

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6565448号
(P6565448)

(45) 発行日 令和1年8月28日(2019.8.28)

(24) 登録日 令和1年8月9日(2019.8.9)

(51) Int.Cl.		F I			
H O 1 L 21/316	(2006.01)	H O 1 L	21/316		X
C 2 3 C 16/40	(2006.01)	C 2 3 C	16/40		

請求項の数 3 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2015-153093 (P2015-153093)	(73) 特許権者	000000206
(22) 出願日	平成27年8月3日(2015.8.3)		宇部興産株式会社
(65) 公開番号	特開2017-34103 (P2017-34103A)		山口県宇部市大字小串1978番地の96
(43) 公開日	平成29年2月9日(2017.2.9)	(72) 発明者	白井 昌志
審査請求日	平成30年6月21日(2018.6.21)		山口県宇部市大字小串1978番地の96
			宇部興産株式会社内
		(72) 発明者	二瓶 央
			山口県宇部市大字小串1978番地の96
			宇部興産株式会社内
		(72) 発明者	宮崎 貴匡
			山口県宇部市大字小串1978番地の96
			宇部興産株式会社内
		(72) 発明者	向 純一
			山口県宇部市大字小串1978番地の96
			宇部興産株式会社内

最終頁に続く

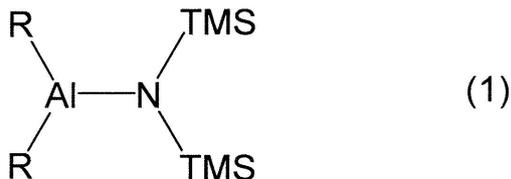
(54) 【発明の名称】 酸化アルミニウム膜の製造方法及び酸化アルミニウム膜の製造原料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

400～650 に加熱された成膜対象物上に、下記式(1)で示されるアルミニウム化合物を供給し、酸化することにより酸化アルミニウム膜を形成する、酸化アルミニウム膜の製造方法。

【化1】



10

(式中、Rは炭素原子数1～4の直鎖状又は分岐状のアルキル基を示し、ふたつのRは同一又は異なっても良い。TMSはトリメチルシリル基を示す。)

【請求項2】

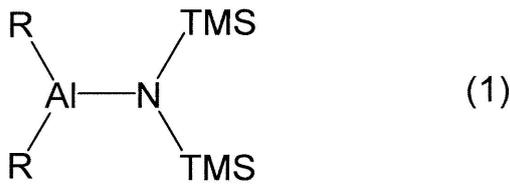
原子層堆積法又は化学気相蒸着法により前記酸化アルミニウム膜を形成する、請求項1に記載の酸化アルミニウム膜の製造方法。

【請求項3】

20

下記式(1)で示されるアルミニウム化合物からなる、酸化アルミニウム膜の製造原料。

【化2】



10

(式中、Rは炭素原子数1~4の直鎖状又は分岐状のアルキル基を示し、ふたつのRは同一又は異なっても良い。TMSはトリメチルシリル基を示す。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、原子層堆積法(Atomic Layer Deposition;以下、「ALD法」と称する。)や化学気相蒸着法(Chemical Vapor Deposition法;以下、「CVD法」と称する。)により、成膜対象物上に酸化アルミニウム膜を製造する方法及び酸化アルミニウム膜の製造原料に関する。

20

【背景技術】

【0002】

従来、酸化アルミニウム膜は、ゲート絶縁膜等として有用な膜として知られており、半導体分野において幅広く応用展開がなされている。ところで、近年、より高品質な酸化アルミニウム膜が求められつつある。このため、高品質な酸化アルミニウム膜を製造するために好適なアルミニウム化合物(酸化アルミニウム膜の製造原料)が検討されている(例えば、特許文献1~3参照)。

【0003】

また、特許文献4及び非特許文献1には、メチル架橋ピスマンガン錯体の製造において、副生物として(ヘキサメチルジシリルアミド)ジアルキルアルミニウムが生成するであろうことが開示されている。しかしながら、物性値や特性については何ら記載がなく、(ヘキサメチルジシリルアミド)ジアルキルアルミニウムが生成したという記載のみが開示されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2006-526705号公報

【特許文献2】特許第4716193号公報

【特許文献3】特開2007-138296号公報

【特許文献4】米国特許第2010/0203716号公報

40

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】Chem. Commun., 1573-1574(1996)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

