

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年9月24日(24.09.2020)



(10) 国際公開番号

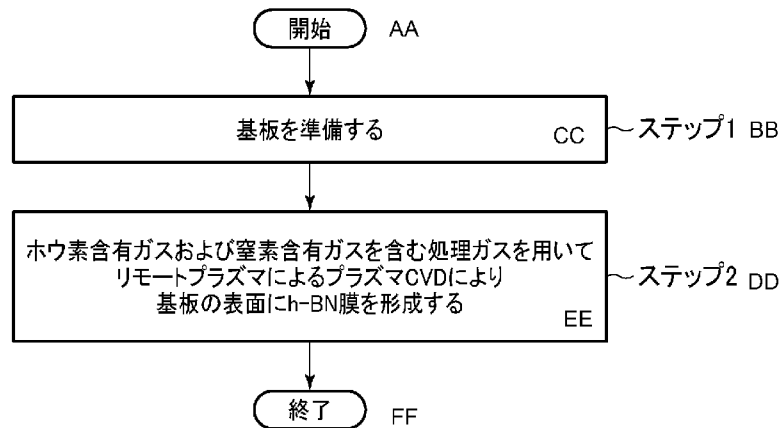
WO 2020/189158 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 16/34 (2006.01) H01L 21/31 (2006.01)
C23C 16/505 (2006.01) H01L 21/318 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/006483
- (22) 国際出願日: 2020年2月19日(19.02.2020)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2019-048333 2019年3月15日(15.03.2019) JP
- (71) 出願人: 東京エレクトロン株式会社(TOKYO ELECTRON LIMITED) [JP/JP]; 〒1076325 東京都港区赤坂五丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 冠 木 伸 岳 (KABUKI Nobutake); 〒4070192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢 6 5

0 東京エレクトロン テクノロジーソリューションズ株式会社内 Yamanashi (JP). 杉浦正仁(SUGIURA Masahito); 〒4070192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢 6 5 0 東京エレクトロン テクノロジーソリューションズ株式会社内 Yamanashi (JP). 松本 貴士(MATSUMOTO Takashi); 〒4070192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢 6 5 0 東京エレクトロン テクノロジーソリューションズ株式会社内 Yamanashi (JP). 小泉 建次郎(KOIZUMI Kenjiro); 〒4070192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢 6 5 0 東京エレクトロン テクノロジーソリューションズ株式会社内 Yamanashi (JP). 井福 亮太(IFUKU Ryota); 〒4070192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢 6 5 0 東京エレクトロン テクノロジーソリューションズ株式会社内 Yamanashi (JP).

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR FORMING HEXAGONAL BORON NITRIDE FILM

(54) 発明の名称: 六方晶窒化ホウ素膜を形成する方法および装置



AA Start
BB Step 1
CC Provide substrate
DD Step 2
EE Form h-BN film on surface of substrate by plasma CVD with remote plasma using treatment gas containing boron-containing gas and nitrogen-containing gas
FF End

(57) Abstract: A method for forming a hexagonal boron nitride film comprises: providing a substrate; and generating plasma of a boron-containing gas and a nitrogen-containing gas in a plasma generation region located at a position apart from the substrate to form the hexagonal boron nitride film on the surface of the substrate by plasma CVD using plasma diffused from the plasma generation region.

[続葉有]

(74) 代理人: 高 山 宏 志 (TAKAYAMA Hiroshi);
〒2240003 神奈川県横浜市都筑区中川中
央 1 - 2 1 - 1 パルコ・プレチオー
ゾ 2 0 2 Kanagawa (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 六方晶窒化ホウ素膜を形成する方法は、基板を準備することと、基板から離れた位置のプラズ
マ生成領域でホウ素含有ガスおよび窒素含有ガスのプラズマを生成し、プラズマ生成領域から拡散したプ
ラズマを用いたプラズマCVDにより基板の表面に六方晶窒化ホウ素膜を形成することを含む。

明 細 書

発明の名称： 六方晶窒化ホウ素膜を形成する方法および装置

技術分野

[0001] 本開示は、六方晶窒化ホウ素膜を形成する方法および装置に関する。

背景技術

[0002] 六方晶窒化ホウ素（ $h-BN$ ）は、ハニカム状の結晶構造を有する二次元材料であり、種々の優れた特性を有する絶縁体である。このため、 $h-BN$ は、基板上に1～数原子層程度に薄く形成した状態で、半導体素子等への適用が検討されている。

[0003] $h-BN$ 膜の製造方法としては、特許文献1、2に記載されているようなCVD法や、特許文献3の従来技術、および特許文献4に記載されているようなプラズマCVD法が知られている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開昭63-145777号公報

特許文献2：特開2009-298626号公報

特許文献3：特開2002-16064号公報

特許文献4：特開昭61-149478号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本開示は、比較的低温で結晶性の良好な六方晶窒化ホウ素膜を形成することができる方法および装置を提供する。

課題を解決するための手段

[0006] 本開示の一態様に係る方法は、六方晶窒化ホウ素膜を形成する方法であって、基板を準備することと、前記基板から離れた位置のプラズマ生成領域でホウ素含有ガスおよび窒素含有ガスのプラズマを生成し、前記プラズマ生成領域から拡散したプラズマを用いたプラズマCVDにより前記基板の表面に

六方晶窒化ホウ素膜を形成することを含む。

発明の効果

[0007] 本開示によれば、比較的低温で結晶性の良好な六方晶窒化ホウ素膜を形成することができる方法および装置が提供される。

図面の簡単な説明

[0008] [図1] h-BN膜の形成方法の一実施形態を示すフローチャートである。

[図2] h-BN膜の形成方法の一実施形態により基板上にh-BN膜を形成した状態を示す断面図である。

[図3] h-BN膜の形成方法の一実施形態の実施に適用可能な処理装置の例を示す断面図である。

[図4] 実験例1のサンプル1、2のh-BN膜を形成する際の温度チャートを示す図である。

[図5] サンプル1、2のラマンスペクトルである。

[図6] サンプル1のTEM像である。

[図7] サンプル2のTEM像である。

[図8] サンプル3、4のラマンスペクトルである。

[図9] サンプル3のTEM像である。

[図10] サンプル1のXPS分析におけるB 1 sのスペクトルである。

[図11] サンプル1のXPS分析におけるN 1 sのスペクトルである。

[図12] サンプル1のXPS分析におけるO 1 sのスペクトルである。

[図13] サンプル1のXPS分析による深さ方向の組成分析結果を示す図である。

[図14] サンプル5のXPS分析におけるB 1 sのスペクトルである。

[図15] サンプル5のXPS分析におけるN 1 sのスペクトルである。

[図16] サンプル5のXPS分析におけるO 1 sのスペクトルである。

[図17] サンプル5のXPS分析による深さ方向の組成分析結果を示す図である。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、添付図面を参照して実施形態について具体的に説明する。

[0010] <経緯および概要>

最初に、経緯および概要について説明する。

上述した特許文献1, 2では、六方晶窒化ホウ素 ($h-BN$) 膜の成膜手法として、ジボラン (B_2H_6) 等のホウ素化合物と、アンモニア (NH_3) 等の窒素化合物とを用いたCVD法を用いることが記載されている。しかし、成膜温度が700~1700℃と高く、また、結晶性が十分とは言えない。

[0011] また、特許文献3には、従来技術として、 B_2H_6 と NH_3 を用いてプラズマCVD法により $h-BN$ 膜を成膜する手法が記載されているが、結晶性が良好な $h-BN$ 膜を得られるかどうかについては不明である。特許文献4には、処理容器内のコイルでボラジンをプラズマ化し、基板に直流電圧を印加して、プラズマCVDにより膜形成することが記載されている。しかし、良好な結晶性の $h-BN$ 膜を形成するには1000℃以上の高温が必要であることが示されている。

[0012] これに対して、一態様では、プラズマ生成領域から離隔した位置に基板を配置し、プラズマ生成領域から拡散したプラズマ、いわゆるリモートプラズマによりプラズマCVDを行う。これにより、高エネルギーで低電子温度のラジカルを主体としたプラズマを基板に到達させることができ、CVD反応を促進して、比較的低温で良好な結晶性の $h-BN$ 膜を形成することができる。

[0013] < $h-BN$ 膜の形成方法の一実施形態>

図1は、 $h-BN$ 膜の形成方法の一実施形態を示すフローチャートである。図1に示すように、 $h-BN$ 膜の形成方法の一実施形態は、基板を準備する工程（ステップ1）と、ホウ素含有ガスおよび窒素含有ガスを含む処理ガスを用いてリモートプラズマによるプラズマCVDにより基板の表面に $h-BN$ 膜を形成する工程（ステップ2）とを有する。

