

(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2007-302958

(P2007-302958A)

(43) 公開日 平成19年11月22日(2007.11.22)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 3 C 16/48 (2006.01)	C 2 3 C 16/48	4 K O 3 O
H O 1 L 21/318 (2006.01)	H O 1 L 21/318	5 F O 5 8
	B	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2006-133269 (P2006-133269)
 (22) 出願日 平成18年5月12日 (2006.5.12)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成18年2月17日 国立大学法人宮崎大学主催の「平成17年度工学研究科電気電子工学専攻修士論文発表会」において文書をもって発表

(71) 出願人 803000078
 株式会社みやざきTLO
 宮崎県宮崎市学園木花台西一丁目1番地
 (74) 代理人 240000039
 弁護士 弁護士法人 衛藤法律特許事務所
 (72) 発明者 横谷 篤至
 宮崎県宮崎市学園木花台西1丁目1番地1
 国立大学法人 宮崎大学内
 Fターム(参考) 4K030 AA06 AA13 AA18 BA40 CA04
 DA08 FA08 JA10 KA37
 5F058 BB10 BC08 BF05 BF23 BF30
 BF40 BH17

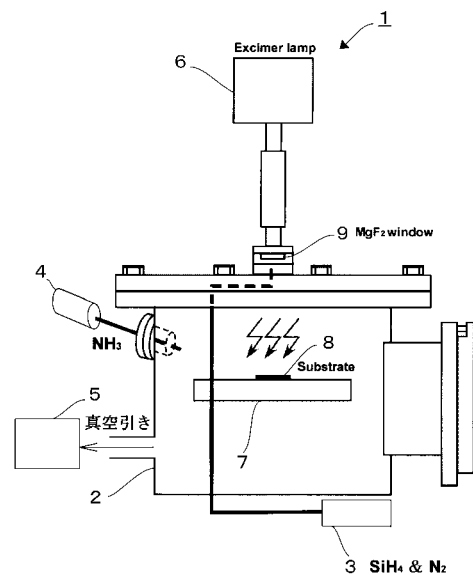
(54) 【発明の名称】 薄膜作製方法

(57) 【要約】

【課題】 低温度でSiNx 薄膜を形成する薄膜作製方法を提供する。

【解決手段】 光CVD法による薄膜作製方法において、被対象物である基板を載置した反応容器に2種類の原料ガス(シラン・NH₃)を導入して混合し、前記基板の温度を室温~300 にすると共に、波長126nmの真空紫外光を照射することによってSiNx 薄膜を形成する。そしてSiNx 薄膜が形成された基板にさらに前記真空紫外光による光アニリングを行なう。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

光 C V D 法による薄膜作製方法において、被対象物である基板を載置した反応容器に 2 種類の原料ガス（シラン・ NH_3 ）を導入して混合し、前記基板の温度を室温 ~ 300 にすると共に、該基板に波長 126 nm の真空紫外光を照射することによって SiN_x 薄膜を形成することを特長とする薄膜作製方法。

【請求項 2】

前記原料ガスのシランに、 N_2 をキャリアガスとして用い、前記真空紫外光の光源窓部に向けて吹きつけて導入することを特長とする請求項 1 記載の薄膜作成方法。

【請求項 3】

波長 126 nm の真空紫外光を照射し SiN_x 薄膜を形成した基板に、さらに前記真空紫外光による光アニーリングを行なうことを特長とする請求項 1 又は 2 に記載の薄膜作製方法。

【請求項 4】

前記光アニーリングを行なう基板の薄膜形成時の基板温度が 50 ~ 80 であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 に記載の薄膜作製方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、薄膜作製方法に関し、とくに真空紫外光 C V D による SiN_x 薄膜の作製方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

SiN_x 薄膜に代表される窒化物は硬く、化学的に極めて安定であり、これを薄膜化したものは、半導体製造における拡散防止膜（バリア層）やプラスチック材料表面への保護膜としての応用が望まれている。しかし、一般に窒化物は融点が極めて高く、また窒化物を化学合成するためには高温高压下での反応を必要とし、従来の SiN_x 薄膜の製造方法としては、プラズマ C V D 法が採用されている。

