

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5984110号
(P5984110)

(45) 発行日 平成28年9月6日(2016.9.6)

(24) 登録日 平成28年8月12日(2016.8.12)

(51) Int. Cl. F 1
C 2 3 C 26/00 (2006.01) C 2 3 C 26/00 E
C 2 3 C 8/36 (2006.01) C 2 3 C 8/36

請求項の数 7 (全 15 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2012-61001 (P2012-61001) (22) 出願日 平成24年3月16日 (2012.3.16) (65) 公開番号 特開2013-194265 (P2013-194265A) (43) 公開日 平成25年9月30日 (2013.9.30) 審査請求日 平成27年3月2日 (2015.3.2)</p>	<p>(73) 特許権者 504160781 国立大学法人金沢大学 石川県金沢市角間町ヌ7番地 (74) 代理人 100109210 弁理士 新居 広守 (72) 発明者 田中 康規 石川県金沢市角間町ヌ7番地 国立大学法人金沢大学内 (72) 発明者 藤本 健太 富山県滑川市常光寺70-45 (72) 発明者 春多 洋佑 富山県高岡市角44-1 審査官 菅原 愛</p>
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表面処理方法、及び、表面処理装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

熱プラズマによって試料の表面処理を行うための表面処理方法であって、
 コイルに第一の振幅を有する交流電流を流すことによって第一の磁界を前記熱プラズマに印加する第一印加ステップと、

前記コイルに前記第一の振幅とは異なる第二の振幅を有する交流電流を流すことによって第二の磁界を前記熱プラズマに印加する第二印加ステップと、

前記熱プラズマの発光スペクトルを計測する計測ステップとを含み、

前記熱プラズマ中に配置された前記試料の表面温度を所定範囲内に維持し、かつ、前記計測ステップで計測される前記熱プラズマの発光スペクトルに含まれる第一の波長成分の強さが、当該第一印加ステップと、当該第二印加ステップとでは、所定値以上異なるように、当該第一印加ステップと当該第二印加ステップとが繰り返される

表面処理方法。

【請求項2】

前記表面処理方法において、
 前記試料の表面温度を970 ~ 1030 に維持するように、前記第一印加ステップと前記第二印加ステップとが繰り返される

請求項1に記載の表面処理方法。

【請求項3】

前記表面処理方法において、

前記第一の振幅を A_1 とし、前記第二の振幅を A_2 とするとき、 $0.35 A_2 / A_1 < 1$ となるように、前記第一印加ステップと前記第二印加ステップとが繰り返される請求項 1 または請求項 2 に記載の表面処理方法。

【請求項 4】

前記表面処理方法において、

前記第一の波長成分は、熱プラズマ中の H 原子の輝線に対応する波長成分である

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の表面処理方法。

【請求項 5】

前記試料としてシリコンを用い、Ar、 H_2 及び CH_4 の混合ガス雰囲気中で、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の表面処理方法を施すことにより、前記試料の表面に炭素膜を生成する

10

炭素膜生成方法。

【請求項 6】

前記試料としてチタンを用い、Ar、 H_2 及び CH_4 の混合ガス雰囲気中で、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の表面処理方法を施すことにより、前記試料の表面を浸炭処理する

浸炭処理方法。

【請求項 7】

熱プラズマによって試料の表面処理を行うための表面処理装置であって、

電流を流すことで前記熱プラズマに磁界を印加するコイルと、

20

前記コイルに前記電流として第一の振幅の交流電流を流すことにより生ずる第一の磁界と、前記コイルに前記電流として第二の振幅の交流電流を流すことにより生ずる第二の磁界とが交互に前記熱プラズマに印加されるように、前記コイルに流れる電流値を制御する電流制御部と、

前記熱プラズマの発光スペクトルを計測する分光器とを備え、

前記電流制御部は、前記熱プラズマ中に配置された試料の表面温度を所定範囲内に維持し、かつ、前記分光器により計測される前記熱プラズマの発光スペクトルに含まれる第一の波長成分の強さが、前記熱プラズマに前記第一の磁界を印加する期間と、前記熱プラズマに前記第二の磁界を印加する期間とでは、所定値以上異なるように、前記コイルに流れる電流値を制御する

30

表面処理装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、表面処理方法、及び、表面処理装置に関する。

【背景技術】

【0002】

高周波誘導熱プラズマ ICTP (Inductively Coupled Thermal Plasma) は、ガス温度が数千から数万 K (ケルビン) となり、エンタルピーが極めて高く反応性が高い。さらに無電極でクリーンな熱プラズマ空間を形成でき、不純物の混入が極めて少ない。これらの利点を生かして、炭素膜の生成、または、浸炭処理などのような様々な表面処理への応用が期待される。

40

【0003】

熱プラズマは高い重粒子温度と熱容量とを有することから被処理物に熱的ダメージを与えるという問題がある。従来の熱プラズマによる浸炭処理方法として、マイクロパルス電源を用いて被処理物の温度を制御する技術が開示されている (例えば、特許文献 1)。特許文献 1 に示される技術によれば、被処理物が過熱されない温度に維持しながらプラズマ浸炭処理を行うことができる。また、浸炭処理と時効硬化とが同時に行われることで生産効率が高い。

【0004】

50

また、ICTPを維持するコイル電流をミリ秒程度の周期で矩形波的に振幅変調させることにより、熱プラズマを過渡状態にするパルス変調誘導熱プラズマPMITP (Pulse-Modulated Induction Thermal Plasma) が開発されている。PMITPにより、ICTPのガス温度及び電子温度の高温状態と低温状態とを交互に起こすことができる。この高温状態と低温状態とを利用して、微粒子の製造に活用されている(例えば、特許文献2)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2004-10979号公報

