

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4520460号
(P4520460)

(45) 発行日 平成22年8月4日 (2010.8.4)

(24) 登録日 平成22年5月28日 (2010.5.28)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 L 21/205 (2006.01)	HO 1 L 21/205
HO 1 L 21/3065 (2006.01)	HO 1 L 21/302 I O 1 H
C 2 3 C 16/44 (2006.01)	C 2 3 C 16/44 J

請求項の数 18 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2006-510810 (P2006-510810)	(73) 特許権者	000231464
(86) (22) 出願日	平成17年3月10日 (2005.3.10)		株式会社アルバック
(86) 国際出願番号	PCT/JP2005/004205		神奈川県茅ヶ崎市萩園2500番地
(87) 国際公開番号	W02005/086210	(74) 代理人	100087745
(87) 国際公開日	平成17年9月15日 (2005.9.15)		弁理士 清水 善廣
審査請求日	平成19年3月6日 (2007.3.6)	(74) 代理人	100098545
(31) 優先権主張番号	特願2004-67174 (P2004-67174)		弁理士 阿部 伸一
(32) 優先日	平成16年3月10日 (2004.3.10)	(74) 代理人	100106611
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 辻田 幸史
		(72) 発明者	北添 牧子
			千葉県山武郡山武町横田523番地 株式
			会社アルバック 千葉超材料研究所内
		(72) 発明者	大園 修司
			千葉県山武郡山武町横田523番地 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】 セルフクリーニング触媒化学蒸着装置及びそのクリーニング方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

真空排気可能な反応容器内で抵抗加熱した触媒体の触媒作用を利用して薄膜を形成する触媒化学蒸着装置において、

上記触媒体にバイアス電圧を印加するための電源と、印加するバイアス電圧の極性を切り換える切換えスイッチと、クリーニングガスを導入するガス供給口と、上記触媒体自体のエッチングの発生を検出する監視装置とを備え、

上記ガス供給口から導入したクリーニングガスが上記抵抗加熱した触媒体に接触し分解して発生したラジカル種によって、上記反応容器内に付着した付着膜を除去する際、触媒体に触媒自体をエッチングしない極性のバイアス電圧を印加することを特徴とするセルフクリーニング触媒化学蒸着装置。

10

【請求項 2】

前記クリーニングガスをラジカル種に分解して前記反応容器に導入するラジカル種発生器を設けたことを特徴とする請求項 1 記載のセルフクリーニング触媒化学蒸着装置。

【請求項 3】

前記クリーニングガスが、ハロゲン元素含有ガスと、不活性ガス及び還元性ガスのいずれかとの混合ガスであることを特徴とする請求項 1 記載のセルフクリーニング触媒化学蒸着装置。

【請求項 4】

前記クリーニングガスが不活性ガス及び還元性ガスのいずれかを含んでおり、不活性ガ

20

ス及び還元性ガスの種類に基づいたバイアス電圧の極性にすることを特徴とする請求項 1 記載のセルフクリーニング触媒化学蒸着装置。

【請求項 5】

前記所定極性のバイアス電圧が零のとき、前記クリーニングガスがハロゲン元素含有ガスと還元性ガスとの混合ガスであることを特徴とする請求項 1 記載のセルフクリーニング触媒化学蒸着装置。

【請求項 6】

前記ハロゲン元素含有ガスが、 NF_3 、 HF 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 SF_6 、 CF_4 、 CClF_3 、 C_2ClF_5 及び CCl_4 のいずれか、或いはこれらの組み合わせであり、前記還元性ガスが H_2 であり、前記不活性ガスが希ガスであることを特徴とする請求項 3、4 又は 5 に記載のセルフクリーニング触媒化学蒸着装置。

10

【請求項 7】

前記クリーニングガスがハロゲン元素含有ガスと H_2 との混合ガスであって、正極性の前記バイアス電圧を印加することを特徴とする請求項 1 記載のセルフクリーニング触媒化学蒸着装置。

【請求項 8】

前記クリーニングガスがハロゲン元素含有ガスと Ar との混合ガスであって、負極性の前記バイアス電圧を印加することを特徴とする請求項 1 記載のセルフクリーニング触媒化学蒸着装置。

【請求項 9】

20

前記触媒体自体のエッチングの発生を検出する監視装置が、触媒体の電気抵抗に基づいて監視することを特徴とする請求項 1 記載のセルフクリーニング触媒化学蒸着装置。

【請求項 10】

真空排気可能な反応容器内で抵抗加熱した触媒体の触媒作用を利用して薄膜を形成する触媒化学蒸着装置のクリーニング方法であって、

抵抗加熱した触媒体に所定極性のバイアス電圧を印加する過程と、クリーニングガスを導入する過程と、抵抗加熱した触媒体にクリーニングガスが接触し分解してラジカル種を発生する過程と、反応容器内に付着した付着膜をクリーニングガスを導入した状態で上記触媒体自体のエッチングの発生を監視する過程と、を備えた触媒化学蒸着装置のクリーニング方法。

30

【請求項 11】

前記クリーニングガスを導入する過程が、クリーニングガスをラジカル種に分解して前記反応容器内に導入する過程であることを特徴とする請求項 10 記載の触媒化学蒸着装置のクリーニング方法。

【請求項 12】

前記クリーニングガスが、ハロゲン元素含有ガスと、不活性ガス及び還元性ガスのいずれかとの混合ガスであることを特徴とする請求項 10 記載の触媒化学蒸着装置のクリーニング方法。

