

(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
2011年9月1日(01.09.2011)

(10) 国際公開番号
WO 2011/105163 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/31 (2006.01) H01L 21/205 (2006.01)
C23C 16/507 (2006.01) H05H 1/46 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/051689
- (22) 国際出願日: 2011年1月28日(28.01.2011)
- (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 2010-042554 2010年2月26日(26.02.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱重工業株式会社(MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1088215 東京都港区港南二丁目16番5号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 河野 雄一(KAWANO Yuichi) [JP/JP]; 〒1088215 東京都港区港南二丁目16番5号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 藤原 敏人(FUJIWARA Toshihito) [JP/JP]; 〒1088215 東京都港区港南二丁目16番

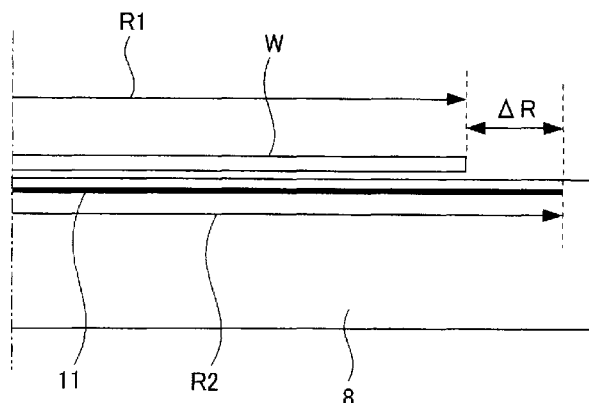
- 5号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 松倉明彦(MATSUKURA Akihiko) [JP/JP]; 〒1088215 東京都港区港南二丁目16番5号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 神山 卓也(KAMIYAMA Takuya) [JP/JP]; 〒5648512 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP). 山本哲也(YAMAMOTO Tetsuya) [JP/JP]; 〒5648512 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 光石俊郎, 外(MITSUISHI Toshiro et al.); 〒1070052 東京都港区赤坂一丁目9番15号 光石法律特許事務所 Tokyo (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV,

[続葉有]

(54) Title: PLASMA FILM-FORMING APPARATUS AND PLASMA FILM-FORMING METHOD

(54) 発明の名称: プラズマ成膜装置及び方法

[図2]



(57) Abstract: Disclosed are a plasma film-forming apparatus and a plasma film-forming method, whereby uniformity of film thickness is improved. In the case of forming a film on a substrate (W) by having raw material gases in the plasma state and having the gases in the plasma state react with each other, the radius (R2) of an electrode (11) that applies bias to the substrate (W) is made larger than the radius (R1) of the substrate (W) in the plasma film-forming apparatus that applies the bias to the substrate (W).

(57) 要約: 膜厚の均一性を向上させることができるプラズマ成膜装置及び方法を提供する。そのため、原料ガスをプラズマ状態にし、プラズマ状態の原料ガス同士を反応させて、基板(W)上に成膜を行う際、基板(W)にバイアスを印加するプラズマ成膜装置において、基板(W)にバイアスを印加する電極(11)の半径(R2)を、基板(W)の半径(R1)より大きくした。

WO 2011/105163 A1



SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： プラズマ成膜装置及び方法

技術分野

[0001] 本発明は、原料ガスをプラズマ状態にして、基板上に成膜を行うプラズマ成膜装置及び方法に関する。

背景技術

[0002] プラズマ成膜装置、例えば、プラズマCVD（Chemical Vapor Deposition）装置は、原料ガスをプラズマ状態にし、プラズマ状態の原料ガス同士を反応させて、基板上に成膜を行っている。成膜の際には、成膜した膜質を向上させる目的等の理由から、基板にバイアスを印加することが多い。

特許文献1：特開平5－82629号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0003] 基板にバイアスを印加して成膜を行う場合、基板外周部分の膜厚が高くなってしまい、所望の膜厚均一性を得ることができない場合があった。特に、絶縁系膜、例えば、窒化珪素膜、ボラジン膜等において、基板外周部分の膜厚が高くなる傾向があった。例えば、従来のプラズマCVD装置で成膜したボラジン膜の半径方向（X軸位置）の膜厚を、バイアス（LF）の印加電圧を変えて、測定した結果を、図5に示す。図5からわかるように、LF：0W、つまり、バイアス印加が0のときには、基板外周部分（図5中の領域A参照）の膜厚が基板中心部分より若干低くなるのに対して、LF：50W、100W、180Wのときには、つまり、バイアス印加があるときには、基板外周部分（図5中の領域A参照）の膜厚が基板中心部分より高くなっており、所望の膜厚均一性を得ることができなかった。

[0004] 本発明は上記課題に鑑みなされたもので、膜厚の均一性を向上させることができるプラズマ成膜装置及び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

