

(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2007-262514

(P2007-262514A)

(43) 公開日 平成19年10月11日(2007.10.11)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C23C 16/44 (2006.01)	C23C 16/44	B 4K030
C23C 16/42 (2006.01)	C23C 16/42	5F045
C23C 16/27 (2006.01)	C23C 16/27	
H01L 21/205 (2006.01)	H01L 21/205	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2006-90640 (P2006-90640)	(71) 出願人	000002130 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
(22) 出願日	平成18年3月29日 (2006.3.29)	(74) 代理人	100116713 弁理士 酒井 正己
		(74) 代理人	100078994 弁理士 小松 秀岳
		(74) 代理人	100094709 弁理士 加々美 紀雄
		(74) 代理人	100117145 弁理士 小松 純
		(72) 発明者	難波 暁彦 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友 電気工業株式会社伊丹製作所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学気相成長装置

(57) 【要約】

【課題】爆発性の銅アセチリド、銀アセチリドの生成のない安全性の高い気相成長装置を提供すること。

【解決の手段】少なくとも炭素原子及び水素原子を含む原料を使用して化学気相成長法により炭素、炭化珪素等の膜を成膜する気相成長装置であって、該気相成長装置の真空シール部や真空部品の接続部等の接ガス部には、爆発性の銅アセチリド、銀アセチリドを生成する危険性のある銅、銅合金、銀、銀合金を使用することなく、アルミニウム、金、チタン、白金、ニッケル、モリブデン、タングステン、インコネル等の材料を用いる。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも炭素原子及び水素原子を含む原料を使用して化学気相成長法を行う気相成長装置であって、該気相成長装置の接ガス部には銅、銅合金、銀、銀合金が使用されていないことを特徴とする気相成長装置。

【請求項 2】

気相成長する膜が炭素膜であることを特徴とする請求項 1 記載の気相成長装置。

【請求項 3】

炭素膜がダイヤモンド膜であることを特徴とする請求項 2 記載の気相成長装置。

【請求項 4】

気相成長する膜が SiC 膜であることを特徴とする請求項 1 記載の気相成長装置。

10

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の気相成長装置に用いられる合成装置であって、接ガス部に銅、銅合金、銀、銀合金が使用されていないことを特徴とする合成装置。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の気相成長装置に用いられる、合成装置に付帯する合成設備であって、接ガス部に銅、銅合金、銀、銀合金が使用されていないことを特徴とする合成設備。

【請求項 7】

接続部の材料として銅、銅合金、銀、銀合金が使用されていないことを特徴とする請求項 1 ~ 4 の何れかに記載の気相成長装置。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、炭素原子及び水素原子を含む原料を使用して化学気相成長法を行う化学気相成長装置並びに該化学気相成長装置を構成する合成装置及びこれに付帯する合成設備に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、炭素を含む材料の研究が盛んに行われており、産業応用・製品化も進んでいる。例えば、ダイヤモンドやシリコンカーバイド (SiC) はワイドギャップ半導体材料としてパワーデバイスへの応用が期待されている。また、ダイヤモンド状炭素 (DLC) 膜については切削工具やハードディスク、磁気ヘッドにコーティングして耐摩耗性・潤滑性を与えたり、ペットボトルにコーティングして酸素透過性を抑えたりする技術が既に実用化されている。あるいは、カーボンナノチューブ (CNT) については電子放出材料として表示素子への応用研究が進んでいる。

30

【0003】

これら材料の合成、特に薄膜材料の合成には、化学気相成長 (CVD) 法が用いられる。

ダイヤモンド薄膜を合成する方法としては、例えば、原料ガスとしてメタンガス (CH₄) と水素ガス (H₂) を合成装置に導入して、マイクロ波によりプラズマを発生させて原料ガスを活性化することにより基板上にダイヤモンドを成長させる方法がある。また、SiC 薄膜を合成する方法としては、例えば、原料ガスとしてプロパンガス (C₃H₈)、モノシランガス (SiH₄) 及び水素ガス (H₂) を合成装置に導入して、高周波誘導加熱によってサセプタを加熱し、サセプタ上の基板に SiC を成長させる方法がある。あるいは、DLC 薄膜を合成する方法としては、原料ガスとしてメタンガス (CH₄)、水素ガス (H₂)、アルゴンガス (Ar) を合成装置に導入して、高周波によりプラズマを発生させて原料ガスを活性化することにより基板上に DLC を成長させる方法がある。また、CNT 薄膜を合成する場合には、メタンガス (CH₄) と水素ガス (H₂) を合成装置に導入して、高周波によりプラズマを発生させて原料ガスを活性化し、鉄などの触媒金

