

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4791636号
(P4791636)

(45) 発行日 平成23年10月12日 (2011.10.12)

(24) 登録日 平成23年7月29日 (2011.7.29)

(51) Int.Cl.

F I

C 2 3 C 16/517 (2006.01)
H 0 5 H 1/46 (2006.01)C 2 3 C 16/517
H 0 5 H 1/46 B

請求項の数 9 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2001-6842 (P2001-6842)
 (22) 出願日 平成13年1月15日 (2001.1.15)
 (65) 公開番号 特開2002-212740 (P2002-212740A)
 (43) 公開日 平成14年7月31日 (2002.7.31)
 審査請求日 平成20年1月15日 (2008.1.15)

(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許
 出願 (平成12年度、新エネルギー・産業技術総合開発
 機構、地域コンソーシアム研究開発事業の委託研究、産
 業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの)

(73) 特許権者 000226161
 日華化学株式会社
 福井県福井市文京4丁目2番1号
 (74) 代理人 100127926
 弁理士 結田 純次
 (74) 代理人 100091731
 弁理士 高木 千嘉
 (74) 代理人 100080355
 弁理士 西村 公佑
 (74) 代理人 100112427
 弁理士 藤本 芳洋
 (73) 特許権者 000005197
 株式会社不二越
 富山県富山市不二越本町一丁目1番1号

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハイブリッドパルスプラズマ蒸着装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

反応容器中に原料ガスを供給する原料供給手段と、高周波及びマイクロ波を前記反応容器中に投入して、前記原料ガスを励起する励起手段と、前記反応容器に収容された被蒸着物に高電圧パルス进行加する電圧印加手段と、前記高電圧パルスに所定の電圧を重畳させるバイアス手段と、を備えるハイブリッドパルスプラズマ蒸着装置。

【請求項 2】

前記励起手段は、前記高周波及びマイクロ波の投入タイミングを、前記被蒸着物に印加する前記高電圧パルスに同期させることを特徴とする請求項1記載のハイブリッドパルスプラズマ蒸着装置。

【請求項 3】

前記高電圧パルスの印加に連動して、前記反応容器内に原料ガスをパルス的に導入するガス供給機構をさらに備えることを特徴とする請求項1及び請求項2いずれか記載のハイブリッドパルスプラズマ蒸着装置。

【請求項 4】

供給する原料ガスが、常温で液体の有機金属ガスを含む原料ガスであることを特徴とする請求項1記載のハイブリッドパルスプラズマ蒸着装置。

【請求項 5】

前記反応容器を加熱する容器加熱手段をさらに備えることを特徴とする請求項4記載のハイブリッドパルスプラズマ蒸着装置。

【請求項 6】

前記反応容器中の被蒸着物若しくは当該被蒸着物を載置する支持台に 1 k V 以上 4 0 k V 以下の高電圧パルスを印加することを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか記載のハイブリッドパルスプラズマ蒸着装置。

【請求項 7】

請求項 1 に記載のハイブリッドパルスプラズマ蒸着装置において、前記反応容器中のガスを排気する真空排気手段と、前記反応容器と真空排気手段との間に設けられてガス排気流量を調整するバルブとをさらに備え、

前記反応容器中の被蒸着物若しくは当該被蒸着物を載置する支持台に 1 k V 以上 4 0 k V 以下の高電圧パルスを印加するとともに、当該高電圧パルスに正又は負の 5 k V 以下の直流電圧を重畳することを特徴とするハイブリッドパルスプラズマ蒸着装置。

10

【請求項 8】

請求項 1 に記載のハイブリッドパルスプラズマ蒸着装置において、原料供給手段が、有機金属ガスを含む反応ガスを供給するガス源と、当該ガス源からの前記反応ガスの流量を調節する質量流量調節計と、当該質量流量調節計から送られた前記反応ガスを加熱蒸発させるバッファータンクと、当該バッファータンクと反応容器との間に配置される高速応答型のバルブとを有し、前記反応ガスを原料ガスとしてパルスの前記反応容器中に供給すること、および

前記反応容器中の被蒸着物若しくは当該被蒸着物を載置する支持台に 1 k V 以上 4 0 k V 以下の高電圧パルスを印加するとともに、当該高電圧パルスに正又は負の 5 k V 以下の直流電圧を重畳することを特徴とするハイブリッドパルスプラズマ蒸着装置。

20

【請求項 9】

前記原料供給手段は、前記質量流量調節計、前記バッファータンク、及び前記バルブの間に設けた配管を周囲から加熱する配管加熱手段をさらに備えることを特徴とする請求項 8 記載のハイブリッドパルスプラズマ蒸着装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ダイヤモンド状カーボン膜、有機金属を用いた各種酸化物、窒化物、炭化物被膜等の形成に用いられるハイブリッドパルスプラズマ蒸着装置であって、複雑形状品や穴などの狭い空間を持つ部材に均一に製膜でき、耐摩耗部材、耐腐食部材への被膜形成、抗菌、触媒、絶縁、装飾などの機能膜の形成に利用されるハイブリッドパルスプラズマ蒸着装置に関する。

30

【0002】

【従来の技術】

パルスプラズマ蒸着法では、間欠的にプラズマを点火花するとともに、これに同期して被蒸着物に高電圧を印加することにより、原料ガスを活性化して被蒸着物の表面に被膜を形成する。本方法の起源は、例えば米国特許第 4 7 6 4 3 9 4 号公報、特開平 4 - 2 6 4 3 4 6 号公報、及び特開平 4 - 2 8 0 0 5 5 号公報に開示されている。また、その改良発明が特開平 1 1 - 2 9 7 4 9 3 号に開示されている。

40

【0003】

上記ようなパルスプラズマ蒸着法では、間欠的なパルス状のプラズマ点火花を利用して比較的狭い空間にも効率的にプラズマを入り込ませることができるので、従来の物理蒸着法（PVD 法）に比べ、三次元形状表面を持つ複雑な部材の表面あるいは穴の内面にも均一に被膜を形成できると言われている。通常、PVD 法で被蒸着物表面に均一に被膜を形成する場合には、被蒸着物を回転させながら被覆処理を行う必要があるが、パルスプラズマ蒸着法では、回転させずに均一な被膜形成が可能になるので、各種部品を大量に被覆処理する上で非常に有利であると考えられる。

