

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4856010号
(P4856010)

(45) 発行日 平成24年1月18日(2012.1.18)

(24) 登録日 平成23年11月4日(2011.11.4)

(51) Int.Cl.		F I	
H O 1 L 21/205 (2006.01)		H O 1 L 21/205	
C 2 3 C 16/44 (2006.01)		C 2 3 C 16/44	A
C 2 3 C 16/24 (2006.01)		C 2 3 C 16/24	
C 2 3 C 16/42 (2006.01)		C 2 3 C 16/42	

請求項の数 2 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2007-148306 (P2007-148306)	(73) 特許権者	000231464
(22) 出願日	平成19年6月4日(2007.6.4)		株式会社アルバック
(65) 公開番号	特開2008-300793 (P2008-300793A)		神奈川県茅ヶ崎市萩園2500番地
(43) 公開日	平成20年12月11日(2008.12.11)	(74) 代理人	100104215
審査請求日	平成22年5月10日(2010.5.10)		弁理士 大森 純一
		(74) 代理人	100117330
			弁理士 折居 章
		(74) 代理人	100072350
			弁理士 飯阪 泰雄
		(72) 発明者	大園 修司
			千葉県山武市横田523 株式会社アルバック 千葉超材料研究所内
		(72) 発明者	橋本 征典
			千葉県山武市横田523 株式会社アルバック 千葉超材料研究所内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触媒化学気相成長装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

反応室内に設置された加熱した触媒線に原料ガスを供給し、生成した分解種を前記反応室内の被成膜基材上に堆積させて成膜を行う触媒化学気相成長装置であって、

前記触媒線は、タンタル線の表面にそのホウ化物層が形成されてなる

ことを特徴とする触媒化学気相成長装置。

【請求項2】

前記触媒線の通電加熱を連続通電により行う制御手段を備えた

ことを特徴とする請求項1に記載の触媒化学気相成長装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、反応室内に設置された加熱した触媒線に原料ガスを供給し、生成した分解種を前記反応室内の被成膜基材上に堆積させて成膜を行う触媒化学気相成長装置に関する。

【背景技術】

【0002】

触媒化学気相成長法(CAT-CVD: catalytic-Chemical Vapor Deposition)は、例えば1500~2000に加熱した触媒線に反応ガス(原料ガス)を供給し、反応ガスの触媒反応もしくは熱分解反応を利用して生成した分解種(堆積種)を被成膜基材上に堆積させる成膜法である。

【0003】

触媒化学気相成長法は、反応ガスの分解種を基材上に堆積させて成膜を行うという点で、プラズマCVD法と類似する。しかし、触媒化学気相成長法は、高温の触媒線上における反応ガスの触媒反応あるいは熱分解反応を利用して分解種を生成するので、プラズマを形成して反応ガスの分解種を生成するプラズマCVD法に比べて、プラズマによる表面損傷がなく、原料ガスの利用効率も高いという利点がある。

【0004】

触媒化学気相成長法は、例えば、シリコン(Si)系の膜を成膜する際に使用されている。従来、触媒化学気相成長法に使用される触媒線には、タングステン(W)線が広く用いられている(例えば特許文献1参照)。しかし、タングstenはシリコンとの合金化反応(シリサイド化)が起こり易い。タングstenがシリサイド化すると、表面にクラックが発生して機械的強度が低下するため、触媒線の寿命が短くなる。

10

【0005】

一方、タングstenに比べてシリサイド化速度の遅い材料として、タンタル(Ta)がある。このタンタル線を触媒線に用いてシリコン膜を形成する方法がある(例えば特許文献2参照)。

【0006】

【特許文献1】特開2003-303780号公報

【特許文献2】特開2003-247062号公報

【発明の開示】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかし、タンタルはタングstenに比べて機械的強度が低く、特に、高温で使用した場合のクリープ強度が低い。このため、金属タンタルを触媒線に用いた場合、加熱時に熱伸びし、従って線径が小さくなり、線抵抗が大きくなって線温度が上昇し、溶断が起こり易くなるという問題があり、生産性の向上が図れない。

【0008】

また、特許文献2には、タンタル線の表面を窒化ボロン(BN)でコーティングした触媒線が開示されているが、窒化ボロンのコーティングでタンタル触媒線の長寿命化を図るには不十分であり、更なる改善が望まれている。

