

發明專利說明書²⁰⁰⁵³³⁷⁸⁰

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：94107035

※申請日期：94年03月08日

※IPC分類：C23C16/448, H01L21/205

一、發明名稱：

(中) 自我清潔觸媒化學蒸著裝置及其清潔方法
(英)

●二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 愛發科股份有限公司
(英) ULVAC, INC.

代表人：(中) 1. 中村久三
(英) 1. NAKAMURA, KYUZO

地 址：(中) 日本國神奈川縣茅崎市萩園二五〇〇番地
(英) 2500, Hagizono, Chigasaki-shi, Kanagawa-ken, 253-8543,
Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 5 人)

●. 姓 名：(中) 北添牧子
(英) KITAZOE, MAKIKO

國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

2. 姓 名：(中) 大園修司
(英) OOSONO, SHUJI

國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

3. 姓 名：(中) 伊藤博巳
(英) ITOU, HIROMI

國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

4. 姓 名：(中) 齋藤一也
(英) SAITOU, KAZUYA

國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

5. 姓 名：(中) 淺利伸
(英) ASARI, SHIN

國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2004/03/10 ; 2004-067174 ☒ 有主張優先權

國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

5. 姓 名：(中) 淺利伸
(英) ASARI, SHIN

國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2004/03/10 ; 2004-067174 ☒ 有主張優先權

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關，在觸媒化學蒸著裝置內抑制由清潔氣體造成之觸媒體的腐蝕劣化，實現實用的清潔速度與良好清潔之自我清潔觸媒化學蒸著裝置及其清潔方法。

【先前技術】

在製造各種半導體裝置與 LCD（液晶顯示器）等之時，作為基板上成膜薄膜的方法，例如 CVD 法（化學蒸氣沉積法）從過去以來就已被使用著。

以 CVD 法來說，熱 CVD 法、電漿 CVD 法等，從過去以來就已廣為人知，但近年，以加熱過的鎢等繩股（以下，稱為「觸媒體」）做為觸媒，利用此觸媒體造成的觸媒作用來分解供給至反應室內的原料氣體，使薄膜沉積於基板的觸媒 CVD 法（cat-CVD 法或可稱為熱線 CVD 法）業已受到實用化。

觸媒 CVD 法與熱 CVD 法相比，可在低溫下進行成膜，又不會發生如電漿 CVD 法般，因為電漿的產生而損傷基板等問題，因此，其以作為次世代半導體裝置與 LCD 等的顯示裝置之成膜方法而受到了注目。

關於像這種藉觸媒 CVD 法來進行成膜之觸媒 CVD 裝置，跟熱 CVD 裝置與電漿 CVD 裝置一樣，在成膜過程中經過分解的原料氣體於基板形成沉積膜時，經過分解之原料氣體的一部份亦會以膜的形式附著於反應容器內壁或基

(2)

板載置台。

當這些附著的膜沉積後，不久之後將剝離而漂浮於反應容器內，以致因為附著於基板而招致處理品質的變差。

因此，有必要適當地除去，附著於反應容器內壁或基板載置台的膜（以下，稱為「附著膜」）。以除去此附著膜之 *in situ*（當場）清潔方法而言，以往普遍所採用的方法是，將含有 HF 、 NF_3 、 SF_6 、 CF_4 、 ClF_3 等鹵素元素的清潔氣體導入反應容器內，令藉由身為加熱過的發熱體之觸媒體造成之清潔氣體的分解而產生的含有鹵素基種，與附著膜起反應來將其除去。

在像這樣的過去之清潔方法中，由於用於原料氣體之分解的經過加熱的鎢等觸媒體，也會用於上述氣體之分解，因為此時產生的含有鹵素基種的一部分與觸媒體起反應而使觸媒體被蝕刻後引起腐蝕劣化，故將發生，在清潔後若想成膜，則無法得到規定的放熱特性，降低膜之沉積速度等問題。

因此，為了解決上述的問題，而提出了加熱鎢等觸媒體到 2000°C 以上，抑制伴隨觸媒體與清潔氣體之反應的觸媒體之蝕刻（腐蝕劣化）的清潔方法（例如，參考專利文獻 1）。

【專利文獻 1】日本特開 2001-49436 號公報

【發明內容】

〔發明所欲解決之課題〕

(3)

但是，在上述專利文獻 1 記載的清潔方法中，由於必須將鎢等觸媒體（發熱體）加熱到 2000℃ 以上，因此有可能發生被加熱至 2000℃ 以上的觸媒體自體的蒸發造成之劣化，及反應容器（處理室）內被伴隨著此蒸發之觸媒體的構成元素給污染，尚有改善的空間。

又，由於將觸媒體加熱至 2000℃ 以上，所以設置於觸媒體附近的構成構件與反應容器內壁，亦會受到觸媒體發出的輻射熱而呈現高溫，故必須使用具有耐熱性，且因熱造成之排出氣體較少的構件，使可用的構件受到了限制讓成本變高等，尚有改善的空間。

本發明係有鑑於這些課題，目的在提供毋須將觸媒體加熱至 2000℃ 以上，即可抑制清潔氣體造成之觸媒體的腐蝕劣化，並以低成本進行實用的清潔速度及良好清潔之自我清潔觸媒化學蒸著裝置及其清潔方法。

〔用以解決課題之手段〕

爲了達成上述目的，本發明之自我清潔觸媒化學蒸著裝置中的申請專利範圍第 1 項記載的發明係，針對在可真空排氣的反應容器內利用經過電阻加熱的觸媒體之觸媒作用，而形成薄膜之觸媒化學蒸著裝置，其具備用來將偏電壓施加至觸媒體的電源，及切換施加之偏電壓的極性之切換開關，並具有基於由已導入的清潔氣體接觸經過電阻加熱的觸媒體而分解產生的基種，及施加於觸媒體的偏電壓與極性，而不發生觸媒体自體蝕刻，便除去附著於反應容

(4)

器內的附著膜之構成。

又，申請專利範圍第 2 項記載的發明係，其特徵為，除上述構成外，並設置將清潔氣體分解成基種而導入至反應容器的基種產生器。

又，申請專利範圍第 3 項記載的發明係，其特徵為，前述清潔氣體係，含有鹵素元素氣體，與非活性氣體及還原性氣體的其中一種氣體的混合氣體。

申請專利範圍第 4 項記載的發明係，其特徵為，清潔氣體含有非活性氣體及還原性氣體的其中一種氣體，根據非活性氣體及還原性氣體之種類來選用偏電壓之極性。

申請專利範圍第 5 項記載的發明係，其構成為，當規定極性之偏電壓為零時，清潔氣體係含有鹵素元素氣體與還原性氣體的混合氣體。

申請專利範圍第 6 項記載的發明係，其為具有，含有鹵素元素氣體係， NF_3 、 HF 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 SF_6 、 CF_4 、 ClF_3 、 CClF_3 、 C_2ClF_5 及 CCl_4 的其中一種，或是這些氣體的組合，還原性氣體係 H_2 ，非活性氣體係惰性氣體之構成。

