

(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
2010年11月18日(18.11.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/131365 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 16/511 (2006.01) H01L 21/318 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/059083
- (22) 国際出願日: 2009年5月15日(15.05.2009)
- (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): 株式会社島津製作所(SHIMADZU CORPORATION) [JP/JP]; 〒6048511 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 鈴木 正康(SUZUKI, Masayasu) [JP/JP]; 〒6048511 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会社島津製作所内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 永井 冬紀(NAGAI, Fuyuki); 〒1000011 東京都千代田区内幸町2丁目2番2号 富国生命ビル 永井特許事務所 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, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, 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:

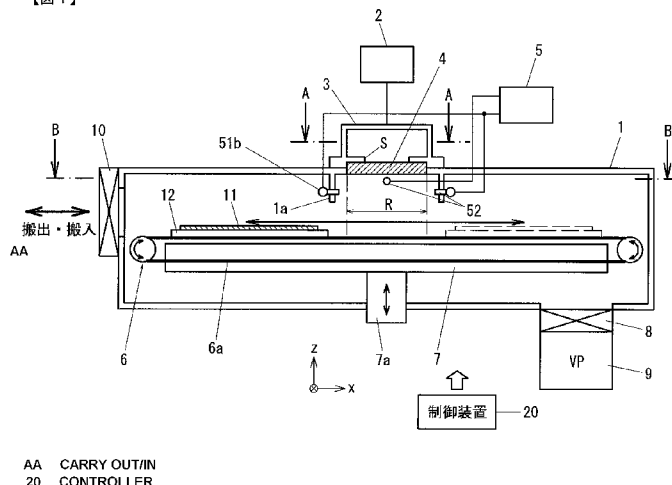
- 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: SURFACE WAVE PLASMA CVD APPARATUS AND FILM FORMING METHOD

(54) 発明の名称: 表面波プラズマCVD装置および成膜方法

【図1】

【図1】



(57) Abstract: A surface wave plasma CVD apparatus is provided with: a waveguide tube (3), which is connected to a microwave source (2) and has a plurality of slot antennas (S) formed therein; a dielectric plate (4) for introducing microwaves radiated from the slot antennas (S) to a plasma processing chamber (1) and generating surface wave plasma; a moving apparatus (6) which reciprocates a substrate-like subject (11) whereupon a film is to be formed such that the subject (11) passes through a film-forming process region facing the dielectric plate (4); and a controller (20) which controls reciprocation of the subject (11) performed by the moving apparatus (6), corresponding to film-forming conditions, and permits a film to be formed on the subject whereupon the film is to be formed.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2010/131365 A1



表面波プラズマCVD装置は、マイクロ波源（２）に接続され、複数のスロットアンテナ（Ｓ）が形成された導波管（３）と、複数のスロットアンテナ（Ｓ）から放射されたマイクロ波をプラズマ処理室（１）に導入して表面波プラズマを生成するための誘電体板（４）と、誘電体板（４）と対向する成膜処理領域を基板状の成膜対象（１１）が通過するように、成膜対象（１１）を往復動させる移動装置（６）と、成膜条件に応じて移動装置（６）による成膜対象（１１）の往復動を制御し、成膜対象への成膜を行わせる制御装置（２０）とを備える。

明 細 書

発明の名称： 表面波プラズマCVD装置および成膜方法

技術分野

[0001] 本発明は、表面波プラズマCVD装置、および、その装置を用いた成膜方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、表面波プラズマを利用したCVD装置が知られている（例えば、特許文献1参照）。表面波プラズマCVD装置においては、真空チャンバに設けられた誘電体窓を通してマイクロ波が導入され、そのマイクロ波は、プラズマと誘電体窓との界面に沿った表面波として伝搬する。その結果、誘電体窓の近傍に高密度プラズマが生成される。成膜対象である基板は誘電体窓と対向する位置に固定配置される。

[0003] 特許文献1：特開2005-142448号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、生成されるプラズマの密度分布は誘電体窓の範囲で必ずしも均一ではなく、例えば、誘電体窓の周辺領域では密度分布が低下する。そのため、誘電体窓の面積は、成膜対象である基板よりも大きく設定する必要があり、液晶ガラス基板のように2.5m角以上の大面積で均一な高密度プラズマを制御することは困難であり、コストアップの要因にもなる。また、表面波プラズマのような高密度プラズマでは特に、膜質や膜厚を均一とするために、材料性プロセスガスをプラズマ領域に一様に供給することが重要となり、そのために、ガス噴出部を精細に配置する必要があるが、大面積の場合はガス供給配管がプラズマ中に配置される場合もあり、パーティクル発生の原因となりやすいという問題があった。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明による表面波プラズマCVD装置は、マイクロ波源に接続され、複

数のスロットアンテナが形成された導波管と、複数のスロットアンテナから放射されたマイクロ波をプラズマ処理室に導入して表面波プラズマを生成するための誘電体板と、誘電体板と対向する成膜処理領域を基板状の成膜対象が通過するように、成膜対象を往復動させる移動装置と、成膜条件に応じて移動装置による成膜対象の往復動を制御し、成膜対象への成膜を行わせる制御装置とを備える。

なお、プラズマ処理室には、成膜対象の移動行路に沿って誘電体板と対向する成膜処理領域を挟むように、成膜対象が誘電体板と対向しない第1の待機領域および第2の待機領域が設けられ、第1の待機領域と第2の待機領域との間で成膜対象を往復動させるようにしても良い。

また、成膜処理領域を通過する成膜対象と誘電体板との間に材料性プロセスガスを噴出するガス噴出部と、ガス噴出部の噴出方向に対向配置され、噴出された材料性プロセスガスを表面波プラズマの生成領域で対流させるガスバッフル板とを備えるようにしても良い。

さらに、移動装置による成膜対象の移動行路全域に、成膜対象の温度を制御するバックプレートを設置するようにしても良い。

また、成膜対象とバックプレートとの間隔を変更するためのバックプレート駆動装置を備えるようにしても良い。

さらにまた、成膜対象をフィルム状基板とし、バックプレートでフィルム状基板を支持し、フィルム状基板の被成膜領域が成膜処理領域を通過するように往復動させるようにしても良い。

また、成膜対象は基板上に機能性素子を形成したものであって、機能性素子を保護する保護膜を成膜するようにしても良い。

本発明による成膜方法は、請求項1～7のいずれか一項に記載の表面波プラズマCVD装置による成膜対象への成膜方法であって、往復動の往路と復路とで成膜条件の異なる成膜層をそれぞれ成膜して、成膜条件の異なる成膜層が積層された薄膜を形成する。

発明の効果

[0006] 本発明によれば、誘電体板と対向する領域を成膜対象が通過するように成膜対象を往復動させつつ成膜を行うことで、膜質や膜厚が均一な薄膜を低コストで形成することができる。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]本発明の第1の実施の形態を説明する図であり、表面波プラズマCVD装置の概略構成を示す。

[図2]図1のA-A断面図である。

[図3]図1のB-B断面図である。

[図4]第2の実施の形態を説明する図であり、表面波プラズマCVD装置の概略構成を示す。

[図5]図4のB-B断面図である。

[図6]ガスバッフル板1bの作用を説明する図である。

[図7]第2の実施の形態を説明する図であり、(a)は、ガス噴出部52の部分の拡大図であり、(b)はガス噴出部52を噴出方向から見た図であり、(c)はC-C断面図である。

[図8]スリット521の有無による噴出ガスの拡がり方の違いを模式的に示したものであり、(a)は側方から見た図、(b)は上方から見た図、(c)は(b)のD方向から見た図である。

[図9]ガス噴出部52の他の例を示す図である。

[図10]真空チャンバ1内での材料性プロセスガスの分布を模式的に示す図であり、(a)平面図であり、(b)は正面図である。

[図11]第4の実施の形態を示す図である。

[図12]図11の装置においてガスバッフル板110を設けた場合の装置を示す図である。

[図13]基板往復動を行わない従来の表面波プラズマCVD装置の一例を示したものであり、(a)は平面図、(b)は正面図である。

[図14]プロセスガス中の窒素流量比とシリコン窒化膜の内部応力との関係を示す図である。

[図15] 圧縮応力のシリコン窒化膜層と引っ張り応力のシリコン窒化膜層とを交互に積層した積層薄膜 100 の断面を示す図である。

[図16] プラスチックフィルム基板上に形成された有機EL素子を示す断面図である。

発明を実施するための最良の形態

[0008] 以下、図を参照して本発明を実施するための最良の形態について説明する。

－第1の実施の形態－

図1～3は本発明の第1の実施の形態を説明する図であり、表面波プラズマCVD装置の概略構成を示す。図1は装置を正面から見た断面図であり、図2は図1のA-A断面図であり、図3はB-B断面図である。CVD装置は、成膜プロセスが行われる真空チャンバ1、表面波プラズマを生成する際のマイクロ波を供給するマイクロ波出力部2、導波管3、誘電体板4、ガス供給装置5、基板移動装置6および制御装置20を備えている。

[0009] 真空チャンバ1の上部には、石英などで作製された平板状の誘電体窓4が設けられている。誘電体窓4に対向する符号Rで示す領域は、基板11上に成膜が行われる成膜処理領域である。誘電体窓4の上部には導波管3が載置されており、マイクロ波出力部2からのマイクロ波（例えば、周波数2.45GHzのマイクロ波）が導波管3に入力される。マイクロ波出力部2はマイクロ波電源、マイクロ波発振器、アイソレータ、方向性結合器および整合器で構成されている。

[0010] 図2の破線で示すように、誘電体窓4の形状はy方向に長い長方形を成している。図1に示すように、誘電体窓4の上面は導波管3の底板3aと接している。底板3aの誘電体窓4に接している部分には、導波管3からマイクロ波を放射するための開口であるスロットアンテナSが複数形成されている。マイクロ波出力部2から導入されたマイクロ波は、導波管3内において定在波を形成する。

[0011] 図3に示すように、ガス供給装置5から供給されるプラズマ生成用のガス

や成膜のための材料性プロセスガスは、ガス供給管 5 1 a, 5 1 b により真空チャンバ 1 内に導入される。真空チャンバ 1 内には誘電体窓 4 の周囲を囲むように矩形のサポート部材 1 a が設けられており、ガス供給管 5 1 a, 5 1 b はこのサポート部材 1 a に固定されている。プラズマは、サポート部材 1 a で囲まれた領域に形成される。ガス供給装置 5 からのガスは、ガス噴出部 5 2 からサポート部材 1 a 内のプラズマ領域へと噴出される。ガス供給装置 5 には、ガス種毎にマスフローコントローラが設けられており、制御装置 2 0 によりマスフローコントローラを制御することにより、各ガスのオンオフおよび流量制御を行うことができる。

