



- (51) 国際特許分類:
C23C 16/511 (2006.01) H01L 21/205 (2006.01)
C30B 29/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/051381
- (22) 国際出願日: 2007年1月29日 (29.01.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 植田 暁彦 (UEDA, Akihiko) [JP/JP]; 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目

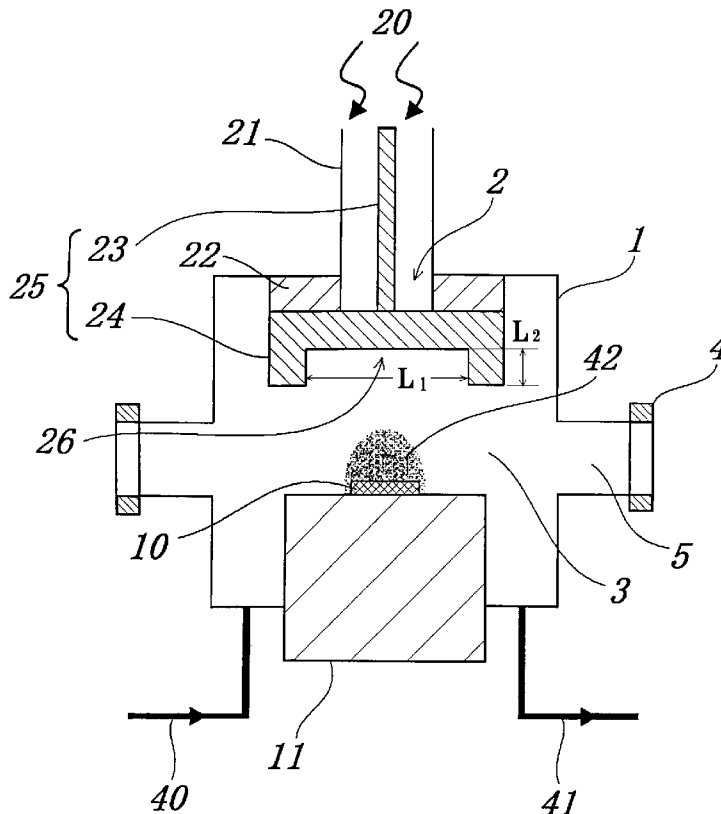
目1番1号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内 Hyogo (JP). 目黒 貴一 (MEGURO, Kiichi) [JP/JP]; 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内 Hyogo (JP). 山本 喜之 (YAMAMOTO, Yoshiyuki) [JP/JP]; 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内 Hyogo (JP). 西林 良樹 (NISHIBAYASHI, Yoshiki) [JP/JP]; 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内 Hyogo (JP). 今井 貴浩 (IMAI, Takahiro) [JP/JP]; 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内 Hyogo (JP).

- (74) 代理人: 酒井 正己, 外 (SAKAI, Masami et al.); 〒1070052 東京都港区赤坂4丁目13番5号 赤坂オフィスハイツ Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: MICROWAVE PLASMA CVD SYSTEM

(54) 発明の名称: マイクロ波プラズマCVD装置



(57) Abstract: A microwave plasma CVD system in which positional control of plasma can be carried out satisfactorily under such conditions as a large area high quality diamond thin film can be deposited. The microwave plasma CVD system comprises a vacuum chamber (1) having an aperture (2) in the upper center for introducing microwave (20); a substrate supporting base (11) for supporting a substrate in the vacuum chamber; a waveguide for guiding a microwave to the aperture; a dielectric window (22) for introducing a microwave into the vacuum chamber; and an antenna section (25), which is arranged for introducing a microwave into the vacuum chamber, and is composed of a round rod portion (23) located in the center of the waveguide, the aperture and the dielectric window, and an electrode portion (24) combined with the upper portion of the vacuum chamber to clamp the dielectric window for the purpose of holding vacuum. The end face of the electrode portion (24) is formed wider than the dielectric window to conceal the dielectric window, and a recess (26) of a predetermined size is formed on the surface of the electrode portion (24) on the center side of the vacuum chamber.

(57) 要約: 大面積で高品質なダイヤモンド薄膜等が作製可能な条件下でのプラズマ位置制御が満足に行えるマイクロ波プラズマCVD装置を提供する。マイクロ波2

[続葉有]



(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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, 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 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

0を導入するための開口部2を上部中心に持つ真空槽1と、真空槽内に基材を支持するための基材支持台11と、開口部にマイクロ波を誘導するための導波管と、真空槽内にマイクロ波を導入するための誘電体窓22と、導波管及び開口部及び誘電体窓の中心に位置する丸棒部23と、真空保持のために真空槽上部と組み合わせて誘電体窓を挟む電極部24と、で構成される真空槽にマイクロ波を導入するためのアンテナ部25と、を備えるマイクロ波プラズマCVD装置であって、誘電体窓が隠蔽されるように電極部24端面が誘電体窓より幅広く形成されており、且つ、電極部24の真空槽中心側の面に所定のサイズの凹部26が形成されているマイクロ波プラズマCVD装置である。

明 細 書

マイクロ波プラズマCVD装置

技術分野

- [0001] 本発明は、ダイヤモンド薄膜、ダイヤモンド状炭素薄膜、カーボンナノチューブなどの炭素系薄膜、シリコン酸化薄膜、シリコン窒化薄膜、アモルファスシリコン薄膜などのシリコン系薄膜、特にダイヤモンド薄膜を形成するためのマイクロ波プラズマCVD装置に関する。

