

(43) 国際公開日
2006 年 9 月 21 日 (21.09.2006)

PCT

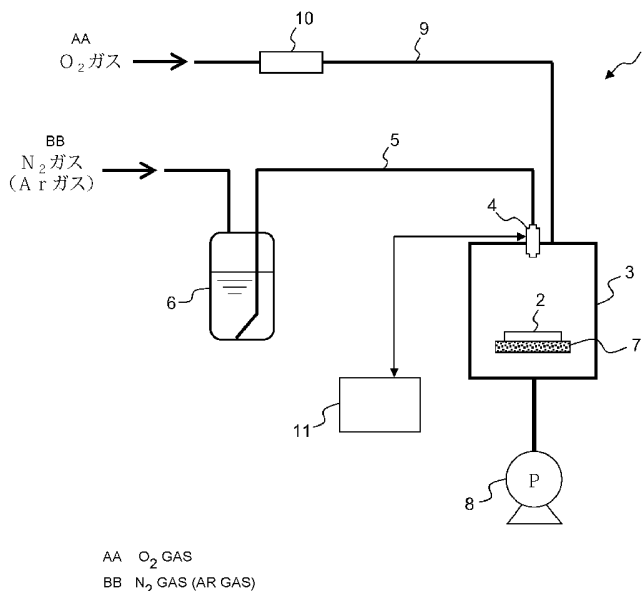
(10) 国際公開番号
WO 2006/098237 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/31 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/304726
- (22) 国際出願日: 2006 年 3 月 10 日 (10.03.2006)
- (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2005-075835 2005 年 3 月 16 日 (16.03.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 学校法人同志社 (THE DOSHISHA) [JP/JP]; 〒6028580 京都府京都市上京区今出川通烏丸東入玄武町 6 0 1 番地 Kyoto (JP). 株式会社堀場製作所 (HORIBA, LTD.) [JP/JP]; 〒6018510 京都府京都市南区吉祥院宮の東町 2 番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 千田 二郎 (SENDA, Jiro) [JP/JP]; 〒6100394 京都府京田辺市多々羅都谷 1-3 同志社大学内 Kyoto (JP). 大嶋 元啓 (OSHIMA, Motohiro) [JP/JP]; 〒6100394 京都府京田辺市多々羅都谷 1-3 同志社大学内 Kyoto (JP). 石田 耕三 (ISHIDA, Kozo) [JP/JP]; 〒6018510 京都府京都市南区吉祥院宮の東町 2 番地 株式会社堀場製作所内 Kyoto (JP). 富永 浩二 (TOMINAGA, Koji) [JP/JP]; 〒6018510 京都府京都市南区吉祥院宮の東町 2 番地 堀場製作所内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 西村 竜平 (NISHIMURA, Ryuhei); 〒6040857 京都府京都市中京区烏丸通二条上 蔭絵屋町 2 6 7 番地 烏丸二条ビル 3 階 Kyoto (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,

[続葉有]

(54) Title: FILM FORMING APPARATUS AND FILM FORMING METHOD

(54) 発明の名称: 成膜装置及び成膜方法



(57) Abstract: A metal oxide film or a metal nitride film having less oxygen vacancy is formed at a high speed with excellent repeatability, and at the same time, an apparatus is reduced in sizes. The film forming apparatus is provided with a film forming chamber (3) for holding a substrate (2) inside, and an injection valve (4) for directly injecting a liquid material into the film forming chamber (3). The liquid material is a mixed solution composed of a metal compound and a low boiling point organic compound. A pressure in the film forming chamber (3) is permitted to be larger than a vapor pressure of the metal compound prior to being mixed with the low boiling point organic compound and smaller than a vapor pressure of the mixed solution.

(57) 要約: 酸素欠損の少ない金属酸化膜又は金属窒化膜を、高速で再現性よく成膜することを可能にし、同時に装置の小型化を実現することであり、本発明に係る成膜装置は、基板 2 を内部に保持する成膜室 3 と、液体原料を成膜室 3 内に直接噴射する噴射弁 4 と、を備え、前記液体原料が、金属化合物と低沸

[続葉有]



WO 2006/098237 A1



DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 *PCT* ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

成膜装置及び成膜方法

技術分野

- [0001] この発明は、成膜装置及び成膜方法に関し、特に金属酸化膜又は金属窒化膜を成膜する成膜装置及び成膜方法に関するものである。

背景技術

- [0002] 一般的に、化学気相成長法(CVD法:Chemical Vapor Deposition)のプロセスにおいて液体材料を気化する場合には、主に加熱液体材料を気化させ、減圧下で供給することにより、加工対象である対象基板上に薄膜を堆積している。
- [0003] 従来、室温で液体であり、蒸気圧が100℃において1Torr以下の金属化合物、例えばペンタエトキシタンタル($\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$)、を用い、五酸化タンタル(Ta_2O_5)膜を成膜する場合には、ペンタエトキシタンタル($\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$)を約110℃にし、基板温度を約400℃に加熱して成膜を行っている。この場合、液体原料を高温にしてガス化し、且つ成膜室にガス化した液体原料を供給する原料供給管も高温にする必要がある。原料供給管に一部でも前記加熱された液体原料よりも低温の部分があると、ガス化した液体原料の再凝縮が起き、成膜室への供給量が変化して、成膜の再現性が悪くなるという問題が生じるからである。
- [0004] そして、液体原料の容器及び成膜室までの原料供給管を高温に維持しなければならないがために、装置が大がかりになってしまい、装置コスト、エネルギーコストが増大するという問題がある。
- [0005] このような問題を解決するために近時では、特許文献1に示すように、ペンタエトキシタンタル($\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$)原料を液体の状態のまま蒸発器に送り、蒸発器により気化させて、成膜室内に送る方法がとられている。
- [0006] ところが、このような方法であっても、依然として蒸発器から成膜室までの原料供給管を高温に保つ必要があり、上記問題点を完全に解決するには至っていない。
- [0007] そこで、引用文献2に示すように、成膜室の上部に噴射弁を配置して成膜室内に直接供給する方法がとられるようになってきている。