- [0005] 上記課題を解決する第1の発明に係るプラズマ成膜装置は、
原料ガスをプラズマ状態にし、プラズマ状態の前記原料ガス同士を反応させて、基板上に成膜を行う際、前記基板にバイアスを印加するプラズマ成膜装置において、
前記基板にバイアスを印加する電極の大きさを、前記基板より大きくしたことを特徴とする。
- [0006] 上記課題を解決する第2の発明に係るプラズマ成膜装置は、
上記第1の発明に記載のプラズマ成膜装置において、
前記基板の半径を R_1 、前記電極の大きさを R_2 とすると、
($R_2 - R_1$)を少なくとも1mm以上とすることを特徴とする。
- [0007] 上記課題を解決する第3の発明に係るプラズマ成膜方法は、
原料ガスをプラズマ状態にし、プラズマ状態の前記原料ガス同士を反応させて、基板上に成膜を行う際、前記基板にバイアスを印加するプラズマ成膜方法において、
前記基板の大きさより大きい電極を用いて、前記基板にバイアスを印加することを特徴とする。

発明の効果

- [0008] 本発明によれば、基板にバイアスを印加する電極の大きさを基板の大きさより大きくしたので、基板外周部分の膜厚の増加を抑えることができ、膜厚の均一性を向上させることができる。

図面の簡単な説明

- [0009] [図1]本発明に係るプラズマ処理装置の実施形態の一例を示す透視側面図である。
- [図2]図1に示したプラズマ処理装置におけるバイアス印加用電極を示す概略構成図である。
- [図3]基板外周部の膜厚の変化を、 $\Delta R = (R_2 - R_1)$ の条件を変えて測定したグラフである。
- [図4]図3の結果に基づいて、基板外周部分の膜厚上昇率と ΔR との関係をグ

ラフにしたものである。

[図5]従来のプラズマCVD装置で成膜したボラジン膜の半径方向（X軸位置）の膜厚を、バイアス（L F）の印加電圧を変えて、測定した結果を示すグラフである。

[図6]従来のバイアス印加用の電極の構成を示す概略構成図である。

符号の説明

- [0010]
- | | |
|-----|-----------|
| 1 | プラズマCVD装置 |
| 2 | 真空チャンバ |
| 3 | 天井板 |
| 4 | 高周波アンテナ |
| 5 | 整合器 |
| 6 | 高周波電源 |
| 7 | 支持台 |
| 8 | 基板 |
| 9 | 昇降装置 |
| 1 1 | 電極 |
| 1 2 | 整合器 |
| 1 3 | 低周波電源 |
| 1 4 | ガスノズル |
| 1 5 | ガス制御装置 |
| 1 6 | 主制御装置 |
| 1 7 | ゲートドア |

発明を実施するための最良の形態

[0011] 以下、本発明に係るプラズマ処理装置及び方法の実施形態について、図1～図4を用いて説明する。

[0012] （実施例1）

図1は、本発明に係るプラズマ処理装置の実施形態の一例を示す透視側面図であり、図2は、図1に示したプラズマ処理装置におけるバイアス印加用

電極を示す概略構成図である。

- [0013] 最初に、本実施例のプラズマ処理装置について、図 1 を用いて説明をする。なお、図 1 では、一例として、I C P (Inductively Coupled Plasma) 型のプラズマ C V D 装置 1 を示しているが、プラズマ発生機構を有するものであればよい。
- [0014] 本実施例のプラズマ C V D 装置 1 は、円筒状の真空チャンバ 2 の内部が成膜室として構成されるものであり、真空チャンバ 2 の上部開口部には、セラムクス製の円板状の天井板 3 が、開口部を塞ぐように配設されている。
- [0015] 又、天井板 3 の上部（直上）には、例えば、複数の円形リングからなる高周波アンテナ 4 が配置されており、高周波アンテナ 4 には整合器 5 を介して高周波電源 6 が接続されている。この高周波電源 6 は、後述する低周波電源 1 3 より高い発振周波数（例えば、1 3 . 5 6 M H z）を高周波アンテナ 4 に給電可能となっており、真空チャンバ 2 内でプラズマを生成する電磁波を、天井板 3 を透過して入射可能なものである。これは、所謂、I C P 型のプラズマ発生機構の構成である。I C P 型のプラズマ発生機構により、電子密度が高いプラズマが形成可能である。
- [0016] 又、真空チャンバ 2 の下部には支持台 7 と、支持台 7 に取り付けられた静電チャック 8 が備えられており、この静電チャック 8 の上面に、S i（シリコン）等の半導体材料からなる円板状の基板 W が静電的に吸着保持されるようになっている。静電チャック 8 は、例えば、窒化アルミニウム（A l N）等のセラムクス材料を用いて、円板状に形成されている。又、支持台 7 は、昇降装置 9 により、その位置が上下に昇降可能となっており、成膜時に真空チャンバ 2 内に発生するプラズマと基板 W との距離を調整することができるようになっている。
- [0017] 又、静電チャック 8 には、円板状の電極 1 1 が設けられており、電極 1 1 には整合器 1 2 を介して低周波電源 1 3 が接続されている。低周波電源 1 3 は、高周波電源 6 より低い発振周波数（例えば、4 M H z）を電極 1 1 に印加し、基板 W にバイアスを印加できるようになっている。なお、本実施例の

