(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3899597号

(P3899597)

(45)発行日　平成19年3月28日(2007.3.28)　(24)登録日　平成19年1月12日(2007.1.12)

(51)Int.Cl.			F I		
H05H	1/24	(2006.01)	H05H	1/24	
H05H	1/46	(2006.01)	H05H	1/46	M
C23F	4/00	(2006.01)	C23F	4/00	Z
H01L	21/027	(2006.01)	H01L	21/30	572A
H01L	21/3065	(2006.01)	H01L	21/302	101B

請求項の数 8　(全 26 頁)

(21)出願番号　特願平9-169010
(22)出願日　平成9年6月25日(1997.6.25)
(65)公開番号　特開平10-275698
(43)公開日　平成10年10月13日(1998.10.13)
審査請求日　平成14年12月25日(2002.12.25)
(31)優先権主張番号　特願平9-17200
(32)優先日　平成9年1月30日(1997.1.30)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000002369
セイコーエプソン株式会社
東京都新宿区西新宿２丁目４番１号
(74)代理人　100095728
弁理士　上柳　雅誉
(74)代理人　100107261
弁理士　須澤　修
(72)発明者　宮下　武
長野県諏訪市大和３丁目３番５号　セイコーエプソン株式会社内
(72)発明者　宮島　弘夫
長野県諏訪市大和３丁目３番５号　セイコーエプソン株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】大気圧プラズマ生成方法および装置並びに表面処理方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

誘電体により形成した大気圧又はその近傍の圧力下にあるプラズマ生成領域に放電用ガスを導入し、前記誘電体を挟んで設けた接地電極と電極との間に電圧を印加して、プラズマを発生させる大気圧プラズマ生成方法において、

前記電極は、低周波用の第１電極と高周波用の第２電極とからなり、

前記放電ガスを導入するための希ガス供給ヘッドと表面処理用ガス供給ヘッドを用意し、

前記放電ガスの流路最上流に、前記希ガス供給ヘッドを設け、該希ガス供給ヘッドの下流に前記低周波用の第１電極を設け、前記低周波用の第１電極の下流に前記表面処理用ガス供給ヘッドを設け、該表面処理用ガス供給ヘッドの下流に前記高周波用の第２電極を設け、

前記希ガス供給ヘッドから希ガスを供給し、前記低周波電極と前記接地電極間に通電してプラズマを立ち上げるトリガガスを得るとともに、

前記トリガガスの流れに、前記表面処理用ガス供給ヘッドから表面処理用ガスを供給して、前記高周波電極と前記接地電極との間に通電してプラズマを発生させ、

その後、前記希ガスの供給を停止することを特徴とする大気圧プラズマ生成方法。

【請求項２】

プラズマ生成領域を形成する誘電体と、大気圧又はその近傍の圧力下にある前記プラズマ生成領域に表面処理用ガスを供給する第１ガス供給手段と、大気圧又はその近傍の圧力

下にある前記プラズマ生成領域に、希ガスを供給する第２ガス供給手段と、前記誘電体を挟んで設けた接地電極と高周波用の第１電極及び接地電極と低周波用の第２電極と、前記接地電極と前記第１電極と、前記接地電極と前記第２電極との間に高周波電圧を印加する電源と、前記プラズマ生成領域にプラズマが発生したことを検知するプラズマ検出手段と、このプラズマ検出手段の検出信号に基づいて前記第２ガス供給手段を制御し、前記プラズマ生成領域への前記希ガスの供給を停止する制御手段とを有し、

前記表面処理用ガス流路の上流から、前記第２ガス供給手段、前記第２電極、前記第１ガス供給手段、前記第１電極の順にガス供給手段と電極を設けたことを特徴とする大気圧プラズマ生成装置。

【請求項３】

請求項２において、

前記制御手段は、前記希ガスによるプラズマの発生後に、前記第１ガス供給手段を制御して前記プラズマ生成領域に前記表面処理用ガスを供給することを特徴とする大気圧プラズマ生成装置。

【請求項４】

プラズマ生成領域を形成する誘電体と、大気圧又はその近傍の圧力下にある前記プラズマ生成領域に表面処理用ガスを供給する第１ガス供給手段と、希ガスを供給する第２ガス供給手段と、前記誘電体を挟んで設けた接地電極と高周波用の第１電極及び接地電極と低周波用の第２電極と、前記接地電極と前記第１電極と、前記接地電極と前記第２電極との間に電圧を印加し、プラズマを発生させる電源とを有し、

前記表面処理用ガス流路の上流から、前記第２ガス供給手段、前記第２電極、前記第１ガス供給手段、前記第１電極の順にガス供給手段と電極を設け、

さらに、大気圧又はその近傍の圧力下にある前記プラズマ生成領域に電子又はガス状の活性種を供給するトリガ供給手段を有することを特徴とする大気圧プラズマ発生装置。

【請求項５】

請求項２乃至４のいずれかにおいて、

前記電源に接続した前記電極を取り付けた前記誘電体には、前記電源に接続した電極を覆ってカバーが設けてあり、このカバー内に空気より放電しにくい流体が注入してあることを特徴とする大気圧プラズマ生成装置。

【請求項６】

請求項５において、

前記電源に接続した電極と前記カバーの内面との距離は、前記プラズマ生成領域の放電ギャップより大きくしてあることを特徴とする大気圧プラズマ生成装置。

【請求項７】

請求項１に記載の大気圧プラズマ生成方法によりプラズマを生成し、プラズマによって生成された活性種を被処理体に照射して前記被処理体の表面の有機物を除去する表面処理方法おいて、

前記表面処理用ガス又は放電用ガスが酸素ガスであることを特徴とする表面処理方法。

【請求項８】

請求項１に記載の大気圧プラズマ生成方法によりプラズマを生成し、プラズマによって生成された活性種を被処理体に照射して前記被処理体の表面をエッチングする表面処理方法おいて、

前記表面処理用ガス又は放電用ガスが四フッ化炭素ガスであることを特徴とする表面処理方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、プラズマを発生させるプラズマ生成方法に係り、特に被処理体の表面を処理するプラズマを大気圧下において発生させる大気圧プラズマ生成方法及び装置並びに表面処理方法に関する。

【０００２】
【従来の技術】
従来、有機物の除去方法として、真空中において酸素プラズマを形成し、生成された酸素ラジカルにより半導体基板等に塗布した有機物すなわちレジストを酸化し、ガス化して除去するアッシング処理や、大気圧下においてコロナ放電などによって生成されたオゾンを用いて除去するアツシング処理、あるいはＵＶ（紫外線）を用いて有機物を分解し、除去する処理が知られている。
【０００３】
ところが、真空プラズマを用いたアツシングによる有機物除去方法は、真空容器や排気ポンプ等を要するため、装置が大型化・複雑化し、しかも高価で処理コストが上昇するとともに、生産性においても、真空排気を行う必要が有り処理可能な数量が制限されるという課題を有する。
【０００４】
また、大気圧下でヘリウムを用いない放電処理として知られているコロナ放電処理や無声放電処理は、数十Ｈｚから数十ｋＨｚの周波数で且つ十数ｋＶまで昇圧された高電圧を印加して放電させオゾンを生成し、その酸化力により有機物を除去するものであるが、本方法では、酸素の活性種に比べオゾンの酸化力が小さいため、有機物の除去処理の高速化が困難である。
【０００５】
これに対し、こうした課題を解決するために、例えば特開平０７一２４５１９２号公報で公開されているように、比較的安価で生産性を向上させる手段として大気圧またはその近傍の圧力で形成されるプラズマにより処理する方法が提案されている。そして、特開平０７－２４５１９２号公報では、モールド樹脂封入前に被処理体のＩＣとモールド樹脂との密着性を向上させるために、ＩＣに付着している有機物を除去し、濡れ性を向上させる表面処理が開示されている。上述のアッシング処理及び表面処理で、大気圧プラズマを生成する際に用いられるプラズマ生成用ガスとしては、放電し易いガス、例えば放電開始電圧の低いヘリウムガスを用いる事が知られており、さらにはアツシングを行うためにプラズマ生成ガスと共に酸素を添加することが知られている。
【０００６】
大気圧プラズマによる表面処理の手法としては、被処理体を直接プラズマに晒す直接放電処理方式と、被処理体をプラズマに直接晒さず、プラズマにより生成された活性種等を被処理体に照射する間接放電処理方式がある。
【０００７】
直接放電型処理方式では、処理の高速化が望めるがプラズマダメージに起因した被処理体の破壊や特性シフト等が生じやすい。特に、被処理体の被処理面が金属であると、突起部に放電が集中しやすく被処理面が均一に処理できなくなる。これに対し間接放電処理方式では、被処理体が放電に晒されないため上述したプラズマダメージは生じない。
【０００８】
【発明が解決しようとする課題】
ところで、放電中で生成された活性種には寿命が有り、この寿命が比較的短いため、間接放電処理方式の場合、被処理体をプラズマ発生部より離れた位置に設置すると、被処理体に照射できる活性種の数が減少し処理効率が大幅に低下するという問題点を有する。
【０００９】
また、間接放電処理方式で、高速処理を行うためには、ヘリウムガスを大量に使用しなければならない。これは、ヘリウムガスが比較的容易に放電するガスであると共に、放電中に生成した活性種をより多く被処理体に輸送するための輸送ガスとしても働くためである。この場合には、ヘリウムガスは単位容量当たりのコストが高く、大量に使用することによりランニングコストが高くなるという問題点を有する。
【００１０】
一般的に、プラズマの密度が高いほど処理速度が向上することが知られている。放電中の

プラズマ密度は印加される電圧の周波数にも依存し、周波数が高いほど高密度のプラズマが得られると言われている。これは、周波数が高いほど電子の振動が活発になり、気体との衝突確率が上がり電離頻度が高まるためと考えられる。しかしながら、大気圧下、ヘリウムガスを用いず、他の反応性ガスを数ＭＨｚ以上の周波数を用いて放電を開始させることは極めて困難てある。これは、例えば窒素ガス、酸素ガスなどの反応性ガスの放電開始電圧が、パッシェンの放電理論から示されるように、ヘリウムガスに比べ大気圧下における火花電圧が極めて大きいことにも起因する。窒素ガスの場合、１ｍｍ程度の電極間距離においては、放電を開始させるには数ｋＶから十数ＫＶ程度が必要である。このように、ヘリウムを使わず周波数の高い放電の開始が困難であることから、大気圧プラズマを生成する場合、プラズマ生成ガス（放電用ガス）の組成は、全体の９０％以上を放電開始電圧の小さいヘリウムガス、残りの１０％以下を酸素ガスなどの反応ガスとなっており、反応ガスのみを用いたアツシングや濡れ性の改善処理の高速化が困難であるという課題がある。このため、高価なヘリウムガスを大量に使用することになり、処理コストを低減することが困難となっている。

