

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4561308号  
(P4561308)

(45) 発行日 平成22年10月13日(2010.10.13)

(24) 登録日 平成22年8月6日(2010.8.6)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>C 2 3 C</b> 16/44 (2006.01)		C 2 3 C	16/44 B
<b>H O 1 L</b> 21/28 (2006.01)		H O 1 L	21/28 3 O 1 A
<b>H O 1 L</b> 21/285 (2006.01)		H O 1 L	21/285 C

請求項の数 3 (全 8 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2004-307092 (P2004-307092)</p> <p>(22) 出願日 平成16年10月21日(2004.10.21)</p> <p>(65) 公開番号 特開2006-117998 (P2006-117998A)</p> <p>(43) 公開日 平成18年5月11日(2006.5.11)</p> <p>審査請求日 平成19年1月19日(2007.1.19)</p> <p>(出願人による申告)平成16年度、新エネルギー・産業技術総合開発機構、太陽光発電技術研究開発(革新的次世代太陽光発電システム技術研究開発 ラテラル結晶化薄膜シリコン太陽電池の研究開発)委託研究、産業再生法第30条の適用を受ける特許出願</p>	<p>(73) 特許権者 000005120 日立電線株式会社 東京都千代田区外神田四丁目14番1号</p> <p>(74) 代理人 100137855 弁理士 沖川 寛</p> <p>(72) 発明者 辰巳 憲之 東京都千代田区大手町一丁目6番1号 日立電線株式会社内</p> <p>(72) 発明者 岡 史人 東京都千代田区大手町一丁目6番1号 日立電線株式会社内</p> <p>審査官 服部 智</p>
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発熱体CVD装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

反応容器内に張られたヒータ線を加熱し、ヒータ線の表面で原料ガス分子を熱分解し、基板上に、シリコン又はシリコン化物からなる膜を堆積させる発熱体CVD装置において、ヒータ線の低温部分を、シリサイド化される金属からなる綿状又はメッシュ状のシリサイド化防止材により包囲したことを特徴とする発熱体CVD装置。

【請求項2】

反応容器内に張られたヒータ線を加熱し、ヒータ線の表面で原料ガス分子を熱分解し、基板上に、シリコン又はシリコン化物からなる膜を堆積させる発熱体CVD装置において、ヒータ線の支持部を、シリサイド化される金属からなる綿状又はメッシュ状のシリサイド化防止材により包囲したことを特徴とする発熱体CVD装置。

【請求項3】

請求項1又は2記載の発熱体CVD装置において、上記ヒータ線として、タングステン、タンタル、モリブデン、ニオブのいずれかを使用し、上記シリサイド化防止材として、タングステン、タンタル、モリブデン、ニオブのいずれかを使用することを特徴とする発熱体CVD装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、反応容器内に所定の温度に維持される発熱体を設け、原料ガスを前記発熱体によって分解及び/又は活性化させ、基板上に薄膜を堆積させる発熱体CVD装置、特に触媒CVD法にてシリコン又はシリコン化物からなる膜を堆積させる際の、モノシラン等の原料ガス分子による熱分解用のヒータ線のシリサイド化を防止する技術に関するものである。

【背景技術】

【0002】

発熱体CVD法を行う製膜処理装置（発熱体CVD装置）は、真空排気可能な反応容器（処理室）内に設けられたタングステン等の高融点金属からなる発熱体を1000～2000程度の高温に維持しながら原料ガスを導入するよう構成されている。導入された原料ガスは、発熱体の表面を通過する際に分解や活性化され、これらが基板に到達することにより最終的な目的物である材料の膜が基板の表面に堆積する。尚、このような発熱体CVD法のうち、発熱体による原料ガスの分解あるいは活性化において発熱体の触媒反応を利用しているものについては触媒CVD法と呼ばれる。

10

【0003】

薄膜太陽電池等の用途を目指したシリコン薄膜の製膜技術として用いられている触媒CVD法は、モノシラン等の原料ガス分子を通電加熱したタングステン等からなるヒータ線の表面で接触解離させ、石英等の基板上に堆積させシリコン又はシリコン化物を製膜する方法である。

