

反射低減技術の新展開

菊田久雄

New Technologies for Reduction of Light Reflection

Hisao KIKUTA

New technologies for reduction of light reflection are classified into two. The one is a thin-film technology using sol-gel method. The thin films have very-low refractive indices because of porous structure. The other is a nano-fabrication technology of moth-eye structure. The moth-eye structured surface reduces reflection of light for a wide range of wavelengths and for a wide angle of incidence. This paper reviews these antireflective technologies and applications to optical components.

Key words: antireflective coating, moth-eye, nano-structured surface

光学部品の表面反射の低減技術は、長い間、誘電体多層膜が担ってきた。しかし、近年になって、従来の誘電体多層膜によらない新しい反射低減技術の研究開発が盛んになっている。新たな技術開発が求められる原因は、光を利用する機器が増えるとともに、光学部品の形状や大きさが多様になり、さらには誘電体多層膜以上の光学性能が求められる場面が増えてきたためである。広い波長域で利用される曲率の大きなレンズや、ディスプレイ用途の面積積板、過酷な環境下で利用される樹脂光学部品などは、真空装置を用いた薄膜技術が苦手とする対象である。いま、広い入射角度と波長の範囲で反射率を抑制し、大きな真空装置を利用せずに大面積の処理が行える技術が求められている。

現在、反射低減のためのさまざまな研究開発が行われているが、それらには共通点があり、一言で表すと「低屈折率の表面層を形成する技術」の開発である。単層の反射防止膜によって1.5の屈折率をもつガラス面での反射をなくすには、屈折率が1.22の膜材料が必要になる¹⁾。しかし、低屈折材料として広く用いられるフッ化マグネシウム(MgF₂)の屈折率は1.38であり、これを用いても1.4%の反射が残る。より低い屈折率をもつ薄膜が容易に作成できれば、単層膜で比較的広い波長範囲と入射角度の範囲で反射を抑制することができる。反射低減技術の課題は、いか

にして低屈折率の表面層を作るかに尽きる。

残念ながら、屈折率が1.1または1.2のような低い値をもつ薄膜材料は存在しない。そこで、波長より細かな構造をガラス表面に形成し、微細構造中の空気との平均屈折率として実効的に屈折率を下げる方法がとられる。具体的には、スポンジのような多孔質な微細構造で低屈折率膜を実現したり²⁾、微小突起構造によって平均屈折率に分布を与えたりすることで³⁾、反射率が低減される。これらの反射低減の原理は古くから知られており、研究も途絶えずに続けられてきた。近年になって、材料技術を含めて表面微細構造を制御して形成する技術が確立されたことから、新たな展開をむかえている。

本特集号では最新の反射低減技術の代表例が紹介される。それぞれ手法や技術が異なるものの、突き詰めれば、いずれも表面の微細構造化の技術である。本報告では、これらの技術を俯瞰する立場で、それぞれの利点や課題について述べながら、反射低減技術の現状と将来の展望について考えてみる。

1. 新たな反射低減技術の必要性

表面反射を低減させる技術の必要性についてはあらためて述べるまでもないが、最近になって新しい技術が求められるのにはいくつかの理由がある。デジタル・カメラで

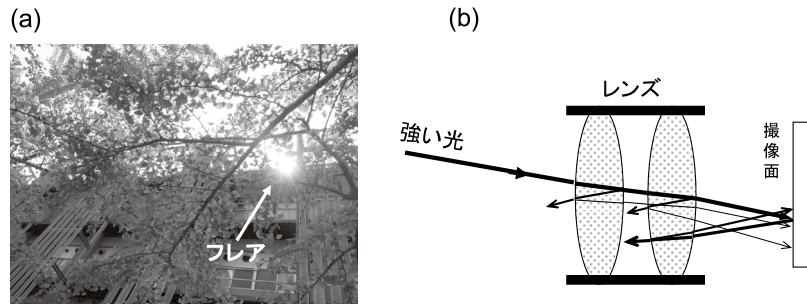


図1 (a) フレアの例と, (b) 表面反射による迷光の概念図.

は撮像素子として CCD や CMOS が使われるが、銀塩写真フィルムに比べて表面での光反射が強く、フレアやゴーストが発生しやすい。図1 (a) のように、撮影領域に太陽などの強い光源があると、光源付近には白ぼけたフレアとよばれる領域が発生する。また、光源から離れた場所にはゴーストとよばれる迷光が現れる。撮像面で反射された光は、図1 (b) のように迷光としてレンズ側に戻り、レンズ表面で再び反射されることでフレアやゴーストが発生する。そのほか、レンズの枚数が増えると、各レンズの表面で発生する反射光も迷光となり、フレアやゴーストの原因になる。いずれにしても、フレアやゴーストはレンズ表面での反射光が引き起こす現象であり、これらを解消するには各レンズ表面での光反射をこれまで以上に低減することが求められる。

焦点距離の短いカメラ・レンズには、曲率半径の小さいレンズが含まれている。また、光ディスクのピックアップ光学系には、高い開口数 (NA) を実現するために曲率半径の小さいレンズが使用されている。真空蒸着法によって得られる誘電体多層膜は、規定の入射角度で低い反射率を示すが、光の入射角度が異なると反射率が増加する。曲率半径の小さいレンズでは光線の入射角度が位置によって大きく異なるため、レンズ表面の傾斜が大きな部分では低い反射率を保てない。

一方、LCD のような平面ディスプレイにおいては、ディスプレイ表面の光反射による外光の映り込みが問題になる。これを解消するために、図2のようにシリカ粒子の層を表面に設けたり、凹凸構造層を設けたりすることで、反射光を多方向に散乱させるアンチ・グレア処理が施されてきた。ところが、ディスプレイの高密度化が進むと、液晶を透過した光がアンチ・グレア処理された表面で散乱し、画像の高解像度化の妨げになってきた。そのため、外光の映り込みを解消するためのより直接的な方法として、表面の反射そのものを低減させることが課題になっている。ディスプレイ用途では、広い波長範囲と入射角度範囲