[0012] 誘電体窓 4 に近い位置に設けられたガス供給管 5 1 a からは、N₂, O₂, N₂O, NO, NH₃ 等の反応性活性種の原料となるガス、および Ar, He, Ne 等の希ガスが供給される。また、ガス供給管 5 1 b からは、材料性プロセスガスとして TEOS, SiH₄, N₂O, NH₃, N₂, H₂ ガスなどが供給される。ガス供給管 5 1 a, 5 1 b と誘電体窓 4 との距離は異なっており、ガス供給管 5 1 a の方が誘電体窓 4 との距離が小さい。本実施の形態では、ガス供給管 5 1 a, 5 1 b はサポート部材 1 a の外側に配置されている。プラズマはサポート部材 1 a で囲まれた領域に生成されるので、ガス供給管 5 1 a, 5 1 b はプラズマに曝されることがなく、従来のようなガス供給管をプラズマ領域に配置したことによるガス供給管への成膜や、その膜剥離によるパーティクルの発生という問題が生じない。

[0013] 図 1 に示すように、真空チャンバ 1 内は、コンダクタンスバルブ 8 を介して接続された真空排気装置 9 によって真空排気される。真空排気装置 9 には、ターボ分子ポンプが用いられる。成膜対象である基板 1 1 はトレイ 1 2 上に載置され、そのトレイ 1 2 はゲートバルブ 1 0 を介して真空チャンバ 1 内に設けられた基板移動装置 6 のコンベアベルト 6 a 上に搬送される。また、成膜を終了した基板 1 1 は、トレイ 1 2 に載置された状態でゲートバルブ 1 0 を介して真空チャンバ 1 から搬出される。なお、トレイ 1 2 を用いなくても、基板 1 1 をコンベアベルト 6 a 上に直接載置しても構わない。

[0014] 基板移動装置 6 は、成膜中にコンベアベルト 6 a 上のトレイ 1 2 を図 1 の左右方向（x 方向）に往復移動する。図 3 に示すように誘電体窓 4 は矩形状をしており、その短辺の延在方向は基板 1 1 の移動方向と平行となっている。誘電体窓 4 の縦寸法（y 方向寸法） h_1 は基板 1 1 の縦寸法 h_2 よりも大きく設定される。すなわち、 $h_1 > h_2$ のように設定されている。一方、基板 1 1 の横寸法 w_2 は誘電体窓 4 の幅寸法 w_1 と無関係であり、 w_2 は移動距離と正比例する。

[0015] バックプレート 7 は基板 1 1 の温度を調整するために設けられたものであり、図示していないがヒータや冷却管が設けられていて温調可能である。例えば、トレイ 1 2 および基板 1 1 を加熱温度制御し、所望の CVD プロセス条件を得る。また、冷却管に冷媒を循環することで、プラズマによる基板 1 1、トレイ 1 2 の温度上昇を制御する。バックプレート 7 には、バックプレート 7 の位置を上下方向（z 方向）に駆動する駆動装置 7 a が設けられており、駆動装置 7 a を駆動してバックプレート 7 とトレイ 1 2 とのギャップ調整を行うことができる。制御装置 2 0 は、プラズマ源 2、ガス供給装置 5、基板移動装置 6、駆動装置 7 a、コンダクタンスバルブ 8、真空排気装置 9 およびゲートバルブ 1 0 の動作を制御する。

[0016] 〈動作説明〉

次に、シリコン窒化膜を成膜する場合を例に、成膜動作を説明する。この場合、ガス供給管 5 1 a から NH_3 、 N_2 ガスが供給され、ガス供給管 5 1 b から SiH_4 ガスが供給される。導波管 3 のスロットアンテナ S から放射されたマイクロ波が誘電体窓 4 を通して真空チャンバ 1 内に導入されると、マイクロ波によって気体分子が電離・解離されてプラズマが発生する。そして、マイクロ波入射面付近のプラズマ中の電子密度がマイクロ波のカットオフ密度よりも大きくなると、マイクロ波はプラズマ中に入り込めなくなり、プラズマと誘電体窓 4 の界面に沿って表面波として伝搬する。その結果、表面波を介してエネルギーが供給される表面波プラズマが、誘電体窓 4 の近くに形成されることになる。

- [0017] 表面波プラズマは、誘電体窓 4 の近傍でプラズマ密度が高く、誘電体窓 4 から離れるに従ってプラズマ密度が指数関数的に減少する。このように、誘電体窓 4 からの距離に応じて高エネルギー領域と低エネルギー領域が発生するので、高エネルギー領域でラジカル生成を行い、低エネルギー領域に材料ガスである SiH_4 を導入することによって、高効率ラジカル生成と、低ダメージ高速成膜が可能となる。
- [0018] 基板 11 は前工程において予め所定の温度まで加熱され、トレイ 12 に設置された状態でコンベアベルト 6 a 上に搬送される。その後、基板移動装置 6 はトレイ 12 の往復駆動を開始する。この往復移動動作により、基板 11 は、真空チャンバ 1 内においてプラズマ領域の左側の位置（図 1 の実線で示す第 1 の待機位置）と、プラズマ領域の右側の位置（図 1 の破線で示す第 2 の待機位置）との間を往復移動する。これら左右いずれの位置においても、基板 11 はサポート部材 1 a で囲まれたプラズマ領域の対向位置を完全に通過した状態となっている。
- [0019] 表面波プラズマが生成されているサポート部材 1 a で囲まれた領域の直下を基板 11 が通過する間に、基板 11 上にシリコン窒化膜層が形成される。このときに形成されるシリコン窒化膜層の厚さは、基板 11 の移動速度に依存することになる。移動速度は、例えば $10\text{ mm/sec} \sim 300\text{ mm/sec}$ 程度に設定される。基板移動装置 6 は、基板 11 がサポート部材 1 a の下方領域を通過した後に減速動作を行って基板を停止させ、移動方向を反転して基板 11 がサポート部材 1 a の下方領域に入る前にまでに上記移動速度まで加速を完了させる。すなわち、基板 11 はサポート部材 1 a の下方領域を一定の移動速度で通過することになる。そのため、基板 11 がサポート部材 1 a の直下を 1 回通過する度に、移動速度に応じた均一な厚さを有するシリコン窒化膜層が形成される。最終的には、往復動におけるトータルの通過回数に等しい層数のシリコン窒化膜が、基板 11 に形成されることになる。
- [0020] 水蒸気バリアやガスバリアのような用途では、同じ膜厚であってもモホロジーが異なる極薄膜を複層に形成した薄膜が要求され、移動往復成膜による

合成薄膜が必要となる。スパッタリングやCVDのような真空成膜プロセスの場合、下地の状態が薄膜の形成に遺伝的に継承されることがあるが、移動往復成膜では固定静止製膜に比べ、下地の状態が薄膜の形成に遺伝的に継承されることが緩和される。尚、さらに積極的に往路と復路で例えばシランガスとアンモニアガス導入比率を変更することで、異なった膜質の極薄膜を積層するような制御が容易となる。

[0021] なお、容量結合プラズマCVDや誘導結合プラズマCVD装置では、安定した放電を得るためにカソードとアノードの安定した電氣的結合が必須である。そのため、放電中にアノード側にある基板を移動すると、電極間の電位バランスが変化して安定した放電が得られず、膜質、膜厚、成膜速度の均一性が得られないという問題が生じる。また、基板を移動するとアーキングなどの異常放電を誘引することが知られており、膜質の劣化やパーティクルの発生により歩留まりが極端に低下するという問題も生じる。一方、本実施の形態において用いられている表面波プラズマCVD法は無電極放電であるため、カソードとアノードの安定した電氣的結合を乱すような基板移動などを行っても上述したような問題が生じるおそれがない。

[0022] また、表面波プラズマは高密度、低電子温度のプラズマであり、デバイスに対するプラズマダメージが非常に少ない。そのため、有機薄膜デバイスのように温度やプラズマに対する耐性の低いデバイスであっても、ダメージを与えることなく無機絶縁薄膜の保護膜を形成することが可能である。

[0023] ー第2の実施の形態ー

図4、5は本発明の第2の実施の形態を説明する図であり、図4は表面波プラズマCVD装置を正面から見た断面図であり、図5は図4のB-B断面図である。図4、5に示すように、第2の実施の形態では、ガス供給管51a、51bの構成と、ガスバッフル板1bを設けた点が第1の実施の形態と異なっている。

[0024] 図5に示すように、ガス供給管51aにより供給されたガスは、ガスバッフル板1bに向けて噴出されるものと、矩形の両短辺側から対向噴出される

ものがあり、プロセス条件と矩形の長辺の長さにより両方もしくは片方を選択使用する。ガス供給管 5 1 a のガス噴出部 5 2 は、矩形の三辺を成すサポート部材 1 a の上下短辺および左側の長辺に設けられている。一方、ガス供給管 5 1 b により供給された材料性プロセスガスは、矩形の三辺を成すサポート部材 1 a の左側の長辺に設けられたガス噴出部 5 2 からガスバッフル板 1 b に向けて噴出される。材料性プロセスガスの噴出方向には、ガスの流れに対向するようにガスバッフル板 1 b が設けられている（図 4 参照）。図 4 に示すように、ガスバッフル板 1 b の下端は基板 1 1 の近傍まで延びている。

[0025] 図 6 はガスバッフル板 1 b の作用を説明する図である。ガス供給管 5 1 b に設けられたガス噴出部 5 2 の噴出口は円形であって、ガス噴出部 5 2 からガスバッフル板 1 b 方向に噴出される材料性プロセスガスは、円錐状に広がっている。噴出されたガスは、ガスバッフル板 1 b に衝突した後に矢印のように逆流し、誘電体窓 4 の近傍で対流することになる。その結果、基板 1 1 が静止している場合における膜厚分布は、図 6（b）に示すように誘電体窓 4 の右側の領域で膜厚が大きくなる。すなわち、材料性プロセスガスを効率よく利用することができるため、膜厚が大きくなっている。

[0026] 一方、図 6（c）に示すように、ガスバッフル板 1 b を設けずに左右両方から材料性プロセスガスを噴出する場合には、膜厚分布は図 6（d）に示すような分布となる。また、図 6（e）はプラズマ密度分布を示したものであり、図 6（a）、（c）のいずれの構成においても同じような分布となる。