[0014] ステップ1における基板は特に限定されないが、シリコン基板等の半導体基板を有するものを用いることができる。 $h-BN$ 膜が形成される表面は、

Siのような半導体であってもSiO₂のような絶縁体であってもよい。表面が半導体の場合は、基板として半導体基板のみを用いればよく、表面がSiO₂の場合は、半導体基板上にSiO₂膜を形成したものを基板として用いればよい。また、基板としては、表面に触媒機能を有する金属層を有していても有していてもよい。触媒金属としては、例えば、Ni、Fe、Co、Ru、Au等の遷移金属、またはこれらを含む合金を用いることができる。触媒機能を有する金属層を用いる場合には、金属層を活性化処理により活性化した状態として用いる。触媒機能を有する金属層を用いることにより、次のステップ2において、より低温で良好な結晶性のh-BN膜を形成することができる。

[0015] ステップ2においては、基板を処理容器内に収容し、ホウ素含有ガスおよび窒素含有ガスを含む処理ガスによるリモートプラズマを基板に作用させる。これにより、図2に示すように、基板200上にh-BN膜210を成長させる。

[0016] 具体的には、処理容器内に基板200を配置し、基板200から離れた位置で適宜の手法でホウ素含有ガスおよび窒素含有ガスを含む処理ガスのプラズマを生成させる。これにより、基板200へは、プラズマ生成領域から拡散したプラズマが作用する。

[0017] このようにプラズマ生成領域から拡散したプラズマは、高エネルギーで低電子温度のラジカル主体のプラズマであるため、基板表面でホウ素含有ガスと窒素含有ガスとによるCVD反応を促進することができる。このため、比較的低温で良好な結晶性のh-BN膜を形成することができる。また、触媒金属層が存在しない状態でもh-BN膜の形成が可能である。さらに、低電子温度のプラズマであることから、下地へのプラズマダメージも小さい。

[0018] この場合、プラズマの生成方式は特に限定されない。例えば誘導結合プラズマや容量結合プラズマを用いることができる。処理ガスは、プラズマ生成ガスとして希ガスを含んでいてもよい。プラズマ生成ガスとして希ガスを用いる場合、希ガスのプラズマを生成した後、ホウ素含有ガスおよび窒素含有

ガスを希ガスのプラズマにより解離させることが好ましい。

[0019] 希ガスとしては、Ar、He、Ne、Kr、Xe等を用いることができるが、これらの中ではプラズマを安定に生成できるArが好ましい。希ガスはパージガスとしても使用することができる。パージガスとしてN₂ガスを用いてもよい。

[0020] ホウ素含有ガスとしては、ジボラン (B₂H₆) ガス、三塩化ホウ素 (BCl₃) ガス、アルキルボランガス、デカボランガス等を挙げることができる。アルキルボランガスとしては、トリメチルボラン (B(CH₃)₃) ガス、トリエチルボラン (B(C₂H₅)₃) ガスや、B(R₁)(R₂)(R₃)、B(R₁)(R₂)H、B(R₁)H₂ (R₁, R₂, R₃はアルキル基) で表されるガス等を挙げることができる。これらの中ではB₂H₆ガスを好適に用いることができる。

[0021] 窒素含有ガスとしては、NH₃ガス、ヒドラジンガスを含むヒドラジン系化合物ガス等を用いることができる。これらの中では、NH₃ガスを好適に用いることができる。

[0022] また、処理ガスとして、H₂ガスのような水素含有ガスを導入してもよい。水素含有ガスを用いることによりh-BN膜の品質を向上させることができる。

[0023] 本実施形態のプロセス条件としては、基板の温度が600～800℃であることが好ましく、例えば700℃である。また、処理容器内の圧力は、13～2600Pa (0.1～20Torr) であることが好ましく、例えば1400Paである。

[0024] なお、ステップ2のプラズマCVDによるh-BN膜の生成に先立って、基板表面の清浄化を目的とした表面処理を行ってもよい。表面処理としては、基板を好ましくはステップ2と同じ温度に加熱しつつ、例えばH₂ガスを供給する処理を挙げることができる。この際に希ガスを添加してもよく、プラズマを生成してもよい。

[0025] 本実施形態の方法で形成されたh-BN膜は、良好な結晶性を有し、原子

レベルの優れた表面平坦性や、高い絶縁性、化学的・熱的安定性、低誘電率等の $h-BN$ の優れた特性を得ることができる。

[0026] <デバイスへの応用>

本実施形態の方法で形成された $h-BN$ 膜は、良好な結晶性を有するため、 $h-BN$ 本来の上記種々の特性を発揮することができ、半導体装置等の種々のデバイスへの応用が考えられる。

[0027] 例えば、グラフェン膜と積層することにより、半導体装置として優れた特性を発揮することができる。グラフェンは $h-BN$ と同様、ハニカム状（六員環構造）の結晶構造を有し、格子定数が $h-BN$ に近似した二次元材料であり、移動度がシリコンの100倍以上等、種々の優れた特性を有する導電体である。このため、グラフェンを例えばゲート電極に適用することにより極めて高い移動度を得ることができる。

[0028] 上述したように、本実施形態の方法で製造された $h-BN$ 膜は、平坦性が高く、グラフェンと同様の結晶構造を有するため、その上にゲート電極としてグラフェン膜を形成することにより、極めて高い移動度を得ることができる。具体的には、ゲート絶縁膜として SiO_2 膜を用いた場合の数倍の移動度を得ることができる。

[0029] また、グラフェン膜は、プラズマCVDにより成膜できることが知られており、本実施形態の方法で $h-BN$ 膜を形成した後、連続してグラフェン膜を形成することも可能である。

[0030] <処理装置>

次に、上記 $h-BN$ 膜の形成方法の一実施形態の実施に適用可能な処理装置の例について説明する。

[0031] 図3は、処理装置の例を示す模式的に示す断面図である。

この処理装置100は、軸方向を水平にして配置された円筒状の処理容器1を有する。処理容器1は、耐熱性の誘電体材料、例えば石英やセラミックスで形成されている。処理容器1内には、プラズマ生成領域2と、基板配置領域3とが互いに離隔して存在している。処理容器1の一方の端部および他

方の端部は、それぞれ蓋部材5および6により閉塞されるようになっている。

[0032] プラズマ生成領域2に対応する処理容器1の外周には、コイル状アンテナ11が巻回されており、アンテナ11にはマッチングユニット12を介してRF電源13が接続されている。RF電源13は例えば13.56MHzの周波数を有し、パワーが可変となっている。マッチングユニット12は、RF電源13の内部（または出力）インピーダンスを負荷インピーダンスに整合させるものである。そして、RF電源13からコイル状アンテナ11に給電することにより、プラズマ生成領域2に誘導電界が形成される。

[0033] 処理容器1内の基板配置領域3にはトレイ21が配置されており、トレイ21には基板22が収容される。基板配置領域3に対応する処理容器1の外周にはヒータ23が配置されている。また、基板22の裏面側には、温度測定用の熱電対24が設けられている。ヒータ23および熱電対24は、ヒータ電源・制御ユニット25に接続されている。ヒータ電源・制御ユニット25は、ヒータ23に給電するとともに、熱電対24からの信号に基づいて基板22の温度制御が可能となっている。

[0034] 処理容器1のプラズマ生成領域2側の端部には、ガス供給配管31が接続されている。処理装置100は、さらに処理ガス供給部32を有しており、処理ガス供給部32から、ガス供給配管31を介して処理容器1内へ処理ガスが供給される。処理ガス供給部32は、ボロン含有ガス、窒素含有ガス、希ガスを供給する。ここでは、ボロン含有ガスとして5% B_2H_6/H_2 ガス、窒素含有ガスとして NH_3 ガス、希ガスとして Ar ガスを用いる例を示している。これら処理ガスは、処理容器1内のプラズマ生成領域2に生成される誘導電界によりプラズマ化され、誘導結合プラズマPを生成する。

[0035] 処理容器1の基板配置領域3側の端部には、排気配管41が接続されており、排気配管41には排気ユニット42が接続されている。排気配管41には圧力制御バルブ43が介装されている。排気ユニット42により処理容器1内を真空排気する。このとき、圧力計（図示せず）により検出した圧力に

