

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4535677号
(P4535677)

(45) 発行日 平成22年9月1日(2010.9.1)

(24) 登録日 平成22年6月25日(2010.6.25)

(51) Int.Cl.	F I
B05C 19/04 (2006.01)	B05C 19/04
B05C 19/06 (2006.01)	B05C 19/06 ZNM
B05D 3/06 (2006.01)	B05D 3/06 Z
C23C 16/48 (2006.01)	C23C 16/48
G02B 6/13 (2006.01)	G02B 6/12 M

請求項の数 9 (全 43 頁)

(21) 出願番号	特願2002-535816 (P2002-535816)	(73) 特許権者	503157216
(86) (22) 出願日	平成13年10月16日 (2001.10.16)		ナノグラム・コーポレーション
(65) 公表番号	特表2004-511342 (P2004-511342A)		NanoGram Corporation
(43) 公表日	平成16年4月15日 (2004.4.15)		アメリカ合衆国 カリフォルニア州 95
(86) 国際出願番号	PCT/US2001/032413		035, ミルピタス, トパーズ ストリート 165番地
(87) 国際公開番号	W02002/032588	(74) 代理人	100100158
(87) 国際公開日	平成14年4月25日 (2002.4.25)		弁理士 鮫島 睦
審査請求日	平成16年10月18日 (2004.10.18)	(74) 代理人	100068526
審判番号	不服2007-15490 (P2007-15490/J1)		弁理士 田村 恭生
審判請求日	平成19年6月4日 (2007.6.4)	(74) 代理人	100103115
(31) 優先権主張番号	60/241, 200		弁理士 北原 康廣
(32) 優先日	平成12年10月17日 (2000.10.17)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	09/715, 935		
(32) 優先日	平成12年11月17日 (2000.11.17)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反応性デポジションによるコーティング膜製造

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

反応物の流路を規定する伸長された反応物導入口と、

反応チャンバを通りかつ上記反応物の流路と交差し、かつ上記伸長された反応物導入口の伸長方向に沿ってのびる集束させた光線からなる光路、を形成するように配置され、上記光線の通り過ぎた部分に粒子を生成させることにより、その粒子からなる生成物の流れを生成させる光デバイスと、

上記生成物の流れとは交差するが上記光線の光路とは交差しないように配置され、上記生成した粒子を溶融粒子のコーティング膜として堆積させる第1の基板と、

装置に接続され、上記生成した粒子を第1の基板の上に堆積させるように、上記生成物の流れに対して第1の基板を移動させるモータと、

反応チャンバ内の圧力を80 Torr ~ 700 Torrにするポンプと、を備えた光反応デポジション装置。

【請求項 2】

さらに、上記ポンプが周囲雰囲気から密閉された反応チャンバに接続され、反応物導入口と第1の基板が該反応チャンバ内にある請求項1記載の装置。

【請求項 3】

さらに、レーザ放射線を光路に沿って照射するように配置されたレーザを有する請求項1記載の装置。

【請求項 4】

10

20

さらに、第1の基板を支持しモータに接続されたステージを有し、モータはステージを生成物の流路に対して移動させ、生成物の流路を第1の基板の異なる部分に向けるようにし、生成物の流れは該第1の基板上で線状の粒子群形状をなし、ステージを生成物の流れに対して移動させて該線状の生成粒子群を掃引し、該線状の生成粒子群が該第1の基板を横切るようにする請求項1記載の装置。

【請求項5】

さらに、第1の基板と交差するように生成物の流れを向ける外部フィールドを作る外部フィールド発生器を有する請求項1記載の装置。

【請求項6】

伸長された反応物導入口の伸長方向に沿ってのびるように配置されて生成物の粒子からなるシート状の流れを生成させる集束させた光線を、伸長された反応物導入口により規定されるシート状の形状を有する反応物の流れと交差するように反応チャンバ内の反応物の流れに向けることにより、該反応物をその光線のエネルギーにより反応させて、粒子を含む生成物の流れを光線の通り過ぎた部分に生成させ、

上記生成物の粒子を溶融粒子のコーティング膜として堆積させるために、該生成物の流れを上記光線の光路とは交差しないように配置された基板に向け、

上記基板を生成物の流れに対して移動させ、上記基板を上記溶融粒子でコーティングし、および

上記反応チャンバ内の圧力を80 Torr ~ 700 Torrとする、光反応デポジションによる基板のコーティング方法。

【請求項7】

上記基板が生成物の流れに対して移動するステージの上に取り付けられ、上記反応物の流れが、上記基板上に同時に堆積する線状の粒子群を製造するために集束させた光線の伝搬方向に沿って伸長されており、ここでステージを相対移動させて線状の生成粒子群を掃引し、該線状の生成粒子群が基板を横切るようにする請求項6記載の方法。

【請求項8】

粒子をガラスに溶融するに十分な温度と時間を用いて反応チャンバ内の粒子コーティング膜を加熱し、該粒子コーティング膜を請求項6記載の方法を用いて製造する、ガラスコーティング膜の製造方法。

【請求項9】

長軸と短軸とで規定され、長軸は短軸の少なくとも2倍の大きさを有する伝搬方向に対して垂直な断面を有する反応物の流れと交差するように、上記長軸の方向に沿ってのびるように配置されて生成物の粒子からなるシート状の流れを生成させる集束させた光線を反応チャンバ内の反応物の流れに向けることにより、光線の通り過ぎた部分に生成粒子の流れを生成させて光線により駆動される化学反応により多数の生成物の流れを一度に発生させ、

該光線と交差しないように基板を移動させ、該基板上の連続する場所に上記多数の生成物の流れを一度に堆積させ、および

上記反応チャンバ内の圧力を80 Torr ~ 700 Torrとする、光反応デポジションによる基板のコーティング方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(関連出願の相互参照)

本願は、出願日が2000年10月17日である、ビーらの米国仮特許出願第60/241,200号、名称「反応性デポジションによるコーティング膜形成」を基礎とする優先権主張出願であり、出典を明示することにより明細書の一部となる。また、本願は、出願日が2000年11月17日である、ビーらの米国特許出願第09/715,935号、名称「反応性デポジションによるコーティング膜形成」の一部継続出願であり、出典を明示することにより明細書の一部となる。

【0002】

(技術分野)

本発明は、基板表面のコーティング膜形成に関するものであり、例えば、光デバイスや電子デバイスの最終的形成 (eventual formation) のためのコーティング膜形成に関するものである。特に、本発明は、基板上の非常に均一な粒子コーティング膜及び非常に均一な基板コーティング膜を効率的に製造する方法に関し、その均一な基板コーティング膜をさらに処理することによりガラスや他の非常に均一な基板コーティング膜を製造することができる。

【 0 0 0 3 】

(背景技術)

機械部品、電気部品及び光学部品の集積デバイス中への統合又は一体化は、材料プロセスに対し非常に多くの要求を創り出してきた。さらに、デバイスに一体化される各部品の大きさも縮小している。そのため、基板に適用される特定の組成物の形成には多くの関心が持たれている。これらの材料から高品質の光学コーティング膜を有する光デバイスを形成するためには、コーティング膜には高い均一性が要求される。これらコーティング膜に用いる非常に均一な材料を形成することについての関心が、プロセス開発の刺激となってきた。

【 0 0 0 4 】

現在使用されている光通信の光波長は $1.3 \sim 1.6$ ミクロンである。光導波路は、一般に波長の何倍もの大きさを有している。そのため、光モードの要求及び他の要因により、光学構造体は数ミクロンから約 100 ミクロンの大きさを有している。

【 0 0 0 5 】

インターネットをベースとするシステムを包含する通信及び情報技術の爆発的な普及は、非常に広いバンド幅を利用すべく、光ファイバー通信ネットワークを実施する世界的な努力を喚起してきた。光ファイバー技術の能力は、高密度波長分割多重化技術 (Dense Wavelength Division Multiplexing technology) を実施することにより、さらに拡張することができる。需要の増加に伴い、システムの機能を実行するにはより多くのチャンネルが必要となる。所望の能力を満たすため、個別部品に代えて一体化部品を用いることができる。

【 0 0 0 6 】

光部品を電子集積回路に類似するプレーナー型のチップタイプのベースの上に一体化することができる。光部品を、シリコンウエハーのような一体化チップの上に配置することにより、多くの光部品を微小なフットプリント (footprint) の中に詰め込むことができる。これらの一体化光チップを大量に生産するため、リソグラフィーやドライエッチングを、製造プロセスの適当な工程に用いることができる。

【 0 0 0 7 】

一体化された光学部品の製造には、基板表面に高品質の光学材料を堆積 (deposition) させることが必要である。さらに、特定のデバイスは光学材料で製造される必要がある。特に、光学部品の一体化のために期待できる技術は、プレーナー型の導波路の製造に関するものに集中している。半導体のアプローチは、光学材料の堆積に続いて導波路を形成するのに使用されている。

【 0 0 0 8 】

光学コーティング膜の基本的な特性には、表面特性、膜の均一性、そして光学特性が含まれる。光学特性とは、所望レベルの光が透過するように吸収と散乱ができる限り小さいことをいう。光学特性には、特性の均一性、例えば、屈折率や複屈折等も含まれる。さらに、光学特性には、界面の特性、例えば、コア層とクラッド層と間の界面が含まれる。例えば、ガラスファイバー、プレーナー型導波路ガラス、ニオブ酸リチウム、そして InP については、現在、標準が確立されている。シリカ (SiO_2) の場合好ましい形状にはガラスが含まれるが、他の材料の場合は単結晶が最高級の光学透過性を有している。

【 0 0 0 9 】

光学材料の堆積法についてはいくつかのアプローチが用いられ及び / 又は提案されている

10

20

30

40

50

。これらのアプローチには、例えば、火炎加水分解堆積法、化学蒸着法、物理蒸着法、ゾル-ゲル化学堆積法、そしてイオン注入が含まれる。火炎加水分解堆積法は、プレーナ型導波路の商業生産において主要な方法となっている。火炎加水分解及び化学蒸着法は、ファイバー状の光学部品に用いるガラスファイバーの製造においても成功を収めている。火炎加水分解堆積法は、水素-酸素炎を用いて気体状の反応物を反応させて、基板表面のコーティング膜となる光学材料の粒子を形成する。コーティング膜を続いて熱処理することにより、均一な光学材料、通常はガラス材料である、を形成することができる。

【 0 0 1 0 】

均一性と純度に関しより厳格さを要求する、次世代の一体化された光学部品の製造法に関しては、主要な競争者となる新たなアプローチは確立されていない。火炎加水分解堆積法は効率的ではあるが、より均一なコーティング膜を得るように設計することは容易ではない。化学蒸着法は、粒子というよりは、ラジカル、分子及び/又は原子を基板表面にデポジションさせる方法である。化学蒸着法は、均一な材料を製造することができるが、プロセスは非常に遅い。その速度を増加させようと試みても、膜の品質を妥協せざるを得ないため、化学蒸着プロセスの利点を減じることになる。

10

【 0 0 1 1 】

同時に、レーザ熱分解法による、非常に均一なサブミクロン及びナノスケールの粒子を製造するアプローチが開発された。非常に均一な粒子は、種々のデバイス、例えば、バッテリー、研磨組成物、触媒、そして光学ディスプレイの蛍りん光体等の製造に望ましいものである。レーザ熱分解法は、反応物の流れの化学反応を駆動し非常に均一な粒子を製造する強力な光線を有しており、そのレーザ光を通過するとその流れは急速に冷却される。

20

【 0 0 1 2 】

(発明の開示)

第1の態様によれば、本発明は非円形の反応物導入口、光路を形成する光デバイス、第1の基板、そして装置に接続されたモータを備えたコーティング装置を含む。反応物導入口は反応物の流路を規定する。光路は反応領域で反応物の流路を横切り、生成物の流路は反応領域から連続して延びる。基板は生成物の流路を横切る。また、モータの動作により第1の基板を生成物の流れに対して移動させる。

【 0 0 1 3 】

別の態様によれば、反応物の流れを反応させ、生成物の流れを基板に向け、そして基板をコーティングするために反応物の流れに対して基板を移動させる基板のコーティング方法を含む。反応物の流れの反応は、焦点合せをした放射線を反応物に向けることにより実行され、粒子を含む生成物の流れが放射線の通り過ぎた部分に生成する。これらの実施形態において、反応は放射線からのエネルギーにより駆動される。コーティング方法は、ガラスコーティング膜を形成する方法の中に取り込むことができる。ガラスコーティング膜は、粒子を溶融してガラスにするに十分な時間と温度で粒子を加熱することにより製造する。ガラスコーティング膜を製造する方法は、基板表面に光学部品を形成する方法において用いることができる。光学部品を形成する方法は、さらに、ガラスコーティング膜を形成して、光学部品を製造することができる。

30

【 0 0 1 4 】

さらに別の態様によれば、本発明は、反応物の流れを発生させ、反応物の流れを反応させて粒子の生成物を生成させ、そして粒子の流れを基板に向ける基板のコーティング方法であって、生成物の流れが基板上に到達するようにポンプ以外の方法により流れを維持する方法を含む。いくつかの実施形態において、反応物の流れは、長軸と短軸で規定される、伝搬方向に垂直な断面積を有しており、ここで長軸は短軸の少なくとも2倍の大きさを有する。

40

【 0 0 1 5 】

さらに本発明は、直径が約5 cm以上の基板のコーティング方法であって、反応物の流れを反応させて生成粒子を含む生成物の流れを形成し、粒子の流れを堆積させる方法を含む。粒子は、基板の表面の全面に亘り連続的に堆積する。いくつかの実施形態において、少

50

なくとも時間当たり 5 g の粒子が基板上に堆積した。

【 0 0 1 6 】

さらに本発明は、光ビームにより駆動される化学反応により多数の生成物の流れを連続的に発生させる基板のコーティング方法を含む。多数の生成物の流れは、基板上に連続して配置された移動する基板上に連続して堆積する。

【 0 0 1 7 】

また本発明は、反応物の流れを反応させ高い処理速度で生成粒子の流れを形成し、この生成粒子の流れを基板上に堆積させる基板のコーティング方法を含む。本発明は、さらにコーティングされた基板の高速製造方法であって、反応物の流れを反応させて生成粒子の流れを形成し、この生成粒子の流れを基板上に堆積させ、ここで、基板と粒子の流れを互いに高速で移動させる（毎分約 1 基板よりも大きな速度で）方法を含む。

10

【 0 0 1 8 】

さらに別の態様によれば、本発明は、流れている反応物の流れを反応させて生成粒子の流れを形成し、そして生成粒子の少なくとも一部を基板上に堆積させる基板のコーティング方法を含む。粒子の堆積は、少なくとも約 5 g / h r の堆積速度で行う。

【 0 0 1 9 】

さらに別の態様によれば、本発明は、流れている反応物の流れを反応させて生成粒子の流れを形成し、そして生成粒子の少なくとも一部を基板上に堆積させる基板のコーティング方法を含む。生成粒子の堆積は、基板を生成粒子の流れに対して少なくとも約 0 . 1 c m / s e c . の速度で移動させる工程を含む。

20

【 0 0 2 0 】

本発明の他のシステム、方法、特徴及び利点は、以下の図面及び詳細な説明を検討することにより当業者には明確である、あるいは明確になるであろう。すべての付加可能なシステム、方法、特徴及び利点はこの記載の中に含まれており、本発明の範囲に含まれるものであり、添付のクレームにより保護されるべきものである。

【 0 0 2 1 】

（実施形態の詳細な説明）

改良されたコーティング方法は放射線の使用に基くものであり、その放射線により化学反応を駆動及び仲介して非常に均一な粒子を形成させ、その粒子を基板上に堆積させてコーティング膜を形成する。本発明の粒子製造の特徴は、放射線をベースとする粒子形成のために開発された種々の組成及び方法の改良を利用するものであり、特にレーザ熱分解法を用いる。光反応デポジションは、ここに示すように、表面上に粒子を即座に堆積させるためにレーザ熱分解法を適用することである。特に、反応前駆体として広範囲のものを気体状及び／又はエアロゾル状として用いることができ、非常に均一な生成粒子を広範囲に効率的に製造することができる。粒子コーティング膜の堆積に続いて、基板とコーティング膜を加熱して粒子を熔融させることにより非常に均一な連続したコーティング膜を得ることができる。得られたコーティング膜をさらに処理して部品、特に光学部品にすることができる。熱処理はガラスを生成するように調整することができる。

30

【 0 0 2 2 】

粒子製造のため、レーザ熱分解装置はその後の使用のために粒子を回収する回収システムを備えている。本願の光反応デポジションのアプローチは、粒子の分離回収を行うことなく基板上に直接コーティングする方法を含むものである。さらに、反応領域が基板表面の近傍に位置する時、表面に接触する時でも粒子を熱くすることができる。これにより、基板上にコーティング膜を形成するに先立って粒子回収を分離して行う必要がない。

40

【 0 0 2 3 】

基板は多孔質でも非多孔質でも良い。一般に、基板は平坦で、頑丈で高融点である。デポジションの間又はデポジションに先立って基板を加熱することにより熱応力を低減することができる。これにより、粒子を固化して均一な層とするための続いて行う熔融プロセスに先立って、デポジションの間に粒子の圧縮を促進することができる。あるいは、基板を冷却又は粒子の流れの温度より低い温度に維持することにより、熱粒子が表面に引き付け

50

られるようにすることもできる。ここで述べる直接コーティングを行うアプローチは、多孔質のフィルターで回収し、続いて口材と粒子とを分離する方法とは対照的なものである。基板にコーティングされた粒子は、所望の特性を有する均一なコーティング膜とすべくさらに処理される。

【0024】

いくつかの実施形態において、反応物の流れは反応領域を通過するように方向付けられており、大気と連通する基板の方向に向けられた生成物の流れを生成する。反応領域は、反応物の流れと焦点合せされた放射線との交点を含むものである。反応物の流れは平坦な粒子スプレーとして働く。反応領域はチャンバ内で包囲されスプレーノズルを形成することもできる。反応物の流れの圧力により、生成物の流れは基板の方向に向けられる。デポジションを大気圧で行う場合、反応物の流れの圧力は一般的に760 Torrより大きい。

10

【0025】

別の実施形態においては、周囲雰囲気から密閉されたコーティングチャンバ内でコーティングを行う。コーティングチャンバは反応チャンバと別体であって接続して使用することもでき、又は反応チャンバと一体化し同じチャンバ内で基板をコーティングすることもできる。コーティングチャンバと別体とする実施形態では、コーティングチャンバは導管を介して反応チャンバと接続される。ポンプをコーティングチャンバに接続して、システム内の全体の流れ及び適切な圧力を維持することもできる。または、反応物及び希釈剤をチャンバに供給することによっても流れを維持することができる。コーティングを行うため、生成粒子の流れに接触するように基板を配置する。生成粒子は表面に付着し、残りのガスや粒子は流れにより運び去られる。

20

【0026】

コーティングを粒子製造チャンバ内で行う場合、放射線は、反応物を供給するノズルからは遠く開口部の近傍にある反応領域で反応物と交差する。コーティングされるべき基板の表面は、反応領域のちょうど向こう側に配置される。反応領域とノズルの間の距離と、反応領域と基板との間の距離を調整可能とすることができる。最適な距離は経験的に決定される。一般に、これらの実施形態では粒子は生成後すぐに堆積する。

【0027】

最初のコーティング処理の後、粒子層をコーティングされた表面の上に形成する。基板の上に粒子コーティングを形成した後、バインダーや他の添加剤を粒子に適用して粒子コーティングを安定化させる。種々の有機ポリマーをバインダーに用いることができる。あるいは、バインダーや添加剤を粒子堆積プロセスの間に用いることもできる。バインダーや添加剤は、粒子と基板の間の付着性や粒子と粒子の間の付着性を向上させる、焼結温度を下げる、続いて行うエッチングを補助するエッチングバリア層を形成する、またはコーティング膜に他の所望の特性を付与する等の目的で用いることができる。いくつかの実施形態において、粉末を固体の層に固める熱処理工程に先立ってあるいはその熱処理工程の間に添加剤は除去される。

