

イオンビームスパッタリング法による微粒子分散ガラス薄膜の作成と光学特性

田畑彰守 名古屋大学大学院工学研究科電気工学専攻

イオンビームスパッタリング (IBS) 法及びイオンアシスト成膜 (IAD) 法を用いて微粒子分散ガラス薄膜を作成し、その光学的特性及び膜構造について調べ、膜特性と成膜パラメータとの関係を検討した。

キーワード： 微粒子分散ガラス、非線形光学特性、三次非線形感受率、縮退四光波混合、量子サイズ効果、イオンビームスパッタリング法、イオンアシスト成膜法、CdSe、

1. はじめに

微粒子分散ガラスは、直径数nmから数十nmの微粒子をガラスマトリックス中に分散させた系である。微粒子の示す特性は、バルクの特性と異なることが知られている。特に、1983年JainとLindが、CdS_xSe_{1-x}ドープガラスが大きな三次非線形感受率を有することを見出して以来^[1]、微粒子分散ガラスは非線形光学材料として注目を集め、盛んに研究がなされている^[2]。また、非線形光学特性が数十psecの高速応答性を示することも見出されたことから^[3,4]、高速光スイッチデバイス等のフォトニクス分野において重要な役割を果たす材料として期待されている^[5,6]。

微粒子分散ガラス薄膜作成には、薄膜化が容易であること、様々な材料を微粒子としてガラスマトリックス中に埋め込むことが可能であること、微粒子濃度を高濃度に行うことができること等の点から、スパッタリング法が有効であることが指摘され、スパッタリング法により作成された微粒子分散ガラス薄膜に関する研究が多く報告されている^[4,7-15]。しかしながら、通常用いられている高周波スパッタリング法では各種成膜パラメータを広い範囲で独立に制御することは困難であり、微粒子の粒径分布や密度等の制御に多くの問題点を残している。

イオンビームスパッタリング (IBS) 法は、スパッタリングイオンのエネルギーや密度等の各種成膜パラメータを独立かつ広範囲に制御することが可能な成膜法である。またイオンアシスト成膜 (IAD) 法の併用は、膜構造の制御や膜特性の向上が期待される。本研究では、IBS法およびIAD法を微粒子分散ガラス薄膜作成に応用し、各種成膜パラメータと光学的特性及び膜構造との関係を明らかにすることにより、微粒子形成の制御に関する知見を得ることを目指した。本研究では、微粒子の材料として半導体のCdSeを用い、可視紫外吸収スペクトル測定及びX線光電子分光 (XPS) 測定の結果から、CdSe微粒子に対するスパッタリングイオンエネルギー、スパッタリングイオン電流、雰囲気酸素ガス流量、アシストイオン照射及びアニーリングの効果について検討する。また、透過型電子顕微鏡で直接観測したCdSe微粒子の粒径及びその分布、電子線回折によるCdSe微粒子の結晶構造、及び縮退四光波混合 (DFWM) により求めた三次非線形感受率 $|\chi^{(3)}|$ についても報告する。

2. 実験方法

2.1 イオンビームスパッタリング法およびイオンアシスト成膜法

図1は、微粒子分散ガラス薄膜の作成に用いたイオンビームスパッタリング装置（日新電機製：NIS-250-SA-1）の概略図を示す。スパッタリングイオン源の他にアシストイオン源が備え付けてある。アシストイオン源から膜成長表面上にアシストイオンを直接照射できるようになっており、アシストイオン成膜法を併用した薄膜作成が可能である。

膜作成条件は以下の通りである。スパッタリングイオンエネルギーは1.5keVあるいは1.0keVとし、スパッタリングイオン電流は40mAから90mAの範囲で変化させた。アシストイオンエネルギーは0.1keV、アシストイオン電流は2mA、4mAあるいは8mAとした。また、基板表面上に雰囲気ガスを導入することができ、酸素ガスを流した。その流量は、0.5ccmから2.0ccmの範囲で変化させた。基板温度は、120℃とした。膜作成時のチェンバー内圧力は、 $1\sim 2 \times 10^{-4}$ Torrである。ターゲットは、SiO₂ディスク（直径:80mm、厚さ:5mm、純度:99.99%）上に16個のCdSeタブレット（直径:5mm、厚さ:2mm、純度:99.99%）を、あるいは8個のCdSeタブレット（直径:10mm、厚さ:3mm、純度:99.999%）を配置した二種類を用いた。CdSeタブレットによるターゲットに対する被覆率は、それぞれ6.25%および12.5%である。

