

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-294559  
(P2005-294559A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005.10.20)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
H01L 21/31	H01L 21/31	4G069
B01J 35/02	B01J 35/02	4G169
B01J 35/04	B01J 35/04 341	4K030
B01J 35/06	B01J 35/06	5F004
C23C 16/44	C23C 16/44	5F045

審査請求 未請求 請求項の数 20 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2004-108016 (P2004-108016)	(71) 出願人	304024430
(22) 出願日	平成16年3月31日 (2004.3.31)		国立大学法人北陸先端科学技術大学院大学 石川県能美市旭台1-1
		(72) 発明者	松村 英樹 石川県金沢市南四十万3丁目93番地
		(72) 発明者	増田 淳 石川県金沢市馬替2丁目56番地1号
		Fターム(参考)	4G069 AA02 AA03 CB35 CD10 DA06 EA03X EA11 EB10 EB17X EE03 4G169 AA02 AA03 CB35 CD10 DA06 EA03X EA11 EB10 EB17X EE03 4K030 AA06 AA13 BA40 EA06 FA17 KA12 KA46 KA49 5F004 BA20 BB18 BB28 BD04 DA00 DB26 DB27 EA35 EA38
			最終頁に続く

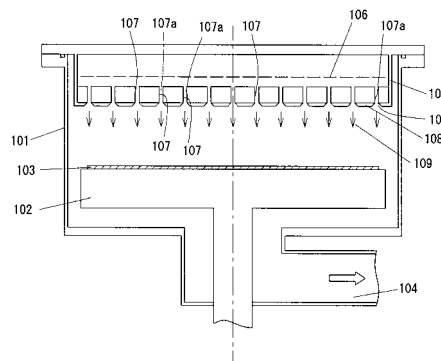
(54) 【発明の名称】 ラジカル発生方法及びラジカル発生器、薄膜堆積装置

(57) 【要約】

【課題】 小規模な構造で、ラジカル又は分解種を均一且つ高密度に供給する。

【解決手段】 原料ガスを触媒体で接触分解して生成したラジカル又は分解種を輸送して基板上に堆積させる薄膜堆積装置であって、基板103を収容する減圧チェンバー101と、原料ガス供給手段から供給される原料ガスを減圧チェンバー101内に供給する複数の孔107aと、孔107aの内部の所定位置に配置され、原料ガスを接触分解する触媒体107とを備える。孔107aの内壁は触媒体により被覆されるか、原料ガスの接触分解で生じるラジカル又は分解種を消滅させない絶縁材料により被覆されるとともに、孔107aの内部に線状の触媒体107が挿入される。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

内部に触媒体が配置された多数の孔に原料ガスを供給し、前記触媒体で原料ガスを接触分解して生成したラジカル又は分解種を、前記孔から減圧チェンバーへ供給することを特徴とするラジカル発生方法。

## 【請求項 2】

原料ガスを触媒体で接触分解してラジカル又は分解種を生成するラジカル発生器であって、

原料ガス供給手段から供給される原料ガスを減圧チェンバー内に供給する複数の孔と、前記孔の内部の所定位置に配置され、前記原料ガスを接触分解する触媒体とを備えることを特徴とするラジカル発生器。

10

## 【請求項 3】

前記孔の内壁が前記触媒体により被覆されることを特徴とする請求項 2 記載のラジカル発生器。

## 【請求項 4】

前記孔の内壁が前記原料ガスの接触分解で生じるラジカル又は分解種を消滅させない絶縁材料により被覆され、前記孔の内部に線状の前記触媒体が挿入されることを特徴とする請求項 2 記載のラジカル発生器。

## 【請求項 5】

前記孔が筒状であることを特徴とする請求項 2 記載のラジカル発生器。

20

## 【請求項 6】

前記触媒体を通电加熱する通电加熱手段を備えることを特徴とする請求項 2 記載のラジカル発生器。

## 【請求項 7】

前記ラジカル発生器の前記減圧チェンバー内に臨む表面が、前記原料ガスの分解種と反応し難い材料を含む保護材により被覆されていることを特徴とする請求項 2 記載のラジカル発生器。

## 【請求項 8】

前記原料ガスの分解種と反応し難い材料が、石英又はテフロン（登録商標）であることを特徴とする請求項 7 記載のラジカル発生器。

30

## 【請求項 9】

前記孔の長さが前記孔の径の 2 倍以上であることを特徴とする請求項 2 記載のラジカル発生器。

## 【請求項 10】

前記孔の内径が 3 mm 以下であることを特徴とする請求項 2 記載のラジカル発生器。

## 【請求項 11】

一端を前記原料ガス供給手段に接続され、他端を多数の前記孔に接続される原料ガス流通路を備え、

複数種類の原料ガス供給手段のそれぞれに対応するように、複数の前記原料ガス流通路を独立して備えることを特徴とする請求項 2 記載のラジカル発生器。

40

## 【請求項 12】

請求項 2 乃至 11 のいずれか一項記載のラジカル発生器を備えることを特徴とする減圧チェンバー。

## 【請求項 13】

内部に触媒体が配置された多数の孔に原料ガスを供給し、前記触媒体で原料ガスを接触分解して生成したラジカル又は分解種を、前記孔から減圧チェンバーへ供給し、上記ラジカル又は分解種を輸送して基板上に堆積させることを特徴とする薄膜堆積方法。

