

(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2005-347653

(P2005-347653A)

(43) 公開日 平成17年12月15日(2005.12.15)

| (51) Int. Cl. <sup>7</sup> | F I         | テーマコード (参考) |
|----------------------------|-------------|-------------|
| H01L 21/318                | H01L 21/318 | 4G069       |
| B01J 23/30                 | B01J 23/30  | 4G169       |
| C01B 21/082                | C01B 21/082 | 4K030       |
| C23C 16/42                 | C23C 16/42  | 5F058       |
| C23C 16/44                 | C23C 16/44  | A           |

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

|   |   |
|---|---|
| <p>(21) 出願番号 特願2004-167883 (P2004-167883)</p> <p>(22) 出願日 平成16年6月7日(2004.6.7)</p> <p>特許法第30条第1項適用申請有り</p> <p>(特許庁注：以下のものは登録商標)</p> <p>1. テフロン</p> | <p>(71) 出願人 504174135<br/>国立大学法人九州工業大学<br/>福岡県北九州市戸畑区仙水町1番1号</p> <p>(74) 代理人 100077263<br/>弁理士 前田 純博</p> <p>(72) 発明者 和泉 亮<br/>福岡県北九州市戸畑区仙水町1番1号 九州工業大学内</p> <p>(72) 発明者 小田 晃士<br/>福岡県北九州市戸畑区仙水町1番1号 九州工業大学内</p> |
|---|---|

最終頁に続く

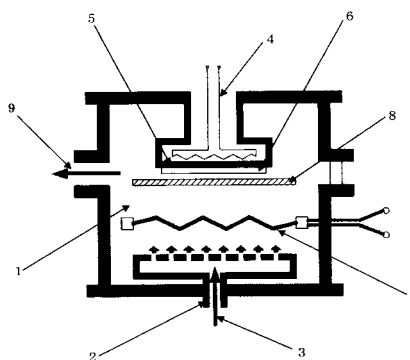
(54) 【発明の名称】 薄膜形成方法

(57) 【要約】

【課題】 Si、C、Nの3元素組成物SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>のx、yを制御して、高融点材料上のみでなく有機化合物上へ、爆発等の危険性を伴うことなく安全に、低温形成も可能にするSiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>薄膜の形成方法を提供すること。

【解決手段】 反応室下部にガス流入口、上部に基板、その中間に1600 に加熱されたタングステン触媒体が設置されており、ガス流入口から導入されたヘキサメチルジシラザンとアンモニアと水素の混合ガスはタングステン触媒体で分解され、分解生成した化学種が基板表面で反応しSiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>薄膜が形成される。SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>薄膜組成は混合ガスの組成や基板温度をかえることによって制御できる。基板としては、Siを含有しない低融点のアクリル、テフロン、ポリエステル等の有機化合物を使用することもできる。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

気化したシラザン又は気化したシラザンと窒素を含有する化合物とを含む混合気体を加熱された触媒体に接触させ、接触分解反応により生じた化学種を基板表面に触れさせ、該基板表面上に $\text{SiC}_x\text{N}_y$  薄膜を形成することを特徴とする薄膜形成方法。

[但し、 $\text{SiC}_x\text{N}_y$  において、 $x$  及び  $y$  は、夫々  $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 4/3$  の範囲で、 $4x + 3y = 4$  を満たす数値を表す。]

## 【請求項2】

シラザンが、ヘキサメチルジシラザンであることを特徴とする請求項1記載の薄膜形成方法。

10

## 【請求項3】

窒素を含有する化合物が、アンモニアであることを特徴とする請求項1又は2記載の薄膜形成方法。

## 【請求項4】

基板の表面温度が、150 以下であることを特徴とする請求項1～3記載の薄膜形成方法。

## 【請求項5】

触媒体が、タングステン、タンタル、モリブデン、バナジウム、レニウム、白金、トリウム、ジルコニウム、イットリウム、ハフニウム、パラジウム、イリジウム、ルテニウム、鉄、ニッケル、クロム、アルミニウム、シリコン、炭素のいずれか1つの材料、これら材料の単体の酸化物、これら材料の単体の窒化物、これら材料(炭素を除く)の単体の炭化物、これらの材料から選択された2種類以上からなる混晶または化合物の酸化物、これらの材料から選択された2種類以上からなる混晶または化合物の窒化物、又は、これらの材料(炭素を除く)から選択された2種類以上からなる混晶または化合物の炭化物の何れか1つであることを特徴とする請求項1～4記載の薄膜形成方法。

