

(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
2012 年 7 月 5 日(05.07.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/090420 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 16/503 (2006.01) *C23C 16/27* (2006.01)
C01B 31/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/007037
- (22) 国際出願日: 2011 年 12 月 16 日(16.12.2011)
- (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 2010-294007 2010 年 12 月 28 日(28.12.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): キヤノンアネルバ株式会社(CANON ANELVA CORPORATION) [JP/JP]; 〒2158550 神奈川県川崎市麻生区栗木 2-5-1 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 徐 軻(XU, Ge) [CN/JP]; 〒2158550 神奈川県川崎市麻生区栗木 2-5-1 キヤノンアネルバ株式会社内 Kanagawa (JP). 山中 和人(YAMANAKA, Kazuto) [JP/JP]; 〒2158550 神奈川県川崎市麻生区栗木 2-5-1 キヤノンアネルバ株式会社内 Kanagawa (JP). 廣石 勉(HIROISHI, Tsutomu) [JP/JP]; 〒2158550 神奈川県川崎市麻生区栗木 2-5-1 キヤノンアネルバ株式会社内

Kanagawa (JP). 平松 祥悟(HIRAMATSU, Shogo) [JP/JP]; 〒2158550 神奈川県川崎市麻生区栗木 2-5-1 キヤノンアネルバ株式会社内 Kanagawa (JP).

- (74) 代理人: 岡部 譲, 外(OKABE, Yuzuru et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内 3-2-3 富士ビル 602 号室 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, JP, 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, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, 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, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシア (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),

[続葉有]

(54) Title: CARBON FILM PRODUCTION METHOD AND PLASMA CVD METHOD

(54) 発明の名称: カーボン膜の製造方法及びプラズマ CVD 方法

[図5]

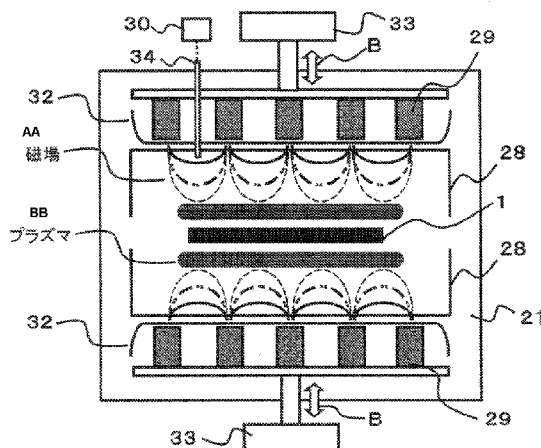


FIG. 5
AA Magnetic field
BB Plasma

(57) Abstract: The present invention provides a carbon film production method and a plasma CVD (Chemical Vapor Deposition) method with which it is possible to control film properties and control substrate temperature during film formation. A process chamber (21) according to one embodiment of the present invention is provided with: a holder (1) for holding a substrate; a magnetic field formation means (29) for generating a magnetic field within the process chamber; a shield (28) for reducing the accumulation of film on the magnetic field formation means; a heat dissipation sheet (32) for reducing heating of the magnetic field formation means; and a movement means (33) for moving the magnetic field formation means (29). The magnetic field formation means is characterized by moving in a direction that increases and decreases the volume between the magnetic field formation means and the holder. This configuration changes the distribution of plasma density within the process chamber, and specifically in the vicinity of the substrate, and as a result, it is possible to change the speed of film formation or the substrate temperature without changing other conditions such as voltage.

(57) 要約:

[続葉有]



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))

本発明は、成膜の際に基板温度を制御しつつ膜特性を制御することが可能なカーボン膜の製造方法及びプラズマCVD (Chemical Vapor Deposition) 方法を提供する。本発明の一実施形態に係るプロセス室 (21) は、基板を保持するホルダ (1) と、プロセス室内に磁場を発生させる磁場形成手段 (29) と、磁場形成手段への膜の堆積を低減するためのシールド (28) と、磁場形成手段の加熱を低減するための放熱シート (32) と、磁場形成手段 (29) を移動させる移動手段 (33) と、を備える。磁場形成手段は、磁場形成手段とホルダとの間の体積が増減する方向に移動されることを特徴とする。この構成により、プロセス室内の、特に基板の近傍のプラズマ密度の分布を変化させ、その結果、電圧等の他の条件を変えなくとも成膜速度や基板温度を変化させることができる。

明 細 書

発明の名称：カーボン膜の製造方法及びプラズマCVD方法

技術分野

[0001] 本発明は、カーボン膜の製造方法及びプラズマCVD (Chemical Vapor Deposition) 方法に関する。

背景技術

[0002] プラズマCVDは、真空中での放電により成膜原料ガスをプラズマ状態とし、プラズマのエネルギーにより原料ガスを分解して加工対象の被処理基板の表面に対して薄膜を形成する。また、イオン化された分子が加工対象に印加されたマイナス電位により加速されて薄膜を形成し、膜質を改善する手法もよく用いられている。

[0003] 特にDLC (Diamond Like Carbon) などのカーボン系薄膜の成膜においては、被処理基板を両面成膜する装置構成及び方法が採用されている (特許文献1 参照)。

[0004] 特許文献1 ではチャンバ内に磁石を配置して、該磁石が基板近傍において基板表面に平行な磁界を形成するように構成することにより、基板近傍のプラズマ密度を高め、DLC薄膜の成膜速度を向上させている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2010-31374号公報

発明の概要

[0006] 近年、燃料電池に用いられるカーボン膜についても上述した様なプラズマCVDを用いて成膜が行われている。燃料電池で使われるカーボン膜に求められる性能として導電性や耐久性が挙げられる。

[0007] 導電性のカーボン膜を成膜する場合、基板温度を高温にして成膜する必要がある。具体的には成膜前もしくは成膜初期段階で基板を昇温させる工程、そしてその高温を維持したまま成膜を行う工程が求められる。すなわち、導

電性を向上させるためには、プラズマCVDの処理を行う際に基板の温度制御が必要になる。

[0008] しかしながら、従来のプラズマCVD装置を用いたプラズマCVD方法の場合、導電性以外の膜特性（例えば、膜の応力）の制御のために基板への印加電圧値及びチャンバ内ガス圧力などの条件が決まってしまう。そのため、該条件によってプラズマから基板への電流が制限されてしまい、電流もしくは電力を変化させて基板温度を制御することが難しい。つまり、従来、カーボン膜の導電性以外の他の膜特性を制御することと導電性を制御することとの両方を行うことは困難であった。

[0009] 本発明は上述した問題に鑑み成されたものであり、処理基板上へのカーボン膜成膜の際に、導電性を得るための基板温度を制御しつつ他の膜特性を制御することが可能なカーボン膜の製造方法及びプラズマCVD方法を提供するものである。

[0010] 本発明の第1の態様は、真空容器と該真空容器の内部に磁場を発生させる磁場形成手段とを備える成膜装置を用いて、基板上に成膜処理を行うCVD方法であって、前記磁場形成手段と前記基板との間の、前記真空容器の内部の空間にプラズマを生成するステップと、前記磁場形成手段を、前記磁場形成手段と前記基板との間の体積が増減する方向に移動させるステップと、を備えることを特徴とする。

