

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第4区分

【発行日】令和7年5月13日(2025.5.13)

【公開番号】特開2024-19774(P2024-19774A)

【公開日】令和6年2月14日(2024.2.14)

【年通号数】公開公報(特許)2024-028

【出願番号】特願2022-122440(P2022-122440)

【国際特許分類】

C 23 C 16/26(2006.01)

10

C 23 C 16/40(2006.01)

H 01 L 21/31(2006.01)

H 01 L 21/316(2006.01)

【F I】

C 23 C 16/26

C 23 C 16/40

H 01 L 21/31 B

H 01 L 21/316 X

【手続補正書】

20

【提出日】令和7年5月1日(2025.5.1)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1の表面を有する第1の膜と、第2の表面を有し、前記第1の膜とは異なる第2の膜とを含む基板を準備することと、

30

前記第2の表面にグラフェン含有膜を選択的に形成することと、

前記グラフェン含有膜を形成した後の前記基板に対して水素含有プラズマによる処理を行うことと、

前記第1の表面に対象膜を選択的に形成することと、

を有する、成膜方法。

【請求項2】

前記第1の膜は絶縁膜であり、前記第2の膜は導電膜である、請求項1に記載の成膜方法。

【請求項3】

前記第1の膜は、SiO<sub>2</sub>膜、SiN膜、SiOC膜、SiON膜、SiOCN膜から選択される少なくとも一種である、請求項2に記載の成膜方法。

【請求項4】

前記第2の膜は、Cu膜、Co膜、Ru膜、W膜、Mo膜から選択される少なくとも一種である、請求項2に記載の成膜方法。

【請求項5】

前記対象膜は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜、SiN膜、ZrO<sub>2</sub>膜、HfO<sub>2</sub>膜から選択される少なくとも一種である、請求項1に記載の成膜方法。

【請求項6】

前記対象膜がSiO<sub>2</sub>膜である場合に、前記対象膜を選択的に形成することは、前記基板を金属を含むガスに暴露させて金属含有触媒層で被覆することと、被覆後の前記基板を

50

シラノールガスを含む処理ガスに暴露することと、を有する、請求項 5 に記載の成膜方法。

【請求項 7】

前記グラフェン含有膜は、プラズマ CVD またはプラズマ ALD により形成される、請求項 1 から請求項 6 のいずれか一項に記載の成膜方法。

【請求項 8】

前記プラズマ CVD または前記プラズマ ALD は、マイクロ波プラズマを用いて行われる、請求項 7 に記載の成膜方法。

【請求項 9】

前記グラフェン含有膜を形成する際の温度は、250 ~ 450 である、請求項 7 に記載の成膜方法。 10

【請求項 10】

前記グラフェン含有膜を形成する際の温度は、400 ~ 450 である、請求項 9 に記載の成膜方法。

【請求項 11】

前記グラフェン含有膜の膜厚は、0.5 ~ 10 nm である、請求項 7 に記載の成膜方法。

【請求項 12】

前記グラフェン含有膜の膜厚は、4 ~ 6 nm である、請求項 11 に記載の成膜方法。

【請求項 13】

前記水素含有プラズマによる処理は、前記グラフェン含有膜を改質する処理である、請求項 1 から請求項 6 のいずれか一項に記載の成膜方法。 20

【請求項 14】

前記水素含有プラズマによる処理は、水素含有ガスとして H<sub>2</sub> ガスを用いる、請求項 1 3 に記載の成膜方法。

【請求項 15】

前記水素含有プラズマによる処理は、温度を 100 ~ 400 の範囲、パワーを 50 ~ 3000 W の範囲、時間を 1 ~ 60 sec の範囲にして行う、請求項 1 3 に記載の成膜方法。

【請求項 16】

前記対象膜の余分な部分をエッティング除去することをさらに有する、請求項 1 から請求項 6 のいずれか一項に記載の成膜方法。 30

【請求項 17】

前記基板は、前記第 1 の膜と前記第 2 の膜との間にバリア膜を有し、前記バリア膜の表面に、前記対象膜のはみ出し部分が形成され、前記対象膜の余分な部分をエッティング除去することは、前記はみ出し部分を前記余分な部分として除去する、請求項 1 6 に記載の成膜方法。