【００１１】

また、以上述べた表面処理方法における有機物除去に際しては、かならず酸素を用いている。このため、被処理体上の有機物の除去と同時に被処理体の表面が酸化されてしまうという課題がある。したがって、極度に表面酸化を問題とする被処理体においては、前述の処理方法を用いた有機物の除去は困難である。

【００１２】

また、酸素を用いているため、オゾン処理以外の処理方法においてもオゾンの生成は避けられない。周知のとおり、オゾンが人体に対して有害性をもつことから、特に高濃度のオゾン発生に対しては除害等の安全対策が必要となる。

【００１３】

また、大気圧プラズマ処理は、真空プラズマに比べ大気開放で使用できるため場所を選ばずに設置できるという利便性があるが、酸素を大量に使用する条件下では、処理室内に着火源となりやすいリレー等の電装系や可燃物が設置されていると酸素濃度が高くなり発火の危険性がある。したがって、オゾンと同様、安全対策が必要てあり、装置の設置場所の制約のみならず、装置コスト上昇といった課題を有する。

【００１４】

本発明は、以上の課題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、ヘリウムガスなどの希ガスの使用量を大幅に減少することができ、且つ大気圧下でプラズマを容易に生成できるようにすることにある。

【００１５】

また、本発明の目的は、希ガスを使用することなく大気圧下でプラズマを生成できるようにすることにある。

【００１６】

さらに、本発明の目的は、プラズマ処理時の有機物除去処理速度、表面の濡れ性処理速度、エッチング速度などの表面処理速度の向上を目的としている。

【００１７】

さらに、本発明は、処理に用いるガスのランニングコストの低減、さらには酸素を用いない新たな有機物除去手段を提供することで新たなプロセスを提案できる表面処理方法を提供することにある。

【００１８】

【課題を解決するための手段】

上記の目的は、以下の本発明により達成される。即ち、本発明に係る大気圧プラズマ生成方法は、誘電体により形成した大気圧又はその近傍の圧力下にあるプラズマ生成領域に放電用ガスを導入し、前記誘電体を挟んで設けた第１電極と第２電極とに高周波電圧を印加してプラズマを発生させる大気圧プラズマ生成方法において、希ガスと表面処理用ガスとの混合ガスを前記プラズマ生成領域に供給してプラズマを発生させ、その後、前記希ガス

の供給を停止することを特徴とする。

【００１９】

また、本発明に係る大気圧プラズマ生成方法は、誘電体により形成した大気圧又はその近傍の圧力下にあるプラズマ生成領域に放電用ガスを導入し、前記誘電体を挟んで設けた接地電極と第１電極と第２電極とに高周波電圧を印加してプラズマを発生させる大気圧プラズマ生成方法において、希ガスを前記プラズマ生成領域に供給してプラズマを発生させ、その後、表面処理用ガスを前記プラズマ生成領域に供給して表面処理用ガスによるプラズマを生成するとともに、前記希ガスの供給を停止することを特徴とする。

【００２０】

前記表面処理用ガスは酸素ガス又は四フッ化炭素ガスのいずれかであることが好ましい。また、前記トリガガスはヘリウムガスであることが好ましい。

【００２１】

また、本発明に係る大気圧プラズマ生成方法は、誘電体により形成した大気圧又はその近傍の圧力下にあるプラズマ生成領域に放電用ガスを導入し、前記誘電体を挟んで設けた接地電極と第１電極と第２電極とに高周波電圧を印加してプラズマを発生させる大気圧プラズマ生成方法において、少なくとも前記プラズマ生成領域での放電開始時に、前記プラズマ生成領域に電子又はガス状の活性種を前記放電用ガスとともに供給してプラズマを発生させることを特徴とする。電子又は活性種は、加熱したフィラメントから放出される熱電子や電子銃から放射された電子、さらにはコロナ放電を発生させて生成した電子や活性種を用いてよい。

【００２２】

前記放電用ガスは、酸素ガス、四フッ化炭素ガス又はこれらの１つと希ガスとの混合ガスであることが好ましい。

【００２３】

また、本発明に係る大気圧プラズマ生成方法は、前記プラズマの発生後に、前記電子又は活性種の供給を停止することを特徴とする。電子又は活性種は、プラズマの発生後も継続して供給してもよい。

【００２４】

前記高周波電圧は、周波数が４００ｋＨｚ～１００ＭＨｚであることが好ましい。

【００２５】

上記の大気圧プラズマ生成方法を実施する大気圧プラズマ生成装置は、プラズマ生成領域を形成する誘電体と、大気圧又はその近傍の圧力下にある前記プラズマ生成領域に表面処理用ガスを供給する第１ガス供給手段と、大気圧又はその近傍の圧力下にある前記プラズマ生成領域に、希ガスを供給する第２ガス供給手段と、前記誘電体を挟んで設けた接地電極と第１電極及び第２電極と、この接地電極と第１電極と第２電極との間に高周波電圧を印加する高周波電源と、前記プラズマ生成領域にプラズマが発生したことを検知するプラズマ検出手段と、このプラズマ検出手段の検出信号に基づいて前記第２ガス供給手段を制御し、前記プラズマ生成領域への前記希ガスの供給を停止する制御手段とを有することを特徴とする。

【００２６】

前記制御手段は、前記希ガスによるプラズマの発生後に、前記第１ガス供給手段を制御して前記プラズマ生成領域に前記表面処理用ガスを供給しても良い。

また、本発明に係る大気圧プラズマ生成装置は、プラズマ生成領域を形成する誘電体と、大気圧又はその近傍の圧力下にある前記プラズマ生成領域に放電用ガスを供給するガス供給手段と、大気圧又はその近傍の圧力下にある前記プラズマ生成領域に電子又はガス状の活性種を供給するトリガ供給手段と、前記誘電体を挟んで設けた接地電極と第１電極及び第２電極と、この接地電極と第１電極と第２電極との間に高周波電圧を印加し、プラズマを発生させる高周波電源とを有することを特徴とする。

【００２７】

また、本発明に係る大気圧プラズマ生成装置は、プラズマ生成領域を形成する誘電体と

、大気圧又はその近傍の圧力下にある前記プラズマ生成領域に放電用ガスを供給するガス供給手段と、大気圧又はその近傍の圧力下にある前記プラズマ生成領域に電子又はガス状の活性種を供給するトリガ供給手段と、前記誘電体を挟んで設けた接地電極と第１電極及び第２電極と、この接地電極と第１電極と第２電極との間に高周波電圧を印加し、プラズマを発生させる高周波電源と、前記プラズマ生成領域にプラズマが発生したことを検知するプラズマ検出手段と、このプラズマ検出手段の検出信号に基づいて、前記トリガ供給手段を制御して前記電子又は活性種の供給を停止する制御手段とを有することを特徴とする。

【００２８】

前記高周波電源の出力する高周波電圧は、周波数が４００ｋＨｚ～１００ＭＨｚであることが好ましい。

【００２９】

また、前記高周波電源に接続した前記電極を取り付けた前記誘電体には、前記高周波電源に接続した電極を覆ってカバーが設けてあり、このカバー内に空気より放電しにくい流体が注入してあることが好ましい。

【００３０】

前記空気より放電しにくい流体は四フッ化炭素ガスであることが好ましい。また、前記誘電体には前記カバーの内部と前記プラズマ生成領域とを連通する孔が形成され、この孔を介して前記カバー内に注入された四フッ化炭素ガスを前記プラズマ生成領域に供給することが好ましい。

【００３１】

また、前記高周波電源に接続した電極と前記カバーの内面との距離は、前記プラズマ生成領域の放電ギャップより大きくしてあることが好ましい。

また、本発明に係る表面処理方法は、大気圧又はその近傍の圧力下で、一対の誘電体により形成されたセルと、前記誘電体を挟んだ接地電極と第１電極及び第２電極から構成され、前記セル内に放電用ガスを導入し、前記接地電極と前記第１電極及び第２電極間に高周波電圧を印加することでプラズマを生成し、プラズマによって生成された活性種を被処理体に照射処理して前記被処理体の表面の有機物を除去する表面処理方法において、前記放電用ガスは、窒素及び酸素を含むガスであり、窒素の酸素に対する混合率＝（窒素流量／（窒素流量十酸素流量））×１００が９９％以上であることを特徴とする。

【００３２】

また、本発明に係る表面処理方法は、大気圧又はその近傍の圧力下で、一対の誘電体により形成されたセルと、前記誘電体を挟んだ接地電極と第１電極及び第２電極から構成され、前記セル内に放電用ガスを導入し、前記接地電極と前記第１電極及び第２電極間に高周波電圧を印加することでプラズマを生成し、プラズマによって生成された活性種を被処理体に照射処理して前記被処理体の表面を親水化する表面処理方法において、前記放電用ガスは、窒素及び酸素を含むガスであり、窒素の酸素に対する混合率＝（窒素流量／（窒素流量十酸素流量））×１００が９９％以上であることを特徴とする。

【００３３】

また、本発明に係る表面処理方法は、上記において、前記プラズマを継続的に生成する放電維持手段が１ＭＨｚ～１００ＭＨｚの高周波電圧を印加することであることを特徴とする。

【００３４】

また、本発明に係る表面処理方法は、上記において、電極に前記放電維持手段と、５０ｋＨｚ以下の高電圧印加手段を併設し、前記高電圧印加手段を前記放電維持手段に重畳して印加し、放電開始後、前記放電維持手段単独または前記放電維持手段に前記高電圧印加手段を重畳して用いることを特徴とする。

また、放電開始前に予め前記誘電体の放電面を加熱することが好ましい。

【００３５】

また、本発明に係る表面処理方法は、大気圧又はその近傍の圧力下で、一対の誘電体に

より形成されたセルと、前記誘電体を挟んだ接地電極と第１電極及び第２電極から構成され、前記セル内に放電用ガスを導入し、前記接地電極と前記第１電極及び第２電極間に電圧を印加することでプラズマを生成し、プラズマによって生成された活性種を被処理体に照射処理する表面処理方法において、少なくともプラズマ生成開始までの所定の期間、前記第１電極及び前記第２電極間に複数の異なる周波数を有する電圧を重畳して印加することを特徴とする。