[0011] 本発明の第2の態様は、真空容器と該真空容器の内部に磁場を発生させる磁場形成手段とを備える成膜装置を用いて、基板上に成膜処理を行うCVD方法であって、前記磁場形成手段を、前記磁場形成手段と前記基板との間の距離が第1の距離になるように移動させるステップと、前記磁場形成手段と前記基板との間の、前記真空容器の内部の空間に不活性ガスのプラズマを生成するステップと、前記不活性ガスのプラズマによって前記基板の加熱を行うステップと、前記磁場形成手段を、前記磁場形成手段と前記基板との間の前記距離が前記第1の距離より長い第2の距離になるように移動させるステップと、前記磁場形成手段と前記基板との間の、前記真空容器の内部の前記

空間に原料ガスのプラズマを生成するステップと、前記原料ガスのプラズマによって前記基板上に成膜を行うステップとを備えることを特徴とする。

[0012] 本発明に係る方法を用いることで、被処理基板上へのカーボン膜堆積の際に、基板温度の制御を行いつつ膜特性を制御することが可能である。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明の一実施形態に係る真空処理装置の内部構造の上面図である。

[図2]本発明の一実施形態に係る真空処理装置の内部構造の正面図である。

[図3]本発明の一実施形態に係る真空処理装置の内部構造の側面図である。

[図4A]本発明の一実施形態に係るホルダの正面図である。

[図4B]図4AのA-A'断面図である。

[図5]本発明の一実施形態に係るプロセス室の模式図である。

[図6A]本発明の一実施形態に係るホルダの正面図である。

[図6B]図6AのA-A'断面図である。

[図7A]本発明の一実施形態に係るホルダの正面図である。

[図7B]図7AのA-A'断面図である。

[図8]本発明の一実施形態に係る磁場形成手段の模式図である。

[図9]本発明の一実施形態に係る磁場形成手段の模式図である。

[図10]本発明の一実施形態に係る磁場形成手段の模式図である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、図面を参照して、本発明の実施の形態を説明するが、本発明は本実施形態に限定されるものではない。なお、以下で説明する図面で、同機能を有するものは同一符号を付け、その繰り返しの説明は省略することもある。

[0015] (実施形態)

図1は、真空処理装置100の内部構造を上面から見た概略図である。図2は、真空処理装置100の内部構造を正面から見た概略図である。図3は、真空処理装置100の内部構造を側面から見た概略図である。

本実施形態に係る真空処理装置100は、真空排気されるロードロック室11とプロセス室21を有している。ロードロック室11及びプロセス室2

1はゲートバルブ31によって空間的に分離できる構成となっている。真空処理装置100は、大気開放したロードロック室11内に基板2を投入し、真空中に排気する。その後、真空排気されたロードロック室11と真空保管されたプロセス室21の間のゲートバルブ31を開放し、スライダ3によってプロセス室21に基板を搬送する。プロセス室21において、搬送された基板2に対して所定の処理が行われる。

このような装置構成であることで、基板の交換のたびにプロセス室21を大気開放する必要がなくなる利点がある。なお、本実施形態に係る真空処理装置100は、上述のようにロードロック室11とプロセス室21とを各1つずつ備えて構成されているが、処理工程によっては複数のプロセス室を備える構成であってもよい。またプロセス室21がロードロック室11の反対側にさらにロードロック室を備え、ロードロック室11から搬入された基板が、プロセス室21で処理された後に、反対側のロードロック室から搬出するようにしても良い。

[0016] ロードロック室11は、排気部13や大気開放用のベント部14を有するものである。一例として、排気部13としてはドライポンプが用いられ、ベント部14としてはN₂（窒素）ガスやドライエアーを導入するガス導入部が用いられる。

[0017] プロセス室21は、加熱、冷却、成膜若しくはエッチングなどの処理を基板2に施す真空容器である。プロセス室21は放電ガスを導入するためのガス導入部24や排気部Yを有する。排気部Yは、一例として、ターボ分子ポンプ26と背圧排気用ポンプ27を有する。さらに、排気コンダクタンスを変化できるメインバルブ25やバリアブルオリフィスを有していることが望ましい。その他に、真空処理装置100の外部からプロセス室21の内部に通じるポート34を備え、該ポート34を通して基板2の温度を測定するための温度測定手段30を備えている。温度測定手段30としては、このような態様に限らず種々の手段を用いることができる。特に基板2に対して非接触で測定できるものが、基板処理の再現性等の観点から望ましく、例えば放

射温度計が好適に用いられる。

[0018] さらに、プロセス室 21 は、電圧印加部 X を有する。電圧印加部 X は、ホルダ 1 を介して基板 2 に負の高電圧を印加するものであり、電源 22 や、電圧印加用シリンダー 23 を備えている。電圧印加用シリンダー 23 は、ホルダ 1 の搬送時にはホルダ 1 と電圧印加部 X とが接続されず、プラズマ処理時にはホルダ 1 と電圧印加部 X とが接続されるように、電圧印加部 X を動作させる。

[0019] プロセス室 21 には、ホルダ 1 の周囲にシールド 28 が設けられており、基板処理中にプロセス室 21 の内壁に膜が堆積することを防止又は低減している。磁場形成手段 29 は、ホルダ 1 又はホルダ 1 に保持されている基板 2 からシールド 28 を挟んで反対側に設けられる。本実施形態では、基板 2 の両面をプラズマ処理するために、基板 2 の一面からシールド 28 を挟んで反対側と、基板 2 の他面からシールド 28 を挟んで反対側との両方に磁場形成手段 29 が設けられている。基板 2 を均一にプラズマ処理するために、基板 2 の面と、磁場形成手段 29 の磁石保持面とは平行に配置されることが望ましい。この磁場形成手段 29 によって形成される磁場により、基板処理中におけるプロセス室 21 の空間内のプラズマ密度分布をコントロールすることが可能となる。

[0020] 磁場形成手段 29 は、プロセス室 21 の内部に設けられていることが好ましい。プロセス室 21 は内部を真空にするため十分な強度を備えて形成される。磁場形成手段 29 をプロセス室 21 の外部に設けると、磁場形成手段 29 と基板 2 との間の距離が遠くなるため、基板 2 近傍のプラズマ密度を向上させるためには、より大きい磁力を発生することが必要になる。したがって、磁場形成手段 29 をプロセス室 21 内に設けることによって、磁場形成手段 29 として磁力の小さい永久磁石を用いることが可能となり、磁場形成手段 29 の製造コストを低減することができる。

[0021] 磁場形成手段 29 としては、永久磁石や電磁石が用いることができるが、永久磁石を用いる方がコスト面で有利であるため好ましい。またシールド 2

8は電氣的に接地されており、プロセス室21においてプラズマを形成する際にはアノードとして機能する。したがって、シールド28は、磁場形成手段29からの磁力線に影響を与えないよう非磁性又は低磁性であり、かつアノードとして機能させるために導電性があることが望ましい。例えば、アルミニウム、ステンレス、チタン等が用いられる。なお、本発明に係るプラズマCVD装置において、シールド28の電位が基板2の電位より高く構成されていればよいので、シールド28の接地以外に、シールド28を正の電位にするための電源を設ける等、他の装置構成も採用可能である。

[0022] 図5はプロセス室21を拡大したものである。図5において、磁場形成手段29には移動手段33が設けられており、移動手段33により磁場形成手段29と基板2の距離を調整できるようになっている。

移動手段33は、磁場形成手段29を、磁場形成手段29とホルダ1又は基板2とに挟まれている領域の体積が増減する方向B（例えば、磁場形成手段29と基板2との距離を変える方向、又は基板2の法線方向）に移動させる。磁場形成手段29とホルダ1又は基板2との間の体積が増減する方向であればよいので、磁場形成手段29を基板2の法線方向に対して角度を付けて移動させても構わない。これにより、基板2近傍の磁場強度が変化するため、基板2の近傍のプラズマ密度を変化させることができる。