【請求項 13】

前記クリーニングガスが不活性ガス及び還元性ガスのいずれかを含んでおり、不活性ガス及び還元性ガスの種類に基づいて決定した極性のバイアス電圧を印加することを特徴とする請求項 10 記載の触媒化学蒸着装置のクリーニング方法。

40

【請求項 14】

前記所定極性のバイアス電圧が零のとき、前記クリーニングガスがハロゲン元素含有ガスと還元性ガスとの混合ガスであることを特徴とする請求項 10 記載の触媒化学蒸着装置のクリーニング方法。

【請求項 15】

前記ハロゲン元素含有ガスが、 NF_3 、 HF 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 SF_6 、 CF_4 、 CClF_3 、 C_2ClF_5 及び CCl_4 のいずれか、或いはこれらの組み合わせであり、前記還元性ガスが H_2 であり、前記不活性ガスが希ガスであることを特徴とする請求項 12、13 又は 14 に記

50

載の触媒化学蒸着装置のクリーニング方法。

【請求項 16】

前記クリーニングガスがハロゲン含有ガスと H_2 との混合ガスであって、正極性の前記バイアス電圧を印加することを特徴とする請求項 10 記載のセルフクリーニング触媒化学蒸着装置のクリーニング方法。

【請求項 17】

前記クリーニングガスがハロゲン含有ガスとArとの混合ガスであって、負極性の前記バイアス電圧を印加することを特徴とする請求項 10 記載の触媒化学蒸着装置のクリーニング方法。

【請求項 18】

クリーニング中、その場で前記触媒体自体のエッチングの発生を、触媒体の電気抵抗に基づいて監視することを特徴とする請求項 10 記載の触媒化学蒸着装置のクリーニング方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、触媒化学蒸着装置内でクリーニングガスによる触媒体の腐食劣化を抑制し、実用的なクリーニング速度及び良好なクリーニングを可能にするセルフクリーニング触媒化学蒸着装置及びそのクリーニング方法に関する。

【背景技術】

【0002】

各種半導体デバイスやLCD（液晶ディスプレイ）等を製造する際において、基板上に薄膜を成膜する方法として例えばCVD法（化学蒸着法）が従来より用いられている。

CVD法としては、熱CVD法、プラズマCVD法などが従来より知られているが、近年、加熱したタングステン等の素線（以下、「触媒体」という）を触媒として、この触媒体による触媒作用により反応室内に供給される原料ガスを分解することによって基板に薄膜を堆積させる触媒CVD法（Cat-CVD法又はホットワイヤCVD法とも呼ばれている）が実用化されている。

【0003】

触媒CVD法は、熱CVD法に比べて低温で成膜を行うことができ、また、プラズマCVD法のようにプラズマの発生によって基板にダメージが生じる等の問題もないので、次世代の半導体デバイスやLCDなどの表示デバイスの成膜方法として注目されている。

このような触媒CVD法によって成膜を行う触媒CVD装置では、熱CVD装置やプラズマCVD装置と同様に、成膜過程で分解された原料ガスが基板に堆積膜を形成する際に、分解された原料ガスの一部は反応容器の内壁や基板載置台等にも膜として付着する。

これらの付着した膜が堆積するとやがて剥離して反応容器内を浮遊し、基板に付着することによって処理品質の低下を招くことになる。

【0004】

このため、適宜、反応容器の内壁や基板載置台等に付着した膜（以下、「付着膜」という）を除去する必要がある。この付着膜を除去するin situ（その場）クリーニング方法として、従来、HF、 NF_3 、 SF_6 、 CF_4 などのハロゲン元素を含有するクリーニングガスを反応容器内に導入し、加熱した発熱体である触媒体によるクリーニングガスの分解によって発生するハロゲン含有ラジカル種を付着膜と反応させて除去する方法が一般に採用されている。

【0005】

このような従来のクリーニング方法では、原料ガスの分解に用いる加熱したタングステン等の触媒体を上記クリーニングガスの分解にも用いるため、このときに発生するハロゲン含有ラジカル種の一部と触媒体とが反応して触媒体がエッチングされ腐食劣化を引き起こすことにより、クリーニング後に成膜しようとする所定の発熱特性が得られず、膜の堆積速度の再現性が損なわれてしまう等の問題があった。

10

20

30

40

50

【0006】

このため、上記のような問題を解決するために、タングステン等の触媒体を2000℃以上に加熱して触媒体とクリーニングガスとの反応にともなう触媒体のエッチング（腐食劣化）を抑制するようにしたクリーニング方法が提案されている（例えば、特許文献1参照。）。

【特許文献1】特開2001-49436号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、上記特許文献1記載のクリーニング方法では、タングステン等の触媒体（発熱体）を2000℃以上に加熱する必要があるため、2000℃以上に加熱された触媒体自体の蒸発による劣化や、この蒸発にともなう触媒体の構成元素によって反応容器（処理室）内が汚染されるおそれがあり、改善の余地がある。

【0008】

また、触媒体を2000℃以上に加熱することにより、触媒体付近に設けられる構成部材や反応容器の内壁も触媒体からの輻射熱によって高温になるので、耐熱性を有し、かつ熱による放出ガスの少ない部材を用いる必要があり、使用できる部材が限定されコストが高くなる等、改善の余地がある。

【0009】

本発明は、このような課題にかんがみ、触媒体を2000℃以上に加熱することなく、クリーニングガスによる触媒体の腐食劣化を抑制して、実用的なクリーニング速度及び良好なクリーニングを低コストで行うことができるセルフクリーニング触媒化学蒸着装置及びそのクリーニング方法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】