40

50

属微粒子と接触させることでCNTを成長させる方法がある。

【0004】

これら炭素を含む薄膜をCVD法により製造する設備全体を構成する要素は、大きく分けると次の4つの要素に分けることができる。すなわち、(1)CVDを実施するための合成炉、(2)原料ガスボンベやシリンダーキャビネット、マスフローコントローラ等の原料ガスを合成炉に供給するための設備、(3)圧力コントローラやロータリーポンプ、ターボ分子ポンプ等の合成炉を減圧したり反応済のガスを排気したりする設備、(4)排気したガスを除害し無害化して大気に放出するための設備、である。

【0005】

上記(4)としては、特に SiH_4 等の原料ガスや薄膜に電気伝導等の特性を持たせることを目的とした不純物添加を行うために必要なドーピングガスとしてホスフィン(PH_3)やジボラン(B_2H_6)等のような毒性を有するガスを使用する場合、あるいは、CVDによる反応生成物が毒性である場合には、それらの濃度をじょ限量(許容濃度)以下にするための除害筒等が該当する。

10

【0006】

これら(1)~(4)のうち、(1)の合成炉内側や(3)の真空機器・部品の原料ガスや反応ガスが接触する接ガス部には、必ず銅、銅合金や、銀、銀合金からなる部材が使用されている。例えば、合成中に減圧雰囲気を保持したり、合成前に雰囲気ガスを予備排気して高真空・超高真空にしたりするために、合成炉や排気配管系を構成する真空を保持するための部品の接続部には銅製ガスケットや銀メッキされた銅製ガスケットが使用される。さらに、銅や銀は優れた熱伝導性を有しているので、特許文献1に開示されているような合成炉内電極の他、サセプタや冷却水配管用材料として使用される。また、銅や銀は優れた電気伝導性も有しており、合成炉内の電気配線材料としても使用される。銅合金としては真鍮(黄銅)や砲金(青銅)等が挙げられるが、加工性に優れているので合成炉内で使用する治具や圧力計に使用される。あるいは、銀合金としては銀ロウ(銀-亜鉛-銅合金)が挙げられるが、錫-鉛系半田等と比較しても融点が高く、耐熱性が必要とされる部分のロウ材として使用される。

20

【0007】

(4)の除害筒が使用されており、除害筒内の除害剤が銅系除害剤である場合には、還元反応で有毒ガスが無害化する除害反応後、筒内に銅が発生する。このように、CVD法で炭素を含む材料を合成する装置では、原料ガスの流れで合成炉より下流側で銅、銅合金や、銀、銀合金からなる部材が使用されている。

30

【特許文献1】特開2004-277800号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

炭素を含む材料をCVD法で作製する合成設備において、このように原料ガスや反応ガスが接触する接ガス部に銅、銅合金や、銀、銀合金からなる部材が使用されている場合、下記のような問題があった。

炭素を含む材料をCVD法で作製する場合の原料ガスとしては、 CH_4 や C_3H_8 等の炭化水素ガスやメタノール(CH_3OH)、エタノール(C_2H_5OH)やアセトン($CH_3)_2CO$ 等の液状炭化水素を気化した炭素原子及び水素原子を含む気体原料が必須である。そして、合成炉に導入された炭化水素がCVDのためにプラズマや熱によって化学反応が起こり、アセチレン(C_2H_2)が発生する。すなわち、反応ガス・排気ガスには C_2H_2 が含まれており、原料ガスの流れで化学反応が起こる合成炉より下流側の接ガス部の銅、銅合金や、銀、銀合金からなる部材、例えば、銅ガスケットや砲金製圧力計、銅系の除害剤と C_2H_2 が接触する。炭化水素ガス原料として C_2H_2 を使用している場合には、上記接ガス部に加えて、合成炉に C_2H_2 を供給するための供給配管も含まれる。