このように基板近傍のプラズマ密度を変化させることによって、プラズマから基板2へ流れる電流が変化するため、電圧等の他の条件を変えなくとも成膜速度や基板温度を変化させることができるのである。

[0023] シールド28と基板2の距離は50mm～100mm程度に保たれる。またシールド28と磁場形成手段29の距離は移動手段33により10mm～50mmに変更させることが可能となっている。

[0024] 本実施形態の移動手段33は、例えば、一般的なコンピュータと各種のドライバを備える制御部に接続され得る。すなわち、該制御部は、種々の演算、制御、判別などの処理動作を実行するCPUと、このCPUによって実行される様々な制御プログラムなどを格納するROMとを有し得る。また、該

制御部は、上記CPUの処理動作中のデータや入力データなどを一時的に格納するRAM、およびフラッシュメモリやSRAM等の不揮発性メモリなどを有し得る。このような構成において、該制御部は、上記ROMに格納された所定のプログラム又は上位装置の指令に従って、温度測定手段30により得た値を基に、移動手段33を制御することで、磁場形成手段29を移動させ得る。

[0025] 具体的には、基板2を処理する際に、温度測定手段30によりポート34を介して基板2の温度を測定する。該温度が所定の温度よりも低い場合は移動手段33によって磁場形成手段29と基板2の距離を小さくすることで、基板2の近傍のプラズマ密度を高くし、基板2を昇温させることで該所定の温度に近づけることができる。反対に、基板2の温度が所定の温度よりも高い場合は移動手段33によって磁場形成手段29と基板2の距離を大きくすることで、基板2の近傍のプラズマ密度を低くし、基板2の温度を低下させることで該所定の温度に近づけることができる。

[0026] 磁場形成手段29とシールド28の間には、放熱シート32が設けられている。放熱シート32は、プロセス室21に形成されたプラズマによってシールド28が加熱され、その熱が磁場形成手段29に伝わるのを抑制している。放熱シート32にはアルミ等の熱伝導率の高い材質が用いられる。なお、放熱シート32は磁場形成手段29からの磁力線に影響を与えないよう非磁性材であることが望ましい。

[0027] 図4Aに、基板2が保持された状態の、ホルダ1の正面図を示す。また図4Bに、図4AにおけるA-A'断面図を示す。なお、図4A及び図4Bにおいては、スライダ3部分を省略して図示している。

[0028] まず、本実施形態で用いられる基板2は、厚さ0.1mm程度のシート状の金属部材を、50×50mm～500×500mm程度の矩形状に形成したものである。ホルダ1は、導電性を有する矩形の枠状のホルダ本体に、基板2を挟んで保持できるバネ式支持部101を備えており、さらに搬送時の基板2の揺れや熱膨張などによる基板2の反りなどの変形を防ぐためのガイ

ド部 1 1 1 も有している。バネ式支持部 1 0 1 としては高電圧を基板 2 に印加するために金属板が用いられる。また、ガイド部 1 1 1 としては熱逃げを抑えるように熱伝導の低い絶縁材が用いられる。また、バネ式支持部 1 0 1 は、基板 2 を挿入しやすいように、先端部分が外側に広がった形状になっている。

[0029] 本実施形態では、図 4 A 及び図 4 B に示されるように基板 2 の上部中央 1 箇所にバネ式支持部 1 0 1 を設け、基板を保持している。なお、ガイド部 1 1 1 は基板 2 の湾曲を防ぐための部材であるため、基板 2 と触れている必要はない。

[0030] シート状の基板 2 は、スライダ 3 に支持された基板保持部としてのホルダ 1 に保持されるため、垂直に保持された状態で両面に処理がなされる。また、高電圧はホルダ 1 のバネ式支持部 1 0 1 を介して基板 2 に印加されるため、ホルダ 1 と基板 2 の電位は実質的に等しくなる。

[0031] ロードロック室 1 1 から搬送されたホルダ 1 は、プロセス室 2 1 の所定位置（処理位置）に停止され、ゲートバルブ 3 1 を閉じることでプロセス室 2 1 が他の処理室から隔離される。

[0032] 図 4 A 及び図 4 B に示すホルダ 1 を用いる場合には、ホルダ 1 は基板 2 を保持したままロードロック室 1 1 とプロセス室 2 1 との間でスライダ 3 により搬送され、プロセス室 2 1 では基板 2 がホルダ 1 に保持されたまま基板処理が実行される。

[0033] ホルダ 1 の変形例として、図 6 A に、基板 2 が保持された状態におけるホルダ 1 の正面図を、図 6 B に、図 6 A における A-A' 断面図を示す。図 6 A 及び図 6 B に示すホルダ 1 は、図 4 A 及び図 4 B に示す構成と類似しているが、基板 2 をスライドさせて取り外せるように、ホルダ 1 の一端が切り欠かれている点で異なる。また、プロセス室 2 1 内に導電性の基板支持部 4 が設けられており、バネ式支持部 1 0 1 は、ホルダ 1 上ではなく基板支持部 4 上に設けられている。電圧印加部 X は基板支持部 4 に接続され、電圧は基板支持部 4 及びバネ式支持部 1 0 1 を介して、基板 2 に印加される。

このような構成によれば、基板 2 を保持しているホルダ 1 がスライダ 3 によってプロセス室 2 1 内に搬送され、基板 2 がホルダ 1 から取り外されてバネ式支持部 1 0 1 により保持された後、ホルダ 1 のみをプロセス室 2 1 からロードロック室 1 1 に戻すことができる。したがって、成膜中にホルダ 1 に対して膜が堆積することを防ぐことができる。

[0034] ホルダ 1 の別の変形例として、図 7 A に、基板 2 が保持された状態におけるホルダ 1 の正面図を、図 7 B に、図 7 A における A-A' 断面図を示す。図 7 A 及び図 7 B に示すホルダ 1 は、図 4 A 及び図 4 B に示す構成と類似しているが、基板 2 をスライドさせて取り外せるように、ホルダ 1 の一端が切り欠かれている点で異なる。また、プロセス室 2 1 内に導電性の基板支持部 4 が設けられており、基板 2 を吊り下げるための導電性のフック 1 0 2 が基板支持部 4 上に設けられている。基板 2 には、フック 1 0 2 を挿通するためのフック孔 1 0 3 が設けられているものが用いられる。電圧印加部 X は基板支持部 4 に接続され、電圧は基板支持部 4 及びフック 1 0 2 を介して、基板 2 に印加される。

このような構成によれば、基板 2 を保持しているホルダ 1 がスライダ 3 によってプロセス室 2 1 内に搬送され、基板 2 がホルダ 1 から取り外されてフック 1 0 2 により保持された後、ホルダ 1 のみをプロセス室 2 1 からロードロック室 1 1 に戻すことができる。したがって、成膜中にホルダ 1 に対して膜が堆積することを防ぐことができる。

[0035] 本実施形態においては、磁場形成手段 2 9 として永久磁石が用いられる。基板近傍にプラズマを閉じ込めるための磁場が形成できれば特に永久磁石の形態は問わない。図 8、図 9 及び図 1 0 は基板 2 側から見た磁場形成手段 2 9 の例を模式的に示したものである。

