

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4013271号

(P4013271)

(45) 発行日 平成19年11月28日(2007.11.28)

(24) 登録日 平成19年9月21日(2007.9.21)

(51) Int. Cl.	F I
C 2 3 C 16/517 (2006.01)	C 2 3 C 16/517
C 2 3 F 4/00 (2006.01)	C 2 3 F 4/00 A
H O 1 L 21/205 (2006.01)	H O 1 L 21/205
H O 1 L 21/3065 (2006.01)	H O 1 L 21/302 I O 1 B
H O 5 H 1/46 (2006.01)	H O 5 H 1/46 A

請求項の数 7 (全 10 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平9-5468</p> <p>(22) 出願日 平成9年1月16日(1997.1.16)</p> <p>(65) 公開番号 特開平10-204636</p> <p>(43) 公開日 平成10年8月4日(1998.8.4)</p> <p>審査請求日 平成15年12月19日(2003.12.19)</p> <p>前置審査</p>	<p>(73) 特許権者 000003942 日新電機株式会社 京都府京都市右京区梅津高畝町4-7番地</p> <p>(74) 代理人 100074125 弁理士 谷川 昌夫</p> <p>(72) 発明者 三宅 浩二 京都市右京区梅津高畝町4-7番地 日新電機株式会社内</p> <p>(72) 発明者 中東 孝浩 京都市右京区梅津高畝町4-7番地 日新電機株式会社内</p> <p>(72) 発明者 桑原 創 京都市右京区梅津高畝町4-7番地 日新電機株式会社内</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
--	--

(54) 【発明の名称】 物品表面処理方法及び装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

真空容器内に設けた被処理物品支持電極に被処理物品を支持させ、該容器内に該物品への目的とする処理に応じた処理用ガスを導入し、所定真空状態で、該物品支持電極と電氣的に絶縁された電極に、10MHz～200MHzの範囲の所定周波数の基本高周波電力に該所定周波数の1000分の1～10分の1の範囲の変調周波数でパルス変調を施した状態のパルス変調高周波電力を供給して該ガスをプラズマ化するとともに、該物品支持電極に正のパルス電圧を印加し、該正のパルス電圧の該物品支持電極への各印加の立ち上がりタイミングを前記パルス変調高周波電力のオン期間の終了と同タイミングとし、該正のパルス電圧の各印加の立ち下がりタイミングを該立ち上がりタイミングに続く前記パルス変調高周波電力のオフ期間の終了より前の時点として該物品支持電極に支持される被処理物品表面の処理を行うことを特徴とする物品表面処理方法。

10

【請求項2】

前記正のパルス電圧が50V～300kVである請求項1記載の物品表面処理方法。

【請求項3】

前記正のパルス電圧印加のオフ期間内に物品支持電極に負のパルス電圧を印加する請求項1又は2記載の物品表面処理方法。

【請求項4】

前記被処理物品が、表面の一部が電気絶縁性材料からなるもの又は表面の一部が浮動電位にあるものである請求項1、2又は3記載の物品表面処理方法。

20

【請求項 5】

真空容器と、

該真空容器内に備えられた被処理物品支持電極と、

該容器に対し設けられた該物品支持電極と電氣的に絶縁された電極、排気手段、処理用ガス供給手段、該物品支持電極と電氣的に絶縁された電極に 10 MHz ~ 200 MHz の範囲の所定周波数の基本高周波電力に該所定周波数の 1000 分の 1 ~ 10 分の 1 の範囲の変調周波数でパルス変調を施した状態のパルス変調高周波電力を供給するための高周波電力供給手段及び該物品支持電極に正のパルス電圧を印加するためのパルス電圧印加手段とを有し、

前記パルス電圧印加手段は、前記高周波電力供給手段により供給されるパルス変調高周波電力のオン期間の終了と同タイミングで前記物品支持電極に正のパルス電圧を印加開始し、該正のパルス電圧の印加開始に続く前記パルス変調高周波電力のオフ期間の終了より前の該オフ期間中の時点で該正のパルス電圧印加を停止するようにパルス電圧を印加するものであることを特徴とする物品表面処理装置。

