

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-47591

(P2020-47591A)

(43) 公開日 令和2年3月26日 (2020.3.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H05H 1/46 (2006.01)	H05H 1/46 A	2G084
H05H 1/24 (2006.01)	H05H 1/24	4K030
C23C 16/505 (2006.01)	C23C 16/505	

審査請求 有 請求項の数 1 O L 外国語出願 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2019-212122 (P2019-212122)	(71) 出願人	508056523
(22) 出願日	令和1年11月25日 (2019.11.25)		エージーシー ガラス ヨーロッパ
(62) 分割の表示	特願2017-529720 (P2017-529720) の分割		ベルギー 1348 ルヴァン-ラーヌー ヴ ジャン モネ アベニュー 4
原出願日	平成26年12月5日 (2014.12.5)	(71) 出願人	507090421
			エージーシー フラット グラス ノース アメリカ, インコーポレイテッド AGC FLAT GLASS NORTH H AMERICA, INC. アメリカ合衆国 30022 ジョージア 州 アルファレッタ シセロ ドライヴ 11175 スイート 400 11175 Cicero Dr. Su ite 400, Alpharetta , GA 30022, U. S. A. 最終頁に続く

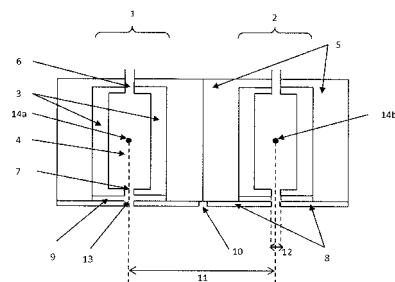
(54) 【発明の名称】 中空陰極プラズマ源

(57) 【要約】

【課題】大面積での表面処理および大面積でのコーティングの分野において、大きな基材を高効率かつ少ない量の汚染と欠陥で処理および／またはコーティングできるかなりの長さの均一なプラズマを提供可能な単純なプラズマ源を提供すること。

【解決手段】 各々細長い孔 (4) を有する第1の電極および第2の電極 (1、2) を備え、高い電子密度および／またはプラズマ源の孔の表面での低いスパッタリング量を保証するために、以下のパラメータすなわち、孔の断面形状、孔の断面積、孔の距離 (11)、出口ノズルの幅 (12) のうち少なくとも1つの値が選択される中空陰極プラズマ源と、このようなプラズマ源を用いた表面処理またはコーティングのための方法に関する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

中空陰極プラズマ源であって、

細長い孔(4)と、前記プラズマを形成するガス用のガス入口(6)と、基材に向けられた出口ノズル(13)につながるガス出口(7)とを各々有し、正負が交互に入れ替わる電圧を印加する電源と電氣的に接続された、第1の電極(1)および第2の電極(2)を備え、

前記陰極が複数あり、複数の前記陰極は互いに実質的に平行であり、

以下のパラメータの値として、

i . 前記孔の断面が、矩形、角に丸みのある矩形または円形であるか、これらの形状の中間的な形状であること 10

i i . 前記孔の断面積が、 $500\text{ mm}^2 \sim 4000\text{ mm}^2$ であること

i i i . 前記孔の距離(11)が、 $85\text{ mm} \sim 160\text{ mm}$ であること

i v . 前記出口ノズルの幅(12)が、 $1\text{ mm} \sim 25\text{ mm}$ であること

のうち少なくとも1つが選択される、中空陰極プラズマ源。

【請求項 2】

前記パラメータの値 i . から i v . のうち少なくとも2つが選択される、請求項 1 に記載の中空陰極プラズマ源。

【請求項 3】

前記パラメータの値 i . から i v . のすべてが選択される、請求項 1 に記載の中空陰極プラズマ源。 20

【請求項 4】

前記孔の断面形状は円形である、請求項 1 に記載の中空陰極プラズマ源。

【請求項 5】

前記孔の断面積は、 $500\text{ mm}^2 \sim 1000\text{ mm}^2$ である、請求項 1 に記載の中空陰極プラズマ源。

【請求項 6】

前記孔の断面積は、 $1000\text{ mm}^2 \sim 4000\text{ mm}^2$ である、請求項 1 に記載の中空陰極プラズマ源。

【請求項 7】

前記孔の断面積は、 $750\text{ mm}^2 \sim 1500\text{ mm}^2$ である、請求項 1 に記載の中空陰極プラズマ源。 30

【請求項 8】

前記孔の距離(11)は、 $500\text{ mm} \sim 1000\text{ mm}$ である、請求項 1 に記載の中空陰極プラズマ源。

【請求項 9】

前記出口ノズルの幅(12)は、 $3.5\text{ mm} \sim 25\text{ mm}$ である、請求項 1 に記載の中空陰極プラズマ源。

【請求項 10】

請求項 1 に記載の中空陰極プラズマ源を有する真空チャンバを用意し、 40
前記電極のプラズマを形成するガス入口(6)を介してプラズマを形成するガスを注入し、

前記中空陰極プラズマ源に電圧を印加し、

前記真空チャンバ内で前記プラズマ源によって発生した前記プラズマ(16)に基材(15)を導入することを含む、基材の表面を処理するための方法。

【請求項 11】

請求項 1 に記載の中空陰極プラズマ源を有する真空チャンバを用意し、

前記電極のプラズマを形成するガス入口(6)を介してプラズマを形成するガスを注入し、

前記中空陰極プラズマ源に電圧を印加し、

前記プラズマ源によって発生した前記プラズマに向けてコーティング原料ガスを注入し、

前記真空チャンバ内で前記プラズマ源によって発生した前記プラズマ（１６）に基材（１５）を導入し、

前記プラズマによって活性化した前記原料ガスからコーティングを施すことを含む、基材をコーティングするための方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