[0027] 図 6（c）に示す構成の場合には、ガスの分布が誘電体窓 4 の中心に対して左右対称であるため、膜厚の分布も左右対称となっている。ただし、図 6（a）の場合に比べて矩形状のサポート部材 1 a で囲まれた領域の外側に逃げってしまう材料性プロセスガスが多いため成膜速度が遅くなり、膜厚は図 6（b）と比較して相対的に薄くなっている。

[0028] 一方、図 6（a）に示す構造の場合には、材料性プロセスガスを効率よく利用することができるため、図 6（b）に示すように誘電体窓 4 の右側の領

域において膜厚が大きくなる。さらに、基板 11 を x 方向に往復移動させて、基板 11 がサポート部材 1a の下方領域を通過する間に成膜を行うので、図 6 (b) に示すような分布に不均一性が生じて、その不均一性は平均化されて均一な膜厚の薄膜を形成することができる。すなわち、第 2 の実施の形態では、薄膜の均一性を達成しつつ、成膜速度のさらなる向上を図ることができる。

[0029] ー第 3 の実施の形態ー

図 7 ~ 10 は本発明の第 3 の実施の形態を説明する図である。表面波プラズマのような高密度プラズマでは、材料性プロセスガスの導入方法は、膜質、膜厚の均一性を得るための重要な要素である。上述したように、表面波プラズマは誘電体窓 4 からの距離に応じて高エネルギー領域と低エネルギー領域が発生し、材料性プロセスガスの導入位置として最適な位置が存在する。

[0030] 上述した第 1 および第 2 の実施の形態においては、材料性プロセスガスを噴出するガス噴出部 52 の噴出口の形状は円形であって、図 6 (a) に示すようにガスは円錐状に噴出される。そのため、最適な位置にガスを導入してもそこから上下方向に外れてしまうガスが比較的大きくなり、成膜速度、膜質、膜厚の均一性などに関して影響がでる。そこで、本実施の形態では、ガス噴出部 52 の構造を工夫して、噴出されるガスの分布を改善するようにした。

[0031] 図 7 (a) は、ガス噴出部 52 の部分の拡大図であり、図 7 (b) はガス噴出部 52 を噴出方向から見た図であり、図 7 (c) は C-C 断面図である。ガス供給管 51b 内の材料性プロセスガスは、ガス噴出部 52 の孔 520 を通過した後、スリット 521 から噴出される。材料性プロセスガスは、直径 d_1 および長さ S の孔 520 を通過することにより流速が増し、それによりスリット 521 からの噴出の勢いが増加する。孔 520 の直径 d_1 および長さ S は、必要とされるガス流速に応じて設定される。

[0032] 孔 520 から噴出されるガスは、孔 520 から出た直後は円錐状に広がる傾向がある。しかし、ガスが噴出されるスリット 521 の形状が、

間隔の狭い水平方向（誘電体窓 4 に平行な方向）に延在する隙間空間であるため、ガスは、上下方向の運動が抑制され、スリット 5 2 1 の面に沿って流れるように整流される。そのため、ガスの y 方向への広がり、スリット 5 2 1 が無い場合よりも大きくなる。この y 方向の広がりは、スリット 5 2 1 の長さ L によって調整することができる。

[0033] スリット 5 2 1 の幅 W および長さ L は、W が 0.4 mm 以上 1.0 mm 以下であって、 $L = 5W \sim 12W$ とするのが好ましい。このような設定のガス噴出部 5 2 を用いることにより、誘電体窓 4 と平行な空間に均一に材料性プロセスガスを導入することができ、膜質および膜厚の均一性が向上する。

[0034] 図 8 はスリット 5 2 1 の有無による噴出ガスの拡がり方の違いを模式的に示したものであり、(a) は側方から見た図、(b) は上方から見た図、(c) は (b) の D 方向から見た図である。図 8 (a) ~ (c) のいずれにおいても、実線 R 1 は本実施の形態における噴出ガスの拡がりを示し、破線 R 2 はスリット 5 2 1 を設けなかった場合の噴出ガスの拡がりを示す。

[0035] 上述したようにスリット 5 2 1 により噴出ガスの上下方向の拡がりが制限されるため、図 8 (a) に示すように、実線 R 1 で示す領域は、スリット 5 2 1 が無い場合（破線 R 2）よりも拡がりの幅が狭まっている。一方、水平方向の拡がりに関しては、上下方向が押さえられている分だけ、スリット 5 2 1 が無い場合よりもスリット 5 2 1 を設けた場合の方が、より広い範囲に広がっている。

[0036] これらのガスの拡がりを矢印 D の方向から見ると、図 8 (c) に示すように、スリット 5 2 1 を設けない場合には、y 方向にも z 方向にも同じように等方的に広がっている。本実施の形態のようにスリット 5 2 1 を設けた場合には、噴出ガスの分布は y 方向（水平方向）へ大きく拡がり、z 方向（上下方向）には僅かしか広がっていない。すなわち平板状のガス分布となっている。

[0037] なお、ガス噴出部 5 2 に形状は図 8 に示すものに限らず、例えば、図 9 に示すような形状であっても構わない。図 8 に示す例では、スリット 5 2 1 の

底面が平面であったが、図 9 に示すガス噴出部 5 2 では、スリット 5 2 1 の底面 5 2 1 a は円弧状になっている。

[0038] このような平板状のガス分布が形成可能なガス噴出部 5 2 を用いると、真空チャンバ 1 内での材料性プロセスガスの分布は、図 1 0 に示すようなものとなる。図 1 0 において (a) は装置上方から見た平面図であり、(b) は側方から見た図である。図 1 0 (a) に示すように、各ガス噴出部 5 2 から噴出される材料性プロセスガスの分布 G は、水平方向に広がった扇形をしている。その結果、誘電体窓 4 から所定距離 L 2 だけ離れた所望の高さに集中して、かつ、誘電体窓 4 が対向する領域の全体に広がるように、材料性プロセスガスを導入することが可能となる。それにより、均一性の薄膜を効率的に成膜することができる。

[0039] なお、上述したようなガス噴出部 5 2 を用いて材料性プロセスガスを最適に所定位置に導入することは、基板を静止状態で成膜する従来の表面波プラズマ C V D 装置にも適用できる。また、本実施の形態のようなガス導入方法は、表面波プラズマ C V D 装置に限らず、容量結合プラズマ (C C P) C V D 装置、誘導結合プラズマ (I C P) C V D 装置等においても重要である。

[0040] ー第 4 の実施の形態ー

上述した第 1 および 2 の実施の形態では、被成膜対象がガラス基板のような平面基板であったが、第 4 の実施形態では、図 1 1, 1 2 に示すようなフィルム状の基板（以下ではフィルム基板と称する）に薄膜を成膜する。真空チャンバ 1 の上部位置には誘電体窓 4 および導波管 3 が設けられている。真空チャンバ 1 内には、誘電体窓 4 を囲むように矩形状のサポート部材 1 a が設けられている。サポート部材 1 a にはガス供給管 5 1 a, 5 1 b が接続されている。

[0041] フィルム基板 1 0 0 は図示左側のリール 1 0 1 に巻かれており、成膜されたフィルム基板 1 0 0 は図示右側のリール 1 0 2 に巻き取られる。リール 1 0 1, 1 0 2 はフィルム基板 1 0 0 を往復動する移動装置として機能する。誘電体窓 4 と対向する位置には円筒状のバックプレート 1 0 3 が設けられて

おり、リール１０１，１０２間のフィルム基板１００がバックプレート１０３の上面に掛けられている。バックプレート１０３は、フィルム基板１００の移動と連動して回転する。１０４はフィルム基板１００のテンションを調整するアイドラである。

[0042] リール１０１，１０２およびアイドラ１０４はケーシング１０５内に収納されている。ケーシング１０５は、フィルム基板１００の出入り口がスリットとなっている以外は、真空チャンバ１に対して隔離されている。ケーシング１０５の内部空間は真空チャンバ１とは別に真空排気されており、ケーシング１０５内の圧力は真空チャンバ１内の圧力よりも若干低めに設定されている。すなわち、真空チャンバ１に対してケーシング１０５を負圧にすることで、ケーシング１０５の雰囲気（ガスやゴミ）によって真空チャンバ１内が汚染されるのを防止している。

[0043] 図１１に示す装置の場合には、フィルム基板１００を一方向に走行させながら基板表面に薄膜を形成しても良いし、インデックス処理をして、フィルム基板の所定区間を往復動させながら成膜を行って多層膜を形成するようにしても良い。往復動させることで、第１の実施の形態の場合と同様の効果を奏することができる。

[0044] 図１２は、図１１の装置においてガスバッフル板１１０を設けた場合を示したものであり、ガスバッフル板１１０に対向するようにガス供給管５１ａ，５１ｂを配置する。その他の構成は図１１に示す装置と同様の構成である。このような構成することにより、上述した第２の実施の形態と同様の効果を奏することができる。なお、材料性プロセスガスを供給するガス供給管５１ａのガス噴出部に第３の実施の形態で説明したガス噴出部５２の構成を採用しても良い。

[0045] 上述した第１～３の実施の形態のように基板１１を往復動させて成膜を行う表面波プラズマＣＶＤ装置は、以下のような作用効果を奏する。

（１）プラズマ領域の下側、すなわち誘電体窓４に対向する成膜処理領域を通過するように、基板１１を往復移動させつつ成膜を行うため、図３に示

すように基板移動方向（x方向）に関する誘電体窓4の寸法W2を、基板11の移動方向寸法W1よりも小さくすることができ、コスト低減を図ることができる。特に、基板11の長手方向を移動方向に一致させることで、より大きな基板11の成膜を行うことができる。

[0046] （2）また、x方向位置によって成膜速度に違いが生じた場合でも、誘電体窓4に対して基板11を移動させながら成膜を行っているので、成膜処理領域における不均一性は基板11上においては平均化され、均一な厚さの薄膜を形成することができる。

[0047] 図13は、比較例として、基板往復動を行わない従来の表面波プラズマCVD装置の一例を示したものである。基板11はバックプレート7上に載置されていて、その状態で成膜が行われる。プラズマ密度は誘電体窓4の周辺付近で低下するので、誘電体窓4の大きさは基板11よりも大きく設定されている。また、誘電体窓4の面積に応じて、設置される導波管の数が設定される。図13では導波管は図示されておらず、マイクロ波の導入方向のみが矢印で示されているが、導波管は2つ設けられる構成となっている。このように、基板を固定して成膜を行う従来の装置では、基板面積が大きくなるとそれに応じて誘電体窓4も大きくなり、導波管の数も増加するので、コストアップが避けられない。

