

(51)Int.Cl.

F I

C 2 3 C	16/448	(2006.01)	C 2 3 C	16/448	
C 2 3 C	16/40	(2006.01)	C 2 3 C	16/40	
C 2 3 C	16/452	(2006.01)	C 2 3 C	16/452	
H 0 1 L	21/316	(2006.01)	H 0 1 L	21/316	X

請求項の数6 (全8頁)

(21)出願番号 特願2004-14439(P2004-14439)  
 (22)出願日 平成16年1月22日(2004.1.22)  
 (65)公開番号 特開2005-206873(P2005-206873A)  
 (43)公開日 平成17年8月4日(2005.8.4)  
 審査請求日 平成16年1月22日(2004.1.22)

特許法第30条第1項適用 2003年8月30日 (社)応用物理学会発行の「2003年(平成15年)秋季第6回応用物理学会学術講演会講演予稿集第3分冊」第1025頁に発表

(73)特許権者 390014306  
 防衛省技術研究本部長  
 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町6-18-161  
 (72)発明者 高尾 寛弘  
 神奈川県横須賀市東浦賀町1-49-2-501  
 審査官 繁田 えい子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】光照射によるフッ素添加酸化ケイ素膜の形成法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

減圧した容器内に設置したSi-O-Si結合を含む化合物とC-F結合を含む化合物を、波長170nm以下の光を含む光源により露光するとともに、基体に前記光源又は別の光源からの波長170nm以下の光を照射し、前記化合物から放出される気体を利用して、フッ素が添加された酸化ケイ素膜を前記基体上に化学蒸着することを特徴とするフッ素添加酸化ケイ素膜の形成法。

【請求項2】

前記フッ素添加酸化ケイ素膜を、常温の任意の前記基体上に形成する請求項1記載のフッ素添加酸化ケイ素膜の形成法。

【請求項3】

前記フッ素添加酸化ケイ素膜を、所定のパターンに形成する請求項1又は2記載のフッ素添加酸化ケイ素膜の形成法。

【請求項4】

前記フッ素添加酸化ケイ素膜を、外部から気体を供給することなく形成する請求項1、2又は3記載のフッ素添加酸化ケイ素膜の形成法。

【請求項5】

前記化合物を露光する光エネルギー密度及び前記基体に照射する光エネルギー密度の両方を変化させることで、屈折率の異なる前記フッ素添加酸化ケイ素膜を形成する請求項1、2、3又は4記載のフッ素添加酸化ケイ素膜の形成法。

## 【請求項 6】

前記化合物を露光する光エネルギー密度及び前記基体に照射する光エネルギー密度の両方を変化させることで、誘電率の異なる前記フッ素添加酸化ケイ素膜を形成する請求項 1, 2, 3 又は 4 記載のフッ素添加酸化ケイ素膜の形成法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、電子デバイス用絶縁材料やフォトニクスを目的とした、Si-O-Si 結合を含む化合物と C-F 結合を含む化合物への光照射によるフッ素添加酸化ケイ素膜の形成法に係り、特に Si-O-Si 結合を含む化合物（例、ポリシロキサン）と C-F 結合 [ 10  
例、テフロン（商品名）] を含む化合物を、波長 170 nm 以下の光を含む光源により露光し、同化合物から放出される気体を利用して、フッ素添加酸化ケイ素膜を化学蒸着する膜形成法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、また気体を外部から導入する必要がないことから、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。

## 【背景技術】

## 【0002】

フッ素添加酸化ケイ素膜を形成する方法は、主に減圧容器内に種々の反応ガスを外部から導入し、加熱した基板上で熱分解させ膜形成する。 20

## 【0003】

従来の方法では、フッ素添加酸化ケイ素膜形成のために高温を必要とするため、その基体使用に制限があった。つまり、熱影響を受けやすい基体（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。また基板の加熱とともに多くのガス供給路を確保する必要があり、装置が複雑であった。さらに、任意のパターンに膜形成を行うためには、化学的あるいは物理的エッチングの工程を必要としていた。

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

本発明は、上記の点に鑑み、良質のフッ素添加酸化ケイ素膜を室温（常温）でかつ外部からの気体の導入なしで、形成可能な Si-O-Si 結合を含む化合物と C-F 結合を含む化合物への光照射によるフッ素添加酸化ケイ素膜の形成法を提供することを目的とする。 30