【0004】

また、パルスプラズマ蒸着法の別の特長として、反応室内に置かれた被蒸着物にパルス状

50

の負の高電圧を印加するので、被蒸着物表面に10～40kVの高エネルギーイオンが照射され、被蒸着物表面の物質と入射イオンとのミキシングが生じミキシング層が形成されると言われている。その上に継続して被膜を形成すると、このミキシング層が被蒸着物と被膜とを強力に接着する中間層となって、付着強度の高い被覆部材を製造することができると考えられる。

【0005】

さらに、上記パルスプラズマ蒸着法では、正または負の電圧をパルスの印加できるので、被処理物表面をパルスの加熱することができ、内部を低温に保持したまま表面のみを焼き入れしたり、浸炭や窒化ができるという特徴も持っている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来のパルスプラズマ蒸着法は、その期待に十分に答えていないのが現状である。すなわち、上記蒸着法では、パルス状に被蒸着物に電圧を印加するので、被蒸着物に電圧が印加されていないときには、ミキシング効果が生じず、期待した特性を有しない膜が形成されることになる。また、パルス状に被蒸着物に電圧を印加するので、蒸着時間がパルスのデューティ比で制限されることになり、蒸着速度が上がらず、原料ガスが不蒸着時間も流れることになるので、原料ガスが浪費されるという問題点がある。

【0007】

そこで、本発明は、三次元形状を持つ被蒸着部材の表面に所望の膜のみを密着性良く均一に形成することができるハイブリッドパルスプラズマ蒸着装置を提供することを目的とする。

【0008】

また、本発明は、三次元形状を持つ被蒸着部材の表面に少ない原料ガスの消費量で所望の膜を迅速に形成することができるハイブリッドパルスプラズマ蒸着装置を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため、本発明のハイブリッドパルスプラズマ蒸着装置は、反応容器中に原料ガスを供給する原料供給手段と、高周波及びマイクロ波を前記反応容器中に投入して、前記原料ガスを励起する励起手段と、前記反応容器に収容された被蒸着物に高電圧パルスを印加する電圧印加手段と、前記高電圧パルスに所定の電圧を重畳させるバイアス手段とを備える。

【0010】

上記蒸着装置では、バイアス手段が前記高電圧パルスに所定の電圧を重畳させるので、硬質の膜を形成することができ、さらに成膜レートを上げることができ、或いは三次元形状の被蒸着物に付き回り性の良い成膜が可能になる。例えば、バイアス手段が前記高電圧パルスに対して負の比較的低い電圧を重畳させると、高電圧パルスの合間にも原料ガスのイオンが被蒸着物に入射してイオンミキシング効果が生じ、硬質で良好な付着性を有する膜を形成することができる。また、高電圧パルスの合間にも成膜が進行することになるので、原料ガスの浪費を低減して成膜レートを上昇させることができる。一方、バイアス手段が前記高電圧パルスに対して正の比較的低い電圧を重畳させると、被蒸着物の穴や窪みに集まった電子に導かれてこのプラズマ密度が高まりホローカソード効果が助長されるので、多様な形状の被蒸着物の表面に均一な成膜を行なうことができる。なお、高周波及びマイクロ波を前記反応容器中に投入することにより、反応容器中の原料ガスのプラズマ密度を高めることができ、高電圧パルスの印加によって形成されるプラズマシースを薄くすることができ、均一で付き回り性の良い成膜が可能になる。

【0011】

また、上記装置の具体的態様では、前記励起手段が、前記高周波及びマイクロ波の投入タイミングを、前記被蒸着物に印加する前記高電圧パルスに同期させる。この場合、プラズマ発生に同期して被蒸着物に高電圧が印加されるので、発生したプラズマを効率的に被蒸

10

20

30

40

50

着物に入射させることができる。

【0012】

また、上記装置の別の具体的態様では、前記高電圧パルスの印加に連動して、前記反応容器内に原料ガスをパルス的に導入するガス供給機構をさらに備える。この場合、原料ガスを被蒸着物の周囲に十分拡散させた状態でプラズマ化することができ、目的とする膜をより均一に形成することができる。また、軟質な膜の形成を抑制することができる。

【0013】

また、本発明の別のハイブリッドパルスプラズマ蒸着装置は、反応容器中に常温で液体の有機金属ガスを含む原料ガスを供給する原料供給手段と、高周波及びマイクロ波を前記反応容器中に投入して、前記原料ガスを励起する励起手段と、前記反応容器に収容された被蒸着物に高電圧パルスを印加する電圧印加手段とを備える。

10

【0014】

上記蒸着装置では、ガス供給装置が反応容器中に常温で液体の有機金属ガスを含む原料ガスを供給するので、常温で液体の有機金属ガスを効率的にプラズマ化した成膜が可能になり、従来にない多様な成膜が可能になる。なお、高周波及びマイクロ波を前記反応容器中に投入することにより、反応容器中の有機金属ガスのプラズマ密度を高めることができ、高電圧パルスの印加によって形成されるプラズマシースを薄くすることができ、均一で付き回り性の良い成膜が可能になる。

【0015】

また、上記装置の具体的態様では、前記反応容器を加熱する容器加熱手段をさらに備える。この場合、一旦気化した有機金属ガスが反応容器内壁に付着して成膜レートが下がったり、膜質が劣化することを防止できる。

20

【0016】

また、上記装置の具体的態様では、前記高電圧パルスに所定の電圧を重畳させるバイアス手段をさらに備える。この場合、硬質の膜を形成することができ、さらに成膜レートを上げることができ、或いは三次元形状の被蒸着物に付き回り性の良い成膜が可能になる。例えば、バイアス手段が前記高電圧パルスに負の比較的低い電圧を重畳させると、硬質で良好な付着性を有する膜を形成することができ、成膜レートを上昇させることができる。また、バイアス手段が前記高電圧パルスに正の比較的低い電圧を重畳させると、多様な形状の被蒸着物の表面に均一な成膜を行なうことができる。