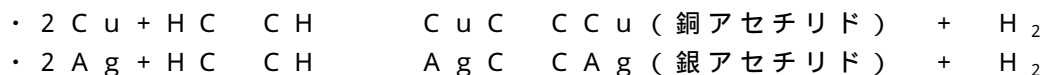
40

【0009】

そして、 C_2H_2 に銅や銀が接触すると下記の化学反応によって銅アセチリド、あるい

50

は銀アセチリドが容易に生成する。



【0010】

そしてこれら銅アセチリドや銀アセチリドは乾燥している場合、わずかな衝撃でも容易に分解爆発する爆発性を有している。その他に化学気相成長装置を構成する部品で使用される金属、例えば鉄などの遷移金属でもアセチリドは生成するが、常温常圧下でアセチレンと接触しただけでアセチリドが生成し、且つ爆発性を有するものは銅アセチリド及び銀アセチリドのみである。すなわち、接ガス部に銅、銅合金や、銀、銀合金からなる部材が使用されている合成装置では、炭素を含む材料をCVDで合成した際、爆発性の銅アセチリドや銀アセチリドが生成するため非常に危険であるという問題があった。特に排ガス系統で銅系の除害剤を含む除害筒が使用されている場合には、除害筒内に銅アセチリドが生成するため、除害筒に衝撃が加わる薬剤交換・運搬の際には極めて危険であるという問題があった。

10

そこで、本発明は、爆発性の銅アセチリド、銀アセチリドの生成が無く、安全性が高い合成装置、あるいは、合成装置に付帯する安全性が高い合成設備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】

【0011】

本発明者等は炭素系薄膜合成装置の原料ガス反応について鋭意調査を進めた結果、炭化水素ガス原料が活性化して化学反応が起こると、アセチレンが生成することがわかり、さらにアセチレンは銅製ガスケット、銀メッキ銅製ガスケット、銅製基材ステージや銅系除害剤と反応して爆発性の銅アセチリドや銀アセチリドが生成することがわかった。そして、接ガス部に銅、銅合金や銀、銀合金を使用しなければ、銅アセチリドや銀アセチリドの生成を未然に防ぐことができ、安全性の高い炭素系薄膜の合成が可能であることを見出したものである。

20

本発明者等は上記の知見に基づいて本発明を完成した。すなわち、本発明は下記の通りである。

【0012】

(1) 少なくとも炭素原子及び水素原子を含む原料を使用して化学気相成長法を行う気相成長装置であって、該気相成長装置の接ガス部には銅、銅合金、銀、銀合金が使用されていないことを特徴とする気相成長装置。

30

(2) 気相成長する膜が炭素膜であることを特徴とする上記(1)記載の気相成長装置。

(3) 炭素膜がダイヤモンド膜であることを特徴とする上記(2)記載の気相成長装置。

(4) 気相成長する膜がSiC膜であることを特徴とする上記(1)記載の気相成長装置。

(5) 上記(1)～(4)のいずれかに記載の気相成長装置に用いられる合成装置であって、接ガス部に銅、銅合金、銀、銀合金が使用されていないことを特徴とする合成装置

40

(6) 上記(1)～(4)のいずれかに記載の気相成長装置に用いられる、合成装置に付帯する合成設備であって、接ガス部に銅、銅合金、銀、銀合金が使用されていないことを特徴とする合成設備。