基づいて、圧力制御バルブ43を制御して排気を制御することにより、処理容器1内が所定の圧力に制御される。

[0036] 処理装置100は、制御ユニット50を有している。制御ユニット50は、典型的にはコンピュータからなり、処理装置100の各部を制御するようになっている。制御ユニット50は処理装置100のプロセスシーケンスおよび制御パラメータであるプロセスレシピを記憶した記憶部や、入力手段およびディスプレイ等を備えており、選択されたプロセスレシピに従って所定の制御を行うことが可能である。

[0037] このように構成される処理装置100により上記実施形態に従ってh-BN膜を形成するに際しては、まず、蓋部材5、6のいずれかを開放して、処理容器1内に基板22を搬入し、トレイ21に收容させる。そして、開放した蓋部材を閉塞して、排気ユニット42により処理容器1内を真空排気し、圧力制御バルブ43により、処理容器1内を13~2600Pa(0.1~20Torr)に制御するとともに、ヒータ23により処理容器1内の基板の温度を600~800℃、例えば700℃に加熱し、その温度に制御する。

[0038] 次に、処理ガス供給部32から処理容器1内にArガスを供給するとともに、RF電源13からコイル状アンテナ11にRF電力を印加することによりプラズマ生成領域2に誘導結合プラズマPが生成される。そして、プラズマが着火したタイミングで処理ガス供給部32から5%B₂H₆/H₂ガス、NH₃ガスを処理容器1内に供給し、これらのガスもプラズマ化させる。

[0039] プラズマ生成領域2で生成された誘導結合プラズマPは、排気流に随伴されて基板配置領域3に拡散し、この拡散したプラズマ、いわゆるリモートプラズマが基板22に作用する。このようにプラズマ生成領域2から拡散したプラズマは、高エネルギーで低電子温度のラジカル主体のプラズマであるため、基板22表面でB₂H₆ガスとNH₃ガスとによるCVD反応を促進することができる。このため、比較的低温で良好な結晶性のh-BN膜を形成することができる。また、触媒金属層が存在しない状態でもh-BN膜の形成が

可能である。さらに、低電子温度のプラズマであることから、下地へのプラズマダメージも小さい。

[0040] <実験例>

次に、実験例について説明する。

[0041] [実験例1]

ここでは、図3のホットウォール型の処理装置に、Si上にSiO₂/TiN/Ni積層構造(Ni膜厚100nm)が形成された25×25mmの基板をセットし、B₂H₆ガスおよびNH₃ガスを供給して、リモートプラズマによるプラズマCVDにより膜形成を行った(サンプル1)。処理容器内のベース圧力を40Paとし、ヒータにより基板の温度を700℃に上昇させ、プラズマCVDに先立ってH₂ガスによる表面処理を行った。この際の処理の温度チャートを図4に示す。

[0042] 表面処理の条件は、温度：700℃、圧力：200Pa、H₂ガス流量：100sccm、時間：20minとした。また、プラズマCVDの条件は、温度：700℃、圧力：1400Pa、B₂H₆ガス流量：0.1sccm、NH₃ガス流量：2.0sccm、H₂ガス流量：1.9sccm、Arガス流量：20sccm、RFパワー：20W、時間：60minとした。

[0043] また、Si上にSiO₂膜が形成された25×25mmの基板を用いて、サンプル1と同じ条件で膜形成を行ったサンプルも作成した(サンプル2)。

[0044] 図5はサンプル1、2のラマンスペクトルを示し、図6はサンプル1のTEM像を示し、図7はサンプル2のTEM像を示す。

[0045] 図5に示すように、サンプル1ではラマンスペクトルで1370cm⁻¹に存在するh-BNのピークが明確に存在しており、図6から、Ni界面にBN層構造(結晶)が形成されていることが確認された。また、TEM-EDSの元素マッピングにより、Ni表面にB、Nの元素が確認され、形成された層状構造がh-BNであることが裏付けられた。

[0046] また、図5に示すように、サンプル2ではラマンスペクトルのh-BNのピークがサンプル1よりも小さかった。また、図7から、SiO₂界面にBN

層が形成されていることが確認されたが、層成長の方向がNi上に比べてランダムであり、多くがアモルファスとなっていることが確認された。

[0047] 比較のため、サンプル1、2と同様の基板に対し、 B_2H_6 ガスおよび NH_3 ガスを供給して、プラズマを用いず熱CVDにより膜形成を行ったサンプルも作成した（サンプル3、4）。ここでは、基板の温度を900℃として表面処理およびCVD成膜を行った。表面処理の条件は、温度：900℃、圧力：22Pa、 H_2 ガス流量：100sccm、時間：20minとした。また、熱CVDの条件は、温度：900℃、圧力：20Pa、 B_2H_6 ガス流量：1sccm、 NH_3 ガス流量：20sccm、 H_2 ガス流量：19sccm、時間：15minとした。

[0048] 図8はサンプル3、4のラマンスペクトルを示し、図9はサンプル3のTEM像を示す。なお、図9には、TEMのFFTのパターンを合わせて示している。図8に示すように、ラマンスペクトルによりサンプル3ではh-BNのピークが見られたが、サンプル4ではほぼアモルファスであることが確認された。また、図9に示すように、Ni界面で層状のBNが確認されたが、大部分はアモルファスであり、900℃より低温化してh-BN膜を形成することは困難であることが確認された。

[0049] [実験例2]

次に、リモートプラズマによるプラズマCVDで成膜したサンプル1のh-BN膜についてXPS分析を行った。図10はサンプル1のB1sのスペクトル、図11はサンプル1のN1sのスペクトル、図12はサンプル1のO1sのスペクトルである。また、図13はサンプル1のXPS分析による深さ方向の組成分析結果を示すものである。

[0050] 図10～13に示すように、リモートプラズマによるプラズマCVDで成膜したサンプル1は、成膜温度が700℃と比較的低温であるにもかかわらず、h-BN膜中のBは主にNと結合を形成していることが確認された。

[0051] 比較のため、温度を700℃とした以外は、サンプル3と同様の条件で熱CVDにより成膜したサンプル5についてXPS分析を行った。図14はサ

ンプル5のB 1 sのスペクトル、図15はサンプル5のN 1 sのスペクトル、図16はサンプル5のO 1 sのスペクトルである。また、図17はサンプル5のX S P分析による深さ方向の組成分析結果を示すものである。

[0052] 図14～17に示すように、700℃で熱CVDにより成膜したサンプル5は、膜中のBは主にOと結合を形成し、酸化物となっていることが確認された。

[0053] <他の適用>

以上、実施形態について説明したが、今回開示された実施形態は、全ての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。上記の実施形態は、添付の特許請求の範囲およびその主旨を逸脱することなく、様々な形態で省略、置換、変更されてもよい。

[0054] 例えば、上記実施形態では、誘導結合プラズマで生成したプラズマを用いたが、プラズマの生成方式はこれに限るものではない。また、処理装置についても図3の装置は例示に過ぎず、種々の構成の処理装置を用いることができる。

[0055] また、h-BN膜をするための基板として、Si等の半導体基体をベースとした半導体基板を有するものを例にとって説明したが、これに限るものではない。

符号の説明

[0056] 1；処理容器、2；プラズマ生成領域、3；基板配置領域、11；コイル状アンテナ、13；RF電源、22；基板、23；ヒータ、32；処理ガス供給部、42；排気ユニット、50；制御ユニット、100；処理装置、200；基板、210；h-BN膜

