

3-6 テラヘルツ帯光学薄膜技術

3-6 Optical Thin Film Technology Used in the Terahertz Frequency

寶迫 巖
HOSAKO Iwao

要旨

可視光や近赤外線における多層膜光学薄膜技術は確立された技術であり、反射防止膜、高反射膜、各種フィルターなど各種の機能を実現するために一般的に使われている。一方、テラヘルツ帯 (THz 帯: $f = 0.3 - 10 \text{ THz}$, $\lambda = 1000 - 30 \text{ }\mu\text{m}$) と呼ばれる領域において、単層膜技術は幾つかあるが多層膜光学薄膜技術は未成熟である。この波長帯では各層の膜厚が数~数十 μm と非常に厚くなるために製造が困難となるからである。

原料にシラン (SiH_4) と酸素 (O_2) を用いたプラズマ励起化学的気相成長法による THz 帯光学薄膜製作技術を新たに開発した。これによりシリコン (Si) とシリコン酸化物 (SiO_x) からなる多層光学膜を現実的な時間と費用の範囲で製作することができるようになった。本方法や試作した単層・多層光学膜の光学特性について述べる。

[キーワード]

テラヘルツ, 光学薄膜, プラズマ CVD, 反射防止膜, 多層膜
Terahertz, Optical thin film, Plasma-enhanced chemical vapor deposition,
Anti-reflection coating, Multi-layer coating / film

1 はじめに

近年、電波と光の間にあるテラヘルツ電磁波が注目を集めている。この名前は、周波数帯が 10 の 12 乗台にあり、その接頭辞のテラ (tera-) に基づいて付けられたものである。この帯域 (100 GHz ~ 10 THz) では、簡便なチューナブル光源や検出器がないため、その利用は限られたものであり、長い間、未利用/未開発周波数帯と呼ばれていた。

最近のフェムト秒レーザー技術や半導体素子技術の発展に伴い、従来の光や電波の技術と異なった方法で、広帯域のテラヘルツ帯周波数成分を含むモノサイクルのテラヘルツ電磁波パルスが発生と検出が容易にできるようになった。そのため、様々な分野 (材料科学、環境計測、バイオなど) での応用技術開発が世界中で盛んに進められようとしている。

このようにして光源と検出の問題は一応の解

決をみたが、その途中にある光学系には様々な問題があり、全体の効率を下げる原因となっている。そのうちの一つに光学薄膜技術がある。可視光や近赤外光の領域における光学薄膜技術はほぼ完成の域に達しており、高効率光学系が実現されている。一方、テラヘルツ帯における光学薄膜技術ははなはだ未熟であり、簡単に利用できる状態にはなっていない。本稿では、可視光や近赤外光領域と同じように簡単に利用できるテラヘルツ帯光学薄膜技術について述べる。

2 テラヘルツ帯光学薄膜及びその製造技術に求められる条件

テラヘルツ帯電磁波 (100 GHz ~ 10 THz) の波長は、30 μm ~ 3 mm と可視光や近赤外光領域の波長 ($\lambda \sim 1 \text{ }\mu\text{m}$) と比べて数十倍から数千倍長い。そのため、光学膜の膜厚もそれに比例して厚くなる。例えば、1 THz ($\lambda = 300 \text{ }\mu\text{m}$) での単層反射防止

膜をゲルマニウム Ge (屈折率 $n = 4$) 上に付けることを考える。SiO₂ (屈折率 $n = 2$) を膜材としたとき、その厚さ ($\lambda/4$) は 37.5 μm となる。このような「厚い」薄膜を作らなければならないことがテラヘルツ帯光学薄膜製造技術上の一番の問題点である。