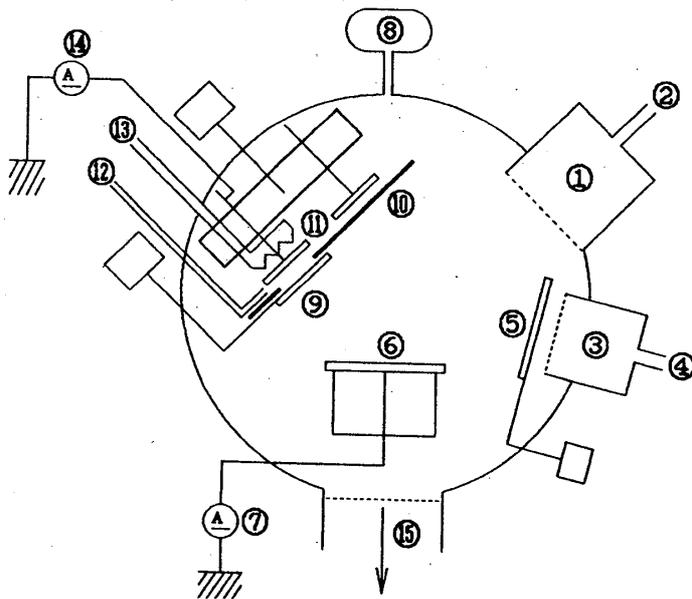


図1 イオンビームスパッタリング装置の概略図。①スパッタリングイオン源、②スパッタガス導入配管、③アシストイオン源、④アシストガス導入配管、⑤アシストイオン源シャッター、⑥ターゲット、⑦ターゲット電流モニター、⑧真空計、⑨基板シャッター、⑩防着板、⑪基板（4枚まで装着可能）、⑫雰囲気ガス（O₂）導入管、⑬基板加熱ヒーター、⑭基板電流モニター、⑮真空排気

2.2 光吸収スペクトル測定

光吸収スペクトル（光吸収係数）は、ダブルビーム分光計（日立製作所製：228型）を用いて測定した吸光度、および薄膜段差測定器（小坂研究所製：ET-10）を用いて測定した膜厚を基に求めた。

2.3 X線光電子分光法

X線光電子分光（XPS）法（島津製作所製：ESCA-850）を用いて、膜組成および各原子の結合状態を調べた。最初に薄膜表面について測定を行い、膜厚方向の情報を得

講義ノート

るために、アルゴンイオンビームエッチングを5分間行った後に再度測定を行った。これを3回繰り返して、表面層を含め4層について測定した。表面層におけるXPSスペクトルは、エッチング後に測定した3層におけるXPSスペクトルと異なった。しかしながら、エッチング後に測定した3層については互いに一致したスペクトルを示した。表面層は、吸着分子の影響を受けているためと考えられる。そのため、エッチング後の層についての結果を用いて評価した。Siと酸素との比は、シリコンウェハの熱酸化膜の測定結果を基に校正した。CdとSeとの比は、 $Zn_xCd_{1-x}Se$ ($x=0.80$ および $x=0.83$)の測定結果を基に校正した。

2.4 電子顕微鏡観察

透過型電子顕微鏡（日立製作所製：H800）を用いて、微粒子像を観測し、微粒子の粒径の評価を行った。

2.5 縮退四光波混合

三次非線形感受率 $|\chi^{(3)}|$ は、縮退四光波混合測定により行った。測定系の配置は、二光線励起前方形で、その概略図を図2に示す。レーザー光は、ビームスプリッタを用いて等しい強度のプロブ光とポンプ光に分けられる。これらの光は、レンズを通して集光され、薄膜に照射される。薄膜からは、プロブ光とポンプ光それぞれの透過光および2つの回折光が出る。透過光および回折光の一方をアパチャーにてカットし、一つの回折光のみ強度を光増倍管にて測定し、回折効率 η ($=I_s/I_p$, I_s : 回折光強度、 I_p : ポンプ光強度) を求めた。 $|\chi^{(3)}|$ は、回折効率 η から

$$|\chi^{(3)}| = \frac{n^2 c \lambda \alpha}{32 \pi^3 (1-T) \sqrt{T}} \cdot \frac{\sqrt{\eta}}{I_p} \quad (1)$$

