



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類5 C30B 23/00, 29/04</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO 91/09994</p> <p>(43) 国際公開日 1991年7月11日 (11. 07. 1991)</p>
---	-----------	--

(21) 国際出願番号 PCT/JP89/01307  
 (22) 国際出願日 1989年12月26日 (26. 12. 89)

(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)  
 株式会社 シンダイゴ (SHINDAIGO CO., LTD.) [JP/JP]  
 〒236 神奈川県横浜市金沢区島浜町12番5号 Kanagawa, (JP)

(72) 発明者; および  
 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ)  
 中田 順治 (NAKATA, Junji) [JP/JP]  
 〒244 神奈川県横浜市戸塚区下倉田町1025番地 Kanagawa, (JP)

(74) 代理人  
 弁理士 高月 猛 (TAKATSUKI, Takeshi)  
 〒105 東京都港区虎ノ門2丁目7番9号 第1岡名ビル  
 高月国際特許事務所 Tokyo, (JP)

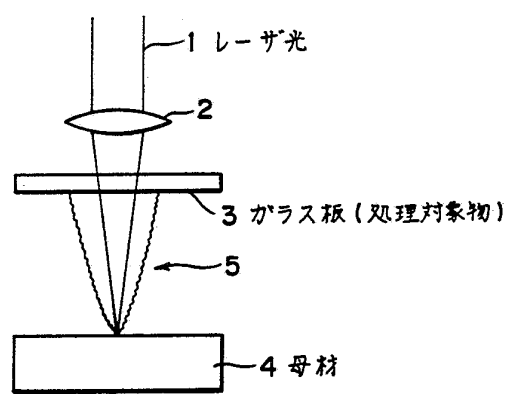
(81) 指定国  
 AT (欧州特許), BE (欧州特許), CH (欧州特許), DE (欧州特許)\*  
 ES (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), IT (欧州特許),  
 KR, LU (欧州特許), NL (欧州特許), SE (欧州特許), SU, US.

添付公開書類 国際調査報告書

(54) Title: METHOD OF FORMING MATERIAL LAYER

(54) 発明の名称 物質層の形成方法

1. LASER BEAM
3. GLASS PLATE (OBJECT OF PROCESSING)
4. BASE MATERIAL



(57) Abstract

This invention relates to a method of forming a layered material. It aims at forming a material layer such as diamond carbon without the necessity of the "reduced pressure and vacuum" conditions. For this purpose, the "ablation plume" generated by irradiating the base material with a pulsed laser beam is fixed and crystallized on a material to be processed. The effect of the air is removed by the "push-out effect" of the "ablation plume" against the air, presumably making it possible to form a material layer in the open air of ordinary pressure. This method is suited for forming, for example, a diamond carbon layer.

\* 遡って通知があるまで、出願日が1990年10月3日より前の国際出願におけるDEの指定は、先のドイツ民主共和国の領域を除く、ドイツ連邦共和国の領域において有効である。

(57) 要約

物質を層状に形成する物質層の形成方法に関するもので、ダイヤモンド状炭素のような物質層の形成について「減圧・真空」というような条件を不要とすることを課題としている。そのために、母材にレーザ光をパルス化して照射することで発生する“アブレーションプラズマ”を処理対象物に定着・結晶化させるものとしている。“アブレーションプラズマ”が空気に対する“押し除け効果”で空気の影響を排除するため、常圧大気中での物質層形成が可能となると考えられる。この方法は、例えばダイヤモンド状炭素層の形成に好適である。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	ES	スペイン	ML	マリ
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	MN	モンゴル
BB	バルバドス	FR	フランス	MR	モーリタニア
BE	ベルギー	GA	ガボン	MW	マラウイ
BF	ブルキナ・ファソ	GI	ギニア	NL	オランダ
BG	ブルガリア	GB	イギリス	NO	ノルウェー
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	PL	ポーランド
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	RO	ルーマニア
CA	カナダ	IT	イタリア	SD	スーダン
CF	中央アフリカ共和国	JP	日本	SE	スウェーデン
CG	コンゴ	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SN	セネガル
CH	スイス	KR	大韓民国	SU	ソビエト連邦
CI	コート・ジボアール	LI	リヒテンシュタイン	TD	チャド
CM	カメルーン	LK	スリランカ	TG	トゴ
CS	チェコスロバキア	LU	ルクセンブルグ	US	米国
DE	ドイツ	MC	モナコ		
DK	デンマーク	MG	マダガスカル		