30

【0028】

別の実施形態では、粒子コーティング膜を有する基板を加熱し、粒子を溶融・融解して連続層とすることができる。他の元素、例えば、チタン、ホウ素、リンそしてゲルマニウムを材料の融点を下げるために添加し、粉末が連続層を形成して固化し易くすることもできる。しかし、ナノ粒子を用いることにより、融点や流動温度を低下させるための添加剤を用いることなく融点を顕著に低下させることができる。これにより、ナノ粒子の堆積は、大きな粒子の堆積に比し顕著な潜在的利点を有する。

40

【0029】

サブミクロンの粒子を用いたとしても、粒子は充填すると厚さがかなり大きくなるが、固化工程で粒子が溶融することによりコーティング膜の厚さはかなり収縮する。例えば、粉末は数mmの厚さの層を形成するが、続く固化工程により一般に約100ミクロン以下まで収縮して固層を形成する。対応して密度も増加する。続いて行う固層の冷却により、非晶質、すなわち、ガラス状態のコーティング膜又は結晶性のコーティング膜を、粒子の組

50

成及び加熱・冷却条件に応じて得ることができる。一般にガラスを生成する、これはガラスを構成する多結晶材料が散乱により十分な光学特性を有しないためである。

【 0 0 3 0 】

特に、所望の特性を有する固化材料を製造するためには、冷却速度を制御する必要がある。冷却は通常速過ぎないようにする、これは冷却速度が速過ぎるとガラスに応力が生じ、ガラスにクラックを発生させるからである。冷却速度が遅過ぎると、微結晶が生成し光を散乱する。 SiO_2 は、1.55ミクロンの波長の光を透過させるガラスを形成する。粒子を溶解させるために必要な温度はかなり高いが、通常、基板の溶解を防ぐように加熱温度を選択する。

【 0 0 3 1 】

いくつかの実施形態において、非多孔質表面にコーティングを行うため、光反応デポジション法を用いてサブミクロン又はナノスケールの粒子が製造されている。光反応デポジション法では、レーザ光線のような強力な光線を用いて反応物の流れが熱分解される。レーザ光線は便利なエネルギー源であるが、他の強力な焦点合わせされた光源を光反応デポジション法に用いることができる。燃烧反応は化学反応自身による熱により駆動されるのに対し、強力な光源が反応を駆動させる。光源からのエネルギーは、反応が発熱反応であっても反応を駆動させる。なぜなら、光エネルギーは微小な反応領域内で反応を完結させるからである。光反応デポジション法は、熱力学的平衡状態では形成されない材料相を製造することができる。反応物の流れが光線を通過すると、生成粒子は急速に冷却される。

【 0 0 3 2 】

粒子の製造に光反応デポジション法を用いて成功させるために重要な点は、適切な化学物質前駆体及び放射線吸収剤を含む反応物の流れを生成させることにある。化学物質前駆体には、別に放射線吸収剤を用いる必要のないものを用いることができる。化学物質前駆体は、生成粒子に構成原子を供給する。反応条件を調整することにより、所望の化学量論性及び構造を有する生成粒子を製造することができる。以下に詳細に説明するように、レーザ熱分解法を用いることにより、広範囲の生成粒子を製造するのに成功した。同様に、光反応デポジション法を用いて、これら同じ組成の粒子を生成させることができる。

【 0 0 3 3 】

いくつかの実施形態では、光反応堆積装置は延在した反応物導入口を有しており、反応物/生成物の流れを形成する流れるシートの内部で粒子の流れを生成させることができる。延在した反応物導入口を用いることにより、線状の粒子群を同時に堆積させることができる。また、生成粒子の特性制御又は堆積の均一性を犠牲にすることなく、粒子の高い生成速度を維持することができる。そのため、線状粒子群を堆積させることにより、コーティングプロセスをより速く行うことができる。

【 0 0 3 4 】

光反応デポジション法は、基板表面をコーティングするために粒子を製造する上でかなりの利点を有する。まず、光反応デポジション法は、広範囲の生成粒子の製造に用いることができる。これにより、コーティング膜の組成を広範囲に調製することができる。さらに、光反応デポジション法は、微粒子を高い生成速度で製造することができる。基板表面に微粒子をコーティングする場合、平滑でより均一性に優れたコーティング膜を製造することができる。

【 0 0 3 5 】

いくつかの実施形態では、非多孔質基板と生成粒子とを互いに相対移動させることにより、表面にコーティング層を生成させる。相対移動の速度を調整することにより所望の膜厚のコーティング膜を得ることができる。一般に、非多孔質基板をステージ又はコンベアの上に取り付けることによりこの相対移動を行うことができる。ステージ又はコンベアはモータ駆動とし、選択された速度で移動するようにプログラムすることができる。ステージ又はコンベアは移動して基板の表面を横切る生成物の流れを通過し、表面を横切りながら粒子を堆積させて均一なコーティング膜を形成する。

【 0 0 3 6 】

いくつかの実施形態では、生成粒子の流れはその焦点を外され、生成粒子の均一な雲を形成する。粒子ノズルと基板との間の距離は十分に遠いため、基板に到達する前に粒子はその運動量を失う。粒子は開放空間に噴霧され雲を形成する。外部フィールド、例えば、熱勾配や電場勾配を用いて粒子を表面に引き寄せ、そこで凝縮させてコーティング膜を形成することができる。外部フィールドは粒子ビームの焦点を外すのに用いることもでき、それにより粒子の雲を形成させることもできる。粒子の雲を基板表面に向け、基板表面のすべて又は所望の部分の横切るようにしてコーティング粒子を同時に堆積させることもできる。これにより、移動部分が基板を通過することなく、大面積の均一なコーティング膜を得ることができる。

【 0 0 3 7 】

10

いくつかの実施形態では、装置は多数のコーティング用の基板のため、装置の内部の部品を周囲雰囲気曝すことのないように配置されている。例えば、多数の基板をステージの上に取り付けることができる。1つの基板のコーティングを終了すると、ステージはコーティングした基板を邪魔にならない場所へ移動し、次にコーティングすべき別の基板位置決めをする。次の基板の位置決めをする間、粒子の製造を一時的に中断することもできるし、あるいは堆積させるべき基板が所定の位置にない場合、粒子の損失量を最小限に抑えながら粒子の製造を継続することができる。

【 0 0 3 8 】

又は、基板をコンベアの上に取り付けることもできる。ステージを用いた実施形態と同様、コンベアは生成粒子の流れに対して基板を移動させ、均一な粒子層で基板をコーティングすることができる。一旦、基板がコーティングされると、コンベアは別の基板を所定の位置に移動させ、さらなる処理のためチャンバ内の別の場所へコーティングされた基板を移動させる。特に、コーティングされた基板を、熱処理のために定常フロータイプの炉の中へ移動させることができる。

20

【 0 0 3 9 】

表面の凹凸は少なくとも2つのメカニズムにより生成する。まず、ガラス溶融物は固化温度においては粘度の高い液体であるので、溶融したガラスを他の部分まで均一に拡散させるのに長時間を要する。不均一な拡散により局所的な密度のばらつきが自然に発生し、溶融物が冷却されて固化する時に表面の凹凸が生成する。さらに、粒子堆積プロセスの不安定性により、これは基板表面を横切る方向で異なる粒子特性を与える、密度が不均一となる。粒子形成におけるばらつきにより、表面の凹凸が生成する。なぜなら、固化プロセスでは、堆積粒子に起因する不均一性を低減することはできないからである。したがって、微小で均一な粒子を製造するだけでなく、基板表面を横切ってこれらの粒子を均一に堆積させることができるようプロセスの安定性を制御することが重要である。

30

【 0 0 4 0 】

より微小かつ均一な粒子を用いてコーティング膜を製造することにより、以降のさらなる処理により、より均一で連続したコーティング膜を得ることができる。このことは図1に視覚的に示されている。図1Aには、1ミクロンの粒子を用いた単層のコーティング膜が模式的に示されている。溶融し、続いて冷却することにより、図1Bに示すように、波長1ミクロンでばらつき0.01ミクロンの波形を上面に有する連続層が形成される。

40

【 0 0 4 1 】

一般にコーティング膜として粒子の直径の何倍もの厚さを有するものが形成されており、より厚いコーティング膜を製造した場合も同様の結果を期待できる。波形は粒子の特性、例えば大きさや均一性をある程度反映しており、またコーティング膜の平坦性に関しては堆積プロセスの一様性を反映する。要約すると、固体粉末を溶融させて連続するコーティング膜を形成する場合、粒子堆積工程と、加熱工程と、冷却工程が含まれる。加熱工程で生成する溶融物は高粘度である。一般に、基板の存在により加熱温度が制限されるので、速やかに流動して平滑な表面を形成するような高温溶融物を用いることはできない。

【 0 0 4 2 】

図1Cは、20nmの粒子で形成されたモデルコーティング膜を模式的に示している。均

50

ーなコーティング膜を製造するための溶融又はアニールにおいて、表面のばらつきは、約20nmの周期で1nm(0.001ミクロン)以下である。この向上した平坦性及び均一性は通常、以降の処理工程においても維持される。要約すると、光反応による堆積法は、高品質なコーティング膜の製造に適した広範囲のコーティング材料の製造に対する速くかつ有効なアプローチを提供する。もちろん、微小で均一な粒子という利点を活用するためには、粒子が基板上に均一に堆積するように堆積を制御して行なう必要がある。

【0043】

以下の実施例に示すように、酸化ケイ素のガラスコーティング膜は熱処理され、原子間力顕微鏡による観察によれば、約0.25から約0.5nmの表面粗さの二乗平均を有するコーティング膜が形成されている。これにより、火炎加水分解堆積法よりもより平坦で、化学蒸着法と同程度の平滑性を得ることができる。光反応デポジション法(LRD)を適用した平坦なガラスコーティング膜を、生成物の流れを通過するように基板を移動させることにより比較的高い堆積速度で堆積させることができる。このように、LRDが、高品質のガラスコーティング膜を形成させる上で有効かつ効果的な方法であることが示された。

10

【0044】

コーティングにより形成された基板表面上にディスクリットなデバイス又は構造を製造するために、種々のパターンニング方法を用いることができる。例えば、リソグラフィーやドライエッチング等の集積回路製造に使用されている従来の方法を用いて堆積の後コーティング膜のパターンニングを行うことができる。

20

【0045】

パターンニングの前又は後、コーティング膜を熱処理して、離散的な粒子層を連続する粒子層に変換することができる。いくつかの実施形態では、コーティング膜の粒子は加熱により粒子がガラスへと固化する。ガラスの生成は、光デバイスの製造の場合には特に好ましい。また、粒子をアニールして結晶に変換するような条件で加熱すると、粒子コーティング膜を結晶性コーティング膜に変換することができる。加熱及び冷却時間を調整することにより、固化したコーティング膜の特性を変化させることができる。

【0046】

光デバイスの製造に加え、光反応デポジション法を用いた粒子コーティング膜は他の種々の応用にも用いることができる。例えば、酸化鉄粒子及び/又は炭化鉄粒子をバインダとともに用いてコーティング膜を形成して電磁波シールドとすることができる。これらのコーティング膜については、カムベラの米国特許第5,938,979号、名称「電磁波シールド」に記載されており出典を明示することにより明細書の一部となる。光触媒コーティング膜については、係属中で一般譲渡されたカムベラの米国特許第6,099,798号、名称「紫外線ブロック及び光触媒材料」に記載されており出典を明示することにより明細書の一部となる。ナノ粒子コーティング膜についての前の出願の場合、粒子を用いてコーティング膜を製造するに先立ち、粒子を回収することが必要であった。本願の改良点は、粒子生成プロセスと、高品質のコーティング膜を構成する所望の材料の製造を行う堆積プロセスとを結合したことにある。

30

【0047】

いくつかの用途では、基板表面に光デバイスを形成するために粒子を用いる。例えば、高純度シリカガラスは、光導波路、光ファイバー、そしてシリコン基板上の光デバイスガイドを形成するのに用いることができる。光導波路は、それらの周囲の材料と異なる屈折率を有する必要がある。異なる組成とそれに対応する屈折率を有する多数の層を堆積させることができる。屈折率に変化をもたらすため、ドーパントを導入することもできる。

40

【0048】

所望の特定の光デバイスを形成するため、粒子の1以上の層を表面に堆積させる。表面に接する層はアンダークラッド層である。コア層をアンダークラッド層の上に設け、オーバークラッド層をコア層の上に設ける。一実施形態において、アンダークラッド層とオーバークラッド層をSiO₂で形成し、コア層をドーブしたSiO₂で形成する。多数の層からなる複

50

合体はフィルムと呼ぶことができる。

【0049】

コア層をエッチングして所望の光デバイスを製造することができる。フォトリソグラフィや他の適当なパターニング方法を用いて、エッチングプロセスにおいてコア層をパターニングすることができる。一体化された光デバイスを製造するためのプロセスは以下に詳しく記載されている。また、カワチらの米国特許第4,735,677号、名称「ハイブリッド光学集積回路の製造方法」に記載されており出典を明示することにより明細書の一部となる。

【0050】

A. 粒子の製造

上述のように、光反応デポジション法は、放射線を用いて粒子を生成させる工程を含んでいる。粒子は連続して基板上に堆積する。いくつかの実施形態では、反応領域が基板に近い所に位置しているため、粒子が表面に接した時、粒子はまだ熱い状態のままである。光反応デポジション法は、サブミクロン又はナノスケールの粒子の製造のためのレーザ熱分解法の特徴を組み入れている。粒子は一般に結晶性粒子及び/又は非晶質粒子を含んでおり、これらの粒子は最終のコーティング膜のための続くプロセスに適したものである。

【0051】

周囲雰囲気中に曝した基板をコーティングすることもできるし、周囲雰囲気から隔離されたコーティングチャンバ内でコーティングすることもできる。周囲雰囲気中に曝した条件でコーティングを行う場合、大気圧よりも大きい条件で反応物の流れを生成させることができる。生成粒子を基板に対して直接向ける、あるいは大気圧よりも大きな圧力で反応チャンバを隔離するノズルを通して向けることができる。図2に示すように、反応物ノズル50は、光源56からの集束された光線54と交差する反応物の流れ52を発生させる。生成粒子58を、基板60に向くように生成させる。基板60は周囲雰囲気中に曝されている。図2の仮想線で示したオプションの囲い62で、反応ノズル50と、光線54と反応物の流れ52との交点にある反応領域とを囲むことができる。

【0052】

別の実施形態では、光反応デポジション法を粒子を生成させるのに用いることができ、その粒子を基板上にコーティング膜を形成するためのコーティング装置に向けることができる。別体のコーティングチャンバを用いる場合、反応チャンバからの流出流れは導管に到達し、そこで粒子はコーティングチャンバに向けられる。あるいは、反応チャンバ内で直接コーティングのための堆積を行うこともできる。

【0053】

別体のコーティングチャンバを用いる場合、従来の構造の反応チャンバを用いることができる。その場合、回収システムをコーティングチャンバで置き換える。適当な導管を用いて2つのチャンバを接続する。図3に示すように、コーティング装置66は反応装置68、コーティングチャンバ70、反応装置とコーティングチャンバ70を接続する導管72、コーティングチャンバから伸びる排気管74、そして排気管74に接続するポンプ76を備えている。バルブ78は、ポンプ76への流れを制御するのに用いることができる。バルブ78には、例えば、手動のニードルバルブ又は自動の絞りバルブを用いることができる。バルブ78は、排気速度や対応するチャンバ圧力を制御するのに用いることができる。ポンプ76は、一般に、直接あるいはスクラパーや再循環器等を通して大気に排気される。

【0054】

コーティングを反応チャンバ内で行う場合、チャンバに適切な流れを供給することができるように反応チャンバの構造を通常変更する。特に、以下に述べるように、基板の相対移動が可能ないように、そしてチャンバ内で流れの方向を変えることができるようにチャンバを設計する必要がある。その装置84の一例を図4に模式的に示す。反応又はコーティングチャンバ86は、反応物供給システム88、放射ソース90そして排気管92に接続されている。反応物自身からの圧力によりシステムを通過する流れを維持することはでき

10

20

30

40

50

るが、排気管 9 2 をポンプ 9 4 に接続することもできる。

【 0 0 5 5 】

いくつかの実施形態では、反応チャンバからの粒子の運動量は、コーティング処理を行うために基板に向けられている。基板と粒子の流れは相対移動し、基板表面を横切るようにコーティングが行われる。多数の基板を処理するため、別の基板を流れの中に移動させ、そして流れの外に移動させることができる。別の実施形態では、粒子を分散させて均一な雲とするような力を加え、それにより基板表面の全面又はほとんどの部分を同時にコーティングすることができる。この雲を用いるコーティングは、反応チャンバ内で又は別体のコーティングチャンバ内で周囲雰囲気曝した状態で行うことができる。

【 0 0 5 6 】

以下に詳しく説明するように、レーザ熱分解装置は、ナノスケール粉末の大量製造用に設計されている。これらの装置は、コーティング膜製造のため、別体のコーティングチャンバ内に又は反応チャンバ内のいずれかに取り付けることができる。代わりに又はさらに加えて、本発明は、粒子の生成速度及び/又は堆積速度を、多くのファクター（例えば、用いる出発材料、目的とする反応生成物、反応条件、堆積効率等、そしてそれらの適当な組合せ）により実質的に変化させることができる。一実施形態では、粒子の生成速度を反応生成物につき時間当たり約 5 g から所望の反応生成物につき時間当たり約 1 0 k g の範囲で変化させることができる。特に、以下の装置を用いることにより、粒子の生成速度の上限、少なくとも時間当たり約 1 0 k g (k g / h r) を達成することができ、別の実施形態では少なくとも約 1 k g / h r 、別の実施形態では低い生成速度で少なくとも時間当たり約 2 5 g (g / h r) 、さらに別の実施形態では少なくとも約 5 g / h r を達成した。当業者であれば、これらの明示された生成速度の間の中間の生成速度は予想されるものであり、本発明の開示範囲内であることを理解するであろう。粒子の生成速度の代表的な値（時間当りに製造されたグラム数）は、約 5 、 1 0 、 5 0 、 1 0 0 、 2 5 0 、 5 0 0 、 1 0 0 0 、 2 5 0 0 、 5 0 0 0 又は 1 0 0 0 0 以上である。

【 0 0 5 7 】

生成した粒子のすべてが基板の上に堆積する訳ではない。一般に、生成粒子のシートを通過するように基板を移動させる実施形態の場合、堆積効率は粒子を含む生成物の流れを基板が通過する際の相対速度に依存する。基板の適切な相対移動速度の下では、約 1 5 から 2 0 % のコーティング効率が達成された。すなわち、生成粒子の約 1 5 から 2 0 % が基板表面に堆積する。定型作業の最適化により、この堆積効率をさらに増大させることができる。生成粒子の流れを通過する基板の相対移動速度を遅くすると、少なくとも約 4 0 % の堆積効率が達成された。いくつかの実施形態では、粒子の生成速度は少なくとも時間当たり約 5 g 、又は別に又はさらに、反応生成物につき少なくとも時間当たり約 2 5 g が基板上に堆積する。一般に、粒子の達成可能な生成速度及び堆積効率を用いて、生成速度として、少なくとも約 5 g / h r 、別の実施形態では少なくとも約 2 5 g / h r 、さらに別の実施形態では少なくとも約 1 0 0 g / h r から約 5 k g / h r 、そしてさらに別の実施形態では約 2 5 0 g / h r から約 2 . 5 k g / h r が得られた。当業者であれば、これらの明示された速度の間の堆積速度は予想できるものであり、本発明の開示範囲に含まれることを理解するであろう。粒子の堆積速度の代表的な値（時間当りに堆積したグラム数）は、約 5 、 1 0 、 2 5 、 5 0 、 1 0 0 、 2 5 0 、 5 0 0 、 1 0 0 0 、 2 5 0 0 又は 5 0 0 0 である。