高品位な酸化アルミニウム膜を製造し得る新たな酸化アルミニウム膜の製造方法が求められている。

【0007】

本発明の主な課題は、被成膜物高品位な酸化アルミニウム膜を製造し得る酸化アルミニ

50

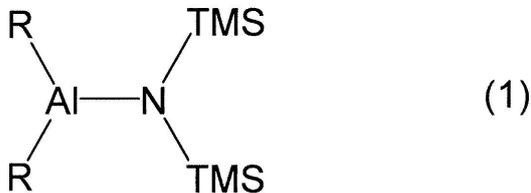
ウム膜の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明に係る酸化アルミニウム膜の製造方法では、400～650 に加熱された成膜対象物上に、下記式(1)で示されるアルミニウム化合物を供給し、酸化することにより酸化アルミニウム膜を形成する。

【化1】



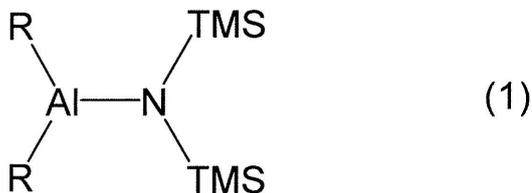
10

(式中、Rは炭素原子数1～4の直鎖状又は分岐状のアルキル基を示し、ふたつのRは同一又は異なっていても良い。TMSはトリメチルシリル基を示す。)

【0009】

本発明に係る酸化アルミニウム膜の製造原料は、下記式(1)で示されるアルミニウム化合物からなる。

【化2】



20

(式中、Rは炭素原子数1～4の直鎖状又は分岐状のアルキル基を示し、ふたつのRは同一又は異なっていても良い。TMSはトリメチルシリル基を示す。)

30

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、高品位な酸化アルミニウム膜を製造し得る酸化アルミニウム膜の製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

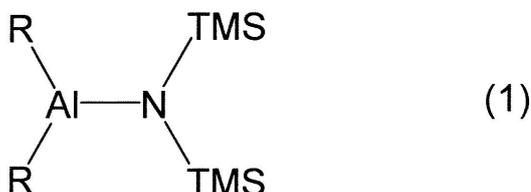
【0011】

(アルミニウム化合物)

本発明の酸化アルミニウム膜の製造方法において使用するアルミニウム化合物は、下記式(1)で示す(ヘキサメチルジシリルアミド)ジアルキルアルミニウム化合物である。

40

【化3】



(式中、Rは炭素原子数1～4の直鎖状又は分岐状のアルキル基を示し、ふたつのRは

50

同一又は異なっても良い。TMSはトリメチルシリル基を示す。)

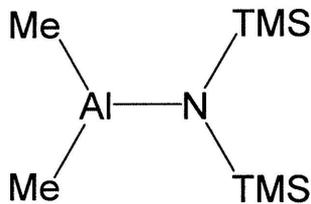
【0012】

式(1)中のR(アルキル基)としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等が挙げられる。

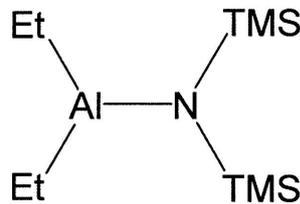
【0013】

本発明の酸化アルミニウム膜の製造方法で使用するアルミニウム化合物の好適な具体例としては、下記式で示される化合物(2)~(5)が挙げられる。

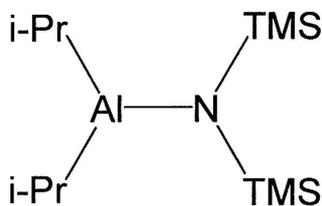
【化4】



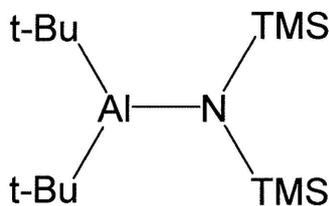
(2)



(3)



(4)



(5)

【0014】

(アルミニウム化合物の製造方法)

本発明の酸化アルミニウム膜の製造において使用する(ヘキサメチルジシラミド)ジアルキルアルミニウム化合物は、例えば、下記の(方法1)、(方法2)等によって製造することができる。

【0015】

(方法1)ヘキサメチルジシラザンとアルカリ金属化合物とを反応させて、アルカリ金属塩として後、これにジアルキルアルミニウムハライドを反応させる方法。

【0016】

(方法2)ヘキサメチルジシラザンとトリアルキルアルミニウムとを反応させる方法。

【0017】

(アルカリ金属化合物)

方法1において使用するアルカリ金属化合物としては、例えば、メチルリチウム、エチルリチウム、n-ブチルリチウム、s-ブチルリチウム、t-ブチルリチウム、ジエチルマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、金属ナトリウム、水素化ナトリウム等が挙げられるが、好ましくはn-ブチルリチウムである。