テラヘルツ帯光学薄膜及びその製造技術に求められる条件には、様々なものがあるが、以下に重要と思われるものを取り上げ、求められる条件について述べる。

- (1) 厚い膜を現実的な時間と費用の内で製作できること：これは、広く一般的に用いられるようになるために最も重要な条件である。本稿で述べる CVD によるもの以外にも、テラヘルツ帯光学薄膜を実現する様々な方法が存在するが、製作に時間や費用がかかりすぎるものは、結局、現実的には使えないものであることが多い。
- (2) テラヘルツ帯において透明であり屈折率が異なる二つの膜材料を任意の厚さで積み重ねることができること：屈折率が異なる二つの膜材料を任意の厚さで積み重ねることにより、様々な機能を持つ光学膜 (反射防止膜、高反射膜、各種フィルター、偏光・無偏光ビームスプリッターなど) を任意の基板材料上に設計・製造することができるようになる。製造が減圧環境 (真空) で行われるものであれば、製造プロセスが行われるチャンバーを大気にさらすことなく、材料の切替えができるものが膜品質向上の観点から好ましい。
- (3) 膜内応力が小さいこと：可視光や近赤外領域の薄膜においても膜内応力を小さくするか、相殺する必要がある。厚い膜ではなおさら気をつけねばならない点である。膜内応力が大きいと、膜のはがれや割れ、基板の反りや割れ等を生じるためである。
- (4) 基板形状によらず、均一な膜を膜厚制御性良く基板上に製造できること：光学部品は平面鏡を除けば、大多数のものは曲面を利用したものであり、場合によっては複雑な形状を有していることもある。したがって基板形状を選ばない製造工程が好ましい。
- (5) 膜に機械的な耐久性や長期間の安定性があり、さらに取扱いが容易であること：光学膜

は様々な環境にさらされる可能性があるため、耐久性や安定性に優れていることが重要である。特にテラヘルツ帯域では極低温での応用が多くあるため、常温と極低温との温度サイクルに耐えるものであることが重要である。

良いテラヘルツ帯光学薄膜作るということは、(1)~(5)の条件をなるべくよく満たす物質とその製造方法を見つけ出すことにほかならない。

3 プラズマ CVD による SiO₂ 膜 (屈折率 $n = 2$) と Si 膜 (屈折率 $n = 3.4$) の製造

図1に示すシランと酸素を原料とするプラズマ CVD (plasma-enhanced chemical vapor deposition) は以下に示すような特徴を有する。

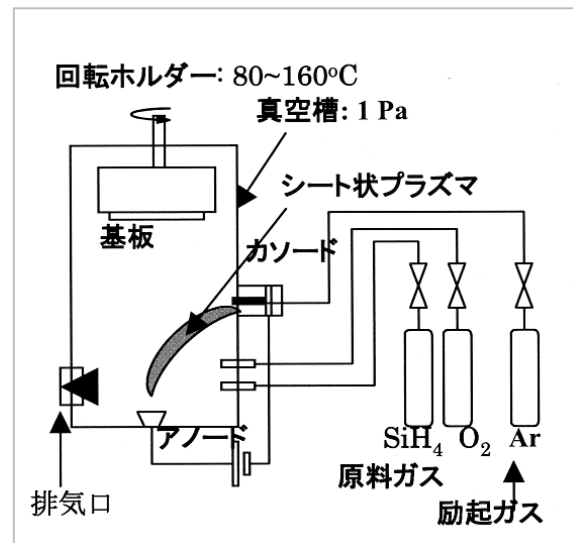


図1 プラズマCVDのダイアグラム

- (1) 5 $\mu\text{m}/\text{hour}$ 程度の比較的速い成膜速度で SiO₂ 膜と Si 膜を基板上に成膜することができる。
- (2) 成長時の基板温度は 160°C ~ 80°C と低く保たれる。そのため、膜内応力を抑制することができる。
- (3) 純度の高いガスソースを原料とし高密度プラズマで分解して成膜するために、膜中に不純物が含まれない高品質膜を成膜できる。
- (4) 膜種の切替えは反応炉を大気にさらすことなく、酸素ガスの供給をバルブの開閉により制御して行うことができるため、多層膜を容

表1 プラズマCVD法と他方法との比較 (太字は望ましい点を示す。)

Method	Refractive index	Fabrication temperature	Residual stress	Time for fabrication	Uniformity & Controllability	Multi-layer structure	Long-term stability	Restriction on substrate shape
Si / SiO ₂ evaporation	2 & 3.4	~ 200 °C	High	Long	O	O	O	None
TEOS-CVD ²	2	> 200 °C	High	Short	O	X	O	None
Attach & polish ⁶	Selectable	Room temperature	Low	Long	O	O	X	Exist
Paste plastic films ³⁻⁵	~1.5	Room temperature	Low	Short	X	O	X	Exist
SH ₄ / O ₂ - CVD ⁷	2 ~ 3.4	160 °C	Low	Short	O	O	O	None