30

【0009】

本発明は上述の問題に鑑みてなされ、触媒線の長寿命化を図ることができる触媒化学気相成長装置を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

以上の課題を解決するに当たり、本発明の触媒化学気相成長装置は、反応室内に設置された加熱した触媒線に原料ガスを供給し、生成した分解種を前記反応室内の被成膜基材上に堆積させて成膜を行う触媒化学気相成長装置であって、前記触媒線は、タンタル線の表面にそのホウ化物層が形成されてなることを特徴とする。

【0011】

40

金属タンタルのホウ化物(ホウ化タンタル)は、金属タンタルよりも硬質であるため、このホウ化物層が表面に形成されたタンタル線を触媒線として用いることで、触媒線の熱伸びを低減し、機械的強度を向上させて、長寿命化を図ることが可能となる。また、本発明によれば、タンタル線の表面に窒化ボロンやカーボンをコーティングしたものに比べて、長寿命化を図ることができる。

【0012】

タンタル線の表面にホウ化物層を形成する方法としては、タンタル線を反応室に設置し、反応室内にジボラン(B_2H_6)ガスを導入しながら、タンタル線を通電加熱する。ホウ化物層の膜厚は特に限定されず、タンタル線の加熱温度、ジボランガスのガス濃度、反応時間などにより適宜調整することができる。

50

【0013】

本発明では、上記ホウ化物層が表面に形成されたタンタル線を触媒線に用い、これを通電加熱して成膜を行う。この際、触媒線の通電加熱を連続通電により行う制御手段を設置し、成膜中は触媒線の通電加熱を継続して行うことで、触媒線に対するヒートショックを和らげ、ホウ化物層のクラック発生を抑制し、触媒線の長寿命化を図ることができる。

【発明の効果】

【0014】

以上述べたように、本発明の触媒化学気相成長装置によれば、触媒線の寿命を延ばして生産性の向上を図ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

以下、本発明の実施形態について図面を参照して説明する。

【0016】

図1は本発明の実施形態による触媒化学気相成長装置の概略構成図である。触媒化学気相成長装置1は、反応室2が内部に形成された真空チャンバ3を備えている。真空チャンバ3には真空ポンプ4が接続されており、反応室2を所定の真空度に真空排気可能とされている。反応室2は、真空チャンバ3の内部に設置された防着板5の内方に形成されている。

【0017】

防着板5で区画された反応室2の内部には、複数本の触媒線6が設置されている。触媒線6は、タンタル(Ta)線で構成されている。本実施形態では、複数本の触媒線6が反応室2の内部を上下方向に横切るように平行に設置されている。なお、触媒線6の設置形態は上述の縦方向だけに限らず、反応室2を横方向に横切る形態で設置されていても構わない。

【0018】

各々の触媒線6は、防着板5の天面および底面に形成された通し穴5a, 5bを貫通して設置され、両端部が真空チャンバ3の外部に設置されている制御部8に接続されている。制御部8は、本発明の「制御手段」に対応し、触媒線6の通電加熱を連続通電により行うもので、電流供給源と供給電流を調整するコンピュータ等によって構成されている。

【0019】

反応室2の内部には、被成膜基材としての基板Sが設置されている。基板Sは、例えば矩形のガラス基板が用いられている。本実施形態においては、図2に示すように、2枚の基板Sが触媒線6を挟むように互いに対向配置されている。ここでは、基板Sの長辺方向が触媒線6の延在方向と直交するように、基板Sが反応室2の内部に設置されている。なお、基板Sは、図示しない基板支持手段によって支持されている。この基板支持手段は、基板Sを所定温度に加熱する加熱源を内蔵した構成を有している。

【0020】

防着板5はほぼ直方形を有しており、その4辺部にそれぞれガス導入配管7が設置されている。ガス導入配管7は、反応室2へ原料ガス又はジボラン(B_2H_6)ガスを導入するためのもので、ガス供給ラインを介して真空チャンバ3の外部に設置された原料ガス供給部9a及びジボランガス供給部9bに接続されている。ガス導入配管7から噴出した原料ガス又はジボランガスは、主として、2枚の基板Sの間に導入される。

