

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5225780号
(P5225780)

(45) 発行日 平成25年7月3日(2013.7.3)

(24) 登録日 平成25年3月22日(2013.3.22)

(51) Int. Cl. F I
C 2 3 C 14/28 (2006.01) C 2 3 C 14/28 Z A A
H O 1 B 13/00 (2006.01) H O 1 B 13/00 5 6 5 D
C 2 3 C 14/06 (2006.01) C 2 3 C 14/06 S

請求項の数 4 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2008-203359 (P2008-203359)
 (22) 出願日 平成20年8月6日(2008.8.6)
 (65) 公開番号 特開2010-37615 (P2010-37615A)
 (43) 公開日 平成22年2月18日(2010.2.18)
 審査請求日 平成23年3月28日(2011.3.28)

(出願人による申告)平成19年度独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「超電導応用基盤技術研究開発」に関する委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(73) 特許権者 000002130
 住友電気工業株式会社
 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
 (73) 特許権者 391004481
 公益財団法人国際超電導産業技術研究センター
 東京都江東区東雲一丁目10番13号
 (74) 代理人 100064746
 弁理士 深見 久郎
 (74) 代理人 100085132
 弁理士 森田 俊雄
 (74) 代理人 100083703
 弁理士 仲村 義平
 (74) 代理人 100096781
 弁理士 堀井 豊

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄膜の製造方法および薄膜製造装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板を準備する工程と、
 前記基板と対向する位置にターゲット材を準備する工程と、
 前記ターゲット材にエネルギー線を照射することにより、前記ターゲット材から放出される原子を含むプラズマを形成し、前記プラズマに含まれる前記原子を前記基板表面上に供給することにより薄膜を形成する工程とを備え、

前記薄膜を形成する工程では、前記基板に隣接する領域における前記プラズマの発光強度が、当該発光強度の初期値に対して±10%の範囲に入るように、前記基板と前記ターゲット材との間の距離が調整され、

前記薄膜を形成する工程において、前記プラズマの発光強度は前記プラズマの輝度であり、

前記基板を準備する工程では帯状の基板を準備し、

前記薄膜を形成する工程では、前記帯状の基板を移動させながら前記基板の表面上に前記薄膜が形成され、

前記薄膜を形成する工程では、前記帯状の基板の走行経路を規定するための押圧部材が前記基板に接触し、前記押圧部材が移動することにより前記基板と前記ターゲット材との間の距離が調整される、薄膜の製造方法。

【請求項2】

前記薄膜を形成する工程では、超電導薄膜が形成される、請求項1に記載の薄膜の製造

方法。

【請求項 3】

前記超電導薄膜は R E 1 2 3 系酸化物超電導体からなる、請求項 2 に記載の薄膜の製造方法。

【請求項 4】

反応室と、

前記反応室の内部に配置されたターゲット材支持部材と、

前記反応室の内部において、前記ターゲット材支持部材に対向するように帯状の基板を支持する基板支持部材と、

前記ターゲット材支持部材に支持されるターゲット材に照射するエネルギー線を発生させるエネルギー線源と、

前記エネルギー線が前記ターゲット材に照射されているとき、前記ターゲット材と前記基板との間の距離を変更する変更部材と、

前記ターゲット材に前記エネルギー線を照射することにより形成される、前記ターゲット材から放出される原子を含むプラズマの発光強度を測定する測定部材と、

前記測定部材により測定された前記プラズマの発光強度のデータに基づいて、前記変更部材を制御する制御部材とを備え、

前記変更部材は、前記ターゲット材支持部材の位置を変更する部材を含み、

前記基板支持部材は、前記ターゲット材の表面に沿った方向に前記基板を移動させる搬送部材と、前記移動される前記基板の走行経路を規定するために前記基板に接触する押圧部材とを含み、

前記変更部材は、前記押圧部材の位置を変更する部材を含む、薄膜製造装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、薄膜の製造方法および薄膜製造装置に関し、より特定的には、レーザを用いる薄膜の製造方法および薄膜製造装置に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、レーザ蒸着法やレーザを用いたスパッタリング法などの薄膜の製造方法および薄膜製造装置が知られている。このような薄膜の製造方法では、薄膜の成膜処理を長時間続けると、反応室のレーザ入射窓にターゲット材から飛散した粒子が付着することにより、ターゲット材に入射するレーザ光のパワーが低下するという問題があった。このようにレーザ光のパワーが低下すると均質な薄膜を形成することができない。このような問題に対応するため、特許第 2 8 9 5 6 8 3 号明細書（以下、特許文献 1 と呼ぶ）では、レーザ入射窓の内側に回転式のレーザ透過性板材を配置し、粒子が直接レーザ入射窓に付着することを防止することが提案されている。

【特許文献 1】特許第 2 8 9 5 6 8 3 号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

しかし、上述した従来の薄膜の製造方法および薄膜製造装置について発明者が詳細に検討したところ、形成する薄膜の均質性について更なる改善の余地があることが分かった。すなわち、上述のような従来の薄膜の製造方法および薄膜製造装置では、薄膜の形成を長時間続けると、ターゲット材においてレーザ光を照射された部分が凹形状となる。これは、レーザ光の照射によりターゲット材の表面が部分的に粒子として飛散することにより、当該表面が凹形状となるためである。このようにターゲット材の表面がレーザ光の照射により凹形状となると、ターゲット材においてレーザ光が照射される部分（凹形状となった部分）と、成膜対象物である基板との間の距離が大きくなり、結果的に基板表面での成膜条件が変化する。この結果、長時間成膜を続けた場合において、基板表面に形成される薄

10

20

30

40

50

膜の均質性が低下することになっていた。

【0004】

また、上述した従来の薄膜製造装置のように、レーザ入射窓の内側に回転式のレーザ透過性板材を配置した場合であっても、成膜を長時間続けると当該レーザ透過性板材の表面に飛散した粒子が徐々に付着する。この結果、レーザ入射窓およびレーザ透過性板材を透過するレーザ光のパワーが低下し、やはり基板表面での成膜条件が変化する。この場合も、長時間成膜を続けた場合において、基板表面に形成される薄膜の均質性が低下することになっていた。