[0048] また、基板全体に均一に成膜するためには、プラズマ領域内全体に均一に材料ガスを供給する必要があるが、誘電体窓4が大きくなるとガス導入の困難性が増大する。ガスを導入するためのガス供給管は、汚染の問題から、プラズマが生成されている空間中に配置するのは好ましくない。しかし、図13に示すように成膜範囲がx方向に大きい場合には、敢えてガス供給管をプラズマ中に配置して、供給されるガスの分布を均一にするしかなかった。

[0049] （3）一方、第1～3の実施の形態の装置では、基板移動方向の誘電体窓4の寸法を従来よりも小さくできるので、図3に示すように、サポート部材1aの外側にガス供給管を配置してサポート部材1aの周囲からガスを供給することで、プラズマ中にガス供給管を配置しなくとも均一のガスを供給す

ることができる。その結果、プラズマ中へのガス供給管配置による汚染という問題を回避することができるという作用効果を奏する。

[0050] (4) また、上述した作用効果に加えて、誘電体窓 4 と対向する成膜処理領域を往復動させつつ成膜を行う構成としているので、基板 11 を図 1 の右方向に移動する往路時のプロセス条件（ガス流量比や圧力など）と、基板 11 を左方向に移動する復路時のプロセス条件とを変えることで、屈折率や内部応力等の異なった膜質の薄膜形成が容易となる。

[0051] 図 14 は、プロセスガス中の窒素流量比とシリコン窒化膜の内部応力との関係を示す図であり、 SiH_4 の流量を一定に保った状態で窒素ガスの流量を変化させた場合の内部応力の変化を示す。窒素流量が 150 sccm 以下の場合には内部応力はプラスとなり、引っ張り応力を示す。逆に、窒素流量が 160 sccm 以上になると内部応力はマイナスとなり圧縮応力を示すようになる。

[0052] このような性質を利用して、往路の成膜工程では窒素流量を 160 sccm 以上に設定して圧縮方向の内部応力を有するシリコン窒化膜層（膜厚は数 nm 程度）を形成し、復路の成膜工程では窒素流量を 150 sccm 以下に設定して引っ張り方向の内部応力を有するシリコン窒化膜層（膜厚は数 nm 程度）を形成すると、図 15 に示すように、圧縮応力のシリコン窒化膜層と引っ張り応力のシリコン窒化膜層とを交互に積層した積層薄膜 100 が形成される。その結果、内部応力の低い薄膜の形成が可能となる。

[0053] もちろん、従来の表面波プラズマ CVD 装置であっても、引っ張り応力の層と圧縮応力の層とを独立したプロセスで形成することで多層膜を形成することは可能である。しかし、本実施の形態の表面波プラズマ CVD 装置では、誘電体窓 4 に対向する位置を通過させるようにして成膜を行っているので、移動速度を速くすることで非常に薄い層を容易に形成することができる。その結果、1 層ごとの膜厚を非常に薄くし、かつ連続的に複層に形成することで各層の界面での反転する応力も低く保たれ、安定した薄膜を得ることが可能となる。

[0054] 例えば、有機ＥＬ素子や磁気ヘッド用素子などの機能性素子の保護膜としてこのような積層膜を用いることができる。有機ＥＬ素子の場合、有機ＥＬ層を水分や酸素から防護するための保護膜としてシリコン窒化膜を形成することがあるが、有機ＥＬ層は機械的に強固な膜ではないため、シリコン窒化膜の内部応力が高いとシリコン窒化膜が剥離してしまうという問題がある。このような保護膜として、図１５に示すような内部応力の非常に小さな積層薄膜１００を用いることで、シリコン窒化膜の剥離を防止することができる。

[0055] 図１６は、プラスチックフィルム基板１１０上に有機ＥＬ素子１１１を形成した場合の一例を示したものである。プラスチックフィルム基板１１０に無機保護膜１１２を形成し、その上に有機ＥＬ素子１１１を形成する。さらに、その有機ＥＬ素子１１１を覆うように無機保護膜１１３が形成される。無機保護膜１１２、１１３には、上述したようなシリコン窒化膜の積層薄膜が用いられる。

[0056] 上述した積層薄膜１００では、成膜条件（窒素流量）が異なる成膜層を積層することで内部応力の小さな保護膜を形成した。同様に、成膜条件が微妙に異なる層を交互に積み重ねた多層構造とすることにより、同一膜厚を有する単層の保護膜の場合に比べて、水分や酸素の透過に対する防護機能の高い保護膜を形成することができる。

[0057] 上述した例では、窒素濃度の異なるシリコン窒化膜層を交互に積層する多層膜を例に説明したが、シリコン酸窒化膜とシリコン窒化膜との多層膜のように成分の異なる薄膜を交互に積層した多層膜にも適用することができる。シリコン窒化膜を形成するタイミングでは、上述した場合と同様にガス供給管５１ａから NH_3 、 N_2 ガスが供給され、ガス供給管５１ｂから SiH_4 ガスが供給される。一方、シリコン酸窒化膜を形成するタイミングでは、 SiH_4 ガスと N_2O ガスまたは TEOS ガスと酸素ガスが供給される。そして、基板１１が誘電体窓４の下方領域を通過する度に、供給するガスの切り替えを行う。

- [0058] なお、図 1 に示した表面波プラズマ CVD 装置では、大きな基板 11 をトレイ 12 に 1 つだけ載置して成膜を行ったが、トレイ 12 上に小さな基板を複数載置して成膜を行うようにしても良い。その場合、複数の小基板が載置されている範囲が、成膜対象の範囲に相当することになる。
- [0059] また、真空チャンバ 1 の左側に設けられたゲートバルブ 10 を介して基板 11 の搬入および搬出を行うようにしたが、ゲートバルブ 10 を搬入専用を使用し、搬出専用のゲートバルブを真空チャンバ 1 の図示右側に追加しても良い。そのような構成とすることで、タクトタイムの短縮が図れる。
- [0060] なお、以上の説明はあくまでも一例であり、本発明の特徴を損なわない限り、本発明は上記実施の形態に何ら限定されるものではなく、上述した実施形態や変形例をどのように組み合わせることも可能である。

請求の範囲

- [請求項1] マイクロ波源に接続され、複数のスロットアンテナが形成された導波管と、
- 前記複数のスロットアンテナから放射されたマイクロ波をプラズマ処理室に導入して表面波プラズマを生成するための誘電体板と、
- 前記誘電体板と対向する成膜処理領域を基板状の成膜対象が通過するように、前記成膜対象を往復動させる移動装置と、
- 成膜条件に応じて前記移動装置による前記成膜対象の往復動を制御し、前記成膜対象への成膜を行わせる制御装置とを備えたことを特徴とする表面波プラズマCVD装置。
- [請求項2] 請求項1に記載の表面波プラズマ装置において、
- 前記プラズマ処理室には、前記成膜対象の移動行路に沿って前記誘電体板と対向する前記成膜処理領域を挟むように、前記成膜対象が前記誘電体板と対向しない第1の待機領域および第2の待機領域が設けられ、
- 前記移動装置は、前記第1の待機領域と前記第2の待機領域との間で前記成膜対象を往復動させることを特徴とする表面波プラズマCVD装置。
- [請求項3] 請求項1または2に記載の表面波プラズマCVD装置において、
- 前記成膜処理領域を通過する前記成膜対象と前記誘電体板との間に材料性プロセスガスを噴出するガス噴出部と、
- 前記ガス噴出部の噴出方向に対向配置され、前記噴出された材料性プロセスガスを前記表面波プラズマの生成領域で対流させるガスバッフル板とを備えたことを特徴とする表面波プラズマCVD装置。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれか一項に記載の表面波プラズマCVD装置において、
- 前記移動装置による前記成膜対象の移動行路全域に、前記成膜対象の温度を制御するバックプレートを設置したことを特徴とする表面波

プラズマCVD装置。

[請求項5]

請求項4に記載の表面波プラズマCVD装置において、
前記成膜対象と前記バックプレートとの間隔を変更するためのバックプレート駆動装置を備えたことを特徴とする表面波プラズマCVD装置。

[請求項6]

請求項4または5に記載の表面波プラズマCVD装置において、
前記成膜対象はフィルム状基板であり、
前記バックプレートは前記フィルム状基板を前記誘電体板と対向する領域に支持し、
前記移動装置は、前記フィルム状基板の被成膜領域が前記成膜処理領域を通過するように往復動させることを特徴とする表面波プラズマCVD装置。

[請求項7]