より求めた^[16-17]。ここで、 c 、 λ 、 n 、 α 及び T は、それぞれ光の速度、ポンプ光の波長、屈折率、吸収係数及び透過率である。

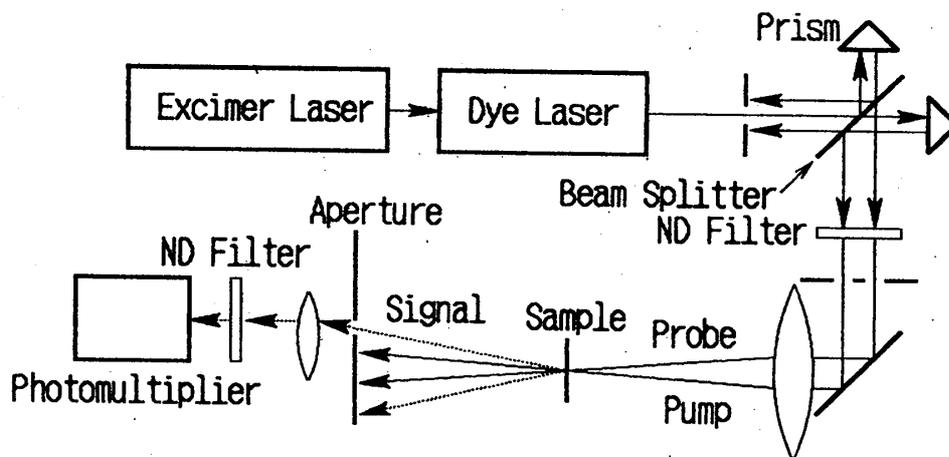


図2 縮退四光波混合の測定系

3. 実験結果および考察

3.1 イオンスパッタリング電流およびイオンスパッタリングエネルギー依存性

図3は、IBS法により作成したCdSeドーパガラス薄膜の光吸収スペクトルを示す。スパッタリングイオンエネルギーは1.5keV ((a)~(e)) あるいは1.0keV ((f)~(h))、スパッタリングイオン電流は(a)80mA、(b)65mA、(c)60mA、(d)55mA、(e)40mA、(f)90mA、(g)77mA及び(h)55mA、酸素ガス流量は1.5ccmである。CdSeタブレット数16個のターゲットを用いた。図3に示すように、スパッタリングイオンエネルギー1.5keV及び1.0keV両方とも、スパッタリングイオン電流が小さくなるに伴い、吸収端が短波長側にシフトしている。また、スパッタリングイオンエネルギーが1.5KeVから1.0keVと小さくなるに伴い、CdSeドーパガラス薄膜の吸収端が短波長側にシフトしている。これらことは、スパッタリングイオン電流あるいはスパッタリングイオンエネルギーが小さくなるに伴い、CdSe微粒子の粒径が小さくなることを示唆している。以上のことから、スパッタリングイオン電流及びスパッタリングイオンエネルギーを変化させることによりCdSe微粒子の粒径の制御が可能であることが分かった。

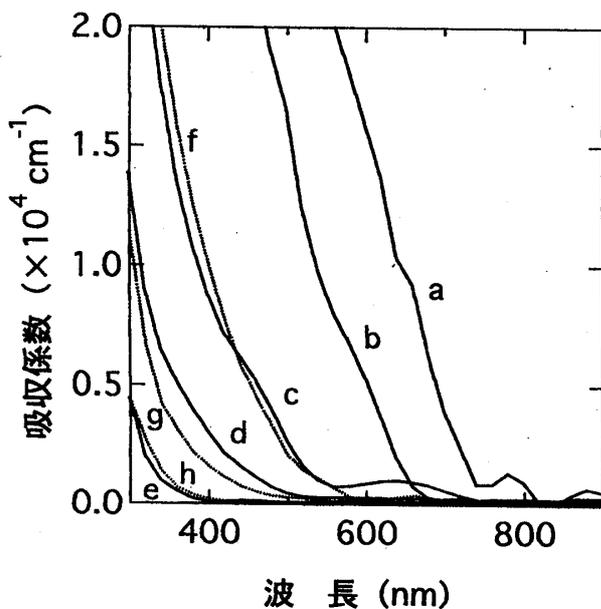


図3 IBS法により作成したCdSeドーパガラス薄膜の光吸収スペクトル。スパッタリングイオンエネルギー及びスパッタリングイオン電流：
(a)1.5keV, 80mA, (b)1.5keV, 65mA, (c)1.5keV, 60mA, (d)1.5keV, 55mA, (e)1.5keV, 40mA, (f)1.0keV, 90mA, (g)1.0keV, 77mA, (h)1.0keV, 55mA,

