

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6613467号
(P6613467)

(45) 発行日 令和1年12月4日(2019.12.4)

(24) 登録日 令和1年11月15日(2019.11.15)

(51) Int.Cl. F I
H O 1 L 21/316 (2006.01) H O 1 L 21/316 X

請求項の数 8 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2015-140077 (P2015-140077)	(73) 特許権者	511187214
(22) 出願日	平成27年7月13日 (2015. 7. 13)		株式会社 F L O S F I A
(65) 公開番号	特開2017-22294 (P2017-22294A)		京都府京都市西京区御陵大原 1 番 2 9 号
(43) 公開日	平成29年1月26日 (2017. 1. 26)	(72) 発明者	佐々木 貴博
審査請求日	平成30年7月13日 (2018. 7. 13)		京都府京都市西京区御陵大原 1 番 3 6 号
			京大桂ベンチャープラザ北館 株式会社 F L O S F I A 内
		(72) 発明者	織田 真也
			京都府京都市西京区御陵大原 1 番 3 6 号
			京大桂ベンチャープラザ北館 株式会社 F L O S F I A 内
		(72) 発明者	人羅 俊実
			京都府京都市西京区御陵大原 1 番 3 6 号
			京大桂ベンチャープラザ北館 株式会社 F L O S F I A 内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコン酸化膜の成膜方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルコキシシランを含む原料溶液を霧化または液滴化し、得られたミストまたは液滴をキャリアガスでもって基体まで搬送し、ついで、前記基体上で、オゾンと前記ミストまたは液滴とを 2 5 0 以下の温度で熱反応させて、前記基体上にシリコン酸化膜を成膜することを特徴とするシリコン酸化膜の成膜方法。

【請求項 2】

アルコキシシランがテトラエトキシシランである請求項 1 記載の成膜方法。

【請求項 3】

キャリアガスが不活性ガスである請求項 1 または 2 に記載の成膜方法。

10

【請求項 4】

フェイスアップ方式で前記基体にシリコン酸化膜を成膜する請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の成膜方法。

【請求項 5】

熱反応を、原料溶液を霧化または液滴化し、空中に浮遊させ、空中に浮遊したミストまたは液滴をキャリアガスでもって前記基体まで搬送した後に行う請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の成膜方法。

【請求項 6】

霧化または液滴化を、超音波を用いて行う請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の成膜方法。

【請求項 7】

20

シリコン酸化膜を用いて、半導体装置を製造する方法において、アルコキシシランを含む原料溶液を霧化または液滴化し、得られたミストまたは液滴をキャリアガスでもって基体まで搬送し、ついで、前記基体上で、オゾンと前記ミストまたは液滴とを250 以下の温度で熱反応させて、前記基体上に前記シリコン酸化膜を成膜することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 8】

半導体装置が、半導体レーザ、ダイオードまたはトランジスタである請求項 7 記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、半導体装置等に絶縁膜や保護膜等として有用なシリコン酸化膜の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

シリコン酸化膜は、非常に高い絶縁性を持つため電子デバイスの絶縁膜として幅広く使用されており、MOSトランジスタのゲート絶縁膜、SiO₂ ケーブル、高性能LSIデバイスへも採用されている。

半導体分野におけるシリコン酸化膜の作製法には、熱酸化法とCVD法が知られている。熱酸化法は、シリコン酸化膜を作製する最もシンプルな手法であり、良質な膜が得られる。しかし、熱酸化を促進するには800 ~ 1100 も必要であるため、ウエハプロセスのみに限定されるなどの問題があった。そのため、MOSトランジスタのゲート絶縁膜など、特に、ウエハプロセス後の工程にはCVD法が用いられている。CVD法を利用したシリコン酸化膜の成膜については、例えば特許文献1などに記載されている。しかしながら、このようなCVD法も、気相部の反応が支配的であり、下地段差に対して、オーバーハングを形成し、層間絶縁膜としては、ステップカバレッジが劣悪となってしまうなどの問題があった。また、CVD法は原料が、例えば有毒性や自然発火性が非常に強いモノシラン(SiH₄)等に限定される等の問題があり、必ずしも満足のいくものではなかった。