【0021】

触媒化学気相成長装置1は以上のように構成される。次に、この触媒化学気相成長装置1を用いた本実施形態の触媒化学気相成長方法について説明する。

【0022】

(第1の実施形態)

まず、真空ポンプ4を作動させて真空チャンバ3の内部を真空排気し、反応室2を所定の真空度(例えば1Pa)に減圧する。次に、ジボランガス供給部9bから反応室2へジボランガスを導入するとともに、制御部8により各触媒線6を通電し、所定温度(例えば

10

20

30

40

50

1700)以上に加熱する。このとき、触媒線6の表面におけるジボランガスの接触により触媒線6の表面に反応生成物であるホウ化タンタル層が形成される。

【0023】

上述のようにして、表面にホウ化物層が形成されたタンタル線は、金属タンタル線よりも硬質であるため、このホウ化物層が表面に形成されたタンタル線を触媒線として用いることで、触媒線6の熱伸びを低減し、機械的強度を向上させて、長寿命化を図ることができる。なお、ホウ化物層の膜厚は特に限定されず、タンタル線の加熱温度、ジボランガスのガス濃度、反応時間などにより適宜調整することができる。

【0024】

なお、このタンタル線表面へのホウ化物層形成工程においては、真空チャンバ3の内部に基板Sを設置した後で行ってもよいし、基板Sを設置する前に行ってもよい。また、ジボランガス供給ラインを設けることができないチャンバでは、他で予めホウ化物層を形成したホウ化物タンタル触媒線を移設してきてもよい。

【0025】

次に、ジボランガスの導入を停止した後、原料ガス供給部9aから反応室2へ原料ガスを導入する。本実施形態では、原料ガスとしてシラン(SiH_4)ガスと水素(H_2)の混合ガスを用いて、基板Sの表面にシリコン(Si)膜を成膜する。なお、基板Sの表面に形成する膜は、シラン、水素、アンモニア(NH_3)を用いて成膜した窒化シリコン膜(SiN)、トリシリルアミン($(\text{SiH}_3)_3\text{N}$)、アンモニア、水素を用いて成膜した窒化シリコン膜、ヘキサメチルジシラザン($(\text{CH}_3)_3\text{SiNH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、略してHMDS)を用いて成膜した窒化シリコン膜、シラン、水素と酸素(O_2)又は一酸化二窒素(N_2O)を用いて成膜した酸化シリコン膜(SiO)、シランと正珪酸四エチル($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、略してTEOS)を用いて成膜した酸化シリコン膜、シラン、水素とホスフィン(PH_3)又はジボランを用いて成膜したリンドーブシリコン膜($n+\text{Si}$ 膜)やポロドーブシリコン($p+\text{Si}$ 膜)、シラン、水素とアセチレン又はメタンを用いて成膜した炭化シリコン膜、シラン、水素、ゲルマンを用いて成膜したシリコンゲルマン膜、シラン、ヘキサフルオロプロピレンオキシド(略してHFPO)を用いて成膜したポリテトラフルオロエチレン(登録商標「テフロン」)膜等であってもよい。なお、水素ガスを使用した水素処理を行った場合には、シリコン膜の膜中欠陥の終端や自然酸化膜除去という目的を達成できる。また、アンモニアガスを使用した窒化処理を行った場合には、シリコンの窒化を図ることができる。

【0026】

具体的に、基板Sの成膜工程においては、制御部8により触媒線6に直流電圧を印加し、触媒線6を例えば1700以上の高温に加熱する。また、このとき基板Sを所定温度(例えば300程度)に加熱する。原料ガスは、ガス導入配管7から、互いに対向配置された2枚の基板Sの間に導入される。そして、高温に加熱された触媒線6に接触し、触媒反応もしくは熱分解反応により生成された反応ガスの分解種が基板S上に堆積して成膜される。

【0027】

ここで、触媒線6の通電加熱を印加電流のオン/オフ操作で行うと、触媒線6に与えるヒートショック(加熱による伸び又は加熱解除による収縮)が大きくなるため、触媒線6の表面のクラック発生が起り易くなり、機械的強度が低下する。そこで、本実施形態においては、基板Sの成膜時、制御部8により、触媒線6の通電加熱を継続的に行いながら触媒線6の加熱温度を制御することで、触媒線6に与えるヒートショックを低減するようにしている。

