

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4313046号  
(P4313046)

(45) 発行日 平成21年8月12日 (2009. 8. 12)

(24) 登録日 平成21年5月22日 (2009. 5. 22)

(51) Int. Cl.

F I

H05H 1/48 (2006.01)

H05H 1/48

H01L 21/3065 (2006.01)

H01L 21/302 I O 1 E

H01L 21/31 (2006.01)

H01L 21/31 C

H01L 21/316 (2006.01)

H01L 21/316 X

請求項の数 25 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2002-588733 (P2002-588733)  
 (86) (22) 出願日 平成14年5月3日 (2002. 5. 3)  
 (65) 公表番号 特表2005-505098 (P2005-505098A)  
 (43) 公表日 平成17年2月17日 (2005. 2. 17)  
 (86) 国際出願番号 PCT/IB2002/001482  
 (87) 国際公開番号 W02002/091809  
 (87) 国際公開日 平成14年11月14日 (2002. 11. 14)  
 審査請求日 平成17年1月28日 (2005. 1. 28)  
 (31) 優先権主張番号 01810433.1  
 (32) 優先日 平成13年5月3日 (2001. 5. 3)  
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 503169666  
 アビト コーポ. エス. アー.  
 スイス, CH-1950 シオン, アヴェ  
 ニュ ド フランス, 10  
 (74) 代理人 100064447  
 弁理士 岡部 正夫  
 (74) 代理人 100085176  
 弁理士 加藤 伸晃  
 (74) 代理人 100106703  
 弁理士 産形 和央  
 (74) 代理人 100096943  
 弁理士 臼井 伸一  
 (74) 代理人 100091889  
 弁理士 藤野 育男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表面処理用の活性ガスカーテンの発生方法および装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

表面を処理し、あるいは表面上で粉体を形成する方法であって、安定化されたプラズマの電気アークを開始する工程；該電気アークからのカーテンの形で、該電気アークの軸 A に対して実質的に直角に活性ガスのジェットを生じさせる工程；および該活性ガスのカーテンを処理すべき表面上に放射する工程を含んでおり、該電気アークの軸 A の該処理すべき表面からの距離 L および該活性ガスの流れの速度 v が、該活性ガスのカーテンの粒子が、該処理すべき表面と接触する瞬間に電氣的に中性であり、かつ準安定状態にあるように調節されることを特徴とする方法。

【請求項 2】

前記電氣的軸の前記処理すべき表面からの距離 L と前記活性ガスの流れの速度 v とが、 $L/v \leq$  ( は前記カーテンの粒子の活性化された準安定状態の緩和時間である ) の関係を満たすように調節されることを特徴とする請求項 1 に記載の処理方法。

【請求項 3】

前記活性ガスの流れのパラメータおよび前記処理すべき表面の走査速度のパラメータが、前記安定化電気アークに関して、前記活性ガスのカーテンに含まれる活性分子、ラジカルおよび原子の拡散長 D が、衝突する前記活性ガスを前記処理すべき表面から隔てている境界層の厚さ よりも大きくなるように調節されることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

10

20

前記活性ガスのカーテンが大気圧で発生させられることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記活性ガスのカーテンと前記処理すべき表面との間に、前記プラズマの電気アークの中心軸 A に対して実質的に直角の方向に相対的走査運動が作り出されることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

処理ガス  $Q_1$  の流れが前記プラズマの電気アークの上流に導入されることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

相補処理ガス  $Q_2$  の流れが前記プラズマの電気アークの下流で前記活性ガスのカーテンに注入されることを特徴とする請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記相補処理ガス  $Q_2$  の流れが、前記活性ガスのカーテンが前記処理すべき表面と接触する領域において、前記活性ガスのカーテンと前記処理すべき表面との境界層が前記相補処理ガスによって供給されるように前記処理すべき表面上に吹きつけられることを特徴とする請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記処理すべき表面が、処理を促進する目的および / または異方性特性を与える目的で、特に音響振動もしくは超音波振動の印加を介して波動運動に晒されることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

反応性ガスの流れが前記活性ガスのカーテン内の処理領域に注入され、それにより、前記活性ガスのカーテンと接触することで前記活性ガスのカーテンと相補処理ガス  $Q_2$  に供給される両方のガス流のパラメータを介して制御される組成、粒度分布および寸法を有する粉体を形成することを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の方法を実施するための装置であって、プラズマの安定化電気アーク (14) を開始するための電極 (24 a、24 b) ; 本体 (10) 内の、該安定化プラズマの電気アークを閉じ込めるための安定化流路 (12) ; 該本体内の経路 (38、39) であって、該アークの上流に該アークの軸 A に対して実質的に直角の方向に、処理ガス  $Q_1$  を活性ガスのカーテン (8) を形成するように導入するために前記アークに沿って均一に分布された本体内の経路 ; 前記電気アークの下流に相補処理ガス  $Q_2$  を導入するための手段 ; および処理すべき対象物または材料を保持し、かつ該本体 (10) との関係において該対象物または材料の処理すべき表面の位置決めをするための支持体 (28) を含む装置。

【請求項 12】

前記処理ガス  $Q_1$  を導入するための経路が、前記活性ガスのカーテンのガスの流れの方向に対してゼロよりも大きな角度で前記処理ガス  $Q_1$  を安定化流路 (12) 内に導入するための横方向スロット (38) を有することを特徴とする請求項 11 に記載の装置。

【請求項 13】

前記本体からの前記支持体の距離が調節可能であり、それにより前記活性ガスを前記処理すべき表面から隔てている境界層のパラメータを規定し、制御することが可能であることを特徴とする請求項 11 に記載の装置。

【請求項 14】

前記相補処理ガス  $Q_2$  を導入するための手段が、前記安定化流路の下流に配置された前記本体 (10) 内のスロットを有していることを特徴とする請求項 11 または 12 に記載の装置。

【請求項 15】

前記安定化流路が、実質的に円筒形の断面形状を有していることを特徴とする請求項 1

10

20

30

40

50

１または１２に記載の装置。

【請求項１６】

前記安定化流路が、実質的に正方形または長方形の断面形状を有していることを特徴とする請求項１１または１２に記載の装置。

【請求項１７】

前記安定化流路が、実質的に三角形の断面形状を有していることを特徴とする請求項１１または１２に記載の装置。

【請求項１８】

前記活性ガスのカーテンを生じさせるための装置の本体が、前記プラズマの電気アーク（１４）の直径よりも小さい幅のスロットの形状を有する活性ガスのカーテン用の出口通路（２０）を含んでいることを特徴とする請求項１１～１７のいずれか一項に記載の装置。

10

【請求項１９】

前記活性ガスのカーテン用の出口通路が、前記アークから生じる紫外線が前記処理すべき表面に到達することができないように配置されたラビリンス部分を含んでいることを特徴とする請求項１１または１２に記載の装置。

【請求項２０】

前記処理すべき対象物の支持体が、前記処理すべき表面を前記活性ガスのカーテンで走査するために、前記処理すべき表面が、前記活性ガスのカーテンに対して直角の方向に、前記活性ガスのカーテンに対して相対的な運動を行うことを可能にする機構に固定されていることを特徴とする請求項１１～１９のいずれか一項に記載の装置。

20

【請求項２１】

前記処理すべき表面と活性ガスのカーテンとの間の相対的運動の方向に応じて、相補処理ガスの流れ用および残渣ガスの流れ用に各経路の動作を逆転させるための手段を含んでいることを特徴とする請求項１１～２０のいずれか一項に記載の装置。

【請求項２２】

音響振動源または超音波振動源を含んでいることを特徴とする請求項１１～２１のいずれか一項に記載の装置。

【請求項２３】

前記プラズマの電気アークを閉じ込める安定化流路１２が多孔質で耐熱性の誘電性材料で作られていることを特徴とする請求項１１に記載の装置。

30

【請求項２４】

前記安定化流路が、前記プラズマの電気アークの軸に沿って、互いに電気絶縁された複数のダイヤフラムに区分された金属で形成されていることを特徴とする請求項１１に記載の装置。