【請求項 18】

前記対象膜を形成した後に、前記グラフェン含有膜を除去することをさらに有する、請求項 1 から請求項 6 のいずれか一項に記載の成膜方法。

【請求項 19】

前記基板は、前記第 2 の表面に自然酸化膜が形成され、前記グラフェン含有膜を形成する前に、前記自然酸化膜を除去する前処理を行うことをさらに有する、請求項 1 から請求項 6 のいずれか一項に記載の成膜方法。 40

【請求項 20】

グラフフェン含有膜を成膜するグラフェン含有膜成膜部と、  
水素含有プラズマによる処理を行う水素含有プラズマ処理部と、  
対象膜を成膜する対象膜成膜部と、  
制御部と、  
を有し、 50

前記制御部は、  
第1の表面を有する第1の膜と、第2の表面を有し、前記第1の膜とは異なる第2の膜とを有する基板に対し、  
前記第2の表面にグラフェン含有膜が選択的に形成されるようにグラフェン含有膜成膜部を制御し、

前記グラフェン含有膜を形成した後の前記基板に対して水素含有プラズマによる処理が行われるように、前記水素含有プラズマ処理部を制御し、

前記第1の表面に対象膜が選択的に形成されるように、前記対象膜成膜部を制御する、成膜装置。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0007】

本開示の一態様に係る成膜方法は、第1の表面を有する第1の膜と、第2の表面を有し、前記第1の膜とは異なる第2の膜とを含む基板を準備することと、前記第2の表面にグラフェン含有膜を選択的に形成することと、前記グラフェン含有膜を形成した後の前記基板に対して水素含有プラズマによる処理を行うことと、前記第1の表面に対象膜を選択的に形成することと、を有する。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0009】

【図1】第1の実施形態に係る成膜方法を示すフローチャートである。

【図2】第1の実施形態に係る成膜方法の各工程を示す工程断面図である。

【図3】第2の実施形態に係る成膜方法を示すフローチャートである。

【図4】第2の実施形態に係る成膜方法の工程の一部を示す工程断面図である。

【図5】第3の実施形態に係る成膜方法を示すフローチャートである。

【図6】第3の実施形態に係る成膜方法の工程の一部を示す工程断面図である。

【図7】一実施形態に係る成膜方法を実施可能な成膜装置の一例の全体構成を示す模式図である。

【図8】図7の成膜装置に搭載されたグラフェン含有膜成膜モジュールの一例を示す断面図である。

【図9】図8のグラフェン含有膜成膜モジュールにおけるマイクロ波放射機構を模式的に示す断面図である。

【図10】図8のグラフェン含有膜成膜モジュールにおける処理容器の天壁部を模式的に示す底面図である。

【図11】図7の成膜装置に搭載された水素含有プラズマ処理モジュールの一例を示す断面図である。

【図12】図7の成膜装置に搭載された対象膜成膜モジュールの一例を示す断面図である。

【図13】実験例のサンプル1～4について、SiO<sub>2</sub>膜の成膜フローの前後での表面の接触角を測定した結果を示す図である。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

10

20

30

40

50

**【補正の内容】****【0011】**

<第1の実施形態>

最初に、第1の実施形態について説明する。

図1は第1の実施形態に係る成膜方法を示すフローチャート、図2は第1の実施形態に係る成膜方法の各工程を示す工程断面図である。

**【手続補正5】****【補正対象書類名】明細書****【補正対象項目名】0016****【補正方法】変更**

10

**【補正の内容】****【0016】**

第1の膜11と第2の膜12との組み合わせは任意であるが、例えば、第1の膜11がSiO<sub>2</sub>膜であり、第2の膜12がRu膜である組み合わせを挙げることができる。

**【手続補正6】****【補正対象書類名】明細書****【補正対象項目名】0024****【補正方法】変更****【補正の内容】****【0024】**

20

グラフェン含有膜14の形成は、プラズマCVD法により行うことができる。プラズマALD法により行ってもよい。膜形成の際の原料ガスとしては炭素含有ガスを用いることができる。炭素含有ガスの他にH<sub>2</sub>ガスやN<sub>2</sub>ガスを添加してもよい。また、プラズマ生成ガス等として、Ar、He、Ne、Kr、Xe等の希ガスを添加してもよい。

**【手続補正7】****【補正対象書類名】明細書****【補正対象項目名】0025****【補正方法】変更****【補正の内容】****【0025】**

30

炭素含有ガスとしては、例えばエチレン(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)、メタン(CH<sub>4</sub>)、エタン(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)、プロパン(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)、プロピレン(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)、アセチレン(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)等の炭化水素ガスを用いることができる。