## 明 細 書

## 物質層の形成方法

## 〔技術分野〕

この発明は、ある処理対象物の表面にある物質、例えばダイヤモンド状炭素を層状に形成する物質層の形成方法に関する。

## 〔背景技術〕

このような物質層の形成方法としては、従来より種々のものが知られている。例えば、電解メッキ、真空蒸着、さらにはケミカルベーパーデポジッション（CVD）等である。

このような種々の従来技術の中からダイヤモンド状炭素の薄膜形成に関する技術をみると、例えば、特公昭58-25041号、特公昭62-7262号、特開昭57-61644号、特開昭61-201693号、特開昭62-270495号、特開昭63-28865号、特開昭63-112497号、特開平1-87776号等により多くのものが知られている。

ところで、これらの従来技術は、何れも、真空という条件、あるいはレーザ光等のエネルギー源による処理とイオンビーム等による再処理という複数の異手段の組合せといった条件等を必要としているものである。しかし、このような種々の条件は、何れも、その技術の工業的実用化について大きな制約となってくるものである。

このような従来事情に鑑み、本発明者は、常圧大気中でも物質層、具体的にはダイヤモンド状炭素層を処理対象物に形成することの可能性について研究を重ねてきた。そして、その結果、得られたのがここに提供する発明である。

## 〔発明の開示〕

この発明による物質層の形成方法は、母材にレーザ光を照射し、この照射により発生したプラズマ中のイオンを処理対象物に定着・結晶化させるものとし、この際に用いるレーザ光をパルス化して照射するようにしている。

この方法によると常圧大気中でも、例えばダイヤモンド状炭素層を処理対象物に形成することができる。しかも、その形成速度は前記した従来技術のものに比べ格段と言える程に速いものである。レーザ光をパルス化して照射するという本発明による方法がこのようなことを可能としている理由は、必ずしも明らかでない。ただ、かなりありそうな推測という条件付ではあるが、以下のよう考えることができる。

すなわち、レーザ光をパルス化して照射することにより“アブレーションプラム (ablation plume)” というイオンが高密度且つ高速であるプラズマを母材から発生させることができる。このアブレーションプラムは、その高密度性及び高速性故に、空気に対する“押し除け効果”つまり空気を略完全に押し除けることにより空気中においても空気と混合することのないような状態となる効果を発揮し、これにより層形成のためのイオンについて高密度且つ高純度の状態が得られる。つまり、レーザ光のパルス照射にてアブレーションプラムを形成させることにより空気の影響を略完全に排除できるということであり、したがって空気中でも可能となるということである。

このようなアブレーションプラムを効率よく発生させるためには、立上り時間が0.5 msec (500  $\mu$ sec) 以下でパルス幅が100 msec以下の方形波であるパルスにしてレーザ光を照射するの

が好ましい。

この物質層の形成方法は、母材として固形材を用いることでより好ましいものとなる。すなわち、アブレーションプラズマは母材が固形材であることでより効率よく発生させることができる。

この物質層の形成方法は、処理対象物としてレーザ光に対し透明のものを用い、この透明の処理対象物を透過させてレーザ光を母材に照射するようにするようすれば、より効率のよいものとなる。その理由は、前述のレーザ光のパルス化と同様の条件付で以下のようなものと考えられる。

すなわち、処理対象物を透過して来るレーザ光は、処理対象物に向かって来るアブレーションプラズマを再加熱することによりそのプラズマ温度の維持に作用すると共に、処理対象物に定着・結晶化した物質を加熱することによりその結晶成長を促進するのに作用し、このような二重の作用により秀れた生成効率が得られるということである。

