

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2015年6月4日(04.06.2015)



(10) 国際公開番号  
WO 2015/079938 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01L 21/318 (2006.01) H01L 21/31 (2006.01)  
C23C 16/42 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/080300
- (22) 国際出願日: 2014年11月17日(17.11.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2013-246798 2013年11月28日(28.11.2013) JP
- (71) 出願人: SPPテクノロジーズ株式会社(SPP TECHNOLOGIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町一丁目3番2号 経団連会館15階 Tokyo (JP). 大陽日酸株式会社(TAIYO NIPPON SANSO CORPORATION) [JP/JP]; 〒1428558 東京都品川区小山一丁目3番26号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 村上 彰一(MURAKAMI, Shoichi); 〒6600891 兵庫県尼崎市扶桑町1番10号 SPPテクノロジーズ株式会社内 Hyogo (JP). 畑下 晶保(HATASHITA, Masayasu); 〒6600891 兵庫県尼

崎市扶桑町1番10号 SPPテクノロジーズ株式会社内 Hyogo (JP). ▲高▼ 洋志(TAKA, Hiroshi); 〒1428558 東京都品川区小山一丁目3番26号 大陽日酸株式会社内 Tokyo (JP). 山脇正也(YAMAWAKI, Masaya); 〒1428558 東京都品川区小山一丁目3番26号 大陽日酸株式会社内 Tokyo (JP).

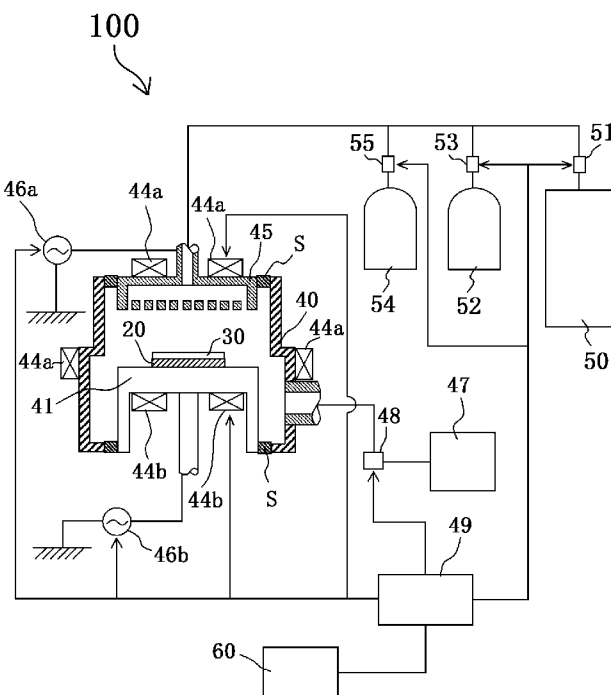
(74) 代理人: 河野 広明(KOUNO, Hiroaki); 〒5300036 大阪府大阪市北区与力町4-8 末広センタービル7F Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: SILICON NITRIDE FILM, PRODUCTION METHOD THEREFOR, AND PRODUCTION DEVICE THEREFOR

(54) 発明の名称: 窒化シリコン膜及びその製造方法、並びにその製造装置



(57) Abstract: [Problem] To provide a method using organic silane as a raw material therefor, capable of improving film quality such as the electrical characteristics thereof, and capable of reducing the carbon atom and/or hydrogen atom content ratio relative to silicon atom and nitrogen atom content in a silicon nitride film formed by plasma CVD. [Solution] A silicon nitride film formed using plasma CVD and by plasmifying organic silane and at least one type of additive gas selected from a group comprising hydrogen and ammonia. The carbon atom content in this silicon nitride film is 0.8 when the total silicon atom content and nitrogen atom content is 1. In addition, the hydrogen atom content in this silicon nitride film is 0.9 when the total silicon atom content and nitrogen atom content is 1. As a result of this silicon nitride film, characteristics such as leak current reduction are improved thereby improving the reliability of a variety of devices comprising this silicon nitride film.

(57) 要約: 【課題】有機シランを原料とし、プラズマCVD法によって形成される窒化シリコン膜のシリコン原子と窒素原子含有量に対する炭素原子及び/又は水素原子含有量比を軽減でき、電気特性等の膜質向上を図ることが可能な方法を提供する。

[続葉有]

WO 2015/079938 A1



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

【解決手段】本発明の1つの窒化シリコン膜は、プラズマCVD法を用いて、有機シランとともに、水素及びアンモニアの群から選択される少なくとも1種の添加ガスをプラズマ化することにより形成する。この窒化シリコン膜中における、シリコン原子含有量と窒素原子含有量とを合わせたものを1としたときの炭素原子含有量比が0.8未満である。また、この窒化シリコン膜中における、シリコン原子含有量と窒素原子含有量とを合わせたものを1としたときの水素原子含有量比が0.9未満である。該窒化シリコン膜によれば、リーク電流の低減等の特性が改善されることとなるため、該窒化シリコン膜を備えた各種のデバイスの信頼性の向上を実現することができる。

## 明 細 書

発明の名称：

窒化シリコン膜及びその製造方法、並びにその製造装置

### 技術分野

[0001] 本発明は、有機シラン原料を用いた窒化シリコン膜及びその製造方法、並びにその製造装置に関するものである。

### 背景技術

[0002] これまで、半導体を用いた各種デバイスの開発が進められ、多くの成膜技術、及びその膜の加工技術が開示されてきた。従来技術においては、窒化炭素膜における窒素の含有量が不安定であり、かつ含有量が少ないという問題点を改善することを目的とする炭窒化シリコン膜が開示されている。また、テトラキスジメチルアミノシランを原料としてプラズマCVD法により炭窒化シリコン膜を成膜する例についても開示されている（特許文献1）。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0003] 特許文献1：特開2011-89186号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0004] プラズマCVD法により窒化シリコン膜を形成させる場合においては、無機シランが用いられているが、無機シランは高い爆発性を有するため、爆発性の低い有機シランを原料として用いることは安全性の観点から有意義である。しかしながら、特許文献1において開示されているように、テトラキスジメチルアミノシランのような有機シランを原料として、プラズマCVD法により窒化シリコン膜を形成させると、炭化水素基が窒化シリコン膜中に取り込まれることにより、窒化シリコン膜中の炭素原子の含有量が非常に高い値（例えば、シリコン原子含有量と窒素原子含有量とを合わせたものを1としたときの炭素原子含有量比が、1.86）となる。窒化シリコン膜中に炭