易に製造することができる。また、酸素分圧をバルブの開度で調整してSiO₂とSiの混合物からなる膜(屈折率n = 2~3.4)を作ることができる。

- (5) SiO₂膜・Si膜は共に耐環境性に優れているとともに硬い物質であるので、取扱いが容易である。
- (6) CVDプロセスであるため、基板形状によらず均一性の高い膜を膜厚制御性良く製造することができる。

以上のように、このCVDプロセスは、2で述べた必要条件をかなりの部分でよく満たしていると考えられ、テラヘルツ帯光学薄膜製造技術として有望なものであるといえる。本方法とこれまでに試みられてきた様々なテラヘルツ帯光学薄膜製造技術との比較を表1 [2]-[7]に示す。本方法と比較してそれぞれの方法がテラヘルツ帯光学薄膜技術として適さないと思われる点を挙げる。SiO₂とSiの真空蒸着では、成膜速度(1 μm/hour程度)と遅いこと、原料坩堝容積を大きくできないため成膜途中で原料を追加する必要があること等である。TEOS-CVD[2]では、多層膜構造ができないこと、成膜温度が高いことなどである。目標となる膜厚が厚いため、膜材料を光学用接着剤で貼り付けた後に研磨して無反射膜を実現することができるが、この方法[6]では、多層膜や平面以外の光学素子への応用という点で時間と費用がかかりすぎると思われる。プラスチック膜を貼り付ける方法[3]-[5]では、膜厚や均一性に問題があること、光学素子形状に制限があること、長期の安定性に欠けるなど

である。

4 プラズマCVDによるテラヘルツ帯光学薄膜の適用周波数領域

SiO₂ (Glass)とSiの光学定数(1~10 THz)を図2に示す[1]。屈折率はそれぞれ2、3.4程度であり、1 THz以下においても同様である[8]。SiO₂ (Glass)

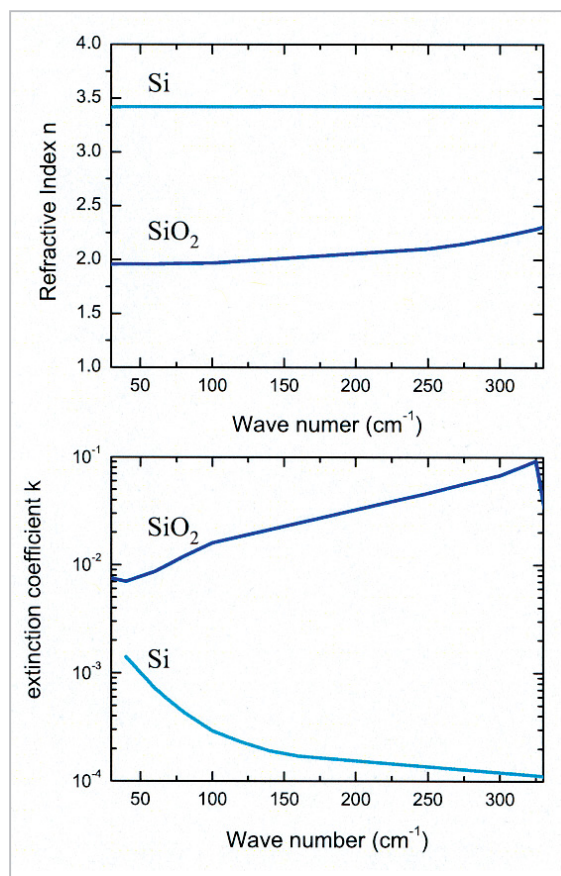


図2 SiとSiO₂の光学定数

の吸収係数は高周波において大きくなっているが、SiO₂ (Glass) 部分の合計の膜厚がλ/4厚さの数倍程度の範囲であれば吸収は数%以内に収まる範囲である。一方、Siの吸収係数が低周波において大きくなる。図の範囲を超えているが、1 THz以下では問題となりそうである。これはSi中のフリーキャリアによるドルーデ型の吸収に起因しているものである。極低温(～4 K)では、キャリアはフリーズアウトしてなくなるため、この吸収はなくなると考えてよい。したがって、本方法による光学薄膜の適用周波数範囲は、基板物質によっても異なってくるが、おおざっぱに言って、常温では1 THz～10 THz、極低温では0.1 THz～10 THzであると言える。

