

發明專利說明書 200401043

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92115572

※申請日期：92年06月09日

※IPC分類：C23C 14/00

壹、發明名稱：

(中) 介電塗層電極，電漿放電處理裝置和薄膜形成方法

(外) Dielectric-coated electrode, plasma discharge treatment and method
for forming thin film

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 柯尼卡股份有限公司

(外) コニカ株式会社

代表人：(中) 1. 岩居文雄

(外)

地 址：(中) 日本國東京都新宿區西新宿一丁目二六番二號

(外)

國籍：(中英) 日本 JAPAN

參、發明人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 岩丸俊一

(外) 岩丸俊一

地 址：(中) 日本國東京都日野市櫻町一番地 柯尼卡股份有限公司
內

(外) 日本国東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2002/06/11 ; 2002-170028 ☒ 有主張優先權

發明專利說明書 200401043

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92115572

※申請日期：92年06月09日

※IPC分類：C23C 14/00

壹、發明名稱：

(中) 介電塗層電極，電漿放電處理裝置和薄膜形成方法

(外) Dielectric-coated electrode, plasma discharge treatment and method
for forming thin film

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 柯尼卡股份有限公司

(外) コニカ株式会社

代表人：(中) 1. 岩居文雄

(外)

地 址：(中) 日本國東京都新宿區西新宿一丁目二六番二號

(外)

國籍：(中英) 日本 JAPAN

參、發明人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 岩丸俊一

(外) 岩丸俊一

地 址：(中) 日本國東京都日野市櫻町一番地 柯尼卡股份有限公司
內

(外) 日本国東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2002/06/11 ; 2002-170028 ☒ 有主張優先權

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係相關於使得導電基座材料表面塗層有電介質之介電塗層電極，及相關於含有介電塗層電極之電漿放電處理裝置，及相關於藉由使用介電塗層電極形成薄膜之方法。

【先前技術】

近來，諸如導電薄膜、防反射薄膜、抗靜電薄膜等各種高功能薄膜已用於液晶顯示元件、半導體元件、光學元件等。至於用以形成這些高功能薄膜的方法，藉由在大氣壓力下或大氣壓力附近的壓力下放電和執行反應氣體的電漿激勵（大氣壓力電漿方法）以在電極之間澱積的基體表面上形成薄膜之方法等揭示在日本專利先行公開刊物號碼 11-133205，2000-185362，11-61406，2000-147209，2000-121804 等。

揭示在這些刊物的大氣壓力電漿方法是藉由施加具有 0.5 到 100 kHz 頻率的電壓使得電場強度將自 1 變到 100 V/cm 以在相對電極之間產生放電電漿。

順便一提，至於使用在此種大氣壓力電漿方法的電極，爲了在大氣壓力下獲得穩定的輝光放電，電極表面需要塗層有電介質。除了該電介質必須具有想要的介質常數之外，對電介質並無特定限制。但是一般爲人所知的有橡膠、陶瓷、玻璃等。

(2)

日本專利先行公開刊物號碼 11-191500 建議將陶瓷樊土噴在大氣壓力電漿處理裝置的金屬基座材料上之使用介電塗層電極的技術。此種介電塗層電極具有高度耐久性，但僅具有橡膠或玻璃製電介質的電極並沒有。此種電極沒有諸如基體表面的可濕性、黏附性等改變表面特性、在基體表面去除灰塵等所謂的”表面處理”問題。

但是，當本發明人以大範圍研究高性能薄膜之形成例子時，瞭解到其需要施加比上述表面處理更高的頻率和更大的電功率，並且瞭解到上述僅噴上樊土之介電塗層電極的耐久性是不夠的。具體而言，明白需要具有超過 100 kHz 頻率的高頻電壓及不低於 100 W/cm^2 的電功率施加在大氣壓力電漿處理裝置中的相對介電塗層電極之間。因此，認真研究在施加此種高電功率的電壓中持久耐用之具有高耐久性的電極。結果，發現了即使施加高電功率的電壓仍可長時間保持穩定放電狀態之介電塗層電極。

【發明內容】

本發明的目的係設置一即使施加高電功率仍可長時間保持穩定放電狀態之介電塗層電極，一包含上述介電塗層電極之電漿放電處理裝置、及藉由使用上述介電塗層電極形成薄膜之方法。

爲了達到上述目的，根據本發明的第一觀點，本發明的介電塗層電極包含在其表面上塗層有電介質之導電基座材料，該電介質包含：第一金屬原子和第二金屬原子，其

(3)

中至於根據動態 SIMS 量測之第一金屬原子的離子強度和第二金屬原子的離子強度，自電介質的最表面朝向電介質的預設厚度，第二金屬原子的離子強度大於第一金屬原子的離子強度，及自電介質的預設厚度朝向導電基座材料的表面，第一金屬原子的離子強度大於第二金屬原子的離子強度。

在本發明的介電塗層電極中，更好的是，預設厚度不小於 $1\ \mu\text{m}$ 。在此例中，第二金屬原子的離子強度對第一金屬原子的離子強度自電介質的最表面朝向電介質的預設厚度減少較佳。而且，更好的是，第一金屬原子是 Al（鋁），及第二金屬原子是 Si（矽）。

而且，藉由將含第一金屬原子材料噴到基座材料上，然後利用含第二金屬原子材料密封含第一金屬原子材料以獲得電極較佳。在此例中，更好的是，含第一金屬原子材料是樊土，並且密封是指將含第二金屬原子材料塗到被噴的電極表面及根據溶膠-凝膠反應硬化含第二金屬原子材料較佳。另外，硬化的含第二金屬原子材料是氧化矽較佳。

而且，電介質的空隙分數不大於 10 體積比較佳，及電介質和基座材料之間的線性熱膨脹係數差不大於 $10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 較佳。而且，電極的耐熱溫度不小於 100°C 較佳。

另外，根據本發明的第二觀點，本發明的電漿放電處理裝置包含：氣體供應構件，用以在相對電極之間供應反應氣體；及電源，用以在相對電極之間施加高頻電壓，其

(4)

中相對電極中的至少一個，更好的是每一個，為上述本發明的第一觀點中之電極。

而且，根據本發明的第三觀點，用以形成本發明的薄膜之方法包含：在相對電極之間供應反應氣體；在大氣壓力下或大氣壓力附近的壓力下，在相對電極之間施加高頻電壓並且放電以便使反應氣體成電漿狀態；及在相對電極之間供應基體並且使基體接觸成電漿狀態的反應氣體以便在基體表面上形成薄膜，其中相對電極中的至少一個，更好的是每一個，為上述本發明的第一觀點中之電極。

【實施方式】

下文中將說明本發明的實施例。

藉由將具有第一金屬原子當作主成分的材料噴在諸如金屬等導電基座材料表面上並且塗層電介質，然後藉由將具有第二金屬原子當作主成分的密封劑密封在電介質表面上製造本發明的介電塗層電極較佳。

在此例中，至於據動態 SIMS 量測之第一金屬原子的離子強度和第二金屬原子的離子強度，自電介質的最表面朝向電介質的預設厚度，第二金屬原子的離子強度大於第一金屬原子的離子強度，及自上述的預設厚度朝向導電基座材料的表面，第一金屬原子的離子強度大於第二金屬原子的離子強度。

而且，對應於第一金屬原子的離子強度的第二金屬原子的離子強度自電介質的最表面朝向電介質的預設厚度減

(5)

少較佳。”減少”意謂在預設厚度中的離子濃度比電介質的最表面低。

自最表面到預設厚度的濃度曲線最好是連續的。此僅是將具有第一金屬原子當作主成分的層和具有第二金屬原子當作主成分的層分開存在的情況（不連續情況）排除在外。濃度曲線可以固定濃度變化單調減少，或即使濃度變化不固定仍可連續不斷地成負的。

此乃由於將電極形成含第二金屬原子材料可自電極基座材料上的含第一金屬原子材料之被噴射薄膜表面滲透，製造本發明的電極。雖然並不清楚細節，但是可推測整座電極的耐久性因控制此種電介質的最表面之成分而改良。

此外，預設厚度不小於 $1\ \mu\text{m}$ 較佳。

如此，推測自電介質的最表面到預設厚度之第二金屬原子的離子強度較大，及自上述預設厚度到導電基座材料的表面，第一金屬原子的離子強度較大，及藉此形成在電介質的最表面之空隙分數被第二金屬原子填滿以便變成精密薄膜。

另一方面，在基座材料表面的附近，考慮到需具有少量第二金屬原子的滲透並且存在適當空隙，因此在基座材料及電介質之間根據溫度增加的膨脹差可被吸收。因此，例如，在相對電極之間施加超過 $100\ \text{kHz}$ 的高頻電壓及不小於 $1\ \text{W/cm}^2$ 的大電功率的例子中，通常會自電極表面發生電介質破壞。但是，電介質破壞可藉由使第二金屬原子的離子強度大到上述的預設厚度以便形成精密薄膜加以避