背景技術

- [0002] 炭素系薄膜、特にダイヤモンド薄膜の形成には化学気相成長(CVD)法が広く用いられている。原料として例えばメタンと水素を使用し、マイクロ波、熱フィラメント、高周波や直流放電などの原料ガス活性化手段によってダイヤモンドの前駆体であるラジカルなどを形成し、基材にダイヤモンドを堆積させる。
- [0003] ダイヤモンドは天然に存在する物質中で最高硬度を有するため、切削工具などに利用されているが、半導体材料としても非常に優れた物性を有している。バンドギャップが約5.5eVと非常に大きく、キャリア移動度も電子・正孔ともに室温で $2000\text{cm}^2/\text{Vs}$ と高い。また、誘電率が5.7と小さく破壊電界が $5 \times 10^6 \text{V}/\text{cm}$ と大きい。さらに、真空準位が伝導帯下端以下に存在する負性電子親和力というまれな特性を持つ。このため、高温環境下・宇宙環境下でも動作する耐環境デバイス、高周波・高出力で動作可能なパワーデバイスや、紫外線発光が可能な発光デバイス、あるいは低電圧駆動が可能な電子放出デバイスなど、ダイヤモンドの優れた半導体物性を積極的に利用した半導体デバイスの実用化が期待される。
- [0004] 半導体デバイス作製のためのダイヤモンド薄膜には高品質であることが求められる。高品質なダイヤモンド薄膜を合成する装置としては、結晶性の良いダイヤモンドが作製できる高密度プラズマを電極物質混入がない無極放電で発生させることができるマイクロ波プラズマCVD装置が用いられる。
- [0005] ダイヤモンド薄膜の合成において広く用いられているマイクロ波プラズマCVD装置としては、(1)非特許文献1のような石英管チャンバの横から矩形導波管でTEモード

のマイクロ波を入射してプラズマを発生させる装置、(2)特許文献1のような金属製チャンバの真上から円筒導波管でTMモードのマイクロ波を導入してプラズマを発生させる装置、(3)特許文献2のような金属製のチャンバに同軸導波管でTEMモードのマイクロ波を導入してプラズマを発生させる装置、がある。

[0006] しかしながら、半導体デバイス作製に必要な大面積で高品質ダイヤモンド薄膜、具体的には、大面積に渡って均一な膜厚、均一な不純物濃度のダイヤモンド薄膜を合成するためにはそれぞれ解決すべき課題を有している。大面積の高品質ダイヤモンド薄膜を合成するためにはマイクロ波プラズマCVD装置で発生するプラズマのサイズが大きいことが必要であるが、上記(1)のような合成装置の場合、プラズマのサイズはマイクロ波導波管及び石英管サイズによって制限を受ける。例えば、2.45GHzのマイクロ波を使用した場合、プラズマのサイズは1インチφ程度と小さく、均一な膜厚、不純物濃度が得られる領域はさらに小さい。また、プラズマサイズを大きくすると、石英管とプラズマが接触するため、石英管がプラズマで直接加熱されて破損する恐れがある。大面積で高品質なダイヤモンド薄膜を得ようとする場合、合成速度は1～2 $\mu\text{m/h}$ 程度であり、10 μm 程度の薄膜が必要な場合の長時間連続運転は困難である。

[0007] 上記(2)のような合成装置の場合も、プラズマサイズを大きくして合成する場合の長時間連続運転は困難である。上記(3)のような合成装置の場合は、マイクロ波導入窓からプラズマが見えないので上記問題はない。しかし、プラズマを発生させながら電極と頂板間隔の調整を行うことが難しいため、基材のサイズやガス導入条件、圧力条件、マイクロ波投入電力条件などによって異なるプラズマ形状のその場調整を行うことが困難であり、所望の高品質ダイヤモンド薄膜を得るために多大な時間と労力を必要とする。

[0008] 上記(3)の問題を解決するために、特許文献3のような基体支持手段をプラズマ発生手段に対して無段階に昇降させることを可能にしてプラズマの形状を無段階に調節しようとする装置が提案されている。しかし、基体支持手段とプラズマ発生手段が特許文献3に示される平行平板構造をとる場合、マイクロ波を導入した真空槽内の定常状態における電界強度の強い領域がこれらの間で繋がるため、プラズマは基体支

持手段とプラズマ発生手段の両方に接触してしまう。あるいは、電界強度が強い領域が基体支持手段とプラズマ発生手段の両方に分裂するため、プラズマも両方に分裂して発生してしまう。

[0009] これらのプラズマ分布傾向は高品質なダイヤモンド薄膜が形成される真空槽の圧力領域である10～200Torrで顕著である。このようなプラズマが局在する傾向は、半導体プロセス、例えばドライエッチング装置などで使用される数Torr以下のガスを電離させるのに必要なエネルギーが比較的小さい圧力領域で高周波によりプラズマを発生させた場合の分布傾向とは大きく異なるものである。かつ、比較的高い圧力領域のプラズマであるので、ガス温度も高く、基板以外の部分でプラズマが接触すると大きなエネルギーロスが発生し、プラズマサイズを小さくする。すなわち、大面積で高品質なダイヤモンド薄膜を作製可能な条件下でのプラズマ位置制御が満足に行えるとは言い難かった。

[0010] 非特許文献1:M.Kamo, et al, : J.Cryst. Growth, 62, p.642(1983)

特許文献1:US 5,153,406

特許文献2:US 5,556,475

特許文献3:特開2000-54142

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0011] そこで本発明は、TE・TM・TEMモード等で導入されたマイクロ波によるプラズマサイズを大きくしても誘電体材料との接触がない、すなわち、大面積で高品質なダイヤモンド薄膜等が長時間合成可能で、且つ、高品質なダイヤモンド薄膜等が作製可能な条件下でのプラズマ位置制御を可能とするマイクロ波プラズマCVD装置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] 上記課題を解決するために本発明者が鋭意検討を重ねた結果、マイクロ波プラズマCVD装置におけるアンテナ部先端の電極部を誘電体窓以上の大きさとし、且つ、電極部の真空槽中心部側の面に所定サイズの凹部を形成すれば、上記目的が達成されることを見出した。