【 0 0 5 8 】

代わりに又はさらに、本発明は、コーティングされた基板に要求される所望の特性に応じて、基板と粒子の流れの相対移動速度を実質的に変化させることができる。そのため、一実施形態においては、絶対スケールで速度を測定することができ、約 0 . 0 0 1 インチ / 秒から約 1 2 インチ / 秒又はそれ以上の範囲で速度を変化させることができる。さらに、別の実施形態では、コーティングされる基板に対するスケールで速度を測定することができ、約 1 基板 / 分から約 1 基板 / 秒の範囲で速度を変化させることができる。

【 0 0 5 9 】

生成粒子のシートを用いる適切な実施形態では、一般に基板の移動速度は選択された堆積速度と所望のコーティング膜厚の関数であり、所望のコーティングの均一性を得る一方で基板を所望の速度で移動させる能力により規定される。光反応デポジション法により可能となった高い堆積速度により、非常に速いコーティング速度を容易に達成することができる。LRDによるこれらの高いコーティング速度は、競合する方法により達成される速度に比べはるかに速い。特に、約 10 kg/h の粒子の生成速度では、8 インチのウエハについて、堆積効率が約 2.5 % であっても粉末を概ね 1 秒当り 1 ミクロンの厚さでコーティングすることができる。ここで、粉末の密度をバルク密度の約 10 % を仮定している。当業者であれば、簡単な幾何の原理を用いて、堆積速度、所望の厚さ、そして基板上的粉末の密度に基いて堆積速度を計算することができる。

10

【0060】

特に、ここで述べる、反応チャンバ内において生成粒子の流れを通過するように基板を移動させる駆動アームに基いて設計された装置は、8 インチのウエハの全面を約 1 秒又はそれ以下で基板をまっすぐに移動させることができる。一般に、可能な範囲の高速を用いる実施形態において、基板は少なくとも 1 秒当り約 0.1 cm (cm/s)、別の実施形態においては少なくとも約 0.5 cm/s 、別の実施形態では約 1 cm/s 、さらに別の実施形態では約 2 cm/s から約 30 cm/s 、さらに別の実施形態では約 5 cm/s から約 30 cm/s である。当業者であれば、これらの明示された速度の間の中間のコーティング速度は予想できるものであり、本発明の開示範囲に含まれることを理解するであろう。

20

【0061】

1. 粒子の一般的な生成

レーザ熱分解法と同様に、反応条件が光反応デポジション法により製造された粒子の性質を決定する。光反応デポジション法の反応条件は、所望の特性を有する粒子を製造するために比較的明確に制御することができる。あるタイプの粒子を製造するための適切な反応条件は、その装置の構造に依存する。さらに、反応条件と生成粒子との間の関係についてのいくつかの一般的な観察を行うことができる。

【0062】

光強度又はレーザ出力を大きくしていくと、冷却速度が速くなるだけでなく反応領域の反応温度を高くすることができる。冷却速度を速くすると高エネルギー相が生成し易くなるが、これは熱平衡近くのプロセスでは得ることができないものである。同様に、チャンバ圧力を大きくしても、高エネルギー相が生成し易くなる。また、反応物の流れにおいて酸素源として働く反応物の濃度を大きくすると、酸素量の多い粒子が生成し易くなる。

30

【0063】

反応物の流速と反応ガスの流れの速度は粒子径に反比例し、反応ガスの流速又は速度を大きくすると、粒径は小さくなる。光の強度も粒径に影響を与え、光の強度を大きくすると低融点材料の場合大粒径の粒子が生成し易く、高融点材料の場合小粒径の粒子が生成し易くなる。また、粒子の成長機構は生成粒子の大きさに大きな影響を与える。換言すると、生成化合物の形状が異なると、同様な条件の下では、他の相と異なる粒径の粒子を生成する傾向を有する。同様に、異なる組成の粒子集団が生成する多相領域では、各粒子集団は一般に狭い粒径分布をとろうとする傾向を有している。

40

【0064】

レーザ熱分解は、強力な光線により駆動され光線により規定される狭い反応領域を通過した後生成物が急速に冷却される反応についての標準的な用語となっている。しかしながら、高い反応性を有する特定の化学物質前駆体に対して温和な加熱条件の下で、強力で非干渉性であるが集束された光線をレーザに代えて用いることができるという意味においては、その名称は誤りである。そのため、いくつかの化学反応については、レーザでない光を用いて反応を駆動させることができる。また、反応は熱的な分解という意味では熱分解ではない。レーザ熱分解反応は、反応物の発熱燃焼反応により熱的に駆動される反応ではない。事実、「レーザ熱分解」反応は、反応に伴う炎が観察されない条件で行われる。同様

50

に、光反応デポジション法における粒子生成プロセスは、熱的プロセスというより強力な集束された光源により駆動される。

【0065】

光反応デポジションは、ガス又は蒸気相の反応物を用いて行うことができる。多くの金属又は半金属の前駆体化合物をガスとして反応チャンバ内に供給することができる。半金属は、金属と非金属との中間又は両方の化学的性質を有する元素である。半金属元素には、ケイ素、ホウ素、砒素、アンチモン、そしてテルルが含まれる。気体供給に用いる適当な金属又は半金属前駆体化合物には、一般に、妥当な蒸気圧を有する金属化合物が含まれる。すなわち、反応物の流れの中に所望量の前駆体ガス又は蒸気を存在させるのに十分な蒸気圧である。液体又は固体の前駆体化合物を保持する容器を、金属前駆体の蒸気圧を増加させるために必要により加熱することができる。固体の前駆体は、十分な蒸気圧を得るため一般に加熱する。

10

【0066】

キャリアガスを液体前駆体の中に吹き込んで、所望量の前駆体蒸気の供給を促進することができる。同様に、キャリアガスを固体前駆体の上を通過させることにより、所望量の前駆体蒸気の供給を促進することができる。別の実施形態では、反応領域に供給する前に、キャリアガスと前駆体蒸気とを混合する。蒸気供給に適したシリコン前駆体には、例えば、四塩化ケイ素 (SiCl_4)、トリクロロシラン (Cl_3HSi)、トリクロロメチルシラン (CH_3SiCl_3)、テトラエトキシシラン ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)、エチルシラン又はテトラエチルシランとして知られている。) これら代表的な前駆体化合物の塩素は他のハロゲン、例えば、臭素、ヨウ素そしてフッ素で置換することができる。

20

【0067】

シリコン材料に適したドーパントには、例えば、ホウ素、ゲルマニウム、リン、チタン、亜鉛、そしてアルミニウムが含まれる。好ましいホウ素前駆体には、例えば、三塩化ホウ素 (BCl_3)、ジボラン (B_2H_6)、そして BH_3 が含まれる。好ましいリン前駆体には、例えば、ホスフィン (PH_3)、三塩化リン (PCl_3)、オキシ塩化リン (POCl_3)、そして $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ が含まれる。好ましいゲルマニウムの前駆体には、例えば、 GeCl_4 が含まれる。好ましいチタン前駆体には、例えば、四塩化チタン (TiCl_4)、チタンイソプロポキサイド ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$) が含まれる。好ましい液体の亜鉛前駆体には、例えば、ジエチル亜鉛 ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$)、ジメチル亜鉛 ($\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$) が含まれる。好ましい固体の亜鉛前駆体には、気体として供給するのに十分な蒸気圧を有するものであり、例えば、塩化亜鉛 (ZnCl_2) が含まれる。好ましい液体のアルミニウム前駆体には、例えば、アルミニウム *s*-ブトキサイド ($\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$) が含まれる。好ましい固体のアルミニウム前駆体化合物は多くあり、例えば、塩化アルミニウム (AlCl_3)、アルミニウムエトキサイド ($\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$)、そしてアルミニウムイソプロポキサイド ($\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$) が含まれる。

30

【0068】

気相反応物のみ用いることは、使い易い前駆体化合物が使えなくなるという制限を加える場合もある。そのため、反応物前駆体を含むエアロゾルを反応領域に導入する方法を用いることができる。レーザ熱分解反応システムのための改良されたエアロゾル供給装置は、1998年11月9日出願され、一般譲渡され係属中のガードナーらの米国特許出願第09/188,670号、そして現在米国特許第6,193,936号である名称「反応物供給装置」に詳しく記載されており出典を明示することにより明細書の一部となる。これらのエアロゾル供給装置は、光反応デポジション法を実施するために取り付けることができる。

40

【0069】

エアロゾル供給装置を用いることにより、固体前駆体化合物を溶媒に溶解させて供給することができる。あるいは、粉末化した前駆体化合物を、エアロゾル供給用の液体又は分散媒に分散させることもできる。液体前駆体化合物は、純液体、多成分の液体分散液又は溶液からエアロゾルとして供給することができる。エアロゾルの反応物は、反応物の処理量を大きく増加させるために用いることができる。得られる溶液又は分散液に所望の特性

50

を付与するように、溶媒又は分散媒を選択することができる。好ましい溶媒又は分散媒には、水、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、他の有機溶媒、そしてそれらの混合物が含まれる。得られる粒子が所望の純度を得られるように、溶媒も所定のレベルの純度を有する必要がある。いくつかの溶媒、例えばイソプロピルアルコールはCO₂レーザーからの赤外線を非常に良く吸収するので、CO₂レーザーを光源に用いる場合、反応物の流れの中に別にレーザー吸収用化合物を添加する必要はない。

【0070】

エアロゾル前駆体を用いる場合、液状の溶媒又は分散媒は反応チャンバ内で光線により速やかに蒸発するので気相反応が可能となる。そのため、レーザー熱分解反応の基本的な特徴は、エアロゾルの存在により影響されることはない。以下の実施例において、ある反応チャンバ内でエアロゾル前駆体を用いてナノスケールの二酸化ケイ素粒子を製造するための条件が記載されている。そこで、エアロゾル反応物の供給に関するパラメータについて以下の記載に基いて詳しく検討する。

10

【0071】

光反応デポジション法は平面ガラスの製造の別の方法であるが、2つの問題がエアロゾル系プロセスに関係する。まず、固体前駆体を溶解するのに用いられる多くの溶媒は、C、H、O及び/又はN原子をよく含んでいる。これらの原子は、ほとんどの反応条件で問題となる材料と結合を形成する。水及び他の副生物は、続く固化のための加熱プロセスで除去できる場合もありできない場合もある。また、光学ガラスの製造は高純度の化学物質を要求する。SiCl₄は、水を除去するために数回の蒸留工程を行って精製する必要がある。

20

【0072】

多くの好ましい固体の金属前駆体化合物を溶液からエアロゾルの形で供給することができる。エアロゾル製造の適したシリコン前駆体には、例えば、四塩化ケイ素(SiCl₄)、これはエーテルに可溶である、そしてトリクロロシラン(Cl₃HSi)、これは四塩化炭素に可溶である、が含まれる。適切なドーパントもエアロゾルとして供給することができる。例えば、塩化亜鉛(ZnCl₂)と硝酸亜鉛(Zn(NO₃)₂)は水とイソプロピルアルコール等の有機溶媒に可溶である。同様に、ホウ素ドーパントを、ホウ酸アンモニウム((NH₄)₂B₄O₇)、これは水及び種々の有機溶媒に可溶であり、を用いてエアロゾルとして供給することができる。

30

【0073】

エアロゾル供給用の前駆体化合物を溶液に溶解する場合、いくつかの実施形態では、0.1 M以上の濃度に行うことができる。一般に、溶液中の前駆体濃度が大きくなると、反応チャンバを通過する反応物の処理量も増加する。しかし、濃度が増加するにつれて、溶液の粘度が高くなりエアロゾルの液滴が所望の大きさよりも大きくなる。そのため、適切な溶液濃度を選定するに際し、多くのファクターをバランスさせながら溶液粘度を選定する必要がある。

【0074】

いくつかの実施形態では、酸素源として働く第2の反応物として、例えば、O₂、CO、N₂O、H₂O、CO₂、O₃、そしてそれらの混合物を用いることができる。分子状酸素は空気として供給することができる。第2の反応物の化合物としては、反応領域に入る前に金属前駆体と激しく反応するものは好ましくない。なぜなら、反応により大粒径の粒子が生成するからである。

40

【0075】

光反応デポジションは、レーザー又は他の強力な集束放射線源(例えば、光)を用いて、広範囲の光学周波数を用いて行うことができる。いくつかの実施形態では、光源は電磁スペクトルの赤外部分も発生させる。CO₂レーザーを光源として用いることができる。反応物の流れの中に含有させる赤外線吸収剤として、例えば、C₂H₄、イソプロピルアルコール、NH₃、SF₆、SiH₄、そしてO₃を用いることができる。O₃は赤外線吸収剤と酸素源の両方として働く。赤外線吸収剤等の放射線吸収剤は放射線からのエネルギーを吸収し、反応を駆動させるためそのエネルギーを他の反応に与える。

50

【 0 0 7 6 】

代表的な実施形態においては、光線から吸収されたエネルギーは非常に速い速度で、すなわち制御された条件で発熱反応により熱が発生する場合の速度の何倍もの速度で温度を上昇させる。このプロセスは一般に非平衡状態を含むものである。吸収領域におけるエネルギーに基いて概ね温度を示すことができる。光反応デポジション反応プロセスは燃焼反応炉におけるプロセスとは定性的に異なる。燃焼反応炉におけるプロセスは、エネルギー源が反応を開始させるが、反応は発熱反応により放出されたエネルギーにより駆動される。燃焼反応炉においては、反応領域を境界で明確に規定することはできない。反応領域は広く、反応物の滞在時間は長い。燃焼反応炉の中は一般に熱勾配は小さい。これに対し、レーザ又は光により駆動される反応は、非常に高い加熱速度と冷却速度を有している。レーザ又は光の強度は、反応条件が制御可能であるように制御可能である。

10

【 0 0 7 7 】

反応チャンバの部材に接触する反応物及び生成物の分子の量を減らすため、不活性なシールドガスを用いることができる。不活性ガスは、キャリアガスとして及び/又は反応調整剤として反応物の流れの中に導入することができる。好ましいシールドガスとして、例えば、Ar、He、そしてN₂を用いることができる。

【 0 0 7 8 】

適切な光反応堆積装置は、周囲環境から隔離された反応チャンバを備えている。あるいは、反応領域を周囲雰囲気に曝すこともできる。反応領域を周囲雰囲気に曝す場合、包囲壁が存在しない以外同様の構造である。以下の説明は、反応領域を周囲雰囲気に曝す場合の変更が簡単な変更であったとしても、反応チャンバが存在する一実施形態に焦点を絞ったものである。さらに、反応チャンバ内の圧力が大気圧よりも高い場合、大気圧下で生成粒子を基板に向けるように反応チャンバを配向させることもできる。例えば、伸長させた反応物導入口を用いる実施形態では、粒子のシートを基板に向けることができる。

20

【 0 0 7 9 】

反応物供給装置に接続した反応物導入口は、反応チャンバを通過する反応物の流れを発生させる。光線の光路は反応領域で反応物の流れと交差する。一般に、レーザ等の光源は反応チャンバの外側に配置され、光線は適当な窓を通過して反応チャンバ内に入る。いくつかの実施形態では、光源は反応チャンバ内部に配置することができる。

【 0 0 8 0 】

2. 分離型のレーザ熱分解装置

コーティングを粒子生成チャンバとは別体のチャンバ内で行う場合、レーザ熱分解チャンバは公知の構造のものを用いることができる。反応物又は生成物の流れは、反応領域から出口へと続き、そこで反応物又は生成物の流れは反応チャンバから出てコーティングチャンバ内に入る。反応チャンバとコーティングチャンバとを接続するのに導管を用いることができる。

30

【 0 0 8 1 】

図5は、光反応デポジションシステム用の粒子製造チャンバの一実施形態100を示したものであり、反応物供給装置102、反応チャンバ104、シールドガス供給装置106、排気管108、そして光源110を備えている。以下に述べる第1の反応物供給装置はもっぱら気体状の反応物を供給するのに用いることができる。1以上の反応物をエアロゾルとして供給する別の反応物供給装置が図7に記載されている。

40

【 0 0 8 2 】

図6は、反応物供給装置102の第1の実施形態112を示したものであり、前駆体化合物のソース120を備えている。液体又は固体の反応物の場合、1以上のキャリアガスソース122からキャリアガスが前駆体ソース120の中に導入され、反応物の供給を促進する。前駆体ソース120には、液体保持容器、固体前駆体供給装置又は他の適切な容器を用いることができる。キャリアガスソース122からのキャリアガスには、赤外線吸収剤及び/又は不活性ガスを用いることができる。

【 0 0 8 3 】

50

前駆体ソース 1 2 0 からのガスと、赤外線吸収剤ソース 1 2 4、不活性ガスソース 1 2 6 及び / 又は第 2 の反応物ソース 1 2 8 からのガスとを、チューピング 1 3 0 の 1 点で合流させることにより混合する。反応チャンバ 1 0 4 の中に入る前に十分混合させるため、これらのガスは反応チャンバ 1 0 4 から十分離れた場所で合流させる。管 1 3 0 の中で合流したガスはダクト 1 3 2 を通過しチャンネル 1 3 4 に達し、そこでは流体が反応物導入口 2 0 6 と連通する。

【 0 0 8 4 】

第 2 の反応物は第 2 の反応物ソース 1 3 8 から供給され、そのソースには液体反応物供給装置、固体反応物供給装置、ガスシリンダー又は他の適当な容器又は容器群を用いることができる。図 6 に示すように、第 2 の反応物ソース 1 3 8 は第 2 の反応物をチューピング 1 3 0 を介してダクト 1 3 2 に供給する。あるいは、第 2 の反応物ソースは第 2 の反応物を以下のように第 2 のダクトに供給することができる。すなわち、2 つの反応物を別々に反応チャンバ内に供給する。そこでは、ノズル開口部の中心より少し下の点に光線の焦点を合わせるため、チャンバの中心とレンズの表面との間の距離と同じ又は概ね等しい距離で反応物を合流させる。カルフォルニア州サンディエゴのレーザ・パワー・オプティクス社から適切な ZnSe レンズを入手することができる。管状部材 2 6 0、2 6 2 は、窓 2 6 4、2 6 6 をメインチャンバ 2 5 0 から離間して配置するのに使用され、これにより窓 2 6 4、2 6 6 が反応物及び / 又は生成物により汚染される可能性が低くなる。窓 2 6 4、2 6 6 は、例えば、メインチャンバ 2 5 0 の端から約 3 c m 離して配置する。

【 0 0 8 5 】

窓 2 6 4、2 6 6 はゴムの O - リングを用いて管状部材 2 6 0、2 6 2 に対して封止されており、周囲の空気が反応チャンバ 1 0 4 内に流れ込むのを防止する。管状導入口 2 6 8、2 7 0 はシールドガスを管状部材 2 6 0、2 6 2 の中に供給し、窓 2 6 4、2 6 6 の汚染を防止する。管状導入口 2 6 8、2 7 0 はシールドガス供給装置 1 0 6 に接続されている。

【 0 0 8 6 】

図 5 に示すように、シールドガス供給装置 1 0 6 は、不活性ガスダクトに接続された不活性ガスソース 2 8 0 を備えている。不活性ガスダクト 2 8 2 は、環状チャンネル 2 8 4 に中に流れ込み環状開口部 2 5 4 に至る。マスフローコントローラ 2 8 6 は不活性ガスの不活性ガスダクト 2 8 2 への流量を調整する。図 6 の反応物供給システム 1 1 2 を用いる場合、不活性ガスソース 1 2 6 は必要によりダクト 2 8 2 用の不活性ガスソースとしても働く。図 5 に示すように、不活性ガスソース 2 8 0 又は別体の不活性ガスソースを用いて不活性ガスを管 2 6 8、2 7 0 に供給することができる。管 2 6 8、2 7 0 への流量はマスフローコントローラ 2 8 8 により制御することができる。