【0010】

上記目的を達成するために、本発明のセルフクリーニング触媒化学蒸着装置のうち請求項1記載の発明は、真空排気可能な反応容器内で抵抗加熱した触媒体の触媒作用を利用して薄膜を形成する触媒化学蒸着装置において、上記触媒体にバイアス電圧を印加するための電源と、印加するバイアス電圧の極性を切り換える切換えスイッチと、クリーニングガスを導入するガス供給口と、上記触媒体自体のエッチングの発生を検出する監視装置とを備え、上記ガス供給口から導入したクリーニングガスが上記抵抗加熱した触媒体に接触し分解して発生したラジカル種によって、上記反応容器内に付着した付着膜を除去する際、触媒体に触媒自体をエッチングしない極性のバイアス電圧を印加する構成を有している。

また請求項2記載の発明は、前記クリーニングガスをラジカル種に分解して反応容器に導入するラジカル種発生器を設けたことを特徴とするものである。

さらに請求項3記載の発明は、前記クリーニングガスが、ハロゲン元素含有ガスと、不活性ガス及び還元性ガスのいずれかとの混合ガスであることを特徴とするものである。

請求項4記載の発明は、クリーニングガスが不活性ガス及び還元性ガスのいずれかを含んでおり、不活性ガス及び還元性ガスの種類に基づいたバイアス電圧の極性にすることを特徴とするものである。

【0011】

請求項5記載の発明は、所定極性のバイアス電圧が零のとき、クリーニングガスがハロゲン元素含有ガスと還元性ガスとの混合ガスである構成とした。

請求項6記載の発明は、ハロゲン元素含有ガスが、 NF_3 、 HF 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 SF_6 、 CF_4 、 CClF_3 、 C_2ClF_5 及び CCl_4 のいずれか、或いはこれらの組み合わせであり、還元性ガスが H_2 であり、不活性ガスが希ガスである構成を有している。

請求項7記載の発明は、クリーニングガスがハロゲン元素含有ガスと H_2 との混合ガスであって、正極性のバイアス電圧を印加する構成を有している。

請求項8記載の発明は、クリーニングガスがハロゲン元素含有ガスとArとの混合ガス

10

20

30

40

50

であって、負極性のバイアス電圧を印加する構成を有している。

請求項 9 記載の発明は、前記触媒体自体のエッチングの発生を検出する監視装置が、触媒体の電気抵抗に基づいて監視するものである。

【0012】

本発明の触媒化学蒸着装置のクリーニング方法のうち請求項 10 記載の発明は、真空排気可能な反応容器内で抵抗加熱した触媒体の触媒作用を利用して薄膜を形成する触媒化学蒸着装置のクリーニング方法であって、抵抗加熱した触媒体に所定極性のバイアス電圧を印加する過程と、クリーニングガスを導入する過程と、抵抗加熱した触媒体にクリーニングガスが接触し分解してラジカル種を発生する過程と、反応容器内に付着した付着膜をクリーニングガスを導入した状態で上記触媒体自体のエッチングの発生を監視する過程とを備えた構成を有している。

10

また請求項 11 記載の発明は、クリーニングガスを導入する過程が、クリーニングガスをラジカル種に分解して反応容器内に導入する過程であることを特徴とするものである。

さらに請求項 12 記載の発明は、クリーニングガスが、ハロゲン元素含有ガスと、不活性ガス及び還元性ガスのいずれかとの混合ガスであることを特徴とするものである。

請求項 13 記載の発明は、クリーニングガスが不活性ガス及び還元性ガスのいずれかを含んでおり、不活性ガス及び還元性ガスの種類に基づいて決定した極性のバイアス電圧を印加することを特徴とするものである。

【0013】

請求項 14 記載の発明は、所定極性のバイアス電圧が零のとき、クリーニングガスがハロゲン元素含有ガスと還元性ガスとの混合ガスであることを特徴とするものである。

20

請求項 15 記載の発明は、ハロゲン元素含有ガスが、 NF_3 、 HF 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 SF_6 、 CF_4 、 CClF_3 、 C_2ClF_5 及び CCl_4 のいずれか、或いはこれらの組み合わせであり、還元性ガスが H_2 であり、不活性ガスが希ガスであることを特徴とするものである。

請求項 16 記載の発明は、クリーニングガスがハロゲン含有ガスと H_2 との混合ガスであって、正極性のバイアス電圧を印加することを特徴とする。

請求項 17 記載の発明は、クリーニングガスがハロゲン含有ガスと Ar との混合ガスであって、負極性のバイアス電圧を印加することを特徴とする。

請求項 18 記載の発明は、クリーニング中、その場で前記触媒体自体のエッチングの発生を、触媒体の電気抵抗に基づいて監視することを特徴とするものである。

30

【発明の効果】

【0014】

本発明によるセルフクリーニング触媒化学蒸着装置及びそのクリーニング方法によれば、触媒体を 2000°C 以上に加熱しなくてもクリーニングガスによる触媒体の腐食劣化を抑制することができ、実用的なクリーニング速度を得て反応容器の内壁等に付着した付着膜を除去することができるという効果を有する。