電極 11 は円板状に形成されているが、例えば、基板Wにオリフラ（Orientation Flat）が有る場合には、その形状に相似するように形成すればよい。

[0018] 又、支持台7には、基板Wの温度を制御するヒータ、冷媒流路等の温度制御装置が設けられており、温度制御装置（図示省略）により、基板Wを所望の温度（例えば、150～700℃）に設定可能となっている。

[0019] そして、基板Wは、真空チャンバ2の側壁に設けられたゲートドア17を開けて、静電チャック8上に搬送されるようになっており静電チャック8上に載置後、ゲートドア17を閉めて、真空チャンバ2内部で後述するプロセスが実施される。

[0020] 又、真空チャンバ2の側壁部分には、天井板3より低く、支持台7より高い位置に複数のガスノズル14が設けられており、ガス制御装置15により制御することにより、ガスノズル14から真空チャンバ2内部に所望の流量のガスを供給可能である。

[0021] 又、真空チャンバ2には、圧力制御装置（真空ポンプ、圧力制御弁、真空計等；図示省略）が設けられており、真空ポンプを用いて、底部側から真空チャンバ2内部を排気すると共に、真空計、圧力制御弁を用いて、真空チャンバ2内部を所望の圧力に調整している。

[0022] そして、上記高周波電源6、昇降装置9、低周波電源13、ガス制御装置15、温度制御装置、圧力制御装置等は、主制御装置16により統合的に制御されており、予め設定した所望のプロセス工程、プロセス条件に従って制御されている。

[0023] ここで、本実施例のプラズマCVD装置1における電極11の構成を、図2を参照して説明する。なお、比較のため、図6に従来のバイアス印加用の電極の構成を示す。

[0024] 従来のプラズマCVD装置では、図6に示すように、静電チャック21に設けたバイアス印加用の電極22の大きさを、基板Wより若干小さくしていた。例えば、基板Wの半径を R_1 、電極22の半径を R_2 とすると、 $R_2 = R_1 - 1.0\text{ mm}$ とすることにより、 $R_1 > R_2$ の関係となるようにしてい

た。

[0025] これに対して、本実施例のプラズマCVD装置1では、図2に示すように、バイアス印加用の電極11の大きさを、基板Wより大きくしている。例えば、基板Wの半径を R_1 、電極11の半径を R_2 とすると、 $R_1 < R_2$ の関係となるようにしている。

[0026] 上記構成の電極11を用いた成膜結果について、図3、図4を用いて説明する。この図3は、基板外周部の膜厚の変化を、 $\Delta R = (R_2 - R_1)$ の条件を変えて測定したものであり、図4は、図3の結果に基づいて、基板外周部分の膜厚上昇率と ΔR との関係をグラフにしたものである。なお、図3、図4には、比較のため、従来の電極22を用いた成膜結果も併記している。又、プロセスの条件としては、基板Wの直径を300mm（半径 $R_1 = 150$ mm）とし、薄膜として、 $LF = 180W$ で、ボラジン膜を成膜している。この条件は、従来の電極22を用いたときに、基板外周部の膜厚が高くなったプロセスである。

[0027] 図3に示すグラフにおいて、 $\Delta R = -1$ mmは、従来の電極22を用いた成膜結果を示している。これからわかるように、 $\Delta R = -1$ mmの場合は、基板Wの外縁に近づくにつれて、成膜されたボラジン膜の膜厚がかなり厚くなっている。これは、基板Wにバイアスを印加する場合、基板Wの外周部分の電界強度が強くなり、その結果、基板外周部分の成膜レートが高くなったのが要因であると推測される。

[0028] 一方、本実施例の条件を満たす $\Delta R = +4$ mmの場合には、基板Wの外縁に近づくにつれて、成膜されたボラジン膜の膜厚が厚くなっているとはいえ、その傾向はかなり改善されており、本実施例の条件を満たす $\Delta R = +9$ 、 $+14$ 、 $+19$ mmの場合には、その傾向が更に改善されている。これは、基板Wの大きさより、電極11の大きさが大きいいため、基板Wにバイアスを印加する場合、基板Wの外縁より外側にある電極11の外周部分で電界強度が強くなるため、その結果、基板外周部分の成膜レートが従来の場合より抑制されるのが要因であると推測される。

[0029] 図3の結果に基づいて、基板中心から140mmの位置（基板エッジから10mmの位置）の膜厚を T_1 とし、基板中心から147mmの位置（基板エッジから3mmの位置）の膜厚を T_2 とし、条件毎に外周膜厚上昇率＝ $(T_2 - T_1) / T_1$ をグラフ化したものが図4である。一般的に、成膜された薄膜の均一性は、基板面内の最大値～最小値が6%以内であることが望ましいため、これを考慮すると、少なくとも、 $\Delta R \geq 1\text{mm}$ とすれば、所望の均一性を得ることができる。又、3%以内としたい場合には、少なくとも、 $\Delta R \geq 5\text{mm}$ とすればよい。そして、 $\Delta R \geq 9\text{mm}$ の場合には、外周膜厚上昇率が最も低くなるので、この場合に、均一性を最も向上させることができる。