【0018】

10

20

30

40

50

前記アルカリ金属化合物の使用量は、ヘキサメチルジシラザン 1 モルに対して、好ましくは 0.4 ~ 1.4 モル、更に好ましくは 0.6 ~ 1.2 モルである。

【0019】

(ジアルキルアルミニウムハライド)

方法 1 において使用するジアルキルアルミニウムハライドとしては、例えば、ジメチルアルミニウムクロライド、ジメチルアルミニウムプロマイド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムプロマイドなどが挙げられるが、好ましくはジメチルアルミニウムクロライドである。

【0020】

前記ジアルキルアルミニウムハライドの使用量は、ヘキサメチルジシラザン 1 モルに対して、好ましくは 0.1 ~ 1.6 モル、更に好ましくは 0.5 ~ 1.2 モルである。

10

【0021】

(トリアルキルアルミニウム)

方法 2 において使用するトリアルキルアルミニウムは、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウムなどが挙げられるが、好ましくはトリメチルアルミニウムである。

【0022】

前記トリアルキルアルミニウムの使用量は、ヘキサメチルジシラザン 1 モルに対して、好ましくは 0.1 ~ 1.6 モル、更に好ましくは 0.5 ~ 1.2 モルである。

【0023】

方法 1 及び方法 2 の反応は、それぞれ、有機溶媒中で行うことが望ましく、使用される有機溶媒としては、反応を阻害しないものならば特に限定されないが、例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジオキサン等のエーテル類；ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類が挙げられるが、好ましくはエーテル類、脂肪族炭化水素類、エーテル類と脂肪族炭化水素類との混合溶媒である。なお、これらの有機溶媒は単独で使用してもよいし、二種以上を混合して使用しても良い。

20

【0024】

前記有機溶媒の使用量は、ハロゲノジアルキルアルミニウム 1 g に対して、好ましくは 1 ~ 100 g、更に好ましくは 5 ~ 50 g である。

【0025】

(方法 1 の場合の合成方法)

方法 1 の反応は、例えば、ヘキサメチルジシラザン、アルカリ金属化合物及び有機溶媒を混合し、攪拌しながら反応させてヘキサメチルジシラザンアミド化合物を合成し、次いでハロゲノジアルキルアルミニウムを加えて、更に攪拌しながら反応させる等の方法によって行われる。その際の反応温度は、好ましくは -100 ~ 100、更に好ましくは -80 ~ 40 であり、反応圧力は特に制限されない。なお、ヘキサメチルジシラザンアミド化合物は、ハロゲノジアルキルアルミニウムとの反応前に、一旦単離してもよいし、そのまま使用してもよい。

30

【0026】

(方法 2 の場合の合成方法)

方法 2 の反応は、例えば、ヘキサメチルジシラザン、トリアルキルアルミニウム及び有機溶媒を混合し反応させる等の方法によって行われる。その際の反応温度は、好ましくは -100 ~ 100、更に好ましくは -80 ~ 40 であり、反応圧力は特に制限されない。

40

【0027】

方法 1 や方法 2 の反応により目的物である(ヘキサメチルジシラザンアミド)ジアルキルアルミニウム化合物が得られるが、反応終了後、抽出、濾過、濃縮、蒸留、昇華、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の公知の方法によって単離・精製してもよい。

【0028】

なお、(ヘキサメチルジシラザンアミド)ジアルキルアルミニウム化合物及びその製造原

50

料であるアルミニウム化合物は、大気中の水分や酸素に対して不安定な場合が多いため、無水条件下や不活性ガス条件下にて、方法1や方法2の反応操作や反応液の後処理等を行うことが望ましい。

【0029】

成膜対象物上への酸化アルミニウム膜の蒸着方法としては、例えば、CVD法や原子層堆積法(ALD法)が挙げられるが、ALD法がより好ましく用いられる。具体的には、例えば、常圧又は減圧下にて、(ヘキサメチルジシリルアミド)ジアルキルアルミニウム化合物の蒸気を反応性ガス(例えば、酸素、オゾン等の酸化性ガス;水;メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール等のアルコール類)と共に加熱した成膜対象物上に供給し、(ヘキサメチルジシリルアミド)ジアルキルアルミニウム化合物を酸化させることにより酸化アルミニウム膜を形成してもよい。なお、(ヘキサメチルジシリルアミド)ジアルキルアルミニウム化合物の蒸気を含むガス(気化した液体も含む)は不活性ガス等で希釈されていても良い。又、同様な原料供給により、プラズマCVD法で酸化アルミニウム膜を蒸着させることも出来る。

