



(21)申請案號：098129689

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 09 月 03 日

(51)Int. Cl. : C23C14/48 (2006.01)

C23C14/22 (2006.01)

(30)優先權：2008/10/09 日本

2008-263193

(71)申請人：新柯隆股份有限公司(日本) SHINCRON CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：鹽野一郎 SHIONO, ICHIRO (JP)；長江亦周 NAGAE, EKISHU (JP)；姜友松 JIANG, YOUSONG (CN)；菅原卓哉 SUGAWARA, TAKUYA (JP)

(74)代理人：洪澄文

(56)參考文獻：

JP 2007-155802

JP 2007-335619

審查人員：梁雅閔

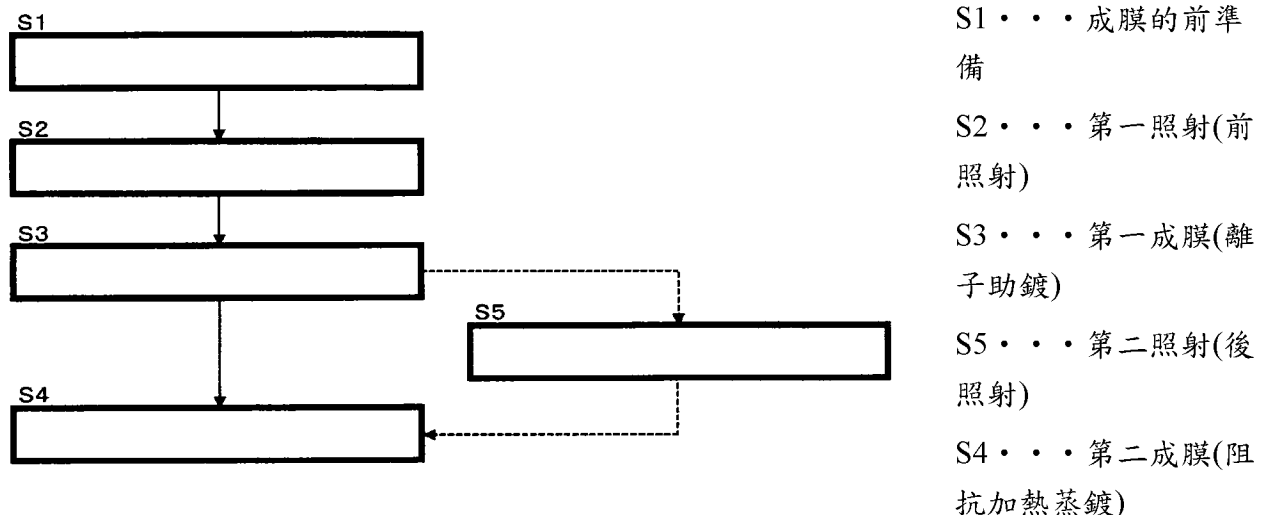
申請專利範圍項數：14 項 圖式數：11 共 0 頁

(54)名稱

成膜方法

(57)摘要

本發明的成膜方法包括：一第一照射工程，對基板(101)的表面照射具有能量的粒子；一第一成膜工程，對上述第一照射工程後的基板(101)的表面，使用乾式法形成第一膜(103)；以及一第二成膜工程，在第一膜(103)的表面，形成具有撥油性的第二膜(105)。本發明提供的成膜方法可製造撥油性基材，其在實用上具備耐磨耗性。



第 7 圖

的表面，既定方向的筋狀的缺陷以既定深度形成。因此，當擦拭布於缺陷的方向與橫越方向滑動而擦拭上述油份時，形成於最表面的撥油性膜容易被削除，由於此磨耗使撥油性膜的撥油性消失。

特別是以專利文獻 1 的方法形成的撥油性物品，在橫向滑動的試驗中，在施加大約  $0.1\text{Kg}/\text{cm}^2$  的輕的荷重於亞麻布的狀態下，進行滑動試驗（參照專利文獻 1 的段落 0038），但在此並未提到具有實用狀況中耐用的耐磨耗性。

為了解決上述問題，本發明提供一種製造出在實用狀況中具備耐磨耗性的撥油性膜的撥油性基材的成膜方法。

[解決問題的手段]

本發明係使用以下的解決手段解決上述問題。而且，在以下的解決手段中，雖然對應於發明的實施形態而給予符號並做說明，該等符號使發明容易理解，並非用於限定本發明。

本發明的成膜方法包括：一第一照射工程，對基板(101)的表面照射具有能量的粒子；一第一成膜工程，對上述第一照射工程後的基板(101)的表面，使用乾式法形成第一膜(103)；以及一第二成膜工程，在第一膜(103)的表面，形成具有撥油性的第二膜(105)。

在上述發明中，在第一照射工程中，使用加速電壓為  $100\sim 2000\text{V}$  的能量的粒子。

在上述發明中，在第一照射工程中，使用電流密度為  $1\sim 120\mu\text{A}/\text{cm}^2$  的能量的粒子。

在上述發明中，在第一照射工程中，以上述粒子照射 60~1200 秒。

在上述發明中，在第一照射工程中，上述粒子以  $5 \times 10^{14}$  個/cm<sup>2</sup>~ $5 \times 10^{17}$  個/cm<sup>2</sup> 的數量照射。

在上述發明中，具有能量的粒子為至少含有氫或氧的離子束。

在上述發明中，在第一成膜工程中，藉由使用離子束的離子助鍍法 (ion assisted deposition) 而形成上述第一膜 (103)。

在上述發明中，在第一成膜工程中，使用加速電壓為 100~2000V 的離子束。

在上述發明中，在第一成膜工程中，使用電流密度為 1~120  $\mu$ A/cm<sup>2</sup> 的離子束。

在上述發明中，在第一成膜工程中，以上述離子束照射 1~800 秒。

在上述發明中，在第一成膜工程中，上述離子束以  $1 \times 10^{13}$  個/cm<sup>2</sup>~ $5 \times 10^{16}$  個/cm<sup>2</sup> 的數量照射。

在上述發明中，用於第一成膜工程的離子束可為氧、氫、氧及氫的混合氣體的離子束。

在上述發明中，在第一成膜工程中，藉由反覆進行濺鍍處理及電漿處理而形成上述第一膜 (103)。

而且，第二膜 (105) 不一定要形成於第一照射工程後的基板 (101) 的表面所形成的第一膜 (103) 上，也可形成於第一照射工程後的基板 (101) 的表面。即，本發明的成膜方法

具有在基板(101)的表面照射具有能量的粒子的照射工程，在照射工程後的基板(101)的表面形成具有撥油性的膜(105)的成膜工程。

在上述發明中，在第二成膜工程之前，具有一第二照射工程，對上述第一膜(103)照射具有能量的粒子。

在上述發明中，在第二照射工程中，使用加速電壓為100~2000V的能量的粒子。

在上述發明中，在第二照射工程中，使用電流密度為1~120  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的能量的粒子。

在上述發明中，在第二照射工程中，以上述粒子照射1~800秒。

在上述發明中，在第二照射工程中，上述粒子以  $10^{13}$  個/ $\text{cm}^2$ ~ $5\times 10^{17}$  個/ $\text{cm}^2$  的量照射。

在上述發明中，在第二照射工程中所使用的具有能量的粒子為至少包括氫的離子束。

#### [發明的效果]

根據上述的發明，對於基板的表面照射具有既定能量的粒子(第一照射工程)，在照射後的基板表面形成適當的凹部。當基板的表面形成適當的凹部時，在之後成膜的第一膜的表面也形成適當的凹部。因此，之後形成具有撥油性的第二膜的構成成分(撥油分子)附著於第一膜的凹部。藉此，可提高形成於第一膜的表面的第二膜的耐磨耗性。

#### 【實施方式】

以下根據圖式說明上述發明的實施形態。

[第一實施形態]

在本實施形態中，說明撥油性基材的一例。

如第 1 圖所示，本實施形態的撥油性基材 100 包含基板 101，在該基板 101 的至少一邊的面上形成第一膜 103。在第一膜 103 上形成具有撥油性的第二膜 105(以下稱「撥油性膜」)。

基板 101 除了塑膠基板(有機玻璃基板)及無機玻璃基板之外，不銹鋼等的金屬基板也適用，其厚度為例如 0.1~5mm。而且，成為基板 101 的一例的無機玻璃基板為例如鈉石灰玻璃(6H~7H)、硼矽酸玻璃(6H~7H)等。而且，無機玻璃基板的括弧內的數字係根據 JIS-K5600-5-4 的方法所測定的鉛筆硬度值。

首先，第一膜 103 使用乾式成膜法成膜。例如在第一膜 103 以  $\text{SiO}_2$  構成的情況下，當以溶膠凝膠法等濕式成膜法形成時，無法具有足夠的耐擦傷性，結果無法形成在實用上具備耐摩擦性的後述的撥油性膜 105。第一膜 103 例如根據 JIS-K5600-5-4 的方法所測定的鉛筆硬度超過 9H，最好由例如  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等的材質構成。如此，具有比基板 101 的硬度高的材質所構成的第一膜 103 形成於基板 101 的表面，藉此，後述的撥油性膜 105 的耐磨耗性容易提升至實用情況的水準。

其次，第一膜 103 在其表面形成適當的凹部，而適當地調整表面特性(表面粗度)。具體而言，適當地調整中心

線平均粗度(Ra)、十點平均高度(Rz)以及最大谷深(Pv)。Ra、Rz及Pv任何一項都是表示第一膜103表面的凹凸程度的指標。而且，在本實施形態中，第一膜103的表面粗度(Ra、Rz、Pv)，其定義為根據JIS-B0601，例如以非接觸表面粗度計或原子間力顯微鏡(AFM)所測定的微小區域、微小尺度的表面粗度。

本發明的發明人，為了將後述的撥油性膜105的耐磨耗性提升至在實用情況下可耐用的水準，在第一膜103的表面形成適當的凹部，著眼於關於表面特性的特定指標進行檢討，在數個有關表面特性的參數中，藉由適當地調整有關表面粗度的Ra、Rz及Pv的值，在第一膜103的表面、形成適當的凹部，可將之後形成的撥油性膜105的耐磨耗性提升到實用的水準。即本實施形態的第一膜103由於適當地調整其表面特性，後述的撥油性膜105的耐磨耗性可提升至實用的水準。

在本實施形態中，第一膜103的Ra最好是0.1nm以上，1nm以上更好，調整至3nm以上又更好。第一膜103的Ra調整至既定值以上，即使以鋼線擦傷上述撥油性膜105的表面之際，使附著於第一膜103的凹部的撥油性膜105的構成成分(撥油分子)殘存。結果，可確保撥油性。另一方面，當第一膜103的Ra變大時，撥油性膜105的撥油性有劣化的傾向。因此，在本實施形態中，第一膜103的Ra最好是1000nm以下，更好是100nm以下，又調整至20nm以下更好。

在本實施形態中，第一膜 103 的 Rz 最好調整至 5nm 以上，7nm 以上更好，又 10nm 以上又更好。藉由將第一膜 103 的 Rz 調整至既定值以上，即使在以鋼線擦傷後述的撥油性膜 105 的表面之際，使附著於第一膜 103 的凹部的撥油性膜 105 的構成成分(撥油分子)殘存。結果，可確保撥油性。另一方面，當第一膜 103 的 Rz 值變大時，撥油性膜 105 的撥油性有劣化的傾向。因此，在本實施形態中，第一膜 103 的 Rz 最好是 2000nm 以下，更好是 200nm 以下，又調整至 50nm 以下更好。

在本實施形態中，第一膜 103 的 Pv 最好調整至 15nm 以上，更好是 20nm 以上，又更好是 30nm 以上。藉由將第一膜 103 的 Pv 調整至既定值以上，即使以鋼線擦傷後述的撥油性膜 105 的表面之際，使附著於第一膜 103 的凹部的撥油性膜 105 的構成成分(撥油分子)殘存。結果，可確保撥油性。另一方面，當第一膜 103 的 Pv 值變大時，撥油性膜 105 的撥油性有劣化的傾向。因此，在本實施形態中，第一膜 103 的 Pv 最好是 2000nm 以下，更好是 300nm 以下，又調整至 150nm 以下更好。

在本實施形態中，第一膜 103 在表面形成適當的凹部之同時，在該表面觀察的凹部最好調整成以既定週期存在。具體而言，第一膜 103 的表面粗度以直線掃描而測定之際所觀察的凸部，最好調整為 0.1~5000nm 的週期，更好的是 1~1000nm，又更好的是 1~50nm 的週期。

於此，存在於第一膜 103 的表面的凸部的週期，在第

一膜 103 的表面輪廓中，從某一凸部經由凹部至下一凸部的間隔為  $\lambda$ ，計算以直線掃描(測定)的長度以所計算的山峰的個數除之而算出。藉由將凸部的週期調整成上述的範圍，即使以鋼線擦傷後述的撥油性膜 105 的表面，使附著於第一膜 103 的凹部的撥油性膜 105 的構成成分(撥油分子)殘存。結果，可確保撥油性。

對如此的存在於第一膜 103 的表面的凸部的週期的測定，與上述的 Ra、Rz 相同，例如使用非接觸表面粗度計或原子間力顯微鏡(AFM)進行。

本實施形態的第一膜 103，藉由上述理由使用非濕式成膜法的乾式成膜法，例如使用真空蒸鍍法(包含離子助鍍法)、濺鍍法、離子鍍法、電弧放電法等乾式鍍法(PVD 法)，適當地控制其成膜條件而形成。

以真空蒸鍍法及濺鍍法等，形成於基板 101 的第一膜 103 可用單層形成，也可以用多層形成。

照射後的第一膜 103 的厚度為例如 0.1~500nm，最好是 5~50nm。第一膜 103 的厚度不論變薄或變厚，在後述的撥油性膜 105 形成之後，無法得到表面的耐擦傷性。

在本實施形態中，對於基板 101 照射具有能量的粒子(第一照射處理，前照射)，之後，在該前照射後的基板 101 的表面形成第一膜 103。在第一膜 103 成膜之前，以具有能量的粒子照射基板 101 是為了將形成於基板 101 表面的第一膜 103 的表面特性調整至上述範圍。

