

大気圧プラズマを用いた透明基材表面の低コスト・高能率  
反射防止コーティング技術の開発

① 基板上にポリスチレン球を設計通りに配列させる条件の検討

SiO<sub>x</sub>膜中に空隙（ポア）を導入した場合について、空隙率と屈折率との関係を計算したところ、空隙率が約54%のとき屈折率が約1.23となり、理想的な反射防止特性が得られることが分かった。また、約54%の空隙率を得るためには、基板上に直径100 nmのポリスチレン球をほぼ隙間なくに配列させる必要があることも分かった（図1参照）。そこで、ポリスチレン原液の希釈率やスピニング速度を系統的に変化させ、Si基板上に散布されるポリスチレン球の配列を走査電子顕微鏡（SEM）によって観察することにより、最適なポリスチレン原液の希釈率やスピニング速度を検討した。

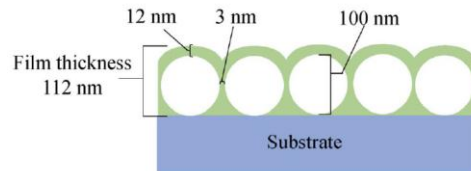


図1 ポリスチレンナノ球の設計配列

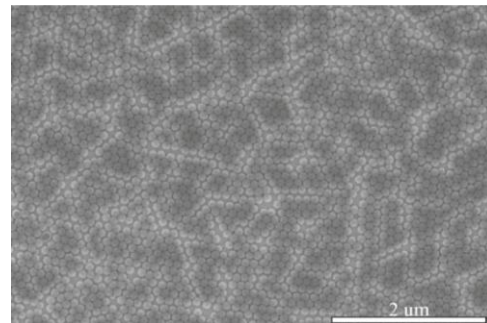


図2 Si基板上のポリスチレン球の配列

結果として、図2に示すように、ほぼ設計通りにポリスチレン球を配列させることに成功した。ただし、スピニング時の最適な回転速度は、基板材料（Siウエハ、ガラス、アクリル）によって変化するため、用いる基板に合わせて調整する必要がある。

② 低密度SiOCH薄膜の成膜条件の検討

He/HMDSO/H<sub>2</sub>の大気圧プラズマにより、Si基板上にSiOCH薄膜を形成する実験を実施した。成膜に使用した平行平板型電極システムおよび大気圧VHFプラズマの様子を図3に示す。種々のHMDSOおよびH<sub>2</sub>濃度の条件で成膜し、赤外吸収分光法を用いて膜中の各元素（Si, O, C, H）の化学結合状態を分析することにより、膜中の水素含有量がなるべく多くなる成膜条件を明らかにした。（この検討は、基板上に配列したポリスチレン球の上にSiOCH薄膜を成膜し、それを大気圧He/O<sub>2</sub>プラズマによって酸化する際、SiOCH薄膜のSiO<sub>x</sub>薄膜への構造変化と膜の下のポリスチレン球の酸化のためのOラジカルの拡散によって、膜中の含有水素量が決定的な役割を担うであろうことが我々の過去の研究

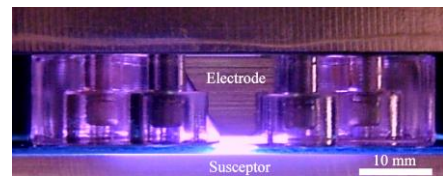
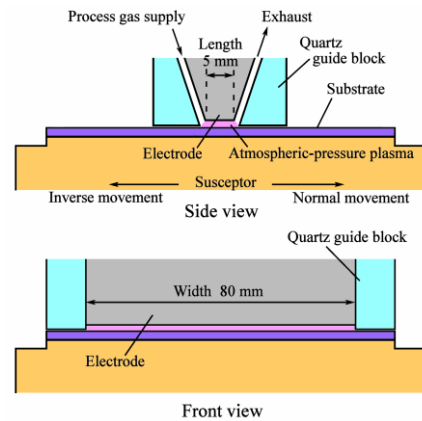
から推測されているため、非常に重要である。) また、項目④の検討に備え、成膜時間と膜厚の相関関係のデータを取得するため、走査型電子顕微鏡によって膜断面構造を観察した結果、膜厚は一定かつ均質であり、100 nm程度の厚さのポーラスSiO<sub>x</sub>コーティング形成に支障がないことが確認された。