10

【0030】

CVD法においては、薄膜形成のために(ヘキサメチルジシリルアミド)ジアルキルアルミニウム化合物を気化させる必要がある。(ヘキサメチルジシリルアミド)ジアルキルアルミニウム化合物を気化させる方法としては、例えば、(ヘキサメチルジシリルアミド)ジアルキルアルミニウム化合物自体を気化室に充填又は搬送して気化させる方法だけでなく、(ヘキサメチルジシリルアミド)ジアルキルアルミニウム化合物を適当な溶媒(例えば、ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素類;トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素類;グライム、ジグライム、トリグライム、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類等)が挙げられる。)に希釈した溶液を液体搬送用ポンプで気化室に導入して気化させる方法(溶液法)も挙げられる。

20

【0031】

(ヘキサメチルジシリルアミド)ジアルキルアルミニウム化合物を用いて酸化アルミニウム膜を蒸着するときの反応系内の圧力は、好ましくは1Pa~200kPa、更に好ましくは10Pa~110kPaである。(ヘキサメチルジシリルアミド)ジアルキルアルミニウム化合物を用いて酸化アルミニウム膜を蒸着するときの成膜対象物温度は、好ましくは400~650、更に好ましくは400~600である。(ヘキサメチルジシリルアミド)ジアルキルアルミニウム化合物を気化させる温度は、好ましくは30~250、更に好ましくは60~200である。

30

【0032】

なお、酸化アルミニウム膜を蒸着させる際の全ガス量に対する酸素源(例えば、酸化性ガス、水蒸気又はアルコール蒸気、もしくはこれらの混合ガス)の含有割合は、好ましくは3~99容量%、更に好ましくは5~98容量%である。

【実施例】

【0033】

次に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらに限定されるものではない。

40

【0034】

参考例1(ジメチルアルミニウムクロライドの合成)

攪拌装置、温度計及び滴下漏斗を備えた内容積100mlのフラスコに、三塩化アルミニウム10.0g(75.0mmol)、ペンタン50mLを加えて冷却した。ここにトリメチルアルミニウム10.9g(151mmol)を内温が0~6になるようにゆるやかに滴下し、室温下において15時間攪拌した。その後、80、常圧下でペンタン除去することにより、液体残渣を得た。その液体残渣を常圧下において蒸留(オイルバス温度130)して、無色透明液体のジメチルアルミニウムクロライド16.3g得た(単離収率;74%)。

50

【0035】

なお、ジメチルアルミニウムクロライドは、以下の物性値で示される化合物である。

【0036】

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , (ppm)); -0.35 (6H, s)

【0037】

実施例1 ((ヘキサメチルジシリルアミド)ジメチルアルミニウム(式(1)のR=メチル基)の合成)

攪拌装置、温度計及び滴下漏斗を備えた内容積100mlのフラスコに、ヘキサメチルジシラザン4.70g(29.1mmol)、ペンタン10mLを加えて冷却した。ここに1.55Mのn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液19.0mL(29.5mmol)を内温が0~6になるようにゆるやかに滴下した。次いで、ジメチルアルミニウムジクロリド2.7g(29.2mmol)を内温が0~6になるようにゆるやかに滴下し、室温下において15時間攪拌した。反応終了後、その反応液を吸引濾過し、濾液を得た、その後、濾液を濃縮し、濃縮物を減圧蒸留(オイルバス温度70、133.3Pa)して、無色透明液体の(ヘキサメチルジシリルアミド)ジメチルアルミニウム3.11g得た(単離収率; 52%)。

【0038】

なお、(ヘキサメチルジシリルアミド)ジメチルアルミニウムは、以下の物性値で示される化合物である。

【0039】

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , (ppm)); 0.10 (6H, br)、0.26 (18H, s)

【0040】

実施例2~5、参考例1(酸化アルミニウム膜の製造)

実施例1において合成した(ヘキサメチルジシリルアミド)ジメチルアルミニウム化合物を用いて、ALD法により酸化アルミニウム膜を成膜した。また、形成した酸化アルミニウム膜の膜厚を測定すると共に、組成を分析した。なお、組成の分析は、XPS(X線光電子分光)測定装置を用いて行った。

【0041】

(実施例2の成膜条件)

アルミニウム錯体; 式(2)で示されるアルミニウム化合物

アルミニウム錯体気化温度; 80

Arキャリアー流量; 5mL/min.