(7) 接続部の材料として銅、銅合金、銀、銀合金が使用されていないことを特徴とする上記(1)～(4)の何れかに記載の気相成長装置。

【発明の効果】

【0013】

本発明の合成装置及び合成装置に付帯する合成設備を用いることにより、少なくとも炭素原子及び水素原子を含む原料を使用して炭素を含む材料を化学気相成長法によって合成

50

するに際し、爆発性の銅アセチリド、銀アセチリドの生成を未然に防ぐことができるため、安全に合成を行うことができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下、添付図面を参照して、本発明に係る化学気相成長装置の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、図面の説明においては、同一要素には同一符号を付し、重複する説明を省略する。また、図面の寸法比率は、説明のものと必ずしも一致していない。本件発明における気相成長装置とは合成反応を行うための合成装置及びこの合成装置に付帯する合成設備から構成されるものをいう。前記の合成装置としてはCVDを実施するための合成炉を挙げることができ、合成設備としては、原料ガスポンベやシリンダーキャビネット、マスフローコントローラ等の原料ガスを合成炉に供給するための設備、圧力コントローラやロータリーポンプ、ターボ分子ポンプ等の合成炉を減圧したり反応済のガスを排気したりする設備、排気したガスを除害し無害化して大気に放出するための設備を挙げることができる。

10

【0015】

図1は、本発明による化学気相成長装置の一実施形態を示す断面図である。

本装置を使用して、CVD法によりダイヤモンド、DLC等の炭素系薄膜、あるいはSiC薄膜の作製が可能である。これら薄膜合成のために、まず、ステンレス製の合成炉01内のステンレス製の高さ調整可能な基材ステージ02上に基材03をセットし、合成炉01内の大気をステンレス製の粗引き配管04でロータリーポンプ05により排気する。基材にはダイヤモンド、シリコン、モリブデン等が好適に使用可能である。10⁻¹Pa前後まで排気した後、ターボ分子ポンプ06を立ち上げてゲートバルブ07を開け、ステンレス製の高真空排気ライン08により合成炉01内を10⁻⁵Pa前後にまで予備排気する。予備排気することで高品質な炭素系薄膜の合成が可能である。マイクロ波導入窓09は石英製であり、マイクロ波導入窓09部分の真空シールにはアルミ製メタルリング10を使用した。また、真空部品の接続部11には金メッキした銅製ガスケットを使用した。真空シール部や真空部品の接続部には、アルミや金の他にチタン、白金、ニッケル、モリブデン、タングステン、インコネル等が好適に使用可能である。

20

【0016】

炭素系薄膜合成の際には、ガスポンベ12より炭化水素ガスを、ガスポンベ13より水素ガスを、それぞれマスフローコントローラ14及び15からステンレス製のガス供給配管16を介して合成炉01に導入し、合成炉内の圧力は圧力調整バルブ17を調節しながらロータリーポンプ05で排気して一定に保ち、マイクロ波導入窓09からマイクロ波18を合成炉01内に導入してプラズマ19を発生させて、基材03上に薄膜を堆積させる。ガスポンベ12としては例えば、CH₄ガスポンベが好適に使用可能である。プラズマ19の様子は石英製の覗き窓20で外から観察することができる。

30

【0017】

炭素系薄膜に不純物元素を添加したい場合には、ガスポンベ21を使用してマスフローコントローラ22からガス供給配管16を介して合成炉01に導入して実施することができる。例えば、不純物元素としてホウ素を添加したい場合には、ガスポンベ21としてジボラン(B₂H₆)ポンベが好適に使用可能である。しかし、B₂H₆のような毒性ガスを使用する場合には、ロータリーポンプ05の排気側にステンレス製の除害筒内圧測定用圧力計27及びステンレス製の除害筒23が必要である。除害筒23のシール部24にはフッ素ゴムが、また内部の除害剤25としてはマンガン系の除害剤を用いる。このような系においては、排ガス希釈ライン26を設けて窒素を流すことが好ましい。また、SiC薄膜を成膜する場合には、ガスポンベ21としてジボラン(B₂H₆)ポンベのかわりにシラン(SiH₄)ポンベを使用してマスフローコントローラ22からガス供給配管16を介して合成炉01に導入して実施することができる。この場合のSiH₄の除害についてもB₂H₆と同様の前記除害設備を使用する。

40

【0018】

50

ロータリーポンプ05、ターボ分子ポンプ06、ゲートバルブ07、圧力調整バルブ17等の真空機器類はすべて接ガス部に銅、銅合金や銀、銀合金が使用されていないことを確認して使用している。このような接ガス部に銅、銅合金や銀、銀合金が使用されていない装置構成で炭素系薄膜やSiC薄膜を合成すると、アセチレンは生成しても爆発性の銅アセチリドや銀アセチリドは生成しない。

