

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月 7日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656260

研究課題名（和文） UMS 技術によるガラス薄膜の評価

研究課題名（英文） Evaluation of glass thin films by the ultrasonic microspectroscopy technology

研究代表者

櫛引 淳一（KUSHIBIKI JUN-ICHI）

東北大学・大学院工学研究科・名誉教授

研究者番号：50108578

研究成果の概要（和文）：

超音波マイクロスペクトロスコーピー(UMS)技術をガラス薄膜の評価に適用した。RF イオンビームスパッタリング法により、2枚の SiO₂ ガラス基板上に SiO₂/Ta₂O₅ 多層膜を成膜し、そのうちの 1 枚を熱処理した。直線集束ビーム超音波材料解析システムにより漏洩弾性表面波 (LSAW)速度の周波数特性を測定することにより、熱処理による LSAW 速度変化を捉えた。また、RF スパッタリング法により TiO₂-SiO₂ 薄膜を SiO₂ ガラス基板および TiO₂-SiO₂ ガラス基板上に製膜し、膜の仮想温度変化に起因する LSAW 速度変化を捉えた。

研究成果の概要（英文）：

The ultrasonic microspectroscopy technology was applied to evaluation of glass thin films. Two SiO₂/Ta₂O₅ multilayer films were deposited on SiO₂ glass substrates by rf ion beam sputtering, and one of them was annealed. Frequency characteristics of leaky surface acoustic wave (LSAW) velocity were measured for specimens by the line-focus-beam ultrasonic material characterization system, and LSAW velocity changes due to the annealing were detected. TiO₂-SiO₂ thin films were also deposited on SiO₂ glass substrates or TiO₂-SiO₂ glass substrates, and LSAW velocity changes due to the fictive temperature changes of films were detected.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|-------|-----------|---------|-----------|
| 交付決定額 | 3,100,000 | 930,000 | 4,030,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・計測工学

キーワード：超音波マイクロスペクトロスコーピー技術、薄膜、音響特性計測、不純物、欠陥

1. 研究開始当初の背景

ガラス薄膜は光学デバイスや弾性波デバイスに広く用いられている。光学損失が ppm オーダーの薄膜を作製するためには、不純物、欠陥、ならびに残留歪みを極力低減しなければならない。所望の特性を有する薄膜を作製するためには、評価、ならびにその結果のプ

ロセス改善へのフィードバックが重要となる。光学用薄膜の評価は、従来、光学的手法（透過率、反射率、散乱、屈折率の計測）、不純物濃度の計測 (ICP)、欠陥の計測 (ESR) などにより行われてきた。

本申請代表者らは、超音波マイクロスペクトロスコーピー(UMS)技術の開発と材料評価へ

の応用に関する研究を行っている。本手法は、従来の音響特性計測法と比較して、2桁以上精度が高い。最近、UMS技術を石英ガラス基板に適用した結果、残留不純物(OH, Cl)や熱履歴(仮想温度)のわずかな差を音響特性(音速)の違いとして明確に捉えた。

研究代表者らは、JSTの先端計測分析技術・機器開発プログラムの中で、「光周波数標準用超高品質光キャビティの開発」を行っていた。光キャビティは、超低膨張ガラススペーサの両端に低損失高反射率ミラーを形成することにより実現される。このミラーは、 SiO_2 と Ta_2O_5 を $\lambda/4$ ずつ交互に35-45層程度積層されているが、低損失化のためには、薄膜中の不純物(OHなど)、欠陥(NBOHCやE' centerなど)、残留歪みを究極的に低減しなければならない。「ガラスの構造変化により、弾性特性は他の物理特性よりも大きく変化する」ことに着目し、弾性特性を高精度に計測可能なUMS技術は、その評価に有用と考え、本提案に至った。

2. 研究の目的

ガラス薄膜は光学デバイスや弾性波デバイスに広く用いられている。膜中の不純物、欠陥、残留歪みは物理特性(光学特性、弾性特性)に影響を与える。本研究では、直線集束ビーム超音波材料解析(LFB-UMC)システムを用いた漏洩弾性表面波(LSAW)の伝搬特性(音速、減衰)計測により、ガラス薄膜の評価、すなわち薄膜中の不純物、欠陥、ならびに残留歪みの評価の可能性を検討する。バルク基板に対して得られる不純物や熱履歴に伴う音響特性の変化を参照し、薄膜の音響特性の違いを解釈する。

