

(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
2023年11月16日(16.11.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/218990 A1

(51) 国際特許分類:

H05H 1/46 (2006.01) C23C 16/505 (2006.01)
C30B 29/04 (2006.01) H01L 21/205 (2006.01)
C23C 16/27 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/016688

(22) 国際出願日: 2023年4月27日(27.04.2023)

(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 2022-077363 2022年5月10日(10.05.2022) JP

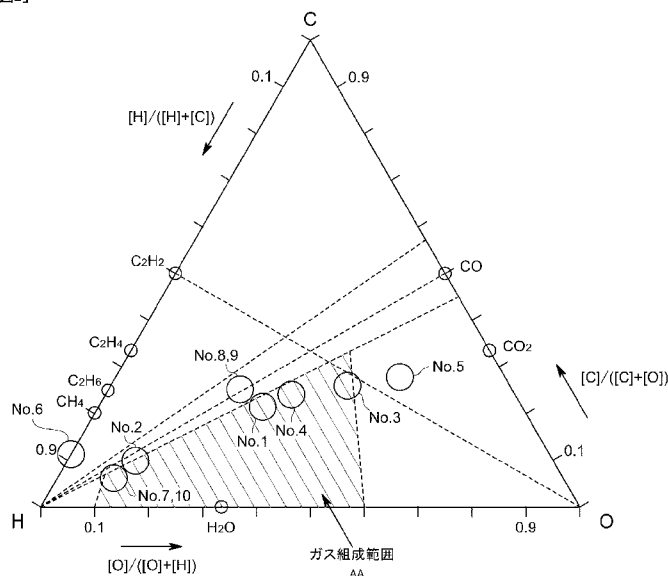
(71) 出願人: 日新電機株式会社(NISSIN ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6158686 京都府京都市右京区梅津高畝町4 7 番地 Kyoto (JP).

(72) 発明者: 長 町 学 (NAGAMACHI, Satoru); 〒6158686 京都府京都市右京区梅津高畝町4 7 番地 日新電機株式会社内 Kyoto (JP). 安藤 瞭汰 (ANDO, Ryota); 〒6158686 京都府京都市右京区梅津高畝町4 7 番地 日新電機株式会社内 Kyoto (JP). 辰巳 夏生 (TATSUMI, Natsuo); 〒6158686 京都府京都市右京区梅津高畝町4 7 番地 日新電機株式会社内 Kyoto (JP). 安東 靖典 (ANDO, Yasunori); 〒6158686 京都府京都市右京区梅津高畝町4 7 番地 日新電機株式会社内 Kyoto (JP).

(54) Title: FILM FORMING DEVICE AND FILM FORMING METHOD

(54) 発明の名称: 成膜装置及び成膜方法

[図2]



AA Gas composition range

(57) Abstract: This film forming device includes: a vacuum container in which a substrate is disposed; an antenna that generates inductively coupled plasma in the vacuum container and that includes a conductor element and a capacitor element that are electrically connected to each other in series; a high-frequency power supply that supplies high-frequency current to the antenna; and a gas supply mechanism that supplies raw material gas containing C, H, and O into the vacuum container. A carbon-based thin film is formed on the substrate in the vacuum container by a plasma CVD method using

(74) 代理人: 西村 竜平, 外 (NISHIMURA, Ryuhei et al.); 〒6008441 京都府京都市下京区四条町 3 4 7 番地 1 C U B E 西烏丸 9 階 Kyoto (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

the inductively coupled plasma generated in the vacuum container by applying the high-frequency current to the antenna.

(57) 要約: 基材が配置される真空容器と、前記真空容器内に誘導結合型プラズマを発生させるものであって、電氣的に互いに直列接続された導体要素と容量素子とを有するアンテナと、前記アンテナに高周波電流を供給する高周波電源と、前記真空容器内に C、H 及び O を含む原料ガスを供給するガス供給機構とを備え、前記アンテナに高周波電流を流すことによって当該真空容器内に生じる誘導結合型プラズマを用いたプラズマ CVD 法により前記真空容器内の前記基材上に炭素系薄膜を形成する成膜装置。

明 細 書

発明の名称：成膜装置及び成膜方法

技術分野

[0001] 本発明は、プラズマCVD法により炭素系薄膜を形成する成膜装置及び成膜方法に関するものである。

背景技術

[0002] 従来、CVD法を用いてダイヤモンド等の炭素系薄膜を合成する成膜装置として、フィラメントCVD装置、マイクロ波共鳴器型のプラズマCVD装置、マイクロ波表面波プラズマCVD装置、コイル状電極を用いた高周波誘導結合(RF-ICP)型プラズマCVD装置等が知られている(例えば特許文献1)。またRFプラズマでは直線状のアンテナ型ICPプラズマCVD装置も知られている。

[0003] 上記したフィラメントCVD装置は、ダイヤモンドを形成する基材の上方に高融点の金属ワイヤを設置し、この金属ワイヤを熱した際に放出される熱電子により原料ガスを分解してダイヤモンドを合成するよう構成されている。またマイクロ波を利用したプラズマCVD装置や高周波を利用したプラズマCVD装置では、印加する高周波電流によって原料ガスを含むプラズマを生成し、活性化させたガスでダイヤモンドを合成するよう構成されている。これらのCVD装置では、プラズマ中に活性な原子状水素を主に生成し、その作用によりsp¹結合やsp²結合の非ダイヤモンド成分が除去され、sp³結合のダイヤモンド成分を主に成長できることが知られている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2003-55087号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ところで上記したようなプラズマCVD装置を用いてダイヤモンドを合成

する場合には、装置の構成上の制約により、小さい面積でしかダイヤモンドを合成できなかった。例えば、フィラメントを長く張ろうとしても、加熱時は自重に耐え切れず断線してしまった。また、マイクロ波は2.45 GHzや915 MHzなどが用いられるが、共鳴波長の問題によりプラズマサイズを大きく出来なかった。

[0006] またコイル状電極を用いた高周波誘導結合の場合、コイルのサイズによってプラズマの不均一性が生じた。また、原料ガス中のC（炭素）、H（水素）、O（酸素）の元素比が重要となるが、従来のCVD法では、非常に狭い組成範囲の原料ガスでしかダイヤモンドを合成できないという課題があった。具体的には、C、H、Oの元素比を示す図9のBachmann C-H-O diagramに示すように、 $0.8 \leq H / (H + C)$ 、かつ $O / (O + H) \leq 0.1$ の範囲でしかダイヤモンドを合成することができなかった。また、直線状のアンテナでは高密度のプラズマを発生させることが困難で、ダイヤモンドを合成することが出来なかった。

[0007] 本発明は、上記問題点を解決すべくなされたものであり、CVD法によりダイヤモンド等の炭素系薄膜を形成する成膜装置において、広い組成範囲の原料ガスで炭素系薄膜を形成でき、かつ大面積での成膜を可能にすることをその主たる課題とするものである。

課題を解決するための手段

[0008] すなわち本発明に係る成膜装置は、基材が配置される真空容器と、前記真空容器内に誘導結合型プラズマを発生させるものであって、電氣的に互いに直列接続された導体要素と容量素子とを有するアンテナと、前記アンテナに高周波電流を供給する高周波電源と、前記真空容器内にC、H及びOを含む原料ガスを供給するガス供給機構とを備え、前記アンテナに高周波電流を流すことによって当該真空容器内に生じる誘導結合型プラズマを用いたプラズマCVD法により前記真空容器内の前記基材上に炭素系薄膜を形成することを特徴とする。

[0009] このような構成であれば、高周波の誘導電界により生成した誘導結合型の

プラズマを用いることで、原料ガスに含まれる結合エネルギーが高い分子である CO_2 等の分解が広範囲にわたって可能となり、酸素含有ラジカルの生成を促進できる。さらに、インダクタとなる導体要素と、コンデンサとなる容量素子とを有する所謂LCアンテナにより誘導結合プラズマを生成する構成としているため、原料ガスが酸素を多く含むガス組成であっても、長時間の活性化を可能にできる。あるいは、複数本のインダクタとなる直線状の導体要素と、その間にコンデンサとなる容量素子を直列接続した直線状アンテナにより誘導結合プラズマを生成する構成としても良い。ここでコンデンサとなる容量素子とはマッチングボックスとは異なる容量素子を指す。これにより、従来のCVD装置を用いた方法では実現できなかった広い組成範囲の原料ガスでダイヤモンド等の炭素系薄膜を形成でき、しかも従来のプラズマCVD装置に比べて大面積の炭素系薄膜を形成することができる。

[0010] 前記ガス供給機構が供給する原料ガスの組成範囲は、O原子とH原子の合計濃度に対するO原子の濃度の割合が10at%以上60at%以下が好ましい。

前記した本発明の成膜装置では、このような原料ガスの組成範囲においても炭素系薄膜を形成することができる。

[0011] また前記成膜装置は、前記ガス供給機構が前記原料ガスとともにArガスを前記真空容器内に供給し、前記真空容器内に供給する全ガスの合計流量に対する前記Arガスの流量の割合を50%以上90%以下とするのが好ましい。

