

アクリル樹脂への高付着力反射防止膜形成技術

Advanced technology of Well-Adhered Anti-Reflection Film on PMMA

滝川浩史*¹ 豊橋技術科学大学 電気・電子工学系
三輪俊夫*² 伊藤光学工業(株) 技術部

*¹ 〒441-8580 豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1, Tel & Fax 0532-44-6727, E-mail: takikawa@eee.tut.ac.jp

*² 〒443-0041 蒲郡市宮成町3-19, Tel 0533-69-3701, Fax 0533-69-6333, E-mail: t-miwa@itohopt.co.jp

1 はじめに

従来、光学用部品の材料には主にガラスが利用されてきた。しかし、小型・軽量・低価格化の要求や用途拡大の観点から、現在では樹脂が利用される傾向にある。中でもアクリル（PMMA：polymethyl methacrylate）は、透明性、耐候性、硬度、および成形性に優れ、その上安価であることから、光学部品を始め、自動車部品、カメラ、家電製品、情報通信機器、建材など、多岐にわたって利用されている。

アクリルなどの透明樹脂の片面反射率は4～5%程度である。従って、それらの樹脂材料を光学部品に利用する際、多くの場合、反射による光学性能の低下を防ぐため、材料表面に反射防止（AR：anti-reflection）膜を形成する（AR コートを施す）ことが要求される。反射防止膜は、高

屈折率物質（TiO₂、Ta₂O₅、ZrO₂、Nb₂O₅等）と低屈折率物質（SiO₂、MgF₂等）の薄膜を交互に積層して形成される。工業的な反射防止膜の製法は真空蒸着法である。しかしながら、従来の真空蒸着法によってアクリル基材に直接反射防止膜を形成すると、反射防止膜の基材への付着力が極めて弱く、セロテープ剥離試験（後述）で容易に剥がれてしまう。

アクリル樹脂へ反射防止膜を形成する従来の工程および膜の構造を図1（a）に示す。従来の工程では、反射防止膜の付着力を向上させるため、反射防止膜の蒸着（AR 真空蒸着）前に湿式プロセスによって有機接着層を形成する。しかし、付着力が向上する代わりに、次のような問題が発生する。有機接着層は面精度を低下させるため、精密レンズや導光体などの精密光学部品には用いることができない。また、有機接着層形成の工程は製造コストを増加させ

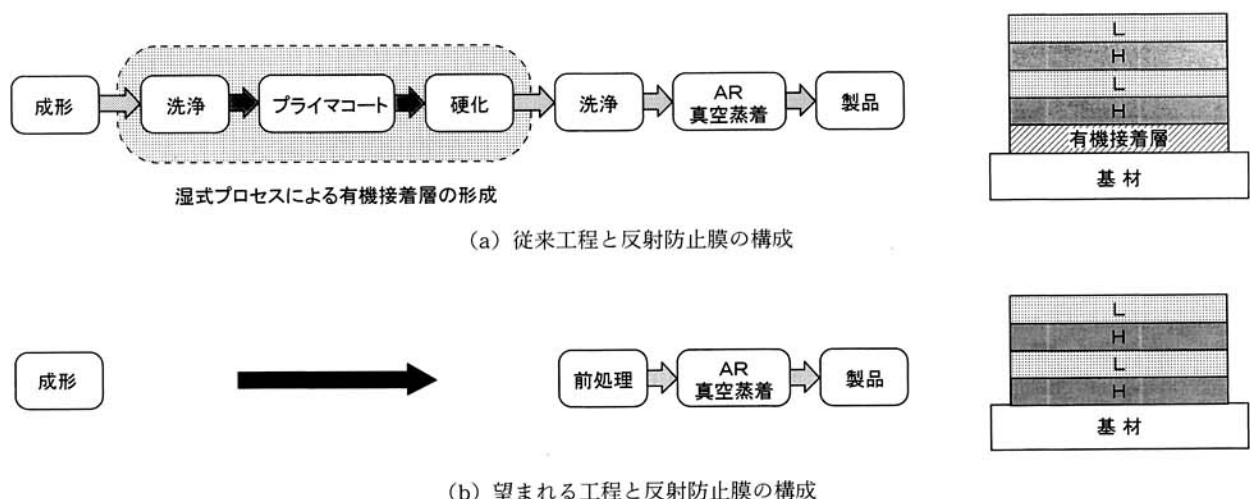


図1 アクリル樹脂への反射防止膜形成工程（H：高屈折率膜，L：低屈折率膜）

てしまう。

以上のような背景から、図1(b)の工程および膜構成を実現する技術の開発が望まれている。すなわち、有機接着層の形成工程を省き、反射防止膜を直接形成するプロセスである。有機接着層の工程を省くことにより、基材の面精度を維持し、かつ、コスト削減が可能となる。本稿では、図1(b)の工程を実現する反射防止膜形成に関する技術開発について紹介する。

