

レーザーアブレーションにより形成したPTFE薄膜の解析

工学系研究科電気工学専攻

山田真史, 小田哲治

1. はじめに

薄膜形成法の一つであるレーザーアブレーション(蒸発)は、酸化物高温超電導体, 揮発性メモリ用誘電体, 半導体, 金属などの無機薄膜の形成法として近年研究が進められており, 薄膜を形成する際にナノメートルスケールの優れた制御性を示している。この優れた制御性を有機材料に応用することができれば, ターゲットを代えるだけで容易に多層膜を作製することができ, 有機無機複合多層膜などの作製が可能となる。しかし高分子材料に関してはレーザーアブレーションによる薄膜形成の研究例は多くない。またいまだに高分子材料のアブレーションのメカニズムには不明な点が多く, どのような要因が形成される薄膜に影響を与えているのかという点についても十分に解明されていない。

そこで本研究ではKrFエキシマレーザーを用いて様々な条件下において, PTFEの薄膜をレーザーアブレーションによって形成し, その性質を調べアブレーションのメカニズムを解明することを目的としている。PTFEは熱的, 化学的に安定で優れた性質をもつが, その安定性ゆえにウェットプロセスが適用できず, 加工が困難であるという欠点も合わせもち, 加工性の向上はPTFEの新たな分野への応用につながる。

2. 実験

実験のパラメータとして,

- レーザーのエネルギー密度
- 真空度
- 基板温度

を選択した。

PTFE薄膜はSi基板上で形成を行ない, F/C, O/Cはそれぞれの信号を積分して感度を考慮した上で計算したものである。

3. 実験結果

3.1 真空度とエネルギー密度の影響

市販のptfeのC1s信号を図1に, それぞれの真空度におけるC1sの信号を図2-6に示す。またそれぞれの条件でF/CおよびO/Cを求めたものを図7-9に示す。市販のPTFEフィルムのF/Cは2.1, O/Cは0である。

大部分のC1s信号には主に2つのピークが見られるが, 高エネルギー側にあるものが $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ の結合を表し, 低エネルギー側のものはC, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ の結合を表すものと考えられる。

真空度に関しては, 0.01Torrの場合を除いて真空度が高いほど, エネルギー密度が同程度であれば市販のPTFEに近い信号になっている。しかし1Torr, 0.1Torr程度の真空でもエネルギー密度が $2\text{J}/\text{cm}^2$ 付近であれば市販のPTFEに近い信号になり, F/Cも2程度である。O/Cは真空度が高くなるとともに減少し 10^{-5}Torr , 10^{-6}Torr ではほぼ0になっている。

エネルギー密度に関しては, どの真空度においても $2\text{J}/\text{cm}^2$ でC1sの信号は市販のPTFEに近いものになり, F/Cは極大値をとる。1Torr, 0.1Torr, 0.01Torrでは, O/CはF/Cと逆の傾向を持ち $2\text{J}/\text{cm}^2$ で極小となる。

まとめると, 真空度は高いほど市販のPTFEに近い(F/Cではそれ以上)の膜が形成されるが,

2J/cm²程度のエネルギー密度の場合は真空度の場合には真空度が1 Torr程度でも市販のPTFEに近い膜が形成されることがわかった。

またF/CとO/Cは相関を持っていて、F/Cが2程度の場合はO/Cはほぼ0で、F/Cが減少するにつれてO/Cが増加する傾向を持っている。これはアブレーションの際に雰囲気気体と、飛び出したフラグメントが反応して酸素が結合に関与した組成ができ、フッ素が減少していることを示唆している。

エネルギー密度に関しては、エネルギー密度が小さい場合は飛散する粒子は小さいものが大部分で、雰囲気気体と反応を起こしやすくF/Cが小さくなり、O/Cが大きくなっていると考えられる。エネルギー密度が2J/cm²程度になると飛散する粒子の中に大きなものが含まれるようになり、ターゲットに近い組成のまま基板に到達すると考えられる。さらにエネルギー密度が高くなるとターゲットの温度上昇が生じ、PTFEが熱で変質し基板に飛散している可能性がある。