(6)

免。藉此，可以長時間保持放電狀態。

此處，動態 SIMS（動態二次離子質量分析）量測為將諸如氧、鉍、氫、氬等離子照射到樣本表面並且檢測自表面放出的二次離子之方法。因為此方法為藉由連續照射離子到樣本的同時切削樣本加以量測之方法，所以可以分析深度方向的分佈狀態。在後面例子中，使用美國 Physical Electronics 公司所製造的 ADEPT-1010。

在此動態 SIMS 量測中，有可能因被檢測的第一金屬原子的金屬離子強度過高而使檢測器等飽和。因此，藉由調整 FAP（場軸電位）以便降低被檢測金屬的離子強度加以執行量測。另外，在有可能因被檢測的第二金屬原子的金屬離子強度過高而使檢測器等飽和之例子中，可藉由調整 FAP 以便降低被檢測金屬的離子強度加以執行量測。

再者，至於本發明的介電塗層電極，它是一個至少在導電基座材料上之放電表面塗層有電介質的電極。即在後述薄膜形成裝置中（電漿放電處理裝置）設置本發明的電極之例子中，相對應用電極及接地電極中的至少一個塗層有電介質，更好的是，應用電極及接地電極二者皆塗層有電介質。

至於使用在本發明的介電塗層電極之電介質，即含上述第一金屬原子材料，具體而言，具有 6 及 45 之間的介質常數之無機化合物較佳。而且，有諸如堯土、氮化矽等陶瓷當作此種電介質。在此處，一噴有陶瓷者較佳。尤其是，一噴有堯土者較佳。

(7)

指定大氣電漿噴射方法作為高密度及高黏附地噴射陶瓷當作電介質到上述導電基座材料之方法。大氣電漿噴射方法是種藉由將無法感觸到的陶瓷等粉末、金屬絲等放入電漿熱源中，並且以半熔狀態的精細粒子噴到被塗層的物件，半導體基座材料，加以形成薄膜之技術。

電漿加熱源為藉由使分子氣體的溫度變高以便將其分離成原子並且提供能量以便使其釋放電子所獲得的高溫電漿氣體。因為相較於早期技術中的電弧噴射或火焰噴射，此電漿氣體的噴射速度很大並且噴射的材料以高速與導電基座材料碰撞，所以其黏附強度較高，並且能夠獲得高密度薄膜。

至於細節，可自日本專利先行公開刊物號碼 2000-301655 參考用以在高溫曝光構件上形成熱屏蔽薄膜之噴射方法。根據此方法，可以使被塗層之電介質的空隙分數不大於 10 體積比，而且不大於 8 體積比。

至於執行於以此方法塗層之陶瓷等的熱噴射塗層（電介質）表面之密封，利用含第二金屬原子材料執行較佳，即無機化合物。氧化金屬當作無機化合物較佳。尤其是在此處，含氧化矽（ SiO_x ）當作主成分者較佳。利用密封能夠使電介質的空隙分數更加減少。

而且，用以密封的無機化合物藉由根據溶膠-凝膠反應的硬化加以形成較佳。在用以密封的無機化合物是具有氧化金屬當作主成分者之例子中，塗上金屬烷氧化物等當作密封溶液到上述陶瓷熱噴射塗層上，並且根據溶膠-凝

(8)

膠反應加以硬化。在無機化合物是具有二氧化矽當作主成分者之例子中，使用烷氧矽烷當作密封溶液較佳。

此處，爲了促進溶膠-凝膠反應，使用能量處理較佳。有熱熟化（最好是不超過 200℃）、UV 輻射等當作能量處理。而且，當密封溶液被稀釋並且塗層和硬化被連續重複幾次時，無機化合物變得更加無機，而且可獲得不退化的精密電極之方法當作密封方法。

將本發明的介電塗層電極之金屬烷氧化物等當作密封溶液塗在陶瓷熱噴射塗層上之後，藉由根據溶膠-凝膠反應的硬化執行密封之例子中，硬化之後的金屬氧化物含量不小於 60 摩爾比較佳。當使用烷氧矽烷當作密封溶液的金屬烷氧化物時，硬化之後的 SiO_x （其中 x 不大於 2）含量不小於 60 摩爾比較佳。藉由根據 XPS 分析電介質層的故障加以量測 SiO_x 含量。

在電介質塗層電極中，發現電介質的空隙分數不大於 10 體積比，更好的是不大於 8 體積比當作本發明人認真研究的結果，當作如上述可承受大電功率之電極的途徑之一。更好的是，超過 0 體積比至不超過 5 體積比。此外，電介質的空隙分數意謂在電介質厚度方向具有滲透力之空隙分數，並且此空隙分數可以水銀多孔計量測。在後述例子中，塗層到導電基座材料的電介質之空隙分數以 Shimadzu 公司製造的水銀多孔計量測。

當電介質具有低空隙分數時，則可達到高耐久性。可以指定根據後述大氣電漿方法等之高密度及高黏附性的陶

(9)

瓷熱噴射塗層等，當作即使電介質具有空隙仍只是低空隙分數的此種電介質。

而且，在本發明的介電塗層電極中，如同另一獲得可承受大電功率之電極的較佳方法一般，其抗熱溫度不低於 100°C 。不低於 120°C 較佳，不低於 150°C 更好。此外，抗熱溫度是電介質表面的溫度，即與電介質的導電基座材料相對之面的表面是可承受一般放電的狀態而不會發生電介質破壞。

可藉由應用上述陶瓷噴射所設置的電介質，或藉由適當化合機構用以適當選擇在後述導電基座材料及電介質之間的線性熱膨脹係數差內的材料達到此種抗熱溫度。

另外，在本發明的介電塗層電極中，如同另一較佳方法一般，具有使得介電及導電基座材料之間的線性熱膨脹係數差不大於 $10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 之化合。差異不大於 $8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 較佳，不大於 $5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 更好，及不大於 $2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 最好。此外，線性熱膨脹係數是一般為人所知的材料特有物理特性。

另外，電介質的線性熱膨脹係數意謂整個電介質的線性熱膨脹係數，及等於自導電基座材料分離的電介質並且對整個電介質執行量測所獲得的線性熱膨脹係數。

作為具有在上述範圍內的線性熱膨脹係數差之導電基座材料和電介質之化合，有以下幾種：

(1) 導電基座材料是純鈦，電介質是陶瓷；

(2) 導電基座材料是鈦合金，電介質是陶瓷；

(10)

(3) 導電基座材料是不銹鋼，電介質是陶瓷；

(4) 導電基座材料是陶瓷和鐵的複合材料，電介質是陶瓷；及

(5) 導電基座材料是陶瓷和鋁的複合材料，電介質是陶瓷等。

自線性熱膨脹係數差的觀點而言，上述(1)、(2)、(4)、及(5)較佳。

另外，在本發明的介電塗層電極中，如同另一可承受大電功率之電極的較佳方法一般，電介質厚度在 0.5 及 2 mm 之間。此薄膜的變化不大於 5%，不大於 3%較佳，及不大於 1%更好。

再者，根據拋光完成介電塗層電極的電介質表面之方法等，使電極的表面粗糙 R_{max} (JIS B 0601) 不大於 $10\ \mu\text{m}$ 。藉以電介質厚度及電極之間間隙可保持固定，使得放電狀態可穩定。而且，可排除因為熱收縮或剩餘應力所導致的扭曲變形和破裂，及高度準確地提高耐久性。至少對與基體接觸的電介質側執行拋光完成電介質表面較佳。

再者，將本發明的介電塗層電極配置成彼此面對，並且在電漿放電處理裝置中設置本發明的此種電極較佳，例如，藉由在相對電極之間施加超過 100 kHz 的高頻電壓及不低於 $1\ \text{W}/\text{cm}^2$ 的電功率並且放電以便使反應氣體在電漿狀態，及藉由將基體接觸電漿狀態中的反應氣體用以在基體表面上形成薄膜之薄膜形成裝置。

(11)

在本發明中，施加在電極之間的高頻電壓之頻率上限不大於 150 MHz 較佳。另外，高頻電壓之頻率下限不小於 200 KHz 較佳，不小於 800 KHz 更好。

另外，供應在電極之間的電功率下限不小於 1.2 W/cm² 較佳，其上限不大於 50 W/cm² 較佳，不大於 20 W/cm² 更好。此外，放電面積 (/cm²) 是放電發生在電極的範圍之區域。如同在本發明中，在施加具有高頻和高功率密度之高功率電壓的例子中，放電面積對應於一電極的放電表面總面積。藉由將自連接到電極的電源所供應的總電功率 (W) 除以總面積可計算功率密度。

