

スパッタリング法による高機能光学薄膜作製

Using Reactive Sputtering to Obtain Thin, High-Quality Optical Films

徳 弘 節 夫*
Tokuhiro, Setsuo

太 田 達 男*
Ohta, Tatsuo

中 野 智 史*
Nakano, Satoshi

要旨

反応性スパッタリングの成膜速度向上と膜質の高品質化を達成し、光学薄膜への適用を可能にした。今回検討を行った薄膜は TiO_2 と SiO_2 である。私たちはDCパルス電源を採用し、基板に対してエネルギーの高いターゲット粒子のみを成膜することで、光学特性の変化の少ない光学薄膜の形成技術を確認した。またこの手法を用い、2種材料の同時スパッタリングにより混合膜を作製し、中間屈折率膜を実現した。

Abstract

We have developed a reactive sputtering process with a bipolar pulse supply. Using this process and its high deposition rate, we obtained thin, high-quality TiO_2 and SiO_2 films suitable for optical applications. We found that the kinetic energy of particles deposited on a substrate is an important factor of film quality. By selecting only high-energy particles for deposit on the substrate, we obtained an exceptionally durable film. Applying this process to a mixed film of two materials, we obtained a medium index film.

1 はじめに

光学薄膜形成法として真空蒸着法が一般的である。近年は薄膜特性の高性能化の要求から、イオンやプラズマのエネルギーを利用したイオンアシスト蒸着 (IAD) やイオンプレーティング (IP) 法¹⁾ が光学膜に適用されるようになってきた。

別の代表的な薄膜形成法としてスパッタリングがあり、金属薄膜や半導体薄膜には一般的に用いられている。光学薄膜への適用は、成膜速度の遅さや膜厚の制御性の悪さを改善するための検討が現在盛んに行われている¹⁾。IAD法やIP法と同等以上の膜質が得られること、大面積基板への均一膜形成が容易なこと、2源スパッタリングにより混合膜が精度よく作製できる可能性があるなどのメリットがあり、新たな光学薄膜市場の開拓が期待できる。

本稿では、スパッタリングの成膜速度を向上させ、光学特性の変化が少ない薄膜形成技術を確認したのでその内容について報告する。

* コニカミノルタオプト(株) 光学開発センター

2 スパッタリングによる成膜とその特長

2. 1 反応性マグネトロンスパッタリングの機構

Fig. 1 に反応性マグネトロンスパッタリング機構の概念図を示す。膜の原料となるターゲット (TG)、スパッタリング効率を高める為の永久磁石、および基板ホルダーを真空容器内に配置し、プロセスガス Ar を導入するとともにTGに電力を投入することでプラズマを発生させる。プラズマ中の Ar^+ イオンがカソードであるTGに向かって加速され、衝突のエネルギーによりTG材料の原子が跳ね飛ばされ基板上に付着する。このとき、真空槽内に投入した O_2 ガスと反応し透明な酸化膜を基板上に得る。

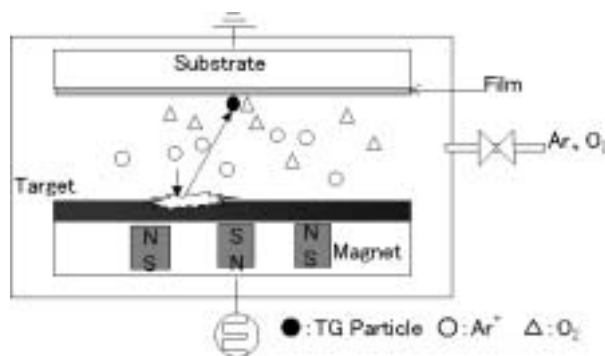


Fig.1 Reactive Sputtering Process

2. 2 スパッタリング成膜の特長

スパッタリングにて成膜した酸化膜を光学薄膜として利用するメリットは以下の通りである。

- 1) スパッタされた粒子のエネルギーが高い (15eV 真空蒸着の100倍¹⁾) ため、基板加熱など外部からのエネルギーを加えることなく緻密な薄膜を形成することができる。
- 2) 緻密な薄膜は屈折率が高く、光学薄膜設計上、少ない層数で所望の光学特性を得ることができる。
- 3) 光学特性の変化が少なく、シフトレスな光学薄膜を得ることができる。