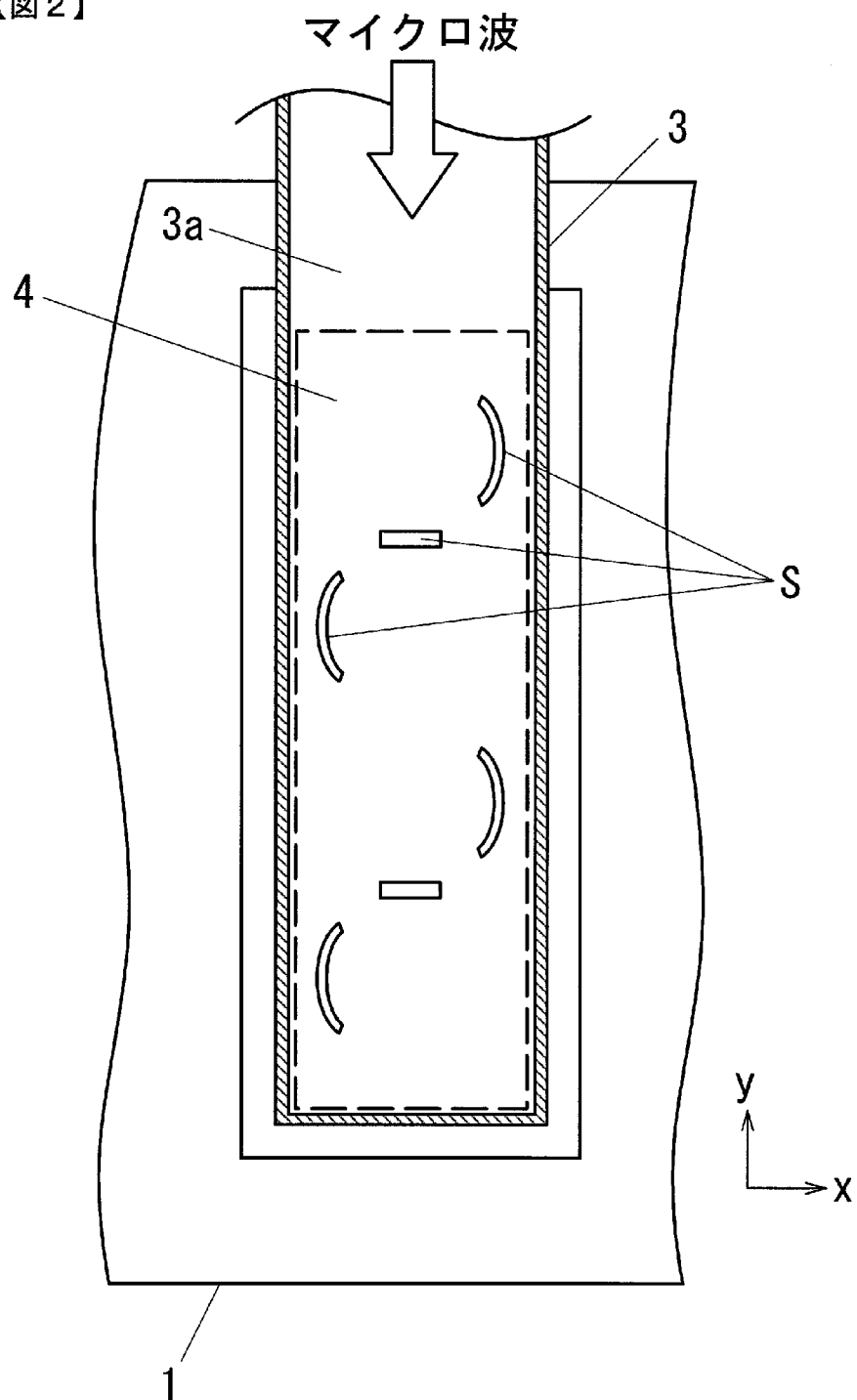
請求項1～6のいずれか一項に記載の表面波プラズマCVD装置において、
前記成膜対象は基板上に機能性素子を形成したものであって、前記機能性素子を保護する保護膜を成膜することを特徴とする表面波プラズマCVD装置。

[請求項8]

請求項1～7のいずれか一項に記載の表面波プラズマCVD装置による前記成膜対象への成膜方法であって、
前記往復動の往路と復路とで成膜条件の異なる成膜層をそれぞれ成膜して、前記成膜条件の異なる成膜層が積層された薄膜を形成することを特徴とする成膜方法。

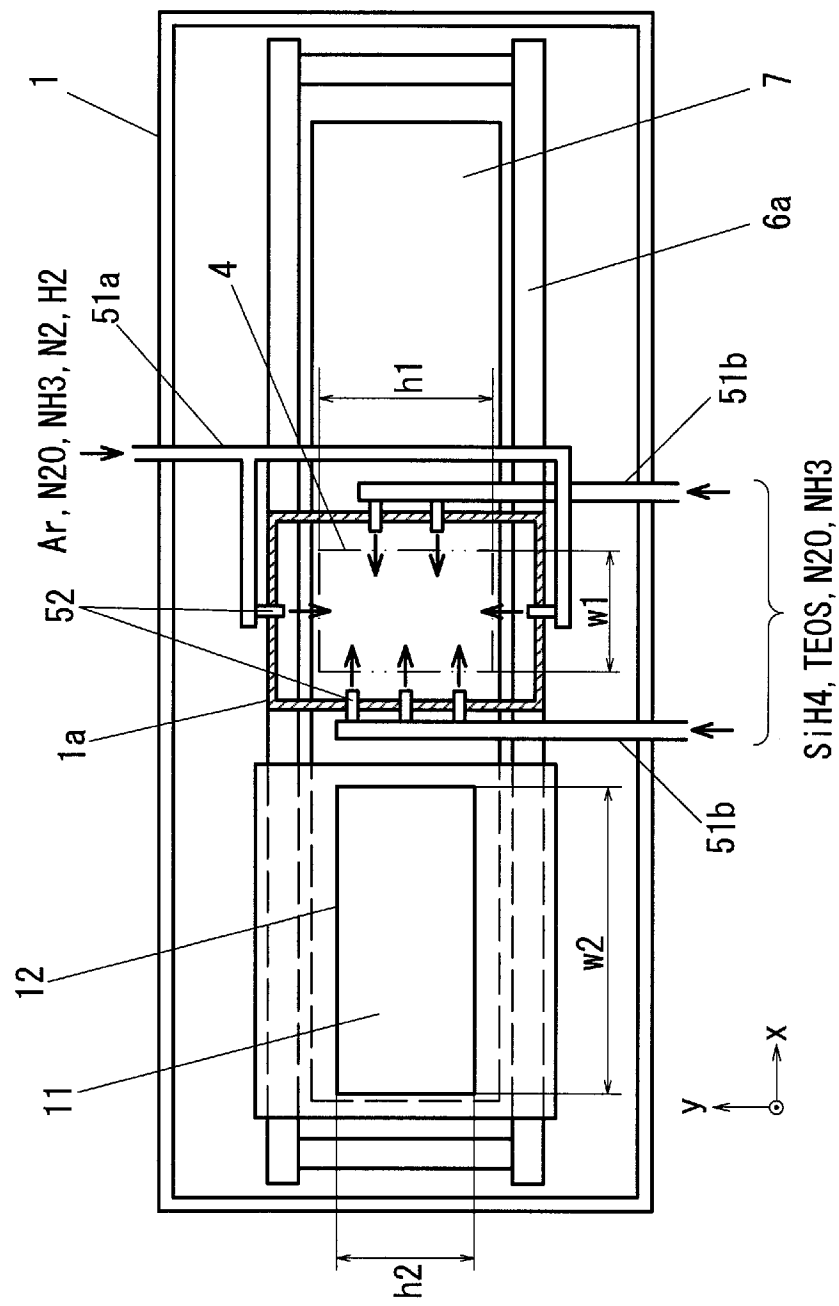
[図2]

【図2】



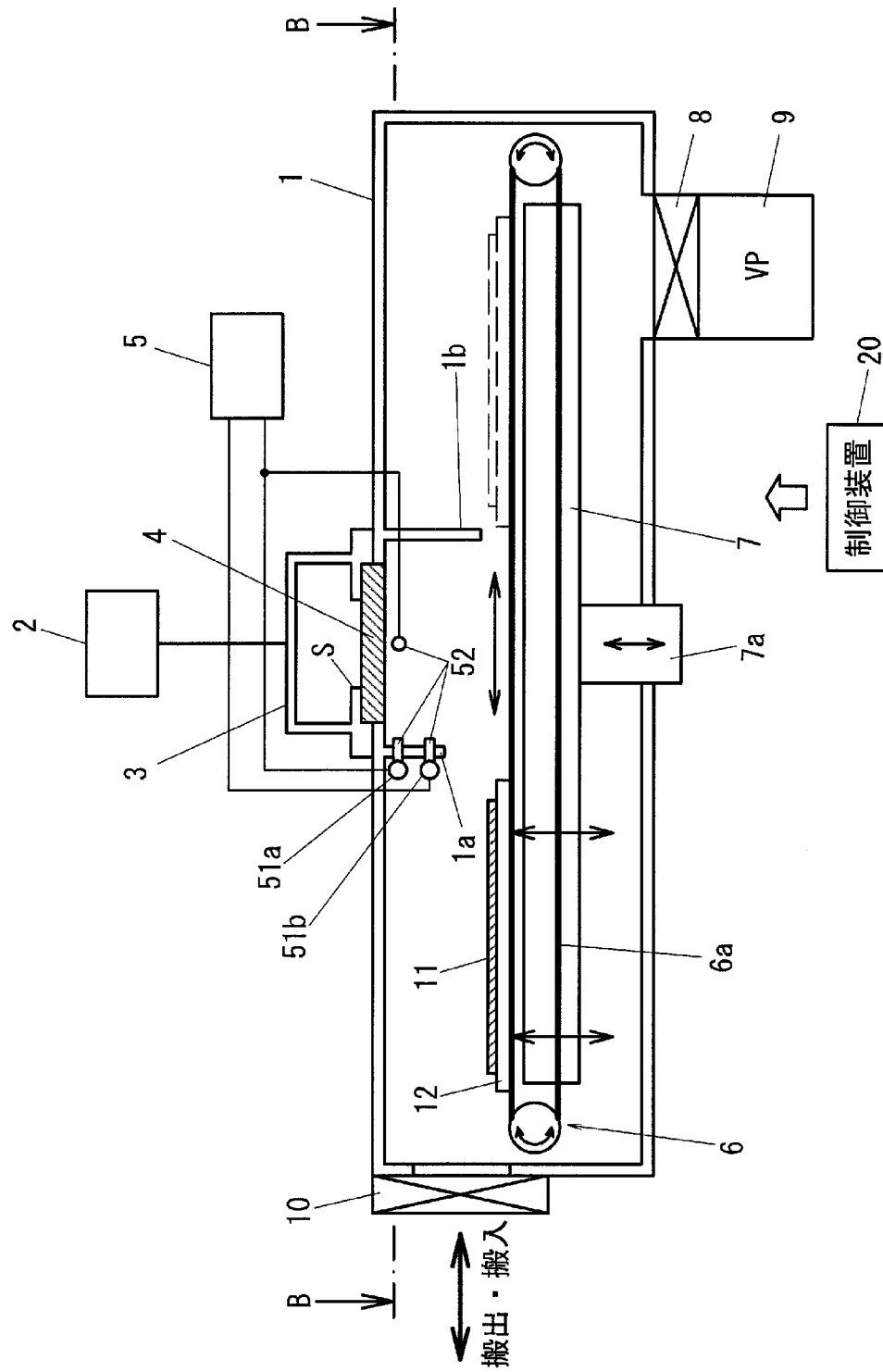
[図3]