[0030] なお、ここでは、基板Wの直径が300mmの場合を示したが、基板Wの直径がより小さい（例えば、直径200mm、150mm等）場合には、その直径に合わせた大きさの静電チャックに交換しているため、 $R_1 > R_2$ の関係となってしまう、やはり、基板外周部の膜厚が高くなる傾向が見られる。従って、基板Wの直径が300mmより小さい場合でも、 $R_1 < R_2$ の関係となるようにすれば、面内均一性を改善することができる。

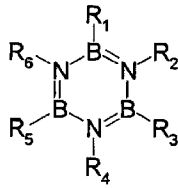
[0031] このように、バイアス印加用の電極の大きさを基板より大きくなるように構成することにより、基板上に成膜される薄膜の膜厚の均一性を向上させることができる。又、基板外周部分の膜厚の増加を抑えることは、この部分の膜ストレスを緩和することになり、その結果、薄膜が剥がれることを防止して、パーティクルの発生を抑制することにもなる。

[0032] ここで、ボラジン膜の成膜プロセスについて、図1に示したプラズマCVD装置1を参照して説明を行う。なお、本発明は、ボラジン膜に限らず、窒化珪素膜等の他の絶縁系膜にも適用可能である。

[0033] まず、ボラジン膜を成膜する際に用いる原料ガスについて説明する。ボラジン膜を成膜する場合には、供給される原料ガスとしては、以下の化学式1に示すアルキルボラジン化合物及びキャリアガスが使用される。

[0034]

[化1]



ここで、上記化学式 1 中の側鎖基 R 1 ～ R 6 は、水素原子あるいは炭素数 5 以下のアルキル基であり、同一又は異なっても良い。但し、R 1 ～ R 6 の全てが水素原子である場合を除く。中でも、R 1、R 3、R 5 の少なくとも 1 つが水素原子であるアルキルボラジン化合物が好ましい。

[0035] 上記アルキルボラジン化合物は、気化された後、不活性ガスをキャリアガスとして用いて、真空チャンバ 2 へ供給される。又、キャリアガスとしては、ヘリウム、アルゴン等の希ガスや窒素が一般に使用されるが、それらの混合ガスや、必要に応じて、水素、酸素、アンモニア、メタン等を添加した混合ガスを用いてもよい。なお、アルキルボラジン化合物は、好ましくは、常温常圧下で液体であるものがよいが、加熱等により気化（昇華）できれば、固体であってもよい。

[0036] そして、プラズマ CVD 装置 1 において、上述した原料ガスを用い、以下の手順を実施することにより、ボラジン膜が成膜される。

[0037] (ステップ 1)

基板 W を、図示しない搬送装置を用いて、ゲートドア 17 から真空チャンバ 2 内に搬送し、静電チャック 8 上に載置すると共に吸着保持する。支持台 7 及び静電チャック 8 は、温度制御装置により、アルキルボラジン化合物が液化せず、かつ、ボラジン骨格系分子同士が縮合し始めない温度範囲である 150℃～700℃のいずれかの温度に制御しておき、温度制御により基板 W の温度を所望の設定温度でプロセスできるようにしておく。又、基板 W の高さ位置は、天井板 3 から 5 cm ～ 30 cm の範囲のいずれかの位置に、昇降装置 9 により移動しておく。

[0038] 昇降装置 9 を用いて、天井板 3 から基板 W までの距離を離すことにより、プラズマ密度の高いプラズマ発生領域との間に距離を取って、プラズマ発生

領域からの電子が拡散して減少するプラズマ拡散領域に基板Wを配置している。従って、成膜の際には、プラズマによりアルキルボラジン化合物から解離されたアルキル基を、基板W表面へ輸送される前に、中性分子化することができる。中性分子化したアルキル基は、ボラジン骨格系分子と再び結合する確率は低く、そのまま排気されることになる。その結果、ボラジン骨格系分子同士が気相重合する際に、ボラジン膜中にアルキル基が取り込まれることが低減され、薄膜中の炭素量を低減することができ、気相重合されたボラジン骨格系分子を高分子量化して、特性のよい膜にすることができる。

[0039] (ステップ2)

ガス制御装置15を用いて、真空チャンバ2内にガスノズル14からキャリアガス（例えば、Heガス）を供給し、真空チャンバ2内の真空度を真空制御装置により10～50mTorr程度に制御すると共に、整合器5を介して、高周波電源6から周波数13.56MHzのRFパワーを高周波アンテナ4に給電して、真空チャンバ2内に電磁波を入射し、供給したガスを電離させて、真空チャンバ2内にプラズマを生成する。高周波電源6が給電するRFパワーは、一連のプロセスが終了するまで、プラズマが安定して点火し、かつ、ボラジン骨格構造を壊すことなく、ボラジン骨格系分子の側鎖基を解離できる電力範囲である800W/m²～53000W/m²のいずれかの電力で制御される。なお、ガスノズル14から供給されるキャリアガスの流量は、一連のプロセスが終了するまで、適宜な流量に制御されるが、200sccm～1000sccm程度がよい。

