

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3610372号

(P3610372)

(45) 発行日 平成17年1月12日(2005.1.12)

(24) 登録日 平成16年10月29日(2004.10.29)

(51) Int. Cl.⁷

F I

C 2 3 C 14/06

C 2 3 C 14/06 L

C 2 3 C 14/48

C 2 3 C 14/48 D

G O 2 F 1/355

G O 2 F 1/355 5 O 1

H O 1 J 37/317

H O 1 J 37/317 E

請求項の数 7 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2000-264418 (P2000-264418)
 (22) 出願日 平成12年8月31日 (2000.8.31)
 (65) 公開番号 特開2001-140056 (P2001-140056A)
 (43) 公開日 平成13年5月22日 (2001.5.22)
 審査請求日 平成13年2月20日 (2001.2.20)
 (31) 優先権主張番号 特願平11-245934
 (32) 優先日 平成11年8月31日 (1999.8.31)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 301023238
 独立行政法人物質・材料研究機構
 茨城県つくば市千現一丁目2番1号
 (72) 発明者 岸本 直樹
 茨城県つくば市千現1丁目2番1号
 科学技術庁金属材料技術研究所内
 (72) 発明者 武田 良彦
 茨城県つくば市千現1丁目2番1号
 科学技術庁金属材料技術研究所内
 (72) 発明者 河野 健一郎
 茨城県つくば市千現1丁目2番1号
 科学技術庁金属材料技術研究所内
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 負イオン照射・同時蒸着による膜形成方法とその装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

真空容器内部において、イオン源から試料基板表面へのイオン照射と、膜基材の試料基板表面への蒸着とを同時に行うダイナミックミキシング処理による膜形成方法であって、イオン源から照射されるイオンが金属元素もしくは絶縁体中で過飽和にすることのできる非金属元素の負イオンで、試料基板に同時蒸着する膜基材が絶縁体物質であり、前記金属元素もしくは前記非金属元素の微粒子が膜基材中に分散されている微粒子分散膜を形成することを特徴とする負イオン照射・同時蒸着による膜形成方法。

【請求項2】

膜基材が、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 LiNbO_2 および BaF_2 のうちの1種または2種以上である請求項1の膜形成方法。

【請求項3】

負イオンが、 Cu 、 Co 、 Ni 、 Zn 、 Mo 、 Pd 、 Ag 、 Cd 、 Hf 、 Ta 、 W 、 Re 、 Ir 、 Pt 、 Au 、 Hg 、 B 、 C 、 Si 、 P 、 Ge 、 As 、 Se および Sb のうちのいずれかの負イオンである請求項1または2の膜形成方法。

【請求項4】

微粒子は、その径が1~20nmである請求項1ないし3のいずれかの膜形成方法。

【請求項5】

微粒子が単結晶である請求項1ないし4のいずれかの膜形成方法。

【請求項6】

10

20

非線形光学膜を形成する請求項 1 ないし 5 のいずれかの膜形成方法。

【請求項 7】

請求項 1 ないし 6 のいずれかの方法のための装置であって、真空容器内部に、試料基板表面に金属元素もしくは絶縁体中で過飽和にすることのできる非金属元素の負イオンを照射するイオン源と、膜基材を加熱蒸発し試料基板表面に膜基材蒸気を蒸着させるための蒸着源とを具備し、負イオンと膜基材蒸発粒子の各々の粒子束の制御手段を備えており、膜の形成をダイナミックミキシング処理により実施することを特徴とする負イオン照射・同時蒸着による膜形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

【発明の属する技術分野】

この出願の発明は、負イオン照射・同時蒸着による膜形成方法およびその装置に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、負イオンを用いるダイナミックミキシング処理による膜形成方法によって、非線形光学材料等の機能性膜として有用な微粒子分散膜を形成することのできる、新しい膜形成方法とそのための装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術とその課題】

真空蒸着とイオン注入を同時に行うことによって多元の元素から成る膜を形成するダイナミックミキシング処理は、イオン照射によりミキシングが原子レベルで行われることから、蒸気を構成する物質とイオンビームを構成する物質とからなる膜を任意の膜厚で緻密に形成することが可能な膜形成方法である。この方法は、通常、高温の条件下でなければ形成が不可能である膜を室温で形成することが可能であり、また、基材表面の温度上昇を制御できることから、基材の熱的変質を防止可能であるという特長も有している。