【請求項２５】

前記処理すべき表面の支持体がコンベヤの形で設けられており、前記活性ガスのカーテンと前記処理すべき表面として機能する前記コンベヤの表面との接触により生ずる粉体を運び出すことを特徴とする粉体形成のための請求項１１～２４のいずれか一項に記載の装置。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、導体、半導体または誘電体材料の表面処理のために電氣的放電によって活性化されたガスのカーテンを発生する方法、ならびにその方法を実行するための装置に関する。

【背景技術】

【０００２】

本発明により実行可能な表面処理としては、とりわけ滅菌、剥離、材料表面上の膜の堆積または粒子の活性化を挙げることができる。

50

## 【 0 0 0 3 】

大気圧下で表面を処理するための種々の方法が知られており、それらの方法ではプラズマ流が使用され、それは、（例えば内部アークを伴うプラズマトロンに由来する）円形断面、（例えば2つのジェットを伴うプラズマトロンに由来する）楕円形断面、（例えば回転アークを伴うプラズマトロンに由来する）環状断面を有するか、あるいは（例えば各々が1つまたは複数のジェットを伴う一連のプラズマトロン群に由来する）櫛状もしくはカーテン状に成形された1つまたは複数のプラズマ・ジェットによって形成される。

## 【 0 0 0 4 】

円形、楕円形または環状の断面を有するプラズマ流による大表面の処理は、従来方式では、2方向に沿って表面を走査することによって実行されてきた。従来方式の櫛形状もしくはカーテン形状のプラズマ流による大表面の処理は、櫛もしくはカーテンの長さが処理すべき表面の幅よりも長いという前提で、いくつかの方向に沿って表面を走査することを可能にする。

10

## 【 0 0 0 5 】

2方向に沿って動作する走査装置の欠点は、微生物、オイル、グリース等の残渣やフォトレジスト産物が処理すべき表面の周縁部分付近に移動するために、その部分で残渣の再堆積効果が生じることである。さらに、これら周縁領域を非制御下で繰り返し加熱することや、処理すべき表面を未調整プラズマ下を通過させることで、材料のアニーリングまたは処理すべき表面の部分的もしくは場合によっては不完全な物理化学的変質のいずれかを引き起こす可能性がある。また、これらの欠点は、走査が回転によって実行され、異なる直径で直線走査速度が異なるために局部的に異なる処理持続時間を生じるという追加的な短所を有する方法において発生する。同じ領域を繰り返し走査することによってしか統計的に均一な処理を達成することができず、それは材料の正確な表面処理とはいいい得ない。

20

## 【 0 0 0 6 】

プラズマの櫛もしくはカーテン形状を有するプラズマ発生装置の使用は、表面全体が1回の通過で処理されることが可能であるので実用上極めて望ましい。その結果、再堆積の効果は大きく削減される。しかしながら、材料のアニーリングおよび部分的もしくは不完全な物理化学的変質の問題は存続する。その理由は、プラズマのパラメータが櫛もしくはプラズマカーテンの長さ全体にわたって厳密、確実に均一性を維持することが難しいからである。異なるプラズマジェットがオーバーラップする領域は、ジェットの軸の領域のものとは異なる特性を有する。ジェットの振動を誘導する強力な磁場を使用することによってこれらの問題を部分的に緩和することは可能である。

30

## 【 0 0 0 7 】

従来の装置のさらに別の問題は、電極で発生する一定量の金属蒸気がプラズマジェット中に存在し、処理すべき表面を汚染することである。大部分の用途ではプラズマ中に0.0001~0.001%を超える外来性の金属が存在することは許容されない。例えば、エレクトロニクス、宇宙での使用のために設計される機器や触媒装置の分野の用途がそれにあてはまる。金属蒸気を低減させるための従来の手段は、電極の材料と発生するガスの最適化、電流の低減と放電電圧の増加、あるいは金属蒸気の壁上への凝結を含むものであった。

40

## 【 0 0 0 8 】

外来性の金属を除くための最も効果的な手段は、材料の分光学的分析用に設計されるプラズマ発生器で使用される手段である。熱または電磁的ピンチ効果による金属蒸気の除去やカソード、アノード地点を無くした放電方式の使用といった特別の対策がとられる。そのような解決策は自然の無機化合物の組成を判定するのに使用されるプラズマトロンに適用可能であり、それはスペクトル的に純粋なプラズマを発生する手段を有し、そこでは金属蒸気の濃度は、既知の分光学的方法で検出するには低過ぎる。しかしながら、大表面にわたって均一なプラズマ流を得るのにこのタイプのプラズマトロンを使用することは不可能である。

## 【 0 0 0 9 】

50

互いに方向付けされた2つの電極ジェットによって円筒状チャンバ内で発生する電氣的アークを使用することが知られている。円筒状ハウジングの中にスロットが設けられる。そのスロットを通してチャンバから出るプラズマ流が、溶融粉体による部品のコーティングのような様々な処理に使用される。そのような装置では、カーテン形状を有するプラズマ流の発生に付随するいくつかの問題が避けて通るならば、互いに方向付けされたプラズマジェットの使用がスロットの全長にわたって均一なプラズマの流れを保証することはできない。プラズマの均一性の欠如は流体力学的効果に起因するものでもなければ、電気力学的性質の螺旋形不安定性に起因するものでもなく、プラズマの安定性の欠如から結果的に生じる。さらに、プラズマは電極で発生する外来性の金属を不可避免的に含む。これらの効果すべては、正確さを必要とする、特にエレクトロニクス分野の処理にとってこの既知の方法を非実用的にする。

10

#### 【0010】

特許出願WO99/46964号に記述されているような、あるいは表面の滅菌用に提案および使用される(P.Koulik, S.Krapivina, A.Saitchenko, M.Samsonov, Vide N°299、第1/4巻、2001年、117頁参照)ような均一なプラズマ列を発生する方法と装置は、一方では互いに隔絶され、かつ中で通路が流路形状を有して設けられる複数のダイヤフラムによって、他方では処理すべき表面によって規定される誘電性流路内の熱力学的平衡状態にあるプラズマの発生に頼る。処理すべき表面がそれ自体アークの安定に寄与することを強調することが大切である。こうして形成される安定化流路が円筒状であると、安定した流路の軸に沿った処理は理論的には完全に均一である。大表面の処理は走査によって実行される。このケースでは、全表面の処理は理論的に均一である。

20

#### 【0011】

しかしながら、上述の方法には2つの欠点に伴う。第1の欠点は、誘電性の表面しか処理できないことである。プラズマが経線方向に伸張状態にあるという事実に鑑み、経験によれば、処理対象の本体がわずかに導電性(例えばシリコンウェハ)であると電流の一部がそれを横切ることが判っている。これは、処理すべき表面の変質、例えばプラズマと処理対象の本体の間の電位差が最も大きい領域の微細な電氣的破壊から生じる微細なクレータの形成という結果をもたらす。第2の欠点は、処理対象の本体の表面が安定化流路の一部であり、それがために、特に走査動作中の処理すべき表面の最も小さな不規則性もしくは安定化流路の断面の最もわずかな変化、あるいは時間上で最もわずかな不安定性が電流の変動を引き起こし、それゆえにプラズマ・パラメータすべての変動を引き起こすことである。したがって、このシステムは不安定であり、そのような条件下で均一な表面処理を達成することは事実上不可能である。

30

#### 【0012】

【特許文献1】特許出願WO99/46964号

【非特許文献1】P.Koulik, S.Krapivina, A.Saitchenko, M.Samsonov, Vide N°299、第1/4巻、2001年、117頁

【非特許文献2】L.S.Polak, Cinetique plasmo-chimique, Physique et chimie des plasmas a basse temperature, Naouka, Moscow, 1971年、302~380頁

【非特許文献3】L.S.Polak, Physique et chimie des plasmas a basse temperature, Naouka, Moscow, 1971年、344頁