【0005】

この発明は、上記のような課題を解決するために成されたものであり、この発明の目的は、均質な薄膜を長時間に渡って形成することが可能な薄膜の製造方法および薄膜製造装置を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

この発明に従った薄膜の製造方法は、基板を準備する工程と、基板と対向する位置にターゲット材を準備する工程と、ターゲット材にエネルギー線を照射することにより、ターゲット材から放出される原子を含むプラズマを形成し、プラズマに含まれる原子を基板表面上に供給することにより薄膜を形成する工程とを備える。薄膜を形成する工程では、基板に隣接する領域におけるプラズマの発光強度が、当該発光強度の初期値に対して $\pm 10\%$ の範囲に入るように、基板とターゲット材との間の距離が調整される。薄膜を形成する工程において、プラズマの発光強度はプラズマの輝度である。基板を準備する工程では帯状の基板を準備する。薄膜を形成する工程では、帯状の基板を移動させながら基板の表面上に薄膜が形成される。薄膜を形成する工程では、帯状の基板の走行経路を規定するための押圧部材が基板に接触し、押圧部材が移動することにより基板とターゲット材との間の距離が調整される。

【0007】

ここで、成膜を長時間続けた場合には、ターゲット材の表面がエネルギー線の照射により凹形状となったり、エネルギー線をターゲット材に照射するための透過窓に飛散した原子が付着したりすることによりターゲット材に照射されるエネルギー線のパワーが変化する。この場合、ターゲット材から放出される原子を含むプラズマ（ブルーム）のサイズが小さくなり、結果的に成膜対象物である基板表面での成膜条件が変化する。そこで、本発明では上述のようにプラズマの状態を発光強度で検知し、当該発光強度に応じて基板とターゲット材との間の距離を調節する。たとえば、ブルームが小さくなった場合には、基板とターゲット材との間の距離をより小さくすることで、基板表面近傍でのブルームの条件を成膜開始当初と同様に維持する、といった対応が考えられる。このようにすれば、成膜を長時間続けた場合であっても、基板表面での成膜条件を成膜開始時の条件に近似した条件に維持することができる。このため、均質な薄膜を長時間に渡って形成することができる。

【0008】

ここで、エネルギー線とは、たとえばレーザ光や電子線など、ターゲット材に照射されることにより当該ターゲット材の表面を構成する原子を飛散させてプラズマを形成することが可能な電磁波および粒子線を意味する。

【0009】

この発明に従った薄膜製造装置は、反応室と、ターゲット材支持部材と、基板支持部材と、エネルギー線源と、変更部材と、測定部材と、制御部材とを備える。ターゲット材支持部材は反応室の内部に配置される。基板支持部材は、反応室の内部において、ターゲット材支持部材に対向するように帯状の基板を支持する。エネルギー線源は、ターゲット材支持部材に支持されるターゲット材に照射するエネルギー線を発生させる。変更部材は、エネルギー線がターゲット材に照射されているとき、ターゲット材と基板との間の距離を変更する。測定部材は、ターゲット材にエネルギー線を照射することにより形成される、

10

20

30

40

50

ターゲット材から放出される原子を含むプラズマの発光強度を測定する。制御部材は、測定部材により測定されたプラズマの発光強度のデータに基づいて、変更部材を制御する。変更部材は、ターゲット材支持部材の位置を変更する部材を含む。基板支持部材は、ターゲット材の表面に沿った方向に基板を移動させる搬送部材と、移動される基板の走行経路を規定するために基板に接触する押圧部材とを含む。変更部材は、押圧部材の位置を変更する部材を含む。

【 0 0 1 0 】

このようにすれば、エネルギー線がターゲット材に照射されることにより、ターゲット材から飛散する原子を含むプラズマが形成され、当該プラズマから基板表面に当該原子が供給されることで薄膜が形成される。そして、薄膜形成時に、プラズマの状態（すなわち成膜条件）がほぼ一定になるようにターゲット材と基板との間の距離を変更できるので、長時間成膜処理を行なう場合でも、均質な薄膜を形成することができる。

10

【 発 明 の 効 果 】

【 0 0 1 1 】

この発明によれば、均質な薄膜を長時間に渡って形成することができる。

【 発 明 を 実 施 す る た め の 最 良 の 形 態 】

【 0 0 1 2 】

以下、図面に基づいて本発明の実施の形態を説明する。なお、以下の図面において同一または相当する部分には同一の参照番号を付しその説明は繰返さない。

【 0 0 1 3 】

図 1 は、本発明に従った薄膜の製造方法を説明するためのフローチャートである。図 2 は、図 1 に示した成膜工程の内容を説明するためのフローチャートである。図 3 は、図 1 および図 2 に示した薄膜の製造方法を実施する薄膜製造装置を説明するための模式図である。図 1 ~ 図 3 を参照して、本発明に従った薄膜の製造方法および薄膜製造装置を説明する。

20

【 0 0 1 4 】

図 1 および図 2 を参照して、本発明による薄膜の製造方法では、まず基板準備工程（S 1 0）を実施する。具体的には、薄膜を表面に形成すべき基板を準備するとともに、後述する薄膜製造装置のチャンバ内に基板を配置する。この結果、ターゲット材と対向する位置に基板が配置されることになる。

30

【 0 0 1 5 】

次に、成膜工程（S 2 0）を実施する。具体的には、図 2 に示すような工程を実施する。ここで、成膜工程（S 2 0）を説明するのに先立ち、図 1 および図 2 に示した薄膜の製造方法を実施する薄膜製造装置の構成を図 3 を参照しながら説明する。