### ③ 酸化によるポリスチレン球除去条件の検討

まず、ポリスチレン球を散布したSi基板上にSiOCH薄膜を成膜し、走査型電子顕微鏡によって膜表面および断面のモフォロジーと膜厚を観察した。その結果、図5に示すように、ポリスチレン球が隙間なく配列した表面の凹凸がSiOCH薄膜によって完全に覆われていることが確認された。また、Si基板上に直接成膜した場合に比べて膜厚（成膜速度）や膜微細構造に大きな変化が無いことも分かった。

次に、成膜した基板をHe/O<sub>2</sub>の大気圧プラズマに暴露することによって酸化し、SiOCH薄膜の構造およびポリスチレン球の形状がどのように変化するのかを詳細に検討した（図5参照）。その結果、10秒オーダーの非常に短い時間スケールで厚さ200 nm程度のSiOCH薄膜が無機のSiO<sub>x</sub>薄膜へと構造変化することが確認された（図6参照）。これは、プラズマ

から供給されるOラジカルがSiOCH薄膜中のHと反応して非常に反応性の高いOHラジカルが生成し、このOHラジカルがSiOCH薄膜を速やかに酸化（Si-O-Si結合形成）してHが生じる、という反応の繰り返しが非常に速やかに進行した結果であるといえる。そのような反応プロセスの結果として実質的にOラジカルが膜中を高効率に通過したものと考えられる。実際、SiOCH薄膜の下にあったポリスチレン球の大きさが酸化時間の増加とともに小さくなるとともに、反応生成物（H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>）の膜外への脱離の結果と思