40

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0013】

上述した従来技術の欠点に鑑み、本発明の目的は、処理すべき大表面の効果的で均一な処理を可能にする表面処理方法、ならびにその方法を実行するための装置を提供することである。

#### 【0014】

好ましいことに、本発明は、用途が広く、特に滅菌、剥離、膜堆積あるいは表面活性化といった様々な処理を可能にし、かつ誘電性材料、半導体材料、導電性材料といった様々

50

な材料をそれが液体であってもあるいは固体であっても処理することを可能にする表面処理方法とその方法を実行するための装置を提供する。好ましいことに、本発明はまた、粉体の形成に使用することが可能な表面処理方法も提供する。

【 0 0 1 5 】

好ましいことに、本発明は、電極に由来する金属蒸気のような意図しない化学成分の堆積を回避することを可能にする表面処理方法並びにその方法を実行するための装置を提供する。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 6 】

本発明の目的は請求項 1 に記載の表面処理方法、およびその方法を実行するための請求項 1 1 に記載の装置によって達成される。

10

【 0 0 1 7 】

本発明においては、表面処理または表面上への粉体の形成のための方法が、安定化されたプラズマの電気アークを開始する工程；該電気アークからのカーテンの形で、該電気アークの軸 A に対して実質的に直角に活性ガスのジェットを生じさせる工程；および該活性ガスのカーテンを処理すべき表面上に放射する工程を含んでおり、該電気アークの軸 A の該処理すべき表面からの距離 L および該活性ガスの流れの速度 v が、該活性ガスのカーテンの粒子が、該処理すべき表面と接触する瞬間に電氣的に中性であり、かつ準安定状態にあるように調節されることで特徴づけられる。

20

【 0 0 1 8 】

特に、処理すべき表面からの電気アークの軸の距離 L および活性ガスの流れる速度 v は、関係式  $L / v \leq$  （ここで は粒子の準安定状態の緩和時間である）を満たすように調節される。

【 0 0 1 9 】

本発明方法においては、活性ガス流のパラメータおよび走査速度は以下の必要条件を満たすように調節される。すなわち、活性ガスのカーテン中に含まれる活性分子、ラジカルおよび原子の拡散長 D が、処理すべき表面からそれと衝突する活性ガスを隔てている境界層の厚さを上回らねばならない。実際には、境界層の計算の複雑さを考慮すると、活性ガス流および処理すべき表面によって引きずられるガス流の速度、密度および温度といった本方法の様々なパラメータを記録することによって、上記で引用した必要条件は試験を通じて経験的に満たされる。

30

【 0 0 2 0 】

電氣的に中性で準安定状態の粒子で形成されたカーテンを発生させるために、本発明による技術の 1 つは、活性ガスのカーテンを形成するガスの速度を、活性ガスのカーテンを形成する粒子の緩和時間に対する電気アークの中心軸の処理すべき表面からの距離の比を上回るように調節することで構成される。

【 0 0 2 1 】

小さい横軸寸法を有する活性ガスのカーテンを発生させることによって、本発明は、処理すべき表面上で活性ガスの温度と濃度の重要な勾配を発生させることを可能にする。このように、本発明方法は、処理すべき表面に対する励起分子とラジカルの拡散によるアクセスばかりでなく励起原子の拡散によるアクセスをも確保するものであり、このことは本発明方法の応用分野を、特にエレクトロニクス分野で大きく広げる。

40

【 0 0 2 2 】

安定化された電気アークは、互いに隔てられるダイヤフラム群であって、かつこのアークの軸に関して実質的に直角に、かつアークの軸に沿って均一に処理ガス流を導入するための 1 以上の入口を有する複雑な断面（円筒状、正方形、長方形、三角形など）の流路を形成するダイヤフラム群を含む装置によって発生される。ここで処理ガスという用語は、プラズマの電気アークを発生させて維持するため、ならびに活性粒子を発生させるために供給されるガスを意味し、適切な場合、膜コーティングを形成するため、または処理すべき表面と他の何らかの化学反応を行なうための反応性ガスを意味する。この処理ガスは安

50

定化されたアークと接触すると活性化され、結果的に生じる流れが活性ガスのカーテンを形成するようにアークの軸に沿って平行に延びるスロットの形で設けられることが可能な出口通路を經由して流路から出て行く。処理ガスを構成するガスもしくはガス混合物、活性ガス流の速度、処理すべき表面からの電気アークの軸の距離、ならびに処理すべき表面の走査速度は、活性ガスが熱力学的に非平衡の状態にあるか、そうでなければ、いわば準安定と呼ばれる状態にあり、かつ活性化を引き起こす電気アークと平行に延びる方向で確実に均一になるように選択される。その後、活性ガスのこのカーテンは処理すべき表面上に放射され、相対的な走査の動きが処理すべき表面全体の均一な処理を可能にする。導入されるガスの性質に応じて、支持体表面上の剥離、クリーニング、滅菌および膜堆積、あるいは粉体形成といった様々な表面処理を行うことが可能である。

10

#### 【 0 0 2 3 】

カーテンを形成する活性ガスは帯電している粒子を含まず、したがって導電性ではないので、処理すべき表面と安定化アークの間に妨害物は存在しない。その結果、処理は安定であり、かつ処理すべき表面の状態、特性（特に誘電性）、動き、および位置と無関係である。

#### 【 0 0 2 4 】

活性ガスの前記カーテンは低圧（真空下）または大気圧以上で作られることが可能である。しかし、大気圧で使用するのが最適である。本発明の重要な特徴は、極めて高い温度（例えば  $25 \sim 30 \times 10^3 \text{ K}$ ）を有する可能性のあるプラズマの安定化アークと接触すると処理ガス流が光励起、およびプラズマの高エネルギー粒子、特に、重い粒子（原子、イオン）よりも高い温度を有する外殻電子との非弾性衝突によって活性化されることである。活性ガスのカーテンの発生装置は、安定化電気アークの上流で処理ガス  $Q_1$  の流れが1つまたはいくつかのスロットを通して、高温でかつ著しくイオン化されているアークのコアを迂回するようにアークに正接して到達するように設計される。一方で、処理ガスはアークを安定化させ、かつその温度を上昇させるのに寄与するが、その理由はそれが電流の大部分が通るアークの断面を収縮させるからである。他方で、処理ガスは対流、光励起、およびその粒子にプラズマの電気アークの外殻粒子、特に高エネルギー電子から移行するエネルギーによって活性される。このように、処理ガスは準安定状態、すなわち熱力学的に非平衡にされる。この状態は比較的短い寿命（緩和時間）を有する。ガス流の速度は、活性ガス流がその活性を失うことなく処理すべき表面に到達することを可能にするのに十分な大きさになるように選択されなければならない。

20

30

#### 【 0 0 2 5 】

本発明のさらに別の重要な特徴は、活性ガス流がイオン化されない（すなわち導電性でない）ことである。そのような状態は、処理ガスが実質的に、荷電粒子の少ないアークの周縁領域にのみ確実に接触するようにすることによって達成できる。活性ガスカーテン中の荷電粒子の存在は2つの理由で避けられるべきである。第1の理由は、荷電粒子が中性粒子との実効弾性相互作用の高い断面を有し、それが処理すべき表面と接触する前にその活性エネルギーを失う原因となることである。第2の理由は、荷電粒子が活性ガスカーテンに導電性を与えて前述した不本意な結末の全てを招来することである。

#### 【 0 0 2 6 】

一般的に言えば、本発明の実施にとって重要な条件は、電気アークから処理すべき表面に至る活性ガスのカーテンの粒子の移動時間が活性粒子の緩和時間よりも短いことである。これは活性粒子の流速  $v$  に関する次の関係式：

$$v = L /$$

につながり、ここで  $L$  は処理すべき表面からのアークの中心軸の距離である。

#### 【 0 0 2 7 】

実際には、約  $1 \text{ cm}$  に達する距離  $L$  および  $10^{-4}$  秒の程度の緩和時間（L.S.Polak、Cinetique plasmo-chimique、Physique et chimie des plasmas a basse temperature、Naouka、Moscow、1971年、302～380頁参照）について、 $v = 100 \text{ m/s}$  となるように条件が選択される。実際には、当業者は上述の規則に基づいて、活性ガス流が処理すべき表面