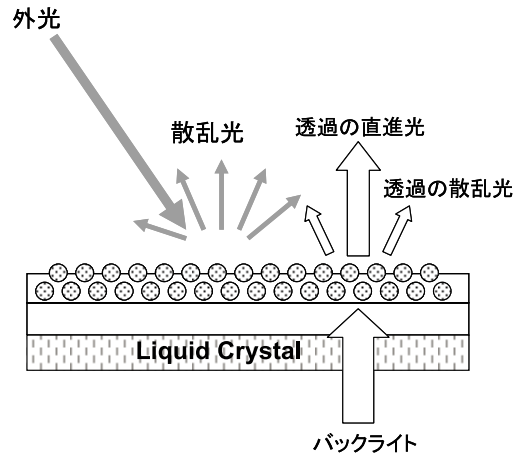


図2 シリカ粒子の散乱を利用した LCD のアンチ・グレア処理.

で反射率を低減させることに加えて、大面積を効率的に反射低減処理する技術の開発が求められる。真空技術をつかって大きな基板の表面に反射防止膜をコートすることは製造コストの面から無視できない課題であり、真空技術を使わない方法の開発が求められている。

以上のように、より広い波長範囲と広い入射角度範囲で反射率を低減する技術が求められており、ディスプレイ用途では大面積を安価に低反射化する技術も重要である。

2. 反射低減の原理

図3は反射低減のための表面構造を分類したものである。(a), (b) は通常の誘電体薄膜の構造である。(b), (c) は多孔質な構造をもつ薄膜, (d), (e) は先端が細くなる突起構造である。(a) のように、低屈折率の薄膜を基板表面に設けることで反射率が低下する。とくに基板屈折率の平方根の値をもち、かつ、光学膜厚が波長の4分の1の場合、垂直入射において反射を完全になくすることができる。基板が屈折率1.5のガラスの場合、屈折率が1.22の膜が求められるが、バルク状態でこのような屈折率をもつ材料は存在しない。実際には (b) のように屈折率の低い膜

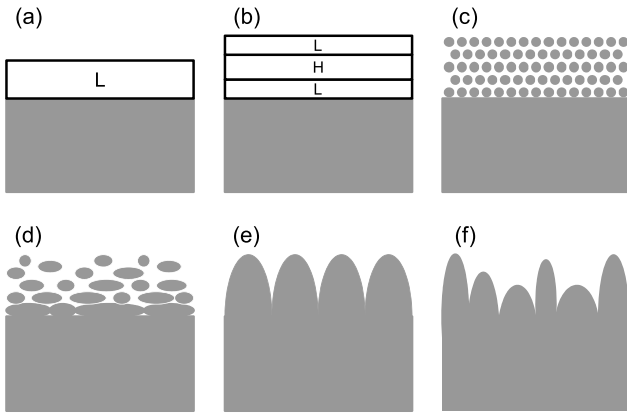


図3 反射低減のための基本構造。(a) 低屈折率単層膜, (b) 誘電体多層膜, (c) 多孔質低屈折率膜, (d) 傾斜多孔質膜, (e) 微小突起配列 (モスアイ構造), (f) 不規則突起配列。

と高い膜を重ね合わせて、干渉効果によって反射率を低減させる。また、多層構造にすることで、広い波長範囲にわたって反射を低減させることができるのも利点である。

光波の干渉を利用する (a), (b) の方法では、光の入射角度が設計値から大きく異なると反射低減の効果がなくなる。屈折率が空気から基板の値に徐々に変化する層を設けることができれば、屈折率の明確な境界面が存在せず、表面反射もなくなる。この場合においても、最表面層は空気の屈折率 1.0 に近い値をもつ必要があるため、通常の誘電体多層膜では連続的に屈折率が変わる層は作れない。極端に屈折率の低い膜を実現するには、(c), (d) のような多孔質の構造が利用される。多孔質層の薄膜はゾル・ゲル法で作ることができ⁴⁾、空気孔の大きさ (占有率) の調整も可能なことから、平均屈折率も制御できる。とくに、膜の厚さ方向に空気孔の占有率を制御することができれば、先の連続的な屈折率変化を実現できる⁵⁾。

(e) のような微小突起列を設けることでも反射が低減される³⁾。表面構造の周期が回折波を発生させない程度に短いと、(d) の場合と同様に、平均屈折率が高さ方向に徐々に変化することになる。このような構造は、蛾の眼の表面構造に似ていることからモスアイ (moth-eye) 構造ともよばれている。実際の蛾の眼の表面は、直径 200 nm 程度の微小突起が三角格子状に細密に配列された規則正しい構造をもっている。反射低減のためには、必ずしも規則性のある表面構造である必要はない。平均屈折率が高さ方向に連続的に変化さえすれば反射率は低減するので、突起の配列に規則性がない (f) の構造でも構わない。ただし、規則性のない表面構造では、原理的に必ず散乱光が発生する。しかし、突起部の直径が光の波長より十分に短ければ、フレアを発生させるほどの散乱光にはならない。

上述の (d), (e), (f) の構造では、誘電体薄膜のような干渉効果を利用して反射を低減するのではなく、屈折率が急に変わる境界面を排除することで反射が低減される。光波の干渉を利用しないため、反射低減の波長範囲は誘電体薄膜に比べて広い。また、入射角度が変化しても反射率の増加が少ないことも特長である。これらの特長は第 1 章で述べた新たな反射低減の要求を満たすことから、(d), (e), (f) の原理に基づいた反射低減技術の開発に関心が集まっている。