30

【0017】

また、本発明の別のハイブリッドパルスプラズマ蒸着装置は、反応容器中に原料ガスを供給する原料供給手段と、前記反応容器中のガスを排気する真空排気手段と、高周波及びマイクロ波を前記反応容器中に投入して、前記原料ガスを励起する励起手段と、前記反応容器に収容された被蒸着物に高電圧パルスを印加する電圧印加手段と、前記反応容器と真空排気手段との間に設けられてガス排気流量を調整するバルブとを備える。

【0018】

上記蒸着装置では、前記反応容器と真空排気手段との間に設けられたバルブがガス排気流量を調整するので、原料ガスの消費量を節約することができる。さらに、前記反応容器中の圧力制御がより確実になり、三次元形状の被蒸着物の表面に目的とする膜を付き回り性よく効率的に形成することができる。なお、高周波及びマイクロ波を前記反応容器中に投入することにより、反応容器中の原料ガスのプラズマ密度を高めることができ、高電圧パルスの印加によって形成されるプラズマシースを薄くすることができ、均一で付き回り性の良い成膜が可能になる。

40

【0019】

また、本発明の別のハイブリッドパルスプラズマ蒸着装置は、有機金属ガスを含む反応ガスを供給するガス源と、ガス源からの前記反応ガスの流量を調節する質量流量調節計と、前記質量流量調節計から送られた前記反応ガスを加熱蒸発させるバッファータンクと、当該バッファータンクと反応容器との間に配置される高速応答型のバルブとを有し、前記反応ガスを原料ガスとしてパルス的に前記反応容器中に供給する原料供給手段と、高周波及

50

びマイクロ波を前記反応容器中に投入して、前記原料ガスを励起する励起手段とを備える。

【0020】

上記蒸着装置では、ガス源、質量流量調節計、バッファータンク、高速応答型のバルブ等を備える原料供給手段が前記原料ガスをパルス的に前記反応容器中に供給するので、有機金属ガスを含む原料ガスを前記反応容器中に適当なタイミング及び量で供給することができ、有機金属ガスを用いた成膜の均一性を高め、得られた膜の膜質を向上させることができる。なお、高周波及びマイクロ波をパルス的に前記反応容器中に投入することにより、反応容器中に拡散した原料ガスを効率よくプラズマ化することができるので、均一で付き回り性の良い成膜が可能になる。

10

【0021】

また、上記装置の具体的態様では、前記原料供給手段が、前記質量流量調節計、前記バッファータンク、及び前記バルブの間に設けた配管を周囲から加熱する配管加熱手段をさらに備える。この場合、有機金属ガスが気化した状態で安定に供給されるので、成膜レートが変動したり、膜質が劣化することを防止できる。

【0022】

また、上記装置の別の具体的態様では、前記反応容器中の被蒸着物若しくは当該被蒸着物を載置する支持台に1 kV以上40 kV以下の高電圧パルスを印加する。この場合、高電圧パルスによってプラズマ中のイオンが適度に加速されて被蒸着物に入射するので、より付着強度が高く、より硬質の膜を形成することができる。

20

【0023】

また、上記装置の別の具体的態様では、前記反応容器中の被蒸着物若しくは当該被蒸着物を載置する支持台に1 kV以上40 kV以下の高電圧パルスを印加するとともに、当該高電圧パルスに正又は負の5 kV以下の直流電圧を重畳する。この場合、高電圧パルスによってプラズマ中のイオンが適度に加速されて被蒸着物に入射するので、より付着強度が高く、より硬質の膜を形成することができる。さらに、前記高電圧パルスに負の5 kV以下の電圧を重畳させると、高電圧パルスの合間にも原料ガスのイオンが被蒸着物に入射して硬質で良好な付着性を有する膜を形成することができ、成膜レートを上昇させることができる。また、前記高電圧パルスに正の5 kV以下の電圧を重畳させると、適度なホローカソード効果が生じ、多様な形状の被蒸着物の表面に均一な成膜を行なうことができる。

30

【0024】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の一実施形態に係るハイブリッドパルスプラズマ蒸着装置について説明する。

【0025】

図1は、実施形態のハイブリッドパルスプラズマ蒸着装置の全体構造を説明するブロック図である。この蒸着装置は、被蒸着物W0を載置する支持台STを収容する反応容器10と、この反応容器10中に原料ガスを供給するための原料供給手段である原料ガス供給装置20と、高周波を反応容器10中に投入して原料ガスを電離する高周波電離装置30と、マイクロ波を反応容器10中に投入して原料ガスを電離するマイクロ波電離装置40と、支持台ST上の被蒸着物W0に高電圧をパルス状に印加するための電圧印加手段である高圧電源装置50と、反応容器10中のガスを外部に排出するガス排出装置60と、原料ガス供給装置20、高周波電離装置30、マイクロ波電離装置40、高圧電源装置50等の動作タイミングを調整するタイミング制御装置80とを備える。なお、高周波電離装置30及びマイクロ波電離装置40は、原料ガスを励起する励起手段として機能する。

40

【0026】

反応容器10は、真空容器になっており、周囲に設けた加熱手段である温水循環装置70及び配管11によって所望の温度に保持される。このように、反応容器10を温水循環装置70によって加熱することにより、反応容器10に導入された原料ガスが反応容器10の内壁面に付着することを防止できる。なお、配管11はヒータに、温水循環装置70は

50

給電装置に置き換えることができる。

【 0 0 2 7 】

この反応容器 1 0 の内部に設けた支持台 S T 上には、二次元若しくは三次元の任意形状の被蒸着物 W O が載置される。支持台 S T は、反応容器 1 0 から絶縁された電極として高圧電源装置 5 0 からの電圧の供給を受けており、支持台 S T 上の被蒸着物 W O にも高電圧パルスが印加される。

【 0 0 2 8 】

原料ガス供給装置 2 0 は、反応ガスのうち特に有機金属ガスを供給する有機金属ガス源 2 1 と、その他の反応ガスを供給する反応ガス源 2 2 と、両ガス源 2 1、2 2 から反応容器 1 0 中への反応ガスの供給量を制御するガス供給機構であるガス供給制御装置 2 3 とを備える。有機金属ガス源 2 1 は、例えば T E O S (テトラエトキシシラン) を蒸気化してガス供給制御装置 2 3 に供給する。一方、反応ガス源 2 2 は、アルゴンガス (A r)、水素ガス (H ₂)、窒素ガス (N ₂)、酸素ガス (O ₂)、炭化水素ガス (C _x H _y) 等をガス供給制御装置 2 3 に供給する。ガス供給制御装置 2 3 は、各種反応ガスを混合するとともにガス供給量を制御して、反応容器 1 0 にパルス状に原料ガスを供給する。