膜堆積速度の観点から考察する。膜堆積速度は、それぞれの薄膜において、(a)0.47nm/s、(b)0.24nm/s、(c)0.19nm/s、(d)0.17nm/s、(e)0.10nm/s、(f)0.19nm/s、(g)0.16nm/s及び(h)0.12nm/sである。図3から、吸収端の短波長側へのシフトの大きさは、膜堆積速度の低下の順に従い大きくなっていることが分かる。また、薄膜(c)と(f)は、スパッタリング条件は異なるが、膜堆積速度同じであり、薄膜(c)と(f)の光吸収スペクトルもほぼ同じスペクトルを示している。以上のことから、IBS法により作成されたCdSeドーパガラス薄膜中のCdSe微粒子の粒径は、スパッタリングイオン電流及びスパッタリングイオンエネルギーにより制御された膜堆積速度により制御されることが分かった。

表1は、IBS法により作成したCdSeドーパガラス薄膜(c)及びCdSe薄膜 (スパッタリ

講義ノート

ングイオンエネルギー1.5keV、スパッタリングイオン電流40mA、酸素ガス流量0ccmあるいは1.0ccm)の組成を示す。CdSeドーパガラス薄膜のSi2p及びO1sスペクトルは、シリコンウェハーの熱酸化膜のスペクトルと同じ波形を示した。また、O/Si組成比はほぼ化学量論的組成を示した。しかしながら、Se/Cd組成比は化学量論的組成からずれている。このことは、以下のように説明される。酸素ガスを流さずに作成したCdSe薄膜の組成は、ほぼ化学量論的組成を示している。一方、酸素ガスを1.0ccm流して作成したCdSe薄膜については、O原子が膜中に取り込まれている。Se原子とO原子は共にVI族であり、また、表1に示すようにSe組成とO組成の和がCd組成に等しいことから、O原子がSe原子に置換した形で膜中に取り込まれていると考えられる。以上のことから、CdSeドーパガラス薄膜作成時に酸素ガスを導入しているため、CdSe微粒子形成時にO原子が取り込まれ、Cd/Se組成比が化学量論的組成からずれたものと考えられる。

表1 IBSにより作成したCdSeドーパガラス薄膜およびCdSe薄膜の組成

	膜堆積速度 (nm/s)	組成 (at.%)					
		Si	O	Cd	Se	O/Si	Se/Cd
CdSeドーパガラス薄膜		32	65	1.8	0.92	2.05	0.51
CdSe薄膜 (酸素ガス供給無)	0.14		0	48	52		1.08
CdSe薄膜 (酸素ガス供給有)	0.13		10	50	40		0.80

3.2 酸素ガス効果

図4は、酸素ガス流量を変化させて作成したCdSeドーパガラス薄膜の光吸収スペクトルを示す。酸素ガス流量は、それぞれ(a)0.5ccm、(b)1.0ccm、(c)1.5ccm及び(d)2.0ccmである。CdSeタブレット数16個のターゲットを用いた。スパッタリングイオンエネルギー1.5keV、スパッタリングイオン電流は60mAである。このときの膜堆積速度は0.19nm/sであり、酸素ガス流量に依存しなかった。

