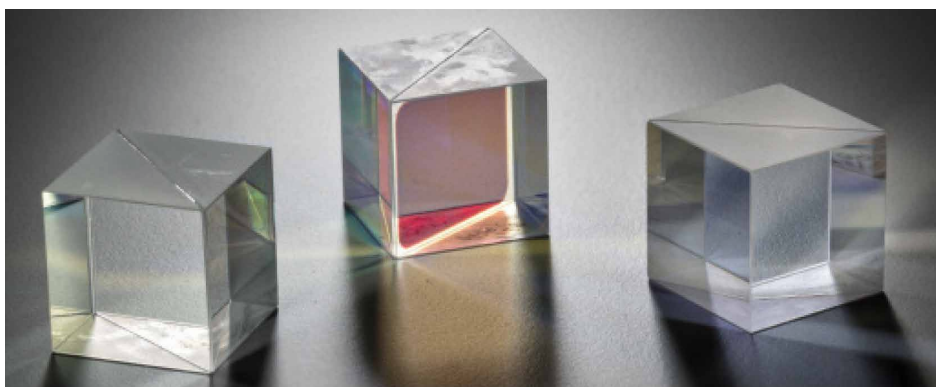


ビームスプリッタと 1/4 波長ミラーの 品質管理

多層光学コーティングの多角度 UV-Vis-NIR 測定



著者

David Death
Farinaz Haq
Agilent Technologies,
Australia

はじめに

光学コーティングとコーティング技術は、設計および製造・特性解析プロセスに関して長年にわたって成熟してきました。今日、光学コーティングは、研究や宇宙光学、消費財や産業に至るまで幅広い分野で扱われています。その用途は、アイウェア、建築用および自動車用ガラス、イルミネーションおよび照明システム、ディスプレイ、光学フィルタ、特殊ミラー、光ファイバおよび通信・医療光学など多岐にわたります。光学コーティングの性能は、コーティングと基板材料の仕様により異なります。

高品質の光学多層膜コーティングの設計と製造には、最終的な生産コンポーネントだけでなく、薄膜層の材料の光学定数の正確な測定が必要とされます。これらの測定により、時には非常に複雑となる多層膜コーティングの詳細な設計が可能になります。生産の最終段階や生産途中に行われる測定は、光学コーティングのリバースエンジニアリングにも使用可能で、この測定により設計製造プロセスに対する

フィードバックも提供することができます (1)。リバースエンジニアリングの主な目的は、個々の層パラメータの系統的誤差とランダム誤差を検出することです。これにより、層の制御を改善し、光学コーティングの蒸着を最適化できます。

光学コーティングのリバースエンジニアリングを高い信頼性で行うには、反射と透過の正確な測定が極めて重要です。これらの測定は歴史的に、垂直入射透過 (T) および/または垂直に近い入射反射 (R) データに限定されていました。予想されるように、多層のリバースエンジニアリングのあいまいさは、コーティングの層が増えるにつれて大きくなります。一般に、より多くの測定データを使用することで、リバースエンジニアリングのあいまいさを最小化することができます。さまざまな入射角 (AOI) で測定した T と R が、薄膜材料の特性解析と多層コーティングのリバースエンジニアリングにとっての貴重な情報となります。最も代表的なリバースエンジニアリングでは、検討中のコーティングに関連する垂直または垂直に近い入射 T および R データの詳細な数値解析が行われます。このアプローチは実験的には簡単ですが、垂直に近い T および R のデータセットで利用できる情報が限られていることや、これらのデータセット内の測定誤差の影響により、結果の信頼性が低くなるおそれがあります (1)。特に、広帯域リフレクタからの反射データまたは広帯域反射防止 (AR) コーティングからの透過データは、そのような低情報データセットの例と考えることができます。歴史的に、垂直入射 T 測定は、さまざまな分光光度計を使用して行うことが可能で、垂直に近い入射 R 測定も適切な反射アクセサリを取り付けることにより同様に可能でした。

