

(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1月12日(12.01.2012)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2012/005228 A1

- (51) 国際特許分類:  
H05H 1/00 (2006.01) C23C 14/28 (2006.01)  
C23C 14/06 (2006.01) H01L 21/203 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/065316
- (22) 国際出願日: 2011年7月5日(05.07.2011)
- (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 2010-152658 2010年7月5日(05.07.2010) JP  
特願 2010-287599 2010年12月24日(24.12.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 学校法人同志社(THE DOSHISHA) [JP/JP]; 〒6028580 京都府京都市上京区今出川通烏丸東入玄武町601番地 Kyoto (JP). アリオス株式会社(ARIOS INC.) [JP/JP]; 〒1960021 東京都昭島市武蔵野3丁目2番20号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 大鉢 忠(OHACHI Tadashi) [JP/JP]; 〒6100394 京都府京田辺市多々羅都谷1-3 同志社大学内 Kyoto

(JP). 和田 元(WADA Motoi) [JP/JP]; 〒6100394 京都府京田辺市多々羅都谷1-3 同志社大学内 Kyoto (JP). 有屋田 修(ARIYADA Osamu) [JP/JP]; 〒1960021 東京都昭島市武蔵野3丁目2番20号 アリオス株式会社内 Tokyo (JP). 山邊 信彦(YAMABE Nobuhiko) [JP/JP]; 〒6100394 京都府京田辺市多々羅都谷1-3 同志社大学内 Kyoto (JP).

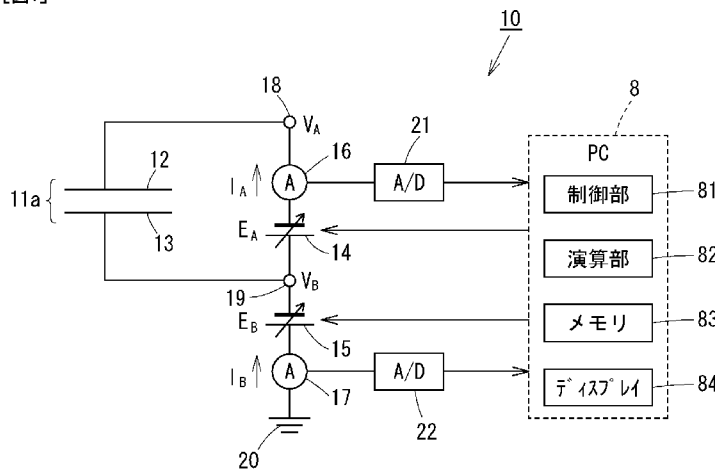
- (74) 代理人: 杉本 勝徳(SUGIMOTO Katsunori); 〒5430051 大阪府大阪市天王寺区四天王寺1丁目13番9号 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, 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, RO, RS, RU, 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.

[続葉有]

(54) Title: ATOMIC FLUX MEASUREMENT DEVICE

(54) 発明の名称: 原子フラックス測定装置

[図1]



- 81 CONTROL UNIT
- 82 CALCULATION UNIT
- 83 MEMORY
- 84 DISPLAY

(57) Abstract: Disclosed is a low-cost compact atomic flux measurement device for measuring flux of dissociated atoms generated by discharge, said flux being emitted from a plasma generation cell into a container. The disclosed atomic flux measurement device is configured with opposing electrodes configured by the pair of a first and a second sheet electrode separated by a prescribed interval and arranged roughly in parallel, a DC power source having two aims, one aim being to maintain the first sheet electrode at a negative potential and cause atoms attached to the inner surface of said sheet electrode to self-ionize, the other aim being to apply a DC voltage in order to create a current between the first and second sheet electrodes, and a DC ammeter which measures the current of the electrons emitted from the dissociated atoms due to self-ionization which are attached to the inner surface of the first sheet electrode.

(57) 要約: プラズマ発生セルから容器内へ放出される、放電により発生する解離原子のフラックス量を測定するための、安価で小型の原子フラックス測定装置を提供する。本

発明の原子フラックス測定装置は、所定の間隔を隔てて略平行に配置された第1および第2の一对のシート状電極で構成された対向電極体と、前記第1のシート状電極を負電位に保ち、そのシート状電極の内側表面に付着した原子を自己電離させる目的と、前記第1および第2のシート状電極の間に電流を流すために直流電圧を印加する目的との2つの目的を持つ直流電源と、前記第1のシート状電極の内側表面に付着した解離原子から自己電離によって放出された電子によって流れる電流を測定する直流電流計とで構成されたものである。

WO 2012/005228 A1



(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, 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 (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), 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))

## 明 細 書

発明の名称：原子フラックス測定装置

### 技術分野

[0001] 本発明は、プラズマ発生セルから成長室内に放出される解離窒素原子のフラックス量を測定する原子フラックス測定装置に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、青色発光ダイオード等の電子デバイス用として、GaN、InGaN、InN、InAlN等のIII族窒素化合物膜を基板上に形成した素子が、多く製造されるに至っている。

[0003] 上記素子の基板にはサファイヤを用いる場合が多いが、安価かつ大量に供給可能な基板として、単結晶シリコンの基板を用いることが検討されている。シリコン基板は、サファイヤ基板に比較して熱伝導率が高く高出力に対応できる利点もある。

[0004] シリコン基板上にIII族窒素化合物膜を形成する際には、格子欠陥をなくすために基板の上にバッファ層を形成する必要がある。発明者等は、先に、シリコン基板とIII族窒素化合物膜との間にSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>とAlNの二層のバッファ層を形成することを提案した（特許文献1参照）。

[0005] 図17～図19を参照して、Si基板とIII族窒素化合物膜との間に二層のバッファ層を形成する方法について簡単に説明する。図17は、シリコン基板上にバッファ層を形成する際に用いるMBE（Molecular Beam Epitaxy）成膜装置の概略構成を示した図である。

[0006] MBE成膜装置1は、収納容器である真空チャンバ3内に設置されたRF（Radio Frequency）励起セル4および金属分子線セル5、ならびに真空チャンバ3外に配置されたRFマッチングボックス6、RF電源7ならびにパーソナルコンピュータ（以降、「PC」という）8で構成されている。真空チャンバ3内の基板ホルダー31の近傍には、原子フラックス測定装置10の対向電極体11が設置され、真空チャンバ3外には、原子フラックス測定装

置 10 の本体が配置され、この本体はケーブルにより PC 8 と接続されている。

[0007] 真空チャンバ 3 内は図示しないターボ真空ポンプを用いて  $10^{-4} \sim 10^{-8}$  Pa の高真空に保持されている。清浄化処理済のシリコン基板 2 は基板ホルダー 31 に固定され、図示しないヒータにより所定の温度に加熱される。

[0008] 図示しないが、真空チャンバ 3 の側壁面にはシュラウドが設けられている。シュラウドの内部は液体窒素で満たされており、真空チャンバ 3 内の気体分子は側壁と衝突した際に壁面に吸着され、高い真空度を維持することができる。

[0009] 真空チャンバ 3 の壁に RF 励起セル 4 と金属分子線セル 5 が配置され、基板ホルダー 31 に保持されたシリコン基板 2 に向けて窒素原子や Ga などの金属分子を放出する。図 18 に、窒素ガスのプラズマを発生させる RE 励起セル 4 の詳細な構造を示す。ガスポート 45 を介して窒素ガスボンベ（図示せず）から供給された窒素ガスは、中空の坩堝 41 の放電室 42 内に供給される。窒素ガスの供給量は流量制御器 46 によって調整する。坩堝 41 の外周には同軸状に水冷パイプを兼用した励起コイル 43 が巻回され、冷却水 W を循環させることにより坩堝 41 と RF 励起セル 4 を冷却する。

[0010] 励起コイル 43 に、RF マッチングボックス 6 の端子 63 を介して RF 電源 7 から高周波電力が供給されると、放電室 42 内の窒素ガスが励起されてプラズマ状態となり、出口部に設けられたオリフィス 44 から窒素の活性種 F が超音速ジェットとなって放出される。

[0011] 金属分子線セル 5 は、坩堝に装入された Ga 等の固体金属材料をヒータで溶融し、出口部分に装着されたシャッター 9 を開閉して、蒸発した原子を基板 2 に向けて放出する。金属分子線セル 5 は、図では 1 つしか記載されていないが、真空チャンバ 3 には、通常、使用する金属分子の数に応じて複数の金属分子線セル 5 が配置されている。

[0012] RF マッチングボックス 6 は RF 電源 7 から RF 励起セル 4 に印加される高周波電力が放電室 42 にスムーズに供給されるように、RF 電源 7 と放電

室4 2内のプラズマとのインピーダンス整合を図るもので、自動リアクタンス調整回路6 1と可変リアクタンス回路6 2で構成されている。

[0013] 上述のMBE成膜装置1では、RF励起セル4を2つの放電モードで作動できる。第1の放電モードは「HB放電モード」といい、励起コイル4 3に比較的大きな高周波電力（例えば5 0 0 W）を投入して放電室4 2内の窒素ガスを励起することにより、高輝度（High Brightness）の窒素プラズマを得る。HB放電モードでは、図1 9のスペクトル線図に示すように、窒素分子 $N_2$ が解離して生成される基底原子Nと励起原子 $N^*$ が混じった解離窒素原子のフラックス（ $N + N^*$ ）、ならびに励起窒素分子 $N_2^*$ 、窒素分子イオン $N_2^+$ および電子の放出が確認された。

[0014] 第2の放電モードは「LB放電モード」といい、励起コイル4 3に比較的小さな高周波電力（例えば1 2 0 W）を投入して放電室4 2内の窒素ガスを励起することにより、低輝度（Low Brightness）の窒素プラズマを得る。LB放電モードでは、RF励起セル4から放出されるプラズマには解離窒素原子のフラックス（ $N + N^*$ ）が全く含まれず、励起窒素分子 $N_2^*$ 、窒素分子イオン $N_2^+$ および電子の放出が確認された。

[0015] 発明者等は種々の実験を通して、HB放電モードで生成されるプラズマの特性について鋭意研究した。その結果、HB放電モードのプラズマに含まれる励起原子 $N^*$ および基底原子Nは、熱力学的に寿命が比較的長い（ミリ秒オーダー）、いわゆる準安定原子であることを見出した。その一方で、イオン $N_2^+$ および電子は真空チャンバ内で再結合により早々に消滅する特性を有する。また、HB放電モードのプラズマに含まれる励起分子 $N_2^*$ 、励起原子 $N^*$ および基底原子Nは、固相界面、たとえば基板表面とか金属板表面に付着し易いとの知見を得た。

[0016] シリコン基板の上にGa NやAl Ga Nの結晶層を成長させる際には、RF励起セル4から放出された高エネルギーの励起原子 $N^*$ や基底原子Nを基板2に直接照射することが好ましい。以降、このような照射方法を「直接照射」という。これに対し、シリコン基板の表面にバッファ層を形成するには

、低エネルギーの励起原子 $N^*$ や基底原子 $N$ を適量だけ基板に間接的に照射することが好ましい。そのためバッファ層を形成する際には、図17に示すように、RF励起セル4から放出されるHB放電モードのプラズマを、真空チャンバ3内に設けた反射板32、更にはRF励起セル4のシャッターやシェラウドで少なくとも1回衝突または反射させてエネルギーを消耗させてから基板2の表面に入射させる。以降、このような照射方法を「間接照射」という。

[0017] 次に、上述のMBE成膜装置1を用いて、シリコン基板とIII族窒素化合物膜との間に $Si_3N_4$ とAlNの二層のバッファ層を形成する工程について簡単に説明する。シリコン基板2上に $Si_3N_4$ バッファ層を形成する工程の前に、基板の表面を清浄化する処理を行うが、この処理は周知であるため、説明を省略する。

[0018] (1) 真空チャンバ3内の基板ホルダー31に、清浄化処理済のシリコン基板2を固定すると共に、ヒータにより基板2を所定温度まで加熱する。

(2) RF励起セル4の励起コイル43に、例えば周波数13.56MHzの高周波電力500Wを投入して窒素ガスをHB放電モードで放電させる。HB放電モードにより生成した解離窒素原子フラックスを基板上に間接照射して、表面界面反応により $\beta-Si_3N_4$ 単結晶膜をエピタキシャル成長させる。

(3)  $Si_3N_4$ 単結晶膜上にAl分子線セルより数原子層分のAl原子フラックスを照射して、表面界面反応によりAlN単結晶膜をエピタキシャル成長させる。

(4) AlN単結晶膜上に、HB放電モードにより生成した解離窒素原子フラックスおよび励起窒素分子フラックスを直接照射するとともに、Al分子線セルよりAl原子フラックスを照射して、AlNエピタキシャル層を形成する。

[0019] 上述の各工程を経て二層のバッファ層が形成されたシリコン基板の上にGaNやAlGaNの結晶を成長させると、格子欠陥の少ない膜を形成できる

。

[0020] ところで、RF励起セル4を用いたMBE成膜装置1において成膜動作を制御するためには、基板2の表面に照射される解離窒素原子のフラックス量をモニターする必要がある。従来、窒素原子のフラックス量を測定する際にはラングミュア・プローブ法を用いていた。しかし、ラングミュア・プローブ法は、荷電粒子によって金属プローブに流れる電流を測定するものである。上述したように、RF励起セル4から放出される粒子の原子と励起分子は電氣的に中性であるため、ラングミュア・プローブ法を用いて窒素原子のフラックス量を測定した場合、正確な測定ができない恐れがある。

[0021] 発明者等は、先に、解離窒素原子のフラックス量を測定する装置を開発した（特許文献2参照）。この測定装置は、電氣的に中性な解離窒素原子がマイナス電位のプローブ電極に付着すると、自己電離により原子から電子が放出されて電流（以降、この電流を「原子電流」という）が流れる現象を利用したものである。プローブ電極が置かれた雰囲気中の原子フラックスの量に応じてプローブ電極に流れる原子電流の値が変わるため、その電流値を測定することによって原子フラックスの量を算定することができる。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0022] 特許文献1：特開2010-232496号公報

特許文献2：特開2009-146755号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0023] 上述したように、原子フラックス測定装置で測定する原子電流の値はプローブ電極が置かれた雰囲気中の原子フラックスの量に応じて変化する。このため、プローブ電極を基板2の近傍に設置すれば、基板2に照射される原子フラックスの量を、原子電流の値として算定することができる。

[0024] しかし、プローブ電極から出力される原子電流の値は小さく、原子電流の

値を大きくするために、プローブ電極の表面積を大きくすることが考えられるが、電極の表面積を大きくすれば測定装置が大型化し、真空チャンバ内に設置スペースを確保することが困難となる。

[0025] 本発明は上述の問題点に鑑みてなされたもので、プラズマ発生セルから放出される解離原子のフラックス量をモニターできる、安価で小型の原子フラックス測定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