【図3】



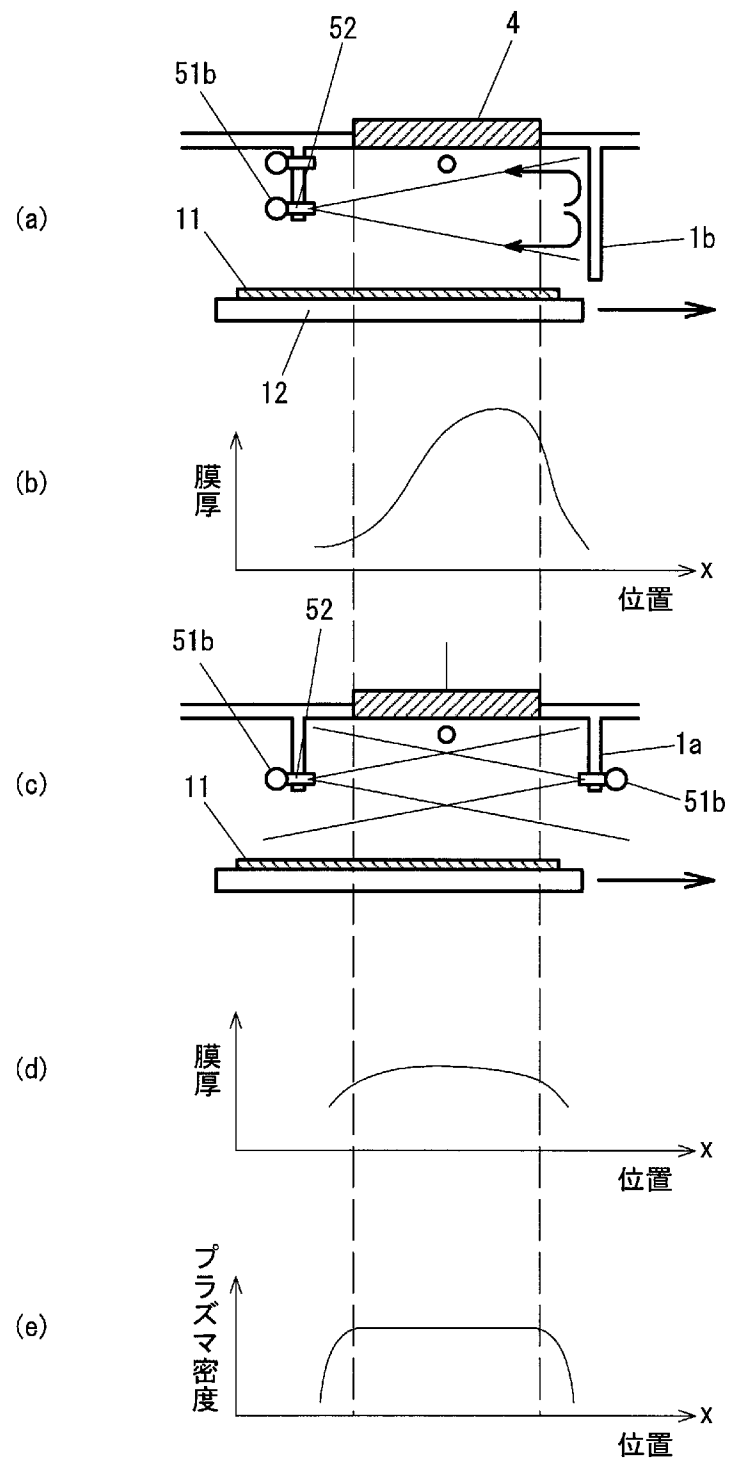
【図4】

【図4】



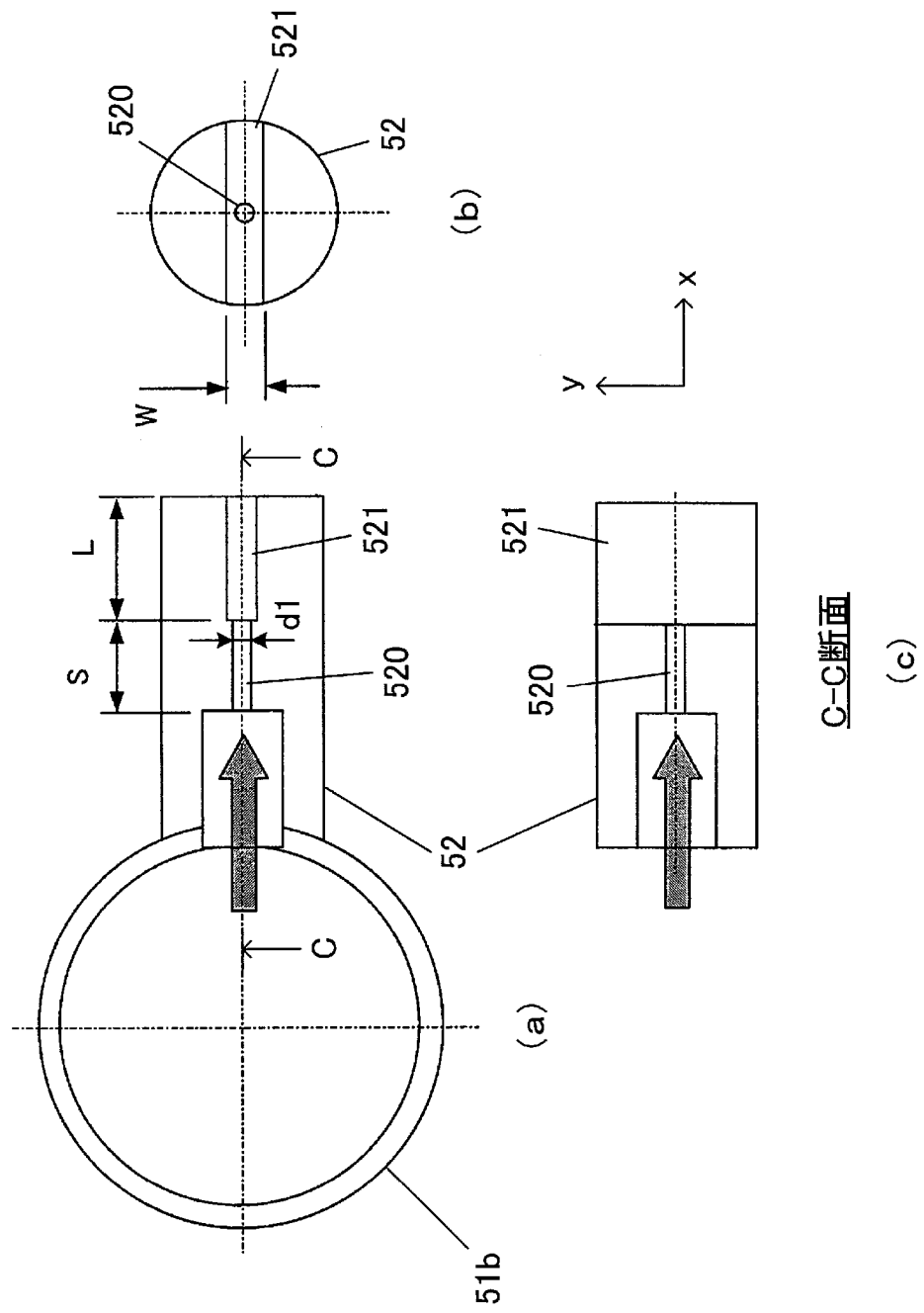
[図6]