## 【請求項 14】

触媒化学気相堆積法であることを特徴とする請求項 13 記載の薄膜堆積方法。

## 【請求項 15】

50

プラズマ化学気相堆積法であることを特徴とする請求項 1 3 記載の薄膜堆積方法。

【請求項 1 6】

原料ガスを触媒体で接触分解して生成したラジカル又は分解種を輸送して基板上に堆積させる薄膜堆積装置であって、

基板を収容する減圧チェンバーと、

前記請求項 2 乃至 1 1 のいずれか一項記載のラジカル発生器を前記減圧チェンバー内に備えることを特徴とする薄膜堆積装置。

【請求項 1 7】

複数種類の原料ガスに対応するように、前記ラジカル発生器を複数備えることを特徴とする請求項 1 6 記載の薄膜堆積装置。

10

【請求項 1 8】

前記減圧チェンバー内の前記ラジカル発生器と前記基板との間に、前記ラジカル発生器が有する孔と重ならない位置に多数の孔を有する遮蔽板を備えることを特徴とする請求項 1 6 記載の薄膜堆積装置。

【請求項 1 9】

前記減圧チェンバー内に前記原料ガスを接触分解する第 2 の触媒体を備えた触媒化学気相堆積装置であることを特徴とする請求項 1 6 記載の薄膜堆積装置。

【請求項 2 0】

プラズマ化学気相堆積装置であることを特徴とする請求項 1 6 記載の薄膜堆積装置。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、原料ガスを触媒体で接触分解してラジカル又は分解種を生成するラジカル発生方法及びラジカル発生器、このラジカル発生器を備える減圧チェンバー、並びに、このラジカル発生器を備える薄膜堆積装置及び薄膜堆積方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

触媒化学気相堆積法 (Catalytic Chemical Vapor Deposition 法 : Cat-CVD法) は、加熱した触媒体に原料ガスを接触させることで、プラズマを用いず薄膜を低温でかつプラズマによる基板への損傷を与えず原料ガスの分解種を堆積できる方法として知られている。この方法は、原料ガスの利用効率が高く、薄膜を高速で堆積でき、堆積領域の大面積化も可能なので、太陽電池や液晶ディスプレイ用薄膜トランジスタ等の大面積デバイスの形成法として期待されている。また、さらにプラズマ損傷がないことから表面の脆弱な化合物半導体用の薄膜形成法として実用化されつつある。

30

【0 0 0 3】

触媒化学気相堆積法は高いガス利用効率及び大きな膜堆積速度を実現する方法であるが、太陽電池や液晶ディスプレイ用薄膜トランジスタ等の大面積デバイスの需要の増加等に伴って、堆積面積の大面積化等、さらなる高性能化のための改良に関する技術が要求されている。また、触媒化学気相堆積法に限らず、様々な薄膜堆積装置や固体表面の変成、有機物の物性向上等、様々な局面でラジカルが用いられることから、ラジカルを高密度に発生させ得る高性能なラジカル発生器に対する要求も高まりつつある。

40

【0 0 0 4】

触媒化学気相堆積装置は、一般に、減圧チェンバー内に、原料ガスを均一に供給するためのシャワーヘッドと、基板を載置する基板ホルダーとが対向配置され、これらの間に触媒体線を有する構造とされる。しかしながら、このような構造では、触媒体の表面積を増大させることで水素原子発生量のある程度増大させることはできるが、試料基板の近傍に加熱された触媒体線が配置されるため、基板が輻射熱の影響を受けやすくなる。また、触媒体線から基板に飛来する極めて微量の不純物汚染の影響も大きくなる。そのため、むやみに触媒体表面積の増大が図れず、発生できる水素原子密度の上限には実質的には制限が加わるという問題がある。

50

## 【0005】

そこで、触媒体線をガスの減圧チェンバーへの供給口に設置するいわゆるホットワイアー・セル構造を有する装置が提案されている（例えば、非特許文献1等を参照。）

また、非反応性気体で希釈された反応性気体の化学的活性化を基板表面より離れた位置で触媒を用いて行い、その後反応部に活性化された反応性気体を導き基板表面上及びその近傍で反応させる技術が提案されている（例えば、特許文献1を参照）。

## 【0006】

また、基板又は素子の表面近くに、加熱した通気性を有する金属層を設置して反応性の気体の一部又は全部の分解又は反応を行わせることにより、絶縁性又は半導性被膜を基板又は素子の表面に形成させる方法が提案されている（例えば、特許文献2参照。）。この方法では、金属の細孔を原料ガスの流れの中に置くことにより、触媒作用を発現させることで、膜堆積温度の低温化を図るとされる。

【非特許文献1】M. Ichikawa, J. Takeshita, A. Yamada and M. Konagai; Jpn. J. Appl. Phys., 38, (1999), ppL24-L26、

【特許文献1】特公昭49-12033号公報

【特許文献2】特公昭47-13769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、上述の非特許文献1に記載されたホットワイアー・セル構造により原料ガスの分解種を減圧チェンバー内に均一に供給するためには、例えば多数のセルを減圧チェンバーに設置する必要がある等、薄膜堆積装置が大規模になるという問題がある。

## 【0008】

また、成膜装置においては、ラジカルや分解種等の反応後の気体を均一に基板に向けて供給することも重要であるが、特許文献1及び2においては反応性の気体を減圧チェンバー内に均一に放出させることについては全く考慮されていない。また、特許文献2記載の技術では、既存の減圧チェンバー内に反应用的金網を設置するためのスペースを新たに確保し、且つ反应用的金網を減圧チェンバー内に設置するという二重の手間がかかり、装置や製造上の複雑化を伴う。

## 【0009】

そこで本発明は上述した従来の実情に鑑みて提案されたものであり、小規模な構造で、ラジカル又は分解種を均一旦つ高密度に供給することが可能なラジカル発生器及びラジカル発生方法を提供することを目的とする。また、本発明は、このラジカル発生器を備えた減圧チェンバー、さらには、このラジカル発生器を用いることにより、例えば触媒化学気相堆積法により原料ガスの分解種を基板上に堆積させる際に、簡単な構造で高速な成膜を可能とする薄膜堆積装置及び薄膜堆積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】