これらの特長を活かし高精度光学薄膜を実現する為、高速反応性スパッタリング技術の確立を目指した。

3 成膜速度の向上

3.1 成膜装置の構成

今回検討を実施した成膜装置の構成をFig. 2に示す。TGの素材をチタン (Ti) とシリコン (Si) としTiO₂ 及びSiO₂ 膜の成膜を試みた。成膜速度を上げる為、同種TGを並列に配し、パルス周期の同期を取り同時スパッタさせる配置とした。

Ar, O₂ガスの混合ガスを任意比率で真空槽内に投入する。TGと対向する円筒型基板ホルダーを回転させることで、全面に取り付けられた基板に均一な膜厚を成膜するようにしている。

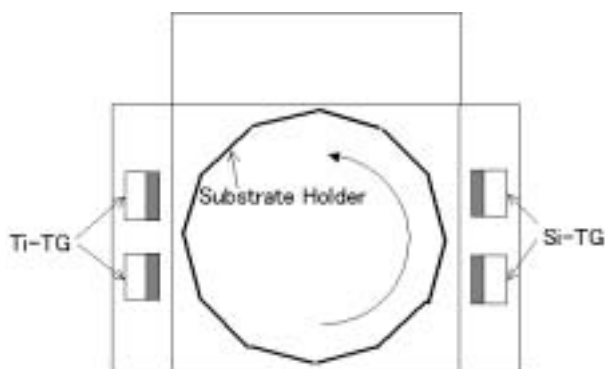


Fig.2 Layout of Sputtering Machine

3.2 電源の選択

スパッタリングで酸化膜を作製する場合、通常はRF (13.56MHz) 電源を用い周期的に極性を逆転させチャージアップを除去することが必要になる。

しかし、RF電源を用いた場合スパッタリングに寄与する負電圧がかかる時間が50%に制限されるため成膜速度を速くする事が出来ないということが問題であった。

そこで、DC負電圧に一定周期で正電圧を印加するDCパルス電源を用い、周波数とDuty比 (1周期中の正電圧のかかる時間比率) を調整することでスパッタリング効率

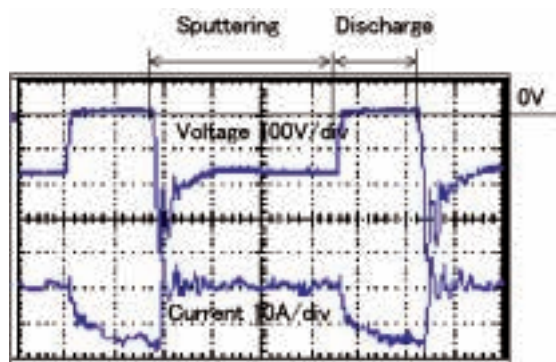


Fig.3 Cathode Voltage and Current

を上げ成膜速度の向上を試みた。

Fig. 3 にパルス電圧を投入した時に観測されたTGの電圧と電流波形を示す。

3.3 高速成膜の条件設定

スパッタリングの成膜速度を上げるには以下の条件設定が必要である。

- 1) TGに投入する出力を増加しスパッタリング効率を上げる。
- 2) Arガス投入量を増加させ、スパッタリングに寄与するAr⁺イオンの数を増加する。
- 3) O₂ガス投入量を減少させ、プラズマインピーダンスを高くし (カソードとプラズマ間の電位差を大きくする)、Ar⁺イオンのTGへの衝突エネルギーを増加させる。

Fig. 4²⁾ にTG投入電力とArガス量が一定条件下で、O₂ガス量を変化させた時のスパッタリングモードを示す。

酸化物モード領域では安定した酸化物が形成されるが、成膜速度は遅い。より高速に成膜させるためには投入電力を増し酸化物モード内の成膜速度の底上げを図ることが必要になる。高電力投入時に発生するアーク放電などの放電の不安定さに関しては、DCパルス電源の周波数とDuty比を調整すること、TG周辺のアノードの構造を工夫することで低減させた。