側面写真



正面写真

図3 成膜に使用した平行平板型電極システム、および大気圧VHFプラズマの様子

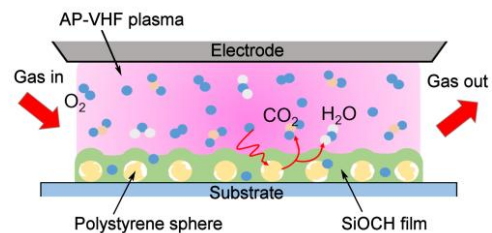


図4 ポーラスSiO<sub>x</sub>形成の概念図

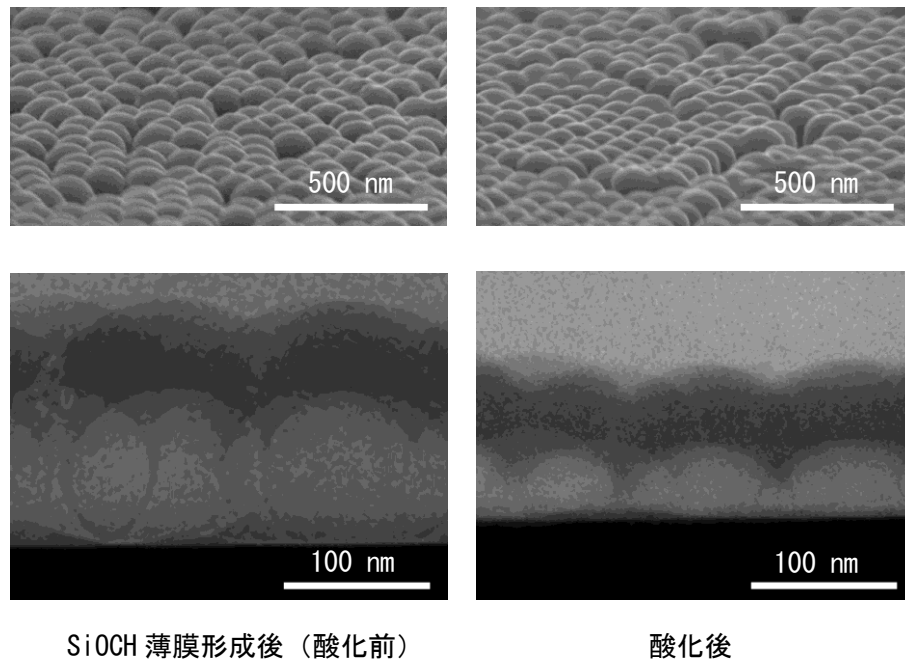


図5 後酸化前後のサンプルの表面 SEM および断面 TEM 像

われるガスだまりやクラックが酸化後の膜断面観察によって確認された。

最後に、エネルギー分散型X線分析法によって酸化前後の膜組成を分析したところ、酸化後はC成分がほとんど残っていないことが確認された。これは、酸化によってポリスチレン球がほぼ完全に除去され、 $\text{SiO}_x$ 膜中に空隙が残された、すなわちポーラスな $\text{SiO}_x$ 薄膜が得られたことを示している。

④ Si基板上に設計通りの特性を有するポーラス $\text{SiO}_x$ コーティングを形成する条件の解明

酸化後のポーラス $\text{SiO}_x$ 薄膜の厚さと屈折率をエリプソメトリによって同定した結果、目的とする屈折率（1.24）が得られることが確認できた。また、赤外吸収分光法により、酸化後には確かに $\text{SiOCH}$ 薄膜に由来するCやHがほとんど見られないことが確認されるとともに、走査型電気顕微鏡による観察の結果、エリプソメトリで同定された膜厚とほぼ同程度の膜厚が得られていることが確認できた。したがって、本研究の想定通り、無機の $\text{SiO}_x$ 薄膜中に高能率に空隙を導入できることが実証された。

次に、 $\text{SiOCH}$ 薄膜の形成条件および酸化条件を種々変化させ、設計通りの膜厚・屈折率を有するポーラス $\text{SiO}_x$ コーティングを得るための条件を系統的に検討した。最終的に、目的とする膜厚および屈折率を有するポーラス $\text{SiO}_x$ コーティングをSi基板上に形成する条件を解明した。

⑤ ガラス基板上への反射防止コーティング形成と反射率／透過率スペクトルの測定

まず、ガラス基板上にSi基板の場合と同様のスピコーティング条件でポリスチレン球を散布し、配列の仕方を走査型電子顕微鏡により観察した。Si基板の場合は、表面に非常に薄い自然酸化膜(SiO<sub>2</sub>)があるため、ガラス基板の場合でも基本的には同じスピコーティング条件で良い筈である。しかし、実際に調べたところ、ポリスチレン球の配列の均一性に若干の違いが見られた。具体的には、ポリスチレン球が部分的に無い領域が散見された。しかし、スピコーティング前の基板の洗浄時間やスピコーティング時間を長くする等の対策をすれば、Si基板上と同様のポリスチレン球配列が得られることが確認された。

次に、ポリスチレン球を配列させた表面にSiOCH薄膜を形成するにあたり、ガラス基板上へのSiOCH成膜特性の確認を行った。これは、基板の導電性の有無により、生成する大気圧プラズマの性質(電子密度、電子温度、ガス温度)が変わるためである。その結果、ガラス基板上においてもSi基板の場合とほぼ同じ微細構造を有するSiOCH薄膜が得られることを確認した。

以上の検討結果を踏まえ、ガラス基板上(片面)にポーラスSiO<sub>x</sub>薄膜を形成し、光反射率スペクトルの測定を行った。その結果、図7に示す通り、設計波長550nmにおいて、反射率は約8%から4.3%まで低減されることが確認され、ほぼ理想的な厚さおよび空隙率を有するポーラスSiO<sub>x</sub>コーティングの形成を実証した。同じコーティングを両面に形成すれば、ゼロに近い反射率の達成