50

の上に放射されるべき速度を個々の特定のケース中で選択することができるであろう。

【0028】

ガス流とプラズマストリングの接触領域および可変幅の光束による処理の領域を分離することによって低導電性のガス流を作り出すことが可能であるとWO 99 / 4 6 9 6 4 号が開示していることは注目されるべきである。達成可能なガス温度がプラズマストリングのそれと極めて近くなることが可能であり、しかも導電性が「排除される」ことが強調される。この主張は、Y u R a i z e r ( 1 9 8 7 年 ) によって発表され、かつガスが熱力学的平衡の状態にあることを想定した計算に基づいている。このケースで結果的に生じるガス流は、熱ガス流だけであって、かつ処理すべき表面に対するその作用は熱的過程を介した多少の材料の除去、または膜の堆積を伴う可能性のある熱処理でしかないであろう。表面処理の分野でこのタイプの用途は極めて限られている。

10

【0029】

既知の方法との関係における本発明の重要な相違点は、表面との接触に至る際に活性ガスカーテンが準安定状態（非平衡の熱力学的状態）にあることである。これは、粒子がそれらの熱エネルギーばかりでなく、結局、それらの活性エネルギーも処理すべき表面に伝えることを意味する。これは表面の粒子と準安定状態にあるガスカーテンの活性粒子との間の化学反応を誘発することを可能にし、これは熱力学的に平衡状態の熱ガス流の場合に達成することは不可能であった。

【0030】

もう一つの大きな違いは、1つまたはいくつかの処理ガス流、いわば相補処理ガス  $Q_2$  の流れもしくは複数の流れが、アークによって活性化された処理ガス流と接触させられ、この接触がアークの下流で生じることである。相補処理ガスの流れは、活性ガス流の温度レベル、さらに重要なことはその活性レベルおよびその化学的組成を変えるように構成される。相補処理ガスの流れは、その殆どがカーテン発生装置の本体内に設けられた長尺のスロットの形、または追加のノズル形の横方向流路を経由して活性ガス流と接触させることが可能である。相補処理ガス  $Q_2$  を供給するための効率的な方法は、処理すべき表面とカーテン発生装置との間の隙間を経由してそれを導入する方法である。処理すべき表面が境界層で相補処理ガスを引きずるので、この方法は極めて単純かつ極めて効果的である。カーテン発生装置本体の表面が処理すべき表面（または支持体表面）と平行であるとき、これらの表面によって規定されるスロットの中のガス流はC o u e t t e の層流に相当する状態にある。流れに対して直交する方向の速度分布は直線的である。好ましくは、相補処理ガス流の量は流速、および処理すべき表面の相補処理ガスの導入点からの距離に従って調整され、分布される。このようにして、処理すべき表面と装置本体との間の隙間にあるガスの組成が全体的に制御される。相補処理ガスの導入のための装置は図中で矢印もしくは複数の矢印  $Q_2$  だけで示されている。

20

30

【0031】

剥離、クリーニング、滅菌または膜堆積を目的とする処理はこの場合に極めて効率的であり、半導体、ガラス、ポリマー材料の処理といった特定の領域でこの技術に新たな可能性を提供する。本発明の主要な利点は、剥離、清浄化または膜堆積を目的とする処理を、大気温度、すなわち処理すべき表面を何ら加熱することなく、単純に活性ガスカーテンによって処理すべき表面に運ばれる衝突粒子の活性エネルギーを利用することで行うことが可能なことである。

40

【0032】

電気アーク（それゆえにプラズマ）が直流電源によって発生する場合、安定化流路内でアンペア力によってプラズマを維持するために安定化プラズマの電気アークの電流の方向に対して直角の磁場を発生させることが有利である。

本発明のその他の好ましい態様は請求の範囲および図面と関連させて為される実施形態および実施例に関する以下の説明から明らかになるであろう。

【発明を実施するための最良の形態】

【0033】

50



図面を参照すると、処理すべき対象物 4 の処理すべき表面 2 を処理する方法を実行するための装置は、活性ガスのカーテン 8 を発生させるための装置 6 を有する。活性ガスのカーテン 8 を発生させるための装置 6 は、プラズマの電気アーク 14 を導き、かつ安定させるための安定化流路 12 を有する本体 10、ガスマニホールド 18 を介して安定化流路 12 と連絡した処理ガス  $Q_1$  用の 1 つまたはいくつかの入口経路 16、および安定化流路 12 と連絡した活性ガス用の開口、通路と出口ノズル 20 とを有する。本体 10 は、複数の並列した安定化用プレートもしくはダイヤフラム 22 で形成することが可能であり、それらは、例えば、プレートを互いに電気絶縁するために絶縁層を設けた金属のような優れた熱伝導性を備えた材料から作製される。プラズマの電気アークの極めて高い温度から本体をシールドするために水回路のような冷却システム（図示せず）を本体 10 に設けることも可能である。

10

#### 【0034】

本装置はさらに、電気アーク 14 を発生させるための陽極 24 a と陰極 24 b とを有し、これら電極は電力源 26 に接続されている。装置 6 はさらに、電気アークを位置決めするための電場発生器 42（図 3 c 参照）を設けることも可能である。処理装置は、プラズマ発生装置 6 との関係において処理すべき対象物 4 を移動させ、その結果、処理すべき表面 2 にわたるプラズマのカーテン 8 の走査運動を生じさせるための機械システムをさらに含むことも可能である（この機械システムは図示されていない）。

#### 【0035】

電極 24 a、24 b の間で開始された電気アーク 14 によって生じたプラズマは安定化され、互いに電気絶縁されている金属プレート 22 によって形成される安定化流路 12 の壁、および安定化流路の軸に対して実質的に直角で、したがって電気アークに対して直角に方向付けられた処理ガス  $Q_1$  の流れによって処理すべき表面 2 と平行に延びるように方向付けられる。処理ガスは、活性ガスのカーテン 8 によって処理される表面の走査を確実化するために平行移動駆動メカニズム 30 によって移動させられる支持体 28 の上に装着される処理すべき本体 4 の処理すべき表面 2 の上に結果的に生じる活性ガスの流れが向けられるような方式で、線状プラズマの全長にわたって均一に分布される。

20

#### 【0036】

所望により、処理すべき表面 2 の振動を誘発するために音響波もしくは超音波を発生する装置 32 が支持体に装着され、それが前記表面の異方性処理の実行を可能にする。

30

陽極と陰極 24、24 b が金属蒸気による活性ガスのカーテンを汚染することを防ぐために、それらをプラズマの電気アークの中心軸 A に対してゼロとは異なる角度で配置する。

#### 【0037】

陽極と陰極 24、24 b は、（アークの軸 A に対して直角の方向で）活性ガスの流れを妨げず、かつ活性ガスカーテンのパラメータの均一性を変えないように、密閉されたポケットに収納されて陽極領域と陰極領域、ならびに電気アークの領域の等しい圧力を保証することが可能である。さらに、安定化用プレート 22 を有するダイヤフラム間の固い密閉のシステムは、電気アークの軸 A に対して直角の方向以外の方向に流れるガス流が生じないよう保証し、このことが活性ガスカーテンの経線方向の均一性実現に貢献する。

40

#### 【0038】

活性ガスカーテンの発生のために装置に入るガスもしくはガス混合物用の入口経路は、それらが電気アーク 14 を通って通過する前後で静圧を等化し、したがって活性ガスカーテン 8 の全長にわたってこれらガスが確実に均一に分布するように設計されたマニホールド 18 を介して実施されると好ましい。

#### 【0039】

図 2 g と 2 h に例示されたような多孔質の壁 36 を通すか、または図 2 a から 2 f に例示されたような狭いスロット 38 を通すかのいずれかで安定化流路 12 内への処理ガスの進入を達成することが可能である。図 1 と図 2 a の実施形態では、安定化流路 12 の供給は縦方向スロットの形状の入口を介して確実化され、これらのケースではそれは中央に配