すなわち本発明によるマイクロ波プラズマCVD装置は、少なくとも、マイクロ波を導入するための開口部を持つ真空槽と、該開口部にマイクロ波を誘導するための導波管と、該真空槽内にマイクロ波を導入するための誘電体窓と、該真空槽にマイクロ波を導入するための先端に電極部が形成されたアンテナ部と、該真空槽内に基材を支持するための基材支持台とを有し、該真空槽内面と電極部とで該誘電体窓を挟持したマイクロ波プラズマCVD装置であって、該誘電体窓が隠蔽されるように該電極部端面が誘電体窓端面よりも幅広く形成されており、且つ、該電極部の真空槽中心側の面に凹部が形成されており、該凹部の真空槽中心側の面における差し渡し幅は導入されるマイクロ波の $1/3 \sim 5/3$ 波長の範囲内で、真空槽中心側の面から凹部最深部までの深さは使用するマイクロ波の $1/20 \sim 3/5$ 波長の範囲内であることを特徴とする。

- [0013] また、本発明によるマイクロ波プラズマCVD装置の凹部の表面が、回転楕円面であることを特徴としてもよい。あるいは、本発明によるマイクロ波プラズマCVD装置の凹部の表面が、球面であることを特徴としてもよい。

発明の効果

- [0014] 本発明によるマイクロ波プラズマCVD装置によれば、ダイヤモンド等の長時間合成が可能で、合成圧力や投入マイクロ波電力等の合成条件を変えてもサイズが大きいプラズマを簡便に基材の真上に安定して発生させることができるため、大面積で高品質な半導体ダイヤモンド等が好適に作成可能である。

図面の簡単な説明

- [0015] [図1]本発明に係るマイクロ波プラズマCVD装置の一実施形態を示す断面図である。
。
[図2]他の実施形態を示す断面図である。
[図3]別の実施形態を示す断面図である。

符号の説明

- [0016] 1 真空槽
2 円形開口部
3 真空槽内部

- 4 覗き窓
- 5 ポート
- 10 下地基材
- 11 基材支持台
- 20 マイクロ波
- 21 (円筒)導波管
- 22 誘電体窓
- 23 丸棒部
- 24, 34, 44 電極部
- 25 アンテナ部
- 26, 27, 28 凹部
- 40 原料ガス供給配管
- 41 排気配管
- 42 プラズマ

発明を実施するための最良の形態

[0017] 以下、図面を参照して、本発明に係るマイクロ波プラズマCVD装置の好適な実施形態の一例を詳細に説明する。なお、図面の説明においては、同一要素には同一符号を付し、重複する説明を省略する。また、図面の寸法比率は、説明のものと必ずしも一致していない。

[0018] 図1は、本発明によるマイクロ波プラズマCVD装置の一実施形態を示す断面図である。真空槽1は金属製であり、好ましくはステンレス製、モリブデン製、アルミ製である。円形の開口部2を上部中心に持ち、また、側面には真空槽内部3を観察するための覗き窓4を持つ。覗き窓4のポート5は、覗き窓4からマイクロ波が漏えいしないような直径及び長さ設計されている。覗き窓4は石英、コバールなど可視光に対して透明な材質が好ましい。真空槽1下部にはダイヤモンドを成長させるための下地基材10を保持するための基材支持台11が配置される。基材支持台11は真空槽と同様に金属製であり、上下の位置調整が可能であるとともに、内部には冷却水配管及びヒーターが組み込まれており、下地基材10の温度を調節することができる。

- [0019] 円形開口部2の真上には、円形開口部2にマイクロ波20を誘導するための円筒状の導波管21が配置される。マイクロ波20は2.45GHz帯や915MHz帯の周波数が好適に使用可能であるが、プラズマが発生可能な波長であればこの限りではない。(円筒)導波管21はステンレス、モリブデン、アルミなどの金属が好適に使用可能であるが、内面はマイクロ波20の伝送ロスを小さくするために抵抗率の小さい金属、例えば銀、金、銅などのめっきが施されていても良い。円形開口部2の周囲には真空槽内部3にマイクロ波20を導入するためのリング形状の誘電体窓22が配置される。リング状誘電体窓22の材質は石英、アルミナなどが好適に使用可能である。
- [0020] 丸棒部23は導波管21及び円形開口部2及び誘電体窓22の中心に位置し、マイクロ波導入部の真空保持のために真空槽1の上面内側部分と組み合わせてリング状の誘電体窓22を挟持している円盤状の電極部24に接続している。丸棒部23と電極部24とは、真空槽1にマイクロ波20を導入するためのアンテナ部25を形成している。アンテナ部25の材質は導波管21と同様の金属が好適に使用可能であり、導波管21と組み合わせて同軸導波管を構成し、TEMモードのマイクロ波を真空槽内部3に導入する。マイクロ波20は典型的には、マイクロ波発振器と、アイソレータ、パワーモニタ、整合器、矩形-同軸変換器からなるマイクロ波コンポーネントで(円筒)導波管21及び丸棒部23で構成される同軸導波管まで伝送される。真空槽内部3には、原料ガス供給配管40により原料ガスが供給される。
- [0021] ダイヤモンドを気相成長させる場合、原料ガスとしては、水素に加えてメタン、プロパン、アセチレンなど炭素源、さらにドーピングにより半導体ダイヤモンドを作製する場合には、ホスフィン、ジボランなどの不純物源を使用する。真空槽内部3は高品質ダイヤモンドを作製する場合、排気配管41の圧力調整バルブを調節することで10～200Torrの圧力に保たれており、導入されたマイクロ波により発生するプラズマ42中の活性種により、基材支持台11で700～1200℃に温度コントロールされた下地基材10上にダイヤモンドが成長する。
- [0022] 発明者は、前記マイクロ波プラズマCVD装置において、プラズマサイズを大きくしても誘電体材料との接触がない、すなわち、大面積で高品質なダイヤモンド薄膜が長時間合成可能で、且つ、高品質なダイヤモンド薄膜が作製可能な条件下でのプラ