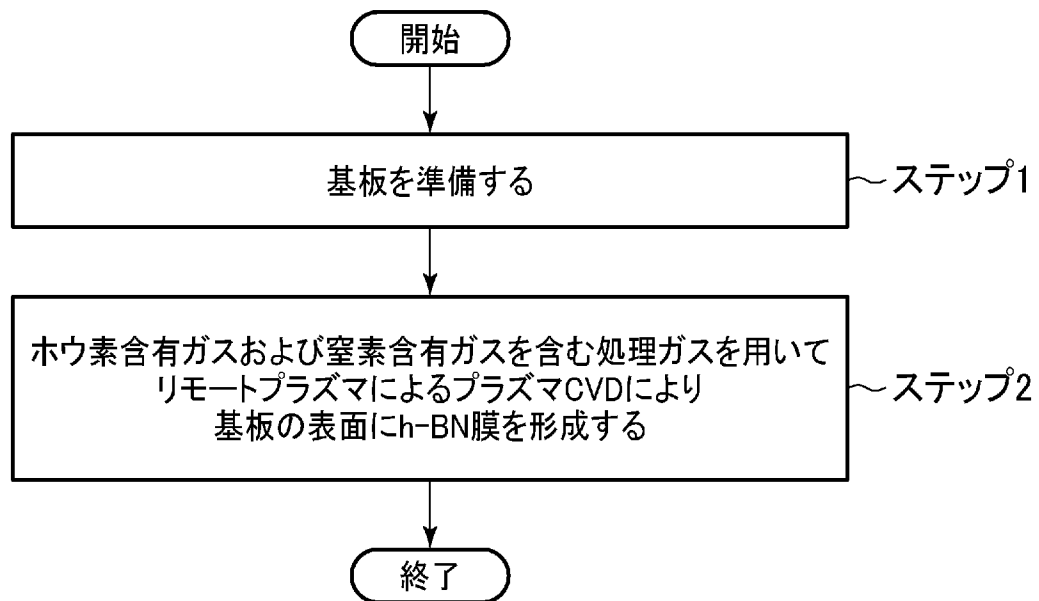
請求の範囲

- [請求項1] 六方晶窒化ホウ素膜を形成する方法であって、
基板を準備することと、
前記基板から離れた位置のプラズマ生成領域でホウ素含有ガスおよび窒素含有ガスのプラズマを生成し、前記プラズマ生成領域から拡散したプラズマを用いたプラズマCVDにより前記基板の表面に六方晶窒化ホウ素膜を形成することと
を含む、方法。
- [請求項2] 前記基板は、その表面が触媒機能を有する金属層である、請求項1に記載の方法。
- [請求項3] 前記基板は、その表面が半導体または絶縁体である、請求項1に記載の方法。
- [請求項4] 前記六方晶窒化ホウ素膜を形成することは、基板の温度を600～800℃の範囲として行われる、請求項1に記載の方法。
- [請求項5] 前記六方晶窒化ホウ素膜を形成することは、圧力を13～2600 Paの範囲として行われる、請求項1に記載の方法。
- [請求項6] 前記六方晶窒化ホウ素膜を形成する際に、前記プラズマ生成領域で生成されるプラズマは、誘導結合プラズマである、請求項1に記載の方法。
- [請求項7] 前記誘導結合プラズマは、誘電体からなる処理容器の外側にアンテナを配置し、前記アンテナに高周波電力を供給することにより、前記処理容器内の前記プラズマ生成領域に前記誘導結合プラズマを生成する、請求項6に記載の方法。
- [請求項8] 前記ホウ素含有ガスはジボランガスであり、前記窒素含有ガスはアンモニアガスである、請求項1に記載の方法。
- [請求項9] 六方晶窒化ホウ素膜を形成する装置であって、
プラズマを生成するプラズマ生成領域と基板を配置する基板配置領域とを互いに離隔した状態で有する処理容器と、

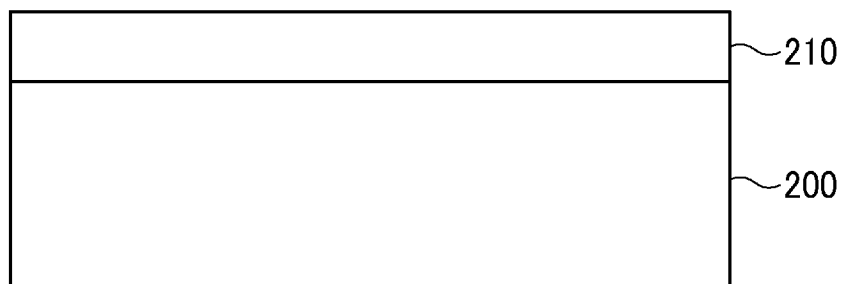
前記基板配置領域に配置された基板を加熱する加熱機構と、
前記プラズマ生成領域でプラズマを生成するプラズマ生成機構と、
前記処理容器内にホウ素含有ガスおよび窒素含有ガスを含む処理ガスを供給するガス供給機構と、
前記処理容器内を排気する排気機構と、
を有し、

前記プラズマ生成領域に、前記プラズマ生成機構により前記ホウ素含有ガスおよび前記窒素含有ガスのプラズマが生成され、前記プラズマ生成領域から拡散したプラズマを用いたプラズマCVDにより前記基板の表面に六方晶窒化ホウ素膜が形成される、装置。

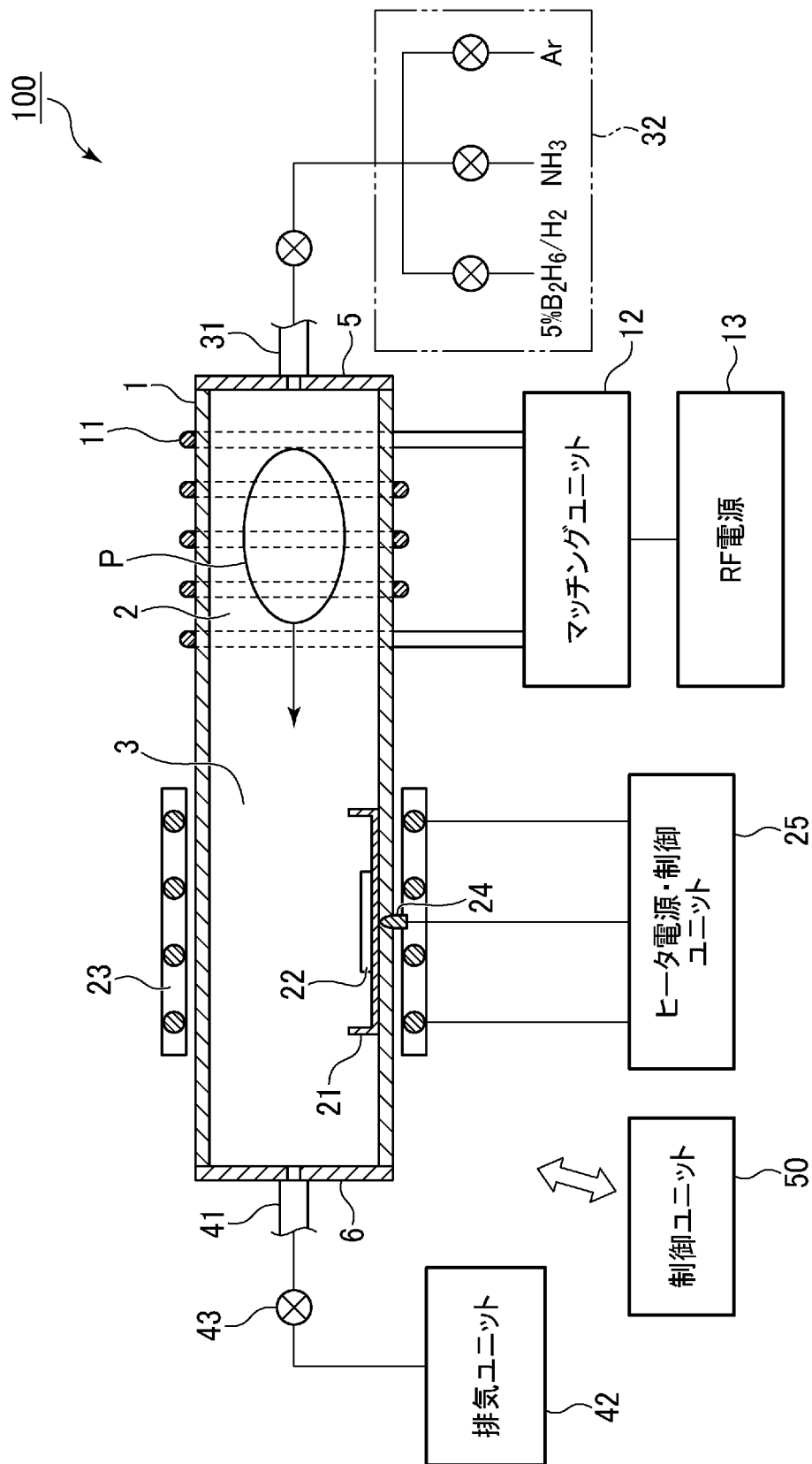
[図1]