申請專利範圍第 7 項記載的發明係，其為具有，清潔氣體係含有鹵素元素氣體與 H_2 的混合氣體，且施加正極性的偏電壓之構成。

申請專利範圍第 8 項記載的發明係，其為具有，清潔氣體係含有鹵素元素氣體與 Ar 的混合氣體，且施加負極性的偏電壓之構成。

(5)

申請專利範圍第 9 項記載的發明係，設有根據觸媒體的電阻來檢測觸媒體自體蝕刻之發生的監視裝置。

本發明之自我清潔觸媒化學蒸著裝置中的申請專利範圍第 10 項記載的發明係，就在可真空排氣的反應容器內利用經過電阻加熱的觸媒體之觸媒作用，而形成薄膜之觸媒化學蒸著裝置的清潔方法，其具備將規定極性的偏電壓施加於經過電阻加熱的觸媒體之過程，及導入清潔氣體的過程，及讓清潔氣體去接觸經過電阻加熱的觸媒體而分解產生基種的過程，及除去附著於反應容器內的附著膜，但不蝕刻觸媒體自體的過程之構成。

又，申請專利範圍第 11 項記載的發明係，其特徵為，導入清潔氣體的過程係，將清潔氣體分解成基種而導入反應容器內的過程。

又，申請專利範圍第 12 項記載的發明係，其特徵為，清潔氣體係，含有鹵素元素氣體，與非活性氣體及還原性氣體的其中一種氣體的混合氣體。

申請專利範圍第 13 項記載的發明係，其特徵為，清潔氣體含有非活性氣體及還原性氣體的其中一種氣體，根據非活性氣體及還原性氣體的種類，施加決定好之極性的偏電壓。

申請專利範圍第 14 項記載的發明係，其特徵為，當規定極性之偏電壓為零時，清潔氣體係含有鹵素元素氣體與還原性氣體的混合氣體。

申請專利範圍第 15 項記載的發明係，其特徵為，含

(6)

有鹵素元素氣體係， NF_3 、 HF 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 SF_6 、 CF_4 、 ClF_3 、 CClF_3 、 C_2ClF_5 及 CCl_4 的其中一種，或是這些氣體的組合，還原性氣體係 H_2 ，非活性氣體係惰性氣體。

申請專利範圍第 16 項記載的發明係，其特徵為，清潔氣體係含有鹵素元素氣體與 H_2 的混合氣體，且施加正極性的前述偏電壓。

申請專利範圍第 17 項記載的發明係，其特徵為，清潔氣體係含有鹵素元素氣體與 Ar 的混合氣體，且施加負極性的前述偏電壓。

申請專利範圍第 18 項記載的發明係，其特徵為，在清潔中，當場根據電阻來監視觸媒體自體蝕刻的發生。

〔發明之效果〕

根據本發明所得之自我清潔觸媒化學蒸著裝置及其清潔方法，就算不將觸媒體加熱至 2000°C 以上，亦可抑制清潔氣體所致之觸媒體的腐蝕劣化，具有可獲得實用的清潔速度而除去附著於反應容器內壁等之附著膜的效果。

又，由於抑制了清潔氣體所致之觸媒體的腐蝕劣化，則在成膜時亦可於基板上沉積（成膜）安定且良好的膜。

又，由於在清潔時無須將觸媒體加熱至 2000°C 以上，因此亦不會有觸媒體自體之蒸發所致之劣化，與反應容器內被伴隨著此蒸發之觸媒體的構成要素給污染的情況，又，由於可使用低熔點且廉價的構件，因此亦可設法達成降低成本的目標。

【實施方式】

〔發明之最佳實施形態〕

本發明之自我清潔觸媒化學蒸著裝置係，針對在可真空排氣的反應容器內利用經過電阻加熱的觸媒體之觸媒作用，而形成薄膜之觸媒化學蒸著裝置，其具備用來將偏電壓施加至觸媒體的電源，及切換施加之偏電壓的極性之切換開關，並基於由已導入的清潔氣體接觸經過電阻加熱的觸媒體而分解產生的基種，及施加於觸媒體的偏電壓與極性，而不發生觸媒体自體蝕刻，便除去附著於反應容器內的附著膜。

以下，根據第 1 圖至第 5 圖，對於實質上相同或對應的構件則使用相同的符號，針對本發明所致之最佳實施形態進行說明。

< 實施形態 1 >

首先針對實施形態 1 進行說明。

第 1 圖係表示，關於本發明的實施形態 1 之自我清潔觸媒化學蒸著裝置的概略構成圖。

此自我清潔觸媒化學蒸著裝置 1 係具備，反應容器 2，及設置於此反應容器 2 內之載置基板（不予圖示）的基板載置台 3，及具有用來加熱分解供給至反應容器 2 內之原料氣體的觸媒作用之直徑 0.5mm 的鎢線構成的觸媒體 4。

(8)

觸媒體 4 係，在清潔時，加熱分解供給至反應容器 2 內的清潔氣體，藉由接觸觸媒體 4 而使其產生基種。

以此種具有觸媒作用的觸媒體而言，除了鎢線外，亦可使用鈮、鉬、鉭及鈮等，也可使用這些金屬的合金。

反應容器 2 係具備，在反應容器 2 的清潔時供給清潔氣體，在成膜時則用來供給原料氣體的氣體供給系統（不予圖示），及用來將反應容器 2 真空排氣而調整其內部壓力的氣體排氣系統（不予圖示），其構成如第 1 圖所示，可由氣體供給口 2a 導入清潔氣體，並由氣體排氣口 2b 進行真空排氣。

以清潔氣體而言，可使用 NF_3 、 HF 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 SF_6 、 CF_4 、 ClF_3 、 CClF_3 、 C_2ClF_5 及 CCl_4 等之含有鹵素元素氣體，與 H_2 等還原性氣體及 Ar 等非活性氣體之其中一種氣體的混合氣體。

以非活性氣體而言，可使用 Ar 與同類的惰性氣體。

定直流電源之加熱用電源 6 則透過導線 5a、5b 連接著觸媒體 4，其構成爲，藉由施加加熱用電源 6 傳來之經過定流控制的直流電壓後，觸媒體 4 會被電阻加熱。