3. 古い技術が新しい

個々の反射低減技術の説明を行う前に、1900 年代前半から取り組まれた反射低減の研究開発について少し振り返っておく。1886 年に Lord Rayleigh は、ガラスを研磨した後長い間放置しておくと、表面での光の反射が少しだけ低減することを発見し、その原因としてガラス表面層の屈折率が経年変化によって低くなることを挙げている⁶⁾。1892 年には H. D. Taylor が、ガラス表面に化学処理を施すことで反射を抑制する方法を考案している⁷⁾。その後、1930 年代ごろからガラス表面での反射低減についての本格的な研究開発がはじまる。化学処理によってガラス表面層の金属を除去することで多孔質な層を形成する手法の研究が行われていた。また、反射低減の原理についても議論があった。化学処理により表面層の屈折率が単純に低下することが原因だとするもの、表面にできる孔の密度が深さ方向に分布することで表面層の中で屈折率が空気からガラスのものに徐々に変化することが原因とするものなどであった⁸⁾。

1934 年には G. Bauer が、表面層がガラスの屈折率の平方根の値をもち、かつ 4 分の 1 波長の光学厚さをもつとき、反射がゼロになることを示している⁹⁾。1938 年に K. B. Blodgett は、アラキジン酸カドミウムとアラキジン酸からなる薄膜をアルコールに浸すことでアラキジン酸を溶かし出して、多孔質な低屈折率の光学薄膜を作り出す方法を考案している¹⁰⁾。以上のように、反射低減の研究開発がはじまった初期の段階で、ガラス表面を直接改質するのではなく、ガラス表面に別の薄膜を形成し、それを化学処理によって低屈折率化させる手法が考案されていた。

一方、1930 年代は、油拡散ポンプが実用化されたことによって高真空状態を作り出すことが可能になり、真空蒸着の技術が発達した時代でもあった。1940 年代には、それまでの化学処理による反射低減の手法は下火になり、真空蒸着による光学薄膜の時代に移ることになる。真空蒸着によっても 1.2 程度の低屈折率な膜を実現することはでき

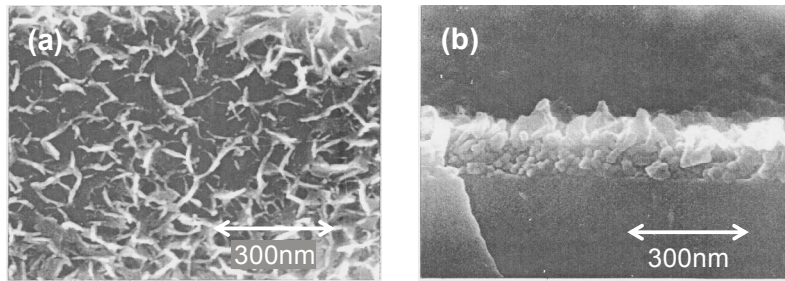


図4 ゴル・ゲル法で作製した多孔質アルミナ膜。(a) 表面写真, (b) 断面写真。
(写真は大阪府立大学忠永清治氏提供)

ないが、逆に高屈折率な薄膜を成膜できるので、1.4程度の屈折率をもつ薄膜と重ね合わせて、干渉効果によって反射が低減されるようになった。さらに、真空蒸着だけでなく、スパッター法も含めた成膜手法が確立され、薄膜の多層化による広波長域での反射抑制、狭帯域の波長選択フィルター、ダイクロイックミラーなど、われわれがよく知るさまざまな光学素子が実現されてきた。

その後の長い間は、反射低減処理といえば真空蒸着やスパッターによる誘電体薄膜の成膜を意味する時代が続いたが、前章で述べたように、1990年代からコスト低減のほか、樹脂光学部品における反射低減、曲率の大きいレンズでの広い波長域にわたる反射低減、ディスプレイ用途の大面积反射低減処理など、従来の真空技術が苦手とする対象での反射低減処理が求められるようになってきた。そして、これらの課題に対処するために利用されたのが、1930年代に取り組みされていた表面層の低屈折率化技術である。技術の流れが回帰しており、興味深い。

4. ゴル・ゲル法による低屈折率薄膜

反射防止処理の歴史を振り返ったときに、当初の研究開発の主流が化学的な表面処理であったことを述べた。これらの手法が近年になって再び注目されるようになったのは、材料技術の進歩、とくにゾル・ゲル法による薄膜作製技術の進歩による。ゾル・ゲル法は、シリカ (SiO_2) やアルミナ (Al_2O_3) などの酸化物を含む溶液を、加水分解と重合反応によってゾル (コロイド溶液) に変え、さらに反応を進めてゲル (ゼリー状の固体) に変えて加熱することで、ガラスやセラミックスを作る材料合成法である⁴⁾。この方法によって SiO_2 や Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 のガラスやセラミックスのほか、多孔質構造やナノ・コンポジットを作ることもできる。化学反応によって得られたゲルを熱処理すると、内部に残された溶媒が取り除かれて多孔質構造が得られる。乾燥ゲルをさらに加熱して緻密化を促進させると、ガラスやセラミックスになる。

ゾル・ゲル法は、常温で溶液を基板に塗布することで膜ができるため、真空プロセスが不要で、曲面や大面积への成膜も容易である。溶液の塗布には、ディッピングやスピコート法が用いられる。1回のプロセスで得られる膜厚は一般に約 $0.2 \mu\text{m}$ 程度であるが、より厚い膜が作れる方法も考案されている。

多孔質構造のサイズは制御可能であり、構造のサイズを数十 nm 程度にすることで、光散乱が生じない膜が得られる。また、プロセス調整によって多孔質層の物質と空気の占有率比も制御できるので、材料がもつ本来の屈折率と空気の屈折率の範囲で、任意の平均屈折率を作り出せる。ただし、多孔質な膜は稠密な膜に比べて機械強度が劣り、吸湿性がある場合もあり、その利用方法に制限を受ける。