原料ガスと共にArガスを供給することにより、電離しやすいArが触媒となって原料ガスの分解を促進できる。これにより、炭素系薄膜を形成可能な原料ガスの組成範囲をより広範囲にすることができる。このような効果は、Arガスの流量割合を50%以上90%以下とすることで顕著になる。

[0012] また前記成膜装置では、前記誘導結合型プラズマの発光スペクトルは、H α ラジカルの発光強度に対する C_2 ラジカルの発光強度の比率が30%以上300%以下であるのが好ましい。

H α ラジカルの発光強度に対するC₂ラジカルの発光強度の比率が30%未満の場合、膜合成よりもエッチングが大きくなり核生成しない恐れがある。

一方で、H α ラジカルの発光強度に対するC₂ラジカルの発光強度の比率が300%超の場合、非ダイヤモンド成分が多くなり黒鉛やDLC膜となる恐れがある。

[0013] 成膜時における前記真空容器内の圧力が7 Pa以上100 Pa以下であるのが好ましい。

成膜時の真空容器内の圧力が7 Pa未満の場合、合成した膜へのイオン衝撃が大きくなり黒鉛膜となる恐れがある。一方で、成膜時の真空容器内の圧力が100 Pa超の場合、アンテナ周辺にプラズマが集中し炭素系薄膜を合成できない恐れがある。

[0014] 前記薄膜装置の具体的態様としては、前記炭素系薄膜がダイヤモンド膜であるものが挙げられる。

[0015] また本発明の成膜方法は、基材が配置された真空容器内にC、H及びOを含有する原料ガスを供給し、前記真空容器の内部又は外部に配置したアンテナであって、電氣的に互いに直列接続された導体要素と容量素子とを有するアンテナに高周波電流を流すことによって当該真空容器内に誘導結合型プラズマを生成し、生成した誘導結合型プラズマを用いたプラズマCVD法により、前記基材上に炭素系薄膜を形成することを特徴とする。

[0016] このように構成した成膜方法であれば、前記した本発明の成膜装置と同様の作用効果を奏することができる。

発明の効果

[0017] このように構成した本発明によれば、CVD法によりダイヤモンド等の炭素系薄膜を形成する成膜装置において、広い組成範囲の原料ガスでの炭素系薄膜の形成が可能となり、しかも大面積での成膜が可能となる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]本発明の一実施形態に係る成膜装置の構成を模式的に示す図。

[図2]同実施形態の成膜装置及び第1の成膜方法で供給する原料ガスのガス組

成範囲を示す図。

[図3]供給するA r ガスの割合と、生成するプラズマ中のC₂ラジカルとH α ラジカルの発光強度比との関係を示す図。

[図4]第2の成膜方法で供給する原料ガスのガス組成範囲を示す図。

[図5]実施例1で合成した各サンプルの成膜時のガス組成及び圧力を示す図。

[図6]実施例1で合成した各サンプルのラマン散乱スペクトルを示す図。

[図7]実施例2で合成した各サンプルの成膜時のガス組成及び圧力を示す図。

[図8]実施例2で合成した各サンプルのラマン散乱スペクトルを示す図。

[図9]従来のC V D法においてダイヤモンドの合成が可能な原料ガスの組成範囲を示す図。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、発明の一実施形態の成膜装置及び成膜方法について、図面を参照しながら説明する。

[0020] <1. 装置構成>

本実施形態の成膜装置100は、誘導結合型のプラズマPを用いたプラズマC V D法により、基材W上に炭素系薄膜の形成を行うプラズマC V D装置である。ここで炭素系薄膜とは、例えばダイヤモンド膜、ダイヤモンドライクカーボン(D L C)膜等である。

[0021] 本実施形態の基材Wは、炭素系薄膜を形成するのに適した材料により構成された板状のものである。基材Wは、例えばガラス、プラスチック、シリコン、鉄、チタン、銅、超硬合金等の金属、工具鋼等のその他の合金材料、S i C、G a N、A l N、B N、ダイヤモンド等の材料からなるものが挙げられるが、これに限らない。

[0022] 基材Wは平面視で矩形状又は円形等を成している。基材Wの長さは、例えば20cm以上や50cm以上のものが挙げられるがこれに限らない。また基材Wは、例えば、1mm、5mm又は10mm程度のチップ状の小さな基材を同様の長さ又は面積で複数並べたものでもよい。また基材Wは板状に限らず、柱状、穴開き形状、ポーラス状でも良い。また、例えばドリル、エン

ドミル等の工具類のように複雑な形状をしていてもよい。

[0023] また基材Wは、所謂傷付け処理や種付け処理等の表面処理が施されていてもよい。例えば基材Wがシリコンである場合には、ダイヤモンド微粒子とともにアルコールに浸漬させ、超音波処理によって表面に凹凸を形成させる傷付け処理や種付け処理が施されていてもよい。また例えば基材Wが超硬合金である場合には、硝酸水溶液等の酸性溶液に浸漬して基材中のC oを除去したり、希釈NaOH等のアルカリ溶液でWC（タングステンカーバイド）粒子表面を処理してから、上記のような種付け処理を実施してもよい。

[0024] 具体的に成膜装置100は、図1に示すように、真空排気され且つガスGが導入される真空容器2と、真空容器2にガスGを供給するガス供給機構7と、真空容器2内に配置された直線状のアンテナ3と、真空容器2内に誘導結合型のプラズマPを生成するための高周波をアンテナ3に印加する高周波電源4とを備えている。この成膜装置100では、アンテナ3に高周波電源4から高周波を印加することによりアンテナ3には高周波電流IRが流れて、真空容器2内に誘導電界が発生して誘導結合型のプラズマPが生成される。

[0025] 真空容器2は、例えばSUSやアルミニウム等の金属製の容器であり、その内部は真空排気装置6によって真空排気される。真空容器2はこの例では電氣的に接地されている。なお真空排気装置6は、真空容器2内の圧力を調整するバルブ等の圧力調整器61を備えている。この圧力調整器61を制御して、プラズマ生成時における真空容器2内の圧力を調整できるように構成されており、例えば7Pa以上100Pa以下の圧力に調整できるように構成されている。

[0026] 真空容器2内に、例えば流量調整器（図示省略）及びアンテナ3に沿う方向に配置された複数のガス導入口21を経由して、原料ガス等のガスGが導入される。

[0027] また真空容器2内には、基材Wを保持する基材ホルダ8が設けられており、この基材ホルダ8内には、基材Wを加熱するヒータ81が設けられている。

。なお基材ホルダ8は、真空容器2と電氣的に接続されてなくてもよい。この実施形態の成膜装置100は、基材ホルダ8にバイアス電源9からバイアス電圧を印加することにより、生成した誘導結合プラズマに対する電位を例えば+100V〜−100Vの範囲で調整する機能を有していてもよい。印加されるバイアス電圧は、例えば負の直流電圧であるが、これに限られるものではない。このようなバイアス電圧によって、例えば、プラズマP中の正イオンが基材Wに入射する時のエネルギーを制御して、基材Wの表面に形成される膜の結晶化度の制御等を行うことができる。

[0028] ガス供給機構7は、ガス導入口21を通して原料ガス等のガスGを真空容器内に供給するものである。ガス供給機構7は、真空容器2の上壁に設けられたガス導入口21から下向きにガスGを供給するように構成されている。このガス供給機構7は、少なくともC（炭素）、H（水素）及びO（酸素）を含む原料ガスを供給できるように構成されており、具体的には、H₂ガス、CH₄ガス及びCO₂ガスを原料ガスとして供給できるように構成されている。なおガス供給機構7は、C、H及びOを含む原料ガスを真空容器2内に供給できるよう構成されていれば、H₂ガス、CH₄ガス及びCO₂ガスに加えて、又はこれに代えて他の任意のガスを原料ガスとして供給するように構成されてもよい。

[0029] ガス供給機構7は、H₂ガス、CH₄ガス及びCO₂ガスをそれぞれ任意の流量で供給できるように構成されている。本実施形態のガス供給機構7は、H₂ガス、CH₄ガス及びCO₂ガスを含んで構成される原料ガスにおいて、含有するO原子とH原子の合計濃度に対するO原子の濃度の割合（O／（O＋H））が、例えば10at%以上60at%以下となるように各ガスの流量を調整して供給できるように構成されている。

[0030] またガス供給機構7は、原料ガスとともに、真空容器内2に触媒ガスを任意の流量で供給できるように構成されている。この触媒ガスは、プラズマ生成時において触媒として機能し、原料ガスの分解を促進させる。具体的にはガス供給機構7は、真空容器2内に供給する全ガスの合計流量（ここでは原