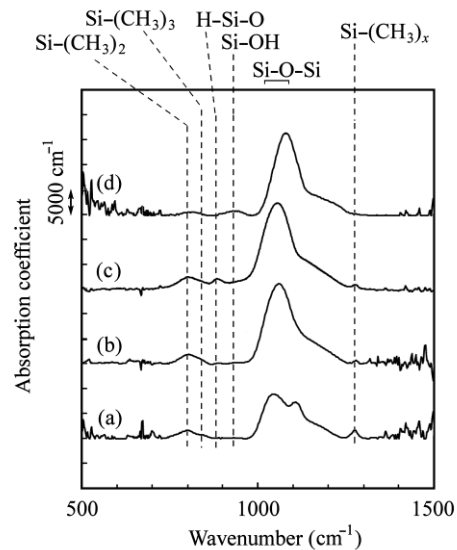


図6 酸化前後のサンプルの赤外吸収スペクトル

- (a) SiOCH 薄膜形成後 (酸化前)
- (b) 酸化時間: 3.6 秒
- (c) 酸化時間: 12.5 秒
- (d) 酸化時間: 25 秒

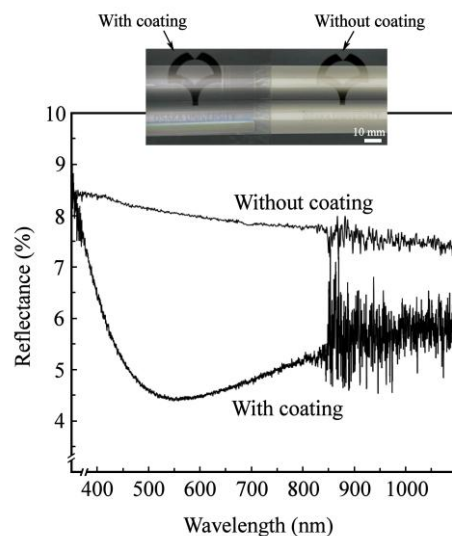


図7 ポーラス SiO<sub>x</sub> コーティング前後のガラス基板の光反射率スペクトル

が見込まれる。

⑥ プラスチック基材上への反射防止コーティングと光反射率／透過率スペクトルの測定

プラスチック基材として汎用性の高いアクリルを用い、その表面への反射防止コーティングを試みた。まず、アクリル基板表面にポリスチレンを均一にスピニングするための条件を検討した。アクリル表面は疎水性であるため、親水化とコーティングのために、4通りの処理方法を検討した。まず、市販の親水性処理コーティング剤(超親水性コーティング剤/セルフフェイスコー