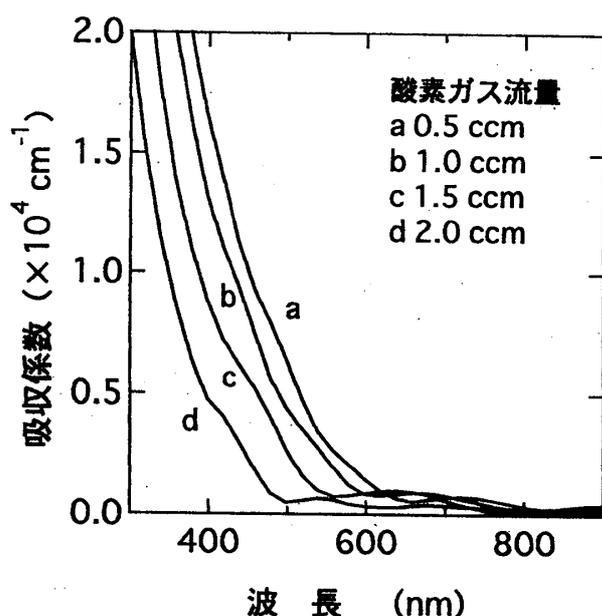


表2 Cd組成、Se組成及びSe/Cd組成比

酸素ガス流量	Cd組成 (at.%)	Se組成 (at.%)	Se/Cd
0.5 ccm	2.7	3.0	1.1
1.0 ccm	1.8	1.6	0.90
1.5 ccm	1.8	0.92	0.51
2.0 ccm	1.1	0.51	0.45

図4 光吸収スペクトルの酸素ガス流量依存性

図4に示すように、酸素ガス流量が多くなるに伴い、CdSeドーブガラス薄膜の吸収端が短波長側にシフトしている。このことは、酸素ガス流量に伴いCdSe微粒子の粒径が小さくなっていることを示唆している。表2は、Cd組成、Se組成及びSe/Cd組成比を示す。酸素ガス流量の減少に伴い、Cd組成及びSe組成は減少した。これは、膜中へのCd原子及びSe原子の取り込みが膜成長表面付近の酸素の量に影響を受けていることを示している。酸素ガス流量が多くなるに伴い、CdSe微粒子の成長表面上のダングリングボンドがO原子に終端され、Cd原子あるいはSe原子の取り込み、すなわち微粒子の成長が妨げられ、その結果Cd組成及びSe組成が減少したと考えられる。また、Se/Cd組成比は酸素ガス流量の増加に伴い、減少している。これは、O原子がSe原子に変わって、CdSe微粒子中に取り込まれているためであると考えられる。

3.3 イオンアシスト成膜法の併用の効果

図5は、IAD法を併用して作成したCdSeドーブガラス薄膜の光吸収スペクトルを示す。スパッタリングイオンエネルギーは1.5keV、スパッタリングイオン電流は40mA、酸素ガス流量は1.2ccmである。CdSeターゲット数8個のターゲットを用いた。図5に示すように、アシストイオン電流の増加に伴い吸収端が短波長側にシフトしている。これは、アシストイオン照射によりCdSe微粒子の粒径が小さくなっていることを示唆している。表3は、Cd組成、Se組成及びSe/Cd組成比を示す。アシストイオン電流の増加に伴い、Cd組成及びSe組成は減少している。しかしながら、Se/Cd組成比はアシストイオン電流にほとんど依存していない。図5中に示したように膜堆積速度は、アシストイオン電流の増加に伴い低下している。これは、堆積した膜がアシストイオン照射により逆スパッタされていることを示す。以上のことから、アシストイオン照射により、成長過程にあるCdSe微粒子がスパッタリングにより削られ、小さな微粒子が形成されると考えられる。

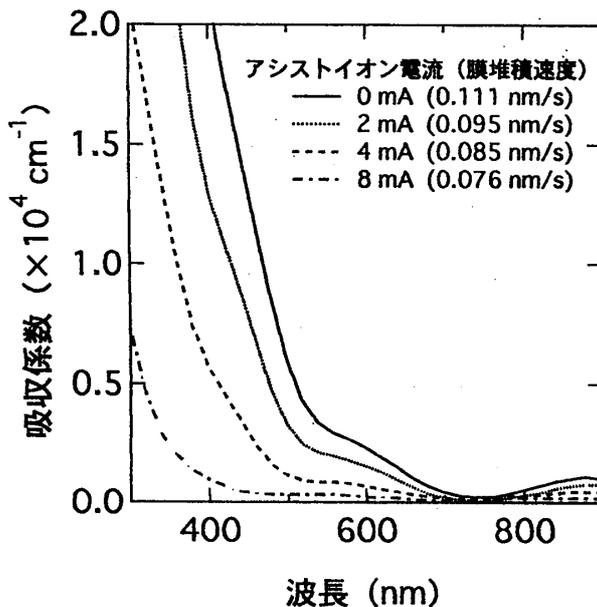


表3 Cd組成、Se組成及びSe/Cd組成比

アシスト イオン電流	Cd組成 (at.%)	Se組成 (at.%)	Se/Cd 組成比
無し	6.7	3.1	0.46
2 mA	4.8	2.1	0.43
4 mA	3.7	1.7	0.45
8 mA	2.4	1.2	0.52

