

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4533925号  
(P4533925)

(45) 発行日 平成22年9月1日 (2010.9.1)

(24) 登録日 平成22年6月18日 (2010.6.18)

|                                 |                |
|---------------------------------|----------------|
| (51) Int. Cl.                   | F I            |
| <b>C 2 3 C</b> 16/458 (2006.01) | C 2 3 C 16/458 |
| <b>C 2 3 C</b> 16/27 (2006.01)  | C 2 3 C 16/27  |
| <b>H 0 5 H</b> 1/24 (2006.01)   | H 0 5 H 1/24   |
| <b>H 0 1 L</b> 21/205 (2006.01) | H 0 1 L 21/205 |

請求項の数 20 (全 30 頁)

|           |                               |           |                           |
|-----------|-------------------------------|-----------|---------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2007-325303 (P2007-325303)  | (73) 特許権者 | 397070439                 |
| (22) 出願日  | 平成19年12月17日 (2007.12.17)      |           | 財団法人高知県産業振興センター           |
| (65) 公開番号 | 特開2009-144224 (P2009-144224A) |           | 高知県高知市布師田 3 9 9 2 - 2     |
| (43) 公開日  | 平成21年7月2日 (2009.7.2)          | (73) 特許権者 | 000001443                 |
| 審査請求日     | 平成21年9月7日 (2009.9.7)          |           | カシオ計算機株式会社                |
|           |                               |           | 東京都渋谷区本町 1 丁目 6 番 2 号     |
|           |                               | (74) 代理人  | 100095407                 |
|           |                               |           | 弁理士 木村 満                  |
|           |                               | (72) 発明者  | 西村 一仁                     |
|           |                               |           | 高知県高知市布師田 3 9 9 2 番地 2 財団 |
|           |                               |           | 法人 高知県産業振興センター内           |
|           |                               | (72) 発明者  | 笹岡 秀紀                     |
|           |                               |           | 高知県高知市布師田 3 9 9 2 番地 2 財団 |
|           |                               |           | 法人 高知県産業振興センター内           |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 成膜装置及び成膜方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

処理対象体が載置される第 1 の電極と、

前記第 1 の電極に対向し、前記第 1 の電極との間でプラズマを発生させる第 2 の電極と、

前記第 1 の電極が載置される載置台と前記第 1 の電極との間に設置されるか、或いは前記第 1 の電極が載置される載置台の一部であり、前記処理対象体におけるプラズマによる成膜に寄与する活性種の密度が高い中心領域と前記載置台との間の熱抵抗と、成膜に寄与する活性種の密度が前記中心領域よりも低い周辺領域と前記載置台との間の熱抵抗と、を異ならせるよう前記周辺領域の少なくとも一部と対向して前記処理対象体から熱を奪い、前記処理対象体の前記中心領域から前記周辺領域へと熱流を生じさせる熱流制御用伝熱部と、

を備えることを特徴とする成膜装置。

【請求項 2】

前記熱流制御用伝熱部は、中空のリング状であることを特徴とする請求項 1 に記載の成膜装置。

【請求項 3】

前記熱流制御用伝熱部は、モリブデンからなることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の成膜装置。

【請求項 4】

処理対象体が載置される第 1 の電極と、  
前記第 1 の電極を載置する載置台と、  
前記第 1 の電極に対向し、前記第 1 の電極との間でプラズマを発生させる第 2 の電極と

、  
プラズマによる成膜に寄与する活性種の密度が高い前記処理対象体の中心領域に対応し、  
第 1 の熱伝導率を有する材料から形成された第 1 の領域と、成膜に寄与する活性種の密度が前記中心領域よりも低い前記処理対象体の周辺領域に対応し、前記第 1 の熱伝導率よりも高い第 2 の熱伝導率を有する材料から形成された第 2 の領域とを備え、前記中心領域と前記載置台との間の熱抵抗と、前記周辺領域と前記載置台との間の熱抵抗と、を異ならせて前記処理対象体の前記中心領域から前記周辺領域へと熱流を生じさせる熱流制御用伝熱部と、

10

を備えることを特徴とする成膜装置。

【請求項 5】

前記熱流制御用伝熱部は円盤状であることを特徴とする請求項 4 に記載の成膜装置。

【請求項 6】

前記第 1 の電極が載置される載置台に近接または当接させることで前記載置台を冷却する冷却装置を更に備えることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の成膜装置。

【請求項 7】

前記載置台の前記第 1 の電極が載置される面とは反対の面に対して、前記冷却装置を移動させる冷却装置移動機構を更に有することを特徴とする請求項 6 に記載の成膜装置。

20

【請求項 8】

前記処理対象体上に微結晶ダイヤモンド膜が形成されることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の成膜装置。

【請求項 9】

前記微結晶ダイヤモンド膜下にグラフェンシートを有するカーボンナノウォールが形成されることを特徴とする請求項 8 に記載の成膜装置。

【請求項 10】

前記微結晶ダイヤモンド膜の上に突出するように形成され、グラファイトからなる突起部を更に備えることを特徴とする請求項 9 に記載の成膜装置。

30

【請求項 11】

前記処理対象体の温度を測定する温度測定部を更に備えることを特徴とする請求項 1 乃至 10 のいずれか 1 項に記載の成膜装置。

【請求項 12】

処理対象体が載置される第 1 の電極と第 2 の電極との間でプラズマを発生して成膜する成膜方法において、

前記第 1 の電極が載置される載置台と前記第 1 の電極との間に設置されるか、或いは前記第 1 の電極が載置される載置台の一部であり、プラズマによる成膜に寄与する活性種の密度が前記処理対象体の中心領域よりも低い周辺領域の少なくとも一部と対向した熱流制御用伝熱部によって、前記中心領域と前記載置台との間の熱抵抗と、前記周辺領域と前記載置台との間の熱抵抗と、を異ならせて、前記処理対象体の前記中心領域から前記周辺領域へと熱流を生じさせるような状態で、前記第 1 の電極と前記第 2 の電極との間でプラズマを発生して前記処理対象体の表面に成膜する成膜工程を備えることを特徴とする成膜方法。

40

【請求項 13】

前記熱流制御用伝熱部は、中空のリング状であることを特徴とする請求項 12 に記載の成膜方法。

【請求項 14】

処理対象体が載置される第 1 の電極と第 2 の電極との間でプラズマを発生して成膜する成膜方法において、

50

プラズマによる成膜に寄与する活性種の密度が高い前記処理対象体の中心領域に対応し、第1の熱伝導率を有する材料から形成された第1の領域と、成膜に寄与する活性種の密度が前記中心領域よりも低い前記処理対象体の周辺領域に対応し、前記第1の熱伝導率よりも高い第2の熱伝導率を有する材料から形成された第2の領域とを備えた熱流制御用伝熱部によって、前記中心領域と前記第1の電極を載置する載置台との間の熱抵抗と、前記周辺領域と前記載置台との間の熱抵抗と、を異ならせて、前記処理対象体の前記中心領域から前記周辺領域へと熱流を生じさせるような状態で、前記第1の電極と前記第2の電極との間でプラズマを発生して前記処理対象体の表面に成膜する成膜工程を備えることを特徴とする成膜方法。

【請求項15】

前記熱流制御用伝熱部は円盤状であることを特徴とする請求項14に記載の成膜方法。

【請求項16】

前記熱流制御用伝熱部は、前記第1の電極と、前記載置台との間に介在し、前記載置台を冷却する冷却装置によって冷却されることによって、前記第1の電極を介して前記処理対象体を冷却することを特徴とする請求項12乃至15のいずれか1項に記載の成膜方法。

【請求項17】

前記成膜工程では、前記処理対象体上には微結晶ダイヤモンド膜を形成すること特徴とする請求項12乃至16のいずれか1項に記載の成膜方法。

【請求項18】

前記微結晶ダイヤモンド膜下にグラフェンシートを有するカーボンナノウォールが形成されることを特徴とする請求項17に記載の成膜方法。

【請求項19】

前記微結晶ダイヤモンド膜の上に突出するように形成され、グラファイトからなる突起部を更に備えることを特徴とする請求項18に記載の成膜方法。

【請求項20】

前記処理対象体の温度を測定する温度測定部を更に備えることを特徴とする請求項12乃至19のいずれか1項に記載の成膜方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、成膜装置及び成膜方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、プラズマCVD (Chemical Vapor Deposition) 法を用いたダイヤモンド成膜が行われている。このようなダイヤモンド成膜では、水素、メタンの混合ガスを原料ガスとして使い、マイクロメートルオーダの結晶サイズのダイヤモンド多結晶膜（以下、MD膜）が成膜されている。

【0003】

近年、水素及びメタンの混合ガスをを用いたダイヤモンド成膜で、メタンの比を5%以上とすることで結晶子サイズが急激に減少する傾向を利用し、ナノメートルオーダの結晶サイズのダイヤモンド膜（以下、ND膜）が形成されている。このようなナノメートルオーダの結晶サイズのND膜は、MD膜に比べて滑らかであり、光学的な応用が期待されている。

【0004】

また、半導体製造におけるプラズマCVD装置では、成膜の均一性を向上させるため、例えば特許文献1に開示されているように電極形状を変化させることによってプラズマの活性種密度分布やガス、電子温度を制御することが行われている。

【特許文献1】特開2007-53359号公報

【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

しかし、プラズマCVD成膜において、成膜の均一性のため電極を複雑な形状とすると、電界強度の大きくなる電極近傍で電界集中が生じやすくなり、成膜に必要な安定なグロー放電を乱す、コロナ放電やアーク放電が発生しやすくなるという問題がある。

## 【0006】

ところで、本願の発明者たちはグラフェンシート構造の集合体の上にナノダイヤモンド膜を成膜することで、優れた電子放出特性をもつ素子材料として開発を進めている。

## 【0007】

このようなND膜を成膜する際に、成膜装置内の雰囲気メタンのメタン比を増大させると、陽光柱（活性種が多く含まれる領域であり、通常、基板は陽光柱に曝す形で載置される）を収縮させる傾向をもつ。このため、同じ電力の成膜であっても局所的な成膜速度は上がるが、成膜の均一性が阻害される傾向にある。

## 【0008】

MD膜を成膜する際、MD成長の直接的な材料として知られている $\text{CH}_3$ ラジカルは、プラズマ中での寿命が比較的に長いのでプラズマ中で拡散することができ、他の活性種の濃度分布、他の活性種の電子温度分布、及び他の活性種のガス温度分布に比べて均一に分布することが知られている。

## 【0009】

しかし、ND膜の成長の材料ラジカルとなるといわれている化学ポテンシャルの高い活性種（ $\text{C}$ 、 $\text{C}_2$ 、 $\text{CH}$ 、 $\text{C}_x\text{H}_y$ ）は電子温度、ガス温度の低い領域では急激にその密度が減少する。これにより、MD膜と比較してND膜ではプラズマの広がりに対して、電子放出特性が一様であるような均一に成膜できる領域が狭くなる傾向はこのためであると考えられている。

## 【0010】

また、ND膜を利用した電子放出素子では、成膜表面の電気的特性が、成膜過程における基板温度、活性種密度の変化に対して非常にセンシティブであるため、上述のような活性種密度分布の変化を受けやすい。このためND電子放出素子の成膜においては、印加電界に対して均一に電子放出する成膜エリアが電極の表面に対して小さく、面内の均一性に乏しくなり、基板上に成膜された全体から電子放出する電子放出膜を得ることが難しいという問題があった。

## 【0011】

本発明は上述した実情に鑑みてなされたものであり、面内の電気的特性が良好な均一性を備える膜を形成することが可能な成膜装置及び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】

## 【0012】

上記目的を達成するため、本発明の第1の観点に係る成膜装置は、

処理対象体が載置される第1の電極と、

前記第1の電極に対向し、前記第1の電極との間でプラズマを発生させる第2の電極と

、  
前記第1の電極が載置される載置台と前記第1の電極との間に設置されるか、或いは前記第1の電極が載置される載置台の一部であり、前記処理対象体におけるプラズマによる成膜に寄与する活性種の密度が高い中心領域と前記載置台との間の熱抵抗と、成膜に寄与する活性種の密度が前記中心領域よりも低い周辺領域と前記載置台との間の熱抵抗と、を異ならせるよう前記周辺領域の少なくとも一部と対向して前記処理対象体から熱を奪い、前記処理対象体の前記中心領域から前記周辺領域へと熱流を生じさせる熱流制御用伝熱部と、

を備えることを特徴とする。

## 【0013】

前記熱流制御用伝熱部は、前記第1の電極が載置される載置台と前記第1の電極との間

10

20

30

40

50

に設置されるか、或いは前記第 1 の電極が載置される載置台の一部である。

【 0 0 1 4 】

前記熱流制御用伝熱部は、前記第 1 の電極を介して、前記処理対象体の周辺領域の少なくとも一部と対向している。

【 0 0 1 5 】

前記熱流制御用伝熱部は、中空のリング状であってもよい。

【 0 0 1 6 】

前記熱流制御用伝熱部は、モリブデンからなってもよい。

【 0 0 1 7 】

上記目的を達成するため、本発明の第 2 の観点に係る成膜装置は、

処理対象体が載置される第 1 の電極と、

前記第 1 の電極を載置する載置台と、

前記第 1 の電極に対向し、前記第 1 の電極との間でプラズマを発生させる第 2 の電極と

、  
プラズマによる成膜に寄与する活性種の密度が高い前記処理対象体の中心領域に対応し、第 1 の熱伝導率を有する材料から形成された第 1 の領域と、成膜に寄与する活性種の密度が前記中心領域よりも低い前記処理対象体の周辺領域に対応し、前記第 1 の熱伝導率よりも高い第 2 の熱伝導率を有する材料から形成された第 2 の領域とを備え、前記中心領域と前記載置台との間の熱抵抗と、前記周辺領域と前記載置台との間の熱抵抗と、を異ならせて前記処理対象体の前記中心領域から前記周辺領域へと熱流を生じさせる熱流制御用伝熱部と、

を備えることを特徴とする。

【 0 0 1 8 】

前記熱流制御用伝熱部は円盤状であってもよい。

【 0 0 1 9 】

前記第 1 の電極が載置される載置台に近接または当接させることで前記載置台を冷却する冷却装置を更に備えてもよい。

【 0 0 2 0 】

前記載置台の前記第 1 の電極が載置される面とは反対の面に対して、前記冷却装置を移動させる冷却装置移動機構を更に有してもよい。

【 0 0 2 1 】

前記処理対象体上に微結晶ダイヤモンド膜が形成されてもよい。

【 0 0 2 2 】

前記微結晶ダイヤモンド膜下にグラフェンシートを有するカーボンナノウォールが形成されてもよい。

【 0 0 2 3 】

前記微結晶ダイヤモンド膜の上に突出するように形成され、グラファイトからなる突起部を更に備えてもよい。

【 0 0 2 4 】

前記処理対象体の温度を測定する温度測定部を更に備えてもよい。

【 0 0 2 7 】

上記目的を達成するため、本発明の第 3 の観点に係る成膜方法は、

処理対象体が載置される第 1 の電極と第 2 の電極との間でプラズマを発生して成膜する成膜方法において、

前記第 1 の電極が載置される載置台と前記第 1 の電極との間に設置されるか、或いは前記第 1 の電極が載置される載置台の一部であり、プラズマによる成膜に寄与する活性種の密度が前記処理対象体の中心領域よりも低い周辺領域の少なくとも一部と対向した熱流制御用伝熱部によって、前記中心領域と前記載置台との間の熱抵抗と、前記周辺領域と前記載置台との間の熱抵抗と、を異ならせて、前記処理対象体の前記中心領域から前記周辺領域へと熱流を生じさせるような状態で、前記第 1 の電極と前記第 2 の電極との間でプラズ