具能量的粒子可以是例如離子槍形成的離子束及電漿

中的反應氣體的活性種。因此，第一膜 103 以離子束實施的離子助鍍法形成時，例如在蒸鍍開始前，以既定的照射條件使離子束照射基板 101，之後持續離子束的照射，在前照射後的基板 101 上實施離子助鍍。另一方面，藉由反覆進行濺鍍工程而形成第一膜 103 的情況下，在該處理開始之前，以既定的照射條件使離子束照射基板 101。而且，也可以在反應工程中以電漿中的活性種照射基板 101。

撥油性膜 105 具有防止油污附著的功能。於此，所謂「防止油污附著」不僅是指油污附著，還有例如即使附著也可以簡單擦拭的意義。

即，撥油性膜 105 維持撥油性。具體而言，本實施形態的撥油性膜 105 即使在  $1\text{Kg}/\text{cm}^2$  的荷重所形成的鋼線 #0000 超過 500 次(最好是 1000 次)往復而擦拭油性基的墨水，將耐磨耗性提升至實用的水準。如此，耐磨耗性提升由上述的能量粒子的照射處理在撥油性膜 105 的形成基(第一膜 103)的表面形成適當的凹部，調整表面特性。

撥油性膜 105，例如可由具有一個反應性基的有機化合物(僅稱「疏水性反應性有機化合物」)，該反應性基在一分子中至少一個疏水性基與水酸基結合。疏水性反應性有機化合物可為例如含有聚氟乙醚基或聚氟烷基的含氟有機化合物。

撥油性膜 105 的厚度最好是  $0.5\sim 100\text{nm}$ ， $1\sim 20\text{nm}$  更好。

撥油性膜 105 使用例如真空蒸鍍法、DVD 法等適當地

控制成膜條件而行程。

撥油性膜 105 的形成雖然是在與形成第一膜 103 不同的裝置中進行，也可在同一裝置中連續地進行。可藉由將蒸鍍源從形成第一膜 103 的成膜材料置換成形成撥油性膜 105 的成膜材料進行。又，藉由配置複數個蒸鍍源可由單一的成膜裝置進行。

根據本實施形態的撥油性基材 100，基板 101 的至少一邊的面上所形成的第一膜 103 的表面特性適當調整成如上所述的狀態。因此，形成於第一膜 103 的表面的撥油性膜 105 的耐磨耗性提升至實用的水準。

因此，本實施形態的撥油性基材 100 適用於撥油性要求的用途，例如各種的顯示器（例如電漿顯示面板 PDP、陰極射線管 CRT、液晶顯示器 LCD、平面顯示器 ELD 等）、展示櫃、時鐘或計時器的蓋玻璃、銀行自動櫃員機或票券的販賣機等的觸控面板式電子機器的觸控面、具有上述各種顯示器的行動電話及電腦等的各種電子機器。

[第二實施形態]

[成膜裝置]

在本實施形態，說明可製造第 1 圖的撥油性基材 100 的成膜裝置的一例。本實施型態的成膜裝置可實現上述發明的成膜方法。

如第 2 圖所示，本實施形態的成膜裝置 1 包含縱向放置的圓筒狀的真空容器 2。真空容器 2 由排氣裝置（圖示省略）排氣成既定的壓力。在真空容器 2 中可經由門連接於前

置樣品傳送室(load lock chamber)。當具備前置樣品傳送室時，在保持真空容器 2 內的真空狀態的狀態下，可進行基板 101 的搬出搬入。

在真空容器 2 的內部的上方不銹鋼製球面狀的基板支持件 4a' 係繞垂直軸可旋轉地被保持。在基板支持件 4a' 的中心設置開口，在此配置水晶監視器 50。水晶監視器 50 從薄膜附著於其表面所造成的共振頻率的變化，而由膜厚檢測部 51 檢測出物理膜厚。膜厚的檢測結果傳送至控制器 52。

在真空容器 2 的內部，電器加熱器 53 配置成包圍著基板支持件 4a'。基板支持件 4a' 的溫度係由熱電對等的溫度感測器 54 檢測出，其結果傳送至控制器 52。控制器 52 使用從該溫度感測器 54 的輸出而控制電器加熱器 53 而適當地管理基板 101 的溫度。

在真空容器 2 的內部的下方，配置著使成膜材料附著於由基板支持件 4a' 所保持的基板 101 的蒸發源 34、36 以及將正離子朝基板 101 照射的離子槍 38。

蒸發源 34 包括將承載成膜材料的凹部設於其上部的坩鍋 34b、將電子束( $e^-$ )照射至成膜材料而使其蒸發的電子槍 34c 以及遮斷從坩鍋 34b 朝向基板 101 的成膜材料的遮罩 34a。在成膜材料成載於坩鍋 34b 的狀態下，由電子槍電源 34d 供給電力至電子槍 34c，從電子槍 34c 產生電子束，當該電子束照射至成膜材料時，成膜材料加熱而蒸發。在該狀態下，打開遮罩 34a，從坩鍋 34b 蒸發的成膜材料

朝向基板 101 在真空容器 2 的內部移動，而附著於基板 101 的表面。

蒸發源 36 在本實施型態中為直接加熱或間接加熱方式等的阻抗加熱方式的蒸發源，具有承載成膜材料的凹部設於其上部的坩鍋 36b 以及可開閉地設於遮斷從坩鍋 36b 朝向基板 101 的成膜材料的位置上的遮罩 36a。直接加熱方式為將電極安裝於機屬至的坩鍋而通過電流，直接加熱金屬製的坩鍋而使坩鍋本身成為阻抗加熱器，而加熱進入其中的成膜材料。間接加熱並非使坩鍋成為直接的熱源，而是設置與坩鍋有別的加熱裝置，例如對遷移金屬等的稀有金屬等構成的蒸鍍線通電流而加熱的方式。在成膜材料成載於坩鍋 36b 的狀態下，由坩鍋本身或與坩鍋有別的加熱裝置加熱成膜材料，在此狀態下打開遮罩 36a，從坩鍋 36b 蒸發的成膜材料朝向基板 101 而在真空容器 2 的內部移動，附著於基板 101 的表面。

離子槍 38 為離子助鍍用的離子源，從反應性氣體( $O_2$  等)及稀有氣體(Ar 等)的電漿將帶電的離子( $O_2^+$ 、 $Ar^+$ )引出，由既定的加速電壓加速而朝向基板 101 射出。在離子槍 38 的上方配置可開閉的遮罩 38a。在遮罩 38a 的上方，設有調整從離子槍 38 引出的離子的指向性的調整壁 38b。

從蒸發源 34、36 朝基板 101 移動的成膜材料藉由從離子槍 38 照射的正離子的衝擊能量高緻密性且強固地附著於基板 101 的表面。此時，基板 101 由包含於離子數的正離子而帶正電。

而且，從離子槍 38 射出的正離子(例如  $O_2^+$ )累積在基板 101，基板 101 全體產生帶正電的現象(charge up)。當產生 charge up 時，帶正電的基板 101 與其他構件之間產生異常的放電，藉由放電的衝擊而破壞形成於基板 101 的表面的薄膜(絕緣膜)。又，藉由基板 101 帶正電，由於從離子槍 38 射出的正離子的衝擊能量降低，薄膜的緻密性、附著強度減少。

於此，在本實施型態中，使累積於基板 101 的正電荷達到中和(neutralize)的目的，在真空容器 2 的側壁的中途，配置有中和器 5。中和器 5 是在離子槍 38 產生的離子束的照射中將電子( $e^-$ )放出的裝置，從 Ar 等的稀有氣體的電漿中將電子引出，以加速電壓加速而射出電子。從此處射出的電子將附著於基板 101 表面的離子的帶電做中和。而且，在中和器 5 的上方，設有用於調整從中和器 5 放出的電子的指向性的調整壁 5a。

#### [成膜方法]

接著，說明使用成膜裝置 1 的成膜方法的一例。

在本實施型態中，使用金屬矽(Si)或氧化矽( $SiO_2$ )填充於蒸發源 34 的坩鍋而作為第一成膜材料，但填充於蒸發源 36 的坩鍋的做為撥油性膜的成形原料的第二成膜材料並無特別限定。

在本實施型態中，藉由使用電子槍的離子助鍍法(IAD: Ion-beam Assisted Deposition method)而形成第一膜 103，對該第一膜 103 由離子槍產生的離子束進行第

一照射處理(前照射)，而且，藉由阻抗加熱方式的真空爭度法形成撥油性膜 105。

第一成膜材料的型態並無特別限定，例如可使用小球(pellet)的材料。而且，第一成膜材料的加熱並不限定於電子束加熱方式，鹵素燈、鎧裝式電熱器、阻抗加熱、誘導加熱等，使蒸鍍材料氣化而可充分地加熱的熱源。

第二成膜材料的型態並無特別限定，例如(a)使疏水性反應性有機化合物含浸於多孔質陶瓷中或(b)使疏水性反應性有機化合物含浸於金屬纖維塊或細線塊中。如此，快速地吸收多量的疏水性反應性有機化合物而蒸發。多孔性陶瓷從操作性的觀點而言，使用板狀的較佳。

金屬纖維或細線為例如鐵、白金、銀、銅等。金屬纖維或細線係纏繞而形成保持充足量的疏水性反應性有機化合物的形狀，例如最好使用織布狀或不織布狀。金屬纖維或細線的塊的空孔率係對應於疏水性反應性有機化合物的保持程度而決定。

第二成膜材料使用金屬纖維或細線時，最好將其保持在一端開放的容器內。保持於容器內的金屬纖維或細線的塊也可與小球視為相同。容器的形狀並無限定，紐森形、末端寬的噴嘴形、直筒形、末端寬的筒形、坩鍋形、細線形等，由蒸鍍裝置的式樣做適當的選擇。容器至少一端是開放的，疏水性反應性有機化合物從開放端蒸發。容器的材質可使用銅、鎢、鈮、鉬、鎳等的金屬、鋁等的陶瓷、碳等，由蒸鍍裝置及疏水性反應性有機化合物做適當的選

擇。

多孔質陶瓷小球以及保持於容器的金屬纖維或細線的塊所構成的小球皆可，尺寸並無限定。

將疏水性反應性有機化合物含浸於多孔質陶瓷或金屬纖維或細線的塊時，首先製作疏水性反應性有機化合物的有機溶液，由浸漬法、滴下法、噴霧法等使溶液含浸於多孔質陶瓷或金屬纖維或細線之後，使有機溶媒揮發。由於疏水性反應性有機化合物具有反應性基（加水分解性基），最好使用非活性有機溶媒。

非活性有機溶媒可為氟變性脂肪碳化氫系溶劑（octafluoroheptane, octafluorooctane）、氟變性芳香族碳化氫系溶劑（*m*-xylenehexafluorite, benzotrifluorite 等）、氟變性乙醚系溶劑（methyloctafluorobuthylether, octafluoro(2-buthyltetrahydrofuran) 等）、氟變性烷基胺系溶劑（octafluorotributhylamine, octafluorotribenzalamine）、碳化氫系溶劑（甲苯，二甲苯）、酮系溶劑（丙酮、甲基乙基酮，甲基異丁基酮等）等。該等有機溶媒可單獨或二種以上混合。疏水性反應性有機化合物溶液的濃度並無限定，對應於含浸疏水性反應性有機化合物的單體的型態而可適當地設定。

而且，第二成膜材料的加熱，並未限定於阻抗加熱方式，鹵素燈、鎧裝式電熱器、電子束、電漿電子束、誘導加熱等亦可。

(1) 首先，將複數個基板 101 固定於基板支持件 4a'

上。固定於基板支持件 4a' 的基板 101 可為形狀是加工成例如板狀或透鏡狀等的玻璃或塑膠及金屬等構成。而且，基板 101 在固定前或固定後，最好是用濕式洗淨。

(2)接著，在基板支持件 4a' 設置於真空容器 2 的內部後，真空容器 2 內要排氣成例如  $10^{-4} \sim 10^{-2}$  Pa。當真空度比  $10^{-4}$  Pa 還低時，超過真空排氣所需要的時間而導致生產性降低。另一方面，當真空度比  $10^{-2}$  Pa 高時，會有成膜不充分的問題，膜的特性會劣化。

(3)接著，使電器加熱器 53 通電發熱，使基板支持件 4a' 以低速旋轉。藉由該旋轉使複數個基板 101 的溫度與成膜條件均一化。控制器 52 中由溫度感測器 54 的輸出而判定基板 101 的溫度為例如常溫  $\sim 120^{\circ}\text{C}$ ，最好是  $50 \sim 90^{\circ}\text{C}$  時，進入成膜工程。基板溫度在不到常溫而成膜的第一膜 103 的密度會變低，而無法得到足夠的膜耐久性。當基板溫度超過  $120^{\circ}\text{C}$  時，在以塑膠基板為基板 101 的情況下，基板 101 可能會劣化或變形。而且，不加熱成膜再使用適當的材料的情況下，在常溫成膜。

但是，在本實施型態中，在成膜工程之前，離子槍 38 在待機狀態下運轉。又，蒸發源 34、36 也準備成由遮罩 34a、36a 的打開動作而直接將第一成膜材料及第二成膜材料擴散(放出)。

以上為第 7 圖的步驟(以下稱為「S」)1 的成膜前的準備。

(4)接著，在第 7 圖的 S2 中，控制器 52 將離子槍 38

的照射電力(Power)從待機的狀態增大成既定的照射電力，在打開遮罩 38a，將離子束照設置旋轉中途的基板 101 的表面。此工程為第一照射處理(前照射)的一例。在本實施型態中，在形成後述的第一膜 103 之前，對基板 101 的表面進行前照射。藉由對基板 101 進行前照射，基板 101 的表面部分被削去，結果在之後形成於基板 101 表面的第一膜 103 的表面可形成適當的凹部。

前照射的條件係如下所述。

導入離子槍 38 的氣體種至少是包含氫或氧的氣體，最好是例如氧、氫或氧與氫的混合氣體。上述氣體的導入量(混合氣體為總計導入量)為例如 10~100sccm，最好是 20~70sccm。「sccm」為「standard cc/m」的簡稱，表示 0℃、101.3kPa(1 大氣壓)。

離子的加速電壓(V3)為例如 100~2000V，最好是 200~1500V。離子的電流密度(I3)為例如 1~120 $\mu$ A/cm<sup>2</sup>，最好是 5~50 $\mu$ A/cm<sup>2</sup>。