このアプリケーションノートでは、独自の自動化ダブルビーム紫外可視近赤外多角度分光光度計である Agilent Cary 7000 多角度可変自動測定分光光度計 (UMS) を使用した新しい形の多角度測光分光法について説明します。スペクトルビームスプリッタの測定例および、異なる基板上の 2 つの 43 層 1/4 波長スタックミラーを作成するために使用された多層コーティングの測定例を、得られた多角度分光光度データセットを用いて実施可能となったリバースエンジニアリング解析と共に紹介します。

実験方法

サンプル

3 種類のコーティングの測定に関して、Amotchkina らの研究から要約します (2)。第 1 のコーティング BS-AR-Suprasil は、45° の斜め AOI 用に設計された特殊なビームスプリッタです。52 層のリフレクタで、厚さ 1 mm の Suprasil 基板上を被覆しています。前面コーティングの仕様では、935 nm ~ 945 nm で 98 % を超える T と、967 nm ~ 971 nm で 98 % を超える R のスペクトル透過プロファイルが必要です。さらに、背面は 10 層の広帯域 AR コーティングで被覆しています。光学コーティングでは通常、高屈折率材料と低屈折率材料をさまざまな厚さで交互に蒸

着させます。この第 1 のサンプルでは、使用された高屈折率材料は五酸化ニオブ (Nb_2O_5) で、低屈折率材料はシリカ (SiO_2) であり、コーティングは Leybold Optics GmbH の Helios マグネトロンスパッタリングシステムを使用して蒸着させました。

2 番目と 3 番目のサンプルはともに、リフレクタの設計波長が 800 nm の 43 層の 1/4 波長スタックで構成したハイリフレクタです。厚さ 6.35 mm のフューズドシリカと厚さ 1.0 mm の B260 ガラスの 2 種類の異なる基板でコーティングしています。サンプル名は HR800-FusedSilica および HR800-Glass としました。これらのコーティングに使用された高屈折率材料はハフニア (HfO_2) で、低屈折率材料はシリカ (SiO_2) です。コーティングには、Leybold Optics GmbH の SYRUSPro 710 コーティング装置による電子ビーム蒸着を使用しました。

装置構成

完成したコーティングの反射率と透過率は、Agilent Cary 7000 UMS を使用して測定しました。これは、高度に自動化された角度可変絶対鏡面反射率と透過率紫外可視近赤外分光光度計です。Cary 7000 UMS は、サンプルの AOI と検出器の角度位置の両方を、独立したモーター駆動により自動制御します (図 1)。このようにサンプルの AOI と検出器位置の両方を独立して制御できるので、光学多層膜コーティングの迅速かつ正確な無人測定が可能になります。

従来、反射率と透過率の測定は、別々の分光光度計アクセサリを使用して行われていました。このため反射率と透過率は、サンプルの異なる領域で評価されることになります。被覆プロセスは十分に制御されていますが完全ではなく、膜の蒸着は不均一な厚さになります。その結果、コーティングの厚さが変化すれば、反射率と透過率の測定値も表面全体で変化する可能性があります。Cary 7000 UMS の開発により、R 測定モードから T 測定モードに変更する際に、サンプルを動かさずにサンプル表面の同じ点の R と T を測定できるようになりました。さらに、サンプルを 180° 回転させて、静的透過率測定を順方向または逆方向に実施することができます。同様に、反射率測定の AOI をサンプル法線のいずれかの側に変更し、検出器を移動して ±AOI の角度で R 測定を行うことができます。どちらの場合も、分光光度計からサンプルを取り外して置き換えたり、別のアクセサリに変更したりすることなく、R と T の両方を同じ点から測定できます。

