

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5733507号  
(P5733507)

(45) 発行日 平成27年6月10日(2015.6.10)

(24) 登録日 平成27年4月24日(2015.4.24)

(51) Int. Cl.		F 1	
<b>C 2 3 C</b>	<b>16/54</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 3 C 16/54
<b>C 2 3 C</b>	<b>16/44</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 3 C 16/44 F

請求項の数 11 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2011-59775 (P2011-59775)	(73) 特許権者	000003193 凸版印刷株式会社 東京都台東区台東1丁目5番1号
(22) 出願日	平成23年3月17日(2011.3.17)	(74) 代理人	110001276 特許業務法人 小笠原特許事務所
(65) 公開番号	特開2012-193438 (P2012-193438A)	(72) 発明者	今 真人 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
(43) 公開日	平成24年10月11日(2012.10.11)	審査官	若土 雅之
審査請求日	平成26年2月19日(2014.2.19)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 成膜方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

連続的または断続的に基板を搬送しながら、気相状態にある材料を用いて該基板上に薄膜の形成を行う成膜方法であって、

回転ドラムの端部に設けられた、該回転ドラムとは独立に回転できる基板搬送機構に、基板の一部を接触させて、該回転ドラムの周囲に基板を配置する工程と、

該回転ドラムを第一の速度で回転させる工程と、

該回転ドラムに少なくとも2つの前記材料をそれぞれ供給する工程と、

前記基板を第二の速度で搬送する工程とを含み、

前記第一の速度と該第二の速度とが異なることを特徴とする成膜方法。

10

【請求項 2】

前記回転ドラムの周囲において、前記回転ドラムの回転方向が、前記基板の進行方向と反対向きであることを特徴とする請求項 1 記載の成膜方法。

【請求項 3】

前記基板がフレキシブル基板であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の成膜方法。

【請求項 4】

前記2つの材料が、それぞれ異なる材料であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか1項に記載の成膜方法。

【請求項 5】

20

成膜法が、原子層堆積法であり、

前記回転ドラムを用い、前駆体として、前記回転ドラムの第一の部位から第一の前駆体を供給し、前記回転ドラムの第二の部位から第二の前駆体を供給することを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の成膜方法。

【請求項 6】

前記第一の部位と前記第二の部位との間に第三の部位を設け、当該第三の部位から、薄膜形成材料でない第三のガスを導入することを特徴とする請求項 5 に記載の成膜方法。

【請求項 7】

前記第三のガスが、不活性ガスであることを特徴とする請求項 6 記載の成膜方法。

【請求項 8】

前記不活性ガスが、アルゴンであることを特徴とする請求項 7 記載の成膜方法。

【請求項 9】

前記第三のガスが、窒素ガスであることを特徴とする請求項 6 記載の成膜方法。

【請求項 10】

前記回転ドラムは、その一部にプラズマを発生または照射させる機構を有し、発生または照射された前記プラズマを用いて前記前駆体を変化させて成膜を行うことを特徴とする請求項 5 に記載の成膜方法。

【請求項 11】

前記回転ドラムは、その一部にフラッシュランプを有し、当該フラッシュランプから供給される熱を用いて前記前駆体を変化させて成膜を行うことを特徴とする請求項 5 または 10 に記載の成膜方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、成膜方法に関する。さらに詳しくは、気相を用いて基板上に薄膜を形成する成膜方法、特に、基板を搬送しながら成膜を行う成膜方法に関する。

【背景技術】

【0002】

気相を用いて薄膜を形成する方法としては、大別して化学的気相成長法 (CVD: Chemical Vapor Deposition) とおよび物理的気相成長法 (PVD: Physical Vapor Deposition) がある。

【0003】

PVDとして代表的なものには真空蒸着法やスパッタ法などがあり、特にスパッタ法では、一般に装置コストは高いが、膜質および膜厚の均一性に優れた高品質の薄膜が作製できるため、表示デバイスなどの分野に広く応用されている。