この物質層の形成方法は、母材として高純度の炭素板を用いることにより、ダイヤモンド状炭素層を形成することができる。

〔図面の簡単な説明〕

第1図は、本発明による物質層の形成方法におけるレーザ光の照射状態を示す図であり、第2図は、プラズマの模式図であり、第3図は、種結晶が定着した状態の処理対象物の図であり、第4図は、物質層が形成された状態の処理対象物の図であり、第5図は、パルスと現象の関係についての説明図であり、第6図は、ヤスリ状の表面を持つ物質層が形成された状態の処理対象物の図であり、第7図は、他の実施例によるレーザ光の照射状態を示す図であり、第8図～第10図は、各々、本発明の方法にて形成されたダイヤ

モンド状炭素層の結晶構造の写真である。

〔発明を実施するための形態〕

以下、この発明による物質層の形成方法の一実施例を説明する。

レーザ光としてはYAGレーザ（波長； $1.06\mu\text{m}$ ）を用い、これをパルス化して照射した。ここでパルスは、立上り時間が $0.5\text{msec}$ （ $500\mu\text{sec}$ ）以下でパルス幅（パルス持続時間）が $100\text{msec}$ 以下の方形波とすることが好ましい。使用した処理対象物は、ガラス板で、YAGレーザに対して透明である。母材は、純度99%の焼成炭素の固形板を用いている。

以上のような条件による加工方法は第1図に示すようなものである。

すなわち、図示せぬレーザ発振器からのレーザ光1をレンズ2で集光し、このレーザ光1を処理対象物であるガラス板3を透過させて母材4の表面に照射する。この際、レーザ光1の焦点が出来るだけ母材4の表面に合うようにする。

レーザ光1が照射された母材4からは、各パルスの立上り毎に“アブレーションプラム（ablation plume）”〔以下、単に“プラム”という〕が発生する。このプラム5は、パルス化されたレーザ光1の照射で生じる“縮爆（アブレーション）”という現象により母材4から高速で噴出するもので、プラズマ化した炭素よりなり、炭素イオン（ $\text{C}^+$ 、 $\text{C}^{++}$ 、 $\text{C}^{+++}$ 等）を高密度且つ高純度で含むものである。ここで、プラム5をより高速化させるためには、“縮爆”をより効率よく生じさせるのがよく、“縮爆”を効率よく生じさせるには母材4は固い固形材であることが好ましい。

第2図は、コンピュータ処理して得られたプラム5の画像を模式化して示すもので、濃淡（ハッチングの粗密）は温度に対応す

るが、これから分かるように、濃く現れる高温部分が上下方向に複数か所存在する。これは、母材 4 の表面から発生した高温のブルム 5 が上昇中に一旦冷えた後、レーザ光 1 により再加熱され再び高温になる、という状態を示しているものと考えられる。このように、ブルム 5 をレーザ光 1 にて再加熱し、後述のようにガラス板 3 に種結晶を定着させる際に、出来るだけブルム 5 の高温状態を維持するようにすることが、結晶生成にとってより好ましい結果をもたらす。換言すれば、ブルム 5 がレーザ光 1 の照射方向に対し逆向きに発生するようにレーザ光 1 を母材 4 に対し照射し、発生したブルム 5 を常にレーザ光 1 で加熱できるような状態とすることがより好ましい条件であるということである。

ブルム 5 中の炭素イオンはガラス板 3 に衝突し、ガラス板 3 の表面に先ず種結晶 7 (第 3 図) を形成する。この種結晶 7 は、レーザ光 1 の透過性が悪いため、ガラス板 3 を透過して来るレーザ光 1 を吸収し、これにより加熱され、均一な結晶 8 つまりダイヤモンド状炭素層 8 へと成長する (第 4 図)。

