

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4062940号
(P4062940)

(45) 発行日 平成20年3月19日(2008.3.19)

(24) 登録日 平成20年1月11日(2008.1.11)

(51) Int.Cl.	F 1		
C23C 16/44	(2006.01)	C23C 16/44	A
C23C 16/18	(2006.01)	C23C 16/18	
C23C 16/505	(2006.01)	C23C 16/505	
H05H 1/46	(2006.01)	H05H 1/46	M

請求項の数 9 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2002-72086 (P2002-72086)
(22) 出願日	平成14年3月15日 (2002.3.15)
(65) 公開番号	特開2003-268549 (P2003-268549A)
(43) 公開日	平成15年9月25日 (2003.9.25)
審査請求日	平成17年3月4日 (2005.3.4)

(73) 特許権者	000001270 コニカミノルタホールディングス株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号
(74) 代理人	100090033 弁理士 荒船 博司
(72) 発明者	水野 航 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内
(72) 発明者	福田 和浩 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内
(72) 発明者	西脇 彰 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 製膜方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

20 ~ 110 kPa の圧力下、不活性ガスを対向電極間に導入し、電圧を印加することで放電させてプラズマ雰囲気を形成し、前記プラズマ雰囲気中に反応性ガスを存在させてプラズマ状態とし、前記プラズマ状態の反応性ガスに基材表面を晒すことにより前記基材表面に製膜する製膜方法であって、

前記反応性ガスは金属原子を含む化合物を含有しており、

前記プラズマ雰囲気中に還元性を有する還元ガスを存在させ、

前記プラズマ雰囲気中または前記プラズマ雰囲気外において、前記製膜の反応を促進させるエネルギーを与えることで金属膜を形成することを特徴とする製膜方法。

【請求項 2】

前記エネルギーが、電子線、放射線、紫外線、レーザー光の中から選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の製膜方法。

【請求項 3】

前記プラズマ雰囲気中において、前記エネルギーを与えることで前記金属膜を形成することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の製膜方法。

【請求項 4】

20 ~ 110 kPa の圧力下、不活性ガスを放電させてプラズマ雰囲気を形成し、前記プラズマ雰囲気中に反応性ガスを存在させてプラズマ状態とし、前記プラズマ状態の反応性ガスに基材表面を晒すことにより前記基材表面に製膜する製膜方法であって、

10

20

前記反応性ガスは金属原子を含む化合物を含有しており、

前記プラズマ雰囲気中に、還元性を有する還元ガスと、前記製膜の反応を促進させる触媒とを存在させ、前記基材表面に金属膜を形成することを特徴とする製膜方法。

【請求項 5】

20 ~ 110 kPa の圧力下、不活性ガスを放電させてプラズマ雰囲気を形成し、前記プラズマ雰囲気中に反応性ガスを存在させてプラズマ状態とし、前記プラズマ状態の反応性ガスに基材表面を晒すことにより前記基材表面に製膜する製膜方法であって、

前記反応性ガスは金属原子を含む化合物を含有しており、

前記プラズマ雰囲気中に、還元性を有する還元ガスと、前記製膜の反応を促進させる触媒とを存在させ、

10

前記プラズマ雰囲気中または前記プラズマ雰囲気外において、前記製膜の反応を促進させるエネルギーを与えることで金属膜を形成することを特徴とする製膜方法。

【請求項 6】

前記プラズマ雰囲気は、前記不活性ガスが対向電極間に導入されて前記対向電極間に電圧が印加されることにより形成され、

前記触媒は Pt、Pd、Ni、Co、Cu であり、

前記対向電極の少なくとも一方の一部分が前記触媒に被われていることを特徴とする請求項 4 又は 5 に記載の製膜方法。

【請求項 7】

前記反応性ガスと前記還元ガスとをほぼ同時に前記プラズマ雰囲気中に供給することを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の製膜方法。

20

【請求項 8】

前記反応性ガスに含まれる金属成分が、Li、Be、Na、Mg、Al、Si、P、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Se、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Te、Cs、Ba、La、Hf、Ta、W、Ir、Pt、Au、Hg、Tl、Pb、Bi、Ce、Pr、Nd、Pm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu から選択される一つ又は複数種類であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか記載の製膜方法。

【請求項 9】

30

前記還元ガスが、水素、アンモニア、メタン、エタン、ヨウ化水素、硫化水素、一酸化炭素、二酸化硫黄、過酸化水素、水のうち、1つ又は複数であることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか記載の製膜方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、大気圧または大気圧近傍 (20 ~ 110 kPa) の圧力下において反応ガスをプラズマ化し、基材表面に金属膜を形成するための製膜方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

40

従来、電極などとして用いられる金属膜を基材上に形成する方法としては、電気めっき、無電解めっきといった湿式めっき法、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング、MOCVD (Metal organic chemical vapor deposition) 等の乾式 (気相) めっき法、プラズマ溶射法などが挙げられる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、湿式めっき法は、めっき可能な金属の種類が限られており、まためっき作業に伴って面倒な廃水処理が必要とされる。また、乾式めっき法は、一般に真空状態とするための大掛かりな設備を必要とするのでコストが高い上に、製膜速度が遅いという問題がある。プラズマ溶射法は、アーク放電を利用するもので緻密な膜ができにくいという問