上述の目的を達成するために、本発明に係るラジカル発生方法は、内部に触媒体が配置された多数の孔に原料ガスを供給し、前記触媒体で原料ガスを接触分解して生成したラジカル又は分解種を、前記孔から減圧チェンバーへ供給することを特徴とする。また、本発明に係るラジカル発生器は、原料ガスを触媒体で接触分解してラジカル又は分解種を生成するラジカル発生器であって、原料ガス供給手段から供給される原料ガスを減圧チェンバー内に供給する複数の孔と、前記孔の内部の所定位置に配置され、前記原料ガスを接触分解する触媒体とを備えることを特徴とする。

## 【0011】

本発明の最大の特徴は、原料ガスを減圧チェンバー内に均一に供給するために構築されているシャワーヘッド又はその類似の機能を有する多数の細孔からガスを減圧チェンバーに供給する構造体において、細孔の内部にガスを接触分解可能な触媒体を配置することである。例えばシャワーヘッドは、今日の半導体ウエハ（基板）を一枚ずつ処理する枚葉式

10

20

30

40

50

の化学気相堆積（CVD）装置の全てが有するものである。このシャワーヘッドは、もともと原料ガスを減圧チェンバー内に均一に供給できるように多数の細孔を配置することを特徴としている。従来の薄膜堆積装置においては、このシャワーヘッドはあくまで原料ガスの均一供給のみが目的とする機能であったが、本発明は、原料ガスが通過する多数の細孔部分に触媒体を配置した構造にすることで原料ガスがそこを通過するだけで接触分解を起こし、ラジカル等の分解種が生成され、それがそのまま減圧チェンバー内に均一に供給される。上述したように、原料ガスを触媒機能のある細孔を通過させる構造自体は公知であるが、そこには、今日広く使われているシャワーヘッドの原料ガス出口としての細孔との認識はない。本発明のラジカル発生器は、触媒化学気相堆積装置等の薄膜堆積装置において通常用いられるシャワーヘッドに、ラジカル発生源としての機能を持たせているので、減圧チェンバー内に余分なスペースを確保する必要がない。 10

#### 【0012】

また、本発明は閉じられた空間でラジカル又は分解種を発生させた場合にその閉じられた空間から細孔を通じてそれらラジカル又は分解種を取り出すことの難しさの問題を、閉じられた空間とラジカル又は分解種が放出されて利用される空間との境界の空間である孔の内部に触媒体を設置することで解決するものであり、閉じられた空間からのガスの出口に触媒体を設置するとの認識を持たない公知の手法とは、その技術思想が根本的に異なるものである。

#### 【発明の効果】

#### 【0013】

本発明に係るラジカル発生方法によれば、孔の中に配置された触媒体で原料ガスを接触分解してラジカル又は分解種を生成し、孔から減圧チェンバーへ供給することにより、触媒体で分解されて発生したラジカル又は分解種がそれらを消滅させてしまうような反応を起こす他の物質と接触することなしに、速やかに減圧チェンバー内に供給される。このため、本発明によれば、ラジカル密度や分解種密度を減ずることなく減圧チェンバー内に高密度のラジカルや分解種を供給できる。 20

#### 【0014】

また、本発明に係るラジカル発生器によれば、触媒体の設置場所を原料ガスの流路である孔の内部とすることにより、触媒体で分解されて発生したラジカル又は分解種がそれらを消滅させてしまうような反応を起こす他の物質と接触することなしに、速やかにラジカル発生器外、すなわち減圧チェンバー内に放出されるので、ラジカル密度や分解種密度を減ずることなく減圧チェンバー内に高密度のラジカルや分解種を供給できる。また、触媒体が多数の孔の内部に配置されるので、小規模な構造である。 30

#### 【0015】

さらに、本発明に係るラジカル発生器によれば、シャワーヘッドの細孔に相当する多数の孔が形成されているので、孔の内部で生成されたラジカル又は分解種や原料ガス等を、特別な工夫をすることなしに自動的に減圧チェンバー内に均一に供給することができる。 30

#### 【0016】

一方、本発明に係る減圧チェンバーは、上述のようなラジカル発生器を備えるので、小規模なラジカル発生器で、ラジカル又は分解種を均一且つ高密度に得ることができる。 40

#### 【0017】

また、本発明に係る薄膜堆積方法によれば、孔の中に配置された触媒体で原料ガスを接触分解してラジカル又は分解種を生成し、孔から減圧チェンバーへ供給することが可能なラジカル発生器を用いることにより、ラジカル又は分解種を均一且つ高密度に得ることができるので、高速な成膜を実現することができる。 40

#### 【0018】

さらに、本発明に係る薄膜堆積装置によれば、上述のようなラジカル発生器を有するので、高密度なラジカルを効率よく基板表面に輸送して高速な成膜を可能とし、堆積領域のさらなる大面積化に貢献することができる。また、本発明に係る薄膜堆積装置によれば、上述のようなラジカル発生器が、従来のシャワーヘッドとラジカル発生源としての触媒体 50

の機能とを兼ねるので、装置構造を簡単にすることができる。例えば、原料ガスの流路となる孔の内部に触媒体を有し、シャワーヘッドとしての機能を有するラジカル発生器を用いることにより、従来のように触媒体線をシャワーヘッドと基板との間に張る必要がなくなる場合もあり、この場合には、触媒化学気相堆積をあたかも枚葉式の熱化学気相堆積と同じ単純な構造で実現できる。

#### 【0019】

これらの効果は、本発明がシャワーヘッドの細孔部分を触媒体で置き換えるか、または細孔部分に限定して触媒体を設置するとの手段を用いたことにより生じるのであって、このような効果を生じさせることを意図してシャワーヘッドの細孔部分を工夫するとの考えは、従来のかなる発明、技術思想も示唆していない本発明の特徴である。