**【手続補正8】****【補正対象書類名】明細書****【補正対象項目名】0026****【補正方法】変更****【補正の内容】****【0026】**

40

グラフェン含有膜14の形成に用いるプラズマとしては、特に限定されず、容量結合プラズマ、誘導結合プラズマ、マイクロ波プラズマ等、種々のものを用いることができる。これらの中ではマイクロ波プラズマを好適に用いることができる。マイクロ波プラズマは高ラジカル密度・低電子温度のプラズマである。このため、比較的低温で炭素含有ガスをグラフェンの成長に適した状態に解離させることができ、良質な膜を得ることができる。また、下地である第2の膜12や成膜中の膜にダメージを与えることなく第2の膜12にグラフェン含有膜14を形成することができる。

**【手続補正9】****【補正対象書類名】明細書****【補正対象項目名】0029****【補正方法】変更**

50

**【補正の内容】****【0029】**

次に、図2(c)に示すように、グラフェン含有膜14を形成後の基板Wに対して水素含有プラズマによる処理を行う(ステップST3)。

**【手続補正10】****【補正対象書類名】明細書****【補正対象項目名】0030****【補正方法】変更****【補正の内容】****【0030】**

水素含有プラズマによる処理は、グラフェン含有膜14の対象膜成膜阻害効果を高めるための改質処理である。グラフェンを対象膜の成膜阻害剤として用いることは、上記特許文献3、4に記載されている。しかし、単にグラフェンを形成しただけでは、十分な対象膜成膜阻害効果が得られないことが判明した。これは、単にグラフェンを形成しただけでは、グラフェンの表面に存在する欠陥が、対象膜の核生成の起点となってしまい、生成された対象膜の核から対象膜の膜形成が進行するためと考えられる。

**【手続補正11】****【補正対象書類名】明細書****【補正対象項目名】0031****【補正方法】変更****【補正の内容】****【0031】**

そこで、グラフェン含有膜14を形成後に水素含有プラズマにより処理を行うことにより、グラフェン含有膜14のグラフェンに存在する欠陥を修復(終端)する。水素は原子半径が小さいため、水素含有ガスのプラズマを生成することにより水素イオンやラジカルが膜中に容易に入り込み、欠陥を修復することが可能となる。すなわち、水素含有プラズマ処理によって、グラフェン含有膜14を、対象膜に対する成膜阻害効果が高い膜に改質し、改質グラフェン含有膜14aとすることができます。

**【手続補正12】****【補正対象書類名】明細書**

30

**【補正対象項目名】0032****【補正方法】変更****【補正の内容】****【0032】**

水素含有プラズマは、水素含有ガスをプラズマ化することにより形成することができる。水素含有ガスとしては、水素ガス(H<sub>2</sub>ガス)を用いることができる。また、H<sub>2</sub>ガスの他に、N<sub>2</sub>H<sub>3</sub>ガス、H<sub>2</sub>Oガス、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>ガス、HFガス等を用いることができる。また、水素は重水素も含み、水素含有ガスは、重水素ガス(D<sub>2</sub>ガス)や重水(D<sub>2</sub>O)であってもよい。さらに、これらの水素含有ガスの他に、不活性ガス(例えばArガス等の希ガスまたはN<sub>2</sub>ガス)を含んでいてもよい。一例として、H<sub>2</sub>ガスとArガスによるH<sub>2</sub>-Arプラズマを挙げることができる。

**【手続補正13】****【補正対象書類名】明細書**

40

**【補正対象項目名】0035****【補正方法】変更****【補正の内容】****【0035】**

ステップST3の水素含有プラズマ処理は、例えば、温度:100~400、パワー:50~3000W、時間:1~60secの条件で行うことができる。また、水素含有プラズマ処理を行う際の圧力は、生成しようとするプラズマに応じて適宜設定することが

50

できる。

【手続補正 1 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 3 7

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 3 7】

対象膜 1 5 は、特に限定されないが、例えば、SiO<sub>2</sub>膜であつてよい。 SiO<sub>2</sub>膜の形成は、特許文献 3 に記載されたような、第 1 の表面 1 1 a を金属含有触媒層で被覆する工程と、被覆後の基板 W を、シラノールガスを含む処理ガスに暴露する工程と、を有する処理により好適に行うことができる。10

