

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4987717号
(P4987717)

(45) 発行日 平成24年7月25日 (2012. 7. 25)

(24) 登録日 平成24年5月11日 (2012. 5. 11)

(51) Int. Cl.	F I	
C 2 3 C 16/42 (2006. 01)	C 2 3 C	16/42
H O 1 L 21/314 (2006. 01)	H O 1 L	21/314 A
H O 1 L 21/316 (2006. 01)	H O 1 L	21/314 M
H O 1 L 21/318 (2006. 01)	H O 1 L	21/316 M
H O 1 L 21/312 (2006. 01)	H O 1 L	21/318 M
請求項の数 10 (全 13 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2007-527909 (P2007-527909)	(73) 特許権者	596012272
(86) (22) 出願日	平成17年8月12日 (2005. 8. 12)		ダウ・コーニング・コーポレーション
(65) 公表番号	特表2008-510075 (P2008-510075A)		アメリカ合衆国48686ミシガン州ミド
(43) 公表日	平成20年4月3日 (2008. 4. 3)		ランド、ウェスト・サルツバーグ・ロード
(86) 国際出願番号	PCT/US2005/028956		2200
(87) 国際公開番号	W02007/001337	(74) 代理人	100064908
(87) 国際公開日	平成19年1月4日 (2007. 1. 4)		弁理士 志賀 正武
審査請求日	平成20年8月8日 (2008. 8. 8)	(74) 代理人	100089037
(31) 優先権主張番号	60/602, 394		弁理士 渡邊 隆
(32) 優先日	平成16年8月18日 (2004. 8. 18)	(74) 代理人	100108453
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 村山 靖彦
		(74) 代理人	100110364
			弁理士 実広 信哉
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 コーティングを有する基板及びその調製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板と、

密度が 1.6 g / cm^3 以上の水素化シリコンオキシカーバイドを含む、前記基板上の第1バリア層と、前記第1バリア層上の少なくとも一つの交替バッファ層及び少なくとも一つの交替バリア層と、を含み、各交替バッファ層は密度が 1.6 g / cm^3 未満である水素化シリコンオキシカーバイドを含み、各交替バリア層は、密度が 1.6 g / cm^3 以上の水素化シリコンオキシカーバイド、アルミニウム、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、酸窒化アルミニウム、チタン、酸化チタン、窒化チタン、及び酸窒化チタンから独立に選択され、少なくとも一つの交替バリア層はアルミニウム、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、酸窒化アルミニウム、チタン、酸化チタン、窒化チタン、及び酸窒化チタンから選択される、コーティングを有する基板。

【請求項 2】

前記コーティングを有する基板が前記第1バリア層上に交替バッファ層及び交替バリア層を2～16層備えた、請求項1に記載のコーティングを有する基板。

【請求項 3】

前記第1バリア層及び前記交替バリア層の水素化シリコンオキシカーバイドの密度が 1

10

20

、 $7 \sim 2.5 \text{ g/cm}^3$ である、請求項1に記載のコーティングを有する基板。

【請求項4】

前記第1バリア層、前記交替バッファ層及び前記交替バリア層の各々の厚みが $0.2 \sim 10 \mu\text{m}$ である、請求項1に記載のコーティングを有する基板。

【請求項5】

前記交替バッファ層の水素化シリコンオキシカーバイドの密度が $1.0 \sim 1.5 \text{ g/cm}^3$ である、請求項1に記載のコーティングを有する基板。

【請求項6】

基板と、

密度が 1.6 g/cm^3 未満の水素化シリコンオキシカーバイドを含む、前記基板上の第1バッファ層と、

前記第1バッファ層上の少なくとも二つの交替バリア層及び少なくとも一つの交替バッファ層と、を含み、

各交替バリア層は密度が 1.6 g/cm^3 以上の水素化シリコンオキシカーバイド、アルミニウム、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、酸窒化アルミニウム、チタン、酸化チタン、窒化チタン、及び酸窒化チタンから独立に選択され、

各交替バッファ層は密度が 1.6 g/cm^3 未満である水素化シリコンオキシカーバイドを含み、

少なくとも一つの交替バリア層は密度が 1.6 g/cm^3 以上の水素化シリコンオキシカーバイドであり、

少なくとも一つの他の交替バリア層はアルミニウム、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、酸窒化アルミニウム、チタン、酸化チタン、窒化チタン、及び酸窒化チタンから選択される、コーティングを有する基板。

【請求項7】

前記コーティングを有する基板が前記第1バッファ層上に交替バリア層及び交替バッファ層を3～10層備えた、請求項6に記載のコーティングを有する基板。

【請求項8】

前記第1バッファ層及び交替バッファ層の水素化シリコンオキシカーバイドの密度が $1.0 \sim 1.5 \text{ g/cm}^3$ である、請求項6に記載のコーティングを有する基板。

【請求項9】

前記第1バッファ層、前記交替バリア層及び前記交替バッファ層の各々の厚みが $0.2 \sim 10 \mu\text{m}$ である、請求項6に記載のコーティングを有する基板。