【００３６】

前記複数の異なる周波数を有する電圧は、少なくとも、１ＭＨｚ～１００ＭＨｚの第１電圧源及び５０ｋＨｚ以下の第２電圧源から供給されるものであることが好ましい。

また、本発明に係る表面処理方法は、誘電体により形成したプラズマ生成領域に大気圧又はその近傍の圧力下で放電用ガスを導入し、前記誘電体を挟んで設けた接地電極と第１電極と第２電極とに高周波電圧を印加してプラズマを生成し、プラズマによって生成された活性種を被処理体に照射して前記被処理体の表面の有機物を除去する表面処理方法において、前記プラズマ生成領域に希ガスと酸素ガスとの混合ガスを供給してプラズマを発生させ、その後、希ガスの供給を停止して酸素ガスによるプラズマを生成することを特徴とする。

【００３７】

また、本発明に係る表面処理方法は、誘電体により形成した大気圧又はその近傍の圧力下にあるプラズマ生成領域に放電用ガスを導入し、前記誘電体を挟んで設けた接地電極と第１電極と第２電極とに高周波電圧を印加してプラズマを生成し、プラズマによって生成された活性種を被処理体に照射して前記被処理体の表面の有機物を除去する表面処理方法において、前記プラズマ生成領域に希ガスを供給してプラズマを発生させたのち、前記プラズマ生成領域に酸素ガスを供給して酸素ガスによるプラズマを生成するとともに、前記希ガスの供給を停止することを特徴とする。

【００３８】

また、本発明に係る表面処理方法は、誘電体により形成した大気圧又はその近傍の圧力下にあるプラズマ生成領域に放電用ガスを導入し、前記誘電体を挟んで設けた接地電極と第１電極と第２電極とに高周波電圧を印加してプラズマを生成し、プラズマによって生成された活性種を被処理体に照射して前記被処理体の表面の有機物を除去する表面処理方法において、電子又はガス状の活性種を酸素ガス又は酸素ガスと希ガスとの混合ガスからなる放電用ガスとともに前記プラズマ生成領域に供給してプラズマを生成させることを特徴とする。

【００３９】

また、本発明に係る表面処理方法は、誘電体により形成したプラズマ生成領域に大気圧又はその近傍の圧力下で放電用ガスを導入し、前記誘電体を挟んで設けた接地電極と第１電極と第２電極とに高周波電圧を印加してプラズマを生成し、プラズマによって生成された活性種を被処理体に照射して前記被処理体の表面をエッチングする表面処理方法において、前記プラズマ生成領域に希ガスと四フッ化炭素ガスとの混合ガスを供給してプラズマを発生させ、その後、希ガスの供給を停止して四フッ化炭素ガスによるプラズマを生成することを特徴とする。

【００４０】

また、本発明に係る表面処理方法は、誘電体により形成した大気圧又はその近傍の圧力下にあるプラズマ生成領域に放電用ガスを導入し、前記誘電体を挟んで設けた接地電極と第１電極と第２電極とに高周波電圧を印加してプラズマを生成し、プラズマによって生成された活性種を被処理体に照射して前記被処理体の表面をエッチングする表面処理方法において、前記プラズマ生成領域に希ガスを供給してプラズマを発生させたのち、前記プラズマ生成領域に四フッ化炭素ガスを供給して四フッ化炭素ガスによるプラズマを生成するとともに、前記希ガスの供給を停止することを特徴とする。

【００４１】

また、本発明に係る表面処理方法は、誘電体により形成した大気圧又はその近傍の圧力

下にあるプラズマ生成領域に放電用ガスを導入し、前記誘電体を挟んで設けた接地電極と第１電極と第２電極とに高周波電圧を印加してプラズマを生成し、プラズマによって生成された活性種を被処理体に照射して前記被処理体の表面をエッチングする表面処理方法において、電子又はガス状の活性種を四フッ化炭素ガス又は四フッ化炭素ガスと希ガスとの混合ガスからなる放電用ガスとともに前記プラズマ生成領域に供給してプラズマを発生することを特徴とする。

【００４２】

また、本発明に係る表面処理方法は、上記において、前記プラズマの発生後に、前記電子又は活性種の前記プラズマ生成領域への供給を停止することを特徴とする。

【００４３】

また、本発明に係る表面処理方法は、上記において、前記高周波電圧は、周波数が４００ｋＨｚ～１００ＭＨｚであることを特徴とする。

【００４４】

【作用】

上記のごとく構成した本発明においては、プラズマを立上げるときにだけ高価な希ガスを使用し、プラズマが立上がったのちは希ガスの供給を停止するようにしているため、希ガスの使用量を大幅に削減することができ、大気圧プラズマを安価に得ることができ、安価な大気圧プラズマを用いた表面処理を行うことができる。表面処理用ガスとしては、レジストなどの有機物を酸化除去する場合には酸素ガス、半導体基板のエッチングなどの場合には四フッ化炭素ガスを用いることができる。

【００４５】

また、プラズマ生成領域に電子又は活性種を供給してグロー放電を生じやすくしているため、希ガスに対する酸素ガスや四フッ化炭素ガスなどの混入量を多くしたり、希ガスを用いずに酸素ガスや四フッ化炭素ガスのみによりグロー放電を発生させてプラズマを生成することができ、希ガスの使用量を削減できて大気圧プラズマの生成コストを削減することができる。放電用ガスとしては、酸素ガス、四フッ化炭素ガス又はこれらの１つと希ガスとの混合ガスを用いることができる。また、プラズマが発生したのちは、適正な処理条件が得られるように、電子又は活性種の供給を停止してよし、継続して供給してもよい。

【００４６】

上記の大気圧プラズマ生成方法において、高周波電圧の周波数は、カットオフ周波数以上、４００ｋＨｚ～１００ＭＨｚ、望ましくは４００ｋＨｚ～４０ＭＨｚ程度以下にすると、プラズマ生成領域の電子が電極に衝突することによるコロナ放電（ストリーマ放電）への移行を防止することができる。周波数が４００ｋＨｚより低くなると、電極に衝突する電子の数が多くなり、コロナ放電を生じやすい。

また、周波数が１００ＭＨｚを超えるような高周波になると、電子の移動距離が短くなって電界による充分なエネルギーが得られず、プラズマの発生、維持が困難になる。

【００４７】

そして、本発明における大気圧プラズマ生成装置によれば、プラズマの立上げるときだけ希ガスを使用し、その後は希ガスを用いずに大気圧プラズマを容易に生成することができる。

【００４８】

また、プラズマ生成領域に電子又は活性種を供給するため、希ガスに比較的多量の酸素ガスや四フッ化炭素ガスを混入して、もしくは希ガスを用いずに大気圧プラズマを生成することができる。

【００４９】

また、高周波電源に接続した電極をカバーで覆って空気より放電しにくい流体を注入すると、希ガスを用いないためにより高い電圧する場合であっても、沿面放電を確実に防止することができる。そして、空気より放電しにくい流体を四フッ化炭素ガスとし、カバー内に注入した四フッ化炭素ガスを誘電体に設けた孔を介してプラズマ生成領域に供給してプラズマを発生させるようにすると、沿面放電を避けつつカバーを放電用ガスの供給路とし

て利用することができ、装置の小型化、簡素化を図ることができる。さらに、カバーの内面と電極との間隔を放電ギャップより大きくすると、カバーと電極との放電を確実に防止することができる。

【００５０】

そして、本発明における表面処理方法によれば、以下のような効果が得られる。

窒素ガスを用いて有機物の除去高速化や表面の濡れ性改善処理の高速化が可能になるので、表面酸化が問題となる被処理体への処理や、酸素雰囲気中では発火等危険性の高い雰囲気での被処理体の有機物が除去可能となる。

【００５１】

また、数ＭＨｚ以上の放電を用いるため、高密度の窒素プラズマが形成でき、さらに有機物の除去あるいは濡れ性処理の高速化が可能となる。また、数ＭＨｚ以上の高周波電圧にて、ヘリウムガスを用いずとも大気圧下で、窒素ガス等の反応性ガス単体での放電が可能になる。これにより高密度の窒素プラズマが生成でき処理の高速化が図れるとともに、安価な窒素ガスを用いることができるので、ランニングコストが低減できる。

【００５２】

また、放電開始と放電維持の機能が別れており、それぞれ独立して制御出来る。放電開始時の電圧は、放電維持時の電圧にくらべ高いことが知られており、放電開始時と放電維持時の機能が別れることで適正且つ効率のよい電圧をそれぞれ選択できる。ヘリウムガスを用いずに単体のガスのみでは、大気圧下において数十Ｈｚから数十ｋＨｚの範囲で高電圧のみしか放電が開始でなかった窒素ガスでも、放電開始時のみ高電圧を用い、放電維持時には高周波電圧に切り替えることで、容易に、数ＭＨｚ以上の高周波放電が開始でき、処理速度を高めることができる。

【００５３】

また、放電面を予め暖めておくことで、電極表面から二次電子の放出性を高めることができ、従来、大気圧下において数十Ｈｚから数十ｋＨｚの範囲で高電圧のみしか放電が開始できなかった窒素ガスでも、放電のトリガー時の二次電子または熱電子により放電が容易に得られるようになる。

【００５４】

また、印加する電圧を放電開始機能及び放電維持機能との２つの役割に分割し、適切な電圧を選択でき、処理方法の最適化等を図ることが可能となる。

【００５５】

また、放電開始電圧の高いガスに関しても、放電開始時に高電圧を印加し、放電維持時に高周波に切り替えることがことが可能となる。

【００５６】

さらに、プラズマの立上げ時にのみ希ガスを使用し、その後、酸素ガスのみによるプラズマを生成できるため、希ガスの使用量を大幅に削減することができ、酸素ガスを用いたアッシング処理のコストの低減と、処理速度の向上とを図ることができる。

【００５７】

そして、電子又はガス状の活性種を利用してプラズマを生成するようにしているため、希ガスをまったく用いることなく酸素ガスによるプラズマを生成でき、さらにコストの低減を図ることができる。また、希ガスを用いた場合でも、酸素ガスの混入量を大幅に増加させることができ、従来より大幅なコストの低減と処理速度の向上が図れる。

【００５８】

また、希ガスを用いずに四フッ化炭素ガス単独でのプラズマを生成でき、四フッ化炭素ガスによるエッチング処理コストの低減と、処理速度の向上とを図ることができる。

【００５９】

そして、プラズマの立上げ後にプラズマ生成領域への電子又は活性種の供給を停止して適正な処理条件を設定することができる。さらに、プラズマの生成を容易に行うことができ、しかも密度の高いプラズマが得られる。