【 0 0 1 6 】

図 3 に示すように、薄膜製造装置 1 は、反応室としてのチャンバ 2 と、ターゲット材支持部材としてのターゲット材用架台 7 と、基板支持部材としての基板用架台 1 1 と、エネルギー線源としてのレーザ発振部 4 と、変更部材としての昇降部材 9、1 3 および支柱 8、1 2 と、測定部材 1 7 と、制御部材としての制御部 1 9 および解析部 1 8 を備える。ターゲット材 6 を保持するターゲット材用架台 7 は、チャンバ 2 の内部に配置される。具体的には、ターゲット材用架台 7 の裏面側（ターゲット材 6 を保持する表面と反対側の裏面側）には支柱 8 の一方端部が接続固定されている。当該支柱 8 の他方端部は昇降部材 9 に接続される。昇降部材 9 はチャンバ 2 の底壁に固定されている。昇降部材 9 は支柱 8 を矢印 2 1 に示す方向に移動させることが可能になっている。このような昇降部材 9 の動作により、ターゲット材用架台 7 は矢印 2 1 に示す方向に移動可能になっている。なお、ターゲット材用架台 7 に保持されるターゲット材 6 としては、たとえば超電導体、より好ましくは酸化物超電導体、さらに好ましくは R E 1 2 3 系酸化物超電導体からなっている。ここで、R E 1 2 3 系酸化物超電導体とは、一般式 R E B a ₂ C u ₃ O _x（R E はたとえば Y、G d、S m などの希土類元素の 1 種又は 2 種以上の元素を示す）で表される酸化物超電導体である。

40

50

【 0 0 1 7 】

基板用架台 1 1 は、チャンバ 2 の内部において、ターゲット材用架台 7 に対向するように基板 1 0 を支持する。そのため、基板用架台 1 1 はターゲット材用架台 7 と対向する位置に配置される。また、基板用架台 1 1 の裏面側（基板 1 0 を保持する表面と反対側の裏面側）には支柱 1 2 の一方端部が接続されている。支柱 1 2 の他方端部は昇降部材 1 3 に接続される。昇降部材 1 3 はチャンバ 2 の上壁（底壁と対向する壁）に固定されている。昇降部材 1 3 は支柱 1 2 を矢印 2 2 に示す方向に移動させることが可能になっている。このような昇降部材 1 3 の動作により、基板用架台 1 1 は矢印 2 2 に示す方向に移動可能になっている。また、基板用架台 1 1 には、図示しないが基板 1 0 を加熱するためのヒータが設置されている。

10

【 0 0 1 8 】

レーザ発振部 4 は、ターゲット材用架台 7 に支持されるターゲット材 6 に照射するエネルギー線としてのレーザ光を発生させる。つまり、レーザ発振部 4 において発振したレーザ光は、矢印 5 に示すようにチャンバ 2 の壁に配置された窓部材 3 を透過してターゲット材 6 の表面に照射される。なお、窓部材 3 は、チャンバ 2 の側壁に形成された窓用凹部 1 4（外側に凸形状となった凹部）の最外周部に形成された開口部を塞ぐように設置されている。窓部材 3 はレーザ光を透過可能な材料により構成される。

【 0 0 1 9 】

変更部材を構成する昇降部材 9、1 3 は、レーザ光がターゲット材 6 に照射されているとき、それぞれ支柱 8、1 2 を矢印 2 1、2 2 に示す方向に移動させることによりターゲット材 6 と基板 1 0 との間の距離を変更可能になっている。このため、薄膜形成時に、後述するようにブルーム 2 0 の状態（すなわち成膜条件）がほぼ一定になるようにターゲット材 6 と基板 1 0 との間の距離を変更できるので、長時間成膜処理を行なう場合でも、均質な薄膜を形成することができる。

20

【 0 0 2 0 】

測定部材 1 7 は、チャンバ 2 の側壁に配置された窓部材 1 6 と対向する位置に配置されている。窓部材 1 6 は、チャンバ 2 の側壁に形成された窓用凹部 1 5 の最外周部における開口を塞ぐように配置されている。測定部材 1 7 は、レーザ光がターゲット材 6 に照射されることにより形成されるプラズマ（ブルーム 2 0）の先端部（基板 1 0 寄りの領域）を測定可能な位置に配置されている。測定部材 1 7 は、ターゲット材 6 にレーザ光を照射することにより形成される、ターゲット材 6 から放出される原子を含むプラズマの発光強度を測定する。測定部材 1 7 は解析部 1 8 に接続されている。なお、プラズマ（ブルーム 2 0）の発光強度として輝度を測定する場合には、測定部材 1 7 としては輝度計を用いることができる。

30

【 0 0 2 1 】

解析部 1 8 では、測定部材 1 7 から出力される測定結果（ブルーム 2 0 の発光強度を示す輝度などのデータ）を所定の基準値と対比し、その結果を制御部 1 9 に出力する。解析部 1 8 に接続された制御部 1 9 は、昇降部材 9、1 3 およびレーザ発振部 4 に接続されている。制御部 1 9 は、測定部材 1 7 により測定されたブルーム 2 0 の発光強度のデータに基づいて、昇降部材 9、1 3 の少なくともいずれか一方を制御する。また、制御部 1 9 は当該データに基づいてレーザ発振部 4 での出力を制御してもよい。

40

【 0 0 2 2 】

図 1 および図 2 に示した薄膜の製造方法において、図 3 に示した薄膜製造装置 1 のチャンバ 2 内に配置された基板 1 0（基板用架台 1 1 に搭載された基板 1 0）に対しては、図 2 に示すような工程により薄膜を形成する。以下、具体的に成膜工程（S 2 0）を説明する。

【 0 0 2 3 】

成膜工程（S 2 0）では、図 2 に示すようにまずレーザ発振工程（S 2 1）を実施する。この工程（S 2 1）では、制御部 1 9 により制御信号がレーザ発振部 4 に入力されることにより、レーザ発振部 4 からレーザ光が発振される。発振されたレーザ光は、図 3 に示