10

【請求項 6】

前記パルス電圧印加手段は、50 V ~ 300 kV の正のパルス電圧を印加するものである請求項 5 記載の物品表面処理装置。

【請求項 7】

前記物品支持電極に正のパルス電圧を印加しない期間に負のパルス電圧を印加できるパルス電圧印加手段が設けられている請求項 5 又は 6 記載の物品表面処理装置。

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、被処理物品をプラズマに曝すとともに該プラズマ中のイオンを該物品に注入し、該物品表面に成膜、エッチング、改質等の処理を施す物品表面処理方法及び装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来の物品表面処理の技術として P S I I (plasma source ion implantation) があり、これを行うための装置として図 6 の装置を例示できる。

30

この装置は、接地された真空容器 1 を有し、該容器 1 には排気装置 11 及び処理用ガス供給部 3 が付設されている。処理用ガス供給部 3 にはマスフローコントローラ及びガス源等が含まれるが、これらは図示を省略している。容器 1 内には被処理物品 S を支持するホルダを兼ねる電極 2 が設けられ、電極 2 にはオンオフスイッチ 21 を介して直流高圧電源 22 が接続されている。また、通電加熱により電子を放出させるためのフィラメント 4 が設けられ、フィラメント 4 にはフィラメント電源 41 及び放電バイアス電源 42 がそれぞれ接続されている。また、容器 1 内のプラズマ発生領域にはプラズマ密度及び電子温度を計測するためのラングミュアプローブ 51 が設けられ、ラングミュアプローブ 51 には曲線トレーサ 52 が接続されている。さらに、容器 1 壁の物品支持電極 2 に対向する位置には赤外線透過窓 61 が設けられ、該窓 61 の外側には物品支持電極 2 に支持される被処理物品 S の温度をモニタするための赤外線ピロメータ 62 及びこれに接続されたチャートレコーダ 63 が設置されている。

40

【0003】

この装置により被処理物品 S の表面処理を行うにあたっては、被処理物品 S を図示しない物品搬送装置により真空容器 1 内に搬入し、ホルダ 2 に支持させる。次いで、排気装置 11 の運転により、容器 1 内を 10^{-4} オーダーの真空度に維持しつつ処理用ガス供給部 3 から例えば窒素ガスなどの処理用ガスを容器 1 内に導入する。また、フィラメント電源 41 によりフィラメント 4 を通電加熱して電子を放出させるとともに、放電バイアス電源 42 からフィラメント 4 にバイアス電圧を印加して該放出電子を加速し、前記導入した処理用ガスを電離させてプラズマ P を形成する。それとともに、電源 22 からオンオフスイッチ

50

21を介して電極2へ負の高電圧パルスを印加し、それにより物品S表面がプラズマPに曝されるとともに、プラズマP中の正イオンが被処理物品Sに向けて加速され物品S表面に注入され、物品S表面が例えば改質される。

【0004】

このような表面処理方法及び装置によると、複雑な立体構造を有する被処理物品表面にも比較的均一に所定の処理を施すことができる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、例えば半導体装置用途の物品のように、物品表面の一部が電気絶縁性材料で覆われているか又は物品表面の一部が浮動電位にあり、その他の部分が例えば導体回路である等導電性材料からなる場合において該導電性部分にのみ処理を施したい場合があるが、このような場合、前記従来の表面処理方法及び装置では、この絶縁部分或いは浮動電位部分(以下、「絶縁部分」と総称する)にはパルス電圧が印加されず、本来的には正イオンは注入されないが、パルス電圧オン時に該絶縁部分表面近傍ではイオンがその質量のために急激にはその進路を変えることができず、該部分の端部付近に衝突し、注入される。一般に、物品表面に数kVから数100kV程度の高いエネルギーでイオンを注入すると、これに伴い多量の2次電子が該物品表面から放出される。被処理物品表面の一部に絶縁部分がある場合、それ以外の導電性部分及び該絶縁部分の端部に注入される正イオン及び放出される2次電子により絶縁部分表面には正電荷が急激に蓄積し、正電荷により生じる電界により導電性部分へのイオン注入分布が不均一になったり、絶縁部分表面とそれ以外の導電性部分表面との間で放電が生じ、各部分の表面が破壊されたりするという問題がある。

【0006】

そこで、本発明は、被処理物品表面の一部が電気絶縁性材料で覆われている場合や浮動電位にある場合にも、該物品に損傷を与えることなく、導電性材料からなる部分に均一に表面処理を施すことができる表面処理方法及び装置を提供することを課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するために本発明は、真空容器内に設けた被処理物品支持電極に被処理物品を支持させ、該容器内に該物品への目的とする処理に応じた処理用ガスを導入し、所定真空状態下で、該物品支持電極と電氣的に絶縁された電極に、10MHz~200MHzの範囲の所定周波数の基本高周波電力に該所定周波数の1000分の1~10分の1の範囲の変調周波数で振幅変調を施した状態の振幅変調高周波電力を供給して該ガスをプラズマ化するとともに、該物品支持電極に正のパルス電圧を印加して、該物品支持電極に支持される被処理物品表面の処理を行う物品表面処理方法を提供する。