2 電子ビーム真空蒸着法

真空蒸着法は、真空中で固体（あるいは液体）を加熱して原子分子レベルまで分解した蒸気を発生させ、この蒸気を基板表面上に凝縮させて薄膜を形成する手法である。反射防止膜などの光学薄膜の工業的生産には専らこの手法が利用されている。原料の蒸発には、電子ビーム（EB）加熱が最もよく用いられる。熱電子発生源から引出された電子ビームが蒸発原料に衝突すると、電子の運動エネルギーが熱エネルギーに変換され、原料が加熱されて蒸発する。蒸発量は電子のビーム電流と加速電圧とで制御される。

図2に光学薄膜製造用の一般的真空蒸着装置を示す。装置内は $10^{-2} \sim 10^{-3}$ Pa程度の圧力に維持されている。電子ビーム蒸発源は装置下部に設置され、基板を保持するドームが装置上部に配置されている。このドームには、一度に多数の基板を固定することが可能である。また、ドームを回転させることにより、基板上で均一な膜を得る。膜の厚さは光学式膜厚モニタで常時計測され、シャッタの開閉に

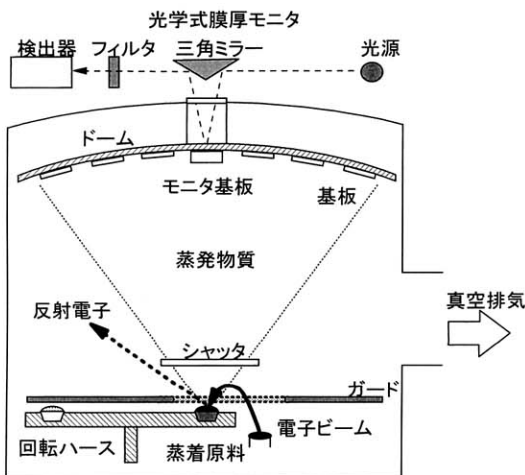


図2 従来の電子ビーム蒸着装置 (従来 EB 法)

より所望の膜厚を得る。また、連続生産のため、低屈折率膜用および高屈折率膜用の異なる蒸発材料が、それぞれ数個ずつ装置下部の回転ハースに収めてある。回転ハースを順次回転させることで、低・高屈折率膜をそれぞれ形成する。

3 反射電子の抑制法

付着力の強化技術を模索する中、電子ビームのパワーを低下させると付着力が若干良くなる場合があることを見出した。この電子ビームパワーの大小による付着力の違いは、基板に到達する電子量の違いに起因すると仮定して、その対策に取り組んだ。

電子源から引出された電子ビームは蒸発原料に照射されるが、この際、電子は全てのエネルギーを失うわけではなく、図2に破線矢印で示すように、蒸発原料表面で反射する。この電子を反射電子という。反射電子は装置内を浮遊（浮遊電子）し、中には基板へ到達するものもあるであろうと考えた。これを検証するため、ドームに到達する電子量をファラデーカップで計測した。ファラデーカップは、図3に示すように、ドーム上において8等配に設置した。計測に用いた装置は、内径約1m、高さ約1.5mの蒸着装置