この間の現象とパルスとの関係は、パルスの立上りにおいてブルム 5 が発生し、パルスの持続中にブルム再加熱及び種結晶加熱を行うものと考えられる (第 5 図)。

パルス化されたレーザ光 1 をさらに照射し続けると、均一な結晶 8 はレーザ光 1 を透過させるので、「ブルム 5 の発生→結晶 8 上への種結晶 7 の形成→均一結晶 8 の上乘せ成長」という現象が生じ、各パルス毎にこれが繰り返され、所望の厚みのダイヤモンド状炭素層 8 が成長・形成されてゆく。

パルス幅が 9 msec でエネルギーが 2.5 ジュール/パルスであるレーザ光において、パルス 1 個当たりで形成される結晶のサイズ

は、その厚みが約  $17 \mu\text{m}$  前後で、その面積が約  $3 \text{mm}^2$  前後であった。

ここで、結晶 8 の成長を適度な状態に止め、第 6 図に示すようなヤスリ状の表面を持ったダイヤモンド状炭素層 8 s を形成することも可能である。このようなダイヤモンド状炭素層 8 s は切削工具等に好適なものとなる。

この方法の大きな長所は、常圧大気中でダイヤモンド状炭素層のような物質層を簡単にしかも従来のものに比べ格段に高速で形成できるということである。しかし、これが可能となる理由については、前述の説明の域をでない。ただ、経験則的には以下のような点が言える。

ガラス板 3 と母材 4 との距離が、パルス幅、パルスパワー、パルスエネルギー等と相関しつつダイヤモンド状炭素層の成長・形成に関与する。一応、パルス幅が  $9 \text{msec}$  でエネルギーが  $25 \text{ジュール/パルス}$  の場合には  $1.5 \sim 3 \text{cm}$  が好ましいという結果が得られているが、これは当然にパルス幅等が異なることによって変化することになる。これは、ガラス板 3 と母材 4 との距離が、ガラス板 3 に衝突するプラズマ 5 の温度、その際の炭素イオンの濃度、純度等に関係するからと考えられる。

パルス幅の調整もダイヤモンド状炭素層の成長・形成に関与する。具体的には、パルス幅が余り狭いと成長・形成の効率が悪くなり、また余り広くなるとパルス化効果が減少してしまう。このような理由からパルス幅は上限として  $100 \text{msec}$  程度の値が挙げられ、下限としては  $0.2 \text{msec}$  程度の値が挙げられる。

レーザ光のエネルギーレベルの調整も結晶（物質層）の生成状態に影響するので、これらを適宜に制御することにより、結晶の



大きさや状態をある程度任意に制御することが可能である。好ましいエネルギーレベルとしては、1～100ジュール／パルスが挙げられる。

以上の説明から分かるように、この方法は、レーザ光のパルス化、プルムの再加熱、種結晶のレーザ光加熱による結晶成長、という要素を持っている。これらの要素は、必ずしも以上の実施例のような構成においてのみ実現されるものであるとは限らない。すなわち、第7図に示すように、複数のレーザ光1を用い、それぞれのレーザ光1をプルム5の発生、プルム5の再加熱、種結晶の加熱に用いるようにすることによっても実現可能である。勿論、この場合には、プルム発生用のレーザ光だけをパルス化すれば足ることになる。このような構成の長所は、レーザ光1に対し透明でない処理対象物9にも物質層を形成することができるということである。

尚、以上の実施例は、レーザ光としてYAGレーザを用いているが、勿論その他のレーザ光を用いることも可能である。特に、CO<sub>2</sub>レーザの場合には、シリコン結晶やゲルマニウム結晶に対し透過性を持っているので、例えば半導体基板の処理について有利である。

また、以上の実施例は、母材として炭素を用い、ダイヤモンド状炭素層を処理対象物に形成する例であったが、この発明の方法は、これに限られず、母材として適宜のものを選択することにより、各種の物質について適用できることは勿論である。

また、この発明は常圧大気中での処理が可能という点に特徴を持っているものであるが、このことは必ずしも常圧大気中での処理に限定することを意味するものではない。すなわち、本方法を