素原子及び水素原子が多く含有されると、C-C結合やN-C結合、又はSi-H結合が窒化シリコン膜中に多く形成されてしまうので、リーク電流の増加の原因及び／又は耐湿性悪化の原因となる可能性が高まる。従って、窒化シリコン膜を備える各種デバイスの信頼性を向上させるためには、窒化シリコン膜の特性（特に、電気特性又は耐湿性）のさらなる向上が求められる。

[0005] 本発明は、上述の問題を解決するものであり、有機シランを原料としてプラズマCVD法によって形成される窒化シリコン膜の各種の特性を改善させて、該窒化シリコン膜が用いられた各種のデバイスの信頼性の向上に大きく貢献するものである。

#### 課題を解決するための手段

[0006] 上記の特許文献1を含む、過去に開示されている有機シランを原料とする窒化シリコン膜の成膜技術を用いた場合、特に炭素原子及び／又は水素原子含有量比の多さから、電気特性又は耐湿性の向上を図ることが極めて困難であることを知見した本願発明者らは、その解決に向けて鋭意取り組み、試行錯誤を重ねた。その結果、テトラキスジメチルアミノシラン等の有機シランとともに、1種以上の特殊な添加ガスを原料ガスの一つとして加えることにより、窒化シリコン膜中の炭素原子及び／又は水素原子の含有量を低減することができるとともに、耐湿性の向上、又はリーク電流に代表される電気特性の向上といった窒化シリコン膜の特性の向上を実現し得ることを見出した。本発明にかかる窒化シリコン膜、窒化シリコン膜の製造方法、並びに窒化シリコン膜の製造装置は、上述の視点に基づいて創出された。

[0007] 本発明の1つの窒化シリコン膜は、有機シランを原料の一つとしてプラズマCVD法により形成される窒化シリコン膜であって、窒化シリコン膜中における、シリコン原子含有量と窒素原子含有量とを合わせたものを1としたときの炭素原子含有量比が0.8未満である。

[0008] この窒化シリコン膜によれば、有機シランを原料ガスの一つとして用いた場合であっても、シリコン原子含有量と窒素原子含有量とを合わせたものを

1としたときの炭素原子含有量比及び／又は水素原子含有量比が少ないため、例えば、低いリーク電流値及び／又は高い耐湿性が得られることになる。その結果、窒化シリコン膜を備える各種デバイスの信頼性の向上を実現し得る。

[0009] また、本発明の1つの窒化シリコン膜の製造方法は、プラズマCVD法を用いて、有機シランとともに、水素ガス及びアンモニアガスの群から選択される少なくとも1種の添加ガスをプラズマ化することにより形成する工程を含む。

[0010] この窒化シリコン膜の製造方法によれば、有機シランを原料ガスの一つとして用いた場合であっても、シリコン原子含有量と窒素原子含有量とを合わせたものを1としたときの炭素原子含有量比及び／又は水素原子含有量比を低減することができる。その結果、例えば、低いリーク電流値及び／又は高い耐湿性が得られることになるため、窒化シリコン膜を備える各種デバイスの信頼性の向上を実現し得る。

[0011] また、本発明の1つの窒化シリコン膜の製造装置は、有機シランとともに、水素ガス及びアンモニアガスの群から選択される少なくとも1種の添加ガスをチャンバー内に導入するガス導入部と、その有機シラン及びその添加ガスを前記チャンバー内においてプラズマ化するプラズマ生成部とを備える。

[0012] この窒化シリコン膜の製造装置によれば、有機シランを原料ガスの一つとして用いた場合であっても、シリコン原子含有量と窒素原子含有量とを合わせたものを1としたときの炭素原子含有量比及び／又は水素原子含有量比が低減された窒化シリコン膜を製造することができる。その結果、例えば、低いリーク電流値及び／又は高い耐湿性が得られる窒化シリコン膜の製造を実現し得る。

### 発明の効果

[0013] 本発明の1つの窒化シリコン膜によれば、有機シランを原料ガスの一つとして用いた場合であっても、例えば、低いリーク電流値及び／又は高い耐湿性を備えることができる。

また、本発明の1つの窒化シリコン膜の製造方法によれば、有機シランを原料ガスの一つとして用いた場合であっても、窒化シリコン膜中における、シリコン原子含有量と窒素原子含有量とを合わせたものを1としたときの炭素原子含有量比及び／又は水素原子含有量比を低減することができる。

また、本発明の1つの窒化シリコン膜の製造装置によれば、有機シランを原料ガスの一つとして用いた場合であっても、窒化シリコン膜中における、シリコン原子含有量と窒素原子含有量とを合わせたものを1としたときの炭素原子含有量比及び／又は水素原子含有量比が低減された窒化シリコン膜を製造することができる。

### 図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明の1つの実施形態における窒化シリコン膜の製造装置の構成を示す一部断面図である。

[図2]実施例1及び比較例1における窒化シリコン膜の赤外吸収スペクトルの測定結果を示す図である。

[図3]実施例4及び比較例2における窒化シリコン膜の赤外吸収スペクトルの測定結果を示す図である。

[図4]実施例7及び比較例3における窒化シリコン膜の赤外吸収スペクトルの測定結果を示す図である。

### 発明を実施するための形態

[0015] つぎに、本発明の実施形態を、添付する図面に基づいて詳細に述べる。尚、この説明に際し、全図にわたり、共通する部分には共通する参照符号を付す。また、図中、本実施形態の要素は必ずしもスケール通りに示していない。また、以下の各種ガスの流量は、標準状態の流量を示す。

[0016] <第1の実施形態>

図1は、本実施形態の窒化シリコン膜の製造装置100の構成を示す一部断面図である。本図面は概略図であるため、公知のガス供給機構の一部や排気機構の一部を含む周辺装置は省略されている。