【 0 0 2 9 】

図 2 は、ガス供給制御装置 2 3 の具体的な構造の一例を説明する図である。ガス供給制御装置 2 3 は、有機金属ガス源 2 1 (図 1 参照) からのガス化した T E O S や反応ガス源 2 2 (図 1 参照) からの O ₂、N ₂、A r 等のガスを一時的に貯留するバッファータンク 2 3 a と、バッファータンク 2 3 a 中のガスを適当なタイミングで反応容器 1 0 中に導く高速応答型の電磁バルブ 2 3 b と、バッファータンク 2 3 a へのガスの流量を調節する質量流量調節計であるマスフローコントローラ 2 3 c ~ 2 3 f とを備える。バッファータンク 2 3 a、電磁バルブ 2 3 b、及びこれらに接続される配管は、ヒータ 2 3 g によって一定温度に加熱されており、バッファータンク 2 3 a 等を通過する T E O S ガスの再液化を防止する。制御駆動装置 2 3 h は、ヒータ 2 3 g への通電量、各マスフローコントローラ 2 3 c ~ 2 3 f における流量設定、電磁バルブ 2 3 b の開閉タイミング等を制御する。なお、電磁バルブ 2 3 b の開閉タイミングは、タイミング制御装置 8 0 からのパルス信号に基づいて設定される。

【 0 0 3 0 】

原料ガス供給装置 2 0 の動作について説明すると、有機金属ガス源 2 1 (図 1 参照) からの T E O S ガスは、マスフローコントローラ 2 3 c を介してバッファータンク 2 3 a に導かれる。同様に、反応ガス源 2 2 からの各反応ガスも、マスフローコントローラ 2 3 d ~ 2 3 f を介してバッファータンク 2 3 a に導かれる。バッファータンク 2 3 a に貯留されたガスは、電磁バルブ 2 3 b を適当なタイミングで開放することによって反応容器 1 0 にパルス状に導入される。なお、バッファータンク 2 3 a の内部容積は、反応容器 1 0 の内部容積を考慮して設定されており、バッファータンク 2 3 a が所定圧まで上昇した状態で電磁バルブ 2 3 b を瞬間的に開放することにより、反応容器 1 0 の内圧を所望圧以上に瞬時に上昇させることができる。

【 0 0 3 1 】

なお、以上説明した原料ガス供給装置 2 0 は、酸化シリコン等を成膜するために反応容器 1 0 に T E O S を供給するものであったが、例えばダイヤモンド状カーボン膜を成膜する場合、T E O S に代えてアセチレン、メタン、トルエン等を上記のようなガス供給制御装置 2 3 に供給することになる。アセチレンやメタンを原料ガスとする場合、液化を気にすることなく高密度で供給することができるので、バッファータンク 2 3 a は必ずしも必要ない。

【 0 0 3 2 】

図 1 に戻って、高周波電離装置 3 0 は、高周波を発生する高周波電源 3 1 と、この高周波電源 3 1 からの高周波電力を反応容器 1 0 中のガスに供給してプラズマ化するための環状の高周波アンテナ 3 2 と、高周波電源 3 1 から高周波アンテナ 3 2 への高周波電力の供給に際してマッチングをとる高周波マッチングボックス 3 3 とを備える。なお、高周波電力

10

20

30

40

50

の発生タイミングは、タイミング制御装置 80 からのパルス信号に基づいて設定される。

【0033】

マイクロ波電離装置 40 は、マイクロ波を発生するマイクロ波電源 41 と、マッチング用のマイクロ波マッチングボックス 42 と、マイクロ波を反応容器 10 中に導く導波管 43 と、マイクロ波を反応容器 10 中に投入するための窓 44 とを備える。導波管 43 を介して反応容器 10 中に投入されたマイクロ波は、反応容器 10 中のガスをプラズマ化する。なお、マイクロ波の発生タイミングは、タイミング制御装置 80 からのパルス信号に基づいて設定される。

【0034】

以上のように、高周波電離装置 30 とマイクロ波電離装置 40 とを用いて反応容器 10 中の原料ガスをプラズマ化することにより、被蒸着物 W の周囲のプラズマ密度を上げることができる。よって、被蒸着物 W にパルス電圧を印加した際に、被蒸着物 W の表面に形成されるプラズマシースの厚さを薄くすることができ、被蒸着物 W の表面を、窪みや穴の内面を含めて均一に被膜を形成することができる。なお、高周波のみでプラズマ密度を上げようとすると、電極となる支持台 S T のスパッタや反応容器 10 の内壁のスパッタ現象が大きくなり、実用上問題になる。また、マイクロ波のみでプラズマ密度を上げようとすると、動作圧力が高いので、被蒸着物 W に高電圧を印加したときに異常放電を引き起こすという問題がある。

【0035】

高圧電源装置 50 は、支持台 S T 上の被蒸着物 W に正又は負の高電圧をパルス状に印加する。また、高圧電源装置 50 は、バイアス手段として、高電圧パルスに負のバイアス電圧を重畳させることができる。

【0036】

高圧電源装置 50 を用いて支持台 S T 上の被蒸着物 W に高電圧パルスを印加することにより、反応容器 10 中のプラズマ中のイオンが被蒸着物 W の表面に所望のエネルギーで入射するので、入射イオンのミキシング効果によって被蒸着物 W の表面に形成された膜の密着性や均一性を高めることができ、硬質の膜を得ることができる。また、被蒸着物 W に正または負の電圧をパルスのように印加するので、被蒸着物 W の表面をパルスのように加熱することができる。つまり、被蒸着物 W の内部を低温に保持したままで表面のみに焼き入れしたり、浸炭や窒化ができる。