50

題がある。

また、近年では、大気圧付近の圧力下でプラズマ CVD で製膜する大気圧プラズマ方法も知られ、この方法であれば真空状態よりは製膜速度が大きい。しかし、これまでの大気圧プラズマ法で純粋な金属膜を形成しようとしても、例えば真空スパッタリング法などと比較して純度の点でおとり導電率が低いという問題があった。

【0004】

本発明の目的は、上記問題点に鑑み、従来に比較してより簡単な設備や作業工程で済み、これによりコストが低く、製膜速度が大きく、様々な種類の金属について良質の膜を得ることができる製膜方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明の請求項 1 に記載の発明は、

20 ~ 110 kPa の圧力下、不活性ガスを対向電極間に導入し、電圧を印加することで放電させてプラズマ雰囲気を形成し、前記プラズマ雰囲気中に反応性ガスを存在させてプラズマ状態とし、前記プラズマ状態の反応性ガスに基材表面を晒すことにより前記基材表面に製膜する製膜方法であって、

前記反応性ガスは金属原子を含む化合物を含有しており、

前記プラズマ雰囲気中に還元性を有する還元ガスを存在させ、

前記プラズマ雰囲気中または前記プラズマ雰囲気外において、前記製膜の反応を促進させるエネルギーを与えることで金属膜を形成することを特徴とする。

請求項 2 に記載の発明は、請求項 1 に記載の製膜方法において、

前記エネルギーが、電子線、放射線、紫外線、レーザー光の中から選択されることを特徴とする。

請求項 3 に記載の発明は、請求項 1 又は 2 に記載の成膜方法において、

前記エネルギーを与えることで前記金属膜を形成することを特徴とする。

【0006】

請求項 4 に記載の発明は、

20 ~ 110 kPa の圧力下、不活性ガスを放電させてプラズマ雰囲気を形成し、前記プラズマ雰囲気中に反応性ガスを存在させてプラズマ状態とし、前記プラズマ状態の反応性ガスに基材表面を晒すことにより前記基材表面に製膜する製膜方法であって、

前記反応性ガスは金属原子を含む化合物を含有しており、

前記プラズマ雰囲気中に、還元性を有する還元ガスと、前記製膜の反応を促進させる触媒とを存在させ、前記基材表面に金属膜を形成することを特徴とする。

【0007】

請求項 5 に記載の発明は、

20 ~ 110 kPa の圧力下、不活性ガスを放電させてプラズマ雰囲気を形成し、前記プラズマ雰囲気中に反応性ガスを存在させてプラズマ状態とし、前記プラズマ状態の反応性ガスに基材表面を晒すことにより前記基材表面に製膜する製膜方法であって、

前記反応性ガスは金属原子を含む化合物を含有しており、

前記プラズマ雰囲気中に、還元性を有する還元ガスと、前記製膜の反応を促進させる触媒とを存在させ、

前記プラズマ雰囲気中または前記プラズマ雰囲気外において、前記製膜の反応を促進させるエネルギーを与えることで金属膜を形成することを特徴とする。

請求項 6 に記載の発明は、請求項 4 又は 5 に記載の成膜方法において、

前記エネルギーは、前記不活性ガスが対向電極間に導入されて前記対向電極間に電圧が印加されることにより形成され、

前記触媒は Pt、Pd、Ni、Co、Cu であり、

前記対向電極の少なくとも一方の一部分が前記触媒に被われていることを特徴とする。

【0008】

10

20

30

40

50

請求項 7に記載の発明は、請求項 1～6のいずれかに記載の製膜方法において、前記反応性ガスと前記還元ガスとをほぼ同時に前記プラズマ雰囲気中に供給することを特徴とする。

【0010】

請求項 8 に記載の発明は、請求項 1～7のいずれか記載の製膜方法において、前記反応性ガスに含まれる金属成分が、Li、Be、B、Na、Mg、Al、Si、P、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Se、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Te、Cs、Ba、La、Hf、Ta、W、Ir、Pt、Au、Hg、Tl、Pb、Bi、Ce、Pr、Nd、Pm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luから選択される一つ又は複数種類であることを特徴とする。 10

【0011】

請求項 9 に記載の発明は、請求項 1～8のいずれか記載の製膜方法において、前記還元ガスが、水素、アンモニア、メタン、エタン、ヨウ化水素、硫化水素、一酸化炭素、二酸化硫黄、過酸化水素、水のうち、1つ又は複数であることを特徴とする。

【0017】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の製膜方法についての第 1 の発明は、大気圧または大気圧近傍の圧力の下で、対向する電極間に電圧を印加し放電させることにより、反応性ガスをプラズマ状態とし、このプラズマ状態の反応性ガスにより基材表面に製膜するための製膜方法であって、前記反応性ガスは金属原子を含む化合物を含有すると共に、プラズマ雰囲気中に還元性を有する還元ガスを供給し、さらに、プラズマ状態及びプラズマ状態後の少なくともいずれかの時に、反応を促進させるエネルギーを加えることにより基材表面に金属膜を形成することを特徴とするものである。 20