【0003】

しかしながら、上記プラズマ C V D 法の場合、被対象物である基板を高温（300）の環境内に載置しておく必要があり加熱によって基板にダメージが発生する虞があった。また基板にプラズマ中の高速荷電粒子がダメージを与えるという問題点もあった。

【0004】

そこで、レーザー照射手段を備え、膜形成の最終段階において、レーザーで励起可能で N 源となる処理ガスを供給して、前段階の成膜工程よりも N 成分の過剰な雰囲気ガスに前記レーザー照射手段からレーザー光を照射して成膜する窒素富化処理工程を備えた SiN 膜の形成方法が提案されている（特許文献 1 参照。）。また、シランとアンモニアの混合気体に波長 172 nm の紫外光を照射して SiN 膜を作る手法も開示されている（非特許文献 1 参照。）。

【0005】

【特許文献 1】特開平 5 - 186871 号公報

【非特許文献 1】P. Bergonzo and I. W. Boyd: Appl. Phys. Lett 63 (1993) 1757.

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、上記特許文献 1 に提案されている SiN 膜の形成方法の場合、膜形成の最終段階において N 成分の過剰な雰囲気ガスにレーザー光の照射を行い SiN 膜を形成せるものであり、膜の形成工程が複雑であり、また高価なレーザー発振装置を必要とするという問題点がある。そして上記非特許文献 1 の SiN 膜を作る手法は、比較的低温におい

10

20

30

40

50

てSiN膜を形成するものであるが、波長172nmの光によってシランは直接分解することができず、アンモニアを分解するものであり、しかも作製された膜内に大量のNHを不純物として含むという問題点があった。

【0007】

上記の問題点に鑑み本発明者は、市販されているエキシマランプから発生する波長126nmの真空紫外光が、半導体製造用として安価に量産されているシランに高効率で吸収されて光化学反応を引き起こすことに着目し、鋭意研究の結果、被対象物である基板を載置した反応容器にシランとアンモニア(NH₃)ガスを混合して導入し、波長126nmの真空紫外光を照射することによって、常温~300において従来のプラズマCVD法では得られなかった良質のSiN_x薄膜を形成する方法を見出した。

10

【課題を解決するための手段】

【0008】

このため本発明は、被対象物である基板を載置した反応容器に2種類の原料ガス(シラン・NH₃)を導入して混合し、前記基板の温度を室温~300にすると共に、該基板に波長126nmの真空紫外光を照射することによってSiN_x薄膜を形成することを第1の特徴とする。

【0009】

前記原料ガスのシランに、N₂をキャリアガスとして用い、前記真空紫外光の光源窓部に向けて吹きつけて導入することを第2の特徴とする。

【0010】

また、波長126nmの真空紫外光を照射されてSiN_x薄膜が形成された基板に、さらに前記真空紫外光による光アニーリングを行なうことを第3の特徴とする。

20

【0011】

そして、前記光アニーリングを行なう基板の薄膜形成時の基板温度が50~80であることを第4の特徴とする。

【発明の効果】

【0012】

本発明に係るSiN_x薄膜作製方法によれば、SiN_x薄膜を低温(室温~300)にて作製できるという優れた効果を有する。

【0013】

原料ガスのシランとキャリアガスのN₂を真空紫外光の光源窓部に向けて吹きつけて導入するため、窓部にアモルファスSiが付着しないため、真空紫外光の光量に変化せず安定した薄膜作製が可能であるという優れた効果を有する。

30

【0014】

また、SiN_x薄膜が形成された基板をさらに光アニーリング行なうことにより、良質の薄膜が作製できるという優れた効果を有する。

【0015】

さらに、基板温度を50~80の低温において光CVD法による薄膜を作製し、さらに光アニーリングを行なうことによって酸化しない安定したSiN_x薄膜を作製できるためプラスチック等の基板材料や生体系材料等の保護膜として利用できるという効果を有する。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明が本実施例に限定されないことは言うまでもない。