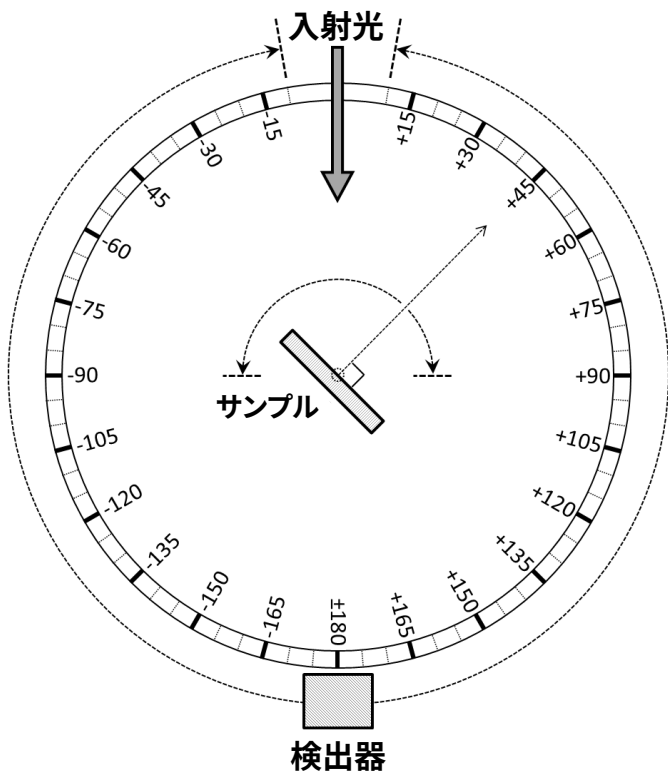


図 1. サンプル上の AOI と検出器の位置は、 0.02° の分解能で独立して設定できます。サンプル上の AOI の範囲は、 $-85 \sim +85^\circ$ です。検出器は、 $-10 \sim +10^\circ$ の範囲の角度で配置できます。その結果、Cary 7000 は $5 \sim 85^\circ$ の範囲で R を、 $0 \sim 85^\circ$ の範囲で T を決定できます。

結果と考察

それぞれの層が蒸着される際に厚さがわずかに変動したり、異なるコーティング条件下で使用されることで材料の光学特性が変動したりすると、光学コーティングの全体的な性能が元の設計意図を満たさなくなります。光学コーティングの設計と解析は、高度なコンピュータソフトウェアパッケージを使用して行いますが、各層の物理的な厚さと、コーティングの構築に使用される材料の光学定数の両方が正確に分かっている必要があります。前述した 3 つのコーティングは、OptiLayer を使用して設計しました。OptiLayer は、多層膜コーティングの設計、性能の予測、光学材料の特性解析、そして透過率と反射率の測定データからのコーティングのリバースエンジニアリングを目的とした複数のモジュールで構成されるソフトウェアスイートです。

一部の最新のコーティング装置には、コーティングの蒸着中に、コーティングの垂直入射透過率をモニタリングする機能があります (3、4)。垂直入射で行われるこれらの現場での測定は、蒸着されるコーティングの最終設計の斜め入射性能を予測するための基礎として使用されます。OptiLayer を使用したこの現場測定データの詳細な解析は、通常、反射率と透過率バンドの配置が初期設計とほぼ一致していることを示します。ただし、現場での垂直入射測定は、完成したコーティングの実際の斜角 R および T 測定に代わるものではありません。Amotchina らは自分たちの論文で、Cary 7000 UMS を用いた測定により、蒸着したコーティングをリバースエンジニアリングすることで、現場での測定を使ってコーティングプロセスを微調整し、コーティングの元の設計意図により近づけることができたことを説明しています。

BSAR-Suprasil ビームスプリッタの例では、 Nb_2O_5 と SiO_2 の光学特性が十分に理解されているため、主な不確実性は個々の層の厚さにあります。本検討では、コーティングした後のサンプルを Cary 7000 UMS を使用して測定しました。コーティングの仕様では、ビームスプリッタを 45° の AOI で使用するものとしています。Cary 7000 UMS を使用することにより、サンプル表面の同じパッチから、さまざまな AOI で R と T の両方を測定することができました。データセット内の測定数を増やすことで (より多くの AOI で)、コーティングのリバースエンジニアリングによる結果の不確実性のレベルを下げるのが可能となり、このデータと解析を使用して、現場での測定と相関させて蒸着の最適化戦略を構築できました。最後に、Cary 7000 UMS による測定で、最適化を検証しました。