【 0 0 8 7 】

光源 1 1 0 は、その発生する光線 3 0 0 が窓 2 6 4 から入射し窓 2 6 6 から出射するように配向配置する。窓 2 6 4、2 6 6 はメインチャンバ 2 5 0 を通過し反応領域 3 0 2 で反応物の流れと交差するように光路を規定する。窓 2 6 6 から出射した後、光線 3 0 0 は光線の廃棄部 (dump) としても働くパワーメータ 3 0 4 に当たる。カルフォルニア州サンタクララのコヒーレント社から適切なパワーメータを入手することができる。光源 1 1 0 には、レーザ又はアークランプ等の強力な従来の光源を用いることができる。いくつかの実施形態では、光源 1 1 0 は赤外線レーザであり、特に最大出力が例えば 1 8 0 0 ワットの CW CO₂ レーザであり、ニュージャージー州ランディングの PRC 社から入手できる。

【 0 0 8 8 】

反応物導入口 2 5 6 を通過し、注入ノズル 2 5 2 に入った反応物は反応物の流れを生成させる。反応物の流れは反応領域 3 0 2 を通過し、そこで金属前駆体化合物を含む反応が起きる。反応領域 3 0 2 でのガスの加熱は非常に急速であり、特定の条件に依存するが概ね 1 0 5 / sec のオーダーである。反応領域 3 0 2 から離れると反応は急冷され、反応物又は生成物の流れの中には粒子 3 0 6 が生成する。非平衡状態であるというプロセスの特徴により、非常に均一な粒径分布と高い構造の同質性を有するナノ粒子を製造することが

可能である。

【 0 0 8 9 】

反応物の流れの流路は排気ノズル 3 1 0 まで続く。排気ノズル 3 1 0 は、図 5 の上方の挿入図に示す円形の開口部 3 1 2 を有している。円形の開口部 3 1 2 は排気導管 1 0 8 に接続している。

【 0 0 9 0 】

チャンバ圧力はメインチャンバに取り付けられた圧力ゲージ 3 2 0 にモニターされる。所望の酸化物を製造するためのチャンバ圧力は、通常、約 8 0 Torr から約 1 0 0 0 Torr の範囲である。7 6 0 Torr 以上の圧力は大気圧で基板上にコーティングする場合に用いることができる。さらに、反応領域からの赤外線放射はブロードバンドの赤外線検出器 3 2 2 を用いてモニタすることができる。

10

【 0 0 9 1 】

排気導管 1 0 8 は、大気圧下でコーティングチャンバ又は基板に至る。コーティングチャンバの好ましい構造については、以下に詳しく述べる。

【 0 0 9 2 】

装置はコンピュータ 3 5 0 で制御することができる。一般に、コンピュータは光源を制御し、反応チャンバ内の圧力をモニターする。コンピュータは反応物及び / 又はシールドガスの流れを制御するのに用いることができる。コンピュータ 3 5 0 は、反応チャンバ、コーティングチャンバそしてポンプの制御を総合的に行う。

【 0 0 9 3 】

20

粒子製造装置の別の実施形態を図 8 に示す。粒子製造装置 4 0 0 は反応チャンバ 4 0 2 を備えている。反応チャンバ 4 0 2 は矩形の平行六面体形状である。反応チャンバ 4 0 2 は光線に沿ってその長手方向に延在している。反応チャンバ 4 0 2 は、その側面に観測窓 4 0 4 を備えており、動作時に反応領域が観測可能である。

【 0 0 9 4 】

反応チャンバ 4 0 2 は、反応チャンバを通過する光路を規定する管状延在部 4 0 8、4 1 0 を備えている。管状延在部 4 0 8 は、シールを用いてシリンドリカルレンズ 4 1 2 と接続されている。管 4 1 4 はレーザ 4 1 6 又はレンズ 4 1 2 を備えた他の光源を接続する。同様に、管状延在部 4 1 0 はシールを用いて管 4 1 8 に接続され、さらに、光線の廃棄部又は光メータ 4 2 0 に至る。これにより、レーザ 4 1 6 から光線廃棄部 4 2 0 に至るすべての光路が密閉されている。

30

【 0 0 9 5 】

導入ノズル 4 2 6 は、反応チャンバ 4 0 2 とその下面 4 2 8 で接続する。導入ノズル 4 2 6 は、下面 4 2 8 にボルト固定され導入ノズル 4 2 6 を固定するプレート 4 3 0 を有している。図 9 と 1 0 に示すように、導入ノズル 4 2 6 は内側ノズル 4 3 2 と外側ノズル 4 3 4 とを有している。内側ノズル 4 3 2 はノズルの上面に一对のオリフィスを有する内部混合型アトマイザーを設けることもできる。イリノイ州ホイートンのスプレイング・システムズ社から適切なガスアトマイザーを入手することができる。一对のオリフィスを有する内部混合型アトマイザー 4 3 6 はファン形状を有し、エアロゾルとガス状前駆体の薄いシートを製造することができる。液体は管 4 3 8 を通してアトマイザーに供給され、反応チャンバに導入されるガスは管 4 4 0 を通してアトマイザーに供給される。液体とガスとの相互作用が液滴生成を促進する。

40

【 0 0 9 6 】

外側ノズル 4 3 4 は、チャンバ部 4 5 0、じょうご部 4 5 2、供給部 4 5 4 を備えている。チャンバ部 4 5 0 は内側ノズル 4 3 2 のアトマイザーを保持している。じょうご部 4 5 2 はエアロゾルとガス状の前駆体を供給部 4 5 4 に向ける。供給部 4 5 4 は、図 9 の挿入図に示す約 3 インチ × 0 . 5 インチの矩形の出口 4 5 6 に至る。外側ノズル 4 3 4 は、外側ノズルの中に回収されたすべての液体を除去するためのドレイン 4 5 8 を有している。外側ノズル 4 3 4 は、出口 4 5 6 を包囲しシールドガス開口部 4 6 2 を形成する外壁 4 6 0 により覆われている。不活性ガスは入口 4 6 4 を通して導入される。

50

【0097】

図8に示すように、排気ノズル470は反応チャンバ402の上面で装置400に接続される。排気ノズル470は大気圧下でコーティングチャンバ又は基板に至る導管を形成する。

【0098】

粒子製造装置の別の構造が、ビーらの米国特許第5,958,348号、名称「化学反応による効率的な粒子製造」に記載されており出典を明示することにより明細書の一部となる。この別の構造は、レーザ熱分解法による粒子の商業生産を促進することを目的とするものである。商業生産用のレーザ熱分解装置の別の実施形態及び別の特有な特徴が、係属中で一般譲渡されたモッソらの米国特許出願第09/362,631号、名称「粒子製造装置」に記載されており出典を明示することにより明細書の一部となる。この係属中の出願に記載された多くの特徴は、光反応デポジション用の粒子製造装置の中にも取り入れられている。

10

【0099】

大量製造用の粒子製造装置の一実施形態では、反応物と生成物の処理量を増加させることができるように、反応チャンバと反応物導入口は光線方向に沿って伸びている。ガス状反応物及びエアロゾル反応物の供給のための上述の実施形態は、伸長された反応チャンバ構造に合わせて取り付けることができる。1以上のエアロゾル発生剤を含むエアロゾルを伸長された反応チャンバに導入するための別の実施形態が、係属中で一般譲渡されたガードナーらの米国特許出願第09/188,670号、そして現在米国特許第6,193,936号である、名称「反応物供給装置」に記載されており出典を明示することにより明細書の一部となる。

20

【0100】

一般に、伸長された反応チャンバと反応物導入口を有する粒子製造装置は、チャンバ壁の汚染を減らし、製造量を増加させ、そして資源を有効利用すべく設計がなされる。これらの目的を達成するため、伸長された反応チャンバは、処理量とともにチャンバの死容積を増大させることなく、反応物や生成物の処理量を増加させることができる。チャンバの死容積は未反応の化合物及び/又は反応生成物により汚染される。さらに、シールドガスを適切に流すことにより、反応チャンバを通過する流れの中に反応物及び生成物を閉じ込めることができる。反応物の処理用が増加すると、光エネルギーの有効利用が可能となる。

30

【0101】

改良された反応チャンバ460の構造を、図11に模式的に示す。反応物導入口462はメインチャンバ464に至る。反応物導入口462は、メインチャンバ464の形状に通常合わせる。メインチャンバ464は、反応物又は生成物の流れに沿って延び、粒子状生成物、未反応ガスそして不活性ガスを除去する出口466を有している。シールドガス導入口476は、反応物導入口462の両側面に配置されている。シールドガス導入口は、反応物の流れの両側面において不活性ガスのブランケットを形成し、反応物又は生成物がチャンバ壁と接触するのを防止している。伸長された反応チャンバ464と反応物導入口462の大きさは、効率良く粒子製造ができるように設計されている。セラミックスのナノ粒子の製造に用いる反応物導入口462の妥当な大きさは、1800ワットのCO₂レーザを用いる場合、約5mmから約1mである。

40

【0102】

管状部480、482はメインチャンバ464から延在している。管状部480、482は、反応チャンバ460を通過する光線の光路488を規定する窓484、486を保持している。管状部480、482は、不活性ガスを管状部480、482に導入するための不活性ガス導入口490、492を備えることができる。

【0103】

出口466はコーティングチャンバに至る導管につながっている。反応チャンバからコーティングチャンバに至る導管への変化を明確にするために、大きさを変化させることは必ずしも必要ではない。反応領域は反応チャンバ内に配置されており、流れ方向に導管の大

50

きさを変化させることは必ずしも必要ではない。

【0104】

3. 粒子製造装置の外部での粒子デポジションによるコーティング

粒子が製造される反応チャンバ内でコーティング処理を行わない場合、生成粒子は導管を通過して、別体のコーティングチャンバ又は大気圧下で基板を含むコーティング領域へと向けられる。粒子製造装置から延びる導管は、コーティングチャンバに対して開口部する粒子ノズルに至る。コーティングチャンバを減圧に維持しても、あるいは維持しなくても良い。コーティング処理は、基板とノズルを互いに相対移動させて行う。あるいは、粒子を雲状に分散させるような外力を加え、基板の全面又は大部分を一度にコーティングすることもできる。

10

【0105】

チャンバを周囲環境から密閉する場合、1以上の基板を、コーティングされた基板をコーティングチャンバから収納する前に処理することができる。あるいは、コーティングされた基板はエアロックを通り、次の処理のための又は基板の回収のための位置へと移送することができる。チャンバを大気圧付近で使用する場合、コーティングされた基板と未処理の基板を随意にチャンバから出し入れすることができる。いずれの場合でも、熱処理等の別のプロセスを干渉されることなく自動化されたプロセスで行うこともでき、又は粒子コーティング膜を有する基板を次の処理のために特定の位置に手動で向けるようにすることもできる。

【0106】

20

図12に示すように、粒子製造装置からの導管500はコーティングチャンバ502に至る。導管500はチャンバ502内の開口部504で終了する。いくつかの実施形態では、開口部504は基板506の表面近傍に配置されており、粒子の流れの運動量が粒子を直接その表面に向けることができる。基板506は、基板506を開口部504に対して位置決めするためにステージ又は他のプラットフォームの上に取り付けることができる。一般に、コーティングチャンバ502はチャンネル510を通して排気される。コーティングチャンバ502を大気圧以下に維持する場合、チャンネル510は一般にポンプに接続される。回収システム、フィルター又はスクラパー514は、基板表面にコーティングされなかった粒子を除去するため、コーティングチャンバ502とポンプ512との間に配置することができる。手動又は自動バルブ516はポンピング速度を制御するのに用いることができる。

30

【0107】

コーティングチャンバは反応チャンバとかなり異なる圧力で使用することができる。これを行うのに用いる装置の一例を図13に示す。装置530では、レーザ熱分解チャンバには導管534が接続されている。導管534はベンチュリ管536に接続されている。ベンチュリ管536は、不活性ガス供給部540に接続されたノズル538を備えている。ノズル538はテーパー管542に接続されている。ノズル538からの不活性ガスの圧力により導管534と反応チャンバ532内に負圧が生じ、生成粒子をテーパー管542に降下せしめる。

【0108】

40

テーパー管542は、コーティングチャンバ544に接続されている。図13に示すように、基板546は、移動ステージ548によりテーパー管542の開口部を通過する。モータ550はステージ548を軌道552に沿って移動させる。コーティングチャンバ544は、排気部554を通して排気される。

【0109】

一般に、集束された粒子の流れがコーティングチャンバに供給されると、基板と供給ノズルは相対移動して粒子の流れを掃引し、その粒子が基板表面を横切るようにして、基板の全面又は一部にコーティング膜を形成する。いくつかの実施形態では、粒子ノズルは固定された基板に対して移動する。図14に示すように、基板570はステージ572の上に取り付けられている。ステージ572は固定しても良く、又はステージ572を移動させ

50

て別の基板を粒子の流れの中に配置することもできる。いくつかの実施形態では、ステージ572は熱制御機構を備えており、基板570の温度を所定の値とするため温度を高くしたり低くしたりすることができる。粒子ノズル574を基板570に対して移動させ、基板表面を横切るように粒子を向けることもできる。図14に示すように、粒子ノズル574はヒンジ部578で導管576に対して回転することができる。モータ580はノズル574の動きを制御するのに用いる。

【0110】

別の実施形態では、基板が固定されたノズルに対して移動する。図15に示すように、粒子ノズル590は粒子をステージ592の方向に向ける。図15に示すように、4つの基板594がステージ592の上に取り付けられている。ステージとチャンバの大きさをそれぞれ相応に改良することにより、可動ステージの上にそれ以上又はそれ以下の基板を取り付けることができる。ステージ592は移動して粒子の流れを掃引し、その粒子の流れが基板表面を横切るようにし、そして特定の基板594をノズル590の流路内に配置する。図15に示すように、モータを用いてステージ592を回転させる。ステージ592は、熱制御機構を備えており、ステージ592上の基板(群)の温度を別々に又は同時に制御することができる。図13に示すように、ステージを直線移動できる構造とすることもできる。

【0111】

別の実施形態では、コンベアを用いて基板を移動させることができ、これによれば、未コーティングの新しい基板を配置し、コーティングされた基板を取除くだけでなく、粒子ノズルを通過するように移動させることができる。図16に示すように、粒子ノズル600はコンベア602の方に向けられている。コンベア602はモータ駆動のローラー604とベルト606、もちろん構造を変更したものを用いることができ、を備えている。コンベアベルト606は、ノズル600の開口部を通して基板608を移動させる。上述のステージと同様に、コンベア602は熱制御機構を有しており、基板を所望の温度に調整することができる。新しい未コーティングの基板610はホッパー612から供給することができる。コーティングされた基板614はラック616の中に積層することができる。

【0112】

図17に示すように、粒子ノズル630はトランスデューサ632により形成される適用されたフィールドに粒子を供給する。例えば、トランスデューサ632は電源にプレート接続され、電場を供給する。あるいは、磁場を発生させるのに、電磁石又は永久磁石を用いることができる。電場又は磁場は粒子を、比較的均一に分散可能な雲状に分散させる。粒子の雲は基板634の表面上に堆積する。表面をコーティングするために、基板634をノズル630に対して移動させる必要はない。しかしながら、別の基板を所定位置に移動させるために、基板634をステージの上に取り付けることはできる。

【0113】

4. レーザ熱分解とコーティングチャンバとの組合せ

いくつかの実施形態では、粒子が製造されるのと同じチャンバでコーティングを行う。粒子製造装置内でコーティングを行うのに適した装置650を図18に模式的に示す。装置650は、チャンバ652と、チャンバ652から延在する2つの管654、656を備えている。この実施形態では、管654はレーザ658に接続されているが、もちろん他の放射源を用いることもできる。管656は光線ダンプ660で終了する。管654、656は粒子による光学部品の汚染を減らすあるいはなくすため、レンズ等の光学部品をチャンバ652から離間させている。いくつかの実施形態では、管654、656は不活性ガスソースに接続された不活性ガス導入口662、664を備えており、汚染物の流れが管654、656に入らないように、不活性ガスを管654、656の中に向けている。

【0114】

反応物の導管670は反応物供給システムを備えたチャンバ652に接続されている。適切な反応物供給システムは上述されている。一般に、チャンバ652はスクラバーを介し

10

20

30

40

50

て大気に排気することができる。これらの実施形態ではチャンバを通る流れは反応物の流れにより維持されている。しかしながら、いくつかの実施形態では、排気導管 672 はポンプ 674 に接続されている。ポンプ 674 は、大気中に直接あるいはスクラバーを介して排気する排気部 676 を有している。フィルター等の回収器 678 はポンプに至る流れの中に配置され、流れから余分な粒子を除去する。同様に、ポンピングを制御するバルブも有している。いくつかの実施形態では、チャンバ内の圧力は約 80 Torr から約 700 Torr である。

【0115】

チャンバの内部を図 19 に模式的に示す。示された矢印の方向に基板 680 が反応物ノズル 682 に対して移動する。反応物ノズル 682 は基板 680 の直上に配置されている。光路 684 はノズル 682 と基板 680 との間に位置しており、基板 680 の表面の直上に反応領域を規定している。熱い粒子は冷たい基板表面に付着し易い。断面図を図 20 に示す。粒子コーティング膜 686 は、基板が反応領域を通過するように走査されている間に形成される。

【0116】

一般に、基板 680 はコンベア 688 に載せて移送することができる。いくつかの実施形態では、基板 686 と反応領域との距離を変更するためにコンベアの位置を調整することができる。基板と反応領域との距離が変化すると、基板に衝突する粒子の温度も変化する。基板に衝突する粒子の温度は、一般に、得られるコーティング膜の特性や、次の処理、例えば、コーティング膜を固化させるための熱処理等に対する要求に変更をもたらす。基板と反応領域との距離は、所望のコーティング膜特性を得るために経験的に調整することができる。さらに、基板を保持するステージ又はコンベアは熱制御機構を備えても良く、それにより、必要に応じて基板の温度を高くあるいは低く調整することができる。

【0117】

ノズルの別の実施形態を図 21A に示す。ノズル 690 は、圧力 P_1 の中央反応物導管 692 を有している。隣接するシールド用又は冷却用ガス導管 694 は、反応領域に関しては、基板の動きに対し下流に位置している。別の実施形態では、基板は改良された堆積条件の下で反対方向に移動する。圧力 P_s の不活性ガスはシールドガス又は冷却ガス導管に供給される。圧力 P_2 のポンプ導管 696 は反応物導管の他方の面に沿って配置されている。チャンバの圧力は P_c である。いくつかの実施形態では、圧力の大きさは $P_s > P_1 > P_c > P_2$ である。

【0118】

反応物は導管を通して流れ、反応物が光線と交差する反応領域で又はその近傍に到達する。シールド又は冷却ガスは反応物粒子の流れがチャンバを通過するのを妨げるのを助け、不活性ガスはさらに基板表面で生成粒子が冷却され易くして基板上に粒子が凝縮するのを助ける。ポンプ導管は、チャンバの圧力を所定の値に維持するのみならず、未反応ガス、不活性ガス、そして残留粒子を除去するのに用いられる。 P_1 、 P_2 、そして P_s はそれぞれ独立に設定される。 P_c はチャンバの構造と他の圧力に基いて決定される。一般に、ポンプの圧力は、所望のチャンバ圧力を得るべく変更することができる。

【0119】

ノズルの別の実施形態の断面図を図 21B に示す。反応物供給ノズル 671 は、反応物を中央チャンネル 673 を通して供給する一方、シールドガスを側面チャンネル 675 を通して供給する。反応物供給ノズル 671 は、反応物ソースを有する供給システム 677 と接続されている。反応物供給ノズル 671 はレーザ光線の光路 679 を通過するように反応物を供給し生成粒子がウエハ 681 に向かうようにする。ウエハ 681 は、生成物の流れの中をウエハ 681 を通過させる可動ステージ 683 の上に取り付けられている。真空チャンネル 685、687 はチャンバの圧力を所望の値に維持可能なポンプに接続されている。真空チャンネル 685、687 は、反応物の流れがレーザ光線の光路 679 と交差する反応領域の片側に取り付けられている。不活性なバッファーガスは、真空チャンネル 685、687 とステージ 683 の間のギャップ 689、691 を通過するように供給さ