ここで、大気圧または大気圧近傍の圧力とは、20 kPa～110 kPa の圧力であり、さらに好ましくは 93 kPa～104 kPa である。

【0018】

具体的には、前記金属膜の材料となる反応性ガスとプラズマ源となる不活性ガスとを含有する反応性混合ガスと、還元性を有する還元ガスと不活性ガスとを含有する還元性混合ガスとを供給し、かつ、反応を促進させるエネルギーを加えて、最終的に金属膜を形成する。 30

工程としては、反応性混合ガスと還元性混合ガスをほぼ同時に供給してもよい。この場合、基材上に直接金属膜が形成されると思われる。微視的には、一時的に金属酸化膜が形成され、その後還元される工程も含まれると考えられる。

また、本発明では、上記のような反応性混合ガスと還元性混合ガスをほぼ同時に供給する方法ではなく、前記基材の表面に、反応性ガス由来の金属酸化膜を形成した後に、還元性混合ガスを供給することで、金属酸化膜を還元して金属膜を形成してもよい。この場合、金属酸化膜の形成（堆積）と還元処理（金属膜の形成）を複数回繰り返してもよい。工程を複数回繰り返すことで、膜全体を十分に還元処理し金属膜を得ることができる上に、繰り返し堆積することで緻密な膜を得ることができるようになる。 40

【0019】

ところで、大気圧プラズマ法では、アルゴン等の不活性ガスを導入することでプラズマを生じさせるが、還元ガスを導入するとその分不活性ガス成分の割合が減少し、プラズマが発生しにくくなり膜の形成が少し遅くなる。この影響は、反応性混合ガスと還元性混合ガスとを同時に供給する場合に特に大きい。

そこで、反応を促進させるエネルギーを加えることで、還元ガスを供給することによるプラズマ反応を抑制する効果が解消され、高い製膜速度を得ることができる。

反応を促進させるために加えられるエネルギーとしては、電子線、放射線、紫外線、レーザー光が挙げられる。電子線としては 10 V～90 kV の電圧で加速された電子線を好適に用いることができる。放射線としては、銅 (Cu)、モリブデン (Mo) を放射線源と

10

20

30

30

40

50

して発せられた放射線が好ましい。紫外線としては1~360nmの範囲が好ましく、特に150nm以下であることが好ましい。また、レーザー光としては、10~900mJの照射エネルギーを発揮するものが好適に用いられ、例えばエキシマレーザやNd:YAGレーザを光源とする光線が挙げられる。このようなエネルギーを加えることで、プラズマ放電が高い密度で安定化し、結果として製膜に関わる様々な反応が促進される。

【0020】

本発明のエネルギーアシストは、上記のように還元ガスを加えてもプラズマ反応を促進できるという点で効果を発揮するものであるので、還元ガスの供給とエネルギーアシストはほぼ同時であると効果的である。しかし、「プラズマ状態及びプラズマ状態後の少なくともいはずれかの時に、反応を促進させるエネルギーを加える」とは、還元ガスの供給やプラズマ反応と、エネルギーアシストとが必ずしも同時である必要はないことを意味する。つまり、プラズマ状態の時にはほぼ継続的に加えてもよいし、プラズマ状態の中で一時的に加えてもよいし、プラズマ処理後において加えてもよい。プラズマ処理の後であっても、エネルギーを加えれば、雰囲気中の残留成分により基材表面の膜の還元反応等の反応が促進される可能性がある。10

【0021】

本発明で用いられる還元ガスとしては、還元剤であってガス状あるいはミスト状でプラズマ装置内に供給できるものであればよいが、例えば水素(H₂)、アンモニア(NH₃)、メタン(CH₄)、エタン(C₂H₆)、ヨウ化水素(HI)、硫化水素(H₂S)、一酸化炭素(CO)、二酸化硫黄(SO₂)、過酸化水素(H₂O₂)、水(H₂O)が挙げられ、これらの中から1つ又は複数を用いることができる。特に、H₂、NH₃、CH₄が好ましい。20

上記の還元ガスは、不活性ガスとともに還元性混合ガスとして装置内に供給され、還元性混合ガスのうち、1~10体積%含有させることができが好ましい。

また、還元性混合ガスに含まれる不活性ガスとしては、具体的には、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、ラドン等が挙げられるが、プラズマの発生しやすさから、ヘリウム、アルゴン、中でもアルゴンが好ましく用いられる。

【0022】

これら還元ガスを供給することで、雰囲気中の酸素が除去されたり、あるいは金属酸化膜が還元されることで、純粋な金属膜を形成することができる。さらに、還元ガスによって酸素だけでなく、フッ素、塩素などのハロゲン系の元素や硫黄、炭素や窒素等の不純物も除去できる。例えば、還元ガスとして水素を用いれば、酸素はH₂Oとして、炭素は主にメタンとして、窒素であればアンモニアとして除去することができる。30