【0004】

20

タングステン等からなるヒータ線は、原料ガス分子を熱分解させるためカタライザ（触媒体）線と称される。基板面内に均一に製膜するためにはカタライザ線1は基板ホルダー上に張り巡らす必要性があり、図5に示すように、固定枠2内にジグザグに張られている。カタライザ線1の固定枠2との支持部4から熱伝導による温度低下をなるべく抑えるため、カタライザ線1のジグザグな折り返し点1aを、固定枠2に結わえ付けられたモリブデン等からなる細い固定用針金3で結束することにより行っている。

【0005】

しかし、製膜実験を何度か実施すると、固定枠内に水平に支持するために固定用針金3と結束したカタライザ線の折り返し部1aから次第にカタライザ線1がシリサイド化してくる。

30

【0006】

このカタライザ線のシリサイド化を防止する方法としては、従来、カタライザ線と固定枠との支持部および電極線との接続部をカバーで覆い、カタライザ線とカバー間の隙間に、水素、アルゴン等のガスを導入してシリサイド化の抑制を行うことが知られている（特許文献1参照）。

【特許文献1】特開2002-93723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、特許文献1の方法は研究レベルの小型装置としては高コストの設備となる。

40

【0008】

上述したように、図5の構造において、製膜実験を何度か実施すると、固定枠内に水平に支持するために固定用針金3と結束したカタライザ線（ヒータ線）の折り返し部1aから次第にカタライザ線1がシリサイド化してくる。シリサイド化の原因としては、支持部4のカタライザ線1では固定用針金3から熱伝導により熱が逃げて温度が低下したため、モノシラン分子から熱分離した活性種が付着しシリサイド化の反応が生じたためと考えられる。実際、支持部4から離れ充分高温になっている部分（高温部分）ではシリサイド化は見られず、また、触媒CVD装置の終了時の操作はSiH<sub>4</sub>ガス供給を止めH<sub>2</sub>雰囲気置換してシリサイド化の環境に無い状態でカタライザ線1の通電を停止し温度を下げてい

50

る。

【0009】

シリサイド化すると、電気抵抗特性が変化し抵抗特性で制御しているカタライザ線の設定温度がずれ、シリコン膜の形成条件がずれてくる。また、材質が脆くなりカタライザ線1の断線の危険性も高まる。

【0010】

このようにカタライザ線1のシリサイド化は防止すべきものであり、大量の生産レベルに使用される大型装置では、既に述べたようにカタライザ線と固定枠との支持部および電極線との接続部をカバーで覆い、カタライザ線とカバー間の隙間に水素、アルゴン等のガスを導入することにより、シリサイド化の抑制を行っている(特許文献1)。しかし、本方法は研究レベルの小型装置としては高コストの設備である。

10

【0011】

そこで、本発明の目的は、上記課題を解決し、研究用の小型の製膜装置として適し、特許文献1のようなガス導入による高コストの設備を付加する必要なしに、簡易、且つ低コストにシリサイド化を防止し得る発熱体CVD装置の構造を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

上記目的を達成するため、本発明は、次のように構成したものである。

【0013】

請求項1の発明に係る発熱体CVD装置は、反応容器内に張られたヒータ線を加熱し、ヒータ線の表面で原料ガス分子を熱分解し、基板上に、シリコン又はシリコン化物からなる膜を堆積させる発熱体CVD装置において、ヒータ線の低温部分を、シリサイド化される金属からなる綿状又はメッシュ状のシリサイド化防止材により包囲したことを特徴とする。

20

【0014】

請求項2の発明に係る発熱体CVD装置は、反応容器内に張られたヒータ線を加熱し、ヒータ線の表面で原料ガス分子を熱分解し、基板上に、シリコン又はシリコン化物からなる膜を堆積させる発熱体CVD装置において、ヒータ線の支持部を、シリサイド化される金属からなる綿状又はメッシュ状のシリサイド化防止材により包囲したことを特徴とする。

30

【0016】

請求項3の発明は、上記発熱体CVD装置において、上記ヒータ線として、タングステン、タンタル、モリブデン、ニオブのいずれかを使用し、上記シリサイド化防止材として、タングステン、タンタル、モリブデン、ニオブのいずれかを使用することを特徴とする。

【0017】

また、使用済みのシリサイド化防止材は、フッ硝酸エッチングにより再生使用できることを特徴とする。

【0018】

<発明の要点>

本発明の要点は、ヒータ線の低温部分又は折り返し部を、タングステン、モリブデン、タンタル、ニオブ等のシリサイド化される金属を細線に加工したものを綿状にからませたシリサイド化防止材、又は、上記細線に加工したものをメッシュ状に編み込んでなるシリサイド化防止材により低温部分を包囲した点にある。