【図6】



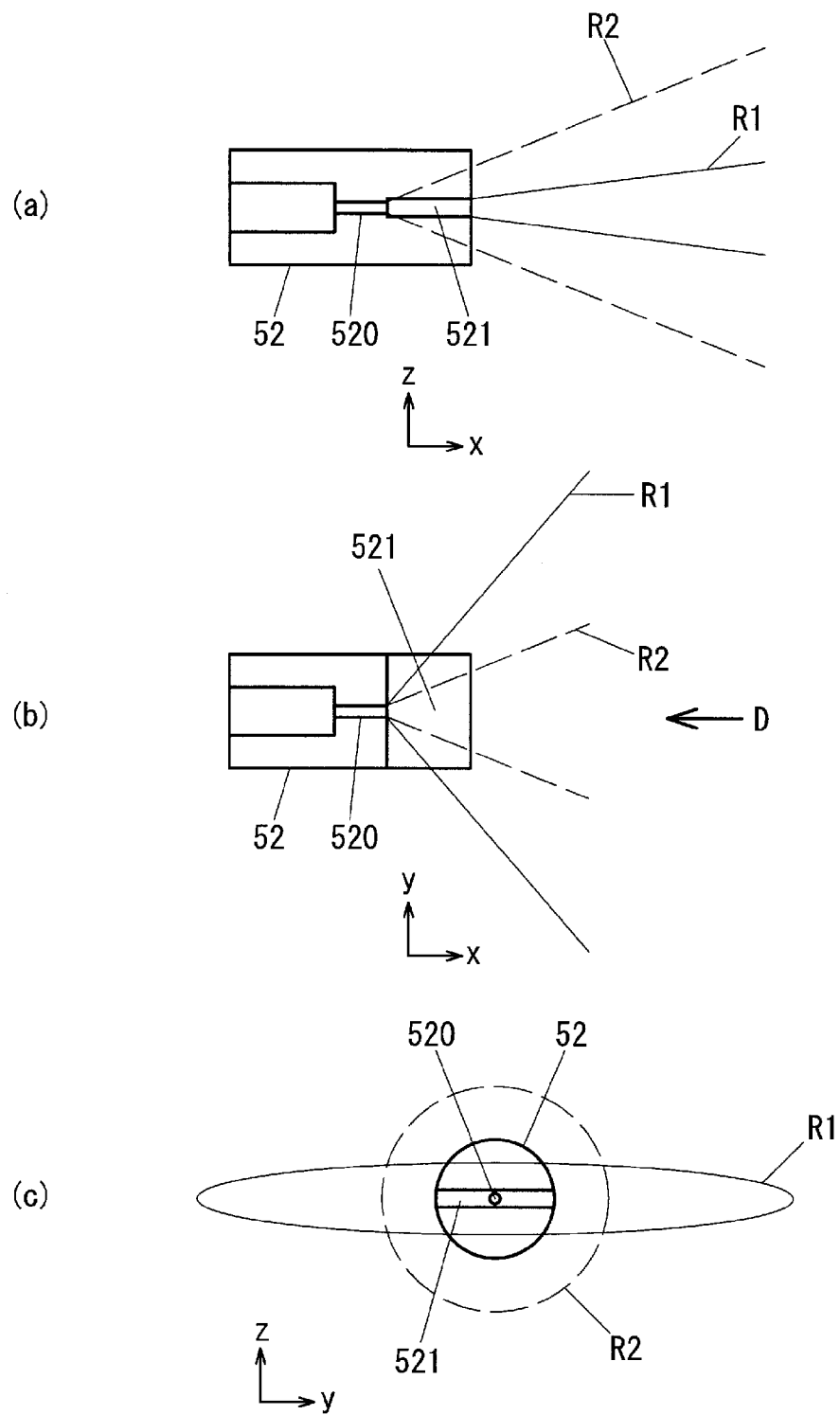
【図7】

【図7】



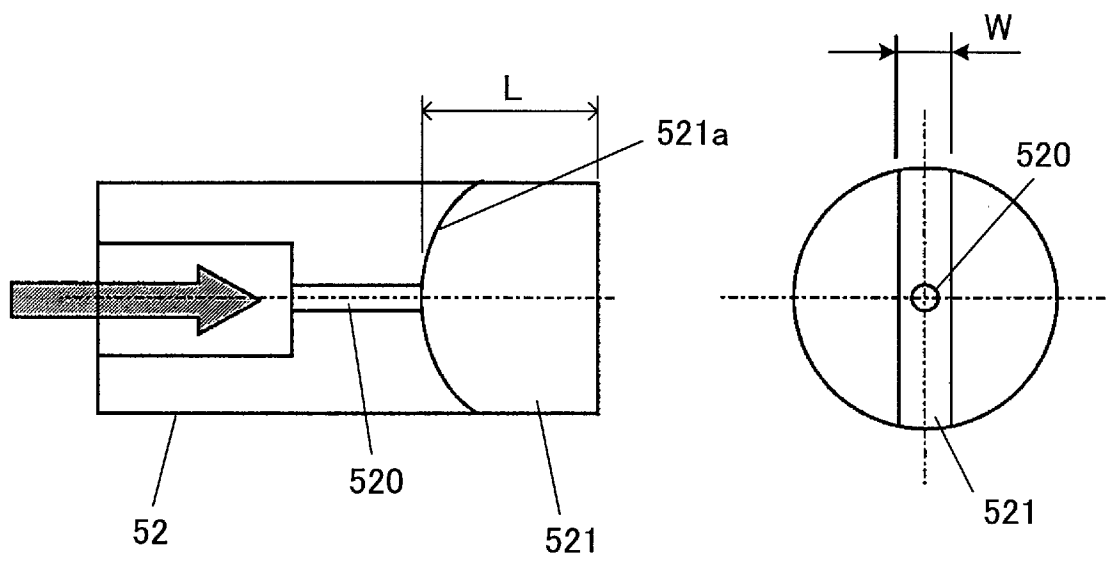
[図8]

【図8】



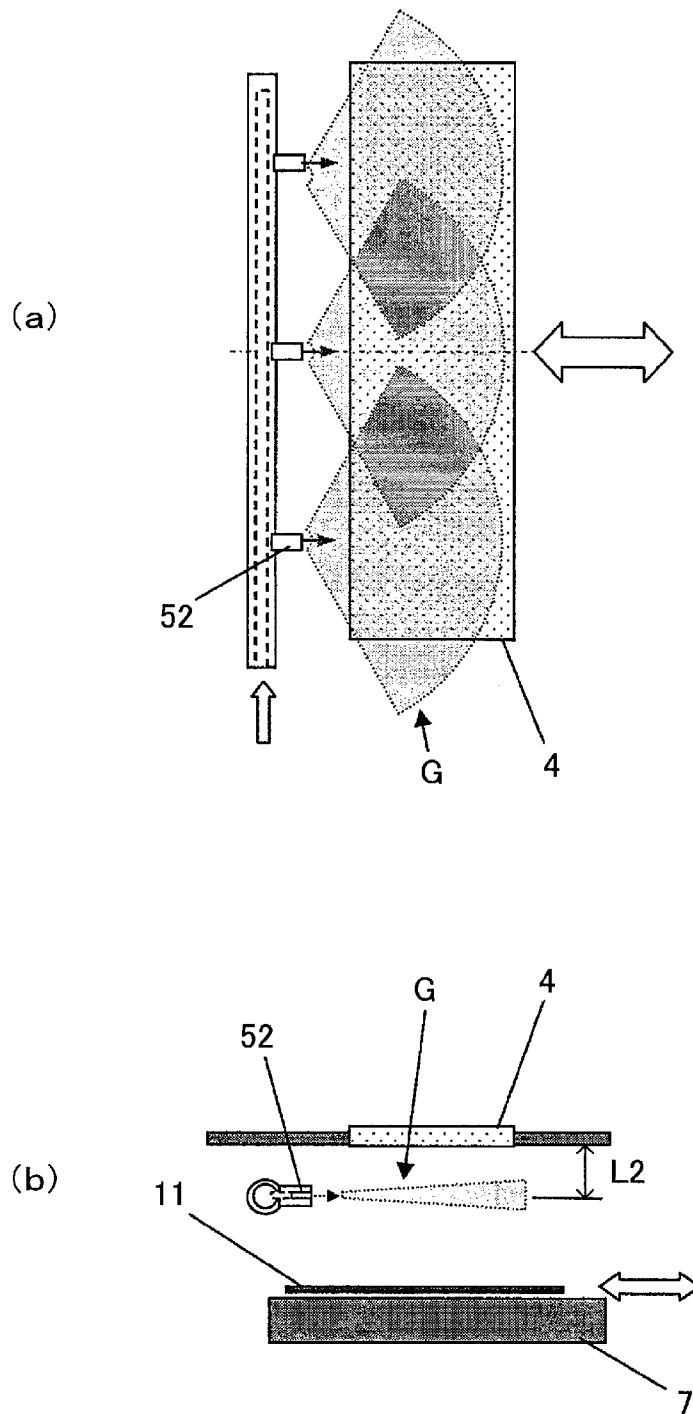
[図9]

【図9】



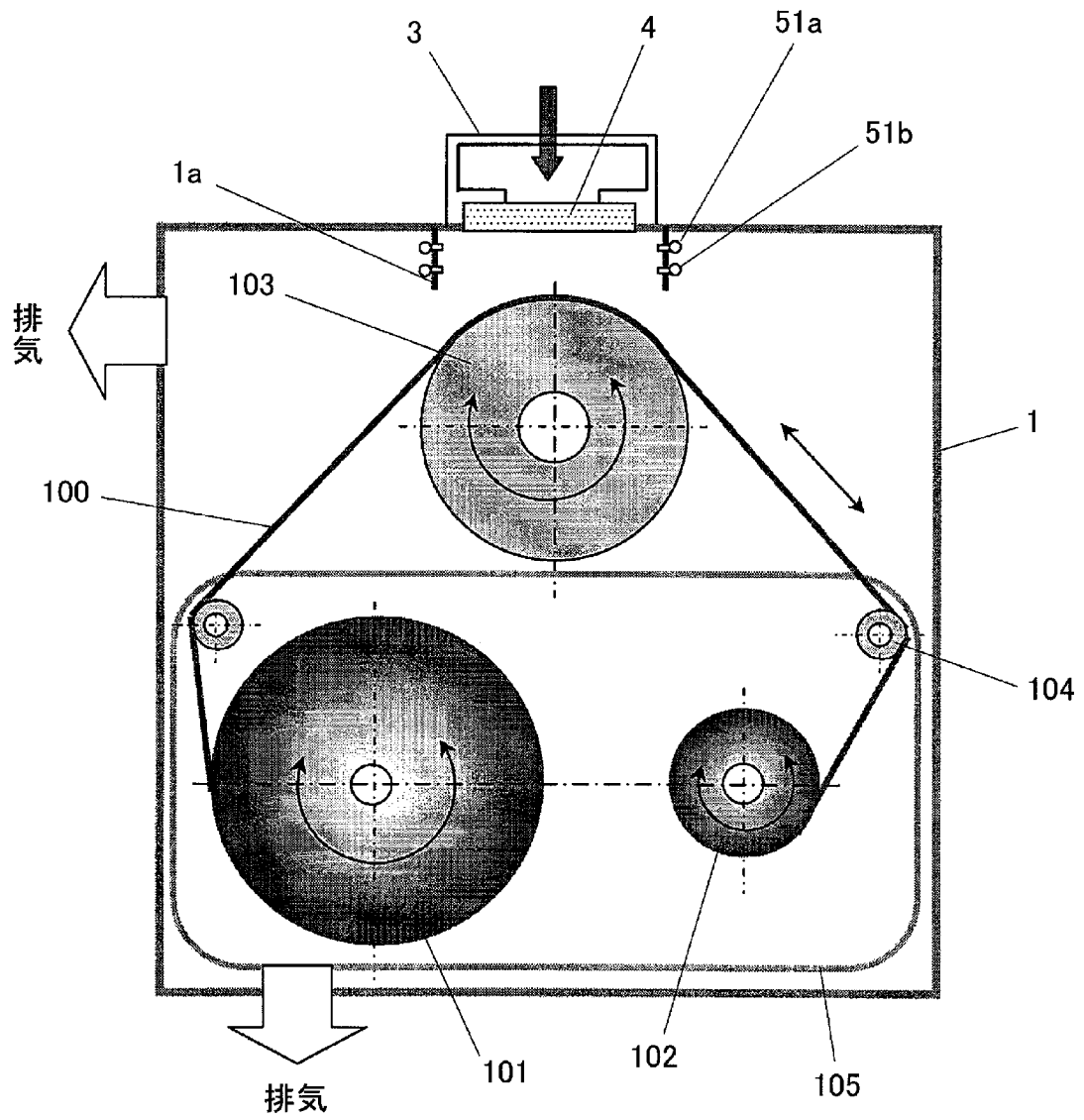
[図10]