【0023】

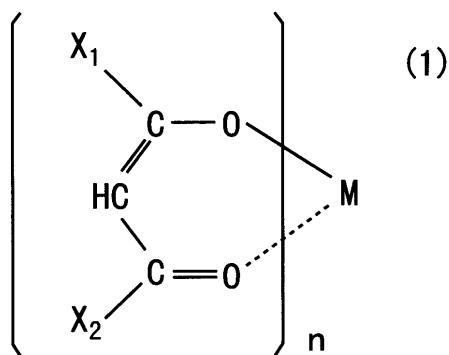
本発明で用いられる反応性ガスとしては、金属を含むことが必須であり、有機金属化合物が好適に用いられ、特にプラズマ空間内にガス状またはミスト状で供給可能な化合物が好ましい。「ガス状またはミスト状で供給可能」とは、常温・常圧でそのまま供給可能でもよいし、常温・常圧で液体又は固定である場合には、加熱、減圧、超音波照射等の方法で気化したり、適切な溶剤に溶解してもよい。希釈時の溶剤はプラズマ内で分子レベル、原子レベルで分解されるため、金属膜の形成への影響はほとんど無視できる。40

有機金属化合物の一例としては、有機珪素化合物、有機チタン化合物、有機スズ化合物、有機亜鉛化合物、有機インジウム化合物、有機アルミニウム化合物、有機銅化合物及び有機銀化合物などが挙げられる。

【0024】

また、有機金属化合物としては、金属の種類に関わらず金属アルコキシドや有機金属錯体が好ましく、例えば一般式(1)で表せる化合物が好ましい。ここで、Mは金属原子、X₁、X₂は炭素を含む官能基、nは金属に対する結合数を示すもので1以上の整数を示す。

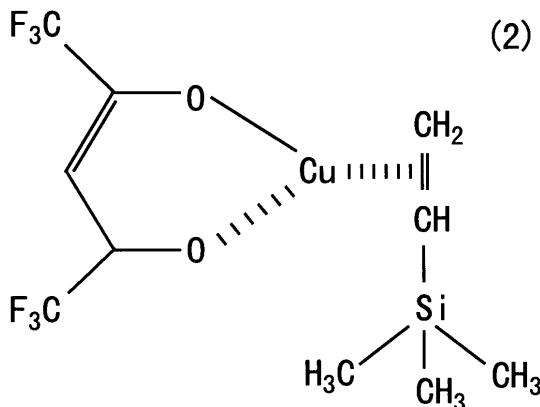
【化1】



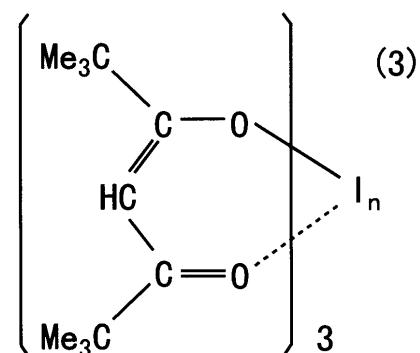
【0025】

上記金属アルコキシドや有機金属錯体の例としては、チタン化合物としてはチタニウムエトキシド(TEOT)、チタニウムイソプロポキシド(TTIP)、銅化合物としては $\text{f}_{\alpha}\cdot\text{Cu}\cdot\text{tmvs}$ (下記式(2))、インジウム化合物としてはトリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオネート)インジウムIII(下記式(3))、亜鉛化合物としては DPM_2Zn (Bisdipivaloylmethanatozinc)、すず化合物としてはジブチルスズジアセトナト($n\text{-C}_4\text{H}_9\right)_2\text{Sn}(\text{OCOCH}_3)_2$ が挙げられる。

【化2】



(2)



3

30

【0026】

上記の反応性ガスは、反応性混合ガスのうち、0.01~10体積%含有させることのが好ましい。

また、反応性混合ガスに含まれる不活性ガスとしては、周期表の第18属元素、具体的には、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、ラドン等が挙げられるが、本発明に記載の効果を得るためにには、ヘリウム、アルゴンが好ましく用いられる。緻密で、高精度の薄膜を形成するためには、不活性ガスとしてアルゴンを用いることが最も好ましい。アルゴンを用いると、高密度プラズマが発生しやすいと推定している。不活性ガスの割合は、反応性混合ガス中、90体積%、好ましくは95体積%以上である。

40

【0027】

また、前述の金属酸化膜の堆積後還元処理する場合(繰り返し処理も含む)には、反応性混合ガス中に水素(H₂)、酸素(O₂)、オゾン(O₃)、 $\text{CH}_x\text{F}_{4-x}$ (0 < x < 4)、 $\text{CH}_x\text{Cl}_{4-x}$ (0 < x < 4)、アンモニア(NH₃)、ヨウ化水素(HI)、硫化水素(H₂S)、一酸化炭素(CO)、二酸化硫黄(SO₂)、過酸化水素(H₂O₂)、水(H₂O)等から選択される添加成分を0.01~1体積%含有させることにより、反応が促進され、且つ、緻密で良質な薄膜を形成することができる。

なお、これら添加成分は、前記還元ガスと共通の成分も含まれるが、ここでは反応性混合ガスに含有され、あるいは反応性混合ガスとともに供給されるもので、金属酸化膜を堆積

50

する場合に添加するものである。これらガスを添加することで緻密で純粋なより良質の金属酸化膜を形成することができる。これによりこの後の還元処理後に得られる金属膜も良質なものとなる。