3. 研究の方法

(1) 試料の作製

RFイオンビームスパッタリング法により、 SiO_2 ガラス基板上に $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 多層膜を成膜した。また、多層膜の特性の変化の原因を調べるために、 Ta_2O_5 、 SiO_2 の単層膜も成膜した。

また、RFスパッタリング法により、 SiO_2 基板、および $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 基板上に、 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 膜を成膜した。

(2) LFB-UMCシステムによるガラス薄膜の評価

(1)で成膜した試料に対して、LFB-UMCシステムにより、LSAW伝搬特性の測定を行った。

4. 研究成果

(1) 試料の作製

① $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 多層膜

RFイオンビームスパッタリング法により、2枚の SiO_2 ガラス基板上に、 Ta_2O_5 を193 nm、 SiO_2 を270 nmの厚さで交互に計35層成膜した。これは、1.5 μm 帯用に対するものである。成膜した多層膜に対して熱処理を行うことにより、光学的損失が低減される。多層膜試料のうちの1枚に対して熱処理を行った。透過率の波長依存性の測定結果を図1に示す。熱処理前後の多層膜の膜厚は、それぞれ7937 nm、8064 nmであり、熱処理により1.6%膜厚が厚くなった。また、欠陥の低減により透過率が大きくなった。

また、2枚ずつの基板に対して、 SiO_2 と Ta_2O_5 の単層膜とともに約3 μm 成膜し、各1枚の基板に対して熱処理を行った。熱処理前後の SiO_2 膜の厚さは2903 nm、2930 nm、 Ta_2O_5 膜の厚さは3124 nm、3199 nmとなり、 SiO_2 膜では0.9%、 Ta_2O_5 膜では2.4%厚さが増加した。

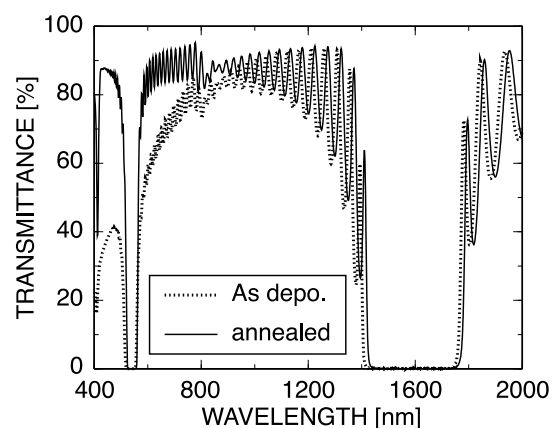


図1 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 多層膜の透過率の波長依存性

② $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 薄膜

RFスパッタリング法により、SiO₂ガラス基板(T-4040, コバレントマテリアル社製)上に基板温度を150°Cとして、TiO₂-SiO₂薄膜を、0.92 μm、2.5 μm、5.1 μm、10.0 μm成膜した。また、TiO₂-SiO₂ガラス基板上に、基板温度を60°C、200°C、300°C、400°C、500°Cとして、TiO₂-SiO₂薄膜を約0.5 μm成膜した。

(2) LFB-UMC システムによるガラス薄膜の評価

①Ta₂O₅/SiO₂ 多層膜

LFB-UMC システムにより、200 MHz 帯の超音波デバイスを用いて、100-300 MHz の周波数において LSAW 速度の測定を行った。その結果を図2に示す。SiO₂基板の LSAW 速度は3420 m/s でほぼ一定であるが、多層膜試料は、周波数が高くなるに従い速度が小さくなった。これは、Ta₂O₅の音速が低く、周波数が高くなるに従い膜の特性をより反映するためである。LSAW は表面下1波長以内にほとんどのエネルギーを集中させて伝搬する。300 MHz のとき、多層膜試料に対する LSAW の波長は約9 μm であり、膜厚はほぼ1波長に対応し、ほぼ膜の特性のみを反映する。熱処理により、LSAW 速度は大きくなった。210-300 MHz において差分はほぼ一定であり、熱処理により約35 m/s (+1.3%)速度が大きくなった。音速 V は弾性定数 c と密度 ρ の間に $V = (c/\rho)^{1/2}$ という関係式があり、音速変化は弾性定数か密度の変化によるものである。膜厚変化より密度変化は-1.6%となり、弾性定数の変化は+1.1%と見積られる。このため、熱処理により、密度が低下するとともに、残留応力が緩和、欠陥が低減され、弾性率が増加した。音速変化における密度と弾性率の寄与は同程度である。