また、クリーニングガスによる触媒体の腐食劣化が抑制されることによって、成膜時においても安定して良好な膜を基板上に堆積（成膜）することができる。

さらに、クリーニング時に触媒体を 2000°C 以上に加熱する必要がないので、触媒体自体の蒸発による劣化や、この蒸発にともなう触媒体の構成要素によって反応容器内が汚染されることもなく、また、融点の低い廉価な部材を使用することができるのでコストの低減を図れるようになる。

40

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図 1】本発明の実施形態 1 に係るクリーニング方法によってクリーニングを行うセルフクリーニング触媒化学蒸着装置を示す概略構成図。

【図 2】クリーニングガスとして“ NF_3 と H_2 の混合ガス”の混合ガスを使用したときの、バイアス電圧を印加した場合と印加しない場合における加熱用電源の端子間発生電圧の変化を示す図。

50

【図 3】クリーニングガスとして“ NF_3 と Ar の混合ガス”の混合ガスを使用したときの、バイアス電圧を印加した場合と印加しない場合における加熱用電源の端子間発生電圧の変化を示す図。

【図 4】クリーニングガスとして“ NF_3 と H_2 の混合ガス”又は“ NF_3 と Ar の混合ガス”を使用したときの、加熱用電源の端子間発生電圧の変化を示す図。

【図 5】本発明の実施形態 3 に係るクリーニング方法によってクリーニングを行うセルフクリーニング触媒化学蒸着装置を示す概略構成図。

【符号の説明】

【0016】

- | | | |
|------|-------------------|----|
| 1、20 | セルフクリーニング触媒化学蒸着装置 | 10 |
| 2 | 反応容器 | |
| 4 | 触媒体 | |
| 6 | 加熱用電源 | |
| 8 | 定電圧電源 | |
| 10 | 制御装置 | |
| 11 | クリーニングガス分解用容器 | |
| 14 | 監視装置 | |

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

本発明のセルフクリーニング触媒化学蒸着装置は、真空排気可能な反応容器内で抵抗加熱した触媒体の触媒作用を利用して薄膜を形成する触媒化学蒸着装置において、触媒体にバイアス電圧を印加するための電源と、印加するバイアス電圧の極性を切り換える切換えスイッチとを備え、導入したクリーニングガスが抵抗加熱した触媒体に接触し分解して発生したラジカル種と、触媒体に印加したバイアス電圧と極性とに基づいて、触媒体自体のエッチングをすることなく、反応容器内に付着した付着膜をエッチングして除去するものである。

以下、図 1～図 5 に基づき、実質的に同一又は対応する部材には同一符号を用いて、本発明による最良の実施形態について説明する。

【0018】

〈実施形態 1〉

先ず実施形態 1 について説明する。

図 1 は、本発明の実施形態 1 に係るセルフクリーニング触媒化学蒸着装置を示す概略構成図である。

このセルフクリーニング触媒化学蒸着装置 1 は、反応容器 2 と、この反応容器 2 内に設けられた、基板（不図示）が載置される基板載置台 3 と、反応容器 2 内に供給される原料ガスを加熱して分解するための触媒作用を有する直径 0.5 mm のタングステン線からなる触媒体 4 を備えている。

【0019】

触媒体 4 は、クリーニング時には反応容器 2 内に供給されるクリーニングガスを加熱分解し、触媒体 4 に接触することによりラジカル種を発生させる。

このような触媒作用を有する触媒体として、タングステン線の他に、インジウム、モリブデン、タンタル及びニオブ等が使用可能であり、さらにこれらの合金でもよい。

反応容器 2 は、反応容器 2 のクリーニング時にクリーニングガスを供給し、成膜時に原料ガスを供給するためのガス供給系（不図示）と、反応容器 2 を真空排気してその内部の圧力を調整するためのガス排気系（不図示）とを備えており、図 1 に示すようにガス供給口 2a からクリーニングガスを導入し、ガス排気口 2b から真空排気されるようになっている。

【0020】

クリーニングガスとしては、 NF_3 、 HF 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 SF_6 、 CF_4 、 CClF_3 、 C_2ClF_5 及び CCl_4 等のハロゲン元素含有ガスと、 H_2 などの還元性ガス及び Ar などの不活

10

20

30

40

50

性ガスのいずれかとの混合ガスが用いられる。

不活性ガスとしてはArと同類の希ガスが使用可能である。

触媒体4には、導線5a、5bを介して定直流電源の加熱用電源6が接続されており、加熱用電源6から定電流制御された直流電圧が印加されることによって、触媒体4が抵抗加熱されるようになっている。

一端側が加熱用電源6の各端子6a、6bに接続されている各導線5a、5bは、絶縁部材7a、7bによって反応容器2と電氣的に絶縁されており、また、反応容器2と加熱用電源6は接地されている。

【0021】

このように、加熱用電源6と各導線5a、5bは、反応容器2に対して電氣的に絶縁され、加熱用電源6と各導線5a、5bとによって、触媒体4への給電回路が構成されている。この加熱用電源6は、定電流制御された交流電源でもよい。

また、加熱用電源6と触媒体4とを電氣的に接続する一方の導線5bには、加熱用電源6から触媒体4に印加される電位を制御するための定直流電源である定電圧電源8が抵抗器9を介して接続されている。

定電圧電源8は、印加するバイアス電圧の極性を切り換えるための切換えスイッチ8aを有しており、接続されている制御装置10からの制御信号によって、印加するバイアス電圧の極性を切り換えることができるようになっている。

