誘電体薄膜の構造及び特性に与えるイオンビーム照射の効果*

安部哲男**・大森厚夫**・二階堂秀夫**

木村文人**・小澤正治**・金原 繁***

(受付1992年3月25日, 掲載決定1992年7月4日)

Influence of Ion Beam Irradiation on the Structure and Properties of Dielectric Thin Films

Tetsuo ABE**, Atsuo OHMORI**, Hideo NIKAIDO**

Humito KIMURA**, Masaji OZAWA** and Akira KINBARA***

** (Nikon Corporation, 1-6-3, Nishiohi, Shinagawa-ku, Tokyo 140 Japan)

*** (Applied Physics, University of Tokyo, 7-3-1, Hongou, Bunkyo-ku, Tokyo 113 Japan)

(Received March 25, 1992, Accepted July 4, 1992)

The changes in the structure and properties of MgF_2 and ZnS films prepared by ion-beam-assisted deposition were investigated as a function of the power of argon ion beam irradiation. The refractive indices of MgF_2 films in vacuum increased with the increase of the ion beam power, and the film density also increased slightly. It was also shown that, by the dynamic observation using Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM)¹⁻³, ion beam assistance increases the imperviousness to water of ZnS films. It was also observed that the wetting property for water of the film surface decreased due to ion beam assistance for both MgF_2 and ZnS films.

1. 緒 言

MgF_2 や ZnS のような誘電体の薄膜は, 光学用のコーティング材として広く用いられている。これらの誘電体薄膜は, 一般に真空蒸着法によって形成される。しかし, 多くの誘電体真空蒸着膜では, 大気中に放置されると時間の経過と共に水分子の吸着により光学特性が変化したり, 剥落などの劣化が生じたりすることが知られている^{4,5)}。これらは, 材料の安定性, 耐久性を重要視する光学分野において解決を迫られている重要な問題である。

もちろん問題解決のための手段がいままでなかったわけではない。蒸着中あるいは蒸着後に薄膜を加熱することが非常に有効な手段であることがわかっている^{6,7)}。

しかし, 加熱でははっきりした効果をあげるためには, MgF_2 薄膜で300°C以上, その他の誘電体薄膜でも同程度の温度が必要で, この温度は例えばプラスチック基板, あるいは超高精度光学部品等に対しては高すぎて実用的ではない。なるべく低い温度で薄膜を形成したいと言うことは光学分野ではもちろん他の分野でも求められる共通の要請である。

基板加熱に替わる方法の一つとして, イオンビーム照射法がある。これは, 薄膜形成中あるいは形成前後に何らかのイオンを照射させる方法の総称であるが, 特に光学用の薄膜においては, 真空蒸着中に薄膜を構成する原子・分子とは別の不活性な原子のイオンを基板や薄膜に照射させることが多い。ここでは, それをイオンビームアシスト蒸着法 (Ion-Beam-Assisted Deposition, IAD) と呼ぶことにする。この方法が薄膜の光学的性能の向上に効果的であることはいくつかの研究で次第に明らかになってきている⁸⁻¹⁰⁾。しかし, イオン照射の効果が薄膜

* 平成3年10月12日第52回応用物理学会学術講演会で講演

** (株)ニコン (〒140 東京都品川区西大井1-6-3)

*** 東京大学工学部物理工学科 (〒113 東京都文京区本郷7-3-1)

Fig. 1 Schematic diagram of the ion-beam-assisted deposition apparatus.

の構造や物性のどの部分にどの程度効果を及ぼすかという詳細な研究はまだなされていない。

我々の研究の目的は、150°Cに加熱されたSi基板上にArイオンを用いたIAD法によって、MgF₂及びZnS薄膜を形成し、その構造、組成や物性に及ぼすイオンビーム照射の効果をいろいろな分析手段によって調べ、その役割を明らかにすることである。

2. 実験方法

成膜に用いたイオンビームアシスト蒸着装置の概略図をFig. 1に示す。装置の残留圧力は 1.3×10^{-4} Paであ

Table 1 Ion-beam-assisted-conditions.

