

(51)Int.Cl.

F I

C 2 3 C	14/28	(2006.01)	C 2 3 C	14/28	
C 0 1 B	33/12	(2006.01)	C 0 1 B	33/12	Z
C 2 3 C	14/10	(2006.01)	C 2 3 C	14/10	
H 0 1 L	21/31	(2006.01)	H 0 1 L	21/31	B
H 0 1 L	21/316	(2006.01)	H 0 1 L	21/316	B

請求項の数8 (全8頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-46866(P2001-46866)
 (22)出願日 平成13年2月22日(2001.2.22)
 (65)公開番号 特開2002-249869(P2002-249869A)
 (43)公開日 平成14年9月6日(2002.9.6)
 審査請求日 平成13年2月22日(2001.2.22)

特許法第30条第1項適用 2000年9月3日 (社)
) 応用物理学会発行の「2000年(平成12年)秋季
 第61回応用物理学会学術講演会 講演予稿集 第3
 分冊」に発表

(73)特許権者 390014306
 防衛庁技術研究本部長
 東京都新宿区市谷本村町5番1号
 (74)代理人 100079290
 弁理士 村井 隆
 (72)発明者 大越 昌幸
 神奈川県横須賀市走水2-21 D-304
 (72)発明者 井上 成美
 神奈川県横須賀市浦賀6-18-161
 (72)発明者 倉松 雅章
 神奈川県横須賀市走水1-10-20 研
 究科学生舎
 審査官 藤原 敬士

最終頁に続く

(54)【発明の名称】レーザーアブレーションを利用したSiO₂膜の形成法及び装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

Si-O-Si結合を含む化合物に紫外線乃至真空紫外線のレーザー光を照射し、アブレーションにより対向した基体上にSiO₂膜を形成することを特徴とするレーザーアブレーションを利用したSiO₂膜の形成法。

【請求項2】

前記レーザー光の振動数を、プランク定数をhとしたとき、hが前記化合物における側鎖の結合エネルギーよりも大きい請求項1記載のレーザーアブレーションを利用したSiO₂膜の形成法。

【請求項3】

前記レーザー光の照射エネルギー密度が1J/cm²以上である請求項1又は2記載のレーザーアブレーションを利用したSiO₂膜の形成法。

【請求項4】

前記化合物及び基板が、減圧された酸素ガス雰囲気がかつ常温の成膜容器内に配置されている請求項1, 2又は3記載のレーザーアブレーションを利用したSiO₂膜の形成法。

【請求項5】

酸素ガス圧が10⁻⁴Torr以上で10⁻¹Torr以下である請求項4記載のレーザーアブレーションを利用したSiO₂膜の形成法。

【請求項6】

減圧された酸素ガス雰囲気の中成膜容器内に Si - O - Si 結合を含む化合物のターゲット及び該ターゲットに対向した基体を配し、前記成膜容器に設けられた入射窓を通して紫外線乃至真空紫外線のレーザー光を前記ターゲットに照射することを特徴とするレーザーアブレーションを利用した SiO₂ 膜の形成装置。

【請求項 7】

前記レーザー光の振動数を ν 、プランク定数を h としたとき、 $h\nu$ が前記化合物における側鎖の結合エネルギーよりも大きいことを特徴とする請求項 6 記載のレーザーアブレーションを利用した SiO₂ 膜の形成装置。

【請求項 8】

前記ターゲットを回転させる回転駆動手段が設けられている請求項 6 又は 7 記載のレーザーアブレーションを利用した SiO₂ 膜の形成装置。 10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、レーザーアブレーションを利用した SiO₂ 膜の形成に係り、とくにシリコン等のシロキサンを含む化合物から良質の SiO₂ 膜を室温で形成可能なレーザーアブレーションを利用した SiO₂ 膜の形成法及び装置に関するものであり、従来困難とされてきた熱影響を受けやすい基板（高分子材料や生体材料、低融点材料、熱拡散しやすい材料等）への膜形成も可能となり、その用途は電気、電子のみならずあらゆる分野で有用である。 20