ゾル・ゲル法による成膜技術を利用した反射低減処理の方法は、次の3つに分類できる。

- (1) 稠密な薄膜
- (2) 多孔質な低屈折率膜
- (3) 多孔質で厚さ方向に平均屈折率が連続変化する膜

(1) の稠密な膜は、通常の誘電体膜をゾル・ゲル法で作製する手法であり、真空技術を利用しないので、ディスプレイ等の大面积への反射防止膜として利用できる¹¹⁾。反射低減の原理としては、図3 (a), (b) の方式である。(2) の多孔質構造を利用した低屈折率膜は、図3 (c) の方式になる。プロセス調整によって反射率がゼロになる低屈折率を実現できる。また、通常の誘電体多層膜の最上層に多孔質低屈折率膜を設けると、より広い波長範囲と入射角度の範囲で反射を低く抑えることができ、この原理を使った反射低減技術がニコンにより実用化されている^{12, 13)}。

図4は、多孔質なアルミナのゲル膜に温水処理を施した後、加熱して得られた表面構造である¹⁴⁾。多孔質膜の表面に数十 nm の微小突起が形成されており、図3 (d) のような厚さ方向に平均屈折率が分布する構造になっている。2008年には、この技術を使った低反射レンズがキヤノンにより実用化されている¹⁵⁾。なお、このプロセスで得られ

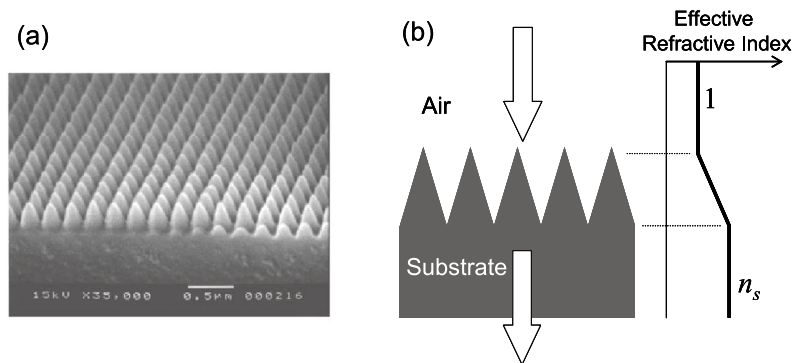


図5 モスアイ構造と反射低減の原理. (a) 石英基板への製作例, 周期 250 nm. (b) モスアイ構造における平均屈折率の分布.

る表面微細構造を図3 (d) に分類するのか図3 (f) に分類するのは曖昧であるが, ここでは成型を意識していない図3 (d) に含めた.

ゾル・ゲル法によって作製した薄膜を使って光反射を低減させる研究は, 太陽電池への応用として多くの報告がある¹⁶⁾. 太陽電池は, 光学レンズやディスプレイほど高性能な反射低減効果は求められないが, より過酷な環境下で稼働する必要がある. そのため, 反射低減膜の機械的特性や耐環境特性もより優れたものが要求される. 太陽電池の将来の市場の大きさを考えると, ゾル・ゲル法を使った反射低減処理の研究開発はますます盛んになると予測されるので, レンズ等の光学素子にも活用できる新しい技術が生まれる可能性が高い. 今後の研究開発の動向に注意を払う必要がある.

5. モスアイ構造

5.1 反射低減の原理と利点

図5 (a) は, 図3 (e) の原理に基づいて作製された反射低減用の表面微細構造である¹⁷⁾. この構造は蛾の眼の表面構造に似ていることから, モスアイ構造ともよばれていることはすでに述べた. 平均屈折率は図5 (b) のように, 構造の先端部では空気の数値にほぼ等しく, 根元付近の屈折率は基板の屈折率にほぼ等しくなり, 広い波長範囲と入射角度の範囲で光反射が低減する.

モスアイ構造は, 紫外線や赤外線の領域, およびハイパワーのレーザー光学部品などにおいて, 反射低減用の適当な誘電体薄膜材料が存在しなかったり, 基板材料との剥離が問題になったりする場合にも利用価値が高い. とくに, 基板表面に直接エッチングや成型によって微細構造を形成すると, 材料選択や薄膜剥離の問題がなくなる.

モスアイ構造に関心が集まるもうひとつの理由は, その形状が成型加工に適していることにある. 先端が細くなる

形なので, 成型後の離型が容易である. また, 金型への充填が完全でなくても, ある程度の反射低減の効果が得られる. プラスチック・レンズのすべて, および, 多くのガラス・レンズが成型加工で製造されていることを考えると, モスアイ構造をレンズ成型時に一括で作り込むことができれば, 成型後の真空蒸着による反射低減処理も不要になる. また, 大面積シートではロール・ツー・ロール方式の成型が求められるので, 成型の容易さは重要な項目である.

反射率を低減させるには, 高い表面構造を設けてやればよい. 平均屈折率の変化率を小さくすることで反射率が低減する. 反射低減効果のある波長範囲は, 構造高さや構造周期に依存する. 基板材料がガラスの場合, 構造高さを波長の2分の1程度にすることで, 反射率を容易に1%以下にできる. したがって, 構造高さの2倍程度の波長が, 反射低減効果が現れる波長範囲の長波長側の目安になる.

一方, 短波長側の限界は, モスアイ構造の周期に依存する. 構造周期が波長に比べて十分に短い場合は散乱光や回折波が発生しないが, 構造周期が波長と同程度の場合は散乱光や回折波が発生し, 迷光になる. 構造に周期性がある場合, 回折波を発生しない波長は

$$\lambda > (n_s - n_a \sin \theta) d \quad (1)$$

である. ただし, n_s は基板屈折率, n_a は空気の屈折率, θ は入射角度 ($\theta \geq 0$), d は格子周期である. 表面に対して垂直入射する場合, 光の波長を λ としたときの構造周期 d は λ/n_a より短くなければならない. また, あらゆる入射角度からの光に対して回折波が発生しないようにするには, 構造周期 d を $\lambda/2n_a$ より短くする必要がある.