【0028】

また、本発明の方法は純粋な金属膜を確実に得ることができるものであるが、所望する物性によっては意識的に不純物を含有する膜を形成することもできる。例えば、金属膜に、H、C、N、O、F、S、Cl、Br、Iのうち、一種類又は複数種類の元素を所定割合含有させることで、膜の導電率を純粋な金属膜よりも下げることができる。これらの元素は、上述の全てのガス成分を由来とするもので、すなわち、反応性ガスや還元性ガス、これらとともに供給される不活性ガス内の微量成分、さらには反応性ガスとともに添加される添加成分を由来とする。含有量は、プラズマ状態をコントロールすることで制御することができ、具体的には、印加する電圧のパワーや還元ガス濃度で調節することができる。さらには、後述するように高周波電源にパルス電圧を印加する場合、パルスのデューティ比で制御することができる。不純物量は、膜形成後に、例えばE S C A (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)で調べることができ、C元素やO元素であれば0～10%の範囲で含有するよう調節する。10

【0029】

本発明においては、例えば、図1に示すプラズマ処理装置1を用いて金属膜を形成することができる。図1において、符号Fは本発明における基材の一例である、高分子などからなる長尺なフィルムである。フィルムFは、プラズマ処理を受ける前に、帯電防止のための除電処理や、ゴミ除去処理されが好ましい。20

【0030】

図1に示すプラズマ処理装置1には、所定間隔をあけて対向する平板な電極3、4が設けられている。電極3には、高周波電源5が接続され、一方、電極4はグランド電位に接続されている。

前記電極間に、高いプラズマ密度を得て製膜速度を大きくするため、高周波電圧で、ある程度大きな電力を供給することが好ましい。具体的には、電極3に対して、100kHz以上800MHz以下の高周波数の電圧を印加することが好ましく、200kHz以上であればより一層好ましい。また、電極間に供給する電力の下限値は、1W/cm²以上50W/cm²以下であることであることが好ましく、2W/cm²以上であればより一層好ましい。なお、電極における電圧の印加面積(/ cm²)は放電が起こる範囲の面積のことである。30

【0031】

電極間に印加する高周波電圧は、断続的なパルス波であっても、連続したサイン波であってもよい。製膜速度を大きくしたい場合にはサイン波が好ましい。

また、前述のように金属膜に不純物を含有したい場合には、パルス波でもよい。断続的なパルス波であると、連続的なサイン波よりも、オフタイムにおいてプラズマ密度が下がり系内の反応性が弱まり、還元ガスによる不純物濃度を除去する反応が抑制されるからである。よって、パルス波のデューティ比を制御することで、膜中の不純物濃度を制御できるようになる。不純物濃度の制御のための場合、デューティ比は0.1～10の範囲内で制御する。パルス波の生成方法としては、例えば、電極3に100kHz～800MHzの高周波電圧を印加する場合、10～100kHzのパルス電圧を重畠することで生成する。40

【0032】

電極3、4としては、金属母材上に誘電体を被覆したものであることが好ましい。ここで母材として使用される金属としては、銀、白金、ステンレス、アルミニウム、鉄等の金属が使えるが、ステンレスが加工の容易さの点で好ましい。

そして、少なくとも電極3、4のいずれか一方に誘電体を被覆すること、好ましくは、両方に誘電体を被覆することである。誘電体としては、比誘電率が6～45の無機物であることが好ましい。50

誘電体としては、ケイ酸塩系ガラス、ホウ酸塩系ガラス、リン酸塩系ガラス、ゲルマン酸塩系ガラス、亜テルル酸塩ガラス、アルミニン酸塩ガラス、バナジン酸塩ガラス等をライニング処理して設けることが出来る。この中でもホウ酸塩系ガラスが加工し易い。また、気密性の高い高耐熱性のセラミックを焼結した焼結性セラミックスを用いることも好ましい。焼結性セラミックスの材質としては例えばアルミナ系、ジルコニア系、窒化珪素系、炭化珪素系のセラミックスである。

電極3、4の一方に誘電体を設置した場合の誘電体と対向する電極の最短距離、上記電極の双方に誘電体を設置した場合の両誘電体同士の距離としては、いずれの場合も均一な放電を行う観点から $0.5\text{ mm} \sim 2.0\text{ mm}$ が好ましく、特に好ましくは $1\text{ mm} \pm 0.5\text{ mm}$ である。この電極間の距離は、電極周囲の誘電体の厚さ、印加電圧の大きさ等を考慮して決定される。10

【0033】

また、図1のように基材Fを電極間に載置あるいは電極間を搬送してプラズマに晒す場合には、更に誘電体表面を研磨仕上げし、電極の表面粗さ R_{max} (JIS B 0601)を $10\mu\text{m}$ 以下にすることで、誘電体の厚み及び電極間のギャップを一定に保つことができ、放電状態を安定化できる。