【００６０】

【発明の実施の形態】
以下に、本発明に係る大気圧プラズマ生成方法及び装置並びに表面処理方法の実施の形態について、図面を参照して説明する。
【００６１】
図１は、本発明の第１の実施例に係る大気圧プラズマ生成装置の概略的な構成図である。
【００６２】
図１において、プラズマ生成装置は、下部が開口しているチャンバー２１の内部にプラズマ発生部が設けてある。プラズマ発生部は、供給された放電用ガスの流路２３を形成するため１ｍｍから３ｍｍ程度のギャップを形成した一対の板状の誘電体１と、一対の誘電体１を挟んで設けた第１電極、第２電極である一対の電極２ａ、２ｂから構成される。電極２ａ、２ｂは、ガス流路２３内でグロー放電を発生させてプラズマを生成するためのもので、両電極間がプラズマ生成領域２２となっている。そして、誘電体１は、実施例の場合、放電による温度上昇に起因する割れを防ぐため、石英ガラスを用いているが、セラミックなどを用いてもよい。
【００６３】
チャンバー２１の下部が被処理体８の表面処理を行う処理部となっていて、処理部に被処理体８を設置するステージ７が設けてある。このステージ７は、図１の矢印２４のように水平方向に移動可能であり、ステージ７を移動させることで被処理体８の上面全体を処理できるようにしてある。そして、誘電体１は、被処理体８に近い端面から被処理体８までの距離が１～２ｍｍ程度に保たれている。また、ガス流路２３は下端が開口し、下方を移動する被処理体８の表面にプラズマによって生成された活性種を照射できるようにしてある。
【００６４】
一方の電極２ｂは接地してあって、他方の電極２ａにはインピーダンス整合器６を介して高周波電源２５が接続してあり、両電極２ａ、２ｂ間に所定周波数（（４００ｋＨｚ～１００ＭＨｚ）の高周波電圧を印加できるようにしてある。また、チャンバー２１内の適宜の個所には、プラズマ検出手段である光センサ２６が配設してあって、プラズマ発生時のグロー放電による光を検出して検出信号を制御手段であるコントローラ２８に入力するようになっている。
【００６５】
チャンバー２１の上部には、中間チャンバー１２が設けてある。この中間チャンバー１２には、管路３０、３２を介して放電用ガスである酸素ガスを充填してある酸素ガスボンベ３４と、希ガスであるヘリウムガスを充填したヘリウムガスボンベ３６とが接続してある。そして、中間チャンバー１２とガス流路２３とは、チャンバー２１に形成したガス供給口１３によって連通していて、中間チャンバー１２に流入したヘリウムガスと酸素ガスとをガス流路２３に供給できるようにしてある。また、管路３０には、酸素ガスボンベ３４とともに第１ガス供給手段を構成している流量制御弁３８が設けてある。さらに、管路３２には、ヘリウムガスボンベ３６とともに第２ガス供給手段を構成している流量制御弁４０が設けてある。これらの流量制御弁３８、４０は、コントローラ２８によって開度が制御されるようにしてある。
【００６６】
このように構成したプラズマ生成装置による大気圧プラズマの生成は、次のごとくして行う。
【００６７】
ガス流路２３は、減圧せずに大気圧に保持してある。そして、コントローラ２８によって流量制御弁３８、４０を制御し、中間チャンバー１２の所定量の酸素ガスとヘリウムガスとを流入させ、その混合ガスをガス流路２３を介してプラズマ生成領域２２に供給する。プラズマ生成領域２２へのガスの供給量は、流量比で酸素ガスが２０％以下、ヘリウムガスが８０％以上であることが望ましい。具体的には、例えばガス流路２３の幅（誘電体１、１間の間隙）が２．２ｍｍ、奥行き（図１の紙面に直交した方向）が３８ｍｍである場

合、酸素ガスを１００ｃｃ／ｍｉｎ流したとすると、ヘリウムガスを４００ｃｃ／ｍｉｎ以上流す。その後、ガスを流した状態で電極２ａ、２ｂ間に高周波電圧を印加する。

【００６８】

本実施例の場合、印加した電圧の周波数は、４０．６８ＭＨｚであり、印加電圧がピークピーク（ｐｅａｋ－ｔｏ－ｐｅａｋ）値で約２．３ｋＶにおいてグロー放電が開始し、プラズマを発生することができた。

【００６９】

グロー放電が開始されると、放電に伴う光が光センサ２６によって検出され、検出信号がコントローラ２８に入力される。コントローラ２８は、光センサ２６の出力信号に基づいてグロー放電が開始され、プラズマが発生したことを検知すると、酸素ガスの流量を被処理体８の表面処理、例えば被処理体８の表面に存在しているレジストなど有機物の除去に必要な量に制御するとともに、ヘリウムガスの供給を停止する。これにより、酸素ガスのみでは生成しにくい酸素ガスのみによるプラズマを容易に生成することができる。これは、一度プラズマが発生すると、多量の電子がプラズマによって生成され、これらの電子が酸素ガスに衝突して酸素ガスの電離が容易に行われるようになるためと考えられる。

【００７０】

酸素ガスプラズマによる被処理体８の表面処理、例えば被処理体８の表面に存在する有機物を酸化して除去するアッシングの場合、上記のようにして発生させた酸素ガスプラズマにより生じる活性種を被処理体８の表面に照射する。

【００７１】

このように、本実施例においては、プラズマの発生時にのみヘリウムガスをトリガとして使用し、被処理体８の表面処理時には酸素ガスのみを使用したプラズマを生成できるため、高価なヘリウムガスの使用量を大幅に削減でき、アッシング処理のランニングコストの大幅な低減を図ることができる。しかも、酸素ガスのみによるプラズマであるため、活性種が大幅に増大してアッシング処理速度を大幅に向上することができる。例えば、従来、ヘリウムガスに流量比２％の酸素ガスを混入してプラズマを発生させてアッシングした場合、アッシング速度が数μｍ／ｍｉｎであったものが、酸素ガス１００％のプラズマによるアッシング速度を約１００μｍ／ｍｉｎにすることができる。

【００７２】

なお、上記の実施例においては、酸素ガスとヘリウムガスとを同時に流してプラズマを発生させる場合について説明したが、プラズマを立上げるときにヘリウムガスのみをプラズマ生成領域２２に供給し、ヘリウムガスによるプラズマが発生したのちに酸素ガスの供給を開始するとともに、ヘリウムガスの供給を停止するようにしてもよい。

【００７３】

前記実施例においては、光センサ２６をチャンバー２１の内部に配置した場合について説明したが、チャンバー２１にプラズマ生成領域２２を観察可能な透光部を形成し、その透光部に対面させて光センサ２６をチャンバー２１の外部に配置してもよい。このように光センサ２６をチャンバー２１の外部に設けると、光センサ２６が活性種に晒されることがなく、光センサ２６が損傷することがない。そして、前記実施の形態においては、プラズマ検出手段が光センサ２６である場合について説明したが、高周波電源２５に接続した回路の電流を検出したり、整合器６のインピーダンスの整合状態を検出してプラズマの発生を検知するようにしてもよい。そして、前記実施例においては、ヘリウムガスを用いた場合について説明したが、ネオンガスやアルゴンガスなどを用いてもよい。

【００７４】

また、四フッ化炭素ガスのプラズマによる被処理体８のエッチング処理や、エアプラズマによる被処理体８の表面に存在する汚染物質（例えば、有機物）の除去によるハンダや樹脂等の濡れ性の改善を図る場合、上記の酸素ガスによるプラズマの生成と同様にして四フッ化炭素ガスプラズマ、エアプラズマを得ることができる。

【００７５】

図２は、大気圧プラズマ生成装置の第２実施例のを示したもので、（１）が斜視図、（２

）が平面図、（３）が（２）のＡ－Ａ線に沿った断面図である。

【００７６】

図２において、プラズマ生成装置４２は、セル４４が石英ガラスなどの誘電体から形成してあって、中心部に矩形状のガス流路４６が設けてある。ガス流路４６は、実施例の場合、放電ギャップ（高さ）ｄが２．２ｍｍ、幅Ｂが３８ｍｍに形成してある。そして、セル４４の一端側上部には、第１ガス供給ヘッド４８が固定してある。

【００７７】

第１ガス供給ヘッド４８の内部とガス流路４６とは、セル４４に設けたガス流入口５０を介して連通していて、管路５２を介して第１ガス供給ヘッド４８に導かれたトリガガスをガス流路４６の一端側に供給できるようにしてある。そして、ガス流路４６に供給されたトリガガスは、同図（３）の矢印５４に示したように、反対側の吹出し口５６に向けて流れるようになっている。

【００７８】

セル４４の上面中央部には、トリガ供給手段を構成している低周波用電極５８がガス流路４６と直交させて設けてある。そして、低周波電極５８には、ローパスフィルタを介して低周波電源が接続してある（いずれも図示せず）。さらに、セル４４の上面には、第１電極である高周波電極６０が配設してある。この高周波電極６０は、プラズマを発生させるためのもので、低周波電極５８よりガス流の下流側に低周波電極５８と平行に配置してあって、インピーダンス整合器６を介して高周波電源２５に接続してある。また、高周波電極６０は、端部がセル４４の縁よりＤ（実施例の場合、約１０ｍｍ）だけ内側となるように配してあり、セル４４の側面をつたわった放電が生じないようにしてある。

【００７９】

高周波電極６０と低周波電極５８との間には、第２ガス供給ヘッド６２が設けてある。この第２ガス供給ヘッド６２は、管路６３を介して流入するヘリウムガスと酸素ガス又はヘリウムガスと四フッ化炭素ガスとの混合ガスからなる放電用ガスをガス流路４６に供給するためのもので、ガス流入口６４を介してガス流路４６と連通している。また、セル４４の下面には、少なくとも高周波電極６０から低周波電極５８にわたるように第２電極となる接地電極６６が設けてある。そして、ガス流路４６の高周波電極６０と対応した部分がプラズマ生成領域２２となっている。

【００８０】

このプラズマ生成装置によるプラズマの生成は、次のごとくして行う。

【００８１】

管路６３、第２ガス供給ヘッド６２を介して、ヘリウムガスと酸素ガス又はヘリウムガスと四フッ化炭素ガスとの混合ガスからなる放電用ガスをガス流路４６に供給するとともに、管路５２、第１ガス供給ヘッド４８を介して、放電用ガスと同じ組成のトリガガスをガス流路４６に供給する。そして、低周波電極５８と接地電極６６との間に低周波電圧（実施例の場合、９．７６ｋＨｚ、１０ｋＶ（（ピークピーク値））を印加するとともに、高周波電極６０と接地電極６６との間に高周波電圧（実施例の場合、周波数４０．６８ＭＨｚ）を印加する。