5 試作結果

5.1 単層膜 [7]

テラヘルツ帯の検出器やレーザーの材料として用いられるゲルマニウム (Ge) 基板上に単層 SiO₂ (Glass) 反射防止膜をプラズマCVD法により成膜した。Ge基板には直径21 mm、厚さ1989.5 μm、抵抗率44.9 Ω-cmの単結晶基板を用いた。プラズマCVD法 (SiH₄+2O₂→SiO₂+2H₂O) により片面にSiO₂ (Glass) 膜を反応炉圧力1 Pa、基板温度160℃において厚さ20.9 μm成膜した。このとき目標としていた成膜厚さは、20.4 μmである。この厚さは、反射防止特性の中心波長が160 μm (625 cm⁻¹) となるように選んだものである。目標に対する膜厚誤差は2.5%であった。この片面反射防止膜付きGe基板の透過率測定をフーリエ分光計 (BomemDA-8) を用いて測定した結果を図3に示す。測定に用いた検出器は、液体ヘリウム冷却Siボロメータである。ボロメータには遮断周波数140 cm⁻¹のローパスフィルターが取り付けられている。水蒸気による影響を避けるため、試料は真空中 (66.7 Pa = 0.5 torr 以下) に置いた。光源には水銀灯、ビームスプリッターには厚さ12 μmのマイラーフィルムを用いた。測定の分解能は0.01 cm⁻¹である。図3を見ると、55 cm⁻¹から60 cm⁻¹ 辺りでGe基板の表面と裏面における反射による干渉パターンの振幅が最小となっていることが分かる。したがってこの辺りで、反射防止膜として機能していることが分かる。

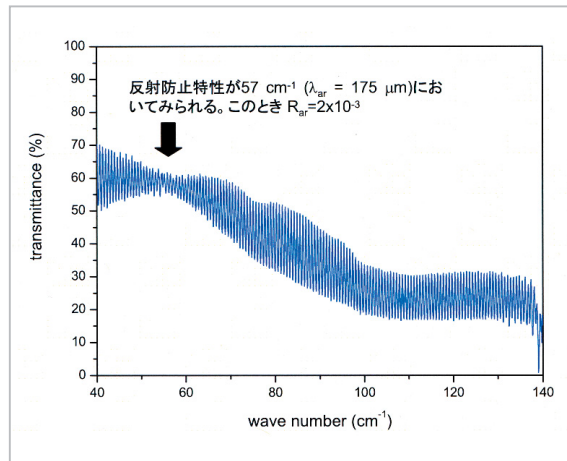


図3 20.9-μm-厚 SiO₂ 片面単層反射防止膜付き 1989.5 μm厚 Ge ウェハの透過スペクトル、これより波数57cm⁻¹で反射率2×10⁻³となっていることがわかる。

反射防止特性の中心周波数が設計値からずれている原因は、一つは膜厚であり、もう一つはCVD法による膜の屈折率が設計で用いたSiO₂ (Glass) とは違っているためである。CVD法による膜がSiO₂ (Glass) とSiの混合物であると仮定して解析する。混合物をSiO_xで表しxで混合の割合を表すとすると、CVD法による膜はSiO_{1.81}、屈折率n_m = 2.10、反射防止特性の中心波長λ_c = 175.4 μm (57.0 cm⁻¹)、λ_cにおける反射率R = 2 × 10⁻³であることが分かる。この解析結果の値を用いて計算したλ_cにおける透過率0.549と実際の測定値0.547がよく一致することから、CVD法による膜をSiO₂ (Glass) とSiの混合物であるとして扱ってよく、膜での吸収は実用上無視できるほど小さいと言える。ここで得られた反射率は、フレネル反射率0.36の1/180と小さく実用上十分な値である。