料ガスと触媒ガスの合計流量) に対する割合が例えば 50%以上 90%以下、好ましくは 75%以上 90%以下となるように、触媒ガスを供給できるように構成されている。具体的にこの触媒ガスとしては、例えば Ar ガス、He ガス、Ne ガス等の希ガスが挙げられる。

[0031] アンテナ 3 は、真空容器 2 内における基材 W の上方に、基材 W の表面に沿うように配置されている。本実施形態では、直線状のアンテナ 3 を複数本、基材 W に沿うように（例えば、基材 W の表面と実質的に平行に）並列に配置している。このようにすると、より広い範囲で均一性の良いプラズマ P を発生させることができ、従ってより大型の基材 W の処理に対応することができる。

[0032] なおアンテナ 3 の本数は、複数本に限らず 1 本だけでもよい。アンテナ 3 を複数本備える場合、その本数は偶数本（例えば 2 本、4 本、6 本等）であることが好ましい。またアンテナ 3 を複数本備える場合、電波干渉を避けるためには、各アンテナ 3 の間隔は 5 cm 以上が好ましく、10 cm 以上がより好ましく、15 cm 以上がさらに好ましい。一方で、均一な炭素系薄膜を成膜するためには、アンテナ 3 間の間隔は 25 cm 以下が好ましい。また、アンテナ 3 を複数本備える場合、複数本のアンテナ 3 を互いに平行に、且つ同一面上に並ぶように配置し、両端のアンテナ 3 により囲まれる平面が正方形もしくは長形状（好ましくは、一辺が 40 cm 以上）をなすように配置するのが好ましい。更に好ましくは一辺が 50 cm 以上であり、更に好ましくは一辺が 70 cm 以上であり、更に好ましくは一辺が 100 cm 以上である。

[0033] アンテナ 3 の両端部付近は、図 1 に示すように、真空容器 2 の相対向する一对の側壁 2 a、2 b をそれぞれ貫通している。アンテナ 3 の両端部を真空容器 2 外へ貫通させる部分には、絶縁部材 11 がそれぞれ設けられている。この各絶縁部材 11 を、アンテナ 3 の両端部が貫通しており、その貫通部は例えばパッキン 12 によって真空シールされている。この絶縁部材 11 を介してアンテナ 3 は、真空容器 2 の相対向する側壁 2 a、2 b に対して電氣的

に絶縁された状態で支持される。各絶縁部材 1 1 と真空容器 2 との間も、例えばパッキン 1 3 によって真空シールされている。なお、絶縁部材 1 1 の材質は、例えば、アルミナ等のセラミックス、石英、又はポリフェニレンサルファイド（PPS）、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）等のエンジニアリングプラスチック等である。

[0034] またアンテナ 3 は、インダクタとなる L 部と、コンデンサとなる C 部とを備えた所謂 LC アンテナである。具体的にこのアンテナ 3 は、少なくとも 2 つの管状をなす金属製の導体要素 3 1（以下、金属パイプ 3 1）と、互いに隣り合う金属パイプ 3 1 の間に設けられて、それら金属パイプ 3 1 を絶縁する管状の絶縁要素 3 2（以下、絶縁パイプ 3 2）と、互いに隣り合う金属パイプ 3 1 との間に設けられ、これらと電氣的に直列接続された容量素子であるコンデンサ 3 3 とを備えている。導体要素 3 1 が L 部として機能し、コンデンサ 3 3 が C 部として機能する。

[0035] 本実施形態では金属パイプ 3 1 の数は 3 つであり、絶縁パイプ 3 2 及びコンデンサ 3 3 の数は各 2 つである。なお、アンテナ 3 は、4 つ以上の金属パイプ 3 1 を有する構成であっても良く、この場合、絶縁パイプ 3 2 及びコンデンサ 3 3 の数はいずれも金属パイプ 3 1 の数よりも 1 つ少ないものになる。

[0036] 金属パイプ 3 1 の材質は、例えば、銅、アルミニウム、これらの合金、ステンレス等であるが、これに限られるものではない。なお、アンテナ 3 を中空にして、その中に冷却水等の冷媒を流し、アンテナ 3 を冷却するようにしても良い。

[0037] 本実施形態の絶縁パイプ 3 2 は単一の部材から形成しているが、これに限られない。なお、絶縁パイプ 3 2 の材質は、例えば、アルミナ、フッ素樹脂、ポリエチレン（PE）、エンジニアリングプラスチック（例えばポリフェニレンサルファイド（PPS）、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）など）等である。

[0038] さらに、アンテナ 3 において、真空容器 2 内に位置する部分は、直管状の

絶縁カバー（アンテナ保護管）10により覆われている。この絶縁カバー10の両端部は絶縁部材11によって支持されている。なお、絶縁カバー10の両端部と絶縁部材11間はシールしなくても良い。絶縁カバー10内の空間にガスGが入っても、当該空間は小さくて電子の移動距離が短いので、通常は空間にプラズマPは発生しないからである。なお、絶縁カバー10の材質は、例えば、石英、アルミナ、フッ素樹脂、窒化シリコン、炭化シリコン、シリコン等である。

[0039] 絶縁カバー10を設けることによって、プラズマP中の荷電粒子がアンテナ3を構成する金属パイプ31に入射するのを抑制することができるので、金属パイプ31に荷電粒子（主として電子）が入射することによるプラズマ電位の上昇を抑制することができると共に、金属パイプ31が荷電粒子（主としてイオン）によってスパッタされてプラズマPおよび基材Wに対して金属汚染（メタルコンタミネーション）が生じるのを抑制することができる。

[0040] アンテナ3の長さは、例えば20cm以上が好ましく、50cm以上がより好ましく、100cm以上がさらに好ましい。一方で、絶縁パイプ32の強度を確保する観点から、アンテナ3の長さは1000cm以下が好ましく、500cm以下がより好ましい。

[0041] アンテナ3は、図1に示すように、アンテナ方向（長手方向X）において高周波が給電される給電端部3aと、接地された接地端部3bとを有している。具体的には、各アンテナ3の長手方向Xの両端部において一方の側壁2a又は2bから外部に延出した部分が給電端部3aとなり、他方の側壁2a又は2bから外部に延出した部分が接地端部3bとなる。

[0042] ここで、各アンテナ3の給電端部3aには、高周波電源4から整合器41を介して高周波が印加される。高周波の周波数は、400kHz以上100MHz以下であり、例えば一般的な13.56MHzであるが、これに限られるものではない。例えば27.12MHz、40.68MHz、60MHzなどであってもよい。

[0043] <2. 成膜方法>

次に上記した成膜装置 100 を用いた炭素系薄膜の成膜方法について説明する。以下、供給する原料ガスの組成比が異なる第 1 の成膜方法と第 2 の成膜方法を説明する。上記した成膜装置 100 によれば、いずれの成膜方法によってもダイヤモンド等の炭素系薄膜を形成することができる。

[0044] (第 1 の成膜方法)

まず成膜装置 100 の真空容器内 2 に基材ホルダ 8 に基材 W をセットし、真空排気装置 6 により真空容器 2 を真空排気する。ヒータ 81 により基材 W を加熱し、基材 W の温度を 100°C 以上 1200°C 以下とするのが好ましい。基材 W の温度の範囲は、合成するダイヤモンドの粒径や結晶性によって変更してもよい。第 1 の成膜方法では、例えば DLC 膜中にダイヤモンド微結晶が存在する炭素系薄膜を合成する場合には、基材 W の温度を 100°C 以上 400°C 以下とするのが好ましい。粒径 200 nm 以下のダイヤモンドを含む炭素系薄膜を合成する場合には、基材 W の温度を 200°C 以上 500°C 未満とするのが好ましい。粒径 200 nm 以上 1000 nm 以下のダイヤモンドを含む炭素系薄膜を合成する場合には、基材 W の温度を 200°C 以上 500°C 未満とするのが好ましい。粒径 1000 nm 以上のダイヤモンドを含む炭素系薄膜を合成する場合には、基材 W の温度を 700°C 以上 1200°C 以下とするのが好ましい。

[0045] (原料ガスの供給)

次にガス供給機構 7 により、原料ガスとしての H_2 ガス、 CH_4 ガス及び CO_2 ガスを真空容器 2 内に所定の流量で供給する。本実施形態の成膜方法では、原料ガス中の O 原子、C 原子、H 原子の原子数比率が、図 2 の組成三元図 (C-H-O ダイアグラム) に示す斜線の範囲となるように、 H_2 ガス、 CH_4 ガス及び CO_2 ガスの各流量を調整する。各原子の原子数比率について以下に説明する。

[0046] (酸素と水素の原子数比率)