40

【0019】

ここで、ヒータ線の低温部分としては、ヒータ線の固定枠などとの支持部や折り返し部などが考えられるが、この支持部や折り返し部は、支持部や折り返し部から離れた部分と比較した場合、熱伝導により熱が逃げて温度が低いためにシリサイド化の反応が生じやすい。

50

## 【0020】

しかし、このようなヒータ線の低温部分をシリサイド化防止材により包囲することにより、ヒータ線の表面よりも、ヒータ線を包囲しているシリサイド化防止材の表面においてシリサイド化の反応を生じやすくすることができるので、これにより、ヒータ線のシリサイド化を抑止することができる。

## 【0021】

なぜならば、シリサイド化防止材は、通電加熱されたヒータ線からの輻射により加熱されるが、支持部や折り返し部のヒータ線の温度より低温になり、シリサイド化防止材の表面の方がヒータ線の表面よりもシリサイド化の反応が生じやすいからである。

## 【0022】

ヒータ線又はシリサイド化防止材の材料として選択したタングステン、モリブデン、タンタル、ニオブは、2000 までの加熱のためのヒータ線として使用可能であり、シリサイド化される金属である。また、これら4種類(タングステン、モリブデン、タンタル、ニオブ)のどの2種類の組み合わせも全率固溶系であるため、高温で接触しても溶融しない。よって、ヒータ線とシリサイド化防止材は、それぞれ別々の材料の組合せで用いてもよい。

## 【0023】

ヒータ線とシリサイド化防止材はなるべく接触しないようにするが、接触してしまう可能性はある。接触によりヒータ線全体の抵抗値が変化してしまう。しかし、ヒータ線の加熱のための通電制御は定電流モード制御で実施しているため、ヒータ線の各部分は抵抗率が変化していなければ設定温度に制御される。

## 【0024】

シリサイド化防止材は長期間使用することにより表面全体がシリサイド化され、シリサイド化防止効果が失われてくる。しかし、本発明のシリサイド化防止材は前述のような綿状又はメッシュ状の小片であり、固定枠に簡便に固定用ワイヤで結束固定することができるので、交換も容易に行うことができる。また、このシリサイド化防止材を複数用意し、シリコン膜形成実験のバッチごとに交換する方法も取ることができる。また、使用済みのシリサイド化防止材は酸により表面のシリサイドをエッチングすることにより再生することも可能である。

## 【発明の効果】

## 【0025】

以上のように、簡便な方法で、また、前述のようなガス導入機構が不要な低コストで、ヒータ線のシリサイド化の防止を実施することができる。

## 【0026】

本発明によれば、次のような優れた効果が得られる。

## 【0027】

請求項1に記載の発明によれば、ヒータ線の低温部分を、シリサイド化される金属からなるシリサイド化防止材により包囲したので、ヒータ線の表面よりシリサイド化防止材の表面の方がシリサイド化の反応が生じやすく、ヒータ線のシリサイド化が抑制される。

## 【0028】

請求項2に記載の発明によれば、ヒータ線の折り返し部を、シリサイド化される金属からなるシリサイド化防止材により包囲したので、ヒータ線の表面よりシリサイド化防止材の表面の方がシリサイド化の反応が生じやすく、ヒータ線のシリサイド化が抑制される。

## 【0029】

請求項3に記載の発明によれば、上記シリサイド化防止材が、綿状又はメッシュ状であるので、よりシリサイド化の反応が生じやすいシリサイド化防止材とすることができる。

## 【0030】

請求項4に記載の発明によれば、上記ヒータ線として、タングステン(融点3380)、タンタル(融点2990)、モリブデン(融点2630)、ニオブ(融点2520)のいずれかを使用したので、シリコン又はシリコン化合物からなる膜を堆積させるの

10

20

30

40

50

に必要な温度（2000 まで）のヒータ線として使用できる。また、上記シリサイド化防止材として、シリサイド化防止材として必要な特性（シリサイド化の反応が生じるという特性）を持つ、タングステン、タンタル、モリブデン、ニオブのいずれかを使用したので、シリサイド化防止材として使用できる。また、これら4つの材料（タングステン、タンタル、モリブデン、ニオブ）から、ヒータ線及びシリサイド化防止剤を任意に選択することができる。なぜならば、これら4つの材料から任意に選択した材料同士が加熱時に接触しても熔融することはないからである。