50

すように窓部材3を介してチャンバ2の内部に照射される。レーザ光は図3に示すようにチャンバ2内部のターゲット材6表面に入射する。

【0024】

このようにレーザ光がターゲット材6の表面に照射されることにより、ターゲット材6の表面上(ターゲット材6と基板10との間の空間)にはプラズマ(ブルーム20)が形成される。ブルーム20は、ターゲット材6表面から放出された原子を含む。このブルーム20は図3に示すように基板10の近傍まで延びるように形成される。そして、ブルーム20から放出される原子が基板10の表面(ターゲット材6と対向する表面)上に付着し、薄膜24が形成される。

【0025】

次に、プラズマ(ブルーム20)の発光強度測定工程(S22)を実施する。具体的には、レーザ光を照射しながら(つまり基板10の表面に成膜処理を行ないながら)、測定部材17によりブルーム20の発光強度を測定する。ここで、発光強度としてはブルーム20の輝度を測定する。また、測定位置としては、図4に示すように基板10の膜が形成される表面近傍であることが好ましい。ここで、図4は、ブルーム20の測定位置を説明するための模式図である。

【0026】

図4に示すように、測定部材17(図3参照)によるブルーム20の測定対象領域23は、基板10の表面近傍の領域である。具体的には、測定対象領域23は基板10においてターゲット材6に対向する表面から5mmだけ離れた位置におけるブルーム20の中央点を中心として半径5mmの円形領域としてもよい。また、測定対象領域23を、基板10の表面から所定の距離L1内に配置してもよい。この場合、L1はたとえば基板10とターゲット材6との間の距離L0の1/3以下、より好ましくは1/4以下とする。また、測定対象領域23の位置は、ブルーム20の全長の先端側(基板10側)であってブルーム20の全長の1/3の領域としてもよい。

【0027】

次に、図2に示すように発光強度が所定の範囲に入っているかどうかを判断する工程(S23)を実施する。この工程(S23)では、測定部材17により測定したブルーム20の発光強度(たとえば輝度)の値が、予め設定した基準値範囲に入っているかどうかを判断する。予め設定した基準範囲は、たとえば事前に実験などで決定しておいてもよいし、レーザ発振を開始してから所定時間(たとえば10秒)経過した後の発光強度の値を基準値として、当該基準値の±10%以内の範囲を基準範囲と設定してもよい。また、この工程(S23)は、図3に示した解析部18において実施してもよいが制御部19において実施してもよい。

【0028】

上記工程(S23)において、YESと判断された場合には、成膜の終了条件が成立したかどうかを判断する工程(S25)へ進む。一方、工程(S23)においてNOと判断された(ブルーム20の発光強度が基準範囲から外れた)場合には、位置調整工程(S24)が実施される。

【0029】

この位置調整工程(S24)では、具体的には制御部19からの制御信号により昇降部材9、13が制御され、ターゲット材用架台7および基板用架台11の位置が変更される。この結果、ターゲット材6と基板10との間の距離が変更される。たとえば、ブルーム20の発光強度が基準範囲の下限を外れた場合には、ターゲット材6と基板10との間の距離をより短くするように昇降部材9、13が制御される。また、ブルーム20の発光強度が基準範囲の上限を外れた場合には、ターゲット材6と基板10との間の距離をより長くするように昇降部材9、13が制御される。このとき、昇降部材9、13によりターゲット材用架台7および基板用架台11が移動される距離としては、予め1回当たりの基準距離を決定しておいてもよい。

【0030】

10

20

30

40

50

また、ターゲット材 6 と基板 10 との間の距離を変更するため、昇降部材 9、13 のいずれか一方のみを動作させてもよい。このとき、動作させる昇降部材 9、13 のいずれか一方のみをチャンバ 2 内に配置し、他方の昇降部材はチャンバ内に配置しない構成としてもよい。

【0031】

このようにすれば、ブルーム 20 の発光強度をほぼ一定に保つことができる。ブルーム 20 の発光強度は、ブルーム 20 の状態を反映しており、結果的に基板 10 表面での薄膜の成膜条件と相関がある。そのため、上記のような制御により基板 10 表面での成膜条件をほぼ一定に保つことができる。

【0032】

位置調整工程 (S24) の次に (あるいは工程 (S23) において YES と判断された場合には)、上述した成膜の終了条件が成立したかどうかを判断する工程 (S25) が実施される。具体的には、たとえば予め設定した成膜時間 (レーザ発振を開始してから経過時間) が経過したかどうかを判定する。なお、基板 10 の表面に形成される薄膜の膜厚をリアルタイムで測定し、当該膜厚が目的とした厚みに到達したかどうかを判断するようにしてもよい。この工程 (S25) において、NO と判断されると、再び上記工程 (S21) 以下の工程を繰り返す。一方、工程 (S25) において YES と判断された場合には、成膜工程が終了する。このようにして、基板 10 の表面に長時間に渡って成膜処理を行なう場合でも、成膜条件を安定させて均質な薄膜を形成することができる。

【0033】

なお、上述した工程では、ブルーム 20 の発光強度として輝度を測定したが、輝度に代えてブルーム 20 の原子スペクトル強度を測定してもよい。ここで、原子スペクトル強度とは、ブルーム 20 から放射される光をスペクトルに分光し、分光後の所定の波長 (好ましくは成膜に関わる原子に起因する光の波長) の光の強度をいう。図 5 を参照して、より詳しく説明する。図 5 は、原子スペクトル強度を説明するための模式図である。

【0034】

図 5 は、ブルーム 20 から放射される光を分光して得られるスペクトルの一例を示す。図 5 では、横軸が光の波長を示し、縦軸が各波長の光の強度を示している。図 5 においては、ターゲット材 6 からブルーム 20 中に供給された原子に対応する波長の光を示すピーク 25 ~ 27 が表わされている。そして、これらのピーク 25 ~ 27 のうち、着目する原子に対応する波長の光のピーク (データ) の強度のデータを図 2 に示した工程 (S22) で得るようにしてもよい。そして、上記強度の基準範囲を予め設定しておき、測定された強度が基準範囲に入っているかどうかを工程 (S23) において判断してもよい。