【請求項10】

前記交替バリア層の水素化シリコンオキシカーバイドの密度が $1.7 \sim 2.5 \text{ g/cm}^3$ である、請求項6に記載のコーティングを有する基板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はコーティングを有する基板に係り、より詳細には、密度が 1.6 g/cm^3 以上の水素化シリコンオキシカーバイドを含む少なくとも一つのバリア層と、アルミニウム、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、酸窒化アルミニウム、チタン、酸化チタン、窒化チタン、及び酸窒化チタンから選択される少なくとも一つのバリア層とを含む、コーティングを有する基板に関する。

【背景技術】

【0002】

バリアコーティングは、電子実装、食品包装及び高感度材料を空気、湿度及び他の環境要素から保護する表面処理を含む広範囲の用途において重要な役割を演じる。結果的に、そのようなコーティングは多くの消費製品の信頼性を高め、及び有効耐用年数を延ばす。

【0003】

層間誘電体または環境からのバリアとしての使用に適した水素化シリコンオキシカーバ

10

20

30

40

50

イド膜、及びそのような膜を製造する方法は従来技術で知られている。例えばL o b o d aらの米国特許第6, 159, 871号明細書は水素化シリコンオキシカーバイド膜を製造するための化学気相蒸着法を開示し、前記化学気相蒸着法は、メチル含有シランと酸素を提供する気体とを含む反応性気体混合物を、基板を収容した蒸着チャンバ内部に導入する段階と、25 から500 の温度でメチル含有シランと酸素を提供する気体との間に反応を起こさせる段階とを含み；膜を提供する反応の間制御された量の酸素が存在し、前記膜は水素、ケイ素、炭素及び酸素を含み、基板上で3.6以下の誘電率を有する。

【0004】

L o b o d aの国際公開第02/054484号パンフレットは、以下を開示する；半導体材料で作られた基板に形成された固体デバイスのサブアセンブリからなる集積回路、前記固体デバイスを接続する金属配線、及び少なくとも金属配線上に形成される拡散防止層であって、前記拡散防止層は組成が $Si_w C_x O_y H_z$ である合金膜である。ここで、wは10から33の値であり、xは1から66の値であり、yは1から66の値であり、zは0.1から60の値であり、 $w + x + y + z = 100$ 原子百分率である。

【0005】

L o b o d aらの米国特許第6, 593, 655号明細書はその上部に膜を有する半導体デバイスを開示し、前記膜はメチル含有シランと酸素を提供する気体とを含む反応性気体混合物を、半導体デバイスを収容した蒸着チャンバ内部に導入し、温度25 から500 でメチル含有シランと酸素を提供する気体との間に反応を起こさせることによって形成され、前記膜を提供する反応の間制御された量の酸素が存在し、前記膜は水素、ケイ素、炭素及び酸素を含み、半導体デバイス上で3.6以下の誘電率を有する。

【0006】

C e r n yらの米国特許第6, 667, 553号明細書は、液晶デバイス、発光ダイオードディスプレイデバイス及び有機発光ダイオードディスプレイデバイスから選択された基板を開示し、前記基板はその上部に膜を有し、前記膜はメチル含有シランと酸素を提供する気体とを含む反応性気体混合物を基板を備えた蒸着チャンバ内部に導入し、25 から500 の温度でメチル含有シランと酸素を提供する気体との間に反応を起こさせることによって製造され；前記膜を与える反応の間制御された量の酸素が存在し、前記膜は水素、ケイ素、炭素及び酸素を含み、基板上で3.6以下の誘電率を有し、前記膜は400 nmから800 nmの範囲の波長を持つ光に関して光透過率が95%以上である。

【特許文献1】米国特許第6, 159, 871号明細書

【特許文献2】国際公開第02/054484号パンフレット

【特許文献3】米国特許第6, 593, 655号明細書

【特許文献4】米国特許第6, 667, 553号明細書

【特許文献5】米国特許第5, 718, 967号明細書

【特許文献6】米国特許第5, 378, 510号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

上述の参照文献は良好な誘電特性及びバリア性を有する水素化シリコンオキシカーバイドのコーティングを開示するが、環境要素、特に水蒸気及び酸素に対してより優れた耐性を有する誘電性コーティングに対する要求がある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明はコーティングを有する基板に係り、前記コーティングを有する基板は、基板と、密度が 1.6 g/cm^3 以上の水素化シリコンオキシカーバイドを含む前記基板上の第1バリア層と、前記第1バリア層上の少なくとも二つの交替バッファ層及びバリア層と、を含み、各交替バッファ層は密度が 1.6 g/cm^3 未満である水素化シリコンオキシカーバイ

ドを含み、各交替バリア層は、密度が 1.6 g/cm^3 以上の水素化シリコンオキシカーバイド、アルミニウム、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、酸窒化アルミニウム、チタン、酸化チタン、窒化チタン、及び酸窒化チタンから独立に選択され、与えられた少なくとも一つの交替バリア層はアルミニウム、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、酸窒化アルミニウム、チタン、酸化チタン、窒化チタン、及び酸窒化チタンから選択される。