表面構造が必ずしも周期性をもつ必要はないことは, 図3 (f) の説明で述べた. 突起部の直径が波長に比べて十分に短い場合は, 散乱光強度も小さいので, 事実上, 迷光として問題になることはない. ただし, 反射率の条件, または, 長波長側の条件より構造高さを低く設定できない場合

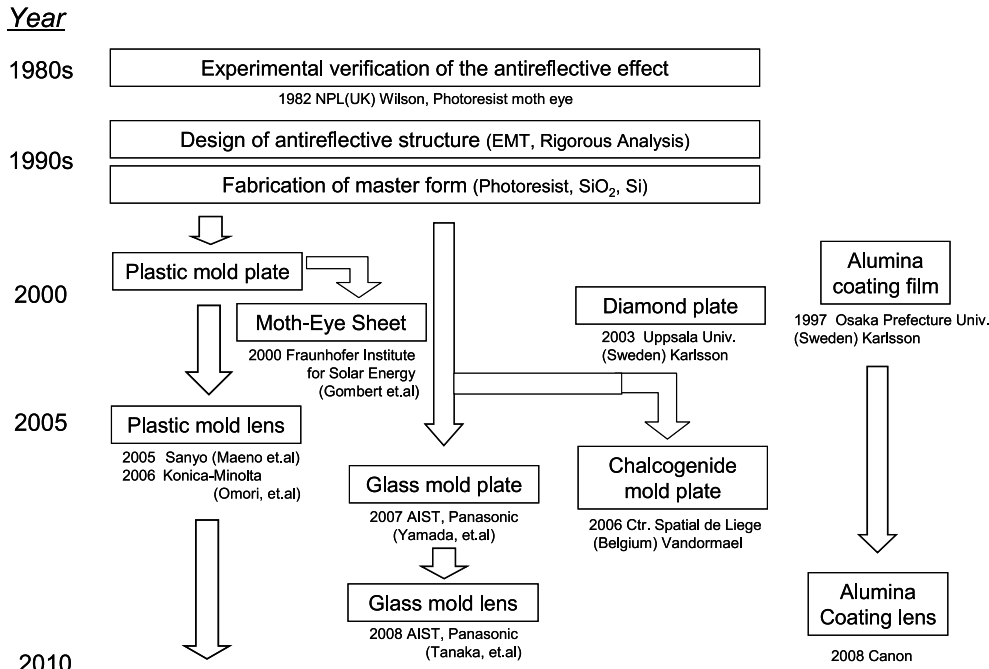


図6 モスアイ構造の研究開発の進展図.

は、突起部の径が小さいために、アスペクト比の高い尖った形状が必要になる。

成型加工を考慮すると、表面構造の高さは低いほうが有利である。効率よく反射率を低減するには、平均屈折率が空気から基板の値に“直線的”に変化するよう設定するのが望ましい。二次元周期配列の表面構造では、水平方向での断面積が高さに対して線形に変化すればよいので、突起形状は錐形状よりも釣り鐘型のような放物形が適している。

多くの試作例において、反射率が1.0%程度にしか低減できない事例がみられる。そのおもな原因は、微細構造中に平坦部が存在しているためである。突起の先端部や底辺部に平坦な箇所があると、それらの箇所が反射の源になって、反射の低減を妨げている。

4.2 モスアイ構造の研究開発の流れと現状

図6は、モスアイ構造の研究開発における進展を素子中心にまとめた概略である。1982年にNPLのS. WilsonとM. Hutleyらが紫外線干渉露光によってモスアイ構造をフォトレジストで試作したのははじまりである³⁾。その後、1987年にNECのY. Onoらが同様の方法で一次元周期構造の反射防止膜を試作するとともに、平均屈折率を使った簡単な理論解析との比較を行っている¹⁸⁾。1990年代に入ると本格的な研究開発がはじまる。反射低減を積極的に引き出すための微細構造の設計理論が確立されるとともに、微細加工技術を使ってさまざまな平面基板上にモスアイ構造が試作されている。また、2000年ごろまでには

RCWA法(厳密結合波解析法)やFDTD法(時間領域差分法)などの電磁場解析シミュレーターが市販されるようになり、電磁場解析の深い理解がなくてもモスアイ構造の設計が行えるようになった。これにより2000年以降の研究開発は、「モスアイ構造をいかに効率よく作製するか」、および「レンズ表面へのモスアイ構造の作製」が中心になっている。とくに1990年代後半から盛んに取り組まれたナノ・インプリント技術の研究開発と歩調を合わせるように進展してきたことも興味深い。

1990年代の終わりごろから、モスアイ構造の複製を樹脂成形によって作製する研究が始まる。2000年には、すでにドイツのフラウンホーファー研究機構において紫外線硬化樹脂のロール成型によって反射防止シートが作製されている¹⁹⁾。2005年に三洋電機が、2006年にはコニカ・ミノルタがインジェクション・モールドによる樹脂レンズの試作に成功している^{20,21)}。また、2006年からはじまったNEDOプロジェクト「次世代光波制御素子の開発」の成果として、2007年にガラス・ナノ・インプリントによって低反射のガラス窓が試作され²²⁾、2008年には低屈伏点ガラスを用いたプレス成型によってモスアイ構造をもつガラス・レンズの作製に成功している²³⁾。そのほか、2006年にはベルギーのLiege大学において、赤外線用レンズとしてカルコゲナイド・ガラスの成型レンズが試作されている²⁴⁾。

レーザー光学系用の光学部品は利用波長が限定されており、必ずしも先端が細くなるモスアイ形状にする必要はな

表1 モスアイ構造のためのパターンニング技術.