【0035】

この場合、図 3 に示した薄膜製造装置 1 における測定部材 17 としては、たとえば分光光度計などを用いることができる。具体的には、ブルーム 20 からの光を CCD カメラなどの撮像素子で取込み、当該光を分光器で波長スペクトルのデータとした上で、着目する原子に対応する波長の光の強度 (ピークの高さ) を発光強度としてモニターしてもよい。

【0036】

図 6 は、図 3 に示した本発明による薄膜製造装置の変形例を示す模式図である。図 6 を参照して、本発明による薄膜製造装置の変形例を説明する。

【0037】

図 6 に示した薄膜製造装置 1 は、基本的には図 3 に示した薄膜製造装置 1 と同様の構成を備えるが、薄膜を形成する対象物である基板 10 として帯状の基板 10 を用いる点、および当該帯状の基板 10 を保持する部分の構成が図 3 に示した薄膜製造装置とは異なっている。具体的には、図 6 に示した薄膜製造装置 1 では、基板支持部材として、チャンバ 2 の内壁に回転可能に配置された、処理前の基板 10 を保持する払出リール 31 と、払出リール 31 から払出された帯状の基板 10 に薄膜が形成された後、当該薄膜付の基板 10 が巻取られる巻取リール 32 と、払出リール 31 から巻取リール 32 まで走行する基板 10 のうち、ブルーム 20 と対向する部分 (またはターゲット材 6 と対向する部分) の位置を

10

20

30

40

50

矢印 2 2 に示す方向に移動させるための押圧部材 3 5 と、図示しない基板 1 0 加熱用のヒータとからなる搬送機構が設置されている。なお、押圧部材 3 5 において、基板 1 0 の裏面（ターゲット材 6 側の表面と反対側の面）側に接触する表面は、図 6 に示すように緩やかな曲面状になっていてもよいが、平坦な表面となってもよい。また、基板 1 0 との接触抵抗を低減するため、押圧部材 3 5 において基板 1 0 の裏面と接触する表面側には、たとえばガイドロールなどの回転部材を配置してもよい。

【 0 0 3 8 】

払出リール 3 1 および巻取リール 3 2 はいずれもチャンバ 2 に接続されている。押圧部材 3 5 は支柱 1 2 の一方端部と接続されている。そのため、昇降部材 1 3 が動作することにより、押圧部材 3 5 は矢印 2 2 に示した方向に移動可能となっている。

10

【 0 0 3 9 】

図 6 に示すように、払出リール 3 1 と巻取リール 3 2 とはブルーム 2 0 が形成される領域（ターゲット材 6 の正面に位置する領域）を挟むように配置される。払出リール 3 1 と巻取リール 3 2 との間には、基板 1 0 の走行経路を規定するための押圧部材 3 5 が配置されている。押圧部材 3 5 により案内される（つまり押圧部材 3 5 によりターゲット材 6 との間の距離が規定される）基板 1 0 の表面は、ブルーム 2 0 と対向する（つまりターゲット材 6 においてレーザー光が照射される表面と対向する）。このため、押圧部材 3 5 により案内される部分において、基板 1 0 の表面には薄膜が形成される。なお、レーザー発振部 4 でのレーザー光の発振が開始されると同時に払出リール 3 1 および巻取リール 3 2 の回転が開始される。この結果、払出リール 3 1 および巻取リール 3 2 の間において表面に薄膜が形成された基板 1 0 が連続的に巻取リール 3 2 に巻取られる。このようにして、長尺の帯状である基板 1 0 の表面に薄膜を形成することができる。そして、このように長尺の基板 1 0 について薄膜を形成するために長時間の成膜処理を行なう場合には、本発明のようにブルーム 2 0 の発光強度に応じて基板 1 0 とターゲット材 6 との間の距離を調整することにより成膜条件をほぼ一定に保つことが、均質な薄膜の形成に特に効果的である。

20

【 0 0 4 0 】

上述した実施の形態と一部重複する部分もあるが、本発明の特徴的な構成を以下に列挙する。

【 0 0 4 1 】

この発明に従った薄膜の製造方法は、図 1 および図 2 に示すように、基板を準備する工程（基板準備工程（S 1 0））と、基板 1 0 と対向する位置にターゲット材 6 を準備する工程（基板準備工程（S 1 0））と、ターゲット材 6 にエネルギー線としてのレーザー光を照射することにより、ターゲット材 6 から放出される原子を含むプラズマ（ブルーム 2 0）を形成し、ブルーム 2 0 に含まれる原子を基板 1 0 表面上に供給することにより薄膜 2 4 を形成する工程（成膜工程（S 2 0））とを備える。成膜工程（S 2 0）では、ブルーム 2 0 の発光強度に応じて基板 1 0 とターゲット材 6 との間の距離が調整される。

30

【 0 0 4 2 】

このようにすれば、ブルーム 2 0 の状態を発光強度で検知し、当該発光強度に応じて基板 1 0 とターゲット材 6 との間の距離を調整するので、成膜を長時間続けた場合であっても、基板 1 0 表面での成膜条件を成膜開始時の条件に近似した条件に維持することができる。このため、均質な薄膜（膜厚や結晶性が均質な薄膜）を長時間に渡って形成することができる。

40

【 0 0 4 3 】

上記薄膜の製造方法では、成膜工程（S 2 0）において、ブルーム 2 0 の発光強度はブルーム 2 0 の輝度（単位： cd/cm^2 ）であってもよい。たとえば、当該ブルーム 2 0 の輝度が薄膜製造開始時の輝度（たとえば薄膜製造開始後所定時間経過後（たとえば 1 0 秒後）のブルーム 2 0 の輝度）とほぼ同程度となるように、基板 1 0 とターゲット材 6 との間の距離を変更することができる。この場合、ブルーム 2 0 の明るさを示す輝度を測定対象とするため、比較的簡単な測定装置でブルーム 2 0 の発光強度を測定することができる。この結果、薄膜製造装置 1 の装置構成を簡略化できるため、薄膜の製造コストの増大