【００８２】

これにより、低周波電極５８に対応した部分のガス流路４６内にコロナ放電が発生し、トリガガスの一部が電離して電子が生成されるとともに、トリガガスが活性化される。これらの電子と活性種は、トリガガスと放電用ガスとの流れに乗って、プラズマを立上げるトリガとしてプラズマ生成領域２２に供給される。そして、電子は、プラズマ生成領域２２において高周波電界によりエネルギーを受けて活性種又は放電用ガス分子に衝突し、これら電離して電子を増大させてグロー放電が発生し、プラズマを生成する。高周波電極６０に印加する高周波電圧を下げることが可能であって、プラズマを容易に生成することができる。プラズマの発生によって生成された活性種は、吹出し口５６から本図に図示しない被処理体に照射し、アッシングやエッチングなどの表面処理に供することができる。

【００８３】

なお、上記実施例においては、酸素ガスとヘリウムガスとの混合ガス、又は四フッ化炭素ガスとヘリウムガスとの混合ガスを放電用ガス及びトリガがすとして使用した場合について説明したが、酸素ガス又は四フッ化炭素ガスのみを放電用ガス、トリガガスとして使用してもよい。さらに、エア単独又はヘリウムガスにエアを混入したものを放電用ガス、トリガガスとして使用してもよい。また、放電用ガスとして酸素ガス、四フッ化炭素ガス、エア又はこれらの１つとヘリウムガスとの混合ガスを用い、トリガ用ガスとしてヘリウムガスを用いてもよい。そして、上記のいずれの場合においても、適正な処理条件を得るために、グロー放電が発生してプラズマが立上がったならば、トリガガスの供給を停止するとともに、低周波電圧の印加を停止してもよい。また、四フッ化炭素ガスを使用する場合、四フッ化炭素ガスをバブリング装置において水中を通し、水分（H_2O）を含ませて使用してもよい。

【００８４】

図３と図４には、第２実施例のプラズマ生成装置４２を用いた大気圧プラズマの生成実験の結果が示してある。図３は、酸素ガス（O_2）の流量を１００ｃｃ／ｍｉｎに固定し、ヘリウムガス（Ｈｅ）の流量を変えたときのグロー放電開始時とグロー放電ＯＦＦ（消滅）時との高周波入力電力を示したものである。また、図４は、四フッ化炭素ガスの流量を５０ｃｃ／ｍｉｎに固定し、ヘリウムガスの流量を変えたときのグロー放電開始時とグロー放電ＯＦＦ時の高周波入力電力が示してある。

【００８５】

いずれの場合においても、ガス流路４６の放電ギャップｄ＝２．２ｍｍ、幅Ｂ＝３８ｍｍである。また、低周波電極５８に印加した低周波電圧は周波数が９．７６ｋＨｚ、電圧がピークピーク値で１０ｋＶ、高周波電極６０に印加した高周波電圧は周波数が４０．６８ＭＨｚであって、出力１ｋＷの高周波電源を使用している。

【００８６】

そして、図３においては、○が高周波（ＲＦ）電圧のみを印加した場合の放電開始時の入力電力値であり、●が高周波電圧のみを印加した場合の放電がＯＦＦしたときの入力電力値である。また、図中の×はグロー放電が発生しなかったこと示している。また、△は低周波電極５８に低周波（ＬＦ）電圧を印加し、高周波電極６０に高周波（ＲＦ）電圧を印加したときの、グロー放電開始時の高周波電極６０に供給した電力であり、▲は同じくグロー放電がＯＦＦするときの高周波電極６０に供給された電力である。

【００８７】

図３に示されているように、酸素ガスを１００ｃｃ／ｍｉｎ流し、高周波電圧のみを印加した場合、流量比で酸素ガスが２５％、ヘリウムガスが７５％（３００ｃｃ／ｍｉｎ）ではグロー放電が発生せず、プラズマの生成が行われなかった。しかし、酸素ガス１００ｃｃ／ｍｉｎに対してヘリウムガスを４００ｃｃ／ｍｉｎを流した場合、印加電圧が約２．３ｋＶでグロー放電が開始した。そして、酸素ガスに対するヘリウムガスの流量が多くなるのにしたがって、グロー放電の発生する電圧が低下するとともに、入力電力が低下する。また、グロー放電がＯＦＦする電力もヘリウムガスの流量が増加するのにともなって低下する。

【００８８】

一方、低周波電圧と高周波電圧とを併用した場合、図３に示されているように、ヘリウムガスの流量が３００ｃｃ／ｍｉｎ、すなわち流量比で酸素ガスが２５％、ヘリウムガスが７５％であってもグロー放電が発生し、プラズマを生成することができる。したがって、ヘリウムガスの使用量を削減できてアッシングの処理コストを低減できる。しかも、酸素ガスの混入量を増大することができるため、アッシング処理の速度を高めることができる。さらに、プラズマの発生後も低周波電極５８に低周波電圧を印加した状態で表面処理を行えば、グロー放電の維持電圧を下げることができるとともに、低周波電圧によって生成された活性種がプラズマによる活性種と重畳されるため、処理速度をさらに向上することができる。

【００８９】

図４においては、○が高周波（ＲＦ）電圧のみを印加したときのグロー放電開始時の入力電力値、●が高周波電圧のみを印加したときのグロー放電ＯＦＦ時の入力電力値である。そして、×は放電しなかったことを示す。また、△は低周波電極５８に低周波（ＬＦ）電圧を印加し、高周波電極６０に高周波（ＲＦ）電圧を印加したときの、グロー放電開始時の高周波電極６０に供給した電力であり、▲は同じくグロー放電がＯＦＦするときの高周波電極６０に供給された電力である。

【００９０】

図４に示されているように、四フッ化炭素ガスを５０ｃｃ／ｍｉｎ流した場合、ヘリウムガスの流量を４００ｃｃ／ｍｉｎにすると放電しない。そして、ヘリウムガスの流量が５００ｃｃ／ｍｉｎでは、高周波電圧の印加のみでもグロー放電を発生させることができ、ヘリウムガスの流量の増加に伴って入力電力が低下する。そして、低周波電圧と高周波電圧とを併用した場合、ヘリウムガスの流量が５００ｃｃ／ｍｉｎであっても、高周波電圧単独の時よりもより低い入力電力でもグロー放電をさせることができる。なお、処理用のガス（反応ガス）として四フッ化炭素ガスを使用する場合、フッ素による腐食を避けるため、誘電体はセラミックを用いることが望ましい。

【００９１】

なお、前記実施例においては、トリガとして低周波電圧を印加して生成した電子又は活性種を用いた場合について説明したが、加熱したフィラメンとから放射された熱電子、電子銃などから出射された電子やそれにより生じた活性種などをトリガとして使用してもよい。

【００９２】

図５は、第３実施例に係る大気圧プラズマ生成装置の断面図であって、図２に示したプラズマ生成装置４２の変形例を示したものである。すなわち、このプラズマ生成装置７０は、図２に示した第２ガス供給ヘッド６２を省略したもので、他の構成は図２に示したものと同様となっている。

【００９３】

この実施例に係るプラズマ生成装置７０は、ガス供給ヘッド４８を介してヘリウムガスと酸素ガス、又はヘリウムガスと四フッ化炭素ガスとの混合ガスからなる放電用ガスをガス流路４６に導入する。そして、放電用ガスを低周波電極５８に印加した低周波電圧によって電離又は活性化して電子や活性種を生成し、これらを高周波電極６０に対応したプラズマ生成領域２２にトリガとして供給し、プラズマを発生させるものである。このように構成することにより、プラズマ生成装置の簡素化を図ることができる。ヘリウムガスにエアを混入したガスを用いた場合も、同様にプラズマを発生させることができる。

【００９４】

なお、ガス供給ヘッド４８から酸素ガス、四フッ化炭素ガス又はエアを供給し、低周波電極５８に低周波電圧を印加するとともに、高周波電極に高周波電圧を印加して酸素ガス、四フッ化炭素ガス又はエア単独によるプラズマを発生させてもよい。

【００９５】

図６は、第４実施例に係る大気圧プラズマ生成装置の断面図である。この実施例のプラズマ生成装置７２は、セル４４がＴ字状に形成してあって、セル４４の水平部７４に第１ガス供給ヘッド４８と連通しているガス流路４６が設けてある。そして、セル４４の鉛直部７６には、ガス流路４６に接続させた第２流路７８が形成してある。また、鉛直部７６の上端部には、第２ガス供給ヘッド６２が取り付けてあって、第２ガス供給ヘッド６２に流入したトリガガスをガス流路４６に導けるようにしてある。さらに、鉛直部７６には、第２ガス供給ヘッド６２の下方の一側に低周波電極５８が配設してあるとともに、反対側の低周波電極５８と対応した位置に接地電極８０が取り付けてある。

【００９６】

このように構成したプラズマ生成装置７２によるプラズマの生成方法は、前記した第２実施例に係るプラズマ生成装置４２とほぼ同様である。すなわち、第２ガス供給ヘッド６２からトリガガスを導入するとともに、低周波電極５８に低周波電圧を印加して電子と活性

種とを生成してプラズマ生成領域２２に供給する。また、放電用ガスは、第１ガス供給ヘッド４８を介して第１ガス流路４６に供給する。そして、高周波電極６０に高周波電圧を印加してグロー放電を発生させてプラズマを生成する。なお、破線に示したように、低周波電極５８とともに、水平部７４にも低周波電極８２を設けて第１ガス供給ヘッド４８から供給された放電用ガスを電離または活性化させてもよい。

【００９７】

図７は、第５実施例であって、表面処理である有機物除去方法を実施する装置の概略構成図である。この装置は、プラズマ生成用ガスを供給するガス供給部と、プラズマを生成し活性なガスを形成するプラズマ発生部、及び活性化されたガスを吹き付け被処理体を処理する処理部から構成される。

【００９８】

ガス供給部は、極めて安価である圧縮空気より窒素を生成できる窒素生成器１１を備えている。窒素生成器１１のかわりに、市販の窒素ガスボンベ等から供給してもよい。窒素生成器１１からは、純度９９％以上の濃度の窒素ガスを数十ｌ／ｍｉｎ供給することが出来る。

【００９９】

プラズマ発生部は、供給されたガスの流路を形成するため１ｍｍから３ｍｍ程度のギャップを形成した一対の誘電体１と、一対の誘電体１で形成されたガスの流路内で放電を発生させるために設けられた、ガス流路を挟んだ一対の電極２ａ、２ｂから構成される。誘電体１は、放電による昇温に起因する割れを防ぐため、石英ガラスを用いている。

【０１００】

処理部は、被処理体８を設置するステージ７から構成され、ステージ７は水平方向に移動可能であり、ステージ７を移動させることで被処理体全体を処理することが可能である。誘電体１の被処理体に近い端面から被処理体８までの距離は、１～２ｍｍ程度に保たれている。