れている。

【0120】

反応チャンバ内でのコーティングのためには、レーザよりもむしろ、チャンバ内に配置できる非干渉性の光源を用いることが好ましい。図22に示すように、反応物ノズル700は反応物を基板702の方向に向ける。基板702は、ステージ又はコンベア等を用いることにより、矢印で示した方向にノズルに対して移動する。図22と23に示すように、光源704は、線状フィラメント706、パラボラミラー708、そして長いシリンドリカルレンズ710を有している。フィラメント706は高強度の赤外線を発生できるものを用いることができる。パラボラミラー708はフィラメント706からの発光を集光するのを助け、ミラー軸に平行に光線を反射する。シリンドリカルレンズ710は、ノズル700からの反応物の流れの流路の中にある反応領域712に光を集束させる。あるいは、光源704に代えて、対応する大きさと配置を有するレーザダイオードアレイ又は発光ダイオードアレイを用いることができる。基板702は矢印で示した方向に反応領域712に対して移動する。粒子コーティング膜714が得られる。

10

【0121】

5. 粒子製造及びコーティングデポジションの制御

主たる目的は優れた均一性を有する基板コーティング膜の創生にあり、この制御を達成する上での重要な点は、プロセス条件のモニタリングと調整にある。特に2つの点をモニタする必要がある。まず、製造される粒子の均一性を確保するために反応領域における条件をモニタする必要がある。さらに、基板上への粒子の堆積をモニタし、得られるコーティング膜の均一性と平坦性を向上させることができる。

20

【0122】

生成物は反応領域の圧力に敏感である。いくつかの実施形態では、例えば、図5に示す圧力ゲージ等の圧力センサ又は特定の反応配置で用いる同等の圧力センサを用いてモニタすることができる。コンピュータ350等のプロセスコントローラは、所定の範囲に圧力を維持するため、フィードバックループを用いることができる。コンピュータ制御の下、ポンプに接続されたバルブ、例えば図3のバルブ78、の開放の程度を制御し、ポンピング速度を調整することにより又は反応領域の近傍を流れる反応物及び/又はシールドガスの流量を変化させることにより圧力を調整することができる。

【0123】

さらに、反応領域における熱的特性を所定の範囲内に制御することが好ましい。例えば、反応領域内のエネルギーレベルを検出するため、熱検出器を適切な場所に配置することができる。反応物又は生成物の流れへの干渉を防止するため、反応物から離れた壁の上又は近くにセンサを配置することができる。しかしながら、シールドガスは通常流れを閉じ込めるために使用されるため、反応物又は生成物の流れから離れた場所でセンサが検出した温度は、反応領域の温度とは異なるものとなる。しかしながら、一実施形態においては、検出器は、図5の検出器322等のブロードバンドの赤外線検出器を備えており、この検出器は反応領域からの放出赤外線を受け取ることができるように配向配置されている。好ましい検出器には、例えば、赤外線ダイオードが含まれる。放射赤外線により、流れに直接接触させることなく、反応領域の温度を正確に推定することができる。反応領域の温度は、制御用コンピュータによりフィードバックループ制御され所定の範囲内に維持される。例えば、温度の読みが降下又は上昇すると、レーザのパワーを上げたり下げたり調整することにより、所定の範囲に維持することができる。

30

40

【0124】

生成粒子の均一性を維持することも重要であるが、堆積の均一性も重要である。粒子の生成速度を一律に維持しても十分ではない。なぜなら、非常に平坦なコーティング膜が必要な場合、前駆体供給の微小な変動がコーティング膜の好ましい変動レベルを超えてしまう場合があるからである。そのため、基板の走査速度と堆積コーティングとを関係づけるために、直接堆積コーティングをモニタすることが好ましい。

【0125】

50

図 2 4 と 2 5 に示すように、堆積装置 7 2 0 は、基板 7 2 4 を生成物の流れ 7 2 6 の流路を横切って移動させるコンベア 7 2 2 を備えている。低出力のレーザ光線 7 2 8 は基板表面の直上に向けられている。レーザ光線 7 2 8 はレーザ 7 3 0、例えば、ヘリウム / ネオンレーザ、ダイオードレーザ又は他の低出力のレーザ、から発生する。光線は狭い直径、例えば、1 mm に集束させることができる。光線は、コーティング膜が所定の膜厚に達した時にコーティング膜が光線の大部分をブロックするように位置決めする。光線は、検出器に到達するレーザの出力を検出するダイオード検出器等の検出器 7 3 2 に達して消滅する。S/N比を向上させ、そして堆積流れによる変化を低減するため、測定システムには、チョッパーを備えたモード・ロックを用いることができる。

【 0 1 2 6 】

コンベア 7 2 2 は、ステッパモータ又は他の適当なモータ等からなるモータ 7 3 4 を備えている。コンベア 7 2 2 と検出器 7 3 2 は、コントロールプロセッサ 7 3 6 に接続されている。いくつかの実施形態では、コンベア 7 2 2 は、検出器 7 3 2 からのコーティング膜厚が所定の値に達したことを知らせる信号を受け取るまで、所定の位置で待機している。検出値は、正確な高さ測定が可能な外観検査システムにより測定された膜厚と検出器の出力とを比較することにより較正される。例えば、物体をイメージ化するため、光の投影パターンが多相構造化光測定システム (multiphased structured light measurement system) において用いられている。これについては、ラッド (Rudd) らの米国特許第 6, 0 4 9, 3 8 4 号、名称「多相構造化光を用いた三次元イメージング方法及び装置」に記載されており出典を明示することにより明細書の一部となる。

【 0 1 2 7 】

検出値が所定の膜厚に達したことを示した場合、プロセッサ 7 3 6 はコンベア 7 2 2 に指示し、モータ 7 3 4 を駆動させ基板 7 2 4 を前進させる。所定の膜厚に達したことを検出器の信号が再度知らせるまで、基板 7 2 4 を別の位置に移動させる。基板の選択された場所が覆われるまで、この操作は繰返される。別の実施形態では、基板を遅い速度で連続して移動させることもできる。検出器 7 3 2 の測定値は、コーティング膜厚を許容範囲に維持するために速度を調整するのに用いられる。

【 0 1 2 8 】

B . 粒子特性

種々の化学組成の粒子、一般に固体粒子を、ここに記載する方法により製造することができる。固体粒子は通常粉末として堆積する。関心のある特定の化学粉末には、例えば、カーボン粒子、シリコン粒子、金属粒子、そして金属又は半金属化合物、例えば、金属又は半金属の酸化物、金属又は半金属の炭化物、金属又は半金属の窒化物、金属又は半金属の硫化物が含まれる。一般に、粉末は粒径がミクロン又はそれ以下の微粒子又は超微粒子を含む。

【 0 1 2 9 】

いくつかの用途においては、均一な粒子が好ましい。非常に均一な粒子、特にナノスケールの粒子を作製するためには、集束された放射線を用いることが好ましい。特に、光反応デポジションは、一次粒子の平均直径が約 7 5 0 nm 以下、あるいは約 3 nm から約 1 0 0 nm、あるいは約 3 nm から約 7 5 nm、そしてまた約 3 nm から約 5 0 nm の粒子の集団を製造することができる。粒径は透過型電子顕微鏡で評価した。非対称な粒子の粒径は、粒子の主軸方向の平均長さをを用いた。

【 0 1 3 0 】

ナノ粒子の凝集体はコーティング膜の特性に影響を与える要因である。これらの凝集体の流動機構はそれらの大きさと凝集の程度に影響される。一般に、非凝集の粒子は密なコーティング膜を作り易い。しかし、フィルター上に回収された粒子の透過型電子顕微鏡写真は、粒子が製造され反応領域を通過した直後の粒子凝集体の特性を表わしていない。多くの光反応デポジションプロセスでは、粒子は凝集することなく直接基板上に堆積し、そこで冷却される。

【 0 1 3 1 】

一次粒子は大きさに関し高度の均一性を有している。上述のように光反応デポジションでは、通常、粒径分布の非常に狭い粒子を得ることができる。光反応デポジションに、反応物としてエアロゾルを供給する場合、粒径の分布は反応条件の影響を非常に受けやすい。しかし、反応条件を適切に制御すれば、エアロゾル供給系においても非常に狭い粒径分布の粒子が得られる。しかし、必要であれば一次粒子の粒径分布の広いものを得ることもできる。例えば、流量、反応物の密度、光反応デポジションの滞在時間を制御することにより又は他の流体反応システムを用いることにより得ることができる。

【0132】

透過型電子顕微鏡写真の検討から決定された非常に均一な粉末では、一次粒子の直径は、少なくとも約95%、別の実施形態では約99%が、平均直径の約40%以上、約160%以下の範囲にある。同様に、より一層均一な粉末では、一次粒子の直径は、少なくとも約95%、別の実施形態では約99%が、平均直径の約60%以上、約140%以下の範囲にある。

10

【0133】

さらに、非常に均一な粒子の実施形態では、平均直径の4倍以上の一次粒子は実質的に存在せず、また別の実施形態では、平均直径の3倍以上、そして2倍以上の一次粒子は実質的に存在しない。換言すると、粒径分布において、大粒径の少数粒子の存在を示す裾部分が実質的にないということである。これは反応領域が微小であること、そしてそれに対応して急速に冷却されることの結果である。粒径分布における裾部分が効果的にカットオフされたことは、平均直径以上のカットオフ値よりも直径の大きな粒子が、106個中約1個以下であるということを示している。狭い粒径分布、分布に裾がない、そして概ね球状の形態であることは、高度に均一なコーティング膜を得る上で大きな利点である。

20

【0134】

小さな粒径と粒子の均一性は得られるコーティング膜の均一性に全体的に寄与する。特に、平均粒径より極端に大きい粒子が存在しないことは、すなわち粒径分布の裾がないことは、より均一なコーティング膜を与える。

【0135】

さらに、粒子の純度が非常に高い。上述の方法で製造されたナノ粒子は、反応物よりも高い純度を有することが期待できる。なぜなら、反応と、適用可能な場合、結晶形成プロセスは粒子から汚染物を排除する傾向があるからである。粒子表面の不純物は粒子を加熱することにより除去することができる。

30

【0136】

多数のタイプのナノ粒子をレーザ熱分解法により、そして代わりに又はさらに光反応デポジション法を用いて製造することができる。

【0137】

一般に典型的なナノスケール粒子は、種々の異なる元素を広い相対比率で含む化合物からなることで特徴付けられる。ここで、数及び相対比率はナノスケール粒子の用途によって変化する。異なる元素の代表的な数は、例えば、約2元素から約15元素であり、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、そして15が予想される。相対比率の一般的な数字は、例えば、約1から約1000,000であり、1、10、100、1000、10000、100000、1000000、そしてそれらの適当な合計が予想される。

40

【0138】

代わりに又はさらに、次の一般式でナノスケール粒子を特徴付けることができる。

AaBbCcDdEeFfGgHhIiJjKkLlMmNnOo

ここで、A、B、C、D、E、F、G、H、I、J、K、L、M、NそしてOはそれぞれ別々に存在あるいは別々に存在せず、そしてA、B、C、D、E、F、G、H、I、J、K、L、M、NそしてOの少なくとも1種が存在し、周期表の1A族元素、2A族元素、3B族元素（ランタノイド族元素とアクチノイド族元素を含む）、4B族元素、5B族元素、6B族元素、7B族元素、8B族元素、1B族元素、2B族元素、3A族元素、4A族元素、5A族元素、6A族元素、そして7A族元素から別々に

50

選択される。そして、a、b、c、d、e、f、g、h、i、j、k、l、m、n、そしてoはそれぞれ、約1から約1,000,000の範囲の値から選択される数字であり、約1、10、100、1000、10000、100000、1000000、10000000、そしてそれらの合計が予期される。

【0139】

例えば、酸化ケイ素のナノ粒子の製造は、係属中で一般譲渡されたクマー（Kumar）らの米国特許出願第09/085,514号、名称「酸化ケイ素粒子」に記載されており出典を明示することにより明細書の一部となる。この特許出願は非晶質のSiO₂の製造について記載している。酸化チタンと結晶性の二酸化ケイ素ナノ粒子の製造については、係属中で一般譲渡されたビーらの米国特許出願第09/123,255号、名称「金属（ケイ素）酸化物／カーボン複合体」に記載されており出典を明示することにより明細書の一部となる。特に、この出願はアナターゼとルチルTiO₂の製造について記載している。

10

【0140】

非晶質のナノスケール粉末及びドーパントを含んだガラス層、ここで、ドーパントは例えば希土類ドーパント及び／又は他の金属ドーパントであり、について係属中で一般譲渡されたホーン（Horne）らの米国仮特許出願第60/313,588号、名称「ドーパされたガラス材料」に記載されており出典を明示することにより明細書の一部となる。好ましいドーパントには希土類金属が含まれ、特性、例えば屈折率を改良することができる。粉末や組成物は、非晶質材料中に分散した多数のドーパントを含む複合組成物を用いて作製することができる。粉末は光学材料等を作製するのに用いることができる。光反応デポジションにより均一な粒子コーティング膜を堆積させ、次いで粉末をアニールして均一なガラス層とすることにより、ガラス層を作製することができる。

20

【0141】

レーザ熱分解法及び他のフロー反応システムを用い、希土類金属を含む選ばれたドーパントを用いて非晶質でサブミクロン又はナノスケールの粒子を製造することができる。これらの方法を用いることにより、種々の新しい材料を製造することができる。反応物の流れの組成を変化させることにより所望の化学量論組成のドーパントを導入することができる。ドーパントは適当なホストであるガラス形成材料の中に導入することができる。反応物の流れ中の組成と処理条件を適切な選定することにより、ガラス形成ホストとして1以上の金属又は半金属元素に選択されたドーパントを含有させたサブミクロン粒子を作製することができる。ホストの非晶質材料は一般に酸化物であるので、反応物の流れの中に酸素源を存在させる必要がある。反応器の中は、酸化物材料を十分な酸化可能な条件とする必要がある。同様に、ドーパントとして例えば希土類ドーパント及び／又はドーパント組成物の複合混合物を含む非常に均一なガラスのコーティング膜を作製するのに、光反応デポジションを用いることができる。

30

【0142】

いくつかの金属又は半金属酸化物は、光学用途及び／又はアニールにより均一なガラス層を形成する能力に関して好ましいものである。ドーパントのためのホスト酸化物を形成する好ましいガラスには、例えば、TiO₂、SiO₂、GeO₂、Al₂O₃、P₂O₅、B₂O₃、TeO₂、そしてそれらの組合せ及び混合物が含まれる。リンは周期表において金属元素の近くに位置するが、通常、半金属元素とはみなされない。しかしながら、P₂O₅中のリンは他の半金属酸化物と同様に良好なガラス形成剤であり、P₂O₅のドーパ型は好ましい光学特性を有している。便宜上、クレーム及びここで用いているように、リンもまた半金属元素とみなす。

40

【0143】

ドーパントは、非晶質粒子及び／又は得られるガラス層の特性を変化させる目的で導入することができる。例えば、ガラスの屈折率を変化させるためにドーパントを導入することができる。光学用途には、選択された周波数範囲の光で動作するような特定の光デバイスを作製するために屈折率を変化させることができる。ドーパントは、またその導入により、材料の処理プロセスを変化させることもできる。特に、いくつかのドーパントは流動温度、すなわち、ガラス転移温度を変化させるので、ガラスを低温で処理することが可能と

50

なる。ドーパントは、また材料内部で相互作用する。例えば、いくつかのドーパントは、他のドーパントの溶解度を増加させるのに導入することができる。希土類ドーパントは、得られるドーパされた材料の光学特性の改良に好ましいものである。希土類ドーパガラスは光増幅器の製造に有用なものである。

【0144】

特に重要な粒子には、多数のドーパントを含み光学ガラスを形成する非晶質の組成物が挙げられる。いくつかの実施形態では、1又は多数のドーパントが希土類金属である。希土類金属は、材料の光学特性の改良という点に関し好ましいものである。粒子がアニールされてガラス層を形成する場合、得られる材料の屈折率は、他のドーパントのみならず希土類ドーパントにも影響される。さらに、希土類ドーパントは、光増幅器や他の光デバイス10の製造への材料の応用に変化を与える光吸収特性に影響を与える。希土類金属は、周期表のIIIB族の遷移金属も含む。特に、希土類元素は、Sc、Y、そしてランタノイド族を含む。他の好ましいドーパントとしてアクチノイド族元素を含む。光学ガラスとして、特に重要なドーパントは、例えば、Er、Yb、Nd、La、Y、Pr、そしてTmである。非希土類金属で好ましいドーパントは、例えば、Bi、Sb、Zr、Pb、Li、Na、K、Ba、W、そしてCaである。

【0145】

均一なガラス層を形成するため、非晶質粒子の層をアニールすることができる。ガラスをアニールするには、材料の流動温度以上に粉末を加熱する。これらの温度では高密度化し、ガラス材料の均一層を形成する。粒子の中にドーパントを導入すると、粉末堆積の結果20として、ドーパントを高密度化した材料の中に直接分散させることができる。

【0146】

所望の光デバイスを設計において、材料プロセスは重要な検討すべき問題として存在している。例えば、材料の組成と密度等の特性は、所望の屈折率の材料を得るために調整する必要がある。同様に、材料の熱膨張及び流動温度は、材料をモノリシックな積層構造に作製する際の妥当な処理方法に整合させる必要がある。固化した光学材料には、その材料の光透過性が好ましくない損失量をもたらさないような良好な光学特性を付与することができる。さらに、材料は、集積化された光学回路又は電子-光学回路の集積デバイスを作製するための好ましい条件の下で、処理可能でなければならない。材料による同様な制約が、現在の集積電子デバイスの作製上の問題となり得る。

【0147】

ドーパガラスは光デバイスの製造に有用なものである。ここに記載した方法を用いることにより、ドーパガラスから平面の光デバイスを作製することができる。ドーパントは、特定の光学用途に特に適した材料の光学特性を変化させることができる。希土類ドーパガラスは、光増幅器の作製に好適に使用することができる。増幅材料は、光学材料と横結合するポンプ光信号により励起される。ポンプ光は希土類ドーパ材料を励起する。ポンプ信号よりも低い周波数で光学材料を通過する光入力、刺激発光により増幅される。これにより、ポンプ光からのエネルギーは入力光信号を増幅するのに使用される。

【0148】

特に、ナノスケールの酸化マンガン粒子が作製されている。これら粒子の製造については、クマーらの米国特許出願第09/188,770号、名称「金属酸化物粒子」に記載されており出典を明示することにより明細書の一部となる。この出願は、 MnO 、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 、 Mn_5O_8 の製造について記載している。

【0149】

また、酸化バナジウムのナノ粒子について、ビーらの米国特許第6,106,798号、名称「酸化バナジウムのナノ粒子」に記載されており出典を明示することにより明細書の一部となる。同様に、銀バナジウム酸化物のナノ粒子も製造されており、係属中で一般譲渡されたホーンらの米国特許出願第09/246,076号、現在米国特許第6,225,007号、そしてライツ(Reitz)らの米国特許出願第09/311,506号、いずれも名称「金属バナジウム酸化物粒子」に記載されており出典を明示することによりいずれも明細書の一部となる。

10

20

30

40

50

【0150】

さらに、リチウム酸化マンガンのナノ粒子も熱処理を伴う又は熱処理を伴わないレーザ熱分解法により製造されている。係属中で一般譲渡されたクマーらの米国特許出願第09/188,768号、名称「複合金属酸化物粒子」、そしてクマーらの米国特許出願第09/334,203号、名称「三元粒子製造のための反応方法」、そしてホーンらの米国特許第6,136,287号、名称「リチウムマンガン酸化物及び電池」に記載されており出典を明示することにより明細書の一部となる。