[0036] 図 8 に示す磁場形成手段 2 9 は、基板 2 に対向する磁石保持面 2 0 1 上に設けられる小さな永久磁石の集合からなっている。該小さな永久磁石の集合は基板側の磁極が N 極であるマグネット 2 0 2 と、基板側の磁極が S 極であるマグネット 2 0 3 からなる。該永久磁石の集合は、磁石保持面 2 0 1 上の

第1の方向C1に沿って、隣接する永久磁石の基板側の磁極は互いに反対となっている。また、磁石保持面201上において第1の方向C1に垂直な第2の方向C2に沿って、隣接する永久磁石の基板側の磁極は互いに反対となっている。そして、ある永久磁石と、その永久磁石に対して第1の方向C1において隣接する永久磁石と第2の方向C2において隣接する永久磁石との双方に隣接する永久磁石（すなわち4つの永久磁石からなる四角形の対角に位置する永久磁石）とは、基板側の磁極が同じである。

このように、磁場形成手段29が複数の小さな永久磁石からなる場合、基板側に多数の水平磁場が形成されるため、基板面内方向に均一にプラズマを基板近傍に閉じ込めることができる。このため基板の形状やサイズを問わず面内分布が良好な成膜が可能となる。

磁石保持面201にはヨークが設けられ、該ヨークの上にマグネット202及び203が設けられても良い。そのような構成に依れば、磁石の耐熱性を向上させることができ、磁石がプラズマによって昇温しても、プロセス室21内に生じる磁場強度が低減することを防ぐことができる。

[0037] 磁場形成手段29は、図9に示すように、基板2に対向する磁石保持面211上に同軸上に設けられる環状の永久磁石の集合からなってもよい。該環状の永久磁石の集合は基板側の磁極がN極である環状マグネット212と、基板側の磁極がS極である環状マグネット213からなる。複数の基板側の磁極が異なるマグネット212、213が、磁石保持面211上に交互に配置される。

このように磁場形成手段29が環状マグネットからなる場合、基板側に形成される水平磁場は他の形態に比べて大きくなる。このためプラズマ生成空間に大きな磁場を形成したい場合に有利である。

[0038] 磁場形成手段29は、図10に示すように、基板2に対向する磁石保持面221上に並列して設けられる棒状の永久磁石の集合からなってもよい。該棒状の永久磁石の集合は基板側の磁極がN極である棒状マグネット222と、基板側の磁極がS極である棒状マグネット223からなる。複数の基板側

の磁極が異なるマグネット 222、223 が、磁石保持面 221 上に交互に配置される。

このように磁場形成手段 29 が棒状マグネットからなる場合、棒状マグネットを追加することで容易に水平磁場の領域を変更することができる。このため棒状マグネット下において移動成膜を行う場合等にも適用が容易である。

[0039] 本実施形態においては、磁場形成手段 29 は、プロセス室 21 の内部に設けられている。これにより、弱い磁場を発生させる永久磁石を用いてもプラズマ密度の分布を変化させることができるという点で有利である。別の方法として、磁場形成手段 29 をプロセス室 21 の外部に設けてもよい。その場合には、磁場形成手段 29 に膜が堆積することを防止でき、磁場形成手段 29 の加熱を低減させることができる点で有利であるが、より強い磁場を発生させる永久磁石を使う必要がある。

[0040] 次に、プロセス室 21 における基板 2 への成膜処理について説明する。

本実施形態では、基板 2 に対して DLC の成膜を行う。基板 2 への DLC の成膜においては、基板 2 が加熱された状態で成膜される事が望ましい。このため、基板 2 の加熱処理を成膜に先立って行う。まず、プロセス室 21 に不活性ガスを導入する。次に、電圧印加用シリンダー 23 を駆動することによって、ホルダ 1 と電圧印加部 X を電氣的に接触させる。

電圧印加部 X により印加される負の高電圧は、直流電圧 (DC) もしくは高周波の交流電圧であり、基板 2 に該高電圧が印加されることによってプロセス室 21 内の少なくとも磁場形成手段 29 と基板 2 との間の空間を含む領域にプラズマが形成される。プラズマ形成のために直流電圧を印加する方が、従来の装置に比べて安価に装置を作製可能であるという点で有利であるため、好ましい。

[0041] プロセス室 21 にプラズマが形成されている状態で、移動手段 33 によって磁場形成手段 29 と基板 2 の間の距離を第 1 の距離に近づけることで、基板 2 近傍のプラズマ密度を高くし、基板に流れる電流を増加させることで基

板 2 を速やかに所望の温度に加熱することができる。つまり、本実施形態によれば、磁場形成手段 2 9 と基板 2 又は基板 2 を保持するホルダ 1 との間の距離を調整することによって、印加電圧を変えことなく基板に流れる電流を変化させ、その結果基板 2 の温度を調整することが可能になる。

[0042] 基板 2 の加熱後、成膜処理を行うために、プロセス室 2 1 に炭化水素ガスを導入する。炭化水素ガスはプロセス室 2 1 内に形成されたプラズマにより分解され、基板 2 に印加された負の電圧によりイオンが基板 2 に引き込まれ、基板上にカーボン膜が成膜される。このとき移動手段 3 3 によって磁場形成手段 2 9 と基板 2 の間の距離を第 1 の距離とは異なる第 2 の距離に調整することで、基板 2 を所望の温度に制御しながら成膜処理を行うことができる。例えば、成膜処理では、加熱処理のように急激に温度を上げる必要がないため、磁場形成手段 2 9 と基板 2 の間の距離を長く、つまり第 1 の距離より第 2 の距離を長くする。

[0043] 本実施形態では、ホルダ 1 及び基板 2 に電圧を印加することによってプラズマが基板 2 の近傍に形成され、さらに磁場形成手段 2 9 からの磁場によりプラズマが基板 2 近傍に閉じ込められているため、基板 2 を速やかに加熱し、基板 2 以外への膜の付着を低減し、また速やかに成膜を行うことが可能である。

[0044] 別の方法として、電極をホルダ 1 の外部、例えばホルダ 1 とシールド 2 8 との間に設け、該電極に電圧を印加することによって、プラズマを形成しても構わない。その場合でも、該電極を基板に近い部分に設置することが望ましい。それにより、基板 2 近傍にプラズマを形成し、磁場によって閉じ込めることができる。

[0045] 以上の実施形態では基板処理工程のうち加熱工程と成膜工程において、磁石と基板との距離を変更する例を説明した。本発明はこれ以外にも、例えば成膜工程において成膜初期と終期において磁石と基板との距離を変更することで、成膜初期と成膜終期との間で、基板温度を変化させる制御や、膜の特性（例えば、膜の応力）を変化させる制御等が可能となる。

[0046] (実施例)

図1に示すプラズマCVD装置を用いて、基板2に対してDLC膜を成膜する場合の実施例を以下に示す。なお磁場形成手段29としては図8に示すものを用いた。

[0047] まず、基板2をプロセス室21に搬入して、ゲートバルブ31を閉鎖後、ガス導入部24により、不活性ガスとしてのArガスを500sccm (standard cc / min) で導入した。該Arガスの導入により、プロセス室21内の圧力を20Paとした。

[0048] 磁場形成手段29として永久磁石を用い、プロセス室21内に磁場が形成された状態で、電圧印加部Xにより、基板2にパルス電圧マイナス400Vを印加して、プラズマを形成した。このとき基板2とシールド28の距離は60mmであり、シールド28と磁場形成手段29の距離は移動手段33により10mmに設定した。この状態で基板2をプラズマにより5秒程度加熱することで、基板2の温度は500℃程度に達した。