関連出願へのクロスリファレンス

10

本出願は、本出願と同日に出願され、本明細書に援用される、発明の名称が「Plasma Source Utilizing a Macro-Particle Reduction Coating and Method of Using a Plasma Source Utilizing a Macro-Particle Reduction Coating for Deposition of Thin Film Coatings and Modification of Surfaces」であるPCT国際出願第_____号（未譲渡）（代理人整理番号0124-374.PCT）に関する。

【０００２】

本発明は、大きな基材の表面処理および／またはコーティング用のプラズマ源に関する。特に、本発明は、プラズマ強化化学蒸着およびプラズマ表面処理用のリニアプラズマ源、特に中空陰極タイプの放電を利用したプラズマ源に関する。

20

【背景技術】

【０００３】

薄膜の付着および表面の化学的改質のための様々なプラズマ源が、従来技術において開示されている。

【０００４】

大きな基材を処理する場合、これらのプラズマ源は一般に、Madocksに付与された米国特許第7411352号に開示されているようなリニアイオン源である。このプラズマ源はマグネトロン放電を利用しており、リニアイオンビームを発生させるか、複数のプラズマ源の組み合わせによって、基材の表面に向けられる複数の平行なイオンビームを発生させる。Madocksは、コーティング目的で、プラズマ源の外でコーティング原料を提供できることを開示している。プラズマは本質的に一次元すなわち、プラズマ源の長さに沿ってのみ延びる。イオンビームの幅は、平均自由行程長を制限するプロセスチャンバ内の圧力による制約を受ける。このため、このプラズマ源の下で基材を搬送するとき、接触時間は比較的短い。従って、例えばプラズマで基材を処理する時間を長くする必要がある場合には、プラズマ源の数を増やさなければならなくなる。さらに、プラズマ源に隣接して注入されるコーティング原料には、プラズマビームと相互作用する機会が限られる。この結果、付着率が比較的低くなり、基材表面と反応できなかった原料でコーターを汚してしまう危険性が増す。

30

40

【０００５】

また、Madocksは、電極材料のスパッタリングが起こり、スパッタされた材料が再付着してプラズマ源の中にとどまることを開示している。しかしながら、電極材料がスパッタリングされると、電極の寿命が短くなる。スパッタされた材料の再付着によって、プラズマ源のノズルがふさがり、均一な基材処理またはコーティングが不可能になるおそれもある。さらに、スパッタリングされた電極材料がさらに凝縮および／または反応して、プラズマ源のノズルをふさいだり、基材上に落ちて欠陥を生じたりするデブリが形成される場合がある。これらのノズルは、プラズマ源の電極のうちの１つによって構成されている。このため電極は、真空チャンバ内のコーティングプロセス環境に曝露され、よって、注入されたコーティング原料で汚れやすい。

50

【 0 0 0 6 】

さらに、M a d o c k s によって開示されたマグネトロン放電を利用したプラズマ源には、磁石が必要である。磁石は高温に影響されやすいため、このようなプラズマ源を高温で動作させることができず、能動的または受動的手段によって冷却する必要がある。これらの磁石が存在するだけでなく、シャントを存在させる必要もあることから、複雑で高価なアセンブリになる。

【 0 0 0 7 】

また、このプラズマ源は、中空陰極放電を利用したプラズマ源と比較して、比較的低密度で自由電子を発生させる。コーティングの目的で、プラズマの電子はコーティング原料をイオン化する働きをする。このため、M a d o c k s によって開示されたものなどのマグネトロンプラズマを利用したプラズマ源を用いると、コーティング効率が低くなる。

10

【 0 0 0 8 】

J u n g は、欧州特許出願公開第 0 7 2 7 5 0 8 号 (A 1) において、2つの平行な電極を利用した中空陰極リニアプラズマ源を開示している。プラズマは本質的に一次元すなわち、プラズマ源の長さに沿ってのみ延び、狭いプラズマビームを形成する。J u n g は、電極材料のスパッタリングを避けるために、不活性ガス流を電極に平行に注入しなければならないことを開示している。しかしながら、電極に平行な不活性ガスの注入は、反応性イオンの発生率低下につながるため、処理効率またはコーティング率が低下する。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

20

【 0 0 0 9 】

【 特許文献 1 】 米国特許第 7 4 1 1 3 5 2 号

【 特許文献 2 】 欧州特許出願公開第 0 7 2 7 5 0 8 号

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 0 】

堆積率の高いこの種のプラズマ源の主な問題の 1 つに、プラズマ源の壁が、プラズマを通過して流れる原料と早い段階で反応することによってすぐに汚れてしまうという事実がある。この問題がゆえ、当該プロセスの工業利用は非常に限られており、生産ラインにおけるスループットに対する制約となる頻繁な洗浄サイクルが必要である。

30

【 0 0 1 1 】

堆積率の高いこれらのプラズマ源の別の欠点として、原料がプラズマ源を離れた後にこれを基材の表面だけにとどめておくのが困難なことがあげられる。結果として、原料のかなりの部分は、基材にコーティングを形成するのに使用できない。これは、プラズマ源を取り囲む表面での原料の変化に伴うコーティング率の低下とコーターの汚れにつながる。

【 0 0 1 2 】

したがって、大面積での表面処理および大面積でのコーティングの分野では、大きな基材を高効率かつ少ない量の汚染と欠陥で処理および / またはコーティングできるかなりの長さの均一なプラズマを提供可能な単純なプラズマ源が、依然として必要とされている。

【 課題を解決するための手段 】

40

【 0 0 1 3 】

本発明の一態様では、大きな基材への薄膜の付着と大きな基材の表面のプラズマ処理に有用なリニアプラズマ源が提供される。プラズマ処理とは、例えば、表面活性化、表面洗浄および表面エッチングを包含することを意味する。