【0008】

また、前記課題を解決するために本発明は、真空容器と、該真空容器内に備えられた被処理物品支持電極と、該容器に対し設けられた、該物品支持電極とは電氣的に絶縁された電極、排気手段、処理用ガス供給手段、該物品支持電極と電氣的に絶縁された電極に10MHz~200MHzの範囲の所定周波数の基本高周波電力に該所定周波数の1000分の1~10分の1の範囲の変調周波数で振幅変調を施した状態の振幅変調高周波電力を供給するための高周波電力供給手段及び該物品支持電極に正のパルス電圧を印加するためのパルス電圧印加手段とを有する物品表面処理装置を提供する。

【0009】

本発明方法及び装置において、振幅変調高周波電力の変調前の基本高周波電力の波形は、サイン波、矩形波、鋸波、三角波等であることが考えられる。

前記振幅変調は電力印加のオン・オフによるパルス変調の他、パルス状の変調であることも考えられる。

本発明者の研究によると、パルス変調高周波電力を供給してガスをプラズマ化する場合、図1に示すように、該電力の大きさ等によっても異なるが、パルス変調高周波電力供給オ

10

20

30

40

50

フ後残存するプラズマ中に負イオンが増加し始め、図示例では該電力供給オフ後約40 μ s e c以内にピークに達し、該電力供給オフ後約200 μ s e c以内に消滅する。従って、処理用ガスにパルス変調高周波電力を供給して該ガスをプラズマ化し、該電力供給オフ後の負イオンの多い期間を含む期間に、被処理物品を保持する側の電極に正電圧を印加すれば、該残存プラズマ中の負イオンを被処理物品表面に注入することができる。これは、該正電圧印加により形成される物品支持電極とプラズマとの間の電位差により、該負イオンが該物品支持電極に向けて加速されるからである。

【0010】

本発明方法及び装置において、被処理物品がその表面の一部に絶縁部分（電気絶縁性材料からなる部分又は浮動電位にある部分）を有する場合も考えられる。この場合、負イオンは該絶縁部分の端部にも注入されるが、注入された負イオンと放出された2次電子とで電荷がキャンセルされて、被処理物品表面での電荷の蓄積が実質上問題のない程度に抑制され、電荷の蓄積に伴う表面処理の不均一化及び該物品表面近傍での放電による該物品の損傷を抑制することができる。

10

【0011】

前記基本高周波電力として、10 MHz ~ 200 MHz程度の範囲の所定周波数のものを採用するのは、10 MHzより小さくなってくるとプラズマを効率良く閉じ込めることが困難になるからであり、200 MHzより大きくなってくるとプラズマを効率良く生成することが困難になるからである。

また、振幅変調の周波数を基本高周波電力の周波数の1000分の1 ~ 10分の1程度の範囲とするのは、1000分の1より小さくなってくると該変調を施すことによる効果が得られ難くなるからであり、10分の1より大きくなってくると基本高周波電力に振幅変調を施した状態よりむしろ基本高周波電力を二重に供給した状態に近くなるからである。

20

【0012】

また、ガスプラズマ化用高周波電力における前記振幅変調がパルス変調である場合、例えば、前記正のパルス電圧の各印加の立ち上がりタイミング（印加開始タイミング）を前記パルス変調高周波電力のオン期間の中間時点（例えば1/2の時点）から該オン期間に続くオフ期間中の時点までの間にとり、前記正のパルス電圧の各印加の立ち下がりタイミング（印加停止タイミング）を前記パルス変調高周波電力の前記オフ期間中の時点から該オフ期間に続くオン期間の中間時点（例えば1/2の時点）までの間にとることが考えられる。

30

【0013】

正のパルス電圧印加期間はパルス変調高周波電力オフ後の負イオンがある期間、さらに好ましくは、負イオンの多い期間の一部又は全部を含めばよく、前記タイミングはこの負イオンが存在する期間の少なくとも一部を含む期間を例示したものである。なお、この例とは異なり、正のパルス電圧印加期間が処理の全期間にわたる場合も考えられるが、正のパルス電圧印加オン期間が長すぎると、徒に電源コストが高くなり、好ましくない。