[0008] しかし、この方法で液体原料を成膜室に供給する場合、原料を完全に気化させる必要から、約0.02Torr以下の真空度の高い成膜条件で成膜する必要があり、五酸化タンタル(Ta_2O_5)膜中の酸素が欠損して、高品位な五酸化タンタル(Ta_2O_5)膜を得ることができないという問題を招来している。

特許文献1:特開2004-197134

特許文献2:特開2004-197135

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] そこで本発明は、上記問題点を一挙に解決するためになされたものであり、酸素欠損の少ない金属酸化膜又は金属窒化膜を、高速で再現性良く成膜することを可能にし、同時に装置の小型化を実現することをその所期課題とするものである。

課題を解決するための手段

[0010] すなわち本発明に係る成膜装置は、液体原料を気化し、基板上に堆積させて成膜する成膜装置であって、前記基板を内部に保持する成膜室と、前記液体原料を前記成膜室内に直接噴射する噴射弁と、を備え、前記液体原料が、金属化合物と低沸点有機化合物とからなる混合溶液であり、前記成膜室内の圧力を、前記低沸点有機化合物と混合する前の前記金属化合物の蒸気圧よりも大きくし、かつ前記混合溶液の蒸気圧よりも小さくしていることを特徴とする。

[0011] このようなものであれば、金属化合物に低沸点有機化合物を混合することによって、成膜に供する金属化合物を含む液体原料の蒸気圧を、温度を上げることなく上昇させることができ、成膜室の圧力を従来よりも低真空度に維持した状態で成膜できるので、金属酸化膜中の酸素欠損又は金属窒化膜中の窒素欠損の発生を抑制することができ、高品位な金属酸化膜又は金属窒化膜を得ることができる。さらに液体原料を成膜室内に直接噴射するようにしているので、高速で再現性良く成膜することができ、原料供給管を加熱するヒータを必要とせず、装置の小型化を実現することができる。

[0012] 具体的な実施の態様としては、前記金属化合物が、有機タンタル化合物又は有機ニオブ化合物であることが望ましい。

- [0013] さらに、前記有機タンタル化合物又有機ニオブ化合物が、大気圧中における100℃以上であっても、蒸気圧が1Torr以下であることを特徴とするものであることが良い。その上、前記有機タンタル化合物又有機ニオブ化合物が、大気圧中における40℃以下の温度で液体であることを特徴とするものであることが好ましい。
- [0014] 上記に加えて、前記有機タンタル化合物又は有機ニオブ化合物が、アルコキシド系、アミン系、βジケトン錯体、フェニル化合物系又は5員環化合物系であることが考えられる。
- [0015] 具体的には、このような有機タンタル化合物又は有機ニオブ化合物としては、図4に示す有機タンタル化合物又は図5に示す有機ニオブ化合物をあげることができる。
- [0016] 一方、前記低沸点有機化合物としては、20℃以下であっても、大気圧での蒸気圧が1Torr以上であることを特徴とするものであることが望ましい。
- [0017] さらに、前記低沸点有機化合物が、 $C_X H_{2X+2}$ ($5 \leq X \leq 7$) で示すことができる化合物であることが望ましい。
- [0018] 本発明に係る成膜方法は、液体原料を気化し、基板上に堆積させて成膜する成膜方法であって、前記基板を内部に保持する成膜室内に、前記液体原料として金属化合物と低沸点有機化合物とからなる混合溶液を直接噴射し、前記成膜室内の圧力を、前記低沸点有機化合物に混合する前の前記金属化合物の蒸気圧よりも大きくし、かつ前記混合溶液の蒸気圧よりも小さくしていることを特徴とする。

発明の効果

- [0019] このように本発明によれば、金属化合物に低沸点有機化合物を混合することによって、成膜に供する金属化合物を含む液体原料の蒸気圧を、温度を上げることなく上昇させることができ、成膜室の圧力を従来よりも低真空度に維持した状態で成膜できるので、金属酸化膜中の酸素欠損又は金属窒化膜中の窒素欠損の発生を抑制することができ、高品位な金属酸化膜又は金属窒化膜を得ることができる。さらに液体原料を成膜室内に直接噴射するようにしているので、高速で再現性良く成膜することができ、原料供給管を加熱するヒータを必要とせず、装置の小型化を実現することができる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]本発明の実施形態に係る成膜装置の概略構成図。

[図2]ペンタエトキシタンタル($\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$)と低沸点有機化合物との混合溶液の二相領域の蒸気圧の値を示す表。

[図3]五酸化タンタル(Ta_2O_5)膜の絶縁破壊耐圧を示す表。

[図4]有機タンタル化合物の種類を示す表。

[図5]有機ニオブ化合物の種類を示す表。

[図6]ペンタエトキシニオブ($\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$)と低沸点有機化合物との混合溶液の二相領域の蒸気圧の値を示す表。