ズマ位置制御を可能とするための工夫について鋭意検討を行った。その結果、アンテナ部25の先端の電極部24をリング状の誘電体窓22以上の直径とし、且つ、電極部24下部に真空槽中心側の面における差し渡し幅(L_1)が導入されるマイクロ波の $1/3 \sim 5/3$ 波長の範囲内で、真空槽中心側の面から凹部最深部までの深さ(L_2)が導入されるマイクロ波の $1/20 \sim 3/5$ 波長の範囲内である1つの凹部26を形成すれば、前記目的が達成されることを見出したものである。

[0023] 前記マイクロ波プラズマCVD装置において、アンテナ部25の先端の電極部24を誘電体窓22以上の直径とすることで、プラズマ42から誘電体窓22が直接見えないので、これらが接触することはない。また、誘電体窓22付近の真空槽内はマイクロ波が通過するがその電界強度は比較的弱く、プラズマが発生するに至らない。また、覗き窓4は石英等の誘電体材料が使用されるが、ポート5は、覗き窓4からマイクロ波が漏洩しないような直径及び長さが選択されているため、覗き窓4付近では電界強度はほぼゼロに等しくプラズマは発生しない。従って、プラズマサイズを大きくしても装置を構成する誘電体と接触することはないので、大面積で高品質なダイヤモンド薄膜、具体的には、大面積に渡って均一な膜厚、均一な不純物濃度のダイヤモンド薄膜を長時間合成することが可能となる。さらには、誘電体材料がプラズマによってスパッタリングされることにより発生する意図しない不純物のダイヤモンド薄膜中への混入も少ない。

[0024] また電極部24の下部に、真空槽中心側の面における差し渡し幅(L_1)が導入されるマイクロ波の $1/3 \sim 5/3$ 波長の範囲内で、真空槽中心側の面から凹部最深部までの深さ(L_2)が導入されるマイクロ波の $1/20 \sim 3/5$ 波長の範囲内である1つの凹部26を形成することによって、プラズマが発生する程度の電界強度を持つ部分が、基板支持台11上部と電極部24下部との距離を変えてもこれらに渡って分布することはない。また、基板支持台11上部近傍と電極部24下部近傍に分裂して分布することもない。

これはマイクロ波を発振するマグネトロンは出力や動作時間などの運転条件によって発振周波数を変化させるが、公称周波数に対して2%以内の変動、すなわち通常入手可能なマグネトロンを使用すれば実現する。すなわち、基板支持台11上部近傍

のみにプラズマが発生する程度の電界強度を持つ部分が集中するため、大面積で高品質なダイヤモンド薄膜が作製可能な条件下でも基板支持台11上部近傍にサイズが大きいプラズマが安定して発生し、従来のマイクロ波プラズマCVD装置が有する位置制御の問題が発生しなくなる。

[0025] 凹部26においては、さらに真空槽中心側の面における差し渡し幅(L_1)が導入されるマイクロ波の $1/2 \sim 3/2$ 波長の範囲内で、真空槽中心側の面から凹部最深部までの深さ(L_2)が導入されるマイクロ波の $1/10 \sim 1/2$ 波長の範囲内であることが好ましい。この範囲であれば、公称周波数に対して5%以内で変動するような比較的不安定なマグネトロンに対しても、基板支持台11上部近傍にサイズが大きいプラズマを安定して発生可能である。真空槽中心側の面における差し渡し幅(L_1)が導入されるマイクロ波の $1/3 \sim 5/3$ 波長の範囲外か、もしくは、真空槽中心側の面から凹部最深部までの深さ(L_2)が導入されるマイクロ波の $1/20 \sim 3/5$ 波長の範囲外であれば、プラズマが発生する程度の電界強度を持つ部分が、基板支持台11上部と電極部24下部との間に渡って分布したり、基板支持台11上部近傍と電極部24下部近傍に分裂して分布しやすくなる。

[0026] さらに、図2に示すように、電極部34下面に形成された凹部の表面を回転楕円面の凹部27とすることで、基板支持台11上部近傍のみにプラズマ42が発生する程度の電界強度を持つ部分を集中させる効果が一層顕著になり、同じプラズマ発生条件でも回転楕円面の凹部27を持つ装置の方がさらに大きなプラズマが発生し、高品質ダイヤモンドの成膜面積が拡大する。

また電極部34の凹部27における、真空槽中心側の面における差し渡し幅(L_1)を導入されるマイクロ波の $1/3 \sim 5/3$ 波長の範囲とし、真空槽中心側の面から凹部最深部までの深さ(L_2)を導入されるマイクロ波の $1/20 \sim 3/5$ 波長の範囲とする。

[0027] あるいは、図3に示すように、電極部44下面に形成された凹部の表面を球面の凹部28とすることで、電極部下面に形成された凹部の表面を回転楕円面の凹部27とする場合と同様、基板支持台11上部近傍のみにプラズマが発生する程度の電界強度を持つ部分を集中させる効果が一層顕著になり、同じプラズマ発生条件でも球面の凹部28を持つ装置の方がさらに大きなプラズマが発生し、高品質ダイヤモンドの