【0009】

同様に本発明はコーティングを有する基板に係り、前記コーティングを有する基板は、基板と、

密度が 1.6 g/cm^3 未満の水素化シリコンオキシカーバイドを含む前記基板上の第1バッファ層と、

前記第1バッファ層上の少なくとも三つの交替バリア層及びバッファ層と、を含み、

各交替バリア層は密度が 1.6 g/cm^3 以上の水素化シリコンオキシカーバイド、アルミニウム、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、酸窒化アルミニウム、チタン、酸化チタン、窒化チタン、及び酸窒化チタンから独立に選択され、各交替バッファ層は密度が 1.6 g/cm^3 未満の水素化シリコンオキシカーバイドを含み、与えられた少なくとも一つの交替バリア層は密度が 1.6 g/cm^3 以上の水素化シリコンオキシカーバイドであり、少なくとも一つの交替バリア層はアルミニウム、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、酸窒化アルミニウム、チタン、酸化チタン、窒化チタン、及び酸窒化チタンから選択される。

【0010】

前記コーティングを有する基板のバリア層は水蒸気透過率が低く、典型的には $10^{-1} \sim 10^{-3} \text{ g/m}^2/\text{day}$ である。同様に、前記バリア層は酸素、及び、例えば銅及びアルミニウム等の金属イオンの透過性が低い。さらに、前記バリア層はクラック形成に対する耐性が高く、圧縮応力が低い。さらに、前記バリア層は、従来のシリコンオキシカーバイド膜と比較して密度が高く、空隙率が低い水素化シリコンオキシカーバイドを含む。

【0011】

本発明の方法は、従来の装置及び技術を用いて実行されてよい。例えば、前記バッファ層及びバリア層の水素化シリコンオキシカーバイドは、化学気相蒸着法及び2周波化学気相蒸着法 (dual frequency chemical vapor deposition) を各々用いて蒸着されてよい。さらに、アルミニウム、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、酸窒化アルミニウム、チタン、酸化チタン、窒化チタン、及び酸窒化チタンのバリア層は、例えば蒸着 (熱、及び電子線)、RFスパッタリング、及びDCマグネトロンスパッタリング等の従来の物理気相蒸着技術を用いて蒸着されてよい。

【0012】

本発明のバリア層は、様々なデバイスにおいて層間誘電体として及び/または湿気及び酸素に対するバリアとして使用されてよく、前記デバイスは半導体デバイス、液晶、発光ダイオード、有機発光ダイオード、オプトエレクトロニックデバイス、光学デバイス、光起電力電池、薄膜電池及び太陽電池を含む。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

図1に示すように、本発明によるコーティングを有する基板の第1の実施形態は以下を含む。すなわち、基板100；前記基板100上の第1バリア層102、前記第1バリア層102は密度が 1.6 g/cm^3 以上の水素化シリコンオキシカーバイドを含む；前記第1バリア層102上の少なくとも二つ (四つ示されている) の交替バッファ層104及びバリア層106、各交替バッファ層104は密度が 1.6 g/cm^3 未満である水素化シリコンオキシカーバイドを含み、各交替バリア層106は、密度が 1.6 g/cm^3 以上の水素化シリコンオキシカーバイド、アルミニウム、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、酸窒化アルミニウム、チタン、酸化チタン、窒化チタン、及び酸窒化チタンから独立に選択され、与えられた少なくとも一つの交替バリア層106はアルミニウム、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、酸窒化アルミニウム、チタン、酸化チタン、窒化チタン

、及び酸窒化チタンから選択される。コーティングを有する基板の第1実施形態は、第1バリア層上に、典型的には2から16層の、または4から10層の交替バッファ層及びバリア層を含む。

【0014】

基板は剛直な、または柔軟な材料であってよく、平坦な、複雑な、または不規則な輪郭を有してよい。同様に、基板は電磁スペクトルの可視領域の光（ $\sim 400\text{ nm}$ から $\sim 700\text{ nm}$ ）に対して透明または不透明であってよい。“透明”という用語は、基板の透過パーセントが電磁スペクトルの可視領域の光に関して、少なくとも30%、または少なくとも60%、または少なくとも80%であることを意味する。さらに“不透明”という用語は、基板の透過パーセントが電磁スペクトルの可視領域の光に関して、30%未満であることを意味する。

10

【0015】

基板の例としては、例えばシリコン、二酸化シリコンの表面層を有するシリコン、及びガリウムヒ素等の半導体材料；石英；石英ガラス；酸化アルミニウム；セラミックス；ガラス；金属ホイル；例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート（PET）、及びポリエチレンナフタレート等のポリオレフィン；例えばポリテトラフルオロエチレン、フッ化ビニル樹脂等の炭化フッ素ポリマー；ナイロン（登録商標）等のポリアミド；ポリイミド類；ポリ（メチルメタクリレート）等のポリエステル；エポキシ樹脂；ポリエーテル；ポリカーボネート；ポリスルホン；及びポリエーテルスルホンが挙げられるが、これらに制限されない。基板は単一の材料であってよく、または複数の異なる材料からなる複合材料であってよい。

20

【0016】

第1バリア層は水素化シリコンオキシカーバイドを含み、前記水素化シリコンオキシカーバイドは25における密度が典型的には 1.6 g/cm^3 以上であり、または 1.7 g/cm^3 以上であり、または 1.8 g/cm^3 以上である。典型的には、バリア層の水素化シリコンオキシカーバイドは25において $1.7\sim 2.5\text{ g/cm}^3$ の密度を有し、または $1.7\sim 2.0\text{ g/cm}^3$ の密度を有し、または $1.8\sim 2.0\text{ g/cm}^3$ の密度を有する。水素化シリコンオキシカーバイドの密度は、蒸着物の重量、厚み及び表面積を測定することによって容易に決定される。