[0040] (ステップ3)

プラズマの安定化後、整合器12を介して、低周波電源13から周波数4MHzのLFパワーを電極11に給電すると共に、真空チャンバ2内にガスノズル14から気化した化学式1に示したアルキルボラジン化合物を所定量まで漸増しながら供給して、真空チャンバ2内の真空度を10～50mTorr程度に制御する。このとき、低周波電源13が給電するLFパワー（バイアスパワー）は、成膜プロセスにおいては、14500W/m²以下の電力

で制御される。LFパワーを印加すると、ボラジン骨格系分子同士の気相重合が促進されるため、その機械的強度が向上するだけでなく、耐水性・耐熱性・耐薬品性も改善されるという利点がある。

[0041] なお、アルキルボラジン化合物と共に、アンモニア及び炭素数1～3のアルキル基を含むアミン化合物（例えば、 $C_2H_5NH_2$ ）からなる群から選ばれる少なくとも1種も供給するようにしてもよく、例えば、200 s c c m程度供給する。アルキルボラジン化合物から解離したアルキル基は、成膜するボラジン膜中に取り込まれないようにすることが望ましいが、アンモニア及び炭素数1～3のアルキル基を含むアミン化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種を用いることにより、より効率的にアルキル基を中性分子化し、成膜するボラジン膜中に取り込まれないようにすることができる。例えば、炭素数2のアミン化合物として、エチルアミン（ $C_2H_5NH_2$ ）があるが、解離されたアルキル基とエチルアミンを解離したものとを反応させると、中性分子であるアルキルアミンとなり、これは、ボラジン骨格系分子と再び結合する確率は低いため、そのまま排気されることになる。

[0042] 又、アンモニア、炭素数1～3のアルキル基を含むアミン化合物等の供給は、アルキル基のボラジン膜中への取り込みを低減することに加えて、ボラジン骨格構造同士の架橋の間に、アンモニア、炭素数1～3のアルキル基を含むアミン化合物等から解離された窒素がスペーサとして入った構造（B—N—B結合）が形成されて、ボラジン骨格構造同士が縮合しにくくなるという効果もある。

[0043] 以上のプロセス条件により、成膜工程における成膜反応が行われる。具体的には、プラズマにより、アルキルボラジン化合物中のボラジン骨格系分子（ボラジン環）と側鎖基とが解離され、プラズマ状態となったボラジン骨格系分子同士が気相重合されて、基板W上に吸着することにより所望のボラジン膜が形成されることになる。

[0044] （ステップ4）

成膜工程が所定時間実施され、所望の膜厚のボラジン膜が基板W上に成膜

されると、成膜工程は終了し、続いて、反応促進工程が実施される。具体的には、電極 11 に給電する低周波電源 13 からの LF パワーを、成膜工程における LF パワーより大きくすると共に、ガスノズル 14 から真空チャンバ 2 内に供給するアルキルボラジン化合物、アンモニア、炭素数 1～3 のアルキル基を含むアミン化合物等を徐々に漸減して、ボラジン膜自体との反応が無い希ガス（He、Ar 等）や N₂ 等の不活性ガスのみとし、真空チャンバ 2 内の真空度を 10～50 mTorr 程度に制御している。この反応促進工程において、低周波電源 13 による [LF パワー×印加時間] は、254500 W/m²・秒以上であり、かつ、その LF パワーが 127400 W/m² 以下となる電力で制御される。これは、ボラジン骨格系分子同士の架橋反応は促進させるが、薄膜へのダメージは発生させないための条件である。そして、以上のプロセス条件により、反応促進工程における反応促進、即ち、ボラジン骨格系分子同士の架橋反応が促進されることになる。

[0045] この反応促進工程では、成膜工程で形成されたボラジン膜中に残存する反応活性基を縮合させることにより架橋反応を促進すると共に、B-H 結合を除去している。従って、架橋反応の促進により、更に低誘電率化が促進されると共に、水分との反応の活性点となる B-H 結合の除去により経時変化が抑制され、安定性が向上することになる。又、架橋反応の促進により、更に高機械的強度が図られ（機械的強度ヤング率 10 GPa 以上）、その結果、耐薬品性の向上、加工性の向上、CMP (Chemical Mechanical Polish) 耐性が向上することになる。加えて、有機系高分子材料と比較して耐熱性に優れた無機高分子系材料を用いているため、耐熱化も達成できる。

[0046] 上記手順を実施することにより、低誘電率、低リーク電流、高機械的強度の特性を備えたボラジン膜を実現することに加えて、更に、これらの特性の経時変化が小さいボラジン膜を実現することができる。例えば、その具体的特性として、低誘電率化（比誘電率 3.5 以下）、低リーク電流化（リーク電流 5 E-8 A/cm² 以下）、高機械的強度（ヤング率 10 GPa 以上）を実現すると共に、特性の安定性として、比誘電率の安定性（比誘電率の経時