図 2 (a) は、最適化された BSAR-Suprasil ビームスプリッタの AOI 45° での予測スペクトル透過率と測定スペクトル透過率を比較したものです。Cary 7000 UMS を使用して、非偏光透過率測定を行いました。理論曲線 (OptiLayer) と測定データポイントの間のスペクトルの一致は非常に良好です。ピークの高さの違いは主に、測定データの収集に使用されるスペクトル帯域幅に起因します。BSAR-Suprasil サンプルのさらなる測定を、S および P 入射偏光の両方について 30° の AOI で行いました。このデータを、予測されたスペクトル透過率と共に図 2 (b) に示します。ここでも、測定と理論は良好な一致を見せています。 45° および 30° の斜め AOI で行ったこれらの測定値とモデル予測値が良く一致していることから、リバースエンジニアリング、および現場での垂直入射透過率測定値に基づいてコーティング蒸着を最適化するために使用されたモデルの改良が妥当であったと考えられます。

測定した 2 番目と 3 番目のサンプルは、斜め入射のハイリフレクタとなるように設計された多層 $1/4$ 波長スタックミラーの例です。各ミラーは、ハフニア (HfO_2 : 高屈折率材料) とシリカ (SiO_2 : 低屈折率材料) の 43 層の $1/4$ 波長交互レイヤで構成されたものです。サンプルの違いは、

使用された基板の種類と厚さです (HR800-FusedSilica : 6.35 mm 厚のフューズドシリカ、HR800-Glass : 1 mm 厚の B260 ガラス)。これらのコーティングでは、ハフニアの光学特性と個々の層の厚さの両方の不確かさを考慮する必要があります。ここでもミラーは、非偏光の入射光で 45° の斜め AOI になるように設計されています。

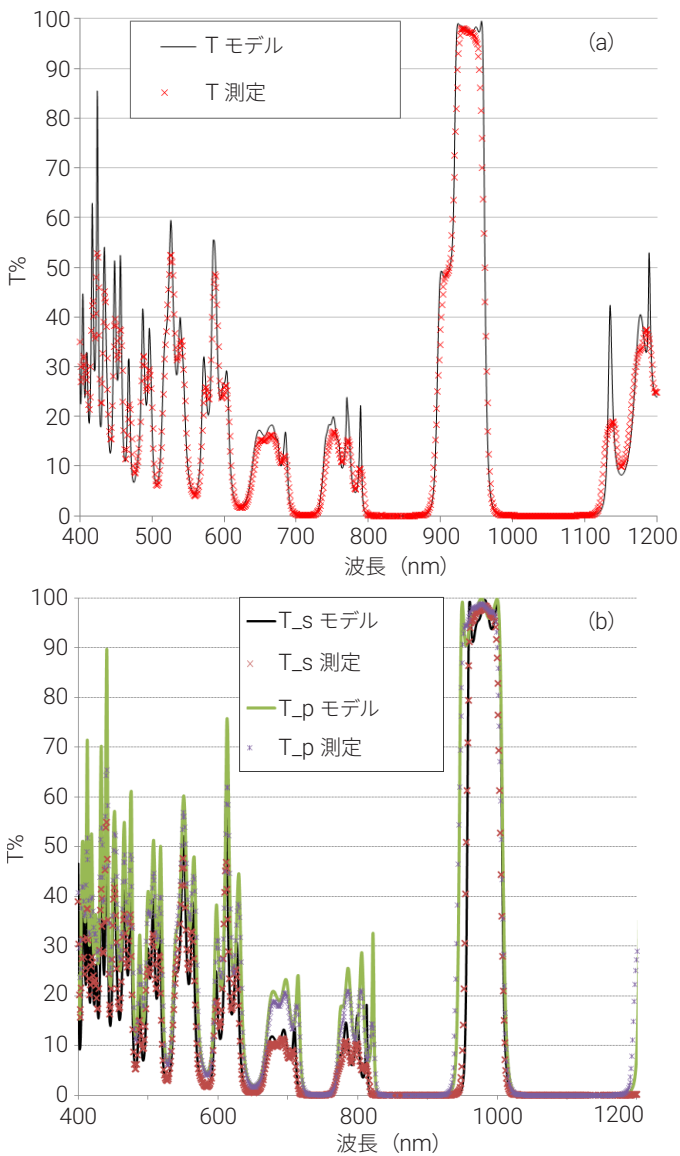


図 2. サンプル BS-AR-Suprasil の斜め入射実験透過率データとモデル透過率の比較 (a) 45° の非偏光、(b) 30° の s および p 偏光