【0031】

また、容易に交換が可能なことから、使用済みのシリサイド化防止材は、フッ硝酸エッチングにより再生使用することができる。

10

【0032】

また、上記シリサイド化防止材は、固定枠へ巻き掛けて折り返し、その両端同士を固定用治具で結束することで取り付けることができるので、シリサイド化防止材の取り付けや取り外しを容易に行うことができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0033】

以下、本発明を図示の実施の形態に基づいて説明する。

【0034】

図1に示す発熱体CVD装置の実施形態では、反応容器内にジグザグに張られたタングステン等のカタライザ線1を1600～2000 に加熱し、カタライザ線1の表面でモノシラン（ $\text{SiH}_4$ ）等の原料ガス分子が活性な種に熱分解し、これが石英等の基板上に堆積することによりシリコン又はシリコン化合物の膜を形成する触媒CVD法によるシリコン又はシリコン化合物製膜装置を前提として、ジグザグなカタライザ線1の折り返し部1aを固定枠2から延長したモリブデン等の固定用針金3で結束し、カタライザ線1を支持している支持部4（図5参照）を、タングステン等の金属からなり、比表面積の大きい綿状又はメッシュ状に加工されたシリサイド化防止材5で包み込むようにした構造を有する。

20

【実施例1】

【0035】

以下、本発明の実施例を図面に基づいて説明する。

【0036】

図1において、セラミック製のパイプを矩形に組み立てた固定枠2に、モリブデン線からなる固定用針金3を結わえ付け、このモリブデン線からなる固定用針金3とジグザグ形状のタングステン線からなるカタライザ線（ヒータ線）1の折り返し部1a（図5参照）を結束して、カタライザ線1を固定枠2内に水平に支持している。

30

【0037】

上記構造において、タングステン線をメッシュ状に加工した帯状のシリサイド化防止材5を、固定枠2に巻き掛けて折り返し、その両端を固定枠2内にて重ね合わせて、カタライザ線の支持部4を包み込むように配置する。また、図2から良く分かるように、シリサイド化防止材5の重なり部5aを、シリサイド化防止材5と同材質のタングステン線からなる固定用ワイヤ6で結束し固定する。図2では二箇所の結束部60にて固定している。

40

【0038】

図1において、カタライザ線1が通電により1600～2000 の設定温度に加熱される。固定枠2から伸びてきたモリブデン線の固定用針金3と結束されたカタライザ線の支持部4（図5参照）は、熱伝導により温度が低下している。シリサイド化防止材5はカタライザ線1からの輻射熱により加熱されているが、支持部4のカタライザ線1よりは低温である。

【0039】

シリコン膜形成中は原料ガスのモノシラン分子がカタライザ線の表面で熱分解し活性な種が生成する。この種は図示していない石英基板上に到達しシリコン膜を形成するが、ある程度低温のタングステン、モリブデンに付着すると反応が生じ、その部分がシリサイド化

50

する。シリサイド化防止材 5 はカタライザ線の支持部 4 で最も低温なタングステンの部分であり、また、メッシュ形状で比表面積が大きいので、シリサイド化の反応はほとんどシリサイド化防止材 5 の表面で生じる。したがって、支持部 4 のカタライザ線 1 におけるシリサイド化が抑制される。

【 0 0 4 0 】

シリコン膜の製膜によりシリサイド化防止材 5 の表面のほとんどがシリサイド化され、シリサイド化防止効果が劣化してきたときは、図 2 において、シリサイド化防止材 5 の重なり部 5 a の結束 6 0 を外すことで、新しいシリサイド化防止材 5 と容易に交換することができる。また、使用済みのシリサイド化防止材 5 はフッ硝酸によりシリサイド化された部分をエッチングして再度使用することができる。