供給する原料ガスにおいて、含有する O 原子と H 原子の合計濃度に対する O 原子の濃度の割合 ($\text{O} / (\text{O} + \text{H})$) が、好ましくは $10\text{ at}\%$ 以上 60

a t %以下となるように、より好ましくは30 a t %以上50 a t %以下となるように、 H_2 ガス、 CH_4 ガス及び CO_2 ガスの各流量を制御して供給する。

[0047] (酸素と炭素の原子数比率)

供給する原料ガスにおいて、含有するO原子とC原子の合計濃度に対するC原子の濃度の割合 ($C / (O + C)$) が、好ましくは30 a t %以上45 a t %以下となるように、より好ましくは35 a t %以上45 a t %以下となるように、 H_2 ガス、 CH_4 ガス及び CO_2 ガスの各流量を制御して供給する。

[0048] (炭素と水素の原子数比率)

また供給する原料ガスにおいて、含有するC原子とH原子の合計濃度に対するH原子の濃度の割合 ($H / (C + H)$) が、好ましくは40 a t %以上90 a t %以下となるように、より好ましくは50 a t %以上80 a t %以下となるように、 H_2 ガス、 CH_4 ガス及び CO_2 ガスの各流量を制御して供給する。

[0049] (触媒ガスの供給)

さらにガス供給機構7により、原料ガスとともに、Arガス等の触媒ガスを真空容器内に供給する。供給する触媒ガスの流量は、真空容器2に供給する全ガスの合計流量に対する割合が、好ましくは50 %以上90 %以下となるように、より好ましくは75 %以上90 %以下となるようにする。供給する触媒ガスの流量をこのような範囲にすることで、成膜時において、電離しやすい例えばArから CH_4 にエネルギーを受け渡し、ダイヤモンドを生成しやすい C_2 ラジカルを多く生成させることができる。これにより、図3に示すように、生成する誘導結合型プラズマの発光スペクトルにおいて、 $H\alpha$ ラジカルの発光強度に対する C_2 ラジカルの発光強度の比率を30 %以上300 %以下、より好ましくは90 %以上250 %以下とすることができる。

[0050] (真空容器内の圧力)

そしてガス供給機構7により、原料ガス及び触媒ガスを導入しつつ、圧力

調整器 6 1 により真空容器 2 内の圧力を 7 Pa 以上 100 Pa 以下、より好ましくは 10 Pa 以上 50 Pa 以下となるように調整する。

[0051] (プラズマの生成及び炭素系薄膜の成膜)

そして、上記のように原料ガス及び触媒ガスの流量を調整し、真空容器 2 内の圧力を調整した状態で、高周波電源 4 からアンテナ 3 に高周波電力を供給する。これにより真空容器 2 内に誘導電界を生じさせて誘導結合型のプラズマ P を生成させ、基材 W に炭素系薄膜を形成する。高周波電力の周波数は、 400 kHz 以上 100 MHz 以下であり、例えば 13.56 MHz が望ましい。また供給する高周波電力の電力密度は、 0.1 W/cm^2 以上が好ましく、 0.5 W/cm^2 以上がより好ましく、 1 W/cm^2 以上がさらに好ましい。また電力密度は、 1000 W/cm^2 以下が好ましく、 100 W/cm^2 以下がより好ましく、 50 W/cm^2 以下がさらに好ましい。

[0052] (第 2 の成膜方法)

次に、第 1 の成膜方法とは、供給する原料ガスのガス組成比が異なる第 2 の成膜方法を説明する。まず成膜装置 100 の真空容器内 2 に基材ホルダ 8 に基材 W をセットし、真空排気装置 6 により真空容器 2 を真空排気する。ヒータ 8 1 により基材 W を加熱し、基材 W の温度を 100°C 以上 1200°C 以下とするのが好ましい。基材 W の温度の範囲は、合成するダイヤモンドの粒径や結晶性によって変更してもよい。第 2 の成膜方法では、粒径 50 nm 以下のダイヤモンドを含む炭素系薄膜を合成する場合には、供給する原料ガスを水素リッチにして、基材 W の温度を 500°C 以上 1200°C 以下とするのが好ましい。粒径 10 nm 以下のダイヤモンドを含む炭素系薄膜を合成する場合には、供給する原料ガスを酸素リッチにして、基材 W の温度を 800°C 以下とするのが好ましい。

[0053] (原料ガスの供給)

次にガス供給機構 7 により、原料ガスとしての H_2 ガス、 CH_4 ガス及び CO_2 ガスを真空容器 2 内に所定の流量で供給する。本実施形態の成膜方法では、原料ガス中の O 原子、C 原子、H 原子の原子数比率が、図 4 の組成三元図

(C-H-Oダイアグラム)に示す斜線の範囲となるように、 H_2 ガス、 CH_4 ガス及び CO_2 ガスの各流量を調整する。各原子の原子数比率について以下に説明する。

[0054] (酸素と水素の原子数比率)

供給する原料ガスにおいて、含有するO原子とH原子の合計濃度に対するO原子の濃度の割合($O / (O + H)$)が、好ましくは5 at %以上45 at %以下となるように、より好ましくは5 at %以上10 at %以下となるように、 H_2 ガス、 CH_4 ガス及び CO_2 ガスの各流量を制御して供給する。

[0055] (酸素と炭素の原子数比率)

供給する原料ガスにおいて、含有するO原子とC原子の合計濃度に対するC原子の濃度の割合($C / (O + C)$)が、好ましくは45 at %以上70 at %以下となるように、 H_2 ガス、 CH_4 ガス及び CO_2 ガスの各流量を制御して供給する。

[0056] (炭素と水素の原子数比率)

また供給する原料ガスにおいて、含有するC原子とH原子の合計濃度に対するH原子の濃度の割合($H / (C + H)$)が、好ましくは60 at %以上95 at %以下となるように、より好ましくは90 at %以上95 at %以下となるように、 H_2 ガス、 CH_4 ガス及び CO_2 ガスの各流量を制御して供給する。

[0057] (触媒ガスの供給)

さらにガス供給機構7により、原料ガスとともに、Arガス等の触媒ガスを真空容器内に供給する。供給する触媒ガスの流量は、真空容器2に供給する全ガスの合計流量に対する割合が、好ましくは50 %以上95 %以下、より好ましくは70 %以上90 %以下となるようにする。供給する触媒ガスの流量をこのような範囲にすることで、生成する誘導結合型プラズマの発光スペクトルにおいて、 $H\alpha$ ラジカルの発光強度に対する C_2 ラジカルの発光強度の比率を30 %以上300 %以下、より好ましくは90 %以上250 %以下とすることができる。

[0058] (真空容器内の圧力)

そしてガス供給機構 7 により、原料ガス及び触媒ガスを導入しつつ、圧力調整器 6 1 により真空容器 2 内の圧力を 7 Pa 以上 100 Pa 以下、より好ましくは 10 Pa 以上 50 Pa 以下となるように調整する。

[0059] (プラズマの生成及び炭素系薄膜の成膜)

そして、上記のように原料ガス及び触媒ガスの流量を調整し、真空容器 2 内の圧力を調整した状態で、高周波電源 4 からアンテナ 3 に高周波電力を供給する。これにより真空容器 2 内に誘導電界を生じさせて誘導結合型のプラズマ P を生成させ、基材 W に炭素系薄膜を形成する。高周波電力の周波数は、 400 kHz 以上 100 MHz 以下であり、例えば 13.56 MHz が望ましい。また供給する高周波電力の電力密度は、 0.1 W/cm^2 以上が好ましく、 0.5 W/cm^2 以上がより好ましく、 1 W/cm^2 以上がさらに好ましい。また電力密度は、 1000 W/cm^2 以下が好ましく、 100 W/cm^2 以下がより好ましく、 50 W/cm^2 以下がさらに好ましい。

[0060] <3. 本実施形態の効果>

このように構成された本実施形態の成膜装置 100 及び成膜方法によれば、高周波の誘導電界により生成した誘導結合型のプラズマ P を用いることで、原料ガスに含まれる結合エネルギーが高い分子である CO_2 等の分解が広範囲にわたって可能となり、酸素含有ラジカルの生成を促進できる。さらに、アンテナ 3 により誘導結合プラズマを生成する構成としているため、原料ガスが酸素を多く含むガス組成であっても、長時間の活性化を可能にできる。これにより、従来の CVD 装置を用いた方法では実現できなかった広い組成範囲の原料ガスでダイヤモンド等の炭素系薄膜を形成でき、しかも従来のプラズマ CVD 装置に比べて大面積の炭素系薄膜を形成することができる。

また触媒ガスとして Ar ガスを導入することにより C_2 ラジカルの生成も促進できる。この C_2 ラジカル等によって基材 W 上に膜を形成し、酸素含有ラジカルおよび水素ラジカルによって非ダイヤモンド成分を除去することで、ダイヤモンド等の炭素系薄膜を基材 W 上に形成しやすくなる。