10

20

30

40

50

マを発生して前記処理対象体の表面に成膜する成膜工程を備えることを特徴とする。

【0028】

前記熱流制御用伝熱部は、前記第1の電極が載置される載置台と前記第1の電極との間に設置されるか、或いは前記第1の電極が載置される載置台の一部である。

【0029】

前記熱流制御用伝熱部は、前記第1の電極を介して、前記処理対象体の周辺領域の少なくとも一部と対向している。

【0030】

前記熱流制御用伝熱部は、中空のリング状であってもよい。

【0031】

上記目的を達成するため、本発明の第4の観点に係る成膜方法は、処理対象体が載置される第1の電極と第2の電極との間でプラズマを発生して成膜する成膜方法において、

プラズマによる成膜に寄与する活性種の密度が高い前記処理対象体の中心領域に対応し、第1の熱伝導率を有する材料から形成された第1の領域と、成膜に寄与する活性種の密度が前記中心領域よりも低い前記処理対象体の周辺領域に対応し、前記第1の熱伝導率よりも高い第2の熱伝導率を有する材料から形成された第2の領域とを備えた熱流制御用伝熱部によって、前記中心領域と前記第1の電極を載置する載置台との間の熱抵抗と、前記周辺領域と前記載置台との間の熱抵抗と、を異ならせて、前記処理対象体の前記中心領域から前記周辺領域へと熱流を生じさせるような状態で、前記第1の電極と前記第2の電極との間でプラズマを発生して前記処理対象体の表面に成膜する成膜工程を備えることを特徴とする。

【0032】

前記熱流制御用伝熱部は円盤状であってもよい。

【0033】

前記熱流制御用伝熱部は、前記第1の電極と、前記第1の電極が載置される載置台との間に介在し、前記載置台を冷却する冷却装置によって冷却されることによって、前記第1の電極を介して前記処理対象体を冷却してもよい。

【0034】

前記成膜工程では、前記処理対象体上には微結晶ダイヤモンド膜を形成してもよい。

【0035】

前記微結晶ダイヤモンド膜下にグラフェンシートを有するカーボンナノウォールが形成されてもよい。

【0036】

前記微結晶ダイヤモンド膜の上に突出するように形成され、グラファイトからなる突起部を更に備えることを特徴とする。

【0037】

前記処理対象体の温度を測定する温度測定部を更に備えてもよい。

【発明の効果】

【0038】

熱流制御用伝熱部によって基板内に成膜に適した温度勾配を設けることによって、面内の良好な均一性を備える膜を形成することが可能な成膜装置及び成膜方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0039】

本発明の実施形態に係る成膜装置及び成膜方法について図面を用いて説明する。

【0040】

本発明の実施形態に係る成膜装置100の構成例を図1～図4に示す。

成膜装置100は、図1に示すように、チャンバ101と、陽極102と、陰極103と、ステージ(載置台)104と、排気装置106と、分光輝度計107と、分光輝度計

10

20

30

40

50

１０８と、熱流制御用伝熱部１１０と、冷却装置１２０と、制御部１３０と、可変電源１３１と、を備える。また、冷却装置１２０は、冷却部２０１と、水冷装置２０２と、ヘリウム供給源２０３と、流量調節部２０４と、を備える。

【００４１】

また、本発明の実施形態に係る成膜装置１００では、図５に模式的に示す電界放出型電極の電子放出膜を成膜する。電界放出型電極１０は、図５に示すように基板１１と電子放出膜１３とを備える。電子放出膜１３は、カーボンナノウォール（ＣＮＷ）３１と、ナノダイヤモンド（ＮＤ）膜３２、針状炭素棒３３とを備える。カーボンナノウォール３１はグラフェンシートが多数集合したものである。また、ナノダイヤモンド膜３２は、ＣＮＷ３１上に連続して堆積された、結晶の径がナノメートルサイズオーダーの複数の微結晶ダイヤモンドを含む。針状炭素棒３３は、グラファイトからなり、一部はカーボンナノウォール３１から成長し、形状は針状である。

10

【００４２】

チャンバ１０１は、基板１１を外気から遮断する。チャンバ１０１内には、鋼からなるステージ１０４が配置されており、ステージ１０４の上部に平面形状が円形の陽極１０２が熱流制御用伝熱部１１０を介して設置されている。また、チャンバ１０１には窓１０１ａと窓１０１ｂとが設けられており、これらの窓を介してチャンバ１０１内の観察が可能である。窓１０１ａ、１０１ｂには、耐熱性ガラスがはめ込まれており、チャンバ１０１内の気密性が保たれている。この窓１０１ａの外には、分光輝度計１０７が設置されている。また、窓１０１ｂの外には分光輝度計１０８が配置されており、窓１０１ｂを介して基板１１のからのスペクトルを測定し、基板温度、放射率を解析、評価する。更に、ガス供給用の管路１０５ａを介してＣＨ<sub>４</sub>、Ｈ<sub>２</sub>等の原料ガスがチャンバ１０１内に導入され、排気用の管路１０５ｂを介して排気装置１０６によってチャンバ１０１からガスが排出され、チャンバ１０１内の気圧が調節されている。各管路１０５ａ、１０５ｂは、チャンバ１０１に設けられた孔を通過している。その孔と管路１０５ａ、１０５ｂの外周との間は、シール材でシールされ、チャンバ１０１の内の気密性が確保されている。

20

【００４３】

制御部１３０は、分光輝度計１０８と可変電源１３１、流量調節器２０４に、信号線（図示せず）で接続されている。制御部１３０は、起動されると、分光輝度計１０８の測定したスペクトルから基板１１の温度を算出し、基板１１の温度が予定の値になるように、陽極１０２と陰極１０３との間の電圧又は電流値、あるいは冷却部２０１に供給される冷媒となるヘリウムの流量を調整する。また、制御部１３０は、後述する移動機構を動作させて冷却部２０１の高さを調節することによって、冷却部２０１から放出されるヘリウムのステージ１０４への当て方を制御し、ステージ１０４、陽極１０２、熱流制御用伝熱部１１０を介して基板１１の温度を制御するようにしてもよい。このように、制御部１３０は、陽極１０２と陰極１０３との間の電圧又は電流値、ヘリウムの流量、移動機構の位置、の１つないし複数を組み合わせて制御することによって基板１の表面温度を制御する。

30

【００４４】

陽極１０２は、熱流制御用伝熱部１１０を介してステージ１０４上に設置される。また、陽極１０２上に基板１１が設置される。陽極１０２は、熱伝導性が高く融点が高い金属から形成され、例えばモリブデン（熱伝導率１３８Ｗ／ｍ・Ｋ、融点２６２０）等の金属から形成される。炭素系材料を成膜するＣＶＤ装置内において、モリブデンは、鉄族元素などのように表面に無定形炭素の堆積が発生しにくい高融点金属であるため、熱流制御用伝熱部と他の部材との接触面積を成膜過程で変化させることがなく、熱流制御用伝熱部の材料として適している。

40

【００４５】

陰極１０３は、陽極１０２と対向するように設置される。陰極１０３には管路１０３ａが形成されており、この管路１０３ａを水、塩化カルシウム等の冷却液を流して、陰極にスパーク放電の発生点となる堆積物を堆積しない温度（５００以下）まで陰極１０３を冷却する。また、陽極１０２と陰極１０３との間に電圧が印加されると、図１に点線で示

50

すように陽極 102 上に原料ガスの活性種（ラジカル）を含む陽光柱が生じる。

【0046】

熱流制御用伝熱部 110 は、図示するように、陽極 102 とステージ 104 の間に設置される。熱流制御用伝熱部 110 は、陽極 102 の形状に合わせて、内周縁及び外周円が同心円となるような、平面形状が環状の平板である。熱流制御用伝熱部 110 の内周径は、基板 11 の 1 辺の長さより長く、且つ基板 11 の対角を結ぶ線より短い。また熱流制御用伝熱部 110 は、耐熱性に優れ、比較的熱伝導率の高い導電性材料、例えばモリブデンから形成される。詳細に後述するように、成膜装置 100 におけるプラズマ CVD で発生する、ND 膜の形成に寄与する活性種の密度は、陽光柱の中心領域に高く、周辺領域で低い。陽光柱の中心領域が、基板 11 の中心（重心）に位置するように基板 11 を配置させる。このとき、熱流制御用伝熱部 110 が、陽極 102 を介して基板 11 の周辺領域の少なくとも一部と重なって対向するように、具体的には例えば図 2（a）に示すように基板 11 のそれぞれの角部 11a が熱流制御用伝熱部 110 と重なって対向するように基板 11 を設置する。成膜装置 100 は、陽光柱が基板 11 の中心領域のみならず熱流制御用伝熱部 110 と重なっている角部 11a を覆うようにして成膜するよう設定されている。基板 11 の中心から最も遠い領域である角部 11a は、基板 11 の中心に比べて ND 膜の形成に寄与する活性種の密度が低く、基板 11 の中心と同じ温度では、膜質を均一にできない。しかし、熱流制御用伝熱部 110 を設置して、ND 膜の形成に寄与する活性種の密度が低い領域を ND 膜の形成に寄与する活性種の密度が高い領域の膜質に合わせるように、陽極 102 上に載置された基板 11 の周辺領域（熱流制御用伝熱部 110 と重なる角部 11a）から、より熱が逃げやすい構造を設けることにより、基板 11 における ND 膜の形成に寄与する活性種の密度が高い領域と低い領域とで温度勾配を生じさせる。このように基板の中心領域の温度を上げ、周辺領域の温度を下げることで、基板上の活性種密度勾配にあわせて基板温度に勾配をもたせることで、基板の面内で均一な膜質に成膜をすることが可能となる。なお、基板 11 の周縁全てが対向するように熱流制御用伝熱部 110 を配置させても良い。

【0047】

ステージ 104 は、チャンバ 101 内に設置され、熱流制御用伝熱部 110 を介して陽極 102 が上面に設置される。また、ステージ 104 には閉塞された空間 104a が設けられており、空間 104a 内には冷却装置 120 が設けられている。冷却装置 120 の冷却部 201 は、平板部 201a と管状部 201b とを備え、図示しない移動機構により上下に移動可能な構造である。この冷却部 201 の平板部 201a が、ステージ 104 の下面に近接或いは当接することによって、ステージ 104 を冷却し、更に熱流制御用伝熱部 110、陽極 102、基板 11 を冷却する。なお、図示の都合上、図 1 ではステージ 104 の上面は平坦となっているが、より正確にはチャンバ 101 内外の温度差による熱応力と、ステージ 104 を介したチャンバ 101 内の圧力とステージ 104 内の空間 104a の圧力との差のために、図 2 に示すようにステージ 104 の上面は陽極 102 側にせり出した形状になる場合があり、これにともないステージ 104 の下面も陽極 102 側にせり出す形状になる場合もある。

【0048】

冷却装置 120 は、ステージ 104 の空間 104a 内に設けられており、ステージ 104 を介して基板 11 を冷却するための装置である。冷却装置 120 は、図 1 に示すように冷却部 201、水冷装置 201 と、ヘリウム供給源 203 と、流量調節器 204 と、管路 211a、211b、211c、213 を備える。

【0049】

冷却部 201 は平板部 201a と管状部 201b とを備える。冷却部 201 は、銅等の熱伝導率の高い金属で形成される。冷却部 201 は、図示しない移動機構によって上下に移動可能であり、図 4 に模式的に示すように冷媒であるヘリウムガスの吹きつけによる冷却に加え、冷却部 201 がステージ 104 に当接あるいは近接することによって、両者間の熱伝導を向上させることができる。これにより、当接あるいは近接されたステージ 10

10

20

30

40

50



4 がその上部に位置する熱流制御用伝熱部 110 を介して陽極 102 を冷却して、更に陽極 102 が基板 11 を冷却する。

【0050】

また、冷却部 201 の平板部 201a には管路 211b が、管状部 201b には管路 211a, 211c が形成され、管路 211a, 211b, 211c は、それぞれ接続されている。このように冷却された水又は冷却された塩化カルシウム水溶液等の冷却液が管路 211a から、211b に入り、管路 211c より排出されるように循環することによって、冷却部 201 全体を冷やしている。平板部 201a には、図 3(a) 及び (b) に示すように管路 211b が形成されている。管路 211b は、ステージ 104 が均等な温度に冷却されるように、ステージ 104 の上面の形状に合わせて略円状 (弧状) に形成され、且つヘリウム用の管路 213 を中心とした同心円状に複数設けられている。また、管状部 201b を貫くように管路 211a, 211c が形成されており、管路 211a, 211c は、それぞれ水冷装置 202 に接続されている。管路 211c から排出された冷却液は、冷却装置 30 によって再び冷却されて、再び管路 19a に搬送されるように循環される。

10

【0051】

また、冷却部 201 の平板部 201a、管状部 201b の中心には、管路 213 が設けられており、管路 213 と流量調節器 204 とを介して、ヘリウム供給源 203 からヘリウムが放出される。流量調節部 204 は、ヘリウムガス供給源 203 から排出されるヘリウムガスの量を制御するポンプを有し、室温のヘリウムガスの流量を例えば 0 ~ 1 (1/min) に制御できる。ヘリウムガス (熱伝導率が  $150 \times 10^{-3}$  (W/m · K)) は、例えば、窒素ガス (熱伝導率が  $260 \times 10^{-4}$  (W/m · K)) より熱伝導性に優れており、速やかにステージ 104 を冷却することができる。なお、冷気ガスは室温に限らず、カーボンナノウォール 31 を成膜する際の基板 11 の加熱温度より低ければこれに限らない。また冷気ガスの放出は、冷却部 201 の平板部 201a がステージ 104 に当接する直前であっても、冷却部 201 の平板部 201a がステージ 104 に当接時であっても、冷却部 201 の平板部 201a がステージ 104 の当接する直後であってもよい。なお、ヘリウムに窒素を混合させても良い。

20

【0052】

分光輝度計 107 は、プラズマ放射の発光スペクトルから相対的な活性種密度分布を評価するために用いられる。分光輝度計 107 は、基板 11 からの放射の影響をできるだけ受けないような角度、つまり、基板 11 の上面の面方向に対して平行な角度に設定されている。また、評価される CH の相対密度は基板 11 の上面の法線方向にも勾配をもつことが当然であると考えられるため、基板 11 の上面にできるだけ近いプラズマからの光、より好ましくは基板 11 の上面から 1 mm 上の位置のプラズマからの光を測定している。