【０１０１】

ガス供給部から導入された窒素ガスは、プラズマ発生部上部に設置される中間チャンバー１２に供給される。中間チャンバー１２を設けることで、スリット状に開口されたガス供給口１３から、一対の誘電体１で形成されたガス流路２３を経由してガスが被処理体８にライン状に一様なガス流速分布をもって供給されるようになる。

【０１０２】

電極２ａには、２種類の周波数の電圧を同時に印加できるように２つの電源が接続されている。一つは、２０ｋＨｚ電源９であって、十数ｋＶに昇圧するための昇圧トランス４と、更には１３．５６ＭＨｚ高周波電源出力による２０ｋＨｚ電源９の過負荷防止のために設けられたフィルター回路３とを介して電極２ａに接続されている。もう一つは、１３．５６ＭＨｚ高周波電源１０であって、インピーダンス整合器６と、２０ｋＨｚ電源９の出力による１３．５６ＭＨｚ高周波電源１０の過負荷を防止するため設けられたフイルター回路５とを介して電極２ａに接続されている。これら２つの電源９、１０は、それぞれ独立して制御されており、単独または重畳して電圧を印加することが可能である。対向する電極２ｂは、接地電極となっている。

【０１０３】

次に、放電発生方法について説明する。１３．５６ＭＨｚの高周波電源１０においては、周波数が高いために２～３ｋＶ程度しか電圧を印加できないため、窒素ガス単体の雰囲気中では放電が開始されない。そこで、まず十数ｋＶに昇圧された２０ｋＨｚの高電圧を電源９により電極２ａに印加してコロナ放電を開始させる。電源出力は、放電が開始させることが出来れば、大出力を必要としない。また、この時放電していなくても、電極間に十数ｋＶ以上の電圧が印加されていればよい。

【０１０４】

コロナ放電が開始された後、電源１０により１３．５６ＭＨｚの高周波電圧を２０ｋＨｚの電圧が印加されている電極２ａに重畳して印加する。

【０１０５】
図８は、２０ｋＨｚの出力を５０Ｗと一定にし、重畳した１３．５６ＭＨｚの高周波出力を徐々に増加していったときの放電の発光強度の変化を示したものである。横軸が１３．５６ＭＨｚ電源１０の出力であり、縦軸が放電の発光強度である。放電の発光強度は、放電部を誘電体１のセルのガス吹き出し口から光ファイバーにより採光し、分光器によりスペクトル分解したものを光電子増倍管で検出したものてある。発光強度は、任意の強度であり、分光した波長は、３３６．９ｎｍの窒素分子スペクトルである。
【０１０６】
図中の領域ａにおいては、１３．５６ＭＨｚの高周波出力を徐々に増加させていっても殆ど発光強度が変わらない。この条件下では、２０ｋＨｚの高電圧を切ると放電は停止してしまい、１３．５６ＭＨｚの高周波電圧単体では放電を維持することはできない。領域ｂになると、局部的に発光強度が強くなる部分が現れる。この放電状態では、２０ｋＨｚの高電圧を切っても、１３．５６ＭＨｚの高周波電圧のみで放電を持続できるようになる。これは、一旦、放電によって発生した電子が、２０ｋＨｚの高電圧を利用しなくとも高周波電圧から得られるエネルギーにより電子が気体の電離持続を行えるようになったためと考えられる。
【０１０７】
領域ｃは、電極全面に高周波放電が形成された状態であり、領域ｂ同様、２０ｋＨｚの高電圧を切っても、高周波電圧単独で放電を維持できる。発光強度の強い放電が、ほぼ電極全面に形成されているため、被処理体８の処理を均一に行うのに最も適した条件である。このようにして得られた放電中を通過させ、活性化した窒素ガスを、被処理体に吹きつけることて、被処理体をプラズマに晒す事なく被処理体８の表面処理が可能となる。
【０１０８】
次に、図７のプラズマ生成装置による表面処理における有機物除去に関する実験結果について説明する。
【０１０９】
【表１】

処理条件	窒素ガス	酸素ガス
１３．５６ＭＨｚ出力：４００Ｗ 流量：１０ｌ／ｍｉｎ 誘電体セルギャップ：１ｍｍ ワーク／放電部距離：６ｍｍ	１５０ｎｍ／分	１８０ｎｍ／分
２０ｋＨｚ出力：２００Ｗ 流量：１０ｌ／ｍｉｎ 誘電体セルギャップ：　１ｍｍ ワーク／放電部距離：２５ｍｍ	５ｎｍ／分以下	５ｎｍ／分以下

【０１１０】

表１は、シリコン基板上に塗布したレジストを除去した時の除去速度である。処理条件は、１３．５６ＭＨｚ出力４００Ｗ、窒素ガス流量１０ｌ／ｍｉｎ、ワークと放電部の距離は、約６ｍｍに設定した。誘電体１端面からワークまでの距離は約１ｍｍ程度である。この時のレジスト除去速度は、レジスト深さ方向でガスの吹き出し直下において、１５０ｎｍ／ｍｉｎが得られた。

【０１１１】
比較のため、同一装置を用いて酸素ガスによりレジストをアッシングした結果を表１に示した。処理条件は、ガス種が異なる以外、窒素ガス処理と同一条件としている。酸素ガスによる除去速度は、１８０ｎｍ／ｍｉｎ程度であり、窒素ガスによるレジストン除去は、酸素のアッシング処理速度とほとんど差異が無いことがわかる。また、酸素ガスによるアッシングは放電部と被処理体の距離が離れるにつれて、アッシング速度が減少する割合がおおきく、窒素ガスを用いた場合には、比較的距離が離れても有機物の除去処理がされた。これは、放電中で生成される窒素の活性種の寿命が酸素の活性種より長いため、より拡散して処理反応が起きるためと推定される。

【０１１２】
また、周波数条件が異なる処理についての比較も行った。一般的に、図７のような間接放電方式の場合、有機物除去速度を向上させるには、放電部を被処理体に接近させるか印加出力を増加させるとよい。放電部を被処理体に接近させるのは、放電部で生成された活性種が被処理体に輸送される過程で、輸送距離が短いほど活性種の減衰が小さいため被処理体に多くの活性種が到達できるからであり、印加出力を増加させることにより、放電中に生成する活性種の絶対数が増加するからである。しかしながら、２０ｋＨｚの高電圧を用いた場合、印加される電圧が高いため、ある出力以上になると一対の電極間で放電が維持されるだけでなく、被処理体との間で放電が発生し、場合によっては被処理体が損傷してしまう。本実施例での２０ｋＨｚの低周波高圧電源を用いた比較実験では、被処理体と電極の距離は、印加出力が２００Ｗの時、約２５ｍｍ以上離さなければならない。これを処理条件とした時の２０ｋＨｚの低周波電源によるプラズマ処理では、窒素ガスのみならず酸素ガスを用いた場合においてもレジスト除去速度は極めて遅く、５ｎｍ／ｍｉｎ以下であった。

【０１１３】
以上の結果から、周波数の高い１３．５６ＭＨｚ高周波放電では、被処理基板を放電に晒すことなく、プラズマをより被処理体に接近させる事ができ、且つ印加可能な出力を増加させる事ができるため高密度のプラズマが形成できる。その結果、生成された高密度の活性種が被処理体に到達する事ができ、処理の高速化が図れた。

【０１１４】
ところで、本実施例において、空気を用いて同一条件にてレジストの除去を試みてみたが、レジストは全く除去されなかった。そこで窒素の酸素に対する混合率を
（窒素流量／（窒素流量十酸素流量））×１００％
と定義し、いくつかの混合率にて確認してみた結果、図９に示す様に、混合率９９％以上及び２０％以下においてレジスト除去効果を有し、その間の混合率のガス条件では、全くレジストが除去されない事がわかった。

【０１１５】
この理由については、以下の様に考えられる。まず、混合率２０％以下での反応は、従来の酸素アッシングと同様、酸化による有機物除去現象と推定される。これに対し、混合率９９％以上における反応は、プラズマ中で形成された窒素の活性種とレジストの反応で、レジストの酸化反応ではなく、窒化反応またはエネルギーの比較的高い粒子により有機物が分解されると考えられる。

【０１１６】
しかしながら、放電中、酸素がある一定以上混入すると、窒素の活性種と酸素の活性種が反応し、比較的安定な窒素酸化物が形成される。この安定な窒素酸化物は、有機物と反応することなく排気され、有機物反応は起きない。空気の窒素の酸素に対する混合率は約８０％程度であるため、窒素酸化物の影響により有機物の除去ができなかったと推定される。

【０１１７】
図１０は、本発明に関する第６の実施例であり、有機物除去方法を実施する装置の概略的な構成図てある。第５の実施例と共通部分については同一符号て示し、詳細な説明は省略

する。
【０１１８】
すなわち本実施例においては、誘電体１を挟んで、接地された電極２ｂと電極２ａが設置されている。電極２ａには１３．５６ＭＨｚの電源１０がインピーダンス整合器６を介して接続されている。電極２ａ及び電極２ｂには、内部にヒータが設置されており、所定の温度まで電極を加熱し一定に保つことが出来る。
【０１１９】
次に、放電手順を説明する。まず、電極２ａ及び電極２ｂをヒーターにより加熱し、間接的に誘電体１の放電面を暖める。誘電体１の放電面を暖めるのは、表面からの二次電子又は熱電子の放出性を高めるためのものであり、この二次電子又は熱電子の放出が多いほど放電開始がし易くなる。したがって、誘電体１の放電面の表面温度が高いほど放電がし易い。誘電体１表面が暖まった後、誘電体１のセル内（ガス流路２３）に窒素ガスを導入し、１３．５６ＭＨｚの電圧を電極２ａに印加する。本実施例では、電極２ａ、２ｂの加熱温度を２００℃に設定したところ、１３．５６ＭＨｚの高周波電圧で窒素ガス単体で放電が開始することが出来た。すなわち、第５の実施例同様、窒素ガスを用いて高速のレジスト除去ができた。
【０１２０】
電極を加熱する手段は、電極２ａ又は電極２ｂの内部に設置したヒーターでなくとも、誘電体１の放電面を外部から赤外線等を用いて加熱する手段であってもかまわない。さらには、放電面の材料が二次電子放出の高いもの、もしくは熱電子放出の高いものであることが望ましい。例えば、ＳｒＯ、ＣａＯ、ＢａＯ等は仕事関数が小さく、比較的表面の温度が高くなくても熱電子が放出しやすいので電極表面材料に適している。これら材料は、誘電体表面に薄膜として構成されていても構わない。
【０１２１】
次に、本発明による窒素ガスを用いた被処理体の表面処理による濡れ性改善の実施例について説明する。
【０１２２】
本実施例に用いた表面処理装置は、第５及び第６の実施例と同一処理装置であり、詳細な説明は省略する。
【０１２３】
すなわち被処理体８としてガラス基板を用いて、本発明による表面処理方法によりガラス基板に活性な窒素ガス吹き付け処理を行い、純水の接触角により基板表面の濡れ性について評価を行った。評価用に用いたガラスは、ＯＡ－２。処理前のガラス表面の純水の接触角は、平均７０度であった。
【０１２４】
図１１は、ガラス基板の処理時間による接触角の変化を示す。比較のため、周波数の異なる条件について評価した結果についても示した。２０ｋＨｚの周波数を用いた処理の場合、第１の実施例において既に説明したとおり、高電圧を用いるため、条件に制約があり、表１に示した有機物除去条件と同一条件にて比較評価している。図１１からも解るように、本発明による１３．５６ＭＨｚを用いた窒素ガス放電処理は、２０ｋＨｚの放電処理に比べ、濡れ性が明らかに短時間で飽和する。
【０１２５】
ところで、本実施例において、空気を用いた濡れ性の改善に処理について試みてみたが、ガラス基板表面の濡れ性の改善は極めて遅く、接触角が飽和するまでに５分以上かかった。そこで窒素の酸素に対する混合率を
（窒素流量／（窒素流量十酸素流量））×１００％
と定義し、処理時間３０秒における接触角について混合率を変化させ確認してみた結果、図１２に示す様に、混合率９９％以上及び２０％以下においては濡れ性の改善処理の速い条件があることが判明した。
【０１２６】