変化0.1以下)を実現することができる。

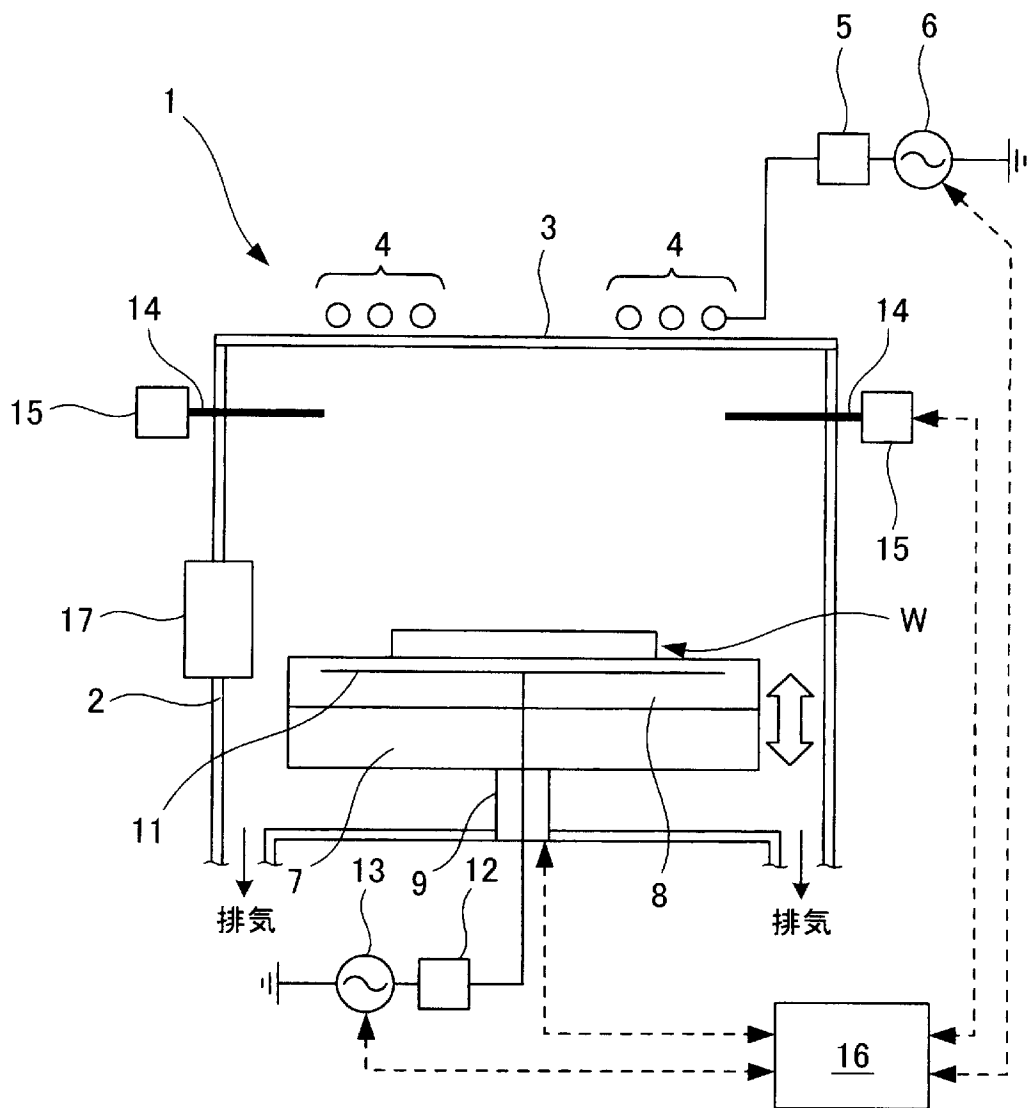
産業上の利用可能性

[0047] 本発明は、バイアスを印加して成膜する薄膜、例えば、ボラジン膜や窒化珪素膜などに好適なものである。

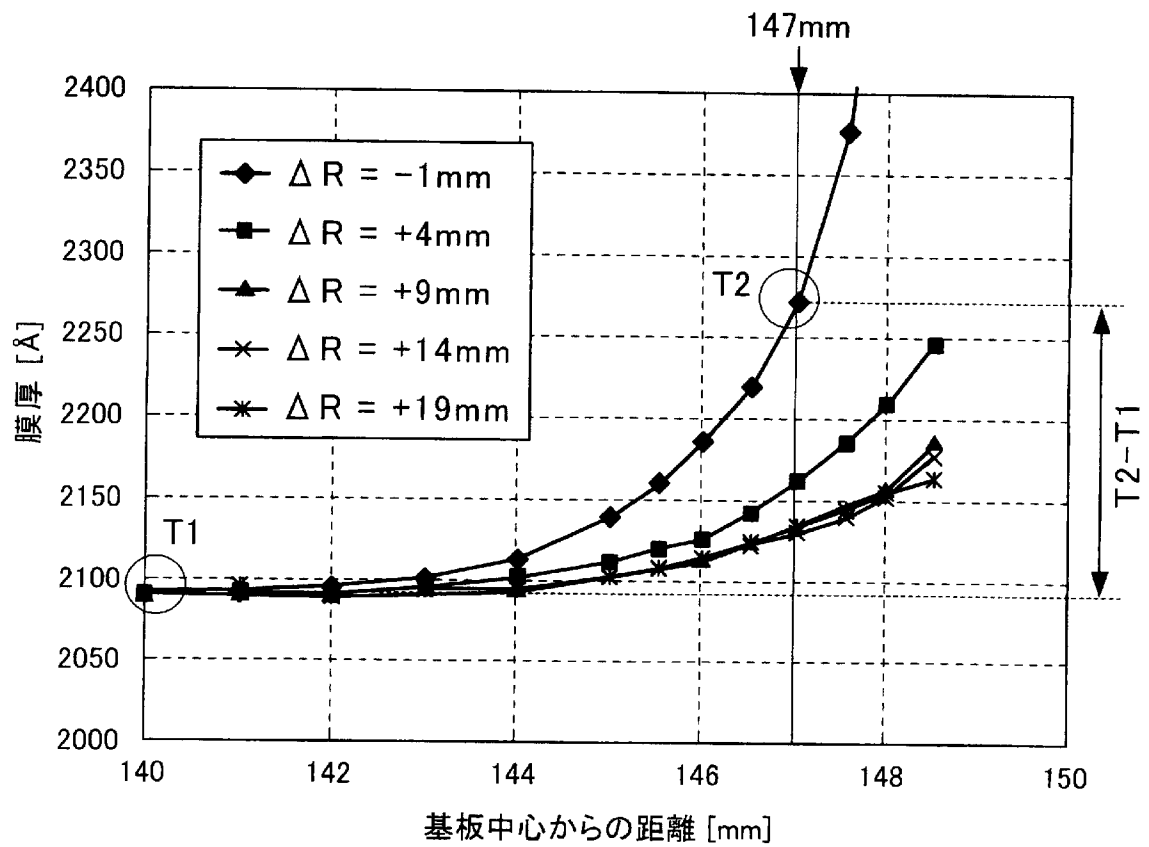
請求の範囲

- [請求項1] 原料ガスをプラズマ状態にし、プラズマ状態の前記原料ガス同士を反応させて、基板上に成膜を行う際、前記基板にバイアスを印加するプラズマ成膜装置において、
- 前記基板にバイアスを印加する電極の大きさを、前記基板より大きくしたことを特徴とするプラズマ成膜装置。