30

【0053】

分光輝度計 108 は、基板 11 からの熱放射を測定するための分光輝度計であって、チャンバに設けられた窓 101b を介して基板 11 の上面と面方向に対して所定の角度 (例えば  $15^\circ$ ) で基板 11 の上面を捉えることによって基板 11 の温度を測定する。本実施形態では、基板の放射能変化を温度と放射率に自由度を持たせたプランクの放射式と、プランク放射が計測誤差以下の温度のときに分光輝度計 108 で測定したスペクトルを線形結合した式を、両者が重畳している成膜過程時の基板からの放射光に対して、非線形最小自乗法によりフィッティングを行い、基板温度ならびに放射率を同時に評価する。この温度測定方法によれば、成膜過程における基板温度の逐次計測できるので、基板温度情報をフィードバックして基板の成膜を制御することが可能である。具体的には、(1) 予め基板温度のノイズとなるプラズマ放射を測定するために、分光輝度計 108 によるプラズマ放射のスペクトルの計測処理と、(2) フィッティングに要する波長領域の選定処理と、(3) プラズマ放射スペクトルの決定処理と、(4) プランクの放射則による理論式とプラズマ放射のスペクトルの線形結合させた式を非線形最小自乗法によって測定スペクトルにフィッティングさせるフィッティング処理の四処理を含んで、基板温度と基板の放射率

40

50

の評価を行う。

【 0 0 5 4 】

次に、成膜処理について説明する。

【 0 0 5 5 】

まず、例えばニッケル板を基板 1 1 として切り出し、エタノール又はアセトンにより脱脂・超音波洗浄を十分に行う。

【 0 0 5 6 】

この基板 1 1 を図 1 に例示する構成の成膜装置 1 0 0 の陽極 1 0 2 上に載置する。基板 1 1 の載置が完了すると、次に、チャンバ 1 0 1 内を排気装置 1 0 6 を用いて減圧し、続いて、ガス供給用の管路 1 0 5 a から水素ガスとメタン等の組成中に炭素を含有する化合物のガス（炭素含有化合物）とを導入する。

10

【 0 0 5 7 】

原料ガス中の組成中に炭素を含有する化合物のガスは、全体の 3 v o l % ~ 3 0 v o l % の範囲内にあることが望ましい。例えば、メタンの流量を 5 0 s c c m、水素の流量を 5 0 0 s c c m とし、全体の圧力を 0 . 0 5 ~ 1 . 5 a t m、好ましくは 0 . 0 7 ~ 0 . 1 a t m にする。また、陽極 1 0 2 と陰極 1 0 3 との間に直流電源を印加し、プラズマを発生させ、プラズマ状態及び基板 1 1 の温度を制御する。

【 0 0 5 8 】

カーボンナノウォール 3 1 の成膜時には、基板 1 1 のカーボンナノウォール 3 1 が成膜される箇所の温度を 9 0 0 ~ 1 1 0 0 で所定時間の成膜を行う。この温度は前述の手法に基づいて、分光輝度計 1 0 8 により測定されたスペクトルから評価されている。このとき、冷却装置 1 2 0 の冷却部 2 0 1 は、陽極 1 0 2 の温度に影響がないように十分離間されている。

20

【 0 0 5 9 】

下地となるカーボンナノウォール 3 1 が十分成膜されたら、引き続きガス雰囲気を変えることなく連続したまま、プラズマにより加熱された陽極 1 0 2 よりも遙かに低い温度の冷却装置 1 2 0 の冷却部 2 0 1 を、例えば 1 0 0 m m 上昇させてステージ 1 0 4 に近接或いは当接させて陽極 1 0 2 を冷却する。このとき、基板 1 1 が載置された陽極 1 0 2 は、熱流制御用伝熱部 1 1 0 を介してステージ 1 0 4 上に設置されているため、基板 1 1 及び陽極 1 0 2 の熱は熱流制御用伝熱部 1 1 0 を介してステージ 1 0 4 に伝達する。

30

【 0 0 6 0 】

これにより、陽極 1 0 2 上に載置された基板 1 1 を冷却させ、基板 1 1 の表面が、カーボンナノウォールの成膜時より 1 0 以上低い複数のダイヤモンド微粒子の成膜適正温度にまで急冷する。なお、プラズマを安定に維持するためにも、冷却装置の冷却部を近接或いは当接させるタイミングにおいて、陽極及び陰極の印加電圧又は印加電流値はあまり変えないことが好ましい。

【 0 0 6 1 】

基板 1 1 が一気に冷えたために、カーボンナノウォール 3 1 の成長が抑制されると、カーボンナノウォール 3 1 上に粒径が 5 n m ~ 1 0 n m 程度の複数のダイヤモンド微粒子 3 2 a が成長を開始し、やがてカーボンナノウォール 3 1 の成長に代わってダイヤモンド微粒子 3 2 a の成長が支配的になる。そして、ダイヤモンド微粒子 3 2 a の塊状体が層構造をなす微結晶ダイヤモンド膜 3 2 が形成されるとともに、ダイヤモンド微粒子 3 2 a の塊状体が形成されていない領域、つまり図 5 に示すようなダイヤモンド微粒子 3 2 a の塊状体間に位置する隙間に、カーボンナノウォール 3 1 の表面が変形した針状炭素棒 3 3 が成長し、その先端部が微結晶ダイヤモンド膜 3 2 の表面より突出するように形成される。カーボンナノウォール 3 1 の発生点は主にカーボンナノウォール 3 1 の表面であるが、それ以外にも発生することがある。しかしながら、後述するようにカーボンナノウォール 3 1 から成長している針状炭素棒 3 3 の方が、内部までグラファイト層の芯がつまっているために機械的強度が大きく、かつ電界集中しやすい棒状構造なので針状炭素棒 3 3 の先端から安定して電子放出することができる。

40

50

## 【 0 0 6 2 】

この際、基板 1 1 の周辺部を冷却する環状の熱流制御用伝熱部 1 1 0 を設置することにより、熱流制御用伝熱部 1 1 0 を設置しない構成と比較して、基板 1 1 内に基板中心と周辺部で、冷却部 2 0 1 或いは載置台が接続されるチャンバへまでの熱抵抗に変化をつけることで基板上の温度分布を操作することができる。陽極 1 0 2 において、基板 1 1 の中央部、つまり、N D 膜の形成に寄与する活性種の密度が高い部分に対向する対向面領域の裏側の面領域では、熱流制御用伝熱部 1 1 0 がなく、この裏側の面領域と載置台 1 0 4 との間には気体しか存在しない。気体は熱伝導性が悪いので、基板 1 1 の中央部の熱の大部分は、基板 1 1 の中央部から最も遠い領域である角部 1 1 a に伝わって熱流制御用伝熱部 1 1 0 を介して載置台に伝搬されることになる。これに対して、陽極 1 0 2 において、基板 1 1 の中央部から最も遠い領域である角部 1 1 a、つまり、基板 1 1 の中央部に比べて N D 膜の形成に寄与する活性種の密度が低い部分に対向する対向面領域の裏側の面領域では、固体、つまり、気体より熱伝導率の高い熱流制御用伝熱部 1 1 0 が存在するため、基板 1 1 の角部 1 1 a と載置台 1 0 4 との間の熱抵抗は、基板 1 1 の中央部と載置台 1 0 4 との間の熱抵抗より小さい。

10

## 【 0 0 6 3 】

なお、この成膜に用いられる温度計測の手法では放射率も基板温度と同時に評価される。この放射率はガラスの透過率等によっても影響を受けるため相対値としての値ではあるが、本実施形態では下地膜がカーボンナノウォールであり、十分に成長したカーボンナノウォールの放射率が 1 であることから、カーボンナノウォールの成長により相対的な放射率がプラトーに達したときの値を 1 とすることで、その上にダイヤモンド微粒子が形成されていく途上の正確な放射率を評価することができる。

20

## 【 0 0 6 4 】

成膜の終了段階では、陽極 1 0 2 と陰極 1 0 3 との間の電圧の印加を停止し、続いて、原料ガスの供給を停止し、パージガスとして窒素ガスをチャンバ 1 0 1 内に供給して常圧に復帰した後、常温に戻った状態で基板 3 1 を取り出す。

## 【 0 0 6 5 】

本発明では、基板の中央部、つまり、N D 膜の形成に寄与する活性種の密度が高い部分に接する領域には重ならないような中空構造とし、且つ基板の周辺部、つまり、N D 膜の形成に寄与する活性種の密度が低い部分に接する領域には重なるようなリング状の熱流制御用伝熱部を備えることによって、基板の面内の温度勾配を操作することができる。例えば、図 6 に示すように、冷却リングを備えない構成では、プラズマから与えられるエネルギーの最も大きい基板（電極）の中央付近は、最も熱が逃げやすいため、結果として基板面は全体的に比較的均一な温度となる。このとき陽極からステージに流れる熱流は主に中心付近で陽極の中心からステージへと向かうよう（図 6 に示す下方向）流れ、基板面に平行な方向（図 6 に示す横方向）に生ずる熱流は少ない。これに対し、熱流制御用伝熱部を備える本実施形態の構成では、図 7 に示すように熱は電極の中心部より、電極の周辺部からステージへと伝わりやすい。これにより、基板、電極は中心から周辺部へ温度勾配が、熱流制御用伝熱部 1 1 0 を使用しない場合に比べて大きくなる。このように熱流制御用伝熱部 1 1 0 の形状や大きさを変化させることで、陽光柱内でナノダイヤモンド膜を形成する際に寄与する活性種が多く存在する領域である基板中心領域の基板温度と、活性種濃度が中心より低い周辺領域における基板温度を活性種の密度に応じて調節することが可能となり、中心領域と周辺領域とで均一な膜質の膜を成膜することができる。

30

40

## 【 0 0 6 6 】

また、一般に C V D 法による成膜において膜の均一性を向上させるために行われる方法としては、成長過程で基板を回転させる、電極形状を変化させる、基板温度を均一にする等がある。基板を回転させる方法では、回転軸に対する径方向への成膜ムラについては、均一とすることが難しい問題がある。また、回転させるため、成膜面積が大きくなると、装置も大型化する問題がある。次に、電極形状を変化させる構成では、電極が単純な形状ではなくなるために、電界強度の大きくなる電極近傍で電界集中が生じやすくなり、成膜

50

を乱すコロナ放電やアーク放電などが発生しやすくなる問題がある。また、基板温度を均一にさせる方法では、通常のMD膜の場合にはこのような方法で成膜エリアが広がることが期待できたが、ND成膜などのように、プラズマ中の活性種密度分布の影響を大きく受ける成膜では、基板温度を均一にすることは帰って均一成膜エリアを減少させることになる。

#### 【0067】

これに対し、本願発明の成膜装置では、熱流制御用伝熱部を設けることにより、ND成膜に寄与する活性種の密度が高い基板中心領域と、基板中心領域よりも成膜に寄与する活性種の密度が低い基板周辺領域と、の膜質を均等にするために、基板周辺領域から冷却部或いは載置台が接続されるチャンバまでの熱抵抗を、基板中心領域から冷却部或いは載置台が接続されるチャンバまでの熱抵抗に比べて小さくして、基板内に中心領域から周辺領域への熱流を生じさせ、容易に活性種密度分布に応じて基板温度に勾配を生じさせることができ、基板面内に良好な均一性を備える膜を形成することができる。上述したように本願発明の構成では、基板を回転させたりすることがないため装置が複雑化せず、また、電極の形状を変化させないためプラズマの発生も容易である。

10

#### 【0068】

このように、本実施形態の成膜装置及び成膜方法によれば、良好な面内均一性を有する膜を形成することが可能である。

#### 【0069】

(実施例)

20

以下、上述した成膜装置によって電子放出膜のCNW、ND膜の2種類の膜を成膜した例を示す。

#### 【0070】

本実施例では、モリブデン製、半径140mm、厚み8mmの陽極及び陰極を用い、電極間距離は60mmとした。熱流制御用伝熱部として、モリブデン製のリングを用いた。熱流制御用伝熱部の外径は102mm、内径67mm、厚さ2mmであった。また、モリブデンの熱伝導率は138W/(m/K)である。基板として、一辺が30mm、厚み0.7mmの正方形のシリコンウエハ(抵抗率0.1cm以下)4枚を用いた。なお、陽極102の中心(基板の中心)から基板の角部11aの先端までは42mmである。本実施例では、それぞれの基板のエッジが陽極を介して熱流制御用伝熱部と対向するように配置した。原料ガスとして、H<sub>2</sub>を500sccm、CH<sub>4</sub>を55sccm、Arを50sccmでチャンバ内に導入した。また、チャンバ内の圧力は60Torrとし、電流をDC12Aとした。また、冷却装置内では冷却液として、水温19℃の水を用い20L/minで流した。また吹き付ける冷却気体としてヘリウムは50sccm導入した。基板中央から分光輝度計108までの距離は60cmとした。

30

#### 【0071】

まず、前処理として上述したように脱脂・超音波洗浄を基板に施した。この基板を上述した実施形態の構成の成膜装置内の陽極上に載置し、真空状態から流量500sccmで水素を導入し、プラズマを生成させた。そのときの冷却装置の冷却部は、ステージ背面から30mm以上離れた位置に保持した。その後、圧力上昇と共に電流を増加し、基板温度が800℃になったところでCH<sub>4</sub>を流量50sccm(CH<sub>4</sub>濃度11%)で追加投入した。その後も印加電力を増加させ、全圧60Torr、電流12Aになったところで条件を固定し、その時点をもって成膜の開始時間とした。

40

#### 【0072】

図8は、分光輝度計108によって測定されたスペクトルから算出された基板の表面の温度である。図8に示すように上述の成膜条件で2時間保持することでCNWを成膜した。次に、基板を載置された陽極電極を、冷却プレート(冷却部201の平板部201a)と電極ステージ間の間隔を1mmに近づけ、その間隙にHeガスを導入し続けることで基板近傍の環境をナノダイヤモンド成長領域に変化させND膜を成膜した。Heガス流量は電極中心にあたる部分の基板温度が980℃となるようにフィードバック制御を行った。

50

この状態を 2 時間保持することで C N W 上に N D 層を成膜した。

【 0 0 7 3 】

なお、基板温度の測定は、図 9 に示す測定点 A , B において、上述するような分光輝度計 1 0 8 を用いた基板温度解析を行った。また、N D 膜を成膜する際の基板温度のフィードバックは測定点 A の温度を基準にして行った。図 9 に示すように測定点 A は陽極 1 0 2 の中心 ( 基板の中心 ) に位置し、測定点 B は基板の角部 1 1 a の先端から x 方向及び y 方向に、それぞれ 6 m m 内側の点とした。