另外，爲了獲得均勻的薄膜厚度，尤其是大面積的，施加在一組相對電極之間的總電功率超過 15 KW 較佳，不小於 30 KW 更好，不小於 50 KW 最好。自熱產生的觀點而言，不大於 300 KW 較佳。此外，總電功率對應於自連接到上述一組電極所供應的電功率 (W)。若兩或更多電源連接到上述一組電極，則總電功率是自所有電源所供應的電力功率之附加值。

具體而言，在圖 6 的後述電漿放電處理裝置中，總電功率是自連接到一組相對電極的滾筒型電極 21 及角柱型電極組 29 之電源 50 供應的電功率。此外，在圖 6 中，當面對滾筒型電極 21 之角柱型電極 29 的一面做成應用電極側的放電表面時，此放電表面的總面積變成放電面積。當電極如圖 1 所示的圓柱形電極 22 時，圓柱形電極 22 對滾筒型電極 21 的總投射面積變成放電面積。

(12)

另外，施加在電極之間的高頻電壓可以是斷續脈波或連續正弦曲線。爲了獲得本發明的效果，正弦曲線較佳。

本發明人發現藉由將上述高功率的電場施加到大面積中，能夠以高生產效能獲得精密且在薄膜厚度具有高一致性之穩定且高功能薄膜。本發明人推論此優良效果乃因根據上述以高功率放電之方法遍及大面積各處產生均勻高密度的電漿所產生的。

接下來，將參照圖 1 到 6 說明使用此種電極的電漿放電處理裝置。圖 1 到 6 所圖示的電漿放電處理裝置是用以在滾筒型電極之間放電的裝置。該滾筒型電極是接地電極、及複數固定電極、是配置在面對滾筒型電極的位置之應用電極；在上述電極之間供應反應氣體以便使反應氣體呈電漿狀態；及藉由將基體接觸電漿狀態的反應氣體在纏繞於滾筒型電極之長薄膜狀基體上形成薄膜。此處，電極長度與基體輸送方向成直角之寬度方向的長薄膜長度相同。若在內部，形成薄膜的區域短於長薄膜寬度的長度，則假定在寬度方向之長薄膜的端部位在薄膜形成之後切掉，電極的放電表面之相同長度可以與依據形成薄膜的區域之長度相同或更多。

本發明的電漿放電處理裝置（例如，薄膜形成裝置等）並不侷限於上述。其可以是一爲了形成薄膜用以使輝光放電保持穩定及用以將反應氣體激勵成電漿狀態者。但是，如上述用以將基體放置在電極之間並且在電極之間供應反應氣體之方法較佳，因爲該方法可以使放電面積變大、

(13)

使薄膜厚度均勻、及形成高性能薄膜。

圖 1 為本發明的電漿放電處理裝置 10 中之電漿放電處理容器 20 例子之示意圖。在實施例中，使用圖示在圖 2 之電漿放電處理容器 20。

在圖 1 中，長薄膜狀基體 F 由纏繞於在輸送方向（圖中的順時針方向）轉動之滾筒型電極 21 輸送。固定電極 22 是複數圓柱狀物及被配置成面對滾筒型電極 21。纏繞在滾筒型電極 21 之基體 F 壓著夾緊滾軸 23a 及 23b 並且由導輥 24 控制。然後，基體 F 被輸送到由電漿放電處理容器 20 所固定之放電處理位置並且執行放電電漿處理。然後，基體 F 經由導輥 25 被輸送到下一程序。而且，除法器 26 各自配置在夾緊滾軸 23b 附近，並且禁止伴隨基體 F 發生的空氣進入電漿放電處理容器 20。

將伴隨的空氣抑制到不大於電漿放電處理容器 20 中的整個氣體體積的 1 體積比較佳，不大於 0.1 體積比更好。其可根據夾緊滾軸 23 達到。

此外，放電電漿處理所使用的混合氣體（放電氣體及反應氣體）自空氣供應開口 27 供應到電漿放電處理容器 20 中，及處理之後的氣體自排氣開口 28 排氣。

圖 2 為如上述的另一電漿放電處理容器 20 例子之示意圖。圓柱形固定電極 22 使用在圖 1 的電漿放電處理容器 20 中，另一方面，角柱型電極 29 使用在圖 2 的電漿放電處理容器 20 中。

與圖 1 所示的圓柱形電極 22 相較，使用圖 2 所示的

(14)

角柱型電極 29 形成薄膜較佳，因為它們具有擴大放電範圍（放電面積）的效果。

圖 3 為上述圓柱滾筒型電極 21 例子的示意圖。圖 4 為圓柱固定型電極 22 例子的示意圖。圖 5 為角柱固定型電極 29 例子的示意圖。在圖 3 中，滾筒型電極 21 是接地電極、導電基座材料 21a 和陶瓷塗層處理電介質 21b 的化合。即在噴射陶瓷之後使用無機化合物的密封材料執行密封之當作介電塗層層的陶瓷塗層處理電介質 21 被塗到諸如金屬等導電基座材料 21a。具有 $1\ \mu\text{m}$ 薄膜厚度的陶瓷塗層處理電介質 21b 被塗到滾筒型電極 21 外面並且被接地。再者，使用堯土、氮化矽等當作噴射的陶瓷材料較佳，但是，因為堯土的處理容易性，所以堯土更好。

指定諸如金屬等，諸如鈦、銀、鉑、不銹鋼、鋁、鐵等金屬，或鋁和陶瓷的複合材料當作導電基座材料 21a。但是自處理觀點而言，不銹鋼較佳。

此外，在實施例中，至於滾筒型電極的基座材料，使用具有根據冷卻水的冷卻構件之不銹鋼製護套滾筒基座材料（未圖示在圖中）。

圖 4 及 5 是固定電極 22 及 29，它們是應用電極並且與上述滾筒型電極 21 的化合相同。即上述相同的電介質 22b 及 29b 各自被塗到當作導電基座材料的中空不銹鋼管 22a 及 29a，使得能夠在放電期間執行根據冷卻水的冷卻。

對於施加電壓到應用電極的電源並無限制，但是，可

(15)

以使用 Pearl Kogyo 公司製造的高頻電源（200 kHz）、Pearl Kogyo 公司製造的高頻電源（800 kHz）、JEOL 公司製造的高頻電源（13.56 MHz）、Pearl Kogyo 公司製造的高頻電源（150 MHz）等。

圖 6 為本發明的電漿放電處理裝置例子之概要圖。

在圖 6 中，對應於電漿放電處理容器 20 的部位與圖 2 相同。但是，該裝置另外包含氣體產生器 40、電源 50、電極冷卻單元 70 等。使用諸如蒸餾水、油等絕緣材料當作電極冷卻單元 70 的冷卻劑。

圖 6 所圖示的電極 21 及 29 與圖 3, 4, 5 所圖示的相同，在相對電極之間間隙被設定成，例如大約 1 mm。

上述電極之間的距離係考量設置在電極的導電基座材料上之固體電介質厚度、施加電壓量、利用電漿的目的等所決定的。至於當固體電介質設置在上述電極之一上時的固體電介質及電極之間的最短距離，或至於當固體電介質設置在上述電極二者上時的兩固體電介質之間的距離，在兩例子中，自執行均勻放電的觀點而言在 0.5 mm 及 20 mm 之間較佳，1 mm $\pm$ 0.5 mm 更好。

滾筒型電極 21 及固定電極 29 配置在電漿放電處理容器 20 中的預設位置。然後，控制由當作氣體供應構件的氣體產生器 40 所產生之混合氣體的流動率，並且混合氣體經由充氣構件 41 自氣體供應開口 27 放到電漿放電處理容器 20 中。如此，電漿處理所使用的混合氣體充入電漿放電處理容器 20 中，然後自排氣開口 28 排氣。接下來，

(16)

由電源 50 施加電壓到電極 21 及 29，及滾筒型電極 21 被接地以便產生放電電漿。此處，自滾筒狀原始繞組基體 60 供應基體 F，並且經由單側接觸（接觸於滾筒型電極 21）狀態的導輥 24 在電漿放電處理容器 20 的電極之間輸送。然後，在輸送期間由放電電漿在基體 F 表面上形成薄膜（CVD）。之後，基體 F 經由導輥 25 輸送到下一程序。此處，僅在不接觸滾筒型電極 21 的基體 F 表面上形成薄膜。

藉由電源 50 施加到固定電極 29 的電壓值被適當決定。例如，調整電壓大約在 10 V 及 10kV 之間，並且調整電源頻率在超過 100 kHz 及不大於 150 kHz 之間。此處，有關電源的應用方法，可使用稱作連續波型之連續正弦曲線狀連續振盪波型，或用以斷續執行 ON/OFF 的稱作脈波型之斷續振盪波型。而且，藉由利用連續波型可獲得更精密及高品質的薄膜。