[0061] また上記した本実施形態の成膜装置 100 及び成膜方法によれば、325 nm 励起のラマン分光分析を行った場合に、 1333 cm^{-1} 付近のダイヤモンドのピーク強度が 1550 cm^{-1} 付近の G バンドのピーク強度の 20% 超、好ましくは 100% 以上、さらに好ましく 1000% 以上であるダイヤモンド膜を成膜することができる。

[0062] なお、本発明の成膜装置 100 は前記実施形態に限られるものではない。

例えば、前記実施形態の成膜装置 100 は、誘導結合型プラズマを生成するアンテナ 3 は真空容器 2 内に配置されていたが、これに限らない。他の実施形態の成膜装置 100 は、真空容器 2 の外部にアンテナ 3 を配置した構造であってもよい。

[0063] なお、本発明は前記実施形態に限られず、その趣旨を逸脱しない範囲で種々の変形が可能であるのは言うまでもない。例えば、上述した複数の例示的な実施形態は、以下の態様の具体例であることが当業者により理解される。

[0064] (態様 1) 基材が配置される真空容器と、前記真空容器内に誘導結合型プラズマを発生させるものであって、電氣的に互いに直列接続された導体要素と容量素子とを有するアンテナと、前記アンテナに高周波電流を供給する高周波電源と、前記真空容器内に C、H 及び O を含む原料ガスを供給するガス供給機構とを備え、前記アンテナに高周波電流を流すことによって当該真空容器内に生じる誘導結合型プラズマを用いたプラズマ CVD 法により前記真空容器内の前記基材上に炭素系薄膜を形成する成膜装置。

[0065] (態様 2) 前記ガス供給機構が供給する前記原料ガスの組成は、O 原子と H 原子の合計濃度に対する O 原子の濃度の割合が 10 at % 以上 60 at % 以下である態様 1 に記載の成膜装置。

[0066] (態様 3) 前記ガス供給機構が前記原料ガスとともに触媒ガスを前記真空容器内に供給し、前記真空容器内に供給する全ガスの合計流量に対する前記触媒ガスの流量の割合を 50% 以上 90% 以下とする態様 1 又は 2 に記載の成膜装置。

[0067] (態様 4) 前記触媒ガスが Ar ガスである態様 3 に記載の成膜装置。

- [0068] (態様5) 前記誘導結合型プラズマの発光スペクトルは、 $H\alpha$ ラジカルの発光強度に対する C_2 ラジカルの発光強度の比率が30%以上300%以下である態様1～4のいずれかに記載の成膜装置。
- [0069] (態様6) 成膜時における前記真空容器内の圧力が7 Pa以上100 Pa以下である態様1～5のいずれかに記載の成膜装置。
- [0070] (態様7) 前記アンテナが直線状をなし、長さが20 cm以上のものである態様1～6のいずれかに記載の成膜装置。
- [0071] (態様8) 前記炭素系薄膜がダイヤモンド膜である態様1～5のいずれかに記載の成膜装置。
- [0072] (態様9) 前記ダイヤモンド膜は、325 nm励起のラマン分光分析において、 1333 cm^{-1} 付近のダイヤモンドのピーク強度が 1550 cm^{-1} 付近のGバンドのピーク強度の20%超である態様1～8のいずれかに記載の成膜装置。
- [0073] (態様10) 基材が配置された真空容器内にC、H及びOを含有する原料ガスを供給し、前記真空容器の内部又は外部に配置したアンテナであって、電氣的に互いに直列接続された導体要素と容量素子とを有するアンテナに高周波電流を流すことによって当該真空容器内に誘導結合型プラズマを生成し、生成した誘導結合型プラズマを用いたプラズマCVD法により、前記基材上に炭素系薄膜を形成する成膜方法。
- [0074] (態様11) 前記炭素系薄膜がダイヤモンド膜であり、当該ダイヤモンド膜は、325 nm励起のラマン分光分析において、 1333 cm^{-1} 付近のダイヤモンドのピーク強度が 1550 cm^{-1} 付近のGバンドのピーク強度の20%超である態様10に記載の成膜方法。
- [0075] <4. 実施例>

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。本発明は以下の実施例によって制限を受けるものではなく、前記、後記の趣旨に適合し得る範囲で変更を加えて実施することも可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

[0076] (実施例 1)

実施例 1 では、前記した成膜装置 100 を用いたプラズマ CVD 法により、原料ガスの組成、真空容器 2 の圧力及び Ar ガスの流量比率を変えて、複数のサンプル (No. 1 ~ No. 10) を基板上に成膜した。また、LC アンテナではない (すなわちコンデンサ部を備えない) 単純な直線状アンテナを用いた成膜装置を用いてサンプル No. 11 を基板上に成膜した。各サンプルの成膜時における原料ガスの流量、原料ガスの組成、Ar ガスの流量比率、及び真空容器 2 内の圧力は、図 5 に示すとおりである。その他の成膜条件は、次のとおりである。

- ・ 供給する高周波電力の周波数 : 13.56 MHz
- ・ 供給する高周波電力の電力密度 : 1.4 W/cm²
- ・ 基板温度 : 500 °C

[0077] そして成膜した各サンプルの結晶性をレーザラマン分光法 (325 nm 励起) により評価した。各サンプルに対して得られたラマン散乱スペクトルを図 6 に示す。図 6 に示すように、LC アンテナを用いるとともに、原料ガスにおいて、O 原子と H 原子の合計濃度に対する O 原子の濃度の割合が 10 at % 以上 60 at % 以下であり、全ガス中の Ar ガスの流量比率が 50 % 以上 90 % 以下であり、真空容器 2 内の圧力が 7 Pa 以上 100 Pa 以下とした No. 1 ~ No. 4 のサンプルでは、1333 cm⁻¹ の波長近傍において、ダイヤモンドの光学フォノンピークが観測され、ダイヤモンドが成膜できることを確認できた。

[0078] (実施例 2)

実施例 2 では、前記した成膜装置 100 を用いたプラズマ CVD 法により、原料ガスの組成、真空容器 2 の圧力及び Ar ガスの流量比率を変えて、複数のサンプル (No. 12 ~ No. 15) を基板上に成膜した。各サンプルの成膜時における原料ガスの流量、原料ガスの組成、Ar ガスの流量比率、及び真空容器 2 内の圧力は、図 7 に示すとおりである。その他の成膜条件は、次のとおりである。

- ・供給する高周波電力の周波数：13.56 MHz
- ・供給する高周波電力の電力密度：1.4 W/cm²
- ・基板温度：500℃

[0079] そして成膜した各サンプルの結晶性をレーザラマン分光法（325 nm励起）により評価した。各サンプルに対して得られたラマン散乱スペクトルを図8に示す。図8に示すように、LCアンテナを用いるとともに、原料ガスにおいて、O原子とH原子の合計濃度に対するO原子の濃度の割合が5 at %以上45 at %以下であり、O原子とC原子の合計濃度に対するC原子の濃度の割合が45 at %以上70 at %以下であり、C原子とH原子の合計濃度に対するH原子の濃度の割合が60 at %以上95 at %以下であり、全ガス中のArガスの流量比率が50%以上95%以下であり、真空容器2内の圧力が7 Pa以上100 Pa以下（具体的には、15 Pa）としたNo. 12～No. 15のサンプルでは、1333 cm⁻¹の波長近傍において、ダイヤモンドの光学フォノンピークが観測され、ダイヤモンドが成膜できることを確認できた。

産業上の利用可能性

[0080] 本発明によれば、CVD法によりダイヤモンド等の炭素系薄膜を形成する成膜装置において、広い組成範囲の原料ガスでの炭素系薄膜の形成が可能となり、しかも大面積での成膜が可能となる。