【0004】

CVDは真空チャンバー内に原料ガスを導入し、熱エネルギーによって基板上で1種類あるいは2種類以上のガスを分解または反応させて、固体薄膜を成長させることを特徴とする。ガスの反応を促進させるため、および/または、ガスの反応温度を下げるため、プラズマや触媒 (Catalyst) 反応を併用するものもあり、それぞれPECVD (Plasma Enhanced CVD)、Cat-CVDなどと呼ばれる。CVDでは成膜欠陥が少ないことが一つの特徴であるため、ゲート絶縁膜の成膜など半導体デバイス製造工程に主に適用される。また、近年は原子層堆積法 (ALD: Atomic Layer Deposition) も注目されている。ALDは、表面吸着した物質を、表面における化学反応によって原子レベルで1層ずつ成膜していく方法であり、CVDの1種に分類される。ALDが一般的なCVDと区別されるのは、CVDがいわゆる単一のガスまたは複数のガスを同時に用いて基板上で当該ガスを反応させて薄膜を成長させるのに対し、ALDでは前駆体 (またはプリカーサーともいう) と呼ばれる活性に富んだガスと反応性ガス (これもまたALDでは前駆体と呼ばれる) を交互に用い、基板表面における吸着と、それに続く化学反応によって原子レベルで1層ずつ薄膜を成長させていくという特

10

20

30

40

50

殊な成膜方法である点にある。具体的には、表面吸着において表面が、ある種のガスで覆われるとそれ以上そのガスの吸着が生じない自己制限 (self-limiting) 効果を利用して、前駆体が1層を吸着したところで未反応の前駆体を排気する。次いで、反応性ガス(第二の前駆体ともいう)を導入し、先の前駆体を酸化または還元して所望の組成を有する薄膜を1層得たのち反応性ガスを排気する。これらを1サイクルとし、このサイクルを繰り返して薄膜を成長させていくことを特徴とするものである。従って、ALDでは薄膜は2次元的に成長することとなる。またALDでは従来の真空蒸着法やスパッタ法などとの比較ではもちろんのこと、一般的なCVDなどと比較しても成膜欠陥が少ないことが特徴であり、様々な分野への応用が期待されている。

#### 【0005】

また、第二の前駆体を分解し、基板に吸着している第一の前駆体と反応させる工程において、反応を活性化させるためにプラズマを用いる方法があり、これはプラズマ活性化ALD(PEALD: Plasma Enhanced ALD)または単にプラズマALDと呼ばれる。

#### 【0006】

ALDの技術そのものは1974年にフィンランドのDr. Tuomo Suntolaによって提唱された。ALDの技術は、高品質高密度な膜が得られるためゲート絶縁膜の製造など半導体産業で応用が進められており、ITRS(International Technology Roadmap for Semiconductors)にも記載がある。また他の成膜法と比較して斜影効果がないなどの特徴があるため、ガスが入り込める隙間があれば成膜が可能であり、高アスペクト比を有するラインやホールの被覆のほか三次元構造物の被覆用途でMEMS(Micro Electro Mechanical Systems)関連にも応用が期待されている。

#### 【0007】

しかしながら、ALDの技術には、欠点も存在する。たとえば特殊な材料を使用する点やそのコスト等が挙げられる。中でも最大の欠点は成膜速度が遅いことである。真空蒸着法やスパッタ法などの成膜法と比較して、成膜速度が5~10倍ほど遅い。

#### 【0008】

以上述べてきたような成膜法を用いて薄膜を形成する対象は、ウェハーやフォトマスクなどの小さな板状の基板、ガラス板などの大面積でフレキシブル性のない基板、フィルムなどの大面積でフレキシブル性のある基板、など様々である。これに対応してこれらの基板に薄膜を形成するための量産設備では、コスト、取り扱いの容易さ、成膜品質などによって様々な基板の取り扱い法が提案され、実用化されている。

#### 【0009】

たとえばウェハーを成膜する場合には、基板1枚を成膜装置に供給して成膜し、その後次の基板へ入れ換えて再び成膜を行う枚葉式や、複数の基板をまとめてセットし、全てのウェハーに同一の成膜を行うバッチ式などがある。