濡れ性の場合、幾つかの要因が考えられるが、現在のところ、濡れ性の処理速度改善効果の高い条件が、窒素ガスプラズマでも述べた有機物除去条件とほぼ一致していることから、基板表面に付着している有機物の汚れが除去された事による基板表面のクリーニング効果が大きいと推定される。但し、窒素ガスを用いた場合には、基板表面にＮＨ基等の親水基が生成してることが推定される。したがって、需れ性の改善のために用いるガスとしては、窒素ガスが望ましい。

【０１２７】

図１３は、第７実施例の斜視図と断面図である。この実施例は、局部的な表面処理を容易に行えるようにしたもので、例えば石英などの誘電体から形成したパイプ８２によってガス流路２３が形成してある。また、パイプ８２の直径方向両側には、第１電極２ａと第２電極２ｂとが配設してあり、これらの電極間でプラズマを生成するようになっている。そして、パイプ８２には、ガス導入管８４が接続してあって、同図（２）の矢印に示したように、ガス導入管８４を介して放電用ガス８６をガス流路２３に供給できるようにしてある。この第７実施例によるプラズマの生成は、第１実施例と同様に行うことができる。

【０１２８】

図１４は、第８実施例を示したものであって、被処理体のバッチ処理用のプラズマ生成装置である。本実施例においては、チャンバー９０内にガス流路２３を形成しているパイプ状の誘電体９２が配設してある。そして、誘電体９２の一端には、ガス導入管９４が接続してあって、ガス流路２３に放電用ガス８６を導入できるようにしてある。また、誘電体９２の他端には、フレキシブルパイプなどからなるプラズマ供給管９６が接続してある。このプラズマ供給管９６は、先端が処理ボックス９８に接続してある。処理ボックス９８の内部には、多数の被処理体８がラック１００などに配置した状態で収納してある。

【０１２９】

このように構成した第８実施例においては、誘電体９２の上下に配置した電極２ａ、２ｂ間に高周波電圧を印加し、第１実施例と同様にしてプラズマを発生させる。そして、プラズマの発生に伴い生成された活性種をプラズマ供給管９６を介して処理ボックス９８に導入して被処理体８に照射し、一度に多数の被処理体８のアッシングやエッチングなどを行う。

【０１３０】

図１５は、第９実施例の断面図と斜視図であって、エッチングなどに適した直接放電処理用のものである。このプラズマ生成装置１０２は、一方の誘電体１０４がコ字状に形成してあって、接地電極１０６の凸部を跨いで配置させるようになっている。そして、誘電体１０４と接地電極１０６とは、長手方向に相対移動できるようにしてある。

【０１３１】

誘電体１０４の上部には、高周波電極１０８が設けてあるとともに、ガス供給ヘッド１１０が取り付けてある。また、接地電極１０６の凸部上面には、被処理体８が配置される板状の誘電体１１２が設けてあり、この誘電体１１２と誘電体１０４とでガス流路２３が形成される。このように構成した第９実施例においては、被処理体８を直接放電に晒すことができるため、迅速なエッチングなどの表面処理を行うことができる。

【０１３２】

図１６は、さらに他の実施例を示したものである。図１６において、プラズマ生成装置１１４は、ガス流路２３が上下の誘電体１１６、１１８によって形成してある。また、プラズマ生成装置１１４は、高周波電極１２０と接地電極１２２とが誘電体１１６、１１８を挟んで対向するように設けてある。そして、誘電体１１６の上部には、高周波電極１２０を覆ってカバー１２４が取り付けてある。このカバー１２４の内面と高周波電極１２０との距離Ｌは、誘電体１２０、１２２間の距離（放電ギャップ）ｄより大きくしてある。また、このカバー１２４の内部には、空気より放電しにくい流体、例えば四フッ化炭素ガスが封入してある。

【０１３３】

このように構成したことにより、高周波電極１２０に高周波電圧を印加することによる沿

面放電を防止することができる。すなわち、ヘリウムガスなどの希ガスを混入せずにプラズマを発生させる場合、希ガスを混入した場合よりも高電圧を必要とする。特に、四フッ化炭素ガスなどの空気より放電しずらいガスを使用する場合は、沿面放電が発生するおそれがあり、沿面放電が発生すると電圧が低下して放電の維持が困難となってプラズマを生成することができない。そこで、カバー１２４内に空気より放電しにく四フッ化炭素ガスなどを封入して沿面放電を防止する。

【０１３４】

なお、四フッ化炭素ガスに代えて絶縁油などを封入してもよい。また、図１６の破線に示したように、誘電体１１６にカバー１２４内とガス流路２３とを連通する連通孔１２６を形成し、カバー１２４内に流入させた四フッ化炭素ガスを連通孔１２６を介してガス流路２３に供給するようにしてもよい。このように、カバー１２４を介して四フッ化炭素ガスをガス流路２３に供給するようにすると、沿面放電の防止が図れるとともに、装置を小型化することができる。

【０１３５】

なお、沿面放電の防止を図るために、電極の近傍には何も配置せず、電極のみにすることが望ましい。そして、電極の近くに何かを配置する場合には、望ましくは２ｍｍ／ｖ以上の距離をおくとよい。また、誘電体は、ガス流路を形成する面ができるだけ凹凸の少ない平なものを使用することが望ましく、平均粗さが０．０２μｍ以下にすることが望ましい。これは、凹部が存在すると、その部分に電界が集中し、部分放電が生じて望ましくないことによる。

【０１３６】

さらに、図２に示したような場合、高周波電極６０は、セル（誘電体）４４からはみださないようにすることが望ましく、セル４４の端部より１ｃｍ以上内側に配置することが望ましい。これは、電極がセルの端からはみだすと、セル４４の側面をつたわった沿面放電を生じやすいことによる。

【０１３７】

【発明の効果】

以上に説明したように、本発明によれば、希ガスを使用せずに、又は希ガスに対する酸素ガスや四フッ化炭素ガスなどの割合を多くしたガスを用いて容易に大気圧プラズマを生成することができ、高価な希ガスの使用量の大幅な削減を図れて、表面処理に利用した場合に、表面処理のコスト低減と処理速度の向上を図ることができる。

【０１３８】

また、本発明によれば、大気圧下、ヘリウムを用いず安価な窒素ガスを使用して放電できるのでランニングコストが低減できる。さらには、ヘリウムを用いなくとも、窒素ガスや酸素ガスのような反応性ガスにより数ＭＨｚ以上の高周波電圧を用いて大気圧下放電が容易にでき、処理の高速化が可能である。また、大気圧下、窒素ガスを用いた高周波放電の実現により、酸素ガスを用いる事なく、酸素処理同様、有機物を除去や基板表面の濡れ性の改善ができるので、酸化を問題とする被処理体又は発火等の危険性がある雰囲気においてる被処理体の処理に適用でき、新たなプロセスが提言できる。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明の第１実施例に係る大気圧プラズマ生成装置の概略構成図である。

【図２】本発明の第２実施例の説明図であって、（１）は斜視図であり、（２）は平面図であり、（３）は（２）のＡ－Ａ線の沿った断面図である。

【図３】第２実施の形態に係るプラズマ生成装置による一定の酸素ガス流量に対するヘリウムガス流量と、グロー放電を開始時およびグロー放電ＯＦＦ時における高周波入力電力との関係を示し図である。

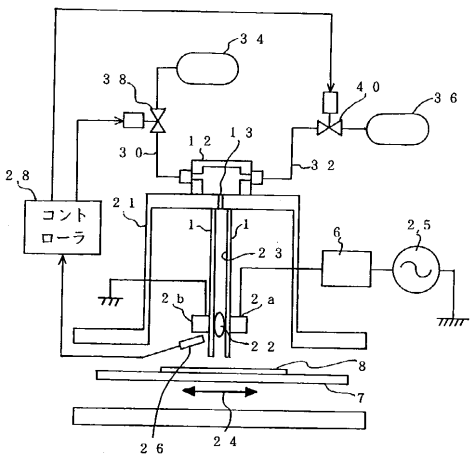
【図４】第２実施の形態に係るプラズマ生成装置による一定の四フッ化炭素ガス流量に対するヘリウムガス流量と、グロー放電を開始時およびグロー放電ＯＦＦ時における高周波入力電力との関係を示し図である。

【図５】第３実施例に係る大気圧プラズマ生成装置の断面図である。

【図６】第４実施例に係る大気圧プラズマ生成装置の断面図である。
【図７】第５実施例の概略構成図である。
【図８】低周波放電に高周波出力を重畳することによって得られる放電の発光強度を示す特性図である。
【図９】窒素ガスの酸素ガスに対する混合率による有機物除去速度を示す特性図である。
【図１０】第６実施例の概略的な装置構成図である。
【図１１】窒素ガスの周波数によるガラス基板表面の処理時間による接触角を示す特性図である。
【図１２】窒素ガスの酸素がすに対する混合率によるガラス基板表面の処理時間による接触角を示す特性図である。
【図１３】第７実施例の斜視図と断面図である。
【図１４】第８実施例の断面図である。
【図１５】第９実施例の断面図と斜視図である。
【図１６】さらに他の実施例の説明図である。
【符号の説明】