このように、DLC膜の成膜前にArガスのプラズマによって基板の加熱処理を行うことで、基板表面のクリーニングや、吸着しているガスの除去が行われ、所望の膜質のDLC膜が得られ、またDLC膜と基板との密着性が向上する。

[0049] 次にプロセス室21に原料ガスとしてのエチレンガスを250sccmで導入して、プロセス室21の圧力を20Paとした。またシールド28と磁場形成手段29との距離を移動手段33により30mmに変更した。そして、基板2にパルス電圧マイナス1000Vを印加して、プラズマを形成した。100秒程電圧を印加することで約100nmの厚さのDLC膜が成膜された。

[0050] なお、上述した本発明の一実施形態では、本発明の要旨を逸脱しない範囲において種々の変更が可能である。

請求の範囲

- [請求項1] 真空容器と該真空容器の内部に磁場を発生させる磁場形成手段とを備える成膜装置を用いて、基板上に成膜処理を行うCVD方法であって、
- 前記磁場形成手段と前記基板との間の、前記真空容器の内部の空間にプラズマを生成するステップと、
- 前記磁場形成手段を、前記基板の処理中に前記磁場形成手段と前記基板との間の体積が増減する方向に移動させるステップと、
- を備えることを特徴とする、CVD方法。
- [請求項2] 前記磁場形成手段が前記真空容器の内部に設けられていることを特徴とする、請求項1に記載のCVD方法。
- [請求項3] 前記移動させるステップにおいて、前記磁場形成手段は前記基板の法線方向に移動されることを特徴とする、請求項1に記載のCVD方法。
- [請求項4] 前記プラズマは炭化水素を含むガスから生成されており、
- 前記炭化水素を含むガスのプラズマによって前記基板上にカーボン膜が成膜される、
- ことを特徴とする、請求項1に記載のCVD方法。
- [請求項5] 真空容器と該真空容器の内部に磁場を発生させる磁場形成手段とを備える成膜装置を用いて、基板上に成膜処理を行うCVD方法であって、
- 前記磁場形成手段を、前記磁場形成手段と前記基板との間の距離が第1の距離になるように移動させるステップと、
- 前記磁場形成手段と前記基板との間の、前記真空容器の内部の空間に不活性ガスのプラズマを生成するステップと、
- 前記不活性ガスのプラズマによって前記基板の加熱を行うステップと、
- 前記磁場形成手段を、前記磁場形成手段と前記基板との間の前記距

離が前記第 1 の距離より長い第 2 の距離になるように移動させるステップと、

前記磁場形成手段と前記基板との間の、前記真空容器の内部の前記空間に原料ガスのプラズマを生成するステップと、

前記原料ガスのプラズマによって前記基板上に成膜を行うステップと、

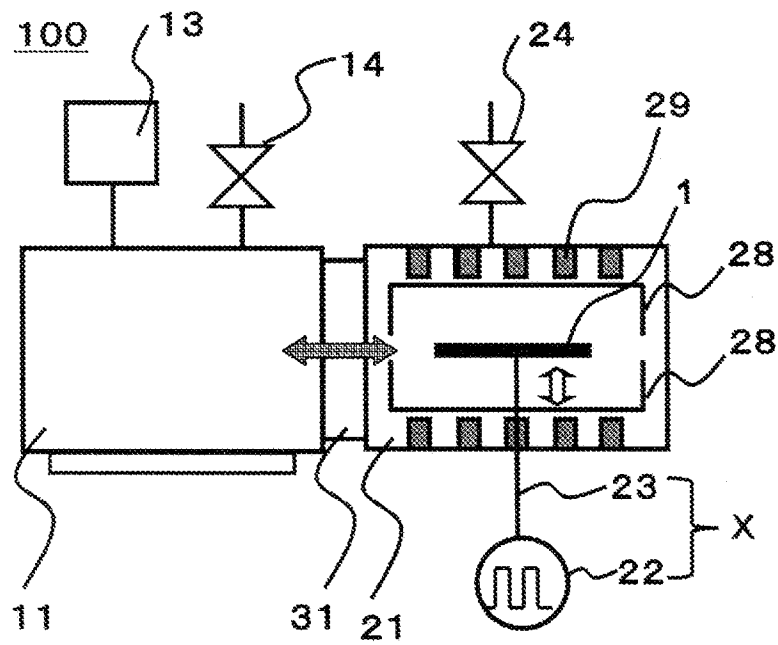
を備えることを特徴とする、C V D 方法。

[請求項6] 前記磁場形成手段が前記真空容器の内部に設けられていることを特徴とする、請求項 5 に記載の C V D 方法。

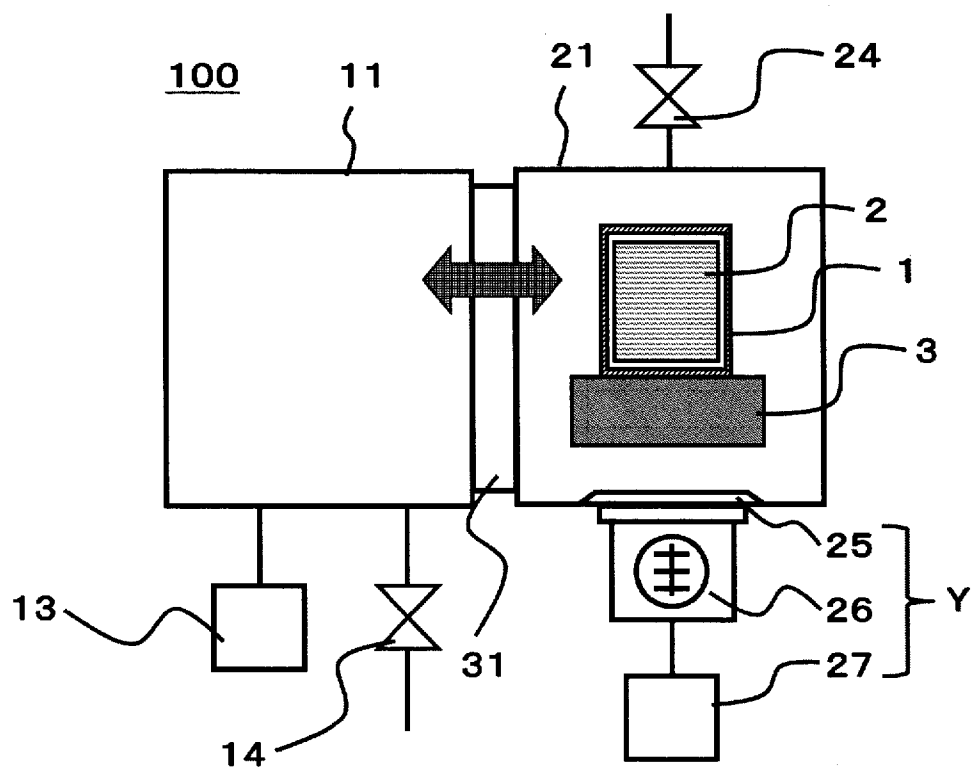
[請求項7] 前記移動させるステップにおいて、前記磁場形成手段は前記基板の法線方向に移動されることを特徴とする、請求項 5 に記載の C V D 方法。

[請求項8] 前記原料ガスは炭化水素を含むガスであり、
前記炭化水素を含むガスのプラズマによって前記基板上にカーボン膜が成膜される、
ことを特徴とする、請求項 5 に記載の C V D 方法。

