誘導結合高周波プラズマ支援マグネトロンスパッタによる 光学多層膜フィルタの作製と二酸化炭素濃度検出への応用*

原 仁^{*1}・岸 直輝^{*1}

(受理2000年9月8日, 掲載決定2001年12月2日)

Micro Variable Infrared Filter using Magnetron Sputtering System Enhanced
with an Inductively Coupled RF Plasma for CO₂ Measurement

Hitoshi HARA^{*1} and Naoki KISHI^{*1}

^{*1}Micromachining Laboratory, Yokogawa Electric Corporation

2061 Miyada-mura, Kamiina-gun, Nagano Prefecture, 399-4394 Japan

(Received September 8, 2000, Accepted December 2, 2000)

We have developed a micro variable infrared filter using a magnetron sputtering system enhanced with inductively coupled RF plasma, and have demonstrated CO₂ concentration measurement using silicon micro bolometers and the filter as a Non-Dispersive Infra-Red (NDIR) system. The micro variable infrared filter was tuned to two different wavelengths, on and off the CO₂ absorption band at 4.3 μ m. By combining the NDIR system with a conventional infrared source, concentration of CO₂ could be measured in a range of 1000–5000 ppm, with a reproducibility of $\pm 3.6\%$ (3σ) of the measured values.

1. はじめに

近年, 屋内の空気の清浄度の目安として二酸化炭素濃度の測定が注目されている。二酸化炭素の濃度は, 室内の人数や設備などの使用状況に応じた環境保全 (高濃度では意識障害が発生するため, 濃度上限を1000 ppm以下に設定) と, 省エネルギーに配慮した最適な換気コントロールの指標となる。二酸化炭素濃度の測定方法として, 従来型の赤外分光法は, 波長を限定した多層膜干渉フィルタ方式¹⁾, 回折格子を分散素子とした回折格子方式¹⁾, 干渉を利用したフーリエ変換赤外分光 (FT-IR) 方式^{2,3)}に大別される。参照用ガスセルと測定用ガスセルを用いるダブルビーム方式では測定装置が大きくなり, 一方, シングルビームでは複数の波長選択フィルタを切り替える機構や, ギャップ長可変のフュージョンペロ

ーフィルタなどの可動部品が必要であった。これらの課題の解決に向け, マイクロ赤外分析デバイスの有効性が認識されるようになっていく。我々は各方式を小型化する時に生じる分解能の優劣について比較を行い, マイクロ化に有利な方式を検討した。回折格子方式とFT-IR方式ではマイクロ化に伴って分解能が低下するのに対して, 多層膜干渉フィルタ方式では分解能が低下しないため, サイズ1 cm以下では3つの分光方式の分解能は10 nm~100 nmの同様な範囲に入っている。光学系の複雑さなどを考慮すると, 多層膜干渉フィルタ方式^{4,5)}は実現性が高く, マイクロ化において発展性が高いことが判明し, マイクロ波長可変赤外フィルタ^{6,7)}とSiマイクロボロメータ⁸⁻¹¹⁾を組み合わせたマイクロ赤外分析デバイス (Fig. 1) を提案している。マイクロ波長可変赤外フィルタは多層膜干渉フィルタの中間層の膜厚を位置によって変化させることで透過位置によって中心波長が異なる性質を有する。

* 平成12年5月12日 日本真空協会スパッタリング・プラズマプロセス研究部会で講演

^{*1} 横河電機株式会社マイクロマシン研究室 (〒399-4394 長野県上伊那郡宮田村2061)

Fig. 1 Schematic diagram of the micro infrared spectroscope.

Fig. 2 SHW type filter cross-section (Five Layers).

2. マイクロ波長可変赤外フィルタの成膜装置

マイクロ波長可変赤外フィルタを多層膜干渉フィルタで実現するために必要な成膜条件から、マイクロ波長可変赤外フィルタ形成用成膜装置の成膜誤差がフィルタ透過特性に与える影響を検討した。成膜時の膜厚誤差がおよぼす透過特性への影響を検討するための条件として、Fig. 2 のように膜構造が簡単な、スペーサ層が1つのSHW (Single Half-Wave) 型フィルタである中心波長 $2\ \mu\text{m}$ の5層フィルタを仮定し、高屈折率物質としてシリコン (Si, H層)、低屈折率物質として酸化シリコン (SiO_2 , L層)、膜構成は

ガラス基板/HL(4H)/LH/空気

を想定した。光学薄膜シミュレーション (OPTAS-FILM) より、透過特性の変化に最も大きく影響を与えるのはスペーサ層の膜厚ずれであり、全層で+2%膜厚ずれが生じた場合の中心波長ずれは、 $\Delta\lambda = +2\%$ となることがわかった。成膜装置に要求される膜厚 d に対する膜厚誤差 Δd の仕様は、 $\Delta d/d \leq \Delta\lambda/\lambda$ の式から求められる。マイクロ光分析デバイスの $2\sim 10\ \mu\text{m}$ 波長帯域の分割数を100 (波長領域幅 $8\ \mu\text{m}$ /分解能 $80\ \text{nm} = 100$) とすると、中心波長ずれの許容範囲が $\pm 40\ \text{nm}$ となり、

Fig. 3 Schematic diagram of the magnetron sputtering source enhanced with an inductively coupled rf plasma and the slit shutter system.