50

置されるが、図 2 c、2 e および 2 f の実施形態では供給は横方向スロット 8 8、すなわち活性ガスカートのガス流方向に関してゼロよりも大きな角度および/またはアークの軸 A を通る垂直平面からのオフセットを有し、かつ前記垂直面の両側に設けられたスロットを通して確実化される。本体は、アークの両側にいくつかの横方向スロットを設けられ、それらが安定化流路の付近に分布されることが可能である。これらの横方向スロットは安定化流路に関して対称に配置されることが必ずしも必要なわけではなく、流路の断面形状と出口スロットの位置に応じて決まる。図 2 b と 2 d に示すように、横方向スロット 3 8 と中央スロット 3 9 の組み合わせを設けることもやはり可能である。

#### 【0040】

プラズマの電気アークの軸 A に沿ってプラズマの様々なパラメータに勾配を発生させ、かつ活性ガスカートン 8 の不均一性、それゆえに処理の不均一性を生じる原因のすべては本発明で排除される。これは、第 1 には活性ガスカートンに沿った軸 A に対して直角以外の方向にいかなるガス流も存在しないこと、ならびに安定化流路内で安定化プラズマの電気アークの軸 A と一致しない軸を有する電極 2 4 a、2 4 b を使用することに起因する。さらに、この方式では、電極で発生する金属蒸気の安定化流路内への進入は無く、これらの蒸気は対流によって排気される。

#### 【0041】

本発明による処理方法では、プラズマの電気アークは電極 2 4 a、2 4 b の間で開始され、安定化流路 1 2 の壁と処理ガス Q 1 の流れによって安定化される。処理すべき表面は、活性ガスのカートン 8 に関して走査運動を行うために、可動性の支持体 2 8 上に装着される。処理ガスは横方向の入口スロットおよび/または中央スロット 3 8、3 9、あるいはさらに処理すべき表面の反対側の複数孔 3 6 を経由して安定化流路 1 2 内に導入される。一部がプラズマの電気アークの周縁領域を通り、一部がアークを迂回するときにガスは加熱および活性化され、活性ガスのカートンの形で出て出口開口もしくは通路 2 0 を経由して処理すべき表面の方向に流れる。出口通路 2 0 は所定の幅のスロットとして設けられることが可能である。多くの用途で、パラメータが正確に制御され得る活性ガスの薄いカーテンを形成するために、このスロットの幅はプラズマの電気アーク (1 4) の直径よりも小さいことが好ましい。狭い出口通路はまた、プラズマの電気アークを適切に閉じ込めて安定させることに貢献する。安定化流路 1 2 内に処理ガス Q<sub>1</sub> を導入するための横方向スロット 3 8 は、一方ではそれらがプラズマの電気アークを閉じ込めることを可能にし、他方では活性ガスカートン内の活性粒子の組成と密度を調節するためにプラズマの電気アークの周縁領域を通して流れるガスの一部および電気アークを迂回するガスの比率を制御することを可能にするので極めて好ましい。図 2 g と 2 h に例示されているような、処理ガスをアークの周囲に導入するための多孔質の壁もやはり活性ガスカートンのパラメータを調節すること、および電気アークを閉じ込めることを可能にする。安定化流路の断面形状 (正方形、円筒形、三角形など) と組み合わせられたガスのための横方向入口スロット 3 8 の位置が活性ガスカートンの特性と組成に影響し、これらの要素の配置が、特に処理すべき対象物の材料の種類に従って実行される処理のための装置の最適化を可能にすることに留意すべきである。

#### 【0042】

処理すべき表面が活性ガスカートンに対して直線移動している間、後者は処理すべき表面と相互反応し、目的とする処理 (滅菌、活性化、剥離、膜堆積、紛体形成など) を実行する。実行されるべき処理は接触時間、プラズマ電気アークの中心の処理すべき表面からの距離および処理ガスの組成といった方法パラメータを左右する。プラズマを発生するために提案する方法の汎用性、および可能性のある用途の範囲はプラズマの主要なパラメータの以下の範囲から推察することが可能である。

- ・プラズマ温度: 1 0 0 0 0 ~ 3 0 0 0 0 ケルビン温度。
- ・プラズマ速度: 1 0 ~ 1 0 0 0 m / s (プラズマ温度における音速まで)。
- ・プラズマ組成: ガスは不活性、酸化性、還元性、超分散紛体の複合産物の合成のために化学的活性であることが可能。

- ・熱流密度： $10^{-1} \sim 10^2 \text{ MW/m}^2$ 。
- ・プラズマ純度：好ましくない外来性の物質、特に金属蒸気が存在しない。

#### 【0043】

上に掲げたパラメータは電流、処理ガスの流量、電気アークの高さ、処理ガスと残渣ガスのための入口スロットと出口スロットの位置、処理ガス $Q_1$ のための入口と相補的ガス $Q_2$ のための入口の位置およびそれらの流量に応じて変わる。ここで、相補処理ガスという用語は、必要に応じ、活性ガスを不活化することなく活性ガス流を冷却するため、必要に応じその導電性を低下させ、さらにその化学的組成を変えるため（活性ガスの導入）、あるいは膜を堆積させる（超分散粉体あるいは有機物、金属有機物もしくは無機物の蒸気の導入）ために使用されるガス $Q_2$ を意味する。

10

#### 【0044】

処理パラメータの調節は、安定化流路およびガスの導入と排気のパラメータの適切な設計を通じて本発明による装置の中で達成される。

#### 【0045】

カーテンを発生させるための装置の本体10は優れた導電性と熱伝導性を備えた金属で作製される。短絡を回避するために、それは互に電気絶縁された複数のダイヤフラムをからなる。アークの高温に耐えることのできる材料のブロックから安定化流路の壁を作製することもやはり可能である。この材料は、例えば、多孔質の耐熱性材料（セラミック）であることが可能であり、図2gと2hとに例示されるように、それを通して処理ガスが均一に導入され、この処理ガスは同時にセラミックを冷却する効果をも有する。

20

#### 【0046】

安定化流路14は半円形（図2aと2g）、円形（図2b）、三角形（図2c）、正方形（図2eと2f）あるいはそれらの組み合わせ（図2d）の断面形状を有することが可能である。これらの形状の選択は本体10および安定化流路12を製造する様々な方法に対応してなされる。

#### 【0047】

処理ガス $Q_1$ の導入場所を適切に選択することが大切である。流路の中央で下から導入するスロットは安定化流路の全容積の良好な充満を確実にする（図2a、2b）。横方向の導入（図2a）および接線方向の導入（図2d）は流路の垂直壁に与えるプラズマの作用を弱めることを可能にする。

30

#### 【0048】

相補処理ガスまたは相補処理ガス混合物 $Q_2$ は活性ガスカーテン形成の開始時に大量に導入され（図2a、2e、2f）るか、あるいはやはり流れの下流（図2b、2c、2d）または処理すべき表面に沿って直接に（図2c、2d、2h）導入されねばならない。

#### 【0049】

ある用途については、プラズマの電気アークから放射される紫外線が処理すべき表面に到達するのを防止し、それらをラビリンスの突き出し壁40によって後方に反射させる目的で図3cに例示したようなラビリンス38を形成するように、安定化アークの円筒に関して活性ガスカーテンの出口流路を横方向に移動することが有用である。

40

#### 【0050】

前後の走査運動を通じて表面処理を実行するとき、処理ガスもしくはガス混合物を導入するため、および残渣ガスを排気するために流路の動作の逆転を可能にする手段を設けることもやはり有用である。

以下の実施例は本発明の実践を具体的に示し、かつその理解を容易にするために与えられる。

#### 【実施例1】

#### 【0051】

##### 誘電性材料の処理

この実施例で使用される実施形態は図3aに例示された実施形態に相当する。この実施形態はブロックサイズの $350 \times 150 \times 30 \text{ mm}$ といった耐熱性材料の大面積の表面融