【0034】

また、金属母材に対する誘電体被覆による電極製作において、前記のように、誘電体を研磨仕上げすることや、電極の金属母材と誘電体間の熱膨張の差をなるべく小さくすることが必要であるので、母材表面に、応力を吸収出来る層として泡混入量をコントロールして無機質の材料をライニングすることが好ましい。特に材質としては珪藻等で知られる溶融法により得られるガラスであることが良く、更に導電性金属母材に接する最下層の泡混入量を $20\sim30\text{ vol\%}$ とし、次層以降を 5 vol\% 以下とすることで、緻密でかつひび割れ等が発生しない良好な電極が出来る。20

【0035】

また、電極の母材に誘電体を被覆する別の方法として、セラミックスの溶射を空隙率 10 vol\% 以下まで緻密に行い、更にゾルゲル反応により硬化する無機質の材料にて封孔処理を行うことが挙げられる。ここでゾルゲル反応の促進には、熱硬化やUV硬化が良く、更に封孔液を希釈し、コーティングと硬化を逐次回繰り返すと、よりいっそう無機質化が向上し、劣化の無い緻密な電極が出来る。30

【0036】

プラズマ処理装置1の処理室2内の圧力は特に調節せず、ガス導入後も含めて大気圧又は大気圧近傍の圧力に保たれる。

図1に示すように、プラズマ処理装置1内の入り口1a側には、処理室2に連続する予備室10、11が設けられ、出口1b側には処理室2に連続する予備室12が設けられている。金属膜形成時に予備室10、11、12の内圧よりも処理室2内の方が高くなるように調節する。このように圧力差が生じることにより、外部空気の混入を防止し、気体中の反応ガスのプラズマ化が促進される。調節方法としては、例えば吸引ファンや真空ポンプなどを用いればよい。なお、予備室はなくてもよく、またその個数や大きさについては適宜変更可能である。40

上記のように圧力制御や空気の混入防止のための間仕切りとフィルムFの搬送を兼ねて、入り口1a、予備室10と予備室11との間、予備室11と処理室2との間にニップロール7、7をそれぞれ設け、処理室2と予備室12との間、出口1bにはニップロール8、8が設けられている。

プラズマ処理装置1の入り口1aから搬入されたフィルムFは、電極4に接触した状態でプラズマ処理され、出口1bから搬出されるようになっている。

【0037】

処理室2は、反応性混合ガス・還元性混合ガスを処理室2内に導入するための給気口9、9と、ガスを排出するための排気口13、13を有する。

プラズマ処理装置1を用いてフィルムFの表面に薄膜を形成する際には、まずフィルムF50

がニップロール7、7に押圧され、電極4に接触した状態で処理室2内に搬入される。処理室2には給気口9、9より導入された反応性混合ガス・還元性混合ガスが存在している。電極3に高周波電源5より所定の周波数の電圧を印加し、放電プラズマを発生させ、フィルムFの表面に反応性ガス由来の金属膜を形成した後、フィルムFを出口1bから搬出する。

【0038】

なお、図1に示したプラズマ処理装置1は、一例に過ぎず、本発明で用いるプラズマ処理装置としては他の構成であってもよい。例えばロール状に形成された電極とその周りに配置した電極との間に基材を通し、かつ、プラズマ発生するように構成された装置であってもよい。あるいは、電極間には基材を設置せず、電極間でプラズマ化したイオンなどを、電極近傍に設置した基材に対して吹きつけるように構成された装置であってもよい。

10

【0039】

本発明の製膜方法では、純粋な金属膜を得るために、あるいは所望の不純物濃度を得るために、プラズマ処理中、プラズマ発光スペクトルを発光分光装置でリアルタイムでモニタリングし、プラズマ雰囲気中の各成分を検出することが好ましい。

すなわち、プラズマ種により発光スペクトルの波長が異なることから、各波長の発光スペクトルの強度を検出することでプラズマ雰囲気中に存在する粒子種を知ることができる。例えば、金属酸化膜を還元処理して純粋な金属膜を得ようとする場合、発光スペクトルで酸素（代表的な波長777nm）を起因とするピークがなくなれば、還元処理が終了して純粋な金属膜になったことが分かる。このようにモニターすることで、反応の終了時を検出できる。また、ある種の不純物について、プラズマ雰囲気中の発光強度と、得られた金属膜に残る不純物の濃度との関係について予め検量線などを作成しておけば、モニターしながらその不純物について所定の発光強度となったところでプラズマ処理を止めれば、得られた金属膜中に所望濃度で不純物を含有させることができる。

20

モニターする波長としては、例えば各元素の発光スペクトルを十分に含む200~1000nmの範囲である。

【0040】

本発明の製膜方法で形成される金属膜としては、Li、Be、B、Na、Mg、Al、Si、P、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Se、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Te、Cs、Ba、La、Hf、Ta、W、Ir、Pt、Au、Hg、Tl、Pb、Bi、Ce、Pr、Nd、Pm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luから選択される一つ又は複数からなるものが挙げられる。

30

用途も特に限らないが、例えば、電極や配線、磁気記録膜、超導電膜、反射膜、耐熱膜、耐磨耗性膜、耐食性膜などが挙げられる。

特に、回路の配線や電極用であれば、Al、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Pd、Ag、In、Sn、Ta、W、Pt、Auより一つ又は複数から形成することが好ましい。