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は化学気相蒸着(CVD)法による薄膜形成方法に関する。

## 【背景技術】

30

## 【0002】

従来から、シリコンLSIへのSi化合物薄膜形成方法として、プラズマCVD法、熱CVD法、光CVD法等が良く知られている。例えば、原料にシラザンを用いる熱CVD法による窒化珪素( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )薄膜の形成、及び原料ガスにモノシラン( $\text{SiH}_4$ )及びアンモニア( $\text{NH}_3$ )を用いるプラズマCVD法による窒化珪素( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )や炭窒化珪素( $\text{SiC}_x\text{N}_y$ )薄膜の形成は、シリコンのLSI用の誘電体薄膜として広く用いられてきた。

## 【特許文献1】特開2000-212747号公報

## 【特許文献2】特開2003-347241号公報

【非特許文献3】Wenjuan Cheng et al., Materials Chemistry and Physics, 85(2004)370-376.

40

## 【0003】

保護膜として一般的に使用されている $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜は、硬い為、強いストレスが生じやすく、割れ易いという欠点を有するが、これを $\text{SiC}_x\text{N}_y$ 組成とするとストレスを緩和できる効果がある。又、LSIのエッチストッパー膜として使用されるLow-k材料と組み合わせる保護膜としては、比誘電率が低いという観点からも、 $\text{SiC}_x\text{N}_y$ 膜が好ましい。上記のモノシラン及びアンモニアを用いるプラズマCVD法ではモノシランに爆発性があり、その取り扱いには完備した安全対策が必要という問題があった。また、窒化珪素付近の組成の膜しか成長できず、組成の異なる $\text{SiC}_x\text{N}_y$ 膜を形成することは困難であった。さらに、CVD法では基板温度が高くなったり、高速の水素プラズマにより基板に損傷を与えるため、有機化合物等の低融点基板を用いることが出来ない問題があった。

50

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

本発明は、上記の問題点や制約に鑑みなされたものであり、本発明が解決しようとする課題は、Si、C、Nの3元素組成物 $\text{SiC}_x\text{N}_y$ の $x$ 、 $y$ を制御して、高融点材料上のみでなく有機化合物上へ、爆発等の危険性を伴うことなく安全に、低温形成も可能にする $\text{SiC}_x\text{N}_y$ 薄膜の形成方法を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0005】

本発明は、上記目的を達成するために、請求項1に記載のように、気化したシラザン又は気化したシラザンと窒素を含有する化合物を含む混合気体を加熱された触媒体に接触させ、接触分解反応により生じた化学種を基板表面に触れさせ、該基板表面上に $\text{SiC}_x\text{N}_y$ 薄膜を形成することを特徴とする薄膜形成方法を構成する。但し、 $\text{SiC}_x\text{N}_y$ において、 $x$ 及び $y$ は、夫々 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 4/3$ の範囲で、 $4x + 3y = 4$ を満たす数値を表す。シラザンとしては、蒸着装置内で気化できるものであればよいが、組成調整の自由度が高いこと、汎用、低価格、蒸気圧が高いという理由で、ヘキサメチルジシラザンが好ましい。

10

## 【0006】

また、本発明は、請求項3に記載のように、請求項1記載の薄膜形成方法において前記窒素を含有する化合物がアンモニアであることを特徴とする薄膜形成方法を構成する。

## 【0007】

また、本発明は、請求項4に記載のように、請求項1～3記載の薄膜形成方法において、前記基板の表面温度が150以下であることを特徴とする薄膜形成方法を構成する。

20

## 【0008】

また、本発明は、請求項5に記載のように、請求項1又は2又は3又は4記載の薄膜形成方法において、前記触媒体がタングステン、タンタル、モリブデン、バナジウム、レニウム、白金、トリウム、ジルコニウム、イットリウム、ハフニウム、パラジウム、イリジウム、ルテニウム、鉄、ニッケル、クロム、アルミニウム、シリコン、炭素のいずれか1つの材料、これら材料の単体の酸化物、これら材料の単体の窒化物、これら材料（炭素を除く）の単体の炭化物、これらの材料から選択された2種類以上からなる混晶または化合物の酸化物、これらの材料から選択された2種類以上からなる混晶または化合物の窒化物、又は、これらの材料（炭素を除く）から選択された2種類以上からなる混晶または化合物の炭化物の何れか1つであることを特徴とする薄膜形成方法を構成する。