至於電漿放電處理容器 20，使用 Pyrex（R）玻璃等製成的處理容器較佳。但是，若該容器可與電極隔離，則可使用金屬製容器。例如，可在鋁或不銹鋼架的內表面上添加聚亞醯胺樹脂等，或可對金屬架執行陶瓷噴射以便被絕緣。

另外，當基體 F 由樹脂製成時，爲了將放電電漿處理時對基體 F 的影響減至最低，在放電電漿處理時將基體溫度調整成在原始溫度（15℃ 到 25℃）及不低於 200℃ 之間的溫度較佳，在原始溫度及 100℃ 之間更好。爲了調整溫

(17)

度在上述溫度範圍中，藉由適當以冷卻構件冷卻電極和基體加以執行放電電漿處理。

在本發明中，在大氣壓力或大氣壓力附近的壓力下執行上述放電電漿處理。此處，“大氣壓力附近的壓力”意謂在 20 kPa 及 110 kPa 之間的壓力。爲了獲得本發明所說明的效果，在 93 kPa 及 104 kPa 之間較佳。

另外，在本發明的介電塗層電極中，自獲得本發明所說明的效果角度而言，將電極調整成至少在與基體 F 接觸的電極表面之 JIS B 0601 所規定的表面粗糙最大值（ R_{max} ）將不大於 $10\text{ }\mu\text{m}$ 。電極被調整成表面粗糙最大值將不大於 $8\text{ }\mu\text{m}$ 更好，及不大於 $7\text{ }\mu\text{m}$ 最好。爲了獲得在此種範圍內的 R_{max} ，在表面上執行拋光較佳。

再者，JIS B 0601 所規定的中線平均表面粗糙（ R_a ）不大於 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 較佳，不大於 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 更好。

此外，圖示於圖 1 到 6 的上述電漿放電處理裝置 10 是使用在基體 F 可被彎曲成薄膜等例子的裝置。但是，若使用具有諸如玻璃、透鏡等特定厚度的基體 L 或硬基體 L 的例子，則使用圖示於圖 7 的電漿放電處理裝置 100。圖 7 爲另一電漿放電處理裝置例子之示意圖。

電漿放電處理裝置（薄膜形成裝置）100 包含電源 110、電極 120 等。電極 120 包含上平板電極 121 和下平板電極 122。上平板電極 121 和下平板電極 122 被配置成上下相對。

上平板電極 121 包含複數一般矩形平板電極 121a、

(18)

…，它們被配置成左右相對。在這些電極 121a、…之間各自為氣體通道區 123、…。即當作氣體供應構件的氣體供應區 124 設置在上平板電極 121 的上方，及反應氣體或放電氣體各自自氣體供應區 123 供應到氣體通道區 123。然後，在上平板電極 121 和下平板電極 122 之間吹動氣體。

下平板電極 122 被接地。電極 122 將基體 L 置放在其表面上，並且使基體 L 以來回方向來回移動到氣體通道區 123。因此，藉由移動根據下平板電極 122 上的基體 L，在上平板電極 121 和下平板電極 122 之間獲得電漿狀態並且在基體 L 上形成薄膜。

接下來，將說明本發明之電漿放電處理裝置所使用的氣體。

本發明所使用的氣體依據設置在基體上的薄膜種類而有所不同。但是，基本上，它們是形成薄膜的放電氣體和反應氣體。反應氣體在供應於放電位置的總氣體量占 0.01 體積比到 10 體積比較佳。至於薄膜的厚度，可獲得 0.1 nm 到 1000 nm 範圍中的薄膜。

至於上述放電氣體，指定週期表中的第十八族元素，具體而言是氦、氖、氬、氪、氙、氡、氮等。但是，使用氦、氬、或氮較佳。放電氣體的含量不小於放電氣體和反應氣體的 100 體積比總重量的 90 體積比較佳。

反應氣體在放電位置變成電漿狀態並且含有用以形成薄膜的成分，諸如有機金屬化合物、有機化合物、無機化

(19)

合物等。

例如，使用至少包括一選自乙醯丙酮鋅、三乙基銦、三甲基銦、二乙基鋅、二甲基鋅、tetraethyltin、etramethyltin、二-二乙酸丁錫、四丁基錫、四辛基錫等有機金屬化合物之氣體當作反應氣體，藉以，可形成當作導電薄膜、抗靜電薄膜、防反射薄膜的中間折射率層之氧化金屬層。

而且，藉由使用含氟化合物氣體當作反應氣體，可在基體表面上形成含氟基及可使表面能量變低，並且可獲得具有防水表面的防水薄膜。指定諸如六氟丙烯（ CF_3CFCF_2 ）、八氟環丁烷（ C_4F_8 ）等氟或碳化合物當作含氟元素化合物。自安全角度而言，可使用不會產生有害氣體，氟化氫，的六氟丙烯和八氟環丁烷。

另外，藉由在具有親水基和可聚合不飽和鍵在其分子中的單體之大氣下執行處理可堆疊親水聚合薄膜。指定羥基、磺酸基、磺酸鹼、一級、二級、或三級胺基、醯胺基、季銨鹼、羧酸基、羧酸鹼等當作上述親水基。此外，亦可藉由使用具有聚乙二醇鏈的單體同樣堆疊親水聚合薄膜。

指定丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、N, N-二甲基丙烯醯胺、丙烯酸鈉、甲基丙烯酸鈉、丙烯酸鉀、甲基丙烯酸鉀、苯乙烯磺酸鉀、丙烯醇、丙烯胺、聚乙二醇甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯等當作上述單體，及可使用這些當中的至少一種。

(20)

另外藉由使用含有機氟化合物、矽化合物、鈦化合物反應氣體，能夠設置防反射薄膜的低折射率層或高折射率層。

使用碳氟氣體、碳化氫氟氣體等當作有機氟化合物較佳。指定四碳氟或六碳氟，具體而言，四氟乙烷、四氟乙烯、六氟丙烯、八氟環丁烷等當作碳氟氣體。指定二氟甲烷、四氟乙烷、四氟丙烯、三氟丙烯等當作上述碳化氫氟。

而且，可使用碳化氫氟化合物的鹵化物，如 1-氟-3-氟甲烷、1-氟-2-氟甲烷、2-氟-4-氟環丁烷等，有機化合物的取代物，如醇、酸、酮等。但是並不局限於這些。而且，這些化合物在其分子中可具有乙烯不飽和基。上述化合物可單獨或混合使用。

在混合氣體中使用上述有機氟化合物的例子中，自藉由放電電漿處理在基體上形成均勻薄膜的角度而言，有機氟化合物的含量在 0.1 體積比及 10 體積比較佳，在 0.1 體積比及 5 體積比更好。

另外，若有機氟化合物是一般溫度及一般壓力中的氣體時，則其可用於當作混合氣體中的成分。但是，若有機氟化合物是一般溫度及一般壓力中的液體或固體時，藉由根據諸如加熱、減壓等方法的蒸發可加以使用，或藉由溶解在適當溶劑中可加以使用。

在混合氣體中使用上述鈦化合物的例子中，自藉由放電電漿處理在基體上形成均勻薄膜的角度而言，鈦化合物

(21)

的含量在 0.01 體積比及 10 體積比較佳，在 0.01 體積比及 5 體積比更好。

另外，可以使用氫化金屬化合物、鹵化金屬化合物、水合金屬化合物、超氧化金屬化合物等當作反應氣體。藉由適當蒸發可使用它們。

再者，藉由使含在上述混合氣體中的氫氣體為 0.1 體積比到 10 體積比，可大大提高薄膜硬度。

另外，藉由使含在混合氣體中之選自氧、臭氧、過氧化氫、二氧化碳、一氧化碳、氫、及氮的成分為 0.01 體積比到 5 體積比，可促進反應及能夠形成精密和高品質薄膜。

自處理角度而言，金屬氫化合物及金屬烷氧化物當作上述係化合物及鈦化合物較佳。尤其是使用金屬烷氧化物較佳，因為它不具腐蝕性、不會產生有害氣體、也因為其在處理中土壤較少。

另外，為了在電極之間，及電介質位置，供應上述矽化合物或鈦化合物其可以是在一般溫度及一般壓力中之氣體、液體、或固體的任何形態。若是氣體，則可以它原有形態供應在放電位置中。但若是液體或固體，則其藉由根據諸如加熱、減壓、輻射超聲波等方法的蒸發加以使用。若藉由根據加熱蒸發來使用矽化合物或鈦化合物，則在一般溫度是液體及沸點不大於 200℃ 之金屬烷氧化物，如四乙氧矽烷、四異丙氧鈦等適用於形成防反射薄膜。藉由利用溶劑稀釋可使用上述金屬烷氧化物。至於溶劑，可使用

(22)