50

を抑制できる。

【 0 0 4 4 】

上記薄膜の製造方法では、成膜工程（S 2 0）において、プルーム 2 0 の発光強度は図 5 に示すようなプルーム 2 0 の原子スペクトル強度（特定の波長の光の強度）であってもよい。当該プルーム 2 0 の特定の原子スペクトル強度が薄膜製造開始時の強度（たとえば薄膜製造開始後所定時間経過後（たとえば 1 0 秒後）の原子スペクトル強度）とほぼ同程度となるように、基板 1 0 とターゲット材 6 との間の距離を変更することができる。この場合、プルーム 2 0 中に含まれる原子に応じて特定の波長の光が観測されるため、薄膜 2 4 の製造に係する（薄膜 2 4 の材料となる）原子に対応する波長の光についての強度（図 5 のピークの高さに対応する原子スペクトル強度）を測定することで、薄膜の製造に直接関連するプルーム 2 0 の状態を検出することができる。このため、薄膜 2 4 の製造条件をより高い精度で調整することができる。この結果、形成される薄膜 2 4 について、成膜時間が長くなっても一定の膜質を確実に維持することができる。

10

【 0 0 4 5 】

上記薄膜の製造方法において、成膜工程（S 2 0）では、図 4 に示すように基板 1 0 に隣接する領域におけるプルーム 2 0 の発光強度に応じて基板 1 0 とターゲット材 6 との間の距離が調整されてもよい。この場合、基板 1 0 の表面に形成される薄膜の成膜条件に最も直接的に影響を及ぼすと考えられる、基板 1 0 に隣接する領域におけるプルーム 2 0 の発光強度を測定対象とすることで、成膜条件をより正確に反映したプルーム 2 0 の発光強度のデータを得ることができる。このため、成膜条件をより高い精度で調整することができる。この結果、形成される薄膜 2 4 について、成膜時間が長くなっても一定の膜質を確実に維持することができる。

20

【 0 0 4 6 】

上記薄膜の製造方法において、成膜工程（S 2 0）では、図 2 に示した工程（S 2 2）～工程（S 2 4）により、図 4 に示すように基板 1 0 に隣接する領域におけるプルーム 2 0 の発光強度が、発光強度の初期値に対して ± 1 0 % の範囲に入るように、基板 1 0 とターゲット材 6 との間の距離が調整される。この場合、プルーム 2 0 の状態を初期状態（成膜を開始した時点から所定時間（たとえば 1 0 秒）経過したときのプルーム 2 0 の状態）とほぼ同等に維持することができる。この結果、成膜条件を長時間に渡ってほぼ一定に保つことができる。

30

【 0 0 4 7 】

上記薄膜の製造方法において、成膜工程（S 2 0）では、薄膜 2 4 として超電導薄膜が形成されてもよい。この場合、特性の均質な超電導薄膜を長時間に渡って形成することができる。また、上記薄膜の製造方法において、基板準備工程（S 1 0）では図 6 に示すように帯状の基板 1 0 を準備してもよい。成膜工程（S 2 0）では、図 6 で説明したように帯状の基板 1 0 を移動させながら基板 1 0 の表面上に超電導薄膜を形成してもよい。この場合、帯状の基板 1 0 の表面に、広い面積に渡って均質な超電導薄膜を形成することができる。このため、特性の優れた超電導薄膜線材を得ることができる。

【 0 0 4 8 】

上記薄膜の製造方法において、超電導薄膜は R E 1 2 3 系酸化物超電導体からなってもよい。この場合、R E 1 2 3 系酸化物超電導体からなる均質な薄膜または当該薄膜を用いた超電導線材を形成することができる。

40

【 0 0 4 9 】

この発明に従った薄膜製造装置 1 は、反応室としてのチャンバ 2 と、ターゲット材支持部材としてのターゲット材用架台 7 と、基板支持部材としての基板用架台 1 1（図 3 参照）または図 6 に示した押圧部材 3 5 を含む搬送機構と、エネルギー線源としてのレーザ発振部 4 と、変更部材としての昇降部材 9、1 3 および支柱 8、1 2 とを備える。ターゲット材用架台 7 はチャンバ 2 の内部に配置される。基板用架台 1 1 は、チャンバ 2 の内部において、ターゲット材用架台 7 に対向するように基板 1 0 を支持する。レーザ発振部 4 は、ターゲット材用架台 7 に支持されるターゲット材 6 に照射するエネルギー線としてのレ

50

ーザ光を発生させる。昇降部材 9、13 および支柱 8、12 は、レーザー光がターゲット材 6 に照射されているとき（つまり成膜処理が行なわれているとき）、ターゲット材 6 と基板 10 との間の距離を変更する。

【0050】

このようにすれば、レーザー光がターゲット材 6 に照射されることにより、ターゲット材 6 から飛散する原子を含むプルーム 20 が形成され、当該プルーム 20 から基板 10 表面に原子が供給されることで薄膜 24 が形成される。そして、薄膜 24 形成時に、プルーム 20 の状態（すなわち成膜条件）がほぼ一定になるようにターゲット材 6 と基板 10 との間の距離を変更できるので、長時間成膜処理を行なう場合でも、均質な薄膜 24 を形成することができる。

10

【0051】

上記薄膜製造装置 1 は、ターゲット材 6 にレーザー光を照射することにより形成される、ターゲット材 6 から放出される原子を含むプルーム 20 の発光強度を測定する測定部材 17 を更に備えている。この場合、測定部材 17 によって測定されるプルーム 20 の発光強度に応じて、昇降部材 9、13 を制御することによりターゲット材 6 と基板 10 との間の距離を調整できる。この結果、プルーム 20 の状態（成膜条件）をほぼ一定に保つことができる。このため、長時間に渡って均質な薄膜 24 を形成することができる。

【0052】

上記薄膜製造装置 1 は、測定部材 17 により測定されたプルーム 20 の発光強度のデータに基づいて、昇降部材 9、13 を制御する制御部 19 を更に備えている。この場合、制御部 19 を用いてプルーム 20 の発光強度のデータに応じて昇降部材 9、13 を制御できるので、プルーム 20 の状態（成膜条件）の調整を自動的に行なうことができる。