【 0 0 1 4 】

本発明の一態様では、リニアプラズマが非常に広い、中空陰極を利用したプラズマ源が提供される。

本発明の一態様では、均一で幅広いリニアプラズマを形成することができるプラズマ源が提供される。

【 0 0 1 5 】

50

本発明の一態様では、電極孔の表面でのスパッタ率が低いプラズマ源が提供される。

本発明の一態様では、自由電子が高密度のプラズマ源が提供される。

本発明の一態様では、均一で幅広いリニアプラズマを使用して大面積のコーティングを形成する方法が提供される。

【0016】

本発明のこれらの態様および他の態様は、図面を参照した本発明の特定の実施形態についての詳細な説明において明らかになるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】図1は、本発明によるプラズマ源の断面図を示す。

10

【図2】図2は、本発明による別のプラズマ源の断面図を示す。

【図3】図3は、本発明による別のプラズマ源の断面図を示す。

【図4】図4は、基材の表面処理またはコーティングに使用される本発明によるプラズマ源の断面図を示す。

【図5】図5は、本発明によるプラズマ源の可能な変形例の断面図を示す。

【発明を実施するための形態】

【0018】

図1は、互いに近接して配置された、孔の壁である第1の電子放出面を有する第1の電極1と、孔の壁3である第2の電子放出面を有する第2の電極2とを備える、本発明による中空陰極プラズマ源の横断面図を示す。第1の電極および第2の電極は各々、ガスの入った細長い空間4すなわち中空陰極孔を実質的に囲んでいる。

20

【0019】

中空陰極孔間の距離11は、一方の孔の中心14aから他方の孔の中心14bまでの距離で測定される。電極は、実質的に互いに平行に延在している。陰極は、処理対象となる基材の移動方向に対して垂直の向きに配置されてもよいし、この移動方向に対して斜めに配置されてもよい。

【0020】

第1の電極および第2の電極は、本質的に、絶縁材料5によって囲まれている。第1の電極および第2の電極には、プラズマを形成するガス用のガス入口6と、イオン化したプラズマガス用のガス出口7とが設けられている。

30

【0021】

出口では、プラズマ源が配置された真空チャンバと、この真空チャンバ内にある基材の方に向けて、出口ノズル13を介してガスが送られる。ガス出口ノズルは、ある幅12を有する。

【0022】

第1の電極および第2の電極は、正負が交互に入れ替わる電圧を印加するAC電源（図示せず）に電気的に接続されている。プラズマ源を支持する真空チャンバ構造8と電極との間には、暗部または固体電気絶縁体9がある。また、プラズマ源にコーティング原料注入ノズル10も組み合わせて、プラズマ強化化学蒸着を行ってもよい。ノズル10は、ガスを含有するコーティング原料を、真空チャンバ内でプラズマ源によって生じたプラズマのほうに送る。構造要素ならびに冷却要素および電気接続については、図示していない。

40

【0023】

中空陰極プラズマ源は、正の電位（陽極）と負の電位（陰極）が180°の位相のずれで入れ替わる2つの孔として一般に説明される、プラズマを形成する装置を意味するとされる。陰極孔では、電子は孔の負の電界間で振動し、それによって孔の中に閉じ込められる。

【0024】

プラズマは、自由電子と正のイオンの両方を含む導電性のガス媒体を意味するとされる。

【0025】

50

反応ガスは、酸素および／または窒素を意味するとされる。

【0026】

原料ガスだけでは化学的に得られない可能性がある化合物を表面に付着させると望ましいことが多い。多くの場合、酸化物または窒化物を形成すべく、酸素または窒素などの反応ガスを化学蒸着（CVD）プロセスに加えてもよい。

【0027】

他の反応ガスでは、フッ素、塩素、他のハロゲンまたは水素が含まれることもある。反応ガスは、励起または化学的に分解されても、凝縮可能な分子種が形成されない事実をもって、原料ガスとは区別することができる。通常、反応ガスまたは反応ガスの一部は、それ自体が固体の付着物を成長させることはできないが、反応によって、原料ガスまたは他の固体付着物の供給源に由来する固体付着物に、反応ガスまたは反応ガスの一部を化学的に取り込むことは可能である。好ましい反応ガスは、 O_2 、 N_2 、 NH_3 、 CH_4 、 N_2O 、 H_2 である。

【0028】

原料は、蒸気圧に基づいて選択される、凝縮されて固体のコーティングになる化学元素を含有する分子形態の気体または液体を意味するとされる。原料から凝縮される元素として、金属、遷移金属、ホウ素、炭素、ケイ素、ゲルマニウムおよび／またはセレンがあげられる。

【0029】

通常、原料分子は、エネルギー源によって励起、部分的に分解または完全に分解されるまで非反応性であるか表面に付着しにくく、励起、部分的に分解または完全に分解が生じると、コーティングに望ましい化学元素を含有する原料の化学的な一部分が、表面に対して固体状で化学的に結合または凝縮できるようになる。原料化合物の凝縮部分は主に、純粋な元素、元素の混合物、原料化合物の成分に由来する化合物または化合物の混合物であり得る。

【0030】

好ましい原料ガスは、 SiH_4 、 $N(SiH_3)_3$ 、 $TMDSO$ 、 $HMDSO$ 、 $TTIP$ ・・・などの無機化合物あるいは、 SiO_2 、 Si_xN_y 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 AlN 、 SnO_2 、 ZnO など・・・といった、酸化膜、窒化膜または酸化窒化膜を付着させるのに適当な金属を含有する他の任意の化合物ならびに、これらの材料のうち1種類以上の混合物、たとえば SiO_xN_y 、 $Si_xAl_yN_z$ などである。

【0031】

基材は、本発明によって表面が化学的に改質されるかコーティング対象となる、小面積または大面積のアイテムのいずれかを意味するとされる。本明細書でいう基材は、コーティングまたは改質対象となる表面を有する、ガラス、プラスチック、金属、無機材料、有機材料または任意の他の材料で構成することが可能である。