諸如甲醇、乙醇、正己烷等有機溶劑，及這些的混合溶劑。此外，可不管這些稀釋溶劑對基體上薄膜的形成、薄膜的組成等之影響，因為它們在電漿放電處理中被分解在分子或原子中。

使用例如諸如二甲基矽烷、四甲基矽烷等有機金屬化合物；諸如單矽烷、二矽烷等金屬氫化合物；諸如二氯矽烷、三氯矽烷等金屬鹵素化合物；諸如四甲氧矽烷、四乙氧矽烷、二甲基二乙氧矽烷等烷氧矽烷；有機矽烷等當作上述矽化合物較佳。但是，並不局限於這些。而且，這些可適當化合加以使用。

若在氣體中使用上述矽化合物，自藉由放電電漿處理在基體上形成均勻薄膜的角度而言，矽化合物的含量在 0.1 體積比及 10 體積比之間較佳，在 0.1 體積比及 5 體積比之間更好。

使用諸如四二甲基胺基鈦等有機金屬化合物；諸如單鈦、雙鈦等金屬氫化合物；諸如二氯化鈦、三氯化鈦、四氯化鈦等金屬鹵素化合物；諸如四乙氧基鈦、四異丙氧基鈦、四丁氧基鈦等金屬烷氧化物等當作上述鈦化合物較佳。但並不侷限於此。

若在反應氣體中添加有機金屬化合物，則例如可以包括選自 Li, Be, B, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, In, Ir, Sn, Sb, Cs, Ba, La, Hf, Ta, W, Tl, Pb, Bi, Ce, Pr, Nd, Pm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, 及 Lu 的金屬

(23)

。更好的是，這些有機金屬化合物選自金屬烷氧化物、烷化金屬、及金屬錯鹽。

藉由適當選擇上述反應氣體或除了上述之外的其他反應氣體可獲得各種高功能薄膜。例子表列於下，但是本發明並不侷限於此。

電極膜片：Au, Al, Ag, Ti, Pt, Mo, Mo-Si

電介質導電薄膜：SiO₂, SiO, Si₃N₄, Al₂O₃, Y₂O₃

透明導電薄膜：In₂O₃, SnO₂

電鍍薄膜：WO₃, IrO₃, MoO₃, V₂O₅

螢光屏幕：ZnS, ZnS+ZnSe, ZnS+CdS

磁性儲存薄膜：Fe-Ni, Fe-Si-Al, γ -Fe₂O₃, Co, Fe₃O₄, Cr, SiO₂, AlO₃

超導電薄膜：Nb, Nb-Ge, NbN

太陽能電池薄膜：a-Si, Si

反射薄膜：Ag, Al, Au, Cu

選擇吸收薄膜：ZrC-Zr

永久選擇薄膜：In₂O₃, SnO₂

防反射薄膜：SiO₂, TiO₂, SnO₂

蔭蔽罩：Cr

抗磨損薄膜：Cr, Ta, Pt, TiC, TiN

抗腐蝕薄膜：Al, Zn, Cd, Ta, Ti, Cr

耐熱薄膜：W, Ta, Ti

潤滑薄膜：MoS₂

裝飾薄膜：Cr, Al, Ag, Au, TiC, Cu

(24)

接下來，將說明能夠使用在本發明中的基體。

至於能夠使用在本發明中的基體，只要基體可以在其表面上形成諸如薄膜狀、透鏡狀等形狀的薄膜，對其並無其他特別限制。若基體可放置在電極之間，則藉由在電極之間放置基體可形成薄膜，及若基體無法放置在電極之間，則藉由在基體上噴射所製造的電漿可形成薄膜。

基體的材料也無特別限制。但是，因為它是一個在大氣壓力或大氣壓力附近的壓力下之步驟，又因為它是在低溫的輝光放電，所以使用樹脂較好。

可使用諸如三乙酸纖維素等纖維素酯、聚酯、聚碳酸酯、聚苯乙烯等，及塗在這些之上的諸如明膠、聚乙烯醇（PVA）、丙烯酸樹脂、聚酯樹脂、纖維素樹脂等當作基體較好。

具體而言，可指定諸如聚乙烯對苯二甲酯、聚乙烯萘二甲酯等聚酯薄膜、聚乙烯薄膜、及聚丙烯薄膜，諸如賽璐仿、纖維素二乙酸鹽薄膜、纖維素乙酸鹽丁酸鹽薄膜、纖維素乙酸鹽丙酸鹽薄膜、纖維素乙酸鹽鄰苯二甲酯薄膜、纖維素三乙酸鹽、纖維素硝酸鹽等纖維素酯，或由其電介質所製造的薄膜、聚偏二氯乙烯薄膜、聚乙烯醇薄膜、乙烯乙酸乙烯醇薄膜、間規聚苯乙烯系統薄膜、聚碳酸酯薄膜、冰片烯樹脂系統薄膜、聚甲基戊烯薄膜、聚醚酮薄膜、聚亞醯胺薄膜、聚醚砜薄膜、聚砜系統薄膜、聚醚酮醯胺薄膜、聚醯胺薄膜、氟樹脂薄膜、尼龍薄膜、聚甲基丙烯酸甲酯薄膜、丙烯薄膜、聚芳香酯系統薄膜等當作上

(25)

述基體。

這些材料可單獨或適當混合使用。其中，使用三乙酸纖維素（TAC）較佳。而且，能夠使用含日本專利先行公開刊物號碼 3-14882, 3-122137 等已知的冰片烯系統樹脂（非晶環化聚烯樹脂）之諸如 ZEONOR（Zeon 公司製造）、ARTON（JSR 公司製造）等上市產品較佳。至於冰片烯系統樹脂，具體而言，指定冰片烯系統單體的開環聚合物、其氫化產物、冰片烯系統單體的加成型聚合物、冰片烯系統單體（揭示在上述刊物、日本專利先行公開刊物號碼 2-227424, 2-275842 中）及烯的加成型聚合物等。在冰片烯系統單體的聚合中可使用已知方法。藉由適當氫化可獲得熱塑性冰片烯系統樹脂氫化產物，具體而言，上述 ZEONOR, ARTON 等。

而且，即使它是諸如聚碳酸酯、聚芳香酯、聚砜、聚醚砜（PES）（例如，Sumitomo Bakelite 公司製造的 Sumilite FS-1300）等具有大特性雙折射的材料，仍可藉由適當設定溶液鑄造、熔融押出成形等條件及在縱向和橫向的牽引條件等而獲得。

另外，可使用有機-無機混成基體當作基體。有機-無機混成基體是藉由執行具有氫鍵接受體的單體或可聚合單體及諸如金屬烷氧化物等反應性金屬化合物之水解聚縮作用而獲得的基體。

指定聚乙烯醇、聚氯乙炔、聚乙烯吡咯酮、聚亞醯胺、聚醯胺、聚碳酸酯、聚碳醯胺、聚酯、聚胺基甲酸酯、

(26)

聚（2-甲基-2-噁唑啉）、聚丙烯醯胺、聚（N-異丙基丙烯醯胺）、聚（二甲基丙烯醯胺）、聚醚亞醯胺、纖維素酯等當作聚合物。其中，纖維素酯較佳。

指定 1,3-丁二烯、p-氰基苯乙烯、p-甲氧基苯乙烯、甲基丙烯腈、p-氰苯乙烯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、甲基甲基丙烯酸、甲基乙烯酮、丙烯腈、丙烯酸甲酯、乙酸乙烯酯、乙烯、異丁烯、偏二氯乙烯、氯乙烯、異丁醚、二甲基丙烯醯胺等當作聚合聚合物。

指定金屬物種是矽、鋅、鈦、鋇等之烷氧化物當作上述金屬烷氧化物。其中，矽或鈦的烷氧化物較佳。

至於具體的製造方法，可根據日本專利先行公開刊物號碼 2000-122038 加以合成。

這些薄膜的薄膜厚度在 $10\ \mu\text{m}$ 及 $1000\ \mu\text{m}$ 之間較佳。

如上述，藉由執行根據電漿放電處理裝置的大氣壓力電漿處理，可在基體上形成薄膜。

例子

下文中，將根據例子詳細說明本發明。但是，本發明並不局限於這些例子。

（本發明的例子 1：備製一組介電塗層電極 A）

將如下備製上述圖 2 中的電漿放電處理容器 20 中之電漿放電處理裝置的塗層有電介質之一組滾筒型電極和複

(27)

數角柱應用電極。

至於滾筒電極 21，高密度和高黏附樊土熱噴射塗層利用大氣電漿方法塗到具有根據冷卻水的冷卻構件（圖 2 未圖示冷卻構件）之不銹鋼製護套滾筒基座材料，使得滾筒電極 21 的滾筒直徑是 1000 mm $\varnothing$ 。之後，以乙酸乙酯稀釋的四甲氧矽烷之溶液塗到塗有樊土熱噴射塗層的基座材料並弄乾。然後，乾燥溶液以紫外輻射硬化，並且執行密封。