[0026] 本発明にかかる原子フラックス測定装置は、気体の放電によりプラズマ発生セルから容器内に放出される解離原子のフラックス量を測定する原子フラックス測定装置であって、

互いに対向し、かつ所定の間隔を隔てて略平行に配置された第1および第2の一对のシート状電極で構成された対向電極体と、

前記第1のシート状電極の内側に付着した原子を自己電離させ、前記第1および第2のシート状電極の間に電流を流すための直流電圧を印加する第1の直流電源と、

前記第1および第2のシート状電極の間に、前記第1のシート状電極の内側に付着した原子の自己電離により流れる電流の値を測定する直流電流計と、を備えたことを特徴とする原子フラックス測定装置。

[0027] 本発明の原子フラックス測定装置において、前記第1の直流電源の起電力を $E_A$  ( $E_A$ は0以上の値)としたとき、前記第1のシート状電極の電位 $V_A$ は下記の式で与えられことが好ましい。

$$V_A = -E_A + V_B$$

ここで、 $V_B$ は前記第2のシート状電極と接地端子との間の電位であり、 $V_B$ は第2の直流電源によって0以下の値に設定される。

[0028] 前記第1のシート状電極は金属平板で作製され、前記第1および第2のシート状電極、もしくは前記第2のシート状電極は金属メッシュのシートで作製されていることが好ましい。前記対向電極体は、前記第1および第2のシート状電極が、絶縁性のスペーサを挟んで渦巻状に巻回されて構成されてい



てもよい。もしくは、前記対向電極体は、前記第1および第2のシート状電極は、それぞれ形状が略等しい平板状の複数枚の金属メッシュシートで構成され、前記対向電極体は、前記第1および第2のシート状電極が所定の間隔を隔てて交互に重ね合わされるように配置されたものでもよい。

[0029] 前記対向電極体は、原子フラックスの入射側に金属メッシュシートで作製された第3のシート状電極が配置され、この第3のシート状電極の電位は前記第2のシート状電極と同電位に設定されていることが好ましい。もしくは前記対向電極体の原子フラックスの入射側とは反対側で前記第1のシート状電極の外側に、前記第1のシート状電極と所定の間隔を隔てて1枚の第4のシート状電極が配置され、この第4のシート状電極は前記第1のシート状電極に接続されていることが好ましい。

[0030] 本発明の原子フラックス測定装置は、前記直流電流計で測定された原子電流の値をデジタルデータに変換するA/D変換器と、前記A/D変換器から出力されたデジタルデータを格納するメモリと、前記メモリに格納されたデジタルデータを表示するディスプレイと、前記メモリへのデータの書き込みと読み出し、および前記ディスプレイの表示動作を制御する制御部と、を更に備えることが好ましい。

[0031] 本発明の原子フラックス測定装置は、前記直流電流計で測定した原子電流の値に基づいてフラックス量を算出する演算部を更に備え、この演算部は、前記メモリにあらかじめ格納された、原子電流の値と、この原子電流の値に対応するフラックス量との関係を示すテーブルを読み出し、前記直流電流計で測定した原子電流の値を、前記メモリに格納された原子電流の値と照合して、その直流電流値に対応するフラックス量を算定するものであることが好ましい。

## 発明の効果

[0032] 本発明の原子フラックス測定装置は、一对のシート状電極間に流れる原子電流の値によってRF励起セルから放出された解離原子のフラックス量を測定するものであり、一方の電極に適当な負のバイアス電圧を印加することに

より、原子電流測定の高感度を高めることができる。結果として、比較的安価な電流計を用いて原子電流を測定できるため、測定装置のコストを低減できる。

[0033] また、シート状電極に金属メッシュのシートを使用すると共にこのシートを巻回もしくは積層することによって、対向電極体の容積を増やすことなく電極の表面積を拡大できるため、小型で測定感度の良い原子フラックス測定装置を実現できる。

### 図面の簡単な説明

[0034] [図1]図1は、本発明の実施の形態1にかかる原子フラックス測定装置の基本的な構成を示す図である。

[図2]図2は、実施の形態1における対向電極体の具体的な構成の一例を示す図である。

[図3]図3は、原子フラックスモニターの原理を説明する図である。

[図4]図4は、実施の形態1の原子フラックス測定装置の測定結果に基づいて作成した電圧-電流特性のグラフである。

[図5]図5は、実施の形態1の原子フラックス測定装置の測定結果に基づいて作成した電圧-電流特性のグラフである。

[図6]図6は、実施の形態1の原子フラックス測定装置の測定結果に基づいて作成した電圧-電流特性のグラフである。

[図7]図7は、実施の形態1の原子フラックス測定装置の測定結果に基づいて作成した電圧-電流特性のグラフである。

[図8]図8は、実施の形態1の原子フラックス測定装置の測定結果に基づいて作成した電圧-電流特性のグラフである。

[図9]図9は、実施の形態1の原子フラックス測定装置の測定結果に基づいて作成した電圧-電流特性のグラフである。

[図10]図10は、本発明の実施の形態2にかかる原子フラックス測定装置の基本的な構成を示す図である。

[図11]図11は、実施の形態2における対向電極体の具体的な構成の一例を

示す図である。

[図12]図12は、本発明の実施の形態3にかかる原子フラックス測定装置の基本的な構成を示す図である。

[図13]図13は、実施の形態3における対向電極体の具体的な構成の一例を示す斜視図である。

[図14]図14は、実施の形態3における対向電極体の回路を模式的に示した図である。

[図15]図15は、本発明の実施の形態4にかかる原子フラックス測定装置の基本的な構成を示す図である。

[図16]図16は、実施の形態4における対向電極体の回路を模式的に示した図である。

[図17]図17は、MBE製膜装置の概略構成を示す図である。

[図18]図18は、図17のRF励起セル4の断面図である。

[図19]図19は、RF励起セル4から放出される解離窒素原子フラックスのスペクトルを示す図である。

### 発明を実施するための形態

[0035] 以下、本発明にかかる原子フラックス測定装置の好適な実施の形態について、図面を参照して説明する。

[0036] (実施の形態1)

#### <測定装置の構成>

図1に、本発明の実施の形態1にかかる原子フラックス測定装置の基本的な構成を示す。原子フラックス測定装置1は、RF励起セル4から放出された解離窒素原子により生じる原子電流の値を測定する対向電極体11a、第1および第2の直流電源14および15、第1および第2の直流電流計16および17、第1および第2のA/D変換器21および22、ならびにパーソナルコンピュータ8で構成されている。

[0037] 対向電極体11aは、所定の間隔を隔てて略平行に配置された第1および第2のシート状電極12および13を含み、第1のシート状電極12は第1

の端子 18 に接続され、第 2 のシート状電極 13 は第 2 の端子 19 に接続されている。端子 18 と 19 の間には、第 1 の直流電源 14 と第 1 の直流電流計 16 が直列に接続されている。また端子 19 と接地端子（すなわち基準電位の端子）20 の間には、第 2 の直流電源 15 と第 2 の直流電流計 17 が直列に接続されている。

[0038] <対向電極体の具体的構成>

図 2 に、対向電極体 11 a の具体的な構成の一例を示す。シート状電極 12 および 13 は、例えば高沸点のステンレス製の矩形の鋼板で作製され、その 4 隅に孔が形成されている。一对のシート状電極 12 および 13 は、絶縁性のスペーサ 23 を介して所定の間隔を隔てて互いに対向するように配置される。スペーサ 23 は、ボルト 24 を 4 隅に設けた孔に挿入することにより、ナット 25 およびワッシャ 26 を用いてシート状電極 12 および 13 に固定される。

[0039] 第 1 のシート状電極 12 側のナット 25 の一つにはワイヤ 27 の一方の端が接続され、第 2 のシート状電極 13 側のナット 25 の一つにはワイヤ 28 の一方の端が接続されている。ワイヤ 27 の他方の端は第 1 の端子 18 に接続され、ワイヤ 28 の他方の端は第 2 の端子 19 に接続されている。ワイヤ 27 および 28 の外周面はアルミナ絶縁管 29 によって覆われている。

[0040] 本実施の形態では、シート状電極 12 および 13 として、板厚が 0.5 mm、面積が 180 mm (L) × 50 mm (W) の矩形のステンレス鋼 (SUS) の平板を用いた。またスペーサ 23 として長さ 6 mm のアルミナ套管を用いた。また図 1 に示す第 1 および第 2 の直流電流計 16、17 として、米国ケースレー社 (KEITHLEY) 製 6487 型ピコアンメータ (Pico ammeter) を用いた。第 1 の直流電源 14 には市販のバッテリー (蓄電器) を、第 2 の直流電源 15 には電子式直流電源を用いた。

[0041] また本実施の形態では、RF 励起セル 4 として、アリオス株式会社 (日本国東京) 製の I R F S - 5 0 1 R F 励起窒素源 (商品名) を使用し、これを V . G . Semicon 社 (英国) 製 V G 8 0 H - M B E 製膜装置のセルポートに組み込

んだ。IRFS-501 RF励起窒素源は、アリオス株式会社によりRFマッチングボックス (RF Matching Box) 6およびRF電源7を1セットとしてIRFC-504の型式で市販されている。

[0042] <フラックス量測定の原理>

原子フラックス測定装置1の動作を説明する前に、図1および図3を参照して、原子フラックスの量を測定する原理について説明する。

[0043] 前述したように、HB放電モードのプラズマに含まれる窒素の励起分子 $N_2^*$ 、励起原子 $N^*$ および基底原子 $N$ は、固相界面、たとえば基板表面とか金属板表面に付着し易い性質がある。従って、RF励起セル4から放出された解離窒素原子のフラックスが存在する空間中对向電極体11aを設置すると、図3(a)に示すように、シート状電極12および13の内側表面に窒素分子 $N_2^*$ 、励起原子 $N^*$ および基底原子 $N$ が、間接照射と称するごとく、その局所空間の熱平衡蒸気圧に対応した密度で付着する。

[0044] 解離窒素原子が付着したシート状電極12および13のうち一方の電極12に適当な負のバイアス電圧を印加すると、電極表面に付着した粒子のうち励起原子 $N^*$ および基底原子 $N$ が自己電離し、図3(b)に示すように、負のバイアス電圧を印加したシート状電極12から電子 $e^-$ が放出され、電位のより高いシート状電極13に到達する。その結果、一对のシート状電極12、13間に自己電離した電子による原子電流が流れる。

[0045] 図1の回路において、端子18の電位(=第1のシート状電極12の電位) $V_A$ は第1の直流電源14の起電力 $E_A$ に対応したものである。その一方、端子19の電位(=第2のシート状電極13の電位) $V_B$ は第2の直流電源15の起電圧 $E_B$ に対応したものであり、負の電位 $-E_B$ ( $E_B \geq 0$ )に設定される。すなわち、第1のシート状電極12の電位 $V_A$ は、

$$V_A = -E_A + V_B < 0$$

に設定される。なお、第2の直流電源15を省略する、すなわち $E_B = 0$ とすることもできる。

[0046] シート状電極12に印加される負の電位 $V_A$ ( $= -E_A + V_B$ )によってシート

状電極 1 2 の内側表面に付着した解離窒素原子が自己電離し、解離窒素原子の数（密度）に応じた原子電流  $I_A$  がシート状電極 1 2、1 3 間に流れて、第 1 の直流電流計 1 6 によりその値が測定される。

[0047] 一般に、原子電流  $I_A$  は以下の式（1）で表される。

$$I_A = -\gamma S F_N V_A + I_0 \quad \text{--- (1)}$$

ここで、 $\gamma$  は電極表面の自己電離係数、 $S$  は有効電極面積、 $F_N$  は電極表面の解離窒素原子のフラックス量、 $I_0$  は電位 0 において流れる電流である。また  $-$  の符号は、負電位の電極からの電子放出電流であることを示している。

式（1）に示すように、解離窒素原子のフラックス量は原子電流  $I_A$  と直線関係にあることから、原子電流  $I_A$  を測定することによって、原子フラックスの量を間接的に測定できる。

[0048] 前述の図 1 7 に示したように、対向電極体 1 1 a は MBE 成膜装置 1 の真空チャンバ 3 内に設置される。MBE 製膜装置 1 の RF 励起セル 4 から放出される HB 放電モードのプラズマ、すなわち、励起分子  $N_2^*$  や、解離窒素原子（励起原子  $N^*$  および基底原子  $N$ ）を含む活性種の流れが、真空チャンバ 3 内のシュラウドや反射板 3 2 等で衝突および反射を繰り返した後、対向電極体 1 1 a の第 1 のシート状電極 1 2 と第 2 のシート状電極 1 3 によって画定される空間部に、四方の開口部から進入する。

[0049] 図 3（a）に示したように、対向電極体 1 1 a の空間部に進入した解離窒素原子は、空間部の熱平衡蒸気圧に応じた密度分布をもって、一对のシート状電極 1 2、1 3 の内側表面に付着する。前述したように、第 1 の直流電流計 1 6 により測定される原子電流  $I_A$  は、対向電極体 1 1 a を設置した局所空間における解離窒素原子の密度分布、すなわちフラックス量に対応している。従って、対向電極体 1 1 a に流れる原子電流の値を測定することによって、原子フラックスの量を算定できる。

[0050] <測定結果>

上述の原子フラックス測定装置 1 を用いて電流－電圧特性を測定した結果を図 4～図 6 に示す。図 4 は、第 2 の端子 1 8 の電位  $V_B = 0$  としたときの、

第1のシート状電極12と第2のシート状電極13の間に印加される電位差 ( $V_A - V_B = -E_A$ ) [横軸] と、第1の直流電流計16により測定される原子電流  $I_A$  [縦軸] との関係を示したものである。

- [0051] 図4の測定結果において、原子電流  $I_A$  が検出されるのは、第1のシート状電極12に印加される電位  $V_A$  ( $= -E_A + V_B$ ) の値が負の場合に限る。  $V_B = 0$  に設定されているため、電位差 ( $V_A - V_B$ ) の負の部分が原子電流である。電位  $V_A$  の絶対値が大きくなるにしたがって原子電流  $I_A$  が直線的に増大しているが、電流の増加に対する変化は少ない。
- [0052] 図4において、電位差 ( $V_A - V_B = -E_A$ ) が正のとき、対向電極体11aの周囲の原子フラックス中に含まれる電子による電流が第1の直流電流計16に流れるが、これは原子電流とは無関係である。
- [0053] 図5に、第2の端子19の電位  $V_B$  を、0、-50V、-100V、-150Vと変化させ、その値を一定に保つと共に、第1のシート状電極12と第2のシート状電極13との間に印加される電位差 ( $V_A - V_B = -E_A$ ) [横軸] を変化させたときの原子電流  $I_A$  [縦軸] の変化を示す。グラフの右上に示したように、電位  $V_B$  の値によって測定値を示す記号を変えている。
- [0054] 図5に示す4つの測定結果 ( $V_B = 0$ 、-50V、-100V、-150V) におけるそれぞれの直線部分が互いに平行でなく、電位差 ( $V_A - V_B = -E_A$ ) の絶対値が増大するにつれて傾きが増大している。第1のシート状電極12と第2のシート状電極13との間に印加される電位差 ( $V_A - V_B = -E_A$ ) を一定にしてグラフを書き直すと、原子電流  $I_A$  は、第1の直流電源13の電位  $V_A$  の大きさに依存してほぼ直線的に変化することが分かる。
- [0055] 図6に、第1のシート状電極12と第2のシート状電極13との間に印加される電位差 ( $V_A - V_B = -E_A$ ) を-108Vに固定し、第2の端子19の電位  $V_B$  を最大-1000Vまで変化させたときの電流-電圧特性の測定結果を示す。この測定結果から、原子電流  $I_A$  は第1の端子18の電位  $V_A$  の上昇 (絶対値の減少) に応じて直線的に減少することが分かる。
- [0056] 図4～図6に示す3つの測定結果から、RF励起セル4から基板2の表面