成膜面積が拡大する。

また電極部44の凹部28における、真空槽中心側の面における差し渡し幅(L_1)を導入されるマイクロ波の $1/3 \sim 5/3$ 波長の範囲とし、真空槽中心側の面から凹部最深部までの深さ(L_2)を導入されるマイクロ波の $1/20 \sim 3/5$ 波長の範囲とする。

- [0028] 以上によれば、本発明によるマイクロ波プラズマCVD装置では、大面積で高品質なダイヤモンド薄膜等の長時間合成が可能であり、合成圧力や投入マイクロ波電力等の合成条件を変えてもサイズが大きいプラズマを簡便に基材の真上に安定して発生させることができるため、大面積で高品質な半導体ダイヤモンド等が好適に作成可能である。

実施例

- [0029] 以下、添付図面を参考にして、本発明の実施例を説明する。

<実施例1>

図1に示すマイクロ波プラズマCVD装置を作製し、半導体ダイヤモンドの合成を試みた。マイクロ波20は2.45GHz帯とし、凹部26のサイズは、2.45GHzのマイクロ波の1波長122mmに対して、真空槽中心側の面における差し渡し幅(L_1)を1波長の長さに、真空槽中心側の面から凹部最深部までの深さ(L_2)を $1/5$ 波長とした。装置構成部品の材質として、金属部品にはステンレスを、誘電体部品には石英を用いた。基材10としては、50mm ϕ $\times$ 2mmのモリブデン円板上の中心及び外周部に四回対称に、 $2 \times 2 \times 0.3$ mmの高温高圧合成IIa(111)単結晶基板を配置したものを用いた。原料ガス供給配管40から、マスフローコントローラで流量を調整した水素、メタン、ホスフィン(水素希釈1,000ppm)1sccmとした。排気配管41の圧力調整バルブを調節して真空槽内部3の圧力を100Torrに保った。マイクロ波20の電力を3kWとしてプラズマ42を発生させた。

- [0030] 基材支持台11の上下位置を調整したところ、5つ配置した単結晶基板全てが半球形状のプラズマ42で覆われた。覗き窓4より放射温度計で5つの基材温度を $900 \pm 10^\circ\text{C}$ に保ち、6時間ダイヤモンド薄膜合成を行った。合成時間中プラズマの挙動を観察したが、基材真上で安定していた。合成後の単結晶基板表面を調べたところ、5つ

全てにおいて良質なホモエピタキシャル薄膜の成長を確認した。膜厚を測定したところ、5つ全てで $3 \pm 0.05 \mu\text{m}$ 以内で収まっていた。ホール効果測定を行ったところ、5つ全てにおいて室温移動度 $600 \sim 700 \text{cm}^2/\text{Vs}$ の高品質n型エピタキシャル薄膜が成長していることを確認した。SIMSによる不純物測定を行ったところ、膜中のリン濃度は5つ全てにおいて $7 \sim 8 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ の間で収まっていた。

- [0031] 上記条件で基材10をセットせずに真空槽内部3の圧力を10～200Torr、マイクロ波電力を0.5～5kWの間で調節してプラズマ42を発生させたが、基材支持台11の上下位置を調整することで、50mm ϕ 程度の半球状のプラズマ42を基材支持台11の真上で安定して発生させることができた。

<実施例2>

- [0032] 凹部26について、真空槽中心側の面における差し渡し幅(L_1)を1/3波長、1/2波長、1波長、3/2波長、5/3波長のいずれか1サイズを選択し、真空槽中心側の面から凹部最深部までの深さ(L_2)を1/20波長、1/10波長、1/3波長、1/2波長、3/5波長のいずれか1サイズを選択して作製した凹部を使用した以外は実施例1と同様の実験を行ったところ、実施例1とほぼ同様の結果が得られた。特に真空槽中心側の面における差し渡し幅が1/2～3/2波長の範囲内で、真空槽中心側の面から凹部最深部までの深さ(L_2)が1/10～1/2波長の範囲内にある凹部を使用した実験では、プラズマのちらつきが全く観察されず安定した半導体ダイヤモンドの合成が実現できた。

<比較例1>

- [0033] 凹部26のサイズについて、真空槽中心側の面における差し渡し幅(L_1)を1/5波長、真空槽中心側の面から凹部最深部までの深さ(L_2)を1/25波長をそれぞれ選択して作製した凹部を使用した以外は実施例1と同様の実験を試みたが、プラズマが基板支持台11上部と電極部24下部との間に渡って分布し、半導体ダイヤモンドの合成は失敗した。

- [0034] <実施例3>

図1に示すマイクロ波プラズマCVD装置のアンテナ部25を、図2に示す回転楕円面の凹部27を有する電極部34に交換した。凹部27のサイズは真空槽中心側の面

における差し渡し幅(L_1)を1波長の長さに、真空槽中心側の面から凹部最深部までの深さ(L_2)を1/5波長とした凹部27を持つ構成とし、基材10として、60mm ϕ $\times$ 2mmtのモリブデン円板上の中心及び外周部に四回対称に、2 $\times$ 2 $\times$ 0.3mmtの高温高压合成IIa(111)単結晶基板を配置したものを用いて、実施例1と同様の実験を行った。マイクロ波20の電力を3kWとしてプラズマ42を発生させ、基材支持台11の上下位置を調整したところ、5つ配置した単結晶基板全てが半球形状のプラズマ42で覆われた。覗き窓4より放射温度計で5つの基材温度を900 $\pm$ 10 $^{\circ}$ Cに保ち、6時間ダイヤモンド薄膜合成を行った。合成時間中プラズマの挙動を観察したが、基材真上で安定していた。

