様の迷光低減効果は同 レンズを用いた赤外撮影においても確認され た。

以上述べたような優れた特性から、本技術を 応用した高性能可視用反射防止膜は「ナノクリ スタルコート」と命名され、2005 年 1 月に「AF -S VR Nikkor ED 300 mm F 2.8 G (IF)」に搭 載され、市場投入された (図 10)。本製品は、

1.30以下の超低屈折率を有する反射防止膜を 搭載した世界初の一眼レフカメラ用交換レンズ である。現在では、ナノクリスタルコートを採



図 10 初のナノクリスタルコート適用交換レンズ (AF-S NIKKOR 300 mm f/2.8 G ED VR)



図 11 ナノクリスタルコートを適用した顕微鏡用対 物レンズ

用した交換レンズはモデルチェンジされたもの も含めて 28 機種となっている。さらに,2009 年 11 月には,初のナノクリスタルコート搭載 顕微鏡用対物レンズとして「CFI Apo 40×WI λ S」、「CFI Apo 60×H λ S」および「CFI Plan Apo IR 60×WI」の3種の製品が発売され(図
11), 観察像のコントラスト向上に貢献している。

4. まとめ

ゾル-ゲル法で MgF₂を合成し、そこにオー トクレーブ処理を導入することにより、紫外~ 赤外の広い波長範囲で使用可能な1.30以下の 超低屈折率も含む.任意の屈折率が実現可能な 薄膜を形成する手法を確立した。本技術で形成 された超低屈折率層を反射防止膜に導入するこ とで、紫外~赤外の広い波長領域において、従 来にはない高性能な反射防止膜を作製すること が可能となった。現在,本技術はその有用性か ら、半導体露光装置だけでなく、カメラ用交換 レンズや顕微鏡用対物レンズと幅広い分野の製 品に適用されている。特にカメラレンズでは. 本技術の導入によりこれまで防止することが難 しかったゴースト・フレアーに対しても高い低 減効果を得ることが可能となり、ユーザーから も高い評価を得ている。我々は今後も本技術の

特長を生かし,光学製品の性能向上のため,よ り広い分野で更なる適用拡大を図っていく予定 である。

参考文献

- [1] M. Born and E. Wolf, "Principles of Optics", p. 87, Pergamon Press (1975).
- [2] C. J. Brinker and G. W. Scherer, "Sol–Gel Science", p. 803, Academic Press (1990).
- [3] S. S. Kistler, Nature, 127, 741 (1931).
- [4] G. A. Nicolaon and S. J. Teichner, Bull. Soc. Chem. Fr., 5, 1906–1911 (1968).
- [5] B. E. Yoldas, Appl. Opt., 19, 1425–1429 (1980).
- [6] T. Murata, H. Ishizawa, I. Motoyama and A. Tanaka, J. Sol–Gel Sci. Technol., 32, 161–165 (2004).
- [7] T. Murata, H. Ishizawa, I. Motoyama and A. Tanaka, Appl. Opt., 45, 1465–1468 (2006).
- [8] 新エネルギー・産業技術総合開発機構,"「F2レー ザーリソ技術の開発」研究成果報告書", p. 179 (2002).
- [9] T. Murata, H. Ishizawa, I. Motoyama and A. Tanaka, Appl. Opt., 47, C 246–C 250 (2008).
- [10] T. Murata, H. Ishizawa and A. Tanaka, Appl. Opt., 50, C 403–C 407 (2011).