に間接照射された解離窒素原子（NおよびN\*）、すなわち、RF励起セル4から放出された後、真空チャンバ3のシュラウド等で衝突および反射を繰り返した後に基板2の表面に照射された解離窒素原子であっても、フラックス量を十分測定できることが確認できた。なお、基板2に照射される解離窒素原子（NおよびN\*）のフラックス量は、RF励起セル4の作動条件、特にRF励起セル4の励起コイル43に投入される高周波電力、MBE製膜装置1の真空チャンバ3内の活性種の蒸気圧、真空チャンバ3のシュラウドの温度等に応じて変化する。

[0057] ところで、RF励起セル4から放出されたプラズマに荷電粒子、たとえば窒素分子イオン $N_2^+$ 、窒素原子イオン $N^+$ 、電子 $e^-$ 等が含まれているときには、第2のシート状電極13から接地端子20に向けて流れる電流 $I_B$ が第2の直流電流計17により測定される。前述したように、原子電流は第1のシート状電極12の内側表面に付着した中性の解離窒素原子の数に対応している。第2の直流電流計17が電流 $I_B$ を測定したとき、それは、プラズマ中に含まれる荷電粒子による電流に加えて、第2のシート状電極13の外部表面に付着した中性の解離窒素原子による原子電流が含まれることを意味している。このとき荷電粒子による電流は第1の直流電流計16で測定した電流 $I_A$ にも含まれ、フラックス量を測定する際の誤差となる。従って、第2の直流電流計17の電流 $I_B$ により原子電流に誤差があることを確認できる。

[0058] <測定装置の構成>

図1の説明に戻って、第1の直流電流計16により検出された電流 $I_A$ は、A/D変換器21によってデジタルデータに変換された後、PC8に取り込まれる。PC8は、前述した製膜制御回路85以外に、原子フラックス測定装置10の制御部81および演算部82としても機能する。これらの機能はメモリ83に格納されたソフトウェアを読み出してCPUで実行することにより実現される。PC8に取り込まれ、メモリ83に格納されたデジタルデータは、制御部81の制御に従ってディスプレイ84に表示される。作業者は、その場で原子電流の値を確認できる。



- [0059] 本実施の形態では、基板 2 に照射される原子フラックスの量を、対向電極体 1 1 a に流れる原子電流の値によってモニターしている。原子フラックスの量を直接確認したい場合には、原子電流の値をフラックスの量に変換する必要がある。その場合、同一の条件で測定した原子フラックスの量と原子電流の値に基づいて、原子電流の値を原子フラックスの量に変換するテーブルを用意し、それを予めメモリ 8 3 に格納しておく必要がある。演算部 8 2 がこのテーブルに基づいて、対向電極体 1 1 a で測定した電流値を原子フラックスの量に変換し、その値がディスプレイ 8 4 に表示されれば、その場で解離窒素原子 (N および N\*) のフラックス量を確認できる。
- [0060] 一方、前述の MBE 製膜装置 1 を用いて、基板 2 上に単結晶  $\text{Si}_3\text{N}_4$  バッファ層を生成した際のバッファ層の成長速度と、対向電極体 1 1 a で測定した原子電流の値との相関関係を示すグラフを作成する。作成したグラフのデータをテーブルとして製膜制御回路 8 5 (図 1 7 参照) のメモリに格納すれば、製膜制御回路 8 5 は、テーブルのデータを用いて、対向電極体 1 1 a で測定した原子電流の値に基づいて単結晶  $\text{Si}_3\text{N}_4$  バッファ層の成長速度を制御できる。
- [0061] 第 2 の直流電流計 1 7 により検出された電流値も、第 1 の直流電流計 1 6 と同様に、A/D 変換器 2 2 によってデジタルデータに変換された後、PC 8 に取り込まれる。なお制御部 8 1 は、上述の制御以外に、第 1 および第 2 の直流電源 1 4 および 1 5 の電圧の設定や、第 1 および第 2 の直流電流計 1 6 および 1 7 の ON/OFF の制御を行う。
- [0062] <原子フラックス測定の手順>
- 次に、本実施の形態にかかる原子フラックス測定装置 1 0 を用いて、基板 2 に照射される解離窒素原子のフラックス量を測定する際の手順を説明する。
- [0063] 前述の図 1 7 に示す MBE 製膜装置 1 のセルポートに RF 励起セル 4 を取り付ける一方、真空チャンバ 3 内の基板ホルダー 3 1 にシリコン基板 2 を固定し、このシリコン基板 2 上に単結晶  $\text{Si}_3\text{N}_4$  のバッファ層を成長させる。こ

の際、RF励起セル4に、500Wの高周波電力を投入してHB放電モードで作動させる。

[0064] 前述したように、シリコン基板2上に単結晶Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>バッファ層を成長させる際は、RF励起セル4から放出された解離窒素原子（基底原子Nおよび解離窒素原子N\*）のフラックスを基板2に間接照射することが好ましく、間接照射は以下のいずれかの方法により実現される。

[0065] 第1の方法は、RF励起セル4から放出される解離窒素原子のフラックスの進行方向を図示しないシャッターで閉じる方法である。この方法を採用すると、RF励起セル4のオリフィス44から放出される解離窒素原子は、シャッターや成長室（真空チャンバ）の内側の壁に衝突と反射を繰り返した後、シャッターの周縁部の隙間から漏れ出たエネルギーの小さなフラックスが基板2の表面に照射される。

[0066] 第2の方法は、上述のシャッターを開け、RF励起セル4から放出される解離窒素原子のフラックスを、真空チャンバ3内に設けられた反射板32やシュラウドに衝突や反射を繰り返してから、基板2に照射する方法である。

[0067] 原子フラックス測定装置10の対向電極体11は、基板ホルダー31に隣接した箇所で、かつRF励起セル4のオリフィス44と基板2の表面とを直線で結ぶ領域から外れた位置に設置される。上述したように、RF励起セル2から放出された解離窒素原子は、RF励起セル2の前方に設けられたシャッター（図示せず）、反射板32、シュラウド等で衝突および反射を繰り返した後、原子フラックス測定装置10の対向電極体11aの空間部に進入する。そして解離窒素原子は、この空間部における熱平衡蒸気圧に応じた密度をもってシート状電極12および13の表面に付着し、電極間に原子電流を発生させる。原子フラックス測定装置10で測定した原子電流は製膜制御回路85に送られ、バッファ層の厚みを制御するためのデータとして利用される。

[0068] 本実施の形態では、RF励起セル4を下記の条件下で作動させながら、原子フラックス測定装置10を用いて原子電流の値を測定した。そのときに第

1の直流電流計16で測定した原子電流 $I_A$ と第1のシート状電極12の電位 $V_A$ の関係を図7～図9に示す。

(1) RF励起セル4の放電コイル43への投入電力：500W

(2) RF励起セル4の放電室42に供給される窒素流量：1.38 sccm

(3) RF励起セル4内の圧力：約100Pa

(4) 真空チャンバ3の真空度： $4 \times 10^{23}$ Pa

[0069] 図7のグラフは、第2の端子19の電位 $V_B$ を、それぞれ、 $-175$  V、 $-75$  Vおよび $0$  Vに保持した状態で、第1の直流電源14の起電力 $E_A$ を $-108$  V～ $+108$  Vの範囲で変化させたときの、第1の端子の電位 $V_A$  ( $= -E_A + V_B$ ) と第1の直流電流計16により測定された原子電流 $I_A$ との関係を示す。

[0070] 原子電流 $I_A$ は、電位 $V_A$ の変化に応じて線形的に変化することが確認された。この結果から、原子電流 $I_A$ の測定値と、対向電極体11aの空間部に存在する解離窒素原子 ( $N^* + N$ ) のフラックス量との間には線形的な相関関係が存在することが確認された。

[0071] 図8のグラフは、4つの曲線を示している。○印の記号で表示した第1の曲線は、第1の直流電源14の起電力 $E_A$ を一定 ( $-108$  V) に保持して第2の端子19の電位 $V_B$ を $-800$  V～ $0$  Vに変化させたときの、第1の端子18の電位 $V_A$  ( $= -E_A + V_B$ ) と第1の直流電流計16により測定された原子電流 $I_A$ との関係を示す。

[0072] +印の記号で表示した第2の曲線は、第2の端子19の電位 $V_B$ を一定 ( $200$  V) に保持して、第1の直流電源16の起電力 $E_A$ を $-108$  V～ $+108$  Vに変化させたときの、第1の端子の電位 $V_A$ と第1の直流電流計16により測定された原子電流 $I_A$ との関係を示す。▲印の記号で表示した第3の曲線は、第2の端子19の電位 $V_B$ を一定 ( $0$  V) に保持して、第1の直流電源16の起電力 $E_A$ を $-108$  V～ $+108$  Vに変化させたときの、第1の端子の電位 $V_A$ と第1の直流電流計16により測定された原子電流 $I_A$ との関係を示す。

。

[0073] これらの測定結果から、原子電流  $I_A$  は、第 1 の直流電源 14 の起電力  $E_A$  の大きさに応じて線形的に変化することが確認された。なお、◇印の記号で表示した第 4 の曲線は、参考として示したもので、RF 励起セル 4 に電力を供給しないときの第 1 の端子の電位  $V_A$  と第 1 の直流電流計 16 により測定された電流  $I_A$  (すなわち暗電流) との関係を示す。

[0074] 図 9 のグラフは、一对のシート状電極 12、13 の間隔  $D$  が異なる (6 mm と 20 mm) 2 種類の対向電極体 11a を用いたときの、第 1 の端子の電位  $V_A$  と第 1 の直流電流計 16 により測定された原子電流  $I_A$  との関係を示したものである。○印の記号で表示した間隔  $D$  が大きい対向電極体は、●印の記号で表示した間隔  $D$  が小さい対向電極体より原子電流  $I_A$  の値が大きい。これは、間隔  $D$  が大きいほうが、対向電極体 11a の空間部に存在する解離窒素原子 ( $N^* + N$ ) のフラックス量が多いためと考えられる。

[0075] (実施の形態 2)

図 10 に、本発明の実施の形態 2 にかかる原子フラックス測定装置の基本的な構成を示す。図中、図 1 に示した実施の形態 1 の原子フラックス測定装置と同一の機能を備えた構成要素には、同一の符号を付して説明を省略する。図 10 では、電極の機能を説明するため RF 励起セル 4 を追加している。その一方、説明に用いない A/D 変換器 21、22 および PC 8 は省略している。

[0076] <測定装置の構成>

本実施の形態の原子フラックス測定装置は、対向電極体の構成を除いて、実施の形態 1 の原子フラックス測定装置と変わらない。本実施の形態における対向電極体 11b は、実施の形態 1 の対向電極体 11a のシート状電極 12 および 13 の代わりに、金属メッシュのシートで作製された 2 枚のシート状電極 (以降、これらを「メッシュ電極」という) 51 および 52 を使用している。

[0077] 以下に、シート状電極にメッシュ電極を用いる理由を説明する。実施の形

態1における対向電極体11aは、間接照射された解離窒素原子のフラックス量を測定する場合には支障がない。しかし、電極がシート状の金属で形成されているため、RF励起セル4から基板2に直接照射された解離窒素原子のフラックス量を測定する場合、電極の配置方向によって、対向電極体の空間部に入り込むフラックスの量が大幅に変動する。また大半の解離窒素原子はシート状電極の表面で反射して対向電極体の外に飛び去り、対向電極体11aの空間部まで入り込んで原子電流に寄与する解離窒素原子は極めて少ない。結果として、解離窒素原子のフラックス量を正確に測定することができない。

[0078] これに対し、シート状電極にメッシュ電極を用いた場合、RF励起セル4から照射された解離窒素原子のフラックスFはメッシュ電極の隙間を通過し、対向電極体11bの空間部に入り込むため空間部の熱平衡蒸気圧が高まる。この熱平衡蒸気圧に応じた密度をもって解離窒素原子が電極の表面に付着して、原子電流を生じさせる。

[0079] 実施の形態1と同様に、第1の直流電源14および第2の直流電源15により、第1のメッシュ電極51には負のバイアス電位 $V_A = -E_A + V_B$ が印加されている。メッシュ電極51と52の間には、メッシュ電極51の内側表面に付着した解離窒素原子( $N^* + N$ )の自己電離に基づく原子電流 $I_A$ が流れる。

[0080] このように対向電極体11bでは、RF励起セル4から放出された解離窒素原子( $N^* + N$ )は、間接照射によりメッシュ電極51および52の周辺開口部から入射するフラックスに限らず、RF励起セル4から直接照射され、メッシュ電極52の隙間を通過して対向電極体11bの空間部に送り込まれたフラックスの量を測定できる。

[0081] <対向電極体の具体的構成>

図11に、対向電極体11bの具体的な構成の一例を示す。対向電極体11bは、長さに差のある2枚の金属メッシュのシートを、互いに間隔をあけて対向させた状態で巻回したものである。このようにメッシュ電極が渦巻状

に巻回された対向電極体 11b を用いれば、対向電極体の容積を増大させることなくメッシュ電極 51 および 52 の表面積を拡大できる。結果として、メッシュ電極 51 の内面に付着するフラックスの量が増大する分、原子電流の値が大きくなり、電流測定の感度を高めてフラックス量の検出精度を高めることができる。

[0082] 本実施の形態では、メッシュ電極 51 に大きさが 140 mm (W) × 300 mm (L) で、#100 (100番) のステンレス鋼 (SUS404) の網を用い、メッシュ電極 52 に大きさが 140 mm (W) × 250 mm (L) で #100 (100番) のステンレス鋼 (SUS404) の網を用いた。そして、これらのメッシュ電極 51、52 を、絶縁性のスペーサである直径 6 mm の複数のアルミナ套管 53 を介し、間隔 (D) を 6 mm あけて対向させるとともに巻回した。