[0017] 図示しない基板搬送チャンバーによって搬送された基板20は、チャンバ

ー40の中央付近に設けられたステージ41上に載置される。基板20及びチャンバー40内は、チャンバー40の外壁に備え付けられたヒーター44a、44bにより加熱される。チャンバー40には、原料ガスの一つとなる有機シランガスのボンベである有機シランボンベ50がガス流量調整器51を介して接続されている。本実施形態の有機シランガスの代表的な例は、テトラキスジメチルアミノシラン、トリスジメチルアミノシラン、又はビスジエチルアミノシランである。

[0018] また、本実施形態の有機シランガスとともにチャンバー40内に導入される添加ガスである水素( $H_2$ )ガスのガスボンベ54が、ガス流量調整器55を介してチャンバー40に接続されている。また、前述の水素の代わりに、又は水素とともにチャンバー40内に導入される添加ガスであるアンモニア( $NH_3$ )ガスのガスボンベ52がガス流量調整器53を介してチャンバー40に接続されている。チャンバー40は、シャワーヘッドガス導入部45を備えている。

[0019] 本実施形態においては、シャワーヘッドガス導入部45から、有機シランガスとともに、水素ガス及びアンモニアガスの群から選択される少なくとも1種の添加ガスがチャンバー40内に導入される。有機シランボンベ50からチャンバー40に至るまでの配管は、図示されていないヒーターにより、例えば、約200℃に加熱される。

[0020] シャワーヘッドガス導入部45は、リング状のシール材Sによってチャンバー40とは電氣的に絶縁されている。また、ステージ41もリング状のシール材Sによってチャンバー40とは電氣的に絶縁されている。また、このチャンバー40内を減圧し、かつプロセス後に生成されるガスを排気するため、チャンバー40には真空ポンプ47が排気流量調整器48を介して接続されている。さらに、このチャンバー40からの排気流量は排気流量調整器48により変更される。上述のガス流量調整器51、53、55、ヒーター44a、44b、電源46a、46b、及び排気流量調整器48は、制御部49により制御される。

[0021] 有機シランボンベ50、水素ガスのガスボンベ54、及びアンモニアガスのガスボンベ52から送られたガスは、最終的には同一の経路を通過してチャンバー40に到達する。電源46aは、シャワーヘッドガス導入部45に所定の周波数の電力を印加することにより、シャワーヘッドガス導入部45から吐出した上記ガスをプラズマ化する。生成されたプラズマは、必要に応じて電源46bにより所定の周波数の電力が印加されたステージ41上の基板20に到達する。このプラズマに曝露された基板20上に、窒化シリコン膜が形成される。なお、本実施形態の印加電力の周波数は、特に限定されない。該周波数が、低周波（例えば、380kHz）と高周波（例えば、13.56MHz）とのいずれであっても本実施形態の少なくとも一部の効果が奏され得る。

[0022] ところで、本実施形態の窒化シリコン膜の製造装置100は制御部49を備え、該制御部49はコンピュータ60に接続されている。コンピュータ60は、窒化シリコン膜の製造プロセスを実行するための窒化シリコン膜30の製造プログラムにより、製造プロセスを監視し、又は統合的に制御する。本実施形態では、製造プログラムがコンピュータ60内のハードディスクドライブ、又はコンピュータ60に設けられた光ディスクドライブ等に挿入される光ディスク等の公知の記録媒体に保存されているが、この製造プログラムの保存先はこれに限定されない。例えば、この製造プログラムの一部又は全部は、本実施形態における各プロセスチャンバーに備えられている制御部49内に保存されていてもよい。また、ローカルエリアネットワークやインターネット回線等の公知の技術を介して、製造プログラムにより製造プロセスを監視し、又は制御することもできる。

[0023] <窒化シリコン膜の製造方法>

次に、窒化シリコン膜の製造方法について説明する。本実施形態の窒化シリコン膜の製造方法は、プラズマCVD法を用いて、有機シランガスとともに、水素ガス及びアンモニアガスの群から選択される少なくとも1種の添加ガスをプラズマ化することにより形成する工程を含む。



[0024] ここで、本実施形態における窒化シリコン膜は、有機シランガスを原料の一つとしてプラズマCVD法により形成される。上述のとおり、本実施形態の有機シランガスの代表的な例は、テトラキスジメチルアミノシラン、トリシメチルアミノシラン、又はビスジエチルアミノシランである。

[0025] 本実施形態では、まず、チャンバー40内のステージ上に、被処理体である基板20が載置される。その後、加熱された基板20が、チャンバー40内で、プラズマCVD法を用いてプラズマ化された有機シランガスと添加ガスとに曝露される。その結果、基板20上に窒化シリコン膜が形成される。なお、本実施形態の添加ガスは、水素ガス及びアンモニアガスの群から選択される少なくとも1種である。これらの添加ガスが、窒化シリコン膜中の炭素原子又は水素原子を、炭化水素ガス又は水素ガスとして窒化シリコン膜から取り除くための水素ラジカルを生成することに貢献し得る。

[0026] なお、仮に、窒化シリコン膜中に炭素原子及び／又は水素原子が多く存在すると、例えば、リーク電流値及び／又は耐湿性が悪化する可能性が高まる。従って、炭素原子及び／又は水素原子が窒化シリコン膜中に残存することも好ましくない。また、例えば、テトラキスジメチルアミノシランは、その分子中にメチル基を備えているが、本願発明者らがテトラキスジメチルアミノシランの結合解離エネルギーを理論化学計算（Gaussian 09プログラム、B3LYP/cc-pVDZ）により算出した結果によると、窒素と炭素の結合（N-C結合）の部位が最も解離し易いため、炭素原子及び／又は水素原子が窒化シリコン膜中にとり込まれる可能性は低くなる。しかしながら、メチル基がさらに解離して、炭素原子及び／又は水素原子が窒化シリコン膜中にとり込まれる可能性は残る。そこで、本実施形態によれば、上述の各添加ガスの導入が、窒化シリコン膜の形成過程における反応系から炭素原子及び／又は水素原子を、炭化水素ガス及び／又は水素ガスとして除去することを促進するため、窒化シリコン膜の特性向上が実現されることになる。