20

【0003】

30

ところで、近年、有機材料を用いた半導体デバイスが大きな注目を集めている。代表的なものとしては、有機EL(OLED)、有機トランジスタ(OFT)、有機薄膜トランジスタ(OTFT)、有機薄膜太陽電池などが挙げられ、世界中で活発な研究が行われている。有機半導体の特徴としては、フレキシブル、低コスト、大面積化が可能などである。有機EL素子は、湿気、酸素によって劣化が進行されると考えられており、実用の際にはこれらの侵入を防ぐため、表面を覆う封止膜が必要となる。有機EL素子の封止膜を成膜するにあたり、有機材料は耐熱性が低いことから、そこで成膜温度が大きな問題となっている。シリコン酸化膜を適用する場合、低温で成膜可能な技術が求められる。有機トランジスタなども同様に、ゲート絶縁膜としてシリコン酸化膜を低温で成膜することが望まれている。

40

【0004】

最近では、ミストCVD法によるシリコン酸化膜の成膜法として、ポリシラザンを原料として、オゾンを用いた成膜法が検討されている(非特許文献1)。しかしながら、ポリシラザンは、比較的高価であり、また、空気中の水蒸気や酸素にすぐ反応してしまう等の不安定である問題があった。そのため、安価かつ安定な原料を用いて低温成膜可能なシリコン酸化膜の製造方法が待ち望まれていた。

なお、このような原料に関し、非特許文献1によれば、テトラエトキシシラン(TEOS)が比較的安価でかつ安全なシリコン源であるが、例えば600 の高温が必要である旨記載されている。

【先行技術文献】

50

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2014-86445号公報

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】Jinchun Piao et al., "Fabrication of Silicon Oxide Thin Films by Mist Chemical Vapor Deposition Method from Polysilazane and Ozone as Sources", Japanese Journal of Applied Physics 51 (2012) 090201

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0007】

本発明は、安価かつ安全な原料を用いて良質なシリコン酸化膜を低温で工業的に成膜できる方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、アルコキシシランを含む原料溶液を霧化または液滴化し、得られたミストまたは液滴をキャリアガスでもって基体まで搬送し、ついで、前記基体上で、オゾンと前記ミストまたは液滴とを300以下の温度で熱反応させて、前記基体上にシリコン酸化膜を成膜したところ、良質なシリコン酸化膜が得られることを見出した。そして、このような成膜方法によれば、従来から600以上の高温成膜が必要とされてきたTEOSを原料として用いた場合でも、良質なシリコン酸化膜が得られ、ポリシラザンを用いることなく、300以下の低温で、良質なシリコン酸化膜を容易かつ簡便に成膜できることを知見し、このような成膜方法が、上記した従来の問題を一挙に解決できるものであることを見出した。

20

また、本発明者らは、上記知見を得た後、さらに検討を重ねて、本発明を完成させるに至った。

【0009】

すなわち、本発明は、以下の発明に関する。

[1] アルコキシシランを含む原料溶液を霧化または液滴化し、得られたミストまたは液滴をキャリアガスでもって基体まで搬送し、ついで、前記基体上で、オゾンと前記ミストまたは液滴とを300以下の温度で熱反応させて、前記基体上にシリコン酸化膜を成膜することを特徴とするシリコン酸化膜の成膜方法。

30

[2] アルコキシシランがテトラエトキシシランである前記[1]記載の成膜方法。

[3] キャリアガスが不活性ガスである前記[1]または[2]に記載の成膜方法。

[4] 熱反応を250以下の温度で行う前記[1]～[3]のいずれかに記載の成膜方法。

[5] フェイスアップ方式で前記基体にシリコン酸化膜を成膜する前記[1]～[4]のいずれかに記載の成膜方法。

[6] 熱反応を、原料溶液を霧化または液滴化し、空中に浮遊させ、空中に浮遊したミストまたは液滴をキャリアガスでもって前記基体まで搬送した後に行う請求項1～5記載の成膜方法。

40

[7] 霧化または液滴化を、超音波を用いて行う前記[1]～[6]のいずれかに記載の成膜方法。

[8] シリコン酸化膜を用いて、半導体装置を製造する方法において、アルコキシシランを含む原料溶液を霧化または液滴化し、得られたミストまたは液滴をキャリアガスでもって基体まで搬送し、ついで、前記基体上で、オゾンと前記ミストまたは液滴とを300以下の温度で熱反応させて、前記基体上に前記シリコン酸化膜を成膜することを特徴とする半導体装置の製造方法。