其中一端與加熱用電源 6 之各端子 6a、6b 連接著的各導線 5a、5b 係，透過絕緣構件 7a、7b 與反應容器 2 呈導電絕緣的狀態，又，反應容器 2 與加熱用電源 6 則有接地。

像這樣，加熱用電源 6 與各導線 5a、5b 係，對反應容器 2 呈導電絕緣的狀態，藉由加熱用電源 6 與各導線 5a

(9)

、5b，構成通往觸媒體4的饋線電路。此加熱用電源6亦可是經過定流控制的交流電源。

又，將加熱用電源6與觸媒體4予以導電連接的其中之一導線5b上，則透過電阻器9連接著，身為用來控制從加熱用電源6施加至觸媒體4之電位的定直流電源的定壓電源8。

定壓電源8係，具有用來切換施加的偏電壓之極性的切換開關8a，藉由連接著的控制裝置10傳來的控制訊號，即可切換施加的偏電壓之極性。

又，定壓電源8係，藉由控制裝置10傳來的控制訊號，將已控制在希望的極性、正極性或負極性之電位值的偏電壓，透過電阻器9施加至觸媒體4，如此即可控制由加熱用電源6施加至觸媒體4的電位，亦即，加熱用電源6之端子間電壓（細節將於後述）。

施加的偏電壓之極性係，為了不讓電阻加熱的觸媒體4自體蝕刻發生而設定的，其可對應導入的非活性氣體及還原性氣體之種類來適度地切換。

實施形態1中，設置著檢測加熱用電源6之輸出端子6a、6b間的電壓，以檢測觸媒體4自體蝕刻的發生之監視裝置14。

在觸媒體4之電阻加熱的饋電時使用定電流源的時候，若在自我清潔中發生觸媒體4自體蝕刻，則由於平常細線形的觸媒體直徑將減少而電阻將增大，故設定電流源之輸出端子間的電壓會上升。

(10)

因此，即可藉由透過監視裝置 14 檢測自我清潔中之端子間電壓，來檢測觸媒體 4 之蝕刻的發生。

接著，將針對有關實施形態 1 的自我清潔觸媒化學蒸著裝置 1 所致之成膜及 *in situ*（當場）清潔方法進行說明。

參照第 1 圖，關於本實施形態之自我清潔觸媒化學蒸著裝置 1 的成膜處理係，將基板（不予圖示）搬入反應容器 2 內，載置於基板載置台 3 上。

接著，一邊將反應容器 2 內真空排氣，一邊用 Ar 氣體或氫氣來沖洗後，於這些沖洗氣體的大氣中邊控制在規定壓力，邊將直流電壓施加至觸媒體 4 而電阻加熱，將其加熱至規定溫度，例如 1700℃ 左右。

接著，由氣體供給系統通過氣體供給口 2a，切換成導入原料氣體，例如 SiH_4 與 H_2 的混合氣體至反應容器 2 內，且利用氣體排氣系統將反應容器 2 內通過氣體排氣口 2b 來排氣，而調整成規定的壓力。

此時，經過導入的原料氣體係利用已加熱至 1700℃ 的觸媒體 4 來接觸而分解，進而產生基種，於基板上沉積薄膜。

藉由重複這樣的成膜程序處理，經過分解的反應氣體的一部分亦會以沉積膜的形式，附著於反應容器 2 內壁或基板載置台 3 等。

因此，觸媒化學蒸著裝置係每達規定運轉時間就必須清潔反應容器 2 內。

(11)

接著，針對使用關於實施形態 1 的自我清潔觸媒化學蒸著裝置，除去已附著於反應容器 2 內壁或基板載置台 3 之附著膜的觸媒化學蒸著裝置的清潔方法進行說明。

本發明的觸媒化學蒸著裝置之清潔方法係就，於可真空排氣的反應容器 2 內利用經過電阻加熱的觸媒體 4 之觸媒作用，而形成薄膜之觸媒化學蒸著裝置的清潔方法，其具備將規定極性的偏電壓施加於經過電阻加熱的觸媒體之過程，及導入清潔氣體的過程，及讓清潔氣體去接觸經過電阻加熱的觸媒體而分解產生基種的過程，及除去附著於反應容器內的附著膜，但不蝕刻觸媒體自體的過程。

以下，則詳細說明清潔方法。

首先，一邊真空排氣反應容器 2，一邊用 Ar 氣體或氬氣沖洗後，在這些沖洗氣體的大氣中，例如邊控制在 65 Pa，邊藉由電阻加熱將觸媒體 4 加熱到例如 1700℃。

此時，當導入 Ar 氣體時，以令極性為負極性，當導入氬氣時，則以令極性為正極性來預先施加偏電壓。

接著，藉由氣體供給系統之導入氣體的切換操作，通過氣體供給口 2a 將清潔氣體導入至反應容器 2 內。

在本實施形態中，作為清潔氣體，則各別導入 20 sccm 的含有鹵素元素氣體之 NF_3 （三氟化氮）與還原性氣體之 H_2 （氫）的混何氣體。

由於作為還原性氣體而流放氬氣，因此極性乃事先切換成正極性。

此時，在將混合氣體導入反應容器 2 內的同時，藉由

(12)

氣體排氣系統一邊將反應容器 2 內通過氣體排氣口 2b 來真空排氣，一邊調整維持在 65 Pa。

而藉由讓經過導入的清潔氣體接觸達到 1700℃ 的觸媒體 4，而分解產生的含有鹵素基種，來蝕刻除去附著於反應容器 2 內壁或基板載置台 3 等的附著膜，並通過氣體排氣口 2b 排出。

像這樣利用觸媒體之觸媒作用，即可用實用的清潔速度對觸媒化學裝置進行良好的清潔，並亦可抑制觸媒體自體蝕刻。

彙整本實施形態之觸媒化學蒸著裝置的清潔方法的清潔條件，則得條件為反應容器 2 內的壓力為 65 Pa、觸媒體 4 的放熱溫度為 1700℃ 左右、 NF_3 與 H_2 的個別流量為 20 sccm、觸媒體 4 的直徑為 0.5 mm。

本實施形態在清潔時，在由定壓電源 8 將直流偏電壓施加至導線 5b 的情況下，及不施加此偏電壓的情況下，加熱用電源 6 之端子間產生電壓（由加熱用電源 6 對觸媒體 4 施加的電位）的變化則表示於第 2 圖。

在第 2 圖中，a 係表示不由定壓電源 8 施加偏電壓的情況，b 係表示由定壓電源 8 施加 +120 V 之偏電壓的情況，c 係表示由定壓電源 8 施加 -180 V 之偏電壓的情況。