空気による影響のより少ない減圧雰囲気や特定のガス雰囲気と組み合わせるようになれば、より高品質の物質層の形成が可能となる。

以上の説明から理解できるように、この発明による方法は、必要な物質層をその形成範囲及び厚みを正確に制御しながら形成できるという特徴も持っている。このような特徴は、例えば半導体の製造に応用することにより非常に大きな利点をもたらす。そのためには、例えば以下のような方法で応用することができる。

すなわち、先ず母材として炭素固形板を用い前述のようなダイヤモンド状炭素層よりなる絶縁層を形成する。次いで、母材として炭素固形板の他に砒素 (As) の固形板を用い、炭素プラズマと砒素プラズマを混合状態で発生させ、不純物として砒素が含まれるダイヤモンド状炭素層をN層として形成する。そして更に、母材として炭素固形板の他にガリウム (Ga) の固形板を用い、炭素プラズマとガリウムプラズマを混合状態で発生させ、不純物としてガリウムが含まれるダイヤモンド状炭素層をP層として形成する。そして、これらの各層の形成に際しては、プラムが基板 (処理対象物) に到達する範囲 (面積) を制御するためのスリット部材を適宜に用い処理対象物に定着・結晶する物質層の範囲を任意に制御することによりPN接合を形成する。

〔産業上の利用可能性〕

この発明による物質層の形成方法は、レーザ光をパルス化して母材に照射するようにしているものであり、これにより常圧大気中でも、例えば古くよりその実用化技術が模索されてきているダイヤモンド状炭素層の形成を可能とする。しかも、単に常圧大気中で可能とすることにより工業化における制約条件を軽減すると

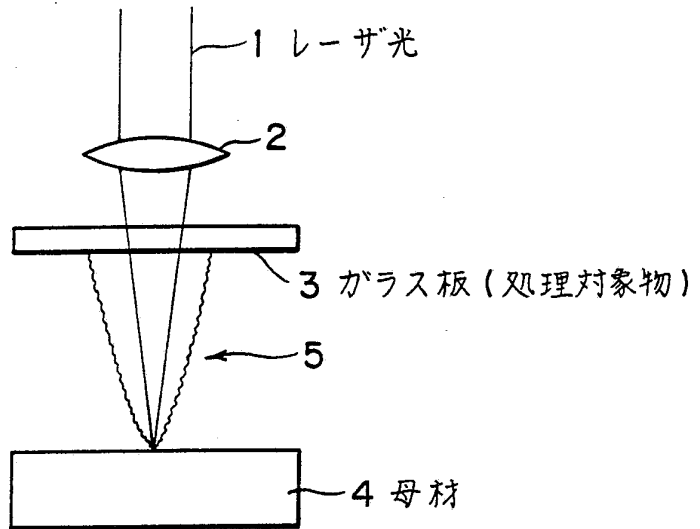
いうだけでなく、その処理手段自体も従来の技術に比べより単純化され、さらにダイヤモンド状炭素層の形成速度が従来のものに比べ格段に向上したものとなっており、半導体への応用等を含めて種々の用途に大きな期待を持たれているダイヤモンド状炭素層の工業的利用へ大きく寄与できる。