[図7]五酸化ニオブ(Nb_2O_5)膜の絶縁破壊耐圧を示す表。

[図8]その他の実施形態に係る成膜装置の概略構成図。

[図9]さらにその他の実施形態に係る成膜装置の概略構成図。

発明を実施するための最良の形態

[0021] 次に、本発明に係る成膜装置の実施形態について図面を参照して説明する。

[0022] 本実施形態に係る成膜装置1は、図1に示すように、加工対象である基板2上に五酸化タンタル(Ta_2O_5)膜を成膜する成膜装置であり、液体原料を気化し、基板2上に薄膜を堆積させることにより成膜するものである。具体的な主構成は、基板2を内部に保持する成膜室3と、前記液体原料を前記成膜室3内に直接噴射する噴射弁4と、噴射弁4に液体原料を供給する原料供給管5とからなる。

[0023] 本実施形態においては、液体原料として、有機タンタル化合物であるペンタエトキシタンタル($\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$)と低沸点有機化合物であるn-ペンタン($\text{n-C}_5\text{H}_{12}$)とを混合させたものを用いている。このペンタエトキシタンタル($\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$)とn-ペンタン($\text{n-C}_5\text{H}_{12}$)との混合溶液は、例えばステンレス製の容器6に保存されている。そして、当該容器6に圧入された加圧 N_2 ガス(あるいはArガス)により原料供給管5を通り、後述する噴射弁4を介して成膜室3内部に供給される。さらに、液体原料は、噴射弁4から成膜室3内に噴射されると同時に、気化されて成膜室3内に充満される。

[0024] 成膜室3は、保持機構により内部に加工対象となる基板2を保持するものであり、さらに基板2を加熱するための基板ヒータ7を有している。そして、成膜室3は、真空ポンプ8によって減圧されている。また、五酸化タンタル(Ta_2O_5)膜を十分に酸化させる

ための酸素(O_2)ガスを供給する酸素供給管9も配設されている。この酸素供給管9は、マスフローコントローラ(MFC)10により酸素(O_2)ガスの供給流量を制御されている。なお、保持機構は、ごく一般的なものであるため、詳細な説明および図示は省略する。

- [0025] さらに、成膜室3は、真空ポンプ8によって、成膜室3に噴射された混合溶液中のペンタエトキシタンタル($Ta(OC_2H_5)_5$)が気化するように圧力調節されている。つまり、その成膜室3内の圧力が、前記n-ペンタン($n-C_5H_{12}$)と混合する前のペンタエトキシタンタル($Ta(OC_2H_5)_5$)の蒸気圧よりも大きくし、かつn-ペンタン($n-C_5H_{12}$)とペンタエトキシタンタル($Ta(OC_2H_5)_5$)との混合溶液の蒸気圧よりも小さくしている。
- [0026] 噴射弁4は、液体原料である混合溶液を成膜室3内に直接噴射するものであり、成膜室3の上部に、基板2の面と対向するように設けられている。そして、噴射弁3の開閉を制御するための噴射弁コントローラ11により、開閉を制御される。
- [0027] 次にこのように構成した成膜装置1の実施例を以下に示す。
- [0028] まず、ペンタエトキシタンタル($Ta(OC_2H_5)_5$)を低沸点有機化合物であるアセトン、メタノール、エタノール、プロパン、ブタン、ペンタン及びヘキサンと混合して、蒸気圧を調べた結果を、低沸点有機化合物に混合しない場合と比較して図2の表に示す。ここで、混合比率は、モル分率で $\{Ta(OC_2H_5)_5 / (Ta(OC_2H_5)_5 + \text{低沸点有機化合物})\} = 0.2$ (mol比)である。この結果から、ペンタエトキシタンタル($Ta(OC_2H_5)_5$)と低沸点化合物とを混合させると、二相領域を形成して蒸気圧が約5倍程度大きくなっていることがわかる。
- [0029] 本実施例における液体原料の混合比率は、 $\{Ta(OC_2H_5)_5 / (Ta(OC_2H_5)_5 + n-C_5H_{12})\} = 0.2$ (mol比)である。また、加圧 N_2 ガスの圧力は約0.15~0.50MPaとした。基板温度が、400℃~500℃となるように基板ヒータ7を設定し、酸素ガスを500ml/min流量で保持し、成膜室内の圧力を約0.1Torrにしている。この状態で噴射弁4を開閉させて1000秒間成膜を行った。
- [0030] その結果、五酸化タンタル(Ta_2O_5)膜の厚さは約150nmであった。成膜速度は、約9nm/minであった。
- [0031] 次に、成膜した五酸化タンタル(Ta_2O_5)膜の電気的特性について、測定を行った。