【 0 0 7 4 】

また、下記の方法で N D 膜の形成に寄与する C H ラジカルのプロファイルをプラズマの発光スペクトルから評価した。

【 0 0 7 5 】

まず、プラズマの計測は図 1 0 に示すように陽光柱が発生している状態で、基板中心から x 方向に、電極面に対して水平な方向から、基板の約 1 m m 上のプラズマから放射される光をチャンバに設けられた窓の石英ガラスを介して電極中心から 6 0 c m 離れた位置から分光輝度計 1 0 7 により行った。また、この測定は、図 1 1 に示すように電極の中心軸から x 軸方向に  $x_i$  にあり、基板の上面から 1 m m 上の空間にあるプラズマからの放射スペクトルを、分光輝度計 1 0 7 により、焦点を電極中央に合わせた状態で測定した。この測定を、分光輝度計 1 0 7 を x 軸に沿って 6 m m ずつ平行移動させながら行い、各々の位置での線スペクトルの放射輝度データ群  $L(x_i)$  を評価した。

【 0 0 7 6 】

次に、測定スペクトルから、連続スペクトルによる寄与を差分した後に、スペクトルを積分 ( C H ラジカルでは図 1 2 に示すスペクトルの斜線部を積分 ) して線スペクトルの放射輝度を求めた。この放射輝度測データ群  $L(x_i)$  を図 1 3 に示すようにプロットし、下記に示す数式 1 をフィッティングさせて、定数 A ~ E を求めて関数  $L_f(x)$  の形を得た。ただし、 $L_f(R) = 0$  となる正の最小値 R をもとめ、 $L_f(x)$  は  $x > R$  の領域で 0 と仮定する。

【 0 0 7 7 】

【数 1】

$$L_f(x) = A + Bx + Cx^2 + Dx^3 + Ex^4$$

【 0 0 7 8 】

なお、 $x < R$  のときは数式 1 となる。

ただし  $x > R$  のときは  $L_f(x) = 0$  となる。

【 0 0 7 9 】

また、数式 1 の A ~ E は下記の通りである。

A : 0 . 1 9 0 6 3

B : 0 . 0 0 0 2 8

C : - 0 . 0 0 0 1 1

D : 2 . 4 9 2 9  $\times 10^{-6}$

E : - 2 . 4 4 6 5  $\times 10^{-8}$

【 0 0 8 0 】

次に、プラズマは同心円状に広がっていると仮定して、上述した  $L_f(x)$  を用い、アーベル変換より中心から r の距離にあるプラズマからの放出係数  $(r)$  を下記の数式 2 によって計算した。また、この結果を図 1 4 に示す。

【 0 0 8 1 】

10

20

30

40

【数 2】

$$\varepsilon(r) = -\frac{1}{\pi} \int_r^\infty \frac{L_f(x) - L_f(r)}{(x^2 - r^2)^{3/2}} x dx$$

【0082】

また、発光種の絶対数密度は、下記の数式 3 に示すようにスペクトル線の放出係数 ( $r$ ) に比例する。なお、下記の数式 3 において、 $N_2$  は上準位分子数密度、 $\varepsilon$  はスペクトル線放出係数、 $h\nu$  は光子エネルギー、 $A_{2n}$  は自然放射係数である。

10

【0083】

【数 3】

$$N_2(r) = 4\pi / (h\nu A_{2n}) \times \varepsilon(r)$$

【0084】

ある輝線スペクトルについて自然放射係数、光子エネルギーは一定であるため、基板位置 0 mm (基板中心) と 42 mm (基板端部) とで分子数密度を求めることによって、下記の数式 4 に示すように放出係数の比を求めた。これにより基板の端部 (の直上) の CH ラジカル密度は基板中央に比べて 72 % であることがわかる。

20

【0085】

【数 4】

$$N_2(42)/N_2(0) = \varepsilon(42)/\varepsilon(0) = 0.72$$

【0086】

次に、本実施例の条件によって成膜した膜について評価した。

30

まず、電子放出膜は、図 5 に模式的に示すように曲面をなす花弁状 (扇状) の複数のグラファイト構造の炭素薄片が起立しながら互いにランダムな方向に繋がりあっているカーボンナノウォール (CNW) と、CNW 上に連続して堆積された、複数の微結晶ダイヤモンドを含む層である微結晶ダイヤモンド膜 (炭素膜) と、微結晶ダイヤモンド膜の表面から突き出ている針状の針状炭素棒と、を有する。

【0087】

微結晶ダイヤモンド膜が成膜される前の CNW 31 の表面 (図 5 に示す CNW 31 と微結晶ダイヤモンド膜との境界面に相当する面) を走査型電子顕微鏡によって走査した画像を図 15 に示す。また、CNW の X 線回折パターンを図 16 に、波長 = 532 nm のレーザ光によるラマン分光スペクトルを図 17 に示す。図 15 に示すように、CNW は、曲面をなす花弁状 (扇状) の複数の炭素薄片が起立しながら互いにランダムな方向に繋がりあっている。CNW は、1 nm ~ 500 nm の厚さである。また、図 16 に示す X 線回折パターンから、グラファイトの面が確認される。更にラマン分光スペクトルを示す図 17 から、CNW は sp<sup>2</sup> 結合を有することが分かる。また、CNW の炭素薄片は、1580 cm<sup>-1</sup> 付近のグラファイトの炭素 - 炭素結合の六角格子内での炭素原子の振動に起因する半値幅が 50 cm<sup>-1</sup> 未満の G バンドのピークと、1350 cm<sup>-1</sup> 付近の格子欠陥をともなうグラファイトにみられる D バンドのピーク以外にピークがほとんど見られないことから、緻密で純度の高い sp<sup>2</sup> 結合のグラファイトからなるといえる。これにより、CNW の各炭素薄片は、格子間隔が 0.34 nm の数層 ~ 数十層のグラフェンシートを含むことが分かる。グラフェンシートは、sp<sup>2</sup> 結合を有し、導電性を示す。従って、CNW は導電性

40

50

を示す。

【 0 0 8 8 】

また、図 5 に模式的に示すように、C N Wからは針状炭素棒が成長している。また、針状炭素棒の周囲には微結晶ダイヤモンド膜のダイヤモンド微粒子が配置している。このように針状炭素棒がC N Wから成長することによって、針状炭素棒とC N Wとが連続しているので、導体であるC N Wから針状炭素棒に効率よく電子が供給され、針状炭素棒から良好に電子が放出される。

【 0 0 8 9 】

次に、微結晶ダイヤモンド膜（炭素膜）の表面を走査型電子顕微鏡によって上面から走査した画像を図 1 8 に示し、断面を走査した画像を図 1 9 に示す。また、C N W上に形成された微結晶ダイヤモンド膜のX線回折パターンを図 2 0 に、波長 = 5 3 2 n mのレーザ光によるラマン分光スペクトルを図 2 1 に示す。なお、微結晶ダイヤモンド膜は、純粋なグラファイトとダイヤモンド粒子だけでなく、s p 2 と s p 3 の両方の結合をもつ中間的な相が確認され、これらの複合体を有する膜であるため、炭素膜と称するのが正確ではあるが、本実施形態では説明の便宜上微結晶ダイヤモンド膜と称する。

【 0 0 9 0 】

微結晶ダイヤモンド膜は、粒径が5 n m ~ 1 0 n mのs p 3 結合の複数のダイヤモンド微粒子を含んだ層構造であり、その表面には、図 1 8 に示すようにダイヤモンド微粒子が数十から数百個程度集まり、笹葉のような組織が形成されている。そして、このような微結晶ダイヤモンド膜では、図 1 8 及び図 1 9 に示すように表面に笹葉が複数集まって、表面が略円形状の密集した複数の塊状体となってC N Wを覆っている。微結晶ダイヤモンド膜の塊状体の径は1 μ m ~ 5 μ m程度であり、C N W上を覆っている程度に成長していることが望ましい。微結晶ダイヤモンド膜の表面は、下地となっているC N Wの表面より起伏が少なく比較的平滑になっている。また、この微結晶ダイヤモンド膜の各塊状体の界面（粒界）は、図に示すように、隙間が形成されている。微結晶ダイヤモンド膜が成長していく過程で、微結晶ダイヤモンド膜3 2 が立体障害となって、その下で成長し続けようとするC N Wに応力が加わった結果、C N Wの一部が針状に成長し、この隙間から突出した針状炭素棒となっている。したがって、微結晶ダイヤモンド膜及び微結晶ダイヤモンド膜の塊状体間の隙間は、C N Wの成長を変質して多量の針状炭素棒を形成させる効果を持っている。

【 0 0 9 1 】

微結晶ダイヤモンド膜におけるX線回折パターンを調べると、図 2 0 に示すように、ダイヤモンド結晶の顕著なピークを有している。このような鋭敏なピークはダイヤモンドライクカーボンのような非晶質相では見られないことから結晶性ダイヤモンドが製造されていることが確認できる。また上記X線回折パターンでは、ダイヤモンドのピーク以外にも、グラファイトのピークもわずかに観察された。このことから、微結晶ダイヤモンド膜の主表面には、ダイヤモンドのみではなく、針状炭素棒や後述するs p 2 結合が支配的な相等の結晶性のあるグラファイトが存在し、微結晶ダイヤモンド膜の表面は、完全な絶縁体ではなく針状炭素棒が導通する程度に導電性を示しているために電子放出特性に優れていることが判る。

【 0 0 9 2 】

図 2 1 は、波長 = 5 3 2 n mのレーザ光によるラマン分光測定を行ったものである。実線で示すスペクトルは、微結晶ダイヤモンド膜の複数のダイヤモンド微粒子の集合体とs p 2 結合が支配的な相のラマンスペクトルを7 5 0 c m<sup>-1</sup> ~ 2 0 0 0 c m<sup>-1</sup>の部分を抜き出し、抜き出した端部近傍を結ぶ線をベースラインとしてスペクトルからベースライン分の数値を取り除いたものである。

【 0 0 9 3 】

次いでポジションの初期値1 1 4 0 c m<sup>-1</sup>、1 3 3 0 c m<sup>-1</sup>、1 3 3 3 c m<sup>-1</sup>、1 5 2 0 c m<sup>-1</sup>、1 5 8 0 c m<sup>-1</sup>として擬Voigt型関数を置き、各々のピーク位置、ピーク高さ、線幅に自由度を持たせた非線形最小二乗法により、ピークを重ね合わせたプロファイル

が実測スペクトルに合うようにフィットさせた。この結果、図 2 1 中で示されるように、実測スペクトルにほぼ一致するプロファイルが得られた。

【 0 0 9 4 】

ここでは、 $1140\text{ cm}^{-1}$  付近に C N W の信号には見られなかった信号が見られる。これは、C V D など で 合成されるダイヤモンドに見られるピークで、C - C の結合角結合長さが  $sp^3$  に近い構造を持ち、かつ結晶（あるいはクラスター）がナノオーダーサイズの相に由来するピークとみなされている。また、この図 2 1 から線幅の広いグラファイトの D バンドピーク（ $1355\text{ cm}^{-1}$ ）に隠れて、 $1333\text{ cm}^{-1}$  にもピークが存在することが示唆されている。これは可視光によるラマン分光測定ではグラファイトに比べて  $1/20$  以下の感度しか持たないダイヤモンドに由来するピークと考えられる。このことから、図 2 1 のラマンスペクトルはダイヤモンド組成が支配的な結晶性のダイヤモンド微粒子からなる ND 層に起因することが考えられる。

10

【 0 0 9 5 】

次に、図 2 2 ( a ) に 上 述 し た 条 件 で 比 較 例 と し て 熱 流 制 御 用 伝 熱 部 を 用 い ず に C N W 及び ND 膜を成膜した場合の ND 膜の成膜終了時の測定点 A 及び測定点 B の温度を示す表を示す。また、図 2 2 ( b ) に、上述した比較例の条件で熱流制御用伝熱部を省略して ND 膜を成膜した電界放出型電極と蛍光板との間に電圧を印加することで電子放出を起こし、その電子線照射によって発光した蛍光板の発光を観察した画像を示す。更に、図 2 3 ( a ) に 図 2 2 ( b ) の 測 定 点 A の 断 面 の S E M ( Scanning Electron Microscope ) 写 真 を、図 2 3 ( b ) に 図 2 2 ( b ) の 測 定 点 B の S E M 写 真 を 示 す。な お、図 2 2 ( b ) で は、電子放出膜と蛍光板との間に印加される電圧はパルス電圧であり、印加条件として、電極間距離を  $4.4\text{ mm}$ 、ピーク電圧を  $5\text{ kV}$ 、繰り返し速度を  $500\text{ Hz}$ 、デューティ比を  $0.5\%$  とした。

20

【 0 0 9 6 】

図 2 2 ( a ) に 示 す よ う に、熱流制御用伝熱部を適用することなく成膜した場合、成膜終了段階の測定点 A の温度は  $980$  であり、測定点 B の温度は  $963$  である。つまり、基板の中心と基板の角部の先端との温度差は  $17$  である。また基板の測定点 A B 間の温度勾配は  $7 / \text{cm}$  であった。また、図 2 2 ( b ) に 示 す よ う に、中心領域では電子放出が生じておらず、電子放出の均一な特性が得られていない。また、図 2 3 ( a ) 及び 2 3 ( b ) に 示 す よ う に、測定点 A では表面の凹凸が、測定点 B と比較して少ないことがわかった。また、プローブ式表面粗さ計で測定した結果、測定点 A の表面粗さは、 $43\text{ nm Ra}$  であった。また、膜表面の測定点に電極として金 ( Au ) を  $5\text{ mm}$  で蒸着し、2 端子法により測定を行ったところ、測定点 A の電気抵抗率は  $7\text{ k }\Omega/\text{m}$  であった。なお、この電気抵抗率の導出する際は、基板、C N W の電気抵抗が ND 膜の電気抵抗に対して無視できるくらい低いとして、ND 膜の厚さと電極面積から算出した。また、同様に測定した結果測定点 B の表面粗さは、 $91\text{ nm Ra}$  であり、電気抵抗率は  $4\text{ k }\Omega/\text{m}$  であった。このように、表面粗さには約  $50\text{ nm Ra}$  の差があり、抵抗率についても約  $3\text{ k }\Omega/\text{m}$  の差がある。蛍光から観察される電子放出についても、中心ではほとんど見られず、周辺領域では良好に電子が放出されていることが明らかである。このように熱流制御用伝熱部を用いない構成では、測定点 A と測定点 B とは電気的特性について、大きく差があることがわかった。

30

40

【 0 0 9 7 】

これに対し、本発明の実施形態にかかる熱流制御用伝熱部を用いて、上述した条件で C N W 及び ND 膜を成膜した場合の ND 膜の成膜終了時の測定点 A 及び測定点 B の温度を図 2 4 ( a ) に示す。また、図 2 4 ( b ) に、上述した条件で C N W 及び ND 膜を成膜した電界放出型電極の電子放出を示す。図 2 5 ( a ) 及び図 2 5 ( b ) はそれぞれ図 2 4 ( b ) における測定点 A、測定点 B の断面の S E M 写真である。図 2 4 ( b ) に 示 す 測 定 点 A の 位 置 は、図 2 2 ( b ) に 示 す 測 定 点 A の 位 置 に 一 致 し て お り、且 つ 図 2 に 示 す 基 板 1 1 の中心、つまり成膜中の陽光柱の中心領域に重なる部分であり、熱流制御用伝熱部 1 1 0 と重ならない位置である。図 2 4 ( b ) に 示 す 測 定 点 B の 位 置 は、図 2 2 ( b ) に 示 す 測