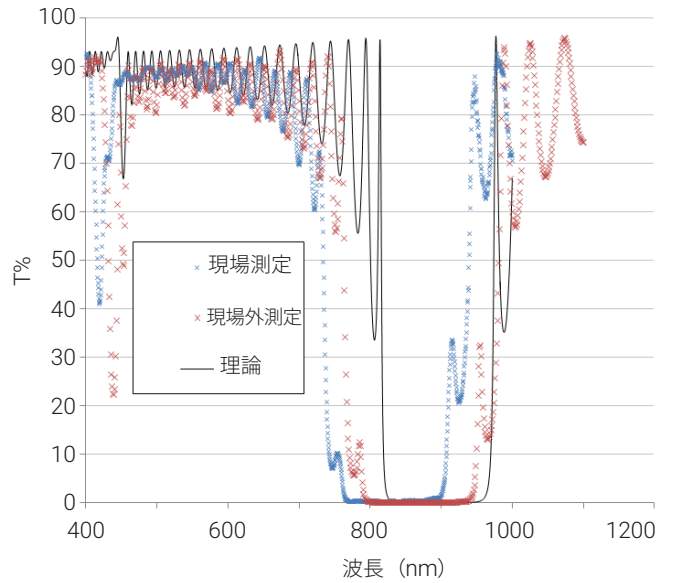


図 3. 現場測定の垂直入射透過率データ、Cary 7000 UMS (現場外) 測定値、および HR800-Glass サンプルの理論透過率の比較

第 1 のサンプルと同様に、Cary 7000 UMS によるこれらのサンプルの測定は、最終的なコーティング性能の特性解析、コーティング戦略の最適化、およびリバースエンジニアリング解析の結果の検証に使用されました。開発された戦略では、素早く調整を行うため、現場での垂直入射測定のリバースエンジニアリングをコーティング手順中に行います。図 3 は、材料と層厚のばらつきの影響の例として、最適化されていないコーティングの Cary 7000 UMS による現場での測定および最終的な透過率測定と、望ましい設計仕様を比較したものです。3 つのデータセットの間には大きな差があることがわかります。主な違いとしてみとめられたのは、反射帯域の短波長側へのシフトと反射帯域の幅の違いです。

短い波長側に反射帯域がずれているのは、個々の層が配置されたときにその光学的厚さが過小評価されたものとして理解できます。これは、蒸着層の物理的厚さの誤差および/または層材料の光学特性 (屈折率および吸収係数) に関する不確かさに関連している可能性があります。コーティング層の幾何学的な厚さの誤差は、蒸着の制御に使用される石英結晶層の厚さモニターのカリブレーションが不正確であることから生じている可能性があります。一方、材料特性の誤差は、蒸着温度による公称屈折率の初期変化から生じます。