## 【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。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

上記目的を達成するために、本願請求項 1 の発明に係る Si-O-Si 結合を含む化合物と C-F 結合を含む化合物への光照射によるフッ素添加酸化ケイ素膜の形成法は、減圧した容器内に設置した Si-O-Si 結合を含む化合物と C-F 結合を含む化合物を、波長 170 nm 以下の光を含む光源により露光するとともに、基体に前記光源又は別の光源からの波長 170 nm 以下の光を照射し、前記化合物から放出される気体を利用して、フッ素が添加された酸化ケイ素膜を前記基体上に化学蒸着することを特徴としている。 40

## 【0007】

本願請求項 2 の発明に係るフッ素添加酸化ケイ素膜の形成法は、請求項 1 において、前記フッ素添加酸化ケイ素膜を、常温の任意の前記基体上に形成することを特徴としている。

## 【0009】

本願請求項 3 の発明に係るフッ素添加酸化ケイ素膜の形成法は、請求項 1 又は 2 において、前記フッ素添加酸化ケイ素膜を、所定のパターンに形成することを特徴としている。 50

## 【 0 0 1 0 】

本願請求項 4 の発明に係るフッ素添加酸化ケイ素膜の形成法は、請求項 1 , 2 又は 3 に  
おいて、前記フッ素添加酸化ケイ素膜を、外部から気体を導入することなく形成するこ  
とを特徴としている。

## 【 0 0 1 1 】

本願請求項 5 の発明に係るフッ素添加酸化ケイ素膜の形成法は、請求項 1 , 2 , 3 又は  
4 において、前記化合物を露光する光エネルギー密度及び前記基体に照射する光エネルギ  
ー密度の両方を変化させることで、屈折率の異なる前記フッ素添加酸化ケイ素膜を形成す  
ることを特徴としている。

## 【 0 0 1 2 】

本願請求項 6 の発明に係るフッ素添加酸化ケイ素膜の形成法は、請求項 1 , 2 , 3 又は  
4 において、前記化合物を露光する光エネルギー密度及び前記基体に照射する光エネルギ  
ー密度の両方を変化させることで、誘電率の異なる前記フッ素添加酸化ケイ素膜を形成す  
ることを特徴としている。

## 【 発明の効果 】

## 【 0 0 1 3 】

本発明に係る光照射によるフッ素添加酸化ケイ素膜の形成法によれば、熱の制限を受け  
ることなく任意の基体上に所望のパターンで容易に良質のフッ素添加酸化ケイ素膜が形成  
できる。このフッ素添加酸化ケイ素膜を利用して、微細な電子デバイスの絶縁層や光学素  
子等が形成可能であるため、現在のより高速な電子デバイスの製作や将来の光デバイスへ  
移行するために必要不可欠な技術となり、本発明はこれら電子及び光学分野に多大に利用  
可能である。

## 【 発明を実施するための最良の形態 】

## 【 0 0 1 4 】

以下、本発明を実施するための最良の形態として、光照射によるフッ素添加酸化ケイ素  
膜の形成法の実施の形態を図面に従って説明する。

## 【 0 0 1 5 】

図 1 は本発明に係る光照射によるフッ素添加酸化ケイ素膜の形成法の実施の形態を示す  
。この図において、1 は減圧した容器としての真空容器であり、真空ポンプ 2 で真空排気  
されるようになっている。真空容器 1 には  $MgF_2$  の光透過窓 3 が形成されている。真空  
容器 1 内には  $Si-O-Si$  結合を含む化合物として有機ポリシロキサン 10 (例えば板  
状をなしている) 及び  $C-F$  結合を含む化合物としてポリテトラフルオロエチレン 11 (例  
えば板状をなしている) が配置されるとともにケイ素基板 20 (フッ素添加酸化ケイ素  
を堆積させるための基体) が配置されている。前記  $MgF_2$  の光透過窓 3 の外側には光源  
30 (波長 170 nm 以下の光を含むもの) が設けられており、そのレーザー光が光透過  
窓 3 を通して有機ポリシロキサン 10 及びポリテトラフルオロエチレン 11 に照射される  
とともにケイ素基板 20 にも照射される配置とする。