符号の説明

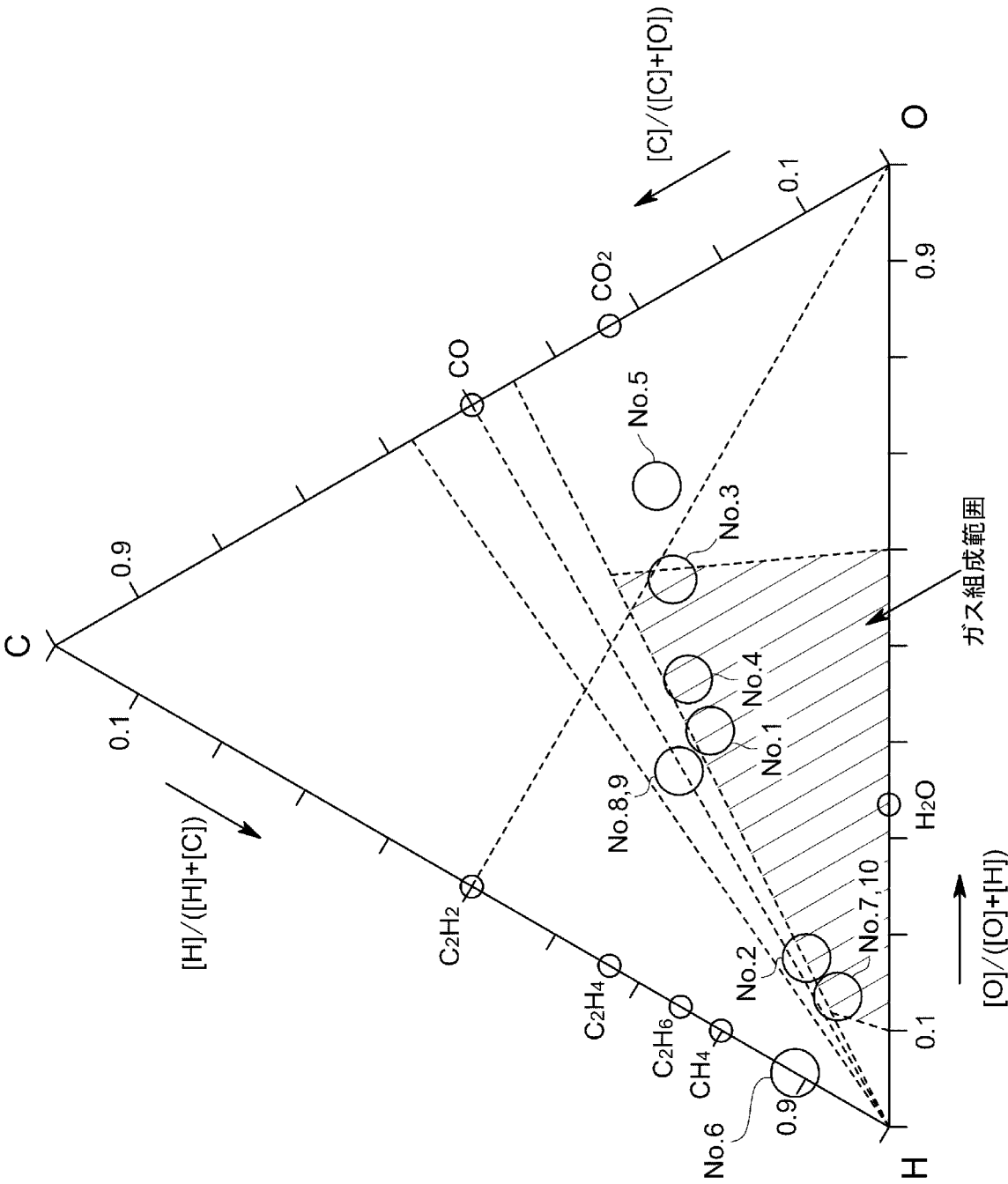
- [0081] 100・・・プラズマCVD装置
2・・・真空容器
3・・・アンテナ
7・・・ガス供給機構
W・・・基材
P・・・プラズマ

請求の範囲

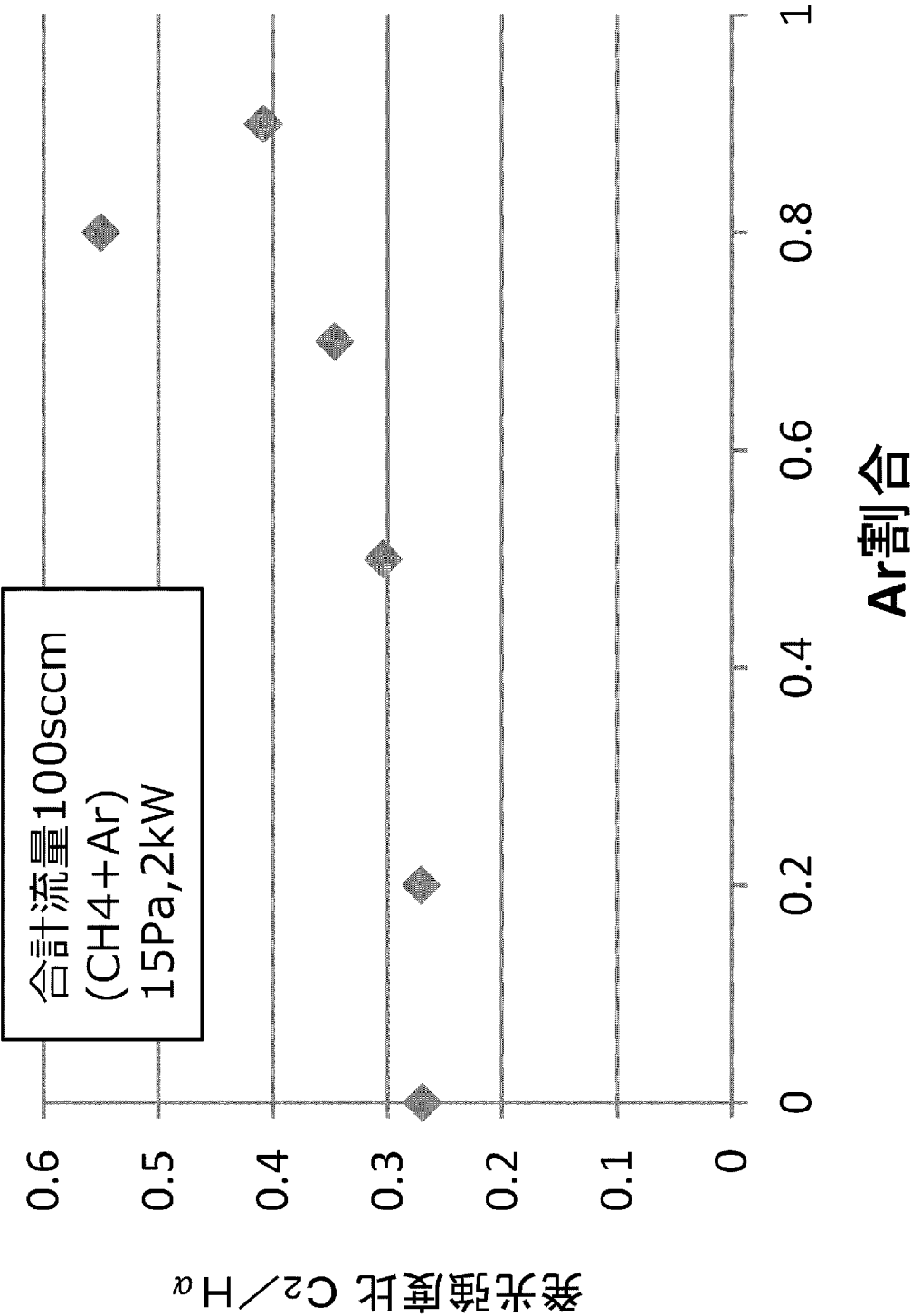
- [請求項1] 基材が配置される真空容器と、
前記真空容器内に誘導結合型プラズマを発生させるものであって、
電氣的に互いに直列接続された導体要素と容量素子とを有するアンテナと、
前記アンテナに高周波電流を供給する高周波電源と、
前記真空容器内にC、H及びOを含む原料ガスを供給するガス供給機構とを備え、
前記アンテナに高周波電流を流すことによって当該真空容器内に生じる誘導結合型プラズマを用いたプラズマCVD法により前記真空容器内の前記基材上に炭素系薄膜を形成する成膜装置。
- [請求項2] 前記ガス供給機構が供給する前記原料ガスの組成は、O原子とH原子の合計濃度に対するO原子の濃度の割合が10at%以上60at%以下である請求項1に記載の成膜装置。
- [請求項3] 前記ガス供給機構が前記原料ガスとともに触媒ガスを前記真空容器内に供給し、前記真空容器内に供給する全ガスの合計流量に対する前記触媒ガスの流量の割合を50%以上90%以下とする請求項1に記載の成膜装置。
- [請求項4] 前記触媒ガスがArガスである請求項3に記載の成膜装置。
- [請求項5] 前記誘導結合型プラズマの発光スペクトルは、H α ラジカルの発光強度に対するC₂ラジカルの発光強度の比率が30%以上300%以下である請求項1に記載の成膜装置。
- [請求項6] 成膜時における前記真空容器内の圧力が7Pa以上100Pa以下である請求項1に記載の成膜装置。
- [請求項7] 前記アンテナが直線状をなし、長さが20cm以上のものである請求項1に記載の成膜装置。
- [請求項8] 前記炭素系薄膜がダイヤモンド膜である請求項1に記載の成膜装置。