[9] 半導体装置が、半導体レーザ、ダイオードまたはトランジスタである前記[8]記載の製造方法。

50

【発明の効果】

【0010】

本発明の成膜方法によれば、良質なシリコン酸化膜が、安価かつ安全な原料を用いて、低温で工業的に得られる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】実施例において用いた成膜装置（ミストCVD装置）の概略構成図である。

【図2】実施例におけるXRDの測定結果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

10

【0012】

本発明のシリコン酸化膜の成膜方法は、アルコキシシランを含む原料溶液を霧化または液滴化し（霧化・液滴化工程）、得られたミストまたは液滴をキャリアガスでもって基体まで搬送し（搬送工程）、ついで、前記基体上で、オゾンと前記ミストまたは液滴とを300以下の温度で熱反応させて、前記基体上にシリコン酸化膜を成膜する（成膜工程）ことを特長とする。

【0013】

（霧化・液滴化工程）

霧化・液滴化工程は、前記原料溶液を霧化または液滴化する。霧化手段または液滴化手段は、原料溶液を霧化または液滴化できさえすれば特に限定されず、公知の手段であってよいが、本発明においては、超音波を用いる霧化手段または液滴化手段が好ましい。超音波を用いて得られたミストまたは液滴は、初速度がゼロであり、空中に浮遊するので好ましく、例えば、スプレーのように吹き付けるのではなく、空間に浮遊してガスとして搬送することが可能なミストであるので衝突エネルギーによる損傷がないため、非常に好適である。液滴サイズは、特に限定されず、数mm程度の液滴であってもよいが、好ましくは50μm以下であり、より好ましくは1～10μmである。

20

【0014】

（原料溶液）

前記原料溶液は、アルコキシシランを含んでいれば特に限定されない。さらに、無機材料を含んでいてもよいし、有機材料を含んでいてもよい。また、前記原料溶液は、さらに、無機材料および有機材料の両方の材料を含んでいてもよい。

30

前記アルコキシシランは、分子中にアルコキシ基を少なくとも1つ有するシラン化合物であれば特に限定されない。前記アルコキシシランとしては、例えば、テトラエトキシシラン（TEOS）、テトラメトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラアミロキシシラン、テトラオクチルオキシシラン、テトラノニルオキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン、ジメトキシジイソプロポキシシラン、ジエトキシジイソプロポキシシラン、ジエトキシジブトキシシラン、ジエトキシジトリチルオキシシランまたはこれらの混合物などが挙げられる。本発明においては、前記アルコキシシランが、テトラエトキシシラン（TEOS）またはテトラメトキシシランであるのが好ましく、テトラエトキシシラン（TEOS）であるのがより好ましい。

40

【0015】

前記アルコキシシランの使用量は、特に限定されないが、溶媒に完全に溶ける量であるのが好ましい。例えば、溶媒を含めた原料溶液中、前記アルコキシシランを約0.01～50%の濃度となるように溶解させるのが好ましく、0.1～30%の濃度となるように溶解させるのがより好ましく、約1～10%の濃度となるように溶解させるのが最も好ましい。

【0016】

なお、本発明においては、前記原料溶液として、前記アルコキシシラン単体または前記アルコキシシランを溶媒に溶解もしくは分散させたものを好適に用いることができる。前記溶媒としては、有機溶媒または水等の無機溶媒などが挙げられる。前記有機溶媒として

50

は、例えば、エステル溶媒（例えば、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸ブチルなど）、エーテル溶媒（例えば、ジエチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル、ジグライム（例えば、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル）、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフランなど）、アミド溶媒（例えば、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンなど）、ケトン溶媒（例えば、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノンなど）、ニトリル溶媒（例えば、アセトニトリル、プロピオニトリルなど）、アルコール溶媒（例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノールなど）、ハロゲン化溶媒（例えば、塩化メチレン、クロロホルムなど）、芳香族溶媒（例えば、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ニトロベンゼンなど）などが挙げられるが、好ましくはエステル溶媒である。