【特許文献2】特開2010-131577号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

熱プラズマによる表面処理において、高温の熱プラズマが被処理物に熱的ダメージを与えるという問題がある。また、熱プラズマに印加する磁界をより適切に制御することにより、表面処理が高速化される余地がある。

【0007】

よって、被処理物に与える熱的ダメージを抑制するとともに、より高速に熱プラズマによる表面処理を行うことが課題となる。

【0008】

20

上記課題に対し、特許文献1に開示された技術によれば、被処理物に与える熱的ダメージを抑制することが可能である。しかし、表面処理(浸炭処理)自体の高速化については、なんら言及されていない。

【0009】

本発明は、上述した課題を解決するためになされたものであり、被処理物に与える熱的ダメージを抑制するとともに、被処理物に与える熱的ダメージを抑制するとともに、より高速に熱プラズマによる表面処理を行う表面処理方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記目的を達成するために、本発明の一樣態に係る表面処理方法は、熱プラズマによって試料の表面処理を行うための表面処理方法であって、コイルに第一の振幅を有する交流電流を流すことによって第一の磁界を前記熱プラズマに印加する第一印加ステップと、前記コイルに前記第一の振幅とは異なる第二の振幅を有する交流電流を流すことによって第二の磁界を前記熱プラズマに印加する第二印加ステップとを含み、前記熱プラズマ中に配置された前記試料の表面温度を所定範囲内に維持し、かつ、前記熱プラズマの発光スペクトルに含まれる第一の波長成分の強さが、当該第一印加ステップと、当該第二印加ステップとでは、所定値以上異なるように、当該第一印加ステップと当該第二印加ステップとが繰り返される。

30

【0011】

これによれば、試料(被処理物)の表面温度を、試料が熱的ダメージを受けない温度に維持される。また、熱プラズマ中の活性化学種(ラジカル)を増加させ、熱プラズマに印加される磁場の変化に同期して、効率よく表面処理を行うための2つの工程を交互に行うことができる。よって、被処理物に与える熱的ダメージを抑制するとともに、より高速に熱プラズマによる表面処理を行うことができる。

40

【0012】

また、好ましくは、前記表面処理方法において、前記試料の表面温度を970 ~ 1030に維持するように、前記第一印加ステップと前記第二印加ステップとが繰り返される。

【0013】

また、好ましくは、前記表面処理方法において、前記第一の振幅を A_1 とし、前記第二

50

の振幅を A_2 とするとき、 $0.35 A_2 / A_1 < 1$ となるように、前記第一印加ステップと前記第二印加ステップとが繰り返される。

【0014】

また、好ましくは、前記表面処理方法において、前記第一の波長成分は、熱プラズマ中のH原子の輝線に対応する波長成分である。

【0015】

これらによれば、より適切な温度範囲、電流の振幅値の比率の範囲、または、エッチングとデポジションとの繰り返し周期の条件で、試料の表面処理を行うことができる。よって、被処理物に与える熱的ダメージを抑制するとともに、より高速に熱プラズマによる表面処理を行うことができる。

10

【0016】

また、本発明の一態様に係る炭素膜生成方法は、前記試料としてシリコンを用い、Ar、 H_2 及び CH_4 の混合ガス雰囲気中で、表面処理方法を施すことにより、前記試料の表面に炭素膜を生成する。

【0017】

これによれば、試料の表面処理の1つとして、シリコン基板への炭素膜の生成を行うことができる。つまり、被処理物に与える熱的ダメージを抑制するとともに、より高速に熱プラズマによる炭素膜生成を行うことができる。

【0018】

また、本発明の一態様に係る浸炭処理方法は、前記試料としてチタンを用い、Ar、 H_2 及び CH_4 の混合ガス雰囲気中で、表面処理方法を施すことにより、前記試料の表面を浸炭処理する。

20

【0019】

これによれば、試料の表面処理の1つとして、チタンの浸炭処理を行うことができる。つまり、被処理物に与える熱的ダメージを抑制するとともに、より高速に熱プラズマによる浸炭処理を行うことができる。

【0020】

また、本発明の一態様に係る表面処理装置は、熱プラズマによって試料の表面処理を行うための表面処理装置であって、前記熱プラズマに磁界を印加するコイルと、前記コイルに前記電流として第一の振幅の交流電流を流すことにより生ずる第一の磁界と、前記コイルに前記電流として第二の振幅の交流電流を流すことにより生ずる第二の磁界とが交互に前記熱プラズマに印加されるように、前記コイルに流れる電流値を制御する電流制御部とを備え、前記電流制御部は、前記熱プラズマ中に配置された試料の表面温度を所定範囲内に維持し、かつ、前記熱プラズマの発光スペクトルに含まれる第一の波長成分の強さが、前記熱プラズマに前記第一の磁界を印加する期間と、前記熱プラズマに前記第二の磁界を印加する期間とでは、所定値以上異なるように、前記コイルに流れる電流値を制御する。

30

【0021】

これにより、上記の表面処理と同様の効果を奏する。

【発明の効果】

【0022】

本発明により、被処理物に与える熱的ダメージを抑制するとともに、より高速に熱プラズマによる表面処理を行うことができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】図1は、本発明の一態様に係る表面処理装置の概観図である。