【0022】

さらに定電圧電源8は、制御装置10からの制御信号によって、所望の極性、正極性又は負極性の電位値に制御されたバイアス電圧を抵抗器9を介して触媒体4に印加し、加熱用電源6から触媒体4に印加する電位、つまり、加熱用電源6の端子間電圧を制御することができるようになっている（詳細は後述する）。

印加するバイアス電圧の極性は、抵抗加熱する触媒体4自体のエッチングが生じないようにするために設定するものであり、導入する不活性ガス及び還元性ガスの種類に応じて適宜切り換え可能である。

【0023】

実施形態1では、定電流源6の出力端子6a、6b間の電圧を検出して、触媒体4自体のエッチングの発生を検出する監視装置14が設けられている。

触媒体4の抵抗加熱の給電に定電流源を使用する場合、セルフクリーニング中に触媒体4自体のエッチングが生じると、通常細線状の触媒体径が減少して電気抵抗が増大するため、設定電流源の出力端子間の電圧が上昇する。

したがって、監視装置14によりセルフクリーニング中の端子間電圧を検出することにより触媒体4のエッチングの発生を検出することができる。

【0024】

次に、実施形態1に係るセルフクリーニング触媒化学蒸着装置1による成膜及びinsitu（その場）クリーニング方法について説明する。

図1を参照して、本実施形態に係るセルフクリーニング触媒化学蒸着装置1の成膜処理は、反応容器2内に基板（不図示）を搬入し、基板載置台3上に載置する。

次に、反応容器2内を真空排気しつつ、Arガスや水素ガスでパージ後、これらのパージガス雰囲気中で所定圧力に制御しながら、触媒体4に直流電圧を印加して抵抗加熱し、所定温度、例えば、1700℃程度に加熱しておく。

次いで、ガス供給系からガス供給口2aを通して反応容器2内に原料ガス、例えば、SiH₄とH₂の混合ガスの導入に切り換え、ガス排気系によりガス排気口2bを通して反応容器2内を排気して所定の圧力に調整する。

このとき、導入された原料ガスが1700℃に加熱した触媒体4により接触し分解して、ラジカル種が発生し、基板上に薄膜が堆積する。

このような成膜プロセス処理を繰り返すことにより、分解された反応ガスの一部は反応容器2の内壁や基板載置台3等にも堆積膜として付着する。

このため、触媒化学蒸着装置は所定稼動時間毎に反応容器2内をクリーニングする必要

10

20

30

40

50

がある。

【0025】

次に、実施形態1にかかるセルフクリーニング触媒化学蒸着装置を使用して、反応容器2の内壁や基板載置台3等に付着した付着膜を除去する触媒化学蒸着装置のクリーニング方法について説明する。

本発明の触媒化学蒸着装置のクリーニング方法は、真空排気可能な反応容器2内で抵抗加熱した触媒体4の触媒作用を利用して薄膜を形成する触媒化学蒸着装置のクリーニング方法であって、抵抗加熱した触媒体4に所定極性のバイアス電圧を印加する過程と、クリーニングガスを導入する過程と、抵抗加熱した触媒体にクリーニングガスが接触し分解してラジカル種を発生する過程と、反応容器内に付着した付着膜を除去するが触媒体自体をエッチングしない過程とを備えるものである。

10

【0026】

以下、クリーニング方法を詳細に説明する。

まず、反応容器2を真空排気しつつ、Arガスや水素ガスでパージ後、これらパージガス雰囲気中で例えば、65Paに制御しつつ、抵抗加熱により触媒体4を例えば1700℃に加熱する。

このとき、Arガスを導入するときは、極性を負極性に、水素ガスを導入するときは、極性を正極性にしてバイアス電圧を印加しておく。

次に、ガス供給系の導入ガスの切換え操作によって、ガス供給口2aを通して反応容器2内にクリーニングガスを導入する。

20

【0027】

本実施形態では、クリーニングガスとして、ハロゲン元素含有ガスの NF_3 （三フッ化窒素）と還元性ガスの H_2 （水素）との混合ガスをそれぞれ20sccm導入する。

還元性ガスとして水素ガスを流すため、極性は前もって正極性にスイッチしておく。

このとき、反応容器2内に混合ガスを導入すると同時に、ガス排気系によりガス排気口2bを通して反応容器2内を真空排気しつつ65Paに調整維持している。

そして、導入されたクリーニングガスが1700℃になっている触媒体4に接触し分解して発生するハロゲン含有ラジカル種によって反応容器2の内壁や基板載置台3等に付着した付着膜をエッチングして除去し、ガス排気口2bを通して排出する。

このようにして触媒体の触媒作用を利用し、触媒化学蒸着装置を実用的なクリーニング速度で良好なクリーニングをすることができ、しかも触媒体自体のエッチングを抑制することができる。

30

【0028】

本実施形態の触媒化学蒸着装置のクリーニング方法のクリーニング条件をまとめると、反応容器2内の圧力が65Pa、触媒体4の発熱温度が1700℃程度、 NF_3 と H_2 のそれぞれの流量が20sccm、触媒体4の直径が0.5mmである。

本実施形態のクリーニング時において、定電圧電源8から導線5bに直流バイアス電圧を印加した場合と、このバイアス電圧を印加しない場合における、加熱用電源6の端子間発生電圧（加熱用電源6から触媒体4に印加する電位）の変化を図2に示す。

図2において、aは定電圧電源8からバイアス電圧を印加しない場合、bは定電圧電源8から+120Vのバイアス電圧を印加した場合、cは定電圧電源8から-180Vのバイアス電圧を印加した場合を示す。