図5 IAD法併用したCdSeドーブ薄膜の光吸収スペクトル

3.4 アニールングの効果

図6は、未処理及びアニールング後のCdSeドーパガラス薄膜の光吸収スペクトルを示す。アニールングは、700℃・2時間、 2×10^{-6} Torrより高真空中にて行った。アニールングを行うことにより、400nmより長波長側の吸収係数が増加している。これは、アニールングによりCdSe微粒子の粒径が増大していることを示唆している。アニールングは、微粒子成長に有効な手段であることが分かる。しかしながら、IBS法により作成したCdSeドーパガラス薄膜を500℃・2時間アニールングを行ったが、光吸収スペクトルの変化は観測されなかった。通常の高周波スパッタリング法により作成された微粒子分散ガラス薄膜については500℃～600℃でのアニールングによる微粒子の増大が報告されている[9-11]。通常の高周波スパッタリング法により作成された微粒子分散ガラス薄膜に比べ、IBS法により作成した微粒子分散ガラスは、アニールングを行う際、より高い温度で行う必要があることが分かった。

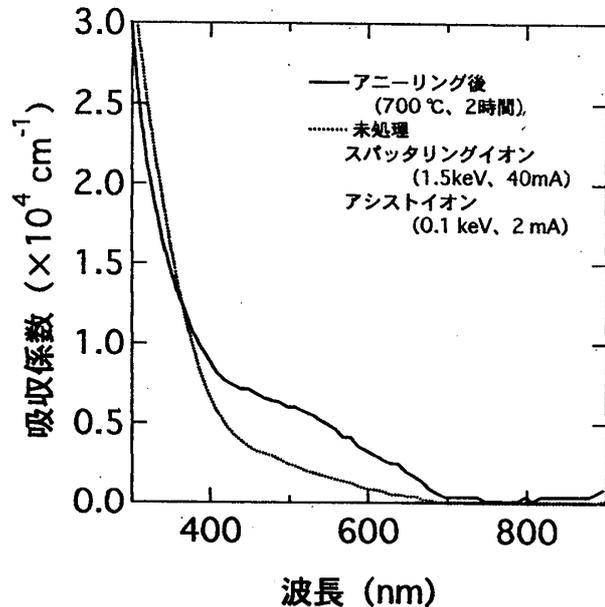


図6 アニールング後及び未処理のCdSeドーパガラス薄膜の光吸収スペクトル

3.5 CdSe微粒子の粒径分布及び結晶構造

図7は、TEM像から評価したCdSe微粒子の粒径分布を示す。図7に示す粒径分布の平均粒径及び標準偏差は、それぞれ2.7nm及び0.63nmであった。図7中に示す実線は、平均粒径を2.7nm、 $\sigma = 0.35$ としたときのlog-normal分布関数

$$P(u) \propto \exp \left[-\frac{(\ln(u) + 3\sigma^2/2)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (2)$$

を示す[7]。ここで、 u は微粒子の平均粒径で規格化した粒径を示す。分布関数(2)と次式

$$A(\lambda) = K \sum_n (2l+1) P(u) \delta(2\pi ch/\lambda - E_{nl}) \quad (3)$$

$$E_{nl} = E_g + \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \psi_{nl}^2 \quad (4)$$

を用いて、吸収係数 $A(\lambda)$ を計算した。ここで、 E_{nl} は半径 R の微粒子の電子・正孔対のエネルギー[2]、 E_g は微粒子材料のバルクにおけるバンドギャップ (CdSeでは、 $E_g = 1.70\text{eV}$)、 μ は還元質量 (CdSe微粒子では、 $\mu = 0.2m$ 、 m :電子の質量[7])、 ψ_{nl} は球ベッセル関数 $j_l(\rho) = 0$ の n 番目の根、 K は定数である。図8は、TEM観測を行った

CdSeドーパガラス薄膜の作成条件と同じ条件で作成した膜の光吸収スペクトル及び計算値を示す。計算値は、実験値を再現している。しかしながら、図7に示すようにTEM像から評価した粒径分布とlog-normal分布関数とは違っていること、計算に用いたモデルは簡単なモデルであることを注意すべきである。