【0017】

30

第1バリア層の水素化シリコンオキシカーバイドは、ケイ素、酸素、炭素及び水素を含む。例えば、水素化シリコンオキシカーバイドは、化学式 $\text{Si}_m\text{O}_n\text{C}_p\text{H}_q$ によって表されてよく、 m の値は10～33原子百分率、または18～25原子百分率； n の値は1～66原子百分率、または10～20原子百分率； p の値は1～66原子百分率、または15～38原子百分率； q の値は0.1～60原子百分率、または25～40原子百分率；及び、 $m+n+p+q=100$ 原子百分率である。

【0018】

第1バリア層は典型的には $0.2\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ の厚みを、または $0.2\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ の厚みを、または $0.2\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ の厚みを有する。第1バリア層の厚みが $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 未満のときには、層の水蒸気透過率は一般的に増加する。第1バリア層の厚みが $10\text{ }\mu\text{m}$ 超のときには、層にはクラックが形成される可能性がある。

40

【0019】

第1バリア層の透過パーセントは電磁スペクトルの可視領域（ ~ 400 から $\sim 700\text{ nm}$ ）の光に関して、少なくとも30%、または少なくとも50%、または少なくとも70%である。例えば、厚さ $150\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレート基板上の厚さ $1\text{ }\mu\text{m}$ のバリア層では、典型的には少なくとも70%である。

【0020】

第1バリア層は、ケイ素含有化合物、アルゴン及び酸素を含む反応性気体混合物を、基板を備えた蒸着チャンバ内部に導入することによって蒸着されてよく、前記ケイ素含有化合物は少なくとも一つのシラン、少なくとも一つのシロキサン、及びそれらの混合物から

50

選択され、ケイ素含有化合物の流速に対するアルゴンの流速の比は10から30であり、ケイ素含有化合物の流速に対する酸素の流速の比は0.15から1.0であり、基板温度は20～80であり、圧力は1.33～60Paである；気体混合物にRF電力を使用してプラズマを発生し、RF電力は300～1000Wである；及び基板にLF電力を使用し、LF電力は50～120Wであり、基板上に密度が1.6g/cm³以上の水素化シリコンオキシカーバイドを含む第1バリア層を蒸着する。

【0021】

方法の第一段階において、ケイ素含有化合物、アルゴン及び酸素を含む反応性気体混合物は基板を備えた蒸着チャンバ内部に導入され、前記ケイ素含有化合物は少なくとも一つのシラン、少なくとも一つのシロキサン、及びそれらの混合物から選択され、ケイ素含有化合物の流速に対するアルゴンの流速の比は10から30であり、ケイ素含有化合物の流速に対する酸素の流速の比は0.15から1.0であり、基板温度は20～80であり、圧力は1.33～60Paである。

【0022】

反応性気体混合物のケイ素含有化合物は、少なくとも一つのシラン、少なくとも一つのシロキサン、及びそれらの混合物から選択される。シランの例としては、例えばメチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、及びテトラメチルシラン等のメチル含有シラン；例えばジメトキシジメチルシラン、トリメトキシメチルシラン、テトラメトキシシラン、トリエトキシメチルシラン、ジエトキシジメチルシラン、トリエトキシメチルシラン、トリエトキシビニルシラン、テトラエトキシシラン、ジメトキシメチルフェニルシラン、トリメトキシフェニルシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(3-glycidoxypropyiltrimethoxysilane)、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ジエトキシメチルフェニルシラン、トリス(2-メトキシエトキシ)ビニルシラン、トリエトキシフェニルシラン、及びジメトキシジフェニルシラン等のアルコキシシランが挙げられるが、これらには制限されない。シロキサンの例としては、テトラメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、及びテトラエトキシシランが挙げられるが、これらに制限されない。ケイ素含有化合物は、単一のシラン、二つ以上の異なるシランの混合物、単一のシロキサン、二つ以上の異なるシロキサンの混合物、または少なくとも一つのシラン及び少なくとも一つのシロキサンの混合物であってよい。

【0023】

本発明の方法は従来の平行平板型化学気相蒸着システムを用いて実行されてよく、該システムは2周波モードで用いられる。そのようなシステムにおいて、蒸着チャンバは、高周波(RF)電源に接続された、上部電極、一般的にはシャワーヘッド、及び低周波(LF)電源に接続された、下部電極、一般的には基板ホルダを含む。RF電源は、一般的には周波数1～20MHzにおいて10～1000Wの電力を供給する。CVDシステムではRF周波数13.56MHzが一般的に使用される。LF電源は、一般的には周波数325～375KHzにおいて10～1200Wの電力を供給する。同様に、二つの信号間の相互作用を最小にするためにフィルタリングが一般的に使用される。例えば、インダクタ及びキャパシタが、各々上部電極及び下部電極を接地するために一般的に使用される。