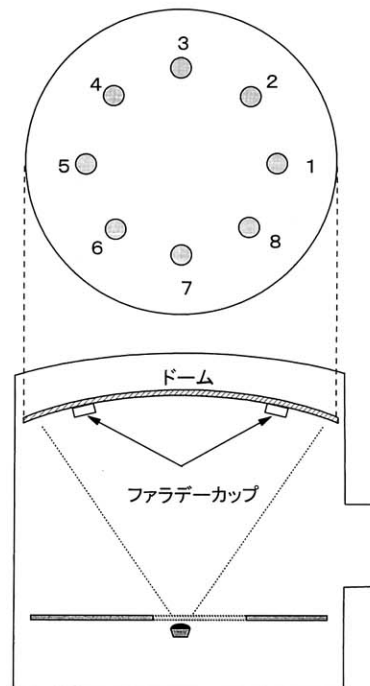


図3 ドームに到達する浮遊電子量の計測

である。なお、ドームは回転させなかった。

図4に計測結果を示す。電子ビームの加速電圧は6kVとした。従来の電子ビーム蒸着法(従来EB法)の場合、電子ビーム電流を100mAとしたとき、ドームに到達する電子の電流密度は約 $5\mu\text{A}/\text{cm}^2$ であった。また、電子ビーム電流を250mAとした場合には、使用したファラデーカップの最大計測電流密度 $200\mu\text{A}/\text{cm}^2$ を超過する電流がドームに到達することがわかった。なお、通常の成膜における電子ビーム電流は約100~300mA程度である。

電子がドームへ到達するのを抑止した場合の反射電子の軌道を図5に示す。反射電子がドーム方向へ運動しないように、反射電子の軌道を磁界によって制御している。つまり、磁界によって、反射電子をドーム方向とは逆方向に巻き込み、浮遊電子がドームへ到達しないようにする。この際、蒸発材料へ入射する電子ビームの軌道に影響を及ぼさないように磁界を設定することが重要である。このような装置改造の後、ドームに到達する電子量を計測した。その結果、電子ビーム電流100および250mAの場合に、ドーム到達電子電流密度はそれぞれ約1.5および $2.2\mu\text{A}/\text{cm}^2$ に減少できた。電子ビーム電流が大きいほど、効果が高いことがわかった。

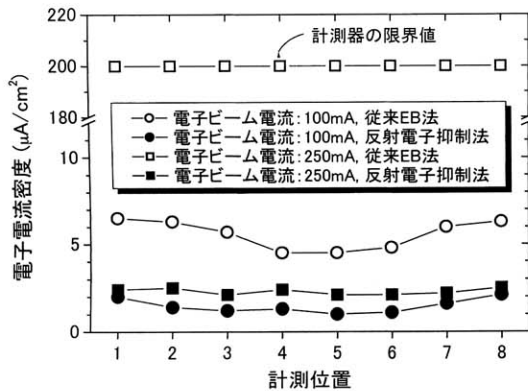


図4 ドーム上における電子電流密度分布

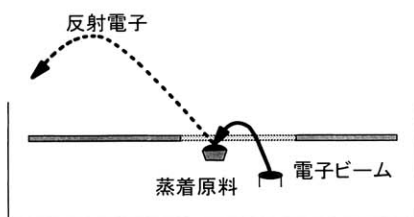


図5 反射電子抑制法における反射電子の軌道

4 反射防止膜の評価

今回は4層および5層反射防止膜の2種類を試験した。4層および5層反射防止膜において、アクリル基板と接触する第1層膜には、それぞれ、高屈折率膜および低屈折率膜を用いた。図6に未処理のアクリル基板および反射防止膜を形成した(ARコートした)アクリル基板の片面反射率を示す。アクリル基板には三菱レイヨン製アクリペット®VH(成形品射出成形)を用いた。同図から、反射防止膜を形成することで、未処理アクリル基板の反射率約4%から、1%以下の反射率(可視光領域:450~650nm)へ低減できることがわかる。

これらの4層および5層反射防止膜の付着力評価試験を次のように行った。評価方法は、テープ剥離試験(セロテープを約1cmの長さで反射防止膜面中央部に貼り付け、垂直に素早く引き剥がし、剥離状況を評価)とクロスハッチ試験(反射防止膜面上に碁盤目(約1mm間隔、 10×10 マス)を罫書き、テープ剥離試験と同じ要領で評価)とした。それぞれの試験を10回ずつ繰り返した。アクリル基板には、三菱レイヨン製アクリペット®VH(成形品射出成形)を用いた。また、比較のため、表面硬化層(有機接着層)を施して市販されている三菱レイヨン製アクリライト®MR200も用いた。反射防止膜の成膜方法は、従来の電子ビーム蒸着法(従来EB法)で特殊前処理の有り無し、反射電子抑制法(前処理なし)、および付着力向上成膜法(特殊前処理を施した反射電子抑制法)とした。