10

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0020】

以下、本発明を適用したラジカル発生方法、ラジカル発生器、減圧チェンバー、薄膜堆積方法及び薄膜堆積装置について、詳細に説明する。

#### 【0021】

##### (第1の実施の形態)

図1は、本発明の一実施の形態の薄膜堆積装置の断面概略図である。この薄膜堆積装置は、減圧チェンバー101の中に基板ホルダー102、本発明のラジカル発生器に対応し、減圧チェンバー101内部に一端を開口する多数の孔107aを有するシャワーヘッド105、処理済ガスを排気する排気口104、及びシャワーヘッド105に原料ガスを供給する原料ガス供給手段である配管(図示せず)を備えたものである。基板ホルダー102上には試料基板103が置かれ、加熱・冷却機構を備えた基板ホルダー102により最適温度に保たれる。ラジカル発生器付きシャワーヘッド105の内部は、原料ガスがシャワーヘッド105内で均一に分布し、これによりガスがシャワーヘッド105から均一に放出されるように、例えば拡散板106等が取り付けられ、そのシャワーヘッド105からの原料ガスの放出口である孔には、筒状の触媒体107が取り付けられている。このため、このシャワーヘッド105の孔107aからはラジカル又は分解種が減圧チェンバー101内へ矢印109で示すガス流となって放出される。また、シャワーヘッド105の原料ガスが通過した後に放出される側の面、つまりシャワーヘッド105の外壁下面側において、前記細孔以外の部分が石英、テフロン(登録商標)等のラジカル又は分解種との反応を起こしにくい材料からなる保護材108が取り付けられており、ラジカルや分解種の密度をそれらが外壁下面と衝突することにより低下させないようにしている。この保護材108としては、前記細孔以外の部分の全域に配することも可能である。

20

30

#### 【0022】

図2は、上記ラジカル発生器付きシャワーヘッド105の内部、特に筒状の触媒体周辺の詳しい断面図である。この図2は、図1における筒状の触媒体107部分のみを拡大して示すものである。図2の触媒体203は、図1の触媒体107に対応する。触媒体203は、例えばタングステン、タantal、モリブデン、バナジウム、チタン、イリジウム、レニウム、白金、グラファイト等、若しくはその複数種類で構成される合金からなり、シャワーヘッド105に多数形成された孔107aの内壁を被覆するような筒状とされる。筒の形状は、多角形状、円筒状等、任意であるが、製作が容易であることから円筒状とすることが好ましい。触媒体203は、ステンレス製の構造板201との熱絶縁を図るためのタングステン製薄板202と、同様な目的の下面のタングステン製薄板205に挟まれて固定されている。この場合、筒状の触媒体203はタングステン製である。下面の薄板205は冷却液212が内部に流せる冷却板206により固定されている。これにより、シャワーヘッド105の下面が加熱されてそこから輻射熱が試料基板103の方面に放射されることを防いでいる。

40

#### 【0023】

なお、薄板202, 205はタングステン以外に、所定の温度で溶融したり機械的強度が低下したり汚染物質を放出しない金属ならば基本的には種々の金属が使用でき、具体的

50

にはモリブデン、タンタル、場合によってはステンレス等も使用できる。

【0024】

また、孔107aや触媒体203の寸法は、孔107aを通過するガスの流速を上げて他のガスがこの細孔近傍に近づくことを抑止可能な程度であることが好ましい。具体的には、孔107aの内径は0.01mm以上、3mm以下であることが好ましい。なお、孔107aの内壁が触媒体で被覆されている場合は、触媒体の内径を、ここでいう孔107aの内径とする。孔107aの内径を小さく抑えることで、その孔107aを通過すべきガスの流速を上げ、他のガスがその細孔107aへ近づくことを抑止し、触媒上の活性点を占有するいわゆる触媒毒となるガスの影響を避けて任意のガスの分解を効率良くすることを可能にする効用が生じる。ただし、孔107aの内径が0.01mm未満であると、孔107a内部に触媒体203を配置することが物理的に困難となるおそれがある。また、触媒体203の内径と孔107aの長さとの比に関しては、孔107aの長さが触媒体203の内径の2倍以上、1000倍以下であることが好ましい。前記範囲とすることで、孔中を流れるガスの速度を適切なものとするができる。特に、孔107aの長さが孔107aの径の1000倍以上であると、孔107aの内径が1mmであってもラジカル発生器の厚みが1000mm以上となり、現実的でない。

10

【0025】

シャワーヘッド内の拡散板で均一化された、領域Aにおける原料ガスの流れは、矢印200に示すように、加熱された筒状の触媒体の中を矢印204に示すように流れ、加熱された触媒体203内壁との接触分解反応によりラジカル又は分解種となり、矢印208に示すように流れて、領域Cの減圧チェンバー内に放出される。ラジカル発生器付きシャワーヘッドの下面には、放出されたラジカル又は分解種が消滅しないように石英板207が固定されている。この石英板207は、図1の保護材108に対応する。領域Bは筒状の触媒体203が保持されている絶縁空間である。

20

【0026】

上面の板201等と下面の板206等との間に電源211より電圧を印加し、筒状の触媒体203を通じて電流を流す。電圧は電圧計209により、電流は電流計210により計測される。これにより、筒状の触媒体203の長さ方向に電流が流れ、筒状の触媒体203が約1000 から1700 程度に通電加熱される。この時の触媒体の加熱温度は発生するラジカルの密度を決定する第一の要因で、高いほうが望ましいが、温度が1800 を超えると、わずかではあるが、触媒体材料のタングステン不純物が飛散する心配もあるので、通常は上記のように1700 以下で使用している。なお、ここで言うタングステンの飛散量は最先端の半導体超大規模集積回路(ULSI)製造では多少気になる場合もあるという程度の極微量なもので、通常の使用に際しては全く問題とならない。

30

【0027】

通電加熱により触媒体203を加熱することで、加熱領域が筒状の孔部分のみに限定される。この結果、筒状の触媒体203は狭い空間で筒の内面どうしが相互に輻射熱を照射して加熱し合うので、輻射熱の放出方向に極端な異方性が生じ、基板への輻射熱を低減できる効果も生じる。このことは、80 以下の低温で膜堆積を行う必要のある有機材料上への薄膜堆積には特に有効である。