成膜装置の膜厚誤差は $\pm 2\%$ 以下が必要になる。膜厚誤差が $\pm 2\%$ 以下で多層膜が成膜可能な装置として、誘導結合高周波プラズマ支援マグネトロンスパッタ装置 (以下ヘリコンスパッタ装置と略)¹²⁾ に多層膜の成膜が可能な機構と、膜厚を傾斜させるためのシャッター機構を付加して、成膜性能を評価した。

2.1 ヘリコンスパッタ装置の成膜原理

ヘリコンスパッタ装置の成膜原理の概略を Fig. 3 に示す。磁場と平行に電磁波が進むとき、その電磁波の右回りの円偏波と同じ方向に運動するプラズマ中の電子が結合して発生するヘリコン波領域 ($2\ \text{MHz} \sim 1\ \text{GHz}$) では、波の速度とプラズマ中の電子の速度が熱速度の大きさとほぼ同じで、波のエネルギーが効率よくプラズマに伝わり、高密度なプラズマが得られる。この原理をスパッタリング装置に応用すると、成膜効率が高く、不純物や2次生成物が少ないため膜質がよく、膜厚の均一性が高いため、本研究でマイクロ波長可変赤外フィルタを形成するための装置に適している。

2.2 仕様

マイクロ波長可変赤外フィルタ形成用成膜装置に要求される仕様を以下に示す。

- 成膜面内膜厚分布: $\pm 2\%$ 以下 ($\phi 25\ \text{mm}$ 範囲内)
- 成膜速度: $1\ \text{nm/min}$ 以上
- 基板サイズ: 最大 $\phi 100\ \text{mm}$
- 基板加熱温度: $200^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$
- 傾斜薄膜作製用シャッター: 基板中心部 $\phi 25\ \text{mm}$ の範囲内で往復運動が可能
- カソード: 非磁性用カソード2式 (高屈折率物質、低屈折率物質)

これらの仕様を満たすために、ヘリコンスパッタリング装置に多層膜の成膜が可能な機構と、膜厚を傾斜させるためのシャッター機構を付加したマイクロ波長可変赤外フィルタ形成用成膜装置を導入した。

Fig. 4 Relationship of the film thickness and measurement position.

Fig. 5 Observation of the absorption band of carbon dioxide.

2.3 成膜性能実験結果

成膜性能の例として、薄膜材料であるSiとSiO₂を成膜して得られた傾斜膜厚の均一性をFig. 4に示す。基板には直径φ25mmのSi基板とガラス基板を用いた。測定点は、Fig. 4に示すφ25mmの範囲内の5点で、設計膜厚に対していずれも±1%以下の良好な成膜性能が得られた。また、酸化チタン(TiO₂)とゲルマニウム(Ge)においても同様の結果を得た。単層膜で面内膜厚誤差±1%が確認された。

3. マイクロ波長可変赤外フィルタの設計と作製

多層膜の干渉を利用した狭帯域透過フィルタとして、誘電体多層膜による簡単なSHW型フィルタ(Fig. 2)を用いた。多層膜構成は($\lambda/4$ 型多層膜)($m \times \lambda/2$ 型中間層)($\lambda/4$ 型多層膜)である。 m は整数である。透過中心波長を λ 、屈折率を n 、膜厚を d とすると、 $nd = \lambda/4$ の条件を満たす高屈折率物質と低屈折率物質を交互に積層したものが $\lambda/4$ 型多層膜である。

一方、中間層は高屈折率物質の層であり、この層のみの膜厚の変化によって、波長 λ の近傍に限られた範囲

Fig. 6 Relationship between spacer thickness and transmission characteristics calculated by the thin film optical simulation (OPTAS FILM).