【手続補正 1 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 4 1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 4 1】

このとき、SiO<sub>2</sub>膜の厚さは、金属含有触媒層上へのシラノールガスの自己制限吸着によって制御される。金属含有触媒層の触媒作用は 3 ~ 5 nm 程度の膜厚になるまで持続する。金属含有触媒層を被覆する工程と、シラノールを含有する処理ガスを暴露する工程を、1 回または複数回繰り返し、第 1 の表面 1 1 a 上に、選択的に、所望の膜厚の SiO<sub>2</sub>膜を形成する。SiO<sub>2</sub>膜の形成は、プラズマを用いることなく、150 以下、好ましくは 120 以下、さらには 100 の温度で行うことができる。20

【手続補正 1 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 4 8

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 4 8】

なお、ステップ ST 5 のエッチングは必須ではなく、バリア膜を用いずに第 2 の膜を形成する場合やバリア膜 1 3 上にもグラフェン含有膜 1 4 が形成される場合のように、対象膜 1 5 が第 1 の表面 1 1 a からはみ出しあそれが小さく、また、対象膜 1 5 の厚さが所望の厚さである場合は行わなくてもよい。30

【手続補正 1 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 5 2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 5 2】

これに対し、上記特許文献 3、4 に記載されているように、対象膜の成膜阻害剤としてグラフェンを用いる場合には、ある程度膜厚を厚くできるため、下地である第 2 の膜が金属層である場合もダメージを低減することができ、かつ対象膜の横方向成長を抑制できると考えられる。しかし、上述したように、単にグラフェンを形成しただけでは、グラフェンの表面の欠陥が対象膜の核生成の起点となって、十分な対象膜成膜阻害効果が得られず、所望の選択性を確保することが困難であることが判明した。40

【手続補正 1 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 5 5

【補正方法】変更

【補正の内容】

10

20

30

40

50

## 【0055】

&lt;第2の実施形態&gt;

次に、第2の実施形態について説明する。

図3は第2の実施形態に係る成膜方法を示すフローチャート、図4は第2の実施形態に係る成膜方法の工程の一部を示す工程断面図である。

## 【手続補正19】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0057

【補正方法】変更

【補正の内容】

10

## 【0057】

図2(a)の構造の基板Wにおいて第2の膜12が金属の場合、基板Wが大気中に保持されることにより、図4(a)に示すように、第2の膜12の表面に自然酸化膜16が形成される場合がある。このような場合は、グラフェン含有膜14を形成するための第2の表面12aが露出していないため、ステップST2のグラフェン含有膜14の形成に先立って、自然酸化膜16を除去する必要がある。

## 【手続補正20】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0062

20

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【0062】

&lt;第3の実施形態&gt;

図5は第3の実施形態に係る成膜方法を示すフローチャート、図6は第3の実施形態に係る成膜方法の工程の一部を示す工程断面図である。

## 【手続補正21】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0085

30

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【0085】

天壁部211には、マイクロ波導入装置205の後述するマイクロ波放射機構およびガス導入ノズルが嵌め込まれる複数の開口部を有している。側壁部212は、処理容器201に隣接する真空搬送室101との間で基板Wの搬入出を行うための搬入出口214を有している。搬入出口214はゲートバルブGにより開閉されるようになっている。底壁部213には排気装置204が設けられている。排気装置204は底壁部213に接続された排気管216に設けられ、真空ポンプと圧力制御バルブを備えている。排気装置204の真空ポンプにより排気管216を介して処理容器201内が排気される。処理容器201内の圧力は圧力制御バルブにより制御される。

## 【手続補正22】

40

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0086

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【0086】

載置台202は、処理容器201の内部に配置され、基板Wを載置する。載置台202は、円板状をしており、例えば、A1N等のセラミックスからなっている。載置台202は、処理容器201の底部中央から上方に延びる円筒状の例えばA1N等のセラミックスからなる支持部材220により支持されている。処理容器201の底壁部213と支持部材220との間には支持板221が設けられている。載置台202の外縁部には基板W