Ar ion source					
Accelerating voltage (V):	0	300	500	750	750
Emission current (mA):	0	40	60	100	140
Power (W):	0	12	30	75	105

った。蒸着物質であるMgF₂またはZnSは、電子ビーム加熱によりSi基板上に成膜した。これらの膜は、蒸着中にカウフマン型のイオン銃で加速されたArイオンを照射した。イオン源が作動中は、Arガスの導入により圧力は 2.0×10^{-3} Paであった。膜の帯電を防ぐためニュートライザから膜に電子を照射した。Si基板は150°Cに加熱し、電子ビーム蒸発源の上方に置いた。

蒸着速度及び膜厚は、光学式膜厚計で制御した¹¹⁾。蒸着速度は、MgF₂で4.5 Å/sec、ZnSで2.0 Å/secであった。MgF₂とZnSの蒸着膜の膜厚は、各々およそ380 nmと220 nmであった。真空中の屈折率は光学式膜厚計から求め、大気中の屈折率は分光光度計から求めた¹²⁾。我々の用いたIADのイオン源では、電圧と電流を独立に変えることが困難なので、便宜上イオンビームのパワーをパラメータにとることにした。Table 1に、0～105 Wの間で5段階に変化させた照射イオンビームパワーの条件を示す。今回の実験で用いたイオン電流密度は、基板面上で測定して0～20 μA/cm²の範囲内であった。

蒸着後種々の方法で、薄膜の特性を評価した。薄膜表面に水滴が付着（結露）する様子を環境制御型走査電子顕微鏡（ESEM：ニコンESEM20型）で観察し、水滴粒

Fig. 2 Dependence of the contact angle of water droplet on Ar⁺ ion beam power.

Fig. 3 (a) Dependence of the content of oxygen and fluorine in the surface layer of MgF₂ films on Ar⁺ ion beam power.
(b) Dependence of the content of oxygen and sulphur in the surface layer of ZnS films of Ar⁺ ion beam power.

子の接触角から水との濡れ性を測定した。水滴の大きさは、約 5~10 μm であった。ESEM とは、雰囲気ガスそのものを検出媒体として用いることにより、 2.66×10^3 Pa の圧力下でも SEM 像が得られ、従来の SEM と光学顕微鏡の利点を合わせ持った電子顕微鏡である。薄膜表面組成は、X 線光電子分光分析装置 (XPS; 島津 ESCA-850 型) によって測定した。膜の結晶構造は X 線回折装置 (XRD; 理学電機 RAD-ⅢA 型) によって測定し、膜の断面構造は高分解能走査電子顕微鏡 (HR-SEM; 日立 S-800 型) によって観察した。膜内の水分量は、分散型の赤外分光光度計 (IR; パーキンエルマ-983G 型) を用い、 3500 cm^{-1} の吸収より求めた。膜中に含まれる Ar 濃度と膜密度等の相関は、ラザフォード後方散乱分析装置 (RBS; セイコー電子 4175 型) により調べた。

3. 結果と考察

3.1 水との濡れ性と表面組成

Fig. 2 に、水滴の接触角の照射イオンビームパワー依存性を示す。MgF₂ 膜及び ZnS 膜とも、加熱処理前の接触角にはイオンビームパワー依存性が見られた。MgF₂ 膜では、イオンビームパワーが 75 W の時極大となった。ZnS 膜では、30 W の時極大らしいものが観測されている。次に、水分の除去のために、120°C で 2 時間の加熱処理を大気中で行った。その結果、両者とも接触角が更に大きくなった。これらから、イオンビーム照射が膜表面を水に濡れにくくし、表面を安定化させる効果があり、加熱処理によってさらに表面の安定化が促進されたと推測される。

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of MgF₂ and ZnS films.

次に、薄膜の表面組成変化を XPS で調べた。なお、膜組成についても調べたが、一般には MgF₂ や ZnS 膜のストイキオメトリはよく満たされているものであり、今回の薄膜とバルクの間で組成にずれは見られなかった。

Fig. 3 に、照射イオンビームパワーと MgF₂ 膜表面の酸

Fig. 5 Scanning electron micrographs of MgF₂ and ZnS films.