【0014】

また、このことから、さらに言えば、前記正のパルス電圧の各印加は、少なくとも、前記パルス変調高周波電力のオフ期間中における負イオン量がピークに達する時点の前後にわたる期間において行うことが好ましいと言える。

40

前記物品支持電極に印加する正のパルス電圧は50 V ~ 300 k V程度の範囲とすることができる。これは、50 Vより低くなってくると、被処理物品に注入されるイオンのエネルギーが低いためイオン注入による効果が得られ難いからであり、300 k Vより高くなってくると、これに伴い放電電流が大きくなり、その結果被処理物品に与える熱的損傷が大きくなり実用的でないからである。正のパルス電圧の大きさはこの範囲内で処理の目的に応じて適宜定める。被処理物品の表面から比較的浅い部分にイオン注入する場合は50 V ~ 数k V程度とし、比較的深い部分にイオン注入する場合は数k V ~ 300 k V程度とする。

【0015】

50

本発明方法及び装置においては、正のパルス電圧印加オフ期間内に、物品支持電極に負のパルス電圧を印加してもよい。この場合は、そのためのパルス電圧印加手段を設ける。これは正のパルス電圧印加手段の一部を共用するものでもよい。このような負のパルス電圧印加により処理速度を向上させることができる。負のパルス電圧印加期間は、正のパルス電圧印加オフ期間の一部又は全部とすることができる。このように負のパルス電圧を印加しても、それ以外の期間に正のパルス電圧を印加することにより絶縁部分表面への正電荷の蓄積は問題のない程度に抑制される。

【0016】

本発明装置において、変調高周波電力を供給する、物品支持電極と電氣的に絶縁された電極を真空容器内に設置し、容量結合型の処理装置としてもよいが、該電極を例えば真空容器に巻回し誘導結合型の処理装置としてもよい。

10

また、本発明方法及び装置において、ガスプラズマ化のために高周波電力を供給するとともに磁場を形成し、ヘリコン波プラズマを形成してもよい。

【0017】

また、本発明方法及び装置において、処理用ガスとして成膜用ガスを用いるときは被処理物品に成膜を行うことができ、エッチング用ガスを用いるときはエッチングを行うことができ、表面改質用ガスを用いるときは表面改質処理を行うことができる。

【0018】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を図面を参照して説明する。

20

図2は本発明に係る物品表面処理装置の1例の概略構成を示す図である。この装置は、排気装置11が付設された真空容器1を有し、容器1内の互いに対向する位置には電極2及び電極7が備えられている。電極2は物品支持ホルダを兼ねる電極で、ローパスフィルタ20及びオンオフスイッチ21を介した直流電源22が接続されている。なお、図2中、電源23については後述する。また、電極2にはヒータhが付設されている。スイッチ21は制御部contの指示のもとに後述する所定のタイミングで開閉される。

【0019】

電極7は高周波電極で、マッチングボックス71及び高周波電源72を介して任意の波形を発生させることができる信号発生器73が接続されている。

さらに容器1には、処理用ガス供給部3が付設されている。ガス供給部3には、マスフローコントローラ311、312・・・及び電磁弁321、322を介して接続された1又は2以上の処理用ガスのガス源331、332・・・が含まれる。

30

【0020】

この装置を用いて本発明方法を実施するにあたっては、被処理物品Sを容器1内に搬入し、ホルダ2に支持させた後、排気装置11の運転にて容器1内を所定の真空度にする。一方、ガス供給部3から容器1内へ処理用ガスを導入すると共に、装置73、高周波電源72及びマッチングボックス71から電極7へ、10MHz～200MHzの範囲の所定周波数の基本高周波電力に該所定周波数の1000分の1～10分の1の範囲の変調周波数でパルス変調を施した状態の高周波電力を供給し、また、電源22からオンオフスイッチ21を介して電極2へ50V～300kVの正パルス電圧を印加する。

40

【0021】

前記高周波電力のパルス変調のデューティ比(オン時間/オン+オフ時間)は0.1～50%とする。

このとき、それには限定されないが、ここでは、電極2への正のパルス電圧印加の立ち上がりのタイミング(印加開始乃至オンタイミング)を電極7へのパルス変調高周波電力供給のオン期間の中間時点(例えば1/2の時点)から該オン期間に続くオフ期間中の時点までの間にとり、電極2への正のパルス電圧印加の立ち下がりタイミング(印加停止乃至オフタイミング)を電極7へのパルス変調高周波電力供給の該オフ期間中の時点から該オフ期間の終了時点までの間にとる。