不論在哪個情況下，都可良好地除去附著於反應容器 2 內壁或基板載置台 3 等的附著膜。

正如第 2 圖表示之結果所闡明的一樣，當不由定壓電源 8 施加偏電壓時（第 2 圖的 a），隨著清潔的進行，加

(13)

熱用電源 6 之端子間產生電壓則會上升（約 68V 升至約 77.5V）。

這是因為，由於清潔時清潔氣體的分解而產生的含有鹵素元素基種，使觸媒體 4 遭到蝕刻（腐蝕劣化）而讓觸媒體 4 的直徑變小，令其電阻變大的關係所致。

另一方面，由定壓電源 8 施加 +120V 之偏電壓時（第 2 圖的 b），就算隨著清潔的進行，加熱用電源 6 之端子間產生電壓的上升依然很少（約 81V 升至約 84V），觸媒體 4 的蝕刻（腐蝕劣化）係受到了抑制。

又，由定壓電源 8 施加 -180V 之偏電壓時（第 2 圖的 c），隨著清潔的進行，加熱用電源 6 的端子間產生電壓之所以會略微上升（約 78V 升至約 82.5V），是因為觸媒體 4 受到蝕刻（腐蝕劣化）。

又，在本實施形態中，作為清潔氣體而使用 NF_3 與 Ar 的混合氣體時，同樣地，在由定壓電源 8 將直流偏電壓施加至導線 5b 的情況下，及在不施加此偏電壓的情況下，加熱用電源 6 之端子間產生電壓（由加熱用電源 6 對觸媒體 4 施加的電位）之變化則表示於第 3 圖。

在第 3 圖中，a 係表示不由定壓電源 8 施加偏電壓的情況，b 係表示由定壓電源 8 施加 +120V 之偏電壓的情況，c 係表示由定壓電源 8 施加 -180V 之偏電壓的情況。

不論在哪個情況下，都可良好地除去附著於反應容器 2 內壁或基板載置台 3 等的附著膜。

此清潔時的清潔條件係，反應容器 2 內的壓力為 65Pa

(14)

、觸媒體 4 的放熱溫度為 1700°C 左右、 NF_3 與 Ar 的個別流量為 20 sccm 、觸媒體 4 的直徑為 0.5 mm 。

正如第 3 圖表示之結果所闡明的一樣，當不由定壓電源 8 施加偏電壓時（第 3 圖的 a），隨著清潔的進行，加熱用電源 6 之端子間產生電壓則會上升（約 100 V 升至約 110 V ），且觸媒體 4 會受到蝕刻（腐蝕劣化）。

又，由定壓電源 8 施加 $+120\text{ V}$ 之偏電壓時（第 3 圖的 b），隨著清潔的進行，加熱用電源 6 之端子間產生電壓則會上升（約 82 V 升至約 100 V ），且觸媒體 4 會受到蝕刻（腐蝕劣化）。

另一方面，由定壓電源 8 施加 -180 V 之偏電壓時（第 3 圖的 c），就算隨著清潔的進行，加熱用電源 6 之端子間產生電壓依然幾乎不會上升，觸媒體 4 的蝕刻（腐蝕劣化）係受到了抑制。

第 2 圖、第 3 圖所示的結果係，藉由從定壓電源 8 施加偏電壓，對應還原或氧化觸媒體 4 表面之吸附種的驅動力程度之觸媒體 4 中的 d 電子及吸附種傳來的供給電子之接收軌道（d-空位）的能階（與觸媒體 4 之費米能階有關）將會改變，吸附於觸媒體 4 表面的鹵素類基種及類似 H_2 的還原劑與觸媒體 4 之間的表面反應，亦即，其表示著令蝕刻之發生或蝕刻之抑制與速度產生改變的現象。

因此，如第 2 圖所示，當清潔氣體為 NF_3 與 H_2 的混合氣體時，由定壓電源 8 施加 $+120\text{ V}$ 的偏電壓時，可抑制觸媒體 4 的蝕刻（腐蝕劣化），如第 3 圖所示，當清潔氣

(15)

體為 NF_3 與 Ar 的混合氣體時，由定壓電源 8 施加 -180V 的偏電壓時，可抑制觸媒體 4 的蝕刻（腐蝕劣化）。

像這樣，令觸媒體 4 的加熱用電源 6、導線 5a、5b 與反應容器 2 呈導電絕緣的狀態，藉由將由定壓電源 8 傳來之適當的極性且適當值之偏電壓，施加至由加熱用電源 6 的端子間電位，亦即由加熱用電源 6 施加至觸媒體 4 的電位，來抑制清潔氣體所致之觸媒體 4 的腐蝕劣化，且，可藉由清潔氣體將附著於反應容器 2 內壁或基板載置台 3 等的附著膜給良好地除去。

又，由於抑制了清潔氣體所致之觸媒體 4 的腐蝕劣化，故就算在成膜時亦可於基板上沉積穩定而良好的膜。

此外，在清潔時，不需要如過去的例子般地將觸媒體 4 加熱至 2000°C 以上，因此，不會發生觸媒體 4 自體的蒸發造成之劣化，或使反應容器 2 內被伴隨此蒸發的觸媒體 4 之構成要素給污染，又，由於可使用低熔點的廉價構件，因此亦可達成降低成本的目標。

< 實施形態 2 >

接下來針對實施形態 2 進行說明。

本實施形態係，使用如第 1 圖所示的自我清潔觸媒化學裝置 1，不由定壓電源 8 施加偏電壓至加熱用電源 6 的端子間電壓，採用零偏電壓的形式。

本實施形態中的清潔條件係，反應容器內的壓力為 10Pa 、觸媒體的線形為 0.7mm 、觸媒體的加熱溫度為 1700

(16)

℃、以清潔氣體的 NF_3 與 H_2 之混合氣體而言，則各別導入 20 sccm 。

第 4 圖係表示，表示實施形態 2 之觸媒體自體蝕刻的發生之加熱電源用端子間產生電壓，與清潔時間之關係的圖，a 係表示關於實施形態 2 之清潔氣體為 NF_3 與 H_2 之混合氣體的情況，b 係表示作為比較例子之清潔氣體為 NF_3 與 Ar 之混合氣體的情況。

如第 4 圖所示，由於在實施形態 2 中加熱用電源之端子間產生電壓的傾斜度很平坦，故幾乎不會有觸媒體自體蝕刻的情況，可良好地除去反應容器內的附著膜。

為了比較，在使用 " NF_3 與 Ar 的混合氣體"的情況下，於清潔時的加熱用電源 6 之端子間電壓，亦即由加熱用電源 6 施加至觸媒體 4 之電位變化，也一並表示於圖中（參照第 4 圖中之 b）。