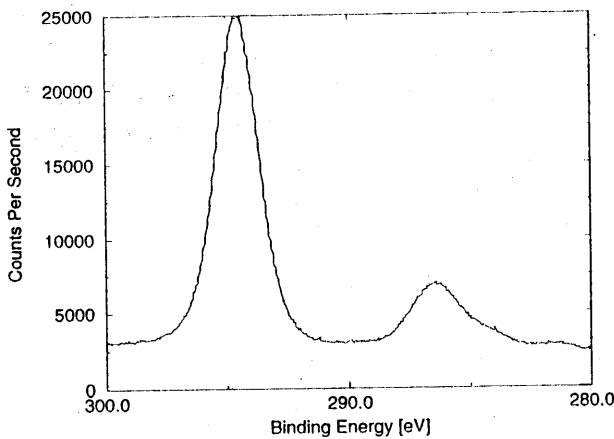


図1. 市販のPTFEのCl 1s信号

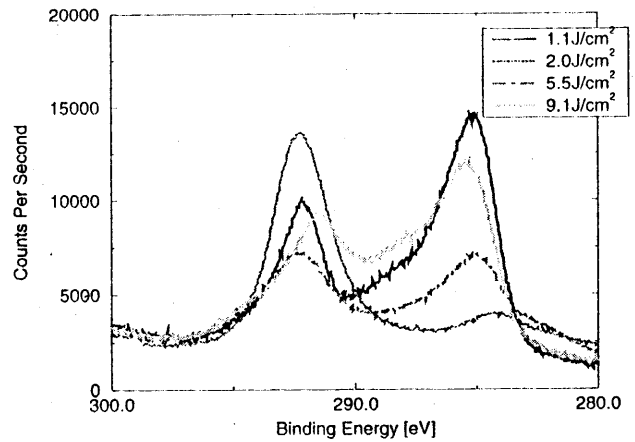


図2. 1 Torr

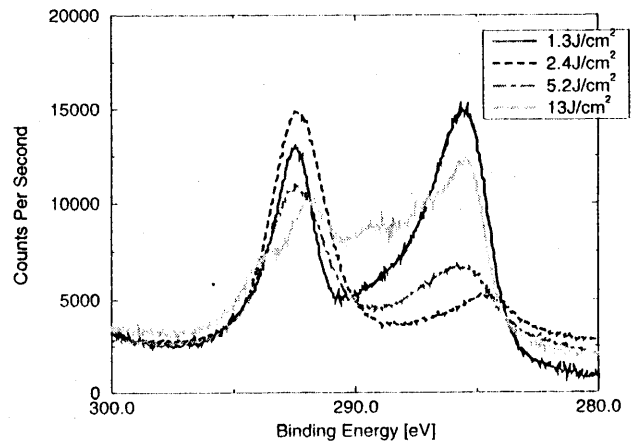


図3. 0.1 Torr

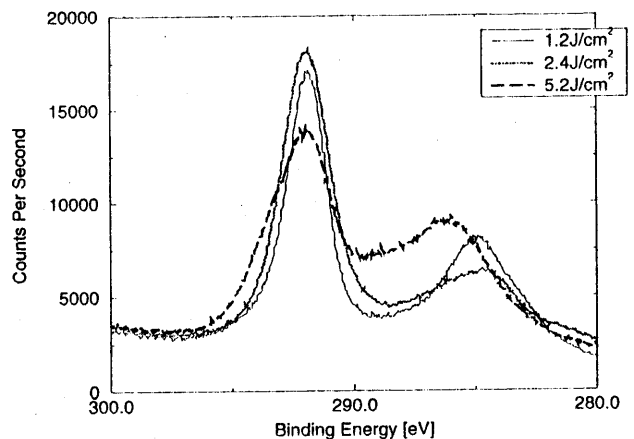


図4. 0.01 Torr

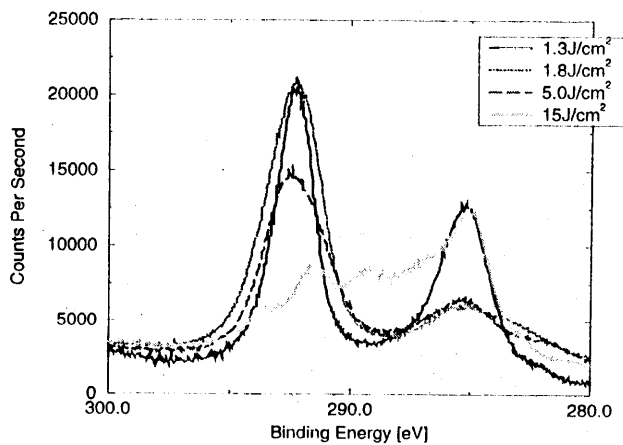


図 5. 10^{-5} Torr

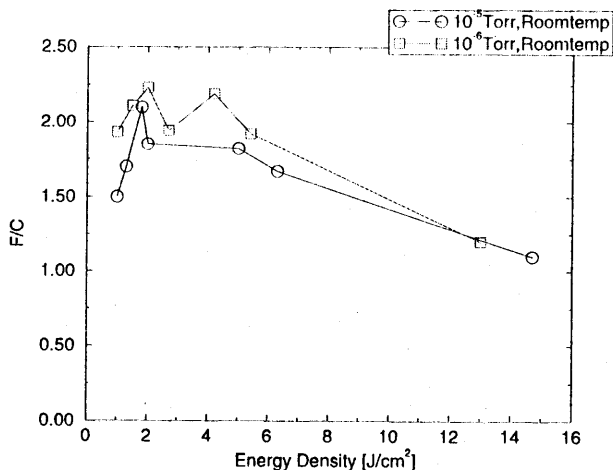


図 8. F/C, 10^{-5} Torr, 10^{-6} Torr

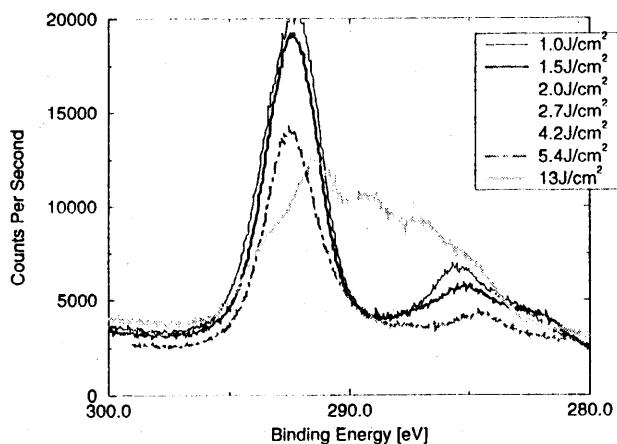


図 6. 10^{-6} Torr

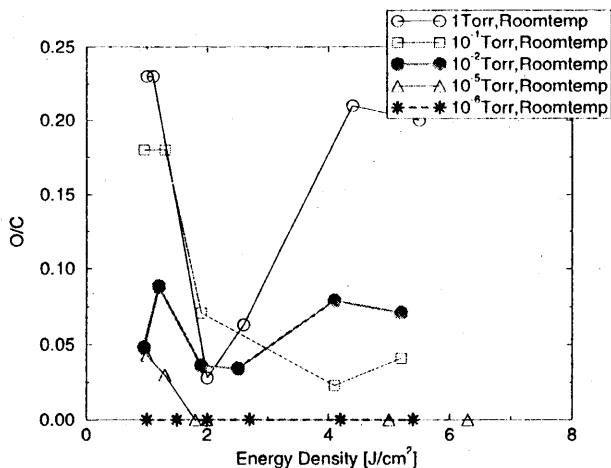