- [0035] 合成後の単結晶基板表面を調べたところ、5つ全てにおいて良質なホモエピタキシャル薄膜の成長を確認した。膜厚を測定したところ、5つ全て3 $\pm$ 0.05 μ m以内で収まっていた。ホール効果測定を行ったところ、5つ全てにおいて室温移動度600 $\sim$ 700cm²/Vsの高品質n型エピタキシャル薄膜が成長していることを確認した。SIMSによる不純物測定を行ったところ、膜中のリン濃度は5つ全てにおいて7 $\sim$ 8 $\times$ 10¹⁸cm⁻³の間で収まっていた。

上記条件で基材10をセットせずに真空槽内部3の圧力を10 $\sim$ 200Torr、マイクロ波電力を0.5 $\sim$ 5kWの間で調節してプラズマ42を発生させたが、基材支持台11の上下位置を調整することで、60mm ϕ 程度の半球状のプラズマ42を基材支持台11の真上で安定して発生させることができた。

- [0036] <実施例4>

凹部27について、真空槽中心側の面における差し渡し幅(L_1)を1/3波長、1/2波長、1波長、3/2波長、5/3波長のいずれか1サイズを選択し、真空槽中心側の面から凹部最深部までの深さ(L_2)を1/20波長、1/10波長、1/3波長、1/2波長、3/5波長のいずれか1サイズを選択して作製した凹部を使用した以外は実施例3と同様の実験を行ったところ、実施例3とほぼ同様の結果が得られた。特に真空槽中心側の面における差し渡し幅(L_1)が1/2 $\sim$ 3/2波長の範囲内で、真空槽中心側の面から凹部最深部までの深さ(L_2)が1/10 $\sim$ 1/2波長の範囲内であった凹部を使用した実験では、プラズマのちらつきが全く観察されず安定した半導体ダイヤモンド

ンドの合成が実現できた。

[0037] <比較例2>

[0038] 凹部27のサイズについて、真空槽中心側の面における差し渡し幅(L_1)を1/5波長、真空槽中心側の面から凹部最深部までの深さ(L_2)を1/25波長をそれぞれ選択して作製した凹部を使用した以外は実施例3と同様の実験を試みたが、プラズマが基板支持台11上部と電極部34下部との間に渡って分布し、半導体ダイヤモンドの合成は失敗した。

[0039] <実施例5>

図1に示すマイクロ波プラズマCVD装置のアンテナ部25を図3に示す球面の凹部28を有する電極部44に交換した。凹部28のサイズは真空槽中心側の面における差し渡し幅(L_1)を1波長の長さに、真空槽中心側の面から凹部最深部までの深さ(L_2)を1/5波長とした凹部28を持つ構成とし、基材10として、70mm ϕ $\times$ 2mmのモリブデン円板上の中心及び外周部に四回対称に、2 $\times$ 2 $\times$ 0.3mmの高温高圧合成Ia(111)単結晶基板を配置したものをを用いて、実施例1と同様の実験を行った。マイクロ波20の電力を3kWとしてプラズマ42を発生させ、基材支持台11の上下位置を調整したところ、5つ配置した単結晶基板全てが半球形状のプラズマ42で覆われた。覗き窓4より放射温度計で5つの基材温度を900 $\pm$ 10 $^{\circ}$ Cに保ち、6時間ダイヤモンド薄膜合成を行った。合成時間中プラズマの挙動を観察したが、基材真上で安定していた。

[0040] 合成後の単結晶基板表面を調べたところ、5つ全てにおいて良質なホモエピタキシャル薄膜の成長を確認した。膜厚を測定したところ、5つ全て3 $\pm$ 0.05 μ m以内で収まっていた。ホール効果測定を行ったところ、5つ全てにおいて室温移動度600 $\sim$ 700cm²/Vsの高品質n型エピタキシャル薄膜が成長していることを確認した。SIMSによる不純物測定を行ったところ、膜中のリン濃度は5つ全てにおいて7 $\sim$ 8 $\times$ 10¹⁸cm⁻³の間で収まっていた。上記条件で基材10をセットせずに真空槽内部3の圧力を10 $\sim$ 200Torr、マイクロ波電力を0.5 $\sim$ 5kWの間で調節してプラズマ42を発生させたが、基材支持台11の上下位置を調整することで、70mm ϕ 程度の半球状のプラズマ42を基材支持台11の真上で安定して発生させることができた。

[0041] <実施例6>

凹部28について、真空槽中心側の面における差し渡し幅(L_1)を $1/3$ 波長、 $1/2$ 波長、1波長、 $3/2$ 波長、 $5/3$ 波長のいずれか1サイズを選択し、真空槽中心側の面から凹部最深部までの深さを $1/20$ 波長、 $1/10$ 波長、 $1/3$ 波長、 $1/2$ 波長、 $3/5$ 波長のいずれか1サイズを選択して作製した凹部を使用した以外は実施例5と同様の実験を行ったところ、実施例5とほぼ同様の結果が得られた。特に真空槽中心側の面における差し渡し幅(L_1)が $1/2 \sim 3/2$ 波長の範囲内で、真空槽中心側の面から凹部最深部までの深さ(L_2)が $1/10 \sim 1/2$ 波長の範囲内であった凹部を使用した実験では、プラズマのちらつきが全く観察されず安定した半導体ダイヤモンドの合成が実現できた。