【0032】

AC電力またはAC電源は、交互に入れ替わる電源からの電力を意味するとされ、正弦波、方形波、パルスまたは他の何らかの波形で、ある頻度で電圧が変化する。電圧の変動は、負から正に生じることが多い。バイポーラ形式の場合、2本のリード線によって供給される出力電力は一般に、位相が約180°ずれている。

【0033】

二次電子または二次電子電流は、固体表面に粒子が衝突することによる、その表面からの電子放出と、その結果として生じる電流をそれぞれ意味するとされる。

【0034】

暗部は、プラズマ電流が非常に低い、電極周辺の狭いゾーンまたは領域を意味するとされる。通常、暗部距離だけ離れたプラズマ電極と接地電位コンダクタの間または互いに逆に荷電した2つのプラズマ電極の間には、実質的に電流が流れることがない。

【0035】

電極の構成材料は、電子が電極表面から放出され、放電を維持するのに必要な電流を流

10

20

30

40

50

することができるように、十分に導電性のものでなければならない。電極材料は、金属、金属合金、金属化合物、炭素、炭素化合物、セラミックまたは半導体を含む。最も一般に用いられる材料は、金属、金属合金またはグラファイトカーボンである。

【0036】

電極材料については、特定の電子放出特性に合わせて選択してもよい。これらの材料は、動作電圧を下げて電子電流を増すことのできる、仕事関数が小さいか二次電子放出係数が大きい材料を含んでもよい。

【0037】

電子放出面は、電極上に付着した金属コーティング、金属ベースのコーティング、メタロイドコーティング、メタロイドベースのコーティングまたはカーボンベースのコーティングを含むことができる。これらのコーティングは、動作電圧を下げて電子電流を増すことのできる、仕事関数が小さいか二次電子放出係数が大きい材料を含んでもよい。

10

【0038】

プラズマを形成するガスとしては、ほぼどのようなガスでも用いることができる。最も一般に、プラズマを形成するガスは、He、Ne、Ar、Kr、Xe、O₂、N₂、H₂、NH₃またはこれらのガスのいずれかの混合物を含有する。ガス流速は一般に、孔の長さ1リニアミリメートルあたり0.5 sccm ~ 10 sccmである。

【0039】

出口およびノズルには、異なる配置と形状が可能である。一般に、それらは穴を並べたものである。また、スロットまたは細長いオリフィスであってもよい。中空陰極孔と外部すなわち真空チャンバとの間には、ガス圧の降下が存在する。これによって、プラズマを安定して保てるだけの十分高い圧力レベルが陰極孔内で維持され、イオン化したガスが孔から外に向かって流れ出す。このように、ノズルによって、真空チャンバ内でコーティングプロセス環境から電極が引き離され、注入されたコーティング原料による汚染の可能性が低減される。

20

【0040】

第1の中空陰極電極および第2の中空陰極電極は、交互に陰極および陽極として機能する。一方の電極がプラズマ電位に対して電氣的に正の場合、他方の電極はプラズマ電位に対して電氣的に負であり、この電氣的な極性がある周期で反転する。

【0041】

これは、AC電源またはパルスDC電源を使用することによって達成されてもよい。一般に、電源は、電極間の電子電流がある周期で反転するように、位相の極性が交互に入れ替わって約180度位相がずれたバイポーラ電圧を印加する。好ましい電圧範囲は300V ~ 1200Vであり、好ましい周波数範囲は10kHz ~ 1MHz、好ましくは10kHz ~ 100kHz、最も好ましくは約40kHzである。

30

【0042】

本発明の中空陰極プラズマ源によって形成されるプラズマは、極めて導電性が高く、一般に数十ボルト正の接地電位の電荷を運ぶ非平衡非熱プラズマである。電極は、真空チャンバの動作圧力で極性が逆の電極間に電子電流を流すことができるように十分近接して配置される。

40

【0043】

真空チャンバ内の動作圧力は、0.001ミリバール ~ 1ミリバール、一般に0.002ミリバール ~ 0.1ミリバール、より一般には0.007ミリバール ~ 0.05ミリバールに維持することができる。

【0044】

第1の電子放出面と第2の電子放出面によって囲まれた空間内にプラズマが形成され、電子放出面の間にあるガスの存在する空間全体に広がるプラズマ。プラズマは、閉回路電子ドリフトが実質的に生じず、長さ全体に実質的に均一にされる。

【0045】

これによって、本発明によるプラズマ源は、このプラズマ源の下の狭い幅に限定されず

50

に２つの中空陰極孔の間に延びる、自由電子密度の高いリニアプラズマビームを形成する。このため、本発明によるプラズマ源を用いると、基材とプラズマとの間の接触時間を長くすることができる。また、プラズマビームに近接して注入されるコーティング原料がビームと相互作用する、より良い機会も提供される。これによって、高い堆積率および高い処理効率が達成される一方で、プラズマ源とコーター全体が汚れる危険性が低減される。

【００４６】

さらに、本発明によるプラズマ源には、電極、加速グリッド、磁場、シャントまたは中和器が追加で必要になることはない。このため、他のプラズマ源より複雑さが少なく、よって、コストがかからない。しかしながら、特定の理由で望まれるのであれば、本発明による中空陰極の配置と組み合わせて磁石および／または追加の電極を使用することができる。