以此方式所塗的電介質表面被拋光以便使表面平滑，及電介質被處理成 R_{max} 為 5 μ m。

然後，根據動態 SIMS 量測對所備製的介電塗層電極執行介電塗層電極厚度方向的分析（量測矽和鋁的離子強度）。結果圖示於圖 8。在圖 8 中，橫軸代表自介電塗層電極的最表面之厚度（ μ m），而縱軸代表含在電介質中的每一物質之離子強度。

在例子 1 中的動態 SIMS 量測條件如下：

原始離子：O₂

加速電壓：5 kV

原始離子電流：300 nA

原始離子輻射面積：300 μ m 平方

攝取面積：輻射面積的 9%。

此外，鋁的量測條件如下：

鋁的檢測強度：因為鋁離子的檢測強度是高的並且檢測器變成飽和，所以 FAP（場軸電位）被調整成鋁的檢測

(28)

強度變成 $1/10$ 。在此實施例中，至於鋁，被量測成 FAP - 補償 = 5V。

檢測峰值：鋁的量測峰值是 27 a.m.u，及矽的量測峰值是 30 a.m.u。

檢測峰值的極性：量測陽離子。

根據圖 8，證實自電介質的最表面到大約 $1.38 \mu\text{m}$ 厚度之矽的離子強度大於鋁的離子強度，及自大約 $1.38 \mu\text{m}$ 厚度到導電基座材料的表面之鋁的離子強度大於矽的離子強度。

另外，在所備製的介電塗層電極中之電介質的最後空隙分數是 5 體積比，及電介質層的 SiO_x 含量在此例子中是 75 摩爾比。電介質的最後薄膜厚度是 1 mm（薄膜厚度的差異在 $\pm 1\%$ 內）。另外，電介質的介質常數是 10。導電基座材料及電介質之間的線性熱膨脹係數差是 $9.8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。以上述方式備製滾筒電極 21 並且接地。

另一方面，至於應用電極，與上述相同的電介質以相同條件塗到中空方形純鈦管，及備製相對的電極組。應用電極的電介質物質性與上述滾筒電極 21 的相同。但是，其在導電基座材料及電介質之間的線性熱膨脹係數差是 $1.7 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。應用電極的總放電面積是 150 cm （在寬度方向的長度） $\times 2 \text{ cm}$ （在運輸方向的長度） $\times 50$ （應用電極的數目） $= 15000 \text{ cm}^2$ 。

以此方法所備製的一組相對電極 A 之抗熱溫度是 200°C ，其耐電壓不低於 10 kV，其臨界接收功率不低於 400

(29)

kW/m^2 ，及即使其連續放電 240 小時亦絲毫不會被破壞。

(本發明的例子 2：備製一組介電塗層電極 B)

除了將用於一組介電塗層電極 A 中的應用電極之中空方形純鈦管換成不銹鋼管之外，其他皆與上述本發明的一組介電塗層電極 A 之備製方法相同。除了導電基座材料及應用電極之間的線性熱膨脹係數差是 $9.8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 之外，電介質表面的 R_{max} 、矽和鋁的離子強度、 SiO_x 的含量、電介質的薄膜厚度、及一組介電塗層電極 B 的介質常數皆與組相對電極 A 相同。

以此方法所獲得的一組介電塗層電極 B 之抗熱溫度是 120°C ，其耐電壓不低於 10 kV，其臨界接收功率不低於 400 kW/m^2 ，及即使其連續放電 240 小時亦絲毫不會被破壞。

(比較例子：備製一組介電塗層電極)

根據與上述本發明的一組介電塗層電極 A 之相同備製方法中的大氣電漿方法，將樊土熱噴射塗層塗到導電基座材料，及在無執行密封之下，備製一組介電塗層電極。

一開始，以此方法所獲得的一組介電塗層電極之抗熱溫度、耐電壓、及臨界接收功率具有與上述本發明的例子同等的性能，但是，當其連續操作 24 小時之久就會發生火花及該介電塗層電極會損壞。

(30)

(本發明的例子 3：備製薄膜形成裝置及形成薄膜)

在圖 6 的電漿放電處理裝置(薄膜形成裝置) 10 中設置上述例子 1 所備製之本發明的一組介電塗層電極 A。另外，至於電源、使用 JEOL 公司製造的高頻電源(13.56 MHz)。

藉由使用長形樹脂薄膜當作基體並且根據下列條件連續形成薄膜，及獲得具有 2.3 折射率的高品質氧化鈦薄膜。

放電條件：放電輸出 1.2 W/cm^2

放電氣體：氬 98.75 體積比

反應氣體 1：氫氣：佔所有氣體量的 1 體積比

反應氣體 2：四異丙氧化鈦蒸汽(將氬氣沸騰至加熱到 150°C 的液體)：佔所有氣體量的 0.25 體積比

在上述中，說明本發明的實施例及例子。然而無需說，本發明並不侷限於這些實施例或例子，但在本發明的範圍內可做各種修正。

例如，在本發明的實施例及例子中，電漿放電處理裝置用於在基體表面上形成薄膜。然而，本發明並不侷限於此。其亦可應用在基體的各種表面處理等。

根據本發明，至於根據動態 SIMS 之第一金屬原子的離子強度及第二金屬的離子強度，自電介質的最表面到預設厚度，第二金屬原子的離子強度較大，及自預設厚度到導電基座材料，第一金屬原子的離子強度較大。因此，利用第二金屬原子填滿電介質最表面的空隙，使得即使在相

(31)

對電極之間供應大電功率（超過 100kHz 的高頻電壓及不低於 W/cm^2 的電功率）的情況中，仍可防止電介質破壞。藉此，可以長時間保持穩定的放電狀態。

發表於 2002, 6, 11 的日本專利申請案號 2000-170028 之整個揭示，包括說明書、申請專利範圍、圖式、及摘要，全部併入本文中做為參考。

【圖式簡單說明】

自下文的詳細說明及附錄於後的圖式將可更完整瞭解本發明。僅利用這些圖式作為圖解說明，並不用於做為定義本發明的限制，其中：

圖 1 為設置在本發明之電漿放電處理裝置（薄膜形成裝置）中的電漿放電處理容器例子之示意圖；

圖 2 為另一電漿放電處理容器例子的示意圖；

圖 3 為圓柱滾筒型電極例子的立體圖；

圖 4 為固定圓柱型電極例子的立體圖；

圖 5 為固定角柱型電極例子的立體圖；

圖 6 為電漿放電處理裝置例子的示意圖；

圖 7 為另一電漿放電處理裝置例子的示意圖；

圖 8 為根據動態 SIMS 量測，在本發明的例子 1 中之第一金屬原子和第二金屬原子在電介質厚度方向的離子強度比之分析結果圖。

主要元件對照表

(32)

1 0	電 漿 放 電 處 理 裝 置
2 0	電 漿 放 電 處 理 容 器
2 1	滾 筒 型 電 極
2 1 a	導 電 基 座 材 料
2 1 b	陶 瓷 塗 層 處 理 電 介 質
2 2	固 定 電 極
2 2 a	中 空 不 銹 鋼 管
2 2 b	電 介 質
2 3 a	夾 緊 滾 軸
2 3 b	夾 緊 滾 軸
2 4	導 輥
2 5	導 輥
2 6	除 法 器
2 7	空 氣 供 應 開 口
2 8	排 氣 開 口
2 9	角 柱 型 電 極
2 9 a	中 空 不 銹 鋼 管
2 9 b	電 介 質
4 0	氣 體 產 生 器
4 1	充 氣 構 件
5 0	電 源
6 0	滾 筒 狀 原 始 繞 組 基 體
7 0	電 極 冷 卻 單 元

(33)

1 0 0	電 漿 放 電 處 理 裝 置
1 1 0	電 源
1 2 0	電 極
1 2 1	上 平 板 電 極
1 2 1 a	一 般 矩 形 平 板 電 極
1 2 2	下 平 板 電 極
1 2 3	氣 體 通 道 區
1 2 4	氣 體 供 應 區
F	基 體
L	基 體

伍、中文發明摘要

發明之名稱：介電塗層電極，電漿放電處理裝置和薄膜形成方法

一種介電塗層電極，具有在其表面上塗有電介質之導電基座材料，電介質包括第一金屬原子和第二金屬原子。至於根據動態 SIMS 量測之第一金屬原子的離子強度和第二金屬原子的離子強度，自電介質的最表面朝向電介質的預設厚度，第二金屬原子的離子強度大於第一金屬原子的離子強度，及自電介質的預設厚度朝向導電基座材料的表面，第一金屬原子的離子強度大於第二金屬原子的離子強度。

陸、英文發明摘要

發明之名稱：DIELECTRIC-COATED ELECTRODE, PLASMA DISCHARGE TREATMENT APPARATUS AND METHOD FOR FORMING THIN FILM

A dielectric-coated electrode having a conductive base material coated with a dielectric on a surface thereof, the dielectric including a first metal atom and a second metal atom. As for an ionic strength of the first metal atom and an ionic strength of the second metal atom according to a dynamic SIMS measurement, the ionic strength of the second metal atom is larger than the ionic strength of the first metal atom from the most surface of the dielectric toward a predetermined depth of the dielectric, and the ionic strength of the first metal atom is larger than the ionic strength of the second metal atom from the predetermined depth toward the surface of the conductive base material.