- [0032] シリコン(Si)基板2を熱酸化させて約200nmの二酸化硅素(SiO_2)膜の上に約100nmの白金(Pt)を成膜し、その上に五酸化タンタル(Ta_2O_5)膜を約50nm成膜した。
- [0033] その後、膜厚0.5mmの金(Au)を真空蒸着で形成し、白金(Pt)と金(Au)とを電極として五酸化タンタル(Ta_2O_5)膜の絶縁破壊電界を求めた。その結果を図3の表に示す。五酸化タンタル(Ta_2O_5)膜は従来の成膜方法の成膜時の成膜室3の圧力が0.01Torrのものと、本実施形態に係る成膜方法において成膜時の成膜室の圧力が0.1Torrのものとを比較している。
- [0034] 本実施例の成膜室3の圧力の範囲は、図2の結果から約0.02~0.1Torrの範囲で設定しうる。好ましくは、成膜室3の圧力を、0.1Torrに可及的に近づけるように設定するのがよい。
- [0035] 五酸化タンタル(Ta_2O_5)膜の絶縁破壊耐圧を調べたところ、従来の成膜方法の場合には全体的に小さい。これは、五酸化タンタル(Ta_2O_5)膜中の欠陥が多く存在していることを示しており、その欠陥成分は酸素であると考えられるからである。この膜の場合、従来成膜後の酸素雰囲気でのアニール処理により、酸素欠陥を減少させる必要があった。
- [0036] 本実施例においては、10倍程度酸素分圧を大きくすることが可能になった。
- [0037] このように構成した本実施形態の成膜装置1によれば、金属化合物に低沸点有機化合物を混合することによって、成膜に供する金属化合物を含む液体原料の蒸気圧を、温度を上げることなく上昇させることができ、成膜室3の圧力を従来よりも低真空度に維持した状態で成膜できるので、金属酸化膜中の酸素欠損又は金属窒化膜中の窒素欠損の発生を抑制することができ、高品位な金属酸化膜又は金属窒化膜を得ることができる。さらに液体原料を成膜室3内に直接噴射するようにしているので、高速で再現性良く成膜することができ、原料供給管5を加熱するヒータを必要とせず、装置1の小型化を実現することができる。したがって、各種金属酸化膜又は金属窒化膜を用いたデバイス及びセンサを作成することが可能となり、特に半導体素子におけるキャパシタ用絶縁膜として使用できる。また、as-depo膜において高品位な膜を得ることができるので、従来の後工程(熱処理工程など)の必要がなくなり、工数の低減、設備のコストメリット及び環境へのエネルギーメリットがある。

- [0038] なお、本発明は前記実施形態に限られるものではない。
- [0039] 例えば、前記実施形態では、有機タンタル化合物としてペンタエトキシタンタル($\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$)、低沸点有機化合物としてn-ペンタン($\text{n-C}_5\text{H}_{12}$)を用い、五酸化タンタル(Ta_2O_5)膜を成膜する成膜装置であったが、これに限られることはなく、図4に示す有機タンタル化合物を用いて、五酸化タンタル(Ta_2O_5)膜を成膜するようにしても良い。
- [0040] また、前記実施形態では、五酸化タンタル(Ta_2O_5)膜を成膜する成膜装置であったが、五酸化ニオブ(Nb_2O_5)膜を成膜する成膜装置であっても良い。この場合には、有機ニオブ化合物としては、図5に示す有機ニオブ化合物を使用することができる。
- [0041] このときの実施例として、ペンタエトキシニオブ($\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$)を低沸点有機化合物であるアセトン、メタノール、エタノール、プロパン、ブタン、ペンタン及びヘキサンと混合して、蒸気圧を調べた結果を、低沸点有機化合物に混合しない場合と比較して図6の表に示す。この結果、本実施例の成膜室の圧力範囲は、図6から0.02~0.4Torrの範囲で設定しうる。このとき、成膜室の圧力が0.4Torrに可及的に近いことが好ましい。さらに、五酸化ニオブ(Nb_2O_5)膜の絶縁破壊電界を図7の表に示す。
- [0042] なお、有機タンタル化合物及び有機ニオブ化合物において、構成元素に酸素原子を含まないものについては、成膜室に酸素を供給するのではなく、図8に示すようにアンモニア(NH_3)ガスを供給することにより、窒化タンタル(TaN)膜又は窒化ニオブ(NbN)膜を成膜することも可能である。
- [0043] さらに、前記実施形態では、噴射弁を基板に対向するように、成膜室の上部に設けるようにしているが、図9に示すように基板に対向するように、成膜室の下部に設けるようにしてもよい。また、噴射弁を基板に対向するように、成膜室の側面に設けるようにしても良い。
- [0044] その他本発明はその趣旨を逸脱しない範囲で種々変形が可能である。

産業上の利用可能性

- [0045] 以上のように、本発明に係る成膜装置及び成膜方法は、金属化合物に低沸点有機化合物を混合することによって、成膜に供する金属化合物を含む液体原料の蒸気圧を、温度を上げることなく上昇させることができ、成膜室の圧力を従来よりも低真空度に維持した状態で成膜できるので、金属酸化膜中の酸素欠損又は金属窒化膜中の

窒素欠損の発生を抑制することができ、高品位な金属酸化膜又は金属窒化膜を得ることができる。さらに液体原料を成膜室内に直接噴射するようにしているので、高速で再現性良く成膜することができ、原料供給管を加熱するヒータを必要とせず、装置の小型化を実現することができる。