- [請求項9] 前記ダイヤモンド膜は、325 nm励起のラマン分光分析において、 1333 cm^{-1} 付近のダイヤモンドのピーク強度が 1550 cm^{-1} 付近のGバンドのピーク強度の20%超である請求項1に記載の成膜装置。
- [請求項10] 基材が配置された真空容器内にC、H及びOを含有する原料ガスを供給し、
前記真空容器の内部又は外部に配置したアンテナであって、電氣的に互いに直列接続された導体要素と容量素子とを有するアンテナに高周波電流を流すことによって当該真空容器内に誘導結合型プラズマを生成し、
生成した誘導結合型プラズマを用いたプラズマCVD法により、前記基材上に炭素系薄膜を形成する成膜方法。
- [請求項11] 前記炭素系薄膜がダイヤモンド膜であり、当該ダイヤモンド膜は、325 nm励起のラマン分光分析において、 1333 cm^{-1} 付近のダイヤモンドのピーク強度が 1550 cm^{-1} 付近のGバンドのピーク強度の20%超である請求項10に記載の成膜方法。

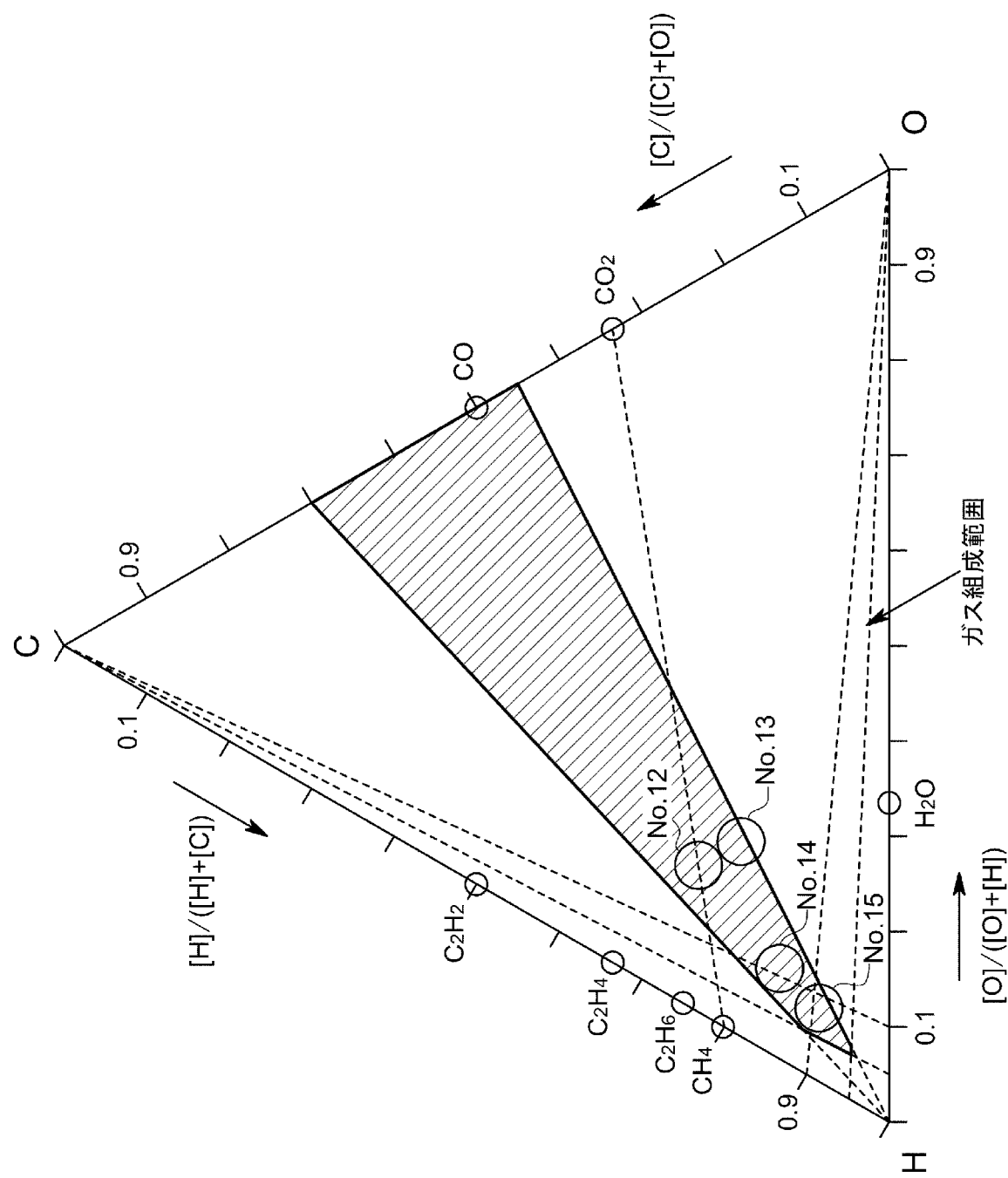
[図2]



[図3]



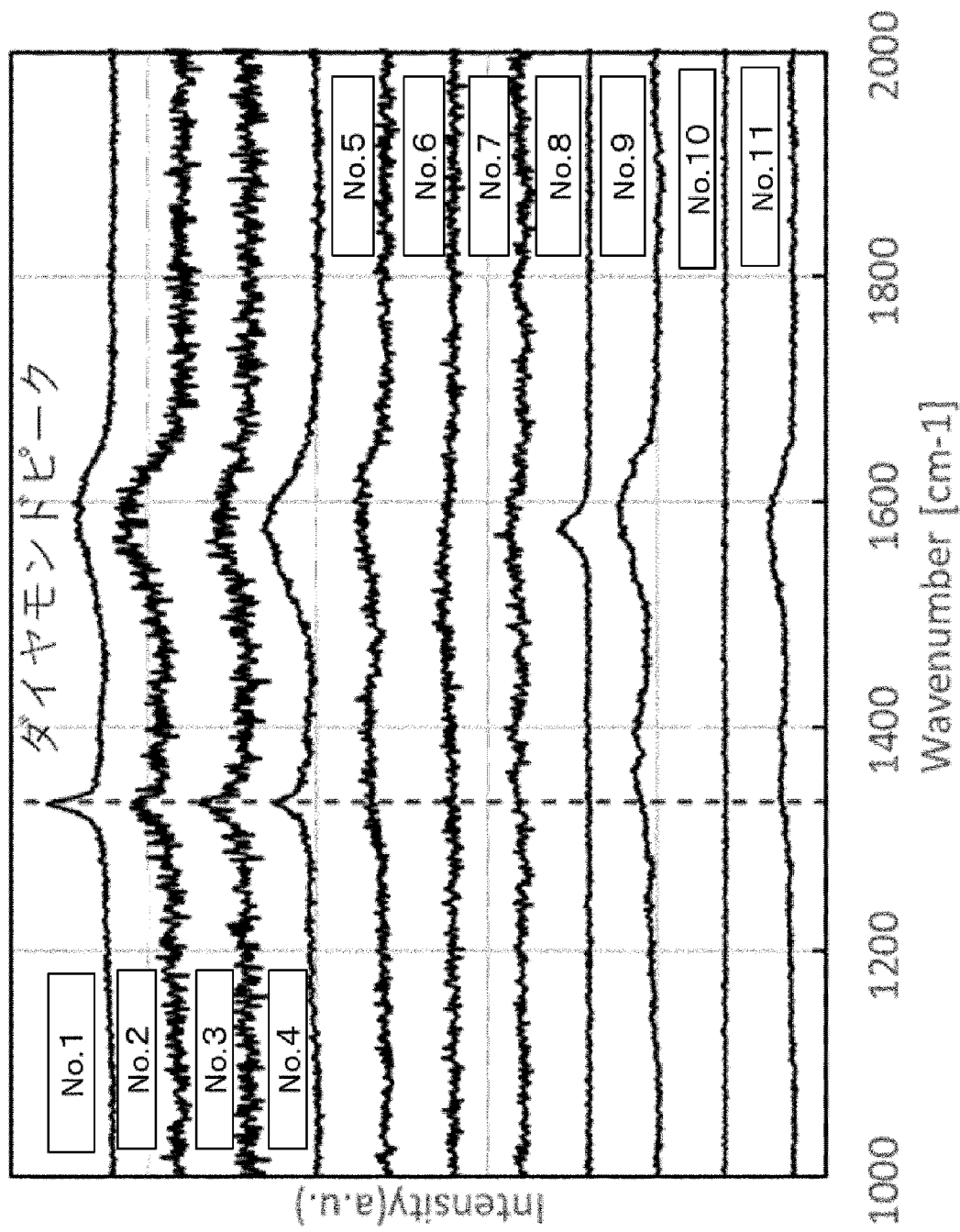
[図4]



[図5]