此比較例之清潔條件與實施形態 2 相同， NF_3 與 Ar 的各別流量亦為 20 sccm 。

正如第 4 圖表示之結果所闡明般的，比起使用 NF_3 與 Ar 之混合氣體作為清潔氣體時，使用 NF_3 與 H_2 之混合氣體時，於清潔進行時之加熱用電源 6 的端子間產生電壓的上升則大幅地變小，觸媒體 4 的蝕刻（腐蝕劣化）則受到了抑制。

由第 4 圖所示之結果可以推測出，當使用 NF_3 與 Ar 之混合氣體作為清潔氣體時， NF_3 與經過加熱的觸媒體（鎢線）4 接觸而分解而產生之含氟基種的一部份係，因為

(17)

存在著欲將觸媒體 4 自體當作還原劑而產生氟化鎢 (WF_x ; 通常 $x \leq 6$) 的反應途徑，故才會進行觸媒體 4 的蝕刻 (腐蝕劣化)。

另一方面，使用 NF_3 與 H_2 之混合氣體作為清潔氣體時，亦存在 H_2 與經過加熱的觸媒體 (鎢線) 4 接觸而分解而產生的氫自由基，此氫自由基相對於含氟基種而言，其與觸媒體 4 係以作為競爭性的還原劑來作用的，因此，亦形成著代替般地產生氟化氫 (HF) 之反應途徑，故可推測以結果而言才抑制了觸媒體 4 的蝕刻 (腐蝕劣化)。

又，反應容器 2 內的壓力是減小到小於實施形態 1 的情形，推測這也是導致觸媒體 4 的蝕刻 (腐蝕劣化) 受到抑制的原因。

像這樣，藉由使用 NF_3 與 H_2 的混合氣體作為清潔氣體，在可除去已附著於反應容器內之附著膜的同時，亦可抑制觸媒體 4 的蝕刻 (腐蝕劣化)。

< 實施形態 3 >

接下來針對實施形態 3 進行說明。

第 5 圖係表示，關於實施形態 3 之自我清潔觸媒化學蒸著裝置的概略構成圖。

又，與第 1 圖所表示過的自我清潔觸媒化學蒸著裝置具有相同功能之構件，則加上相同的符號，以省略重複的說明。

此自我清潔觸媒化學蒸著裝置 20 係，於反應容器 2

(18)

外側設有用來作為分解清潔氣體，且產生基種之基種產生器的清潔氣體分解用容器 11。

清潔氣體分解用容器 11 則設置著，RF 電漿或微波電漿等的電漿產生裝置 12，可藉由電磁能將導入的清潔氣體，例如 NF_3 與 Ar 之混合氣體予以電漿分解而產生含有鹵素基種。

以導入的清潔氣體之分解手段而言，除電漿外亦有其他方法，例如，亦可使用照射紫外線的光能。

其他構成則與第 1 圖表示過之實施形態 1 的自我清潔觸媒化學蒸著裝置 1 相同。

以下，針對本實施形態中的 *in situ*（當場）清潔方法進行說明。

首先，一邊用非活性氣體沖洗，一邊藉由氣體排氣系統（不予圖示）通過氣體排氣口 2b，將反應容器 2 內予以真空排氣而調整至規定壓力，例如 65 Pa。

又，透過導線 5a、5b 由加熱用電源 6 將直流電壓施加至觸媒體 4 而電阻加熱，且將觸媒體 4 加熱至規定溫度，例如 1700℃ 左右。

此時，由於使用 Ar 氣體作為非活性氣體，因此以呈負極性來預先施加偏電壓。

接著，一邊將壓力調整維持在 65 Pa，一邊將清潔氣體，本實施形態中則為 NF_3 與 Ar 的混合氣體，導入清潔氣體分解用容器 11 內。

藉由電漿產生裝置 12 將此導入的清潔氣體，亦即

(19)

NF_3 與 Ar 的混合氣體予以電漿分解而產生含有鹵素基種，再將此含有鹵素基種供給至反應容器 2 內，將附著於反應容器 2 內壁或基板載置台 3 等的附著膜給蝕刻除去，而通過氣體排氣口 2b 來排出。

此時，與實施形態 1 相同，藉由控制裝置 10 的控制，由定壓電源 8，對加熱用電源 6 的端子間電位（由加熱用電源 6 施加至觸媒體 4 之電位），施加適當的極性且適當值之偏電壓。

藉此，即可如在實施形態 1 中說明般地，抑制觸媒體 4 之鹵素含有基種造成的腐蝕劣化。

又，本實施形態在清潔時，藉由通過氣體供給口 2a 將當作還原性氣體之 H_2 導入反應容器 2 內，如此即可如在實施形態 2 中說明般地，對觸媒體 4 之含有鹵素基種造成的腐蝕劣化，給予更良好的抑制。

在本實施形態中，係由氣體供給口 2a 將 H_2 供給至反應容器 2 內，但亦可將 H_2 與清潔氣體一起導入清潔氣體分解用容器 11，再透過清潔氣體分解用容器 11 供給至反應容器 2 內。

像這樣，在設置於反應容器 2 外部的清潔氣體分解用容器 11 內分解清潔氣體，藉由將產生的含有鹵素基種供給至反應容器 2 內而除去附著膜，故比起使用反應容器 2 內經過加熱的觸媒體 4 來分解清潔氣體之實施形態 1 的情況，可更有效率地除去附著膜，亦可縮短清潔時間。

關於以上所說明的各實施形態之清潔方法，乃使用

NF_3 作為清潔氣體，但除此之外，亦可使用例如 HF 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 SF_6 、 CF_4 、 ClF_3 、 CClF_3 、 C_2ClF_5 及 CCl_4 等之含有鹵素元素氣體。

〔產業上之利用可能性〕

關於本發明之自我清潔觸媒化學蒸著裝置及其清潔方法，係用作利用經過電阻加熱的觸媒體之觸媒作用而除去附著物的清潔，由於其可抑制觸媒體自體蝕刻，且僅除去附著物，故亦可通用於藉由觸媒作用來形成薄膜之觸媒化學蒸著裝置的清潔。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係表示，利用關於本發明的實施形態 1 之清潔方法，來進行清潔的自我清潔觸媒化學蒸著裝置的概略構成圖。

第 2 圖係表示，當使用「 NF_3 與 H_2 的混合氣體」的混合氣體當作清潔氣體時，在施加偏電壓與不施加偏電壓的情況下，加熱用電源的端子間產生電壓之變化的圖。

第 3 圖係表示，當使用「 NF_3 與 Ar 的混合氣體」的混合氣體當作清潔氣體時，在施加偏電壓與不施加偏電壓的情況下，加熱用電源的端子間產生電壓之變化的圖。

第 4 圖係表示，當使用「 NF_3 與 H_2 的混合氣體」或「 NF_3 與 Ar 的混合氣體」當作清潔氣體時，加熱用電源的端子間產生電壓之變化的圖。

(21)