#### 【0010】

またガラス基板などを成膜する場合には、成膜源となる部分に対して基板を逐次搬送しながら同時に成膜を行うインライン式などがある。さらに、主にフレキシブル基板に成膜する場合には、ロールから基板を巻き出し、搬送しながら成膜を行い、別のロールに基板を巻き取る、いわゆるロールツーロールによるwebコーティングがある。なお、ロールツーロールによるwebコーティングには、フレキシブル基板だけでなく、成膜対象となる基板を連続搬送できるようなフレキシブルなシート、または、一部がフレキシブルとなるようなトレイに載せて連続成膜する方法も含まれる。

#### 【0011】

いずれの成膜法および基板取り扱い法も、コスト、品質、取り扱いの容易さなどから判断して最適な組み合わせが採用される。

#### 【0012】

また、光学膜などを成膜する場合には、異なる種類の薄膜を多層成膜する必要がある。

10

20

30

40

50

A L Dでは、膜厚によっては100～200サイクルに渡って前駆体を曝露して成膜が行われる。このような場合、フレキシブル基板を用いたwebコーティングでは一層に対して一成膜源が必要となる(たとえば特許文献1、特許文献2を参照)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【特許文献1】国際公開第06/093168号

【特許文献2】特表2007-522344号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0014】

しかしながら、基板を搬送しながら上記した多層膜またはA L Dにおける多サイクルの成膜を行う際には、従来の方法では、層数またはサイクル数が増えるに従って設備が大型化し、生産コストおよび設備占有面積が増大するという問題がある。

【0015】

本発明は、かかる従来の問題に鑑みてなされたものであり、ロールツーロールによる成膜であっても、多層膜の形成を効率的に行うことができ、A L Dによる成膜では単位時間当たりのサイクル数を増やすことができ、多層化や多サイクル化に伴う設備の大型化や占有面積の増大を抑制することのできる成膜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】

20

【0016】

本発明の成膜方法は、連続的または断続的に基板を搬送しながら、気相状態にある材料を用いて該基板の上に薄膜の形成を行う成膜方法であって、回転ドラムの端部に設けられた、該回転ドラムとは独立に回転できる基板搬送機構に、基板の一部を接触させて、該回転ドラムの周囲に基板を配置する工程と、該回転ドラムを第一の速度で回転させる工程と、該回転ドラムに少なくとも2つの上記材料をそれぞれ供給する工程と、上記基板を第二の速度で搬送する工程とを含み、上記第一の速度と該第二の速度とが異なることを特徴とする。本発明は、かかる構成を有することにより、ロールツーロールによる成膜であっても、多層膜の形成を効率的に行うことができ、A L Dによる成膜では単位時間当たりのサイクル数を増やすことができ、多層化や多サイクル化に伴う設備の大型化や占有面積の増大を抑制することのできる成膜方法を提供することができる。また、高品質の膜をより低コストで製造することができる成膜方法を提供することができる。

30

【0017】

回転ドラムの周囲において、上記回転ドラムの回転方向が、上記基板の進行方向と反対向きであることが好ましい。これにより、成膜速度をより向上させることが可能となる。

【0018】

上記基板がフレキシブル基板であることが好ましい。これにより、回転ドラムと基板との隙間を最小限にすることができ、基板の搬送をスムーズに行うことができる。

【0019】

上記2つの材料が、それぞれ異なる材料であることが好ましい。これにより、異なる材料からなる薄膜を形成し、多層化することができる。

40

【0020】

成膜法が、原子層堆積法であり、上記回転ドラムを用い、前駆体として、上記回転ドラムの第一の部位から第一の前駆体を供給し、上記回転ドラムの第二の部位から第二の前駆体を供給することが好ましい。これにより、回転ドラムを1回回転させることで少なくとも一層(一サイクル)の成膜を行うことができる。

【0021】

上記第一の部位と上記第二の部位との間に第三の部位を設け、当該第三の部位から、薄膜形成材料でない第三のガスを導入することが好ましい。これにより、膜の構成成分には寄与しないが、第一の前駆体放出と第二の前駆体放出の間を隔てるガスとして有効利用す

50

ることができる。

【0022】

上記第三のガスが、不活性ガスであり、中でもアルゴンであることが好ましい。これにより、使用可能な前駆体の種類の幅が広がり、多彩な前駆体の中から最適な前駆体を選定することができる。不活性ガスの中でもアルゴンは比較的低コストで導入することができるため、生産性を高めることができる。また、上記第三のガスとして窒素ガスを用いることにより、より低コストで製造することができる。