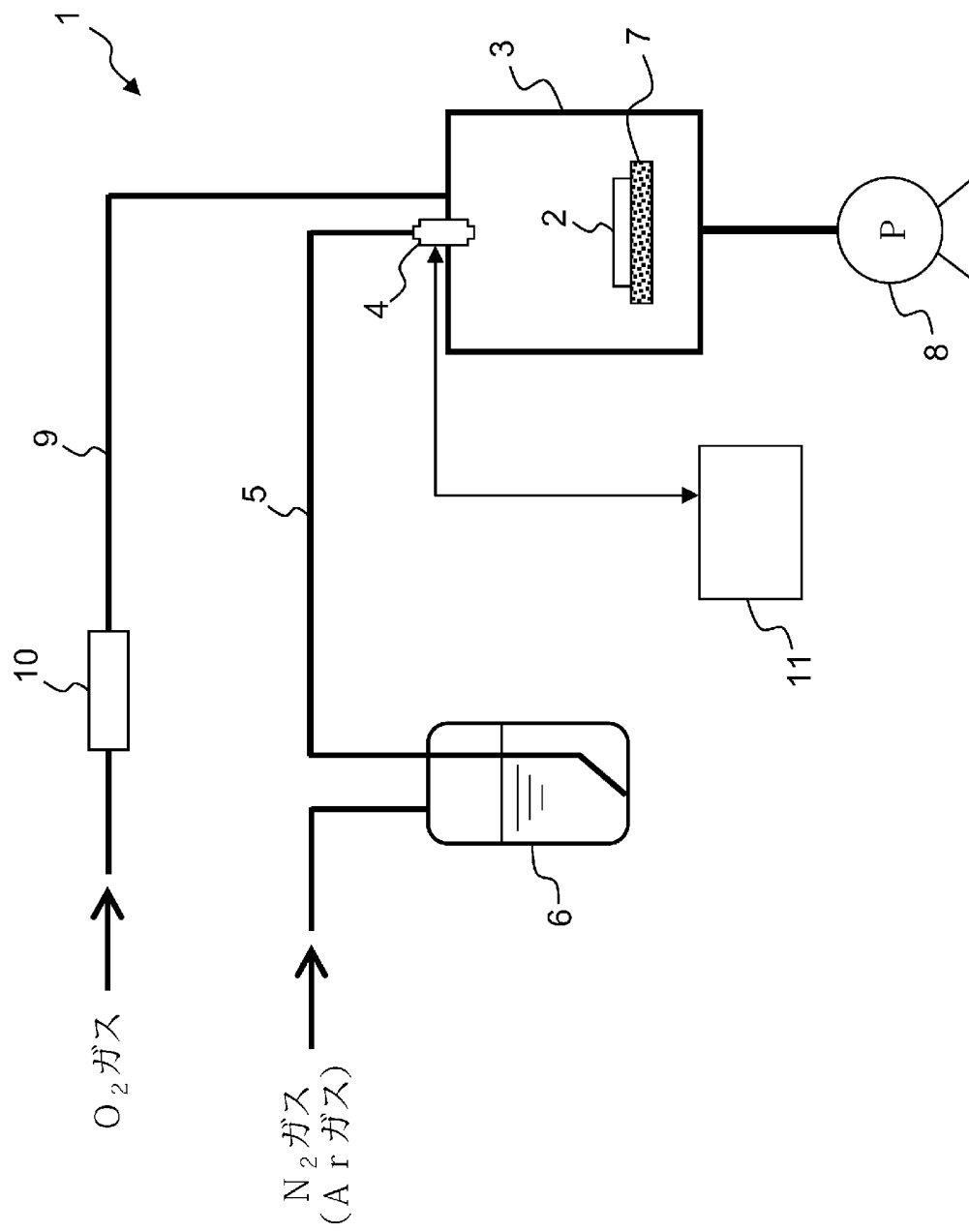
請求の範囲

- [1] 液体原料を気化し、基板上に堆積させて成膜する成膜装置であって、
前記基板を内部に保持する成膜室と、前記液体原料を前記成膜室内に直接噴射する噴射弁と、を備え、
前記液体原料が、金属化合物と低沸点有機化合物とからなる混合溶液であり、
前記成膜室内の圧力を、前記低沸点有機化合物と混合する前の前記金属化合物の蒸気圧よりも大きくし、かつ前記混合溶液の蒸気圧よりも小さくしていることを特徴とする成膜装置。
- [2] 前記金属化合物が、有機タンタル化合物又は有機ニオブ化合物であることを特徴とする請求項1記載の成膜装置。
- [3] 前記有機タンタル化合物又は有機ニオブ化合物が、大気圧中における100℃以上であっても、蒸気圧が1Torr以下であることを特徴とする請求項2記載の成膜装置。
- [4] 前記有機タンタル化合物又は有機ニオブ化合物が、大気圧中における40℃以下の温度で液体であることを特徴とする請求項2記載の成膜装置。
- [5] 前記有機タンタル化合物又は有機ニオブ化合物が、アルコキシド系、アミン系、 β ジケトン錯体、フェニル化合物系又は5員環化合物系であることを特徴とする請求項2記載の成膜装置。
- [6] 前記低沸点有機化合物が、20℃以下であっても、大気圧での蒸気圧が1Torr以上であることを特徴とする請求項1記載の成膜装置。
- [7] 前記低沸点有機化合物が、 C_xH_{2x+2} ($5 \leq x \leq 7$) で示することができる化合物であることを特徴とする請求項1記載の成膜装置。
- [8] 前記低沸点有機化合物が、 $C_xH_{2x+1}OH$ ($1 \leq x \leq 4$) で示することができる化合物であることを特徴とする請求項1記載の成膜装置。
- [9] 液体原料を気化し、基板上に堆積させて成膜する成膜方法であって、
前記基板を内部に保持する成膜室内に、前記液体原料として金属化合物と低沸点有機化合物とからなる混合溶液を直接噴射し、
前記成膜室内の圧力を、前記低沸点有機化合物に混合する前の前記金属化合物

の蒸気圧よりも大きくし、かつ前記混合溶液の蒸気圧よりも小さくしていることを特徴とする成膜方法。

- [10] 前記金属化合物が、有機タンタル化合物又は有機ニオブ化合物であることを特徴とする請求項9記載の成膜方法。

[図1]



[図2]