## 【 0 0 1 6 】

有機ポリシロキサン 10 及びポリテトラフルオロエチレン 11 に照射する光として、波  
長 170 nm 以下の光を含む必要があるのは、170 nm を越える波長では  $SiO_2$  を形  
成するための気体を生成させ、選択的にフッ素のみを添加させることができないからであ  
り、光源 30 はポリシロキサンを構成している側鎖を光開裂により完全に除去し、ポリテ  
トラフルオロエチレンの側鎖を選択的に  $SiO_2$  に添加できる 170 nm 以下の波長の光  
を含む必要がある。例えば、真空紫外のレーザー光を発生可能なレーザー装置が好適に使用  
できる。

## 【 0 0 1 7 】

図 1 の構成において、光源 30 として  $F_2$  レーザー装置を用い、実質的に真空 (0.2 Torr 程度) に減圧した真空容器 1 内に有機ポリシロキサン 10 及びポリテトラフルオロエ  
チレン 11 を設置し、その表面に真空紫外  $F_2$  レーザー光 (波長 157 nm) をアブレー  
ションしきい値 (有機ポリシロキサンに対して約  $1.40 \text{ mJ/cm}^2$ 、ポリテトラフルオ

10

20

30

40

50

口エチレンに対して約  $90 \text{ mJ/cm}^2$  ) 以下で照射した。そのときの基板 20 上でのレーザーエネルギー密度は約  $18 \text{ mJ/cm}^2$ 、パルス繰り返し周波数  $20 \text{ Hz}$  及び照射時間  $15 \text{ 分}$  であった。これにより、有機ポリシロキサン 10 及びポリテトラフルオロエチレン 11 の露光部分から気体が放出され、この気体を利用して前記レーザー光の光路中に置かれたケイ素基板 20 上にフッ素添加酸化ケイ素膜を化学蒸着した。つまり、前記気体のケイ素基板 20 付近での光分解によりフッ素添加酸化ケイ素を膜堆積させた。この化学蒸着に際して前記ケイ素基板 20 の加熱や冷却は不要であり、室温（常温）で実施できる。また、外部から気体を導入する必要もない。

【 0 0 1 8 】

図 2 は、フーリエ変換赤外分光法（FT - IR）による形成膜の分析結果であり、フーリエ変換赤外吸収スペクトル図である。  $1080 \text{ cm}^{-1}$  付近に Si - O - Si 結合を示す吸収ピークは観測された。したがって、形成された膜は酸化ケイ素膜であることがわかった。

10

【 0 0 1 9 】

図 3 は、X 線光電子分光法による形成膜の分析結果であり、X 線光電子分光スペクトルの図である。ケイ素（Si）、酸素（O）及びフッ素（F）に関するピークのみが観測された。また、炭素等の不純物が混入していないことがわかった。したがって、形成された膜はフッ素のみが添加されていることがわかった。

【 0 0 2 0 】

図 4 は、X 線光電子分光法による形成膜の分析結果であり、フッ素（F 1s）のピークのみを詳細に分析した X 線光電子分光スペクトルの図である。ピーク位置が  $686.1 \text{ eV}$  であった。このピーク位置は Si - F 結合のピーク位置とよく一致する。したがって、添加されているフッ素は、Si - F 結合として存在していることがわかった。

20

【 0 0 2 1 】

図 5 は、X 線光電子分光法による形成膜の深さ方向の分析結果を示す図である。基板はケイ素基板を用いている。図 5 の横軸はアルゴンガスによるスパッタ時間（スパッタは形成膜を削った時間；つまり深さ）、縦軸は原子濃度である。形成膜中の酸素、ケイ素及びフッ素の原子濃度は、深さ方向にほぼ一様で、フッ素濃度は、約  $2\%$  であった。したがって、形成膜の化学組成は深さ方向にも一様であることが判明した。また C 1s の X 線光電子分光スペクトルから、形成膜中への炭素の混入は認められなかった。

30

【 0 0 2 2 】

図 6 は、エリプソメータによる形成膜の屈折率の測定結果を示す図である。レーザーエネルギー密度を増加すると屈折率が減少することが判明した。したがって、適当なレーザーエネルギー密度を用いることにより、所望の屈折率をもつフッ素添加酸化ケイ素膜を得ることができることがわかった。