20

【0003】

しかし、従来のダイナミックミキシング処理は、正イオンを低エネルギーで照射するために、基材が絶縁体である場合には、基材表面に蓄積された正電荷による帯電に起因するクローン反発によりイオンビームが偏向するためビームの進行方向が一定とならず、さらには、イオンビームが基材に到達しないため、継続的な膜形成を行うことが不可能であり、また、膜を構成する元素の密度を高密度かつ均一にすることは困難であった。

【0004】

30

一方、イオン蒸着の分野においては、絶縁性基板への成膜にともなう前記のような帯電、つまりチャージアップを防止するために負イオンを利用しようとの試みがなされてもいる。

【0005】

しかし、これまでの負イオンの利用については、金属負イオンによる金属皮膜の形成や、酸素、窒素等のガス元素の負イオンを利用した反応性膜の形成が報告されているものの、負イオンによる新しい膜構造や、新しい機能性膜の製造についてはほとんど検討されていないのが実情である。

【0006】

このため、たとえば、イオン照射の非平衡性を利用して新しい非線形光学材料を製造することのことも試みられていない。

40

【0007】

そこで、この出願の発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、負イオンによるダイナミックミキシング処理により、絶縁体物質を膜基材として、新しい膜構造や、新しい機能性膜を任意の膜厚で製造することのできる膜形成方法とそのための装置を提供することを課題としている。

【0008】

【課題を解決するための手段】

この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、第 1 には、真空容器内部において、イオン源から試料基板表面へのイオン照射と、膜基材の試料基板表面への蒸着とを同時

50

に行うダイナミックミキシング処理による膜形成方法であって、イオン源から照射されるイオンが金属元素もしくは絶縁体中で過飽和にすることのできる非金属元素の負イオンで、試料基板に同時蒸着する膜基材が絶縁体物質であり、前記金属元素もしくは前記非金属元素の微粒子が膜基材中に分散されている微粒子分散膜を形成することを特徴とする負イオン照射・同時蒸着による膜形成方法を提供する。

【0009】

また、この出願の発明は、上記方法について、第2には、膜基材が、SiO₂、Al₂O₃、MgO、MgO-Al₂O₃、LiNbO₂およびBaF₂のうちの1種または2種以上である膜形成方法を提供し、第3には、負イオンが、Cu、Co、Ni、Zn、Mo、Pd、Ag、Cd、Hf、Ta、W、Re、Ir、Pt、Au、Hg、B、C、Si、P、Ge、As、SeおよびSbのうちのいずれかの負イオンである膜形成方法を、第4には、微粒子は、その径が1~20nmである膜形成方法を、第5には、微粒子が単結晶である膜形成方法を提供する。

10

【0010】

そして、この出願の発明は、第6には、非線形光学膜を形成する前記のいずれかの膜形成方法を提供する。

【0011】

さらに、この出願の発明は、第7には、前記いずれかの方法のための装置として、真空容器内部に、試料基板表面に金属元素もしくは絶縁体中で過飽和にすることのできる非金属元素の負イオンを照射するイオン源と、膜基材を加熱蒸発し試料基板表面に膜基材蒸気を蒸着させるための蒸着源とを具備し、負イオンと膜基材蒸発粒子の各々の粒子束の制御手段を備えており、膜の形成をダイナミックミキシング処理により実施することを特徴とする負イオン照射・同時蒸着による膜形成装置を提供する。

20

【0012】

【発明の実施の形態】

この出願の発明は上記のとおりの特徴をもつものであるが、以下に、この出願の発明の負イオン照射・同時蒸着による膜形成方法に関する実施の形態を説明する。

【0013】

この出願の発明の負イオン照射・同時蒸着による膜形成方法は、真空容器内部にて実施される。真空容器内部には、試料基板表面に対して負イオンビームを照射するためのイオン源と、るつぼ内部に収容された膜基材を加熱し蒸発させ、試料基板表面への蒸着を行うための蒸着源とを具備する。蒸発源には、電子ビーム蒸着源や高周波加熱蒸着源などが用いられる。真空容器内部に於いては、膜基材の真空蒸着と負イオンビーム照射とが同時に行われ、多元の元素から成る膜が、ダイナミックミキシング処理により形成される。