【0002】

【従来の技術】

SiO₂ 膜を形成する方法は枚挙にいとまがないが、主に高温の電気炉内にケイ素基板を設置し酸素ガスや水蒸気等の雰囲気中で熱酸化させる方法と、加熱した基板上に反応ガスの分解によって膜形成する方法とに大別される。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

従来の方法では、膜形成のために高温を必要とするため、その基板使用に制限があった。つまり、熱影響を受けやすい基板（高分子材料や生体材料、低融点材料、熱拡散しやすい材料等）への膜形成は困難であった。また低温で膜形成を行うと、膜中に欠陥や不純物混入が生じ良質の膜を得ることは困難であった。 30

【0004】

本発明は、上記の点に鑑み、透明度の高い良質の SiO₂ 膜を室温（常温）で形成可能なレーザーアブレーションを利用した SiO₂ 膜の形成法及び装置を提供することを目的とする。

【0005】

本発明のその他の目的や新規な特徴は後述の実施の形態において明らかにする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本願請求項 1 の発明に係るレーザーアブレーションを利用した SiO₂ 膜の形成法は、Si - O - Si 結合を含む化合物に紫外線乃至真空紫外線のレーザー光を照射し、アブレーションにより対向した基体上に SiO₂ 膜を形成することを特徴としている。 40

【0008】

本願請求項 2 の発明に係るレーザーアブレーションを利用した SiO₂ 膜の形成法は、請求項 1 において、前記レーザー光の振動数を ν 、プランク定数を h としたとき、 $h\nu$ が前記化合物における側鎖の結合エネルギーよりも大きいことを特徴としている。

【0009】

本願請求項 3 の発明に係るレーザーアブレーションを利用した SiO₂ 膜の形成法は、請求項 1 又は 2 において、前記レーザー光の照射エネルギー密度が 1 J/cm^2 以上であるこ 50

とを特徴としている。

【 0 0 1 0 】

本願請求項 4 の発明に係るレーザーアブレーションを利用した SiO_2 膜の形成法は、請求項 1, 2 又は 3 において、前記化合物及び基板が、減圧された酸素ガス雰囲気がかつ常温の成膜容器内に配置されていることを特徴としている。

【 0 0 1 1 】

本願請求項 5 の発明に係るレーザーアブレーションを利用した SiO_2 膜の形成法は、請求項 4 において、酸素ガス圧が 10^{-4} Torr 以上で 10^{-1} Torr 以下であることを特徴としている。

【 0 0 1 2 】

本願請求項 6 の発明に係るレーザーアブレーションを利用した SiO_2 膜の形成装置は、減圧された酸素ガス雰囲気の成膜容器内に Si-O-Si 結合を含む化合物のターゲット及び該ターゲットに対向した基体を配し、前記成膜容器に設けられた入射窓を通して紫外線乃至真空紫外線のレーザー光を前記ターゲットに照射することを特徴としている。

本願請求項 7 の発明に係るレーザーアブレーションを利用した SiO_2 膜の形成装置は、請求項 6 において、前記レーザー光の振動数を ν 、プランク定数を h としたとき、 $h\nu$ が前記化合物における側鎖の結合エネルギーよりも大きいことを特徴としている。

【 0 0 1 3 】

本願請求項 8 の発明に係るレーザーアブレーションを利用した SiO_2 膜の形成装置は、請求項 6 又は 7 において、前記ターゲットを回転させる回転駆動手段が設けられていることを特徴としている。