サンプル	H ₂ [sccm]	CH ₄ [sccm]	CO ₂ [sccm]	Ar [sccm]	O/(O+H) [at. %]	Ar比率	圧力 [Pa]	アンテナ
No.1	10	5	13	112	39	80	15	LCアンテナ
No.2	20	2	4	104	14	80	15	LCアンテナ
No.3	10	5	30	180	60	80	15	LCアンテナ
No.4	10	10	25	180	45	80	50	LCアンテナ
No.5	10	1	34	180	74	80	15	LCアンテナ
No.6	30	15	0	180	0	80	15	LCアンテナ
No.7	500	8	70	200	12	26	23	LCアンテナ
No.8	0	10	10	80	33	80	6	LCアンテナ
No.9	0	25	25	200	33	80	150	LCアンテナ
No.10	500	8	70	32	12	5	15	LCアンテナ
No.11	10	5	13	112	39	80	15	直線状アンテナ

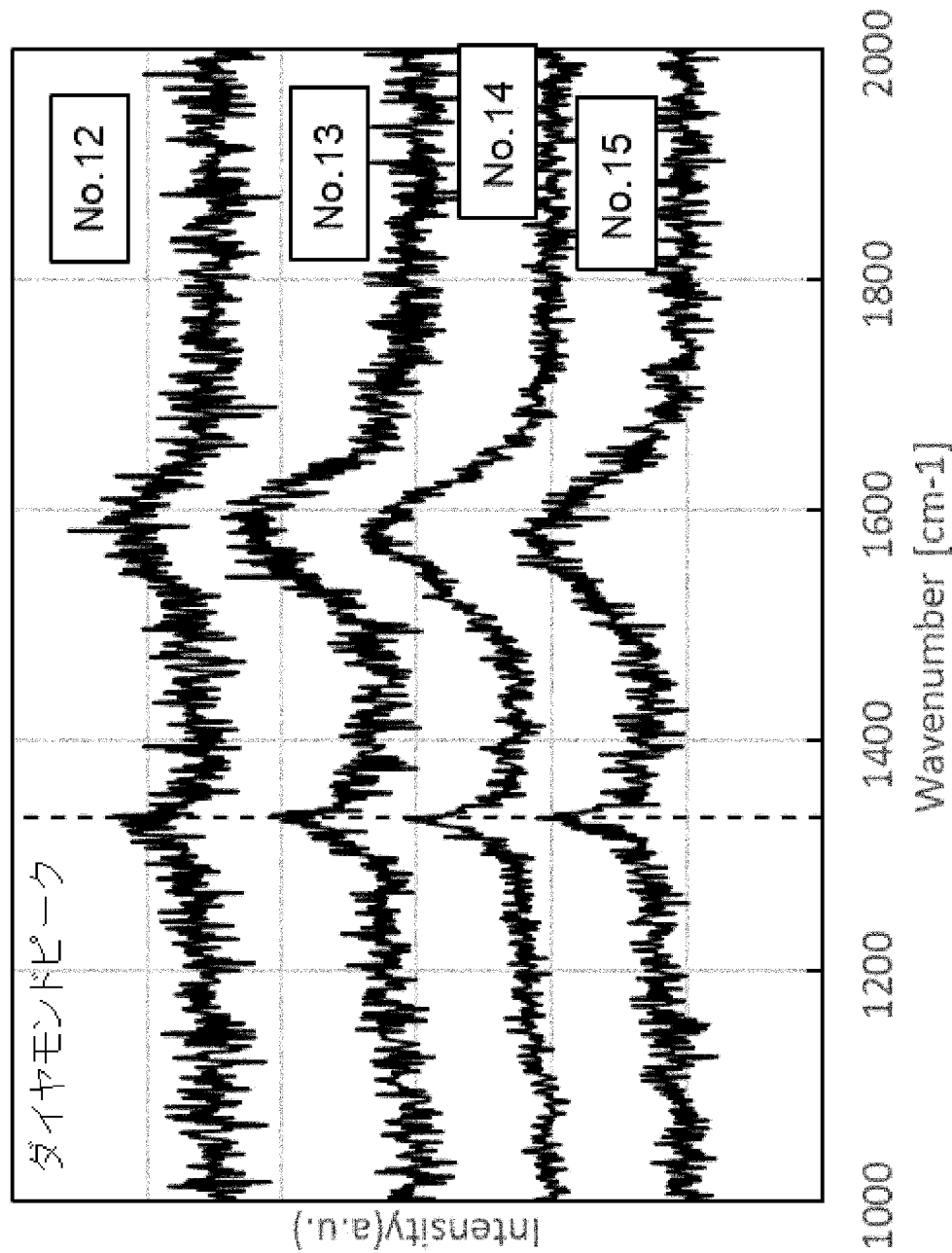
[図6]



[図7]

サンプル	H ₂ [sccm]	CH ₄ [sccm]	CO ₂ [sccm]	Ar [sccm]	O/(O+H) [at.%]	Ar比率	圧力 [Pa]	アンテナ
No.12	0	10	5	80	20	84	15	LCアンテナ
No.13	10	5	6.5	112	25	84	15	LCアンテナ
No.14	10	5	2.5	80	11	82	15	LCアンテナ
No.15	40	3	4	200	8	81	15	LCアンテナ

[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/016688

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H05H 1/46(2006.01)i; **C30B 29/04**(2006.01)i; **C23C 16/27**(2006.01)i; **C23C 16/505**(2006.01)i; **H01L 21/205**(2006.01)i
FI: C23C16/27; C30B29/04 D; C23C16/505; H01L21/205; H05H1/46 L

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)

H05H1/46; C30B29/04; C23C16/27; C23C16/505; H01L21/205

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 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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.
Y	JP 2015-183250 A (SCREEN HOLDINGS CO., LTD.) 22 October 2015 (2015-10-22) paragraphs [0110]-[0132], fig. 13 (third embodiments)	1-11
Y	JP 2020-87891 A (NISSIN ELECTRIC CO., LTD.) 04 June 2020 (2020-06-04) paragraph [0002]	1-11
Y	酒井敏彦ほか. フラットパネルディスプレイ(FPD)向けCVD装置の開発. 日新電機 技報. 2018, vol. 63, no. 1, pp. 35-40, in particular, 3.1. Structure, (SAKAI, Toshihiko et al. Development of CVD Apparatus for Manufacturing Flat Panel Displays. The Nissin Electric Review.) in particular, 3.1. Structure	1-11
Y	京都府中小企業技術センター. DLC膜評価に役立つ「ラマン分光法」について. Management & Technology for Creative Kyoto, 2011, Internet: <URL: https://www.kptc.jp/mtc/wp-content/uploads/2011_04_017.pdf >, (KYOTO PREFECTURAL TECHNOLOGY CENTER FOR SMALL AND MEDIUM ENTERPRISES. "Raman Spectroscopy" Supports DLC Membrane Evaluation.) in particular, "Raman Spectroscopy for DLC"	1-11



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

21 July 2023

Date of mailing of the international search report

08 August 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/016688

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-88452 A (DAINIPPON PRINTING CO., LTD.) 07 April 2005 (2005-04-07) paragraphs [0016]-[0019]	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/016688

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2015-183250	A	22 October 2015	CN 104947067	A
				KR 10-2015-0111289	A
				TW 201544618	A
JP	2020-87891	A	04 June 2020	(Family: none)	
JP	2005-88452	A	07 April 2005	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H05H 1/46(2006.01)i; C30B 29/04(2006.01)i; C23C 16/27(2006.01)i; C23C 16/505(2006.01)i; H01L 21/205(2006.01)i FI: C23C16/27; C30B29/04 D; C23C16/505; H01L21/205; H05H1/46 L		
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）） H05H1/46; C30B29/04; C23C16/27; C23C16/505; H01L21/205 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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023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
Y	JP 2015-183250 A（株式会社SCREENホールディングス）22.10.2015（2015-10-22） [0110]-[0132], 図13（第3の実施の形態）	1-11
Y	JP 2020-87891 A（日新電機株式会社）04.06.2020（2020-06-04） [0002]	1-11
Y	酒井敏彦ほか，フラットパネルディスプレイ（FPD）向けCVD装置の開発，日新電機技報，2018，Vol.63，No.1，pp.35-40，特に3.1. 構造 特に3.1. 構造	1-11
Y	京都府中小企業技術センター，DLC膜評価に役立つ「ラマン分光法」について，Management & Technology for Creative Kyoto，2011， https://www.kptc.jp/mtc/wp-content/uploads/2011_04_017.pdf 特に「DLCのラマン分析」	1-11
Y	JP 2005-88452 A（大日本印刷株式会社）07.04.2005（2005-04-07） [0016]-[0019]	1-11
☐ 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 21.07.2023		国際調査報告の発送日 08.08.2023
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） 西田 彩乃 4G 7877 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/JP2023/016688

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2015-183250	A	22.10.2015	CN	104947067	A	
				KR	10-2015-0111289	A	
				TW	201544618	A	
JP	2020-87891	A	04.06.2020	(ファミリーなし)			
JP	2005-88452	A	07.04.2005	(ファミリーなし)			