(1)

拾、申請專利範圍

1.一種介電塗層電極，包含：

導電基座材料，在其表面上塗有電介質，

該電介質包含：

第一金屬原子，及

第二金屬原子，

其中至於根據動態 SIMS 量測之第一金屬原子的離子強度和第二金屬原子的離子強度，自電介質的最表面朝向電介質的預設厚度，第二金屬原子的離子強度大於第一金屬原子的離子強度，及自電介質的預設厚度朝向導電基座材料的表面，第一金屬原子的離子強度大於第二金屬原子的離子強度。

2.根據申請專利範圍第 1 項之介電塗層電極，其中預設厚度不小於 $1\ \mu\text{m}$ 。

3.根據申請專利範圍第 2 項之介電塗層電極，其中第二金屬原子的離子強度對第一金屬原子的離子強度自電介質的最表面朝向電介質的預設厚度減少。

4.根據申請專利範圍第 1 項之介電塗層電極，其中第一金屬原子是 Al（鋁），及第二金屬原子是 Si（矽）。

5.根據申請專利範圍第 1 項之介電塗層電極，其中藉由將含第一金屬原子材料噴到基座材料上，然後利用含第二金屬原子材料密封含第一金屬原子材料以獲得電極。

6.根據申請專利範圍第 5 項之介電塗層電極，其中含第一金屬原子材料是樊土。

(2)

7.根據申請專利範圍第 5 項之介電塗層電極，其中密封是指將含第二金屬原子材料塗到被噴的電極表面，及根據溶膠-凝膠反應硬化含第二金屬原子材料。

8.根據申請專利範圍第 7 項之介電塗層電極，其中硬化的含第二金屬原子材料是氧化矽。

9.根據申請專利範圍第 1 項之介電塗層電極，其中電介質的空隙分數不大於 10 體積比。

10.根據申請專利範圍第 1 項之介電塗層電極，其中電介質和基座材料之間的線性熱膨脹係數差不大於 $10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。

11.根據申請專利範圍第 1 項之介電塗層電極，其中電極的耐熱溫度不小於 100°C 。

12.一種電漿放電處理裝置，包含：

相對電極；

氣體供應構件，用以在相對電極之間供應反應氣體；

及

電源，用以在相對電極之間施加高頻電壓，

其中相對電極中的至少一個是如申請專利範圍第 1 至 11 項中任一項之介電塗層電極。

13.一種電漿放電處理裝置，包含：

相對電極；

氣體供應構件，用以在相對電極之間供應反應氣體；

及

電源，用以在相對電極之間施加高頻電壓，

(3)