第 5 圖係表示，藉由關於實施形態 3 之清潔方法，來進行清潔的自我清潔觸媒化學蒸著裝置的概略構成圖。

【主要元件之符號說明】

- 1、20：自我清潔觸媒化學蒸著裝置
- 2：反應容器
- 4：觸媒體
- 6：加熱用電源
- 8：定壓電源
- 10：控制裝置
- 11：清潔氣體分解用容器
- 14：監視裝置

五、中文發明摘要

發明之名稱：自我清潔觸媒化學蒸著裝置及其清潔方法

【課題】

提供不需要將觸媒體加熱至 2000℃ 以上，抑制清潔氣體所致之控制觸媒體的腐蝕劣化，即能以低成本進行實用的清潔速度與良好清潔之自我清潔觸媒化學蒸著裝置。

【解決手段】

將由加熱用電源 6 及該加熱用電源 6 的各端子 6a、6b 間，把定流通電至反應容器 2 內的觸媒體 4 之導線 5a、5b，令為與反應容器 2 之間呈導電絕緣的狀態，將含有鹵素元素的清潔氣體導入已經過排氣的反應容器 2 內，藉由加熱用電源 6 而來的通電來加熱觸媒體 4，在使藉由此加熱而產生的活性種與附著於反應容器 2 內的附著膜起反應，而除去附著膜之時，由定壓電源 8，對加熱用電源 6 的導線 5b，施加適當的極性且適當值之直流偏電壓。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

(1)

十、申請專利範圍

1.一種自我清潔觸媒化學蒸著裝置，係針對在可真空排氣的反應容器內利用經過電阻加熱的觸媒體之觸媒作用，而形成薄膜之觸媒化學蒸著裝置，其特徵為：

具備用來將偏電壓施加至上述觸媒體的電源，及切換施加之偏電壓的極性之切換開關；基於由已導入的清潔氣體接觸上述經過電阻加熱的觸媒體而分解產生的基種，及施加於上述觸媒體的偏電壓與極性，而不發生觸媒體自體蝕刻，便除去附著於上述反應容器內的附著膜。

2.如申請專利範圍第 1 項所記載之自我清潔觸媒化學蒸著裝置，其中，除前述構成外，並設置將清潔氣體分解成基種而導入至前述反應容器的基種產生器。

3.如申請專利範圍第 1 項所記載之自我清潔觸媒化學蒸著裝置，其中，前述清潔氣體係，含有鹵素元素氣體，與非活性氣體及還原性氣體的其中一種氣體的混合氣體。

4.如申請專利範圍第 1 項所記載之自我清潔觸媒化學蒸著裝置，其中，前述清潔氣體含有非活性氣體及還原性氣體的其中一種氣體，根據非活性氣體及還原性氣體之種類來選用偏電壓之極性。

5.如申請專利範圍第 1 項所記載之自我清潔觸媒化學蒸著裝置，其中，當前述規定極性之偏電壓為零時，前述清潔氣體係含有鹵素元素氣體與還原性氣體的混合氣體。

6.如申請專利範圍第 3、4 或 5 項所記載之自我清潔觸媒化學蒸著裝置，其中，前述含有鹵素元素氣體係，

(2)

NF_3 、 HF 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 SF_6 、 CF_4 、 ClF_3 、 CClF_3 、 C_2ClF_5 及 CCl_4 的其中一種，或是這些氣體的組合，前述還原性氣體係 H_2 ，前述非活性氣體係惰性氣體。

7.如申請專利範圍第 1 項所記載之自我清潔觸媒化學蒸著裝置，其中，前述清潔氣體係含有鹵素元素氣體與 H_2 的混合氣體，且施加正極性的前述偏電壓。

8.如申請專利範圍第 1 項所記載之自我清潔觸媒化學蒸著裝置，其中，前述清潔氣體係含有鹵素元素氣體與 Ar 的混合氣體，且施加負極性的前述偏電壓。

9.如申請專利範圍第 1 項所記載之自我清潔觸媒化學蒸著裝置，其中，設置有根據觸媒體的電阻來檢測前述觸媒體自體蝕刻之發生的監視裝置。

10.一種觸媒化學蒸著裝置的清潔方法，係就在可真空排氣的反應容器內利用經過電阻加熱的觸媒體之觸媒作用，而形成薄膜之觸媒化學蒸著裝置的清潔方法，其特徵為：

具備將規定極性的偏電壓施加於經過電阻加熱的觸媒體之過程；及導入清潔氣體的過程；及讓清潔氣體去接觸經過電阻加熱的觸媒體而分解產生基種的過程；及除去附著於反應容器內的附著膜，但不蝕刻觸媒體自體的過程。

11.如申請專利範圍第 10 項所記載之觸媒化學蒸著裝置的清潔方法，其中，導入前述清潔氣體的過程係，將清潔氣體分解成基種而導入前述反應容器內的過程。

12.如申請專利範圍第 10 項所記載之觸媒化學蒸著裝

(3)

置的清潔方法，其中，前述清潔氣體係，含有鹵素元素氣體，與非活性氣體及還原性氣體的其中一種氣體的混合氣體。

13.如申請專利範圍第 10 項所記載之觸媒化學蒸著裝置的清潔方法，其中，前述清潔氣體含有非活性氣體及還原性氣體的其中一種氣體，根據非活性氣體及還原性氣體的種類，施加決定好之極性的偏電壓。

14.如申請專利範圍第 10 項所記載之觸媒化學蒸著裝置的清潔方法，其中，當前述規定極性之偏電壓為零時，前述清潔氣體係含有鹵素元素氣體與還原性氣體的混合氣體。

15.如申請專利範圍第 12、13 或 14 項所記載之觸媒化學蒸著裝置的清潔方法，其中，前述含有鹵素元素氣體係， NF_3 、 HF 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 SF_6 、 CF_4 、 ClF_3 、 CClF_3 、 C_2ClF_5 及 CCl_4 的其中一種，或是這些氣體的組合，前述還原性氣體係 H_2 ，前述非活性氣體係惰性氣體。