40

【0028】

次に、本発明のラジカル発生器の変形例について、図3を参照して説明する。なお、図中の符号301から符号309は、各々図1における符号101から符号109に対応している。このラジカル発生器は、図1に示す薄膜堆積装置に用いられるラジカル発生器(シャワーヘッド)のラジカル又は分解種の放出口たる孔107aの直下に、遮蔽板310を取り付けたものである。遮蔽板310は、触媒体307の輻射熱が基板の表面温度に影響を与えることを防止し、また、触媒体307から飛来する超微量な汚染物質が基板に向かうことを防止したものである。この装置は、ULSIの製造工程などの、極めて厳しく汚染を抑えなければならない分野で用いられることを前提に構築されたものである。

【0029】

50

この遮蔽板 310 は、内部に冷却液の流せるステンレス製の構造体であり、その外壁全てが石英で覆われる構造となっている。この遮蔽板 310 は、図 4 に遮蔽板 310 の下方（基板 303 側）より上をみた下面図を示すように、ラジカル発生器（シャワーヘッド）の孔 402 の直下は遮蔽するが、他はラジカル発生器で発生したラジカルや分解種が消滅しないように、可能な限り大きな遮蔽板孔 403 が多数あけられた構造となっている。図 4 は遮蔽板 310 と、遮蔽板 310 に隠れた多数の孔 402 を有するシャワーヘッドを示す図である。本発明では、この孔 402 の各々に触媒体が配置されている。遮蔽板 310 にはガスの流れる遮蔽板孔 403 が多数開けられており、この遮蔽板孔 403 と孔 402 とが重ならないように配置されている。

#### 【0030】

本装置の場合には、直径 30 cm のシリコン・ウェーハを処理することを目的としているので、減圧チェンバー 301 の内径は約 40 cm、基板ホルダー 302 の外径は約 33 cm、ラジカル発生器付きシャワーヘッドの外形は約 37 cm である。また、遮蔽板 310 とシャワーヘッド下面（保護材 308）との間の距離は約 1 cm、遮蔽板 310 の厚みも約 1 cm、遮蔽板 310 と基板 303 表面との距離は約 5 cm である。この装置は、高密度の水素分解種またはアンモニア分解種を用いてフォトレジストを除去することを目的としたものである。

#### 【0031】

図 5 は、図 3 に示すラジカル発生器を備えたラジカル処理装置を用いて、フォトレジストを除去した時のレジストエッチング速度（エッチングレート）の基板温度依存性を従来装置の場合と比較して示したものである。図 5 においては、水素ガスによりフォトレジスト [THMR (ip-5700) (東京応化工業社製) と ZPN (103-39) (日本ゼオン社製) の 2 種類のデータを例示。] を除去した場合の 10 分間処理したときのレジストのエッチングされる深さと、基板温度の関係を示している。水素ガス供給量は 150 sccm、ガス圧は 0.5 Torr、触媒体温度は 1700 とした。図中、白四角印は THMR (ip-5700) の実施例、黒四角印は THMR (ip-5700) の従来例、白三角印は ZPN (103-39) の実施例、黒三角印は ZPN (103-39) の従来例を表す。

#### 【0032】

ここで用いた従来装置は、接触分解反応によりラジカルを発生させる手法を用いる触媒化学気相堆積装置であるが、図 6 に示すように、本発明のようなラジカル発生器を用いず、赤外線サーモメータ 605 を備えた減圧チェンバー 601 内において、ウエハ 606 がロボットにより搬送、載置される基板ホルダー 603 近傍に触媒体線 604 を設置しただけの構造である。図 6 の触媒化学気相堆積装置は、減圧チェンバー 601 の中に、本発明のようなガス放出口の孔に特別な工夫をしていない、従来からの単純な構造のシャワーヘッド 602 と基板ホルダー 603 が配置され、その間の空間に触媒体線 604 が張られただけの単純な構造をしている。なお、ここで用いた装置の形状は、触媒化学気相堆積装置として広く知られているものである。この構造でも触媒体表面積を増大させることで水素原子発生量を増大させることはできるが、基板ホルダー 603 上の試料基板の近傍に加熱された触媒体線 604 が置かれるため、基板が輻射熱の影響を受けやすくなる。また、触媒体線 604 から基板に飛来する極めて微量の不純物汚染の影響も大きくなる。そのため、むやみに触媒体表面積の増大が図れず、発生できる水素原子密度の上限には実質的には制限が加わる。これに対して、本発明の方法により、試料基板 603 への輻射熱を抑制しながら触媒体表面積を増大できるので、結果的に接触分解反応で生成できる水素原子密度が増大でき、従来シャワーヘッドと基板の間に触媒体線を設置する図 6 に示す装置に較べて、フォトレジストのエッチレートを増大させることができる。

#### 【0033】

（第 2 の実施の形態）

例えば、触媒化学気相堆積法によりシランガスとアンモニアガスを用いてシリコン窒化膜を堆積しようとする場合、シランガスは触媒体上におけるアンモニアの触媒分解を妨げ

10

20

30

40

50

るいわゆる触媒毒として働き、アンモニアガスだけを分解する場合に較べ、シランガスが共存する系ではアンモニアガスの分解効率は著しく低下する。触媒体として1700?程度に加熱されたタングステンを用いる場合、アンモニアの分解効率は、アンモニア流量に対してわずか100分の1の流量のシランガスの存在により、シランガスが存在しない場合の5%程度にまで激減してしまう。このため、シリコン3に対して窒素4の比率で構成されるいわゆる化学量論組成のシリコン窒化膜を形成しようとする、シランガスに対して1桁以上多いアンモニアガスを供給する必要がある。つまり、シランが触媒体活性点の大半を占有してしまうためにアンモニアの分解が阻害され、シランガスに対して20倍ものアンモニアガスを供給する必要がある等の現象が見られることがある。そればかりか、このようなシリコン窒化膜の堆積速度を向上させるためには、アンモニアガスの分解を促進するためだけに触媒体面積を大きくしなければならなくなる。