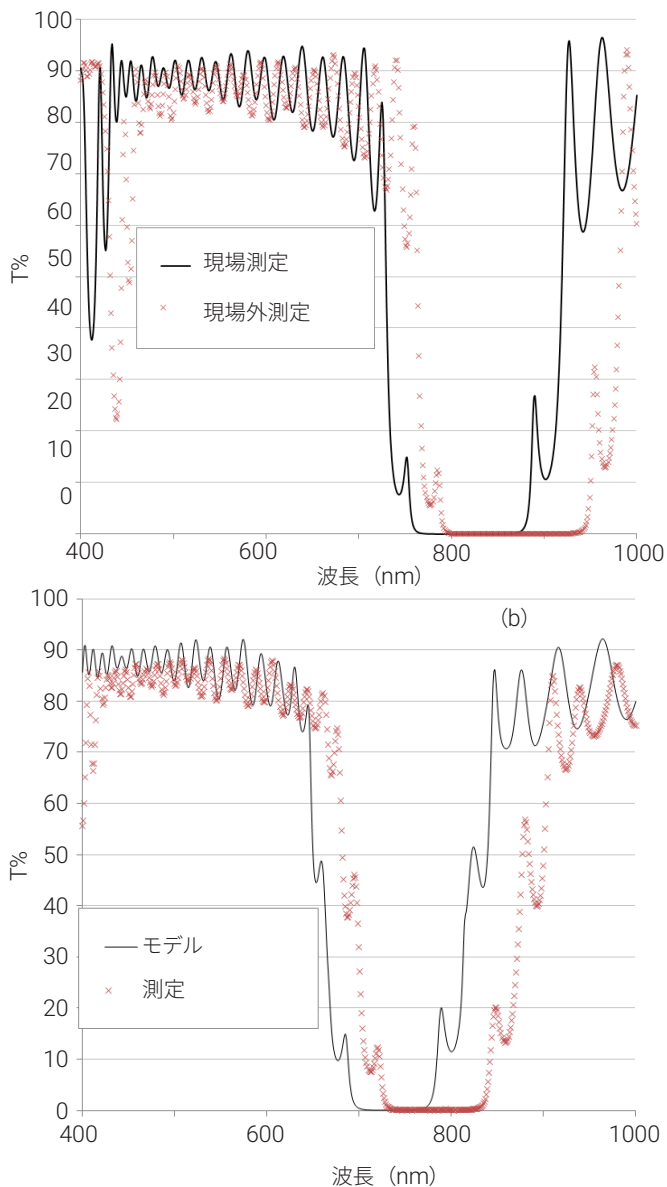


図 4. HR800-FusedSilica サンプルの、(a) 垂直および (b) AOI = 45° の実験透過率データと中間設計用に計算されたモデル透過率の比較

HfO₂ は、蒸着温度の関数としてこのような屈折率の変化を示しますが、ここで使用される比較的低い蒸着温度 (120 °C) では、その値にある程度の不確実性があります。さらに、1/4 波長ミラースタックの反射帯域の幅は、使用される高屈折率と低屈折率の比率に依存します (5)。それに基づくと、設計仕様は 126 nm の幅になるはずですが、垂直入射の現場での測定値は 133 nm の幅を示し、Cary 7000 UMS 測定値は 143 nm に近い幅を示しています。シリカ層の光学特性と多孔性に関連する不確実性が小さいことを考慮すると、ハフニア層の屈折率がコーティングモデルの構築で想定された値よりも大きいことは明らかです。屈折率が明らかに高くなっているのは、HfO₂ 層が多孔質構造であることによって説明できます。真空下では、HfO₂ 層の多孔質構造は空隙のままであり、それに応じて屈折率は低くなります。コーティングを大気にさらすと、ポア構造が水蒸気で満たされ、それによって屈折率が増加します。このプロセスは一般に、真空シフトとして知られています (6)。この影響は、層の厚さのランダム誤差と HfO₂ 層の屈折率のランダムなオフセットを考慮することで、かなり正確に説明できます (2)。

図 4 は、垂直および斜角入射の測定透過率曲線を、6.35 mm フェーズドシリカ基板 (HR800-FusedSilica) 上の 800 nm 高反射率コーティングの予測設計曲線と比較したものです。波長シフトが再び観察されていますが、今度は長波長の方向です。高反射率領域の幅もまた異なっています。このコーティングでは、物理層の厚さはかなり正確であることがわかりました。この場合、反射域の位置のずれは、HfO₂ 層で想定される屈折率値の不確実性によるものでした。HfO₂ 層は、HfO₂ と SiO₂ コーティング材料の相互拡散により不均一であると考えられます (1)。したがって、さまざまな HfO₂ 層の屈折率のランダムな変動をモデルに組み込み、垂直および斜角 (45°) 入射に対して予測透過率を再計算し、Cary 7000 UMS で実施した測定値と比較しました。

モデルデータによる垂直入射測定値の最終的なフィッティング結果を図 5 (a) に示します。測定値へのモデルのフィッティングは妥当ですが、モデルを改善する余地がまだあることを示しています。このモデルは、蒸着コーティングの主要な特徴をすべて考慮に入れていますが、層ごとの材料の不均一性の程度のみならず、HfO₂ および SiO₂ 材料の拡散によって発生する中間層の定義を考慮することで、さらに改善できると考えられます。1 つの特定の入射角での透過率または反射率測定結果に基づくだけでは、このような精巧なレベルのモデルは構築できません。これらの効果のモデル化に信頼性を持たせるためには、特定のサンプルから複数の角度で R と T の両方のデータを取得することが求められますが、Cary 7000 UMS はこれができる独自の配置となっています。