【図2】図2は、本発明の実施の形態1に係る表面処理方法の手順を示す図である。

【図3】図3は、本発明の一態様に係る表面処理装置のコイル電流の変化を示す図である。

【図4】図4は、本発明の実施の形態1に係る炭素膜生成装置の一例の概観図である。

【図5】図5は、試料上に生成された炭素膜の一例を示す図である。

50

【図6】図6は、炭素膜生成方法を施した試料表面のラマン分光測定結果の一例である。

【図7】図7は、熱プラズマ中のガス組成の一例を示す図である。

【図8】図8は、本発明の実施の形態2に係る浸炭処理装置の一例の概観図である。

【図9】図9は、浸炭処理を施された試料の一例を示す図である。

【図10】図10は、浸炭処理中の試料表面の温度の一例を示す図である。

【図11】図11は、浸炭処理を施された試料のXRD分析結果の一例である。

【発明を実施するための形態】

【0024】

なお、以下で説明する実施の形態は、いずれも本発明の好ましい一具体例を示すものである。以下の実施の形態で示される数値、形状、材料、構成要素、構成要素の配置位置及び接続形態、ステップ、ステップの順序などは、一例であり、本発明を限定する主旨ではない。また、以下の実施の形態における構成要素のうち、本発明の最上位概念を示す独立請求項に記載されていない構成要素については、より好ましい形態を構成する任意の構成要素として説明される。

10

【0025】

なお、同一の構成要素には同一の符号を付し、説明を省略する場合がある。

【0026】

(実施の形態1)

本発明の実施の形態1について、図面を参照して詳細に説明する。実施の形態1は、本発明の一態様に係る表面処理装置を用いて試料の表面に炭素膜を生成する炭素膜生成装置及び炭素膜生成方法の例を示す。

20

【0027】

図1は、本発明の一態様に係る表面処理装置100の概観図である。なお、図1の一部には、表面処理装置100の断面が示される。

【0028】

図1に示されるように、本発明の一態様に係る表面処理装置100は、石英管111と、石英管112と、コイル101と、電流制御部102とを備える。

【0029】

石英管111は、石英管112の内部に配置される。石英管111の内部には所定のガスが導入され、熱プラズマが発生する。石英管111と石英管112との隙間に水を流すことにより石英管111をほぼ300K(ケルビン)に保つ。石英管111の内径は、例えば、70mmである。

30

【0030】

コイル101は、当該コイルに流れる電流により熱プラズマに磁界を印加する。コイル101の巻き数は、例えば、8ターンである。

【0031】

電流制御部102は、コイル101に流す電流(コイル電流)を制御する。電流制御部102は、例えば、基本周波数450kHz、定格電力50kWのMOSFET(Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor)インバータ電源で実現される。

【0032】

図2は、本実施の形態に係る表面処理方法の手順を示す図である。

40

【0033】

まず、従来と同様の方法により石英管111の内部に熱プラズマを発生させる。

【0034】

次に、第一の振幅の交流電流をコイル101に印加する(S202)。この交流電流により生ずる第一の磁界が熱プラズマに印加される。

【0035】

次に、第一の振幅と異なる第二の振幅の交流電流をコイル101に印加する(S203)。この交流電流により生ずる第二の磁界が熱プラズマに印加される。

【0036】

50

その後、再び、第一の磁界を熱プラズマに印加する。このように、第一の磁界と第二の磁界とを交互に熱プラズマに印加する（S 2 0 1 ~ S 2 0 4 の繰り返し処理 A）。

【 0 0 3 7 】

繰り返し処理 A において、試料表面温度を所定範囲内に維持するように、第一の磁界及び第二の磁界の大きさと、第一の磁界及び第二の磁界を印加する時間とを制御する。試料表面温度の所定範囲は、例えば、4 0 0 ~ 1 0 3 0 とする。より好ましくは、7 0 0 ~ 1 0 3 0 とする。さらに好ましくは、9 7 0 ~ 1 0 3 0 とする。

【 0 0 3 8 】

また、繰り返し処理 A において、熱プラズマの発光スペクトルに含まれる所定の波長成分が第一の磁界を印加する期間と第二の磁界を印加する期間とで所定値以上異なるように制御する。ここで、所定の波長成分とは、例えば、H 原子の輝線（H 線）に対応する波長成分、または、C₂ 分子の輝線に対応する波長成分である。

10

【 0 0 3 9 】

そして、一定時間経過後にコイル 1 0 1 への電流の印加を停止する。なお、電流の印加を停止する条件としては、他の条件もありうる。

【 0 0 4 0 】

以上で表面処理が終了する。

【 0 0 4 1 】

図 3 は、本発明の一態様に係る表面処理装置のコイル電流の変化を示す図である。図 3 を参照してコイル 1 0 1 に印加される電流についてさらに詳しく説明する。

20

【 0 0 4 2 】

図 3 に示されるように、コイル 1 0 1 に印加される電流は、周期が 1 マイクロ秒から 1 0 0 マイクロ秒程度の高周波電流であって、1 ミリ秒から 1 0 0 ミリ秒の矩形波振幅変調が与えられたものとなる。ここで、コイル電流の電流振幅の高値（第一の振幅と第二の振幅とのうちの高い方）を H C L（High Current Level）と定義する。また、コイル電流の電流振幅の低値（第一の振幅と第二の振幅とのうちの低い方）を、L C L（Low Current Level）と定義する。さらに、変調一周期中でコイル電流の振幅が H C L である期間を「オン時間」、その状態を「オン状態」と定義する。コイル電流の振幅が L C L である期間を「オフ時間」、その状態を「オフ状態」と定義する。パラメータ H C L、L C L、オン時間及びオフ時間は、互いに独立に設定可能である。電流振幅の比 L C L / H C L を電流変調率 S C L（Shimmer Current Level）と定義し、電流変調度合いを示す指標とする。