Table 1 に今回得られた成膜速度と、一般的な真空蒸着法の成膜速度との比較を示す。成膜速度は1分間に、1m当たりに成膜できる膜厚 (Dynamic Rate) に換算して示した。目標とした真空蒸着と同等の速度は得られなかったが、RF電源を使用した場合の成膜速度と比較すると2倍の値が得られた。TG配置や数を工夫することで真空蒸着に近い成膜速度の達成が可能と考えている。

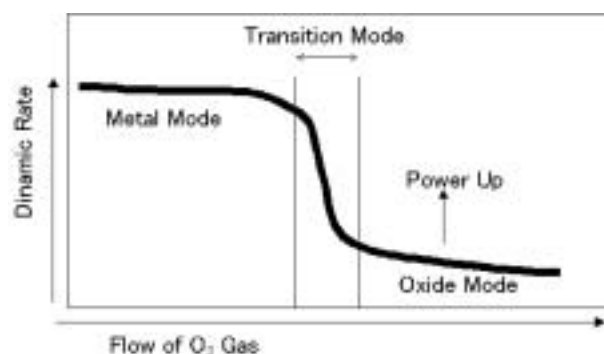


Fig.4 Sputtering Mode

Table 1 Comparison of Dynamic Rate (nm・m/min)

Material	Sputter	Evaporation
TiO ₂	12	20
SiO ₂	10	20

4 シフトレス成膜の実現

4. 1 単層膜の光学特性

Fig. 5-1, 2 にスパッタリングで作製したTiO₂とSiO₂膜の屈折率を、350℃基板加熱条件下で成膜した真空蒸着膜との比較で示す。屈折率はエリプソメータにより分散データとして測定した。波長500nmの値で比較すると、スパッタリングで作製した膜の屈折率は、無加熱で成膜したにもかかわらず、TiO₂膜では0.15、SiO₂膜では0.02高い値が得られ、空隙が少なく充填密度の高い良好な薄膜³⁾を形成することができた。

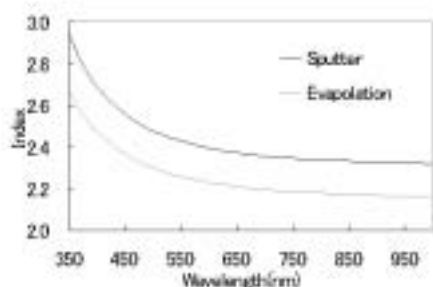


Fig.5-1 Index of TiO₂

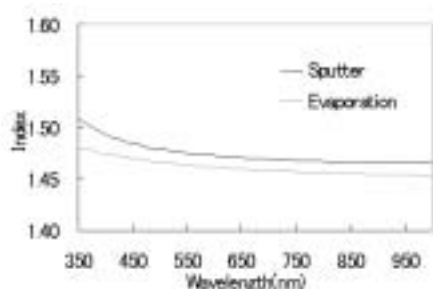


Fig.5-2 Index of SiO₂

4. 2 多層膜形成とシフトレス性能の実現

光学薄膜への適用を検討するため、TiO₂とSiO₂膜の交互積層膜である赤外線 (IR) カットフィルターを作製し光学性能の評価を実施した。

積層した膜の断面を電子顕微鏡で観察した様子をFig. 6-1, 2 に示す。黒く見えるTiO₂膜層が真空蒸着で作製した多層膜に比べてはっきりとしており、膜の充填密度が高いことが観察された。

しかし、多層膜を成膜した基板を高温高湿 (60℃, 90%, 168H) 環境下に保存し、取り出し後の光学特性を測定したところ、半値波長 (透過率50%) が10nm長波長側にシフトしており、期待したシフトレスの性能が得られないことが判明した。