【0022】

50

1例を示すと、図3の(A)及び(B)に示すように、電極7への高周波電力の供給停止と電極2への正電圧の印加開始とを同タイミングで行い、電極2への正電圧の印加停止は電極7への高周波電力供給のオフ期間中の時点で行う。

これにより、被処理物品S表面に処理用ガスの種類に応じた処理が施される。

前記方法及び装置によると、電極7へのパルス変調高周波電力供給オフ後プラズマ中に負イオンが多くなるが、この期間を含む期間に物品支持電極2に正電圧を印加することにより、プラズマ中に増加した負イオンを被処理物品表面Sに注入することができる。これは、電極2への正電圧印加期間に、該電極2とプラズマPとの間の電位差により、負イオンが電極2に向けて加速されるからである。

【0023】

また、被処理物品Sがその表面の一部に絶縁部分(電気絶縁性材料からなる部分又は浮動電位にある部分)を有する場合、負イオンは該絶縁部分の一部にも注入されるが、注入された負イオンと放出された2次電子とで電荷がキャンセルされて、被処理物品S表面での電荷の蓄積が実質上問題のない程度に抑制され、電荷の蓄積に伴う物品S表面処理の不均一化及び物品S表面近傍での放電による物品Sの損傷を抑制することができる。

【0024】

また、図2の装置を用いた本発明方法実施の他の例として、前記と同様に電極7へのパルス変調高周波電力の供給により処理用ガスをプラズマ化するとともに、電極2に所定のタイミングで正のパルス電圧を印加し、電極2への正のパルス電圧印加オフ期間中に直流電源23(図2参照)から電極2に負のパルス電圧を印加することができる。ここでは、図3の(C)に示すように、電極7へのパルス変調高周波電力供給オン期間と同時的に、直流電源23から負のパルス電圧を印加する。これにより物品Sの処理速度が向上する。

【0025】

なお、参考例として図4に示すように、電極2への電源22からの正のパルス電圧印加を、電極7への高周波電力供給のオフ期間中における負イオン量の多い期間(例えば、より好ましくは負イオン量がピークに達する時点の前後にわたる期間)を含む期間において行うこともできる。

次に、図2の装置を用いて、図4の(A)及び(B)に示すパターンで、電極7へのパルス変調高周波電力の供給及び電極2への正のパルス電圧印加を行うことにより、一部に電気絶縁性プラスチック部分を有するステンレスチールからなる物品の該ステンレスチール部分の表面に窒化チタン膜を形成した参考例について説明する。

装置条件

高周波電極7サイズ	直径270mm
物品支持電極2サイズ	直径300mm
電極間隔	30mm

成膜条件

被成膜物品S	一部にプラスチック製部分を有するステンレスチール製物品 (ステンレスチール製部分のサイズ： 長さ150mm×幅16mm×厚さ10mm)
--------	---

パルス変調高周波電力	基本高周波電力	200W
	周波数	13.56MHz
	パルス変調周波数	40kHz デューティ5%

正のパルス電圧	5kV	
	周波数	40kHz
	オンタイム	10µsec
	オフタイム	15µsec

成膜用ガス	TiCl ₄	16sccm(タンク温度：50)
	N ₂	10sccm

10

20

30

40

50

成膜真空度 0.1 Torr

成膜時間 5 min

得られた窒化チタン膜の表面には放電痕は認められなかった。

【0026】

また、窒化チタン膜表面に直径8mmの柱状の引っ張り治具を接着剤を用いて接合し、該引っ張り治具の剥離に要した力を測定することにより、膜密着強度を評価したところ、通常のプラズマCVD装置により形成された窒化チタン膜の20倍以上の膜密着強度が得られた。これは、通常のプラズマCVDに加えてプラズマ中の負イオンが被処理物品Sに注入されたためである。

【0027】

また、前記例において、電極2に印加する正のパルス電圧の大きさを100Vから1000kVまで変化させた場合の膜密着強度の相対値を図5に示す。これによると、膜密着強度は正のパルス電圧が高くなるに従って強くなることが分かる。

【0028】

【発明の効果】

以上説明したように本発明によると、被処理物品表面の一部が電気絶縁性材料で覆われている場合や浮動電位にある場合にも、該物品に損傷を与えることなく、導電性材料からなる部分に均一に表面処理を施すことができる表面処理方法及び装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】パルス変調高周波電力の供給によりプラズマを形成した場合のプラズマ中の負イオン密度を示す図である。