10

#### 【0034】

ここで、触媒化学気相堆積法に話を限定すれば、触媒体上での化学的性質が大きく異なる2種類以上の原料ガスを用いなければならない場合、その各々のガスごとに独立した触媒体で接触分解反応を行うことでその各々の原料ガスごとの利用効率を向上させることが期待されている。構成原料ガスごとのガス利用効率を向上させることは、ただ単に原料の使用量を減らせるメリットが生じるのみではなく、本質的な効用がある。すなわち、シャワーヘッドと基板の間みに触媒体線を設置する場合、例えば、シリコン窒化膜をシランとアンモニア混合ガスで形成すると、上述のように、触媒体表面の活性点の大半をシランガスの分解に使われてしまい、アンモニアガスの分解効率は極端に低下する。このため、シリコン窒化膜の膜堆積速度を向上させるためには、触媒体表面積の絶対値の拡大が必要となる。このことは、触媒化学気相堆積中の消費電力の増大を招くという問題を生じさせ、また、触媒体からの輻射熱量の増大を招くので、基板温度の低温化を困難にする等の問題を生じさせてしまう。

20

#### 【0035】

そこで、このような問題を解決するために、アンモニアガス分解のみを囲まれた領域で行い、細孔を通じてその領域内で分解され発生したラジカル又は分解種を減圧チェンバー内に放出する技術が提案されている(例えば、特開2001-345280号公報、及びH. Hakuma, K. Niira, H. Senta, T. Nishimura, M. Komoda, H. Okui, K. Aramaki, Y. Okada, K. Tomita, H. Higuchi and H. Arimune, "Microcrystalline-Si Solar Cells by Newly Developed Novel PECVD Method at High Deposition Rate", Proceedings of 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, May 11-18, 2003, Osaka, pp. 1796-1799 (Published on December 31 2003 by WCPEC-3 Organizing Committeeを参照。)。また、真空容器の内部を複数の孔が形成された隔壁板によりプラズマ生成空間と成膜処理空間とに分け、囲まれた領域でラジカルを発生させる技術が提案されている(特開平11-312674号公報)。

30

#### 【0036】

しかしながら、特開2001-345280号公報や上記論文記載の技術は、ラジカル等の輸送効率の低さが問題であった。また、特開平11-312674号公報に記載の技術では、ラジカルをその囲まれた領域から取り出す効率が低く、この方法は膜堆積速度が低いという欠点がある。

40

#### 【0037】

図7に示す構造の装置は、上述のような多種類のガスからなる薄膜をそれぞれの原料ガスの利用効率を落とすことなく形成するという課題を解決するための装置である。図7に示す装置では、2枚の基板に同時に成膜することができる。図7は、本発明のラジカル発生器(シャワーヘッド)により分解するガスと従来からの減圧チェンバー内に置かれた通常の触媒体である第2触媒体とが共存する縦型の触媒化学気相堆積装置の概略図である。この触媒化学気相堆積装置は、アンモニアガスの分解は本発明を適用したラジカル発生器(シャワーヘッド)702を用いて行い、シランガスの分解は減圧チェンバー701内に設置された第2触媒体である触媒体線704により行う構造となっている。アンモニアガ

50

スの分解種はラジカル発生器702より供給され、それとは別の位置に設置されたシランガス用シャワーヘッド703からシランガスが供給される。このシランガス用シャワーヘッドは従来からの通常のシャワーヘッドである。このシランガス用シャワーヘッド703及び本発明のラジカル発生器702は、ともにこの図面の奥行き方向に長い直方体となっている。

#### 【0038】

なお、この装置は、2mサイズのガラス基板上にシリコン窒化膜、アモルファスシリコン膜等を堆積して液晶ディスプレイ用の薄膜トランジスタを製作するために用いられるもので、触媒体線704は、図6の小型Cat-CVD装置とは異なり、鉛直に張られており、基板ホルダー705はその触媒体線704の両側に置かれている。これにより、一度に2枚の基板への膜堆積が可能となっている。さらに、基板ホルダー705は大面積のガラス基板を保持するため鉛直に垂らした触媒体線704に対して約5度傾いて設置されている。この装置では、ガス供給口が上部にのみ設置され、ガスが層状に下に流れながら膜堆積により消費されていく構造となっているので、この傾斜はまた同時に堆積膜厚の均一化を図る効果もある。基板ホルダー705には同じ角度に設定された基板トレイ706が密着する構造となっており、その基板トレイ706上には基板707が左右に2枚乗っている。この基板トレイ706は基板707を乗せたまま装置内を移動でき、基板707の装置への搬入、装置からの搬出を容易にしている。

10

#### 【0039】

アンモニアガスの分解を本発明のラジカル発生器により行い、シランガスの分解を第2の触媒体で行うことにより、アンモニアガスは接触分解反応により分解されて減圧チェンバーの中に放出されるが、シランガスが触媒毒として働かなくなるため、双方のガス利用効率が向上する。すなわち、多種類のガスからなる薄膜をそれぞれの原料ガスの利用効率を落とすことなく形成できる。またこの時、それら各原料ガスに適した種々の触媒体材料を適宜選択することで触媒体加熱温度の全体としての低温化が図れ、消費電力を低減できる効用も合わせて生じる。また、触媒体面積を大きく増大させることなしに、複数原料ガスから供給されるラジカル又は分解種で構成される薄膜の堆積速度を向上させることができる。さらに、触媒体からの輻射熱量も増大せず、基板への輻射熱を低減させることができる。