50

をガイドするためのガイドリング 281 が設けられている。また、載置台 202 の内部には、基板 W を昇降するための昇降ピン（図示せず）が載置台 202 の上面に対して突没可能に設けられている。さらに、載置台 202 の内部には抵抗加熱型のヒーター 282 が埋め込まれており、このヒーター 282 はヒーター電源 283 から給電されることにより載置台 202 を介してその上の基板 W を加熱する。また、載置台 202 には、熱電対（図示せず）が挿入されており、熱電対からの信号に基づいて、基板 W の加熱温度を制御可能となっている。さらに、載置台 202 内のヒーター 282 の上方には、基板 W と同程度の大きさの電極 284 が埋設されており、この電極 284 には、高周波バイアス電源 222 が電気的に接続されている。この高周波バイアス電源 222 から載置台 202 に、イオンを引き込むための高周波バイアスが印加される。なお、高周波バイアス電源 222 はプラズマ処理の特性によっては設けなくてもよい。

10

【手続補正 23】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0121

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0121】

処理容器 401 の天壁には、対象膜を形成するための処理ガスを処理容器 401 内にシャワー状に導入するためのシャワーヘッド 410 が載置台 402 と対向するように設けられている。シャワーヘッド 410 は、後述するガス供給部 430 から供給されたガスを処理容器 401 内に吐出するためのものであり、その上部にはガスを導入するためのガス導入口 411 が形成されている。また、シャワーヘッド 410 の内部にはガス拡散空間 412 が形成されており、シャワーヘッド 410 の底面にはガス拡散空間 412 に連通した多数のガス吐出孔 413 が形成されている。

20

【手続補正 24】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0124

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0124】

ガス供給部 430 は、対象膜の形成に必要なガスを供給するものである。対象膜が SiO<sub>2</sub> 膜の場合は、例えば、金属含有触媒層を形成するための金属を含むガスと、シラノールを含有する処理ガスとを供給する。処理ガスとしては、シラノールの他、Ar ガスのような不活性ガスを供給してもよい。金属含有触媒層を形成するための金属としては、Al および Ti のいずれか一方、または両方を用いることができる。金属を含むガスとしては、Al 前駆体として、AlMe<sub>3</sub> (TMA) のような有機 Al 化合物を用いることができる。ガス供給部 430 からは配管 435 が延びており、配管 435 はガス導入口 411 に接続されている。

30

【手続補正 25】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0126

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0126】

次いで、ガス供給部 430 から、例えば、金属を含むガスとして TMA ガスを供給し、基板 W の第 1 の表面に選択的に金属含有触媒層を形成する。そして、金属含有触媒層の上にシラノールを含有する処理ガスを供給する。金属含有触媒層を被覆する工程と、シラノールを含有する処理ガスを供給する工程を、1 回または複数回繰り返し、基板 W の第 1 の表面上に、選択的に、所望の膜厚の SiO<sub>2</sub> 膜を形成する。SiO<sub>2</sub> 膜の形成は、プラズマを用いることなく、150 以下、好ましくは 120 以下、さらには 100 の温度

40

50

で行うことができる。

【手続補正26】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0134

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0134】

グラフェン含有膜は、図8～10に示すマイクロ波プラズマ処理装置として構成されるモジュールを用い、炭素含有ガスとしてC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>ガスを用い、基板温度を400とし、膜厚を約2nmおよび約4nmとして形成した（サンプル1、2）。そして、膜厚4nmのグラフェン膜については、水素含有プラズマ処理を行った（サンプル3）。水素含有プラズマ処理は、図11のモジュールを用い、H<sub>2</sub>ガスおよびArガスを供給して、基板温度：150、マイクロ波パワー：200W、時間：10secで行った。また、膜厚4nmのグラフェン膜の形成後に、比較のため、プラズマを用いず150でH<sub>2</sub>ガスフローを行った（サンプル4）。

10

【手続補正27】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0136

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0136】

サンプル1～4について、SiO<sub>2</sub>膜の成膜フローの前後での表面の接触角を測定した。その結果を図13に示す。図13に示すように、SiO<sub>2</sub>膜の成膜フローの前においては、サンプル1～4のいずれも60～70°程度の比較的高い接触角であり、わずかではあるが膜厚が厚いほど接触角が高く、また、水素含有プラズマ処理により接触角が上昇する傾向が見られた。一方、SiO<sub>2</sub>膜の成膜フローの後では、グラフェン含有膜を形成したままの状態のサンプル1およびサンプル2、ならびにH<sub>2</sub>ガスフローを行ったサンプル4については、いずれも接触角が30°以下程度に低下している。これに対し、グラフェン含有膜を形成した後に水素含有プラズマ処理を行ったサンプル3については、SiO<sub>2</sub>膜の成膜フローの後でも、接触角が60°以上を維持しており、SiO<sub>2</sub>膜の成膜を阻害する効果が高いことが確認された。