形成される薄膜の膜厚としては、0.1nm~10μmの範囲である。

【0041】

40

本発明において金属膜が表面に形成される基材としては、フィルム状、ファイバー状、バルク状など、膜をその表面に形成することができる形状であれば特に限定されない。また、その材質についても全く限定されず、金属、ガラス、樹脂など使用できる。本発明の製膜方法は大気圧プラズマ法であって低温のグロー放電下での製膜であることから、特に樹脂を好ましく用いることができる。

【0042】

上記樹脂としては、具体的には、ポリエチレンテレフタート、ポリエチレンナフタート等のポリエステルフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、セロファン、セルロースジアセテートフィルム、セルロースアセテートブチレートフィルム、セルロースアセテートプロピオネートフィルム、セルロースアセテートフタレートフィルム

50

、セルローストリアセテート、セルロースナイトレート等のセルロースエステル類またはそれらの誘導体からなるフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、エチレンビニルアルコールフィルム、ポリスチレン系フィルム、ポリカーボネートフィルム、ノルボルネン樹脂系フィルム、ポリメチルペンテンフィルム、ポリエーテルケトンフィルム、ポリイミドフィルム、ポリエーテルスルホンフィルム、ポリスルホン系フィルム、ポリエーテルケトンイミドフィルム、ポリアミドフィルム、フッ素樹脂フィルム、ナイロンフィルム、ポリメチルメタクリレートフィルム、アクリルフィルムあるいはポリアリレート系フィルム等を挙げることができる。これらの素材は単独であるいは適宜混合されて使用することもできる。

さらに、これらフィルムを支持体としてその表面に保護層や帯電防止層などの機能性膜を塗設したものを基材として用いることもできる。 10

【0043】

本発明の製膜方法の第2の発明は、反応を促進するエネルギーの代わりに、反応を促進させる触媒が供給されることを特徴とする。この点以外は、第1の発明と同様である。「反応を促進させる」とは、前記各エネルギーのようにプラズマ反応を安定化させることで結果的に金属膜を形成するための反応が促進されてもよいし、あるいは各原子、イオン間などの反応種に直接作用し活性化させて反応を促進するように作用するものでもよい。

例えば、触媒としては、気体分子を解離させる働きを有するP t、P dや、還元反応に寄与するN i、C o、C uを挙げることができる。これら金属元素をほぼ純粋な金属として、あるいは化合物や錯体の形で供給すればよい。より具体的には、例えば、図1のプラズマ処理装置1の電極3、4のうちの一方については誘電体で被覆せず、触媒となる金属で被うといったことで、系内に触媒を供給してもよい。このように触媒を供給することによっても、還元ガスを導入しても大きな製膜速度を維持できる。 20

さらに、本発明では、反応を促進するエネルギーと前記触媒をほぼ同時に供給することで、反応をより一層活性化させてもよい。

【0044】

【実施例】

以下、本発明を具体的な実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0045】

<実施例1>

図1に示すプラズマ処理装置1を用いて次のように金属膜を形成した。ここで、電極3、4は、それぞれステンレスS U S 3 1 6を母材として用いた。この母材は、保温水を循環できるように構成されている。

このステンレスの母材の周囲に、長手方向における両側面のみ残して片肉で、全面に渡ってアルミニナセラミックを溶射して厚さ1mmで被覆した後、アルコキシランモノマーを有機溶媒に溶解させた塗布液を、前記セラミック被膜に対し塗布乾燥後、150にて加熱処理することで誘電体を設けた。被膜のない面より、電極3については高周波電源を接続し、電極4についてはアースを接続した。電極3、4間の距離は1mmである。 40

【0046】

電極3、4との間に、図1のように基材としてのフィルムFを通した。ここで、フィルムFは、P E T(ポリエチレンテレフタレート)である。この状態で、電極間にガス種Aを導入した。高周波電源5として高周波電源J R F - 1 0 0 0 0(日本電子製)を用い、13.56MHzの周波数を有し、10W/cm²の出力を有する電圧を印加した。

電極間において、フィルムFを製膜すべき所定位置で固定した。

ガス種Aにガス種Bを合流させて、同時に、K r C 1(光子エネルギー542kJ/mol)エキシマランプから発する紫外線を電極3、4間において、フィルムF表面を照らすように、照射した。フィルムF上に120秒間製膜した。ガス種Bは、ガス種Aに対し1/3の割合(体積比)で供給した。

【0047】

10

20

30

40

50

上記のプラズマ処理の間、プラズマ処理装置のプラズマ空間（電極3、4間）から5cm離れた位置に、発光分光装置（浜松ホトニクス社製）のスペクトル検出用のプローブを設置し、酸素の発光スペクトルのピーク（777nm）強度をリアルタイムで観察し、酸素の除去具合をモニタリングした。製膜終了時に、酸素のピーク強度は検出されなかった。なお、前記発光分光装置のプローブとプラズマ雰囲気との距離は、2~50cmが好ましい。プローブの焦点はレンズで調整する。