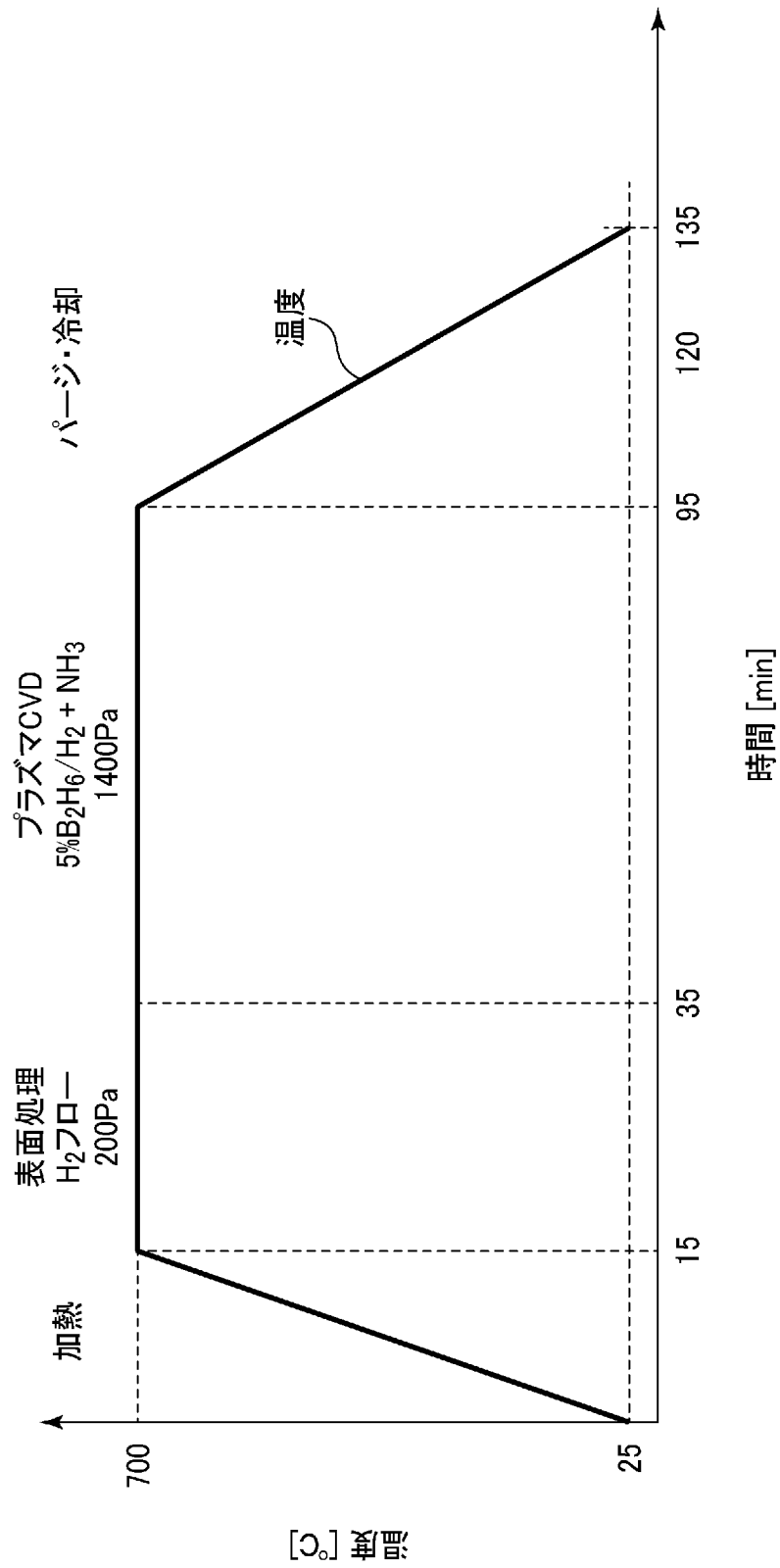
[図2]



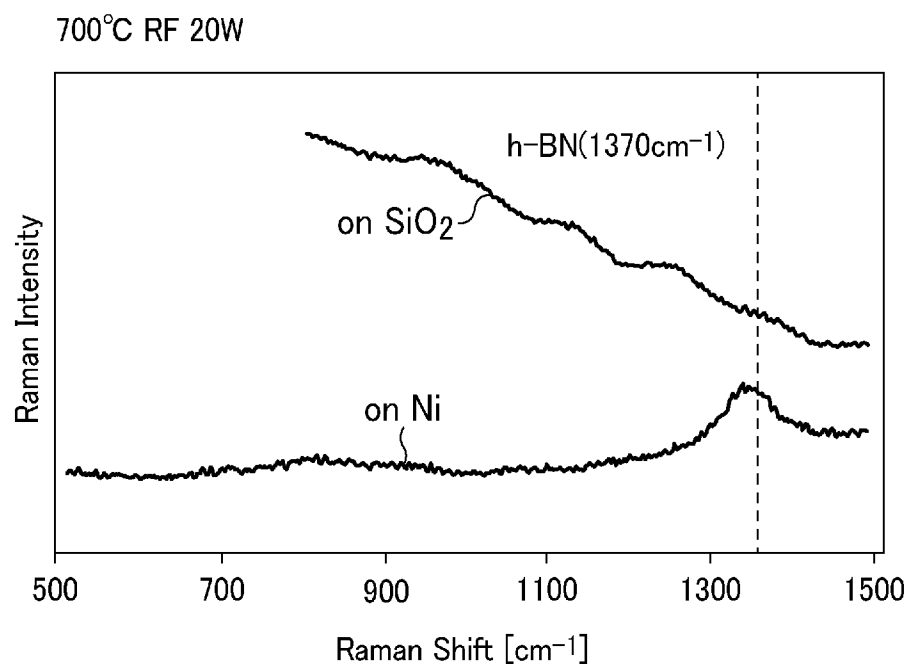
[図3]



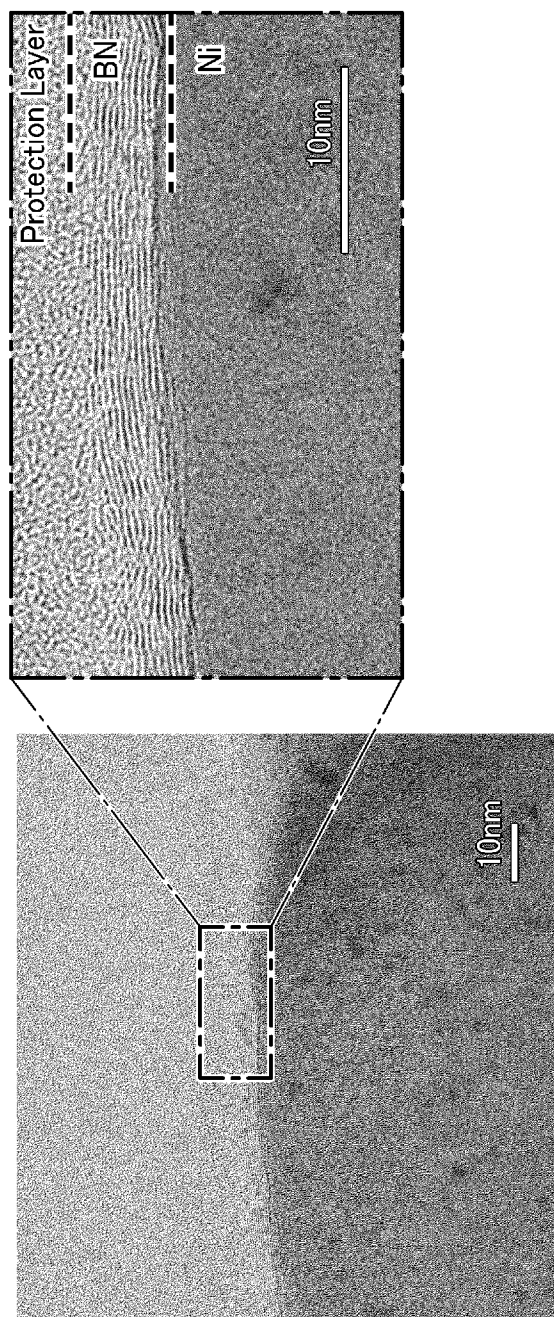
[図4]