【実施例】

【0017】

図1は、本発明の薄膜作製方法に係る実験装置を示す説明図、図2は本発明の薄膜作成方法の原理を説明する説明図である。

【0018】

50

図 1 に示すように、本発明の薄膜作製方法に使用される光 C V D 装置 1 は、反応容器 2 と、原料ガス供給装置 3、4 と、排気装置 5 と、真空紫外光装置 6 とから構成されており、反応容器 2 内の基板保持部 7 に基板 8 を載置して排気装置 5 によって真空引きを行い、原料ガスのシラン及び NH_3 を原料ガス供給装置 3、4 によって導入して混合すると共に、加熱装置（図示せず）によって基板 8 を過熱し、真空紫外光源であるエキシマランプを真空紫外光装置 6 に装着し、窓部 9 を介して波長 126 nm の紫外光を照射可能とする。ここで、原料ガスのシランは予め原料ガス供給装置 3 によってキャリアガスである N_2 と混合され、真空紫外光装置 6 の窓部 9 に直近から吹き付けて導入される。

【0019】

波長 126 nm の真空紫外光を照射された反応容器 2 内では、図 2 に示すようにシランと NH_3 が真空紫外光を吸収し、光化学反応によって分解して解離分子となって基板 8 上に吸着し、この解離分子が真空紫外光を吸収して光化学反応を起こし、 SiN_x 薄膜として成長する。以下、本発明の薄膜作製方法を実験に従って説明する。

10

【0020】

（薄膜作製実験 1）

本実験においては、真空紫外光源としてアルゴンエキシマランプと、比較例としてキセノンエキシマランプを使用し、図 1 の実験装置 1 によって SiN_x 薄膜の作製を行なった。尚、窓部 9 は MgF_2 （フッ化マグネシウム）を使用した。また、実験条件は以下のとおりである。

20

【0021】

（実験条件）

真空紫外光源：アルゴンエキシマランプ
 キセノンエキシマランプ
 原料ガス流量：シラン・・・10 sccm
 NH_3 ・・・100 sccm
 補助ガス流量： N_2 ・・・1000 sccm
 基板：Si
 基板温度：RT(室温)～300
 照射時間：120 min
 窓 - 基板間：55 mm
 評価装置：FT-IR（フーリエ変換赤外分光装置）

30

実験結果を図 3 に示す。

【0022】

（薄膜作製の実験結果）

図 3 は基板 Si 上に形成された SiN_x 薄膜の各基板温度における IR スペクトルを示すグラフであり、図 3 a はアルゴンエキシマランプを使用したグラフ、図 3 b はキセノンエキシマランプを使用したグラフを示している。また図において横軸は波数、縦軸は吸光度を示す。図に示すように、いずれのエキシマランプであっても Si-N 結合を持つ薄膜が、RT(室温)～300 において作製されていることが判明した。しかし図 3 b に示すように、キセノンエキシマランプを使用した場合には、N-H 結合と、 870 cm^{-1} 付近に Si-NH 結合が多数確認されており、キセノンエキシマランプによる SiN_x 薄膜の N の結合形態は N-H 結合が多量に含まれていることが判明した。これに対し図 3 a に示すように、アルゴンエキシマランプを使用したものは、 $820\sim 840\text{ cm}^{-1}$ 付近に Si-N 結合のピークが確認され、このピークは各基板温度において支配的であることが確認され、アルゴンエキシマランプによる薄膜作製方法であれば、室温においても Si-N 結合を主体とする SiN_x 薄膜が作製できることが判明した。また、実験後各エキシマランプの窓部 9 の表面を確認したところ、シラン供給口周辺の表面にはアモルファス Si が付着しておらず、実験中の真空紫外光が安定して供給されたことが確認された。

40

【0023】

（薄膜実験 2）

50

次に、上記実験 1 において作製した薄膜を使用して室温空気中における放置実験を行なった。その結果を図 4 に示す。尚、放置期間は 2 週間とし、膜の評価は前回と同様に FT - IR (フーリエ変換赤外分光装置) を使用した。

【0024】

(薄膜実験 2 の結果)

図 4 は、SiN_x 薄膜作製当日と 2 週間後の IR スペクトルの比較を示すグラフである。

図において横軸は波数、縦軸は吸収係数を示しており、実線は 2 週間後の IR スペクトル、破線は当日の IR スペクトルを示す。また温度は基板温度を示す。

図に示すように、基板温度が RT (室温) 及び 50 のものは、2 週間放置後 1170 cm⁻¹ 付近に Si - O - Si 結合のピークが見られ、薄膜作製当日の IR スペクトルに見られる Si - N 結合あるいは Si - H₂ が見られないことから、薄膜の構造が Si - O - Si に変化しており、基板の保護膜として使用できないことが明らかとなった。これに対して、基板温度 80 のものは Si - N 結合のピークに変化がなく、室温空気中に 2 週間放置しても基板の保護膜として何ら問題なく使用できることが確認された。