[0027] 本実施形態の具体的な窒化シリコン膜の製造条件は、次の通りである。まず、チャンバー40内の圧力が所定の圧力となるまで、有機シランガスと添

加ガスとがチャンバー40に供給される。チャンバー40内の圧力としては、原料がプラズマ中で分解し基板上で反応するためのチャンバー内での滞在時間の観点から、10Pa以上500Pa以下であることが好ましい。また、生産性および十分な原料分解の観点から、有機シランガスの流量は、0.05sccm以上500sccm以下であることが好ましい。加えて、炭素原子及び／又は水素原子を炭化水素ガス及び／又は水素ガスにするためと生産性の観点から、有機シランガスに含まれる炭化水素分子と添加ガスに含まれる水素原子との混合比は、1:1～1:300の範囲であることが好ましい。

[0028] また、本実施形態においては、ステージ41の温度が所定の温度に達するまで、ヒーター44bが加熱される。ステージ41の温度の上限は特に限定しないが、高コスト及び生産性観点から、ステージ41の温度は500℃以下に設定されることが好ましい。同様の観点から、ステージ41の温度は400℃以下に設定されることがさらに好ましい。その後、シャワーヘッドガス導入部45には、上述の所定の周波数の電力が印加される。

[0029] 上述のプロセスにより窒化シリコン膜が製造される。本実施形態の窒化シリコン膜の製造方法により400℃以下で製造された窒化シリコン膜中における、シリコン原子含有量と窒素原子含有量とを合わせたものを1としたときの炭素原子含有量比が、0.8未満である。窒化シリコン膜中の炭素原子含有量比の低減が実現できたことにより、確度高く、該窒化シリコン膜を備える各種デバイスの信頼性の向上が図られる。なお、前述の観点から、窒化シリコン膜中における、シリコン原子含有量と窒素原子含有量とを合わせたものを1としたときの炭素原子含有量比が、0.4未満であることが好ましく、0.2未満であることは更に好ましい。

[0030] また、本実施形態の窒化シリコン膜によれば、炭素原子のみならず水素原子の含有率をも低減することが可能となる。具体的には、本実施形態の窒化シリコン膜の製造方法により400℃以下で製造された窒化シリコン膜中における、シリコン原子含有量と窒素原子含有量とを合わせたものを1とした

ときの炭素原子含有量が、0.9未満である。窒化シリコン膜中の水素原子含有量の低減が実現できたことにより、確度高く、該窒化シリコン膜を備える各種デバイスの信頼性の向上が図られる。なお、前述の観点から、窒化シリコン膜中における、シリコン原子含有量と窒素原子含有量とを合わせたものを1としたときの水素原子含有量が、0.6未満であることが好ましく、0.5未満であることは更に好ましい。

[0031] また、本実施形態の窒化シリコン膜のリーク電流値については、電界強度が $1\text{ MV/cm}$ のとき、 $1.0 \times 10^{-6}\text{ A/cm}^2$ 未満を実現することができる。なお、電界強度が $1\text{ MV/cm}$ のときのリーク電流値が、 $1.0 \times 10^{-8}\text{ A/cm}^2$ 未満であることにより、本実施形態の窒化シリコン膜は絶縁層としての役割を十分に果たし得る。後述するように、テトラキスジメチルアミノシランを本実施形態の有機シランガスとして採用した窒化シリコン膜リーク電流値が、 $2.6 \times 10^{-9}\text{ A/cm}^2$ 未満に抑えることが実現できたことも、特筆に値する。

[0032] <実施例>

以下、実施例及び比較例をあげて説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。実施例及び比較例については、以下の方法によって窒化シリコン膜の物性の測定及び窒化シリコン膜の組成分析を実施した。

[0033] 1. 窒化シリコン膜の元素の含有率

ラザフォード後方散乱分光法 (Rutherford Backscattering Spectrometry: RBS分析法) 及び水素前方散乱分析法 (Hydrogen Forward Scattering Spectrometry: HFS分析法) により元素分析を行い、実施例及び比較例における窒化シリコン膜の炭素原子 (C)、水素原子 (H)、シリコン原子 (Si)、窒素原子 (N) の各原子組成百分率 (at%) を求めた。

[0034] 2. 赤外吸収分析

窒化シリコン膜の赤外吸収スペクトル分析を行った。なお、赤外吸収スペクトルは、FTIRスペクトロメータ (フーリエ変換赤外分光光度計) を用

いて測定した。

[0035] 3. リーク電流値の測定

窒化シリコン膜のリーク電流値は、水銀プローブを用いたI V測定を行うことにより測定した。

[0036] 4. 耐湿性評価

以下の実施例の一部については、窒化シリコン膜の耐湿性についても調べた。なお、耐湿性の評価は、プレッシャークッカーテスト (PCT) を用いることによって行った。また、このPCTは、2 a t m、1 2 1℃、6時間の条件下で行った。この評価においては、F T I Rスペクトルから吸湿性が算出されている。なお、窒化シリコン膜が吸湿する場合、S i - N結合からS i - O結合に置換されることが知られている。そこで、S i - O吸収の強度からS i - N吸収の強度を引き算した数値に基づいた評価を行った。従って、数値として小さい値であるほど耐湿性が高いことを表わすことになる。

[0037] 実施例及び比較例の製造条件

(実施例1)

実施例1においては、第1の実施形態の製造方法に基づいて窒化シリコン膜を製造した。原料の一つである有機シランガスとしてテトラキスジメチルアミノシランを用い、添加ガスとして水素ガスを用いた。チャンバー40内の圧力は、93.3Paに設定し、1sccmのテトラキスジメチルアミノシラン及び400sccmの水素ガスを供給した。シャワーヘッドガス導入部45には、13.56MHz、600Wの電力を印加した。ステージの温度は300℃にした。

[0038] (実施例2)