30

【 0 0 4 3 】

図 3 に示されるような電流を印加される熱プラズマを、変調高周波誘導熱プラズマと定義する。

【 0 0 4 4 】

ここで、従来の高周波誘導熱プラズマと、本発明の一態様に係る表面処理装置が発生させる変調高周波誘導熱プラズマとの相違点について説明する。従来の高周波誘導熱プラズマの一例では、コイルに一定の振幅の交流電流が印加される。つまり、従来の高周波熱プラズマは、本発明の一態様に係る表面処理装置が発生させる変調高周波誘導熱プラズマにおいて、S C L = 1 0 0 % の条件でコイルに交流電流を印加するものに相当する。本発明の一態様に係る表面処理装置は、S C L を 1 0 0 % より小さくすることで、従来と異なる効果を発揮する。

40

【 0 0 4 5 】

ここで、特許文献 1 に示される技術により発生される熱プラズマとは、印加される電流及び磁場が異なる。すなわち、特許文献 1 に示される技術により発生される熱プラズマでは、一定周期で電流のオン（0 より大きい所定の振幅）とオフ（電流値 0）とを繰り返す。本発明の一態様に係る表面処理発生装置では、電流値を 0 とすることはなく、電流値の振幅を交互に、H C L と L C L とに設定する。

【 0 0 4 6 】

50

また、特許文献2に示される技術により発生される熱プラズマとは、熱プラズマの温度が異なる。すなわち、特許文献2に示される技術により発生される熱プラズマでは、2種類の振幅のうち大きい振幅の交流電流を印加される期間で高温となり、小さい振幅の交流電流を印加される期間で低温となる。本発明の一態様に係る表面処理発生装置が発生させる変調高周波誘導熱プラズマは、試料表面の温度を所定温度範囲内に維持するように制御される。

【0047】

次に、表面処理装置100によって試料上に炭素膜を生成する装置、その方法、及び、試料について説明する。

【0048】

図4は、本実施の形態に係る炭素膜生成装置400の一例の概観図である。なお、図4の一部には、炭素膜生成装置400の断面が示される。

【0049】

図4に示される炭素膜生成装置400は、表面処理装置100と、試料ホルダ402と、反応容器403とを備える。

【0050】

試料ホルダ402は、当該試料ホルダ402の上に試料401を載せるための台である。試料ホルダ402は、コイル101の下200mmの位置に設置される。試料ホルダ402は、炭素膜生成装置の径方向への移動が可能である。また、試料ホルダ402は、水冷式である。試料は、例えば、25mm×25mmのSi(シリコン)基板である。

【0051】

反応容器403は、表面処理装置100の下部に連結される。反応容器403の内部に、試料ホルダ402が配置される。

【0052】

試料は、以下のような処理が施されたものであってもよい。すなわち、鏡面状態のシリコンウェハに対して、ダイヤモンドパウダーを用いた傷つけ処理が行われてもよい。具体的には、シリコンウェハに対して、粒子径20~30 μ mのダイヤモンドパウダーを含むエタノール中での約1時間の超音波洗浄による傷つけ工程と、エタノール中での3分間の超音波洗浄によるダイヤモンドパウダーの除去工程と、窒素ブローによる基板乾燥工程とを順に施したものでよい。

【0053】

次に、炭素膜生成装置400における炭素膜生成方法について説明する。

【0054】

当該炭素膜生成方法は、所定のガス流量で石英管111の中にガスを導入した上で、図2に示される表面処理方法と同一の手順で行われる。

【0055】

石英管111の中に導入されるガスは、主成分ガスとしてAr、付加ガスとしてCH₄とH₂との混合ガスを含む。Arガスは、石英管111の上部より導入される(図4における411)。また、H₂ガス及びCH₄ガスは、表面処理装置の中心部分へプローブ413を通して導入される。各ガス流量はArガスを67slpm、CH₄ガスを0.03slpm、H₂ガスを3slpmとする。ガス総流量は70slpmとなるように設定する。H₂を導入する目的は、水素が還元作用を有し、グラファイトのような弱い結合を化学的にスパッタリングさせていくためである。チャンバー内圧力は230torrで一定とする。

【0056】

次に、基板温度及び電力条件について説明する。プラズマ照射中の試料の表面温度を、試料の中心部において980 $^{\circ}$ Cとなるように、図3に示される矩形波振幅変調されたコイル電流がコイル101に印加される。コイル101に与えられる電力は、14.5kWである。変調周期はオン時間を10ミリ秒、オフ時間を5ミリ秒とする。SCLは40%とする。プラズマ照射時間は6時間とする。

【0057】

10

20

30

40

50

次に、試料ホルダ302を径方向に移動させ、試料を表面処理装置の真下の位置に移動させる。これにより、試料に設定条件の熱プラズマが照射され始める。

【0058】

次に、炭素膜生成装置400により生成される炭素膜について説明する。

【0059】

図5は、試料上に生成された炭素膜の一例を示す図である。図5の(a)は、無変調(SCL100%)で15kWの電力をコイル101に印加した結果の一例である。図5の(b)は、無変調で9.3kWの電力をコイル101に印加した結果の一例である。図5の(c)は、SCL40%でパルス変調した交流電流で14.5kWの電力をコイル101に印加した結果の一例である。

10

【0060】

図5の(a)は、15kWと比較的電力が大きい無変調の電流で誘導された熱プラズマが試料に熱的なダメージを与え、試料の一部が溶融した例である。図5の(b)は、試料の溶融を回避するために振幅を小さくした例である。この条件においても、無変調の電流で誘導された熱プラズマが、基板の一部に熱的なダメージを与えた結果、表面にムラが生じた例である。図5の(c)は、本発明に係る変調高周波誘導熱プラズマ(SCL40%)によって、条件(a)と同等の高い電力(14.5kW)をコイル101に印加したにもかかわらず、試料が溶融することなく、試料上に均一に炭素膜が生成された例である。