30

## 【発明の効果】

## 【0009】

本発明の実施により、Si、C、Nの3元素組成物 $\text{SiC}_x\text{N}_y$ の $x$ 、 $y$ を制御して、高融点材料上のみでなく有機化合物上へ、爆発等の危険性を伴うことなく安全に、低温形成も可能にする $\text{SiC}_x\text{N}_y$ 薄膜の形成方法を提供することが可能になる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0010】

本発明の実施の態様について図を用いて説明する。本発明に係る $\text{SiC}_x\text{N}_y$ 薄膜を形成する反応装置としては、例えば、特許文献2記載の反応装置を用いることができる。図1は本発明に用いた薄膜形成装置の断面の概略図である。反応室1の下面のガス流入口2からシラザン、シラザンとアンモニアガスのような窒素を含有する化合物、又は必要に応じて水素ガスを加えた混合ガス3を反応室に送り込む。なお、ここでシラザンはその組成中に $\text{SiC}_x\text{N}_y$ 形成に必要なSi、C、Nを含んでおり、特にヘキサメチルジシラザン(HMDS)は、炭素源となるメチル基を多く含み、組成調整の自由度が高く、且つこの目的に適した適度の蒸気圧を有する、爆発性のない物質である。反応室1外の直上部にはヒータ4を設置し、ヒータ4直下の反応室1内に基板ホルダー5があり基板6を加熱する。基板6は基板ホルダー5に被着面を下に向けて設置する。基板6とガス流入口2の中間にタングステン線からなる触媒体7を設置し、触媒体7を高温に加熱して流入した混合ガス3を分解する。分解生成物に

40

50

は発生期の水素、窒素やシリコンのラジカルがあり、これらが基板表面上で安定な $\text{SiC}_x\text{N}_y$ を形成するものと考えられる。シャッター8は、上記分解反応が安定化するまで、基板への被着を防止するためのものである。排気口9は、反応残余ガスを排出するためのものである。

#### 【実施例1】

##### 【0011】

このような反応装置を用い、基板6として鏡面状のSiウエーハ、反応室1内の圧力を $2.7 \times 10^{-5}$  Pa、タングステン触媒体7を1600、基板6の温度100で一定流量のHMDSに対し、水素ガスの流量とアンモニアガスの流量を変化させ、20分間薄膜の形成を行った。

##### 【0012】

図2と図6にその結果の1例を示す。図2の(a)は、HMDSに混合するガスが水素ガス50sccmのみでアンモニアを加えない場合の、薄膜のX線光電子分光法(XPS)で測定したスペクトルを示す。横軸は結合エネルギー、縦軸は光電子強度である。図2の(b)は、HMDSに混合するガスが水素ガス流量30sccm、アンモニアガス流量50sccmの場合の、薄膜のXPS測定結果である。図6は、図2の(a)及び(b)のSi(2p)部分の横軸を拡大して、図(a)及び図(b)を重ねて描いたものである。なお、 $\text{SiC}_x\text{N}_y$  スペクトルのSi(2p)のピークは、図3に示すようにSiNのピークとSiCのピークに分解できる。SiNのピークの強度を $I_{\text{SiN}}$ 、SiCのピークの強度を $I_{\text{SiC}}$ とする。

10

##### 【0013】

図4に、基板温度が100の場合の、この $I_{\text{SiN}}$ と $I_{\text{SiC}}$ との和に対する $I_{\text{SiN}}$ 、 $I_{\text{SiC}}$ それぞれの比とアンモニア流量との関係を示す。図から、アンモニアガス流量が少ない場合はSiCリッチの組成になっており、またアンモニアガス流量が多いところではSiNリッチの組成になっている。このことより $\text{SiC}_x\text{N}_y$ の組成を、アンモニア流量を変えることによって制御できることがわかる。また、基板温度250の場合の図5に示す。図4と同様の傾向の結果を示している。また、このように基板温度変化によっても、この薄膜の組成が変化することを示している。