20

【0053】

上記薄膜製造装置 1 において、昇降部材 9、13 は、ターゲット材用架台 7 の位置を変更する昇降部材 9 を含む。この場合、たとえば基板 10 の位置を固定する装置構成であっても、ターゲット材 6 の位置を調整することによりターゲット材 6 と基板 10 との間の距離を変更できる。たとえば、図 6 に示すように基板支持部材として帯状の基板 10 をターゲット材 6 の表面に対してほぼ平行に走行させるような装置を用いる場合、当該装置全体を図 6 の矢印 22 に示す方向に移動させることは薄膜製造装置 1 の構成の複雑化に繋がる。このような場合には、基板支持部材としての押圧部材 35 などをチャンバ 2 に対して固定する（たとえばチャンバ 2 の上壁に直接押圧部材 35 を固定する）一方で、ターゲット材用架台 7 の位置を昇降部材 9 によって変更してもよい。このようにしてターゲット材 6 と基板 10 との間の距離を変更すれば、薄膜製造装置 1 の構成が過度に複雑化することを防止できる。

30

【0054】

上記薄膜製造装置 1 において、昇降部材 9、13 は、基板用架台 11 の位置を変更する昇降部材 13 を含む。この場合、ターゲット材 6 の位置を固定する装置構成（たとえばターゲット材用架台 7 をチャンバ 2 の壁面に直接接続する構成）であっても、基板 10 の位置を調整することによりターゲット材 6 と基板 10 との間の距離を変更することができる。

40

【0055】

上記薄膜製造装置 1 において、図 6 に示すように、押圧部材 35 を含む搬送機構は、ターゲット材 6 の表面に沿った方向に基板 10 を移動させる搬送部材としての払出リール 31 および巻取リール 32 を含んでいてもよい。この場合、基板 10 として長尺の帯状部材を用いることができる。すなわち、搬送部材（払出リール 31、巻取リール 32 および押圧部材 35）により帯状部材である基板 10 を、ターゲット材 6 の表面に沿った方向に移動させる（走行させる）ことにより、基板 10 の延在方向に沿って基板 10 全面に薄膜を形成することができる。そして、本発明による薄膜製造装置 1 では、長時間に渡って薄膜の製造条件をほぼ一定に保つことができるため、帯状部材である基板 10 の全長に渡って、均質な薄膜を形成することができる。

50

【0056】

(実施例)

本発明の効果を確認するために、本発明に従った方法および比較例の方法を用いて、レーザー蒸着法により帯状の基板の表面に超電導薄膜を形成する実験を行なった。

【0057】

(試料)

基板：

表面に超電導薄膜を形成するための基板として、長さが100m、幅が10mm、厚みが0.1mmであって、材質がニッケル系合金からなり表面に酸化セリウムの中層を0.1 μ m形成した帯状の配向基板を2本(実施例の試料および比較例の試料の合計2本)準備した。

10

【0058】

(実験内容)

使用装置：

図6に示した構成の薄膜製造装置を用いた。

【0059】

実施例の成膜条件：

ターゲット材を構成する材料としては $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ を用いた。また、ターゲット材に照射するレーザー光の条件については、レーザー光の波長を248nm、出射エネルギーを1000mJ、繰返し周波数を150Hzとした。また、チャンバ中の雰囲気ガスを酸素ガス、雰囲気圧力を200mTorrとした。また、成膜温度(成膜時の基板の加熱温度)を750とした。

20

【0060】

また、基板の搬送速度を10m/hとした。このため、基板全長について成膜処理を行なうために要する時間は10時間となる。

【0061】

また、成膜開始時の基板とターゲット材との間の距離は65mmとした。さらに、測定部材として輝度計を用い、プルームの基板近傍領域(基板表面から5mmの位置を中心とした半径5mmの領域)の輝度を測定した。成膜開始時の当該輝度は4500cd/m²であった。その後、当該輝度の値が4500cd/m²の $\pm 10\%$ 以内になるように、ターゲット材を基板側に徐々に移動させた。具体的には、1時間毎に0.2mm、ターゲット材を基板側に近づけることにより、プルームの輝度が上述した数値範囲内となるようにした。この結果、成膜処理の終了時(成膜開始から10時間後)にはターゲット材と基板との間の距離は63mmとなった。

30

【0062】

比較例の成膜条件：

基本的に、上述した実施例の成膜条件と同様とした。ただし、ターゲット材と基板との間の距離は、成膜開始時に65mmに設定したあと、固定した。この結果、成膜開始時におけるプルームの輝度は4500cd/m²であったが、成膜処理の終了時には3600cd/m²となった。

40

【0063】

(測定内容)

実施例および比較例の試料について、それぞれ成膜開始時に薄膜が形成された領域と、成膜終了時に薄膜が形成された領域(すなわち帯状の基板の長手方向での両端部)において、試料を切出して超電導薄膜の膜厚および臨界電流値(I_c)を測定した。なお、切出した試料の長さは10cmとした。また、臨界電流値(I_c)の測定方法としては、四端子による通電法を用いた。

【0064】

(測定結果)

実施例：

50

実施例の試料において、成膜開始時に薄膜が形成された領域では超電導薄膜の厚みが $0.20 \mu\text{m}$ 、臨界電流値 I_c が 60 A であった。そして、成膜終了時に薄膜が形成された領域では、超電導薄膜の厚みが $0.20 \mu\text{m}$ 、臨界電流値 I_c が 58 A であった。

【0065】

比較例：

比較例の試料において、成膜開始時に薄膜が形成された領域では超電導薄膜の厚みが $0.20 \mu\text{m}$ 、臨界電流値 I_c が 60 A であった。そして、成膜終了時に薄膜が形成された領域では、超電導薄膜の厚みが $0.16 \mu\text{m}$ 、臨界電流値 I_c が 45 A であった。