【 0 0 2 3 】

図 7 は、形成膜の比誘電率の測定結果を示す図である。レーザーエネルギー密度を増加すると比誘電率が減少することが判明した。したがって、適当なレーザーエネルギー密度を用いることにより、所望の比誘電率をもつフッ素添加酸化ケイ素膜を得ることができることがわかった。

40

【 0 0 2 4 】

この実施の形態によれば、次の通りの効果を得ることができる。

【 0 0 2 5 】

( 1 ) 実質的に真空中に減圧した真空容器 1 内に設置した有機ポリシロキサン 10 とポリテトラフルオロエチレン 11 を、波長  $170 \text{ nm}$  以下の光を含む光源 30 により露光し、有機ポリシロキサン 10 とポリテトラフルオロエチレン 11 から放出される気体を利用することにより、光源 30 の光路中に置かれた基板上に良質のフッ素添加酸化ケイ素を化学蒸着することができる。

【 0 0 2 6 】

( 2 ) 前記フッ素添加酸化ケイ素を化学蒸着する際に、基板の加熱や冷却は不要であり、

50

室温（常温）の基板の上に成膜できる。したがって、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る。

【 0 0 2 7 】

（ 3 ）前記フッ素添加酸化ケイ素を化学蒸着する際に、外部からの気体の導入は不要であり、複雑な配管設備なしで成膜できる。したがって、場所の制約を受けることなく非常に簡単かつ容易な成膜が可能となる。

【 0 0 2 8 】

（ 4 ）光源 3 0 からの光が照射された場所のみに成膜されることから、光を整形や走査することにより、所望のパターンのフッ素添加酸化ケイ素膜を基板の上に形成できる。したがって、電子デバイス等の絶縁膜や光集積回路等を製作するための容易なかつ精密なパターンニングが可能となる。

10

【 0 0 2 9 】

（ 5 ）光エネルギー密度を変化させることによって屈折率の異なるフッ素添加酸化ケイ素膜を形成可能である。

【 0 0 3 0 】

（ 6 ）光エネルギー密度を変化させることによって誘電率の異なるフッ素添加酸化ケイ素膜を形成可能である。

【 0 0 3 1 】

なお、本発明の実施の形態においては、図 1 にフッ素添加酸化ケイ素膜を堆積させる基板 2 0 として平板状のものを図示したが、平板状に限定されず、湾曲面等を有する基体状にもフッ素添加酸化ケイ素膜を所定パターンで堆積させることが可能である。

20

【 0 0 3 2 】

また、図 1 の構成では、Si - O - Si 結合を含む化合物としての有機ポリシロキサン 1 0 と C - F 結合を含む化合物としてのポリテトラフルオロエチレン 1 1 とケイ素基板 2 0 に同時に光源 3 0 の光を照射したが、別々の光源の光を照射してもよい。この場合を図 8 に本発明の他の実施の形態として示す。

【 0 0 3 3 】

図 8 において、板状をなした有機ポリシロキサン 1 0 に対してケイ素基板 2 0 を例えば略直交配置として、有機ポリシロキサン 1 0 及びポリテトラフルオロエチレン 1 1 に波長 1 7 0 n m 以下の光を照射する光源 3 0 とは別方向（例えば略直交方向）から別の光源 3 1 により波長 1 7 0 n m 以下の光を基板 2 0 に照射する構成である。

30

【 0 0 3 4 】

なお、その他の構成は前述した実施の形態と同様であり、同一又は相当部分に同一符号を付して説明を省略する。

【 0 0 3 5 】

この図 8 では、ケイ素基板 2 0 の面積が大きい場合にも有機ポリシロキサン 1 0 やポリテトラフルオロエチレン 1 1 への光照射が妨げられることが少ないため、大きな基板面へのフッ素添加酸化ケイ素膜を能率的に化学蒸着可能な利点がある。

【 0 0 3 6 】

以上本発明の実施の形態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、変更が可能なのは当業者には自明であろう

40

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 3 7 】

【 図 1 】本発明に係る光照射によるフッ素添加酸化ケイ素膜の形成法の実施の形態を示す模式的な構成図である。

【 図 2 】本発明の実施の形態に係る形成膜について、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 】本発明の実施の形態に係る形成膜について、結合エネルギーと強度との関係を示す X 線光電子分光スペクトル図である。