20

##### 【0014】

また、前記触媒体が請求項5記載のように、該触媒体がタングステン以外のタンタル、モリブデン、バナジウム、レニウム、白金、トリウム、ジルコニウム、イットリウム、ハフニウム、パラジウム、イリジウム、ルテニウム、鉄、ニッケル、クロム、アルミニウム、シリコン、炭素の何れか1つの材料、これらの材料の単体の酸化物、これらの材料の単体の窒化物、これら材料(炭素を除く)の単体の炭化物、これらの材料から選択された2種類以上からなる混晶または化合物の酸化物、これらの材料から選択された2種類以上からなる混晶または化合物の窒化物、又は、これらの材料(炭素を除く)から選択された2種類以上からなる混晶または化合物の炭化物、のいずれであっても同様の結果が得られた。

30

#### 【実施例2】

##### 【0015】

図1に示した反応装置を用い、基板ホルダー5に有機材料であるポリエステル板を装着し、基板ホルダー温度を70に設定し、タングステン触媒体7の温度1600、一定流量のHMDSに対し水素ガスの流量30sccm、アンモニアガスの流量50sccmで20分間薄膜の形成を行った。その結果、 $\text{SiC}_x\text{N}_y$ 薄膜がポリエステル板上に形成された。この $\text{SiC}_x\text{N}_y$ 薄膜はポリエステル板と熱膨張係数差が大きいにもかかわらず、剥離や変形などを示さず均質の被着膜となり、有機物への通気性のない $\text{SiC}_x\text{N}_y$ のコーティングが可能であった。

40

##### 【0016】

このように、Siを含有しない基板の上に、 $\text{SiC}_x\text{N}_y$ 薄膜を形成することができることが本発明の大きな特徴であり、有機材料としてはアクリル、テフロン、ポリエステル等塊状、板状、膜状、線状の素材への被着が可能である。また、被着する $\text{SiC}_x\text{N}_y$ 組成は水素ガスとアンモニアガスの流量比、基板温度等によって変化させることができる。

##### 【0017】

また、前記触媒体が請求項5記載のように、該触媒体がタングステン以外のタンタル、モ

50

リブデン、バナジウム、レニウム、白金、トリウム、ジルコニウム、イットリウム、ハフニウム、パラジウム、イリジウム、ルテニウム、鉄、ニッケル、クロム、アルミニウム、シリコン、炭素の何れか1つの材料、これらの材料の単体の酸化物、これらの材料の単体の窒化物、これら材料（炭素を除く）の単体の炭化物、これらの材料から選択された2種類以上からなる混晶または化合物の酸化物、これらの材料から選択された2種類以上からなる混晶または化合物の窒化物、又は、これらの材料（炭素を除く）から選択された2種類以上からなる混晶または化合物の炭化物のいずれであっても同様の結果が得られた。

【産業上の利用可能性】

【0018】

本発明によれば、危険なガスを使用することなく、しかも比較的低温で、 $\text{SiC}_x\text{N}_y$  膜を半導体基板だけでなく有機物フィルム上にも形成することができる。従って、本発明は、半導体産業以外の化学、鉄鋼、食品など幅広い産業にも普及する可能性がある。

10

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】本発明の方法を実施するための装置（一例）の断面の概略図である。

【図2】本発明により形成された $\text{SiC}_x\text{N}_y$  薄膜のXPSスペクトルが、混合ガスの組成により変化することを示す図である。

【図3】本発明により形成された $\text{SiC}_x\text{N}_y$  薄膜のXPSスペクトルのSi(2p)ピークを、Si-C結合のピークとSi-N結合のピークに分解して示したものである。