電子顕微鏡写真では観察されないが、膜中にポーラスな成分が混入していることで光学特性のシフトを引き起こしていると考えた。

原因を調べる為に、蒸着粒子が基板に入射する角度と

膜質の評価を実施した。Fig. 7 にTiO₂膜における屈折率のTG原子入射角特性を示す。入射角が50°まではほぼ一定で高い屈折率を示すが、それ以上の角度では急激に屈折率の低下が見られる。SiO₂膜においても同様に基板と原子の入射角が50°を超えると屈折率の低下が認められた。

この原因として、Ar⁺イオンによってスパッタされたTG原子の持つ運動エネルギーは角度に拠らず一定だが、入射角が大きいくほど基板に与えるエネルギーは減少してしまうためと考え、このことが光学特性のシフトを引き起こしていると推測した。

検証する為に、50°以上で基板に入射するTG原子をカットするTG開口制限板を取り付け (Fig. 8) 成膜検討を実施した。前述と同様にTiO₂とSiO₂交互層のIRカットフィルターを作製し、高温高湿 (60℃, 90%, 168H) 環境下に保存前後の、半値波長のズレ量を比較した。(Fig. 9) 半値波長のズレ量は0.5nm以下であり、TG開口制限板の導入によりシフトレスな光学膜を得ることが出来た。