10

【００４７】

本発明の一態様では、中空陰極プラズマ源のある重要なパラメータの値が提供される。本発明者らによって特定された重要なパラメータは、

- 孔の断面形状
- 孔の断面積
- 出口ノズルの幅
- 孔の距離

である。

【００４８】

20

本発明者らは、これらの重要なパラメータの驚くべき効果を認めている。また、本発明者らは、これらのプラズマ源を支配するすべてのパラメータのうち、上記のパラメータが特に、単独または組み合わせで、中空陰極プラズマ源で発生するプラズマの自由電子密度のみならずプラズマ源の孔の表面でのスパッタリング量にかなりの影響を及ぼすことを発見した。これらの効果を達成するために、本発明者らは、上記の重要なパラメータが特定の値である必要があることを発見した。これらの重要なパラメータの値は、中空陰極プラズマ源の孔ごとに異なっているもよいが、好ましくは中空陰極プラズマ源の両方の孔について同じである。

【００４９】

30

有利な実施形態によれば、これらの重要なパラメータが特定の値であると、別々にまたは任意の組み合わせで、孔の表面でのスパッタリング量が減少する。このため、本発明によるプラズマ源では、電極に平行な不活性ガスの注入を必要としない。したがって、高収率で反応種が得られ、高い処理効率またはコーティング率につながる。

【００５０】

よって、本発明によるプラズマ源は、スパッタされた材料がプラズマ源とそのノズルの内部に再付着するのを抑え、デブリの形成も低減する。このため処理またはコーティングの均一性が改善され、処理またはコーティングにおける欠陥の量が低減される。

【００５１】

40

好都合な実施形態によれば、中空陰極放電を利用したプラズマ源では、これらの重要なパラメータを特定の値で別々に、あるいは任意の組み合わせで用いると、自由電子密度の増加につながる。よって、処理効率またはコーティング効率が向上する。さらに、コーティング原料を一層効率的に用いることで、未反応のコーティング原料による真空チャンバや真空ポンプの汚れの低減につながる。

【００５２】

１００時間を上回る長時間の試験では、孔の断面形状が角に丸みのある矩形であるプラズマ源（図２）で、断面形状が円形のプラズマ源（図３）よりも、孔の表面でのスパッタリングがかなり多く認められた。

【００５３】

実験結果をコンピュータシミュレーションのデータと比較することにより、本発明者らは、中空陰極孔の表面でのスパッタリング量が、数値シミュレーションで決定した場合の

50

中空陰極孔の表面での反応性イオンの吸収に関連していることを見いだした。

【0054】

ガス流れとガス放電のシミュレートに用いたシミュレーションソフトウェアは、ドイツの Braunschweig にある Fraunhofer - Institute for Surface Engineering and Thin Films IST によって開発された PIC - MC と呼ばれるプログラムである。このソフトウェアでは、ガス流れ、磁場、プラズマのシミュレーションを組み合わせている。

【0055】

ガス流れのシミュレーションでは直接シミュレーションモンテカルロ (DSMC) 法を使用し、磁場のシミュレーションでは境界要素法 (BEM)、プラズマシミュレーションではセル内粒子モンテカルロ法 (PIC - MC) を使用する。

10

【0056】

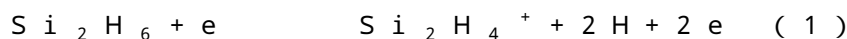
中空陰極プラズマ源を横方向に 1.016 mm 厚で切ったスライスである擬似 2D モデルを使用して、シミュレーションを行った。擬似 2D は、スライスの厚みが薄く、周期的な条件が各々の面で横方向に適用されることを意味する。

【0057】

シミュレーション用に、プラズマを形成する多くの異なるガスを使用することができ、以下の例ではアルゴンを使用した。計算時間を制限するために、コーティング原料として Si_2H_6 を選択し、その可能な反応のうち、以下の 2 つを選択した。

20

【0058】



【0059】

水素種は、シミュレーションに含めなかった。

【0060】

入力パラメータの各セットについて、シミュレーションでは、異なる気相種 (原子、イオン、分子、電子) が占有する空間全体にわたる、それらの気相種の数と速度に関するデータが得られる。このデータから、密度やフラックスなど、ある値を計算することができる。

30

【0061】

ここで、フラックスは、単位面積あたりの気相種の移動量である (単位: $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)。

【0062】

もうひとつの有用な計算に、ある表面に吸収されるフラックスがある。陰極孔材料のある固着係数があれば、その表面に向けられたイオン束から、表面でのイオンの吸収を計算することができる。実験結果をシミュレーションデータと相関させることにより、本発明者らは、シミュレーションモデルに従って、実際のプラズマ源で観察されるデブリの形成、よって孔の表面でのスパッタリングが、電極孔の表面におけるイオン化プラズマ種の吸収レベルに関連していることを見いだした。

40

【0063】

電極孔の表面におけるイオン化プラズマ種の吸収レベルが低ければ、孔でスパッタリングが生じるレベルが低く、デブリの形成が少ないことを意味する。

【0064】

別の重要な量として、発生する電子密度がある。電子密度は表面処理またはコーティング効率に大きな影響を与え、電子密度が高ければ表面処理またはコーティング効率も高くなる。

【0065】

本シミュレーションでは、プラズマ源を支持するチャンバ構造から 2.54 mm の距離に設定したライン上の真空チャンバ内で電子密度を測定し、これを平均した。

50

【0066】

本発明の一態様では、中空陰極孔の横断面形状が提供される。

【0067】

本発明者らは、驚くべきことに、矩形である孔の断面形状を、少なくとも1つの角に丸みのある矩形または好ましくは4つの角に丸みのある矩形の形状（角に丸みのある矩形の形状）を有する同じ表面領域あるいは、好ましくは4つの角の半径がその幅の半分に等しい角に丸みのある矩形の形状を有するか、最も好ましくは円形の形状を有する同じ表面領域を囲む断面に代えると、陰極孔の表面でのイオン化プラズマ種の吸収レベルが低下することを見いだした。