【 0 0 1 4 】

【 発明の実施の形態 】

以下、本発明に係るレーザーアブレーションを利用した SiO_2 膜の形成法及び装置の実施の形態を図面に従って説明する。

【 0 0 1 5 】

図 1 は本発明の実施の形態であって、成膜容器 1 内に、 Si-O-Si 結合を含む化合物のターゲット 2 及び基体としての基板 3 を対向配置し、水晶等で形成された成膜容器 1 の入射窓 4 を通してレーザー装置 5 で発生したパルスレーザー光を前記ターゲット 2 に照射する。必要ならば成膜容器 1 外部にレーザー光の収束のための光学系 6 を設ける。前記ターゲット 2 は成膜容器 1 外部の回転手段としてのモータ 7 で回転されるようになっている。また、成膜容器 1 には酸素ガス供給バルブ 8 や減圧手段としての真空ポンプ 9 が接続されている。成膜容器 1 内は真空ポンプ 9 で 4×10^{-5} Torr 以下の真空度に真空排気されており、さらに酸素ガス供給バルブ 8 から酸素ガスを所定圧力（後述するように 10^{-1} Torr 以下が望ましい）となるように供給しておく。

【 0 0 1 6 】

ここで、第 1 に、膜形成の方法として、レーザーアブレーション法 (Pulsed laser deposition; 以下 PLD 法と記す) を選択した。この方法は強力なレーザー光照射のため、ターゲット材料から電子励起された原子、分子あるいは一部イオン化されたもの等が高い運動エネルギーを有して飛散するため、堆積膜表面の局所加熱やマイグレーション効果等を誘起し、良質の膜を低温で形成できる。また成膜容器内にターゲット材料を熔融蒸発させるような熱源を必要としないため、クリーンな成膜を行うことができ、膜中への不純物混入が極めて少ない。加えて装置が極めてシンプルである等、良質の膜を簡単に得る方法として産業利用もなされている。

【 0 0 1 7 】

第 2 に、ターゲット材料としてシリコーン (シリコーンゴム、シリコーンオイル、シリコーン樹脂等) のような、 Si-O-Si 結合 (シロキサン) を含む化合物を選択した。通常、PLD 法では、コンポジショナル・フィデリティ (compositional fidelity; ターゲット材料の組成とそれを膜にしたときの組成ずれが少ないこと) という長所を利用した膜形成例がほとんどである。従って常識的には、 SiO_2 膜を PLD 法で形成する場合、

10

20

30

40

50

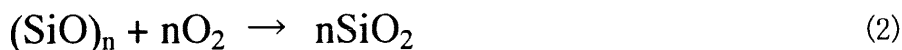
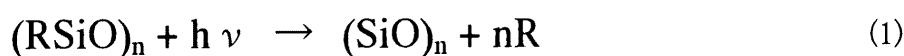
シリカガラスをターゲット材料として用いる。しかしこの場合、膜中にガラス片や粉のようなフラグメントの混入が顕著となり、また基板加熱も必要となる。そこで本発明ではコンポジショナル・フィデリティという常識に逆らい、多元組成の材料から所望の原子、分子もしくは結合部のみを選択的に膜堆積する新しいPLD法をシロキサンの場合で実証したことに新規性、進歩性がある。すなわちシリコンのようなシロキサンを含む物質を図1のターゲット2として利用することにより、レーザー波長や照射エネルギー密度によってターゲットの開裂状態が制御できる。そして、雰囲気ガスの種類やガス圧を含めた最適な成膜条件を見出してシロキサン結合のみを選択的に膜堆積させ、室温(常温)、換言すれば非加熱雰囲気中で良好なSiO₂膜を形成可能としている。

【0018】

以下の式(1)及び式(2)は、PLD法でシロキサンを含む化合物からシロキサン結合のみを選択的に膜堆積させ、酸素ガス雰囲気にてSiO₂膜を成膜する過程を示している。

【0019】

【数1】



ここで、(RSiO)_n : シロキサンを含む化合物であるターゲット、R : CH基等の側鎖、n : 正の整数で通常1万以上の値、h : 光のエネルギー(レーザー光の振動数、プランク定数h)である。