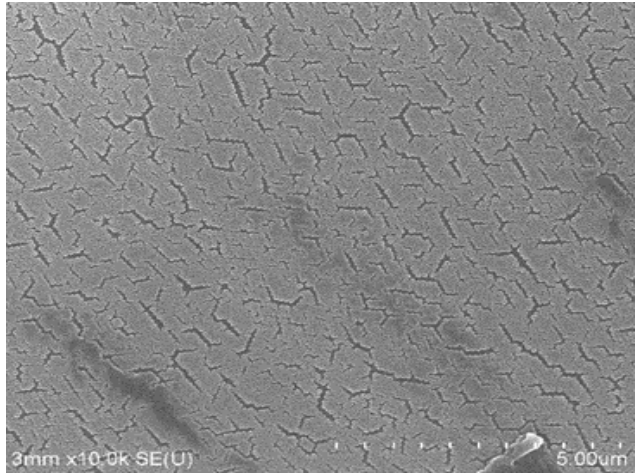


図8 ポリスチレン球を配列させたアクリル基板表面の走査型電子顕微鏡像

ト/PEG-05 丸昌産業株式会社)をアクリル基板に塗布し、ポリスチレンをスピニングした。回転速度をパラメータとして、スピニング後の表面のポリスチレン配列を調べたところ、2000rpmではポリスチレン粒子が多層に積み重なってしまっていたが、回転速度を上昇させることでポリスチレン粒子の配列の密度は低下することが確認され、最適な回転速度(3000rpm)を確認することができた。しかし、その表面に所定の厚さのSiO<sub>2</sub>薄膜を形成・酸化し、ポーラスSiO<sub>x</sub>コーティングを形成したが、反射防止効果は得られなかった。これは、親水化処理のためのPEG-05の塗布膜の厚さが厚すぎて(～数100nm)、コーティングの厚さが設計厚さを大幅に超過してしまったためである。そこで、PEG-05による親水化処理を取りやめ、SiO<sub>2</sub>成膜前のポリスチレン配列手段として、(1) エタノールとポリスチレンの混合溶液のスピニング、(2) アクリル基板表面を酸素プラズマで酸化処理してからポリスチレンをスピニング、(3) アクリル基板に極薄SiO<sub>2</sub>薄膜を形成してからポリスチレンをスピニング、の3通りのスピニング手法を検討した。その結果、(3)の手段が所望のポリスチレン球配列を得る上で最も適していることが分かった(図8参照)。

一方、アクリルはSiウエハやガラスと異なり、耐熱性の点で難点がある。したがって、基板の熱的ダメージを防ぎながらSiO<sub>2</sub>薄膜を形成するために、成膜時における投入電力のパルス変調の効果を検討した。パルス変調周波数を1 kHzで固定してデューテ

ィーサイクルをパラメータとし、形成されるSiOCH薄膜の成膜速度および膜微細構造を調べたところ、成膜速度はデューティーサイクルにほぼ比例して変化するが、膜微細構造に大きな変化は見られないことが分かった。結果として、デューティーサイクル20%において、基板の熱的ダメージを防ぐと同時に所望の厚さのSiOCHを成膜できることが確認された。

以上の検討結果を踏まえ、最後にアクリル基板上（片面）にポーラスSiO<sub>x</sub>コーティングを形成した。SiOCH成膜後の大気圧プラズマ酸化処理時においても、基板の熱的損傷を防止するために投入電力は成膜時と同様にパルス変調した。また、設計通りの反射防止コーティングが得られているかどうかを確認するために、光反射率スペクトルを取得した。その結果、図9に示すように、コーティング無しの場合に比べて光反射率は大幅に低下（約7%→約1.5%）することが確認されたものの、コーティングにはやや白濁が見られたことから、理想的な反射防止コーティングにはなっていない様子が観察された。原因として、酸化処理時においてもパルス変調プラズマを使ったことによって酸化能率が低下し、ポリスチレン球が残留していた可能性が考えられる。また、図8から分かるように、ポリスチレン球の欠損部分が多く存在していたことも一因である。今後の研究においては、アクリル上へのコーティング方法の再検討に加え、実際に形成されたコーティングの断面構造を直接観察することにより、設計通りの膜厚・空隙率を有するポーラスSiO<sub>x</sub>コーティングプロセスの確立を目指す。

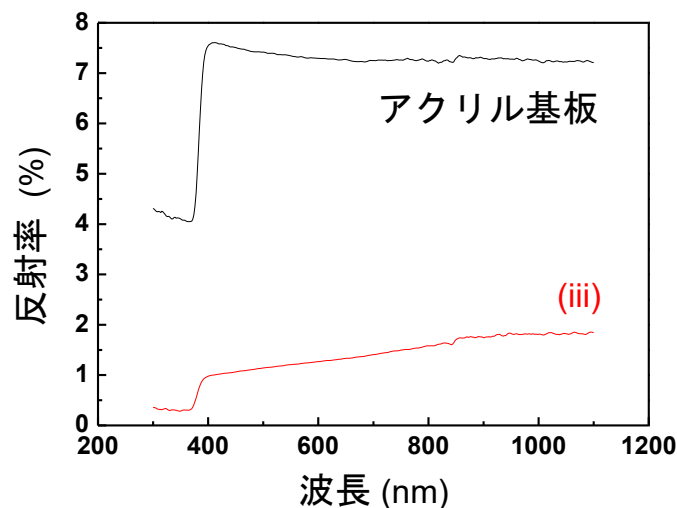


図9 ポーラス SiO<sub>x</sub>コーティング前後のアクリル基板の光反射率スペクトル