50



定点Bの位置に一致しており、且つ図2に示す基板11の角部11aに相当する位置であって、成膜中の陽光柱における周辺領域に重なる部分であり、熱流制御用伝熱部110と重なる位置である。図25(a)及び25(b)から明らかなように、本実施形態の熱流制御用伝熱部を用いた場合、成膜終了段階の測定点Aの温度は980であり、測定点Bの温度は952であった。つまり、基板の中心と端部との温度差は28であり、測定点A・B間の温度勾配は12 / cmであった。上述したように熱流制御用伝熱部を省略した構成ではA点とB点での温度差が17であったため、熱流制御用伝熱部を設けることでさらに10の温度差を生じさせることができた。

【0098】

また、図24(b)に示すように、熱流制御用伝熱部を設けた構成では、中心領域でもほぼ均一に電子放出が生じており、電極全体をみても電子放出がほぼ均等に生じていることが分かる。また、図25(a)及び25(b)に示すように、測定点Aでは表面の凹凸が、測定点Bと比較すると少ないが、熱流制御用伝熱部を省略した構成と比較してその差は小さいことがわかった。また、熱流制御用伝熱部を省略した構成と同様の方法で測定したところ、測定点Aの表面粗さは81 nm R<sub>a</sub>であり、測定点Aの電気抵抗率は4 k $\Omega$  / mであった。また、測定点Bの表面粗さは、111 nm R<sub>a</sub>であり、電気抵抗率は4 k $\Omega$  / mであった。このように、本実施形態のように熱流制御用伝熱部を設けることによって、測定点AとBにおける電子放出をほぼ均等に生じさせることができ、電気抵抗率もほぼ同じとすることができることがわかった。このように本実施形態の構成の熱流制御用伝熱部を用いることによって基板面内において電気的特性が比較的均一な膜を成膜することが可能となる。

【0099】

また、図14に示すようにCHの分布状態から考えて、本実施例の条件における活性種(CH)の分布では、基板中心から、5 mmの範囲では活性種の密度に大きな差はなく、5 mmを超えた範囲で、減少がみられた。本実施例では基板の角部の先端に相当する43 mmでは中心領域と比較して73%程度の活性種密度であったため、基板内に温度勾配を設けることで、より均一な成膜ができたと考えられる。

【0100】

本発明は、上記実施形態に限定されず、種々の変形が可能である。

熱流制御用伝熱部は、陽極と載置台との間に設置される構成を例に挙げて説明したが、これに限られず、基板と陽極との間に設置することも可能である。

【0101】

上述した実施形態では、熱流制御用伝熱部が中空のリング状に形成される場合を例に挙げたがこれに限られない。例えば、図26に示すように熱流制御用伝熱部210を円盤状に形成し、成膜に寄与する活性種の密度が高い領域となる中心領域210bを熱伝導率の低い材料、例えばAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>から形成し、成膜に寄与する活性種の密度が低い領域となる周辺領域210aを中心領域と比較して熱伝導率の高い材料、例えばCuから形成することも可能である。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の熱伝導率は20 W / (m $\cdot$ K)であり、Cuの熱伝導率は350 W / (m $\cdot$ K)であるため、熱はCuからなる周辺領域から、より載置台に伝達する。これにより、上述した実施形態と同様に、基板の中心から周辺方向への熱流を生じさせ、基板内に温度勾配を生じさせることができる。なお、2種類の材料だけでなく3つ以上の材料を組み合わせ、基板の中心から周辺方向への熱流を生じさせ、基板内に温度勾配を生じさせても良い。このとき、周辺領域210aと中心領域210bとは離間していてもよい。

【0102】

また図27のように、ステージ104は、中央部が凹んでいる凹部104x及び凹部104xの周囲を囲むように突出している熱流制御用伝熱部104yを有してもよい。熱流制御用伝熱部104yはリング状であり、角部11aと重なっている。陽極102において、ND膜の形成に寄与する活性種の密度が高い基板11の中央部に対応する部分の裏側は凹部104xに対向し、凹部104xとの間に空隙があるため、基板11の中央部と凹

部 1 0 4 x との間の熱抵抗が高い。これに対して、陽極 1 0 2 において、N D 膜の形成に寄与する活性種の密度が低い基板 1 1 の角部 1 1 a に対応する部分の裏側は、ステージ 1 0 4 の熱流制御用伝熱部 1 0 4 y に接しているため、基板 1 1 の角部 1 1 a と熱流制御用伝熱部 1 0 4 y との間の熱抵抗は低い。このように、ステージ 1 0 4 の一部が熱制御用伝熱部 1 0 4 y とすることによっても同様の効果を得ることができる。

【 0 1 0 3 】

また、基板 1 1 は、ニッケル以外でも希土類、銅、銀、金、白金、アルミニウムのうち少なくともいずれか一種を含んでもよい。

また、原料ガスである水素ガスと炭素含有化合物の混合比も、適宜選択的に変更可能である。

10

【 0 1 0 4 】

さらに、上記実施形態では、電子放出型電極を形成したが、他の電子部品を連続的なプラズマ C V D で形成する場合にも適用でき、膜質の異なる複合膜を連続的に形成する場合等に有効である。

【 0 1 0 5 】

また、冷気ガスの冷却能力を十分に確保できる場合には、冷却部 2 0 1 の平板部 2 0 1 a を完全にステージ 1 0 4 に全体を当接させるよりも、冷却部 2 0 1 の平板部 2 0 1 a の一部を当接するとともに他部を当接しない程度に接近させて、或いは平板部 2 0 1 a 全体を当接しない程度に接近させて陽極 1 0 2 を冷却するほうが好ましい。

また上記実施形態では、陽光柱が接する基板面が円形であったので熱流制御用伝熱部が円形のリング状としたが、陽光柱の形状が円形以外であれば当該陽光柱の形状に合わせればよい。このとき熱流制御用伝熱部は、中空のリング状でもよいし、内側を熱伝導度の低い材料で形成し、熱伝導度の高い材料で形成してもよい。

20

【図面の簡単な説明】

【 0 1 0 6 】

【図 1】本発明の実施形態に係る成膜装置の構成例を模式的に示す図である。

【図 2】( a ) は、成膜装置の熱流制御用伝熱部の構成例を示す平面図である。( b ) は、熱流制御用伝熱部の構成例を示す断面図である。

【図 3】( a ) は、冷却装置の構成例を説明する平面図である。( b ) は、冷却装置の構成例を示す断面図である。

30

【図 4】冷却装置の冷却部をステージに当接させた状態を示す図である。

【図 5】本実施形態の成膜方法及び成膜装置によって成膜される電界放出型電極を模式的に示す断面図である。

【図 6】本実施形態の熱流制御用伝熱部を省略した構成における、基板近傍の熱流を模式的に示す図である。

【図 7】本実施形態における、基板近傍の熱流を模式的に示す図である。

【図 8】電子放出膜を成膜する際の温度変化を示す図である。

【図 9】実施例における陽極、基板、及び熱流制御用伝熱部の配置と、測定点を示す図である。

【図 1 0】本実施例における陽光柱と分光輝度計によるスキャン方向を示す写真である。

40

【図 1 1】本実施例における陽光柱と分光輝度計によるスキャン方向を模式的に示す図である。

【図 1 2】プラズマのスペクトルを示す図である。

【図 1 3】基板の中心からの距離と放射輝度の関係を示す図である。

【図 1 4】基板の中心からの距離とスペクトル線放出係数の関係を示す図である。

【図 1 5】カーボンナノウォールの表面を走査型電子顕微鏡で走査した画像である。

【図 1 6】カーボンナノウォールの X 線回折パターンを示す図である。

【図 1 7】カーボンナノウォールのラマン分光スペクトルを示す図である。

【図 1 8】ナノダイヤモンド膜（炭素膜）の表面を走査型電子顕微鏡によって走査した画像である。

50

【図 19】ナノダイヤモンド膜（炭素膜）の断面を走査型電子顕微鏡によって走査した画像である。

【図 20】ナノダイヤモンド膜の X 線回折パターンを示す図である。

【図 21】ナノダイヤモンド膜のラマン分光スペクトルを示す図である。

【図 22】（ a ）は熱流制御用伝熱部を省略した場合の N D 膜の成膜終了時の測定点 A 及び測定点 B の温度を示す表である。（ b ）は、熱流制御用伝熱部を省略して成膜した電界放出型電極の電子放出を示す写真である。

【図 23】（ a ）は熱流制御用伝熱部を省略して成膜した電界放出型電極の測定点 A における断面を示す写真である。（ b ）は熱流制御用伝熱部を省略して成膜した電界放出型電極の測定点 B における断面を示す写真である。

【図 24】（ a ）は本実施形態の N D 膜の成膜終了時の測定点 A 及び測定点 B の温度を示す表である。（ b ）は、本実施形態の電界放出型電極の電子放出を示す写真である。

【図 25】（ a ）は本実施形態の電界放出型電極の測定点 A における断面を示す写真である。（ b ）は本実施形態の電界放出型電極の測定点 B における断面を示す写真である。

【図 26】本発明の変形例を示す図である。

【図 27】本発明の変形例を示す図である。

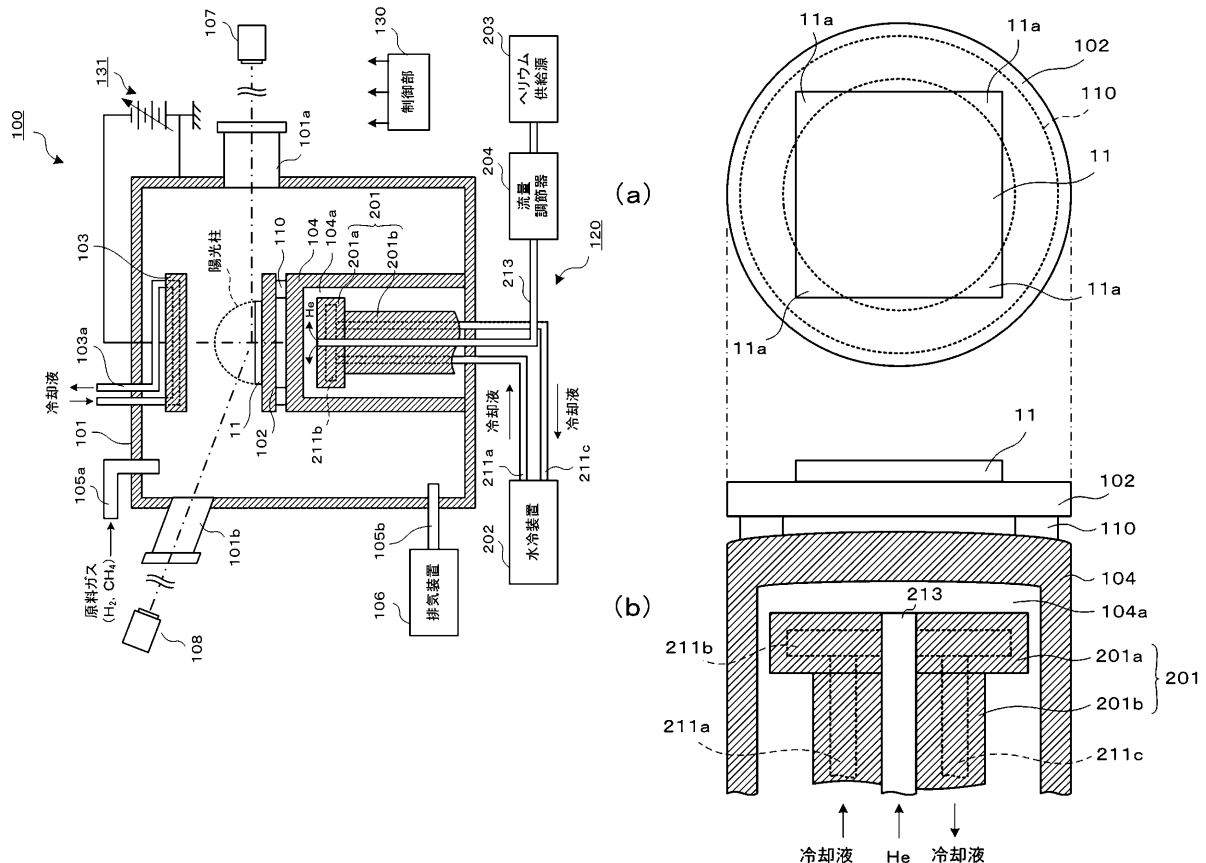
【符号の説明】

【 0 1 0 7 】

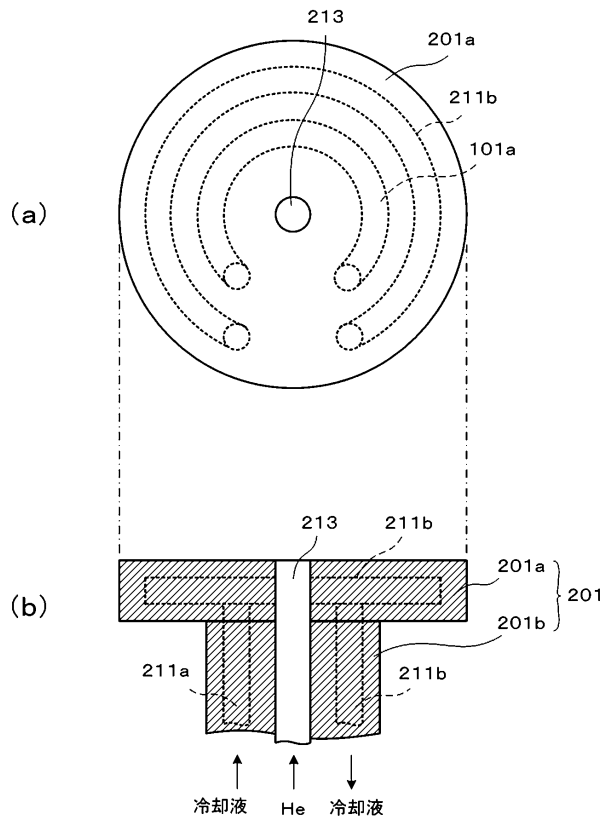
1 0 . . . 電界放出型電極、1 1 . . . 基板、1 3 . . . 電子放出膜、3 1 . . . カーボンナノウォール、3 2 . . . ナノダイヤモンド膜、3 3 . . . 針状炭素棒、1 0 0 . . . 成膜装置、1 0 1 . . . チャンバ、1 0 2 . . . 陽極、1 0 3 . . . 陰極、1 0 4 . . . ステージ、1 0 5 a , 1 0 5 b . . . 管路、1 0 6 . . . 排気装置、1 0 7 , 1 0 8 . . . 分光輝度計、1 1 0 . . . 熱流制御用伝熱部、1 2 0 . . . 冷却装置、1 3 0 . . . 制御部、1 3 1 . . . 可変電源、2 0 1 . . . 冷却部、2 0 2 . . . 水冷装置、2 0 3 . . . ヘリウム供給源、2 0 4 . . . 流量調節器