原料ガスの一つである添加ガスとして水素ガス及びアンモニアガスを用い、水素ガスの流量を300sccmとし、アンモニアガスの流量を100sccmとして供給した点以外は実施例1と同様の条件で窒化シリコン膜を作成した。

[0039] (実施例3)

原料ガスの一つである添加ガスとしてアンモニアガスを用い、流量400 s c c mで供給した点以外は実施例1と同様の条件で窒化シリコン膜を作成した。

[0040] (実施例4)

原料ガスの一つである有機シランガスとしてトリスジメチルアミノシランを用い、流量1 s c c mで供給した点以外は実施例1と同様の条件で窒化シリコン膜を作成した。

[0041] (実施例5)

有機シランガスとしてトリスジメチルアミノシランを用い、流量1 s c c mで供給した点以外は実施例2と同様の条件で窒化シリコン膜を作成した。

[0042] (実施例6)

有機シランガスとしてトリスジメチルアミノシランを用い、流量1 s c c mで供給した点以外は実施例3と同様の条件で窒化シリコン膜を作成した。

[0043] (実施例7)

原料ガスの一つである有機シランガスとしてビスジエチルアミノシランを用い、流量1 s c c mで供給した点以外は実施例1と同様の条件で窒化シリコン膜を作成した。

[0044] (実施例8)

原料ガスの一つである有機シランガスとしてビスジエチルアミノシランを用い、流量1 s c c mで供給した点以外は実施例2と同様の条件で窒化シリコン膜を作成した。

[0045] (実施例9)

原料ガスの一つである有機シランガスとしてビスジエチルアミノシランを用い、流量1 s c c mで供給した点以外は実施例3と同様の条件で窒化シリコン膜を作成した。

[0046] (比較例1)

比較例1においては、水素ラジカルを供給でき得ない希釈ガスとしてヘリウムガスを用いて、流量400 s c c mで供給した点以外は実施例1と同様

の条件で窒化シリコン膜を作成した。

[0047] (比較例2)

比較例2においては、水素ラジカルを供給でき得ない希釈ガスとしてヘリウムガスを用いて、流量400 s c c mで供給した点以外は実施例4と同様の条件で窒化シリコン膜を作成した。

[0048] (比較例3)

比較例3においては、水素ラジカルを供給でき得ない希釈ガスとしてヘリウムガスを用いて、流量400 s c c mで供給した点以外は実施例7と同様の条件で窒化シリコン膜を作成した。

[0049] 5. 評価結果

(1) 窒化シリコン膜中の炭素原子及び水素原子の各含有量比について

実施例1乃至9および比較例1乃至比較例3における窒化シリコン膜の元素含有率より求めたシリコン原子含有量と窒素原子含有量とを合わせたものを1としたときの炭素原子含有量比及び水素原子含有量比、窒化シリコン膜の電気特性、及び耐湿性評価の結果を表1に示す。

[0050] [表1]

原料ガスの一つ (有機シランガス)	組成比/測定対象	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
テトラキスジメチル アミノシラン (4DMAS)	C/(Si+N)	0.18	0.14	0.13	0.91
	H/(Si+N)	0.44	0.44	0.48	0.94
	リーク電流(A/cm <sup>2</sup> )	4.77E-09	2.87E-09	2.56E-09	2.72E-06
	耐湿性評価	0.002	0.003	0.003	0.08
トリスジメチル アミノシラン (3DMAS)	組成比/測定対象	実施例4	実施例5	実施例6	比較例2
	C/(Si+N)	0.19	0.14	0.13	0.86
	H/(Si+N)	0.42	0.44	0.48	0.92
	リーク電流(A/cm <sup>2</sup> )	2.67E-09	2.38E-09	2.11E-09	5.66E-06
耐湿性評価	0.002	0.003	0.002	0.05	
ビスジエチル アミノシラン (BDEAS)	組成比/測定対象	実施例7	実施例8	実施例9	比較例3
	C/(Si+N)	0.38	0.31	0.28	0.94
	H/(Si+N)	0.51	0.54	0.57	0.91
	リーク電流(A/cm <sup>2</sup> )	8.55E-07	6.78E-07	5.22E-07	5.20E-06
耐湿性評価	0.002	0.004	0.003	0.04	

[0051] 原料ガスの一つとしてテトラキスジメチルアミノシラン、トリスジメチルアミノシラン、又はビスジエチルアミノシランを用いた実施例1乃至実施例9の全ての実施例において、窒化シリコン膜中における、シリコン原子含有

量と窒素原子含有量とを合わせたものを1としたときの炭素原子含有量比が0.8未満であることは、第1の実施形態の窒化シリコン膜が有する効果をより確度高く奏させる観点から、好適な一態様である。テトラキスジメチルアミノシラン又はトリスジメチルアミノシランを本実施形態の有機シランガスとして採用した窒化シリコン膜中における、シリコン原子含有量と窒素原子含有量とを合わせたものを1としたときの炭素原子含有量比が0.13以上0.19以下であることは、特筆に値する。

[0052] 一方、比較例1乃至比較例3においては、窒化シリコン膜中における、シリコン原子含有量と窒素原子含有量とを合わせたものを1としたときの炭素原子含有量比が0.8以上であることが分かった。

[0053] (2) 赤外吸収分析について

代表的に、実施例1、実施例4、及び実施例7と比較例1乃至比較例3の吸光度のスペクトルを図2乃至図4に示した。図2乃至図4に示す波数 $850\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークは、 $\text{Si}-\text{N}$ 伸縮振動吸収により、波数 $2180\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークは、 $\text{Si}-\text{H}$ 伸縮振動吸収により、波数 $2950\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークは、 $\text{C}-\text{H}$ 伸縮振動吸収により、波数 $3380\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークは、 $\text{N}-\text{H}$ 伸縮振動吸収による。 $\text{Si}-\text{N}$ ピーク強度に対する $\text{Si}-\text{H}$ 、 $\text{C}-\text{H}$ 、 $\text{N}-\text{H}$ のピーク強度比を表2に示す。実施例1、実施例4、及び実施例7は、添加ガスを用いない比較例1乃至比較例3と比較して、各炭素原子および水素原子に関する吸収が減少していた。従って、添加ガスを用いることで炭素原子含有量が減少することがわかる。