- [請求項2] 請求項1に記載のプラズマ成膜装置において、
- 前記基板の半径を R_1 、前記電極の大きさを R_2 とすると、
- $(R_2 - R_1)$ を少なくとも1 mm以上とすることを特徴とするプラズマ成膜装置。
- [請求項3] 原料ガスをプラズマ状態にし、プラズマ状態の前記原料ガス同士を反応させて、基板上に成膜を行う際、前記基板にバイアスを印加するプラズマ成膜方法において、
- 前記基板の大きさより大きい電極を用いて、前記基板にバイアスを印加することを特徴とするプラズマ成膜方法。

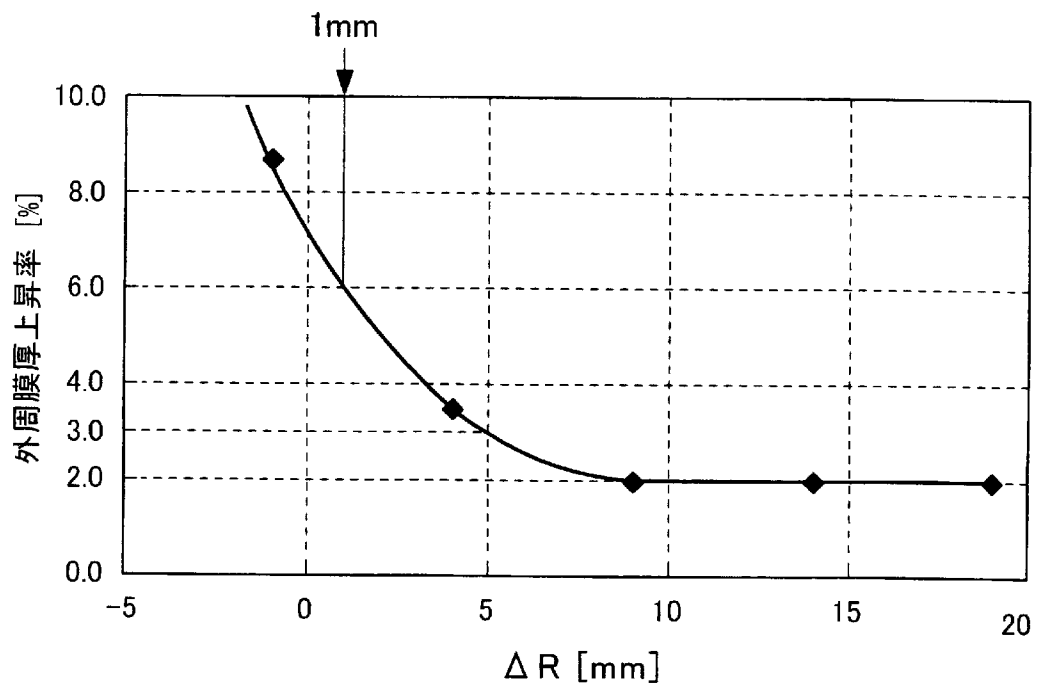
[図1]