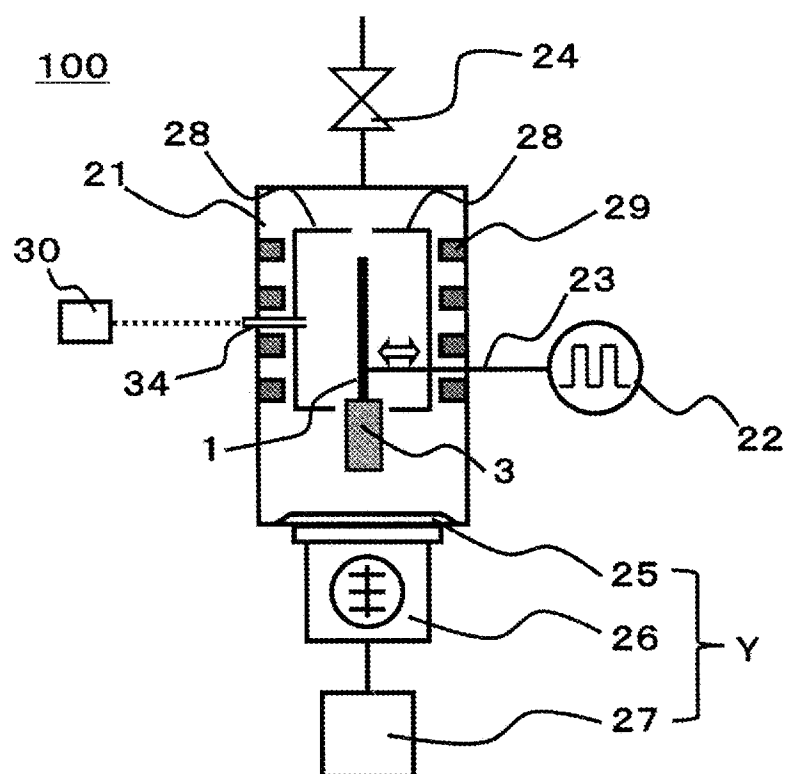
[図1]



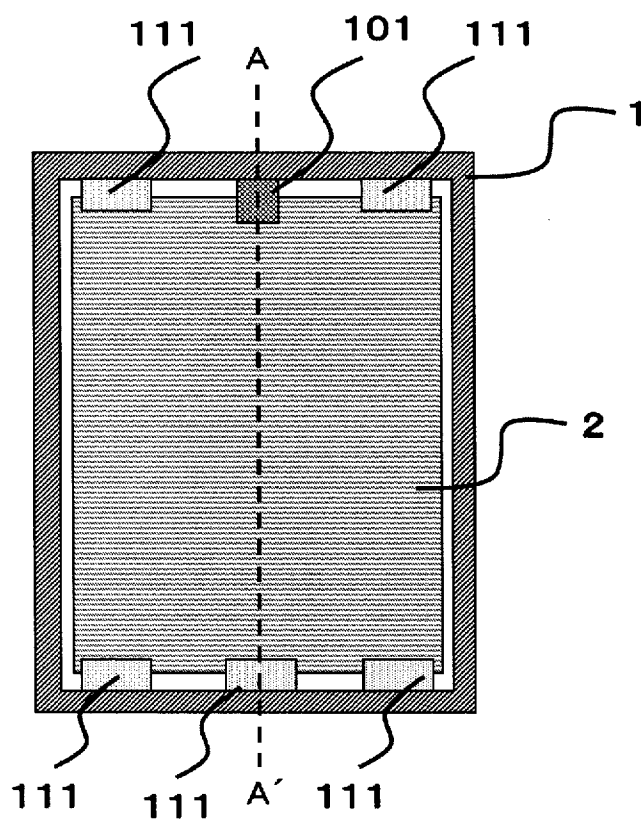
[図2]



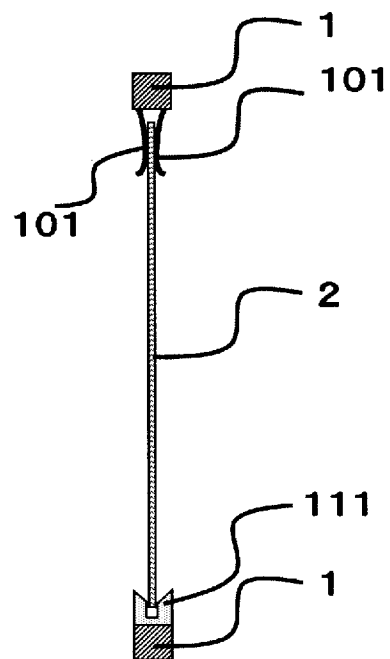
[図3]



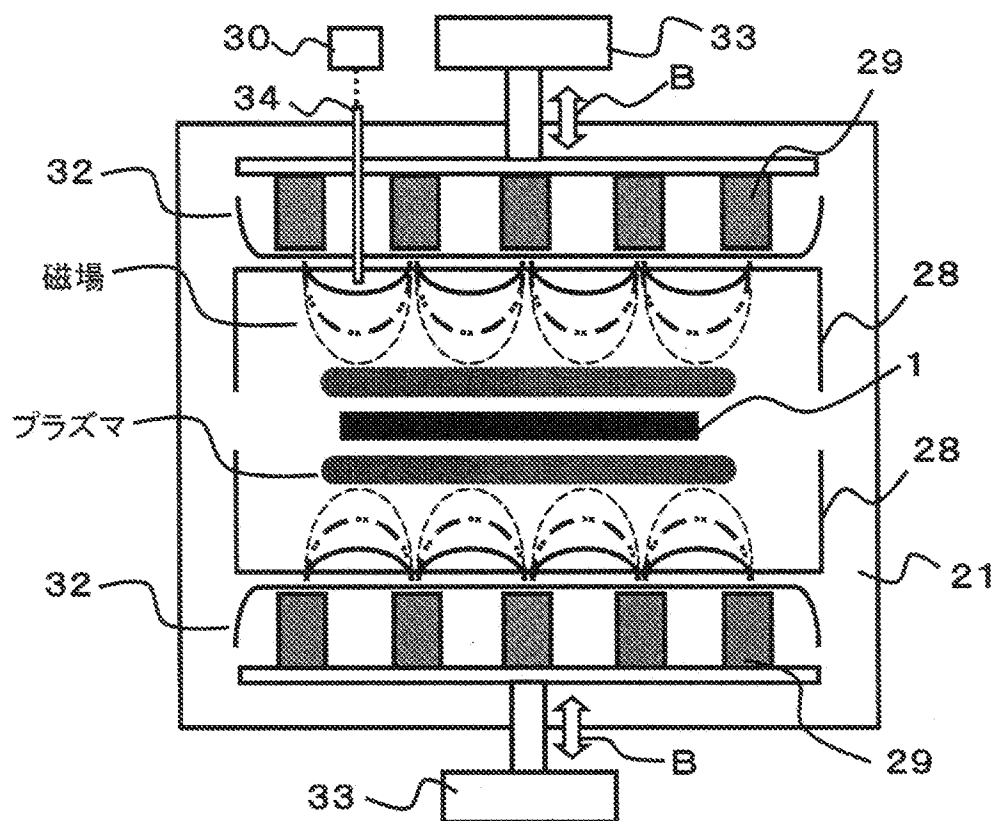
[図4A]