【0061】

次に、炭素膜生成装置400による炭素膜生成を施された試料表面の原子組成について説明する。

20

【0062】

図6は、本実施の形態に係る炭素膜生成方法を施した試料表面のラマン分光測定結果の一例である。図6のグラフ(d)は、条件(b)及び条件(c)のそれぞれの炭素膜生成方法を施した後の、試料面上の位置A(基板中心付近)におけるラマン分光測定結果である。同様に、図6のグラフ(e)は、条件(b)及び条件(c)のそれぞれの炭素膜生成方法を施した後の、試料表面上の位置Bにおけるラマン分光測定結果である。

【0063】

位置Aにおける測定では、条件(b)では 520 cm^{-1} にスペクトルピークがある。これは試料のSiに由来するものである。また、 1334 cm^{-1} のスペクトルピークは、結晶がダイヤモンド構造を有していることを示す。 1580 cm^{-1} 近辺のG-bandは、多量のグラファイトが堆積していることを示している。一方、条件(c)では、Si及びグラファイトに起因するピークは非常に小さく、急峻な 1328 cm^{-1} のピークのみが観測される。

30

【0064】

次に、位置Bにおける測定では、条件(b)ではSiに由来するピークのみが観測され、炭素膜がほとんど観測されない。位置A(基板中心)における測定結果とは異なり、生成した膜質に差異がみられる。一方、条件(c)では基板中心とほぼ同形のラマンスペクトルが得られ、無変調条件と比べ、より広範囲に均質な膜が生成できていることが確認される。

40

【0065】

次に、炭素膜生成装置400内の熱プラズマのガス組成について説明する。

【0066】

図7は、本実施の形態に係る炭素膜生成方法における熱プラズマ中のガス組成の一例である。図7に示されるガス組成は、炭素膜生成装置内に挿入されたクォーツキャピラリーにより、熱プラズマ中のガスを質量分析器に引き込むことによって取得されたガスにおいて、ガス粒子をイオン電流として測定することにより観測された。質量分析は、QMS(Quadruple Mass Spectrometer、四重極型質量分析計)で行われた。 m/z (m :mass、 z :charge number)は0から50の範囲で計測し、その走査速度は2秒とした。

【0067】

50

図7の縦軸は対数表記でイオン電流、横軸は m/z (m :mass、 z :charge number)を表している。図7に示されるように、無変調条件(SCL100%)と比較して、変調高周波誘導熱プラズマ(SCL40%)では、H、 H_2 、C、CH、 C_2 、 C_2H または C_2H_2 のような反応性の高いラジカル種が顕著に増加した。変調の効果により、C同士が気相中でなんらかの結合状態をとった上で基板に到達することが、炭素膜の基礎となる核の発生数や堆積速度の向上に寄与した可能性が高い。

【0068】

また、本発明に係る表面処理方法において、オン時間とオフ時間との一周期の間に、熱プラズマの発光スペクトルの中に、H原子の輝線(H線)に対応する波長成分と、 C_2 分子の輝線に対応する波長成分とが含まれることが観測された。また、各波長成分は、オン時間とオフ時間との一周期に同期して、周期的に強度が変化した。H原子の輝線に対応する波長成分が多く観測される期間には、試料のエッチングが進行したと考えられる。また、 C_2 分子の輝線に対応する波長成分が多く観測される期間には、デポジションが進行したと考えられる。このことから、オン時間とオフ時間との一周期に対応した周期で、デポジションとエッチングとが交互に行われ、効率よく炭素膜の生成が行われた可能性が高い。

10

【0069】

なお、オン時間からオフ時間への切替の際に、電流の振幅の切替が瞬時(例えば、10マイクロ秒程度以内)に行われるようにすると、さらに炭素膜の生成を早めることができる。オン時間からオフ時間への切替の際に、電流の振幅の切替が瞬時に行われるようにすると、それに追従して熱プラズマに印加される電力が瞬時に変化し、熱プラズマの状態を瞬時に変化させることができるためであると考えられる。

20

【0070】

なお、本発明の一態様に係る表面処理装置において、試料表面の温度を計測する温度センサを備えてもよい。温度センサを用いれば、試料表面の温度を計測し、その結果をコイル101に印加する交流電流の振幅値にフィードバックさせることができる。具体的には、試料表面の温度を上昇させたい場合にはコイル101に印加する交流電流の振幅値を大きくするように制御してもよいし、大きい振幅値の交流電流を印加する時間を増やすように制御してもよい。

【0071】

なお、本発明の一態様に係る表面処理装置において、熱プラズマの発光スペクトルを計測する分光器を備えてもよい。分光器を用いて熱プラズマの発光スペクトルに含まれるH原子の輝線(H線)に対応する波長成分の強度を観測し、オン時間とオフ時間とで所定値以上異なるように制御してもよい。また、同様に、 C_2 分子の輝線に対応する波長成分に対応する波長成分の強度を観測し、オン時間とオフ時間とで所定値以上異なるように制御してもよい。

30

【0072】

なお、本実施の形態の炭素膜の一例は、ダイヤモンド膜、グラファイト膜、または、グラフェン膜である。

【0073】

以上のように、変調高周波誘導熱プラズマを用いることによって、広範囲に均質な炭素膜が生成される。

40

【0074】

以上より、本発明の一態様に係る表面処理方法によれば、試料の表面温度を、試料が熱的ダメージを受けない温度に維持される。また、熱プラズマ中の活性化学種(ラジカル)を増加させ、熱プラズマに印加される磁場の変化に同期して、効率よく表面処理を行うための2つの工程を交互に行うことができる。よって、被処理物に与える熱的ダメージを抑制するとともに、より高速に熱プラズマによる表面処理を行うことができる。