20

#### 【0040】

また、例えば図8に示すように、ラジカル発生器そのものを複数種類の原料ガスを処理可能な構造とすることにより、上述の課題を解決できる。図8は、本発明により複数ガスの分解を独立に行えるように工夫したラジカル発生器の構造の概略を示したものである。なお、ここでは、触媒体や電源等の図示及び説明を省略しているが、複数の原料ガスに対応するような構造とされること以外は、図1～図4ならびに図7で示した構造を適宜適用できる。図8のラジカル発生器は、ガスごとに独立した流路がラジカル発生器(シャワーヘッド)内に設けられており、その出口である孔も独立した構造となっている。なお図に示すラジカル発生器においては、A、Bの2種類のガスの使用が想定されている。ガスAはラジカル発生器(シャワーヘッド)内の流路801の中を流れ、孔802から流れ出る。一方、ガスBは流路803の中を流れ、孔804から流れ出る。これにより、両方のガスは独立に接触分解反応により分解されて減圧チェンバーの中に放出されるが、お互いのガスどうしが触媒毒として働かなくなるため、双方のガス利用効率が向上する。すなわち、多種類のガスから形成される薄膜をそれぞれの原料ガスの利用効率を落とすことなく形成できる。またこの時、それら各原料ガスに適した種々の触媒体材料を適宜選択することで触媒体加熱温度の全体としての低温化が図れ、消費電力を低減できる効用も合わせて生じる。また、触媒体面積を大きく増大させることなしに、複数原料ガスから供給されるラジカル又は分解種で構成される薄膜の堆積速度を向上させることができる。さらに、触媒体からの輻射熱量も増大せず、基板への輻射熱を低減させることができる。

30

40

#### 【0041】

次に、図9に本発明の一つの形態としてのラジカル発生器を示す。このラジカル発生器

50

(シャワーヘッド)の孔に設けられた微細な筒状ガス流路中に触媒体線を格納することで、図2等のような筒状の触媒体を直接に通電加熱する場合と同様な効果を得ることを目的としている。この図9に示すラジカル発生器は、丁度、図2における筒状の触媒体203を、ラジカルを消滅させない絶縁材料からなる構造体903に置き換え、内部に触媒体線911を挿入する構造としたものである。図2の構造では、電流が大きくなるので、そのことを防ぎ、簡易的に本発明の目指す効果を得ようとするものである。この時、触媒体線911の周りの筒状の構造体903を保護するため、内部に冷却液912を流すことのできる冷却板906により冷却する場合もある。図中の各孔に配置された触媒体線911は、配線916で接続されている。孔の内壁を被覆する構造体903は、触媒体で生成したラジカル又は分解種が消滅しない材料を使用でき、例えばボロン・ナイトライド、石英、窒化アルミニウム等で作られている。また、触媒体線911は、電源913から供給される電力により、加熱される。電流は電流計914により、電圧は電圧計915により計測される。図中の符号900から符号909は、図2における符号200から209に対応し、符号912は符号212に対応する。

10

#### 【0042】

以上説明したように、本発明のラジカル発生器は、容易に高密度ラジカルを発生できることから、例えば新しいレジスト除去技術、効率良く固体表面を変性させる技術、化学反応を促進して有機物の物性を向上させる技術等、固体表面への膜堆積、固体表面の修飾による材料の高機能化を図り、広い範囲の応用分野に適合する基幹技術を提供するものである。また、本発明のラジカル発生器は、LSI(大規模集積回路)を始めとする各種半導体デバイスやLCD(液晶ディスプレイ)、有機ELデバイスのみならず、食品包装等に多用される高機能薄膜の堆積技術に適用することができる。

20

#### 【0043】

本発明のラジカル発生器を備える減圧チェンバーは、触媒化学気相堆積装置等の各種薄膜堆積装置に使用することができる。また、本発明のラジカル発生器は、加熱した触媒体と原料ガスの接触分解反応により薄膜を低温で堆積する触媒化学気相堆積法を実施する触媒化学気相堆積装置に適用することで、その機能を一層高めることができる。さらに、本発明のラジカル発生器は、プラズマ化学気相堆積法等の他の薄膜堆積法に適用してその分解効率向上に寄与することもできる。