【0028】

制御部8による触媒線の通電制御方法としては、電流量を連続的に制御して触媒線6を所定温度に加熱維持する方法のほか、触媒線6の昇降温を複数ステップで行う(ランプアップ・ダウン)方法が挙げられる。これらの方法により、触媒線6の表面に形成されているホウ化物層のクラック発生を抑制でき、機械的強度の向上を図ることができる。

【0029】

以上のように、本実施形態によれば、ホウ化物層が表面に形成されたタンタル線を触媒線6に用いることで、触媒線6の熱伸びを低減し、機械的強度の向上および長寿命化を図れるとともに、生産性の向上を図ることができる。また、触媒線がタンタルを主体とした材料で構成されているために、原料ガスとの合金化反応(シリサイド化)を抑制でき、安定した成膜を実現することができる。

【0030】

また、本実施形態によれば、成膜中は触媒線6の通電加熱を継続して行うことで、触媒線に対するヒートショックを和らげ、表面ホウ化物層のクラック発生を抑制し、触媒線の長寿命化を図ることができる。図3A, Bは、表面にホウ化物層が形成された触媒線の側面SEM写真である。図3Aは、通電加熱を間欠的に(オン/オフ操作で)行ったときの例であり、表面クラックの発生が明確に現れている。また、図3Bは、通電加熱を継続的に行ったときの例であり、表面クラックの発生は認められない。

10

【0031】

(第2の実施形態)

次に、本発明の第2の実施形態による触媒線化学気相成長方法について説明する。

【0032】

反応室2の内部に、基板Sと、触媒線6としてタンタル線を設置する。そして、真空ポンプ4を作動させて真空チャンバ3の内部を真空排気し、反応室2を所定の真空度(例えば1Pa)に減圧する。次に、原料ガス供給部9a及びジボランガス供給部9bからガス導入配管7を介して反応室2へ原料ガス及びジボランガスを導入するとともに、制御部8により各触媒線6を通電し、所定温度(例えば1700)以上に加熱する。

20

【0033】

反応室2へ導入されたジボランガスは、触媒線6と接触、分解することで、触媒線6の表面にホウ化物(ホウ化タンタル)層が形成される。これにより、触媒線6の表面が硬化することで、熱伸びが低減され、機械的強度が向上し、長寿命化が図られる。

【0034】

一方、反応室2へ導入された原料ガスは、触媒線6と接触、分解することで、その反応生成物(分解種)が基板Sの表面に堆積する。これにより、基板Sの表面にシリコン膜が成膜される。なお、原料ガスの分解種であるシリコンは、ホウ素(B)よりも蒸気圧が低く、1Paの減圧雰囲気および1700以上の高温状態では、触媒線6に付着しない、あるいは付着してもすぐに蒸発する。従って、触媒線6の表面にはシリコン膜は堆積せず、触媒線6の表面に形成されたホウ化物層に何ら影響を及ぼさない。

30

【0035】

なお、本実施形態においても、制御部8による触媒線6の通電加熱が継続的に行われる。これにより、触媒線6のホウ化物層形成工程および成膜工程の際における触媒線6の表面クラックの発生を抑制でき、触媒線6の機械的強度、耐久性を向上させて生産性の向上を図ることができる。

【0036】

本実施形態によれば、上述の第1の実施形態と同様な効果を得ることができる。特に、本実施形態によれば、触媒線表面へのホウ化物層形成工程と同時に、基板Sのシリコン膜の成膜工程を実施することができるので、生産性の更なる向上を図ることができる。

40

【実施例】

【0037】

構成が異なる3種類の触媒線を用いてSiの成膜テストを行い、各々の触媒線の耐久性を評価した。その結果を図4に示す。図中、縦軸はモニター出力(電圧値)、横軸は積算膜厚である。すなわち、図4は、触媒線の伸びと時間との関係を示している。