## 請求の範囲

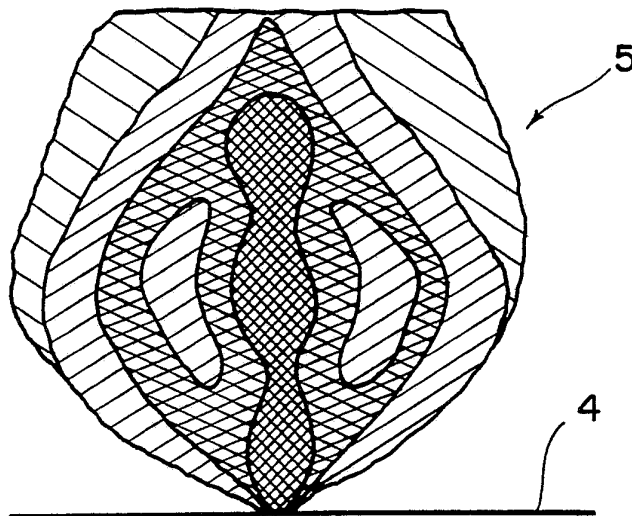
- (1). 母材にレーザ光を照射し、この照射により発生したプラズマ中のイオンを処理対象物に定着・結晶化させてなる物質層の形成方法であって、レーザ光をパルス化して照射することを特徴とする物質層の形成方法。
- (2). パルスは、立上り時間が0.5 msec (500  $\mu$ sec) 以下でパルス幅が100 msec以下の方波であることを特徴とする請求の範囲(1)記載の物質層の形成方法。
- (3). 母材が固形材であることを特徴とする請求の範囲(1)記載の物質層の形成方法。
- (4). 処理対象物としてレーザ光に対し透明のものを用い、この透明な処理対象物を透過させてレーザ光を母材に照射させることを特徴とする請求の範囲(1)記載の物質層の形成方法。
- (5). 母材が高純度の炭素固形材であり、形成される物質層がダイヤモンド状炭素層であることを特徴とする請求の範囲(1)～請求の範囲(4)何れか記載の物質層の形成方法。