5.2 多層膜

2種類の膜 (SiO₂ (Glass) とSi膜) から成る4層広帯域反射防止膜をGe基板上にCVD法により製作した。目標とする多層構造は、Ge基板側からSi 7 μm / SiO₂ 3 μm / Si 2 μm / SiO₂ 11 μmである。最初に厚さ4 mmの基板片面上に上の多層構造をCVD法により製作した後、この試料を切断して、厚さ約2.2 mmのGe基板と厚さ約0.9 mmの片面多層膜付きGe基板とに分離した。それぞれの切断面は光学研磨して平行板とした。それぞれ透過率を単層膜の場合と同様に測定し

た。ただし測定分解能は 4.0 cm^{-1} とした。厚さ約 2.2 mm のGe基板の透過率測定結果はリファレンスとして多層膜透過率の導出に用いた。透過率測定後、多層膜断面を走査電子顕微鏡(SEM)及びエネルギー分散型X線分析装置(EDS)による成分分析を行った。EDSの位置分解能は $1 \mu\text{m}$ 程度である。

図4にSEM写真、図5にEDS観察の結果を示す。図4から、Si $6.8 \mu\text{m}$ / SiO₂ $3.2 \mu\text{m}$ / Si $1.8 \mu\text{m}$ / SiO₂ $11.8 \mu\text{m}$ であること、各層の境界がクリアであることが分かる。図5の結果を見ると、Si層部分にも酸素が入ってしまっており、SiO₂ (Glass)とSiの混合物からなる膜であると考えられる。混合の度合を単層膜の場合と同じようにして表すと、得られた4層膜構造は、SiO_{0.26} $6.8 \mu\text{m}$ / SiO_{1.88} $3.2 \mu\text{m}$ / SiO_{0.50} $1.8 \mu\text{m}$ / SiO_{1.81} $11.8 \mu\text{m}$ と成っていることが分かる。ただし、厚さ $11.8 \mu\text{m}$ の部分が単層膜の場合と同じ混合度合を持つと仮定している。

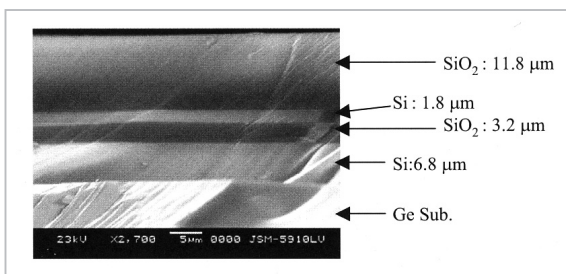


図4 4層反射防止膜の断面SEM写真

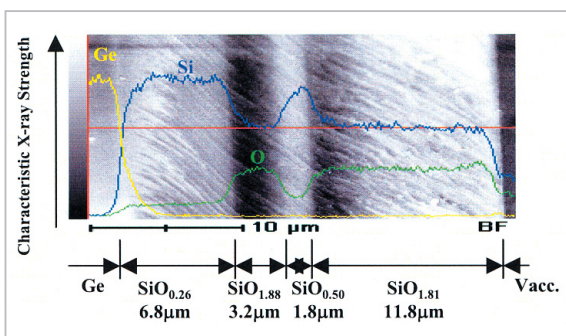


図5 4層反射防止膜の断面SEM写真とEDS解析の結果。

図6に目標構造(st1) Si $7 \mu\text{m}$ / SiO₂ $3 \mu\text{m}$ / Si $2 \mu\text{m}$ / SiO₂ $11 \mu\text{m}$ の透過率計算値、厚さのみに実測値を用いた構造(st2) Si $6.8 \mu\text{m}$ / SiO₂ $3.2 \mu\text{m}$ / Si $1.8 \mu\text{m}$ / SiO₂ $11.8 \mu\text{m}$ の透過率計算値、得られた構造(st3) SiO_{0.26} $6.8 \mu\text{m}$ / SiO_{1.88} $3.2 \mu\text{m}$ /