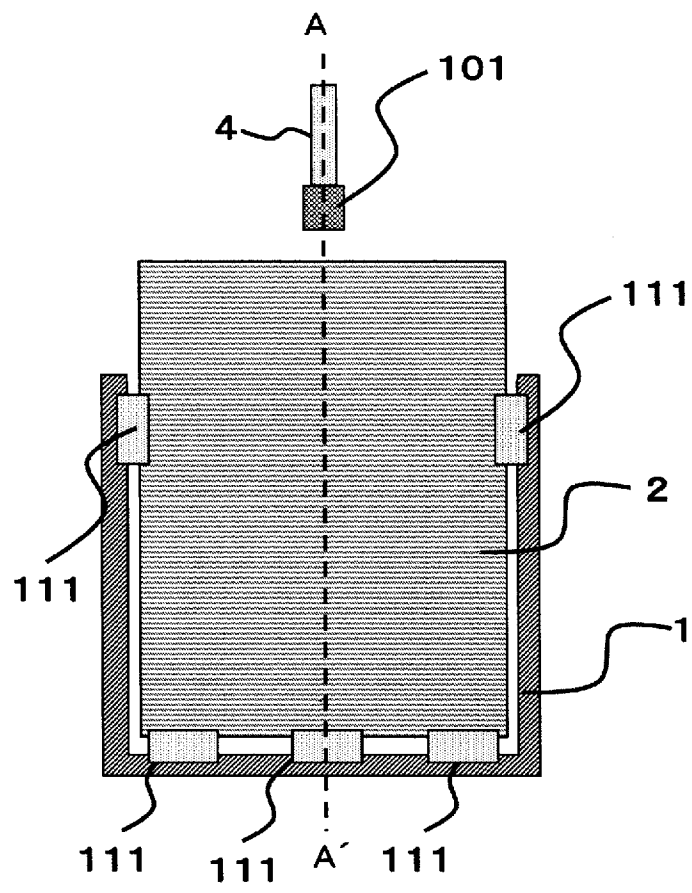
[図4B]



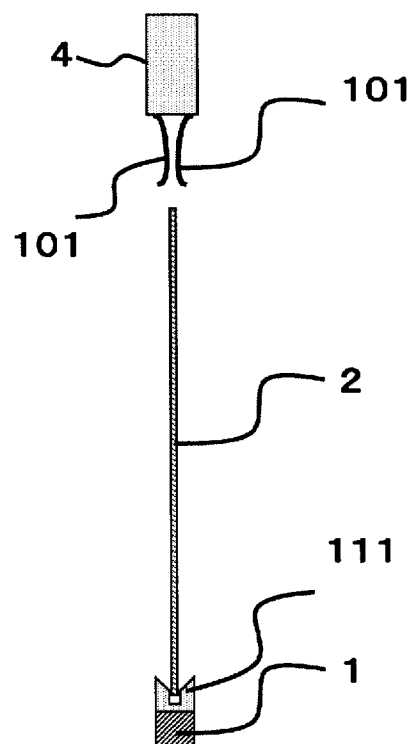
[図5]



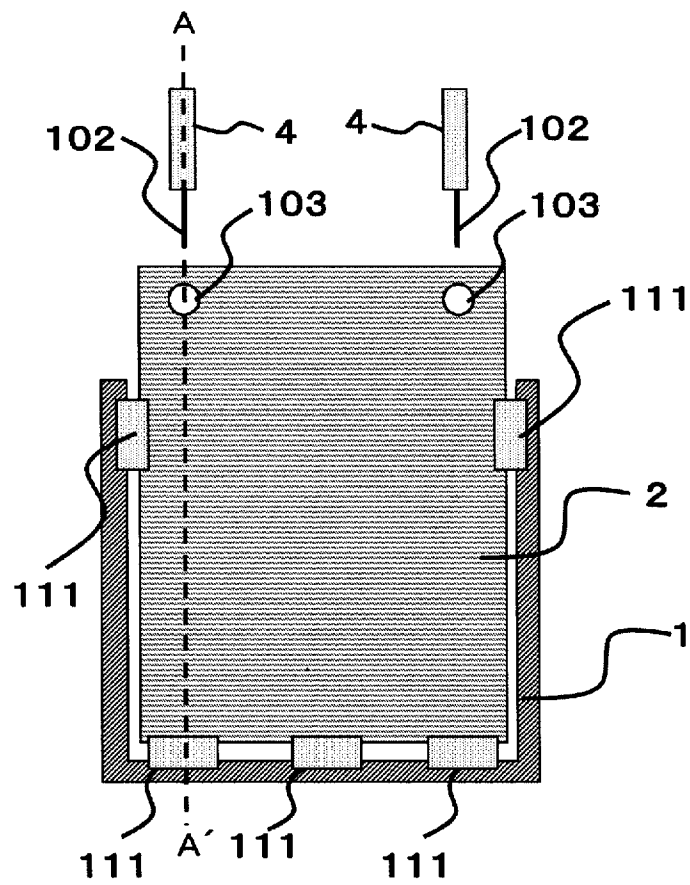
[図6A]



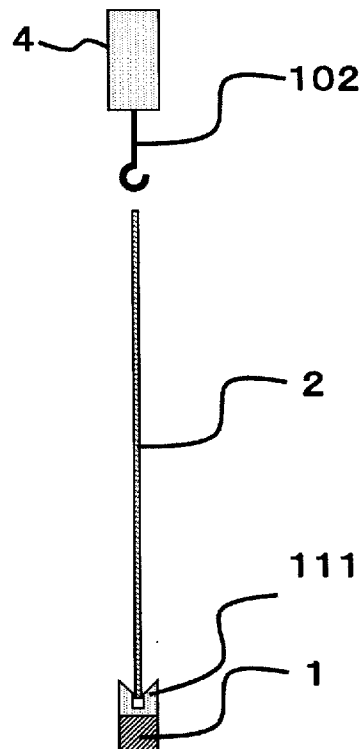
[図6B]



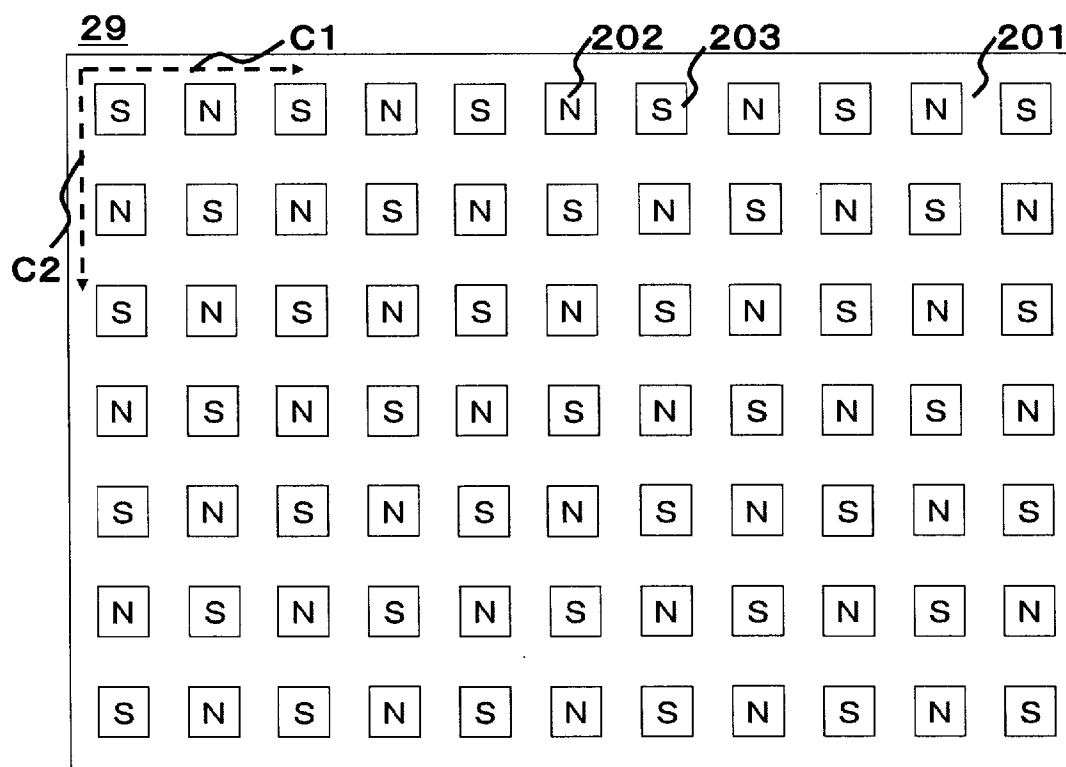
[図7A]