#### 【0044】

なお、本発明のラジカル発生器及び薄膜堆積装置としては、上述の構成を適宜組み合わせることも可能である。

30

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0045】

【図1】本発明のラジカル発生器を備える触媒化学気相堆積装置の一例を示す概略断面図である。

【図2】図1のラジカル発生器の要部拡大断面図である。

【図3】本発明のラジカル発生器の変形例を示す概略断面図である。

【図4】図3のラジカル発生器内の遮蔽板を基板側から見た概略下面図である。

【図5】フォトリソを除去した時のレジストエッチ速度(エッチレート)の基板温度依存性を示す特性図である。

40

【図6】従来の触媒化学気相堆積装置を示す模式図である。

【図7】本発明のラジカル発生器を備える触媒化学気相堆積装置の他の例を示す概略断面図である。

【図8】本発明のラジカル発生器の他の例を示す要部拡大断面図である。

【図9】本発明のラジカル発生器のさらに他の例を示す要部拡大断面図である。

#### 【符号の説明】

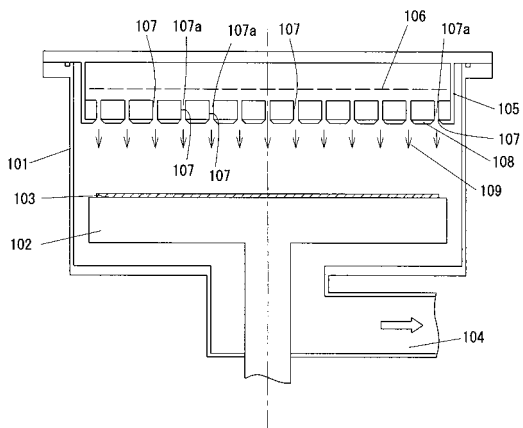
#### 【0046】

101 減圧チェンバー、102 基板ホルダー、103 基板、104 排気口、105 シャワーヘッド、106 拡散板、107a 孔、107 触媒体、

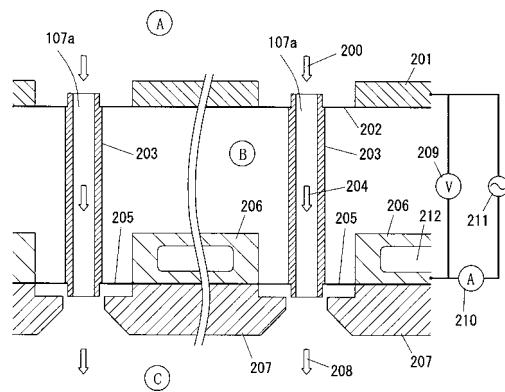
50

108 保護材、201 構造板、202 タングステン製薄板、203 触媒体、205  
5 タングステン製薄板、206 冷却板、207 石英板、211 電源、212 冷  
却液、402, 802 孔

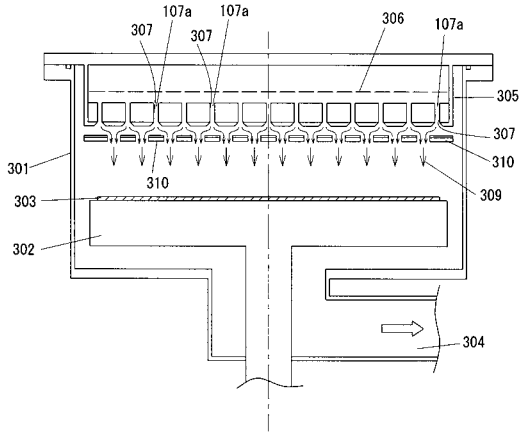
【図1】



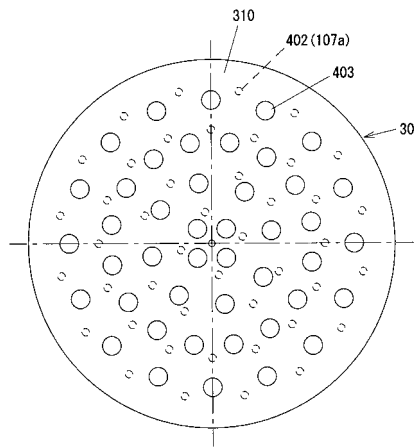
【図2】



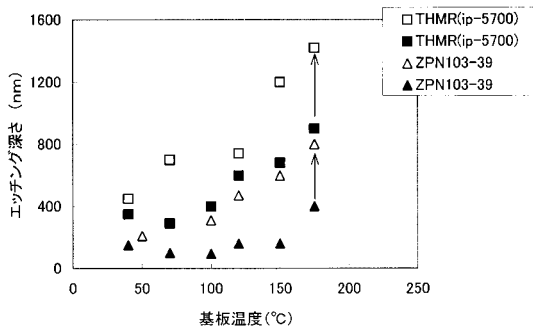
【 図 3 】



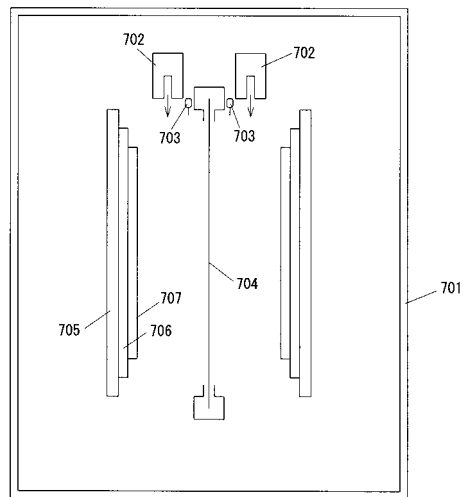
【 図 4 】



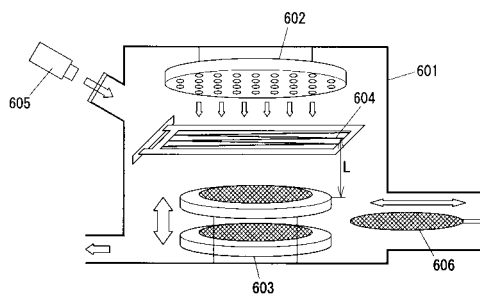
【 図 5 】



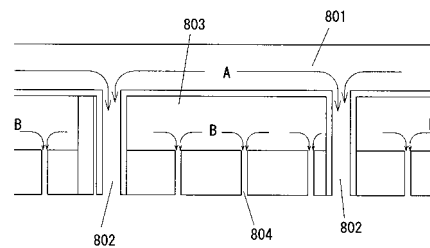
【 図 7 】



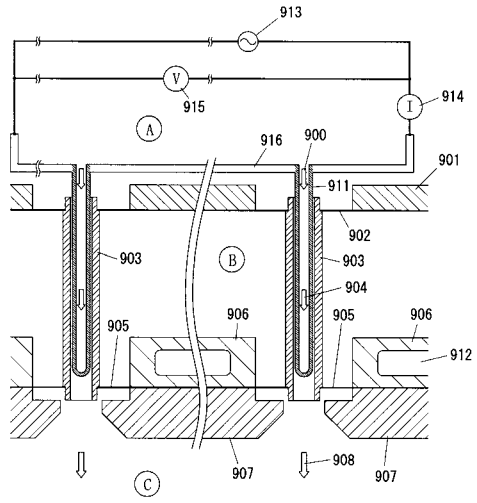
【 図 6 】



【 図 8 】



【 図 9 】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

H 0 1 L 21/3065

F I

H 0 1 L 21/302 1 0 4 H

テーマコード(参考)

Fターム(参考) 5F045 AA16 AB33 AC01 AC12 DP03 DQ10