【0024】

ケイ素含有化合物の流速は典型的には20～150sccm(標準立法センチメートル毎分)であり、または30～120sccm、または30～80sccmである。

【0025】

アルゴンの流速は典型的には200～1500sccmであり、または300～1200sccm、または300～800sccmである。

【0026】

酸素の流速は典型的には5～100sccmであり、または5～60sccm、または5～40sccmである。

【0027】

ケイ素含有化合物の流速に対するアルゴンの流速の比は10～30であり、または10～20であり、または10～15である。ケイ素含有化合物の流速に対するアルゴンの流速の比が30 s c c mを超えるときには、基板温度が実質的に上昇する可能性がある。

【0028】

ケイ素含有化合物の流速に対する酸素の流速の比は0.15から1.0であり、または0.5～1.0であり、または0.5～0.8である。ケイ素含有化合物の流速に対する酸素の流速の比が0.15未満であるときには、バリア層の大部分がシリコンカーバイドを含有する。ケイ素含有化合物の流速に対する酸素の流速の比が1.0を超えるときには、一般的に層の水蒸気透過率が増加する。

【0029】

基板温度は典型的には20～80 であり、または25～50 であり、または25～40 である。

【0030】

蒸着圧力は典型的には1.33～60 Pa、または1.33～25 Pa、または1.33～15 Paである。圧力が60 Paを超えるときには、層の水蒸気透過率が一般的に増加する。

【0031】

前記方法の第2段階において、RF電力が気体混合物に供給されてプラズマが発生し、RF電力は300～1000 Wである。または、RF電力は400～800 W、または400～600 Wである。

【0032】

前記方法の第3段階において、LF電力が基板に供給され、LF電力は50～120 Wであって、基板上に密度1.6 g / c m³以上の第1バリア層を形成する。または、LF電力は60～100 Wであり、または65～85 Wである。

【0033】

各交替バッファ層は、典型的には25 における密度が1.6 g / c m³未満である、または1.4 g / c m³未満である水素化シリコンオキシカーバイドを含む。典型的には交替バッファ層の水素化シリコンオキシカーバイドは25 における密度が1.0～1.5 g / c m³、または1.1～1.5 g / c m³、または1.2～1.5 g / c m³である。水素化シリコンオキシカーバイドの密度は、蒸着物の重量、厚み及び表面積を測定することによって容易に決定され得る。

【0034】

そのバリア性に加えて、交替バッファ層は平滑な表面を提供し、その上に交替バリア層が蒸着されてよい。同様に、交替バッファ層はコーティングを有する基板の圧縮応力を低減する。

【0035】

交替バッファ層の水素化シリコンオキシカーバイドは、ケイ素、酸素、炭素及び水素を含み、前記第1バリア層の水素化シリコンオキシカーバイドに関して上述された化学式によって表されてよい。

【0036】

交替バッファ層は、典型的には、厚さが0.2～10 μmであり、または0.2～5 μmであり、または0.2～2 μmである。交替バッファ層の厚みが0.2 μm未満であるときには、バッファ層は下部のバリア層を適切に被覆しない可能性がある。交替バッファ層の厚みが10 μmを超えるときには、層はクラックを形成しやすい可能性がある。

【0037】

交替バッファ層は、典型的には、電磁スペクトルの可視領域の光(～400 nmから～700 nm)に関して透過パーセントが少なくとも60%であり、または少なくとも70%であり、または少なくとも80%である。例えば、厚さ150 μmのポリエチレンテレフタレート基板上の厚さ1 μmのバッファ層では、典型的には少なくとも80%である。

【0038】

10

20

30

40

50

密度が 1.6 g/cm^3 未満である水素化シリコンオキシカーバイドの交替バッファ層を蒸着する方法は従来技術でよく知られており、L o b o d a らの米国特許第 6, 159, 871 号明細書；L o b o d a の国際公開第 02 / 054484 A 2 号パンフレット；H u らの米国特許第 5, 718, 967 号明細書；T h o m a s らの米国特許第 5, 378, 510 号明細書に例示される。例えば、密度が最大で 1.4 g/cm^3 である水素化シリコンオキシカーバイド膜が、米国特許第 6, 159, 871 号明細書に記述されるように、化学気相蒸着法によって蒸着されてよい。簡単に述べると、この方法は、基板を含む蒸着チャンバ内部にメチル含有シラン及び酸素を提供する気体を含む反応性気体混合物を導入することと、温度 $25 \sim 500$ で前記メチル含有シランと前記酸素を提供する気体との間に反応を引き起こすこととを含み；膜を形成する反応の間制御された量の酸素が存在し、前記膜は水素、ケイ素、炭素及び酸素を含み、基板上で誘電率が 3.6 以下である。メチル含有シランの例としては、メチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン及びテトラメチルシランが挙げられる。酸素を提供する気体の例としては、空気、オゾン、酸素、亜酸化窒素及び酸化窒素が挙げられるが、これらに制限されない。

【0039】

蒸着工程の間存在する酸素の量は、酸素を提供する気体のタイプ及び/または量を選択することによって制御されてよい。酸素を提供する気体の濃度は、メチル含有シランの体積部 (parts per volume) 1 に対して、典型的には体積部 5 未満であり、または体積部 $0.1 \sim 4.5$ である。酸素の濃度が高すぎるときには、前記工程によって化学量論的に SiO_2 に近い酸化ケイ素膜が形成される。酸素の濃度が低すぎるときには、前記工程によって、化学量論的に SiC に近いシリコンカーバイド膜が形成される。特定の用途に関して、酸素を提供する気体の最適な濃度は、通常の実験によって容易に決定され得る。