表：Ta(OC₂H₅)₅と低沸点有機化合物の混合溶液の二相領域の蒸気圧の値

低沸点有機化合物 の種類	77℃ (大気圧) で の蒸気圧 (Torr)	97℃ (大気圧) で の蒸気圧 (Torr)	備考
低沸点有機化合物 なし	4.5×10 ⁻³	2.2×10 ⁻²	従来の技術
アセトン (CH ₃) ₂ CO	2.2×10 ⁻²	1.1×10 ⁻¹	
メタノール CH ₃ OH	2.3×10 ⁻²	1.1×10 ⁻¹	
エタノール C ₂ H ₅ OH	2.2×10 ⁻²	1.1×10 ⁻¹	
プロパン C ₃ H ₈	2.3×10 ⁻²	1.1×10 ⁻¹	
ブタン C ₄ H ₁₀	2.2×10 ⁻²	1.1×10 ⁻¹	
n-ペンタン n-C ₅ H ₁₂	2.2×10 ⁻²	1.1×10 ⁻¹	
i-ヘキサン i-C ₆ H ₁₄	2.2×10 ⁻²	1.1×10 ⁻¹	

[図3]

表：Ta₂O₅膜の絶縁破壊電圧の比較

	絶縁破壊電界 (MV/cm)
従来の成膜方法 (成膜時の圧力0.01Torr)	5~6.2
成膜時の圧力0.1Torr	9.5~11.3

[図4]

有機タンタル化合物	
$\text{Ta}(\text{OCH}_3)_5$	ペンタメトキシタンタル
$\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$	ペンタエトキシタンタル
$\text{Ta}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_5$	ペンタ- <i>i</i> -ブロホキシタンタル
$\text{Ta}(\text{n-OC}_3\text{H}_7)_5$	ペンタ- <i>n</i> -ブロホキシタンタル
$\text{Ta}(\text{n-OC}_4\text{H}_9)_5$	ペンタ- <i>n</i> -ブトキシタンタル
$\text{Ta}(\text{i-OC}_4\text{H}_9)_5$	ペンタ- <i>i</i> -ブトキシタンタル
$\text{Ta}(\text{t-OC}_4\text{H}_9)_5$	ペンタ- <i>t</i> -ブトキシタンタル
$\text{Ta}(\text{sec-OC}_4\text{H}_9)_5$	ペンタ- <i>sec</i> -ブトキシタンタル
$\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_5$	ペンタジメチルアミノタンタル
$\text{Ta}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_5$	ペンタジエチルアミノタンタル
$\text{Ta}(\text{N-t-C}_5\text{H}_{11})\text{NC}_2\text{H}_5[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$	<i>t</i> -アミルイミド-トリスジメチルアミノタンタル
$\text{Ta}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)\text{Cl}_4$	モノ-ジヒンロイルメタン-テトラクロロタンタル
$\text{Ta}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2\text{Cl}_3$	ビス-ジヒンロイルメタン-トリスクロロタンタル
$\text{Ta}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3\text{Cl}_2$	トリスジヒンロイルメタン-ジクロロタンタル
$\text{Ta}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_4\text{Cl}$	テトラジヒンロイルメタン-モノクロロタンタル
$\text{Ta}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{Cl}_4$	モノ-フェニル-テトラクロロタンタル
$\text{Ta}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_3$	ジ-フェニル-テトラクロロタンタル
$\text{Ta}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}_2$	トリス-フェニル-テトラクロロタンタル
$\text{Ta}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4\text{Cl}$	テトラ-フェニル-テトラクロロタンタル
$\text{Ta}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}_3$	ジ-シクロペンタジニールタンタル-トリハイドライド

[図5]

有機ニオブ化合物	
$\text{Nb}(\text{OCH}_3)_5$	ハ°ンタメトキシニオブ
$\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$	ハ°ンタエトキシニオブ
$\text{Nb}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_5$	ハ°ンター-i-ブ°ロホ°キシニオブ
$\text{Nb}(\text{n-OC}_3\text{H}_7)_5$	ハ°ンター-n-ブ°ロホ°キシニオブ
$\text{Nb}(\text{n-OC}_4\text{H}_9)_5$	ハ°ンター-n-ブ°トキシニオブ
$\text{Nb}(\text{i-OC}_4\text{H}_9)_5$	ハ°ンター-i-ブ°トキシニオブ
$\text{Nb}(\text{t-OC}_4\text{H}_9)_5$	ハ°ンター-t-ブ°トキシニオブ
$\text{Nb}(\text{sec-OC}_4\text{H}_9)_5$	ハ°ンター-sec-ブ°トキシニオブ
$\text{Nb}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_5$	ハ°ンタジ°メチルアミノニオブ
$\text{Nb}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_5$	ハ°ンタジ°エチルアミノニオブ
$\text{Nb}(\text{N-t-C}_5\text{H}_{11})\text{NC}_2\text{H}_5[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$	t-アミルイミト°ートリスジ°メチルアミノニオブ
$\text{Nb}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)\text{Cl}_4$	モノ°ジ°ヒ°ハ°ロイルメタン°テトラクロロニオブ
$\text{Nb}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2\text{Cl}_3$	ビ°ス°ジ°ヒ°ハ°ロイルメタン°トリスクロロニオブ
$\text{Nb}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3\text{Cl}_2$	トリスジ°ヒ°ハ°ロイルメタン°ジ°クロロニオブ
$\text{Nb}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_4\text{Cl}$	テトラジ°ヒ°ハ°ロイルメタン°モノクロロニオブ
$\text{Nb}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{Cl}_4$	モノ°フェニル°テトラクロロニオブ
$\text{Nb}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_3$	ジ°フェニル°テトラクロロニオブ
$\text{Nb}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}_2$	トリス°フェニル°テトラクロロニオブ
$\text{Nb}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4\text{Cl}$	テトラ°フェニル°テトラクロロニオブ
$\text{Nb}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}_3$	ジ°シクロハ°ンタジ°ニエールニオブ°トリハイト°ライト°