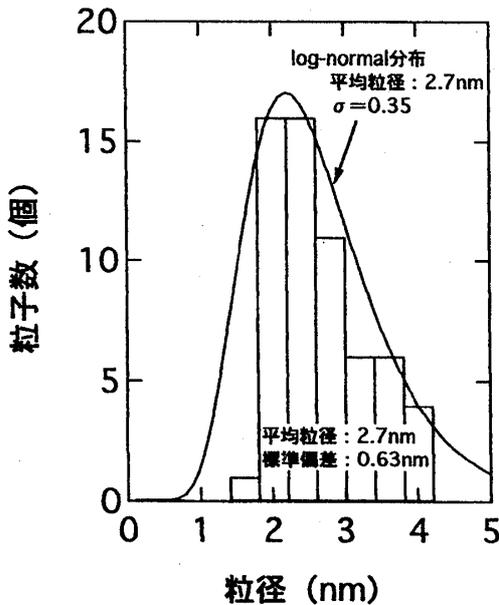


図7 CdSe微粒子の粒径分布及びlong-normal分布関数

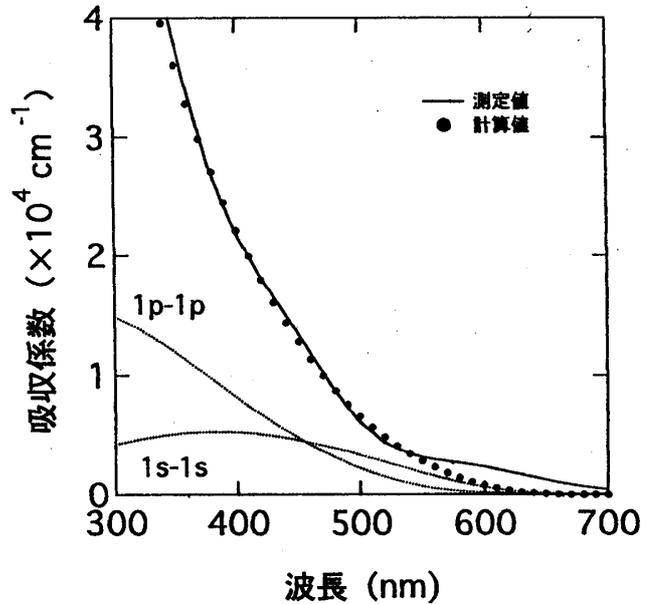


図8 CdSe微粒子の粒径を評価した薄膜と同じ条件で作成した薄膜の光吸収スペクトル(実線)及び計算から求めた吸収係数(●). 波線は、1s-1s遷移及び1p-1p遷移による結果.

3.6 非線形光学特性

図9は、 $|\chi^{(3)}|$ の波長依存性及び光吸収スペクトルを示す。光吸収スペクトルについてはピークは観測されなかったが、 $|\chi^{(3)}|$ についてはピークが観測された。このピークが、CdSe微粒子の1s-1s間遷移($\psi_{01} = \pi$)に因るものであると仮定して、式(4)よりCdSe微粒子の粒径を求めると、2.7nmであった。

図9に示すように、 $|\chi^{(3)}|$ は 10^{-9} esuのオーダーであり、高周波スパッタリング法により作成された微粒子分散ガラスについて報告されている値と同じ程度である。しかしながら、性能指数 $|\chi^{(3)}|/\alpha$ は、 10^{-12} esu \cdot cmのオーダーで、報告されている値比べて1桁程度小さい[5]。これは、前に述べ

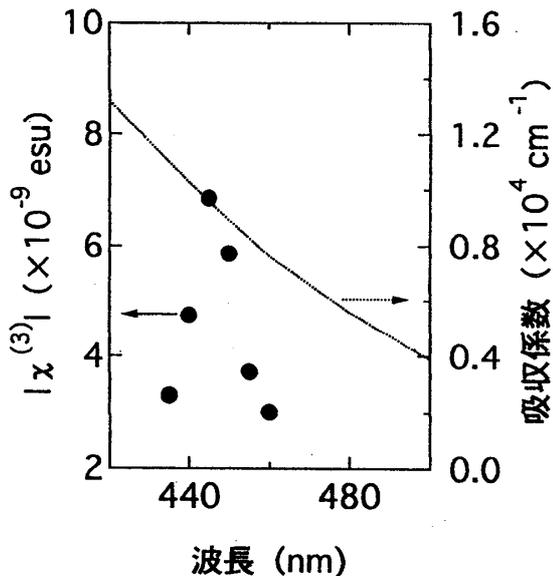


図9は、 $|\chi^{(3)}|$ の波長依存性(●)及び光吸収スペクトル(点線)