30

【0014】

この出願の発明の膜形成方法においては、前記のイオン源や蒸着源の個数は限定されるものではなく、形成される膜の構成、機能に応じて、適宜最適な個数が設定される。

【0015】

この発明においては、従来の正イオン照射による膜形成方法では問題となっていたイオン粒子衝撃によって発生する2次電子放出と、負イオン照射による負電荷の流入との均整がなされ、絶縁体膜基材とイオンとして導入される元素から構成される膜の成長において、無帯電状態が継続し、すなわち、継続的な膜形成による膜の厚膜化が可能となり、また、膜を構成する元素の密度の高密度化および均一化が実現される。

40

【0016】

注入イオンとしての負イオンは、絶縁体中で固溶度のほとんどない金属元素として、例えば、Cuの他に、Co、Ni、Zn、Mo、Pd、Ag、Cd、Hf、Ta、W、Re、Ir、Pt、Au、Hg等の負イオンが例示される。また、固溶限よりも過飽和にすることができるという利点に着目すれば、B、C、Si、P、Ge、As、Se、Sb等の非金属元素の負イオンも例示される。一方、蒸着される膜基材としては、絶縁体物質の各種のものであってよく、たとえば、光学用途に限れば、透明基材として、たとえば、溶融石

50

英あるいは結晶石英 SiO_2 の他に、ソーダガラス、 Al_2O_3 、サファイア Al_2O_3 、 MgO 、スピネル $\text{MgO} \cdot n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 、 LiNbO_2 、 BaF_2 等が例示される。

【0017】

この出願の発明の膜形成方法においては、微粒子が分散された膜が形成されることになる。形成された膜は、母相材とその中に分散分布している微粒子とによって構成されている。

【0018】

微粒子は、負イオンの注入による拡散の促進で母相材中に凝集して形成されたものであって、たとえば膜基材にほとんど固溶しない金属元素の負イオンの注入による金属の微粒子がその代表的なものである。この場合には、母相材は膜基材の蒸着によって形成される。

10

【0019】

形成される微粒子は、その径として各種のものとすることができるが、一般的には 100nm 以下のものが例示される。そして、微粒子としては単結晶であるものとすることができる。

【0020】

以上のような微粒子分散膜によって、非線形光学材料を提供することが可能ともなる。

【0021】

この出願の発明の膜形成方法においては、イオン源から試料基板表面へ照射される負イオンビームと蒸着源より試料基板表面へ蒸着される膜基材に関して、それぞれの粒子束を制御可能とする。これにより、形成される膜の組成、構造、機能が制御され、さらには、イオンによる非平衡効果も制御される。具体的には、試料基板の直前位置に、例えばビームプロファイルモニターと水冷式ファラデーカップが設置され、それぞれ、負イオンビームの空間分布および負イオンビームの電流密度が定量的に測定され、イオン源からのイオンビームの照射量の制御がなされる。また、蒸着源には、蒸着源を覆うようにシールドが設置され、基材蒸気を試料基板へ蒸着するための射出孔と基材蒸気の蒸着速度を定量的に測定するための射出孔が設けられている。基材蒸気の蒸着速度を定量的に測定するための射出孔から射出する蒸気によって形成される膜を、例えば水晶発振型膜厚計によって測定し、これを参照しつつ蒸着源の出力の制御がなされる。

20

【0022】

粒子束の制御ファクターとしては、前記のとおり、膜基材の蒸着速度と、負イオンの注入密度（線量）、すなわち電流密度（ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ）が考慮されることになる。このファクターを可変とすることで、微粒子の膜中への含有量と粒径を変化させることが可能となる。

30

【0023】

微粒子の含有量は主として膜基材の蒸着速度で、粒径は負イオンの注入密度により規定されることになる。

【0024】

この出願の発明は、以上の特徴を持つものであるが、以下に実施例を示し、さらに具体的に説明する。

40

【0025】

【実施例】

この出願の発明の実施例として、熔融石英基板に対して絶縁体物質の膜基材としての SiO_2 の真空蒸着と Cu 負イオンビームの照射を同時に行い、ダイナミックミキシング処理により Cu-SiO_2 膜を形成した。

【0026】

この実施例で用いた膜形成装置の概略図を図1に示す。

【0027】

負イオン源として、プラズマ・スパッター型負重イオン源を用いた。このイオン源は、 B から Au までの元素を対象として負イオンを生成し、 60keV まで加速するものである

50

。この実施例においては、Cu負イオンビームを60 keV、電流密度5 ~ 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ でイオンビームの粒子束を制御しながら照射を行った。