【0068】

図2は、孔の断面形状が角に丸みのある矩形である、本発明によるプラズマ源の断面図を示す。

10

【0069】

図3は、孔の断面形状が円形である、本発明によるプラズマ源の断面図を示す。

【0070】

本発明から逸脱することなく、これらの形状の変形例、特に中間的な形状につながる変形例を作ることができる。特に、楕円形または卵形あるいは、図5に示すような形状の変形例である。

【0071】

さらに、本発明者らは、孔の断面形状が円形であると、矩形の形状である場合よりも電子密度が改善されることも見いだした。

20

【0072】

本発明の一態様では、中空陰極孔の横断面積が提供される。

本発明の一実施形態によれば、孔の断面積は、 $100\text{ mm}^2 \sim 10000\text{ mm}^2$ 、好ましくは $500\text{ mm}^2 \sim 4000\text{ mm}^2$ である。

【0073】

本発明の別の実施形態によれば、孔の断面積は、 $100\text{ mm}^2 \sim 1000\text{ mm}^2$ 、好ましくは $500\text{ mm}^2 \sim 1000\text{ mm}^2$ 、最も好ましくは $500\text{ mm}^2 \sim 750\text{ mm}^2$ である。本発明者らは、驚くべきことに、孔の断面積が小さいほど、電子密度が大きくなることを見いだした。

【0074】

30

本発明の別の実施形態によれば、孔の断面積は、 $1000\text{ mm}^2 \sim 4000\text{ mm}^2$ 、好ましくは $1500\text{ mm}^2 \sim 4000\text{ mm}^2$ 、最も好ましくは $2000\text{ mm}^2 \sim 4000\text{ mm}^2$ である。本発明者らは、驚くべきことに、断面積が大きいほど、陰極孔の表面によるイオン化プラズマ種の吸収レベルが低くなることを見いだした。

【0075】

本発明の別の実施形態によれば、孔の断面積は、 $750\text{ mm}^2 \sim 1500\text{ mm}^2$ 、好ましくは $750\text{ mm}^2 \sim 1250\text{ mm}^2$ 、最も好ましくは 1000 mm^2 前後である。本発明者らは、ある中間の断面積で、陰極孔の表面によるイオン化プラズマ種の吸収レベルと電子密度のバランスがとれることを見いだした。

【0076】

40

本発明の一態様では、一方の孔の中心から他方の孔の中心まで測定された中空陰極孔の距離が提供される。孔の中心は、孔が規則的な幾何学形状であれば孔の断面の幾何学中心、不規則な形状であれば孔の重心である。

【0077】

本発明者らは、驚くべきことに、中空陰極孔の距離をある閾値まで増加させると、電子密度の低下とともに、陰極孔の表面によるイオン化プラズマ種の吸収レベルが低下することを見いだした。本発明によれば、孔の距離は、 $85\text{ mm} \sim 160\text{ mm}$ 、好ましくは $100\text{ mm} \sim 145\text{ mm}$ 、最も好ましくは 125 mm 前後である。

【0078】

また、孔の距離が、孔の大きさ、絶縁要件、構造的要件、冷却の要件にも依存すること

50

は、当業者には明らかである。

【0079】

本発明の一態様では、出口ノズルの幅が提供される。

【0080】

本設計では、出口ノズルは、孔の断面形状の中心を通る垂直線でセンタリングされている。それぞれの孔の断面の中心とその出口ノズルの中心は、孔の断面の中心を通る垂直線と揃っている。しかしながら、本発明から逸脱することなく、出口ノズルの配置と向きを変更および改変してもよい。

【0081】

基本的な設計では、出口ノズルの幅は3.5 mm ~ 5 mmの範囲にある。本発明者らは、この幅を広くすると、陰極孔の表面によるイオン化プラズマ種の吸収レベルが低下し、電子密度が増すことを見いだした。ただし、出口ノズルの幅が閾値よりも広くなると、電子密度が大幅に低下する。これはおそらく、孔内の圧力を、有意なプラズマ放電を生じるだけの高いレベルに維持することができないからであろう。

【0082】

本発明によれば、出口ノズルの幅は、1 mm ~ 25 mm、好ましくは3 mm ~ 25 mm、より好ましくは8 mm ~ 22 mm、より好ましくは8 mm ~ 12 mm、最も好ましくは10 mm前後である。

【0083】

本発明の別の実施形態によれば、単一の電源を共通に使用するか、複数の別個の電源を使用して、2つ以上のプラズマ源を組み合わせることで表面処理またはコーティング期間を長くすることができる。

【0084】

本発明の別の実施形態によれば、プラズマ源は、例えば表面洗浄、表面更新、表面の活性化など、基材の表面処理に用いられる。基材は、プラズマ源の下を搬送され、プラズマ源の出口ノズル間の真空空間全体に広がるプラズマのイオンと電子に曝露される。

【0085】

本発明の別の実施形態によれば、プラズマ源は基材をコーティングするために使用される。図4は、プラズマ源の下に搬送され、プラズマ源の2つのノズルの間の真空空間全体に広がるプラズマ16のイオンと電子に曝露される基材15を示す。基材上にコーティングを形成するために、コーティング原料ガスが、ノズル17を介して注入され、プラズマによって活性化される。

【0086】

<実施例>

実施例1および2

本発明による長さ10 cm (プラズマ長) のステンレス鋼中空電極を2つ有するプラズマ源を構築し、以下の条件で100時間より長く動作させた。

【0087】

- ・ 電圧の振幅 ± 1200 V
- ・ 周波数 40 kHz
- ・ 電圧機能：バイポーラ、電圧制御で正弦波
- ・ 電力セットポイント 20 kW、プラズマ源を電力制御モードで動作させる
- ・ プラズマを形成するガス O_2 ; 流量は孔長 1 リニアミリメートルあたり 2 sccm
- ・ 陰極孔の断面積 2000 mm^2
- ・ 真空チャンバの圧力：8 ~ 12 mTorr
- ・ 出口ノズルの幅：3.5 mm