[0083] 図 11 (a)、(b) に示すように、セルシャッターのフランジ 33 にアルミ製の 3 本の支柱 54 が立設され、2 枚のメッシュ電極 51 および 52 は、3 本の支柱 54 で形成される空間部に、渦巻状に巻回した状態で挿入されている。各支柱 54 には絶縁用のアルミナ管 55 が挿入され、渦巻状のメッシュ電極 51 および 52 は、3 本の支柱 54 の外周に耐熱性絶縁材製の固定バンド 56 を巻付けて固定されている。さらにメッシュ電極 51 および 52 の最内側端部は絶縁性の固定具 57 により間隔 D を隔てて固定され、最外側端部は、それぞれ雲母製のシート状セパレータ 58 を介して電氣的に絶縁されている。メッシュ電極 51 および 52 はワイヤ 59 により、それぞれ端子 18 および 19 に接続されている。

[0084] 本実施の形態の対向電極体 11b は、メッシュ電極体 51 および 52 を渦巻状に形成することによって容積を増加させることなく電極の面積を増大させており、解離窒素原子のメッシュ電極への付着量を増大させることができる。結果として、原子電流の測定感度を高め、ひいては原子フラックス量の測定精度を高めることができる。

[0085] (実施の形態 3)

図12に、本発明の実施の形態3にかかる原子フラックス測定装置の基本的な構成を示す。図中、実施の形態1および2の原子フラックス測定装置と同一の機能を備えた構成要素には同一の符号を付して説明を省略する。図10と同様に図12では、電極の機能を説明するためRF励起セル4を追加している。その一方、説明に用いないA/D変換器21、22およびPC8は省略している。

[0086] <測定装置の構成>

本実施の形態の対向電極体11cは、実施の形態2の対向電極体11bと同様に、金属メッシュシートで作製された2枚のメッシュ電極71および72を使用している。一方、対向電極体11cは、実施の形態2の対向電極体11bと異なり、第2のメッシュ電極72の外側に一定の間隔を隔てて、金属メッシュシートで作製された第3のメッシュ電極73を配置している。

[0087] この第3のメッシュ電極73を適当な電位に保持、たとえばメッシュ電極72と同電位とすることにより、フラックスFに含まれる荷電粒子 $N_2^+$ 、 $e^-$ 等がメッシュ電極71および72に入射するのを、ある程度阻止することができる。すなわち、メッシュ電極73は、メッシュ電極71および72を含む閉回路に流れる原子電流に、雑音や誤差電流が混入するのを阻止するフィルタとして機能する。

[0088] なお、本発明の原子フラックス測定装置に必須の構成ではないが、図12に示すように、RF励起セル4のプラズマ放出口の周辺にエリミネータ電極対34を配置して、プラズマフラックスに含まれる荷電粒子を横方向に偏向させることにより、原子フラックス測定装置10に照射されるフラックスFに荷電粒子が含まれないようにすることができる。

[0089] エリミネータ電極対34は一对の対向する電磁石で構成されており、RF励起セル4から放出されるプラズマフラックスと交差する静磁界を発生させてプラズマフラックスに含まれる荷電粒子を横方向に偏向させる。

[0090] エリミネータ電極対34により、RF励起セル4から対向電極体11cに照射されるフラックスFには荷電粒子が含まれないため、原子フラックス測

定装置における原子電流の測定誤差を軽減できる。なお、図12において、直流電源35はスイッチ36によりエリミネータ電極対34に印加する電位の方向が変えられるようになっている。

[0091] <対向電極体の具体的構成>

図13に、本実施の形態にかかる対向電極体11cの具体的な構成の一例を示す。また図14に、図13の対向電極体11cの模式的な回路図を示す。図13に示す対向電極体11cは、図11に示した実施の形態2の対向電極体11bと2つの点で異なっている。以下、第1の相違点について説明する。

[0092] 対向電極体11bでは、広い面積の2枚のメッシュ電極51および52を巻回して対向電極体を構成している。これに対し対向電極体11cでは、平板状の複数のメッシュ電極71および72を、対向した状態で、かつ間隔をあけて交互に配置することによって対向電極体を構成している。

[0093] 対向電極体11cは、平板状の金属メッシュシートが櫛歯状に連結された第1のメッシュ電極71と、同様の構成の第2のメッシュ電極72とが、セラミック製の絶縁スペーサ74を介して、入れ違い状に組み合わされて構成されている。なお、絶縁スペーサ74は位置がずれないようにワイヤ75で締結されている。

[0094] RF励起セル4から放出される解離窒素原子のフラックスFは、周辺部からの間接照射に限らず、メッシュ電極72の前面からの直接照射によっても電極間に形成された空間部に入射され、この空間部に飛来した解離窒素原子(NおよびN\*)が第1のメッシュ電極71の内側表面に付着することによって両電極間に原子電流が流れる。

[0095] 対向電極体11bはメッシュ電極を巻回することによって対向電極体の小型化を図っていたが、対向電極体11cは、メッシュ電極を積層することによって対向電極体の小型化を図っている。多層のメッシュ電極71および72を用いることによって対向電極体の容積を増大することなく、メッシュ電極の面積を拡大して解離窒素原子の電極表面への付着量を増大させ、ひいて



は原子電流の検出感度を高めることによって、解離窒素原子フラックス量の測定精度を高めている。

[0096] 第2の相違点は、対向電極体の前方に櫛歯状の第3のメッシュ電極73を配置している点である。前述したようにメッシュ電極73は、メッシュ電極71および72を含む閉回路に流れる原子電流に、雑音や誤差電流が混入するのを阻止する機能を備えている。図14に示すように、対向電極体の前方から流入するフラックスFに含まれる荷電粒子 $N_2^+$ 、 $e^-$ 等は、完全ではないが、メッシュ電極73によって対向電極体内部への入射が阻止される。

[0097] なお、対向電極体11cの構成は図13に示したものに限定されない。図13に示した対向電極体では、スペーサ74を3列配置しているが、メッシュ電極間の絶縁性を維持できれば、専用の治具を用いて間隔を保持するようにしても良い。

[0098] (実施の形態4)

図15に本発明の実施の形態4にかかる原子フラックス測定装置の基本的な構成を示す。図中、実施の形態1～3の原子フラックス測定装置と同一の機能を備えた構成要素には同一の符号を付して説明を省略する。その一方、説明に用いないA/D変換器21、22およびPC8は省略している。

[0099] <測定装置の構成>

本実施の形態の原子フラックス測定装置は、対向電極体の構成を除いて、実施の形態1および2の原子フラックス測定装置と変わらない。本実施の形態における対向電極体11dは、電位 $V_A$ に保持される第1のシート状電極に、実施の形態1と同様のシート状電極91を用い、電位 $V_B$ に保持される第2のシート状電極に、実施の形態2と同様のメッシュ電極92を用いている。

[0100] 実施の形態2と同様に、原子フラックスが入力する側の第2のシート状電極92にメッシュ電極を用いることにより、RF励起セル4から照射された解離窒素原子のフラックスFがメッシュ電極の隙間を通過し、対向電極体11dの空間部に入り込むため、空間部の熱平衡蒸気圧が高まる。この熱平衡

蒸気圧に応じた密度をもって解離窒素原子が電極の表面に付着して原子電流を生じさせる。

[0101] 一方、電位  $V_A$  に保持される第 1 のシート状電極に実施の形態 1 と同様のシート状電極 9 1 を用いることにより、メッシュ電極 9 2 を通過して対向電極体 1 1 d の空間部に入り込んだ乖離窒素原子の大半はシート状電極 9 1 の表面に接触するため、実施の形態 2 の対向電極体 1 1 b に比較して原子電流の値が増大することが期待できる。

[0102] <対向電極体の具体的構成>

図 1 6 に、本実施の形態にかかる対向電極体 1 1 d の具体的構成における回路図を模式的に示す。図示しないが、対向電極体 1 1 d の具体的な構成は、図 1 3 に示した実施の形態 3 における対向電極体 1 1 c の構成とほとんど変わりがなく、第 1 のメッシュ電極 9 3 と第 2 のメッシュ電極 9 2 を交互に重ねて配置したものである。

[0103] 本実施の形態にかかる対向電極体 1 1 d は、電位  $V_A$  に保持される第 1 のシート状電極を、シート状電極 9 1 とメッシュ電極 9 3 とで構成している。具体的には、図 1 6 に示すように、実施の形態 3 の対向電極体 1 1 c の第 3 のメッシュ電極 7 3 を取り除き、その代わりに、原子フラックスの入射側とは反対側の位置に、所定の間隔を隔てて平板状のシート状電極 9 1 を配置している。なお、対向電極体 1 1 c の第 3 のメッシュ電極 7 3 については、そのまま残してもかまわない。

[0104] 上述したように、メッシュ電極 9 2 および 9 3 の隙間を通過した乖離窒素原子の大半がシート状電極 9 1 の表面に接触するため、実施の形態 3 の対向電極体 1 1 c に比較して、原子電流の値の増大が期待できる。

[0105] 以上説明したように、本発明の原子フラックス測定装置は、第 1 のシート状電極の電位をマイナスに保持し、さらにその値を低下させることにより、原子電流測定の感度を高めることができるため、比較的安価な電流計を用いて原子電流を測定でき、結果として測定装置の製造コストを低減できる。

[0106] また、シート状電極に金属メッシュのシートを使用すると共に、このシー

トを巻回もしくは積層することによって、対向電極体の容積を増やすことなく電極の表面積を拡大できるため、小型で測定感度の良い原子フラックス測定装置を実現できる。

[0107] なお、上述の各実施の形態では、原子フラックス測定装置10を用いて、RF励起セル4から放出される窒素活性種(NおよびN\*)のフラックス量をモニターする場合について説明したが、本発明の原子フラックス測定装置の用途は、これに限定されない。

[0108] RF励起セル4内に、水素ガスH<sub>2</sub>とか、酸素ガスO<sub>2</sub>を供給するとともに、RF励起セル4の励起コイル43に比較的大きい高周波電力を供給してHB放電モードで作動させ、RF励起セル4から解離水素原子(H\*およびH)や解離酸素原子(O\*およびO)のフラックスを放出させる。RF励起セル4から放出された後、真空チャンバ3のシュラウドや反射板32等に繰り返し衝突および反射した解離水素原子や解離酸素原子のフラックスを、例えば対向電極体11cに入射させ、原子フラックス測定装置10で原子電流を測定すれば、解離水素原子や解離酸素原子のフラックス量を算定することができる。

[0109] また本発明の原子フラックス測定装置は、MBE製膜装置の真空チャンバ3内において基板表面に製膜処理する場合に限らず、真空状態下のチャンバでエッチングとか酸化処理等の処理を行う場合にも適用できることは言うまでもない。

[0110] また、前記MBE製膜装置の窒素RF励起セル2のシャッターポート内部に、窒素RF励起セル4から窒素解離原子フラックスを直接照射されない位置、すなわち、間接照射位置に原子フラックス測定装置10を配置し、真空チャンバ3内の基板ホルダー31に固定したシリコン基板2に窒素RF励起セル4から窒素解離原子のフラックスを間接照射しながら、シリコン基板2の表面のSi原子と反応させる、いわゆる、表面界面反応による単結晶Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>バッファ層の成長過程を、原子フラックス測定装置10で測定した原子電流により観察したところ、窒素RF励起セル4から放出される窒素解離原子の

シュラウド（側壁部）への付着量が増大するにつれて窒素解離原子の基板2への照射量が低下し、したがって、単結晶 $\text{Si}_3\text{N}_4$ バッファ層の成長速度が低下したものと考えられる。

[0111] 窒素解離原子のシュラウドへの吸着増加による成長速度低下の不都合を解消するには、発明者等が先に提案した活性度制御式窒素化合物MBE成膜装置（特開2008-78200号公報参照）におけると同様、窒素RF励起セル4の放電モードを、LB放電モードとHB放電モードとを適当な時間間隔（デューティファクター）をもって交互に切り換え、LB放電モード期間においてHB放電モード期間に発生した窒素解離原子フラックスのうちシュラウドに吸着した原子を、後続のLB放電モード期間中にフラッシュすることにより冷却されたシュラウド表面での窒素解離原子の堆積を防止して、基板表面における単結晶 $\text{Si}_3\text{N}_4$ バッファ層の成長速度の低下を有効に防止することができる。

### 符号の説明

- [0112]
- 1 MBE製膜装置
  - 2 基板
  - 3 真空チャンバ
  - 4 RF励起セル
  - 5 金属分子線セル
  - 6 RFマッチングボックス
  - 7 RF電源
  - 8 PC
  - 9 シャッター
  - 10 原子フラックス測定装置
  - 11 a～11 d 対向電極体
  - 12、13、91、93 シート状電極
  - 14、15 直流電源
  - 16、17 直流電流計

- 18、19 端子
- 20 接地端子
- 21、22 A/D変換器
- 23 スペーサ
- 27、28、59、75 ワイヤ
- 29 アルミ絶縁管
- 31 基板ホルダー
- 32 反射板
- 51、52、71、72、73、92 メッシュ電極
- 53 アルミナ套管
- 54 支柱
- 55 アルミナ管
- 56 固定バンド
- 57 固定具
- 58 セパレータ
- 74 絶縁スペーサ
- 75 針金
- 81 制御部
- 82 演算部
- 83 メモリ
- 84 ディスプレイ

## 請求の範囲

- [請求項1] 気体の放電によりプラズマ発生セルから容器内に放出される解離原子のフラックス量を測定する原子フラックス測定装置であって、
- 互いに対向し、かつ所定の間隔を隔てて略平行に配置された第1および第2の一对のシート状電極で構成された対向電極体と、
- 前記第1のシート状電極の内側に付着した原子を自己電離させ、前記第1および第2のシート状電極の間に電流を流すための直流電圧を印加する第1の直流電源と、
- 前記第1および第2のシート状電極の間に、前記第1のシート状電極の内側に付着した原子の自己電離により流れる電流の値を測定する直流電流計と、を備えたことを特徴とする原子フラックス測定装置。
- [請求項2] 前記第1の直流電源の起電力を $E_A$  ( $E_A$ は0以上の値)としたとき、前記第1のシート状電極の電位 $V_A$ は下記の式で与えられことを特徴とする、請求項1に記載の原子フラックス測定装置。
- $$V_A = -E_A + V_B$$
- ここで、 $V_B$ は前記第2のシート状電極と接地端子との間の電位であり、 $V_B$ は第2の直流電源によって0以下の値に設定される。
- [請求項3] 前記第1および第2のシート状電極は、金属メッシュのシートで作製されていることを特徴とする、請求項1に記載の原子フラックス測定装置。
- [請求項4] 前記第1のシート状電極は金属平板で作製され、前記第2のシート状電極は金属メッシュのシートで作製されていることを特徴とする、請求項1に記載の原子フラックス測定装置。
- [請求項5] 前記対向電極体は、前記第1および第2のシート状電極が、絶縁性のスペーサを挟んで渦巻状に巻回されて構成されていることを特徴とする、請求項3に記載の原子フラックス測定装置。
- [請求項6] 前記第1および第2のシート状電極は、それぞれ形状が略等しい平板状の複数枚の金属メッシュシートで構成され、