【図 1】

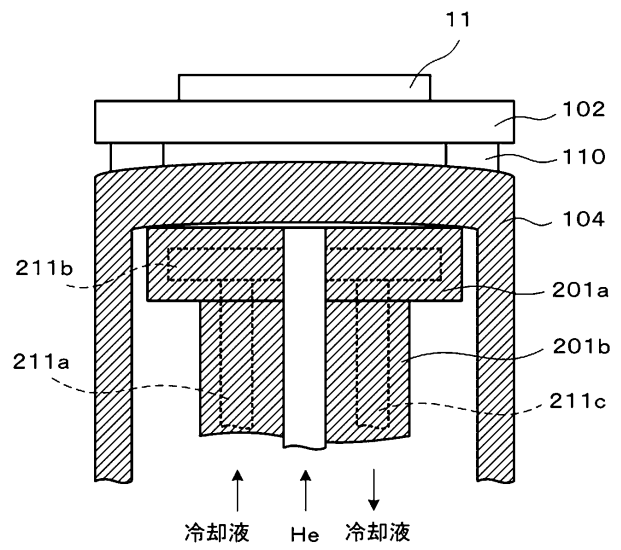
【図 2】



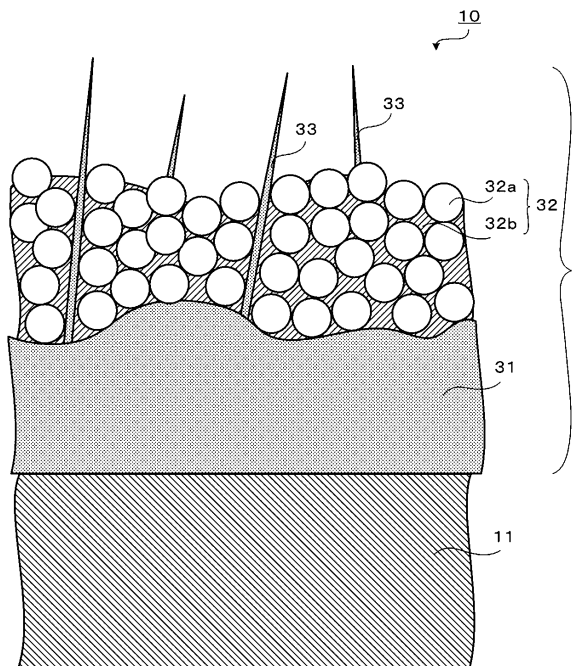
【図 3】



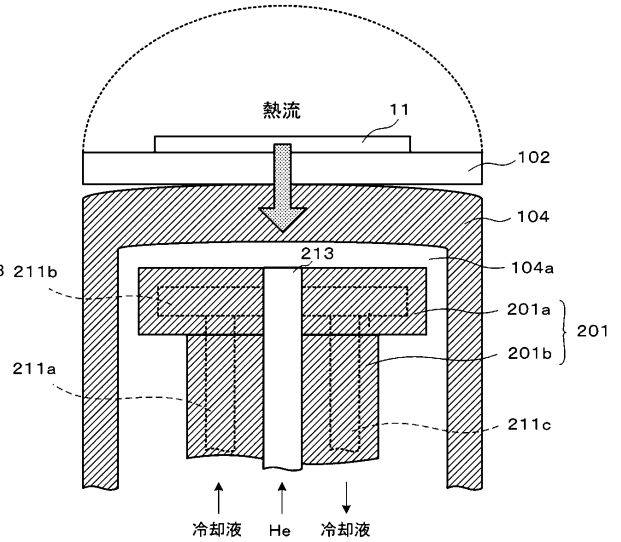
【図 4】



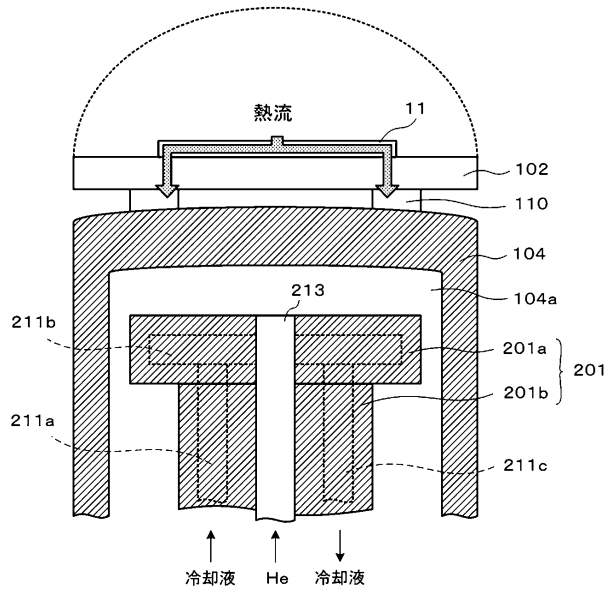
【図 5】



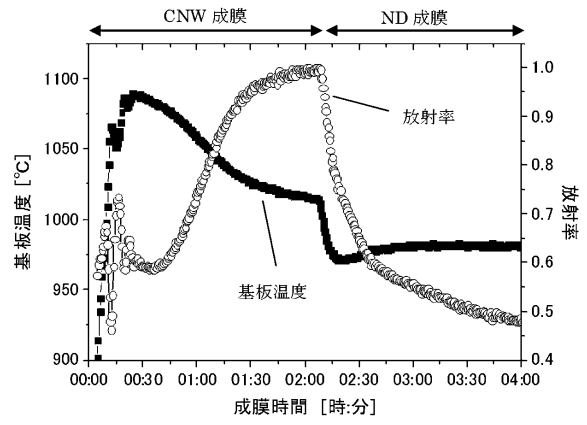
【図 6】



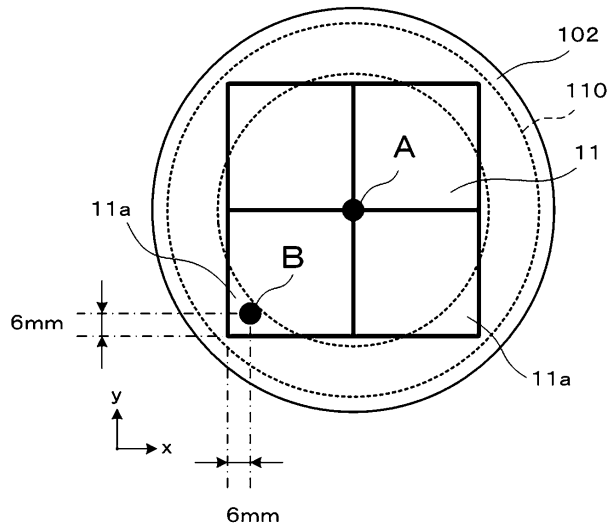
【図 7】



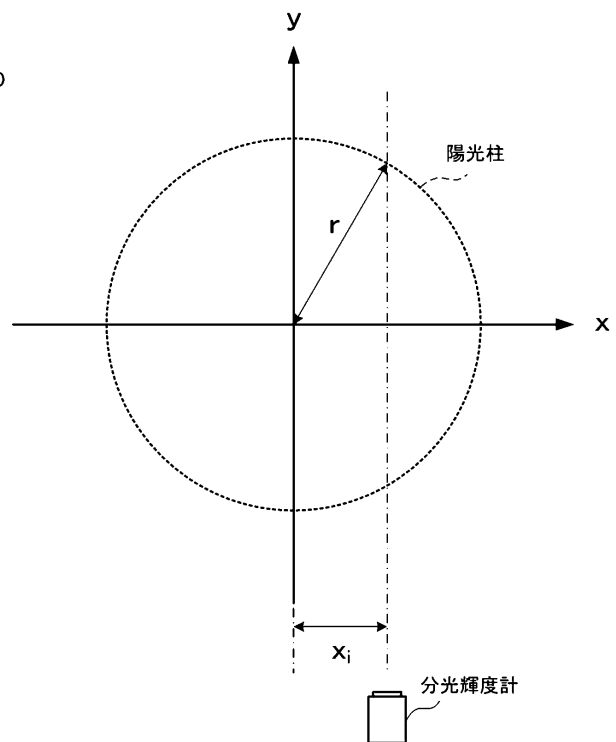
【図 8】



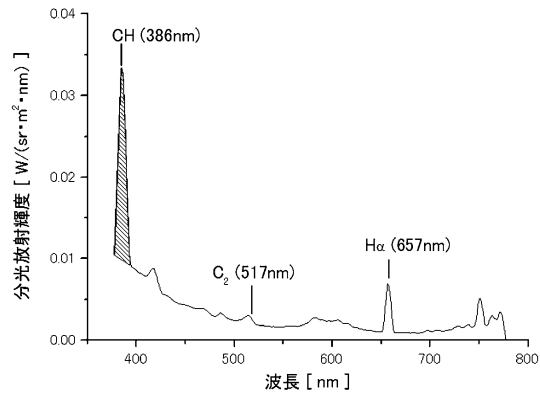
【図 9】



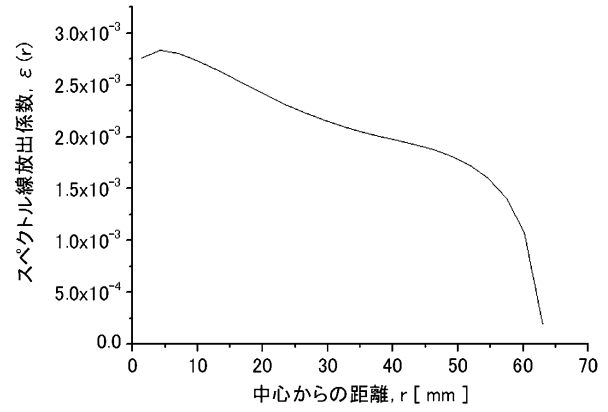
【図 11】



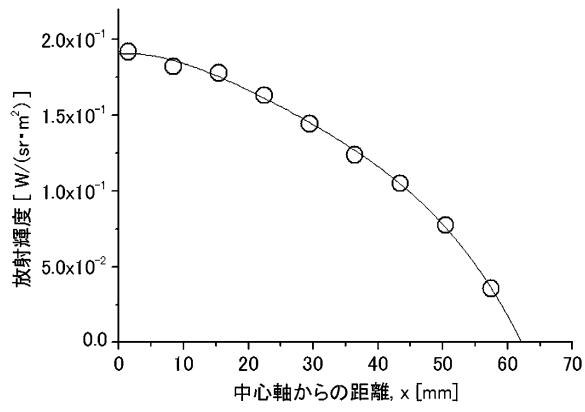