【図4】本発明により形成された $\text{SiC}_x\text{N}_y$  薄膜組成を、混合ガス組成変化により制御できることを示す図である。

20

【図5】本発明により形成された $\text{SiC}_x\text{N}_y$  薄膜組成を、混合ガス組成変化により制御できることを示す図である。

【図6】本発明により形成された $\text{SiC}_x\text{N}_y$  薄膜のXPSスペクトルの、図2の(a)及び(b)のSi(2p)部分の横軸を拡大し、重ねて描いたものである。

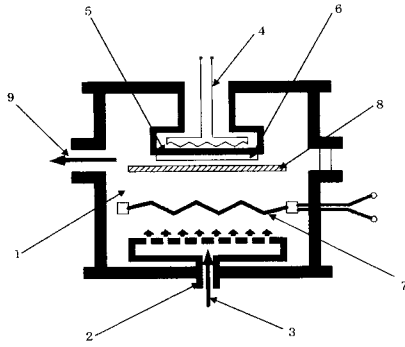
【符号の説明】

【0020】

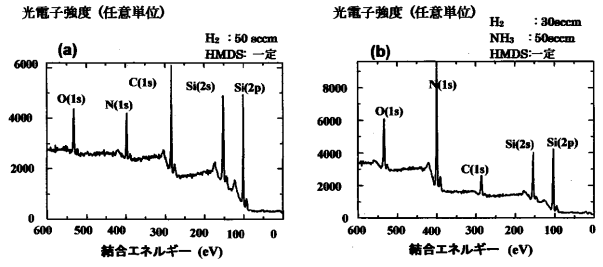
- 1 反応室
- 2 ガス流入口
- 3 混合ガス
- 4 ヒータ
- 5 基板ホルダー
- 6 基板
- 7 タングステン触媒体
- 8 シャッター
- 9 排気口

30

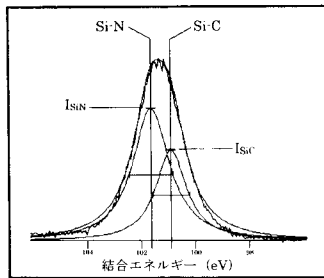
【 図 1 】



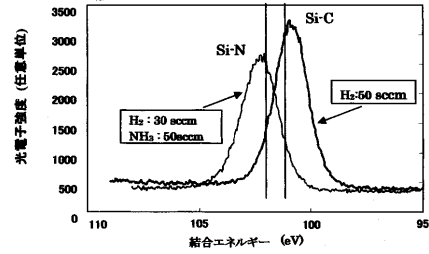
【 図 2 】



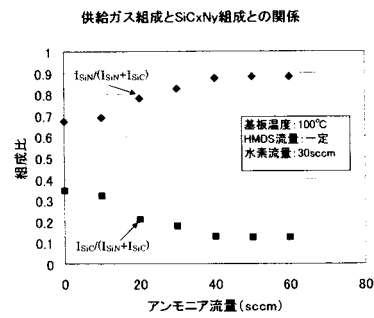
【 図 3 】



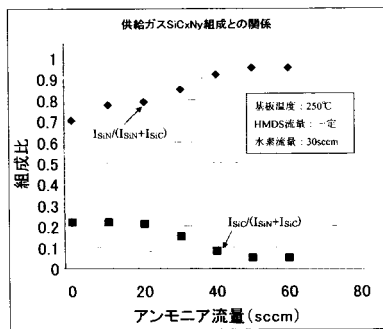
【 図 6 】



【 図 4 】



【 図 5 】



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G069 AA02 BA08A BB04A BB11A BB15A BC16A BC40A BC46A BC51A BC52A  
BC54A BC56A BC57A BC58A BC59A BC60A BC60B BC64A BC66A BC68A  
BC70A BC72A BC74A BC75A BD04A BD05A BD06A CB81 DA06  
4G169 AA02 BA08A BB04A BB11A BB15A BC16A BC40A BC46A BC51A BC52A  
BC54A BC56A BC57A BC58A BC59A BC60A BC60B BC64A BC66A BC68A  
BC70A BC72A BC74A BC75A BD04A BD05A BD06A CB81 DA06  
4K030 AA05 AA06 AA09 AA13 BA29 BA41 BA48 FA10 FA17 JA10  
5F058 BA20 BC08 BF02 BF27 BF30 BJ02