[0054]

[表2]

原料ガスの一つ (有機シランガス)	強度比/測定対象	実施例1	比較例1
テトラキスジメチル アミノシラン (4DMAS)	Si-H/Si-N	0.0234	0.13259
	N-H/Si-N	0.0254	0.10367
	C-H/Si-N	0.0183	0.01833
トリスジメチル アミノシラン (3DMAS)	強度比/測定対象	実施例4	比較例2
	Si-H/Si-N	0.0303	0.1451
	N-H/Si-N	0.0282	0.0743
	C-H/Si-N	0.0161	0.0268
ビスジエチル アミノシラン (BDEAS)	強度比/測定対象	実施例7	比較例3
	Si-H/Si-N	0.0376	0.0821
	N-H/Si-N	0.0148	0.0750
	C-H/Si-N	0.0188	0.0544

## [0055] (3) リーク電流について

電界強度が  $1 \text{ MV} / \text{cm}$  のときのリーク電流値については、各実施例のリーク電流値が、 $1.0 \times 10^{-6} \text{ A} / \text{cm}^2$  未満であり、比較例と比べてシリコン原子含有量と窒素原子含有量とを合わせたものを1としたときの炭素原子含有量比及び／又は水素原子含有量比が減った結果として、リーク電流が低減することが分かった。

[0056] (4) 耐湿性評価について各実施例においては、0.04 未満であり、比較例と比べてシリコン原子含有量と窒素原子含有量とを合わせたものを1としたときの炭素原子含有量比及び／又は水素原子含有量比が減った結果として、耐湿性が向上することが分かった。

[0057] 以上の各実施例の測定結果から、窒化シリコン膜が、シリコン原子含有量と窒素原子含有量とを合わせたものを1としたときの炭素原子含有量比及び／又は水素原子含有量比が格段に低減されることによって、リーク電流値及び耐湿性について、いずれも良好な結果が得られることが示された。

[0058] 従って、上述の実施形態の窒化シリコン膜によれば、窒化シリコン膜中における少なくともシリコン原子含有量と窒素原子含有量とを合わせたものを1としたときの炭素原子含有量比が少ないことによって、リーク電流の低減、高い耐湿性を実現することができる。加えて、上述の実施形態の窒化シリコン膜によれば、窒化シリコン膜中における、シリコン原子含有量と窒素原



子含有量とを合わせたものを1としたときの水素原子含有量比を低減することも可能であるため、窒化シリコン膜の時系列的な膜質の変動を抑制ないし防止することができる。従って、絶縁性や耐湿性の向上を実現した上述の実施形態の窒化シリコン膜を、電子デバイスの絶縁膜、誘電体膜、又はパッシベーション膜等として採用することにより、各種のデバイスの信頼性及び／又は特性の向上に大きく貢献することができる。

[0059] <その他の実施形態>

ところで、上述の実施形態では、添加ガスとして水素ガス及び／又はアンモニアガスであったが、他の添加ガスとして、水素ガスの代わりに、又は水素ガスとともに重水素ガスを用いることも採用し得る一態様である。

[0060] また、プラズマ生成手段として上述の実施形態では平行平板型（CCP；Capacitive-Coupled Plasma）を用いたが、本発明はこれに限定されない。他の高密度プラズマ、例えば、ICP（Inductively-Coupled Plasma）やECR（Electron-Cyclotron Resonance Plasma）を用いても本発明の効果を得ることができる。

[0061] なお、上述の実施形態の開示は、該実施形態の説明のために記載したものであって、本発明を限定するために記載したものではない。加えて、該実施形態の他の組合せを含む本発明の範囲内に存在する変形例もまた、特許請求の範囲に含まれるものである。

### 符号の説明

[0062]	20	基板
	30, 130	窒化シリコン膜
	41	ステージ
	50, 52, 54	ガスボンベ
	50	有機シランボンベ
	51, 53, 55,	ガス流量調整器
	40	チャンバー
	46a, 46b	電源

4 7	真空ポンプ
4 8	排気流量調整器
4 9	制御部
4 4 a, 4 4 b	ヒーター
4 5	シャワーヘッドガス導入部
1 0 0	窒化シリコン膜の製造装置

## 請求の範囲

- [請求項1] 有機シランを原料の一つとしてプラズマCVD法により形成される窒化シリコン膜であって、前記窒化シリコン膜中における、シリコン原子含有量と窒素原子含有量とを合わせたものを1としたときの炭素原子含有量比が0.8未満である、  
窒化シリコン膜。
- [請求項2] 前記窒化シリコン膜中における、シリコン原子含有量と窒素原子含有量とを合わせたものを1としたときの水素原子含有量比が0.9未満である、  
請求項1に記載の窒化シリコン膜。
- [請求項3] 電界強度が1MV/cmのときのリーク電流値が、 $1.0 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>未満である、  
請求項1又は請求項2に記載の窒化シリコン膜。
- [請求項4] 前記有機シランは、テトラキスジメチルアミノシラン、トリスジメチルアミノシラン、ビスジエチルアミノシランである、  
請求項1乃至請求項3のいずれか1項に記載の窒化シリコン膜。
- [請求項5] 請求項1乃至請求項4のいずれか1項に記載の窒化シリコン膜を、絶縁膜、誘電体膜、又はパッシベーション膜として用いた、  
デバイス。
- [請求項6] プラズマCVD法を用いて、有機シランとともに、水素ガス及びアンモニアガスの群から選択される少なくとも1種の添加ガスをプラズマ化することにより窒化シリコン膜を形成する、  
窒化シリコン膜の製造方法。
- [請求項7] 前記窒化シリコン膜中における、シリコン原子含有量と窒素原子含有量とを合わせたものを1としたときの炭素原子含有量比が0.8未満である、  
請求項6に記載の窒化シリコン膜の製造方法。
- [請求項8] 前記窒化シリコン膜中における、シリコン原子含有量と窒素原子含有