【図 1 2】



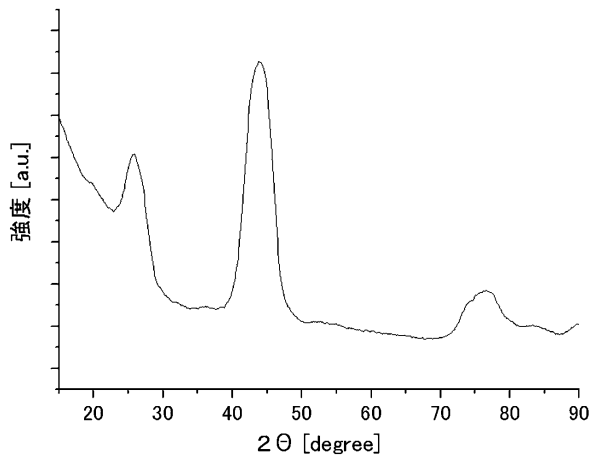
【図 1 4】



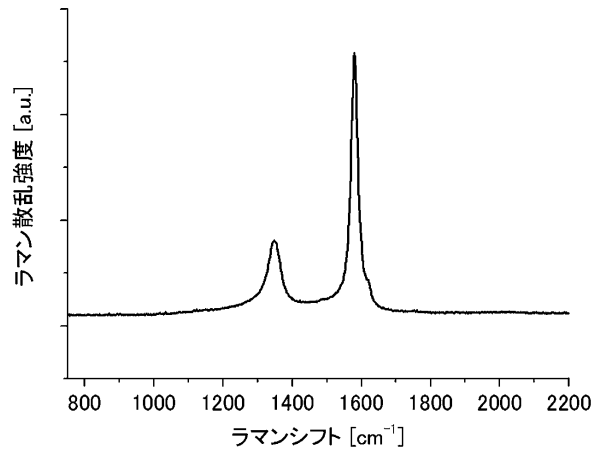
【図 1 3】



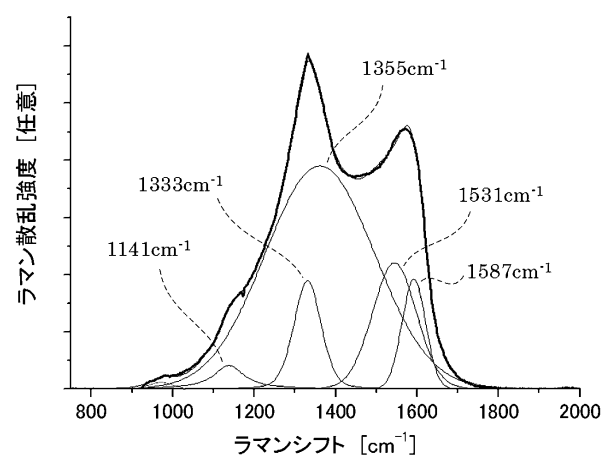
【図 1 6】



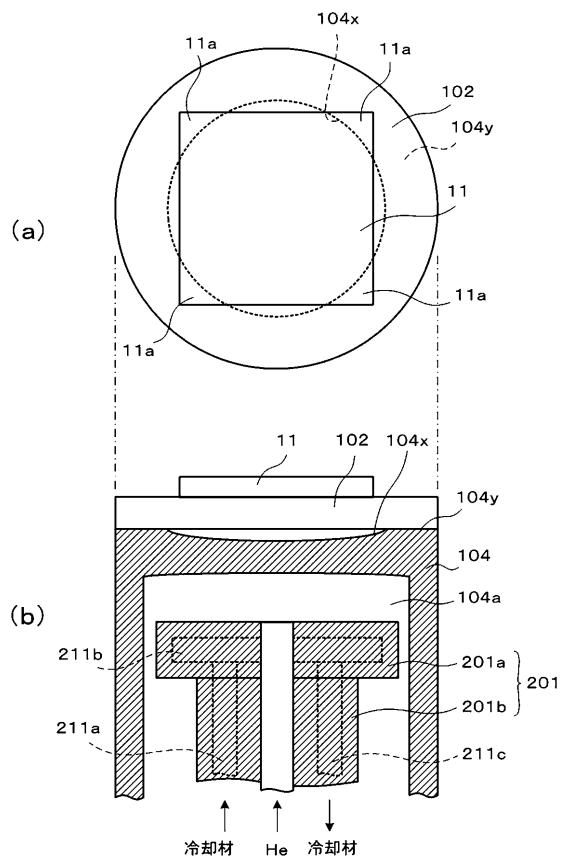
【図 1 7】



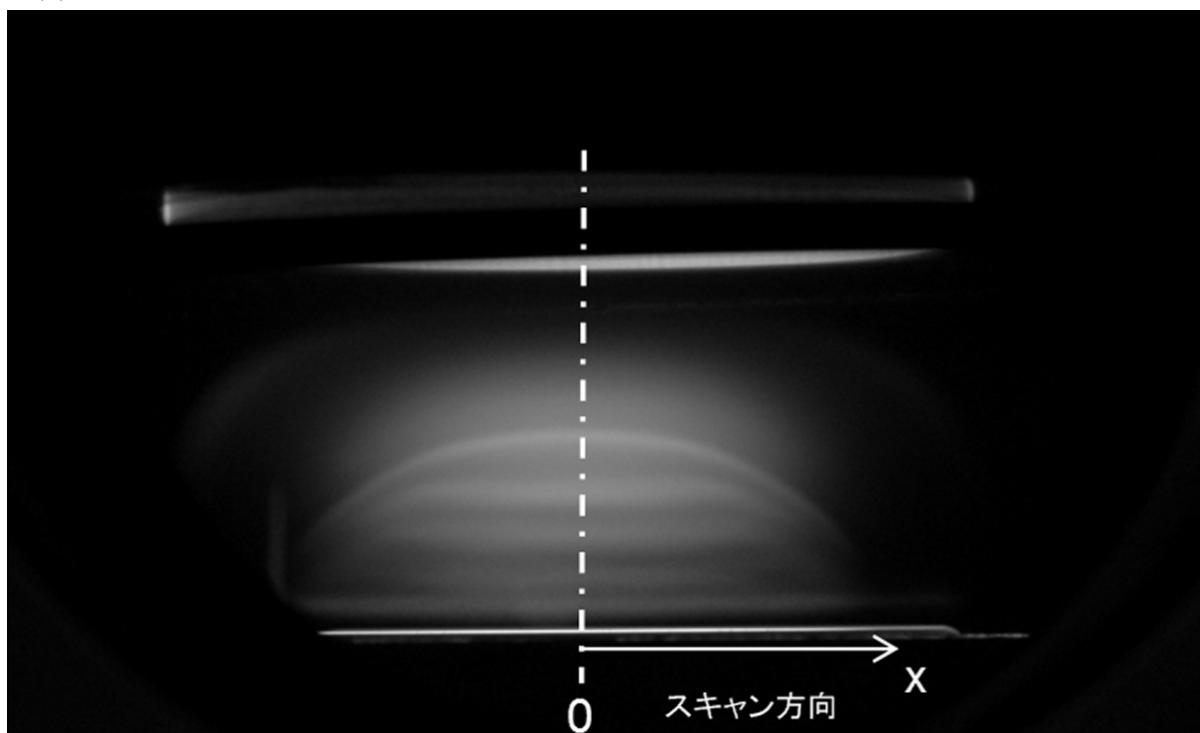
【 図 2 1 】



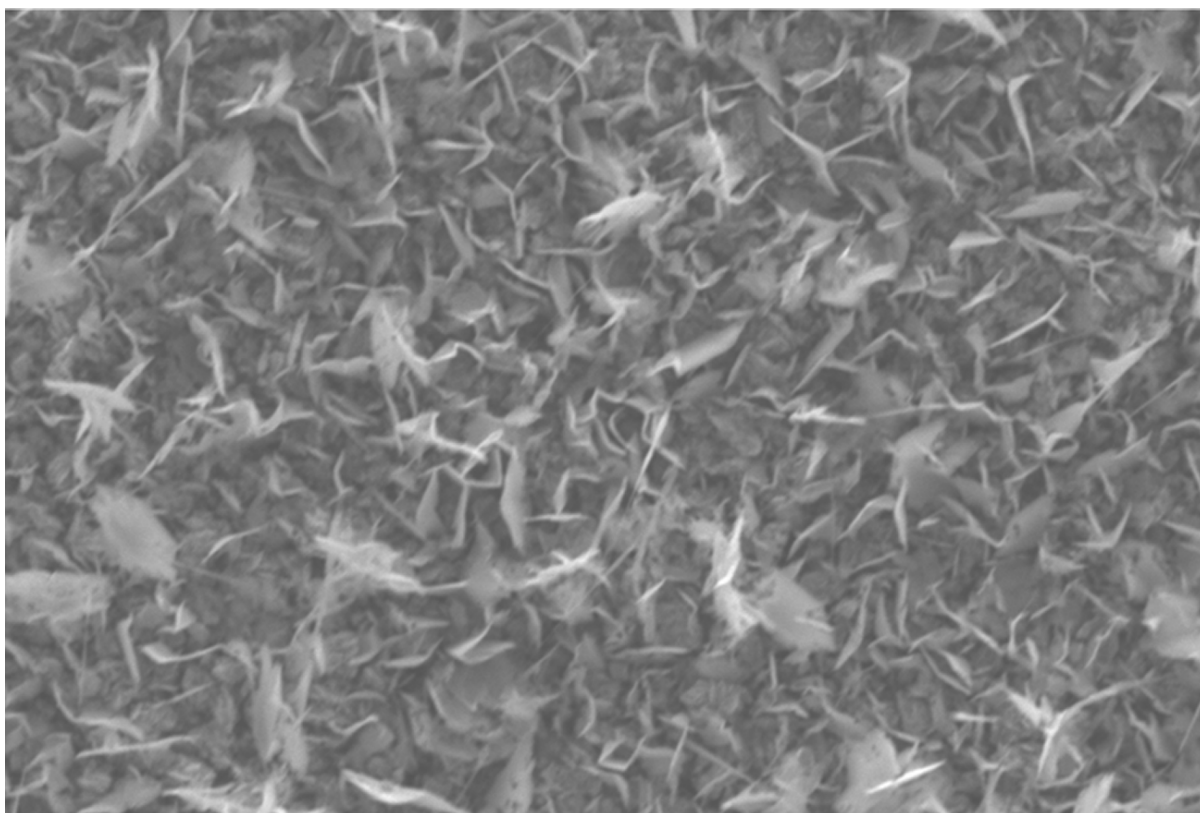
【 図 2 7 】



【図 10】

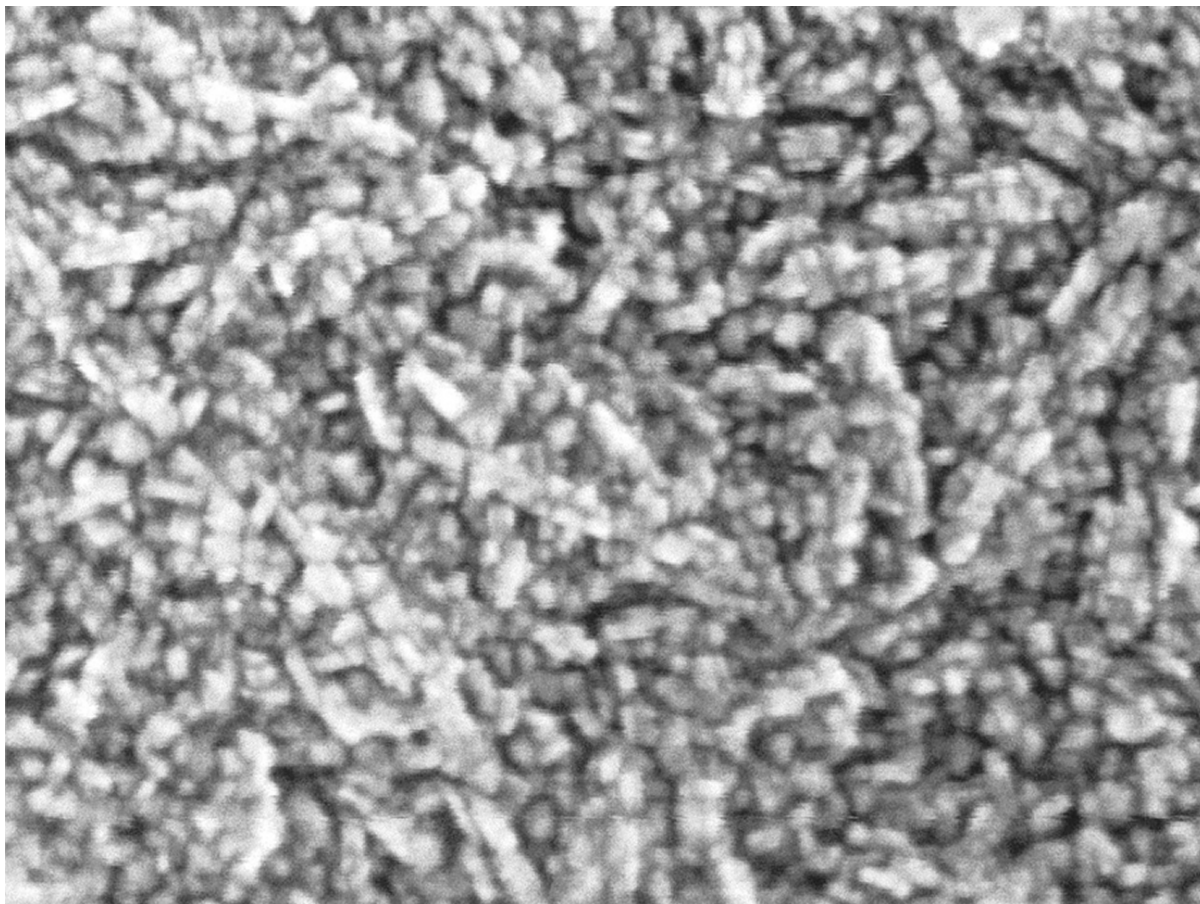


【図 15】

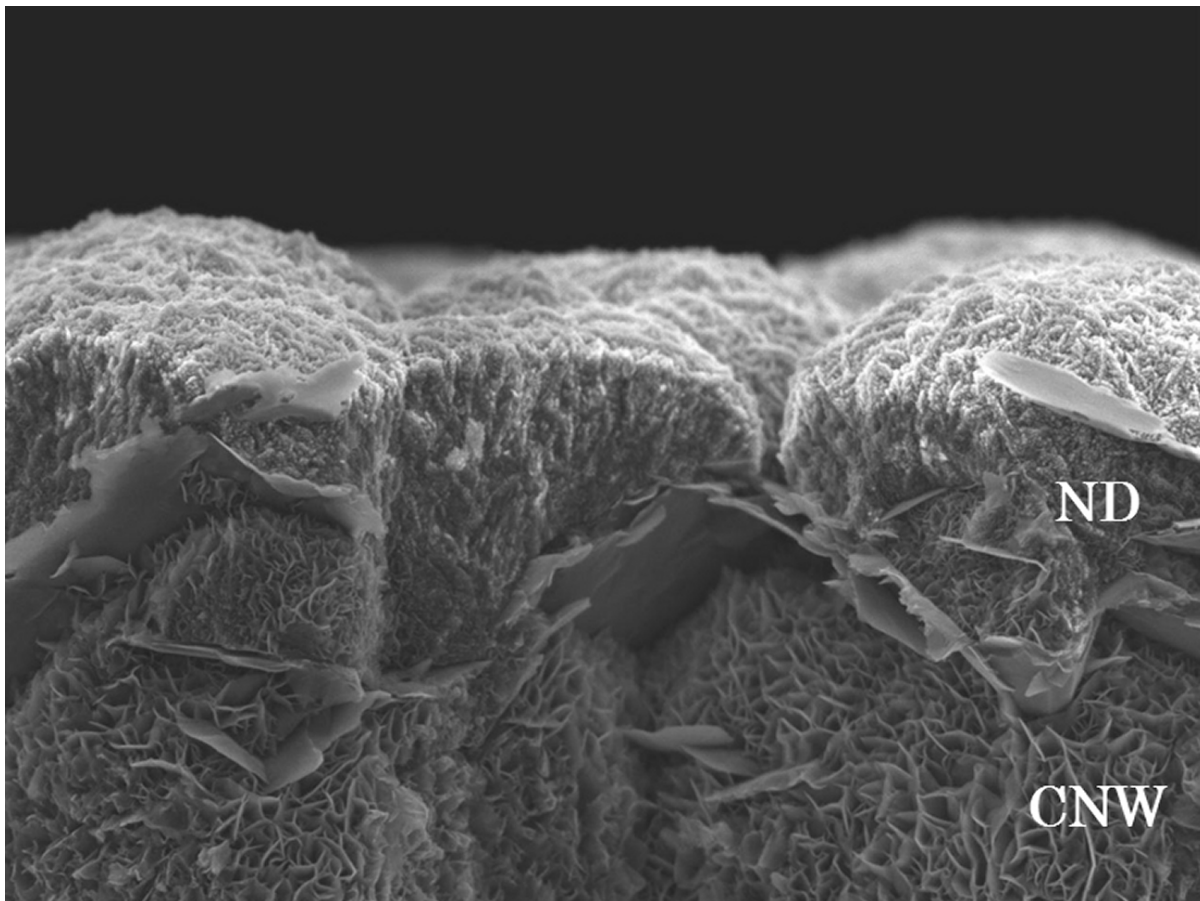




【図 18】



【図 19】

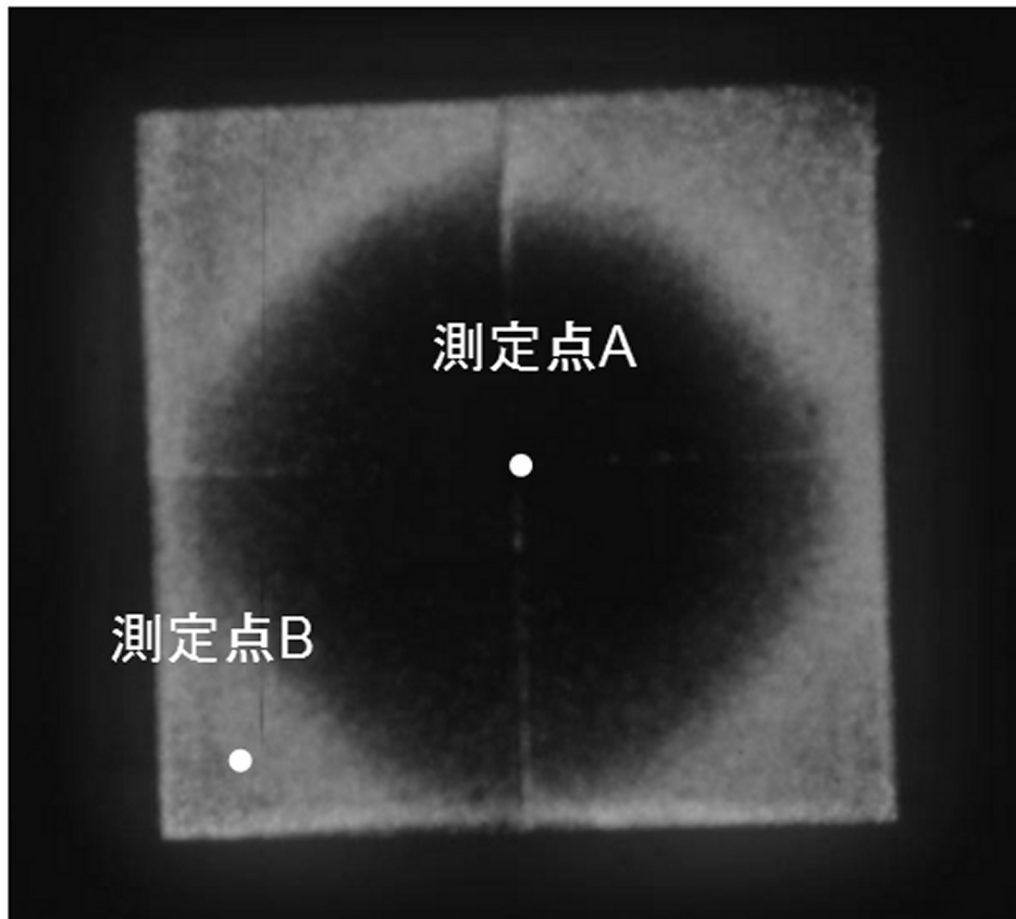


【図 2 2】

(a)