【0023】

上記回転ドラムは、その一部にプラズマを発生または照射させる機構を有し、発生または照射された上記プラズマを用いて上記前駆体を変化させて成膜を行うことが好ましい。これにより、効率的に成膜が行えることから成膜時間が短縮できるとともに、膜の品質も高めることができる。

10

【0024】

上記回転ドラムは、その一部にフラッシュランプを有し、当該フラッシュランプから供給される熱を用いて上記前駆体を変化させて成膜を行うことが好ましい。これにより、前駆体が吸着した基板を加熱できるとともに、比較的容易に温度制御ができる。また、輻射熱を利用することができるため効率的である。

【発明の効果】

【0025】

本発明によれば、回転ドラムが一回転するごとに少なくとも一層の成膜が行えるため、基板の搬送速度よりも速い速度で回転ドラムを回転させることで、ロールツーロールによる成膜であっても、多層膜の形成を効率的に行うことができる。また、ALDによる成膜では単位時間当たりのサイクル数を増やすことができ、多層化や多サイクル化に伴う設備の大型化や占有面積の増大を抑制することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図1】本発明の成膜方法に用いる前駆体およびパージガスの供給源と、回転ドラムおよびフィルムの位置関係の一例を示す概略断面図

【図2】本発明の成膜方法に用いる回転ドラムおよびフィルムの位置関係の一例を示す概略図

30

【発明を実施するための形態】

【0027】

以下、本発明の成膜方法について、図1および図2を参照しながら具体的に説明する。

【0028】

ここではALDによる成膜装置を主として詳細な説明を行うが、CVD、スパッタ法その他の方法による成膜装置においても同様に、本発明の成膜方法を採用することができる。また基板103としてフレキシブル性を有するフレキシブル基板を例示し、当該フレキシブル基板としてはフィルムを代表に用いているが、ガラスやウェハーなどフレキシブル性のないものであっても、回転ドラムに沿って搬送できる形態であれば本発明を適用することができる。たとえば小さな基板を搬送用シートに固定して搬送する場合などにも適用することができる。ただし、フレキシブル基板を使用する場合に、本発明を最も効果的に実施することができる。

40

【0029】

ALDによる成膜では、成膜は真空中で行われることが多い。しかしながら、大気圧で行うことも可能であり、特に限定されない。本発明では、反応性の高い前駆体を用いるため、実施にはガスを囲うための何らかのチャンバーが必要であり、少なくとも回転ドラムはその中に収められる。

【0030】

図1は、本発明の成膜方法に用いる前駆体および第三のガス（パージガス）の供給源と、回転ドラムおよびフィルムの位置関係の一例を示す概略断面図であり、図2は、本発明

50

の成膜方法に用いる回転ドラムおよびフィルムの位置関係の一例を示す概略図である。図2のうち、図2(a)は、回転ドラムおよびフィルムの位置関係の一例を示す概略図であり、図2(b)は、図2(a)の構成に加えて、基板103が配置されている。図1および図2(a)および図2(b)に示されるように、本発明に用いる回転ドラム100は、少なくとも、成膜源、すなわち材料を放出する機構を含む。たとえばALD成膜装置においては第一の前駆体を放出する機構および第二の前駆体を放出する機構を、一つの回転ドラム100内に含む。さらに、回転ドラム100は、第三のガスを放出する機構を含んでもよい。また、余剰分の材料または第三のガスを排気する機構を回転ドラム100に含んでもよい。

#### 【0031】

前駆体としては、使用時に気相になっているものであればよく、成膜種および成膜温度によって適宜選択される。前駆体は、使用時に気相となっていればよいため、前駆体の保管状態は気相以外にも液相あるいは固相であってもよい。たとえば前駆体が液相の場合、加熱やバブリングなどの方法によって気相化された後、回転ドラム100に導入される。