図 9. O/C

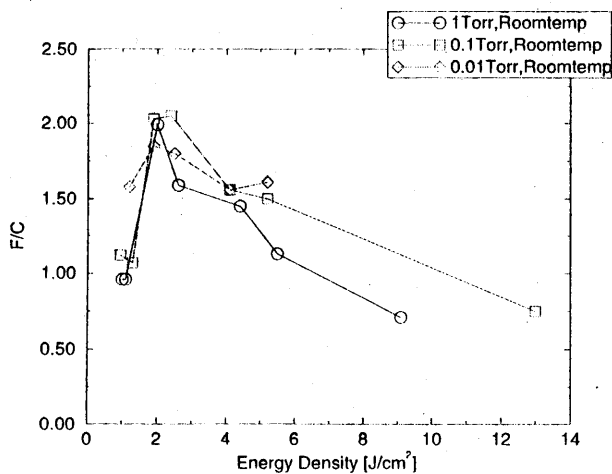


図 7. F/C, 1Torr, 0.1Torr, 0.01Torr

3.2 基板温度の影響

真空度を 10^{-5} Torr に調整して、基板温度を室温および 100°C に調整して成膜した薄膜を XPS で測定し比較した。 100°C で形成した薄膜の Cls 信号を図10に、F/Cを室温で形成した薄膜と比較したものを図11に示す。

基板温度を 100°C にした場合は、室温で形成したものよりもわずかではあるが、F/Cが増している。これに関しては、相転移などによって薄膜の構造が変わっている可能性もあるが、このデータからは判断できない。

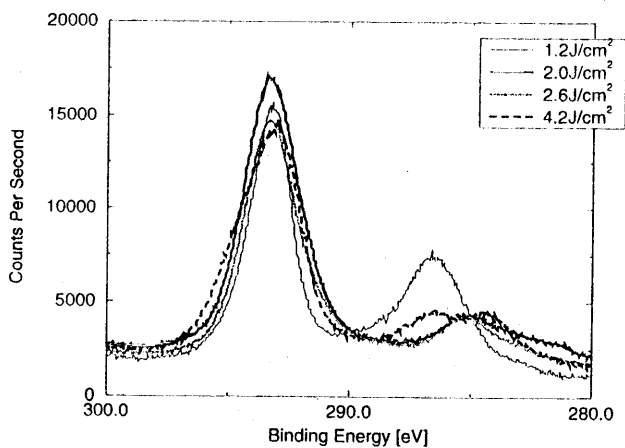


図 10. 10^{-5} Torr, 100°C

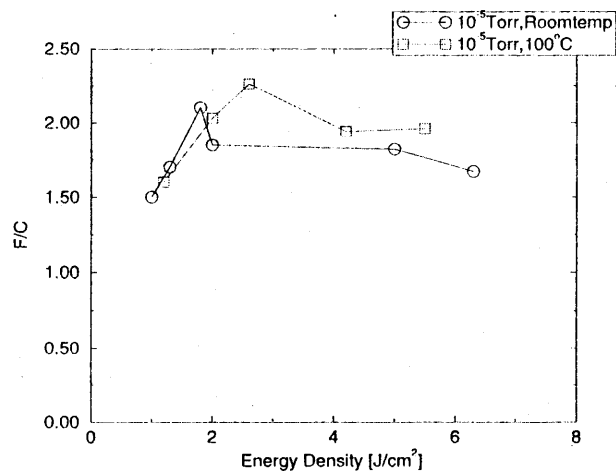


図 11. 10^{-5} Torr, 100°C

参考文献

- [1] J.R.Sobehart : J.Appl. Phys. 74 2830(1993)
- [2] P.M.Goodwin, C.E.Otis : J.Appl. Phys. 64 2584(1991)
- [3] Graciela Blanchet : Appl.Phys.Lett. 62 1026(1993)
- [4] Graciela B.Blanchet, C.R.Fincher : Appl. Phys.Lett. 62 1311(1994)
- [5] Mineo Hiramatsu, Masaru Hori, and Toshi Goto : American Vacuum Society A14 1981(1996)

4. まとめ

- F/C はあるエネルギー密度のとき極大値をとる。
- 真空度は高いほどターゲットに近い薄膜ができる。
- F/CとO/Cは相関をもちF/Cが大きい時はO/Cが小さく、F/Cが減少するとO/Cは増加する。
- 基板温度をあげるとF/Cが増加する。