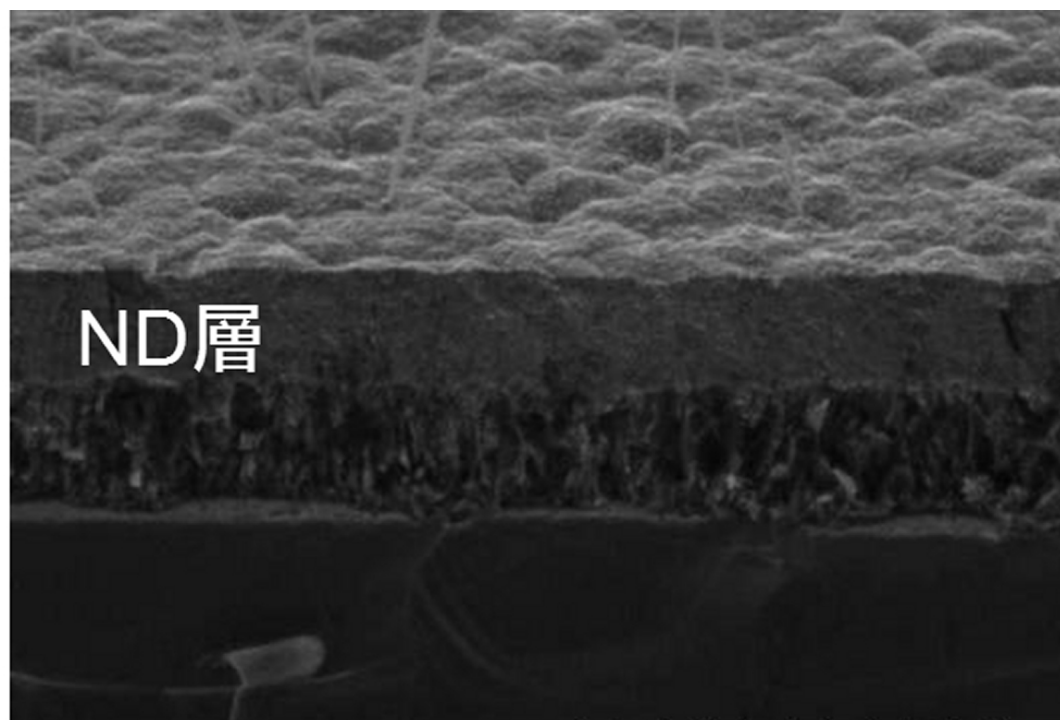
| 成膜時間                  | 測定点A | 測定点B |
|-----------------------|------|------|
| 4時間後<br>(ND/CNW成膜終了時) | 980℃ | 963℃ |

(b)

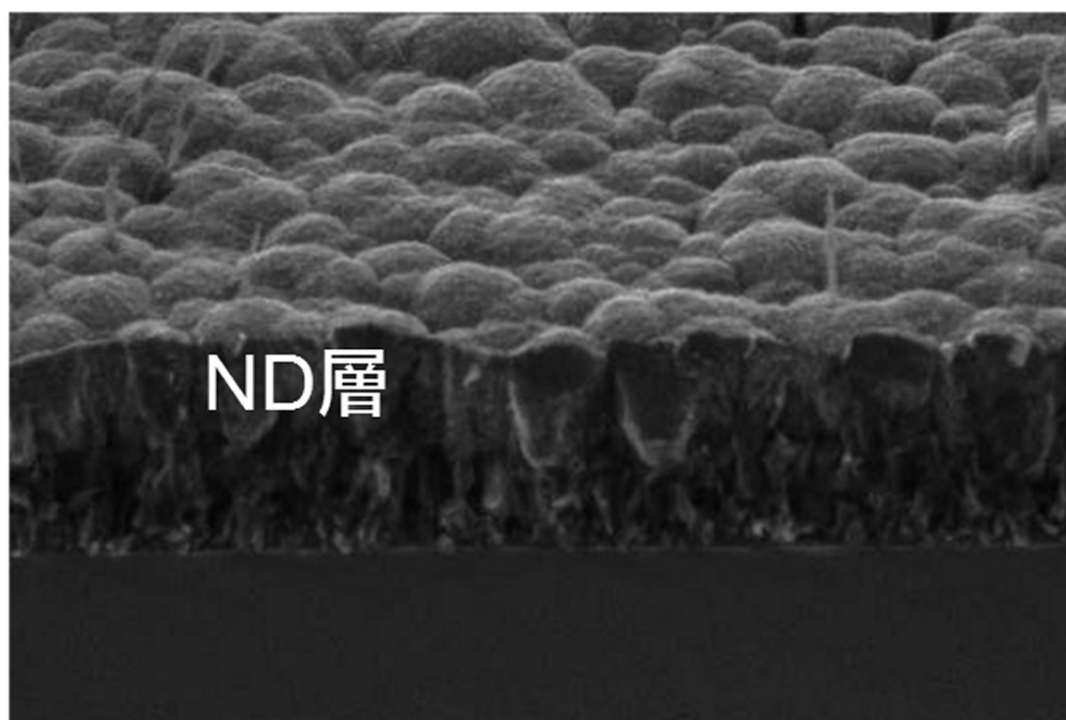


【図 23】

(a)



(b)

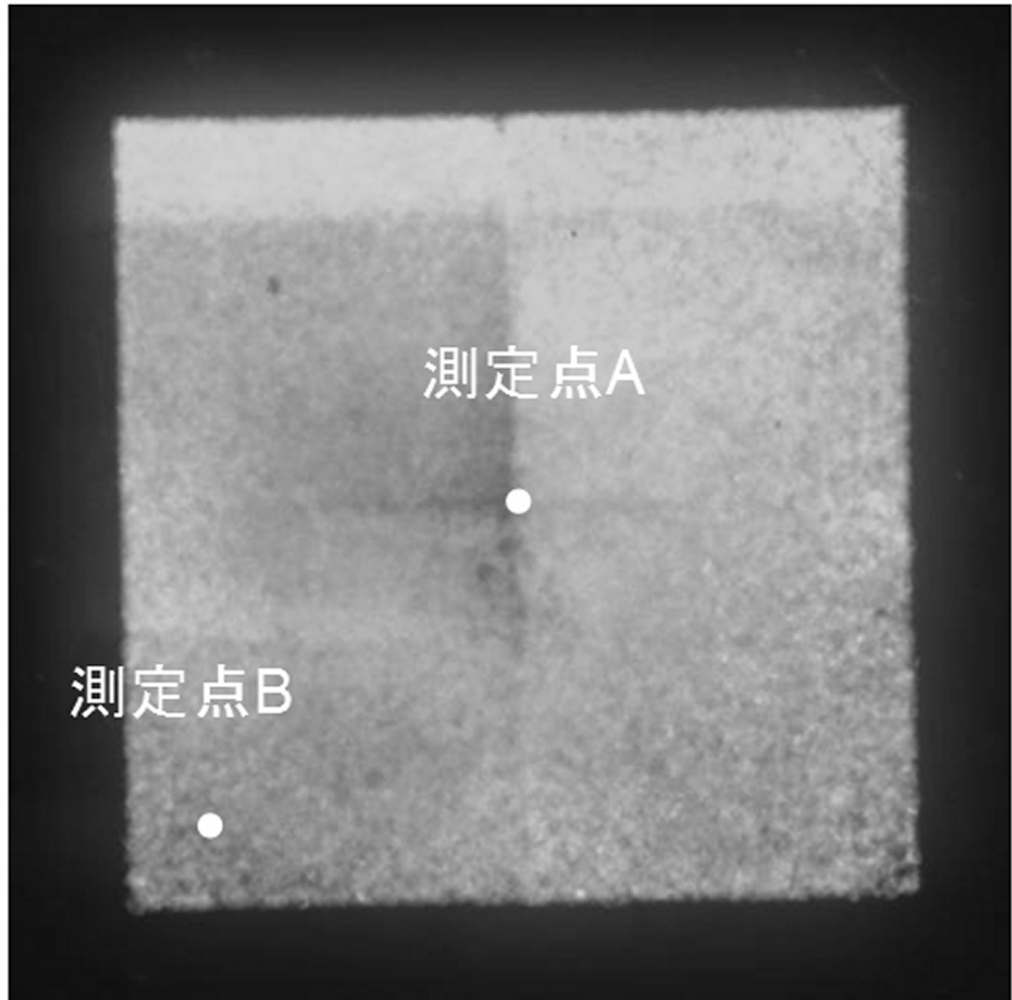


【図 24】

(a)

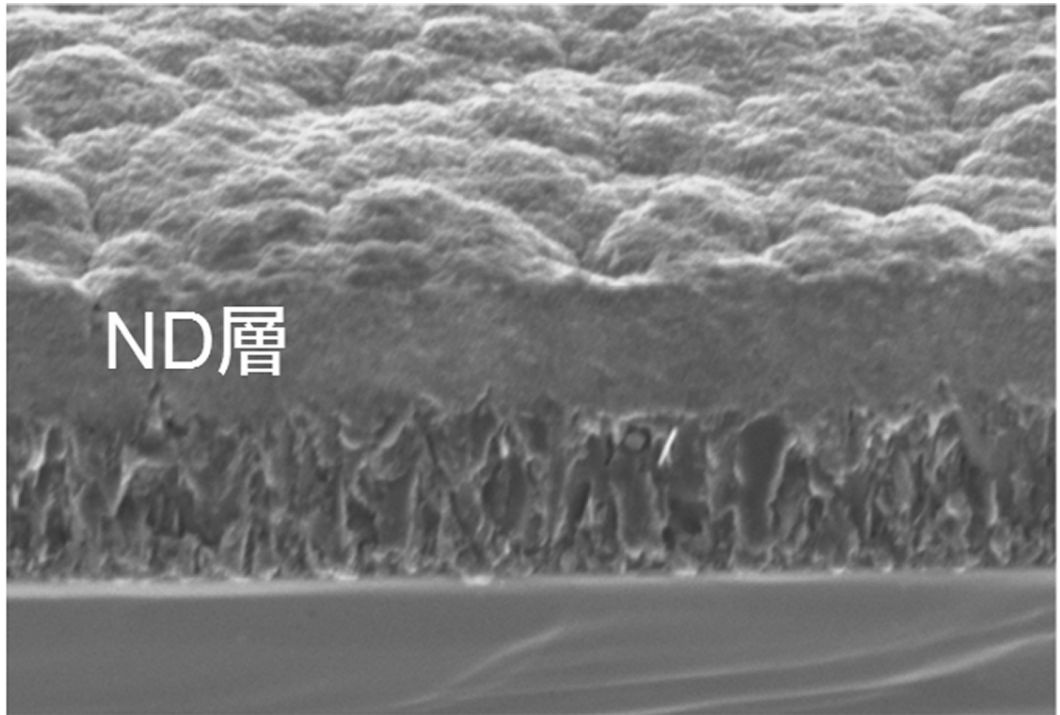
| 成膜時間                  | 測定点A | 測定点B |
|-----------------------|------|------|
| 4時間後<br>(ND/CNW成膜終了時) | 980℃ | 952℃ |

(b)

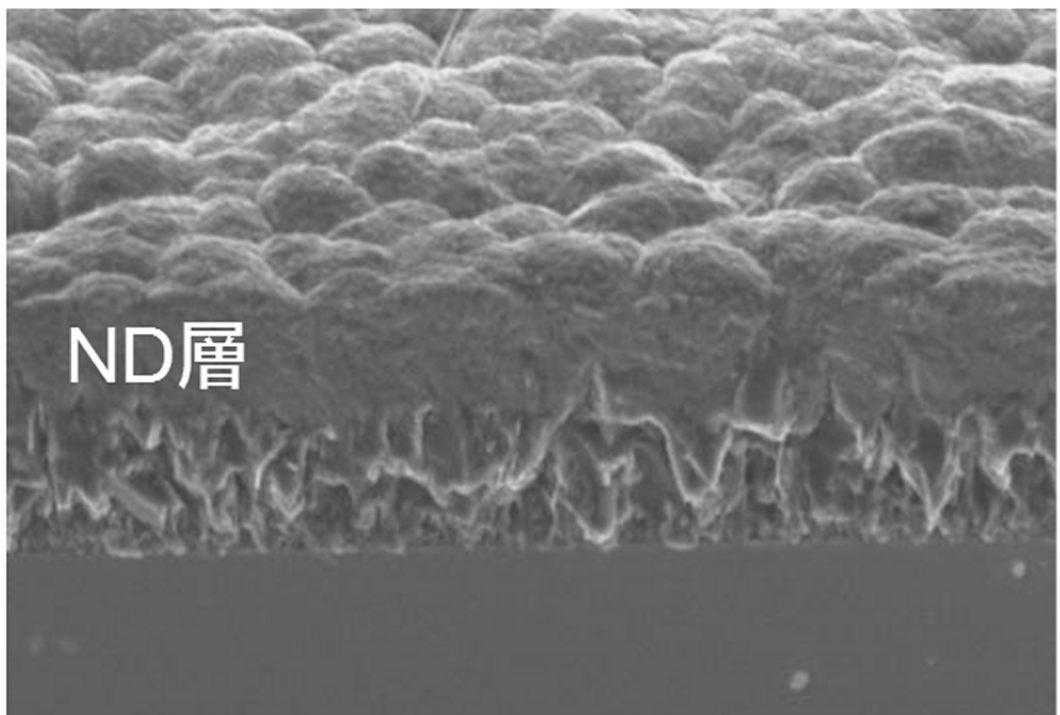


【図 25】

(a)



(b)



---

フロントページの続き

審査官 宮澤 尚之

(56)参考文献 特開2007-119908(JP,A)  
特開2006-257495(JP,A)  
実開平04-060552(JP,U)  
特開2002-076103(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C23C 16/00 - 16/56  
H01L 21/205 - 21/31