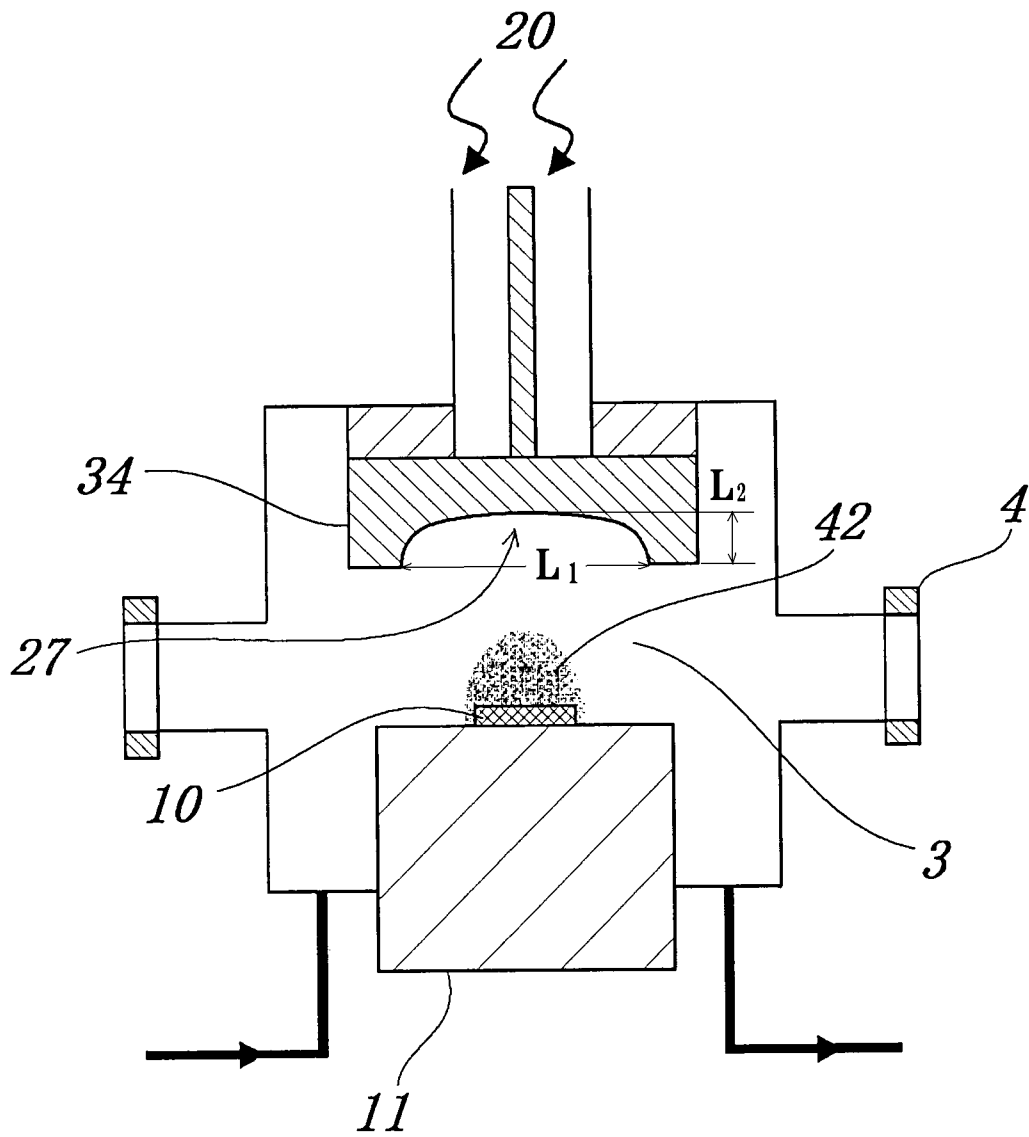
[0042] <比較例3>

凹部28のサイズについて、真空槽中心側の面における差し渡し幅(L_1)を $1/5$ 波長、真空槽中心側の面から凹部最深部までの深さ(L_2)を $1/25$ 波長をそれぞれ選択して作製した凹部を使用した以外は実施例5と同様の実験を試みたが、プラズマが基板支持台11上部と電極部44下部との間に渡って分布し、半導体ダイヤモンドの合成は失敗した。