離子照射的時間(T3)為例如 60~1200 秒，最好是 120~900 秒，更好是 180~720 秒。I3 與 T3 的積以電子電荷 e(1.602 $\times 10^{-19}$ C)除之(=(I3 $\times$ T3)/e)表示照射的離子的照射個數，在本實施型態中，該離子的照射個數為例如 5 $\times 10^{14}$ ~5 $\times 10^{17}$  個/cm<sup>2</sup> 照射離子束，最好是 10<sup>15</sup>~10<sup>17</sup> 個/cm<sup>2</sup> 的範圍內，在 10<sup>16</sup>~10<sup>17</sup> 個/cm<sup>2</sup> 的範圍內更好。

而且，在照射電力變大時，照射時間(T3)縮短，相反地照射電力密度變小時，照射時間(T3)會變長，藉此控制

照射能量密度(=  $V_3 \times I_3 \times T_3$ )。

不論前照射的條件強度變大或變小，形成於基板 101 的表面的第一膜 103 的表面有無法形成適當的凹部之虞。又，恐怕無法給予第一膜 103 足夠的耐擦傷性之虞。結果，恐有無法形成在實用上具備耐磨耗性的第二膜 105(撥油性膜)。

(5)接著，在第 7 圖的 S3 中，控制器 52 保持遮罩 38a 打開的狀態之同時，離子槍 38 的照射電力變更為既定的照射電力，而持續照射離子束。在此狀態下，控制器 52 打開遮罩 34a，進行第一成膜材料的離子助鍍(IAD)(第一成膜處理)。此時，中和器 5 的作動也開始。即，對於基板 101 的成膜面進行包括使第一成膜材料從蒸發源 34 飛散的工程、使從離子槍 38 引出的導入氣體(在此為氧氣)的離子束照射的工程以及照射電子的工程(第一成膜處理)。

離子束的助鍍條件係說明如下。導入離子槍 38 的氣體種最好是例如氧、氫或氧與氫的混和氣體。朝離子槍 38 的上述氣體的各種的導入量(若是混合氣體，則為總計導入量)為例如 1~100sccm，最好是 5~50sccm。

離子的加速電壓(V1)為例如 100~2000V，最好是 200~1500V。離子的電流密度(I1)為例如 1~120  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，最好是 5~50  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。

離子照射時間(T1)為例如 1~800 秒，最好是 10~100 秒。I1 與 T1 的積以電子電荷(=  $1.602 \times 10^{-19}\text{C}$ )除之(=  $(I_1 \times T_1)/e$ )表示照射的離子個數，在本實施例中，該離子的照

射個數在例如  $1 \times 10^{13} \sim 5 \times 10^{16}$  個/cm<sup>2</sup> 的範圍內，在  $5 \times 10^{13} \sim 5 \times 10^{14}$  個/cm<sup>2</sup> 的範圍更好，而照射離子束。

而且，例如照射電力密度變大時，照射時間(T1)變短，相反地，照射電力密度便小時，照射時間(T1)變長，藉此控制照射能量密度(=V1×I1×T1)。

中和器 5 的作動條件說明如下。導入中和器 5 的氣體種為例如氬氣。上述氣體種的導入量為例如 10~100sccm，最好是 30~50sccm。

電子的加速電壓為例如 20~80V，最好是 30~70V，電子電流可為供給離子電流以上的電流。

第一膜 103 首先在成膜初期階段，在基板 101 上形成三維的核，接著，隨著成膜量(蒸鍍量)的增加會成長而合體，成常成連續的膜(島成長)。

如此，在基板 101 的表面形成由 SiO<sub>2</sub> 形成的第一膜 103 形成既定的厚度。控制器 52 持續地由水晶監視器 50 監視在基板 101 上形成的薄膜的膜厚。

(6)接著，在第 7 圖的 S4 中，控制器 52 使離子槍 38 的照射電力回到待機的狀態，遮罩 34a、38a 關閉之同時，遮罩 36a 打開，作為撥油性膜的原料的第二成膜材料以組抗加熱方式進行真空蒸鍍(第二成膜處理)。即，對於第一膜 103 的表面，使第二成膜材料從蒸發源 36 在 3~20 分之間飛散而進行成膜處理(第二成膜處理)。結果，撥油性膜 105 以既定的厚度(例如 1~50nm)形成於第一膜 103 上。控制器 52 以水晶監視器 50 持續監視形成於第一膜 103

上的薄膜的膜厚，在到達既定的膜厚時停止蒸鍍。經過以上的工程後，製造出了第 1 圖所示的撥油性基材 100。

若使用本實施形態的成膜裝置 1 的成膜方法，在形成第一膜 103 之前，對基板 101 的表面照射做為能量粒子的一例的導入氣體的離子束(前照射)。因此，在離子束照射後的基板 101 的表面形成適當的凹部，隨此，在形成於基板 101 的表面的第一膜 103 的表面上形成適當的凹部。因此，在之後形成的撥油性膜 105 的構造成分的撥油分子可附著於第一膜 103 的凹部。藉由撥油性膜 105 的構成成分附著於第一膜 103 的凹部，即使以大荷重(例如大約  $1\text{kg}/\text{cm}^2$  的荷重)擦拭附著於撥油性膜 105 表面的指紋等的油份，也苦以使最表面的撥油性膜 105 的構造成分有效地殘留。即，本實施形態可形成具有在實用中耐用的耐磨性的撥油性膜 105。

而且，在上述實施形態中，雖然是以在基板 101 上僅形成  $\text{SiO}_2$  薄膜做為第一膜 103 為例，該  $\text{SiO}_2$  薄膜與例如  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜及  $\text{ZrO}_2$  薄膜等其他的薄膜層積而形成亦可。又，形成於基板 101 上的第一膜 103 除了  $\text{SiO}_2$  薄膜之外，也可以例如  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜及  $\text{ZrO}_2$  薄膜等其他的薄膜形成。在該等情況下，填充於蒸鍍源 34 的第一成膜材料的材質及形態可做適當的變更。

又，在上述的實施形態中，在第二成膜處理之前，對第一膜 103 的表面照射具有能量的粒子(第二照射處理，後照射，參照第 7 圖的 S5)。此時，控制器 52 在停止第一成

膜處理之際，僅關閉遮罩 34a，同時遮罩 38a 保持打開的狀態。在此狀態下，控制器 52 將離子槍 38 的照射電力變更為既定的照射電力，持續離子束的照射。藉由持續基板 101 表面的前照射，進行第一膜 103 的表面的後照射，在第一膜 103 的表面形成更適當的凹部。

照射的條件雖然與上述前照射的條件相同，但也有不同的條件。例如，後照射的條件說明如下。

導入離子槍 38 的氣體種只要至少包含氫或氧即可，氫與氧的混合氣體亦可，最好是至少含氫的混合氣體。上述氣體種的導入量（混合氣體時為總計導入量）為例如 10~100sccm，最好是 20~70sccm。

離子的加速電壓 (V2) 為例如 100~2000V，最好是 200~1500V。離子的電流密度 (I2) 為例如 1~120  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，最好是 5~50  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。

離子照射時間 (T2) 為例如 1~800 秒，最好是 10~100 秒。I2 與 T2 的積以電子電荷 ( $=1.602\times 10^{-19}\text{C}$ ) 除之 ( $= (I2 \times T2)/e$ ) 表示照射的離子個數，該離子的照射個數在例如  $10^{13} \sim 5 \times 10^{17}$  個 /  $\text{cm}^2$  的範圍內，最好是在  $10^{13} \sim 1 \times 10^{17}$  個 /  $\text{cm}^2$ ，在  $10^{14} \sim 10^{16}$  個 /  $\text{cm}^2$  的範圍更好，而照射離子束。而且，例如照射電力密度變大時，照射時間 (T2) 變短，相反地，照射電力密度便小時，照射時間 (T2) 變長，藉此控制照射能量密度 ( $= V2 \times I2 \times T2$ )。

又，在上述的實施型態中，對基板 101 實施前照射，之後，經由第 1 膜 103 形成作為第 2 膜的撥油性膜 105，

但省略第一膜 103 的成膜，在前照射後的基板 101 的表面直接地形成撥油性膜 105。雖然比設置第一膜 103 的情況稍微差，本發明的發明人確認此樣辦也可以達到本發明的目的。

### [第三實施形態]

#### [成膜裝置]

在本實施形態中，說明可製造第 1 圖的撥油性基材 100 的成膜裝置的其他例子。而且，與第二實施形態相同的構件給予相同的符號，而省略其說明。本實施型態的成膜裝置可實現上述發明的成膜方法。

如第 3 圖所示，本實施形態的成膜裝置 1a 包含真空容器 2，在真空容器 2 的內部的上方，旋轉鼓 4 由與垂直軸正交的軸可旋轉地保持。做為基板保持機構的旋轉鼓 4 為筒狀的構件，用於在真空容器 2 的內部保持做為成膜對相的基板 101。

如第 4 圖所示，旋轉鼓 4 包括複數個基板支持件 4a、框架 4b、以及連結基板支持件 4a 及框架 4b 的連結件 4c。

基板支持件 4a 具備用於保持基板 101 的複數個基板保持孔，其沿著基板支持件 4a 的長度方向在板面中央排成一列。基板 101 係收納於基板支持件 4a 的基板保持孔，使用螺栓構件等固定於基板支持件 4a 而不脫落。又，在基板支持件 4a 的長度方向 (Z 方向) 的兩端部，可供連結件 4c 貫穿的螺孔設於板面上。

框架 4b 係由配置於上下 (X 方向) 的二個環狀構件構

成。在各環狀構件中，在與基板支持件 4a 的螺孔對應的位置上設有螺孔。基板支持件 4a 與框架 4b 係使用由例如螺栓與螺帽構成的連結件 4c 固定。

旋轉鼓 4 在真空容器 2 的內部與經由門連接至真空容器 2 的前置樣品傳送室之間移動。旋轉鼓 4 配置於真空容器 2 的內部，使圓筒的筒方向 (Z 方向) 的中心軸線 Z1 在真空容器 2 的前後方向 (Z 方向) 上。

旋轉鼓 4 在基板支持件 4a 安裝於框架 4b 之際或從框架 4b 取下之際，搬運至前置樣品傳送室，在該前置樣品傳送室中，基板支持件 4a 可於框架 4b 上安裝拆卸。另一方面，旋轉鼓 4 搬運至成膜之際的真空容器 2 內部，在真空容器 2 內成為可旋轉的狀態。

旋轉鼓 4 的後面中心部為與馬達旋轉軸 40a 的前面卡合的形狀。旋轉鼓 4 與馬達旋轉軸 40a 係定位成馬達旋轉軸 40a 的中心軸線與旋轉鼓 4 的中心軸線 Z1 一致，而藉由兩者卡合而連結。與旋轉鼓 4 後面的馬達旋轉軸 40a 卡合的面係由絕緣構件構成。藉此，可防止基板 101 的異常放電。又，真空容器 2 與馬達旋轉軸 40a 之間以 O 形環保持氣密。

在維持真空容器 2 的內部的真空狀態下，藉由驅動設於真空容器 2 的後部的馬達 40，使馬達旋轉軸 40a 旋轉。伴隨該旋轉，連結於馬達旋轉軸 40a 的旋轉鼓 4 以軸線 Z1 為中心而旋轉。由於各基板 101 保持於旋轉鼓 4 上，藉由旋轉鼓 4 旋轉而以軸線 Z1 為公轉軸公轉。

在旋轉鼓 4 的前面設有鼓旋轉軸 42，旋轉鼓 42 隨著旋轉鼓 4 的旋轉而旋轉。在真空容器 2 的前壁面(Z 方向)形成孔部，鼓旋轉軸 42 貫通該孔部而通至真空容器 2 的外部。在孔部的內面設有軸承，平順地進行旋轉鼓 4 的旋轉。真空容器 2 與鼓旋轉軸 42 之間以 O 形環保持氣密。

[濺鍍區域、濺鍍裝置]

回到第 3 圖，在真空容器 2 的鉛直方向(X 方向)的側邊，在面向旋轉鼓 4 的位置上立設有分隔壁 12。分隔壁 12 與真空容器 2 相同是由不銹鋼製成的構件。分隔壁 12 係由上下左右一個個配置的平板構件所構成，成為從真空容器 2 的內壁面朝向旋轉鼓 4 而圍繞四方的狀態。藉此，在真空容器 2 的內部劃分出濺鍍區域 80A。

真空容器 2 的側壁成為突出至外部的橫斷面凸狀，在突出的壁面設置濺鍍裝置 80。

濺鍍區域 80A 係由真空容器 2 的內壁面、分隔壁 12、旋轉鼓 4 的外周面、及濺鍍裝置 80 所圍繞而形成的區域。在濺鍍區域 80A 中，進行在基板 101 的表面附著膜原料物質的濺鍍處理。

如第 5 圖所示，濺鍍裝置 80 包括一對靶材 82a、82b、保持靶材 82a、82b 的一對濺鍍電極 81a、81b、供給電力於濺鍍電極 81a、81b 的交流電源 84、以及調整來自交流電源 84 的電力量的做為電力控制裝置的轉換器 83。

真空容器 2 的壁面突出至外部，在該突出部的內壁上，濺鍍電極 81a、81b 在貫穿側壁的狀態下配置著。該濺

鍍電極 81a、81b 經由絕緣構件固定於位於接地電位的真空容器 2。

靶材 82a、82b 為使第一成膜材料形成平板狀的元件，如後所述，分別由濺鍍電極 81a、81b 保持而相向於旋轉鼓 4 的側面。在本實施形態中，靶材 82a、82b 藉由氧化、氮化、氧氮化而使用比基板 101 的硬度還高的材料，例如金屬矽 (Si)、鋁 (Al)、鋯 (Zr) 等。在本實施形態中，是以使用矽靶材的情況為例。

濺鍍電極 81a、81b 具有複數個磁鐵配置於既定方向的構造。濺鍍電極 81a、81b 經由轉換器 83 連接於交流電源 84，對兩電極施加 1k~100kHz 的電場。在濺鍍電極 81a、81b 上，分別保持靶材 82a、82b。靶材 82a、82b 的形狀為平板狀，如第 2 圖所示，靶材 82a、82b 的長度方向與旋轉鼓 4 的旋轉軸線 Z1 平行而設置。

在濺鍍區域 80A 的周邊設有供給氫等的濺鍍氣體的濺鍍氣體供給裝置 90。濺鍍氣體供給裝置 90 包括做為濺鍍氣體儲存裝置的濺鍍氣瓶 92、做為濺鍍氣體供給路的配管 95a 及配管 95c、做微調整濺鍍氣體的流量的濺鍍氣體流量調整裝置的質量流量控制器 91。