図 5 (b) は、コーティングモデルと測定された 45°での透過率の比較です。この結果は、Cary 7000 UMS の測定値と予測曲線がよく一致していることを示しています。さらに、Cary 7000 UMS を使用した、0 ~ 45° の 5° 間隔の AOI での測定で、測定値とモデルの間にすべての角度で良好な一致が確認されました。

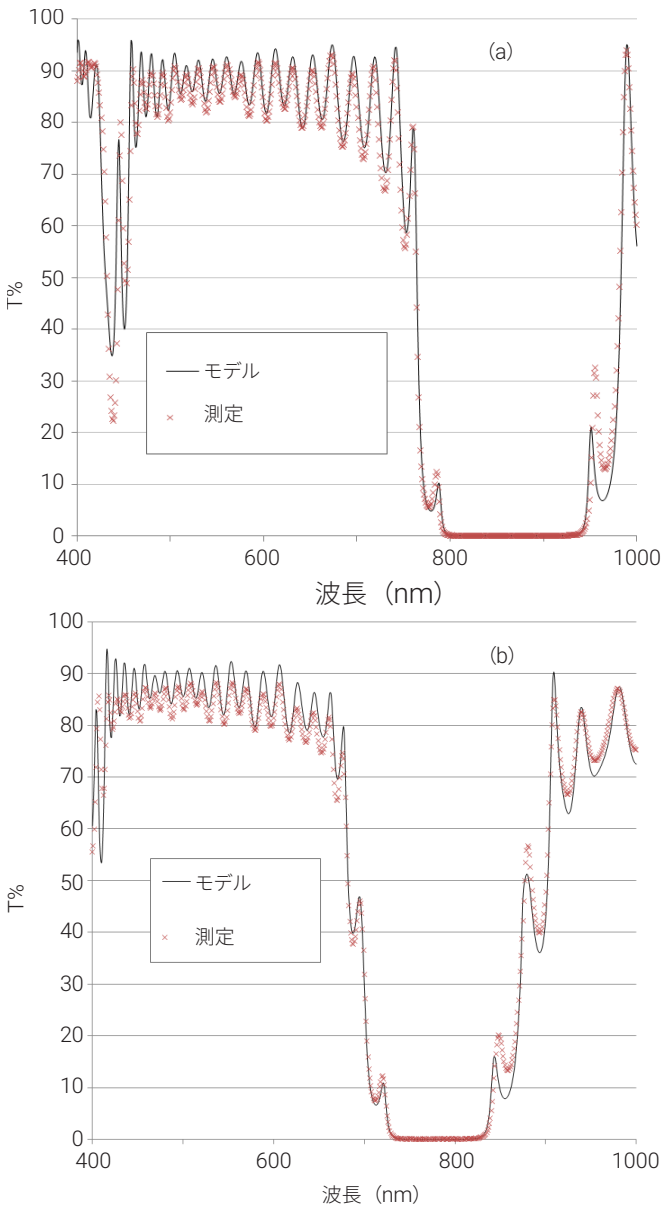


図 5. HR800-FusedSilica サンプルに関連する、(a) 垂直および (b) 斜め入射 AOI = 45° の実験的透過率データのモデル透過率による最終フィッティング結果

図 6 は、波長 800 nm での S 偏光と P 偏光の両方について、測定透過率と計算透過率の誤差を示しています。Cary 7000 UMS によって測定された絶対透過率とモデルによって予測された値が良く一致していることがわかります。