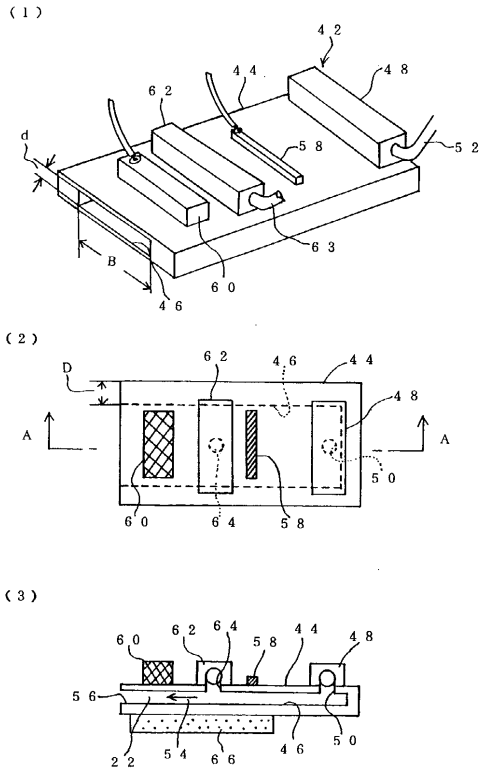
１	誘電体
２ａ、２ｂ	電極
３、５	フィルター回路
４	昇圧トランス
６	インピーダンス整合器
７	ステージ
８	被処理体
９	低周波電源（２０ｋＨｚ電源）
１０	高周波電源（１３．５６ＭＨｚ電源）
１１	窒素生成器
１２	中間チャンバー
１３	ガス供給スリット
２０	ヒーター
２１	チャンバー
２２	プラズマ生成領域
２３、４６	ガス流路
２５	高周波電源
２６	プラズマ検出手段（光センサ）
２８	制御手段（コントローラ）
３４、３８	第１ガス供給手段（酸素ガスボンベ、流量制御弁）
３６、４０	第２ガス供給手段（ヘリウムガスボンベ、流量制御弁）
４２	プラズマ生成装置
４４	セル（誘電体）
５８	低周波電極
６０	高周波電極
６６	接地電極
７０、７２	プラズマ生成装置
８２	パイプ
８６	放電用ガス
９８	処理ボックス
１０８、１２０	高周波電極
１０６、１２２	接地電極

【図１】

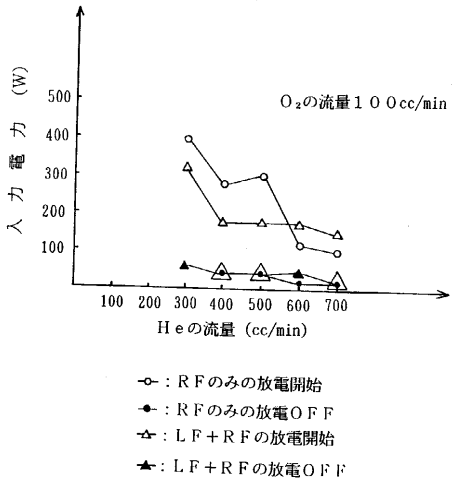


１：誘電体
２ａ，２ｂ：電極
８：被処理体
２２：プラズマ生成領域
２６：光センサ
２８：コントローラ
３４：酸素ガスボンベ
３６：ヘリウムガスボンベ
３８，４０：流量制御弁

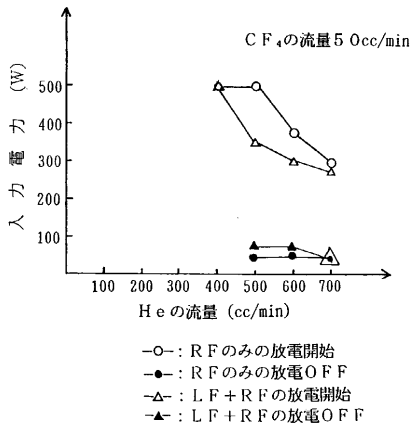
【図２】



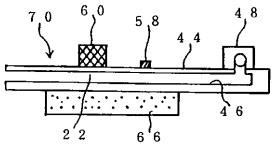
【図３】



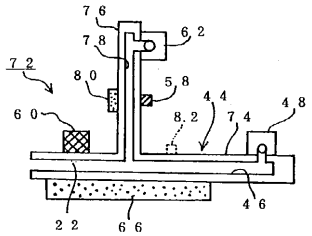
【図４】



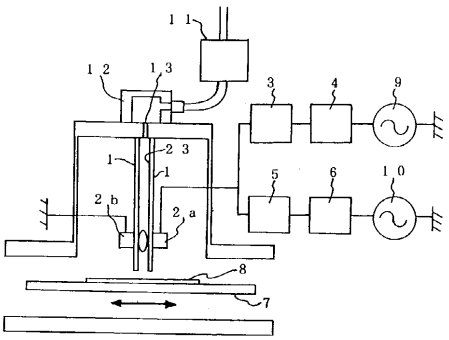
【図５】



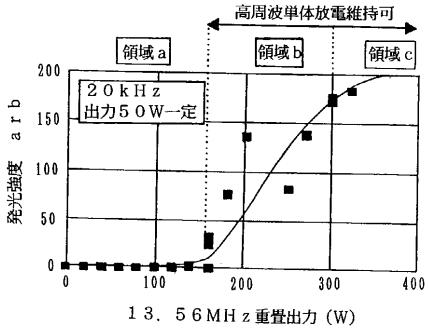
【図６】



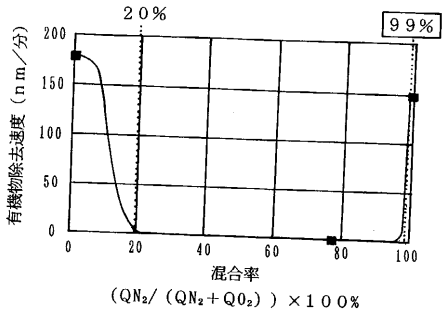
【図７】



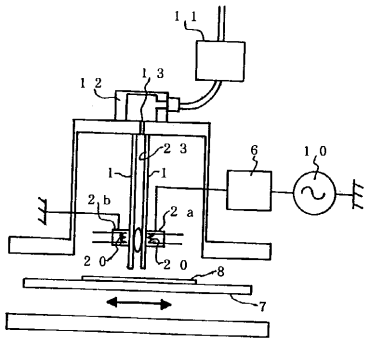
【図８】



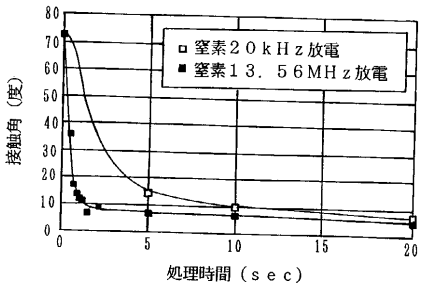
【図９】



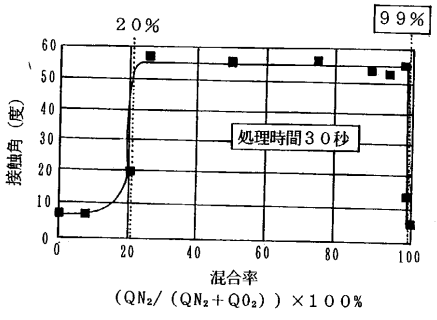
【図１０】



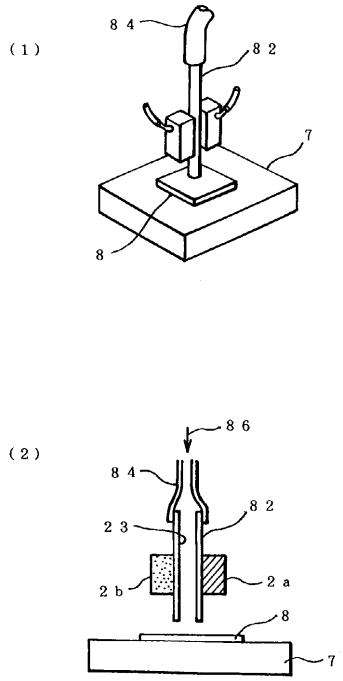
【図１１】



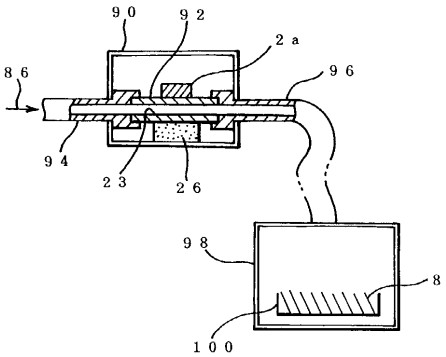
【図１２】



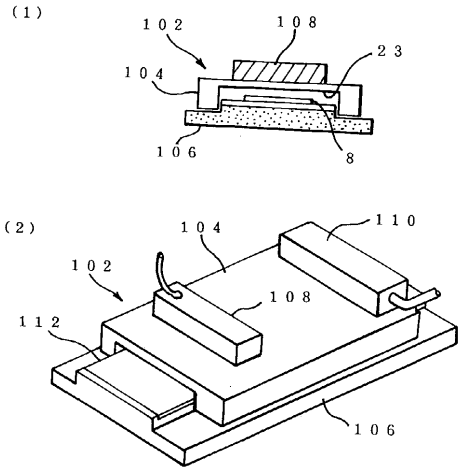
【図１３】



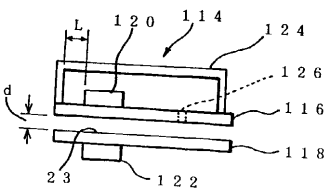
【図１４】



【図１５】



【図１６】



フロントページの続き

(72)発明者　小池　孝
長野県諏訪市大和３丁目３番５号　セイコーエプソン株式会社内
(72)発明者　森　義明
長野県諏訪市大和３丁目３番５号　セイコーエプソン株式会社内

審査官　村田　尚英

(56)参考文献　特開平０７－２４５１９２（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－１５１０２１（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－１３６６２８（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－１３３４２５（ＪＰ，Ａ）
特開昭６４－０４７０２７（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－０２９６９６（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－０６２５４６（ＪＰ，Ａ）
国際公開第９５／０１５８３２（WO，Ａ１）
特開昭５９－０１７２３７（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２７８８２１（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－２４１８８６（ＪＰ，Ａ）
特開平０１－２１４０２４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
H05H　1/24
C23F　4/00
H01L 21/3065
H05H　1/46
C23C 16/50