同様に SiO₂ と Ta₂O₅ の単層膜に対して LSAW 速度の測定を行った。測定結果を周波数 f と膜厚 H の積 fH の関数として図3に示す。SiO₂基板は、3429 m/s でほぼ一定であるが、SiO₂膜、Ta₂O₅膜試料は、ともに周波数が高くなるに従い速度が小さくなった。周波数が高くなるに従い、膜の特性をより反映するためである。

SiO₂膜は、基板と同じ材質であるが、薄膜

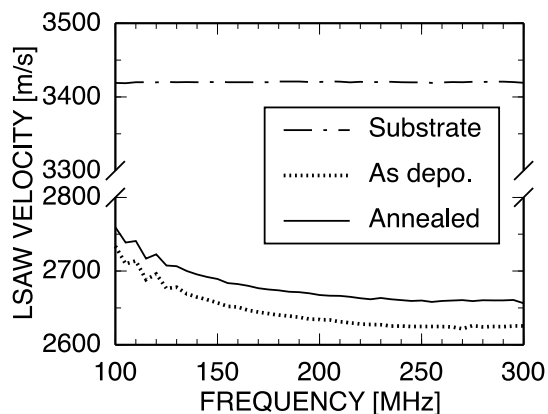
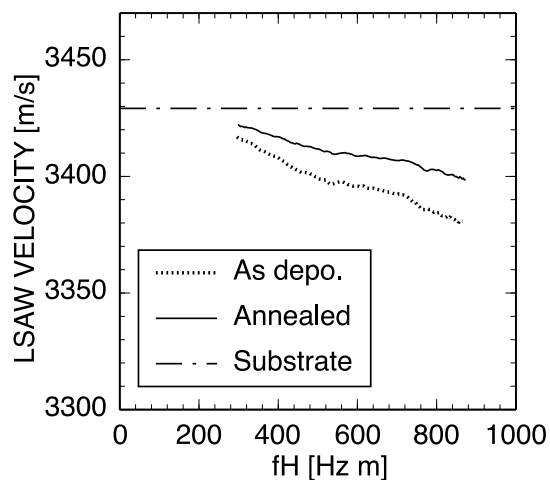
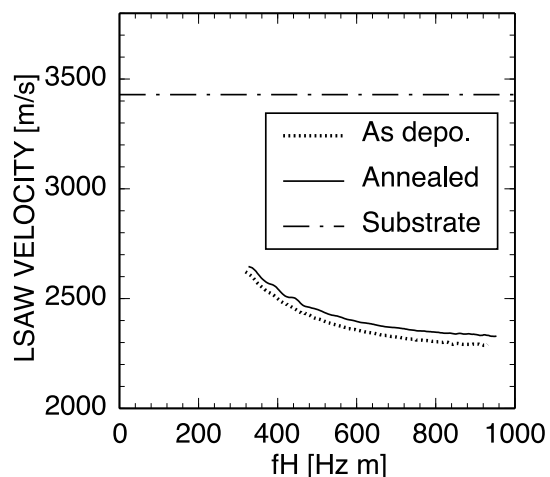


図2 Ta₂O₅/SiO₂多層膜に対する LSAW 速度の周波数特性



(a) SiO₂膜



(b) Ta₂O₅膜

図3 SiO₂およびTa₂O₅単層膜に対する LSAW 速度の周波数依存性

の弾性率が基板のそれよりも小さいため図3のような結果となった。熱処理により、 SiO_2 膜は 5-21 m/s、 Ta_2O_5 膜は 25-50 m/s 速度が大きくなり、 Ta_2O_5 膜の変化量のほうが大きかった。また、熱処理前後の可視域における透過率の波長依存性、厚さ、および密度の変化も Ta_2O_5 膜のほうが大きかった。

以上の結果から、 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 多層膜における熱処理前後の弾性率、密度、および透過率の変化は、主に、 Ta_2O_5 膜の特性変化によると考えられる。