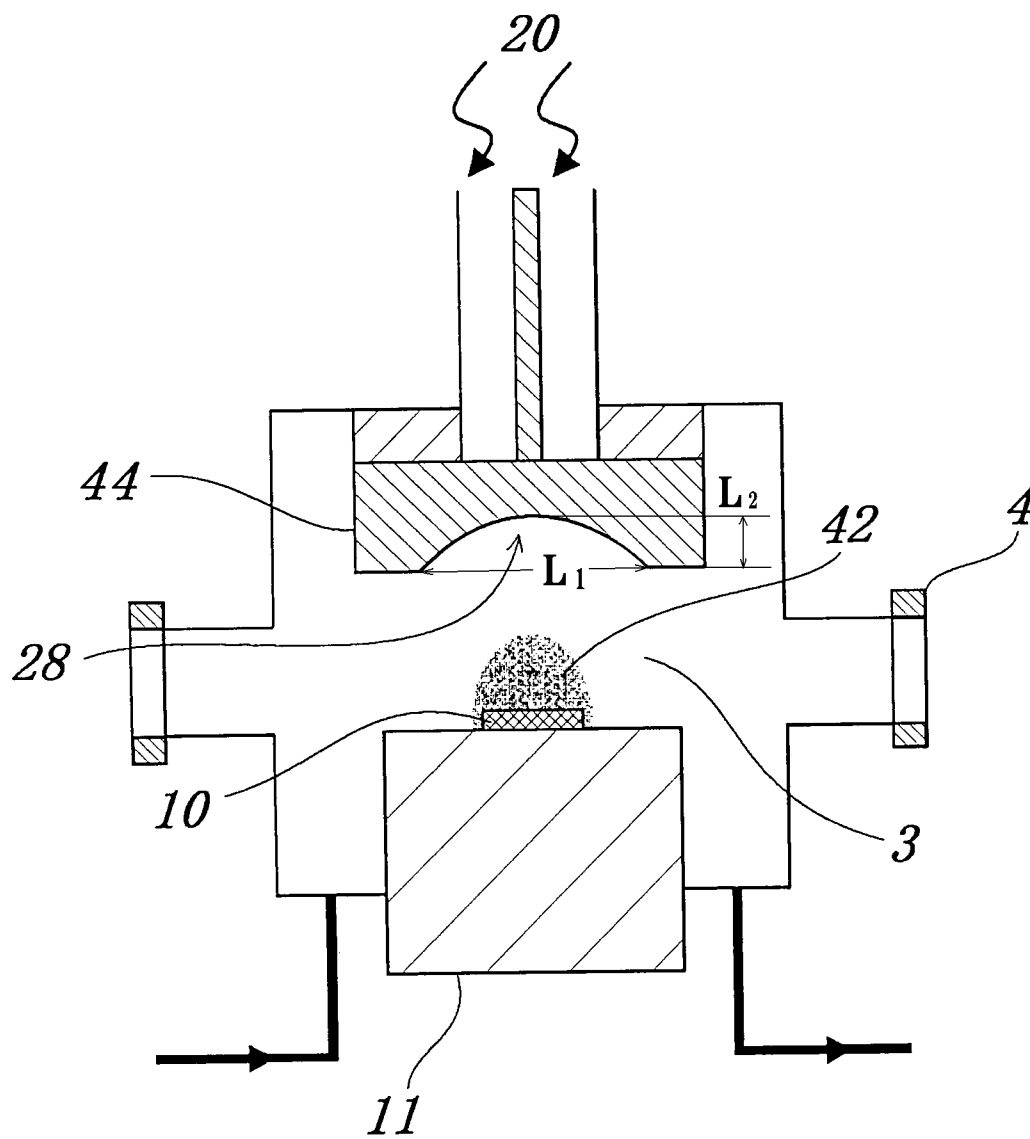
請求の範囲

- [1] 少なくとも、マイクロ波を導入するための開口部を持つ真空槽と、該開口部にマイクロ波を誘導するための導波管と、該真空槽内にマイクロ波を導入するための誘電体窓と、該真空槽内にマイクロ波を導入するための先端に電極部が形成されたアンテナ部と、該真空槽内に基材を支持するための基材支持台とを有し、該真空槽内面と電極部とで該誘電体窓を挟持したマイクロ波プラズマCVD装置であって、該誘電体窓が隠蔽されるように該電極部端面が誘電体窓端面よりも幅広く形成されており、且つ、該電極部の真空槽中心側の面に凹部が形成されており、該凹部の真空槽中心側の面における差し渡し幅は導入されるマイクロ波の $1/3 \sim 5/3$ 波長の範囲内で、真空槽中心側の面から凹部最深部までの深さは使用するマイクロ波の $1/20 \sim 3/5$ 波長の範囲内であることを特徴とするマイクロ波プラズマCVD装置。
- [2] 前記凹部の表面が、回転楕円面であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のマイクロ波プラズマCVD装置。
- [3] 前記凹部の表面が、球面であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のマイクロ波プラズマCVD装置。

[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/051381

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C16/511(2006.01)i, C30B29/04(2006.01)i, H01L21/205(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)

C23C16/511, C30B29/04, H01L21/205

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 1996-2007

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007

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 2002-299240 A (Tadahiro Omi), 11 October, 2002 (11.10.02), Par. Nos. [0036], [0076]; Figs. 10, 11 & EP 1376670 A1 Par. Nos. [0039], [0086]; Figs. 10, 11	1-3
Y	JP 5-182785 A (Noriyoshi SATO), 23 July, 1993 (23.07.93), Par. No. [0047]; Figs. 7, 9 (Family: none)	1-3
A	JP 2002-93788 A (Tokyo Electron Ltd.), 29 March, 2002 (29.03.02), Figs. 1, 2 & US 2003/0173030 A1 Figs. 1, 2 & EP 1306893 A1	1-3



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

14 March, 2007 (14.03.07)

Date of mailing of the international search report

27 March, 2007 (27.03.07)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/051381

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-296991 A (Kokusai Electric Co., Ltd.), 10 November, 1995 (10.11.95), Figs. 1, 3 (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C23C16/511(2006.01)i, C30B29/04(2006.01)i, H01L21/205(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. C23C16/511, C30B29/04, 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 1971-2007年 日本国実用新案登録公報 1996-2007年 日本国登録実用新案公報 1994-2007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 請求の範囲の番号	
Y	J P 2 0 0 2 - 2 9 9 2 4 0 A (大見忠弘) 2002. 10. 11, 【0036】, 【0076】, 【図10】, 【図11】 & E P 1 3 7 6 6 7 0 A 1, 【0039】, 【0086】, Fig. 10, Fig. 11	1-3	
Y	J P 5 - 1 8 2 7 8 5 A (佐藤徳芳) 1993. 07. 23, 【0047】, 【図7】, 【図9】 (ファミリーなし)	1-3	
☒ 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 14. 03. 2007		国際調査報告の発送日 27. 03. 2007	
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100-8915 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） 横島 重信 電話番号 03-3581-1101 内線 3465	4T 3552

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 請求の範囲の番号
A	J P 2002-93788 A (東京エレクトロン株式会社) 2002. 03. 29, 【図1】, 【図2】 & US 2003/0173030 A1, Fig. 1, Fig. 2 & EP 1306893 A1	1-3
A	J P 7-296991 A (国際電気株式会社) 1995. 11. 10, 【図1】, 【図3】 (ファミリーなし)	1-3