濺鍍氣體可為例如氫或氦等非活性氣體。

濺鍍氣瓶 92 與質量流量控制器 91 均設於真空容器 2 的外部。質量流量控制器 91 經由配管 95c 而連接於儲存濺鍍氣體的單一的濺鍍氣瓶 92。質量流量控制器 91 係連接於配管 95a，配管 95a 的一端貫穿真空容器 2 的側壁，而

延伸至濺鍍區域 80A 內的靶材 82a、82b 的附近。

配管 95a 的前端部係配置於靶材 82a、82b 的下部中心附近，在其前端朝向靶材 82a、82b 的前面中心方向開設導入口 95b。

質量流量控制器 91 為調節氣體流量的裝置，其包括來自濺鍍氣瓶 92 的氣體流入的流入口、濺鍍氣體朝配管 95a 流出的流出口、檢測氣體的質量流量的感測器、調整氣體流量的控制閥、檢測從流入口流入的氣體的質量流量的感測器、根據感測器測出的流量進行控制閥的控制的電子電路。在電子電路上可從外部設定所希望的流量。

來自濺鍍氣瓶 92 的濺鍍氣體藉由質量流量控制器 91 調節流量而導入配管 95a 內。流入配管 95a 的濺鍍氣體從導入口 95b 導入至配置在濺鍍區域 80A 的靶材 82a、82b 的前面。

從濺鍍氣體供給裝置 90 將濺鍍氣體供給至濺鍍區域 80A，靶材 82a、82b 的周邊成為非活性雰圍氣的狀態，當從交流電源 84 施加交流電極於濺鍍電極 81a、81b 時，靶材 82a、82b 的周邊的濺鍍氣體的一部份放出電子而離子化。藉由配置於濺鍍電極 81a、81b 的磁鐵，在靶材 82a、82b 的表面形成洩漏磁場，因此電子在靶材 82a、82b 的表面附近產生的磁場中畫出螺管形曲線而繞行。沿著該電子的軌道產生強的電漿，朝向該電漿而濺鍍氣體的離子被加速，藉由衝擊靶材 82a、82b 而撞出靶材 82a、82b 的表面的原子或粒子(靶材 82a、82b 為 Si 時，其為 Si 原子或 Si

粒子)。撞出的 Si 原子或 Si 粒子附著於基板 101 的表面而形成超薄膜。

#### [電漿處理區域、電漿產生裝置]

回到第 3 圖，在配置於真空容器 2 的鉛直方向(X 方向)的上內壁，在朝向旋轉鼓 4 的位置上，立設有分隔壁 14。分隔壁 14 由例如與真空容器 2 相同的構成材質的不銹鋼所構成。分隔壁 14 由上下左右一個個配置的平板構件構成，從真空容器 2 的上內壁面朝旋轉鼓 4 成為圍繞四邊的狀態。藉此，在真空容器 2 的內部劃分出電漿處理區域 60A。如此在本實施形態中，夾持旋轉鼓 4，與蒸鍍處理區域 30A 相反方向(真空腔 2 的鉛直方向的上方，略 180° 的方向)，且與濺鍍區域 80A 相隔大約 90°，蒸鍍處理區域 30A 及濺鍍區域 80A 的其中之一做空間性分離的位置上，設有電漿處理區域 60A。

真空容器 2 的上內壁形成突出於外部(上方)的橫斷面凸狀，在突出的壁面上，設置電漿產生裝置 60 而朝向電漿處理區域 60A。

電漿處理區域 60A 由真空容器 2 的內壁面、分隔壁 14、旋轉鼓 4 的外周面、及電漿產生裝置 60 所圍繞而形成的區域。在濺鍍區域 80A 中，附著於基板 101 的表面的超薄膜反應處理，而形成 Si 的化合物或不完全化合物的薄膜。

如第 6 圖所示，在對應於電漿處理區域 60A 的真空容器 2 的上壁面，形成用於設置電漿產生裝置 60 的開口 2a。又，在電漿處理區域 60A 上連接著配管 75a。在配管 75a

的一端連接著質量流量控制器 72。該質量流量控制器 72 更連接著反應氣體瓶 71。因此，可將反應氣體從反應性氣體瓶 71 供給至電漿區域 60A 內。

電漿產生裝置 60 包括殼體 61、介電質板 62、天線 63、匹配箱 64 以及高頻電源 65。

殼體 61 具有塞住形成於真空容器 2 的壁面的開口 2a 的形狀，以螺栓塞住真空容器 2 的開口 2a 而固定。藉由殼體 61 固定於真空容器 2 的壁面，電漿產生裝置 60 係安裝於真空容器 2 的壁面。殼體 61 係以不銹鋼形成。

介電質板 62 係以板狀的介電質形成。在本實施形態中，雖然介電質板 62 是以石英形成，介電質板 62 的材質不限於石英， $Al_2O_3$  等陶瓷材料所形成亦可。介電質板 62 係以固定框固定於殼體 61 上。藉由介電質板 62 固定於殼體 61 上，在由殼體 61 與介電質板 62 所圍成的區域上形成天線收容室 61A。

固定於殼體 61 的介電質板 62 係經由開口 2a 朝向真空容器 2 的內部（電漿處理區域 60A）而設置。此時，天線收容室 61A 與真空容器 2 的內部分離。即，天線收容室 61A 與真空容器 2 的內部係以介電質板 62 分隔的狀態下，形成獨立的空間。又，天線收容室 61A 與真空容器 2 的外部，再以殼體 61 分隔的狀態下形成獨立的空間。在本實施形態中，在形成如此的獨立空間的天線收容室 61A 中，設置天線 63。而且，天線收容室 61A 與真空容器 2 的內部、天線收容室 61A 與真空容器 2 的外部之間分別以 O 形環保持氣

密。

在本實施形態中，配管 16a-2 從配管 16a-1 分歧。該配管 16a-2 係連接於天線收容室 61A，將天線收容室 61A 的內部排氣而成為真空狀態之際，具有排氣管的效果。

在配管 16a-1 中，在從真空泵 15a 連通於真空容器 2 的內部的位罝上設有閘 V1、V2。又，在配管 16a-2 中，在從真空泵 15a 連通於天線收容室 61A 的內部的位罝上設有閘 V3。藉由關閉閘 V2 或 V3 其中之一，阻止氣體在天線收容室 61A 的內部與真空容器 2 的內部之間移動。真空容器 2 的內部的壓力及天線收容室 61A 的內部壓力係以真空計測定。

本實施形態的成膜裝置 1a(參照第 3 圖)具有控制裝置。真空計的輸出被輸入至該控制裝置。控制裝置根據所輸入的真空計的測定值，控制真空泵 15a 的排氣，而具有調整真空容器 2 的內部及天線收容室 61A 內部的真空度的功能。在本實施形態中，藉由控制裝置控制閘 V1、V2、V3 的開閉，真空容器 2 的內部與天線收容室 61A 的內部同時或獨立地排氣。

在本實施形態中，藉由適當地控制真空泵 15a，可使濺鍍區域 80A 的成膜霧圍氣穩定化。

天線 63 係接受來自高頻電源 65 的電力而在真空容器 2 的內部(電漿處理區域 60A)產生誘導電場，而在電漿處理區域 60A 產生電漿的裝置。天線 63 包括以銅形成的圓管狀的本體部以及被覆本體部的表面的銀所形成的被覆層。

即，天線 63 的本體部便宜而加工容易，但以電氣阻抗低的銅形成圓管狀，天線 63 的表面係以電氣阻抗比銅還低的銀覆蓋。藉此，天線 63 相對於高頻的阻抗減低，藉由電流有效地流入天線 63，可提高電漿產生的效率。

在本實施形態的成膜裝置 1a(參照第 3 圖)中，從高頻電源 65 施加頻率 1~27MHz 的交流電壓至天線 63，使反應性氣體的電漿產生於電漿處理區域 60A。

天線 63 經由容納匹配電路的匹配箱 64 而連接於高頻電源 65。在匹配箱 64 內，設有未圖示的可變電容器。

天線 63 經由導線部連接於匹配箱 64。導線部係由與天線 63 相同的材料構成。在殼體 61 上，形成供導線部貫穿的貫穿孔，天線收容室 61A 內側的天線 63 與天線收容室 61A 外側的匹配箱 64 係經由貫穿於貫穿孔的導線部連接。導線部與貫穿孔之間設有密封材，在天線收容室 61A 的內外保持氣密。

在天線 63 與旋轉鼓 4 之間，可設置做為離子消滅裝置的格柵 66。格柵 66 為用於消滅在天線 63 所產生的離子的一部份或電子的一部份消滅的元件。格柵 66 為導電體構成的中空構件，且其為接地。中空構件所構成的格柵 66 的內部流動著冷媒(例如冷卻水)，在格柵 66 的端部連接著供給冷卻水的導管。

又，在電漿處理區域 60A 的內部及其周邊，設有反應氣體供給裝置 70。本實施形態的反應氣體供給裝置 70 包括儲存反應氣體(例如氧氣、氮氣、氟氣、臭氧氣等)的反

應性氣體瓶 71、調整從反應性氣體瓶 71 供給的反應性氣體的流量的質量流量控制器 72 以及將反應性氣體導入電漿處理區域 60A 的配管 75a。

當馬達 40(參照第 4 圖)使旋轉鼓 4 旋轉時，保持於旋轉鼓 4 的外周面的基板 101 公轉，在朝向濺鍍區域 80A 的位置與朝向電漿處理區域 60A 的位置之間反覆移動。然後，藉由此基板 101 公轉，依次反覆進行在濺鍍區域 80A 的濺鍍處理與在電漿處理區域 60A 的電漿處理，在基板 101 的表面形成薄膜(第一膜 103)。特別是在反應性氣體從反應性氣體瓶 71 通過配管 75a 導入電漿處理區域 60A 的狀態下，當電力從高頻電源 65 供給至天線 63 時，面向電漿處理區域 60A 內的天線 63 的區域產生電漿，形成於基板 101 的表面的第一成膜材料緻密化而得到具有足夠的特性的薄膜(第一膜 103)。

[蒸鍍處理區域、蒸鍍源、離子槍]

回到第 3 圖，在真空容器 2 的鉛直方向(X 方向)的下方，設有蒸鍍處理區域 30A。蒸鍍處理區域 30A 在基板 101 的表面所形成的第一膜 103 的表面，藉由蒸鍍法而形成撥油性膜 105 的區域。

在蒸鍍處理區域 30A 的下方(真空腔 2 的內底壁)，設有阻抗加熱方式的蒸鍍源 36。蒸鍍源 36 的構造與第二實施形態相同，而省略其說明。

在真空容器 2 的內底壁，連接著排氣用的配管 23，在該配管 23 上連接著在蒸鍍源 36 附近排氣用的真空泵 24。

藉由真空泵 24 與控制器(圖示省略)可調節真空容器 2 內的真空度。

在真空容器 2 的側邊(Z 方向),設有門 3,門 3 可滑動或旋轉地開閉。前置樣品傳送室另外連接於門 3 的外側。

在本實施形態中,在真空容器 2 的鉛直方向(X 方向)的下方,更配置有離子槍 38。由於離子槍 38 的構造與第二實施形態相同,因此省略其說明。

#### [成膜方法]

接著,說明使用成膜裝置 1a 的成膜方法的一例。

在本實施形態中,靶材 82a、82b 係使用成為第一成膜材料的金屬矽(Si),做為撥油性膜的 formed 原料的第二成膜材料進入蒸發源 36 的容器中為例。又反應性氣體係使用氮為例說明。

在本實施形態中,對基板 101 以離子槍產生的離子束對進行第一照射處理(前照射)之後,由濺鍍法形成第一膜 103 後,由阻抗加熱方式的真空蒸鍍法形成撥油性膜 105。

而且,由濺鍍法形成第一膜 103 時,例如藉由使比目標的膜厚還相當程度薄的薄膜附著於基板 101 的表面的濺鍍工程、對該薄膜進行氮化處理而變換薄膜組成的反應工程,在基板 101 的表面形成中間薄膜,藉由反覆進行該濺鍍工程與反應工程數次,以中間薄膜作為複數層堆積而在基板 101 表面形成具有目標膜厚的最終薄膜的第一膜 103。具體而言,藉由濺鍍工程與反應工程,在基板 101 的表面形成組成變換後的膜厚的平均值在 0.01~1.5nm 的中

間薄膜，藉由將此工程反覆進行，而形成具有數 nm~數百 nm 的膜厚的作為最終薄膜的第一膜 103。

(1)首先，在真空容器 2 的外部，將旋轉鼓 4 設置於基板 101 上，並收容於真空容器 2 的前置樣品傳送室。基板 101 在設置前或設置後，最好進行濕式洗淨。

接著，使旋轉鼓 4 沿著軌道移動至真空容器 2 的內部。與此同時，在濺鍍區域 80A 的靶材 82a、82b 由各濺鍍電極 81a、81b 保持。然後，在真空容器 2 內密閉，使用真空泵 15a 而將真空容器 2 內減壓至既定的壓力。

(2)接著，藉由驅動設於真空容器 2 的後部的馬達 40，使旋轉鼓 4 開始旋轉。旋轉鼓 4 的旋轉速度(RS)為例如 25rpm 以上，最好是 30rpm 以上，選擇 50rpm 以上更好。當 RS 的值變小時，對於一片基板 101 的濺鍍時間變長，結果形成於基板 101 的膜厚變厚，在電漿處理區域 60A 的電漿處理會有無法充分地進行的傾向。對此，當 RS 的值過大時，對於一片基板 101 的濺鍍時間變短，結果堆積於各基板 101 的粒子數變少，薄膜的厚度變得太薄，對作業效率恐有影響。因此，RS 的上限，最好是 250rpm，200rpm 更好，100rpm 又更好。

以上為在第 8 圖的 S1 中的成膜的前準備。

(3)接著，在第 8 圖的 S2 中，離子槍 38 的照射電力(power)從待機狀態增大至既定的照射電力，打開遮罩 38a，將離子束照設置旋轉途中的基板 101 的表面。此工程為第一照射處理(前照射)的一例。在本實施型態中，在第