【0066】

上述した結果からもわかるように、本発明の実施例では、成膜処理を行なっている間、膜厚や膜質が安定した超電導薄膜を継続的に形成できている。

10

【0067】

今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

【産業上の利用可能性】

【0068】

この発明は、長尺の基板に薄膜を形成する場合や、大面積の基板に長時間をかけて薄膜を形成する場合などに、特に有利に適用される。

20

【図面の簡単な説明】

【0069】

【図1】本発明に従った薄膜の製造方法を説明するためのフローチャートである。

【図2】図1に示した成膜工程の内容を説明するためのフローチャートである。

【図3】図1および図2に示した薄膜の製造方法を実施する薄膜製造装置を説明するための模式図である。

【図4】ブルームの測定位置を説明するための模式図である。

【図5】原子スペクトル強度を説明するための模式図である。

【図6】図3に示した本発明による薄膜製造装置の変形例を示す模式図である。

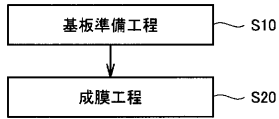
【符号の説明】

30

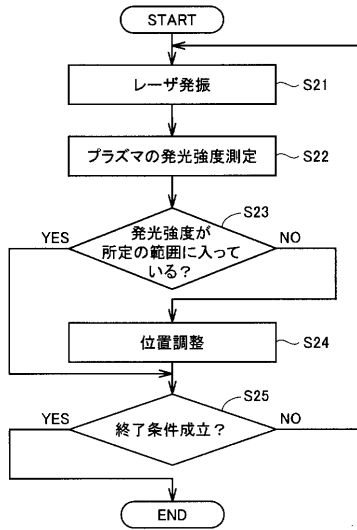
【0070】

1 薄膜製造装置、2 チャンバ、3 窓部材、4 レーザ発振部、5, 21, 22 矢印、6 ターゲット材、7 ターゲット材用架台、8, 12 支柱、9, 13 昇降部材、10 基板、11 基板用架台、14, 15 窓用凹部、16 窓部材、17 測定部材、18 解析部、19 制御部、20 ブルーム、23 測定対象領域、24 薄膜、31 払出リール、32 巻取リール、35 押圧部材。

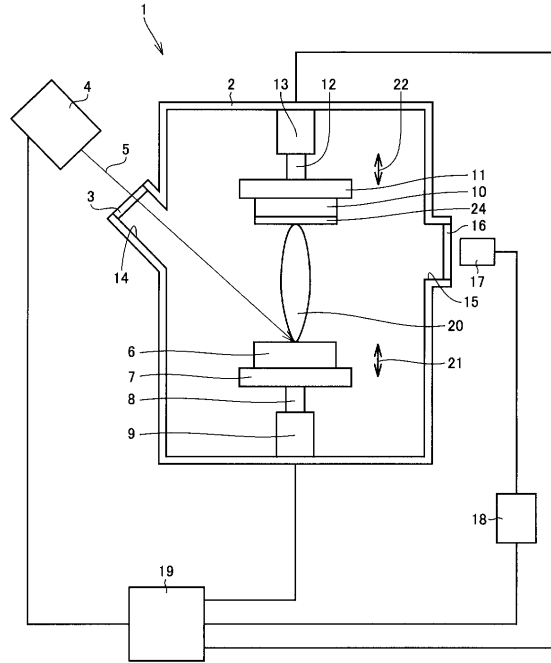
【図1】



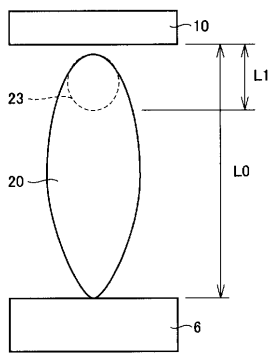
【図2】



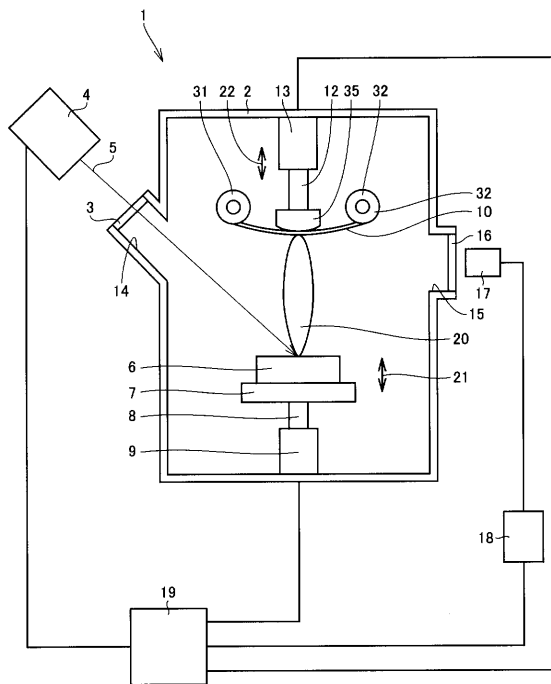
【図3】



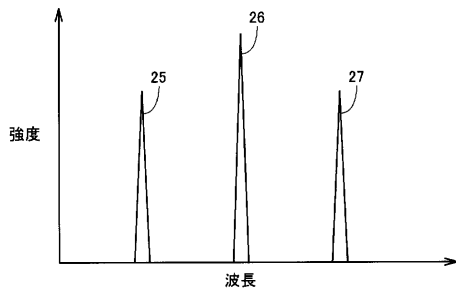
【図4】



【図6】



【図5】



フロントページの続き

- (74)代理人 100098316
弁理士 野田 久登
- (74)代理人 100109162
弁理士 酒井 將行
- (74)代理人 100111246
弁理士 荒川 伸夫
- (72)発明者 母倉 修司
大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社 大阪製作所内
- (72)発明者 加藤 武志
大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社 大阪製作所内
- (72)発明者 新海 優樹
大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社 大阪製作所内

審査官 伊藤 光貴

- (56)参考文献 特開平03-291371(JP,A)
特開平08-144051(JP,A)
特開2007-100620(JP,A)
特開平06-052741(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C23C 14/00 - 14/58
H01B 13/00