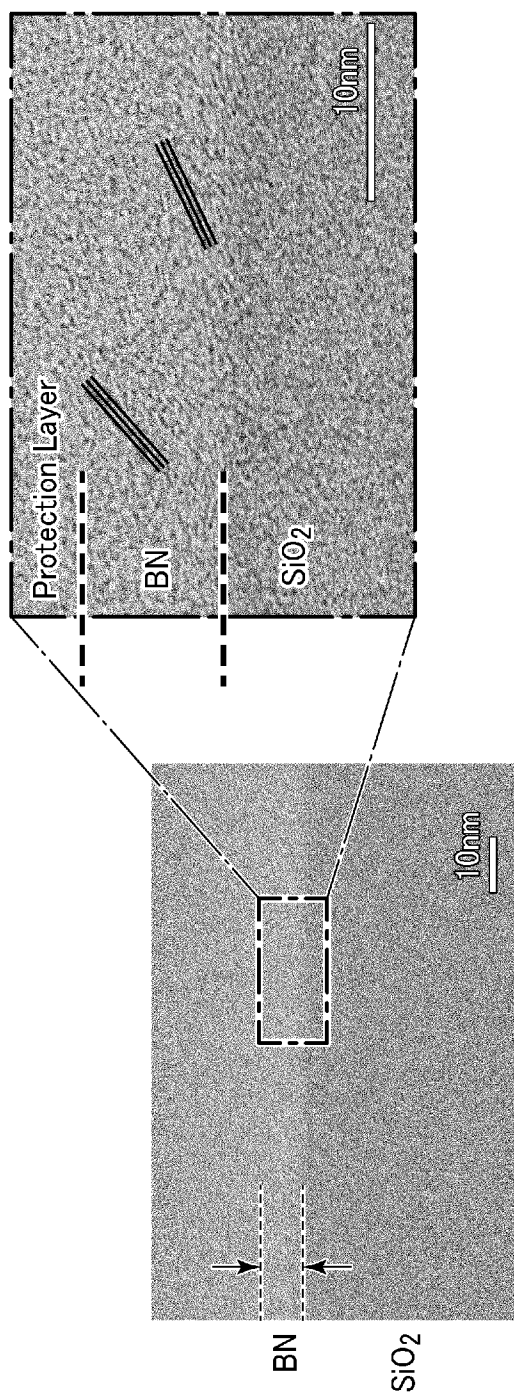
[図5]



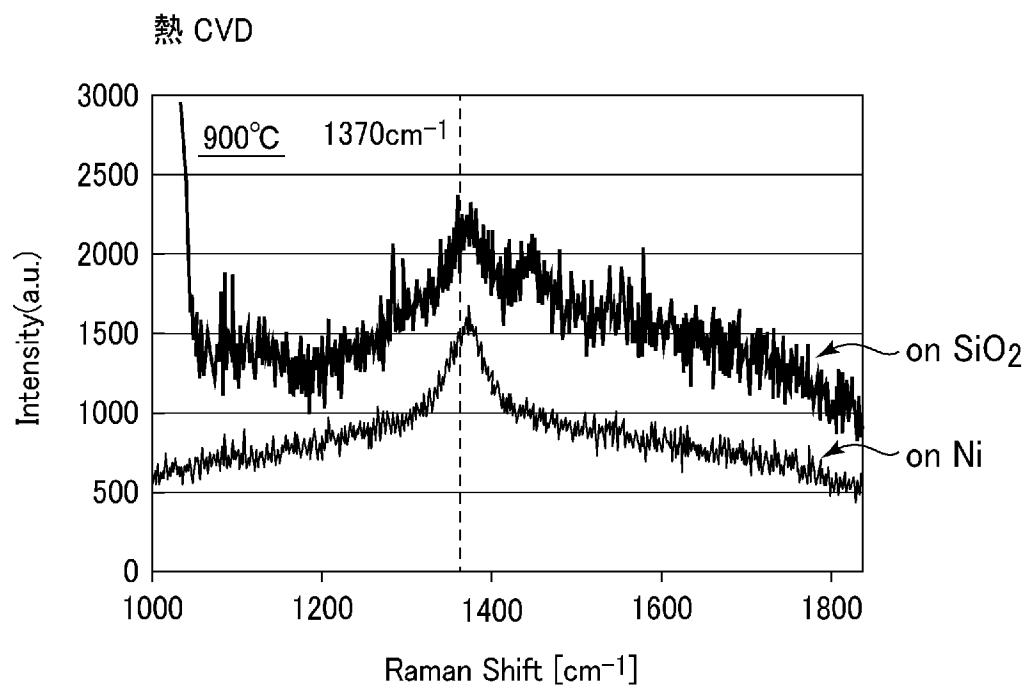
[図6]



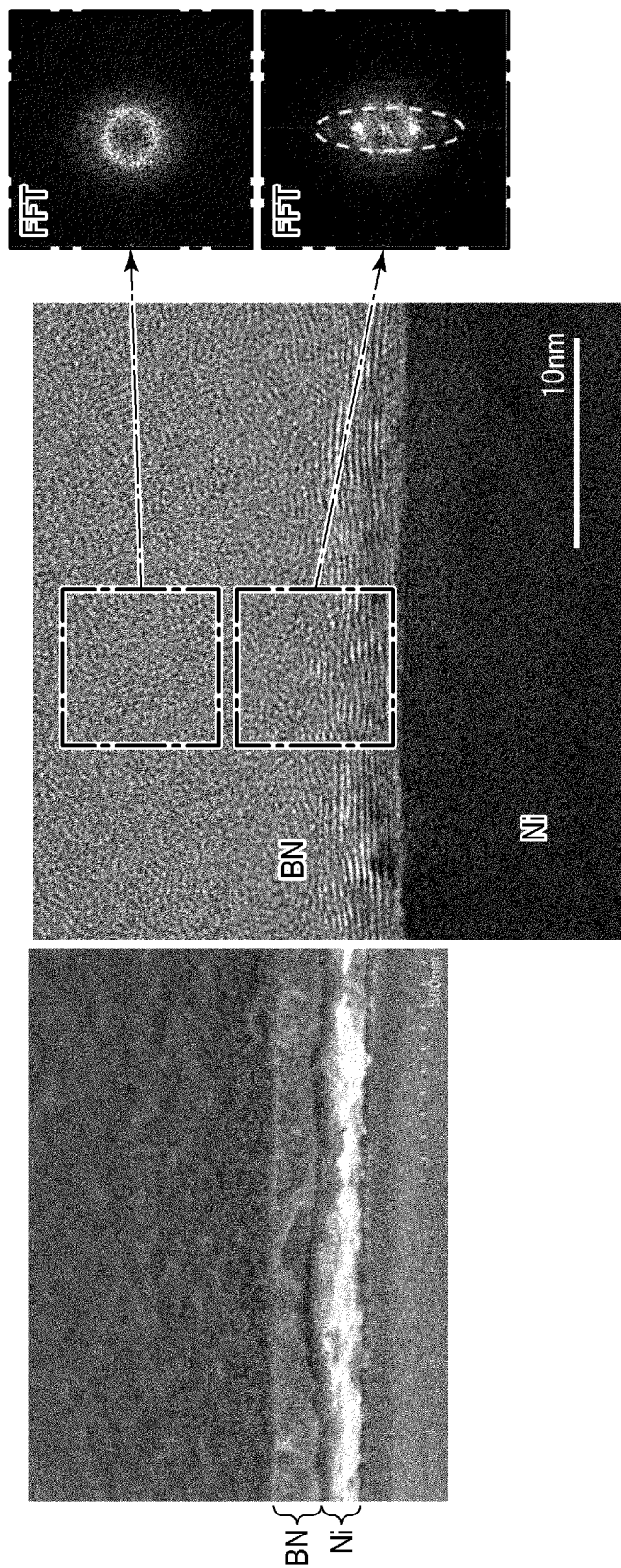
[図7]



[図8]

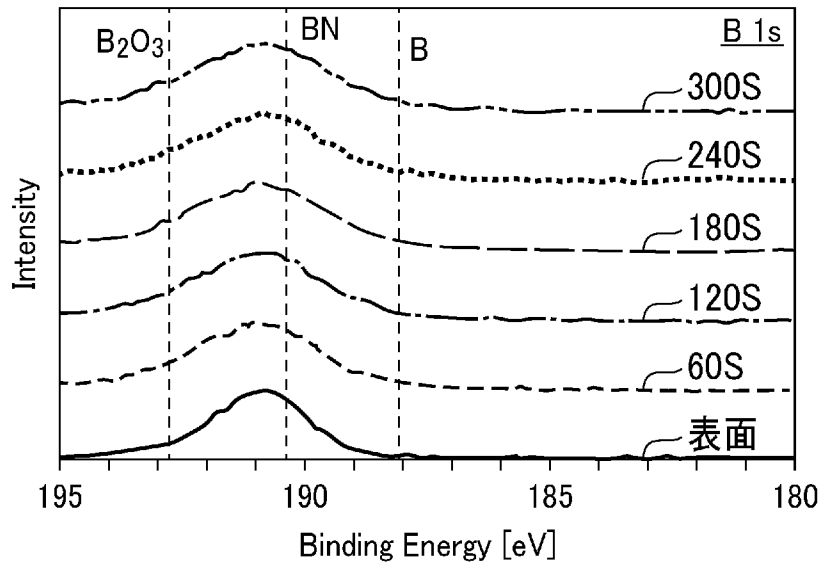


[図9]