【0038】

実験に用いた触媒線は、コの字型に形状加工した直径1mm、長さ3000mmの金属タンタル線(純度99.5%)で構成したTa触媒線(サンプル1)、上記タンタル線表

50

面をホウ化させた B - T a 触媒線 (サンプル 2)、上記タンタル線表面を窒化ボロンでコーティングした B N - T a 触媒線 (サンプル 3) とした。触媒線の通電方法としては、サンプル 1 に関しては間欠通電 (O N - O F F 通電)、サンプル 2 に関しては連続通電および間欠通電、サンプル 3 に関しては連続通電とした。

【 0 0 3 9 】

サンプル 2 の初期ホウ化条件は、以下のとおりである。

[初期ホウ化条件]

ジボラン (B_2H_6) ガス流量 : 1 6 0 s c c m
印加電力 : 3 k W (モニター電流値 : 約 3 0 A)
圧力 : 2 P a

10

【 0 0 4 0 】

成膜テストの条件は、以下のとおりである。

[成膜テスト条件]

モノシラン (SiH_4) ガス流量 : 3 2 s c c m
水素 (H_2) ガス流量 : 1 6 s c c m
印加電力 : 3 k W (モニター電流値 : 約 3 0 A)
圧力 : 2 P a

【 0 0 4 1 】

図 4 に示したように、サンプル 1 (T a 触媒線) は、成膜開始から急激に伸びが生じて破断に至った。伸び量は 2 0 % を超えていた。

20

【 0 0 4 2 】

これに対して、サンプル 2 (B - T a 触媒線) に関しては、サンプル 1 に比べて大幅に耐久性が向上した。特に、連続通電時は成膜開始から変形がほとんど認められなかった。一方、間欠通電時は、成膜開始から徐々に伸びが生じ、最終的に破断に至った。これは、電流 O N - O F F 時のヒートショックで表面にクラックが発生したことが原因であると考えられる。破断時の伸びは 1 0 % を越えていたが、耐久性はサンプル 1 に比べて 5 倍以上向上した。

【 0 0 4 3 】

次に、サンプル 3 (B N - T a 触媒線) に関しては、成膜開始から徐々に伸びが生じ、最終的に破断に至った。破断時の伸びは 1 0 % を越えていたが、耐久性はサンプル 1 に比べて 3 倍近く向上した。しかし、サンプル 2 の間欠通電時に比べて耐久性が劣っていた。サンプル 2 の間欠通電時に比べて伸びの変移が異なるのは、サンプル 2 に比べて表面硬度が低いからであると考えられる。

30

【 0 0 4 4 】

以上の結果から明らかなように、タンタル線の表面にホウ化物層を形成した触媒線 (サンプル 2) は、無垢のタンタル線 (サンプル 1) および窒化ボロンを表面に形成したタンタル線 (サンプル 3) に比べて、耐久性を大幅に向上させることができる。また、触媒線の通電加熱を連続通電とすることにより、表層クラックの発生が抑制され、触媒線の長寿命化を図れることが確認された。

【 0 0 4 5 】

以上、本発明の実施形態について説明したが、本発明にこれに限定されることはなく、本発明の技術的思想に基づいて種々の変形が可能である。

40

【 0 0 4 6 】

例えば以上の実施形態では、原料ガスにシランと水素の混合ガスを用いたが、原料ガスはこれに限定されず、成膜材料の種類に応じて適宜変更することが可能である。

【 0 0 4 7 】

また、以上の実施形態では、反応室 2 の内部に 2 枚の基板 S を対向配置させ、これら 2 枚の基板の間に複数本の触媒線 6 を縦方向に設置した例を説明したが、反応室 2 の構成は上記の例に限定されない。

【 0 0 4 8 】

50

更に、本発明の触媒化学気相成長装置を用いて、太陽電池のP型層、N型層の成膜を行うことも可能である。

一例として、太陽電池は、まず、ガラス、アルミニウム等の基板上にMo膜などからなる金属電極をスパッタ法や熱CVD法で成膜した後、P型層（例えば、CuInSe₂膜）、N型層（例えば、CdS膜）をそれぞれ成膜し、その上にZnOなどからなる透明電極を成膜することにより製造される。この例において、本装置を用いて、P型層のCuInSe₂膜、N型層のCdS膜を成膜することができる。