素量，弗素量及び ZnS 膜表面の酸素量，硫黄量との関係を示す。最表面の酸素量には，両薄膜ともイオンビームパワー依存性が見られた。MgF₂ 膜では 75 W の時，ZnS 膜では 30 W の時酸素量が極大となった。MgF₂ 膜の最表面における弗素量は，酸素量の増加とともに減少し，30 W 以上で一定となった。最表面において，Mg 原子と結合する F 原子が O 原子に置換されていると思われる。ZnS 膜最表面における硫黄量は，30 W の時に極大となるイオンビームパワー依存性が見られた。

また，20 Å/min のエッチングレートで Ar イオンによる両膜の 2 分間のエッチングを行った結果，MgF₂ 膜の酸素量はどの条件下でも同じになり，ZnS 膜の酸素は消失した。

以上の事から，イオンビームが最表面の酸素濃度を増やす効果があることがわかる。つまり，表面の安定化の原因が最表面における酸化であることを示唆している。

3.2 薄膜の結晶構造と断面構造

Fig. 4 に，照射イオンビームパワーを変化させた時の

Fig. 6 Infrared transmission spectra of MgF_2 and ZnS films.
 (a) MgF_2 films before annealing.
 (b) MgF_2 films after 2-hour annealing at 120°C .
 (c) ZnS films before annealing.
 (d) ZnS films after 2-hour annealing at 120°C .

X線回折パターンを示す。イオンビームパワーを変えても、正方晶系をとる MgF_2 膜、立方晶系をとる ZnS 膜の結晶構造には、顕著な差は見られなかった。

Fig. 5 に、照射イオンビームパワーを変化させた時の SEM による薄膜の断面構造写真を示す。イオンビームパワーを変えても、柱状構造の顕著な差⁴⁾は見られなかった。

このように XRD と HR-SEM からは、大きな構造的変化は観測されていない。したがって、照射イオンビームの効果は原子レベルの構造変化に影響すると考えられる。

3.3 膜内水分量と屈折率

Fig. 6 に、照射イオンビームパワーを変えて薄膜を作成した後空気中に取り出して測定した赤外分光透過特性の変化を示す。 MgF_2 膜では、イオンビームパワーが増加すると 3500 cm^{-1} 近辺に現れる水分子の OH による吸収がほぼ減少したが、加熱前後では変化は見られなかった。一方 ZnS 膜では、どの条件下でも水による吸収が見られなかった。これより、 ZnS 膜中には水分子があまり存在しないことがわかる。

MgF_2 膜内の水の吸収強度と照射イオンビームパワーとの関係を Fig. 7 に示す。この結果から、イオンビームパワーの増加にともなって膜内の水分量は減少傾向にあり、75 W の時に極小となった。

Fig. 8 に、真空中 (in situ) 及び大気中に取り出した後の薄膜の屈折率と照射イオンビームパワーとの関係を示す。 MgF_2 膜の真空中の屈折率は、イオンビームパワーの増加とともに高くなり、75 W の時極大となった。真空中と大気中での屈折率の差は、イオンビームパワーの増加とともに減少した。イオンビームパワーが 75 W の膜では、真空中と大気中で測定された屈折率の間に変化はほとんど見られなかった。この結果と膜内の水分量が最小となった Fig. 7 の結果から、75 W の条件で作製

された MgF_2 薄膜中には水分がほとんど吸着しないことを示している。これに対し、 ZnS 膜の屈折率に及ぼすイオンビームの効果は、 MgF_2 膜の場合とは異なった様子を示している。 ZnS 膜の真空中の屈折率は、イオンビームパワーの増加とともに減少し、30 W 以上ではほぼ一定となった。真空中と大気中での屈折率の差は、イオンビームアシストをしない時最小となった。

3.4 膜密度と膜の Ar 濃度

薄膜の密度を RBS 法によって評価することを試みた。

Fig. 9 に、照射イオンビームパワーと膜密度との関係を示す。 MgF_2 膜の密度は、イオンビームアシストにより若干増加した。 ZnS 膜の密度は、バルク物質の値とほぼ同じであった。

これらの薄膜内部に残された Ar 原子の量を調べた。

Fig. 7 Dependence of the water content of MgF_2 films on Ar^+ ion beam power.

Fig. 8 Dependence of the refractive indices of MgF_2 and ZnS films on Ar^+ ion beam power.

Fig. 9 Dependence of the density of MgF_2 and ZnS films on Ar^+ ion beam power.

Fig. 10 Dependence of the Ar concentration of MgF_2 and ZnS films on Ar^+ ion beam power.