【0037】

また、この高電圧パルスに負のバイアス電圧を重畳させることにより、パルス電圧による間欠的な成膜の間にもプラズマイオンを引き寄せることができ、パルス電圧が印加されていないときにも蒸着を進行させて成膜レートを高めることができる。さらに、この高電圧パルスに正のバイアス電圧を重畳させることにより、被蒸着物 W の穴や窪みにプラズマイオンが入り込むホローカソード効果を助長するので、多様な形状の被蒸着物 W の表面に均一な成膜を行なうことができる。

【0038】

ガス排出装置 60 は、反応容器 10 中を真空排気するターボ分子ポンプ 61 と、ターボ分子ポンプ 61 に接続されるドライポンプ 62 と、ドライポンプ 62 から排出されたガスを浄化する排ガス処理装置 63 と、反応容器 10 及びターボ分子ポンプ 61 の間に配置されてターボ分子ポンプ 61 に排出されるガスの流量を制御する流量調節バルブ 64 と、その他開閉バルブ 65 とを備える。ターボ分子ポンプ 61 及びドライポンプ 62 は、真空排気手段として、ガス供給制御装置 23 によって反応容器 10 中にパルス状に導入された原料ガスを排気して反応容器 10 内を漸次減圧する。排ガス処理装置 63 は、反応容器 10 に導入された T E O S ガス等の有害ガスを無毒化して外部に排出することができる。流量調節バルブ 64 は、原料ガスが反応容器 10 中にパルス状に導入され、この原料ガスがプラズマ化されるまでは、閉じた状態にあり、原料ガスのプラズマ化の後すなわち蒸着後には、開いた状態となる。なお、流量調節バルブ 64 の開閉タイミングは、タイミング制御装置 80 からのパルス信号に基づいて設定される。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 9 】

タイミング制御装置 8 0 は、パルスジェネレータ等を含み、パルス周期、デューティ比、ディレイタイム等を任意に設定したパルスを発生させることができる。ここで発生したパルス信号は、原料ガス供給装置 2 0 のガス供給制御装置 2 3 と、高周波電離装置 3 0 の高周波電源 3 1 と、マイクロ波電離装置 4 0 のマイクロ波電源 4 1 と、高圧電源装置 5 0 と、ガス排出装置 6 0 の流量調節バルブ 6 4 とに出力され、これらを適当なタイミングで駆動するために利用される。

【 0 0 4 0 】

その他、図示を省略しているが、図 1 の蒸着装置には、反応容器 1 0 の温度、真空度等をモニターし、装置の稼動状態を制御する標準的な設備も設けられている。

10

【 0 0 4 1 】

図 3 は、ガス供給制御装置 2 3、高周波電源 3 1、マイクロ波電源 4 1、高圧電源装置 5 0、ガス排出装置 6 0 及び流量調節バルブ 6 4 の動作タイミングを説明する図である。

【 0 0 4 2 】

図 3 (a) は、ガス供給制御装置 2 3 に設けた電磁バルブ 2 3 b の開閉タイミングの制御信号を説明するグラフである。信号が O F F の際には、電磁バルブ 2 3 b が閉止されてバッファータンク 2 3 a 中にガスが貯留され、信号が O N に切り替わると、電磁バルブ 2 3 b が開放されてバッファータンク 2 3 a 中のガスが反応容器 1 0 中に噴出されて反応容器 1 0 内部に拡散する。

【 0 0 4 3 】

図 3 (b) は、高周波電源 3 1 の動作タイミングの制御信号を説明するグラフである。信号が O N の際には、高周波アンテナ 3 2 に高周波電力が供給され、反応容器 1 0 中に拡散したガスがプラズマ化する。なお、反応容器 1 0 に原料ガスを供給する際には、高周波電源 3 1 の動作信号が O F F となる。

20

【 0 0 4 4 】

図 3 (c) は、マイクロ波電源 4 1 の動作タイミングの制御信号を説明するグラフである。信号が O N の際には、導波管 4 3 を介して反応容器 1 0 中にマイクロ波が供給され、反応容器 1 0 中に拡散したガスがプラズマ化する。なお、マイクロ波電源 4 1 の動作信号と、高周波電源 3 1 の動作信号とは同期させている。

【 0 0 4 5 】

図 3 (d) は、高圧電源装置 5 0 が発生する電圧を説明するグラフである。反応容器 1 0 中に拡散したガスをプラズマ化して成膜を行なう際には、被蒸着物 W O を載置する支持台 S T に 1 k V ~ 4 0 k V 程度のピーク電圧 V P の高電圧パルスが印加されて、プラズマ中の陽イオンが比較的高エネルギーで被蒸着物 W O に入射する。これにより、イオンミキシング効果を利用した成膜が行なわれることになる。また、この高電圧パルスには、絶対値で電圧 V P よりも十分小さな 5 k V 程度以下のバイアス電圧 V B が重畳されているので、高電圧パルスの合間にも支持台 S T に電圧 V B が印加され、プラズマ中の陽イオンが比較的低エネルギーで被蒸着物 W O に入射する。この場合、高電圧パルスの合間にも成膜を進行させることができる。

30

【 0 0 4 6 】

なお、支持台 S T に印加されるバイアス電位 V B は、絶対値で電圧 V P よりも十分小さな正の値とすることもでき、この場合、被蒸着物 W O の凹所に集まった電子によってこの凹所にプラズマイオンが引き寄せられるので、ホローカソード効果を助長して被蒸着物 W O の表面に均一な成膜を行なうことができる。

40

【 0 0 4 7 】

ここで、高電圧パルスを印加するタイミングは、高周波やマイクロ波の投入タイミングよりも、 Δt だけ遅れるように設定している。これは、高周波やマイクロ波によって十分な密度のプラズマが発生した状態で、被蒸着物 W O に高電圧パルスを印加して成膜を進行させることを意味する。高周波やマイクロ波の投入周期は、例えば 1 H z とすることができ、その際、パルス幅は 0 . 5 s 程度となり、 Δt は 0 . 0 5 s 程度となる。