40

いずれの場合においても、反応容器2の内壁や基板載置台3等に付着した付着膜は良好に除去された。

図2に示す結果から明らかなように、定電圧電源8からバイアス電圧を印加しない場合（図2のa）には、クリーニングが進行するにつれて、加熱用電源6の端子間発生電圧が上昇（約68Vから約77.5V）している。

これは、クリーニング時にクリーニングガスの分解によって発生したハロゲン元素含有ラジカル種によって触媒体4がエッチング（腐食劣化）されて触媒体4の径が小さくなることにより、その電気抵抗が大きくなることによる。

50

【0029】

一方、定電圧電源8から+120Vのバイアス電圧を印加した場合（図2のb）には、クリーニングが進行しても加熱用電源6の端子間発生電圧の上昇は小さく（約81Vから約84V）、触媒体4のエッチング（腐食劣化）が抑制されている。

また、定電圧電源8から-180Vのバイアス電圧を印加した場合（図2のc）には、クリーニングが進行するにつれて、加熱用電源6の端子間発生電圧が少し上昇（約78Vから約82.5V）しているのは、触媒体4がエッチング（腐食劣化）されたためである。

また、本実施形態において、クリーニングガスとして NF_3 とArの混合ガスを使用した場合においても同様に、定電圧電源8から導線5bに直流バイアス電圧を印加した場合とこのバイアス電圧を印加しない場合における、加熱用電源6の端子間発生電圧（加熱用電源6から触媒体4に印加する電位）の変化を図3に示す。

10

【0030】

図3において、aは定電圧電源8からバイアス電圧を印加しない場合、bは定電圧電源8から+120Vのバイアス電圧を印加した場合、cは定電圧電源8から-180Vのバイアス電圧を印加した場合を示す。

いずれの場合においても、反応容器2の内壁や基板載置台3等に付着した付着膜は良好に除去された。

このクリーニング時におけるクリーニング条件は、反応容器2内の圧力が65Pa、触媒体4の加熱温度が1700℃程度、 NF_3 とArのそれぞれの流量が20sccm、触媒体4の直径が0.5mmである。

20

【0031】

図3に示す結果から明らかなように、定電圧電源8からバイアス電圧を印加しない場合（図3のa）には、クリーニングが進行するにつれて、加熱用電源6の端子間発生電圧が上昇（約100Vから約110V）し、触媒体4がエッチング（腐食劣化）される。

また、定電圧電源8から+120Vのバイアス電圧を印加した場合（図3のb）には、クリーニングが進行するにつれて、加熱用電源6の端子間発生電圧が上昇（約82Vから約100V）し、触媒体4がエッチング（腐食劣化）される。

一方、定電圧電源8から-180Vのバイアス電圧を印加した場合（図3のc）には、クリーニングが進行しても加熱用電源6の端子間発生電圧の上昇はほとんどなく、触媒体4のエッチング（腐食劣化）が抑制される。

30

【0032】

図2、図3に示したような結果は、定電圧電源8からバイアス電圧を印加することにより、触媒体4表面の吸着種を還元又は酸化する駆動力の程度に対応する触媒体4中のd電子及び吸着種からの供与電子の受容軌道（d-空孔）のエネルギーレベル（触媒体4のフェルミ準位と関連がある）が変化し、触媒体4表面に吸着しているハロゲン系ラジカル種及び H_2 のような還元剤と触媒体4との間の表面反応、つまりエッチングの発生又はエッチングの抑制、の速度を変化させていることを示している。

したがって、図2に示したように、クリーニングガスが NF_3 と H_2 の混合ガスの場合には、定電圧電源8から+120Vのバイアス電圧を印加したときに触媒体4のエッチング（腐食劣化）が抑制され、図3に示したようにクリーニングガスが NF_3 とArの混合ガスの場合には、定電圧電源8から-180Vのバイアス電圧を印加したときに触媒体4のエッチング（腐食劣化）が抑制される。

40

【0033】

このように、触媒体4の加熱用電源6、導線5a、5bを反応容器2と電氣的に絶縁状態にし、定電圧電源8から適切な極性で適切な値のバイアス電圧を、加熱用電源6の端子間電位、即ち、加熱用電源6から触媒体4に印加する電位に印加することにより、クリーニングガスによる触媒体4の腐食劣化を抑制し、かつ、クリーニングガスによって反応容器2の内壁や基板載置台3等に付着した付着膜を良好に除去することができる。

【0034】

50

また、クリーニングガスによる触媒体4の腐食劣化が抑制されることによって、成膜時においても安定して良好な膜を基板上に堆積できるようになる。

さらに、クリーニング時に従来例のように触媒体4を2000℃以上に加熱する必要がないので、触媒体4自体の蒸発による劣化や、この蒸発にともなう触媒体4の構成要素によって反応容器2内が汚染されることもなく、また、融点の低い廉価な部材を使用することができるのでコストの低減を図れるようになる。

【0035】

〈実施形態2〉

次に実施形態2について説明する。

本実施形態は、図1に示したセルフクリーニング触媒化学蒸着装置1を用い、低電圧電源8から加熱用電源6の端子間電圧にバイアス電圧を印加しないで、零バイアス電圧としたものである。

10

本実施形態におけるクリーニング条件は、反応容器内の圧力が10Pa、触媒体の線形が0.7mm、触媒体の加熱温度が1700℃であり、クリーニングガスの NF_3 と H_2 との混合ガスとしてそれぞれ20sccm導入したものである。