【0020】

前記式(1)のようにターゲットの側鎖を開裂させるため、図1のターゲット2に照射されるレーザー光のhがターゲットにおける側鎖の結合エネルギーよりも大きいことが必要である。このため、紫外線乃至真空紫外線のレーザー光を発生可能なArFエキシマレーザー等のレーザー装置を光源として用いる。なお、シロキサン結合の結合エネルギーよりも前記レーザー光のhは小さいことが必要であるが、側鎖の結合エネルギーよりもシロキサン結合の結合エネルギーは十分大きいので、紫外線乃至真空紫外線のレーザー光であればこの条件を満足させ得る。

【0021】

前記レーザー光の照射エネルギー密度については、後述の実施例において考察するが、1 J/cm²以上、好ましくは10 J/cm²以上であることが、透明で良好なSiO₂膜を成膜するために望ましい。但しレーザー装置により上限値は制約され、現状では100 J/cm²以下である。

【0022】

前記式(2)の反応が進むように、図1の成膜容器1内は酸素ガス雰囲気であり、紫外線乃至真空紫外線のレーザー光が酸素ガス雰囲気中で減衰しないように成膜容器1内は真空ポンプ9によって減圧された状態である。成膜容器1内の酸素ガス圧は後述の実施例において考察するが、10⁻⁴ Torr以上で10⁻¹ Torr以下の範囲が透明で良好なSiO₂膜を成膜するために望ましい。

【0023】

上記の基板への成膜は室温で実行可能であるから、基板材質は、スライドガラス、NaCl、石英、Si等の無機材料の他、熱影響を受けやすいポリエステル等の有機高分子材料、生体材料等も利用可能である。

【0024】

【実施例】

10

20

30

40

50

以下、本発明を実施例で詳述する。

【 0 0 2 5 】

図 2 に基板上に堆積した形成膜のフーリエ変換赤外吸収スペクトルを示す。この図 2 は、シリコンゴムをレーザーターゲットとして選択し、ArFエキシマレーザー（波長 193 nm）を用いて 4×10^{-5} Torr以下の真空中でアブレーションを起こし、対向した NaCl 基板に膜堆積したものである。レーザー照射エネルギー密度が 0.1 J/cm^2 のとき、形成膜はシリコンゴムターゲットとほぼ同じ組成を保っている。すなわち、この条件ではシリコンの膜がレーザーアブレーションによって堆積できる。一方、レーザー照射エネルギー密度を 1 J/cm^2 と高くしていくと、シリコンの側鎖である CH_3 基（ 2900 cm^{-1} 付近）が開裂され、前述コンポジショナル・フィデリティが保たれなくなっていく。そして、レーザー照射エネルギー密度を 10 J/cm^2 としたときには CH_3 基は完全に開裂して、形成膜は Si-O-Si 結合のみとなることがわかる。従って、レーザー照射エネルギー密度を 1 J/cm^2 以上（特に好ましくは 10 J/cm^2 以上）に選ぶと、前記式(1)が実験的に証明できる。

10

【 0 0 2 6 】

図 3 は、図 2 と同様形成膜のフーリエ変換赤外吸収スペクトルである。この図 3 は、レーザー照射エネルギー密度を 10 J/cm^2 一定として、成膜中の雰囲気酸素ガス圧を変化させた場合の結果である。図中 Si-O-Si 結合を示す 1000 cm^{-1} 付近のピークが、酸素ガス圧の増加に伴って高波数側にシフトしていくことがわかる。そして、酸素ガス圧が 10^{-2} Torr のとき、合成石英ガラス（高純度なシリカガラス）のピーク位置に最も近づくことがわかる。しかし、これを超えるガス圧で成膜すると、パウダー状のものが多く堆積してしまう。従って、レーザー照射エネルギー密度が 10 J/cm^2 、雰囲気酸素ガス圧が 10^{-2} Torr のとき、最も良質な SiO_2 膜が室温で形成できることがわかる。図 3 の結果は、式(2)を実験的に証明したものである。