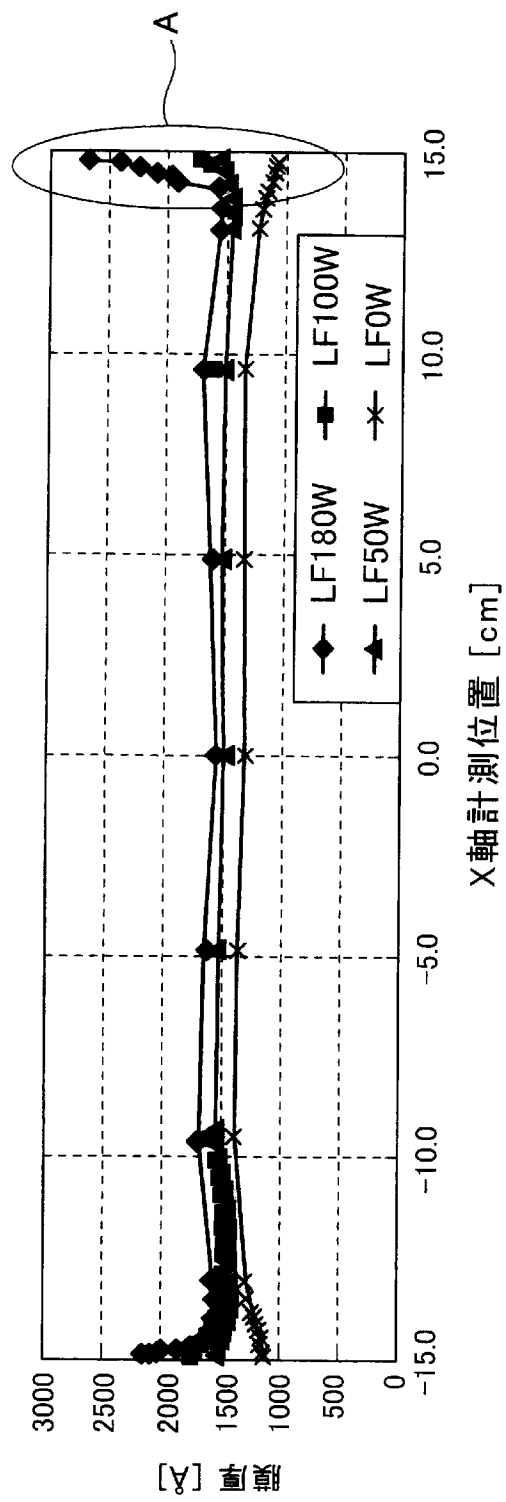
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/051689

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/31(2006.01)i, C23C16/507(2006.01)i, H01L21/205(2006.01)i, H05H1/46(2006.01)i

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)

H01L21/31, C23C16/507, H01L21/205, H05H1/46

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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 2006-5147 A (Tokyo Electron Ltd.), 05 January 2006 (05.01.2006), paragraphs [0019] to [0068] (Family: none)	1, 3
X Y	JP 4-271122 A (Fuji Electric Co., Ltd.), 28 September 1992 (28.09.1992), paragraphs [0005] to [0009] (Family: none)	1, 3 2
Y	JP 2007-53382 A (Applied Materials Inc.), 01 March 2007 (01.03.2007), paragraphs [0007] to [0045] & US 2007/0039942 A1 & CN 1919768 A	2

☐ 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, 2011 (07.04.11)

Date of mailing of the international search report
19 April, 2011 (19.04.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L21/31(2006.01)i, C23C16/507(2006.01)i, H01L21/205(2006.01)i, H05H1/46(2006.01)i

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（I P C））

Int.Cl. H01L21/31, C23C16/507, H01L21/205, H05H1/46

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

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

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）

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 2006-5147 A（東京エレクトロン株式会社）2006.01.05, 【0019】～【0068】（ファミリーなし）	1, 3
X Y	JP 4-271122 A（富士電機株式会社）1992.09.28, 【0005】～【0009】（ファミリーなし）	1, 3 2
Y	JP 2007-53382 A（アプライド マテリアルズ インコーポレイテッド）2007.03.01, 【0007】～【0045】 & US 2007/0039942 A1 & CN 1919768 A	2

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矛盾するものではなく、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

0 7 . 0 4 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 9 . 0 4 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

今井 淳一

4 R

9 0 5 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 1