50

【 0 0 4 8 】

図 3 (e) は、ガス排出装置 6 0 に設けた流量調節バルブ 6 4 の開閉タイミングの制御信号を説明するグラフである。信号が O F F の際には、流量調節バルブ 6 4 に設けた電磁バルブが閉止されて、原料ガスが被蒸着物 W O の周囲及び内部に均一に拡散してここに保持される。信号が O N に切り替わると、流量調節バルブ 6 4 に設けた電磁バルブが開放されて反応容器 1 0 内部のガスが排出される。この場合、反応容器 1 0 の内部が徐々に減圧されるので、様々なサイズの窪みに均一な膜を形成することができる。例えば雰囲気圧が高い場合、細い穴状の部分にホローカソード効果が生じ易く、雰囲気圧が低い場合、太い穴状の部分にホローカソード効果が生じ易いので、圧力変化の過程で様々なサイズの窪みにプラズマが回り込み、表面全体に均一な膜を形成することができる。

10

【 0 0 4 9 】

以上のような成膜工程を、経時的に順を追って説明すると、まず、電磁バルブ 2 3 b を開放して、バッファータンク 2 3 a 中の原料ガスを反応容器 1 0 中に噴出されて反応容器 1 0 内部に拡散させる。この際、流量調節バルブ 6 4 が閉止状態となって、反応容器 1 0 内部の原料ガスが保持される。このように拡散した原料ガスは、被蒸着物 W O の凹部に回り込んで均一に分布する。

【 0 0 5 0 】

次に、原料ガスが反応容器 1 0 中に十分に拡散したタイミングで、電磁バルブ 2 3 b を閉止するとともに、高周波電力を高周波アンテナ 3 2 を介して反応容器 1 0 に導入し、反応容器 1 0 内に拡散した原料ガスをプラズマ化する。さらに、マイクロ波電力を反応容器 1 0 に導入し、反応容器 1 0 内に拡散した原料ガスを効率良くプラズマ化する。このようにプラズマ化した原料ガスは、被蒸着物 W O に効率的に付着する。この際、流量調節バルブ 6 4 を開放状態とし、被蒸着物 W O を載置する支持台 S T に 1 k V ~ 4 0 k V 程度の負の高電圧パルスを印加するので、プラズマ中の陽イオンが比較的高エネルギーで被蒸着物 W O に入射し、イオンミキシング効果により、密着性の良い膜が形成される。また、高電圧パルスの合間にも、支持台 S T が 5 k V 程度以下の負のバイアス電圧 V B となって、プラズマ中の陽イオンが比較的低エネルギーで被蒸着物 W O に入射するので、高電圧パルスによる成膜の合間にも比較的良質な膜を形成することができる。

20

【 0 0 5 1 】

以下、具体的な実施例について説明する。

30

(実施例 1)

本実施例では、図 1 のハイブリッドパルスプラズマ蒸着装置を用いて被蒸着物 W O の表面に S i O₂ 膜の成膜を行った。

【 0 0 5 2 】

原料ガスには T E O S (S i (O C₂H₅)₄) と酸素ガスとを用いた。被蒸着物 W O として S i 板を用い、これを一辺が 5 0 m m の立方体の各面に取り付けて、支持台 S T 上に保持した。

【 0 0 5 3 】

まず、反応容器 1 0 の壁部に設けた配管 1 1 に 8 0 ℃ の温水を供給しつつ反応容器 1 0 内を 1×10^{-3} P a まで引いた後、T E O S : 0 . 1 m l / m i n 、酸素 : 1 0 0 s c c m の流量で供給し、流量調節バルブ 6 4 を調節して反応容器 1 0 内を 0 . 5 P a の圧力に保った。このとき、T E O S を液体流量調節計を用いて蒸発タンク (図示を省略) に供給し、バッファータンク 2 3 a 内で 1 5 0 ℃ に加熱気化したものを、電磁バルブ 2 3 b を介して反応容器 1 0 へ供給した。次いで、高周波電離装置 3 0 からの高周波を反応容器 1 0 内へ供給し原料ガス中にプラズマを生成した後、マイクロ波を投入しプラズマ強度をさらに高めた。

40

【 0 0 5 4 】

支持台 S T には、電圧 - 1 0 k V 、パルス幅 1 0 μ s 、繰り返し 1 k H z のパルスに - 0 . 5 k V の直流電圧を重ねた電圧を印加した。さらに、高周波電源 3 1 、マイクロ波電源 4 1 、高電圧電源装置 5 0 、および電磁バルブ 2 3 b 、流量調節バルブ 6 4 は、タイミ

50

ング制御装置 80 からの信号によりパルス幅 0.5 s、周波数 1 Hz で ON / OFF 制御され、時間的には図 3 に示すようにガス導入、高周波、マイクロ波、ガス排気開始、被蒸着物電圧の順に ON 制御された。

【0055】

これにより、30 分の蒸着を行ったところ、Si 板表面には SiO₂ 膜（厳密には SiO_x 膜）が形成された。立方体形状の試料取付台に張り付けられた Si 板表面に蒸着された膜の厚さから成膜の均一性の評価を行った。平均的には SiO_x 膜の膜厚は約 1.5 μm であり、最も厚い上面と最も薄い下面の膜厚の比は約 1.1 となり、本装置を用いれば三次元形状を持つ物体の表面に均一に被覆できることが判った。比較例として、従来の方法のように被蒸着物に印加する高電圧パルスのみを ON / OFF 制御でパルス化した場合、膜厚比は 1.3 となり、本発明の装置を用いる方法に比べ膜厚の均一性がやや低くなることが判った。

10

【0056】

（実施例 2）

本実施例では、図 1 の蒸着装置を用いて深穴を持つ基材からなる被蒸着物 WO の穴の内面への蒸着を行った。被蒸着物 WO には実施例 1 と同じ SiO₂ 膜を成膜した。原料ガスには TEOS と酸素ガスを用いた。被蒸着物 WO としては、一辺が 150 mm の直方体の鋼材 SCR420 に直径 10 mm、深さ 100 mm の穴を明け、穴内部の膜厚分布が調査できるように、穴の中心線を通る線で 2 分割されたものを用いた。