【0151】

アルミニウム酸化物のナノ粒子は、係属中で一般譲渡されたクマーらの米国特許出願第09/136,483号、名称「アルミニウム酸化物粒子」に記載されており出典を明示することにより明細書の一部となる。特に、この出願は γ - Al_2O_3 の製造について記載している。レーザ熱分解/光反応デポジションを用いたドーブした結晶性及び非晶質のアルミナに関し、 δ - Al_2O_3 とシータ- Al_2O_3 の作製については、係属中で一般譲渡されたキルボル(Chiruvolu)らの米国特許出願第09/969,025号、名称「アルミニウム酸化物粉末」に記載されており出典を明示することにより明細書の一部となる。非晶質の酸化アルミニウム材料は、 SiO_2 及び/又は P_2O_5 等の他のガラスと組合せることができる。例えば、光学ガラス作製の酸化アルミニウムに適した金属酸化物ドーパントは、酸化セシウム(Cs_2O)、酸化ルビジウム(Rb_2O)、酸化タリウム(Tl_2O)、酸化リチウム(Li_2O)、酸化ナトリウム(Na_2O)、酸化カリウム(K_2O)、酸化ベリリウム(BeO)、酸化マグネシウム(MgO)、酸化カルシウム(CaO)、酸化ストロンチウム(SrO)、そして酸化バリウム(BaO)がある。ガラスドーパントは、例えば、ガラスの屈折率、焼結温度及び/又は空孔率に影響を与える。赤外線発光体に適した金属酸化物ドーパントは、例えば、酸化コバルト(Co_3O_4)である。

【0152】

さらに、レーザ熱分解法により酸化スズのナノ粒子も製造されており、係属中で一般譲渡されたクマーらの米国特許出願第09/042,227号、名称「酸化スズ粒子」に記載されており出典を明示することにより明細書の一部となる。酸化亜鉛のナノ粒子の製造は、係属中で一般譲渡されたライツらの米国特許出願第09/266,202号、名称「酸化亜鉛粒子」に記載されており出典を明示することにより明細書の一部となる。特に、 ZnO のナノ粒子の製造について記載されている。

【0153】

サブミクロン及びナノスケールの粒子、そして対応する希土類金属酸化物粒子、希土類ドーブ金属又は半金属酸化物粒子、希土類金属又は半金属硫化物、そして希土類ドーブ金属又は半金属硫化物のコーティング膜については、係属中で一般譲渡されたクマーらの米国特許出願第09/843,195号、名称「高蛍光体粒子」に記載されており出典を明示することにより明細書の一部となる。蛍光体の作製に適したホスト材料には、例えば、 ZnO 、 ZnS 、 Zn_2SiO_4 、 SrS 、 YBO_3 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、そして $\text{BaMgAl}_{14}\text{O}_{23}$ がある。蛍光体の付活剤粒子に用いる代表的な非希土類金属ドーパントには、例えば、マンガン、銀、そして鉛がある。金属酸化物蛍光体を作製するための代表的な希土類金属には、例えば、ユーロピウム、セリウム、テルビウム、そしてエルビウムがある。一般に、重金属イオン又は希土類イオンは蛍光体の付活剤に用いられる。蛍光体用の粒子は通常結晶性である。

【0154】

鉄、酸化鉄、そして炭化鉄の製造については、ビーらの題目「 CO_2 レーザ熱分解法により製造されたナノ結晶性 γ - Fe 、 Fe_3C 、そして Fe_7C_3 」(J.Mater.Res.Vol.8.No.7,1666-1674(July 1993))の論文に記載されており出典を明示することにより明細書の一部となる。金属銀のナノ粒子の製造については、係属中で一般譲渡されたライツらの米国特許出願第09/311,506号、名称「金属バナジウム酸化物粒子」に記載されており出典を明示することにより明細書の一部となる。レーザ熱分解法により製造されたナノスケールのカーボン粒子については、ビーらの題目「 CO_2 レーザ熱分解法により製造されたナノスケールカーボンブラック」(J.Mater.Res.Vol.10.No.11,2875-2884(Nov. 1995))の論文に

記載されており出典を明示することにより明細書の一部となる。

【0155】

レーザ熱分解法による硫化鉄 (Fe_{1-x}S) ナノ粒子の製造については、ビーらのMaterial Research Society Symposium Proceedings, vol.286.p.161-166(1993)に記載されており出典を明示することにより明細書の一部となる。硫化鉄のレーザ熱分解法による製造に用いられる前駆体は、ペンタカルボニル鉄 ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) と硫化水素 (H_2S) である。

【0156】

酸化セリウムは、上述のレーザ熱分解装置を用いて製造することができる。エアロゾル供給に適した前駆体には、例えば、硝酸セリウム ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$)、塩化セリウム (CeCl_3)、そしてシュウ酸セリウム ($\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$) がある。同様に、酸化ジルコニウムは、上述のレーザ熱分解装置を用いて製造することができる。エアロゾル供給に適したジルコニウム前駆体には、例えば、塩化ジルコニウム (ZrOCl_2)、そして硝酸ジルコニウム ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$) がある。

10

【0157】

チップコンデンサ用の誘電材料用のコーティング粒子の堆積については、係属中で一般譲渡されたブライアンらの米国仮特許出願第60/312,234号、名称「チップコンデンサ作製のための反応性デポジション」に記載されており出典を明示することにより明細書の一部となる。特に適した誘電材料は、大部分がチタン酸バリウム (BaTiO_3) で、必要により他の金属酸化物を混合したものである。適当なドーパントを含むセラミックのチップコンデンサに用いることのできる他の誘電性酸化物には、例えば、 SrTiO_3 、 CaTiO_3 、 SrZrO_3 、 CaZrO_3 、 $\text{Nd}_2\text{O}_3\cdot 2\text{TiO}_3$ 、そして $\text{La}_2\text{O}_3\cdot 2\text{TiO}_2$ である。

20

【0158】

ケイ酸アルミニウムとチタン酸アルミニウムの三元ナノ粒子の製造は、以下のレーザ熱分解法の手順により行うことができる。ここで、その手順は、銀バナジウム酸化物ナノ粒子の製造方法に類似したものであり、それについては、係属中で一般譲渡されたライツらの米国特許出願第09/311,506号、名称「金属バナジウム酸化物粒子」に記載されており出典を明示することにより明細書の一部となる。ケイ酸アルミニウム製造に適した前駆体は、蒸気で供給する場合、塩化アルミニウム (AlCl_3) と四塩化ケイ素 (SiCl_4) の混合物であり、エアロゾルで供給する場合、テトラ(N-ブトキシ)シランとアルミニウムイソプロポキシド ($\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$) の混合物である。同様に、チタン酸アルミニウム製造に適した前駆体は、エアロゾルで供給する場合、硝酸アルミニウム ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) と硫酸に溶かした酸化チタン (TiO_2) 粉末の混合物又はアルミニウムイソプロポキシドとチタンイソプロポキシド ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$) との混合物である。

30

【0159】

コンプレックスアニオンを含む金属又は半金属化合物のコーティング膜と一緒にサブミクロン及びナノスケールの粒子を作製することについては、係属中で一般譲渡されたシャロナー-ジル(Chaloner-Gill)らの米国特許出願第09/845,985号、名称「リン酸塩粉末組成物及びコンプレックスアニオンを含む粒子の作製方法」に記載されており出典を明示することにより明細書の一部となる。適したコンプレックスアニオンには、例えば、リン酸塩、ケイ酸塩、そして硫酸塩がある。その組成物は多数の金属又は半金属元素を含むことができる。

40

【0160】

レーザ熱分解法による炭化ケイ素や窒化ケイ素の合成については、係属中で一般譲渡されたライツらの米国特許出願第09/433,202号、名称「粒子分散物」に記載されており出典を明示することにより明細書の一部となる。

【0161】

コーティングと粒子製造を同じチャンバ内で行う実施形態では、反応領域を基板表面に近接して配置することができる。これらの実施形態では、粒子はかなり熱い状態で表面に衝突する。その高い粒子温度により、表面に接触すると同時に粒子は変形しおそらく溶融する。基板を加熱することにより、この変形及び溶融を増大させることができる。この変形

50

及び溶融は、次のコーティング膜の固化を促進し均一な表面を形成する。加熱された粒子は、粒子が形成された後もすぐには顕著に冷えないので、固体粒子としては十分に検討することはできない。用語「粒子」は、通常、完全に冷却された固体粒子だけでなく、高温での溶融液滴又は十分に冷却されてない軟化した粒子を含むものとして使用されている。

【0162】

C. 粒子堆積プロセス及び粒子コーティングプロセス

粒子コーティングのための堆積の基本的なプロセスについては上述の通りである。コーティングの特徴は特定の目的に応じて変更することができる。特に、表面の異なる場所でコーティングを変化させることができる。さらに、多数の粒子層を制御された方法により堆積させることができる。

10

【0163】

まず、粒子コーティングを、基板の全表面に又は基板の一部に、例えばマスクを用いて適用することができる。上述の方法は、所望の場所にコーティングを行うのに適用でき、例えば、粒子ノズルに対して基板を移動させ、基板の所望の部分のみをノズルに対して移動させることができる。

【0164】

同様に、コーティング膜は均一厚さにすることができ、又は基板の異なる部分を異なる粒子厚みでコーティングすることもできる。コーティング膜厚は、粒子ノズルに対する基板の通過速度を変化させることにより又はより厚い粒子コーティングを行う基板の場所を何回も通過させることにより調整することができる。粒子の組成も同様にして基板の異なる場所で変化させることができる。これは、例えば、コーティングプロセスにおいて反応物の流れを変化させる又は基板の異なる場所で部分コーティングを複数回行うことにより達成される。

20

【0165】

堆積プロセスの間の基板の温度は、特定の目的達成のため調整することができる。例えば、比較的温度の低い基板はその表面に粒子を引きつけるので、堆積プロセスの間、基板を冷却することができる。しかし、いくつかの実施形態では、堆積プロセスの間、基板が例えば約500 程度まで加熱される。粒子は加熱された基板に付着し易いからである。さらに、粒子は加熱された基板上で緻密化しさらに溶融し易い。そのため、加熱された基板の上にまずコーティング膜が形成された場合、続く固化の過程において溶融ガラス又は他の材料中への固化が促進される。

30

【0166】

一般に、粒子コーティング膜の厚さは、粒子の大きさと装置の大きさに関し実施可能な範囲内で、必要により薄くすることも厚くすることもできる。もちろん、最小厚みは粒子の単層である。実際には、基板上に粒子の単層を均一に形成することは困難である。したがって、いくつかの実施形態では、平均粒子厚みの約5倍以上の均一なコーティングが適用されている。一方、コーティング膜は任意の厚さとすることができるが、ただ厚さを大きくするには時間がかかるという問題がある。いくつかの実施形態では、材料を単一層に固化させるための熱処理を続行するコーティング膜の厚さは、通常、少なくとも約100 nmである。

40

【0167】

粒子コーティング膜は、比較的弱い力で一体的に保持されている。しかし、いくつかの用途では、コーティングされた表面そのままの方が有用な場合がある。いくつかの実施形態では、コーティング膜を安定させるため、バインダを直接粒子コーティング膜に添加している。バインダは、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリウレタン、ポリアクリレート、エチレン-(プロピレン-ジエンモノマー)共重合体(EPDM)、そしてそれらの混合物及び共重合体等の有機ポリマー材料である。バインダーは、例えば、溶媒に溶かしたポリマー溶液として添加することができる。バインダ添加後蒸発する揮発性溶媒を用いることもできる。あるいは、ポリマーバインダを溶融物としてコーティング膜の上に吹付け、冷

50

却して固化させることもできる。金属及び金属化合物等の無機バインダを、蒸着により粒子の上に堆積させることもできる。

【0168】

いくつかの実施形態では、粒子コーティング膜を熱処理する。熱処理は粒子を熔融そして融解させ緻密化させる。すなわち、コーティング材料の高密度化である。この粒子の熔融は通常固化と呼ばれる。十分に加熱することにより、コーティング膜において、粒子を実質的に均一な状態とすることができる。通常、加熱は粒子を高粘度の液体状態に熔融させる条件で行う。高粘度のため、基板表面に材料を十分に流動させることができない。熔融物の粘度を下げるため高温にすると、基板の好ましくない熔融や、組成物の層間移動又は基板の選択領域からの流入が生じる。好ましい加熱条件の下では、コーティング膜の厚さ方向で十分均一であっても、得られたコーティング膜の表面には粒子の特徴を示すいくつかの跡を認めることができる。

10

【0169】

適した温度と時間は、通常粒子の組成に依存する。ナノメートルスケールの微粒子は、バルク材料と比べて低融点であるので、低温及び/又は短時間で処理することができる。さらに、熱処理は、好ましくない不純物を除去したり、及び/又は材料の化学量論組成及び結晶構造を変化させることができる。例えば、カーボンの不純物は熱処理により除去することができる。

【0170】

火炎加水分解堆積法 (flame hydrolysis deposition) により作製された二酸化ケイ素の場合、窒素雰囲気、1050、20時間又はそれ以上の熱処理により、ガラス材料中のOH基の形で存在する望ましくない水素を減らすことができることが認められている。トキモトラの米国特許第4,038,370号('370特許)、名称「高純度透明ガラス質シリカ」に記載されており出典を明示することにより明細書の一部となる。'370特許に記載の通り、炎の周縁で基板がコーティングされ、熔融粒子は直接基板の上に堆積し、粒子コーティング膜というよりはむしろ連続した材料層を形成する。火炎加水分解に続いて粒子を堆積させる場合、粒子を焼結させるため、酸素雰囲気1500で加熱する。例えば、ケック(Keck)らの米国特許第3,934,061号、名称「プレーナ型光導波路の作製方法」を参照されたい。なお、出典を明示することにより明細書の一部となる。シリカ粒子の焼結においては、約500の低温で加熱した後、除々に1100まで加熱することにより、OH基を減らすことができる、ということが提案されている。キリアン(Kilian)らの米国特許第5,622,750号、名称「平面導波路製造のためのエアロゾルプロセス」を参照されたい。なお、出典を明示することにより明細書の一部となる。一般に、光反応デポジションにより製造されたより小さな粒子は、低温で加熱することにより同様の結果が得られる。

20

30

【0171】

酸化ケイ素ナノ粒子のプロセスの場合、粒子コーティング膜を1200程度の温度まで加熱することができる。しかし、一般に、ナノスケールの粉末は、対応するバルク又は大粒径の粒子に比べ熔融温度が低いことが知られている。したがって、ナノ粒子の向上した熔融特性から得られる大きな表面平滑性を得るために同様の熔融温度を用いることが望ましいが、ナノスケールの粒子に対しては低い熔融温度を用いることができる。

40

【0172】

熱処理は適当な炉の中で行うことができる。圧力及び/又はガスの組成に関し、炉内の雰囲気を制御することが好ましい。適した炉には、例えば、誘導炉又は管内にガスを流通させることができる管状炉がある。熱処理は、コーティングチャンバからコーティングされた基板を取り出した後で行うこともできる。別の実施形態では、熱処理をコーティングプロセスと一体化し、同じ装置内で自動化された方法で連続的に処理することもできる。

【0173】

例えば、図15に示すように、加熱素子をステージ592の基部に組み込み、他の基板に粒子のコーティングがなされている間、粒子コーティング膜を有する基板を下から加熱す

50

ることができる。熱処理は、コーティングチャンバ内の存在する雰囲気を用いて行うこともできる。あるいは、コーティングチャンバ内へのガスの顕著な流入を防止することができる十分なポンピング能力があれば、基板にガスを向けることにより加熱された基板の一部の環境を変化させることができる。

【0174】

別の実施形態では、粒子コーティング膜を有する基板は装置の別の場所に移送され、そこで均一に加熱される。これは、例えばコンベアも使い、図16に示す方法で実施することができる。図26に示すように、コーティング装置740は、基板をホッパー744から粒子ノズル746を通過するように移送するコンベア742を備えている。コンベア742は、ローラー750とベルト752又は他の同等の構造を備えている。粒子コーティング膜754は、粒子ノズル746の位置で基板756上に配置されている。

10

【0175】

コンベア742は、粒子がコーティングされた基板を炉758の中に移送する。炉758は、コーティングチャンバ760と同じ雰囲気に対して開放することもでき、あるいは炉758は別体の環境制御機構を有することもできる。例えば、コーティングされた基板は、エアロックを通過し、炉758に到達する。あるいは、炉758がポンプに接続されている場合、所望のガスを炉758内に流入させることができる。いくつかの実施形態では、コーティングチャンバ760及びノズル又は反応チャンバの中に好ましくない量の流れが侵入するのを防止するに十分な速度で、ポンプにより炉内に侵入したガスを除去することができる。炉内での熱処理の後、熱処理された基板762を、炉760の構造に合わせた方法で回収することができる。

20

【0176】

多くの用途のためには、異なる組成の多数の粒子コーティング膜を作製できることが好ましい。コーティングされる基板のx-y平面を横切るように互いに隣接させて（例えば、生成物の流れに対する基板の移動方向に垂直な方向）、又はコーティングされる基板のz面を横切るように一方を他方の上面に積層して、又は隣接と積層とを適切に組合せることにより、これら多数の粒子コーティング膜を配置することができる。各コーティング膜は所望の厚さにすることができる。例えば、いくつかの実施形態では、酸化ケイ素とドーパされた酸化ケイ素を交互に積層することができる。特に、異なる組成の2つの層の一方を他方の上面に積層し、そしてさらにあるいは代わりに、次の一つを他方の上面に積層し、例えば、A層とB層とでAB層を形成する。別の実施形態では、組成の異なる2以上の層を、例えば、A層、B層、そしてC層を3つ連続してABC層として堆積させることができる（例えば、一方を他方の上面に積層し、又は互いに隣接させて、又は隣接と積層して）。同様に、組成の異なる層群を交互に連続して、例えば、ABABAB、又はABCABCABCのように形成することもできる。

30

【0177】

多くの用途のために、組成の異なる多数の粒子コーティング膜を作製することが望ましく（例えば、一方を他方の上面に積層し、又は互いに隣接させて、又は隣接と積層して）、コーティングされた基板に対し1以上の機能を付与することが提案されている。例えば、光学用途において、組成の異なる多数のコーティング膜を用いることにより以下の機能の1つ、又は2以上の適切な組合せを達成することが望ましい。すなわち、光導波路/導管/ファイバー（例えば、ブラッグ格子）、光減衰器、光スピリッタ/カップラ、光フィルター、光スイッチ、光増幅器、光偏向子、光ミラー/リフレクター、光位相遅延器（optical phase-retarder）、そして光検出器がある。上述の粒子の中から上記の光学機能に適した粒子コーティング材料を選択することができる。

40

【0178】

多数の粒子コーティング膜を有する材料を、各層を堆積させた後又は多層を体積させた後又はその2つの組合せの後に熱処理することができる。好ましい処理の順序は材料の融点に依存する。しかしながら、一般に、複合層の熱処理と固化は同時に起きる。加熱温度として妥当な値が選択された場合、溶融した材料は十分に粘度の高い状態であり、多数の層

50

はそれらの端部で好ましくない量が融合することがない。特に、多数の層が必要最小限の厚みよりわずかに厚い程度である場合、多数の層におけるわずかな融合は、許容できない量であるとして特性に影響を与えることはない。

【0179】

光反応デポジション（LRD）は、多数の粒子層を熱処理により同時に固化する目的には特に適した方法である。LRDにより可能な均一性により、許容できる程度の表面の平滑性を満たしながら多数の層を堆積させることができる。