【0075】

また、より適切な温度範囲、電流の振幅値の比率の範囲、または、エッチングとデポジ

50

ションとの繰り返し周期の条件で、試料の表面処理を行うことができる。よって、被処理物に与える熱的ダメージを抑制するとともに、より高速に熱プラズマによる表面処理を行うことができる。

【0076】

また、試料の表面処理の1つとして、シリコン基板への炭素膜の生成を行うことができる。つまり、被処理物に与える熱的ダメージを抑制するとともに、より高速に熱プラズマによる炭素膜生成を行うことができる。

【0077】

(実施の形態2)

次に、本発明の実施の形態2の構成について、図面を参照して詳細に説明する。

10

【0078】

実施の形態2は、上述した実施の形態1における表面処理装置100を用いて、試料に浸炭処理を施す浸炭処理装置及び浸炭処理方法の例を示す。

【0079】

図8は、本実施の形態に係る浸炭処理装置800の一例の概観図である。なお、図8の一部には、浸炭処理装置800の断面が示される。

【0080】

図8に示される浸炭処理装置800は、表面処理装置100と、試料ホルダ802と、反応容器803とを備える。

【0081】

20

試料ホルダ802は、当該試料ホルダ802の上に試料801を載せるための台である。試料ホルダ802は、コイル101の下200mmの位置に設置される。試料ホルダ802は、浸炭処理装置の径方向への移動が可能である。また、試料ホルダ802は、水冷式であり、試料を冷却する。試料は、例えば、底面が直径15mmの円である円柱形状のTi(チタン)である。

【0082】

反応容器803は、表面処理装置100の下部に連結される。反応容器803の内部に、試料ホルダ802が配置される。

【0083】

次に、浸炭処理装置800における浸炭処理方法について説明する。

30

【0084】

当該浸炭処理方法は、所定のガス流量で石英管111の中にガスを導入した上で、図2に示される表面処理方法と同一の手順で行われる。

【0085】

石英管111の中に導入されるガス組成について説明する。石英管111の中にArガスを流量96slpmで、プラズマトーチ下流部からCH₄を流量1slpmで、H₂を流量3slpmでそれぞれ導入する。浸炭処理装置内の圧力は、230torrで一定とする。

【0086】

当該浸炭処理方法での基板温度及び電力条件は、実施の形態1に係る炭素膜生成方法における基板温度及び電力条件と同様である。

40

【0087】

次に、浸炭処理装置800により浸炭処理された試料について説明する。

【0088】

図9は、浸炭処理を施された試料の一例を示す図である。

【0089】

図9の(a)は、無変調(SCL100%)で交流電流をコイル101に印加した結果の一例である。図9の(b)は、SCL78%でパルス変調した交流電流をコイル101に印加した結果の一例である。図9の(c)は、SCL56%でパルス変調した交流電流をコイル101に印加した結果の一例である。

【0090】

50

図9の(a)は、無変調の電流で誘導された熱プラズマが試料に熱的なダメージを与え、試料の表面に熱的ダメージを与えた例である。このとき、浸炭処理が行われたことは確認されない。図9の(b)は、変調高周波誘導熱プラズマ(SCL76%)により、試料に部分的に浸炭処理が施された例である。図9の(c)は、変調高周波誘導熱プラズマ(SCL56%)により、試料上に均一に浸炭処理が施された例である。

【0091】

熱プラズマを試料に照射すると、照射開始後60s程度まで温度が上昇し、その後ほぼ一定最大値をとる(図10の(a))。温度の一定最大値とSCLとの関係の一例を図10の(b)に示す。

【0092】

図10の(b)は、熱プラズマの照射中における試料表面温度の一定最大値とSCLとの関係を示す。SCLの100%から39%までの範囲において、SCLを低下させると、試料表面温度が低下する。よって、試料への熱的ダメージが低減できる。

【0093】

図11の(a)は、熱プラズマ照射後の試料のXRD(X-Ray Diffraction、X線回折解析)分析結果の一例を示す。SCL100%の場合、 $2\theta = 40.151^\circ$ のTiに対応するXRDピークのみが観測される。すなわち、無変調熱プラズマの照射では浸炭処理が行われない。一方、56%SCL及び78%SCLの変調熱プラズマを照射した場合には、 $2\theta = 35.906^\circ$ 及び 41.710° のTiCに対応するXRDピークが観測される。特に、78%SCLでは他のSCL条件の場合と比べて $2\theta = 35.906^\circ$ のピーク値が大きい。このことから、TiCが試料の内部の深い部分にまで生成していると推測される。以上から、変調熱プラズマを用いれば無変調熱プラズマを用いた場合より試料への熱的ダメージを低減させ、浸炭処理の促進効果もある可能性がある。

【0094】

なお、本実施の形態における浸炭処理は、試料に炭素(C)を添加する処理であるが、炭素の代わりに、窒素(N)、酸素(O)、または、フッ素(F)などを添加する処理に本方法を応用することも可能である。

【0095】

以上より、本発明の一態様に係る表面処理方法によれば、試料の表面処理の1つとして、チタンの浸炭処理を行うことができる。つまり、被処理物に与える熱的ダメージを抑制するとともに、より高速に熱プラズマによる浸炭処理を行うことができる。

【0096】

以上、本発明の部品実装方法について、実施の形態に基づいて説明したが、本発明は、この実施の形態に限定されるものではない。本発明の趣旨を逸脱しない限り、当業者が思いつく各種変形を本実施の形態に施したのものや、異なる実施の形態における構成要素を組み合わせて構築される形態も、本発明の範囲内に含まれる。

【産業上の利用可能性】

【0097】

被処理物に与える熱的ダメージを抑制するとともに、被処理物に与える熱的ダメージを抑制するとともに、より高速に熱プラズマによる表面処理を行う表面処理方法を提供することができる。