講義ノート

た用に、今回測定したCdSeドープガラス薄膜のCdSe微粒子中にO原子が取り込まれていることに因るCdSe微粒子の構造が原因の一つであると考えられる。

4. まとめ

IBS法及びIAD法を用いてCdSeドープガラス薄膜を作成し、その光学特性及び膜構造と成膜パラメータとの関係を検討した。その結果、スパッタリングイオンエネルギー及びスパッタリングイオン電流により制御された膜堆積速度によりCdSe微粒子の粒径が制御されることが分かった。また、酸素ガス流量、アシストイオン照射及びアニーリングによっても制御されることが分かった。平均粒径が3nm程度のCdSeドープガラス薄膜の $|\chi^{(3)}|$ は 10^{-9} esuのオーダーであった。また、性能指数 $|\chi^{(3)}|/a$ は 10^{-12} esu·cmのオーダーと小さな値であった。CdSe微粒子中にO原子が取り込まれていることに因るCdSe微粒子の構造が原因の一つであると考えられる。また、CdSe微粒子の粒径分布は広がりをもっていることが分かった。そのため、微粒子の構造および粒径分布の制御を行っていかなければならない。

謝辞

本研究は、松野典朗氏（現:NEC）が名古屋大学大学院在学中に行った研究成果の一部であり、感謝致します。本稿の作成にあたり有益なる助言を頂いた名古屋大学理工科学総合研究センター鈴置保雄教授に感謝致します。XPS測定に御尽力頂いた岐阜大学工学部近藤明弘助教授、DFWM測定を行って頂いた名古屋大学理工科学総合研究センター中村新男教授、TEM測定を行って頂いた名古屋大学大学院工学研究科花井孝明講師に感謝致します。

参考文献

- [1] R. K. Jain and R. C. Lind: J. Opt. Soc. Am. 73 (1983) 647
- [2] 中村新男：光学 19 (1990) 10、応用物理 59 (1990) 738
- [3] S. S. Yao, C. Karaguleff, A. Gabel, R. Fortenverry, C. T. Seaton and G. I. Stegeman: Appl. Phys. Lett. 46 (1985) 801
- [4] J. Yumoto, H. Shinohima, N. Uesugi, K. Tsunetomo, N. Nasu and Osaka: Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 2393
- [5] 久保寺憲一：超高速光スイッチング技術（神谷武志・荒川泰彦共編、培風館、1993）p.33
- [6] 湯本司、浅原慶之：固体物理 24 (1989) 925
- [7] K. Tsunetomo, A. Kawabuchi, H. Kitayama, Y. Osaka and H. Nasu: Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) 2481
- [8] K. Hirao, S. Iijima and Nasu: J. Non-Cryst. Solids 134 (1991) 233
- [9] K. Tsunetomo, H. Nasu, H. Kitayama, A. Kawabuchi, Y. Osaka and K. Takiyama: Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) 1928
- [10] H. Nasu, K. Tsunetomo, Y. Tokumitsu and Y. Osaka: Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) L862
- [11] I. Tanahashi, A. Tshimura, T. Mitsuyu and A. Nishino: Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) 2111
- [12] K. Tsunetomo, R. Shimizu, A. Kawabuchi, H. Kitayama and Osaka: Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) L764
- [12] M. Yamamoto, R. Hayashi, K. Tsunetomo, K. Kohno and Y. Osaka: Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) 136
- [14] R. Hayashi, M. Yamamoto, K. Tsunetomo, K. Kohno, Y. Osaka and H. Nasu: Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990)

756

- [15] S. Hayashi, M. Fujii and K. Yamamoto: Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) L1467
- [16] A.Nakamura, T.Tokizaki, H.Akiyama and T.Kataoka: J.Lumin. 53 (1992) 105.
- [17] K.Uchida, S.Kaneko, S.Omi, C.Hata, H.Tanji, Y.Asahara, A.J.Ikushima, T.Tokizaki and A.Nakamura: J.Opt.Soc.Am.B11 (1994) 1236.
- [18] A.Maruani: IEEE J.Quantum Electron. 16 (1980) 558.