一膜 103 形成之前，對基板 101 的表面進行前照射。前照射是在與第二實施型態相同的條件下進行。

(4)接著，使離子槍 38 的照射電力回到待機狀態，關閉遮罩 38a。在此同時，在第 8 圖的 S31 中，在濺鍍區域 80A 內，氬氣從濺鍍氣體供給裝置 90 導入的狀態下，從交流電源 84 供給電力至濺鍍電極 81a、81b，對靶材 82a、82b 進行濺鍍。氬氣的流量在 250~1000sccm 的範圍內設定適當的流量。在此狀態下，使旋轉鼓 4 旋轉，將前照射後的基板 101 搬運至濺鍍區域 80A，在基板 101 的表面形成金屬矽(Si)的堆積物(超薄膜)。此時，不需要加熱基板 101(室溫)。但是在例如 220°C 以下，較好是 150°C 以下，最好是 100°C 以下，80°C 以下更好，若為 50°C 以上程度的低溫，可加熱基板 101。

(5)接著，在第 8 圖的 S32 中，在氬氣從反應性氣體供給裝置 70 導入電將處理區域 60A 的內部，從高頻電源 65 對天線 63 施加交流電壓，在電漿處理區域 60A 的內部產生氬氣的電漿。在此狀態下，使旋轉鼓 4 旋轉，而將前照射後的基板 101 搬運至電漿處理區域 60A。在電漿處理區域 60A 的內部，由於產生氬氣的電漿，附著於基板 101 的表面的 3 莫爾的金屬矽 Si 與 2 莫爾的氬氣反應，成為成為中間薄膜的 1 莫爾的氮化矽(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)。而且，在本工程中，特別的是不需要加熱基板 101(室溫)。

本工程的時間為例如 1~60 分程度的範圍內的適當時間。對於氬氣的流量也是相同，大約 70~500sccm，從高

頻電源 65 供給的電力也是在 1.0~5.0kW 的範圍內適當地決定。電漿處理區域 60A 的氮氣的壓力(成膜壓力)最好是大約 0.3~0.6Pa。氮氣的流量係由質量流量控制器 72 調整，從高頻電源 65 供給的電力係以匹配箱 64 做調整。

在本實施型態中，使旋轉鼓 4 連續而旋轉，依次反覆進行濺鍍處理與電漿處理，而做複數層堆積而形成中間薄膜，形成由所希望的厚度的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 所形成的薄膜構成的第一膜 103(第一成膜處理，參照第 8 圖的 S31、S32)。

(6)接著，停止濺鍍區域 80A 與電漿處理區域 60A 的作動，同時打開遮罩 36a，使蒸鍍製程區域 30A 作動。具體而言，加熱作為填充於坩鍋 36b 的撥油性膜的原料的第二成膜材料。然後，密閉之真空容器 2 內，使用真空泵 15a 而將真空容器 2 內減低至既定壓力。

(7)接著，與上述(2)相同，藉由驅動設於真空容器 2 的後部的馬達 40，使旋轉鼓 4 開始旋轉。旋轉鼓 4 的旋轉速度(RS)係在與上述(2)相同的條件下旋轉。

當打開遮罩 36a 時，被加熱的第二成膜材料擴散至蒸鍍製程區域 30A，其一部份附著於由旋轉中的旋轉鼓 4 所保持的基板 101 的表面形成的第一膜 103 表面，形成既定厚度的膜(第二成膜處理，可參考第 8 圖的 S4)。在本實施例中，第二成膜材料的成膜率為例如 0.1nm/秒以上，最好是 0.2~0.4nm/秒。結果，在第一膜 103 上撥油性膜 105 形成既定的厚度。經過以上的工程，製造出第 1 圖所示的撥油性基材 100。

藉由使用本實施型態的成膜裝置 1a 的成膜方法可得到與第二實施型態相同的作用效果。

而且，在本實施型態中，雖然是以  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜作為第 1 膜 103 而形成於基板 101 上為例，但與  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜一起，堆積例如  $\text{SiO}_2$  薄膜及  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜等的其他的薄膜。此時，設置於濺鍍區域 80A 的濺鍍裝置 80 的靶材 82a、82b 的材質可適當地變更。又，在基板 101 上形成的第一膜 103 也可以用  $\text{SiO}_2$  薄膜及  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜等的其他的薄膜取代  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜。此時，靶材 82a、82b 的材質可適當地變更為例如 Al、Zr、Cr 等的各種金屬或複數種類的金屬，反應性氣體的種類可變更為例如氧氣、氟氣、臭氧等。

又，在本實施型態中，在第二成膜處理之前，對於第一膜 103 的表面進行與第二實施型態相同的第二照射處理（後照射）（參照第 8 圖的 S5）。

而且，在上述本實施型態中，雖然是以真空容器 2 的鉛直方向的下方配置離子槍 38 為例，但不一定要設置該離子槍 38。此時，作為基板保持機構的旋轉鼓 4，積極地最好設置施加偏壓電壓的機構。當偏壓電壓施加於旋轉鼓 4 時，藉由該偏壓電壓，給予電漿產生裝置 60 的熱電漿中的離子的指向性。當具備指向性的離子在適當的條件下，與旋轉中的基板 101 的表面衝擊時，在該基板 101 上形成適當的凹部，隨此，在形成於基板 101 的表面的第一膜 103 的表面形成適當的凹部。

[實施例]

接著，舉出比上述發明的實施型態更具體化的實施例做更詳細的說明。

#### [實施例 1]

在本例中，準備第 2 圖所示的離子助鍍的成膜裝置 1，在表 1 所示的條件下成膜，而得到撥油性基材樣本。

而且，在基板 101 上，使用鉛筆硬度為 6H 的玻璃基板。於此的「硬度」係根據 JIS-K5600-5-4 的方法測定的鉛筆的硬度的值。

基板 101 在第一照射處理前係進行溼式洗淨。使用  $\text{SiO}_2$  作為第一成膜材料。第一成膜處理之際的基板溫度為  $150^\circ\text{C}$ 。

除去實驗例 2 的中和器的作動條件為加速電壓：30～70V，電子電流：1A，導入氣體種： $(\text{O}_2+\text{Ar})$ ，該氣體的導入量：50sccm。 $\text{SiO}_2$  的薄膜硬度係以上述方法測定的鉛筆硬度值。

$\text{SiO}_2$  薄膜的「中心線平均粗度(Ra)」、「十點平均高度(Rz)」及「最大谷深(Pv)」使用原子間力顯微鏡(AFM)的精工電子工業社製的掃描型探測顯微鏡「SPI-3700」)。在動態轉移模式下， $\text{SiO}_2$  薄膜的表面以測定區域： $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$  角( $5\mu\text{m}$  四邊)的條件下測定的值。

第二成膜材料使用 Canon Optron Inc. 製的撥油劑(商品名：OF-SR，成分名：含氟有機矽化合物)。與此同時，僅針對實驗例 6、7，在該第二成膜材料的成膜(第二成磨處理)之前，使用離子槍 38 對  $\text{SiO}_2$  薄膜(第一膜)的表面進

行第二照射處理(後照射)，進行既定時間(20 秒)(離子照射個數： $3.7 \times 10^{15}$  個/cm<sup>2</sup>)。後照射的條件為加速電壓 1000V，電流  $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，導入氣體：氬氣(Ar)，氣體導引量：40sccm。

表 1  
(實施例 1)

實驗例	第一照射(前照射)						第一成膜(離子助鍍)						第二照射(後照射)										第二成膜 (阻抗加熱蒸鍍)			最大擦傷 往復次數	
	加速 電壓 V3 (V)	電流 密度 I3( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	導入氣體		時間 T3 (秒)	照射 個數 (個/ $\text{cm}^2$ )	加速 電壓 V1 (V)	電流 密度 I1( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	導入氣體		成膜 速度 (nm/秒)	SiO <sub>2</sub> 薄膜		加速 電壓 V2 (V)	電流 密度 I2( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	導入氣體		時間 T2 (秒)	照射 個數 (個/ $\text{cm}^2$ )	SiO <sub>2</sub> 薄膜			材質	成膜 速度 (nm/分)	厚度 (nm)		
			種類	導入量 (sccm)					種類	導入量 (sccm)		Ra (nm)	Rz (nm)			Pv (nm)											
1	1000	30	Ar+O <sub>2</sub>	20+30	600	1.1E+17	1000	30	O <sub>2</sub>	40	0.125	15	9H	-	-	-	-	-	-	-	0.77	7.17	22.97	OF-SR	0.8	5	900
2	1000	30	Ar+O <sub>2</sub>	20+30	600	1.1E+17	-	-	-	-	0.25	15	6H	-	-	-	-	-	-	-	0.81	9.38	27.68	OF-SR	0.8	5	600
3	1000	30	Ar+O <sub>2</sub>	20+30	600	1.1E+17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.87	7.93	20.23	OF-SR	0.8	5	700
4	750	20	Ar+O <sub>2</sub>	20+30	300	3.7E+16	1000	30	O <sub>2</sub>	40	0.125	15	9H	-	-	-	-	-	-	-	0.76	8.41	26.17	OF-SR	0.8	5	1300
5	500	30	Ar+O <sub>2</sub>	20+30	900	1.7E+17	1000	30	O <sub>2</sub>	40	0.125	15	9H	-	-	-	-	-	-	-	0.63	7.18	20.29	OF-SR	0.8	5	800
6	-	-	-	-	-	-	1000	30	O <sub>2</sub>	40	0.125	15	9H	-	-	-	-	-	-	-	0.66	4.99	11.03	OF-SR	0.8	5	300
7	1000	30	Ar+O <sub>2</sub>	20+30	600	1.1E+17	1000	30	O <sub>2</sub>	40	0.125	15	9H	1000	30	Ar	40	20	3.7E+15	0.86	21.26	83.09	OF-SR	0.8	5	2600	
8	1000	30	Ar+O <sub>2</sub>	20+30	300	5.6E+16	1000	30	O <sub>2</sub>	40	0.125	15	9H	1000	30	Ar	40	20	3.7E+15	1.09	14.48	65.76	OF-SR	0.8	5	2200	

## [實施例 2]

在本例中，準備了進行磁控濺鍍的構造的第 3 圖～第 6 圖的成膜裝置 1a，以表 2 所示的條件成膜而得到撥油性基才樣本。

而且，在基板 101 上，使用鉛筆硬度為 6H 的玻璃基板。在此的「硬度」為根據 JIS-K5600-5-4 方法所測定的鉛筆硬度的值。

基板 101 在第一照射處理前進行溼式洗淨。靶材 82a、82b 係使用平板狀，材質為使用金屬矽素(Si)靶材。

旋轉鼓 4 的旋轉速度(RS)為 100rpm。第一成膜處理之際的基板溫度為 100°C。Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 薄膜的硬度為以上述方法量測的鉛筆硬度值。Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 薄膜的 Ra、Rz 及 Pv 係使用與實施例 1 相同的 SPI-3700，以相同的條件進行測定。

第二成膜材料係使用 Canon Optron 公司製的撥油劑(商品名：OF-SR，成分名：含氟有機矽化合物)。同時，關於實驗例 10、11，在第二成膜材料的成膜(第二成膜處理)之前，對 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 薄膜(第一薄膜)的表面使用離子槍 38 進行既定時間(20 秒)的第二照射處理(後照射)(離子照射個數：3.7×10<sup>15</sup> 個/cm<sup>2</sup>)。照射的條件為加速電壓 1000V、電流 30 μA/cm<sup>2</sup>，導入氣體：氬氣(Ar)，氣體導入量 40sccm。

表 2  
(實施例 2)

實驗例	第一照射(前照射)						第一成膜處理(減速處理與反應處理)						第一照射處理(能量粒子的照射)						第二成膜處理(阻抗加熱蒸餾)			最大擦傷 往復次數
	加速 電壓 V3 (V)	電流 密度 I3( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	導入氣體		時間 T3 (秒)	照射 個數 (個/ $\text{cm}^2$ )	減速區域			電漿處理區域			Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 薄膜			材質	成膜 速度 (nm/ 分)	厚度 (nm)				
			種類	導入量 (sccm)			投入 電力 (kW)	種類	投入 電力 (kW)	交流電 壓頻率 (MHz)	種類	投入量 (sccm)	厚度 (nm)	硬度	Ra (nm)				Rz (nm)	Pv (nm)		
																					種類	
9	1000	30	Ar+O <sub>2</sub>	20+30	600	1.1E+17	Ar	100	0.25	1	13.56	N <sub>2</sub>	100	10	9H	1.53	8.01	18.11	OF-SR	0.8	5	800
10	-	-	-	-	-	-	Ar	100	0.25	1	13.56	N <sub>2</sub>	100	10	9H	1.03	5.88	12.18	OF-SR	0.8	5	300
11	1000	30	Ar+O <sub>2</sub>	20+30	600	1.1E+17	Ar	100	0.25	1	13.56	N <sub>2</sub>	100	10	9H	0.94	25.89	78.91	OF-SR	0.8	5	2800
12	1000	30	Ar+O <sub>2</sub>	20+30	300	5.6E+16	Ar	100	0.25	1	13.56	N <sub>2</sub>	100	10	9H	1.22	27.93	83.46	OF-SR	0.8	5	3100

## [評估]

在已得到的撥油性基材樣本的撥油性膜 105 的表面，承載著  $1\text{cm}^2$  的鋼線 # 0000，在施加  $1\text{Kg}/\text{cm}^2$  的荷重的狀態下，50mm 的直線上以 1 秒做一次往復的速度進行擦傷試驗。在該擦傷試驗每往復 500 次時，在試驗面(撥油性膜 105 面)上，以油性奇異筆(有機溶媒型記號筆，商品名：Mackee 極細，Zebra 社製)描出線條，評估油性奇異筆的有機溶媒型墨水是否可用乾燥布擦拭。