図4は実施形態2の触媒体自体のエッチングの発生を示す加熱電源用端子間発生電圧とクリーニング時間との関係を示す図であり、aは実施形態2に係るクリーニングガスが NF_3 と H_2 との混合ガスの場合を示し、bは比較例としてクリーニングガスが NF_3 とArの混合ガスの場合を示す。

【0036】

20

図4に示すように、実施形態2では加熱用電源の端子間発生電圧の勾配が平坦であることから触媒体自体のエッチングがほとんどなく、良好に反応容器内の付着膜を除去することができる。

比較のために、“ NF_3 とArの混合ガス”を使用した場合における、クリーニング時での加熱用電源6の端子間電圧、即ち、加熱用電源6から触媒体4に印加する電位の変化を合わせて示した（図4中のbを参照）。

この比較例のクリーニング条件は実施形態2と同様であり、 NF_3 とArのそれぞれの流量も20sccmである。

【0037】

図4に示す結果から明らかなように、クリーニングガスとして NF_3 とArの混合ガスを使用した場合よりも NF_3 と H_2 の混合ガスを使用した場合の方が、クリーニングの進行における加熱用電源6の端子間発生電圧の上昇は大幅に小さく、触媒体4のエッチング（腐食劣化）が抑制されている。

30

図4に示した結果から、クリーニングガスとして NF_3 とArの混合ガスを使用した場合、加熱した触媒体（タングステン線）4に NF_3 が接触分解して発生したフッ素含有ラジカル種の一部が、触媒体4自体を還元剤としてフッ化タングステン（ WF_x ；通常は $x \leq 6$ ）を生成しようとする反応経路が存在するため、触媒体4のエッチング（腐食劣化）が進行するものと推察される。

【0038】

一方、クリーニングガスとして NF_3 と H_2 の混合ガスを使用した場合には、加熱した触媒体（タングステン線）4に H_2 が接触分解して発生した水素ラジカルも存在し、この水素ラジカルがフッ素含有ラジカル種に対して触媒体4とは競争的な還元剤として作用するため、代替的にフッ化水素（HF）を生成する反応経路も形成されることで、結果的に触媒体4のエッチング（腐食劣化）が抑制されるものと推察される。

40

また、実施形態1の場合よりも反応容器2内の圧力を小さくしていることも、触媒体4のエッチング（腐食劣化）の抑制に寄与しているものと推察される。

このように、クリーニングガスとして NF_3 と H_2 の混合ガスを使用することによっても、反応容器内に付着した付着膜を除去することができるとともに、触媒体4のエッチング（腐食劣化）を抑制することができる。

【0039】

50

〈実施形態 3〉

次に実施形態 3 について説明する。

図 5 は、実施形態 3 に係るセルフクリーニング触媒化学蒸着装置を示す概略構成図である。

なお、図 1 に示したセルフクリーニング触媒化学蒸着装置と同一機能を有する部材には同一符号を付し、重複する説明は省略する。

このセルフクリーニング触媒化学蒸着装置 20 は、反応容器 2 の外側にクリーニングガスを分解し、ラジカル種を発生するためのラジカル種発生器として、クリーニングガス分解用容器 11 が設けられている。

クリーニングガス分解用容器 11 には、RF プラズマやマイクロ波プラズマ等のプラズマ発生装置 12 が設置されており、導入されるクリーニングガス、例えば NF_3 と Ar の混合ガスを電磁エネルギーによりプラズマ分解してハロゲン含有ラジカル種を発生させることができる。

導入されるクリーニングガスの分解手段としては、プラズマ以外にも他の方法、例えば紫外線を照射する光エネルギーを用いるものでもよい。

他の構成は、図 1 に示した実施形態 1 のセルフクリーニング触媒化学蒸着装置 1 と同様である。

【0040】

以下、本実施形態における in situ (その場) クリーニング方法について説明する。

まず、不活性ガスでパージしつつ、ガス排気系 (不図示) によりガス排気口 2b を通して反応容器 2 内を真空排気して所定の圧力、例えば 6.5 Pa に調整する。

そして、加熱用電源 6 から導線 5a、5b を介して触媒体 4 に直流電圧を印加して抵抗加熱し、触媒体 4 を所定温度、例えば 1700℃ 程度に加熱する。

このとき、不活性ガスとして Ar ガスを使用するので、負極性にしてバイアス電圧を印加しておく。

【0041】

次に、圧力を 6.5 Pa に調整維持しながらクリーニングガス分解用容器 11 内にクリーニングガス、本実施形態では NF_3 と Ar の混合ガスを導入する。

この導入されるクリーニングガス、即ち、 NF_3 と Ar の混合ガスをプラズマ発生装置 12 によりプラズマ分解してハロゲン含有ラジカル種を発生させ、このハロゲン含有ラジカル種を反応容器 2 内に供給し、反応容器 2 の内壁や基板載置台 3 等に付着した付着膜をエッチングし除去して、ガス排気口 2b を通して排出する。

この際、実施形態 1 と同様に、制御装置 10 の制御によって定電圧電源 8 から適切な極性で適切な値のバイアス電圧を、加熱用電源 6 の端子間電位 (加熱用電源 6 から触媒体 4 に印加する電位) に印加する。

これにより、実施形態 1 で説明したように触媒体 4 のハロゲン含有ラジカル種による腐食劣化を抑制することができる。

【0042】

また、本実施形態のクリーニング時において、ガス供給口 2a を通して反応容器 2 内に還元性ガスとしての H_2 を導入することにより、実施形態 2 で説明したように触媒体 4 のハロゲン含有ラジカル種による腐食劣化をより良好に抑制することができる。