[図6]

表：Nb(OC₂H₅)₅と低沸点有機化合物の混合溶液の二相領域の蒸気圧の値

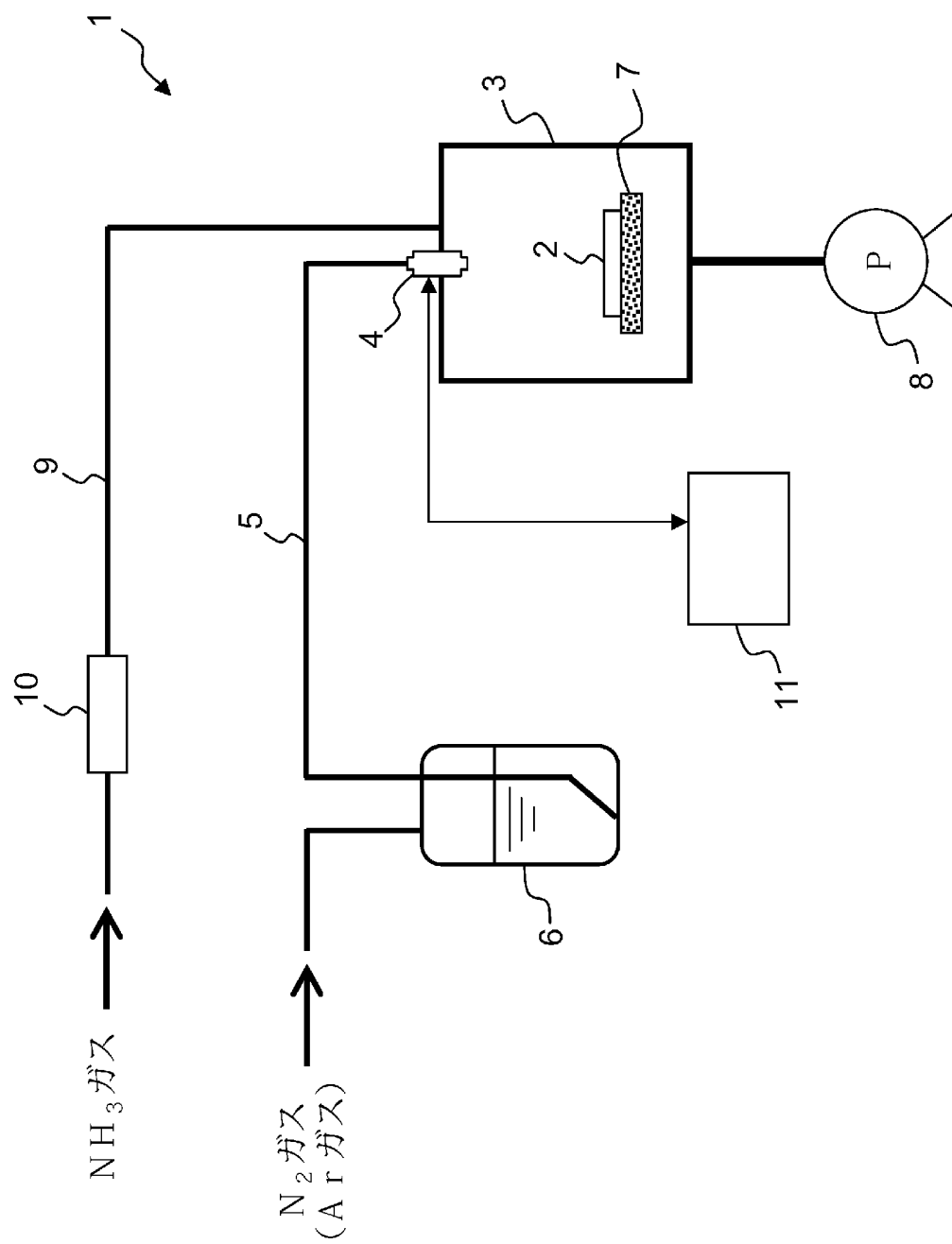
低沸点有機化合物 の種類	77℃ (大気圧) で の蒸気圧 (Torr)	97℃ (大気圧) で の蒸気圧 (Torr)	備考
低沸点有機化合物 なし	1.5×10 ⁻³	2.2×10 ⁻²	従来の技術
アセトン (CH ₃) ₂ CO	7.7×10 ⁻²	3.9×10 ⁻¹	
メタノール CH ₃ OH	7.8×10 ⁻²	4.0×10 ⁻¹	
エタノール C ₂ H ₅ OH	7.7×10 ⁻²	4.0×10 ⁻¹	
プロパン C ₃ H ₈	7.8×10 ⁻²	4.0×10 ⁻¹	
ブタン C ₄ H ₁₀	7.8×10 ⁻²	4.0×10 ⁻¹	
n-ペンタン n-C ₅ H ₁₂	7.7×10 ⁻²	4.0×10 ⁻¹	
i-ヘキサン i-C ₆ H ₁₄	7.8×10 ⁻²	4.0×10 ⁻¹	

[図7]