20

【0057】

まず、反応容器 10 の配管 11 に 80 ℃ の温水を供給しつつ反応容器 10 を 1×10^{-3} Pa まで引いた後、TEOS : 0.15 ml/min、酸素 : 120 sccm の流量で供給し、流量調節バルブ 64 を調節して反応容器 10 内を 0.7 Pa の圧力に保った。このとき、TEOS を液体流量調節計を用いて蒸発タンクへ供給し、バッファータンク 23a 内で 150 ℃ に加熱気化したものを、電磁バルブ 23b を介して反応容器 10 へ供給した。次いで、高周波電離装置 30 からの高周波を反応容器 10 内へ供給し原料ガス中にプラズマを生成した後、マイクロ波を投入しプラズマ強度をさらに高めた。

【0058】

支持台 ST には、電圧 - 12 kV、パルス幅 10 μs、繰り返し 1 kHz のパルスに + 0.5 kV の直流電圧を重ねた電圧を印加した。さらに、実施例 1 同様にガス導入、高周波、マイクロ波、ガス排気開始、被蒸着物電圧の順に ON / OFF 制御された。

30

【0059】

これにより、1 時間の蒸着を行い、被蒸着物 WO の穴内面に蒸着された SiO₂ 膜（厳密には SiO_x 膜）の厚さを測定し、従来のパルスプラズマ法で、高周波とマイクロ波の重畳ならびに被蒸着物に印加する負の高電圧パルスに正の直流電圧を重ねない場合と比較した。評価法として、穴の入口に蒸着された SiO_x 膜の膜厚を基準に、SiO_x 膜の膜厚が 1/2 になる穴深さを測定した。その結果、本実施例の方法では、入り口から 30 mm で 1/2 膜厚になるのに対し、従来のパルスプラズマ法を模擬して行った試験では入り口から 10 mm で 1/2 膜厚となった。

40

【0060】

このように、本方法は、穴内部の蒸着、ひいては多くの基板を充填した状態での均一蒸着に有利であるということが立証された。

【0061】

（実施例 3）

本実施例では、図 1 の蒸着装置を用いて TiO_x 膜の成膜を行った。原料ガスにはテトライソプロポキシチタン : Ti (O - i - C₃H₇)₄ と酸素ガスとを用いた。被蒸着物 WO として一辺が 50 mm のステンレス板を用い、これを支持台 ST 上に 50 mm 間隔で上方に向かって立てた状態で保持した。

【0062】

まず、反応容器 10 の配管 11 に 90 ℃ の温水を循環しつつ反応容器 10 内を 1×10^{-3}

50

P aまで真空に引いた後、テトライソプロポキシチタン：0.1 ml/min、酸素：80 sccmの流量で供給し、流量調節バルブ64を調節して反応容器10内を0.3 Paの圧力に保った。このとき、テトライソプロポキシチタンは液体流量調節計を用いて蒸発タンクへ供給し、バッファータンク23a内で180℃にて加熱気化したものを、電磁バルブ23bを介して反応容器10内へ供給した。次いで、高周波ならびにマイクロ波を投入し反応容器10内に強いプラズマを生成せしめた。

【0063】

支持台STには、電圧-12 kV、パルス幅20 μs、繰り返し500 Hzの負のパルスに-0.4 kVの直流電圧を重畳した電圧を印加した。さらに、実施例1同様にガス導入、高周波、マイクロ波、ガス排気開始、被蒸着物電圧の順にON/OFF制御した。

10

【0064】

これにより、1時間の蒸着を行ったところ、ステンレス板表面にはTiO_x膜が形成された。膜の厚く付く上部と薄く付く下部のステンレス板の膜厚比は1.2となり、従来法の高電圧パルスのみをON/OFF制御でパルス化した場合の膜厚比1.5に較べ大幅に改善されることが判った。また、負の高電圧パルスに負の直流電圧を重畳したことにより、成膜速度が約20%改善され、良質な膜すなわちTiO_xのXが2に近づくことが判った。

【0065】

以上、実施形態に即して本発明を説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。例えば、上記本発明のハイブリッドパルスプラズマ蒸着装置において原料として有機金属を用いることにより、酸化物だけでなく、窒化物、炭化物等を成膜することができる。

20

【0066】

【発明の効果】

以上の説明から明らかなように、本発明のハイブリッドパルスプラズマ蒸着装置によれば、バイアス手段が前記高電圧パルスに所定の電圧を重畳させるので、硬質の膜を形成することができ、さらに成膜レートを上げることができ、或いは三次元形状の被蒸着物に付き回り性の良い成膜が可能になる。

【0067】

また、本発明の別のハイブリッドパルスプラズマ蒸着装置によれば、ガス供給装置が反応容器中に常温で液体の有機金属ガスを含む原料ガスを供給するので、常温で液体の有機金属ガスを効率的にプラズマ化した成膜が可能になり、従来にない多様な成膜が可能になる。

30

【0068】

また、本発明の別のハイブリッドパルスプラズマ蒸着装置によれば、前記反応容器と真空排気手段との間に設けられたバルブがガス排気流量を調整するので、原料ガスの消費量を節約することができる。さらに、前記反応容器中の圧力制御がより確実になり、三次元形状の被蒸着物の表面に目的とする膜を付き回り性よく効率的に形成することができる。

【0069】

また、本発明の別のハイブリッドパルスプラズマ蒸着装置によれば、ガス源、質量流量調節計、バッファータンク、高速応答型のバルブ等を備える原料供給手段が前記原料ガスをパルス的に前記反応容器中に供給するので、有機金属ガスを含む原料ガスを前記反応容器中に適当なタイミング及び量で供給することができ、有機金属ガスを用いた成膜の均一性を高め、得られた膜の膜質を向上させることができる。

40

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態に係るハイブリッドパルスプラズマ蒸着装置の全体構造を説明する図である。