【0017】

なお、前記原料溶液には、本発明の目的を阻害しない限り、公知の各種添加剤が含まれていてもよい。

【0018】

（搬送工程）

搬送工程では、キャリアガスでもって前記ミストまたは前記液滴を基体まで搬送する。前記キャリアガスとしては、本発明の目的を阻害しない限り特に限定されず、例えば、酸素、オゾン、窒素やアルゴン等の不活性ガス、または水素ガスやフォーミングガス等の還元ガスなどが好適な例として挙げられる。また、キャリアガスの種類は1種類であってもよいが、2種類以上であってもよく、流量を下げた希釈ガス（例えば10倍希釈ガス等）などを、第2のキャリアガスとしてさらに用いてもよい。また、キャリアガスの供給箇所も1箇所だけでなく、2箇所以上であってもよい。キャリアガスの流量は、特に限定されないが、0.01～20L/分であるのが好ましく、1～10L/分であるのがより好ましい。希釈ガスの場合には、希釈ガスの流量が、0.001～2L/分であるのが好ましく、0.1～1L/分であるのがより好ましい。なお、本発明においては、前記キャリアガスが、不活性ガスであるのが好ましく、窒素ガスであるのがより好ましい。

【0019】

（成膜工程）

成膜工程では、基体上で、オゾンと前記ミストまたは液滴とを300以下の温度で熱反応させることによって、基体上に、シリコン酸化膜を成膜する。熱反応は、300以下の熱でもって、オゾンと前記ミストまたは液滴とが反応すればそれでよく、反応条件等も本発明の目的を阻害しない限り特に限定されない。オゾンは、基体上で前記ミストまたは液滴に供給されてもよいし、成膜室内で前記ミストまたは液滴に供給されてもよいし、前記搬送工程における前記ミストまたは液滴の搬送中に供給されてもよい。オゾンガスの流量は、特に限定されないが、0.01～20L/分であるのが好ましく、0.1～10L/分であるのがより好ましい。

【0020】

本成膜工程においては、前記熱反応を、通常、300以下の温度範囲で行うが、250以下がより好ましい。下限については、本発明の目的を阻害しない限り特に限定されないが、通常、溶媒の蒸発温度以上であり、100以上であるのが好ましく、110以上であるのがより好ましい。また、熱反応は、本発明の目的を阻害しない限り、真空中、非酸素雰囲気下、還元ガス雰囲気下および酸素雰囲気下のいずれの雰囲気下で行われてもよいが、非酸素雰囲気下または酸素雰囲気下で行われるのが好ましく、非酸素雰囲気下で行われるのがより好ましい。また、大気圧下、加圧下および減圧下のいずれの条件下で行われてもよいが、本発明においては、大気圧下で行われるのが好ましい。なお、膜厚は、成膜時間を調整することにより、設定することができる。

【0021】

また、本発明においては、フェイスアップ方式で基体にシリコン酸化膜を成膜するのが好ましい。フェイスアップで成膜することで、より良質なシリコン酸化膜を得ることができる。また、フェイスアップ方式にすることで、オゾンと前記ミストまたは液滴との熱反応をより良好にすることができ、さらに、成膜レートも向上させることもできる。

【0022】

(基体)

前記基体は、前記シリコン酸化膜を支持できるものであれば特に限定されない。前記基体の材料も、本発明の目的を阻害しない限り特に限定されず、公知の基体であってよく、有機化合物であってもよいし、無機化合物であってもよい。多孔質構造体であってもよい。前記基体の形状としては、どのような形状のものであってもよく、あらゆる形状に対して有効であり、例えば、平板や円板等の板状、繊維状、棒状、円柱状、角柱状、筒状、螺旋状、球状、リング状などが挙げられるが、本発明においては、基板が好ましい。基板の厚さは、本発明においては特に限定されないが、 $10\mu\text{m} \sim 100\text{mm}$ が好ましく、 $100\mu\text{m} \sim 10\text{mm}$ がより好ましい。