方法	原理	特徴
二光束干渉露光	紫外線レーザーの干渉縞を露光. 二次元パターンは90°回転の2回露光	数百 mm 程度の大面积パターンニングが可能. 曲面基板への露光可
三光束干渉露光	3本の光束を重ね合わせた干渉露光法. 1回露光で三角格子構造が得られる	100 mm 程度の面積へのパターンニングが可能. 高コントラスト. 曲面基板への露光可
電子線直接描画	電子線の直接描画	再現性がきわめてよい. スループットが低く, 設備が高価. 装置改造により曲面へのパターンニングも可
レーザー直接描画	紫外線レーザーによる直接描画, またはレーザービームによる金属薄膜のアブレーション加工	回転機構により, 高速で大面积の描画が可能. フォーカス機能を設けることで, 曲面への露光が可能
ナノ微粒子マスク	基板表面に配置したポリマーや金属の微小粒子をエッチング・マスクに利用	大面积, 曲面へのパターンニングが可能. 粒径や形状が整わないと, 散乱光が発生する
陽極酸化法	アルミニウムの陽極酸化による凹凸形状	自己組織化によりある程度の形状制御が可能. アルミニウム基板を使うので高精度なレンズ金型には不向き. 凹凸の向きが常に表面に垂直なので, 曲面上への成型に課題あり

い. レーザー用の光学部品では, 矩形構造で適切な平均屈折率と構造高さを設定してやれば, レーザー波長で反射率をなくすことができる. 出力数 kW の高出力炭酸ガス・レーザーの窓としての利用を目的に, 熱伝導性のよいダイヤモンド基板の表面に矩形の微細構造を作製した報告もなされている²⁵⁾.

5.3 成型法によるモスアイ構造の作製技術

成型によるモスアイ構造の作製では金型製作と精密成型が鍵になるが, なかでも, 原器または金型の作製時における微細構造パターンニング技術の確立に多くの力が注がれている. 表1は, 微細構造のパターンニング法をまとめたものである.

一般的なパターンニング法は, 紫外線レーザーを用いた干渉露光法である. サブ波長の周期構造を大面积にわたって効率よくパターンニングできる. 二光束干渉計で二次元周期の表面構造(クロス・グレーティング)を得るには, 露光途中で基板を90°回転させる二重露光法が用いられる. 一方, 三つの平面波を同時に重ね合わせる三光束干渉計では, 1度の露光で三角格子構造(ハニカム構造)のパターンニングが可能になる. 得られる干渉縞のコントラストは, 先の二光束干渉計の二重露光法より高いのが特長である. 干渉露光法では, 広い面積でむらのない様な干渉縞を得るために, 光学系に十分な配慮が必要になる.

干渉縞は光波が重なる空間内に形成されるので, 露光される基板が曲面でもパターンニングが行える. ただし, 曲率が大きい基板については解決すべき課題が残されている. 基板表面の傾斜角度が大きくなるとパターン周期が長くなる. このため, 成型品の傾斜の大きい部分で回折波が発生することがある. 曲面に沿って等周期のパターンニングを行うために, 拡散球面波の二光束干渉計を利用する方法が提案されている²⁶⁾. そのほか, 曲率の大きい曲面上へのフォ

トレジスト塗布にも課題がある. スピンコートで曲面上にフォトレジストを塗布する場合, 表面の傾斜角度が20°を超えると, 傾斜のない部分に比べてフォトレジストが厚くなる. 均一なレジスト塗布の方法が求められている.

パターンニングの面積が小さい場合には, 電子線やレーザービームの直接描画法も有効である. 電子線直接描画法は, 装置の設備コストは高いが, 再現性のよい安定したパターンニングが行える. 電子線描画装置では, 機械移動なしで一度に描画できる領域は100 μm×100 μm程度なので, 広い面積をパターンニングするためには基板の機械的な送り移動を繰り返しながら描画を行うことになり, スループットは低い. また, 領域を繋ぎながら大面积のパターンニングを行うので, 領域の繋ぎ誤差(field stitching error)が発生する. この繋ぎ誤差が数十 nm 程度であっても, 繋ぎ目が肉眼で見えることがあり, 利用方法によっては問題になる. 波長266 nmの紫外線レーザーを光源に, NAの大きな対物レンズを使ってサブ波長構造を直接描画する装置も試作されている²⁷⁾. また, フォトレジストを感光するのではなく, 基板上の金属薄膜をアブレーションによってパターンニングする装置も開発されている²⁸⁾. これらの装置は, 光ディスクの原盤作成装置や検査装置を利用しており, 試料基板を高速回転台に乗せて, 短時間で直径100 mm程度の面積を描画できる. ビーム直接描画によって曲面上へパターンニングを行うには, 描画装置の光軸方向への位置制御機構が必要になる.

干渉計や直接描画法を使ってフォトレジストのパターンニングを行う方法のほかに, 樹脂や無機材料の微小粒子, または金属粒子を基板上に並べて, これらをエッチング・マスクとして原器や金型を作製する方法もある²⁹⁾. 粒子配列が整った周期性をもたない場合, エッチング後の形状は図3(f)のようになる. 散乱光の発生を抑えるために直径の

表2 ゼル・ゲル法による低屈折率膜技術と成型によるモスアイ構造作製技術の比較

低屈折率化の方法		特長	課題
ゼル・ゲル法による低屈折率膜	多孔質膜	<ul style="list-style-type: none"> ・真空技術が不要なので、大面積や曲面上への処理が容易 ・溶液処理のプロセスなので、高価な設備が不要 ・既存の誘電体薄膜と組み合わせて高い光学性能を得ることができる 	<ul style="list-style-type: none"> ・機械強度と耐環境性に課題がある ・成型法に比べて、プロセス時間が長い ・基板の屈折率ごとに膜材料を変更することも必要 ・汚れた場合の洗浄は不可能
成型によるモスアイ構造	微小突起配列	<ul style="list-style-type: none"> ・レンズ成型時に構造が作製されるため、量産化・低コスト化に適している ・ロール・ツー・ロール成型により、大面積シートの作製が可能 ・成型可能な材料なら利用波長は限定されない ・ゼル・ゲル膜に比べて機械強度や耐環境性が優れており、膜剥離の問題がない 	<ul style="list-style-type: none"> ・曲率の大きなもの、および大面積の基板を直接成型するのは困難 ・金型を作製するために高価な設備が必要 ・金型の耐久性についての検討が不十分 ・汚れた場合の洗浄は容易でない