【図2】図1の蒸着装置に組み込まれているガス供給制御装置の具体的な構造を説明する図である。

【図3】(a)～(e)は、図1の蒸着装置の動作を説明するタイミングチャートである

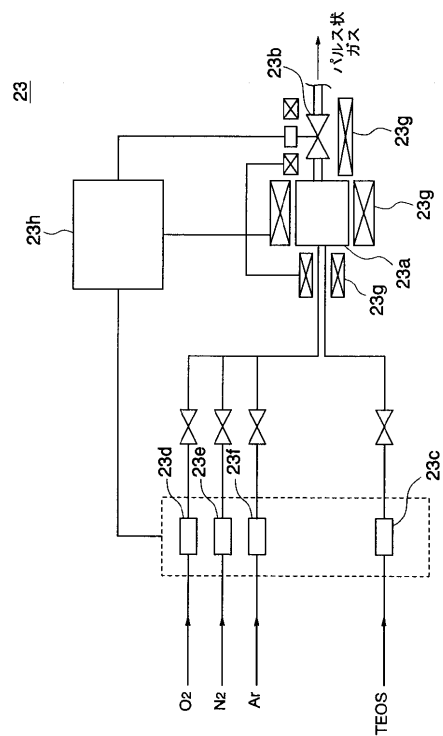
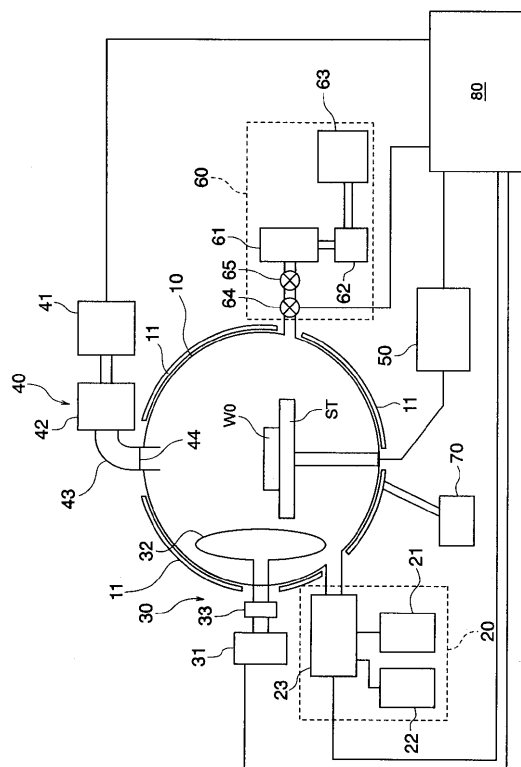
50

。

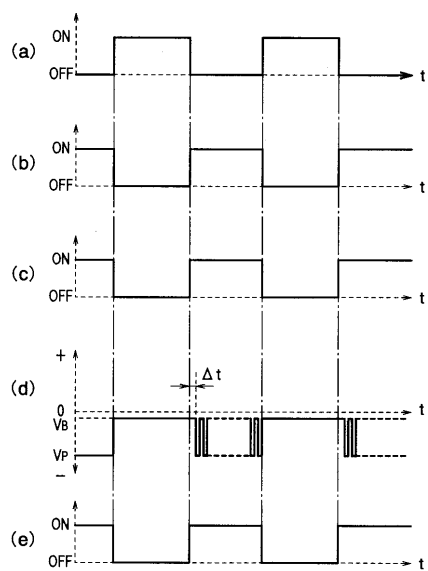
【符号の説明】

1 0	反応容器	
2 0	原料ガス供給装置	
2 1	有機金属ガス源	
2 2	反応ガス源	
2 3	ガス供給制御装置	
2 3 a	バッファータンク	
2 3 b	電磁バルブ	
2 3 c ~ 2 3 f	マスフローコントローラ	10
2 3 g	ヒータ	
2 3 h	制御駆動装置	
3 0	高周波電離装置	
3 1	高周波電源	
3 2	高周波アンテナ	
4 0	マイクロ波電離装置	
4 1	マイクロ波電源	
4 4	窓	
5 0	高圧電源装置	
6 0	水循環装置	20
6 1	ターボ分子ポンプ	
6 3	排ガス処理装置	
6 4	流量調節バルブ	
8 0	タイミング制御装置	
S T	支持台	
W O	被蒸着物	

【圖 2】



【 図 3 】



フロントページの続き

- (73)特許権者 501377645
株式会社オンワード技研
石川県能美市吉原町ワ - 1 3
- (73)特許権者 398056218
フジタ技研株式会社
石川県能美市粟生町西 7 0 2 番
- (73)特許権者 000253019
澁谷工業株式会社
石川県金沢市大豆田本町甲 5 8 番地
- (73)特許権者 593165487
学校法人金沢工業大学
石川県石川郡野々市町扇が丘 7 番 1 号
- (73)特許権者 591040236
石川県
石川県金沢市鞍月 1 丁目 1 番地
- (73)特許権者 592029256
福井県
福井県福井市大手 3 丁目 1 7 番 1 号
- (74)復代理人 100127926
弁理士 結田 純次
- (74)代理人 100091731
弁理士 高木 千嘉
- (74)代理人 100080355
弁理士 西村 公佑
- (74)代理人 100112427
弁理士 藤本 芳洋
- (72)発明者 神田 一隆
富山県富山市不二越本町 1 - 1 - 1 株式会社不二越内
- (72)発明者 粟津 薫
石川県金沢市片町 2 - 2 - 1 5 財団法人北陸産業活性化センター内
- (72)発明者 作道 訓之
石川県松任市八束穂 3 - 1 金沢工業大学高度材料科学研究開発センター内
- (72)発明者 岡▲崎▼ 健一
石川県能美郡寺井町字大長野ト 6 5 フジタ技研株式会社内
- (72)発明者 長谷川 祐史
石川県能美郡根上町吉原町ワ 1 3 株式会社オンワード技研内
- (72)発明者 池永 訓昭
石川県金沢市若宮 2 - 2 3 2 澁谷工業株式会社内
- (72)発明者 南保 幸男
福井県福井市文京 4 - 2 3 - 1 日華化学株式会社内
- (72)発明者 佐治 栄治
福井県福井市川合鷺塚町 6 1 字北稲田 1 0 福井県工業技術センター内
- (72)発明者 安井 治之
石川県金沢市戸水町口 1 石川県工業試験場内

審査官 岡田 隆介

- (56)参考文献 特開平 1 1 - 2 9 7 4 9 3 (J P , A)

特開平 0 5 - 1 4 8 6 5 4 (J P , A)
特開平 0 7 - 2 4 0 3 7 9 (J P , A)
特開平 0 1 - 1 9 1 7 7 9 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 0 8 2 5 9 6 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C23C 16/00 ~ 16/56

H05H 1/46

WPI