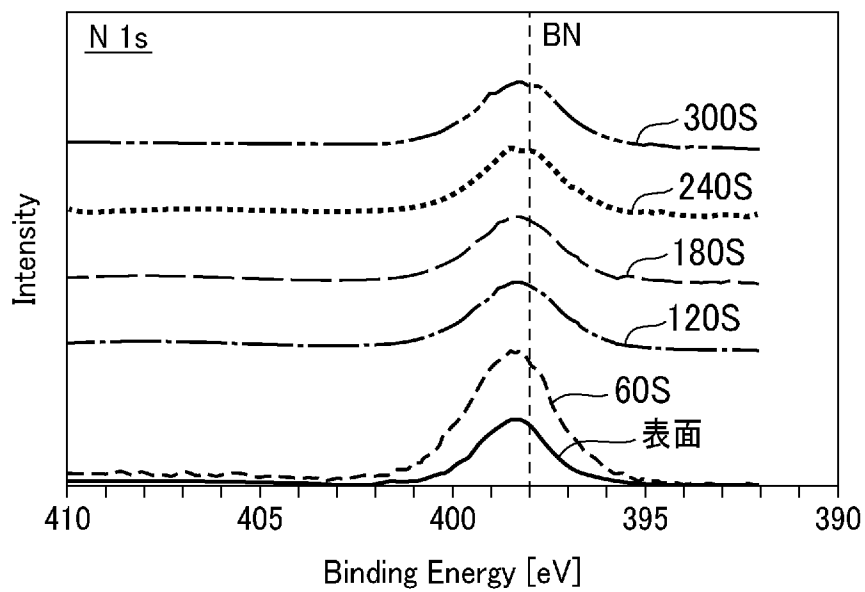
[図10]

700°C リモートプラズマ CVD

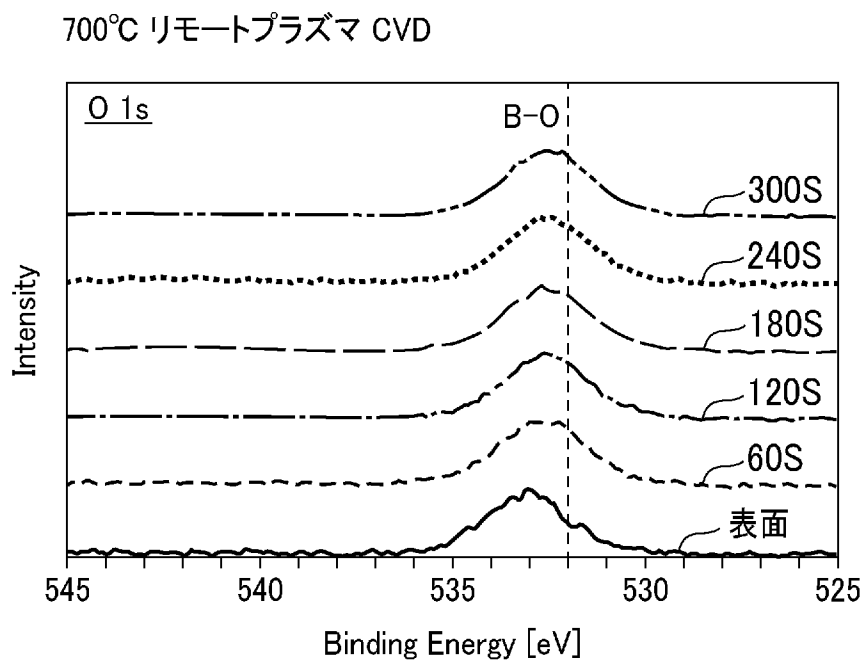


[図11]

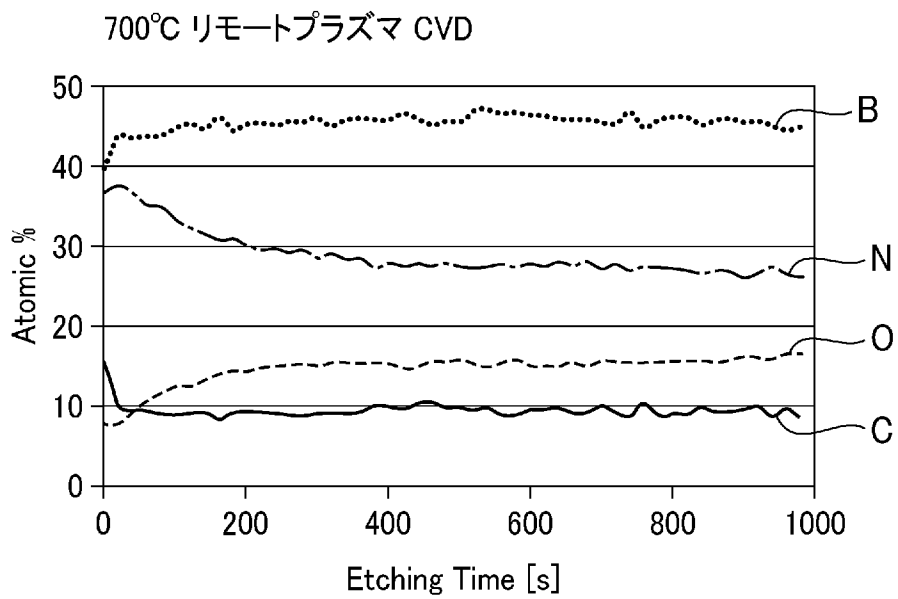
700°C リモートプラズマ CVD



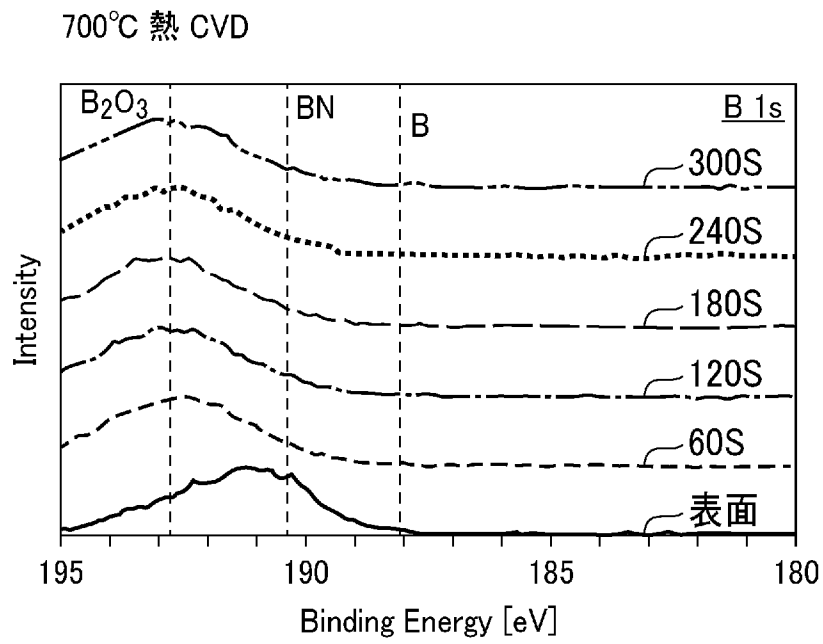
[図12]



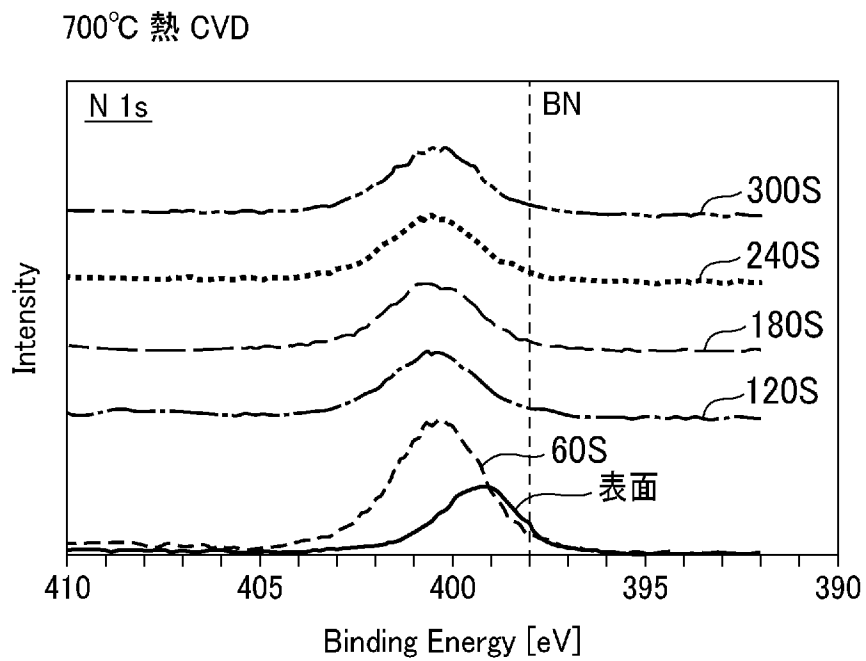
[図13]