結果，可擦拭有機溶媒型墨水的最大擦傷往復次數係由上述表 1 及表 2 所述。

## [考察]

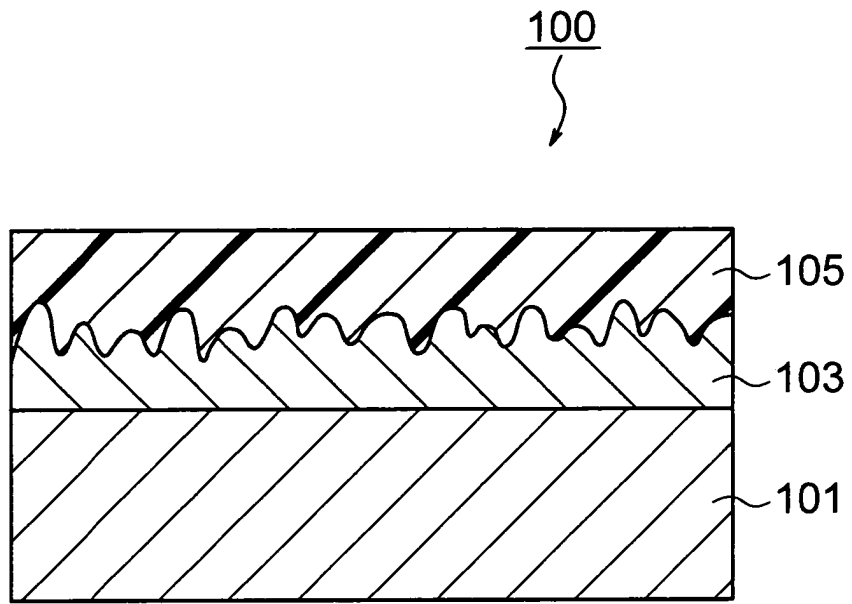
從表 1，與實驗例 5 的樣本比較，可確認實驗例 1、2、7、8 的樣本的有用性。其中，在第二成膜(阻抗加熱蒸鍍)之前，對  $\text{SiO}_2$  薄膜的表面以既定時間實施第二照射(後照射)，與未實施的情況(實驗例 1、2)相比，可確認最大擦傷往復次數大幅地增加。當前照射的時間從 10 分鐘縮短為 5 分鐘時，雖然最大擦傷往復次數減少 2200 次(實驗例 8)，即使在此狀態下，確認足夠的最大擦傷往復次數。即使變更第一照射(前照射)條件，確認得到與實驗例 1、2 大略相同的評估(實驗例 4、5)。而且，不形成  $\text{SiO}_2$  薄膜，在第一照射後的基板 101 的表面形成撥油性膜 105 時(實驗例 3)，與形成  $\text{SiO}_2$  薄膜的情況(實驗例 1)相比，最大擦傷往復次數減少成 700 次，與實驗例 6(300 次)相比，確認可得到足夠的最大擦傷往復次數。

從表 2 與實驗例 10 的樣本做比較，確認實驗例 9 的樣本的有用性。及使變更第一照射(前照射)條件，確認可得到與實驗例 9 大略相同的評價(實驗例 11、12)。

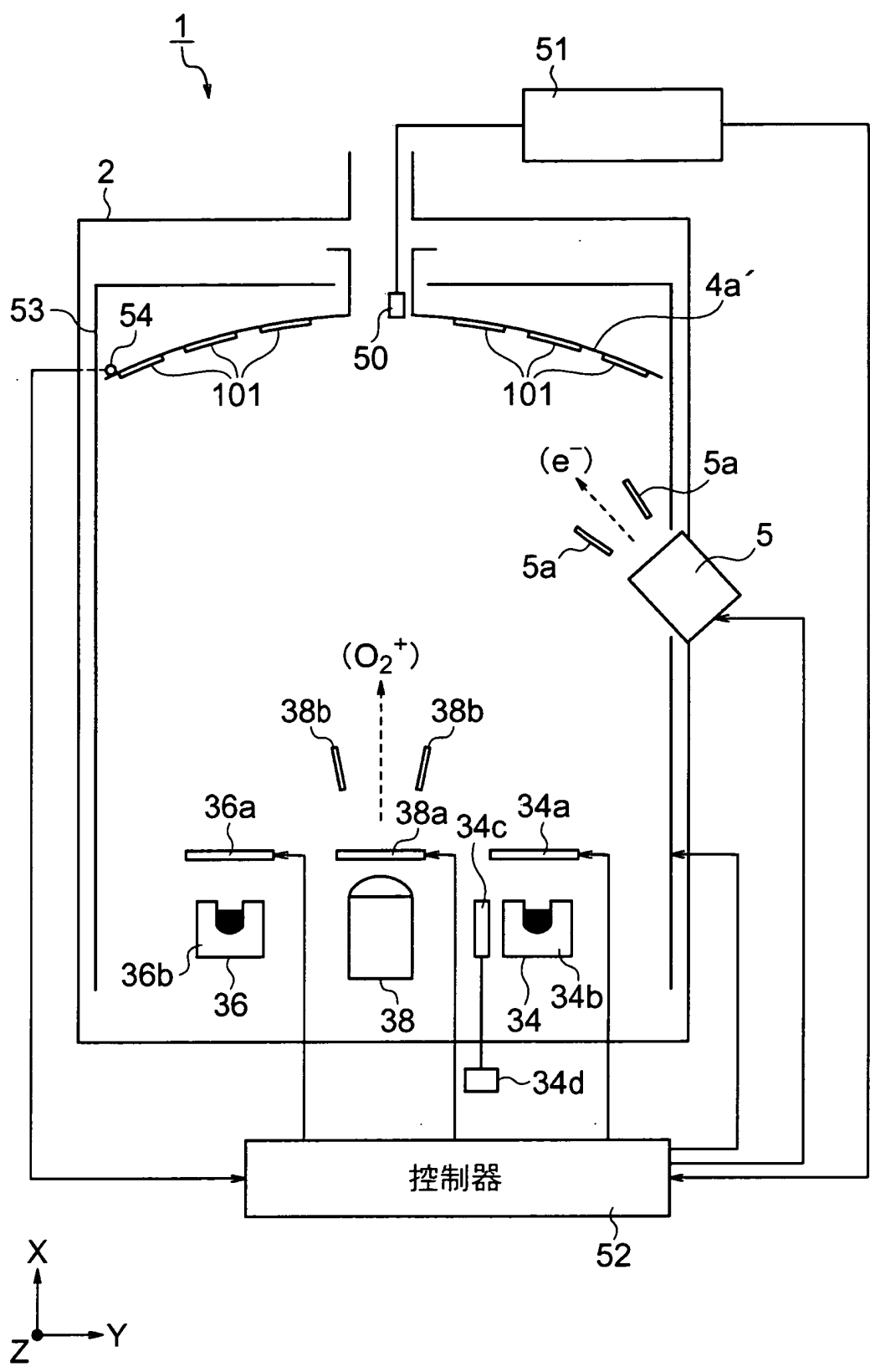
而且，如表 1 及表 2 所示，由實驗例 1~5、7~9、11、12 的樣本，即使最大擦傷往復次數超過 500 次，油性麥克筆的有機溶媒型墨水仍可以乾燥布擦拭的理由是可以明白的。藉由對基板 101 表面的前照射，在基板 101( $\text{SiO}_2$  薄膜、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜)的表面形成適度的凹凸，該凹凸在前照射後的基板 101 的表面上成膜，轉印至第一膜 103( $\text{SiO}_2$  薄膜、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜)的表面。在第一膜 103 上形成的凹凸中，由凸部確保耐擦傷性之同時，由凹部使撥油性膜 105 的成分殘存，藉此確保樣本表面的撥油性，而使耐磨耗性達到實用的水準。

實施例 1 中的實驗例 7 的撥油性膜 105 中的表層 AMF 影像照片( $5\mu\text{m}$  四邊)在第 9 圖表示。在第 9 圖中，X-Y 方向的等比例為  $5\mu\text{m}$ ，Z 方向的等比例為  $30\text{nm}$ 。實驗例 7 的撥油性膜 105 中的表層 AMF 影像的平面影像( $5\mu\text{m}$  四邊)在第 10 圖表示，沿著第 10 圖的線 L 的剖面解析圖表示於第 11 圖。

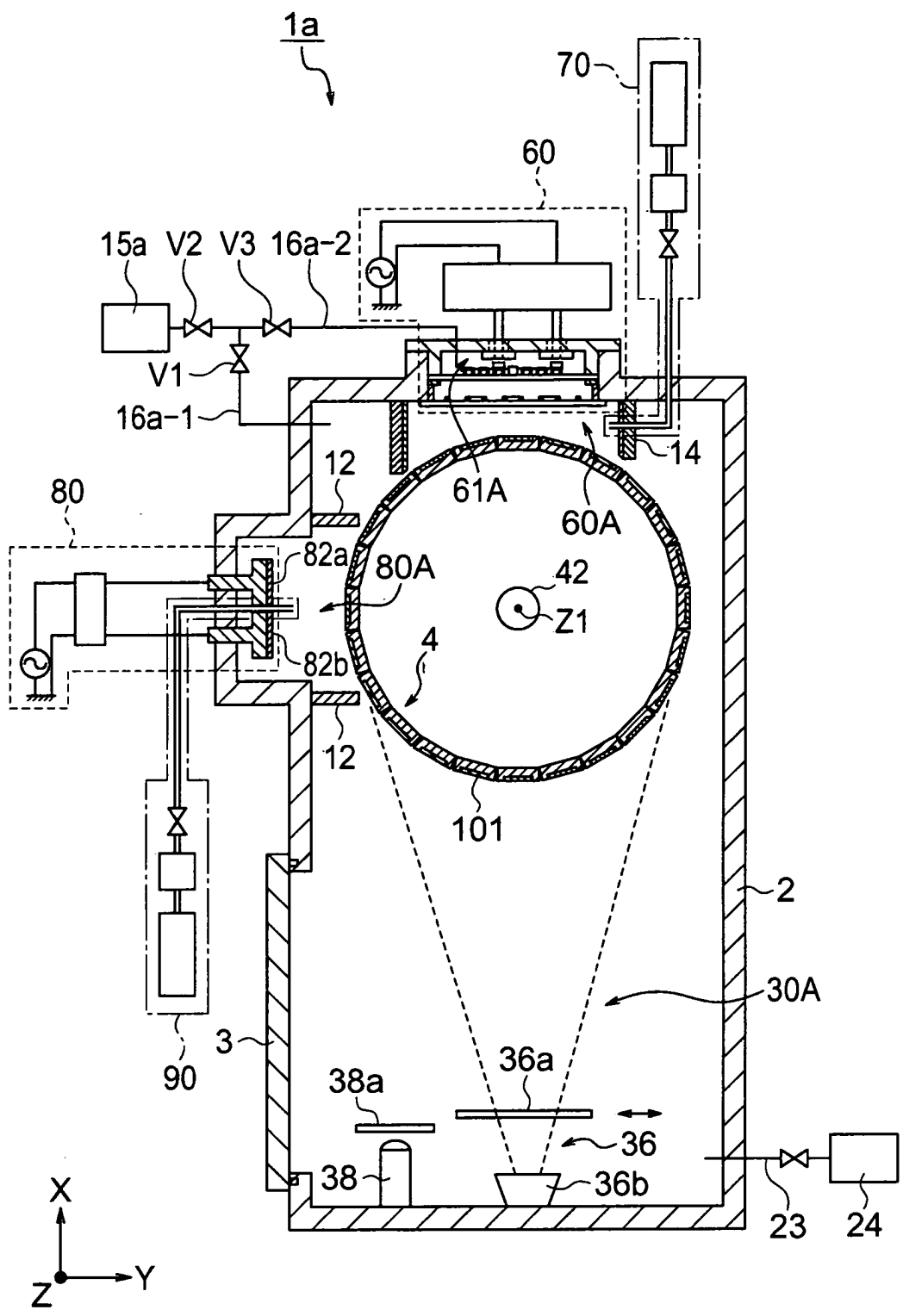
實施例 1 中的實驗例 7 的撥油性膜 105 的表面 Ra 為  $1.61\text{nm}$ ，Rz 為  $16.29\text{nm}$ ，Pv 為  $36.26\text{nm}$ 。在該實驗例 7 中，撥油性薄膜 105 形成前的  $\text{SiO}_2$  薄膜的 Ra 為  $0.86\text{nm}$ 、Rz 為  $21.26\text{nm}$ 、Pv 為  $83.9\text{nm}$ (參照表 1)，藉由在  $\text{SiO}_2$  薄膜的表面形成撥油性膜 105，撥油性膜 105 的構成成分附著於  $\text{SiO}_2$  薄膜的表面，藉此，撥油性膜 105 的表面狀態與  $\text{SiO}_2$  薄膜



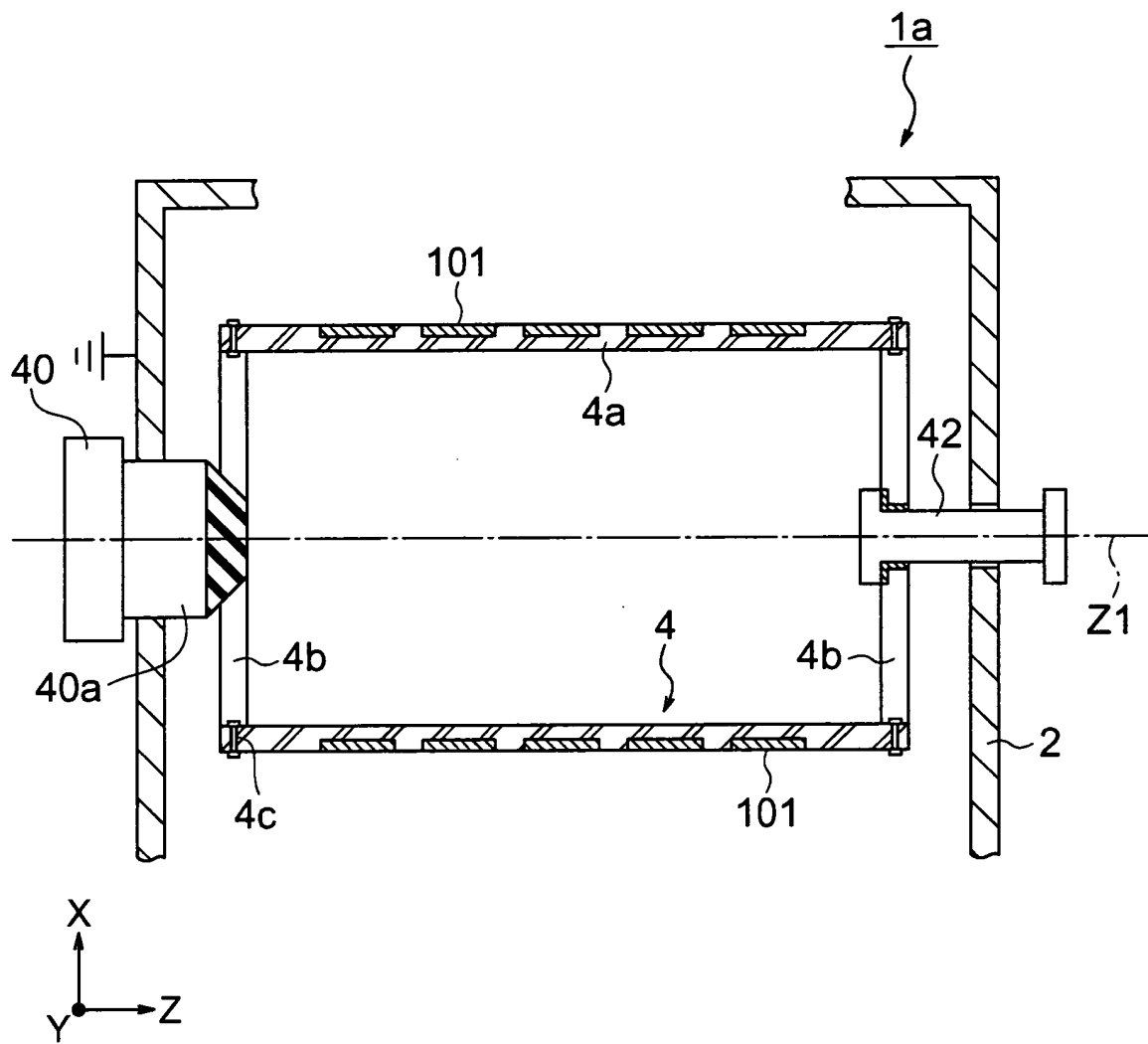
第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖



第 4 圖

100年8月19日修正替換頁

#### 四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第 (7) 圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

S1~成膜的前準備

S2~第一照射(前照射)

S3~第一成膜(離子助鍍)

S5~第二照射(後照射)

S4~第二成膜(阻抗加熱蒸鍍)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

#### 六、發明說明：

##### 【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於一種成膜方法。

##### 【先前技術】

在玻璃或塑膠等的基板表面，具有既定方向的筋狀的微細的凹凸面，形成深度 10~400nm 的缺陷，之後在上述微細的凹凸面上形成既定成分的撥油性膜，而製造撥油性產品的方法是已知的(專利文獻 1)。

##### [專利文獻]

專利文獻 1：特開平 9-309745 號公報

##### 【發明內容】

##### [發明所欲解決的問題]

在此種撥油性物品的撥油性膜的表面附著指紋等的油份時，以擦拭布等擦拭該油份。

以專利文獻 1 的方法所形成的撥油性物品中，在基板

的表面狀態比較是較平坦。

### 【圖式簡單說明】

第 1 圖為第一實施形態的撥油性基材的剖視圖。

第 2 圖為可製造第 1 圖的撥油性基材的第二實施形態的成膜裝置從正面觀看的剖視圖。

第 3 圖為可製造第 1 圖的撥油性基材的第三實施形態的成膜裝置從正面觀看的剖視圖。

第 4 圖為從側面觀看第 3 圖的成膜裝置的主要部位剖視圖。

第 5 圖為第 3 圖的成膜裝置的濺鍍區域周邊的放大的說明圖。

第 6 圖為第 3 圖的成膜裝置的電漿處理區域周邊的放大的說明圖。

第 7 圖為使用第 2 圖的成膜裝置的成膜方法的流程圖。

第 8 圖為使用第 3~6 圖的成膜裝置的成膜方法的流程圖。

第 9 圖為實施例 1 中的實驗例 7 的撥油性膜的表層 AMF 影像照片。

第 10 圖為實驗例 7 的撥油性膜 105 中，表層 AMF 影像的平面照片。

第 11 圖為第 10 圖沿著線 L 的剖視圖。

### 【主要元件符號說明】

- |                 |               |
|-----------------|---------------|
| 1、1a～成膜裝置；      | 2～真空容器；       |
| 2a～開口；          | 3～門；          |
| 4～旋轉鼓；          | 4a、4a'～基板支持件； |
| 4b～框架；          | 5～中和器；        |
| 5a～調整壁；         | 12、14～分隔壁；    |
| 15a～真空泵；        | 16a-1～配管；     |
| 16a-2～配管；       | 23～配管；        |
| 24～真空泵；         |               |
| 30A～蒸鍍處理區域；     | 34、36～蒸鍍源；    |
| 34a、36a、38a～遮罩； | 34b、36b～坩鍋；   |
| 34c～電子槍；        | 34d～電子槍電源；    |
| 38～離子槍；         | 38b～調整壁；      |
| 40～馬達；          | 40a～馬達旋轉軸；    |
| 42～鼓旋轉軸；        | 50～水晶監視器；     |
| 51～膜厚檢測部；       | 52～控制器；       |
| 53～電氣加熱器；       | 54～溫度感測器；     |
| 60A～電漿處理區域；     | 60～電漿產生裝置；    |
| 61A～天線收容室；      | 63～天線；        |
| 64～匹配箱；         | 65～高頻電源；      |
| 70～反應性氣體供給裝置；   | 71～氧氣瓶；       |
| 72～質量流量控制器；     | 75a～配管；       |
| 80A～濺鍍區域；       | 80～濺鍍裝置；      |
| 81a、81b～濺鍍電極；   | 82a、82b～靶材；   |
| 83～轉換器；         | 84～交流電源；      |

100年8月19日修正替換頁
----------------

- 90～濺鍍氣體供給裝置；
- 91～控制器；
- 92～濺鍍氣體瓶。
- 95a～配管；
- 95b～導入口；
- 95c～配管；
- 100～撥油性基材；
- 101～基板；
- 103～第一膜；
- 105～撥油性膜(第二膜)；
- V2～閥；
- V3～閥；
- S1～成膜的前準備；
- S2～第一照射(前照射)；
- S3～第一成膜(離子助鍍)；
- S4～第二成膜(阻抗加熱蒸鍍)；
- S5～第二照射(後照射)；
- S31～第一成膜(在成膜處理區域的處理)；
- S32～第一成膜(在反應處理區域的處理)。

公告

## 發明專利說明書

108 月 日修正替換頁

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98129689

※申請日：98.9.3

※IPC 分類：C23C 14/48

C23C 14/51

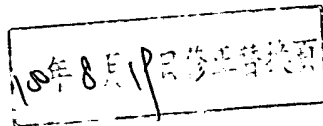
一、發明名稱：(中文/英文)

成膜方法

二、中文發明摘要：

本發明的成膜方法包括：一第一照射工程，對基板(101)的表面照射具有能量的粒子；一第一成膜工程，對上述第一照射工程後的基板(101)的表面，使用乾式法形成第一膜(103)；以及一第二成膜工程，在第一膜(103)的表面，形成具有撥油性的第二膜(105)。本發明提供的成膜方法可製造撥油性基材，其在實用上具備耐磨耗性。

三、英文發明摘要：



## 七、申請專利範圍：

### 1. 一種成膜方法，包括：

一 第一照射工程，對基板的表面以 300~900 秒的照射時間照射具有能量的粒子，使該基板表面形成凹凸；

一 第一成膜工程，對上述第一照射工程後的上述基板的凹凸面，經由使用離子束的離子助鍍法 (ion assisted deposition) 形成第一膜，使上述基板的凹凸面之形狀轉印至上述第一膜的表面，而且上述第一膜滿足下述之表面特性；以及

一 第二成膜工程，在上述第一成膜工程後的上述第一膜的凹凸面，形成具有撥油性的第二膜，

該表面特性為：

中心線平均粗度 (Ra): 0.1~1000nm，十點平均高度 (Rz): 5~2000nm，及最大谷深 (Pv): 15~2000nm (所有數值為根據 JIS-B0601 所測定之值)。

### 2. 一種成膜方法，包括：

一 第一照射工程，對基板的表面以 300~900 秒的照射時間照射具有能量的粒子，使該基板表面形成凹凸；

一 第一成膜工程，對上述第一照射工程後的上述基板的凹凸面，經由反覆進行濺鍍處理及電漿處理，形成第一膜，使上述基板的凹凸面之形狀轉印至上述第一膜的表面，而且上述第一膜滿足下述之表面特性；以及

一 第二成膜工程，在上述第一成膜工程後的上述第一膜的凹凸面，形成具有撥油性的第二膜，

該表面特性為：

中心線平均粗度 (Ra):0.1~1000nm，十點平均高度 (Rz):5~2000nm，及最大谷深 (Pv):15~2000nm(所有數值為根據 JIS-B0601 所測定之值)。

3. 一種成膜方法，包括：

一第一照射工程，對基板的表面以 300~900 秒的照射時間照射具有能量的粒子，使該基板表面形成凹凸；

一第一成膜工程，對上述第一照射工程後的上述基板的凹凸面，經由真空蒸鍍法，形成第一膜，使上述基板的凹凸面之形狀轉印至上述第一膜的表面，而且上述第一膜滿足下述之表面特性；以及

一第二成膜工程，在上述第一成膜工程後的上述第一膜的凹凸面，形成具有撥油性的第二膜，

該表面特性為：

中心線平均粗度 (Ra):0.1~1000nm，十點平均高度 (Rz):5~2000nm，及最大谷深 (Pv):15~2000nm(所有數值為根據 JIS-B0601 所測定之值)。

4. 如申請專利範圍第 1~3 項任一項所述之成膜方法，其中經由上述第一成膜工程所形成之上述第一膜之厚度為 5~50nm。

5. 如申請專利範圍第 1~3 項任一項所述之成膜方法，其中經由上述第二成膜工程所形成的上述第二膜之厚度為 1~20nm。

6. 如申請專利範圍第 1~3 項任一項所述之成膜方法，

100年8月19日修正替換頁

其中在上述第一照射工程中，使用加速電壓為 100~2000V 的能量的粒子。

7. 如申請專利範圍第 1~3 項任一項所述之成膜方法，其中在上述第一照射工程中，使用電流密度為 1~120  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  的能量的粒子。

8. 如申請專利範圍第 1~3 項任一項所述之成膜方法，其中在上述第一照射工程中，上述粒子以  $5 \times 10^{14}$  個/ $\text{cm}^2$ ~ $5 \times 10^{17}$  個/ $\text{cm}^2$  的數量照射。

9. 如申請專利範圍第 1~3 項任一項所述之成膜方法，其中上述具有能量的粒子為至少含有氫或氧的離子束。

10. 如申請專利範圍第 1 項所述之成膜方法，其中在上述第一成膜工程中，使用加速電壓為 100~2000V 的離子束。

11. 如申請專利範圍第 1 或 10 項所述之成膜方法，其中在上述第一成膜工程中，使用電流密度為 1~120  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  的離子束。

12. 如申請專利範圍第 1 或 10 項所述之成膜方法，其中在上述第一成膜工程中，以上述離子束照射 1~800 秒。

13. 如申請專利範圍第 1 或 10 項所述之成膜方法，其中在上述第一成膜工程中，上述離子束以  $1 \times 10^{13}$  個/ $\text{cm}^2$ ~ $5 \times 10^{16}$  個/ $\text{cm}^2$  的數量照射。