評価結果を表1に示す。MR200の場合、有機接着層が施されているため、従来EB法でも付着力の高い反射防止膜が形成できる。これに対し、有機接着層を持たないアクリ

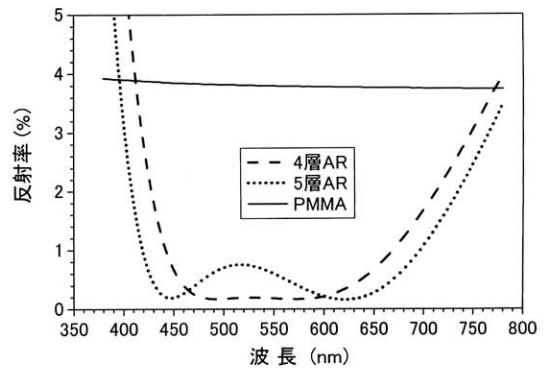


図6 未処理アクリル(PMMA)基板とARコートしたアクリル基板の反射率(片面反射率)

表1 従来および新開発の成膜方法によって形成した反射防止膜の付着力の比較

樹脂基板の種類	成膜方法	AR 膜層数	付着力評価	
			テープ剥離	クロスハッチ
三菱レイヨン製アクリライト [®] MR200 表面硬化板 (有機接着層付き)	従来 EB 法 (前処理なし)	4	◎	◎
		5	◎	◎
	付着力向上成膜法	4	◎	◎
		5	◎	◎
三菱レイヨン製アクリペット [®] VH (射出成形)	従来 EB 法 (前処理なし)	4	×	×
		5	×	×
	従来 EB 法 (前処理あり)	4	×	×
		5	×	×
	反射電子抑制法	4	○	△
		5	○	△
付着力向上成膜法	4	◎	○	
	5	◎	○	

◎：10回剥がれなし，○：6回目以降部分剥がれあり，△：1回目部分剥がれあり，×：1回目全面剥がれ

ペットの場合、従来 EB 法では前処理を施しても反射防止膜の付着力は極めて低い。テープをゆっくりと剥がしても、膜は簡単に剥がれてしまった。これに対し、反射電子抑制法の場合、明らかに付着力が増加した。反射電子を抑制することで付着力が向上する理由に関し、次のように推測している。成膜開始時にアクリル基板表面が浮遊電子の付着によって帯電し、成膜終了後この電子が放出されることによってアクリル基板と反射防止膜との界面の接着を破壊する現象が発生する。従って、基板へ到達する電子の量を減少させれば、高い付着力が得られるようになる。しかしながら、この説を裏付けることはなかなか困難であり、今後の学術的解明が必要である。

付着力向上成膜法の場合、更に付着力の高い反射防止膜が得られた。テープ剥離試験では、10回の引き剥がし試験に耐えた。しかし、クロスハッチ試験の場合、罫書き部分からビビリが生じた。なお、膜構成については4層でも5層でも付着力の差異はほとんどなかった。つまり、アクリル基板と接触する第1層膜の材料の違いによる変化は見られなかった。また、付着力向上成膜法は、MR200にも勿論問題なく利用可能であった。しかし、表1には示していないが、成形法が異なる三菱レイヨン製アクリライト[®] L (連続製板成形) では、射出成形したアクリペットより付着力がやや低い傾向にあった。

5 おわりに

電子ビーム蒸着法によるアクリル樹脂への反射防止膜の直接形成に関し、電子ビームの反射による浮遊電子を基板に到達させないようにすることで、基板と反射防止膜との付着性を改善することができた。この技術をベースに、アクリル樹脂製の精密レンズや導光板等の光学製品への反射防止膜の直接形成が実現されるであろう。また、アクリル樹脂の利用分野が更に広がることにもなろう。一方、浮遊電子がどのようなメカニズムで薄膜の付着力に悪影響を及ぼしているのかについて、今後の解明が必要である。また、有機接着層を施したアクリル樹脂と比較すると、若干付着力が劣っている。更なる技術開発を進めなければならない。

これまでは実験機を用いて技術開発および評価を行ってきたが、今後は生産機レベルへスケールアップしたときの高付着力技術について更に検討していきたい。

参考文献

- 1) 小倉監修：生産現場における光学薄膜の設計・作製・評価技術，pp. 69-74，技術情報協会（2001）
- 2) H. A. Macleod 著，小倉・中島・矢部・吉田 共訳：光学薄膜，pp. 85-86，日刊工業新聞社（1989）

など