其中相對電極中的每一個皆是如申請專利範圍第 1 至 11 項中任一項之介電塗層電極。

14.一種用以形成薄膜之方法，包含：

在相對電極之間供應反應氣體；

在大氣壓力下或大氣壓力附近的壓力下，在相對電極之間施加高頻電壓並且放電以便使反應氣體成電漿狀態；
及

在相對電極之間供應基體並且使基體接觸成電漿狀態的反應氣體以便在基體表面上形成薄膜，

其中相對電極中的至少一個是如申請專利範圍第 1 至 11 項中任一項之介電塗層電極。

15.一種用以形成薄膜之方法，包含：

在相對電極之間供應反應氣體；

在大氣壓力下或大氣壓力附近的壓力下，在相對電極之間施加高頻電壓並且放電以便使反應氣體成電漿狀態；
及

在相對電極之間供應基體並且使基體接觸成電漿狀態的反應氣體以便在基體表面上形成薄膜，

其中相對電極中的每一個皆是如申請專利範圍第 1 至 11 項中任一項之介電塗層電極。

圖 1

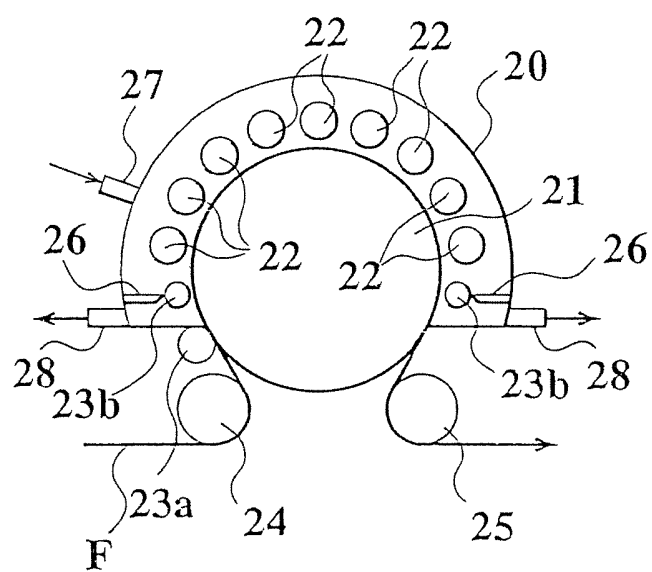


圖 2

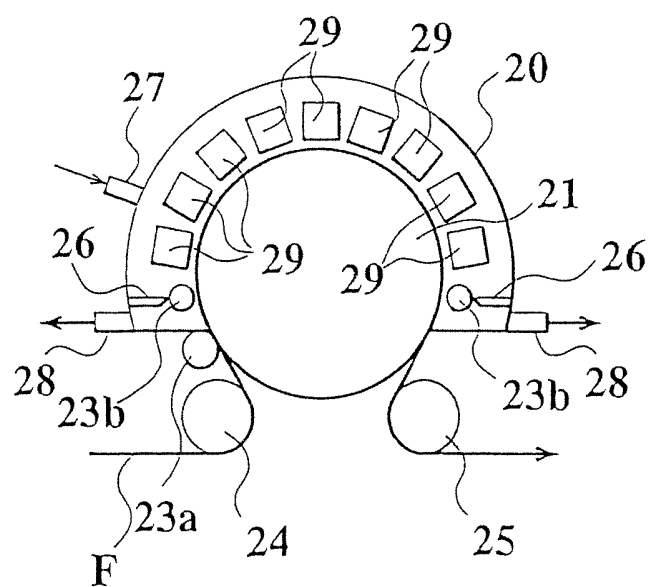


圖 3

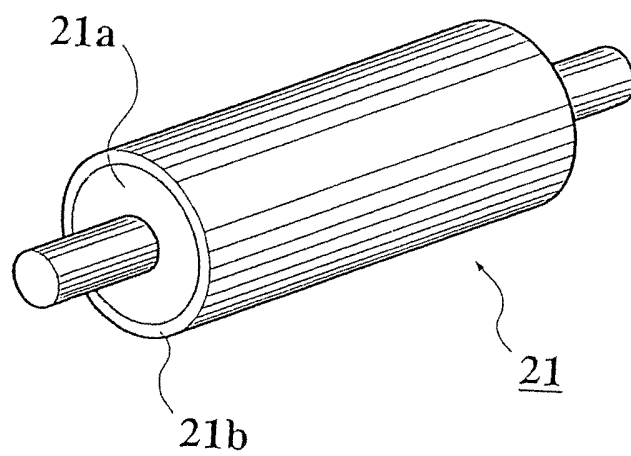


圖 4

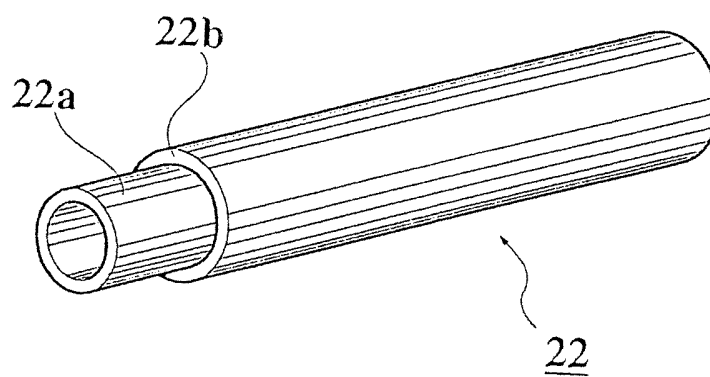


圖5

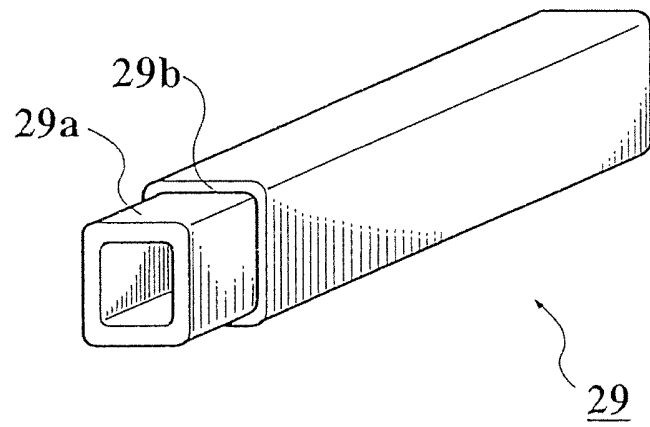


圖6

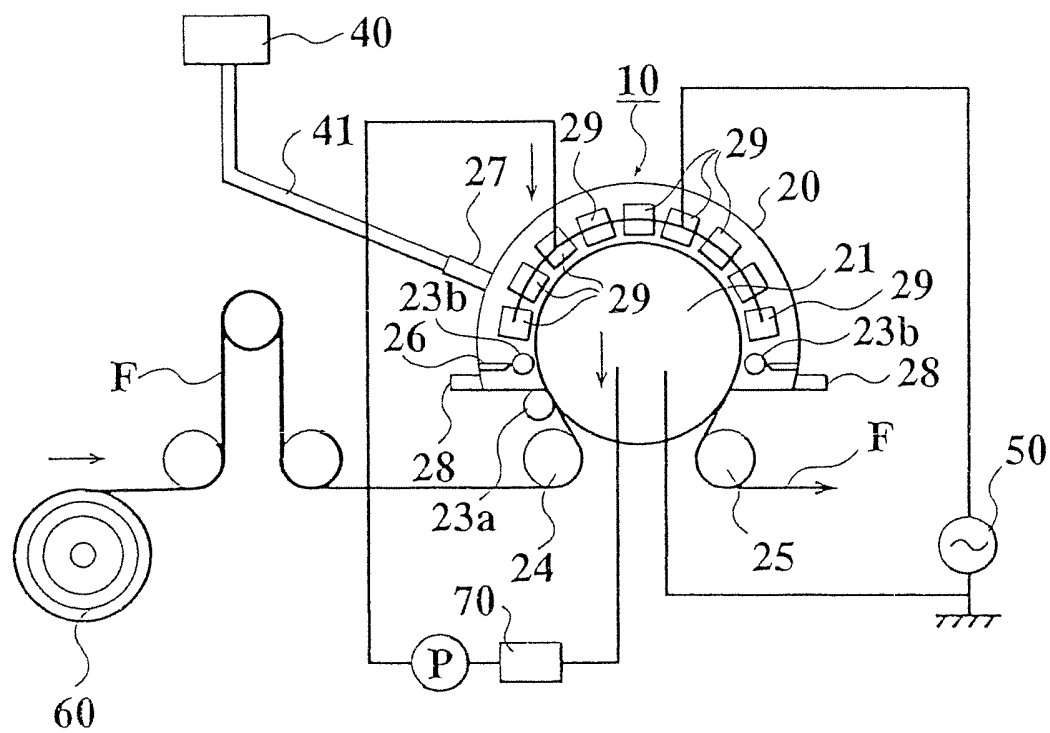


圖7

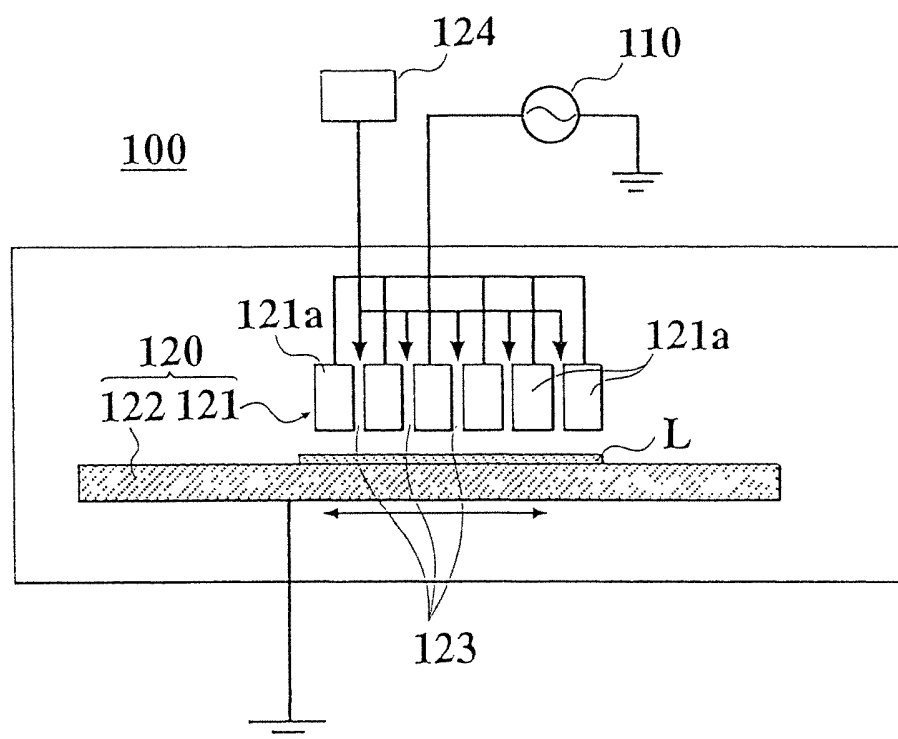
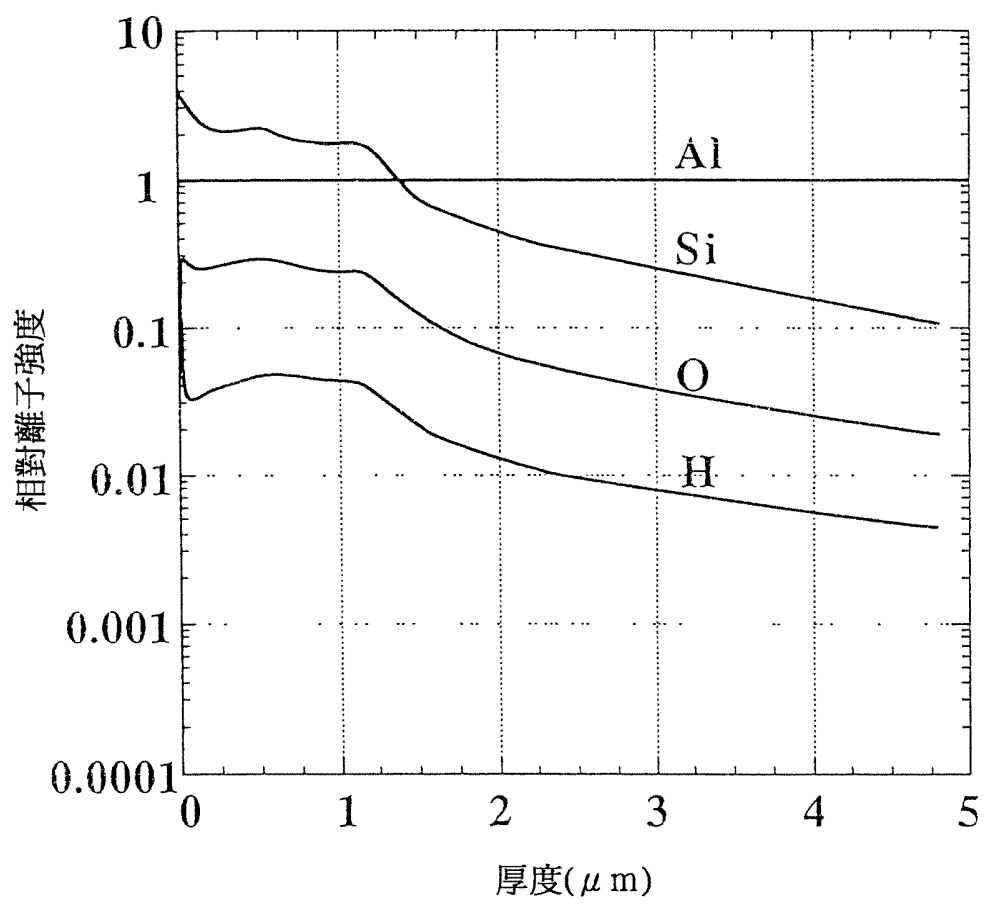


圖8



柒、（一）、本案指定代表圖為：第 7 圖

（二）、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

100	電漿放電處理裝置
110	電源
120	電極
121	上平板電極
121a	一般矩形平板電極
122	下平板電極
123	氣體通道區
124	氣體供應區
L	基體

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：