Fig. 10に、照射イオンビームパワーと、膜内のAr濃度との関係を示す。両者ともAr濃度は、照射イオンビームパワーとともに増加し、照射イオンビームパワーが75 Wの時極大となった。この結果から、イオンビーム照射は膜内のAr濃度を増やす効果があることがわかる。 MgF_2 膜の場合、膜に取り込まれたAr原子が膜の空隙を埋めるため密度が若干増加し、水分子が入りにくくなり、膜内に取り込まれる水分量が減少するものと考えられる。しかし、 ZnS 膜の場合、膜には空隙がほとんど存在しないためイオンビーム照射を行っても密度には影響を与えず、また水分子はまったく入らないものと考えられる。

3.5 耐水性

ZnS 薄膜は水分子の吸着による劣化が生じ、実用上大きな問題になっている。 ZnS の耐水性の向上は重要な課題である。Fig. 11は、 ZnS 膜表面に水滴を発生させた様子をESEMで観察した結果である。イオンビームアシストをしていない膜は、水滴の発生直後に界面が

ら大きく剥がれることが観測された(写真a)。膜は断面エッジ部のみから剥がれたように見えるが、エッジ部から離れた膜中央部からも大きく剥がれていた(写真b)。イオンビームアシストをした膜では、全く剥がれなかった(写真c)。

これらの結果から、 ZnS 膜はイオンビームアシストによって耐水性が向上するという効果が確認できた。この効果は、イオンビーム照射により表面がクリーニングされることにより、蒸着膜と基板との密着力が増加したためと考えられる。更に、水の浸入経路と推測される膜の欠陥を減らすことにも効果があったと考える。

4. 結 論

薄膜形成中のイオンビーム照射は MgF_2 や ZnS 薄膜の内部の結晶構造には大きな影響を及ぼさないが、表面を活性化し、大気に曝した後の表面酸化を促進し、化学的に安定化することがわかった。照射されたArイオンの一部は薄膜の中に残留している。

Fig. 11 Scanning electron micrographs of water droplets generated on the surface of ZnS films (with ESEM).
 (a), (b) ZnS films deposited without ion beam assistance.
 (c) ion-beam-assisted ZnS film (power=12 W).

MgF₂ 薄膜に対しては、適当なイオンビームのパワーの選択により薄膜の密度を若干あげると共に真空中の屈折率を増加させる効果があった。さらに、水分の吸着しにくい薄膜を形成する効果があるため経時変化が起きにくく、安定で再現性の良い薄膜を形成できることが期待される。

ZnS 薄膜に対して、イオンビームの主な役割は、薄膜・基板間の付着力の向上であることがわかった。IAD 法で作られた ZnS 薄膜では、水滴の付着が生じて剥離が生じないことが観測された。

今まで経験的に用いられてきた IAD について、その実質的な効果を定量的に把握することにより、条件の最適化を図ることができた。今後真空蒸着法により、低温で安定な誘電体薄膜を作成する際には、さらに IAD の必要性が高まるであろう。

〔文 献〕

- 1) 河田真太郎；精密工学会誌，57，1178 (1991)
- 2) 二階堂秀夫，木村文人，小澤正治，金原 繁；応用物理学会第51回学術講演会，26p-ME-4 (1990)
- 3) 大森厚夫，安部哲男，二階堂秀夫，木村文人，金原 繁；応用物理学会第52回学術講演会，12a-P-6 (1991)
- 4) H. K. Pulker and E. Jung; Thin Solid Films, 9, 57 (1971).
- 5) S. Ogura and H. A. Macleod; Thin Solid Films, 34, 371 (1976).
- 6) H. K. Pulker; Coating on Glass (Elsevier, New York, 1984), p. 328
- 7) B. A. Movchan and A. V. Demshishin; Fiz. Met. Metalloved, 28, 653 (1969).
- 8) T. Higaki, S. Kaho and K. Nomura; Proc. 12th Symp. on ISIAT'89 (Tokyo, 1989), p. 421
- 9) Charles M. Kennemore III and Ursula J. Gibson; Appl. Opt. 23, 3608 (1984).
- 10) P. J. Martin, H. A. Macleod, R. P. Netterfield, C. G. Pacey and W. G. Sainty; Appl. Opt, 22, 178 (1983)
- 11) 小桧山光信；光・薄膜技術マニュアル，オプトロニクス社，229 (1989)
- 12) 小桧山光信；光学多層薄膜設計・作製と応用技術，トリケップス B. P. 49, 51 (1985)