50

合を可能にする。

設備のパラメータは以下の通りであった。

アーク電流：150 A

電圧：280 V

アーク長さ：200 mm

安定化流路の断面形状：三角形

安定化流路の断面の有効直径：5 mm

アークの軸の処理すべき表面からの距離 L：10 mm

#### 【0052】

装置の本体は冷却された複数の金属ダイヤフラムを有しており、各々のダイヤフラムの厚さは6 mmであり、これは以降の全実施例にもあてはまる。

カソードの数：1

アノードの数：2

処理ガスとして使用したアルゴンの流量：5 l/min

走査速度：0.6 m/min

活性ガスの速度：100 m/sec

#### 【0053】

結果：

形成されたガラス化層の厚さ：約1 mm

説明した方法は表面を活性化するように意図した処理である。使用した処理は強力であるが、しかし表面で熔融した材料のいかなるスパッタリングも回避するために低い流体力学的流量を有する。このケースでは、活性ガスのカーテンの幅は処理の場所で5 mmである。材料の全長にわたる処理の均一性は±10%であり、耐熱性材料の製造パラメータおよび初期の多孔性によって決定される。

#### 【0054】

建物の材料をプラズマで処理するための既知の方法では、材料は処理すべき表面に向かって磁場で推進される自由なアーク（安定化されていない）によって処理され、アークは処理すべき表面と接触している。本発明のケースでは、処理すべき表面は電気アークと直接接触していないが、活性ガスのカーテンと接触している。本発明の場合、達成される処理の質と均一性は優れたものであり、これはすべてが残渣産物の再堆積につながり、したがってアークの方向に沿った処理すべき表面の特性の変動につながる対流性の熱の軸流、アークの螺旋形不安定性およびアークに沿った物質の輸送が排除されたことによるものである。

#### 【実施例2】

#### 【0055】

導電性材料の処理

使用した装置の基本的な設計は図3bに示されている。この実施形態は120 mmの幅と0.1 mmの厚さを有するアルミニウムシートのロール上に誘電体層を堆積させるのに使用される。

装置のパラメータは以下の通りであった。

アーク電流：150 A

電圧：3.5 V

アーク長さ：200 mm

安定化流路の断面形状：三角形

活性ガスのカーテンのための出口スロットの幅：2 mm

カソードの数：1

アノードの数：1

処理ガス  $Q_1$  (Ar) の流量：約6 l/min

相補処理ガス  $Q_2$  の流量：約12.7 l/min

(アルゴン、酸素およびヘキサメチルジシラサンのガス混合物)

走査速度（ロールの巻き取り速度）：1.9 m/sec

アークの軸の処理すべき表面からの距離 L：8 mm

活性ガスの速度 v：300 m/sec

結果

形成された二酸化ケイ素層の厚さ：500

堆積厚さの均一性：95%

【0056】

この場合、膜（ $\text{SiO}_2$ ）は高温および大気圧下で、連続方式で導電性大表面上にプラズマの安定化アークから堆積される。処理ガスの一成分であるアルゴンは、酸素およびガス状ヘキサメチルジシランといった少量の反応性ガス用のキャリアとして、 $\text{SiO}_2$ の紛体のバルク生成を（完全に防止しなくとも）鈍化させるために、さらには分子およびラジカルの励起エネルギーを失うことなく  $3 \sim 4 \times 10^3$  Kまでプラズマを冷却するために使用され、そのような温度ではプラズマは、電気アークと処理すべき金属との間の袋小路回路（circuit-circuit）のいかなる危険性も排除するのに十分なほどに低い導電性を有する。

10

【0057】

この応用の結果は、 $0.05 \mu\text{m}$ の厚さを有する二酸化ケイ素  $\text{SiO}_2$  の均一な保護層がアルミニウムシートの表面上に得られることである。この層は優れた接着性を示し、湿気および腐食に耐性であり、良好な誘電特性を有する。これは、一般的に使用される、堅さに欠け、湿気に弱く、乏しい誘電特性を有するラッカーに好適に置き換わる。

20

【実施例3】

【0058】

有機製品の処理

図3cは有機の繊維（例えばポリエステル）で作製された布を処理するのに使用される装置を概略的に示している。この処理の目的は、そのような製品の大量生産のために織物産業で許容可能な速度で繊維の構造を改造すること、および布の全表面にわたって親水性（または疎水性）機能を活性することである。

【0059】

この場合、出口スロット38'は、放電で生じる紫外線による処理すべき表面のいかなる照射も防止するためにラビリンスとして設計されるが、その理由は紫外線が合成材料の堅さを低下させ、かつそれらの色彩を変えることが知られているからである。装置の本体は半分になった2つで構成される。

30

パラメータは以下の通りであった。

電流：100 A

電圧：370 V

処理ガスの流量（ $\text{Ar} 7 + 2\%$  酸素）：108 l/min

流路の有効直径：5 mm

活性ガスカートンのための出口スロットの幅：1 mm

処理すべき布シートの幅：200 mm

布の走査速度：31 m/sec

アークの軸の処理すべき表面からの距離 L：12 mm

活性ガスの速度 v：400 m/sec

40

処理すべき布の表面からの望ましい距離 L にアークを維持するために 0.2 テスラの磁場を印加した。

【0060】

結果：

処理の均一性（いわば「濡れ角度」パラメータの均一性）：99%

処理の結果は、表面の活性と親水性特性の大幅な向上である。

活性ガスのカーテンが処理すべき表面と接触する領域に或る種の化学成分を、例えば  $\text{C}_3\text{F}_6$  ガスのような相補処理ガス  $\text{Q}_2$  の流れの形で導入することによって、実質的に疎水

50

性（約 170 度の濡れ角度）でかつ洗濯に強い布が得られた。この実施例では、活性カーテンと布との接触線の上流に、カーテン発生装置の本体 10 と布の間の長いスロットを経由して  $C_3F_6$  ガスを導入した。

#### 【実施例 4】

##### 【0061】

半導体材料の処理

図 1 および図 3 は、エレクトロニクス産業でフォトリソグラフィ工程に使用されるフォトレジストをシリコンウェハから剥離するための装置を概略的に例示している。試験されたシリコンウェハは 200 mm の直径を有するものであった。フォトレジスト層の厚さは 0.3  $\mu m$  であった。

10

装置のパラメータは以下の通りであった。

電流：120 A

電圧：320 V

処理ガス  $Q_1$  の流量：6 l/min

処理すべき表面に沿って導入した相補処理ガス（90%の  $Ar$ 、 $O_2$ 、 $N_2$ 、 $H_2$  および  $CF_4$ ） $Q_2$  の流量：10 l/min

安定化流路の有効直径：5 mm

活性ガスのカーテンのための出口スロットの幅：2 mm

活性ガスのカーテンのための出口スロットの高さ：8 mm

（これは剥離の間にプラズマとシリコンウェハの間で短絡が生じるのを防ぐ）

20

シリコンウェハの走査速度：0.3 m/sec

アークの軸の処理すべき表面からの距離  $L$ ：12 mm

活性ガスの速度  $v$ ：180 m/sec

1 枚のウェハのクリーニング継続時間：3 sec

（これは毎時 1000 枚を超えるウェハの生産性に相当する）

結果：

処理の均一性（電子物理学的特性に基づく）：99.9%

##### 【0062】

これらの試験が示すことは、

・硬化の度合いがいかなるものであってもフォトレジストを剥離することが可能である

30

。

・残渣産物の再堆積は生じない。

・イオン・インプランテーションの高い投与を行なった後にフォトレジストを剥離することは可能である。

・残渣の汚れもしくはスポットの現象は排除される。

・剥離後の残渣（エッチング後の残渣、金属のエッチ後、ポリマーのエッチ後等）の除去を行うことが可能である。

・構造の電子物理学的特性はいずれにしろ変わらない。

#### 【実施例 5】

##### 【0063】

40

半導体の剥離処理

図 1 および図 3 d はフォトレジストマスクを用いてシリコンウェハから二酸化ケイ素を剥離するための装置を概略的に例示している。この操作はエレクトロニクス産業のフォトリソグラフィ工程に使用される。