【図10】



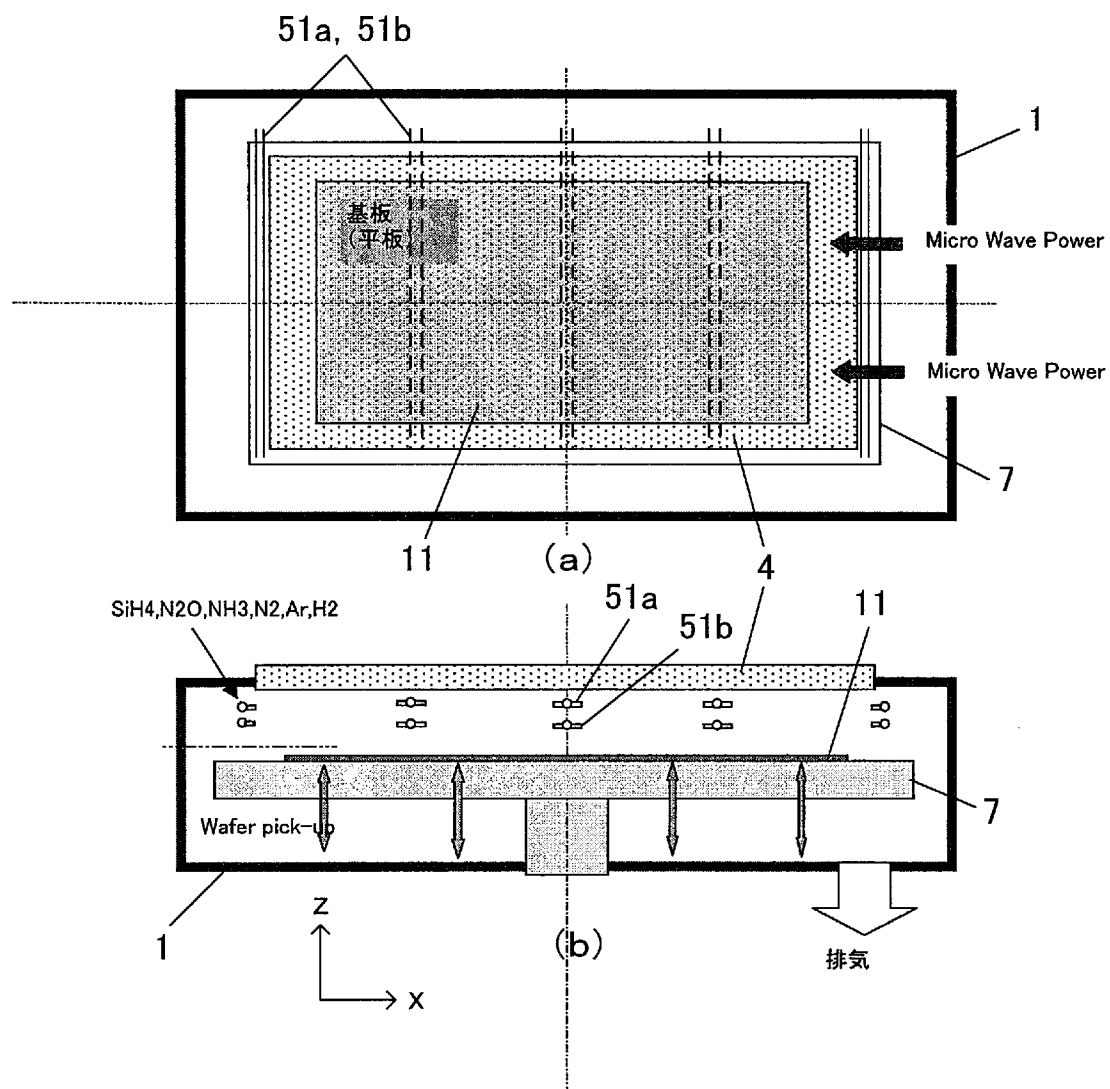
[図11]

【図11】



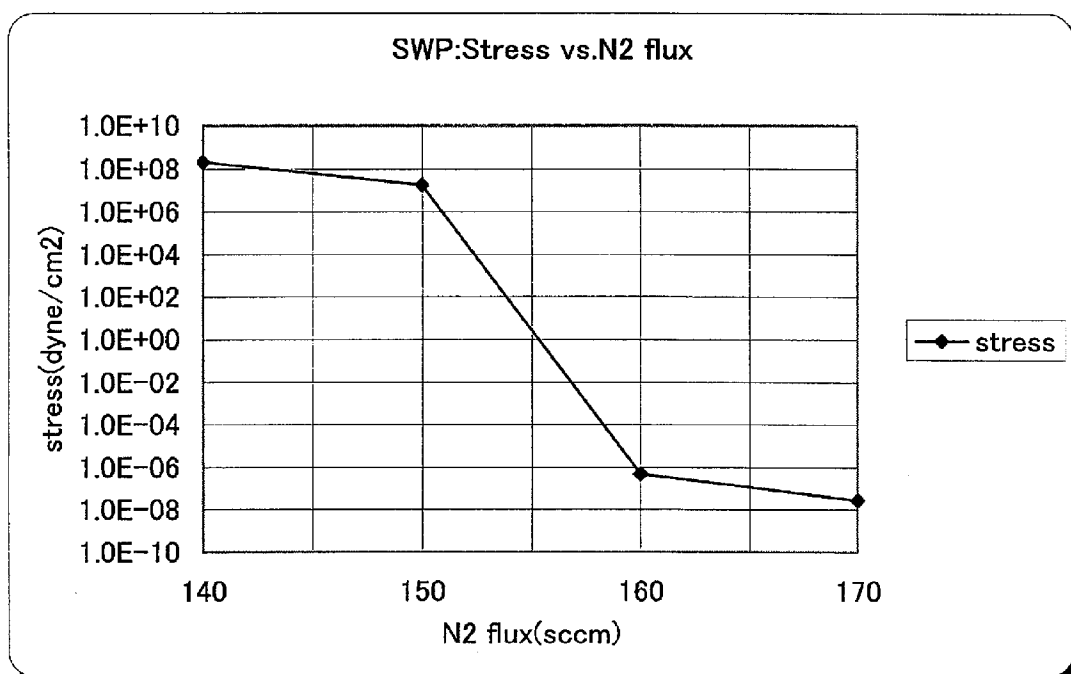
[図13]

【図13】



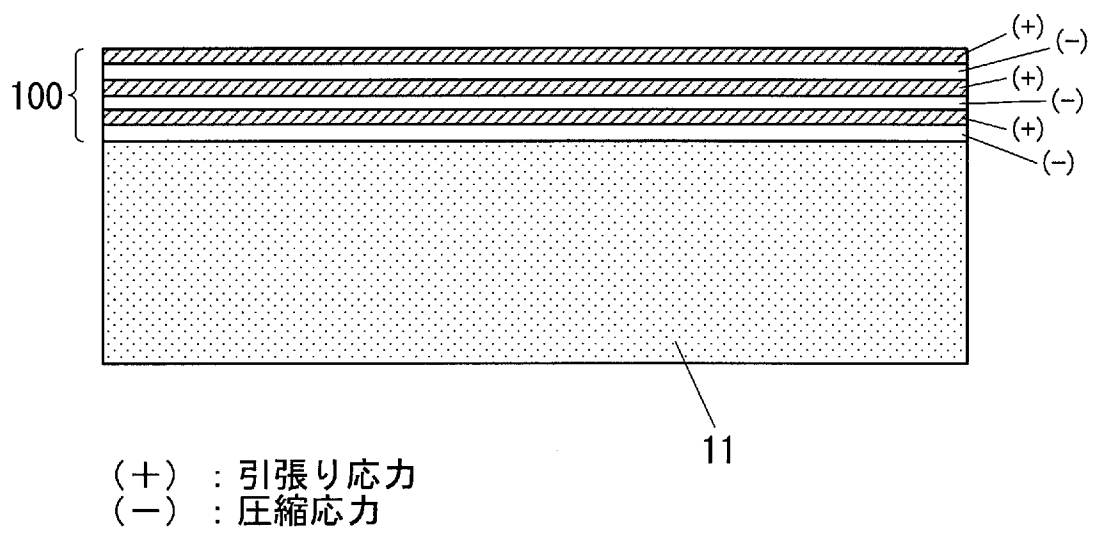
[図14]

【図14】



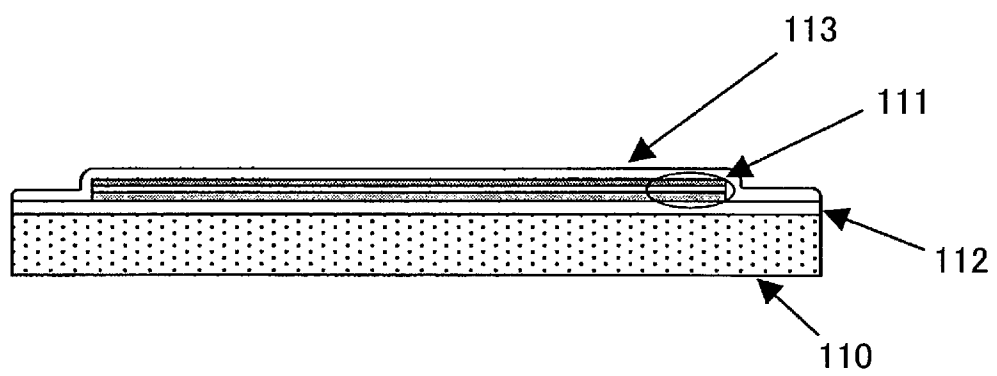
[図15]

【図 1 5】



[図16]

【図16】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/059083

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C16/511(2006.01) i, H01L21/318(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)

C23C16/00-16/56, H01L21/205-21/32

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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.
A	JP 2006-312778 A (Toyo Seikan Kaisha, Ltd.), 16 November, 2006 (16.11.06), Full text & US 2009/0011146 A1 & EP 1889947 A1 & WO 2006/109754 A1 & KR 10-2008-0000630 A & CN 101189360 A	1-8
A	JP 2008-153007 A (Nisshin Inc.), 03 July, 2008 (03.07.08), Full text (Family: none)	1-8
A	JP 2006-286883 A (Mitsui Engineering & Shipbuilding Co., Ltd.), 19 October, 2006 (19.10.06), Full text (Family: none)	1-8

☒ 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 July, 2009 (27.07.09)

Date of mailing of the international search report
11 August, 2009 (11.08.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/059083

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 2007-317499 A (Shimadzu Corp.), 06 December, 2007 (06.12.07), Full text (Family: none)	1-8

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, H01L21/318(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. C23C16/00-16/56, H01L21/205-21/32

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 0 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 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
A	JP 2006-312778 A (東洋製罐株式会社) 2006.11.16, 全文 & US 2009/0011146 A1 & EP 1889947 A1 & WO 2006/109754 A1 & KR 10-2008-0000630 A & CN 101189360 A	1-8
A	JP 2008-153007 A (株式会社ニッシン) 2008.07.03, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2006-286883 A (三井造船株式会社) 2006.10.19, 全文 (ファミリーなし)	1-8

☒ 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 7 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

1 1 . 0 8 . 2 0 0 9

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）

宮澤 尚之

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

4 G

9 2 7 8

C (続き) . 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
A	JP 2007-317499 A (株式会社島津製作所) 2007.12.06, 全文 (ファミリーなし)	1-8