② $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 薄膜

RF スパッタリング法により、合成石英ガラス (T-4040) 基板上に $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ガラス (C-7972) を成膜した試料に対して、100-300 MHz の周波数において LSAW 速度の測定を行った。その結果を数値計算値と併せて図4に示す。測定値は、 fH が大きくなるに従い小さくなり、 fH が 1200 $\text{Hz} \cdot \text{m}$ より大きくなると、C-7972 基板の値よりも小さくなった。

$\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ガラス (C-7972) の TiO_2 濃度は約 7 wt% であり、CTE は、 10°C 付近で 0 となる。一方、合成石英ガラスの CTE は室温付近で約 500 ppm である。基板と膜の CTE の差により、成膜温度 (150°C) から室温に冷却されるときに、収縮量の違いにより、薄膜を上面として凸状となるような基板の反りがみられた。このため、薄膜成膜後に反りがみられなければ、薄膜の CTE は基板のそれと一致していると考えられる。

$\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ガラス (C-7972, Corning 社製) 基板上に $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ガラスを成膜した試料に対する LSAW 速度の周波数特性の測定結果を図5に示す。基板温度が 400°C 以下の膜は、C-7972 薄膜の LSAW 速度が基板のそれよりも小さく、基板温度が高くなるに従い、LSAW 速度が大きくなった。

$\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ガラスの CTE 特性および音響特性は、 TiO_2 濃度、仮想温度 (ガラスの構造凍結温度)、および残留不純物である OH の濃度に依存する。基板温度の変化は、仮想温度の変化に対応すると考えられる。このことから、基板温度により、仮想温度を制御し、CTE 特性を制御できる可能性を示した。

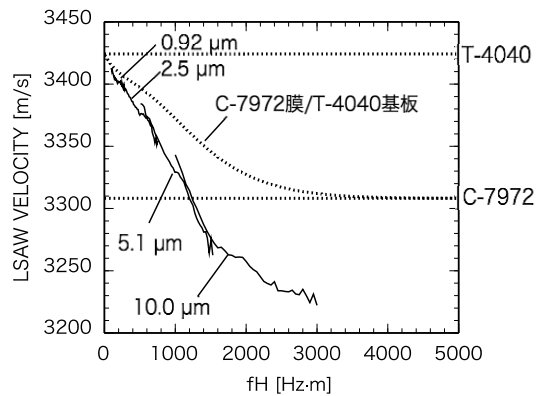


図4 C-7972 薄膜/T-4040 基板の LSAW 速度の fH 依存性 (実線: 測定値、点線: 計算値)

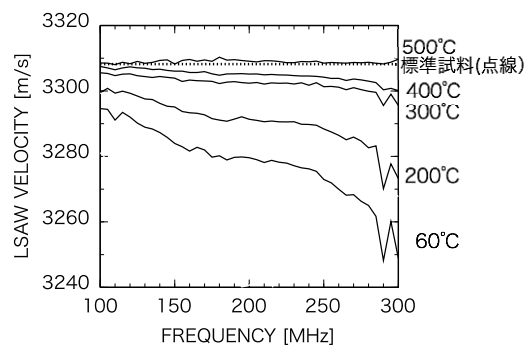


図5 C-7972 薄膜/C-7972 基板の LSAW 速度の周波数依存性

以上、本研究では、UMS 技術をガラス薄膜の評価に適用し、薄膜の熱処理による変化および熱履歴の違いを LSAW 速度の違いとして検出することに成功した。UMS 技術は、ガラス薄膜の評価技術として、有用である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計2件)

- [1] 荒川元孝, 榎引淳一, 伊藤和彦, 江藤和幸, "直線集束ビーム超音波材料解析システムによるガラス多層膜の評価," 超音波研究会, 平成 23 年 9 月 27 日, 仙台.
- [2] 荒川元孝, 榎引淳一, 伊藤和彦, 江藤和幸, "直線集束ビーム超音波材料解析システムによるガラス薄膜の評価," 第 72 回応

用物理学会, 平成 23 年 8 月 31 日, 山形.

[その他]

ホームページ等

<http://www.ecei.tohoku.ac.jp/kushi/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

櫛引 淳一 (KUSHIBIKI JUN-ICHI)

東北大学・大学院工学研究科・名誉教授

研究者番号 : 50108578

(2)研究分担者

荒川 元孝 (ARAKAWA MOTOTAKA)

東北大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号 : 00333865