【0025】

上記の実験 1、2 の結果により、アルゴンエキシマランプを使用して基板に SiN_x 薄膜を室温 ~ 300 の基板温度条件において作製できることが判明し、さらに 80 以上の基板温度であれば SiN_x 薄膜を作製して 2 週間放置しても、保護膜としての性能に変化がないことが判明した。

【0026】

(薄膜実験 3)

次に、アルゴンエキシマランプを使用し 80 未満の基板温度にて作製された SiN_x 薄膜に対して、上記実験装置 1 を使用して光アニーリングを行い、さらに前記実験 2 と同様の放置実験を行なった。その結果を図 5 に示す。尚、実験条件は以下の通りである。

【0027】

(実験条件)

(光アニーリング)

真空紫外光源 : アルゴンエキシマランプ

原料ガス源 : なし

基板温度 : 50

照射時間 : 30 min

(放置条件)

薄膜実験 2 と同じであり省略する

評価装置 : FT - IR (フーリエ変換赤外分光装置)

【0028】

(薄膜実験 3 の結果)

図 5 は、光アニーリングによる効果を示すグラフである。

図において横軸は波数、縦軸は吸収係数を示しており、図中 a は SiN_x 薄膜作製当日の IR スペクトル、また b は光アニーリングを行なわずに 2 週間放置後の IR スペクトル、そして c は光アニーリングを行なった後 2 週間放置後の IR スペクトルを示している。図に示すように、アルゴンエキシマランプを用いて光アニーリングを行なったものは、基板温度 50 であっても Si - O - Si に変化することなく Si - N 結合を維持することが確認された。

【0029】

以上、本発明の薄膜作製方法によれば、アルゴンエキシマランプを使用し基板温度が室温 ~ 300 の低温において SiN_x 薄膜を作製することができ、とくに 80 以上であれば薄膜の酸化を生じることがなく安定して作製できる。さらに、基板温度が 80 未満であってもアルゴンエキシマランプによる光アニーリングを行なうことで Si - N 結合を維持できる SiN_x 薄膜が作製できる。しかも原料ガスのシランに、N₂ をキャリアガス

10

20

30

40

50

として用い、アルゴンエキシマランプの窓部に向けて吹きつける導入方法であるため、窓部の表面にアモルファスS i が付着せず真空紫外光の光量に変化せず安定した薄膜作製が可能となる。

【産業上の利用可能性】

【0030】

本発明によれば、I C等の半導体製造工程におけるバリア膜を低温で簡便な製造方法として適用され、製造工程における低コスト化、省エネルギー化に結びつく。また、50～80 という極めて低い温度で薄膜作製が可能であり、プラスチックや生体系材料への保護膜などのコーティング技術として利用できる。