【図2】本発明に係る物品表面処理装置の1例の概略構成を示す図である。

【図3】本発明方法における、電極7へのパルス変調高周波電力供給(A)、電極2への正のパルス電圧印加(B)及び電極2への負のパルス電圧印加(C)のそれぞれのタイミングの1例を示す図である。

【図4】参考例における、電極7へのパルス変調高周波電力供給(A)及び電極2への正のパルス電圧印加(B)の各タイミングを示す図である。

【図5】正のパルス電圧と得られる膜の密着強度との関係を示す図である。

【図6】従来の物品表面処理装置例の概略構成を示す図である。

【符号の説明】

1 真空容器

11 排気装置

2 物品支持電極

h ヒータ

20 ローパスフィルター

21 オンオフスイッチ

22 正の直流電源

23 負の直流電源

3 処理用ガス供給部

4 フィラメント

41 フィラメント電源

42 放電バイアス電源

51 ラングミュアプローブ

52 曲線トレーサ

61 赤外線透過窓

62 赤外線ピロメータ

63 チャートレコーダ

7 高周波電極

71 マッチングボックス

10

20

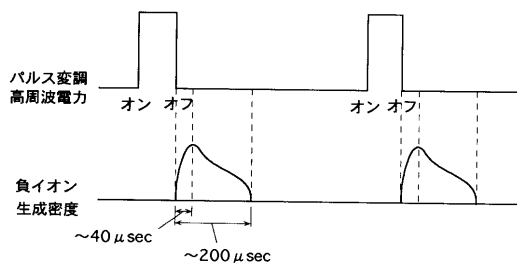
30

40

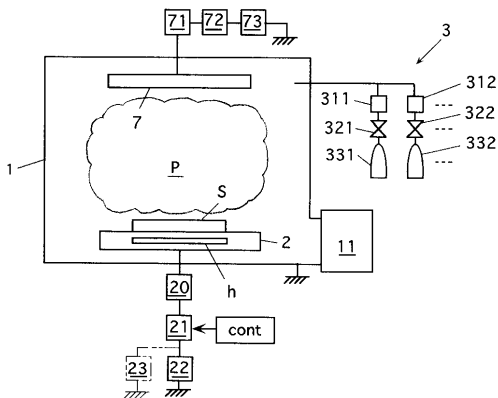
50

- 7 2 高周波電源
- 7 3 信号発生器
- S 被処理物品
- P プラズマ
- cont 制御部

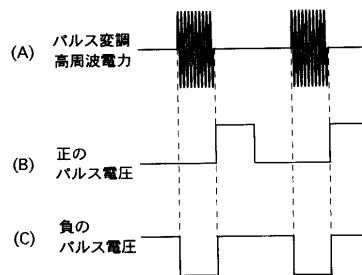
【 図 1 】



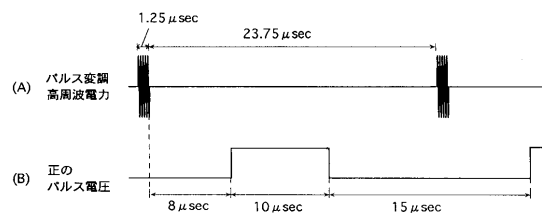
【 図 2 】



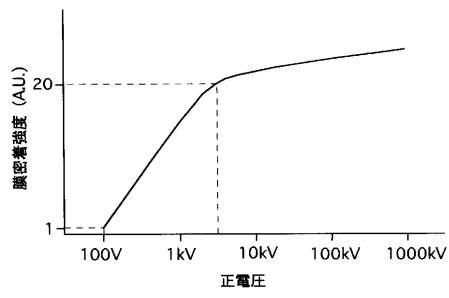
【 図 3 】



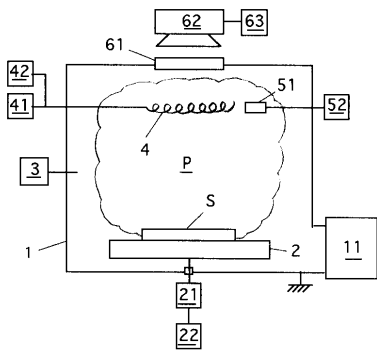
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

審査官 牟田 博一

- (56)参考文献 特開昭64-073620(JP,A)
特開平02-116128(JP,A)
特開平08-255782(JP,A)
特開平10-079372(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C23C 16/00~16/56