20

30

【手続補正28】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0138

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0138】

例えば、上記実施形態では、第1の膜に形成された凹部に第2の膜が埋め込まれた状態の基板を例にとって説明したが、第1の膜と第2の膜の配置はこれに限るものではない。また、第1の膜と、第1の膜とは異なる第2の膜とを有する基板において、第1の膜の第1の表面に対象膜を形成し、第2の膜の第2の表面にグラフェン含有膜を選択的に形成できれば、第1の膜と第2の膜の材料は問わない。

40

【手続補正29】

【補正対象書類名】図面

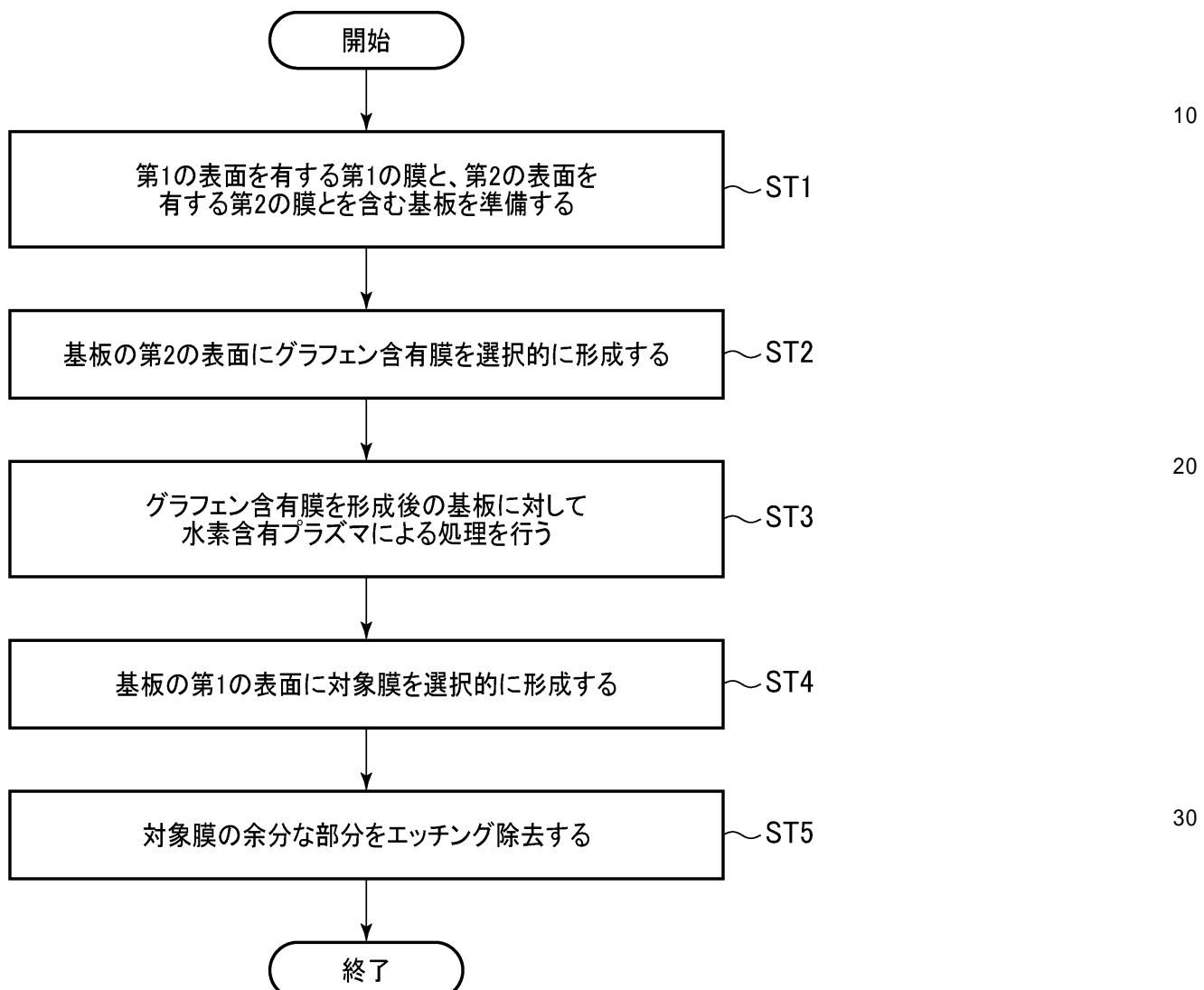
【補正対象項目名】図1

【補正方法】変更

【補正の内容】

50

【図1】



【手続補正30】

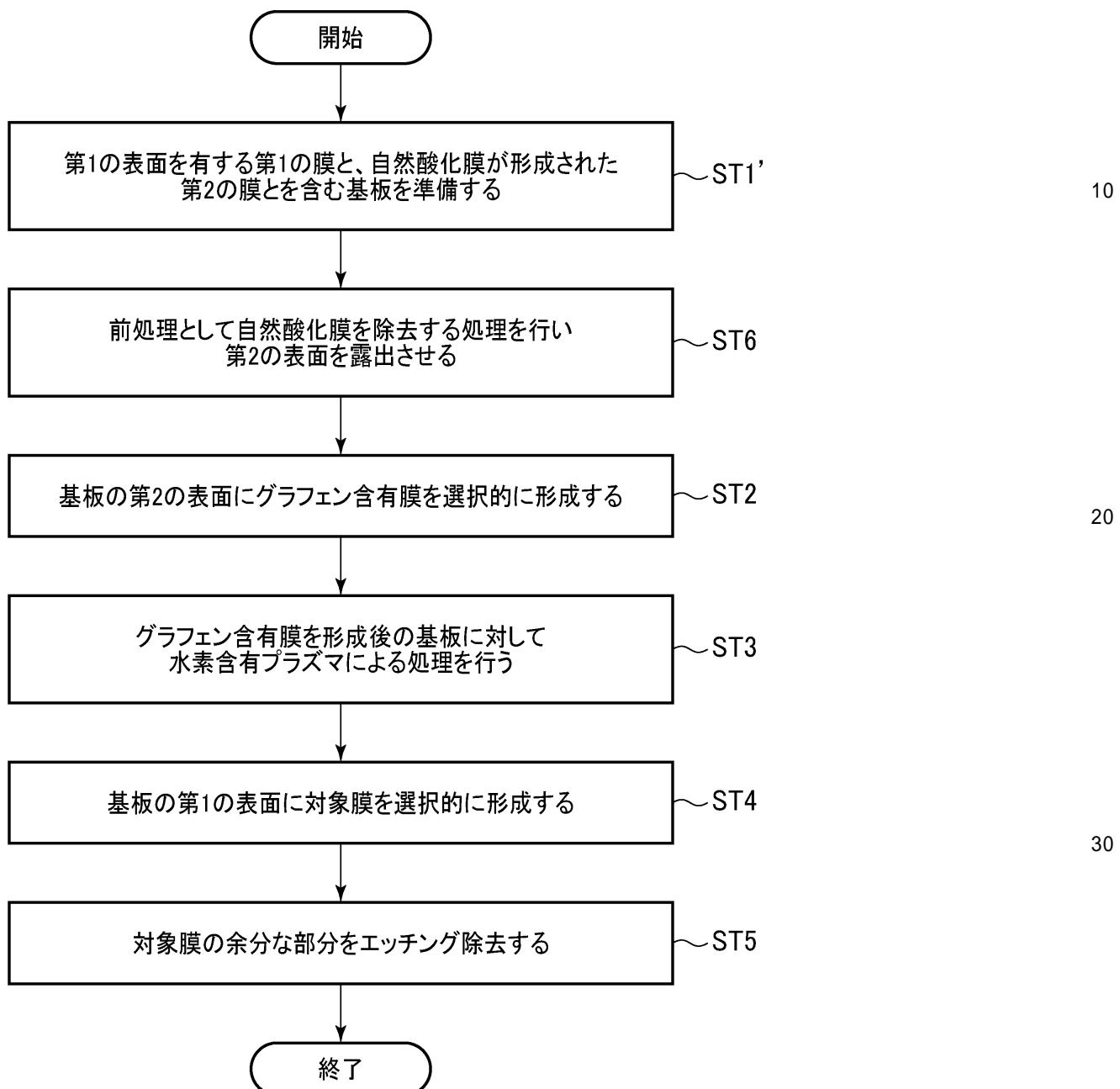
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図3

【補正方法】変更

【補正の内容】

【図3】



## 【手続補正31】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【図5】