小さい粒子を用いると、エッチング後の突起が細くなり、後の成型が難しくなる問題があった。HOYAでは、ディップコート法を用いて粒径 300 nm のシリカ球を基板上に三角格子状に規則正しく配列する方法が考案され、この微小球配列をもとにモスアイ構造の金型が作製されている³⁰⁾。

自己組織化を利用したアルミ陽極酸化によって周期構造のパターンを作製する手法は、大面積の金型作製に適している³¹⁾。陽極酸化法によってアルミ表面を酸化しながら穴配列（ホールアレイ）を作ることができ、酸化条件を調整することで穴間隔や穴径を制御できる。この手法では、アルミ基板は必ずしも平面である必要はなく、曲面上でも同じ処理でパターニングを行える。また、ロール成型用の円柱表面へのパターニングも可能である。

金型については、原器を作製してから金型を作る方法と、平滑な金属表面に直接微細加工を施して金型にする方法がある。樹脂成型用の金型では、作製の容易な石英基板などの表面にモスアイ構造を作り、これを原器として無電解 Ni メッキによって Ni 金型が作製される。原器を残す必要がない場合は、フォトレジストの凹凸パターンを原器として利用してもよい。一方、ガラス成型用の金型には耐熱性が求められるので、金型材料としては SiC や WC が候補になる。いずれもメッキが困難な材料なので、ドライ・エッチングによって金型表面を直接加工する。SiC はフッ素系のガスでエッチングが可能で、WC は塩素系のガスを用いたエッチングが必要になる。

そのほか、UV 樹脂の成型では金型に強い力が加わらず、紫外線を透過させる必要があることから、石英基板上の原器がそのまま用いられることもある。陽極酸化法による金型作製では、形成されたアルミニウム表面の微細構造から無電解メッキによって Ni 金型を作製するほか、UV 樹脂成型ではアルミニウム表面の微細構造をそのまま金型として利用することも試みられている。

6. ゼル・ゲル法による低屈折率膜と成型によるモスアイ構造の比較

第4章でゼル・ゲル法による低屈折率膜の作製方法について述べ、第5章でモスアイ構造の作製方法について述べた。本章では、まとめの意味で、これらの特長と課題を整理する。一般的な特長と課題を列記したものを表2に示す。ただし、実情は必ずしも表の内容とは一致しない。とくに、各課題を克服するための研究開発が盛んに行われており、個々の利用目的についてはすでに解決されているものもある。表は、一般論としてとらえていただきたい。

曲率半径の小さいレンズへの応用では、現時点では、ゼル・ゲル法が有利である。一方、モスアイ構造の成型加工は、プロセス時間も短く反射低減のための後処理も不要なので量産に適しており、通常の樹脂レンズや成型ガラス・レンズへの適用が期待されている。大面積用途では、ゼル・ゲル法は適しており、モスアイ構造は低反射シートの作製が鍵になる。ディスプレイにおける PET や TAC フィルムタックの使い方を考えると、フィルム加工に適しているほうが有利であろう。

モスアイ構造は基板から同じ材料で形成されているので、機械特性は比較的よい。一方、ゼル・ゲル膜には機械特性の劣るものがある。一般に、低屈折率化を図るほど多孔質な構造になるので、機械特性も悪くなる。表面が汚れた場合の洗浄については、どちらの方式においても重要な問題である。表面微細構造を利用して反射低減だけでなく撥水効果を発現させることも可能なので、表面が汚れにくくする工夫も考えられる^{32,33)}。しかし、いったん油等が微細構造内に入ってしまうと、その洗浄は容易でない。これらの制約が実際の利用範囲を決める大きな要素であろう。

デジタル家電に代表される新しい光学機器において、従来以上に広い波長範囲と入射角度の範囲で光反射を低減

する技術が求められている。また、曲率の大きなレンズや面積の大きな平面基板での反射低減も重要な課題である。その答えが、ゾル・ゲル法による多孔質低屈折率膜とナノ加工によるモスアイ構造である。同じ原理に基づいた反射低減技術の研究開発は1930年代より取り組まれてきたが、近年になってその作製を容易にしたのは、発展が著しいボトムアップの「ナノ材料の技術」とトップダウンの「ナノ加工の技術」である。多孔質膜とモスアイ構造にはそれぞれに利点と欠点がある。今後は従来の誘電体多層膜技術と合わせて、用途によって使い分けられるであろう。