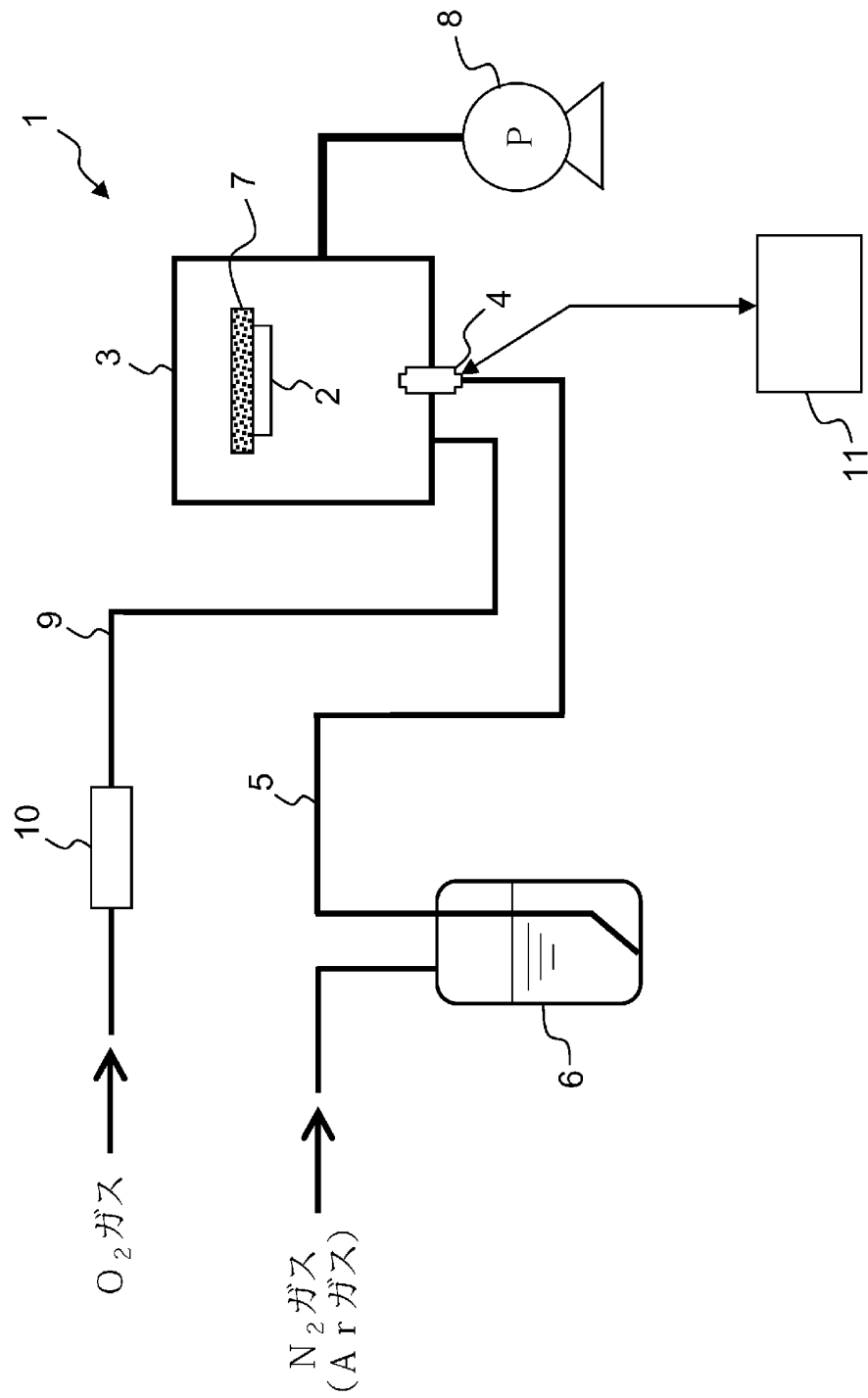
表：五酸化ニオブ（Nb₂O₅）膜の絶縁破壊電圧の比較

	絶縁破壊電界（MV/cm）
従来の成膜方法 （成膜時の圧力0.01Torr）	4.8~5.2
成膜時の圧力0.2Torr	8.5~12.6
成膜時の圧力0.4Torr	9.2~11.7

[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/304726

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/31 (2006.01)

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)

H01L21/31 (2006.01)

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	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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.
Y	JP 05-247650 A (Japan Energy Corp.), 24 September, 1993 (24.09.93), Par. Nos. [0009] to [0021] (Family: none)	1-10
Y	JP 2004-353024 A (Asahi Denka Kogyo Kabushiki Kaisha), 16 December, 2004 (16.12.04), Par. Nos. [0034] to [0041] (Family: none)	3
Y	JP 10-79378 A (Tokyo Electron Ltd.), 24 March, 1998 (24.03.98), Par. Nos. [0007] to [0036] & US 6143081 A	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "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)
 "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

"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
 "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
 "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
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 June, 2006 (02.06.06)

Date of mailing of the international search report
13 June, 2006 (13.06.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L21/31 (2006. 01)

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（I P C））

Int.Cl. H01L21/31 (2006. 01)

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

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 6 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 請求の範囲の番号
Y	JP 05-247650 A（株式会社日鉱共石）1993. 09. 24, 【0009】～【0021】 （ファミリーなし）	1-10
Y	JP 2004-353024 A（旭電化工業株式会社）2004. 12. 16, 【0034】～ 【0041】（ファミリーなし）	3
Y	JP 10-79378 A（東京エレクトロン株式会社）1998. 03. 24, 【0007】 ～【0036】 & US 6143081 A	1-10

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 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

0 2 . 0 6 . 2 0 0 6

国際調査報告の発送日

1 3 . 0 6 . 2 0 0 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

今井 淳一

4 R

9 0 5 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 1