【0028】

負イオン源より発射された負イオンビーム(1)は、真空ダクトを通過し、高真空チャンバーに入射される。高真空チャンバー入口において、負イオンビーム(1)は、四重極トリプレットレンズにより、直径40 mmの円形ビームに整形され、試料基板へ照射される。試料基板の直前位置には、負イオンビーム(1)の空間分布を測定するためのビームプロファイルモニターと、負イオンビームの電流密度を測定するための水冷式ファラデーカップを設置した。

【0029】

一方、高真空チャンバーの底部には、電子ビーム蒸着源を設置し、蒸着源を構成するつぼ(2)内部の SiO_2 を、試料基板へ蒸着した。この際、蒸着速度は0.2 ~ 0.4 nm/sで設定し、形成される膜の組成に関して制御を行った。

【0030】

蒸着源の電子ビーム(3)の加速電圧は3 keV、最大定格電流は700 mAであった。進行方向が試料基板方向へと向かわない SiO_2 蒸気(4)は不要であり、負イオンビームの照射の妨げとなることから、 SiO_2 蒸気(4)が負イオンビームの照射経路に侵入しないように、シールドを設置することが有効であることから、蒸着源を覆うようにステンレス製シールド(5)を設置した。ステンレス製シールド(5)には、 SiO_2 蒸気を試料基板へ蒸着するための射出孔(6)を設けた。さらに、ステンレス製シールドには、

【0031】

試料基板である熔融石英基板(7)は銅製のステージ(8)上に設置され、基板平面の法線方向とCu負イオンビームの照射方向のなす角度および基板平面の法線方向と SiO_2 蒸気の射出方向のなす角度は、それぞれ約20°、約15°に設定された。

【0032】

以上の膜形成装置を用いて膜形成を行うことにより、粒径が3 ~ 10 nmのCu微粒子が分散したCu-SiO₂膜が得られる。

【0033】

Cu微粒子は、膜中に均等に分散分布している。しかもこれらのCu微粒子は単結晶であることが透過電子顕微鏡観察により確認されている。

【0034】

図2は、 SiO_2 蒸着速度0.4 nm/s、Cu負イオンビームの電流密度20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ で成膜したCu-SiO₂膜(膜厚500 nm)の透過電子顕微鏡による断面観察写真を例示したものである。

【0035】

また、形成条件をCu負イオンビームの電流密度を50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、 SiO_2 蒸気の蒸着速度を0.4 nm/sに設定して形成した、500 nm Cu微粒子が分散分布したCu-SiO₂膜について、非線形光学特性評価法(縮退4波混合法)を適用し、非線形性に関する検討を行った。その結果を図3に示した。非線形反射率が、ポンプ光強度の2乗に

【0036】

【発明の効果】

この出願の負イオン照射・同時蒸着による膜形成方法とその装置によって、絶縁体を基材とする膜を安定して形成することが可能とされ、非線形光学特性を持つ新たな厚膜材料等の機能性材料の創製が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この出願の発明の膜形成方法に関する実施例に用いた膜形成装置の概略図である。

【図2】この出願の発明の膜形成方法によって形成されたCu-SiO₂膜の断面を例示

10

20

30

40

50

した、図面に代わる透過電子顕微鏡写真である。

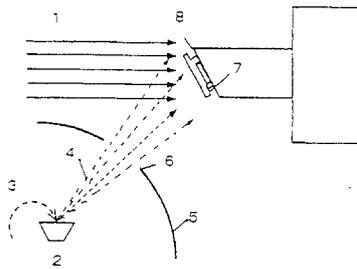
【図3】Cu-SiO₂厚膜の非線形光学特性を示す図である。

【符号の説明】

- 1 負イオンビーム
- 2 るつぼ
- 3 電子ビーム
- 4 SiO₂蒸気
- 5 ステンレス製シールド
- 6 射出孔
- 7 溶融石英基板
- 8 銅製のステージ

10

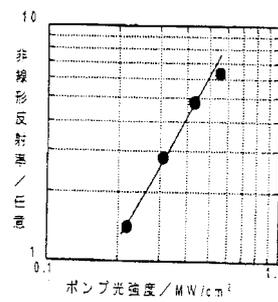
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

審査官 宮澤 尚之

- (56)参考文献 特開平01-319668(JP,A)
特開平09-080200(JP,A)
特開平01-096015(JP,A)
特開平07-175095(JP,A)
国際公開第98/015668(WO,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
C23C 14/00-14/58
JSTPlusファイル(JOIS)