【0088】

角に丸みのある矩形と円形の2つの異なる孔の断面形状を比較した。

孔の表面でのスパッタリングは、デブリ粒子の形成につながる。24時間間隔で、ガラス基材上のデブリを回収し、デブリ粒子の数を計数した。以下の表から明らかのように、

10

20

30

40

50

デブリ粒子の数は、円形の形状よりも角に丸みのある矩形の孔の断面形状で、かなり短時間で増加した。

【 0 0 8 9 】

【 表 1 】

実施例番号	孔の断面形状	デブリ回収時点					
		2 4 時間	4 8 時間	7 2 時間	9 6 時間	1 2 0 時間	1 4 4 時間
1	丸みのある矩形	5	5	2 8	5 3	8 0	9 1
2	円形	1 1	0	7	9	2	1

【 0 0 9 0 】

シミュレーションの例

実施例 3 ~ 1 7 では、中空陰極プラズマ源をシミュレートした。

【 0 0 9 1 】

重要なパラメータの各々について、5 つまでの変形例の組を比較した。それぞれの組で、1 つの変形例を基準として選択した。変形例ごとに、陰極孔の表面でのイオン化プラズマ種の吸収レベルならびに電子密度を計算した後、この値と基準値との比を求めた。

【 0 0 9 2 】

以下のパラメータについては、すべてのシミュレーション例で変更しないようにする。

【 0 0 9 3 】

- ・ 電圧の振幅 $\pm 1 2 0 0 \text{ V}$
- ・ 周波数 $1 0 0 \text{ k H z}$
- ・ 電圧機能：パイボラ、電圧制御で正弦波
- ・ 電力セットポイント $2 5 \text{ k W / m}$
- ・ 壁温度 $3 0 0 \text{ K}$
- ・ 原料ガス種 Si 2 H 6 流量は孔長 1 リニアメーターあたり $0 . 1 3 \text{ s c c m}$
- ・ プラズマを形成するガス Ar 流量は孔長 1 リニアメーターあたり $2 . 6 5 \text{ s c c m}$
- ・ 二次電子放出係数が $0 . 1$ の電極材料 (Ag 、 Cu 、 Al 、 Ti 、 Zn 、 Fe に匹敵)

- ・ 真空ポンプをチューニングすることにより、真空チャンバの圧力約 $1 0 \text{ m T o r r}$

【 0 0 9 4 】

実施例 3 ~ 5 重要なパラメータ：孔の断面形状

矩形、角に丸みのある矩形、円形の 3 種類の孔の断面形状をシミュレートした。矩形の断面は、幅 $1 0 \text{ mm}$ 、高さ $5 0 \text{ mm}$ とした。角に丸みのある矩形の形状は、4 つの角に丸みがあり（角の半径： 7 mm ）、幅約 $1 4 \text{ mm}$ 、高さ $4 5 \text{ mm}$ とした。円形の断面形状は、半径が $1 3 \text{ mm}$ とした。

【 0 0 9 5 】

以下のパラメータについては、実施例 3 ~ 5 で同一とした。

【 0 0 9 6 】

- 孔の断面積：約 $5 0 0 \text{ mm}^2$
- 出口ノズルの幅： 5 mm
- 孔の距離 $1 2 2 \text{ mm}$

【 0 0 9 7 】

【 表 2 】

実施例		陰極孔でのイオン化プラズマ種の吸収比	電子密度比
3	矩形 (基準)	1	1
4	丸みのある矩形	0 . 8 7	0 . 9 0
5	円形	0 . 8 0	1 . 0 9

【 0 0 9 8 】

断面形状が矩形から角に丸みのある矩形、円形となっていくにつれて、陰極孔でのイオン化プラズマ種の吸収、よって孔のスパッタリングとデブリの形成が少なくなる。

孔の断面形状が矩形から円形になると、電子密度、よってプロセス効率が高くなる。

【0099】

実施例6～8 重要なパラメータ：孔の断面積

500mm²、1000mm²、2000mm²の3種類の陰極孔の断面積をシミュレートした。

【0100】

以下のパラメータについては、実施例6～8で同一とした。

【0101】

- 孔の断面形状：円形
- 出口ノズルの幅：5mm
- 孔の距離122mm

【0102】

【表3】

実施例		陰極孔でのイオン化プラズマ種の吸収比	電子密度比
6	500mm ²	1.54	2.05
7	1000mm ² (基準)	1	1
8	2000mm ²	0.61	0.71

【0103】

孔の断面積が大きくなるにつれて、陰極孔でのイオン化プラズマ種の吸収、よって孔のスパッタリングとデブリの形成が少なくなる。

【0104】

孔の断面積が小さくなるにつれて、電子密度、よってプロセス効率が高くなる。

孔の断面積1000mm²前後では、イオン化種の吸収レベルと電子密度のレベルがバランスする。

【0105】

実施例9～13 重要なパラメータ：孔の距離

168mm、142mm、114mm、104mm、84mmの5種類の孔の距離をシミュレートした。

【0106】

以下のパラメータについては、実施例9～13で同一とした。

【0107】

- 孔の断面形状：円形
- 孔の断面積：500mm²
- 出口ノズルの幅：5mm

【0108】

【表4】

実施例		陰極孔でのイオン化プラズマ種の吸収比	電子密度比
9	168mm	0.12	0.35
10	142mm	0.68	0.97
11	114mm	0.89	0.97
12	104mm (基準)	1.00	1.00
13	84mm	2.38	1.18

【0109】

孔の距離が長くなるにつれて、陰極孔でのイオン化プラズマ種の吸収、よって孔のスパ

ッタリングとデブリの形成が少なくなる。

【 0 1 1 0 】

電子密度、よってプロセス効率は、最も高いもの以外、試験したすべての孔の距離で良好なままである。孔の距離が 1 0 0 mm ~ 1 4 5 mm の間にあるときに、両方の比の興味深いバランスが得られる。