【0180】

さらに、組成の異なる多数の材料をレーザ熱分解法により同時に製造することができるとともに、同時に基板の上に連続して堆積させることができる。例えば、図27に示すように、3つのレーザ反応チャンバ770、772、774は、3つの導管776、778、780に沿って粒子を基板782の方向に向ける。それらの反応チャンバは、異なる組成又は他の反応チャンバと同じ組成の粒子を製造するように配置することができる。これにより、この実施形態において、基板を、1つ、2つ又は3つの異なる組成物を用いてコーティングすることができる。2つの異なる材料が製造された場合、一方の異なる材料は、他方の材料で形成した2つの層の間に又は隣接して形成することができる。基板782がコンベア784に沿って移動する間に、導管776、778、780からの粒子は連続して堆積する。基板が導管を1回通過する間にそれらの3つの粒子すべてが堆積するように、粒子を連続して堆積させることができる。

【0181】

さらに、単一の反応チャンバの中で、多数の粒子の流れを同時に堆積させることができる。図28に示すように、反応チャンバ790は、基板798に向かう3つの反応物の流れ792、794、796を有している。いくつかの実施形態では、各反応物の流れはシールドガスのブランケットを有しており、3つの反応はシールドガスにより互いに分離されている。3つのレーザ光線800、802、804は、3つの別々の反応を駆動させるため、反応物の流れ792、794、796にそれぞれ向けられている。基板798がコンベア806で移動している間、基板798は、反応物の流れ792、794、796から製造された粒子により連続してコーティングされる。これらの反応は、例えば、基板の1回の通過により3つの反応生成物によるコーティングが行われるように、同時に行うこともできる。一の反応物の流れが、他の反応物の流れと同じあるいは異なる組成を有するよう

【0182】

図27と28では、多数の粒子層を同時に堆積させる2つの実施形態が記載されている。上述の記載に基き、これらの実施形態についての多くの変形例を速やかに想起することができる。

【0183】

プレーナ型導波路の作製について以下に詳しく述べるように、さらに粒子層を堆積させる前に、エッチングあるいは1以上の熱処理層を別なプロセスで処理することもできる。そのプロセスの順序は一般に、作製するデバイス及びデバイスの構造に影響される。

【0184】

D．光デバイスの作製

上述のように、本発明のコーティング膜は種々の用途を有しているが、基板表面に作製された光デバイスは特に興味深いものである。光デバイスに沿った光の伝搬を制御するためには、隣接する材料の屈折率を変化させることが必要である。デバイスは、隣接する材料と異なる屈折率を有する材料の境界により区別することができ、それによりデバイスの境界が規定される。光デバイスの基本的な特徴は、デバイスを通して伝送される電磁放射線に対し透明な結晶性又は非晶質材料から製造されることにある。興味深いデバイスには、例えば、光導波路、そして光カップラがある。

【0185】

基板表面に配置された導波路は平面導波路と呼ばれる。平面導波路は、光通信や他のオブ

10

20

30

40

50

トエレクトロニクス用途のための集積光回路の製造に有用なものである。光は、周囲よりも高い屈折率を有する材料に沿って伝搬する。いくつかの実施形態では、プレーナ型導波路は、導波路に沿って伝送すべき光、すなわち電磁放射線の波長と概ね同じ厚さを有している。いくつかの実施形態では、導波路は、材料を通過する光をあまり減衰させない。

【0186】

粒子コーティング技術を用いてプレーナ型光導波路を製造するためには、通常、3つの層の堆積させる。コア層はアンダークラッド層の上の光部品を形成し、オーバークラッド層がその光部品を覆っている。通常基板は適切な屈折率を有していないので、アンダークラッド層は、通常、基板とコア層との間に適用される。換言すると、コア層を基板表面に直接形成することができるが、通常1以上の層をコア層と基板との間に堆積させる。

10

【0187】

一実施形態において、基板はシリコンから作製される。二酸化ケイ素のアンダークラッド層を基板の上に堆積させる。次いで、コア層をクラッド層の上に堆積させる。アンダークラッド層は、通常、さらに層を形成する前に固化されるが、熱処理を温和な条件で行う場合には両方の層を同時に固化させることができる。アンダークラッド層を固化した後、コア層を形成する粒子を添加する場合、コア層を形成する粒子を堆積させた後でコア層を固化する。コア層はクラッド層よりも大きな屈折率を有する必要がある。屈折率の高い層を製造する便利な方法は、ドーパした酸化シリコンを用いることである。適したドーパントは、例えば、酸化チタン、酸化タンタル、酸化スズ、酸化ニオブ、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、酸化ランタン、酸化ゲルマニウム、酸化ホウ素、本明細書で認めた他の適切なドーパント又はそれらの組合わせである。

20

【0188】

コア材料の屈折率が大きくなると、屈折率とともに波長が変化するため好ましい層の厚さが減少する。そのため、これらパラメータの間の相関を適切に制御する必要がある。過剰のドーパントは材料の光透過性を低下させるため、ドーパントを過剰に用いることは避けるべきである。ドーパント量の上限は用いるドーパントに因るが、すべての材料で一般に約40重量%以下である。アンダークラッド層とコア層は同じ条件で堆積させる必要はないが、いくつかの実施形態では、それらの層を光反応デポジションで連続して堆積した後、適当な熱処理を行う。

【0189】

特定の構造を形成するために、基板の選択された部分にコア層を堆積させることもできる。あるいは、コア層を固化した後、所望のデバイスを製造するために材料に輪郭を付与することができる。輪郭付与は、エッチング及び/又は電子集積回路の作製に使用されている別の技術とフォトリソグラフィによるパターンングとを組み合わせることにより行うことができる。コア材料から所望の構造を作製した後、オーバークラッド層を形成する。オーバークラッド層もコア層より低い屈折率を有する。火災加水分解堆積法によるプレーナ型導波路の作製については、ケックらの米国特許第3,934,061号、名称「プレーナ型光導波路の作製方法」に記載されており出典を明示することにより明細書の一部となる。

30

【0190】

図29は、代表的な構造を模式的に示したものである。光部品810は基板812の上に配設されている。アンダークラッド層814は基板812に隣接して配設されている。コア構造816はクラッド層814の上面に配設されている。オーバークラッド層818はコア層816の上面に配設されている。この構造は、パターン化されたコア構造816を作製するため、コア層をパターンニング及びエッチングして作製することができる。

40

【0191】

基板表面に集積光デバイスを作製するため、プレーナ型光導波路を接続する種々のカップリングデバイスを作製することが好ましい。種々のデバイスを作製することができる。集積構造820のいくつかの例を図30に示す。平面導波路822の複数の区分が複数の枝部(branch)824により接続されている。多数のガイド826が基板828の上に配置

50

されている。ガイド 8 2 6 は、異なる要素をカップリングする目的で、ファイバー光ケーブル、固体レーザ、検出器等の部品を導波路 8 2 2 の端部と接触させるため、上記部品を配向させ、そして固定するのに用いることができる。導波路 8 2 2、枝部 8 2 4、そしてガイド 8 2 6 は、堆積させた層をエッチングして所望の形状に形成することができる。上記のカップリング要素の作製については、カワチらの米国特許第 4, 7 3 5, 6 7 7 号、名称「ハイブリッド光集積回路の作製方法」に記載されており出典を明示することにより明細書の一部となる。

【 0 1 9 2 】

本明細書では、「範囲」又は「間」という言葉を、その範囲に含まれるすべての部分範囲を含むものとしてだけでなく、「範囲」又は「間」の言葉の後に続く複数の値により規定される範囲を含むものとして用いており、各部分範囲は、その範囲に含まれる第 1 の終値と、その範囲に含まれ第 1 の終値よりも大きい範囲にある第 2 の終値を有するものとして規定される。

【 0 1 9 3 】

実施例

本実施例は、酸化シリコンガラスを有するシリコン基板についての光反応デポジションを用いたコーティングの成功例を記載している。

【 0 1 9 4 】

粒子コーティングは光反応デポジションを用いて行い、ウエハのコーティングは反応チャンバ内で基材に粒子生成物の流れを通過させることにより行った。反応チャンバ内で基材を固定した状態における予備実験においてもウエハのコーティングに成功しているが、本実施例はこの実施形態を中心に行った。

【 0 1 9 5 】

反応物の流れを通過させる基板又はウエハをコーティングするのに用いる装置を、図 3 1 から 3 3 に示す。図 3 1 に示すように、処理チャンバ 8 5 0 は、CO₂レーザに接続された光管 8 5 2、そして光線廃棄部に接続された光管 8 5 4 を有している。導入管 8 5 6 は、蒸気反応物とキャリアガスを供給する前駆体供給システムに接続されている。導入管 8 5 6 はプロセスノズル 8 5 8 に至る。粒子移送管 8 6 0 は流動方向に沿ってプロセスノズル 8 5 8 から処理チャンバ 8 5 0 に接続する。粒子フィルターチャンバ 8 6 2 はポンプコネクタ 8 6 4 でポンプと接続する。

【 0 1 9 6 】

処理チャンバ 8 5 0 の拡大図を図 3 2 に示す。ウエハキャリア 8 6 6 はプロセスノズル 8 5 8 の上にウエハを保持する。ウエハキャリア 8 6 6 はアーム 8 6 8 に接続され、そのアームはウエハが粒子の流れを通過するようにウエハキャリアを回転させる。ここで、粒子の流れは、プロセスノズル 8 5 8 からの前駆体の流れとレーザ光線が交差する反応領域から発生するものである。アーム 8 6 8 は、管でシールドされた直線並進部 (linear translator) を有している。レーザ導入ポート 8 7 0 は、レーザ光線をプロセスノズル 8 5 8 とウエハとの間に向けるのに用いられる。プロセスノズルからの流れは妨害されることなく進み、直接排気ノズル 8 7 2 に到達し、そこから粒子移送管 8 6 0 に至る。

【 0 1 9 7 】

ウエハキャリア 8 6 6 及びプロセスノズル 8 5 8 の拡大図を図 3 3 に示す。プロセスノズル 8 5 8 の端部は、前駆体供給部 8 7 4 のための開口部と、前駆体用開口部に周囲に配置され前駆体及び生成物の粒子が拡散するのを防止するシールドガス用開口部 8 7 6 を有している。ウエハキャリア 8 6 6 は、ブラケット 8 8 0 でプロセスノズル 8 5 8 に接続された支持部 8 7 8 を有している。円形ウエハ 8 8 2 は、ウエハ 8 8 2 を反応領域からの流れの中に移動させるため軌道 8 8 6 に沿ってマウント 8 8 4 内にウエハ 8 8 2 をスライド可能にマウント 8 8 4 内に支持されている。裏面シールド 8 8 8 はウエハ 8 8 2 の裏面上への制御できない粒子の堆積を防止する。軌道 8 8 6 は、アーム 8 6 8 に接続する。本実施例では使用しない別の実施形態を図 3 4 に示す。図 3 4 の実施形態では、ウエハ 8 9 0 は、プロセスノズル 8 5 8 からの流れに対して所定の角度でウエハキャリア 8 9 2 に保持さ

れている。直線並進部 894 は、同様の角度で配置されており、選択された角度でウエハ 890 が流れの中を通過することができる。

【0198】

SiO₂を光反応デポジションによりシリコンウエハ上にコーティングした。図5に模式的に示したと同様の前駆体供給システムを備え、図30から33に新しいチャンバと同等のチャンバ内で反応を行った。前駆体である四塩化ケイ素（マサチューセッツ州ニューベリーポートのストレム化学製）の蒸気を、室温の容器内に保持したSiCl₄液体の中に窒素のキャリアガスをバブリングすることにより反応チャンバへ供給した。液体前駆体の中に窒素のキャリアガスをバブリングすることにより、最終のシリカガラスのためのドーパントも導入した。ドーパントの前駆体はPOCl₃及び/又はGeCl₄である。反応を遅くするための希釈又は不活性ガスとして、アルゴンガスを反応物の流れと混合して用いた。エチレンをレーザー吸収用のガスとして用いた。酸素は酸素源として用い、反応物と混合した。SiCl₄、アルゴン、窒素、ドーパント前駆体（POCl₃及び/又はGeCl₄）、そしてエチレンを含む反応ガスの混合物を処理チャンバ内へ注入するため、反応物ガスノズルの中へ導入した。

【0199】

反応中、ウエハを0.5から1.0 cm/secの速度で2回、生成物の流れの中を通過させた。製造された粉末の大部分はウエハの上に堆積し、一部はポンピングシステムに回収された。酸化ケイ素のコーティング膜の代表的な製造条件を表1に示す。

【0200】

表1.

サンプル	1	2
圧力(Torr)	500	350
Ar-Win(slm)	10	10
Ar-Sld.(slm)	2.8	2.8
エチレン(slm)	0.75	0.75
SiCl ₄ のキャリアガス-N ₂ (slm)	0.41	0.41
POCl ₃ のキャリアガス-N ₂ (slm)	0.992	1.24
GeCl ₄ のキャリアガス(slm)	0	0.2
酸素(slm)	1.268	1.268
アルゴン希釈ガス(slm)	5.88	5.88
レーザーパワー・入力 (ワット)	1200	1200
レーザーパワー・出力 (ワット)	995	1000
反応時間 (分)	10	10

slm = 標準リットル/分

アルゴン-Win = レーザ窓を保持する管の中の導入位置を通過するアルゴンの流量
アルゴン-Sld. = 反応物の流れを包囲するシールドガスとしてのアルゴンの流量

【0201】

コーティング反応終了後、ウエハの表面には均一で粉末状の白色コーティング膜が認められた。コーティング膜の厚さは、走査型電子顕微鏡（SEM）によれば約5から6ミクロンであった。

【 0 2 0 2 】

コーティングされたウエハを炉の中で、1300 で2時間加熱した。炉から取出すと、ウエハの表面には透明なガラスが生成していた。二乗平均（RMS）表面粗さは、いくつかのウエハについて約0.25から約0.5という小さな値が得られた。表面粗さは、ピーコ（Veeco）インスツルメント社の原子間力顕微鏡3000AFMインスツルメントを用い、20×20ミクロンをスキャンして測定した。

【 0 2 0 3 】

上述の実施形態は説明のためのものであり、それらに限定されるものではない。さらなる実施形態は以下のクレームの範囲に含まれる。本発明を特定の実施形態に基いて説明したが、当業者であれば、本発明の精神及び範囲から逸脱することなく形式及び細目で変更可能であることを理解するであろう。

10

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1Aは、直径1ミクロンの粒子に形成された粒子コーティング膜の模式図である。図1Bは、図1Aの粒子コーティング膜を熱処理して形成した連続コーティング膜の模式図である。図1Cは、直径20nmの粒子に形成された粒子コーティング膜の模式図である。図1Dは、図1Cの粒子コーティング膜を熱処理して形成した連続コーティング膜の模式図である。

【図2】 大気条件下でコーティング膜デポジションを行なう、光反応堆積装置の模式図である。

【図3】 導管を介して別体のコーティングチャンバに接続された粒子製造装置を用いて形成された光反応堆積装置の模式図である。

20

【図4】 粒子製造チャンバ内の基板に粒子コーティング膜を適用する光反応堆積装置の模式図である。

【図5】 粒子製造装置の一実施例の模式断面図であり、光放射路の中央を通る断面を示す。上方の挿入図は排出ノズルの底面を示し、下方の挿入図は注入ノズルの上面を示す。

【図6】 図5の粒子製造装置に蒸気状反応物を供給するための反応物供給装置の模式側面図である。

【図7】 図5の粒子製造装置にエアロゾル反応物を供給するための反応物供給装置の模式側面図である。挿入図は外側ノズルの上面である。

【図8】 別の実施例に係る一の粒子製造装置の斜視図である。

30

【図9】 図8の粒子製造装置の導入ノズルの断面図であり、ノズルの中心を通り長さ方向に沿って切断された断面を示す。挿入図はノズルの上面図である。

【図10】 図8の粒子製造装置の導入ノズルの断面図であり、ノズルの中心を通り幅方向に沿って切断された断面を示す。

【図11】 光反応デポジションを行うための伸長された反応チャンバの一実施形態を示す斜視図である。

【図12】 内部の部品が観察可能なようにチャンバ壁が透明であるコーティングチャンバの斜視図である。

【図13】 反応チャンバとコーティングチャンバの一実施形態の側面断面図であり、コーティングチャンバは反応チャンバと非常に異なった圧力を有する。

40

【図14】 基板に向けられた粒子ノズルの斜視図であり、粒子ノズルは基板の異なる部分をコーティングするように移動する。

【図15】 基板に向けられ回転ステージの上に取り付けられた粒子ノズルの斜視図である。

【図16】 コンベア上の基板に向けられた粒子ノズルの側面図である。

【図17】 粒子の流れの焦点をぼかすトランスデューサを通り越すように粒子を向ける粒子ノズルの斜視図である。

【図18】 粒子製造チャンバとコーティングチャンバの組合せの斜視図である。

【図19】 基板近傍に位置する反応領域に反応物を供給する反応物ノズルの斜視図である。

50

【図 20】 図 19 の装置の 20 - 20 線における断面図である。

【図 21】 図 21 A は、反応物を基板表面近傍の反応領域に堆積させるノズルの別の実施形態の側面図である。図 21 B は、反応物を基板表面近傍の反応領域に堆積させるノズルの別の実施形態の断面図である。