【符号の説明】

【0098】

100	表面処理装置
101	コイル
102	電流制御部
111、112	石英管
113	熱プラズマ発生空間
400	炭素膜生成装置
401、801	試料

10

20

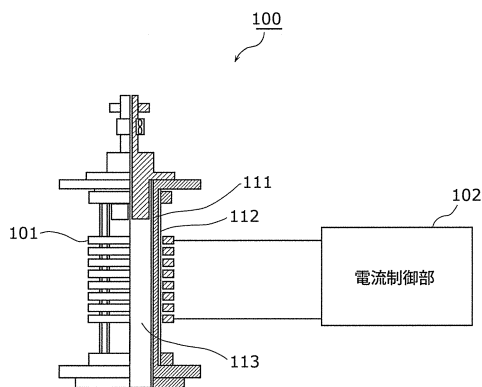
30

40

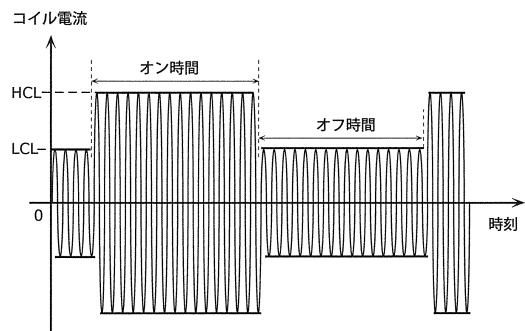
50

- 402、802 試料ホルダ
- 403、803 反応容器
- 800 浸炭処理装置

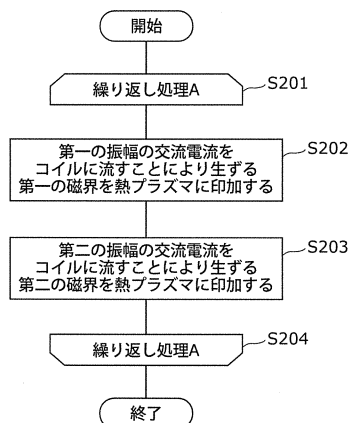
【図1】



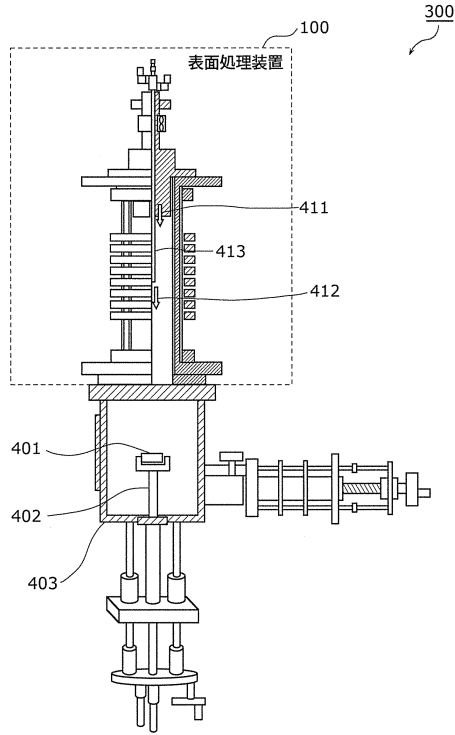
【図3】



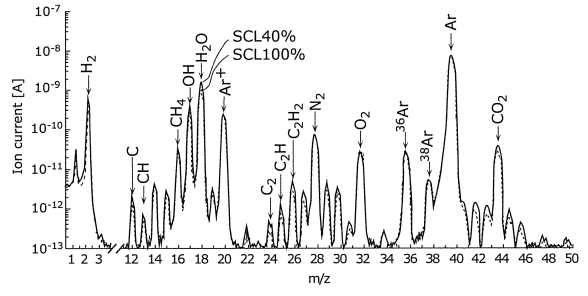
【図2】



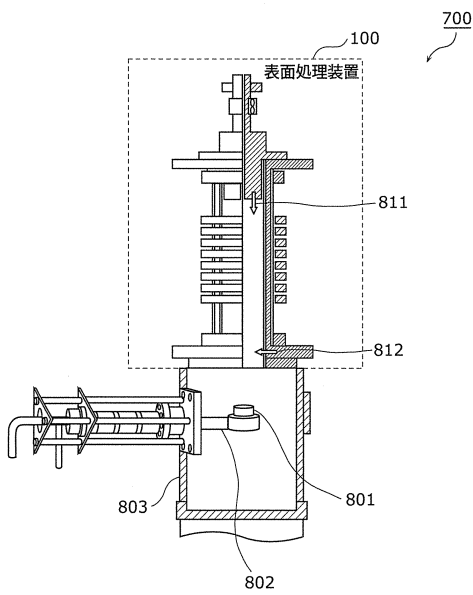
【 図 4 】



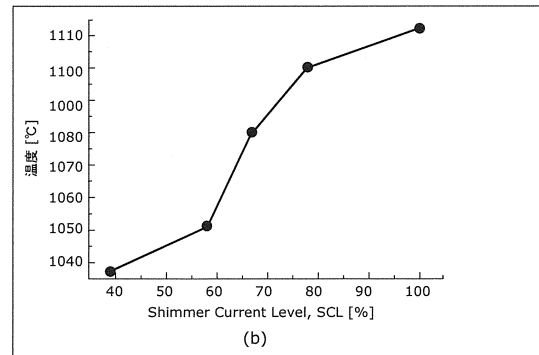
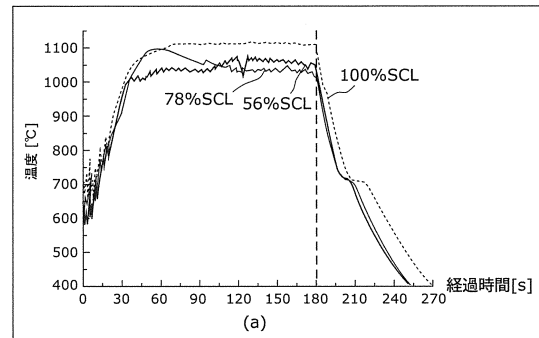
【 図 7 】