アルミニウム錯体供給時間; 5秒

アルミニウム錯体パージ時間; 1秒

水気化温度; 10

水供給時間; 1秒

水パージ時間; 5秒

希釈Ar流量; 50mL/min.

基板材料; SiO_2/Si

基板温度; 400

反応系内圧力; 1333Pa

サイクル回数; 500回

【0042】

(実施例3の成膜条件)

アルミニウム錯体; 式(2)で示されるアルミニウム化合物

アルミニウム錯体気化温度; 80

Arキャリアー流量; 5mL/min.

アルミニウム錯体供給時間; 5秒

アルミニウム錯体パージ時間; 1秒

水気化温度 ; 10	
水供給時間 ; 1秒	
水パーズ時間 ; 5秒	
希釈Ar流量 ; 50 mL / min .	
基板材料 ; SiO ₂ / Si	
基板温度 ; 450	
反応系内圧力 ; 1333 Pa	
サイクル回数 ; 500回	
【0043】	
(実施例4の成膜条件)	10
アルミニウム錯体 ; 式(2)で示されるアルミニウム化合物	
アルミニウム錯体気化温度 ; 80	
Arキャリアー流量 ; 5 mL / min .	
アルミニウム錯体供給時間 ; 5秒	
アルミニウム錯体パーズ時間 ; 1秒	
水気化温度 ; 10	
水供給時間 ; 1秒	
水パーズ時間 ; 5秒	
希釈Ar流量 ; 50 mL / min .	
基板材料 ; SiO ₂ / Si	20
基板温度 ; 500	
反応系内圧力 ; 1333 Pa	
サイクル回数 ; 500回	
【0044】	
(実施例5の成膜条件)	
アルミニウム錯体 ; 式(2)で示されるアルミニウム化合物	
アルミニウム錯体気化温度 ; 80	
Arキャリアー流量 ; 5 mL / min .	
アルミニウム錯体供給時間 ; 5秒	
アルミニウム錯体パーズ時間 ; 1秒	30
水気化温度 ; 10	
水供給時間 ; 1秒	
水パーズ時間 ; 5秒	
希釈Ar流量 ; 50 mL / min .	
基板材料 ; SiO ₂ / Si	
基板温度 ; 550	
反応系内圧力 ; 1333 Pa	
サイクル回数 ; 500回	
【0045】	
(実施例6の成膜条件)	40
アルミニウム錯体 ; 式(2)で示されるアルミニウム化合物	
アルミニウム錯体気化温度 ; 80	
Arキャリアー流量 ; 5 mL / min .	
アルミニウム錯体供給時間 ; 5秒	
アルミニウム錯体パーズ時間 ; 1秒	
水気化温度 ; 10	
水供給時間 ; 1秒	
水パーズ時間 ; 5秒	
希釈Ar流量 ; 50 mL / min .	
基板材料 ; SiO ₂ / Si	50

基板温度 ; 600

反応系内圧力 ; 1333 Pa

サイクル回数 ; 500回

【0046】

(比較例1の成膜条件)

アルミニウム錯体 ; 式(2)で示されるアルミニウム化合物

アルミニウム錯体気化温度 ; 80

Arキャリアー流量 ; 5 mL/min .

アルミニウム錯体供給時間 ; 5秒

アルミニウム錯体パーズ時間 ; 1秒

水気化温度 ; 10

水供給時間 ; 1秒

水パーズ時間 ; 5秒

希釈Ar流量 ; 50 mL/min .

基板材料 ; SiO₂/Si

基板温度 ; 700

反応系内圧力 ; 1333 Pa

サイクル回数 ; 500回

【0047】

なお、実施例2~6及び比較例1において、成膜対象物としては、20mm×20mm
サイズの基板を使用した。

【0048】

【表1】

	基板温度 (°C)	形成された膜の厚み (μ m)	形成された膜の組成
実施例2	400	38	酸化アルミニウム
実施例3	450	40	酸化アルミニウム
実施例4	500	42	酸化アルミニウム
実施例5	550	44	酸化アルミニウム
実施例6	600	45	酸化アルミニウム
比較例1	700	360	酸化アルミニウム+ 炭化アルミニウム

10

20

30

40

フロントページの続き

審査官 鈴木 聡一郎

(56)参考文献 特開2005-032346(JP,A)
特開2003-059016(JP,A)
特開2002-206007(JP,A)
特開平07-086269(JP,A)
特開2002-060944(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01L 21/316
C23C 16/40
CAplus/REGISTRY(STN)