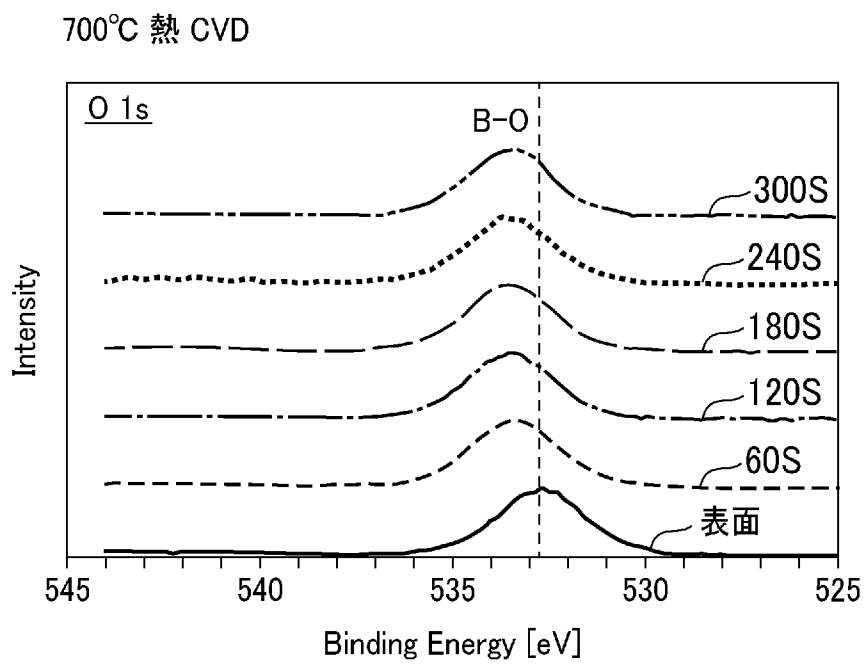
[図14]



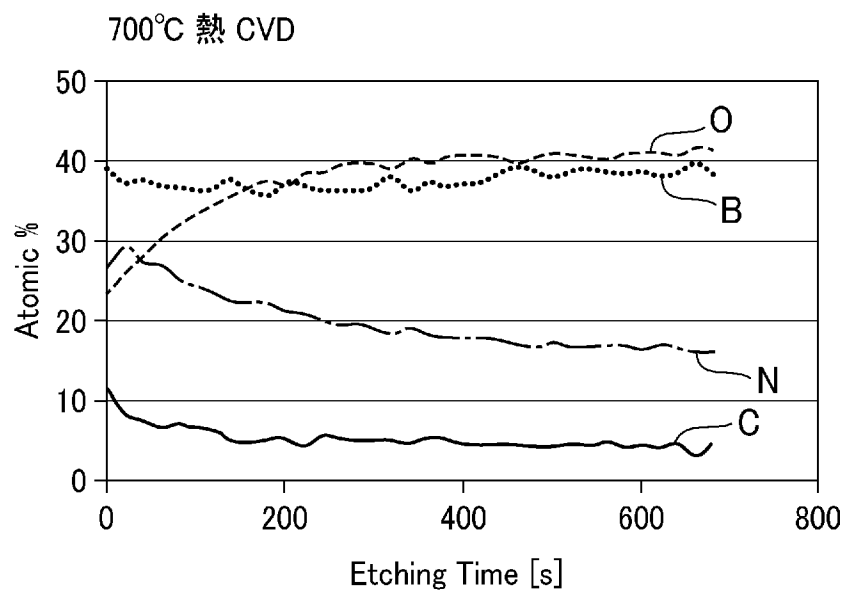
[図15]



[図16]



[図17]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/006483

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C 16/34(2006.01)i; C23C 16/505(2006.01)i; H01L 21/31(2006.01)i; H01L 21/318(2006.01)i

FI: C23C16/34; C23C16/505; H01L21/318 B; H01L21/31 C

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C16/34; C23C16/505; H01L21/31; H01L21/318

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 61-149478 A (FURUKAWA MINING CO., LTD.)	1, 3, 5-6, 9
Y	08.07.1986 (1986-07-08) page 2, upper left column,	1-3, 5-9
A	line 2 to lower left column, table 1, drawings	4
Y	WO 2017/196559 A1 (SUNEDISON SEMICONDUCTOR	1-3, 5-9
A	LIMITED) 16.11.2017 (2017-11-16) paragraph [0031]	4
Y	US 2017/0077226 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.)	2
	16.03.2017 (2017-03-16) paragraph [0094]	
Y	JP 2016-145385 A (TOKYO ELECTRON LTD.) 12.08.2016	7
	(2016-08-12) paragraphs [0034], [0082]-[0087],	
	fig. 7	
Y	JP 2002-293516 A (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES,	8
A	LTD.) 09.10.2002 (2002-10-09) paragraphs [0005]-	4
	[0009]	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 April 2020 (07.04.2020)

Date of mailing of the international search report
21 April 2020 (21.04.2020)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/006483

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 61-149478 A	08 Jul. 1986	(Family: none)	
WO 2017/196559 A1	16 Nov. 2017	JP 2019-522348 A	
		KR 10-2019-0007425 A	
		CN 109791876 A	
US 2017/0077226 A1	16 Mar. 2017	EP 3141523 A1	
		KR 10-2017-0030969 A	
		CN 107039236 A	
JP 2016-145385 A	12 Aug. 2016	(Family: none)	
JP 2002-293516 A	09 Oct. 2002	US 2004/0083973 A1	
		paragraph [0005]	
		TW 554416 B	
		KR 10-2003-0007722 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C23C 16/34(2006.01)i; C23C 16/505(2006.01)i; H01L 21/31(2006.01)i; H01L 21/318(2006.01)i FI: C23C16/34; C23C16/505; H01L21/318 B; H01L21/31 C										
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C23C16/34; C23C16/505; H01L21/31; H01L21/318 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table> 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2020年	日本国実用新案登録公報	1996-2020年	日本国登録実用新案公報	1994-2020年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2020年									
日本国実用新案登録公報	1996-2020年									
日本国登録実用新案公報	1994-2020年									
C. 関連すると認められる文献										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
X	JP 61-149478 A（古河鋳業株式会社）08.07.1986（1986-07-08） 第2頁左上欄2行目-左下欄、第1表、図面	1,3,5-6,9								
Y		1-3,5-9								
A		4								
Y	WO 2017/196559 A1（SUNEDISON SEMICONDUCTOR LIMITED）16.11.2017（2017-11-16） 段落[0031]	1-3,5-9								
A		4								
Y	US 2017/0077226 A1（SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.）16.03.2017（2017-03-16） 段落[0094]	2								
Y	JP 2016-145385 A（東京エレクトロン株式会社）12.08.2016（2016-08-12） 段落[0034], [0082]-[0087], 図7	7								
Y	JP 2002-293516 A（三菱重工業株式会社）09.10.2002（2002-10-09） 段落[0005]-[0009]	8								
A		4								
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。										
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献										
国際調査を完了した日 07.04.2020		国際調査報告の発送日 21.04.2020								
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） ▲高▼橋 真由 4G 4797 電話番号 03-3581-1101 内線 3416								

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/006483

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	61-149478	A	08.07.1986	(ファミリーなし)	
WO	2017/196559	A1	16.11.2017	JP 2019-522348	A
				KR 10-2019-0007425	A
				CN 109791876	A
US	2017/0077226	A1	16.03.2017	EP 3141523	A1
				KR 10-2017-0030969	A
				CN 107039236	A
JP	2016-145385	A	12.08.2016	(ファミリーなし)	
JP	2002-293516	A	09.10.2002	US 2004/0083973	A1
				段落[0005]	
				TW 554416	B
				KR 10-2003-0007722	A