20

【 0 0 2 7 】

本形成膜を光学的に応用する場合、膜の紫外・可視透過率が重要となる。図 4 は、レーザー照射エネルギー密度を 10 J/cm^2 一定として、雰囲気酸素ガス圧を変化させて形成した膜の紫外・可視透過スペクトルである。酸素ガス圧を増加させていくと、それに伴って波長 300 ~ 800 nm における膜の透過率が高くなることが明らかとなった。また、酸素ガス圧が 10^{-4} Torr 乃至 10^{-2} Torr の範囲であれば、可視光（波長 380 ~ 780 nm）の透過率 60% 以上を確保できることが判る。そして、最も良好な SiO_2 膜が室温で形成できる雰囲気酸素ガス圧 10^{-2} Torr のとき、膜は最も透明であることがわかった。

30

【 0 0 2 8 】

図 5 は形成膜のラマンスペクトルを示している。この図に示すように、雰囲気酸素ガス圧を増加するに従って、 1585 cm^{-1} 及び 1355 cm^{-1} を中心とした二つのブロードなピークが減少していくことがわかった。この二つのピークは炭素の存在を示し、酸素ガス圧増加に伴って膜中に混入する炭素が減少していることを示唆している。そして、最も良好な SiO_2 膜が室温で形成できる雰囲気酸素ガス圧 10^{-2} Torr のとき、炭素の混入はほとんどみられないことがわかった。このことは図 4 と対応しており、炭素混入が膜の透明性を失わせている原因である。

40

【 0 0 2 9 】

上記最も良好な SiO_2 膜が形成できる条件（レーザー照射エネルギー密度 10 J/cm^2 、酸素ガス圧 10^{-2} Torr）で Si 基板上に膜形成を行い、干渉色の観察から膜の屈折率を求めた。膜を 490 nm の厚さで形成したとき、黄色（波長 550 nm から 590 nm）を示すことがわかった。従って膜の屈折率は 1.4 ~ 1.5 となり、シリカガラスの値とほぼ一致することがわかった。

【 0 0 3 0 】

上記の条件において形成した膜の電気抵抗を測定した結果、 10^7 m 以上の高抵抗を示す。

50

【 0 0 3 1 】

また、本実施例により、ポリエステルフィルム（厚さ 1 0 0 μm ）基板へ SiO_2 膜を形成することもできた。また膜形成後、ポリエステルフィルム基板が反ったりすることは全くなかった。

【 0 0 3 2 】

以上本発明の実施の形態及び実施例について説明してきたが、本発明はこれに限定されることなく請求項の記載の範囲内において各種の変形、変更が可能なことは当業者には自明であろう。

【 0 0 3 3 】

【 発明の効果 】

以上説明したように、本発明によれば、紫外可視透過性や電気絶縁性に優れた良質の SiO_2 膜を室温で成膜できる。このため、従来困難とされてきた熱影響を受けやすい基板（高分子材料や生体材料、低融点材料、熱拡散しやすい材料等）への SiO_2 膜形成も可能となり、その用途は電気電子のみならずあらゆる分野で有用である。電気電子の分野においては、今後益々需要が増大するモバイル通信やウェアラブルコンピュータ等、その中に装着されるプリント配線板は高周波領域での誘電損失が低く、フレキシブルなプラスチック基板が有力候補の一つであり、これに加え配線の微細化が伴い、良質の電気絶縁膜を低温で形成することが望まれており、本発明はこれら装置開発に多大に利用可能である。

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】本発明に係るレーザーアブレーションを利用した SiO_2 膜の形成法及び装置の実施の形態を示す構成図である。

【 図 2 】本発明の実施例に係る形成膜について、レーザー光の照射エネルギー密度をパラメータとした波数と透過率との関係を示すフーリエ変換赤外吸収スペクトル図である。