前記対向電極体は、前記第1および第2のシート状電極が所定の間隔を隔てて交互に重ね合わされるように配置されたものであることを特徴とする、請求項3に記載の原子フラックス測定装置。

[請求項7] 前記対向電極体は、原子フラックスの入射側に金属メッシュシートで作製された第3のシート状電極が配置され、この第3のシート状電極の電位は前記第2のシート状電極と同電位に設定されることを特徴とする、請求項3に記載の原子フラックス測定装置。

[請求項8] 前記対向電極体の原子フラックスの入射側とは反対側で前記第1のシート状電極の外側に、前記第1のシート状電極と所定の間隔を隔てて1枚の第4のシート状電極が配置され、この第4のシート状電極は前記第1のシート状電極に接続されていることを特徴とする、請求項3に記載の原子フラックス測定装置。

[請求項9] 前記直流電流計で測定された原子電流の値をデジタルデータに変換するA/D変換器と、  
前記A/D変換器から出力されたデジタルデータを格納するメモリと、  
前記メモリに格納されたデジタルデータを表示するディスプレイと、  
前記メモリへのデータの書き込みと読み出し、および前記ディスプレイの表示動作を制御する制御部と、を更に備えたことを特徴とする、請求項1に記載の原子フラックス測定装置。

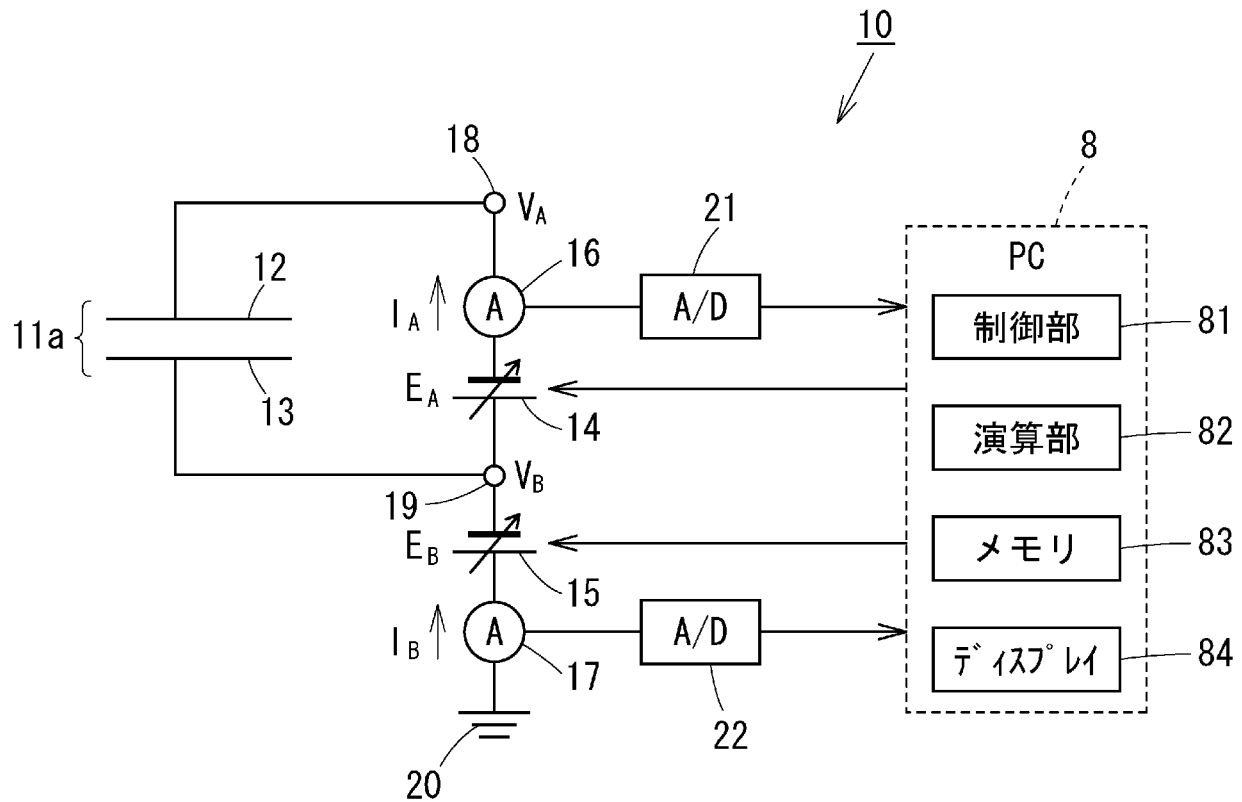
[請求項10] 前記直流電流計で測定した原子電流の値に基づいてフラックス量を算出する演算部を更に備え、この演算部は、  
前記メモリにあらかじめ格納された、原子電流の値と、この原子電流の値に対応するフラックス量との関係を示すテーブルを読み出し、  
前記直流電流計で測定した原子電流の値を、前記メモリに格納された原子電流の値と照合して、その電流値に対応するフラックス量を

算出することを特徴とする、請求項 9 に記載の原子フラックス測定装置。

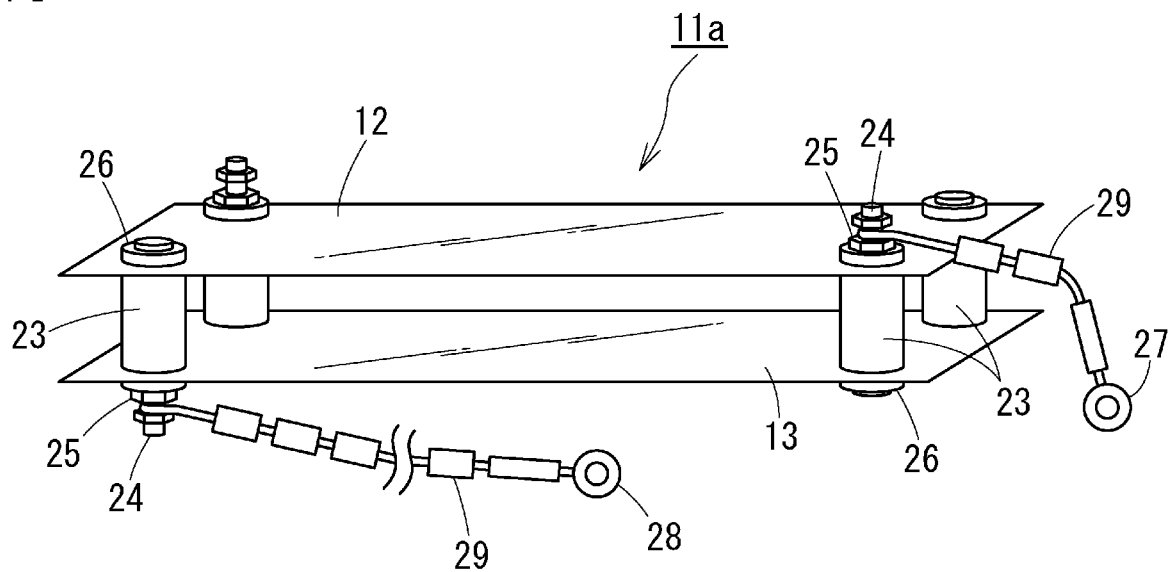
[請求項 11] 前記原子フラックスは、水素  $H_2$ 、窒素  $N_2$  または酸素  $O_2$  のいずれかの分子が解離して生成されたものであることを特徴とする、請求項 1 に記載の原子フラックス測定装置。



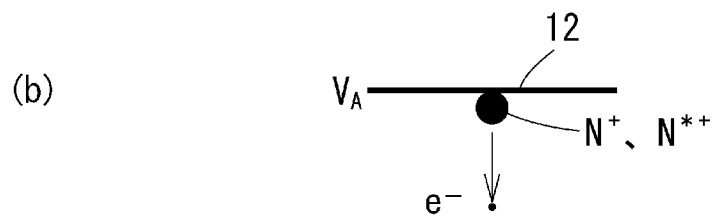
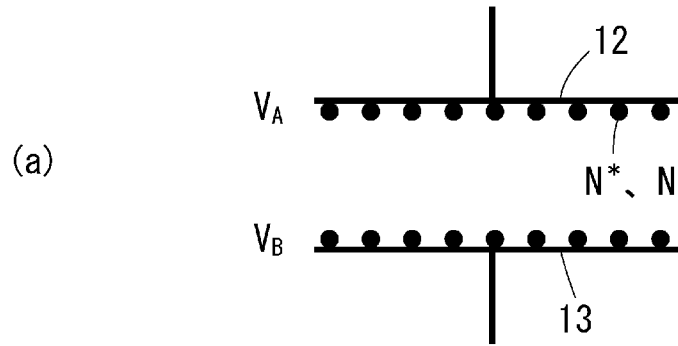
[図1]



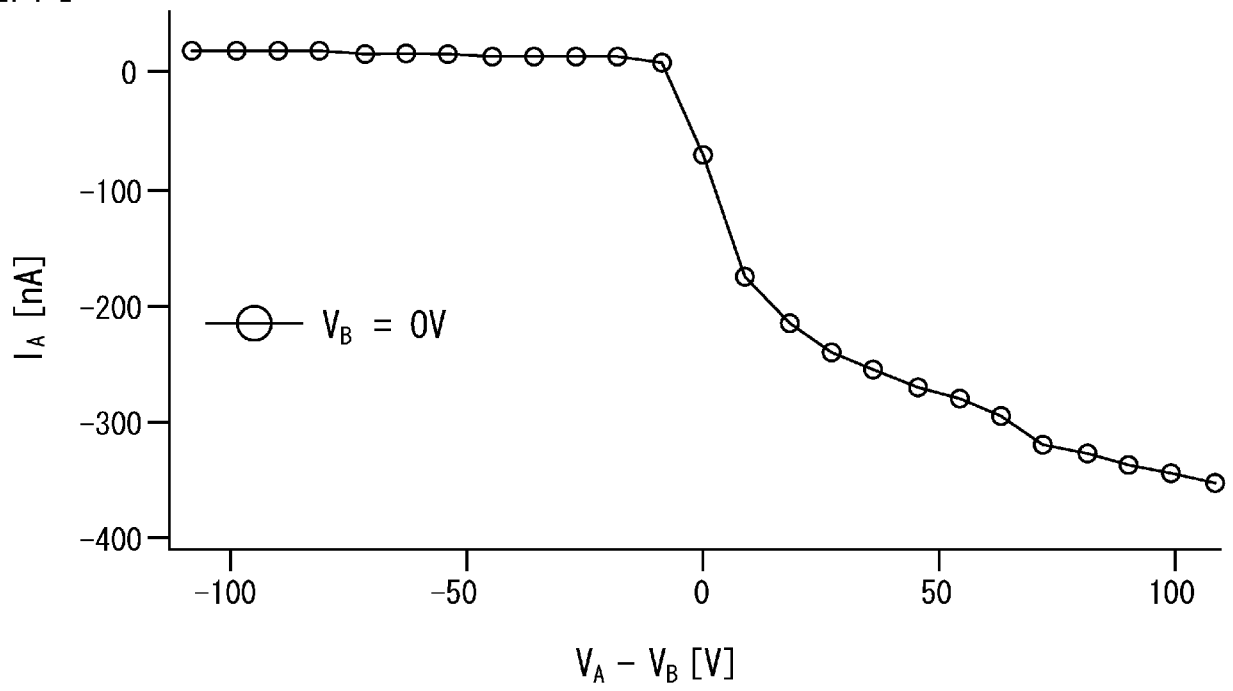
[図2]



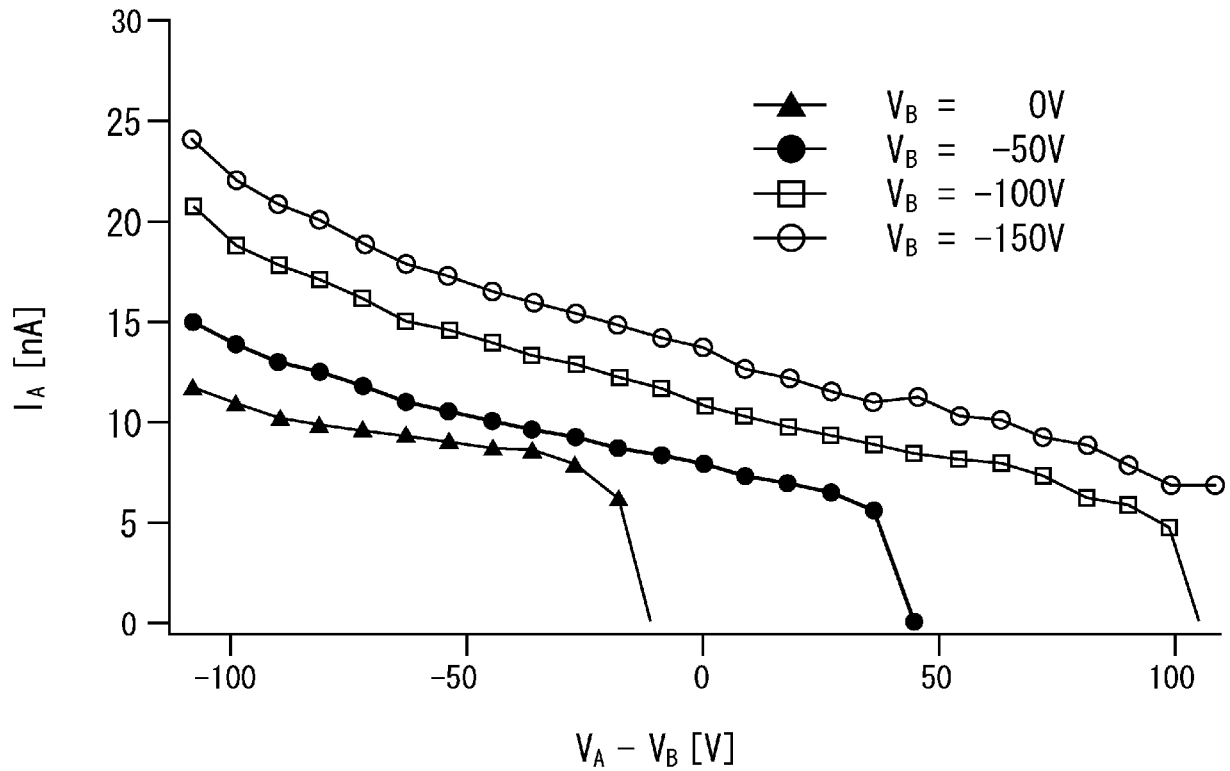
[図3]