【0040】

密度が 1.4 から 1.6 g/cm^3 の間である水素化シリコンオキシカーバイド膜は、ケイ素含有化合物、アルゴン、及び酸素を含む反応性気体混合物を、バリア層を有する基板を含む蒸着チャンバ内部に導入することによって調製されてよく、ケイ素含有化合物は少なくとも一つのシラン、少なくとも一つのシロキサン、及びそれらの混合物から選択され、ケイ素含有化合物の流速に対するアルゴンの流速の比は $1 \sim 10$ であり、ケイ素含有化合物の流速に対する酸素の流速の比は 0.5 から 2.0 であり、基板の温度は $25 \sim 500$ であり、圧力は $5 \sim 40 \text{ Pa}$ である；気体混合物に RF 電力を適用してプラズマを発生し、RF 電力は $150 \sim 300 \text{ W}$ である；基板に LF 電力を適用し、LF 電力は $15 \sim 30 \text{ W}$ である。

【0041】

各交替バリア層は、密度が 1.6 g/cm^3 以上の水素化シリコンオキシカーバイド、アルミニウム、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、酸窒化アルミニウム、チタン、酸化チタン、窒化チタン、及び酸窒化チタンから独立に選択され、与えられた少なくとも一つの交替バリア層はアルミニウム、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、酸窒化アルミニウム、チタン、酸化チタン、窒化チタン、及び酸窒化チタンから選択される。“交替バリア層”という用語は、密度が 1.6 g/cm^3 以上の水素化シリコンオキシカーバイドの単一層；アルミニウム、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、酸窒化アルミニウム、チタン、酸化チタン、窒化チタン、及び酸窒化チタンの単一層；または、アルミニウム、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、酸窒化アルミニウム、チタン、酸化チタン、窒化チタン、及び酸窒化チタンから各々選択される二つ以上の異なる層を示す。

【0042】

交替バリア層は、典型的には、厚さが $0.2 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、または $0.2 \sim 5 \mu\text{m}$ であり、または $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$ である。交替バリア層の厚みが $0.2 \mu\text{m}$ 未満であるときには、層の水蒸気透過率は典型的には増加する。交替バリア層の厚みが $10 \mu\text{m}$ を超えるときには、層はクラックを形成しやすい可能性がある。

【0043】

水素化シリコンオキシカーバイドの交替バリア層及びそれを蒸着する方法は、前記第1バリア層に関して上述されたものと同様である。アルミニウム、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、酸窒化アルミニウム、チタン、酸化チタン、窒化チタン、及び酸窒化チタンの個々の層は、典型的には厚みが $0.2 \sim 3 \mu\text{m}$ であり、または $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$ 、または $0.2 \sim 1 \mu\text{m}$ である。これらの金属、合金及び酸化物のバリア層は、例えば熱蒸着、共蒸着、RFスパッタリング、及びDCマグネトロンスパッタリング等従来の方法を用いて蒸着されてよい。

【0044】

図2に示されるように、本発明によるコーティングを有する基板の第2実施形態は以下を含む。基板200；前記基板200上の第1バッファ層202、前記第1バッファ層202は密度が 1.6 g/cm^3 未満である水素化シリコンオキシカーバイドを含む；及び第1バッファ層202上の少なくとも三つ（四つ示されている）の交替バリア層204及びバッファ層206、各交替バリア層204は密度が 1.6 g/cm^3 以上の水素化シリコンオキシカーバイド、アルミニウム、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、酸窒化アルミニウム、チタン、酸化チタン、窒化チタン、及び酸窒化チタンから独立に選択され、各交替バッファ層206は密度が 1.6 g/cm^3 未満である水素化シリコンオキシカーバイドを含み、与えられた少なくとも一つの交替バリア層204は密度が 1.6 g/cm^3 以上の水素化シリコンオキシカーバイドであり、少なくとも一つの交替バリア層204はアルミニウム、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、酸窒化アルミニウム、チタン、酸化チタン、窒化チタン、及び酸窒化チタンから選択される。

【0045】

コーティングを有する基板の第2実施形態は、前記第1バッファ層上に、典型的には3～10層の、または3～5層の交替バリア及びバッファ層を備える。それらのバリア性に加えて、前記第1バッファ層及び交替バッファ層は平滑な表面を提供し、その上に交替バリア層が蒸着されてよい。同様に、第1バッファ層及び交替バッファ層はコーティングを有する基板の圧縮応力を低減する。

【0046】

各交替バリア層及び各交替バッファ層は、コーティングを有する基板の第1実施形態で上述されたものと同様である。同様に、第1バッファ層は第1実施形態の交替バッファ層に関して上述されたものと同様である。さらに、第2実施形態のバリア層及びバッファ層は、第1実施形態に関して上述された方法を用いて蒸着されてよい。