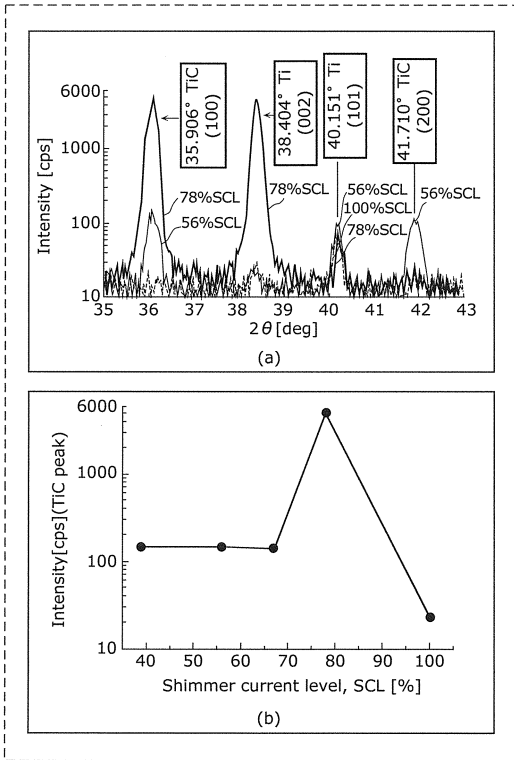
【 図 8 】



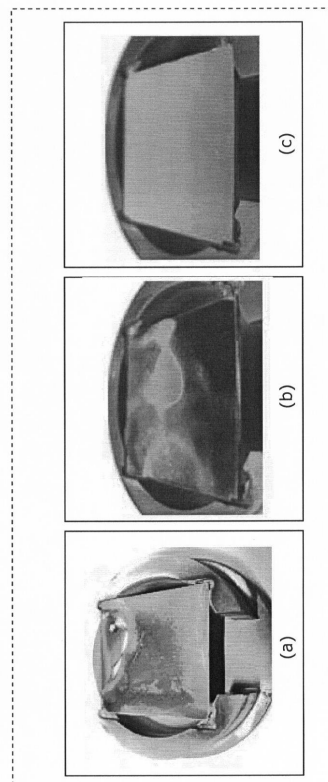
【 図 10 】



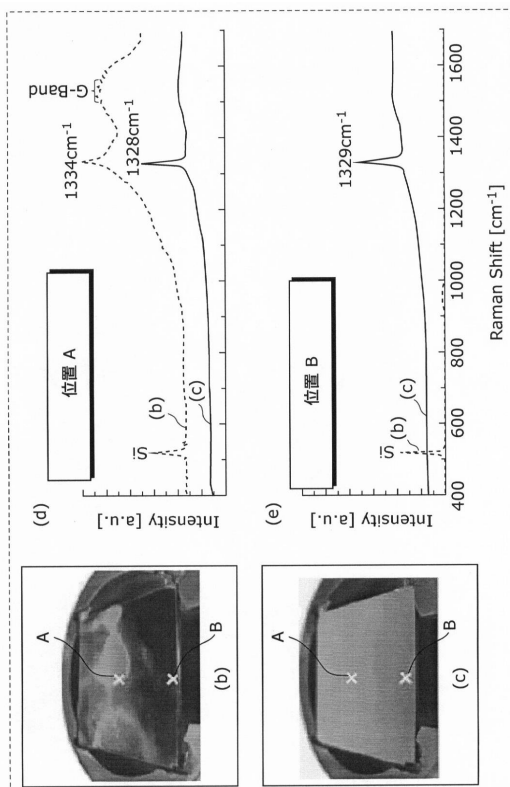
【 図 1 1 】



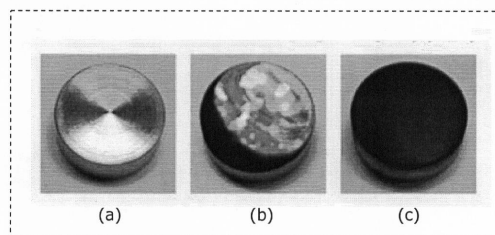
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 9 】



フロントページの続き

特許法第30条第1項適用 社団法人電気学会 基礎・材料・共通部門及び社団法人電気学会 東京支部主催の「平成23年電気学会 基礎・材料・共通部門大会」(開催期間:平成23年9月21日~平成23年9月22日)において文書をもって発表 社団法人プラズマ・核融合学会、公益社団法人応用物理学会及び一般社団法人日本物理学会主催の「Plasma Conference 2011 プラズマ・核融合学会第28回年会 応用物理学会第29回プラズマプロセッシング研究会日本物理学会(領域2)2011年秋季大会」(開催期間:平成23年11月22日~平成23年11月25日)において文書をもって発表 (発行所)社団法人 電気学会、(刊行物名)電気学会研究会資料、(発行日)平成23年12月15日、において発表

(56)参考文献 特開平03-174397(JP,A)

特開2010-131577(JP,A)

特開2008-133542(JP,A)

春多洋佑, 藤本健太, 田中康規, 上杉喜彦, パルス変調誘導熱プラズマを用いた金属表面の浸炭処理の検討, 電気学会全国大会講演論文集, 日本, 2011年 3月 5日, Vol.2011 No.1, Page.270

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 8/00 - 8/80

C23C24/00 - 30/00