本実施形態では、 H_2 をガス供給口 2a から反応容器 2 内に供給したが、クリーニングガス分解用容器 11 にクリーニングガスとともに H_2 を導入して、クリーニングガス分解用容器 11 を通して反応容器 2 内に供給するようにしてもよい。

【0043】

このように、反応容器 2 の外部に設けたクリーニングガス分解用容器 11 内でクリーニングガスを分解し、発生したハロゲン含有ラジカル種を反応容器 2 内に供給して付着膜を除去することにより、反応容器 2 内の加熱された触媒体 4 でクリーニングガスを分解する実施形態 1 の場合よりも効率よく付着膜を除去することができ、クリーニング時間を短縮することができる。

10

20

30

40

50

【0044】

以上説明した各実施形態のクリーニング方法では、クリーニングガスとして NF_3 を使用した。これ以外にも、例えば HF 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 SF_6 、 CF_4 、 CClF_3 、 C_2ClF_5 、 CCl_4 などのハロゲン元素含有ガスを使用することもできる。

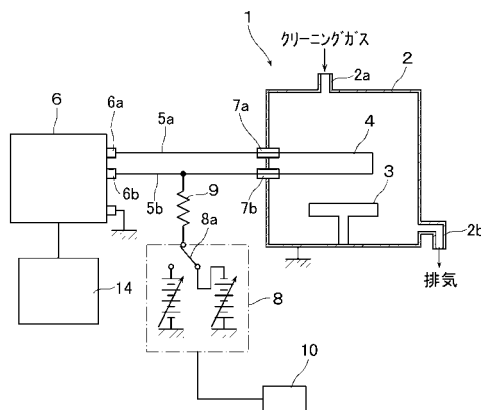
【産業上の利用可能性】

【0045】

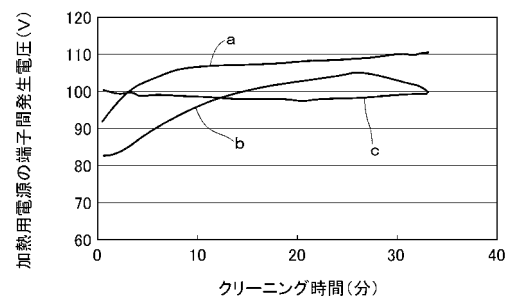
本発明のセルフクリーニング触媒化学蒸着装置及びそのクリーニング方法では、抵抗加熱した触媒体の触媒作用を利用して付着物を除去するクリーニングをするが、触媒体自体のエッチングを抑え、付着物だけを除去することができるので、触媒作用により薄膜を形成する触媒化学蒸着装置のクリーニングに有用である。

10

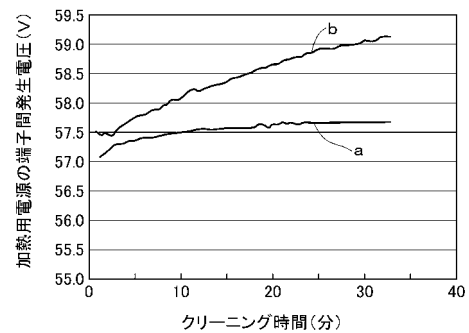
【図1】



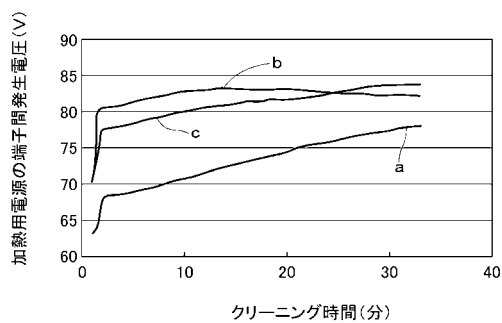
【図3】



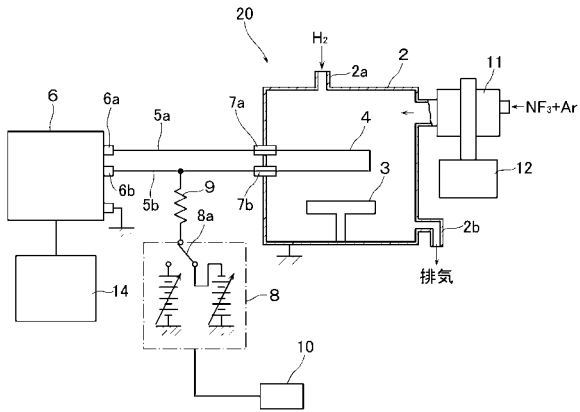
【図4】



【図2】



【図 5】



フロントページの続き

- (72)発明者 伊藤 博巳
千葉県山武郡山武町横田523番地 株式会社アルバック 千葉超材料研究所内
- (72)発明者 斎藤 一也
千葉県山武郡山武町横田523番地 株式会社アルバック 千葉超材料研究所内
- (72)発明者 浅利 伸
千葉県山武郡山武町横田523番地 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 特開平05-270982 (JP, A)
特開2001-345280 (JP, A)
特開2002-8997 (JP, A)
特開2002-93723 (JP, A)
国際公開第2002/025712 (WO, A1)
特開2004-128322 (JP, A)
特開2002-246310 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/205
H01L 21/31
H01L 21/365
H01L 21/469
C23C 16/00~16/56