処理されたシリコンウェハは 200 mm の直径を有するものであった。ウェハは、処理すべき表面の振動がシリコンウェハの面に対して直角方向に広がるような方式で超音波発生器に晒された支持体に固定された。

マスクのフォトレジストからの距離は 0.1  $\mu m$  であった。

##### 【0064】

パラメータは以下であった。

50

電流：120 A  
 電圧：320 V  
 キャリヤガス Ar の流量：6 l / min  
 処理ガス CF<sub>4</sub> + 90 % Ar の流量：10 l / min  
 安定化流路の直径：5 mm  
 ( 活性ガスのカーテンのための ) 出口スロットの幅：2 mm  
 出口スロットの高さ：8 mm  
 出口スロットの走査速度：0.3 m / sec  
 剥離の継続時間：10 sec  
 超音波の周波数：42 kHz  
 超音波のエネルギー：5 kW  
 アークの軸の処理すべき表面からの距離：12 mm  
 活性ガスの速度 v：110 m / sec

10

## 【0065】

結果：

処理の均一性 ( 物理学的特性 )：99.7 %

剥離の異方性の度合い：100

実質的に垂直な壁を有する 1 μm の深さと 0.1 μm の幅の溝が得られた。例えば、真空下で動作する従来のプラズマシステムによる剥離は 30 未満の異方性、すなわち本発明の方法によって達成されるそれよりもかなり低い異方性の度合いを生じるので、エレクトロニクスの用途に関してこの結果はかなり興味深いものと考えられる。

20

## 【実施例 6】

## 【0066】

SiO<sub>2</sub> 粉体の製造

本発明方法および装置は粉体、特にサブミクロンおよびナノメートルの粉体の製造に使用することが可能である。

この場合、活性ガスカーテンのパラメータの均一な分布は、カーテンの異なる場所でクラスタおよび粉体の同一の形成を達成すること、および、それゆえに、粒度、顆粒の寸法およびそれらの特性の最小限の分散で粉体を作製するための優れた選択性を達成することを可能にする。

30

## 【0067】

例えば、アルゴンおよび窒素から成る ( Ar 20 %、N 80 % ) 活性ガスのカーテンが使用された。ガス状ヘキサメチルジシラサンを含む相補処理ガス Q<sub>2</sub> ( Ar 90 %、HDM S 10 % ) の流れが、アークの軸 A と平行に延びるスロットを経由して活性ガスのカーテンと支持体表面の接触領域の上流に導入された。カーテン形成のその他の条件は実施例 4 および 5 の条件であった。

ベルト・コンベヤとして設けられた支持体上に、20 cm の幅にわたって均一に 100 nm ± 10 % の粒子サイズを有する SiO<sub>2</sub> の多結晶粉体が形成された。

## 【0068】

以上全ての実施例において、反応性化合物の機能を果たす衝突する活性ガスは、条件  $v > L / \tau$  が満たされるので熱力学的に非平衡の状態にある。実際は、すべての実施例の  $L / v$  の値は約  $10^{-4}$  sec 以下であり、これらの値はガスのカーテン内で活性状態にある粒子の特徴的緩和時間に相当し、したがって、これらの実施例中の活性粒子は準安定状態にある。この状態は衝突するガスを処理すべき表面から隔てる境界層の内側で維持されねばならない。この目的のために、衝突流と処理すべき表面の間の境界層を通過する間に活性ガス流に含まれる活性分子、ラジカルおよび原子の拡散長 D は以下の考察によって示されるように境界層の厚さよりも大きくなければならない。

40

## 【0069】

活性ガスは実質的にイオン化状態にないので、ルイス数、プラントル数およびシュミット数は 1 のオーダーの値を有し、境界層の厚さはその熱伝導性、拡散および粘度特性の観

50

点から実質的に同一のままである。上記各実施例の場合、測定によると  $10^{-7} \text{ W/mm}^2$  を超える熱密度  $q$  の値から境界層の厚さを見積もることが可能である。

大気圧下でかつ約  $10^4 \text{ K}$  の衝突流温度の活性ガスの熱伝導係数は  $1 \text{ W/m} \cdot \text{度}$  のオーダーである。

#### 【0070】

フーリエの法則によると、境界層の厚さは  $\delta = \lambda / q \approx 10^{-3}$  であり、拡散長さ  $D$  は  $D = 1 / n Q \approx 10^{-2} \text{ m}$  と見積もられ、ここで  $n$  は衝突流の活性粒子の密度であって  $10^{23} \text{ m}^{-3}$  にのぼり、 $Q$  は非弾性相互作用（すなわち不活化相互作用）の有効断面である。後者は大部分の分子、ラジカルおよび励起状態原子ですら  $10^{-23} \text{ m}^2$  未満である（L.S.Polak、Physique et chimie des plasmas a basse temperature、Naouka、Moscow 10、1971年、344頁参照）。

#### 【0071】

すべての場合に、熱力学的平衡でなくなる条件を規定する関係式  $D > \delta$  は効果的に満たされ、それは、活性ガスのカーテン内で形成される活性粒子が、衝突流を処理すべき表面から隔てる境界層を通してそれらが拡散する間にそれらの活性エネルギーを実質的に維持することを意味する。したがって、活性粒子が処理すべき表面と接触するに至るときにこの活性エネルギーのすべてが使用され、それが反応効率を作り出す。

#### 【0072】

これらの結果のすべては、従来の方法、特に真空下のプラズマまたは大気圧下のプラズマを使用するが熱力学的に平衡状態である方法により達成されるよりも大幅に優れた、際立った結果を得ることを本発明が可能にすることを証明している。これは、本発明で実現された、大気圧で準安定に活性化されたガスのカーテンによって確実化される、高い強度の相互作用を伴うプラズマ化学的、熱力学的および電磁気学的効果の相乗作用に起因するものである。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0073】