内で、透過中心波長を変化させることができる。従って、定められた位置に対応するように中間層の膜厚を制御することにより、複数の波長が選択できるマイクロ波長可変赤外フィルタが構成できる。その制御は、マイクロ波長可変赤外フィルタ形成用成膜装置に付加した直線導入式シャッター機構によって、成膜中にハードマスクをかけることで可能となり、精密制御傾斜型薄膜および精密制御階段型薄膜が作製できる。

3.1 マイクロ波長可変赤外フィルタの設計

Fig. 5に示すように4.18~4.46 μm の範囲に二酸化炭素の特性吸収帯が存在し、4.24 μm と4.27 μm の2つのピークもつ。ここでは、後述のフィルタの半値幅に関する考察に基づき、二酸化炭素検出用の中心波長を4.25 μm 、半値幅を0.12 μm 、ベースライン補正用の中心波長を3.80 μm に設定し、この両者が同一基板上の5mm離れた位置で得られるマイクロ波長可変赤外フィルタを設計する。SHW型5層狭帯域フィルタの中間層のみの膜厚を変化させることによって、フィルタ内の透過位置によって中心波長を可変する。

サファイア基板に、5層多層膜HL(4H)LHを成膜し、中間層4Hはフィルタ内の位置によって3.80 μm と4.25 μm の中心波長が得られるように膜厚を変化させる。光学薄膜シミュレーションによる設計結果をFig. 6, Table 1に示す。基板は、厚さ0.5mmのサファイア基板を用いたが、フィルタとの整合層および裏面反射防止層の2層を付加したSi基板でも作製可能である。

3.2 マイクロ波長可変赤外フィルタの作製

試作した素子をFig. 7に示す。成膜条件は、基板温度200°C、基板ターゲット距離200mm、成膜レートはシリコン4.3 nm/min、シリコン酸化膜1.2 nm/minである。中間層を成膜するときは、参照用の中心波長となる3.80 μm に相当するシリコンの膜厚まではシャッターを開放し、その後に基板の半分を覆い隠すようにシャッター

Table 1 Design of micro variable infrared filter

Layer No.	Material	Refractive Index (n)	Thickness (d) [nm]	Deposited Rate [nm/min]
Substrate	Sapphire	1.6	500000	
1 (H)	Silicon	3.9	272	4.35
2 (L)	Silicon Dioxide	1.6	670	1.35
3 (4H)	Silicon	3.9	970-1100	4.35
4 (L)	Silicon Dioxide	1.6	670	1.35
5 (H)	Silicon	3.9	272	4.35

Fig. 7 Micro variable infrared filter.

Fig. 8 Spectral transmission characteristics of micro variable infrared filter.

ーを移動して測定用の中心波長となる $4.25\mu\text{m}$ に相当するシリコン膜厚になるまで成膜した。

4. マイクロ波長可変赤外フィルタの分光特性評価

試作したマイクロ波長可変赤外フィルタの 5mm 離れた位置の分光特性を自記式分光光度計によって評価した結果を、設計した分光特性と比較して**Fig. 8**と**Table 2**に示す。二酸化炭素による吸収を測定するフィルタの中心波長は、設計より $0.05\mu\text{m}$ 短波長側にシフトして作製されたが、**Fig. 5**の二酸化炭素吸収特性から許容される中心波長の誤差は $\pm 0.05\mu\text{m}$ であるため、感度低下は

Table 2 Spectrum transmission characteristics of micro variable infrared filter

	Center Wavelength (μm)		Peak Transmittance (%)		Full Width at Half Maximum (μm)	
	Simulation	Experiment	Simulation	Experiment	Simulation	Experiment
Reference (Point A)	3.80	3.81	89	83	0.12	0.11
Measurement (Point B)	4.25	4.20	89	83	0.12	0.12

Fig. 9 Assembly of two bolometers and micro variable infrared filter.

生じない。透過率は設計より 6% 低下したが、赤外検出素子のS/Nは十分確保できる。以上の結果より、試作したフィルタの分光特性は設計に対して許容誤差内にあることを確認した。基板の中心で階段状に中間層の膜厚を変化させたため、膜厚が変化している境界では分光特性が近接する2つの波長を重ね合わせた特性になる。フィルタ上の波長の分離境界の幅は 1mm になる。

5. マイクロ光分析デバイスへの応用

2つのSiマイクロボロメータ、マイクロ波長可変赤外フィルタ、赤外光源 (ION Optics Inc. 製) を用いて、二酸化炭素検出用の分析デバイスの実証モデルを組立て、二酸化炭素の標準ガスの濃度を变化させて動作確認を行った。光路長 50mm の一方にサファイア窓付の赤外光源、もう一方に2つのSiマイクロボロメータの上にマイクロ波長可変赤外フィルタを取り付けたパッケージ (**Fig. 9**) とワイドバンドパスフィルタを取り付けたガスセルの組み合わせで実証モデル (**Fig. 10**) を試作し、濃度 5060ppm の二酸化炭素標準ガスと窒素ガスを毛細管式流量比混合法を用いた標準ガス分割器 (STEC 製) で5種類の濃度に調整して、ガスセル内に 500cc/min で流した。測定時の周囲温度は 24°C であった。赤外光源は矩形波変調 (5Hz , 10% Duty Cycle, 500°C , 電力 0.7W_{pp}) で赤外発光している。矩形波変調された赤外光信号は、ボロメータの抵抗値をブリッジ回路で電圧変化信号として取り出し、ロックインアンプで増幅して検出する。評価に用いたボロメータは、 5Hz の赤外光が

Fig. 10 Schematic diagram of the prototype CO₂ sensor.