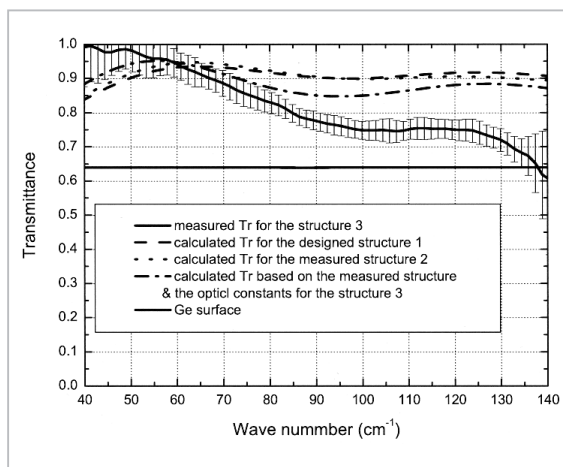


図6 4層反射防止膜透過率測定値(実線)、透過率設計値(破線、st1)、透過率計算値(点線、st2) 透過率計算値(一点鎖線、st3)を示す。

SiO_{0.50} $1.8 \mu\text{m}$ / SiO_{1.81} $11.8 \mu\text{m}$ の透過率の計算値と測定値を示す。構造(st1)と構造(st2)の計算値の違いは小さい。この結果は、CVD法の膜厚制御性がTHz帯に対して充分良いものであることを示している。目標構造の透過率と実測透過率を比べると 60 cm^{-1} より高周波側では実測値が低く、低周波側では実測値が高くなっている。その原因は膜厚ではなく、各層の屈折率が設計値と異なっているためだと考えられる。得られた構造(st3)に対する計算値は実測値と同様の傾向を示すが、実測値と一致するには至っていない。しかしながら、透過率の実測値は広帯域にわたって、Ge表面の透過率 0.64 を上回っているため、広帯域反射防止膜として機能していると言ってもよいだろう。設計と実測の違いは、試作と測定(透過率及び組成)を繰り返すことにより埋められるものと考えられる。

この結果は、テラヘルツ帯において有効な誘電体多層膜をプラズマCVD法により製作できることを示したものである。希望の特性を得るためには、試作と測定を繰り返して行う必要があるが、本方法によりテラヘルツ帯における各種光学薄膜(反射防止膜、高反射膜、各種フィルター、偏光ビームスプリッター、など)を現実的な費用と時間で製作できることが分かった。

5.3 サファイア基板上の反射防止膜

国立天文台天文機器開発実験センターASTEグループと共同で国際大型プロジェクトALMA

「アタカマ大型ミリ波サブミリ波干渉計」
<http://www.nro.nao.ac.jp/~lmsa/>で使用するこ
とを想定したサファイア基板上の反射防止膜の
試作を現在行っている。サファイア基板上に厚
さ47.1 μm の SiO_x ($x \sim 1.8$)単層膜をプラズマ
CVD法により作成した。常温(300 K)と極低温
(5 K)における透過特性評価の結果、 25cm^2 で良
好な反射防止特性を示すことが確かめられてい
る。温度サイクルによるひび割れやはがれなど
の破損は見られず、この点においても本CVD法
の有効性が確かめられた。次の段階として多層

膜による反射防止特性の広帯域化を目指して、
目標構造の設計を現在(2004年1月)行っている
ところである。

6 まとめ

シランと酸素を原料ガスとするプラズマCVD
法により、テラヘルツ帯で有効な各種光学薄膜
が製作可能であることを示し、実際に単層反射
防止膜と広帯域多層膜反射防止膜の試作例を示
した。

参考文献

- 1 E. D. Palik, ed., "Handbook of Optical constants of Solids", Academic, Orlando, Fla., 1985.
- 2 D. A. DeCrosta, J. J. Hackenberg, and J. H. Linn, J. "Electrochem. Soc. 143", 1079-1084, 1996.
- 3 A. J. Gatesman, J. Waldman, M. Ji, C. Musante, and S. Yngvesson, "IEEE Microwave and Guided Wave Letters, 10", 264-266, 2000.
- 4 K. R. Armstrong and F. J. Low, "Appl. Opt. 13", 425-430, 1974.
- 5 J. Shao and J. A. Dobrowolski, "Appl. Opt. 32", 2361-2370, 1993.
- 6 K. Kawase and N. Hiromoto, "Appl. Opt. 37", 1862-1866, 1998.
- 7 I. Hosako, "Appl. Opt. 42", 4045-4048, 2003.
- 8 J. W. Lamb, "Int. J. IR and MMW, 17, 12", 1997-2034, 1996.

賢 迫 巖

基礎先端部門光エレクトロニクスグル
ープ主任研究員
固体物性、光エレクトロニクス、遠赤
外分光