【図面の簡単な説明】

【0049】

【図1】本発明の実施形態による触媒化学気相成長装置の概略構成図である。

10

【図2】図1に示した装置の反応室の概略斜視図である。

【図3】反応室に設置された触媒線の表面状態を示す側面図（SEM）写真であり、Aは表面クラックが発生した状態を示し、Bは表面クラックが発生していない状態を示している。

【図4】本発明の実施例において説明する触媒線の各種サンプルの耐久性を示す図である。

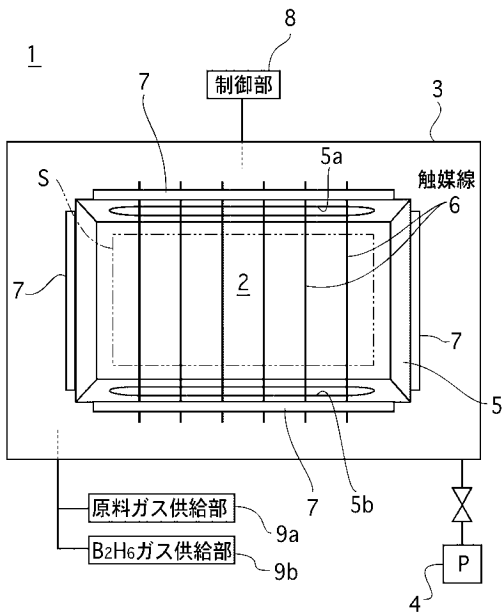
【符号の説明】

【0050】

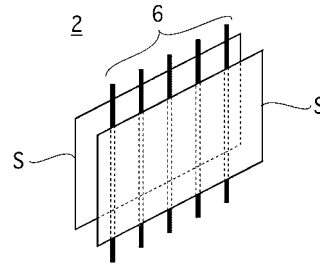
- 1 触媒化学気相成長装置
- 2 反応室
- 3 真空チャンバ
- 4 真空ポンプ
- 5 防着板
- 6 触媒線
- 7 ガス導入配管
- 8 制御部
- 9 a 原料ガス供給部
- 9 b ジボランガス供給部

20

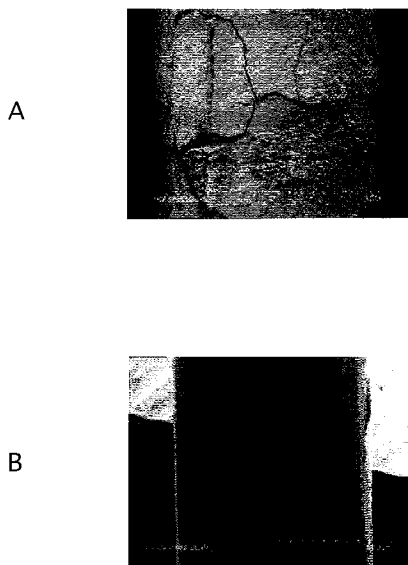
【図1】



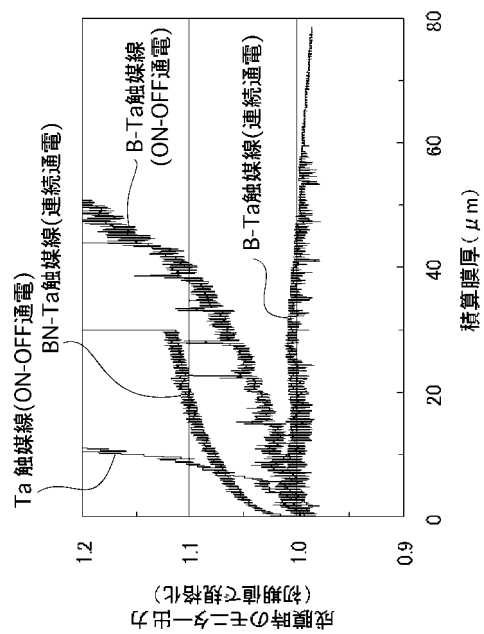
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 浅利 伸

千葉県山武市横田523 株式会社アルバック 千葉超材料研究所内

審査官 大塚 徹

(56)参考文献 特開2004-091836(JP,A)

特開2002-151422(JP,A)

特開2001-358077(JP,A)

特開昭55-136119(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/205

C23C 16/24

C23C 16/42

C23C 16/44

JSTPlus(JDreamII)