10

【実施例 2】

【 0 0 4 1 】

上記実施例 1 においては、メッシュ状のシリサイド化防止材 5 を設けた構成としたが、図 3 に示すように綿状のシリサイド化防止材 7 を設けた構成とすることもできる。配置方法も同様に実施できる。すなわち、図 3 に示すように、ジグザグなカタライザ線（ヒータ線）1 の折り返し部 1 a を固定枠 2 から延長したモリブデンの固定用針金 3 で結束し、これによりカタライザ線 1 を支持している支持部 4 を、タングステン等の金属からなり帯状に形を整えた綿状のシリサイド化防止材 7 で包み込んだ構造とする。そして、図 4 に示すように、固定枠 2 に巻き掛けて折り返した両端の重なり部 7 a を、固定用ワイヤ 6 を用いて結束（結束部 6 0）している。

20

【 0 0 4 2 】

上記実施例 1、2 では、カタライザ線 1 およびシリサイド化防止材 5 又は 7 の材料として、それぞれタングステンをういたが、タングステンの他、モリブデン、タンタル、ニオブなどを選択して使用することもできる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 4 3 】

【図 1】本発明の一実施例に係る発熱体 C V D 装置の要部を示した斜視図である。

【図 2】図 1 の発熱体 C V D 装置を固定枠断面方向から見た図である。

【図 3】本発明の他の実施例に係る発熱体 C V D 装置の要部を示した斜視図である。

【図 4】図 3 の発熱体 C V D 装置を固定枠断面方向から見た図である。

30

【図 5】従来の発熱体 C V D 装置の要部を示した斜視図である。

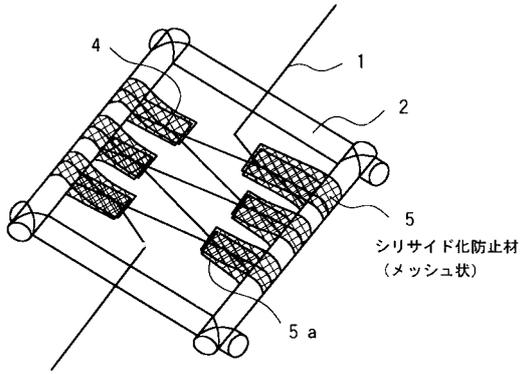
【符号の説明】

【 0 0 4 4 】

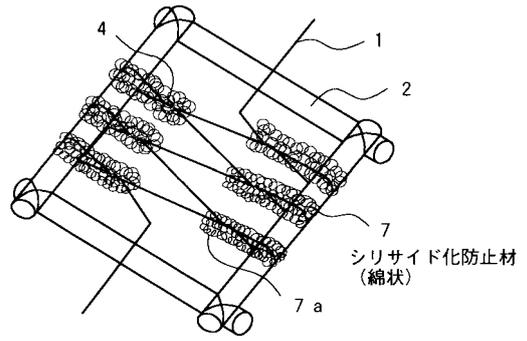
- 1 カタライザ線（ヒータ線）
- 1 a 折り返し部
- 2 固定枠
- 3 固定用針金
- 4 支持部
- 5、7 シリサイド化防止材
- 5 a、7 a 重なり部
- 6 固定用ワイヤ
- 6 0 結束部

40

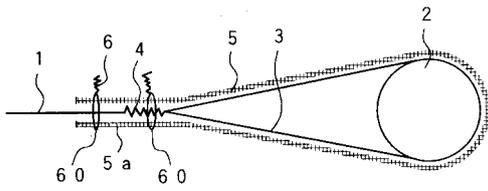
【図1】



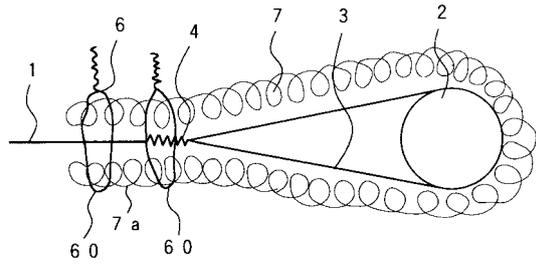
【図3】



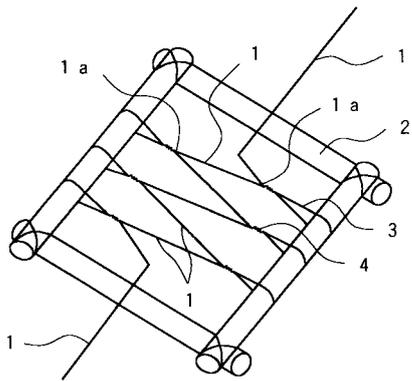
【図2】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2001-358077(JP,A)  
国際公開第02/025712(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C23C 16/00 - 16/56