【図1】表面を処理するための、本発明装置の単純化した斜視図である。

【図2a】表面を処理するための、本発明装置の実施形態の断面図である。

【図2b】表面を処理するための、本発明装置の実施形態の断面図である。

【図2c】表面を処理するための、本発明装置の実施形態の断面図である。

【図2d】表面を処理するための、本発明装置の実施形態の断面図である。

【図2e】表面を処理するための、本発明装置の実施形態の断面図である。

【図2f】表面を処理するための、本発明装置の実施形態の断面図である。

【図2g】表面を処理するための、本発明装置の実施形態の断面図である。

【図2h】表面を処理するための、本発明装置の実施形態の断面図である。

【図3a】表面を処理するための、本発明装置の実施形態の単純化した断面図である。

【図3b】表面を処理するための、本発明装置の実施形態の単純化した断面図である。

【図3c】表面を処理するための、本発明装置の実施形態の単純化した断面図である。

【図3d】表面を処理するための、本発明装置の実施形態の単純化した断面図である。

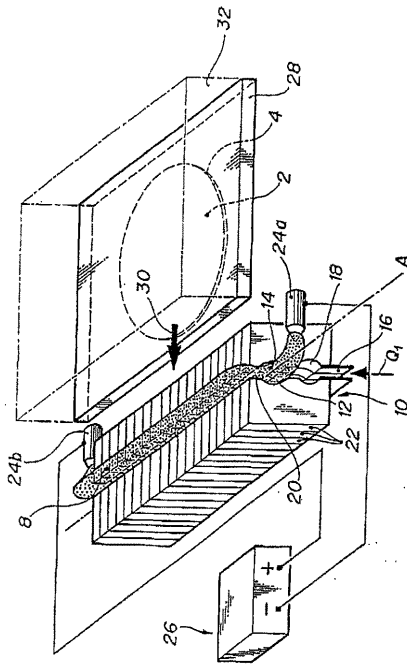
10

20

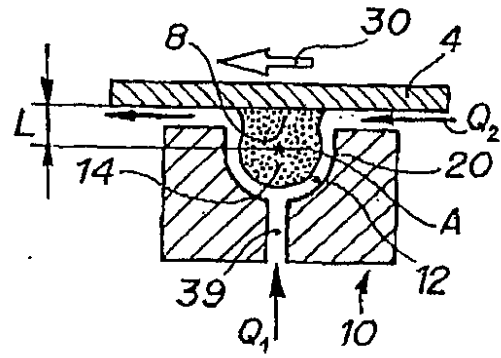
30



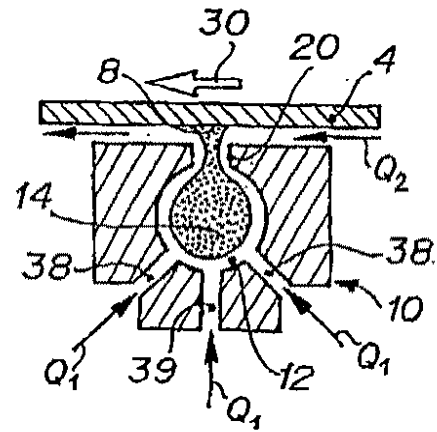
【図 1】



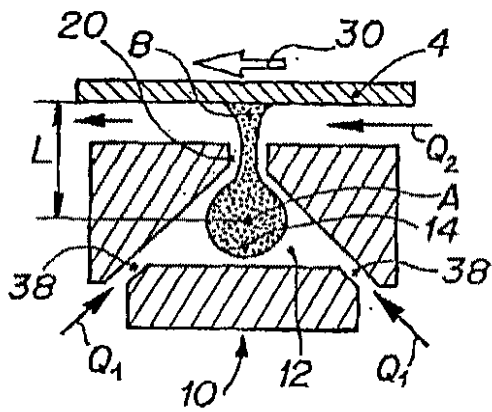
【図 2 a】



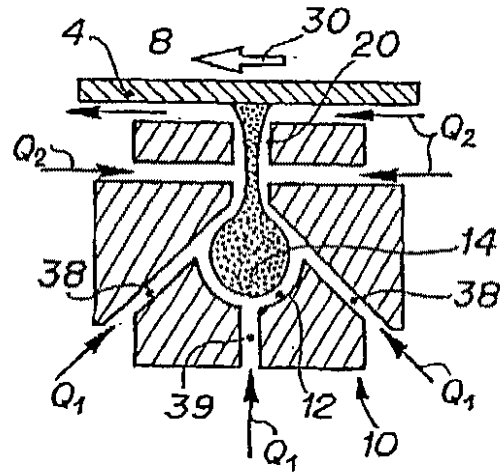
【図 2 b】



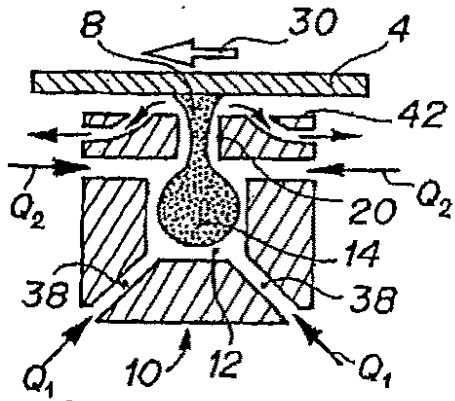
【図 2 c】



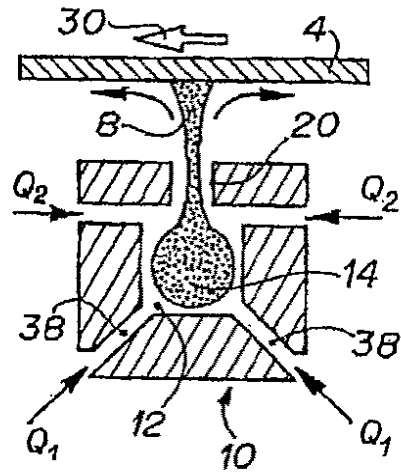
【図 2 d】



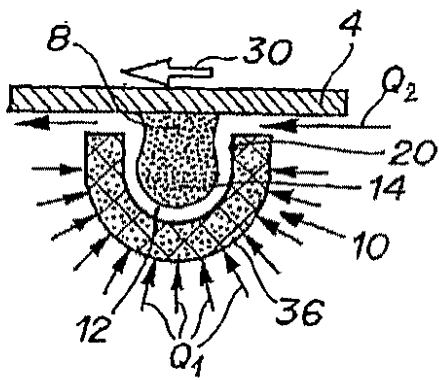
【図 2 e】



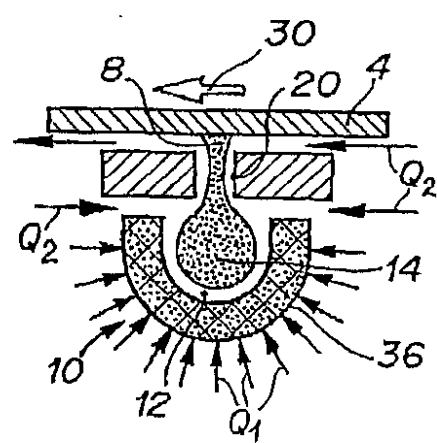
【図 2 f】



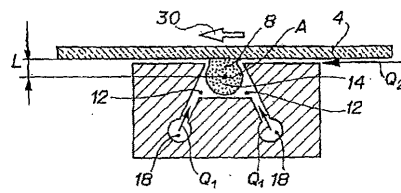
【図 2 g】



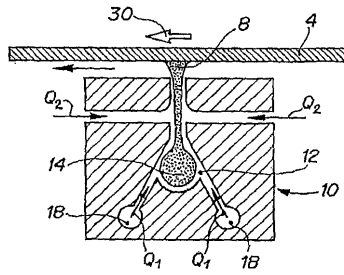
【図 2 h】



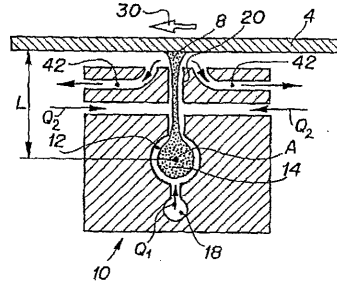
【図 3 a】



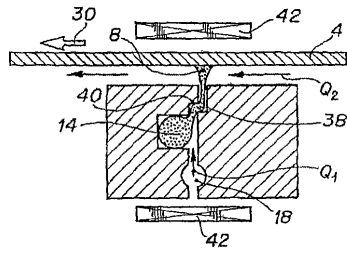
【 図 3 b 】



【 図 3 d 】



【 図 3 c 】



## フロントページの続き

- (74)代理人 100101498  
弁理士 越智 隆夫
- (74)代理人 100096688  
弁理士 本宮 照久
- (74)代理人 100102808  
弁理士 高梨 憲通
- (74)代理人 100104352  
弁理士 朝日 伸光
- (74)代理人 100107401  
弁理士 高橋 誠一郎
- (74)代理人 100106183  
弁理士 吉澤 弘司
- (74)代理人 100120064  
弁理士 松井 孝夫
- (72)発明者 コウリク, バヴェル  
フランス, F - 6 7 1 1 3 プレスハイム, リュ ドゥ グレッケルスベルグ, 2 9
- (72)発明者 サムソノヴ, ミカイル  
フランス, F - 6 7 5 0 0 イルキルシュ - グラッフェンスタデン, リュ ド リヒテンベルグ,  
1 0
- (72)発明者 エヴゲニア, ゴリナ  
フランス, F - 6 7 1 1 3 プレスハイム, リュ ドゥ グレッケルスベルグ, 2 9

審査官 林 靖

- (56)参考文献 国際公開第99/046964(WO, A1)  
特開平01-100092(JP, A)  
特開平05-275193(JP, A)  
特開平08-078390(JP, A)  
特開平01-201481(JP, A)  
特開平06-057397(JP, A)  
特開昭63-277767(JP, A)  
米国特許第06423934(US, B1)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H05H 1/48  
H01L 21/3065  
H01L 21/31  
H01L 21/316