14. 如申請專利範圍第 1 或 10 項所述之成膜方法，其中用於上述離子助鍍法的離子束為氧、氫、氧及氫的混合

I359204

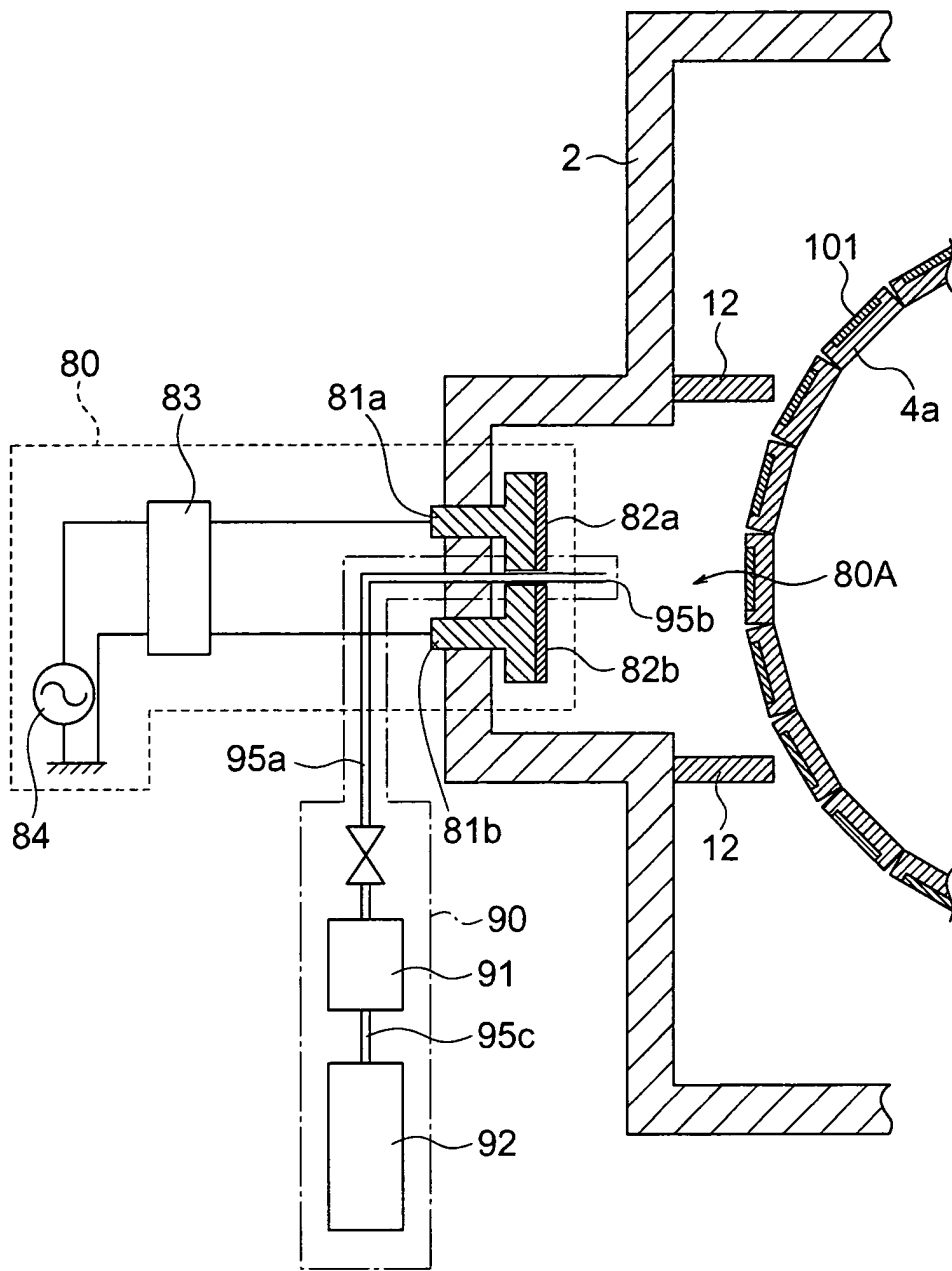
第 098129689 號

100年8月19日修正替換頁

100年8月19日修正替換頁

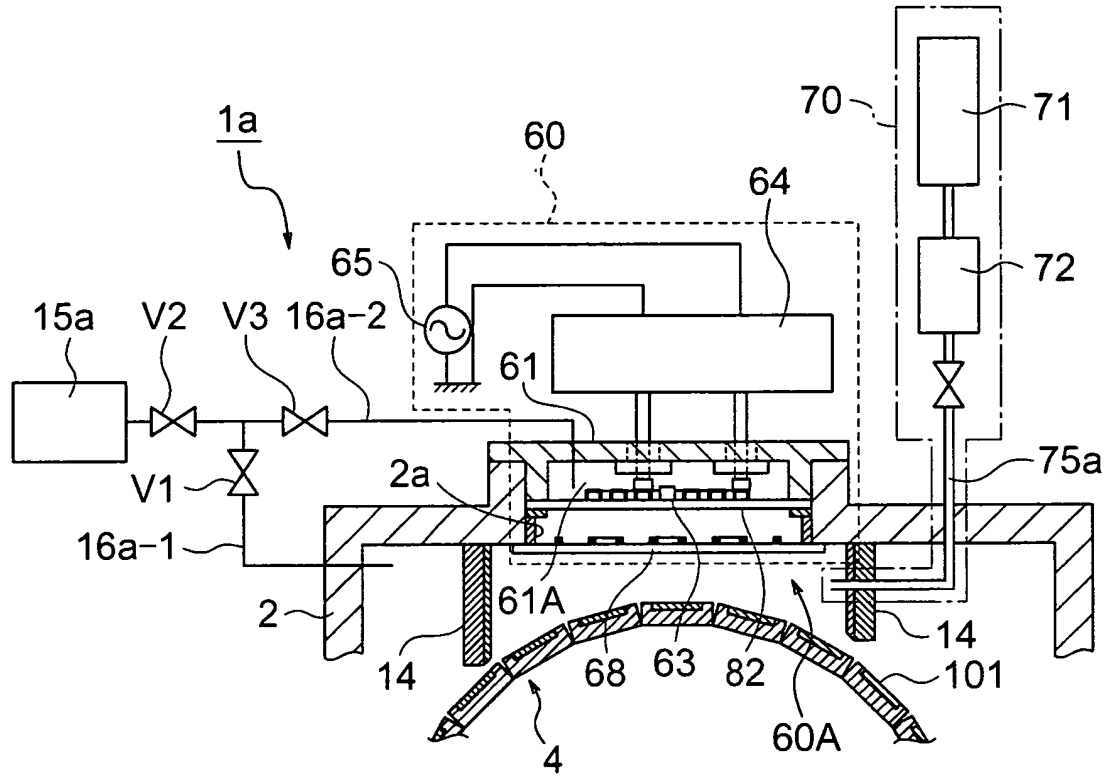
氣體的離子束。

10年8月19日修正替換頁

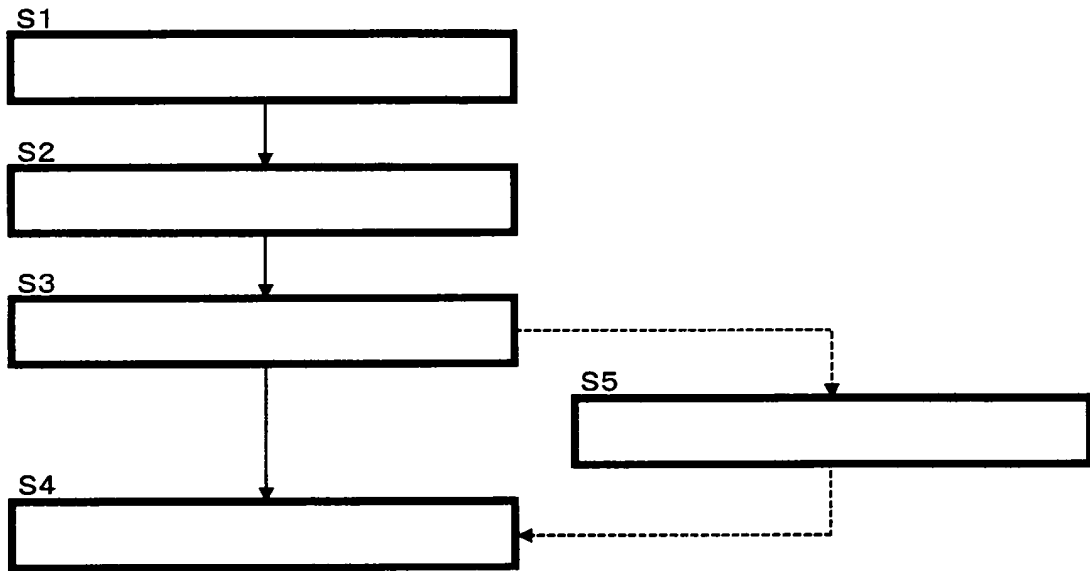


第 5 圖

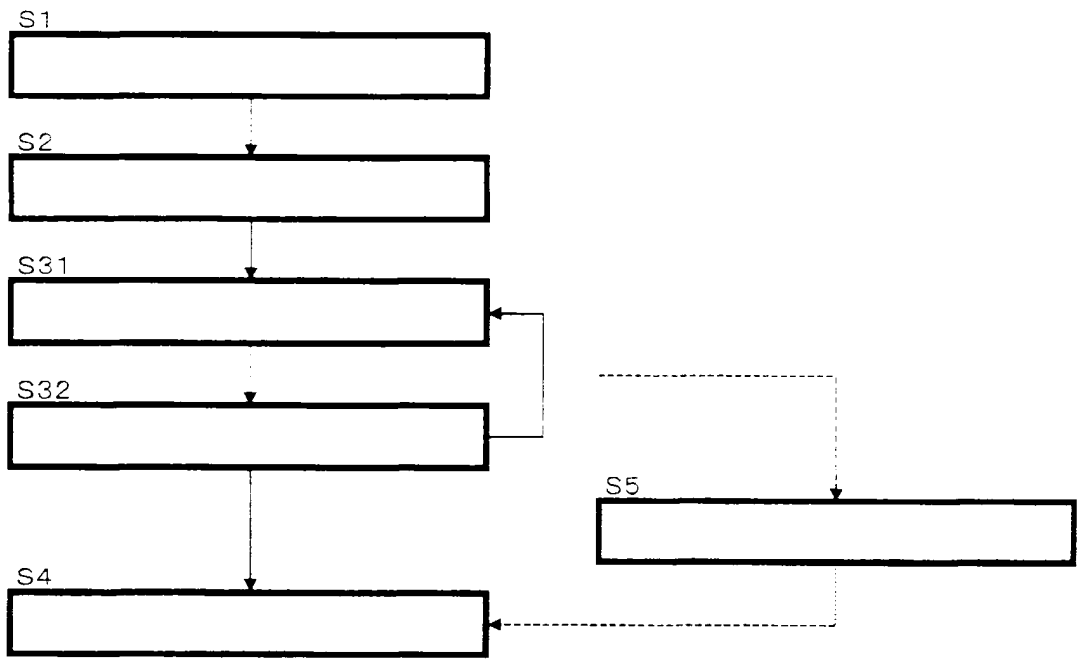
100年8月19日修正替換頁



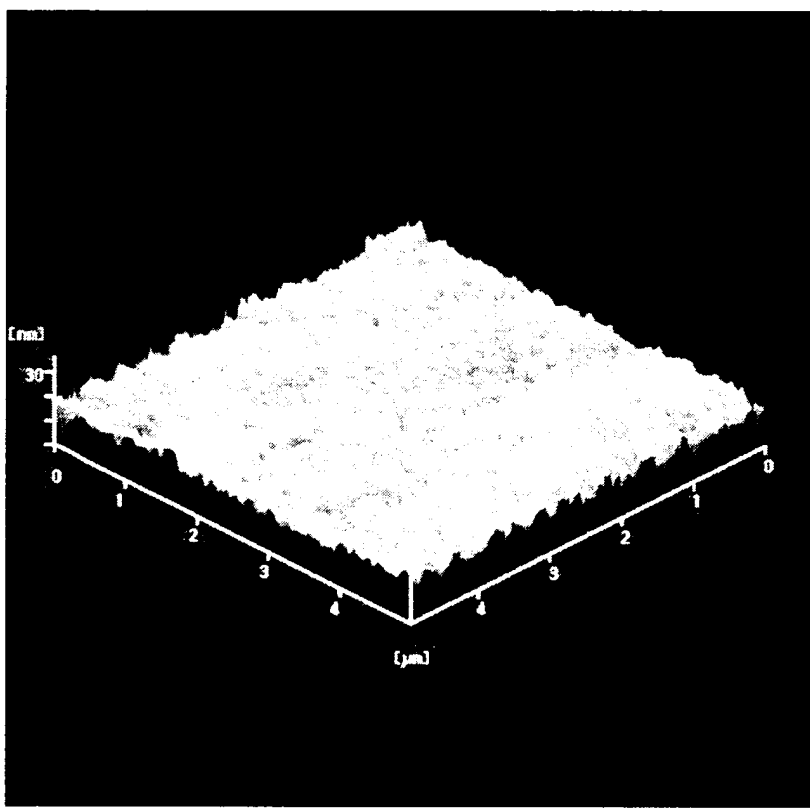
第 6 圖



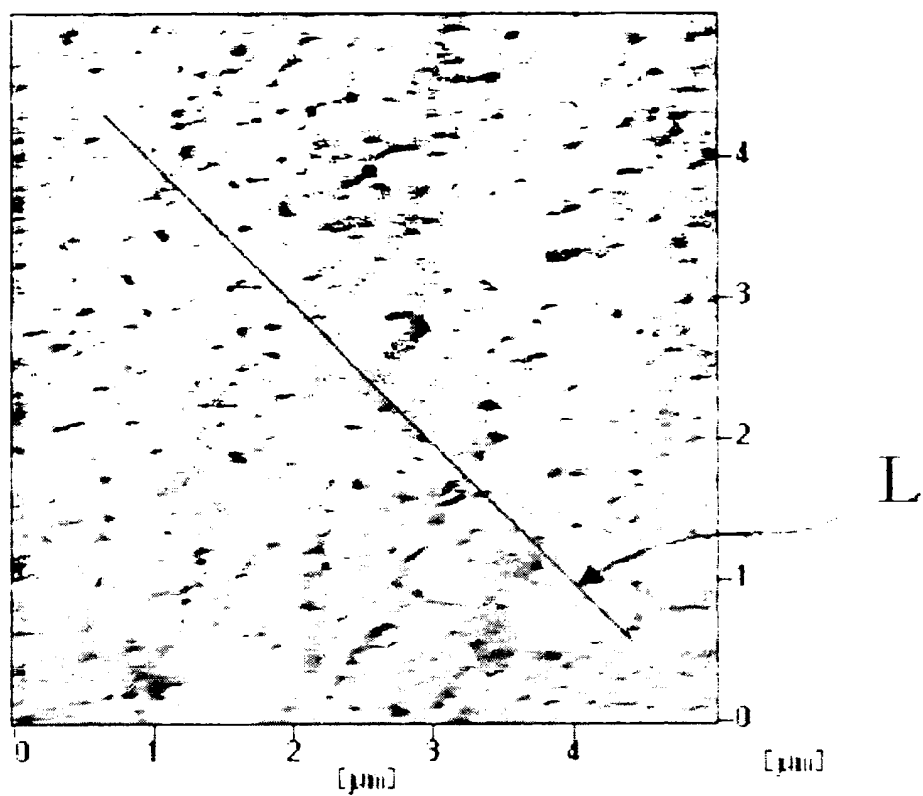
第 7 圖



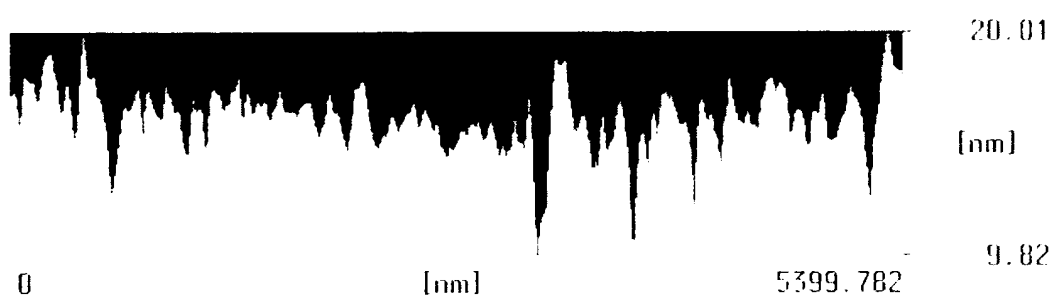
第 8 圖



第 9 圖



第 10 圖



第 11 圖

100年8月19日修正替換頁

#### 四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第 (7) 圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

S1~成膜的前準備

S2~第一照射(前照射)

S3~第一成膜(離子助鍍)

S5~第二照射(後照射)

S4~第二成膜(阻抗加熱蒸鍍)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

#### 六、發明說明：

##### 【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於一種成膜方法。

##### 【先前技術】

在玻璃或塑膠等的基板表面，具有既定方向的筋狀的微細的凹凸面，形成深度 10~400nm 的缺陷，之後在上述微細的凹凸面上形成既定成分的撥油性膜，而製造撥油性產品的方法是已知的(專利文獻 1)。

##### [專利文獻]

專利文獻 1：特開平 9-309745 號公報

##### 【發明內容】

##### [發明所欲解決的問題]

在此種撥油性物品的撥油性膜的表面附著指紋等的油份時，以擦拭布等擦拭該油份。

以專利文獻 1 的方法所形成的撥油性物品中，在基板