ガス種A、Bは以下の組成を有する。

ガス種A アルゴンガス：水素ガス = 95 : 5

ガス種B アルゴンガス : hfa · Cu · tmvs = 95 : 5

アルゴンガスに対し hfa · Cu · tmvs をエステック製気化器により混合して供給した。 10

以上の工程により、銅の薄膜（厚さ1320nm）を得た。

【0048】

<実施例2>

高周波電源5にさらにパルス電圧（10kHz、on time / off time = 0.5）を重畠した以外は、実施例1と全く同様に銅膜を形成した。

【0049】

<実施例3>

基材、プラズマ処理装置、及びプラズマ発光スペクトルのモニターに関しては実施例1と同様に次のように製膜した。

電極3、4との間に、図1のように基材としてのフィルムFを通した。この状態で、電極間にガス種Cを導入した。 20

ガス種Cにガス種Dを合流させてフィルムF上に15秒間銅の酸化膜を製膜した。ガス種Dは、ガス種Cに対し1/3の割合（体積比）で供給した。その後、ガス種C、Dをガス種Eに切り替え、還元処理を15秒間行った。この作業を4回繰り返し、銅の薄膜（厚さ1080nm）を得た。

ガス種C、D、Eは以下の組成を有する。

ガス種C アルゴンガス：水素ガス = 99.1 : 0.9

ガス種D アルゴンガス : hfa · Cu · tmvs = 95 : 5

アルゴンガスに対し hfa · Cu · tmvs をエステック製気化器により混合して供給した。

ガス種E アルゴンガス：水素ガス = 97 : 3 30

【0050】

<比較例1>

紫外線を照射しない以外は、実施例1と同様の方法で銅膜を形成した。

【0051】

実施例1~3及び比較例1における銅膜の堆積時の製膜速度と、最終的に得られた銅薄膜の抵抗率（導電率の逆数に相当）を求め、表1にまとめた。なお、製膜速度については、実施例1、2では最終的に得られる銅膜の製膜速度であり、実施例3では銅酸化膜の製膜速度で示した。

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
製膜速度 (nm/sec.)	11	13	9	5
抵抗率 ($\times 10^{-8} \Omega \text{ cm}$)	3.68	4.53	3.21	5.0

【0052】

表1から分かるように、比較例1の還元ガスを加えない方法の場合の製膜速度が「5」であるのに対して、本発明の大気圧プラズマ法では、実施例1では「11」、実施例2では「13」、実施例3では「9」であって2倍前後の速度で銅の金属膜を形成することがで 50

きる。

また、実施例1と実施例2との抵抗率を比較すると、実施例2の方が抵抗率が大きく、すなわち導電性が小さく、パルスを重畳することで、膜内の不純物を多くできることが証明された。

さらに、還元処理をしながら製膜する実施例1も、銅の酸化膜の形成後還元処理を行う実施例3でも、抵抗率から分かるように同様の質の膜を形成できることが分かる。

【0053】

【発明の効果】

本発明の大気圧プラズマ法を利用した製膜方法によれば、還元ガスを供給することで、純粋で良質な金属膜を形成することができる。

10

また、大気圧プラズマ法であるので、真空プラズマ法よりプラズマ密度が高く速い速度で製膜できるが、還元ガスを加えるのでややプラズマ反応を抑制され得る。しかし、本発明ではエネルギーで加えることでプラズマ反応が促進され、還元ガスを加えることによるマイナス効果が解消され、十分に高い製膜速度を有する。また、エネルギー・アシストと同様の効果を、触媒を添加した場合にも奏することができる。

加えて、真空装置のような大掛かりな装置も不要であるので、低コストである。

さらに、パルス波を制御するなどの方法により、意識的に不純物を含有させることもでき、応用範囲が広い。しかも、発光スペクトルをモニターしながらプラズマ処理する場合には、プラズマ雰囲気内の不純物量を把握できるので、確実に純粋な膜を形成できることになるし、逆に所定量の不純物を含有した金属膜を形成することもでき、膜成分を自在に制御することができる。

20

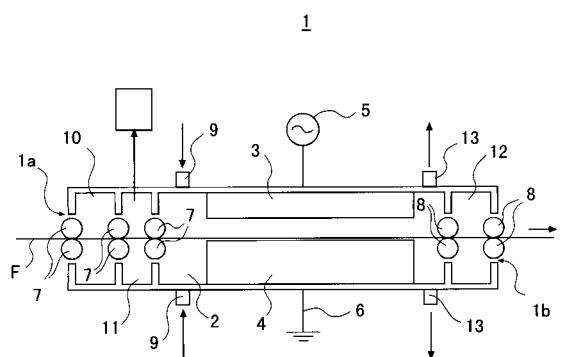
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の製膜方法で使用するプラズマ処理装置の一例を示す概略図である。

【符号の説明】

- 1 プラズマ処理装置
- 3、4 電極
- 5 高周波電源
- F フィルム（基材）

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 大石 清
東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内
(72)発明者 近藤 慶和
東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内
(72)発明者 戸田 義朗
東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内

審査官 富永 泰規

(56)参考文献 特開2000-309885(JP,A)
特開平09-181016(JP,A)
特開2000-331942(JP,A)
特開平06-097160(JP,A)
特開2003-306769(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 16/00 -16/56
H01L 21/205
H01L 21/3205