#### 【0032】

また第三のガスは膜の構成成分には寄与しないが、第一の前駆体放出と第二の前駆体放出の間を隔てるガスとして用いられることが好ましい。第三のガスの種類としては、成膜により得られる薄膜を構成する成分とならない限り、特に制限されない。第三のガスとして、窒素ガスを使用すると、高品質の膜をより低コストで製造することができ好ましい。また、第三のガスとして、不活性ガスである希ガスを用いると、使用できる前駆体の種類の幅が広がり、多彩な前駆体の中から最適な前駆体を選定することができる。中でもアルゴンは不活性ガスとしては比較的 low cost で導入できるため、生産性を高める観点から好ましい。なお、本発明では、上記のとおり、窒素ガスを不活性ガスと区別して定義している。

#### 【0033】

回転ドラム100の、前駆体またはバージガス放出部には、凹部101が設けられていてもよい。凹部101を設けることにより、放出したガスの濃度を凹部101に沿って均一に分散させることができる。

#### 【0034】

図1に示される回転ドラム100では、複数の凹部101が設けられ、該凹部101の底面から第一の前駆体201、第二の前駆体または第三のガス202が供給されるように設計されている。第一の前駆体201、第三のガス202、第二の前駆体203、第三のガス202(以下、この繰り返し)の順に各凹部101にそれぞれの気体が充填されるように構成されている。

#### 【0035】

また回転ドラム100は加熱機構(図示せず)を含んでいてもよい。回転ドラム100が加熱機構を備える場合には、前駆体が吸着した基板103を加熱することによって前駆体と基板103との反応を促進し、基板103の表面における薄膜の成長を促すことができる。熱源としては、フラッシュランプ(図示せず)を用いると、温度制御が比較的容易であり、また輻射熱を利用することができるため効率的である。なお、熱を伝えたくない部分には、水冷機構を設けて温度を制御してもよい。

#### 【0036】

また回転ドラム100はプラズマを発生または照射させる機構(図示せず)を含んでいてもよい。回転ドラム100が当該機構を備える場合には、前駆体の反応を促進し薄膜の成長を促すことができる。なお、プラズマの発生方法として特に制限されず、高周波(RF)放電やDC放電のほか、誘導結合によるプラズマ生成(ICP)など、公知の方法を採用することができる。また、プラズマを発生または照射させる機構は、上記した凹部101に組み込むこともできる。

ALDにおいて、第一の前駆体201が基板103に吸着し、第二の前駆体203が先

10

20

30

40

50

の基板 103 に吸着した第一の前駆体 201 と反応して薄膜を形成する場合には、基板 103 が、第二の前駆体 203 に曝露された後または曝露中に、その基板 103 がプラズマに曝露されることが望ましい。

【0037】

基板 103 は、回転ドラム 100 に沿って搬送されるため、成膜装置はこれに即した基板搬送機構 102 を有する。基板搬送機構 102 は回転ドラム 100 とは独立に回転できるように設計される。

【0038】

回転ドラム 100 と基板 103 との間の隙間（クリアランス）は、できる限り狭い（すなわち基板 103 が回転ドラム 100 にできるだけ近い）方が好ましい。また、基板を搬送するために、基板 103 の一部は基板搬送機構 102 に接触するようにする。基板 103 の成膜面に傷が入ることを避けるため、基板 103 が接触する基板搬送機構 102 は回転ドラム 100 の両端となることが好ましいが、基板 103 の大きさによっては基板搬送機構 102 を回転ドラム 100 の中央にも配置して基板 103 が撓むのを防止するなどの方法を採用することもできる。

10

【0039】

回転ドラム 100 は、基板 103 の搬送速度と異なる速さで回転させる。具体的には、回転ドラム 100 の回転速度が基板 103 の搬送速度よりも速くなるように両者の速度を調整することが好ましい。これにより、成膜速度を上げることができる。基板 103 の搬送速度とは、基板搬送機構 102 の回転速度である。なお、回転ドラム 100 の回転速度および基板 103 の搬送速度に関する最適な速度は、前駆体やガスの圧力、温度などによって左右されるため、定量的に定めることはできない。

20

【0040】

成膜は次の手順で行う。

【0041】

図 1 および図 2 (b) に示されるように、基板 103 を、回転ドラム 102 の周囲を覆うように配置する。この時、基板 103 は、基板搬送機構 102 に接触する。基板 103 への傷を避けるため、基板 103 は回転ドラム 100 には接触しないようにすることが望ましい。