有量とを合わせたものを1としたときの水素原子含有量が0.9未満である、

請求項6又は請求項7に記載の窒化シリコン膜の製造方法。

[請求項9] 前記有機シランは、テトラキスジメチルアミノシラン、トリスジメチルアミノシラン、又はビスジエチルアミノシランである、

請求項6乃至請求項8のいずれか1項に記載の窒化シリコン膜の製造方法。

[請求項10] 有機シランとともに、水素ガス及びアンモニアガスの群から選択される少なくとも1種の添加ガスをチャンバー内に導入するガス導入部と、前記有機シラン及び前記添加ガスを前記チャンバー内においてプラズマ化するプラズマ生成部と、を備える、

窒化シリコン膜の製造装置。

[請求項11] 前記チャンバー内のステージ上に載置された被処理体上に、前記窒化シリコン膜中における、シリコン原子含有量と窒素原子含有量とを合わせたものを1としたときの炭素原子含有量が0.8未満である窒化シリコン膜を形成する、

請求項10に記載の窒化シリコン膜の製造装置。

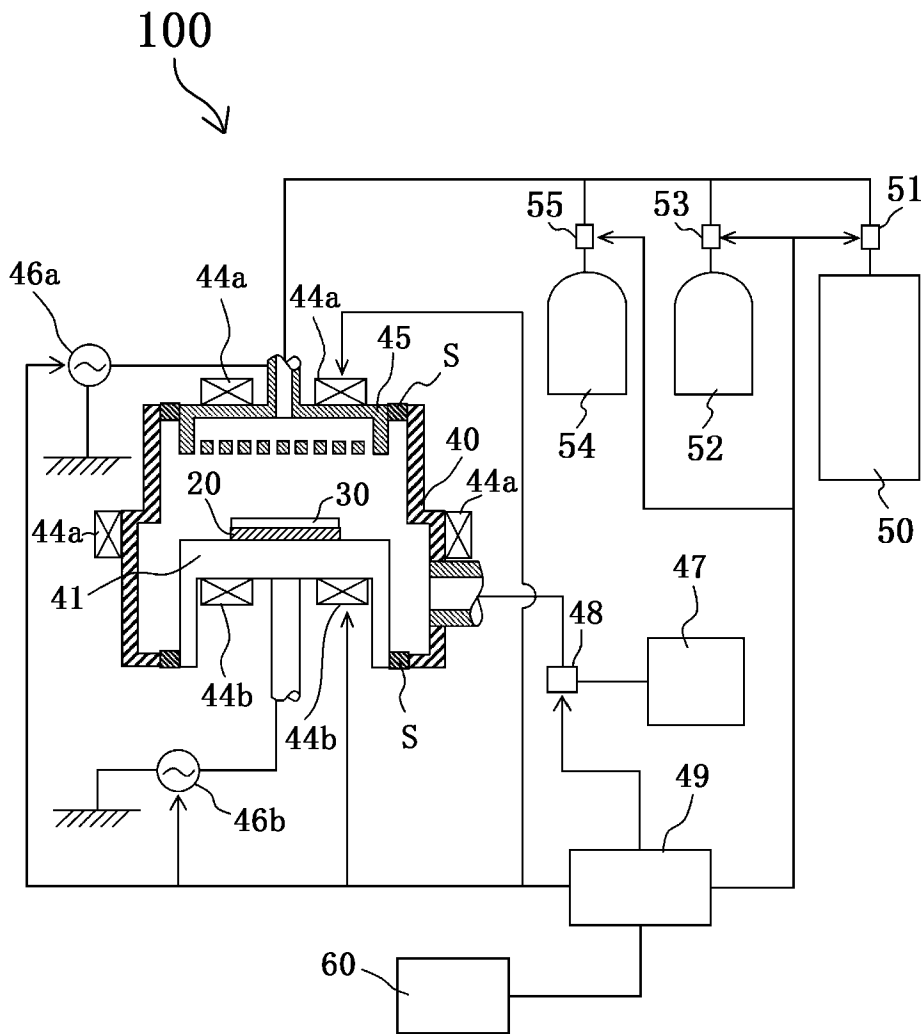
[請求項12] 前記チャンバー内のステージ上に載置された被処理体上に、前記窒化シリコン膜中における、シリコン原子含有量と窒素原子含有量とを合わせたものを1としたときの水素原子含有量が0.9未満である窒化シリコン膜を形成する、

請求項10又は請求項11に記載の窒化シリコン膜の製造装置。

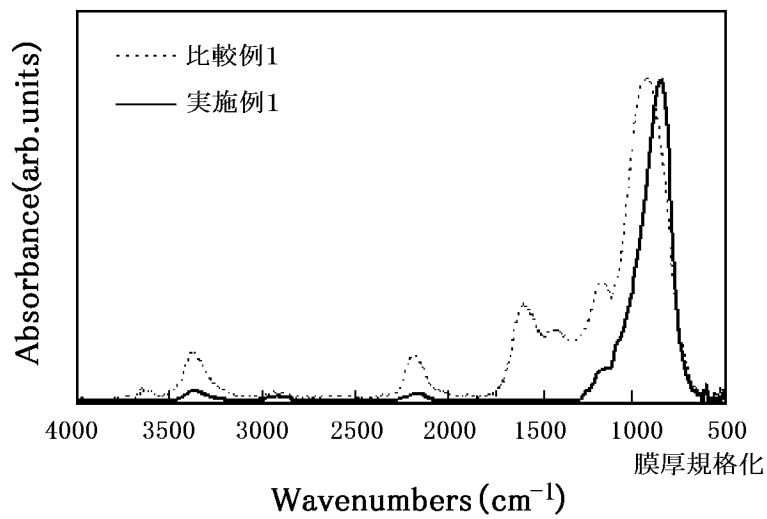
[請求項13] 前記有機シランは、テトラキスジメチルアミノシラン、トリスジメチルアミノシラン、又はビスジエチルアミノシランである、