【 0 1 1 1 】

実施例 1 4 ~ 1 7 重要なパラメータ：出口ノズルの幅

5 mm、1 0 mm、2 0 mm、4 0 mm の 4 種類のノズルの幅をシミュレーションした。

【 0 1 1 2 】

10

以下のパラメータについては、実施例 9 ~ 1 3 で同一とした。

【 0 1 1 3 】

- 孔の断面 形状：円形
- 孔の断面積：5 0 0 mm²
- 孔の距離：1 2 2 mm

【 0 1 1 4 】

【 表 5 】

実施例		陰極孔でのイオン化プラズマ種の吸収比	電子密度比
1 4	5 mm	1 . 0 0	1 . 0 0
1 5	1 0 mm	0 . 8 5	1 . 8 4
1 6	2 0 mm	0 . 6 5	1 . 9 4
1 7	4 0 mm	0 . 1 0	0 . 2 6

20

【 0 1 1 5 】

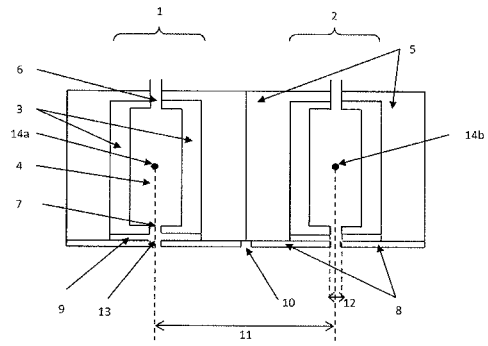
出口ノズルの幅が広いほど、陰極孔でのイオン化プラズマ種の吸収、よって孔のスパッタリングとデブリの形成が少なくなる。

【 0 1 1 6 】

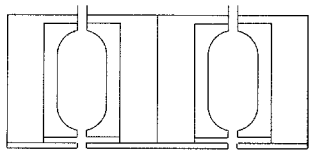
出口ノズルの幅が広いほど、電子密度、よってプロセス効率が高くなる。出口ノズルの幅が、例えば 4 0 mm と非常に広い場合、真空チャンバと孔の内部の間の圧力差を、安定なプラズマを維持するのに十分なレベルに保つことができず、電子密度レベルが非常に低くなる。

30

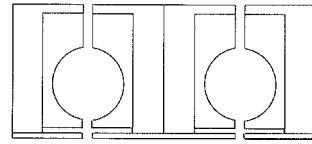
【図 1】



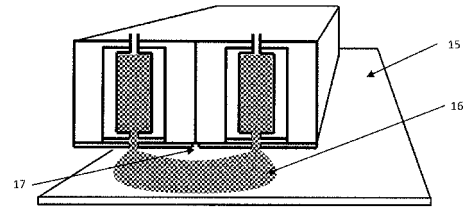
【図 2】



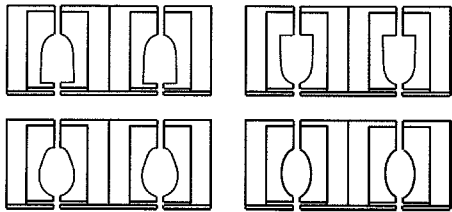
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【手続補正書】

【提出日】令和1年12月25日(2019.12.25)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

中空陰極プラズマ源であって、

細長い孔(4)と、前記プラズマを形成するガス用のガス入口(6)と、基材に向けられた出口ノズル(13)につながるガス出口(7)とを各々有し、正負が交互に入れ替わる電圧を印加する電源と電氣的に接続された、第1の電極(1)および第2の電極(2)を備え、

前記陰極が複数あり、複数の前記陰極は互いに実質的に平行であり、

以下のパラメータの値として、

i . 前記孔の断面が、矩形、角に丸みのある矩形または円形であるか、これらの形状の中間的な形状であること

i i . 前記孔の断面積が、 $500\text{ mm}^2 \sim 4000\text{ mm}^2$ であること

i i i . 前記孔の距離(11)が、 $85\text{ mm} \sim 160\text{ mm}$ であること

i v . 前記出口ノズルの幅(12)が、 $1\text{ mm} \sim 25\text{ mm}$ であること

のうち少なくとも1つが選択される、中空陰極プラズマ源。

フロントページの続き

- (71)出願人 000000044
A G C 株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号
- (74)代理人 110000176
一色国際特許業務法人
- (72)発明者 ビケット, トーマス
ベルギー 6 0 4 1 ゴスリ ルー ルイ プレリオ 1 2 ケア オブ エージーシー ガラス
ヨーロッパ エスエー
- (72)発明者 マスキッツ, ピーター
アメリカ合衆国 9 5 4 7 2 カリフォルニア州 セバストポル ハッチンズ アベニュー 6 6
0 1
- (72)発明者 チェンバーズ, ジョン
アメリカ合衆国 9 4 1 2 2 カリフォルニア州 サン フランシスコ 2 7 番 アベニュー 1
3 9 2
- (72)発明者 ワイアム, ヒューズ
ベルギー 6 0 4 1 ゴスリ ルー ルイ プレリオ 1 2 ケア オブ エージーシー ガラス
ヨーロッパ エスエー
- F ターム(参考) 2G084 AA02 AA03 AA05 AA07 BB02 BB05 BB12 BB13 BB26 BB27
BB37 CC03 CC08 CC18 CC33 DD17 DD22 DD25 DD32 DD35
DD61 DD63 DD68 FF02 FF25 FF39
4K030 AA06 AA11 AA14 AA16 AA17 AA18 BA38 BA42 BA43 BA46
CA17 FA01 KA17

【外国語明細書】
2020047591000001.pdf