【0047】

前記コーティングを有する基板のバリア層は水蒸気透過率が低く、典型的には $10^{-1} \sim 10^{-3} \text{ g/m}^2/\text{day}$ である。同様に、前記バリア層は酸素、及び、例えば銅及びアルミニウム等の金属イオンの透過性が低い。さらに、前記バリア層はクラック形成に対する耐性が高く、圧縮応力が低い。さらに、前記バリア層は、従来のシリコンオキシカーバイド膜と比較して密度が高く、空隙率が低い水素化シリコンオキシカーバイドを含む。

【0048】

本発明の方法は、従来の装置及び技術を用いて実行されてよい。例えば、前記バッファ層及びバリア層の水素化シリコンオキシカーバイドは、化学気相蒸着法及び2周波化学気相蒸着法を各々用いて蒸着されてよい。さらに、アルミニウム、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、酸窒化アルミニウム、チタン、酸化チタン、窒化チタン、及び酸窒化チタンのバリア層は、例えば熱蒸着、RFスパッタリング、及びDCマグネトロンスパッタリング等の従来の物理気相蒸着技術を用いて蒸着されてよい。

【0049】

本発明のバリア層は、様々なデバイスにおいて層間誘電体及び/または水分及び酸素に対するバリアとして使用されてよく、前記デバイスは半導体デバイス、液晶、発光ダイオード、有機発光ダイオード、オプトエレクトロニックデバイス、光学デバイス、光起電力電池、薄膜電池及び太陽電池を含む。

【0050】

[例]

以下の例は本発明のコーティングを有する基板及び方法をさらに説明するために与えられるが、添付されたクレームにおいて叙述された発明を制限することは意図されていない。

【 0 0 5 1 】

例において水素化シリコンオキシカーバイドを含むバッファ層及びバリア層は、Applied Process Technologies (Tucson, Az) の Model No. 2212 HDP 平行平板化学気相蒸着システムを用いて、2周波モードでの操作により、基板温度25、圧力0.09 Torr (12.0 Pa) で、RF電源が上部電極(シャワーヘッド)に接続されて、及びLF電源が下部電極(基板ホルダ)に接続されて、蒸着された。

10

【 0 0 5 2 】

各々のコーティングを有する基板を調製する前に、蒸着チャンバは、チャンバの内部表面を5~10分間、圧力40 Pa、CF₄流速500 sccm、O₂流速100 sccm、LF電力40 W、RF電力500 WにおいてCF₄及びO₂から形成されたプラズマを用いる第1プラズマエッチングによって完全に清浄にされた。プラズマエッチングの後、チャンバ壁はイソプロピルアルコールで拭かれた。

【 0 0 5 3 】

例において、チタン、アルミニウム及び窒化チタンを含むバリア層は、DCマグネトロンスパッタリングによって約0.02 - 0.05 μm/分の速度で蒸着された。

20

【 0 0 5 4 】

例において、ポリエチレンテレフタレート(PET)基板(コーティングを有する、及びコーティングされていない)は、圧力12.0 Paで30秒間、アルゴン流速500 sccm、LF電力40 W、及びRF電力300 Wの条件下でアルゴンプラズマを用いて処理された。

【 0 0 5 5 】

コーティングを有するPET基板及びコーティングされていないPET基板の水蒸気透過率(WVTR)は、MOCON PERMATRAN-W透過試験システムを用いて、温度37.8及び相対湿度90%において測定された。コーティングを有するPET試験片は拡散セル内部に固定され、その後前記拡散セルは安定した水蒸気透過率が得られるまで乾燥窒素(10 sccm)でパージされた。

30

【 0 0 5 6 】

コーティングを有するPET基板の圧縮応力は、Tencor FLX-2320 (KLA Tencor, ミルピタス, カリフォルニア) 薄膜応力測定システムを用いて、温度18 - 22で窒素雰囲気において測定された。

【 0 0 5 7 】

水素化シリコンオキシカーバイドを含むバッファ層及びバリア層の密度は、直径10.2 cmの円形の基板上に蒸着された膜の重量、厚み及び表面積を測定することにより決定された。層の重量は、環境条件(25、101.3 kPa)下で1 × 10⁻⁵ gの精度を有する化学天秤を用いて決定された。

40

【 0 0 5 8 】

膜厚及び屈折率は、分光偏光解析装置(J. A. Woollam Co., Inc., Lincoln, NE)を用いて環境条件下で測定された。試験片は、直径10.2 cm及び比抵抗5 ohm-cm超のp-Siウェハ上に膜を蒸着することによって調製された。

【 0 0 5 9 】

[例 1 - 3]

例1及び2の各々について、以下の多層構造を有するコーティングを有する基板が、表1に示されたプロセス条件を用いて調製された。

例1: PET / バッファ / バリアA / バッファ / バリアA / バッファ / バリアB / バッ

50

ファ

例 2 : P E T / バッファ / バリア A / バッファ / バリア A / バッファ / バリア C / バッファ

ここで P E T とは、プラズマ処理されたポリエチレンテレフタレートの直径 20 cm 及び厚さ 175 μm の円形シート（上記参照）を示し、バッファとは密度が 1.5 g / cm^3 の水素化シリコンオキシカーバイドのバッファ層を示し；バリア A とは密度が 1.9 g / cm^3 の水素化シリコンオキシカーバイドのバリア層を示し；バリア B とは、下部のバッファ層上のチタン層（ $\sim 300\text{nm}$ ）及びチタン層上のアルミニウム層（ $\sim 300\text{nm}$ ）からなるバリア層を示し；バリア C とは、下部のバッファ層上の窒化チタン層（ $\sim 300\text{nm}$ ）及び窒化チタン層上のアルミニウム層（ $\sim 300\text{nm}$ ）からなるバリア層を示す。例 3 において、直径 10 cm 及び厚さ 175 μm のコーティングされていないプラズマ処理基板の水蒸気透過率（WVTR）が、例 1 及び 2 のコーティングを有する基板との比較のために測定された。コーティングを有する基板のバッファ層及びバリア層の性質は表 1 に示され、コーティングされていない基板及びコーティングを有する基板の性質は図 2 に示される。