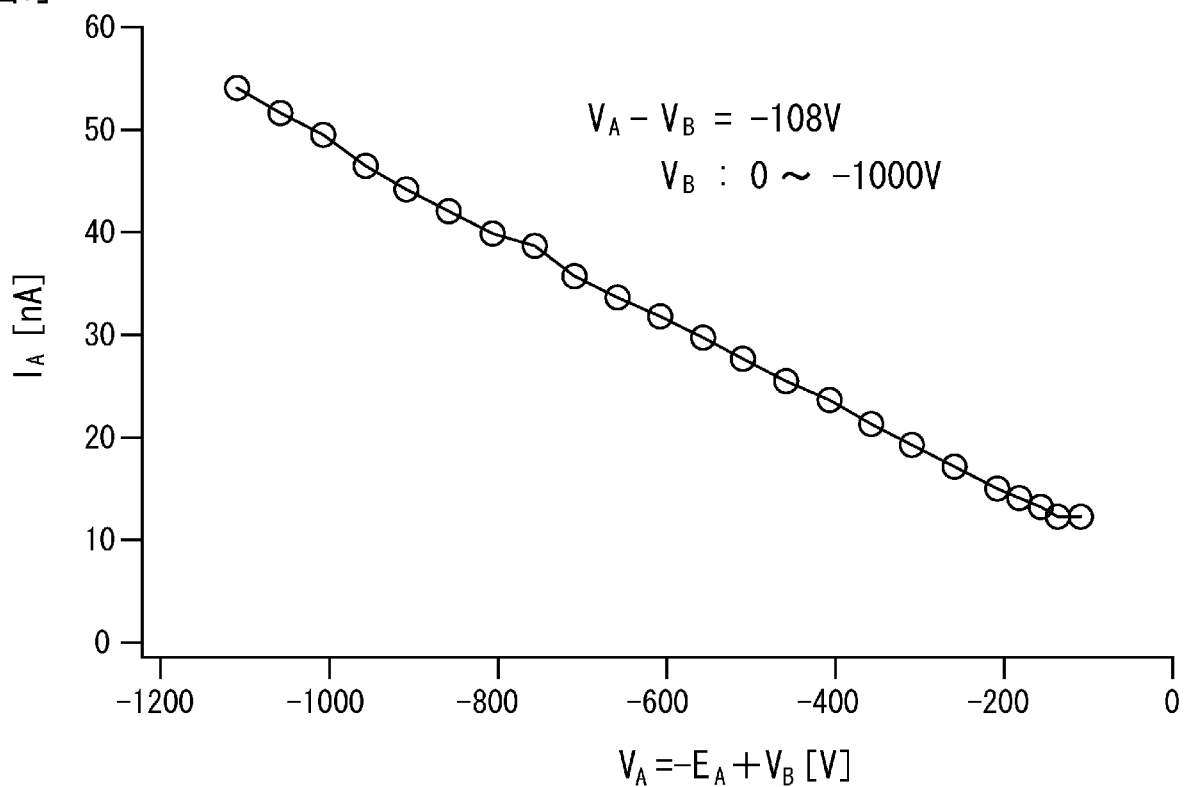
[図4]



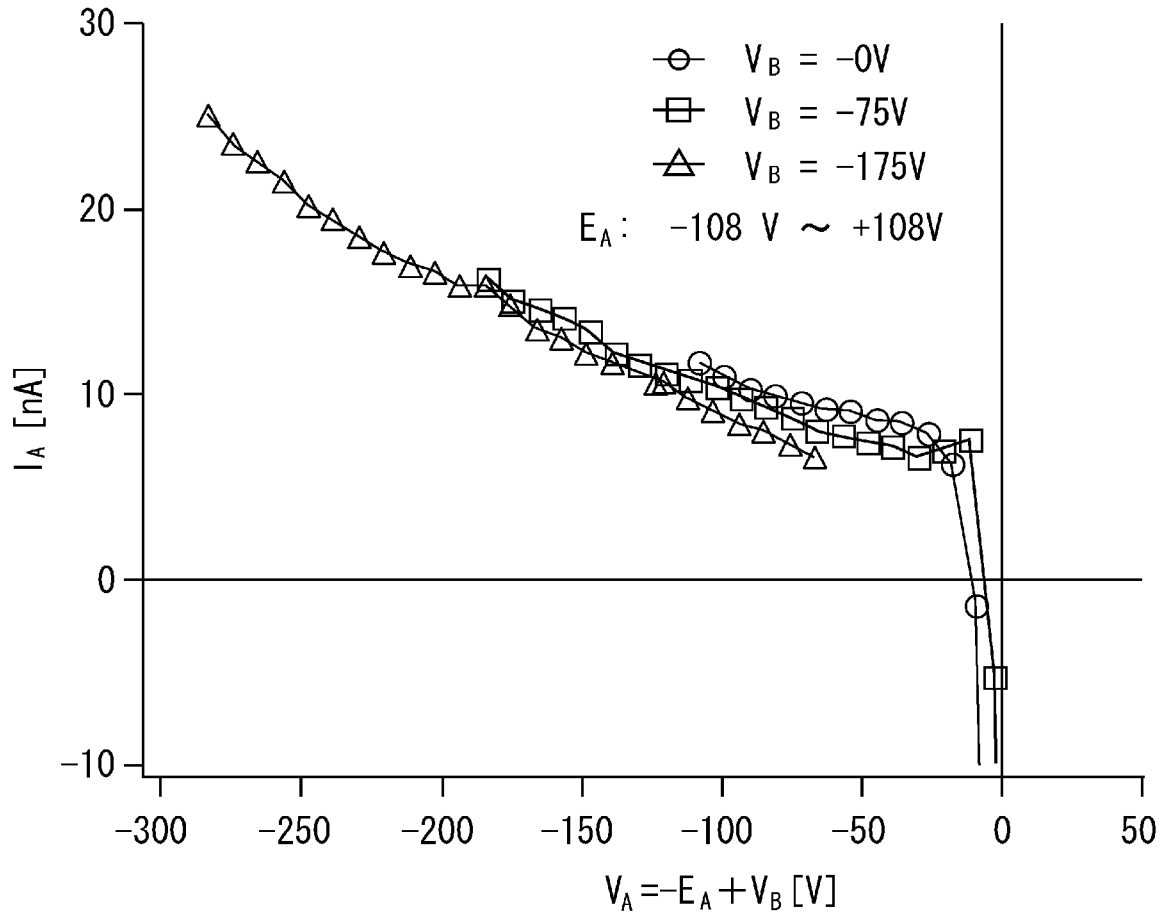
[図5]



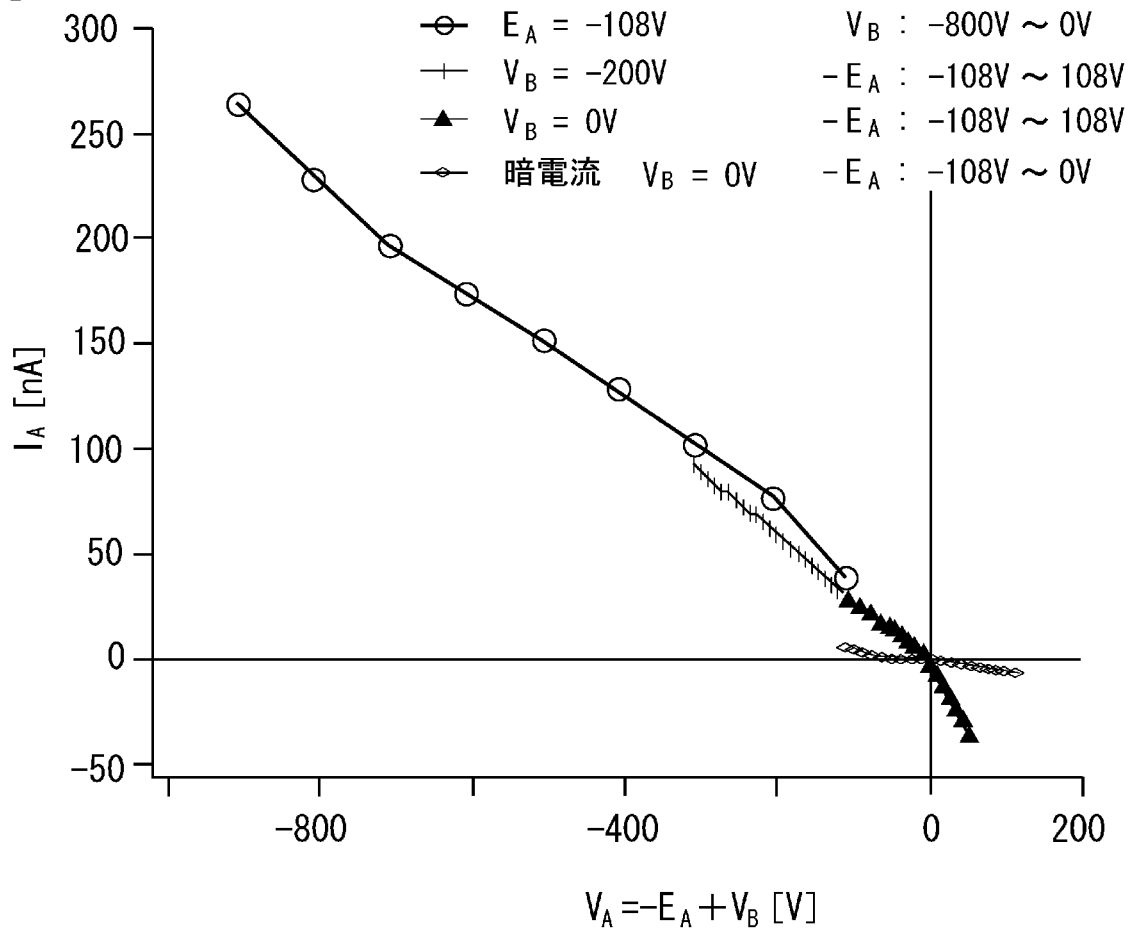
[図6]



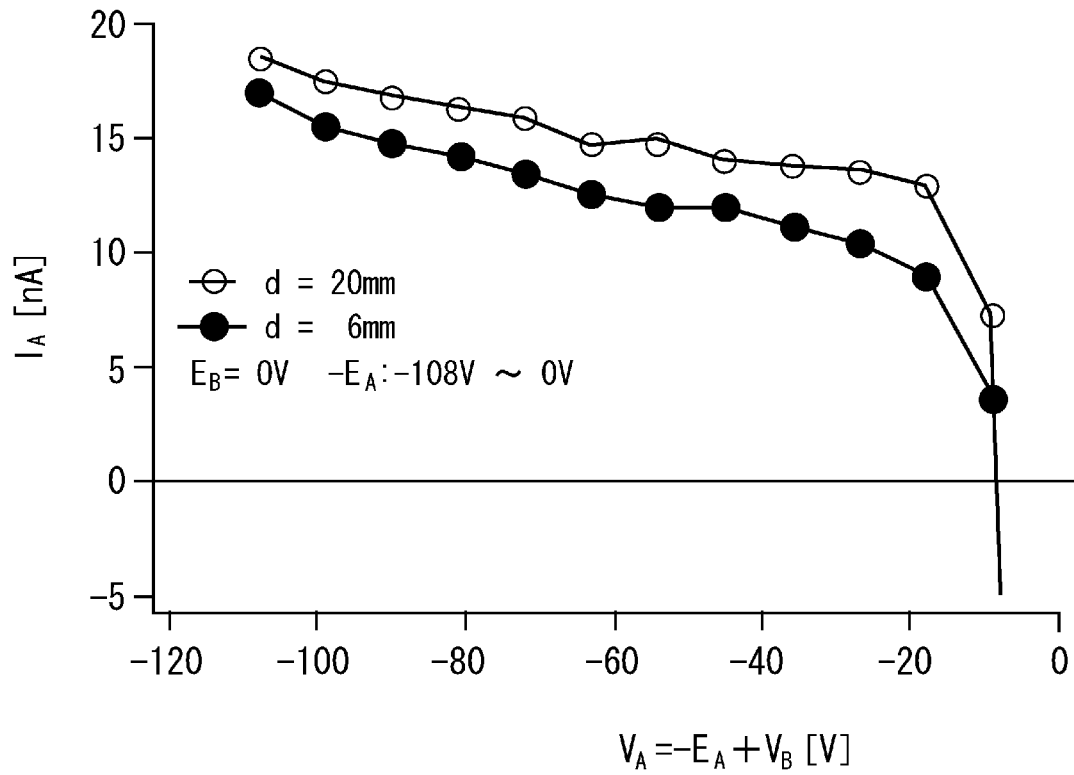
[図7]



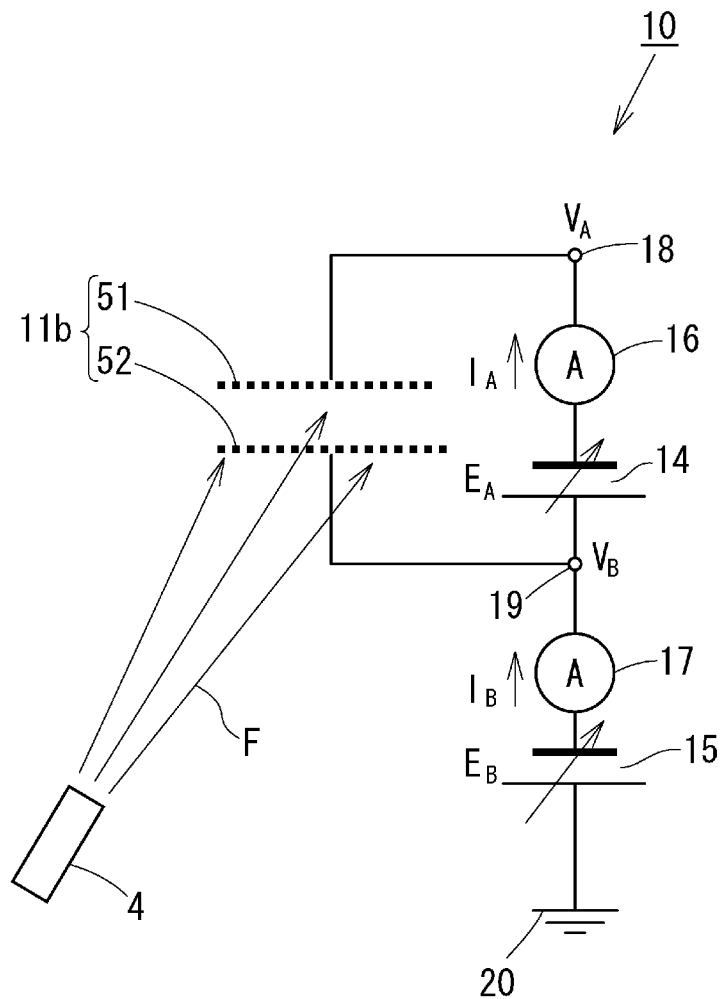
[図8]