【 図 3 】本発明の実施例に係る形成膜について、酸素ガス圧力をパラメータとした波数と透過率との関係を示すフーリエ変換赤外吸収スペクトル図である。

【 図 4 】本発明の実施例に係る形成膜について、酸素ガス圧力をパラメータとした可視光及びその前後の波長での透過率を示すグラフである。

【 図 5 】本発明の実施例に係る形成膜について、酸素ガス圧力をパラメータとしたラマンシフトと強度との関係を示すラマンスペクトル図である。

【 符号の説明 】

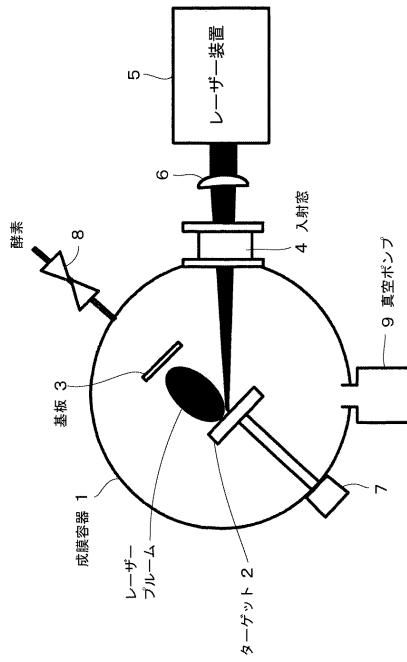
- 1 成膜容器
- 2 ターゲット
- 3 基板
- 5 レーザー装置
- 6 光学系
- 7 モータ
- 8 酸素ガス供給バルブ
- 9 真空ポンプ

10

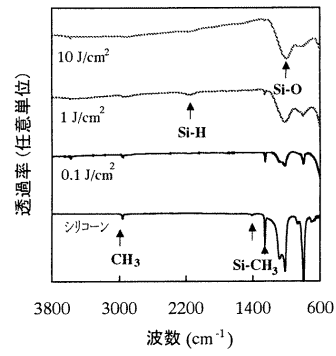
20

30

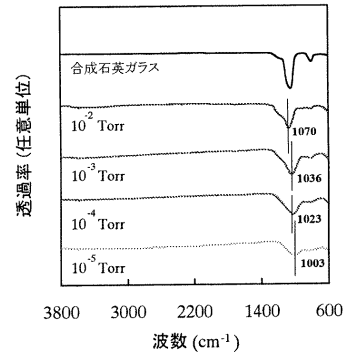
【 図 1 】



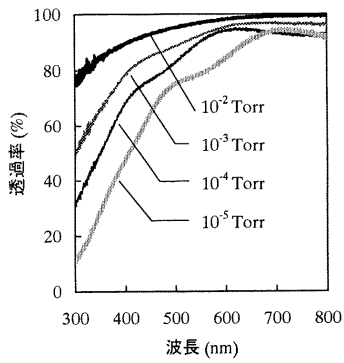
【 図 2 】



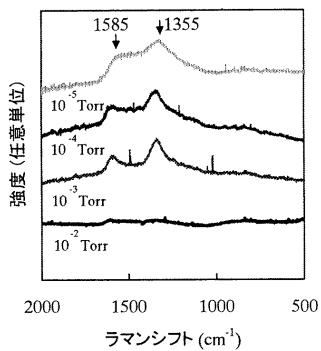
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
H 0 1 L 21/363 (2006.01) H 0 1 L 21/363

(56) 参考文献 特開平 1 0 - 0 4 6 3 2 2 (J P , A)
特開平 0 8 - 0 4 1 6 3 1 (J P , A)
特開平 0 8 - 3 1 1 6 3 9 (J P , A)
特開平 0 9 - 0 5 9 0 8 7 (J P , A)
特開平 0 9 - 1 1 8 9 7 6 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 1 5 0 5 0 4 (J P , A)

(58) 調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C23C 14/28

C01B 33/12

C23C 14/10

H01L 21/31

H01L 21/316

H01L 21/363