50

【図 4】本発明の実施の形態に係る形成膜について、結合エネルギーと強度との関係を示す F 1sピークのみを詳細に解析した X 線光電子分光スペクトル図である。

【図 5】本発明の実施の形態に係る形成膜について、スパッタリング時間と形成膜中の原子濃度との関係を示す図である。

【図 6】本発明の実施の形態に係る形成膜について、レーザーエネルギー密度と屈折率との関係を示す図である。

【図 7】本発明の実施の形態に係る形成膜について、レーザーエネルギー密度と比誘電率との関係を示す図である。

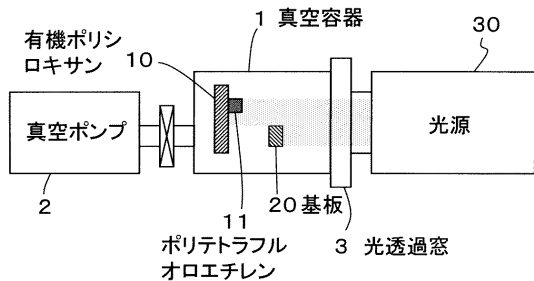
【図 8】本発明の他の実施の形態を示す模式的な構成図である。

【符号の説明】

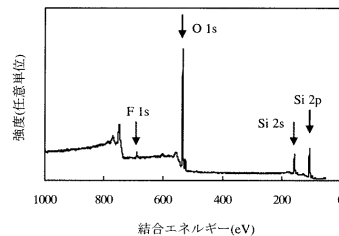
【 0 0 3 8 】

- 1 真空容器
- 2 真空ポンプ
- 3 光透過窓
- 10 有機ポリシロキサン
- 11 ポリテトラフルオロエチレン
- 20 ケイ素基板
- 30 , 31 光源

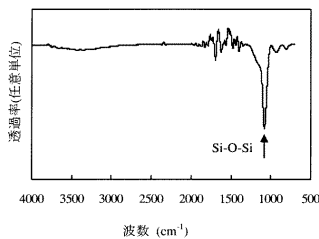
【 図 1 】



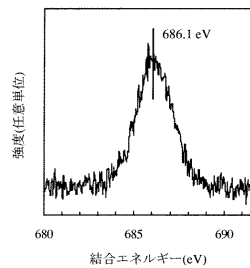
【 図 3 】



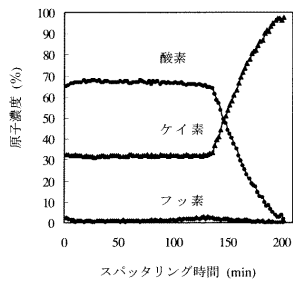
【 図 2 】



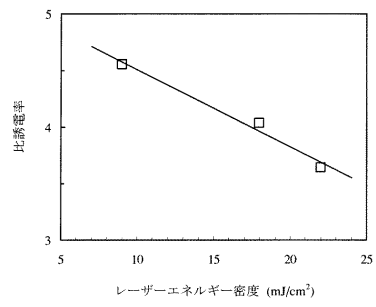
【 図 4 】



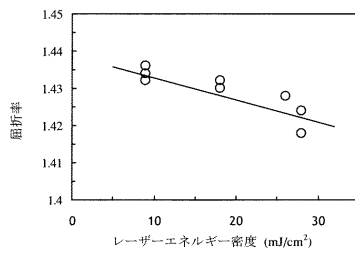
【 図 5 】



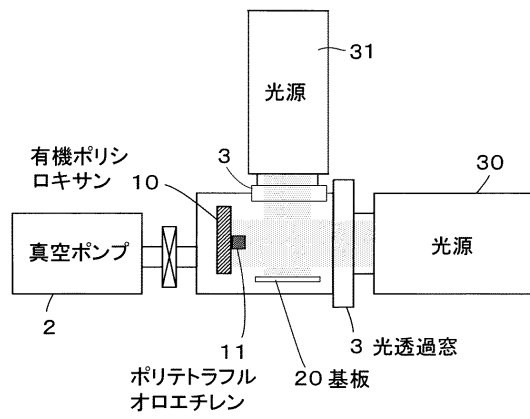
【 図 7 】



【 図 6 】



【 図 8 】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平09 - 059765 (JP, A)  
特開平10 - 096083 (JP, A)  
特開2002 - 249869 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C23C 16/00~16/56  
JSTPlus (JDream2)  
CAplus (STN)