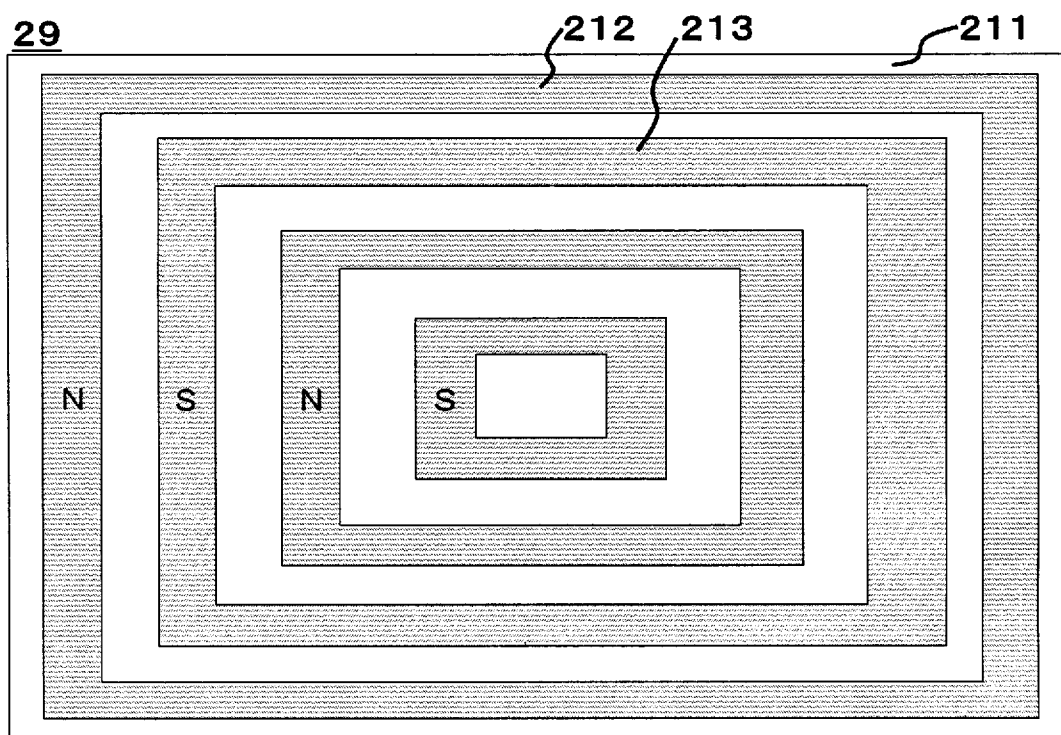
[図7B]



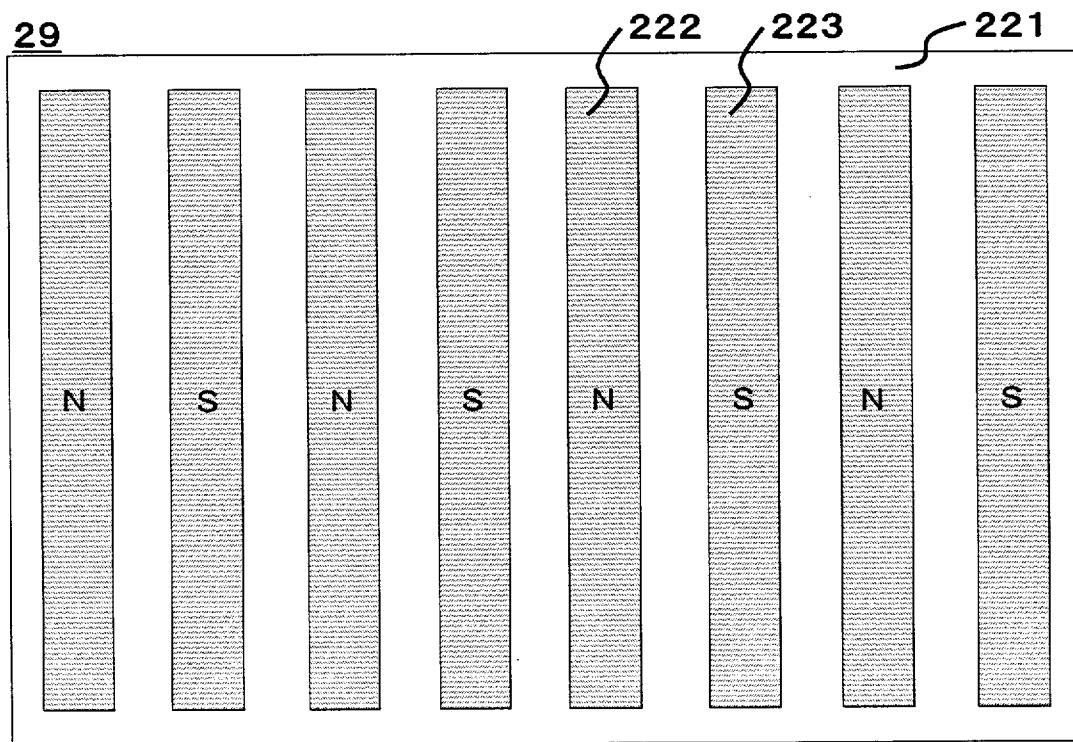
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/007037

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C16/503(2006.01)i, C01B31/02(2006.01)i, C23C16/27(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)

C23C16/503, C01B31/02, C23C16/27

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 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

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

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-273810 A (Shimadzu Corp.),	1-3
Y	30 September 2004 (30.09.2004),	4
A	paragraph [0021]; fig. 1, 5 (Family: none)	5-8
Y	JP 2010-24476 A (Plasma Ion Assist Co., Ltd.), 04 February 2010 (04.02.2010), paragraphs [0013] to [0018] (Family: none)	4

☐ 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

27 January, 2012 (27.01.12)

Date of mailing of the international search report

07 February, 2012 (07.02.12)

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. C23C16/503 (2006.01)i, C01B31/02 (2006.01)i, C23C16/27 (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. C23C16/503, C01B31/02, C23C16/27

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

WPI

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 2004-273810 A (株式会社島津製作所) 2004.09.30, 段落【0021】、図1, 5 (ファミリーなし)	1-3
Y		4
A		5-8
Y	JP 2010-24476 A (株式会社プラズマイオンアシスト) 2010.02.04, 段落【0013】～【0018】 (ファミリーなし)	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

2 7 . 0 1 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 7 . 0 2 . 2 0 1 2

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)

伊藤 光貴

4 G

4 4 8 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6