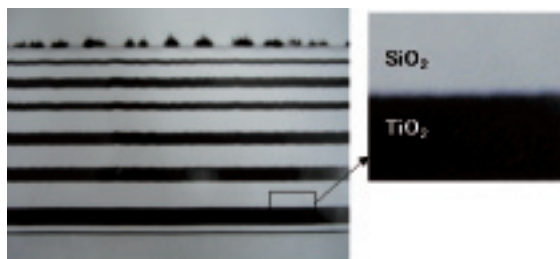


Fig.6-1 Structure of Thin Film by Sputtering

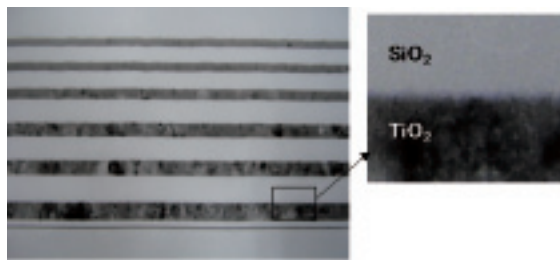


Fig.6-2 Structure of Thin Film by Evaporation

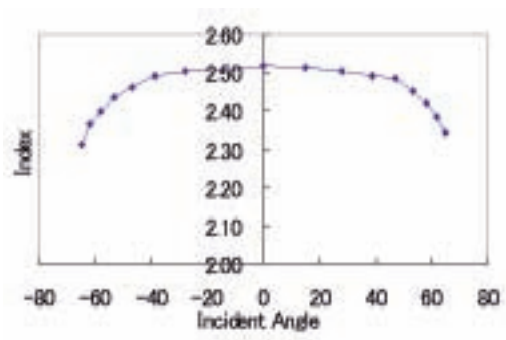


Fig.7 Index of TiO₂ vs. Incident Angle to Substrate

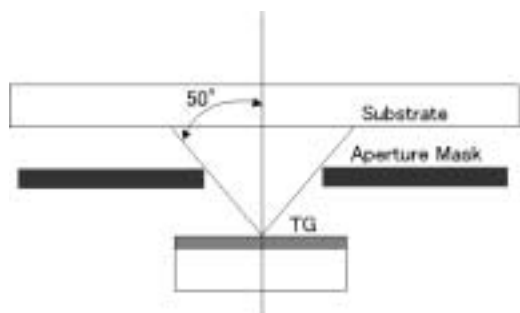


Fig.8 Alignment of Aperture Mask

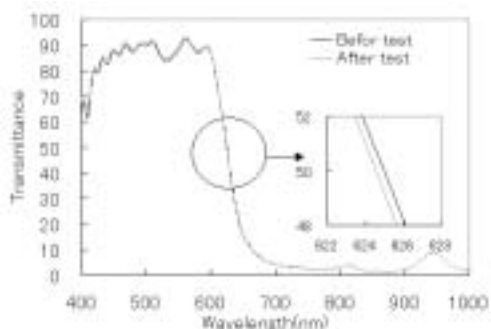


Fig.9 Change of Transmittance after 60°C, 90%, 168H Storage Test

6 中間屈折率膜の形成

真空蒸着法で光学薄膜を作製する場合は、成膜できる材料が限られてしまう為、主に利用されるのは屈折率が1.4~1.5の範囲の低屈折率層と、屈折率が2.0以上の高屈折率層である。多くの光学フィルターの場合、高低屈折率層の組み合わせで光学特性を満足させることができるが、その中間の屈折率を示す膜を使用すれば、層数を少なくしたり、光線が斜入射した場合のS,P偏光成分の位相差制御、入射角特性の改良等、膜設計上有利な点が多い³⁾⁴⁾。

真空蒸着法で混合膜による中間屈折率層を得る手段として、混合材料の蒸着、又は2源蒸着がある。前者は蒸発温度の違いから、後者はそれぞれの成膜速度を一定にコントロールすることが困難な為、一定の混合比を得られず屈折率のばらつきが生じてしまう。

スパッタリングでTiとSiTGを同時スパッタすることで任意の中間屈折率層を再現性良く成膜させることを試みた。

膜の屈折率を精度良く再現させるためには、個別の成膜速度を安定に保つ必要がある。TiO₂とSiO₂を個別にスパッタリングする時の最適条件は異なる為、同時スパッタリングを安定に行う為にはTG配置とガス投入場所等に工夫が必要である。TGへの投入出力のコントロールのみで精度良く中間屈折率層を形成することが出来た。

Fig.10に投入出力に応じて得られた中間屈折率のグラフを示す。SiTGへの投入出力を3kWに固定し、TiTGへ3から5kWで可変することにより、屈折率が1.65から1.8の範囲で任意に実現できる。また、TiTGへの投入出力を5kWに固定し、SiTGへ1から3kWで可変することにより、屈折率が2.0~1.8の範囲で任意に実現できる。

従来、真空蒸着法にて実現が難しかった中間屈折率膜が、スパッタリングではTGへの投入出力のコントロールのみで精度良く形成できた。

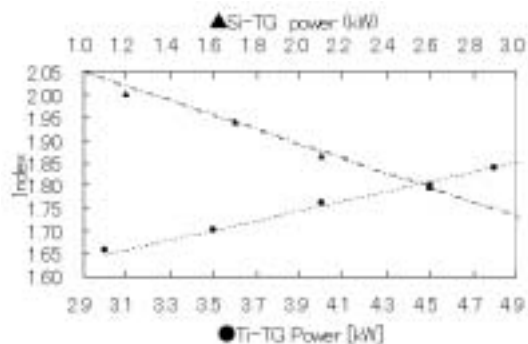


Fig.10 Index of Mixed Film

7 まとめ

DCパルス電源を採用し、成膜条件を最適化することで、良好な光学薄膜を再現性良く成膜することが可能になった。また、TGへの投入出力をコントロールすることで任意の中間屈折率層の形成が可能になった。

私たちは、今回得られた結果をもとに、設計の自由度を活かしてガラス基板への高品質光学フィルター作製を目指し検討を進めている。

また、低温成膜が可能なことから、プラスチック基板への光学薄膜の作製が期待される。TG素材やスパッタリングプロセスの改善により膜の応力緩和を行い、多層光学薄膜をプラスチック基板上に作製することを検討していく予定である。

謝辞

一連の検討にあたり、共同開発体制をとり支援いただいたコニカミノルタオプトプロダクト技術2Gのメンバーに感謝の意を表す。

●参考文献

- 1) 白木靖寛、吉田貞史著、「薄膜光学」、丸善、2003。
- 2) T.Hata, Y.Matsuda, R.Ando and S.Horita:Jpn.J.Appl.Phys.,L33 455 (1994)
- 3) 李正中、「光学薄膜と成膜技術」、(株)アグネ技術センター、2002。
- 4) H.A.Macleod, "Thin Film Optical Filters", 2nd ed, MacGraw-Hill, 1989。