1/5

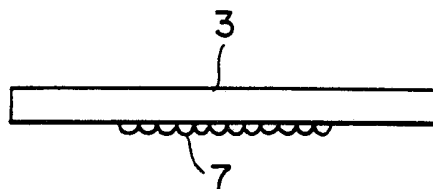
第 1 図



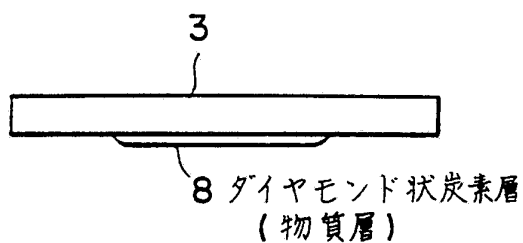
第 2 図



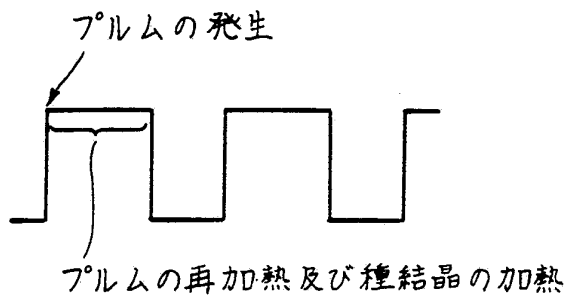
第 3 図



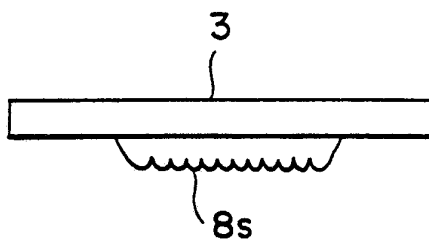
第 4 図



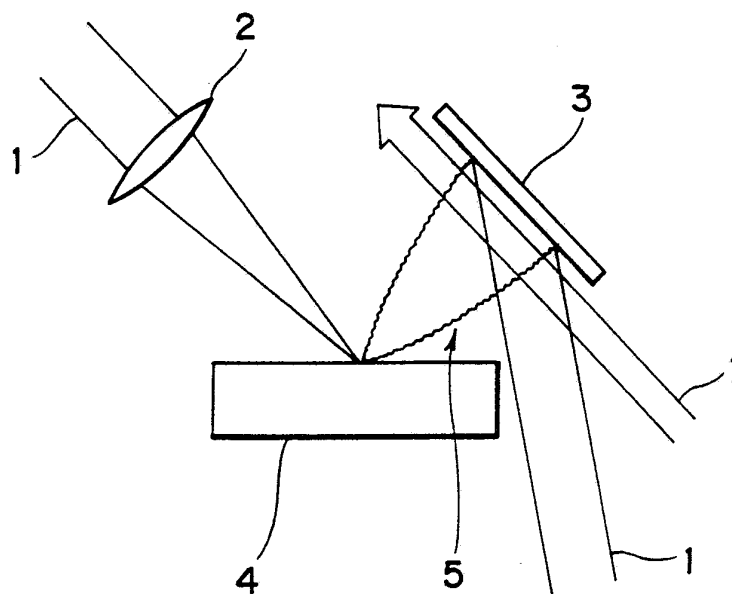
第 5 図



第 6 図



第 7 図



第 8 図

4/5



200  $\mu$ m

第 9 図

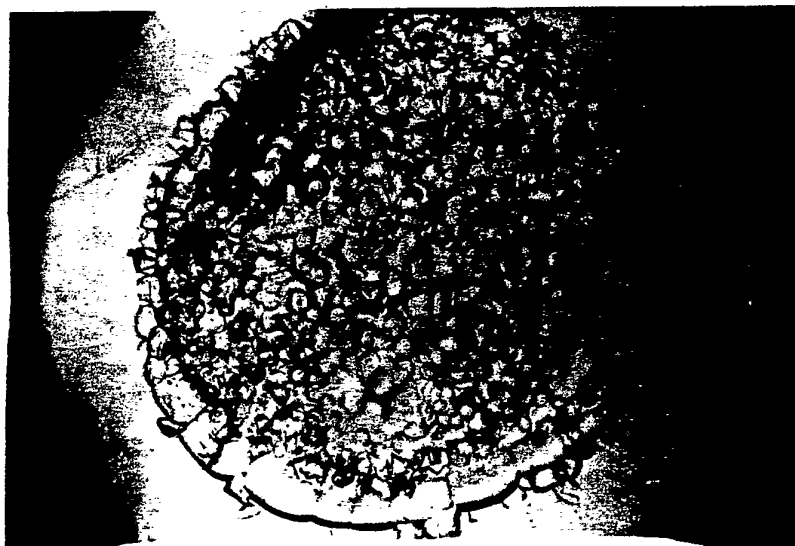


200  $\mu$ m



第 10 図

5/5



1.0mm

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP89/01307

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (if several classification symbols apply, indicate all) <sup>6</sup>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl <sup>5</sup>	C30B23/00, 29/04	
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	C30B23/00 - 23/06, 29/04	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>8</sup>		
Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1990	
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1990	
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <sup>9</sup>		
Category <sup>*</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>
A	JP, A, 57-61644 (Suwa Seikosha Kabushiki Kaisha), 14 April 1982 (14. 04. 82), Page 2, upper right column, lines 2 to 19 (Family: none)	1
A	JP, B2, 58-25041 (Nippon Telegraph & Telephone Public Corporation), 25 May 1983 (25. 05. 83), Column 1, lines 23 to 26 (Family: none)	1
<p><sup>*</sup> Special categories of cited documents: <sup>10</sup></p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"Δ" document member of the same patent family</p>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
March 19, 1990 (19. 03. 90)	April 2, 1990 (02. 04. 90)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
Japanese Patent Office		

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP 89/01307

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int. Cl. C30B23/00, 29/04		
II. 国際調査を行った分野		
調査を行った最小限資料		
分類体系	分類記号	
IPC	C30B23/00-23/06, 29/04	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
日本国実用新案公報 1926-1990年 日本国公開実用新案公報 1971-1990年		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の カテゴリー※	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
A	JP, A, 57-61644 (株式会社 諏訪精工舎), 14. 4月. 1982 (14. 04. 82), 第2頁右上欄第2-19行 (ファミリーなし)	1
A	JP, B2, 58-25041 (日本電信電話公社), 25. 5月. 1983 (25. 05. 83), 第1欄第23-26行 (ファミリーなし)	1
<p>※引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの                  「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの                  「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)                  「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献                  「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> <p>「T」国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの                  「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの                  「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの                  「&amp;」同一パテントファミリーの文献</p>		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日 19. 03. 90	国際調査報告の発送日 02.04.90	
国際調査機関 日本国特許庁 (ISA/JP)	権限のある職員 特許庁審査官 小林 明	4G 8518