文 献

- 1) 鶴田匡夫：“単層膜”，応用光学II（培風館，1990）p. 118.
- 2) M. J. Minot: “Single-layer, gradient refractive index antireflection films effective from 0.35 to 2.5 μ ,” *J. Opt. Soc. Am.*, **66** (1976) 515-519.
- 3) S. Wilson and M. Hutley: “The optical properties of ‘moth eye’ antireflection surfaces,” *Opt. Acta*, **29** (1982) 993-1009.
- 4) 作花済夫：“ゾル・ゲル法のあらまし，ゾル・ゲル技術とその応用”，表面技術，**56** (2006) 390-395.
- 5) K. Cathro, D. Constable and T. Solagaa: “Silica low-reflection coatings for collector covers, by a dip-coating process,” *Sol. Energy*, **32** (1984) 573-579.
- 6) Lord Rayleigh: “On the intensity of light reflected from certain surfaces at nearly perpendicular incidence,” *Proc. R. Soc. London*, **41** (1886) 275-294.
- 7) H. D. Taylor: *The Adjustment and Testing of Telescope Objectives* (York, England, 1986).
- 8) J. Strong: “On a Method of Decreasing the Reflection from Nonmetallic Substrates,” *J. Opt. Soc. Am.*, **26** (1935) 73-74.
- 9) G. Bauer: “Absolutwerte der optischen Absorptionskonstanten von Alkalihalogenidkristallen in Gebiet ihrer ultravioletten Eigenfrequenzen,” *Ann. Phys. (Leipzig)*, **19** (1934) 434-464.
- 10) K. B. Blodgett: “Use of interference to extinguish reflection of light from glass,” *Phys. Rev.*, **55** (1939) 391-404.
- 11) 前島勝己，小島良和，田中武志：“反射防止フィルムの開発”，Konica Minolta Technology Report, **4** (2007) 69-72.
- 12) T. Murata, H. Ishizawa, I. Motoyama and A. Tanaka: “Preparation of high-performance optical coating with fluoride nanoparticle films made from autoclaved sols,” *Appl. Opt.*, **45** (2006) 1465-1468.
- 13) 村田 剛：“フッ化物ナノ粒子を用いた高性能反射膜の開発および実用化”，日本光学会光設計研究グループ機関誌，No. 43 (2009) 34-39.
- 14) K. Tadanaga, N. Katata and T. Minami: “Formation process of super-water-repellent Al_2O_3 coating films with high transparency by the Sol-Gel method,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** (1997) 3213-3216.
- 15) T. Okuno and T. Nakai: “Development of subwavelength structure coating (SWC) and its application to camera lenses,” *Technical Digest of 7th International Conference on Optics-Photonics Design & Fabrication (ODF 2010)*, 21SS-04 (2010).
- 16) X. Wang and J. Shen: “Sol-gel derived durable antireflective coating for solar glass,” *J. Sol-Gel. Sci. Technol.*, **53** (2010) 322-327.
- 17) H. Toyota, K. Takahara, M. Okano, T. Yotsuya and H. Kikuta: “Fabrication of microcone array for antireflection structured surface using metal dotted pattern,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40** (2001) L747-L749.
- 18) Y. Ono, Y. Kimura, Y. Ohta and N. Nishida: “Antireflection effect in ultrahigh spatial-frequency holographic relief gratings,” *Appl. Opt.*, **26** (1987) 1142-1146.
- 19) A. Gombert, W. Glaubitt, K. Rose, J. Dreiholz, B. Blasi, A. Heizel, D. Spron, W. Doll and V. Wittwer: “Antireflective transparent covers for solar devices,” *Sol. Energy*, **68** (2000) 357-360.
- 20) 前納良昭：“次世代ナノモールド技術（サブ波長構造を有する光学素子作製技術）”，第9回光技術シンポジウム予稿集 (2006) pp. 59-65.
- 21) 大森滋人，西田直樹，山本裕子，上田裕昭，中塚雄三：“反射防止構造のためのレンズ金型微細加工とその成形技術”，第31回光学シンポジウム予稿集 (2006) pp. 33-36.
- 22) K. Yamada, M. Umetani, T. Tamura, Y. Tanaka, H. Kasa and J. Nishii: “Antireflective structure imprinted on the surface of optical glass by SiC mold,” *Appl. Surf. Sci.*, **255** (2009) 4267-4270.
- 23) T. Tamura, Y. Tanaka and J. Nishii: “Molded glass lens with anti-reflective structure,” *Technical Digest of 7th International Conference on Optics-Photonics Design & Fabrication (ODF 2010)*, 21SS-05 (2010).
- 24) D. Vandormael, S. Habraken and J. Loicq: “Anti-reflective sub-wavelength patterning of IR optics,” *Proc. SPIE*, **6395** (2006) 63950L.
- 25) M. Karlsson and F. Nikolajeff: “Diamond micro-optics: micro-lenses and antireflection structured surface for the infrared spectral region,” *Opt. Express*, **11** (2003) 502-507.
- 26) A. Mizutani, S. Takahira and H. Kikuta: “Two-spherical-wave ultraviolet interferometer for making an antireflective subwavelength periodic pattern on a curved surface,” *Appl. Opt.*, (submitted).
- 27) S. Endoh and K. Hayashibe: “Nanomold fabrication and nano-imprint devices using advanced Blu-ray Disc technology,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48** (2009) 06FD04.
- 28) K. Kurihara, T. Nakano, H. Ikeya, M. Ujiie and J. Tominaga: “High-speed fabrication of large-area nanostructured optical devices,” *Microelectron. Eng.*, **85** (2008) 1197-1201.
- 29) S.-J. Park, S.-W. Lee, K.-J. Lee, J.-H. Lee, K.-D. Kim, J.-H. Jeong and J.-H. Choi: “An antireflective nanostructure array fabricated by nanosilver colloidal lithography on a silicon substrate,” *Nanoscale Res. Lett.*, online (2010) DOI 10.1007/s11671-010-9678-y.
- 30) HOYA：特許公開 2009-237135.
- 31) T. Yanagishita, K. Nishio and H. Masuda: “Anti-reflection structures on lenses by nanoimprinting using ordered anodic porous alumina,” *Appl. Phys. Express*, **2** (2009) 022001.
- 32) K. Tadanaga, N. Katata and T. Minami: “Super-water-repellent Al_2O_3 coating films with high transparency,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** (1997) 1040-1042.
- 33) K. Kurihara, Y. Suzuki, K. Suto, N. Shiba, T. Nakano and J. Tominaga: “Wettability control using large-area nanostructured film,” *Microelectron. Eng.*, **87** (2010) 1424-1427.

(2010年9月30日受理)