【0060】

【表 1】

例	層の型	プロセスパラメータ						膜の性質			
		気体流量 sccm			電力 W		DR, nm/min.	T, nm	RI	応力 MPa	d, g/cm ³
		TMS	Ar	O ₂	LF	RF					
1	バッファ	30	180	25	20	280	200	450	1.5	40	1.5
	バリア	40	800	20	85	600	225	450	1.87	415	1.9
2	バッファ	30	180	25	20	280	200	520	1.5	40	1.5
	バリア	40	800	20	85	650	250	500	1.87	415	1.9

TMS はトリメチルシランを、LF は低周波を、RF は高周波を、DR は蒸着速度を、T は平均厚みを、RI は屈折率を、応力は圧縮応力を、d は密度を示す。

【0061】

【表 2】

例	コーティングを有する基板の性質	
	WVTR g/m ² /day	コーティング厚み μm
1	$<1 \times 10^{-3}$	3.3
2	0.04	3.6
3	3.2	コーティングなし

WVTR は水蒸気透過率を、コーティング厚みはバッファ層及びバリア層を合わせた全厚みを、コーティングなしは、コーティングされていない P E T 基板を示す。

【図面の簡単な説明】

【0062】

【図 1】本発明によるコーティングを有する基板の第 1 実施形態の断面図である。

【図 2】本発明によるコーティングを有する基板の第 2 実施形態の断面図である。

【符号の説明】

【0063】

100、 基板

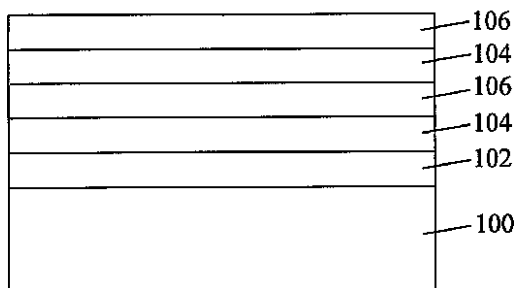
102 第 1 バリア層

104 交替バッファ層

1 0 6 交替バリア層
2 0 0 基板
2 0 2 第1バッファ層
2 0 4 交替バリア層
2 0 6 交替バッファ層

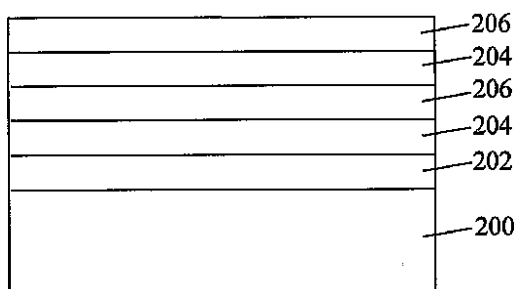
【図1】

Figure 1



【図2】

Figure 2



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 3 2 B 9/00 (2006.01) H 0 1 L 21/312 C
B 3 2 B 33/00 (2006.01) B 3 2 B 9/00 A
 B 3 2 B 33/00 6 0 2 B
 B 3 2 B 33/00 6 0 2 D
 B 3 2 B 33/00 6 0 2 E

(72)発明者 マーク・ロボダ
 アメリカ合衆国・ミシガン・４８７０６・ベイ・シティー・モーニングサイド・ドライブ・４７２
 ９
 (72)発明者 スティーヴン・スノー
 アメリカ合衆国・ミシガン・４８６５７・サンフォード・ビーチ・ストリート・４２
 (72)発明者 ウィリアム・ウェイドナー
 アメリカ合衆国・ミシガン・４８７０８・ベイ・シティー・シックス・ストリート・１５１６
 (72)発明者 ラドミル・ザムボヴ
 アメリカ合衆国・ミシガン・４８６４０・ミッドランド・ジェファーソン・アヴェニュー・６０２
 ０・アパートメント・０３

審査官 菊地 則義

(56)参考文献 特表２００８－５１００７４（ＪＰ，Ａ）
 国際公開第０２／０７７３２０（ＷＯ，Ａ１）
 特開２００４－１７２５９０（ＪＰ，Ａ）
 特開２００５－１２３６０７（ＪＰ，Ａ）
 特開２００２－２７５６３１（ＪＰ，Ａ）
 特開２００２－１９８３６６（ＪＰ，Ａ）
 特開２０００－０４９１５７（ＪＰ，Ａ）
 Hean Ju LEE et al., The mechanical properties of the SiOC(-H) composite thin films with a low dielectric constant, Surface and Coatings Technology, 2003年, Vol. 171, p. 296-301

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

C23C 16/00-16/56

B32B 9/00