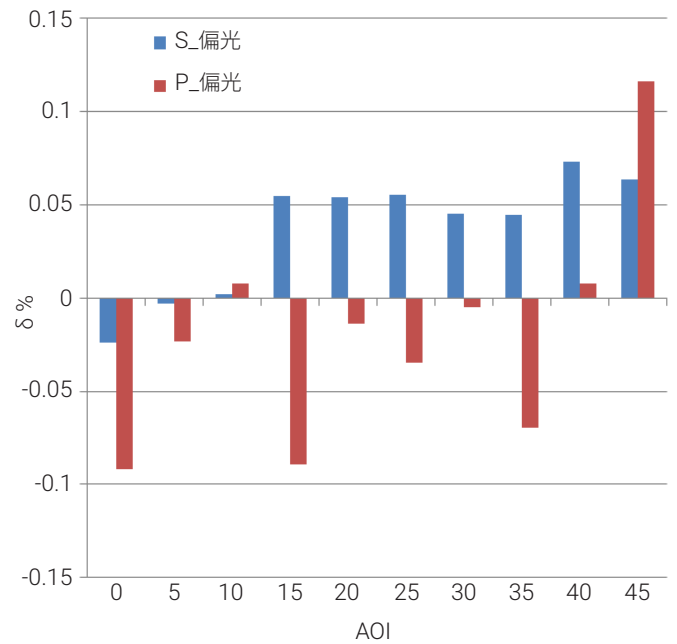


図 6. さまざまな AOI に対する 800 nm の波長における HR800-FusedSilica サンプルの実験とモデルの透過率測定データ間の誤差

結論

Agilent Cary 7000 UMS は、複雑な多層光学コーティングの測定と特性解析に有用なツールであることが示されました。Cary 7000 UMS は、サンプルの回転と検出器の位置を独立して自動的に制御できるため、サンプルを移動する必要なく、さまざまな角度で反射率と透過率の両方を測定する独自の機能を有しています。自動ポラライザの機能によって S 偏光と P 偏光の両方の測定に対応でき、これらはすべて、サンプル表面のまったく同じ場所への入射光で測定できるという利点があります。Cary 7000 UMS は、その便利さ、使いやすさ、そして完全に無人で操作し、正確なデータを作成できることから、光学コーティング環境での QA/QC に理想的です。

Amotchkina らは、光学コーティングの測定を複数の角度で正確に行うことにより、複雑な光学コーティングの正確な特性解析、制御、および最適化が可能となることを示しています。このような測定により、特に斜め入射でのアプリケーション用に設計されたコーティングについて、コーティング蒸着における入り組んだ最適化戦略の採用が可能になり、その戦略を検証することもできます。そのような戦略では、垂直入射角のみで行われた現場での測定と、それに続いて限られたデータセットからのコーティングのリバースエンジニアリングがよく行われます。Cary 7000 UMS は、さまざまな角度で正確な測定を提供することより、最適化と検証を可能にします。

参考文献

1. A.V. Tikhonravov, T.V. Amotchkina, M.K. Trubetskov, R.J. Francis, V. Janicki, J. Sancho-Parramon, H. Zorc and V. Pervak, "Optical characterisation and reverse engineering based on multiangle spectroscopy," *Appl. Opt.* 51(2), 245-254 (2012).
2. T.V. Amotchkina, M.K. Trubetskov, A.V. Tikhonravov, S. Schlichting, H. Ehlers, D. Ristau, D. Death, R.J. Francis, and V. Pervak, "Quality control of oblique incidence optical coatings based on normal incidence measurement data," *Optics Express*, 21,18, 21508–21522 (2013).
3. D. Ristau, H. Ehlers, S. Schlichting, and M. Lappschies, "State of the art in deterministic production of optical thin films," *Proc. SPIE* 7101, 71010C, 71010C-14 (2008).
4. H.E. Ehlers, S.S. Schlichting, C.S. Schmitz and D.R. Ristau, "Adaptive manufacturing of high-precision optics based on virtual deposition and hybrid process control techniques," *Chin. Opt. Lett.*, 8, 62–66 (2010).
5. S.A. Furman and A.V. Tikhonravov, "Basics of Optics of Multilayer Systems, Editions Frontieres, (1992).
6. O. Stenzel, S. Wilbrandt, S. Yulin, N. Kaiser, M. Held, A. Tunnermann, J. Biskupek, and U. Kaiser, "Plasma ion assisted deposition of hafnium dioxide using argon and xenon as process gases," *Opt. Mater. Express*, 1(2), 278–292 (2011).

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンタ

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

DE.6843055556

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2020
Printed in Japan, April 15, 2020
5991-4030JAJP