請求項10乃至請求項12のいずれか1項に記載の窒化シリコン膜の製造装置。

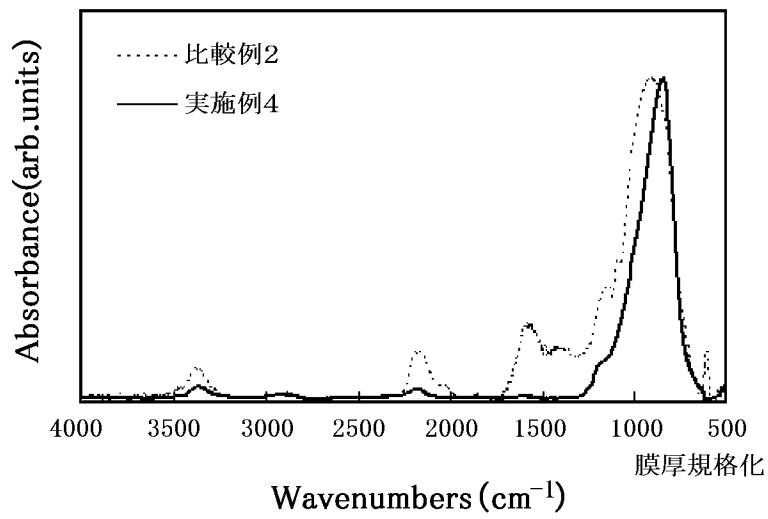
[図1]



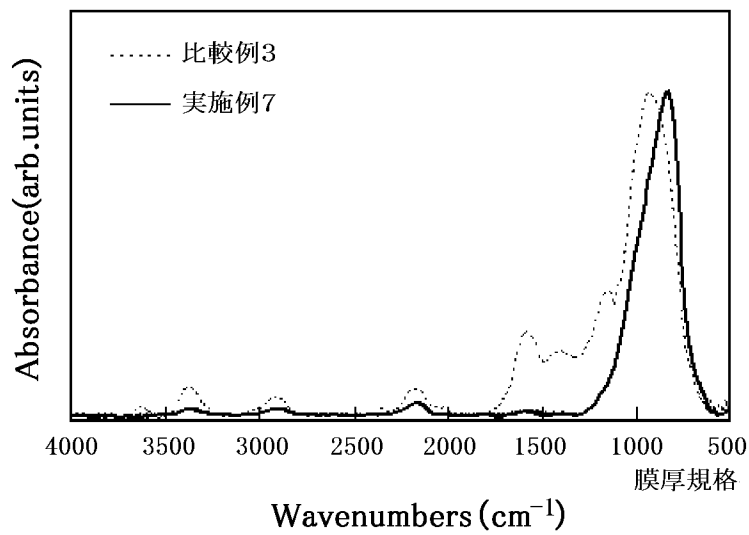
[図2]



[圖3]



[圖4]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2014/080300

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
H01L21/318(2006.01)i, C23C16/42(2006.01)i, H01L21/31(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
H01L21/318, C23C16/42, H01L21/31

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 07-106256 A (Applied Materials Inc.), 21 April 1995 (21.04.1995), paragraphs [0008] to [0033]; fig. 1 to 4	1-3, 5-8, 10-12
Y	& US 5508067 A & US 5591494 A & EP 661386 A1	4, 9, 13
Y	JP 04-059971 A (Toshiba Corp.), 26 February 1992 (26.02.1992), page 3, upper left column, line 6 to page 4, lower left column, line 5; fig. 2	4, 9, 13
A	& US 5234869 A & EP 464515 A2 & DE 69114373 C & KR 10-1993-0011414 B	
A	JP 2004-356595 A (Samco International Inc.), 16 December 2004 (16.12.2004), entire text; all drawings (Family: none)	1-13

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 13 January 2015 (13.01.15)	Date of mailing of the international search report 03 February 2015 (03.02.15)
---	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.
--	---

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2014/080300

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 06-132284 A (Kawasaki Steel Corp.), 13 May 1994 (13.05.1994), entire text; all drawings (Family: none)	1-13



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01L21/318(2006.01)i, C23C16/42(2006.01)i, H01L21/31(2006.01)i										
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01L21/318, C23C16/42, H01L21/31										
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="border:none;">日本国実用新案公報</td> <td style="border:none;">1922-1996年</td> </tr> <tr> <td style="border:none;">日本国公開実用新案公報</td> <td style="border:none;">1971-2015年</td> </tr> <tr> <td style="border:none;">日本国実用新案登録公報</td> <td style="border:none;">1996-2015年</td> </tr> <tr> <td style="border:none;">日本国登録実用新案公報</td> <td style="border:none;">1994-2015年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2015年	日本国実用新案登録公報	1996-2015年	日本国登録実用新案公報	1994-2015年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2015年									
日本国実用新案登録公報	1996-2015年									
日本国登録実用新案公報	1994-2015年									
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)										
C. 関連すると認められる文献										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
X	JP 07-106256 A (アプライド マテリアルズ インコーポレイテッド) 1995.04.21, 【0008】 - 【0033】 及び第1-4図 & US 5508067 A & US 5591494 A & EP 661386 A1	1-3, 5-8, 10-12								
Y		4, 9, 13								
Y	JP 04-059971 A (株式会社東芝) 1992.02.26, 第3頁左上欄第6行 - 第4頁左下欄第5行及び第2図 & US 5234869 A & EP 464515 A2 & DE 69114373 C & KR 10-1993-0011414 B	4, 9, 13								
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <span style="margin-left: 200px;"><input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</span>										
<table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:50%; border:none;">                     * 引用文献のカテゴリー                      「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの                      「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの                      「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)                      「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献                      「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願                 </td> <td style="width:50%; border:none;">                     の日の後に公表された文献                      「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの                      「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの                      「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの                      「&amp;」 同一パテントファミリー文献                 </td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献						
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 13.01.2015	国際調査報告の発送日 03.02.2015									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 境 周一 電話番号 03-3581-1101 内線 3559	50 3654								

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2004-356595 A (株式会社サムコインターナショナル研究所) 2004. 12. 16, 全文及び全図面 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 06-132284 A (川崎製鉄株式会社) 1994. 05. 13, 全文及び全図面 (ファミリーなし)	1-13