16.如申請專利範圍第 10 項所記載之觸媒化學蒸著裝置的清潔方法，其中，前述清潔氣體係含有鹵素元素氣體與 H_2 的混合氣體，且施加正極性的前述偏電壓。

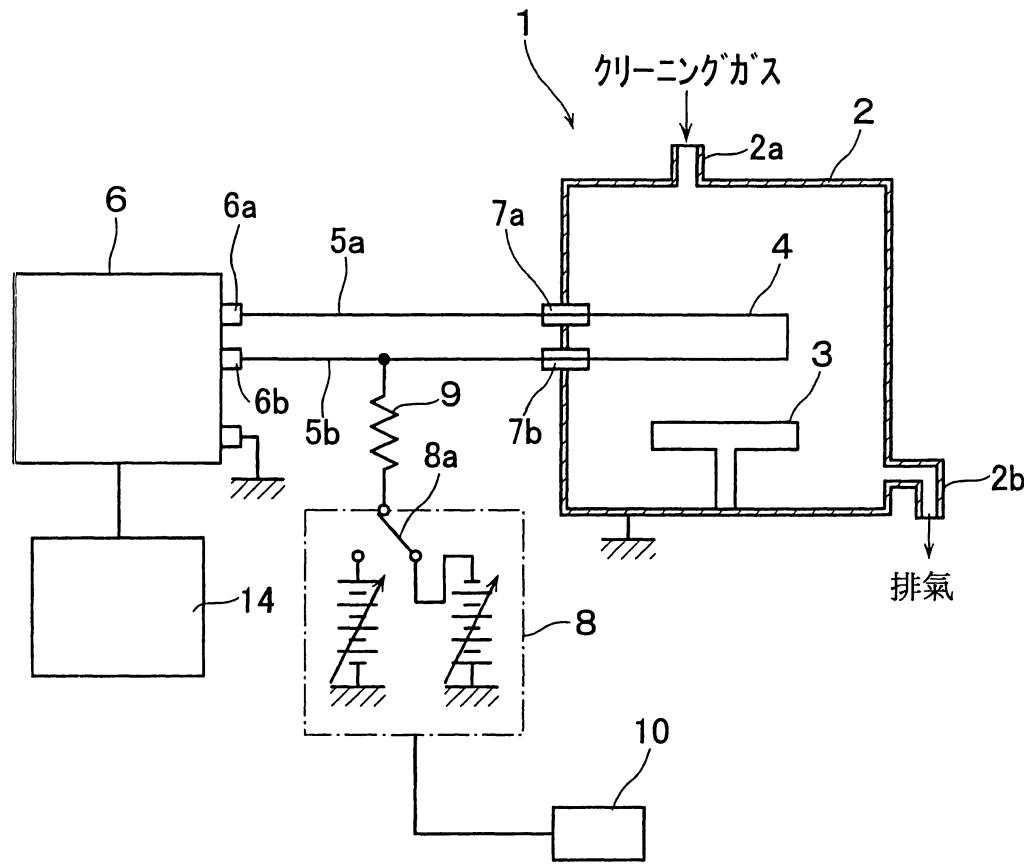
17.如申請專利範圍第 10 項所記載之觸媒化學蒸著裝置的清潔方法，其中，前述清潔氣體係含有鹵素元素氣體與 Ar 的混合氣體，且施加負極性的前述偏電壓。

18.如申請專利範圍第 10 項所記載之觸媒化學蒸著裝置的清潔方法，其中，除前述構成外，在清潔中，當場根

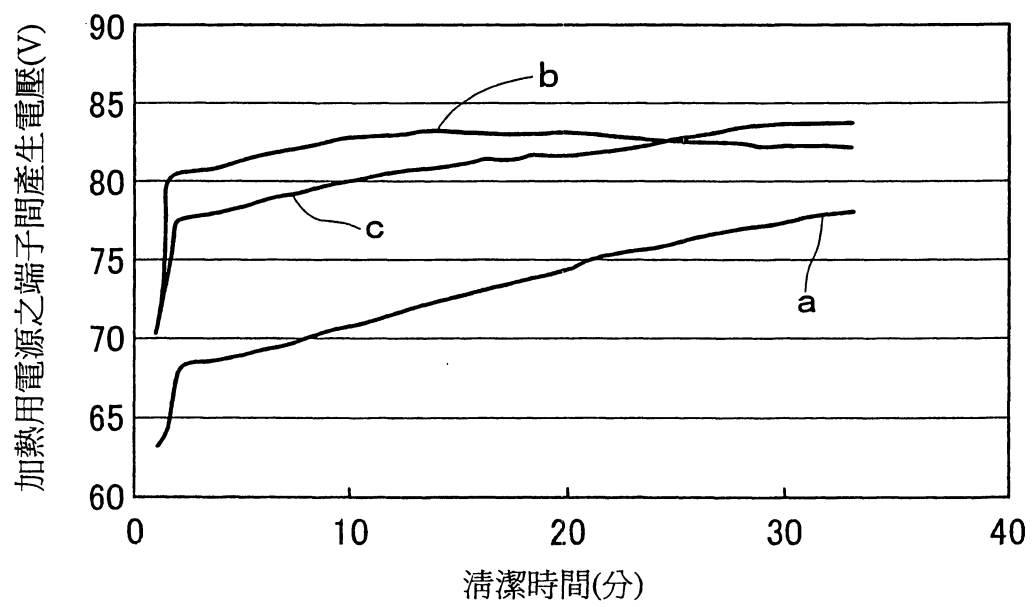
(4)