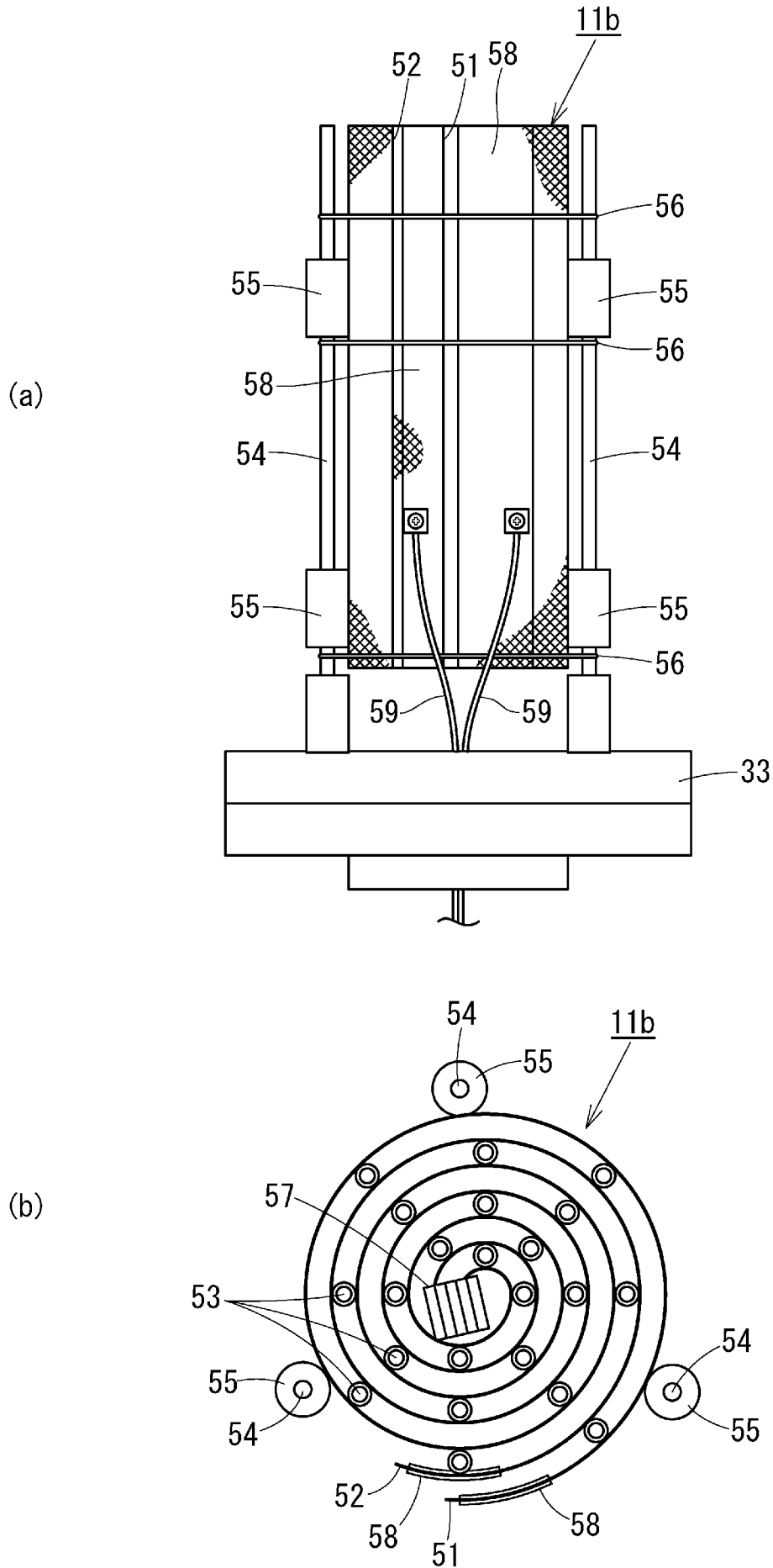
[図9]



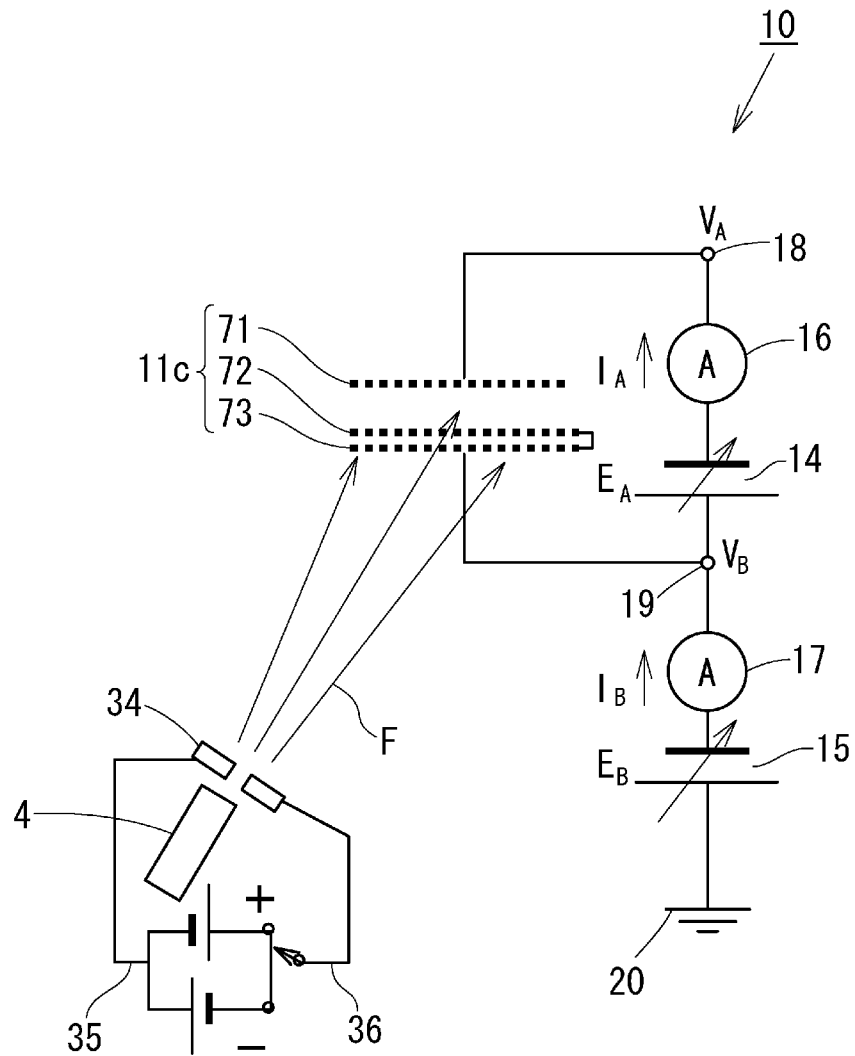
[図10]



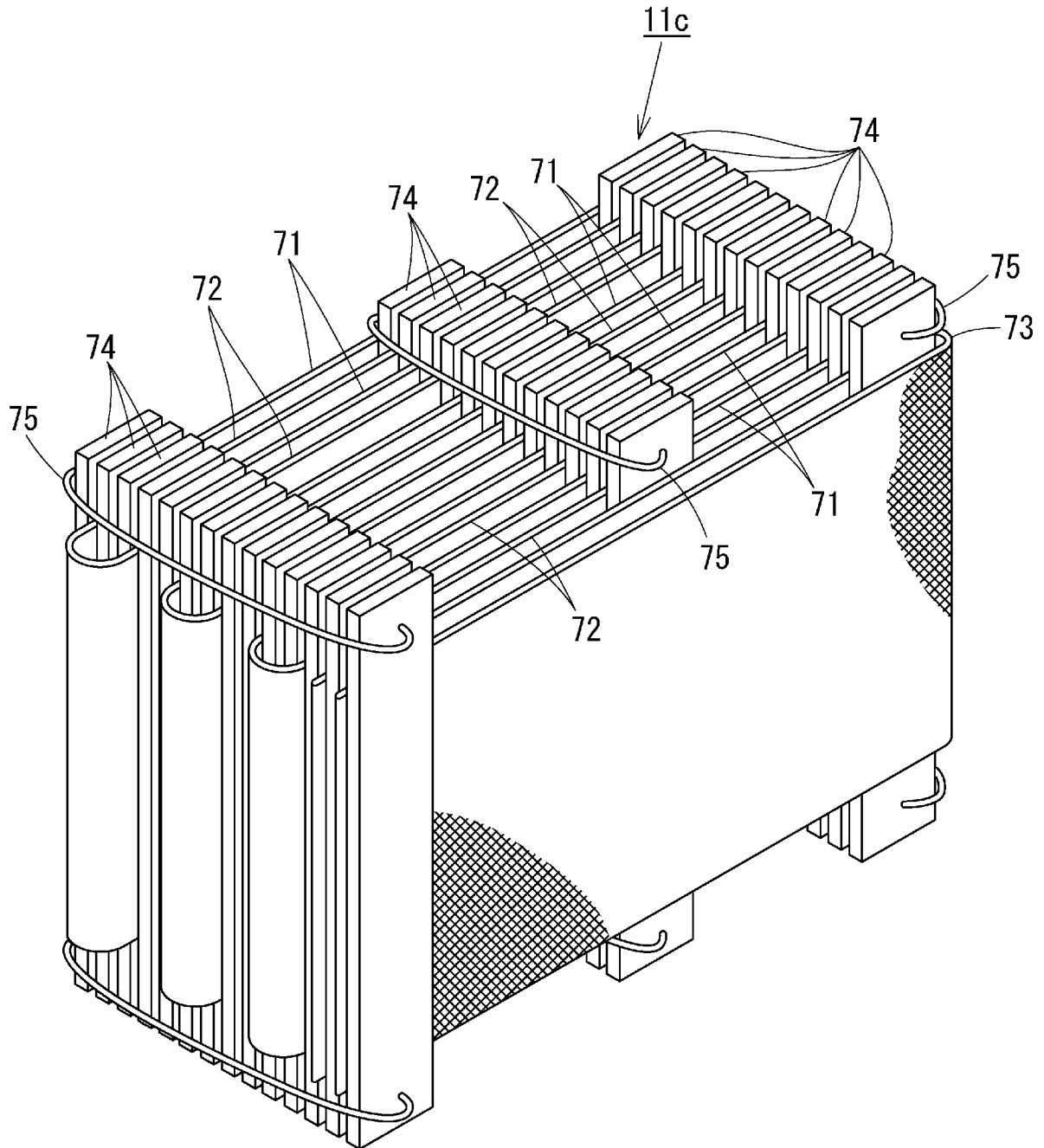
[図11]



[図12]

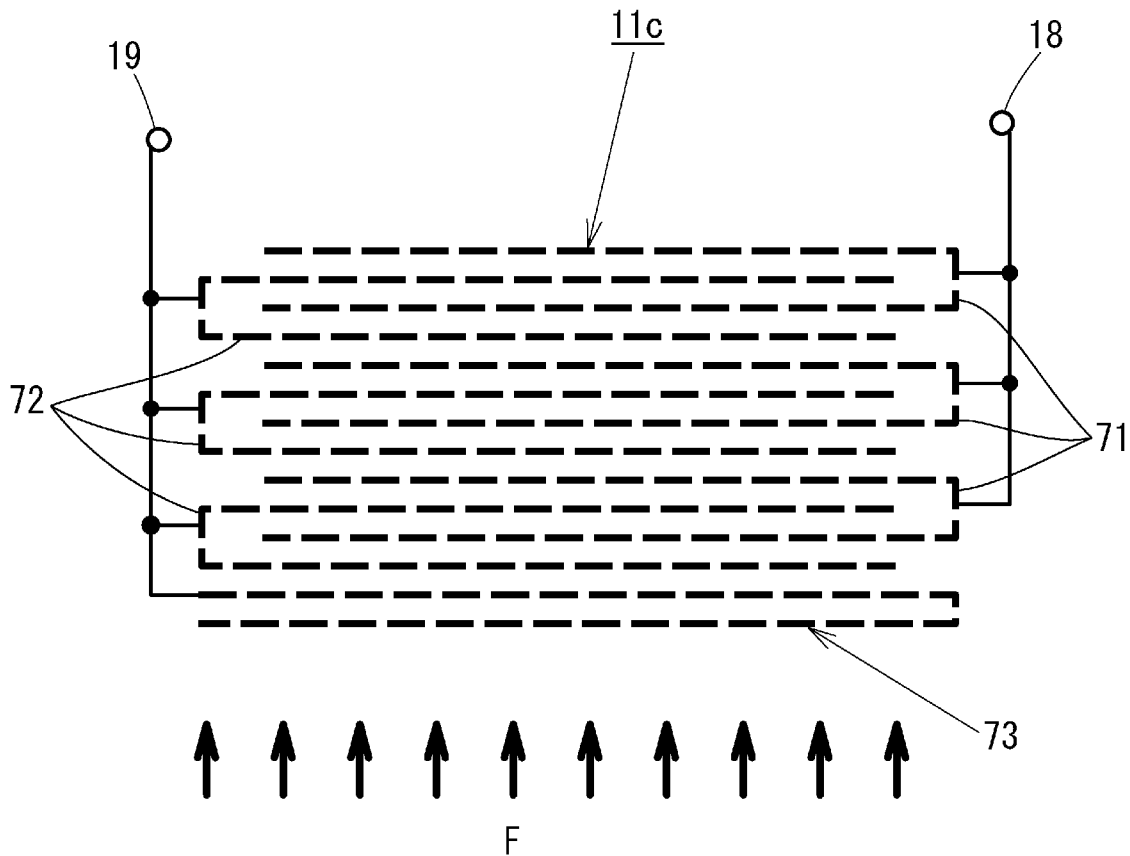


[図13]