【実施例1】

【0019】

図1に示すような接ガス部に銅、銅合金や銀、銀合金を使用していない化学気相成長装置を使用して、ホウ素ドーブ半導体ダイヤモンド薄膜を作製した。基材03としてダイヤモンド単結晶を基材ステージ02上にセットし、ターボ分子ポンプ06で合成炉01内を 8×10^{-5} Paに予備排気した後、ガスポンベ12にはメタンガスポンベを、ガスポンベ13には水素ガスポンベを、ガスポンベ21には水素希釈ジボラン(10ppm)を使用して、マスフローコントローラ14、15、22を調節して、合成炉内に原料ガスを導入した。原料ガスの流量はそれぞれ、メタンガスが12cc/min、水素ガスが200cc/min、水素希釈ジボラン(10ppm)が5cc/minとした。合成炉01内の圧力を 1.3×10^4 Paに保ち、マイクロ波18の投入パワーを400Wとしてプラズマ19を発生させ、基材03のダイヤモンド単結晶上にホウ素ドーブダイヤモンドのエピタキシャル成長を行った。合成中、排ガス希釈ライン27から窒素を流量10L/minで流しながら、除害筒23の出口側で吸気管による排ガス成分の分析を行ったところ、合成を開始してただちに400ppmのアセチレンが検出された。装置の接ガス部を十分パージした後、装置を大気開放して反応生成物を調査したが、銅アセチリド、銀アセチリドの生成は認められなかった。

10

20

30

40

50

[比較例1]

【0020】

図1に示すような化学気相成長装置において、真空部品の接続部11に銀メッキした銅ガスケットを使用し、基材ステージ02を銅製、除害筒内圧測定用圧力計26を砲金製、除害剤25として銅系を使用して、実施例1と同様の条件でホウ素ドーブ半導体ダイヤモンドを作製した。除害筒23の出口側で吸気管による排ガス成分を分析したところ、合成を開始して30分後に400ppmのアセチレンが検出された。装置の接ガス部を十分パージした後、装置を大気開放して反応生成物を調査したところ、銅使用部分には爆発性の銅アセチリドが、銀使用部分には銀アセチリドの生成は認められた。また、砲金製の除害筒内圧測定用圧力計26と除害剤25も調査したところ、爆発性の銅アセチリドの生成が認められた。

【実施例2】

【0021】

図1に示すような接ガス部に銅、銅合金や銀、銀合金を使用していない化学気相成長装置を使用して、SiC薄膜を作製した。基材03としてシリコン単結晶を基材ステージ02上にセットし、ターボ分子ポンプ06で合成炉01内を 8×10^{-5} Paに予備排気した後、ガスポンベ12にはメタンガスポンベを、ガスポンベ13には水素ガスポンベを、ガスポンベ21にはシランポンベを使用して、マスフローコントローラ14、15、22を調節して、合成炉内に原料ガスを導入した。原料ガスの流量はそれぞれ、メタンガスが2cc/min、水素ガスが200cc/min、シランガスが1cc/minとした。合成炉01内の圧力を 1.3×10^4 Paに保ち、マイクロ波18の投入パワーを900Wとしてプラズマ19を発生させ、基材03のシリコン単結晶上にSiC薄膜の成長を行った。合成中、排ガス希釈ライン27から窒素を流量10L/minで流しながら、除害筒23の出口側で吸気管による排ガス成分の分析を行ったところ、合成を開始してただちに65ppmのアセチレンが検出された。装置の接ガス部を十分パージした後、装置を大気開放して反応生成物を調査したが、銅アセチリド、銀アセチリドの生成は認められなかった。

[比較例2]