【図面の簡単な説明】

10

【0031】

【図1】本発明の薄膜作製方法に係る実験装置を示す説明図である。

【図2】本発明の薄膜作成方法の原理を説明する説明図である。

【図3】基板S i上に形成されたS i N_x薄膜の各基板温度におけるI Rスペクトルを示すグラフである。

【図4】S i N_x薄膜作製当日と2週間後のI Rスペクトルの比較を示すグラフである。

【図5】光アニーリングによる効果を示すグラフである。

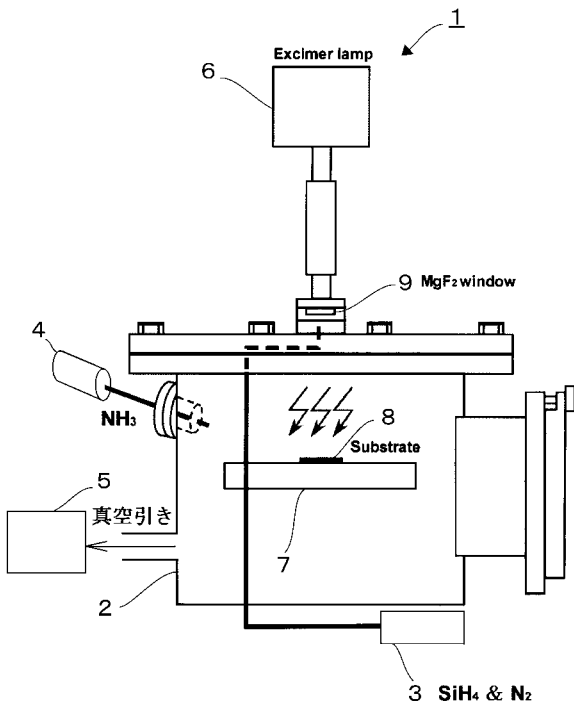
【符号の説明】

【0032】

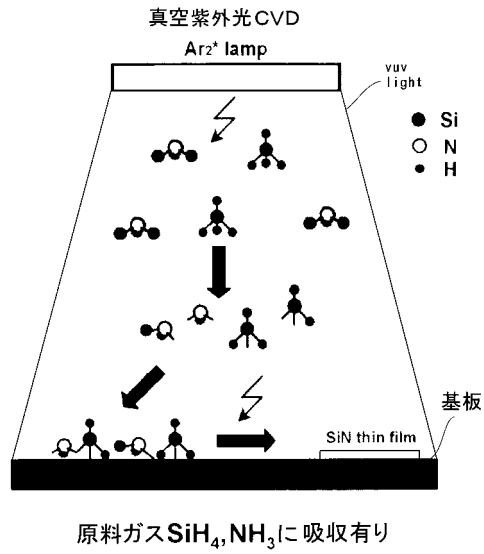
- | | |
|-----|----------|
| 1 | 光C V D装置 |
| 2 | 反応容器 |
| 3、4 | 原料ガス供給装置 |
| 5 | 排気装置 |
| 6 | 真空紫外光装置 |
| 7 | 基板保持部 |
| 8 | 基板 |
| 9 | 窓部 |

20

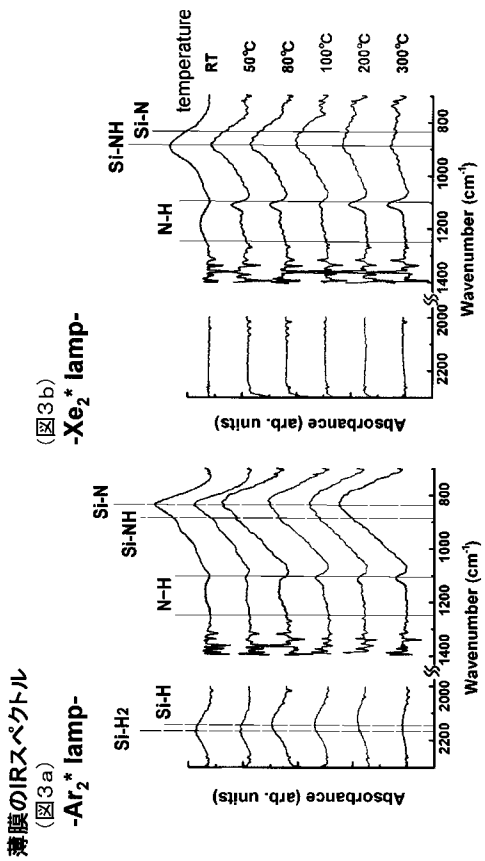
【 図 1 】



【 図 2 】

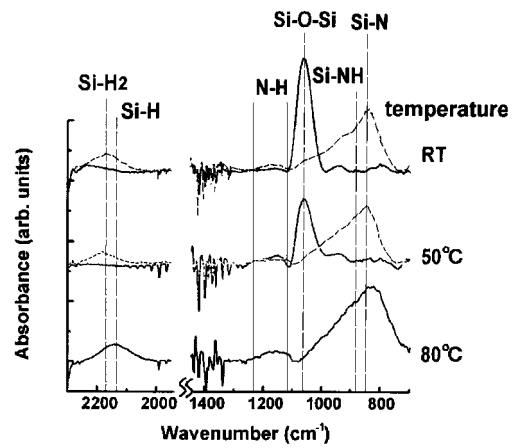


【 図 3 】



【 図 4 】

作製当日と2週間後のIRスペクトルの比較



【 図 5 】