【図 22】 反応物を基板表面近傍の反応領域に堆積させる反応物ノズルの別の実施形態の斜視図であり、反応領域はフィラメントからの光により生成する。

【図 23】 図 22 の装置の側面図である。

【図 24】 堆積厚みを制御するビームを有する粒子コーティング装置の模式側面図である。

【図 25】 図 24 の装置の模式上面図である。

10

【図 26】 粒子コーティング膜を有する基板を炉の中に移送するコンベアを用いる装置の模式側面図である。

【図 27】 3 つの反応チャンバに接続する 3 つの粒子導管を備えたコーティング装置の模式側面図である。

【図 28】 反応チャンバの中に生成し、1 つの基板の上に連続的に粒子を堆積させる 3 つの粒子の流れの模式斜視図である。

【図 29】 基板上の光デバイスの模式側面図である。

【図 30】 基板上で結合された光導波路の模式図である。

【図 31】 酸化ケイ素を用いるウエハのコーティングに使用する処理チャンバであって、チャンバ内部を露出させるためにパネルが取外されたものの模式図である。

20

【図 32】 図 31 の処理チャンバの拡大図である。

【図 33】 図 32 の処理チャンバのプロセスノズル及びウエハサポートの拡大図である。

【図 34】 図 31 の処理チャンバの別の実施形態である。

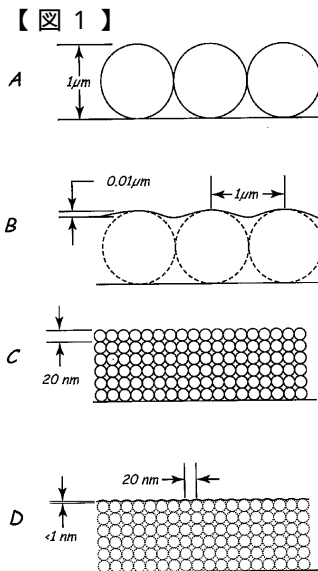


FIG. 1

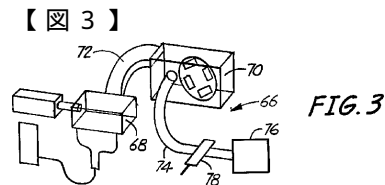


FIG. 3

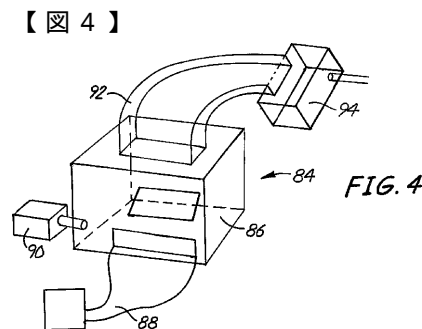


FIG. 4

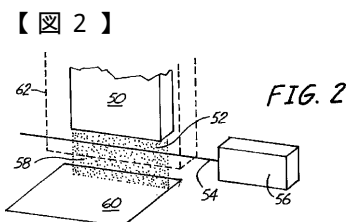


FIG. 2

【図 5】

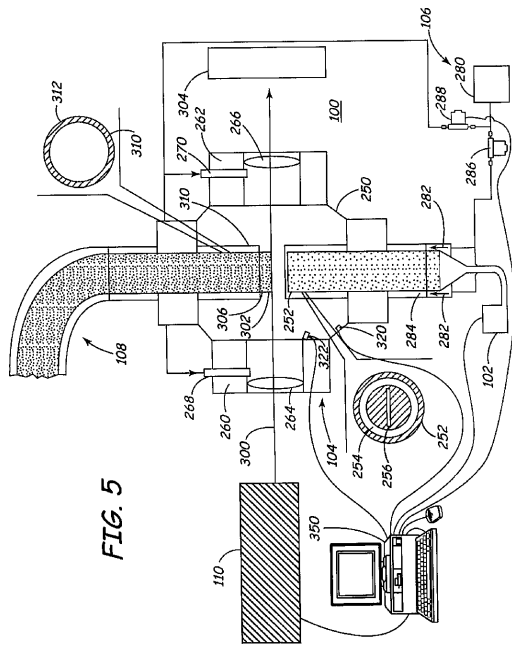


FIG. 5

【図 6】

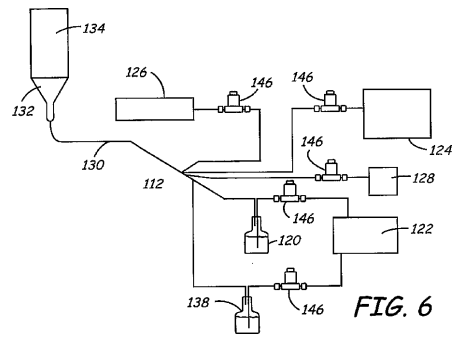


FIG. 6

【図 7】

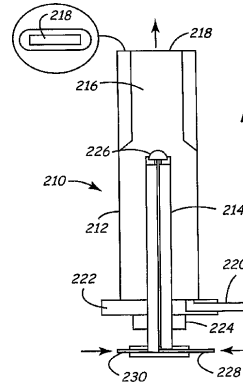
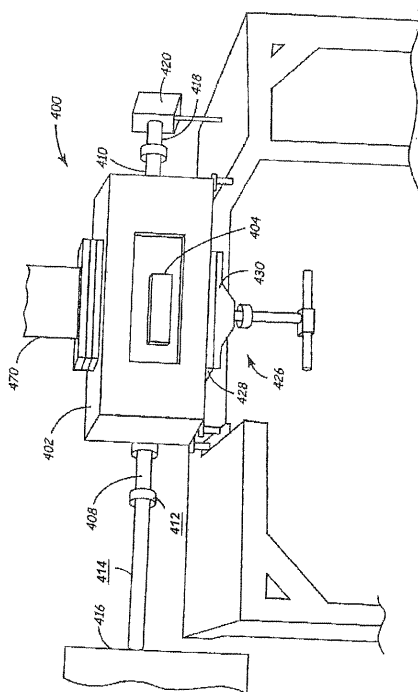


FIG. 7

【図 8】



【図 9】

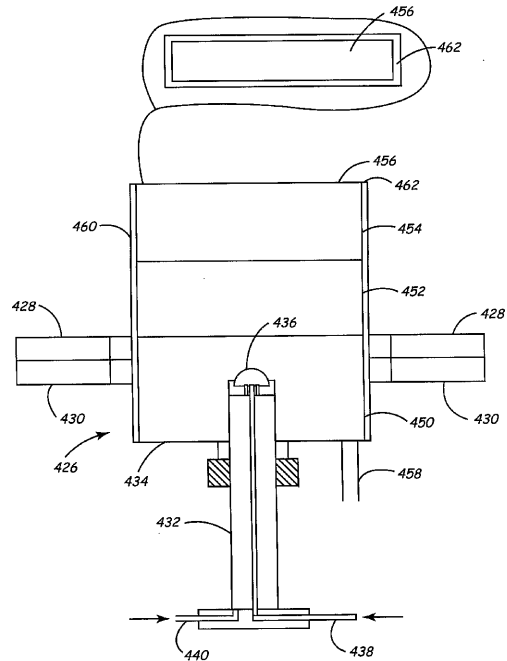


FIG. 9

【図10】

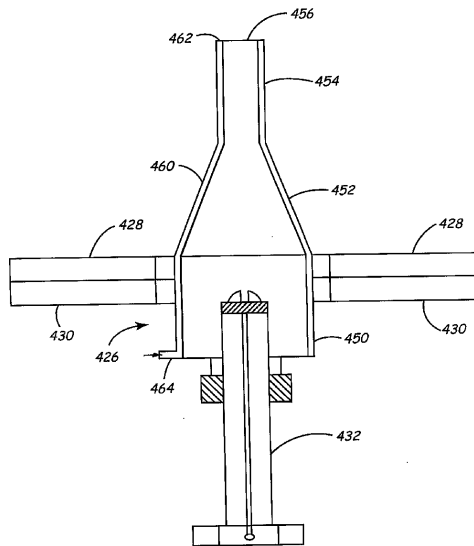


FIG. 10

【図11】

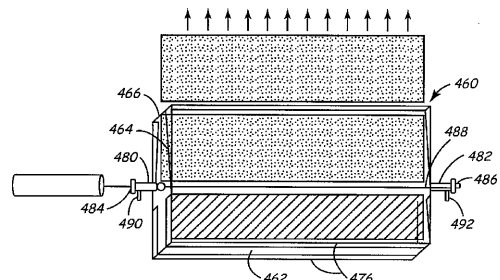


FIG. 11

【図12】

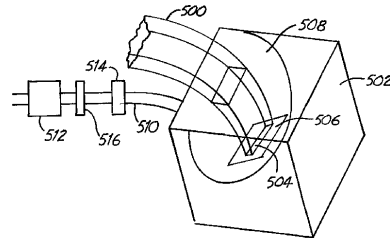


FIG. 12

【図13】

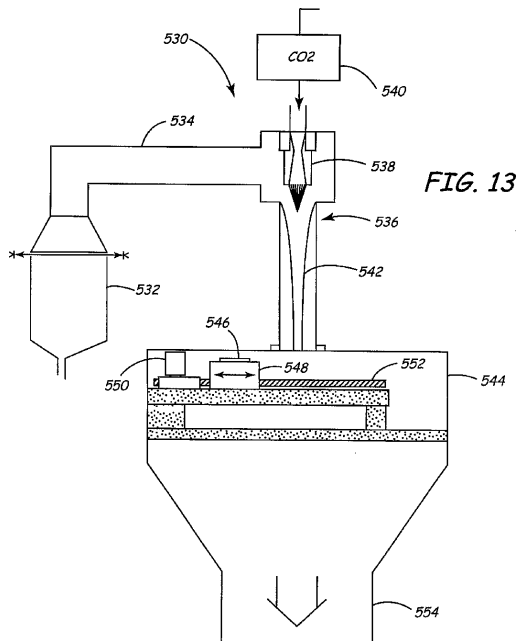


FIG. 13

【図14】

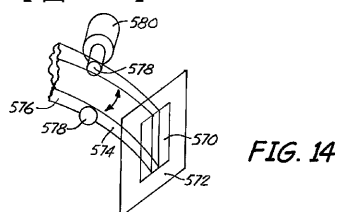


FIG. 14

【図15】

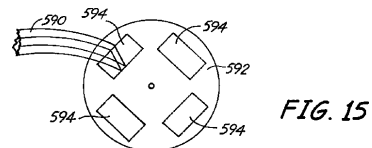


FIG. 15

【図16】

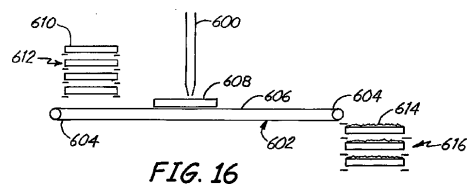


FIG. 16

【図17】

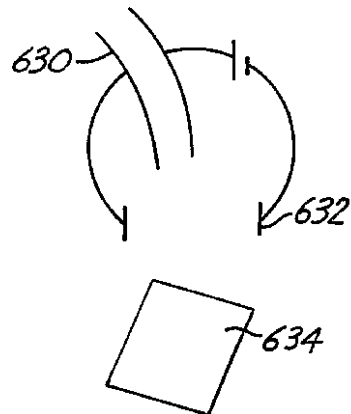


FIG. 17

【図18】

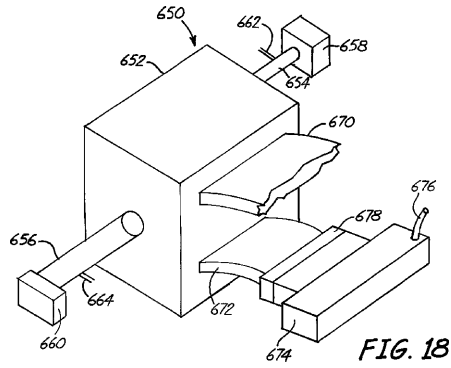


FIG. 18

【図19】

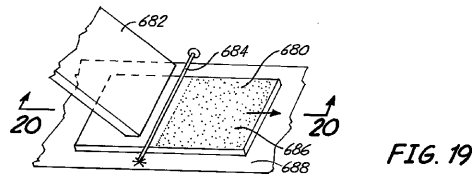


FIG. 19

【図20】

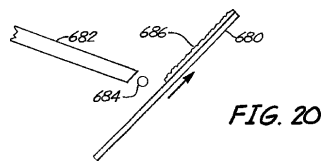


FIG. 20

【図24】

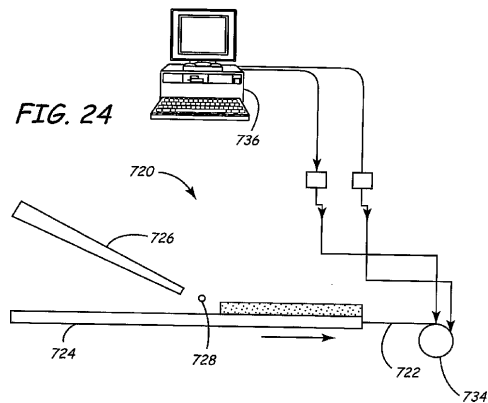


FIG. 24

【図25】

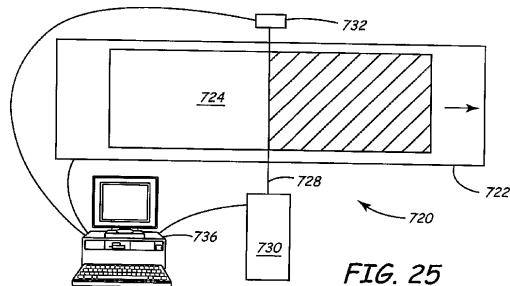


FIG. 25

【図21A】

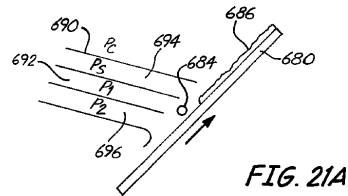


FIG. 21A

【図22】

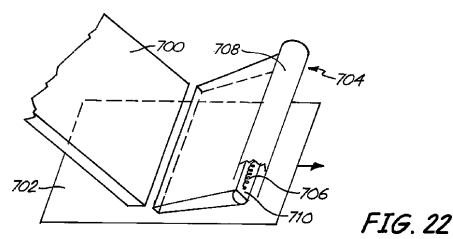


FIG. 22

【図23】

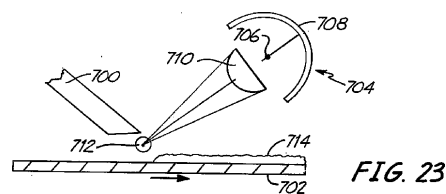


FIG. 23

【図21B】

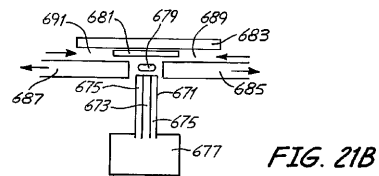


FIG. 21B

【図26】

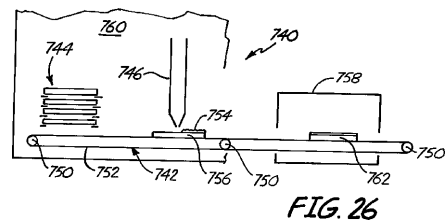
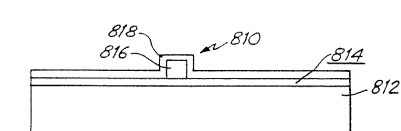


FIG. 26

【図29】



【図30】

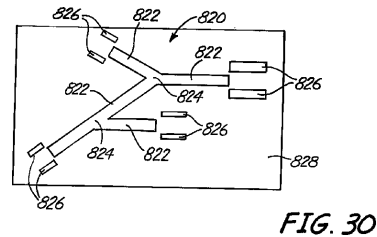


FIG. 30

【図 27】

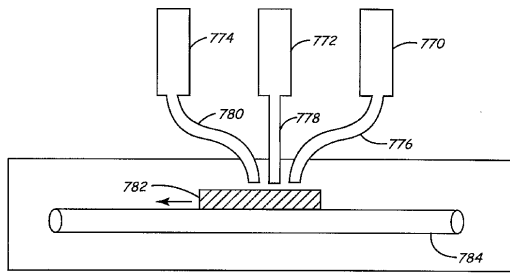


FIG. 27

【図 28】

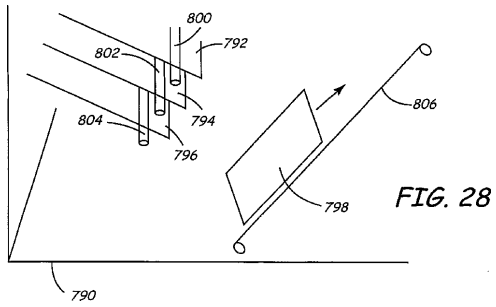


FIG. 28

【図 31】

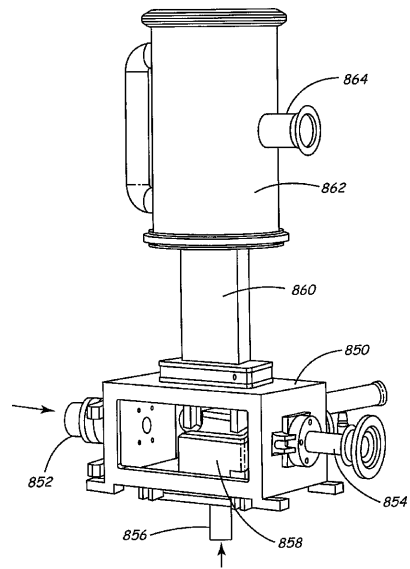


FIG. 31

【図 32】

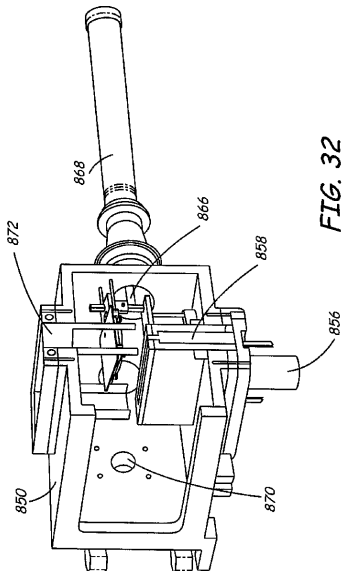
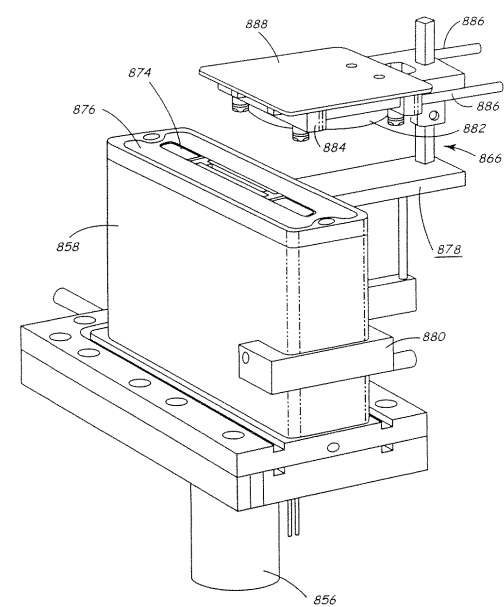


FIG. 32

【図 33】



【 図 34 】

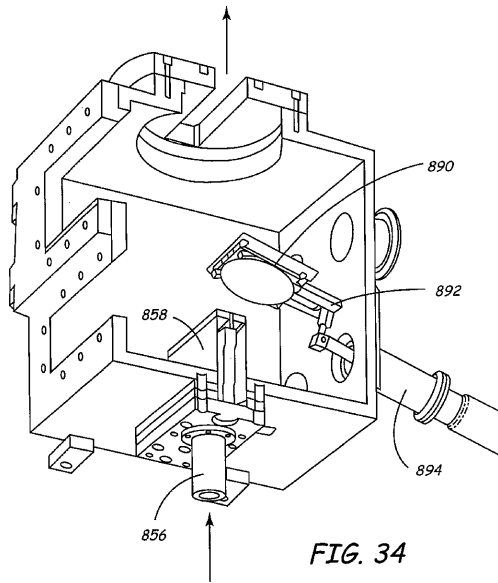


FIG. 34

フロントページの続き

- (72)発明者 シャンシン・ピ
アメリカ合衆国 9 4 5 3 8 カリフォルニア州サン・ラモン、グレイリン・ドライブ 6 7 7 番
- (72)発明者 ロナルド・ジェイ・モッソ
アメリカ合衆国 9 4 5 3 9 カリフォルニア州フレモント、チャパラル・ドライブ 4 6 5 5 3 番
- (72)発明者 シブクマー・チルボル
アメリカ合衆国 9 4 0 8 9 カリフォルニア州サニーベイル、アパートメント 9 0、ワイルドウッド・アベニュー 1 2 3 5 番
- (72)発明者 スジート・クマー
アメリカ合衆国 9 4 5 6 0 カリフォルニア州ニューアーク、ポトレロ・ドライブ 3 9 6 9 6 番
- (72)発明者 ジェイムズ・ティ・ガードナー
アメリカ合衆国 9 5 1 2 5 カリフォルニア州サンノゼ、ローリー・アベニュー 1 1 6 3 番
- (72)発明者 ソン・エム・リム
アメリカ合衆国 9 4 5 5 0 カリフォルニア州リバーモア、ロデオ・レイン 3 1 3 3 番
- (72)発明者 ウィリアム・イー・マッガバン
アメリカ合衆国 9 4 5 4 9 カリフォルニア州ラフィエット、マルティノ・ロード 1 3 4 6 番

合議体

審判長 小谷 一郎

審判官 鈴木 貴雄

審判官 中川 隆司

- (56)参考文献 特開昭 6 3 - 5 3 2 7 3 (J P , A)
特開昭 6 3 - 1 1 6 7 3 (J P , A)
特開平 8 - 9 1 9 9 4 (J P , A)
特開昭 6 2 - 2 0 5 2 7 9 (J P , A)
特開平 2 - 8 8 7 7 5 (J P , A)
特表平 1 1 - 5 0 9 4 7 6 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 2 1 2 7 6 6 (J P , A)
特表 2 0 0 1 - 5 2 2 1 5 0 (J P , A)
特許第 3 0 9 3 0 7 0 (J P , B 2)
特開昭 6 0 - 2 5 8 9 1 5 (J P , A)
特開昭 6 3 - 5 0 4 7 4 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 2 5 6 8 3 2 (J P , A)
特開平 5 - 1 4 0 7 4 9 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B05C 1/00 - 21/00

B05D 1/00 - 7/26

C23C 16/00 - 16/56