【0042】

成膜のために加熱が必要な前駆体を使用する場合において、回転ドラム 100 に加熱機構を設けた場合は、加熱機構を使用して回転ドラム 100 の一部を加熱し、回転ドラム 100 の外部（チャンパー壁面など）に加熱機構を設けた場合は、加熱機構を使用して加熱を開始する。

30

【0043】

前駆体および第三のガスを回転ドラム 100 に供給する。回転ドラム 100 に供給された前駆体および第三のガスのうち、余剰分は排気する。

【0044】

基板 103 の搬送を開始するとともに、回転ドラム 100 の回転を開始する。この時、上記したとおり、回転ドラム 100 の回転速度が基板 103 の搬送速度よりも速くなるように両者の速度を調整する。これにより、成膜速度を上げることができる。

40

【0045】

回転ドラム 100 の回転方向と基板搬送機構 102 の回転方向は、同一方向であってもよく、また相対的に反対方向であってもよい。両者の回転方向が相対的に反対方向である場合、成膜速度を上げることができ、好適である。

【0046】

なお、回転ドラム 100 の回転速度と基板搬送機構 102 の回転速度が同一である場合、回転方向も同一であると、成膜できない。

【0047】

基板 103 の搬送は、連続的であっても、あるいは断続的であってもよい。

50

## 【 0 0 4 8 】

本発明により、たとえば図1に示される構成を使用して、たとえば回転ドラム100を100回転させる間に、基板103が回転ドラムの周囲を1回通過する(すなわち基板搬送機構102が1回転する)場合には、基板103が回転ドラム100の周囲を通過する間に基板上には200層分(200サイクル分)の成膜が進行する。

## 【産業上の利用可能性】

## 【 0 0 4 9 】

本発明は、気相を用いて基板上に薄膜を形成する成膜方法、特に、基板を搬送しながら成膜を行う成膜方法であり、回転ドラムが一回転するごとに少なくとも一層の成膜が行えるため、基板の搬送速度よりも速い速度で回転ドラムを回転させることで、ロールツーロールによる成膜であっても、多層膜の形成を効率的に行うことができ、また、ALDによる成膜では単位時間当たりのサイクル数を増やすことができ、多層化や多サイクル化に伴う設備の大型化や占有面積の増大を抑制することができるため、たとえば気相を用いて薄膜を形成する技術分野に好適に使用することができる。

10

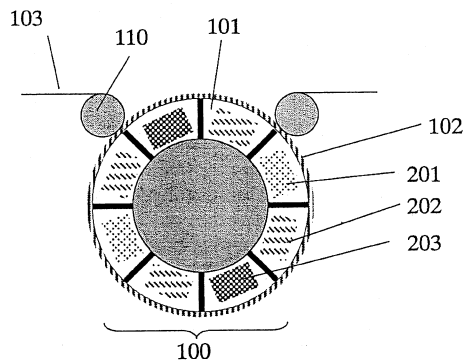
## 【符号の説明】

## 【 0 0 5 0 】

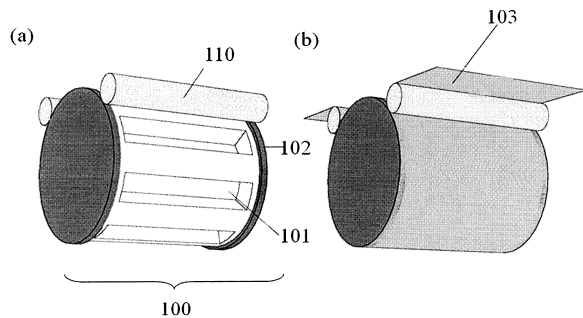
- 100 回転ドラム
- 101 凹部
- 102 基板搬送機構
- 103 基板
- 110 ロール
- 201 第一の前駆体
- 202 第三のガス
- 203 第二の前駆体

20

## 【図1】



## 【図2】





---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特表2013-506762(JP,A)  
特表2009-501280(JP,A)  
特開平07-014774(JP,A)  
特開2009-052063(JP,A)  
特開2008-027932(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 16/00 - 16/56