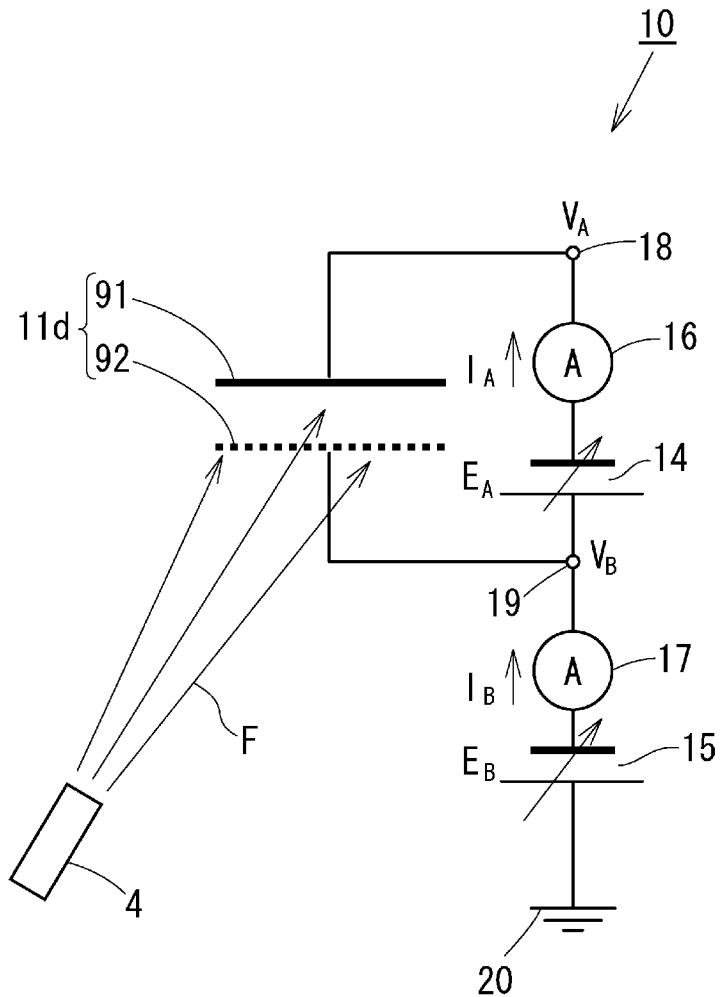




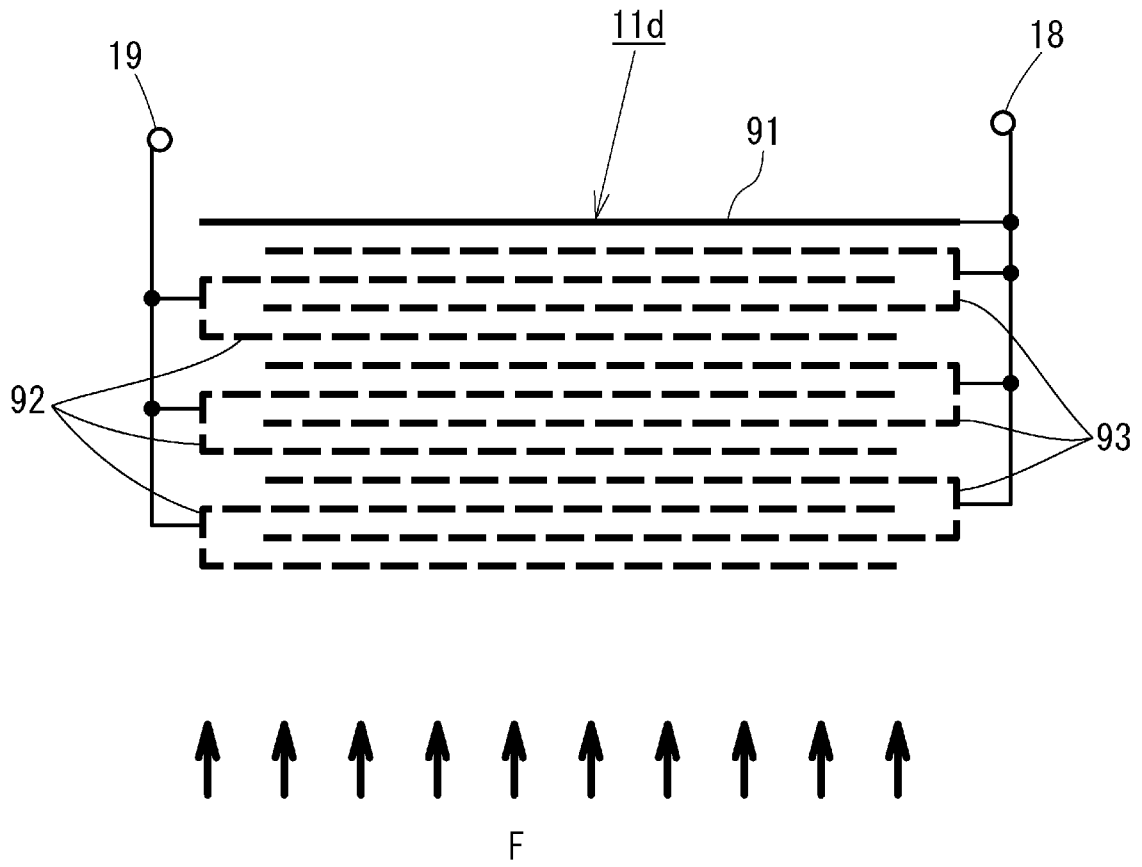
[図14]



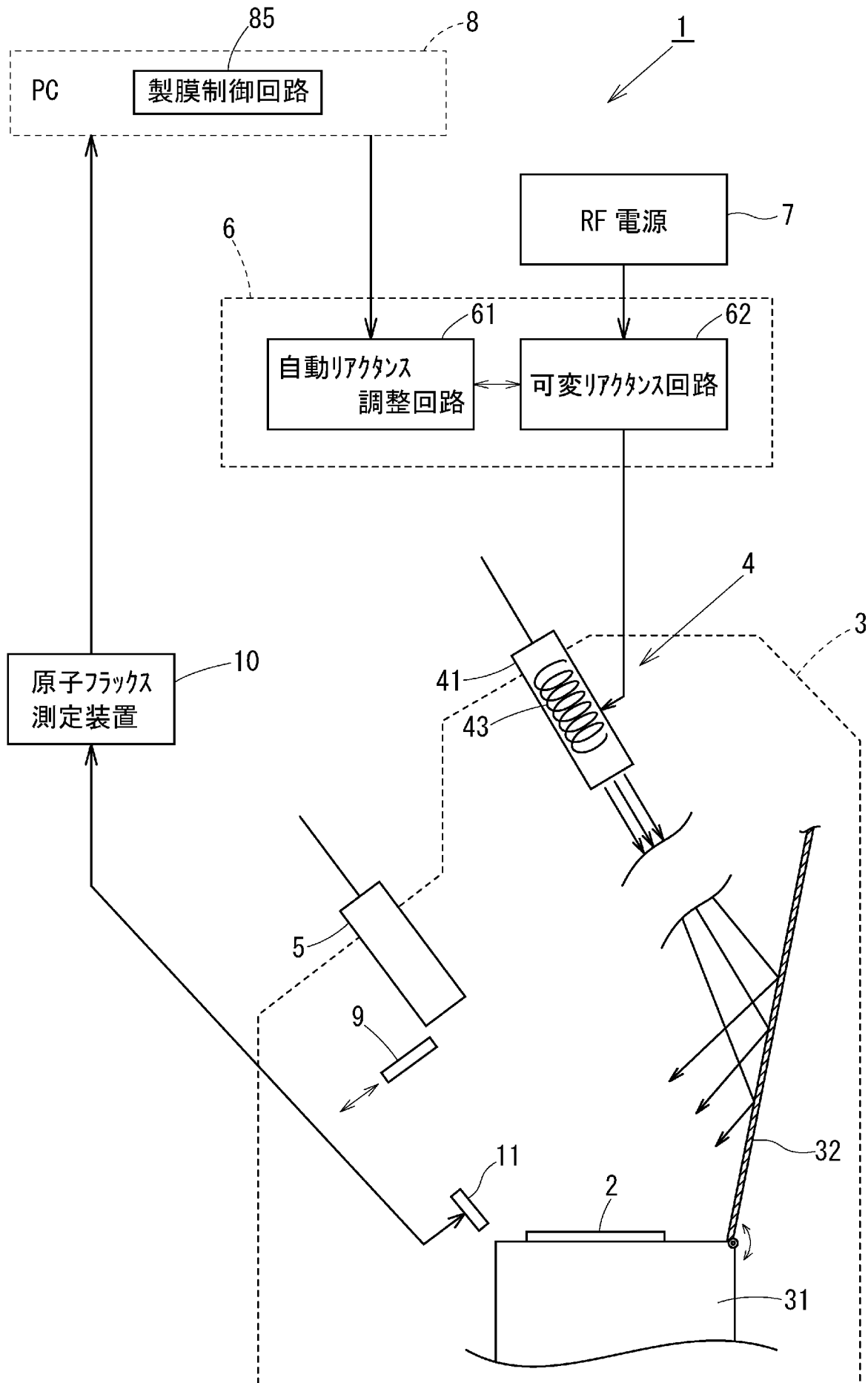
[図15]



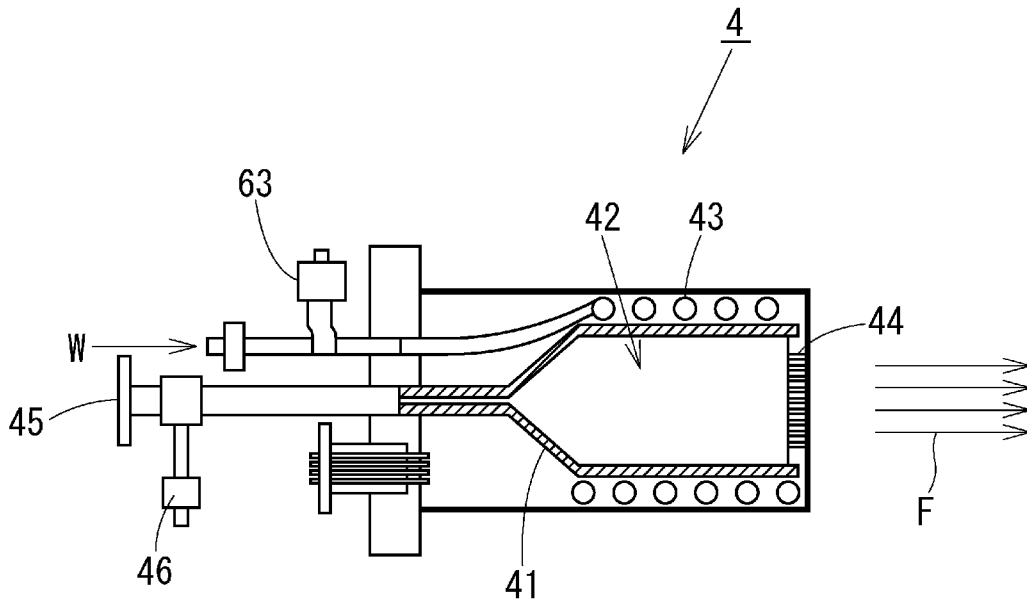
[図16]



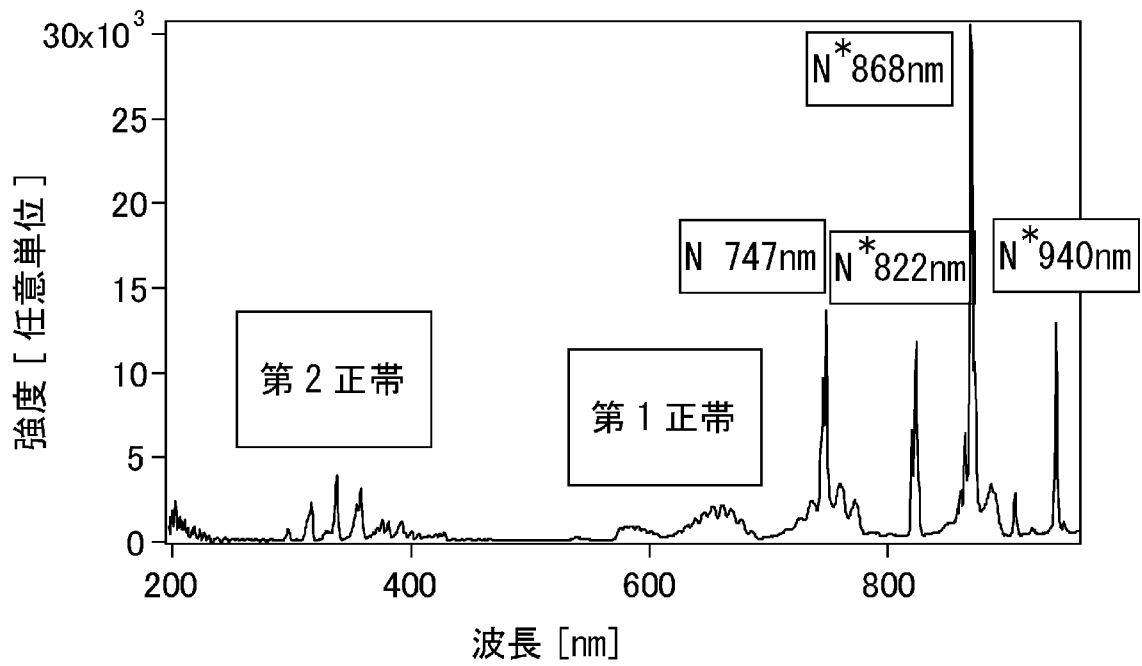
[図17]



[図18]



[図19]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2011/065316

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

H05H1/00(2006.01) i, C23C14/06(2006.01) i, C23C14/28(2006.01) i, H01L21/203 (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)

H05H1/00, C23C14/06, C23C14/28, H01L21/203

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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.
X A	JP 2009-146755 A (the Doshisha), 02 July 2009 (02.07.2009), entire text; all drawings (Family: none)	1-2, 4, 9-11 3, 5-8

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  
04 October, 2011 (04.10.11)

Date of mailing of the international search report  
18 October, 2011 (18.10.11)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP2011/065316

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

- 1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
- 2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
- 3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention in claim 1 of this application cannot be considered to be novel and does not have a special technical feature since the invention is described in the document 1 (JP 2009-146755 A) which is cited in this international search report. Therefore, the inventions in claims 1-11 do not have one or more of the same or corresponding special technical features, and cannot be considered to have unity of invention.

- 1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
- 2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
- 3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
- 4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

- Remark on Protest**
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
  - The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
  - No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. H05H1/00(2006.01)i, C23C14/06(2006.01)i, C23C14/28(2006.01)i, H01L21/203(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 (IPC))  
 Int.Cl. H05H1/00, C23C14/06, C23C14/28, H01L21/203

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 1971-2011年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2011年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2011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
X A	JP 2009-146755 A (学校法人同志社) 2009.07.02, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-2, 4, 9-11 3, 5-8

☐ 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  
 04.10.2011

国際調査報告の発送日  
 18.10.2011

国際調査機関の名称及びあて先  
 日本国特許庁 (ISA/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)  
 山口 敦司  
 電話番号 03-3581-1101 内線 3273

## 第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1.  請求項 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2.  請求項 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3.  請求項 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるときの国際調査機関は認めた。

この出願の請求項1に係る発明は、国際調査報告で引用された文献1（JP 2009-146755 A）に記載されており、新規性が認められず、特別な技術的特徴を有しない。したがって、請求項1-11に係る発明の間には、一以上の同一又は対応する特別な技術的特徴が含まれず、発明の単一性を認めることができない。

1.  出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2.  追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3.  出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4.  出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。