検出できるように遮断周波数を10 Hzで設計し、Si マイクロマシン加工で作製した。二酸化炭素の濃度を0 ppm および、1012 ppm, 2024 ppm, 3036 ppm, 4048 ppm, 5060 ppm の5種類に変化させて参照用 Si マイクロボロメータの信号出力 R と測定用 Si マイクロボロメータの信号出力 M を測定し、信号出力比 M/R を求めた。濃度 0 ppm のときの M/R で規格化した信号変化量 $\Delta M/R$ と二酸化炭素の濃度の関係を Fig. 11 に示す。グラフ中の記号 (○△□×) は4回の測定データを示している。測定再現性 (3σ) は、0~5060 ppm の濃度範囲において測定値の $\pm 3.6\%$ 以下であることを確認した。測定バラツキの原因としては、パッケージを含む測定回路ノイズ、フィルタの半値幅が広いことによるベースライン変動の影響などが考えられる。Fig. 9 と同様に、ハーメチックシールパッケージのシステム (TO-5) に2つの Si マイクロボロメータ取り付け、真空中でマイクロ波長可変赤外フィルタを取り付けたキャップを封止することによって測定回路ノイズが低減し、測定バラツキが約1/2に減少した。その他の測定バラツキの原因に関しては、今後の研究課題である。

6. ま と め

膜厚を傾斜できる機構を付加したヘリコンスパッタ装置を用いて、同一基板上の5 mm 間隔で二酸化炭素検出用と参照光用の波長が選択できるマイクロ波長可変赤外フィルタを作製し、2つの Si マイクロボロメータとの組み合わせによって、光源変動や光学系の汚れなどが補正できる2光路2波長比較NDIR方式で二酸化炭素の濃度を測定できる実証モデルを評価した。二酸化炭素濃度の測定再現性は 3σ で測定値 $\pm 3.6\%$ 以下であることを確認し、マイクロ光分析デバイスの基本動作を実証した。本報告では、中間層の膜厚を階段状に変えた2波長のフィルタについて述べたが、中間層の膜厚を傾斜(連続的に変化)させたフィルタとボロメータアレイを組み合わせることによって測定精度の向上が期待できる。

Fig. 11 Result of the CO₂ concentration measurement.

謝辞

本研究は、通産省工業技術院の産業科学技術研究開発制度に基づく「マイクロマシン技術の開発」の一環として、NEDO から委託を受けた(財)マイクロマシンセンターの再委託業務として横河電機(株)が実施したものである。

〔文 献〕

- 1) 岩本睦夫, 河野澄夫, 魚住 準: “近赤外分光法入門”, 幸書房, 1994, pp. 97-101.
- 2) 岩本睦夫, 河野澄夫, 魚住 準: “近赤外分光法入門”, 幸書房, 1994, pp. 128.
- 3) 田中誠之, 寺前紀夫: “赤外分光法”, 共立出版, 1993, pp. 24-40.
- 4) Optical Coating Laboratory Inc. (OCLI), “Stock Products Catalog”, 1994, Vol. 5.
- 5) James D. Rancourt: “Optical Thin Films Users Handbook”, McGraw-Hill, Inc. 1987.
- 6) Hitoshi Hara: “Micro Variable Infrared Filter”, Trans. IEE of Japan, Vol. 119-E, No. 2, Feb., 1999, pp. 99-102.
- 7) 原 仁, 他: “ヘリコンスパッタリングによる透過波長可変赤外フィルタの製作”, 第46回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, No. 3, March, 31, 1999, pp. 1041.
- 8) 岸 直輝, 他: “SOI 基板を用いた非冷却マイクロボロメータ”, 第46回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, No. 1, March, 30, 1999, pp. 490.
- 9) Naoki Kishi: “Micro Bolometer of Single Crystal Silicon”, IMEKO-XV, Jun, 16, 1999.
- 10) 原 仁: “SOI 基板を用いた非冷却マイクロボロメータ”, 平成11年度電気学会センサマイクロマシン準部門総合研究会, November, 12, 1999.
- 11) 原 仁: “高濃度ドーピングシリコンの赤外吸収特性とマイクロボロメータへの適用”, 平成12年電気学会全国大会, March, 21, 2000.
- 12) 松浦正道, 他: “高イオン化スパッタ法としてのヘリコンスパッタの放電および膜特性”, ULVAC Technical Journal, No. 47, 1997.