據電阻來監視前述觸媒體自體蝕刻的發生。

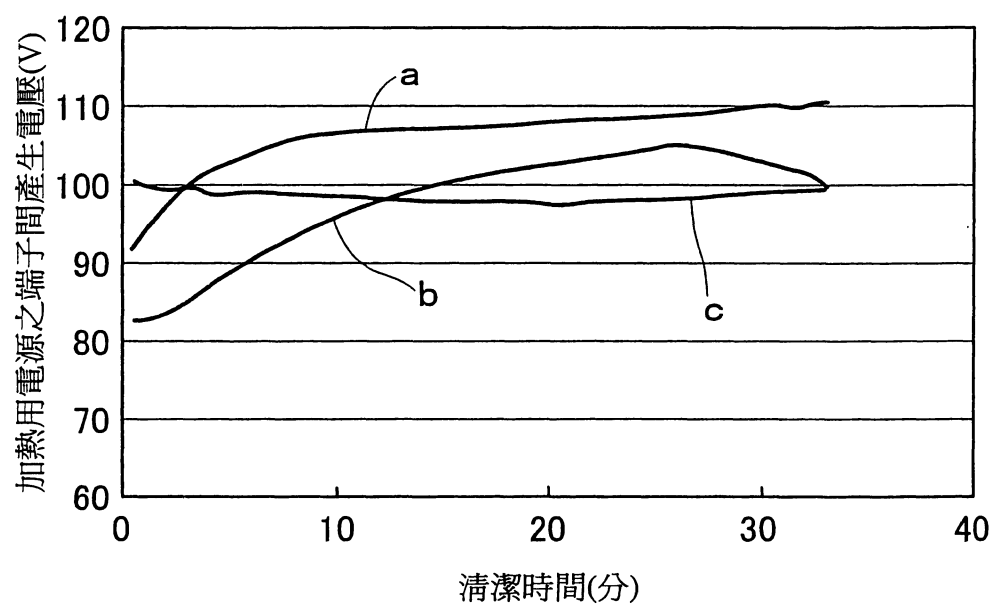
第1圖



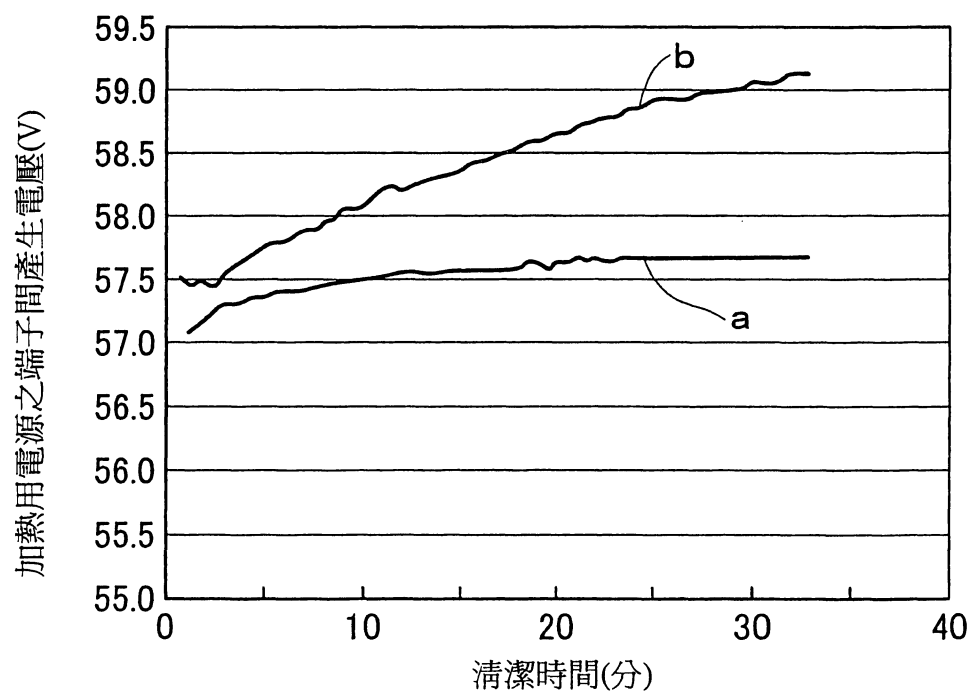
第2圖



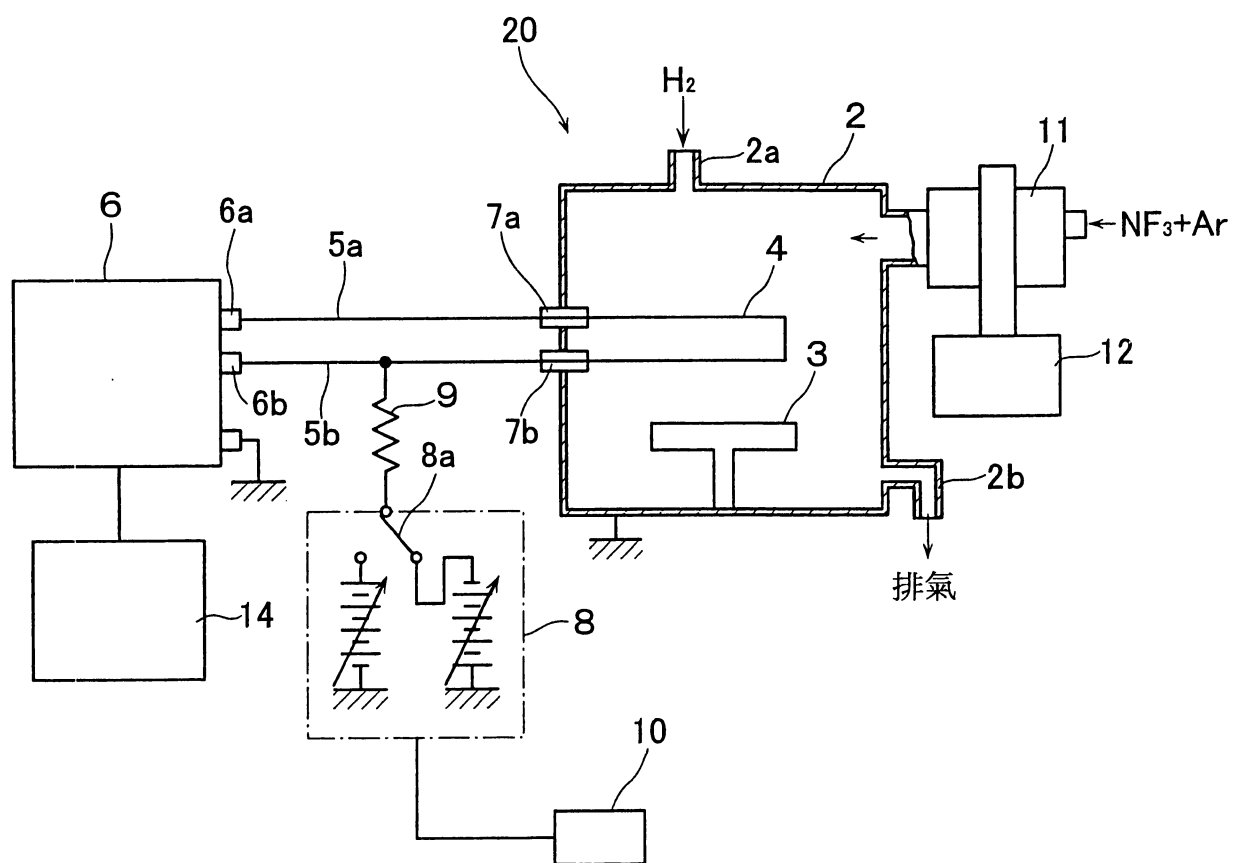
第3圖



第4圖



第5圖



七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：第 (1) 圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

1：自我清潔觸媒化學蒸著裝置

2：反應容器

2a：氣體供給口

2b：氣體排氣口

3：基板載置台

4：觸媒體

5a，5b：導線

6：加熱用電源

6a，6b：加熱用電源的端子

7a，7b：絕緣構件

8：定壓電源

8a：切換開關

9：電阻器

10：控制裝置

14：監視裝置

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：