【 0 0 2 2 】

図 1 に示すような化学気相成長装置において、真空部品の接続部 1 1 に銀メッキした銅ガスケットを使用し、基材ステージ 0 2 を銅製、除害筒内圧測定用圧力計 2 6 を砲金製、除害剤 2 5 として銅系を使用して、実施例 2 と同様の条件で SiC を作製した。除害筒 2 3 の出口側で吸気管による排ガス成分を分析したところ、合成を開始して 3 時間後に 6 5 ppm のアセチレンが検出された。装置の接ガス部を十分パージした後、装置を大気開放して反応生成物を調査したところ、銅使用部分には爆発性の銅アセチリドが、銀使用部分には銀アセチリドの生成は認められた。また、砲金製の除害筒内圧測定用圧力計 2 6 と除害剤 2 5 も調査したところ、爆発性の銅アセチリドの生成が認められた。

【 産業上の利用可能性 】

10

【 0 0 2 3 】

本発明に化学気相成長装置は、少なくとも炭素原子及び水素原子を含む原料を使用して化学気相成長法による合成を行う場合、爆発性の銅アセチリド、銀アセチリドの生成が無いので、安全性が高い合成装置、あるいは、合成装置に付帯する安全性が高い合成設備が実現される。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 4 】

【 図 1 】 実施例記載の化学気相成長装置を示す概念図である。

【 符号の説明 】

【 0 0 2 5 】

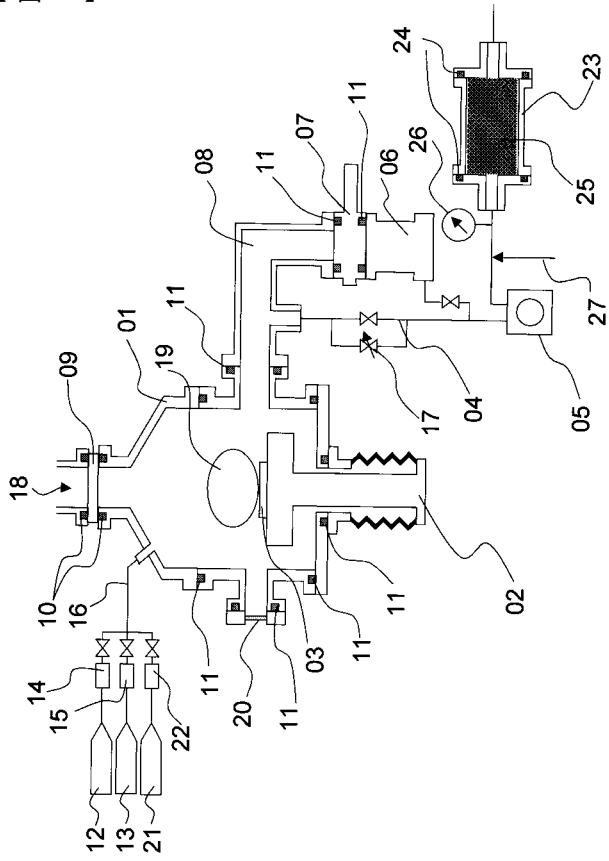
20

- 0 1 合成炉
- 0 2 基材ステージ
- 0 3 基材
- 0 4 粗引き配管
- 0 5 ロータリーポンプ
- 0 6 ターボ分子ポンプ
- 0 7 ゲートバルブ
- 0 8 高真空排気ライン
- 0 9 マイクロ波導入窓
- 1 0 アルミ製メタルリング
- 1 1 真空部品の接続部
- 1 2、1 3 ガスボンベ
- 1 4、1 5 マスフローコントローラ
- 1 6 ガス供給配管
- 1 7 圧力調整バルブ
- 1 8 マイクロ波
- 1 9 プラズマ
- 2 0 覗き窓
- 2 1 ガスボンベ
- 2 2 マスフローコントローラ
- 2 3 除害筒
- 2 4 シール部
- 2 5 除害剤
- 2 6 圧力計
- 2 7 排ガス希釈ライン

30

40

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 築野 孝

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

(72)発明者 山本 喜之

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

(72)発明者 今井 貴浩

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

Fターム(参考) 4K030 AA07 AA10 AA17 BA27 BA28 BA37 BB02 CA04 FA01 KA10
KA46

5F045 AA09 AB06 AC05 AC07 AC16 AF02 BB14 DP03 DQ10 EC05