【0023】

前記基板は、板状であって、前記シリコン酸化膜の支持体となるものであれば特に限定されない。絶縁体基板であってもよいし、半導体基板であってもよいし、金属基板や導電性基板であってもよい。また、これらの表面の一部または全部の上に、金属膜、半導体膜、導電性膜および絶縁性膜の少なくとも1種の膜が形成されているものも、前記基板として好適に用いることができる。本発明においては、前記基板が、シリコン基板であるのが好ましく、また、金属膜、半導体膜、導電性膜および絶縁性膜の少なくとも1種の膜を表面に有するシリコン基板であるのがより好ましい。前記金属膜の構成金属としては、例えば、ガリウム、鉄、インジウム、アルミニウム、バナジウム、チタン、クロム、ロジウム、ニッケル、コバルト、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、シリコン、イットリウム、ストロンチウムおよびバリウムから選ばれる1種または2種以上の金属などが挙げられる。半導体膜の構成材料としては、例えば、シリコン、ゲルマニウムのような元素単体、周期表の第3族～第5族、第13族～第15族の元素を有する化合物、金属酸化物、金属硫化物、金属セレン化物、または金属窒化物等が挙げられる。また、前記導電性膜の構成材料としては、例えば、スズドープ酸化インジウム(ITO)、酸化亜鉛(ZnO)、アルミニウムドープ酸化亜鉛(AZO)、ガリウムドープ酸化亜鉛(GZO)、酸化スズ(SnO_2)、酸化インジウム(In_2O_3)、酸化タングステン(WO_3)などが挙げられるが、本発明においては、導電性酸化物からなる導電性膜であるのが好ましく、スズドープ酸化インジウム(ITO)膜であるのがより好ましい。前記絶縁性膜の構成材料としては、例えば、酸化アルミニウム(Al_2O_3)、酸化チタン(TiO_2)、酸化シリコン(SiO_2)、窒化シリコン(Si_3N_4)、酸窒化シリコン($\text{Si}_4\text{O}_5\text{N}_3$)などが挙げられるが、絶縁性酸化物からなる絶縁性膜であるのが好ましく、チタニア膜であるのがより好ましい。

【0024】

なお、金属膜、半導体膜、導電性膜および絶縁性膜の形成手段は、特に限定されず、公知の手段であってよい。このような形成手段としては、例えば、ミストCVD法、スパッタ法、CVD法(気相成長法)、SPD法(スプレー熱分解堆積法)、蒸着法、ALD(原子層堆積)法、塗布法(例えばディッピング、滴下、ドクターブレード、インクジェット、スピンコート、刷毛塗り、スプレー塗装、ロールコーター、エアナイフコート、カーテンコート、ワイヤーバーコート、グラビアコート、インクジェット塗布等)などが挙げられる。また、前記金属膜、半導体膜、導電性膜および絶縁性膜のそれぞれの材料は、前記基板の構成材料であってもよい。

【0025】

また、本発明においては、前記基体上に、直接、シリコン酸化膜を設けてもよいし、バッファ層(緩衝層)や応力緩和層等の他の層を介してシリコン酸化膜を設けてもよい。バッファ層(緩衝層)や応力緩和層等の他の層の形成手段は、特に限定されず、公知の手段

10

20

30

40

50

であってよいが、本発明においては、ミストCVD法が好ましい。

【0026】

上記のようにして、シリコン酸化膜を製造することで、安価かつ安全な原料を用いて、低温で、簡便かつ容易に良質なシリコン酸化膜を得ることができる。また、本発明では、得られるシリコン酸化膜の膜厚も、成膜時間を調整することにより、容易に調整することができる。なお、前記シリコン酸化膜の膜厚は、特に限定されないが、100nm以上が好ましく、500nm以上がより好ましい。

【0027】

前記シリコン酸化膜は、絶縁膜または保護膜として、種々の用途に有用である。本発明においては、前記シリコン酸化膜を絶縁膜として半導体装置に用いるのが好ましく、かかる手段としては、公知の手段を用いることができる。前記半導体装置としては、例えば、半導体レーザ、ダイオードまたはトランジスタなどが挙げられ、より具体的には例えば、MISやHEMT等のトランジスタやTFET、ショットキーバリアダイオード、PINダイオード、受発光素子等が挙げられる。本発明においては、前記半導体装置が、ダイオードまたはトランジスタであるのが好ましい。

【実施例】

【0028】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0029】

(実施例1)

1. 成膜装置

図1を用いて、本実施例で用いたミストCVD装置(1)を説明する。ミストCVD装置(1)は、キャリアガスを供給するキャリアガス源(2a)と、キャリアガス源(2a)から送り出されるキャリアガスの流量を調節するための流量調節弁(3a)と、原料溶液(4a)が収容されるミスト発生源(4)と、水(5a)が入れている容器(5)と、容器(5)の底面に取り付けられた超音波振動子(6)と、成膜室(7)と、ミスト発生源(4)から基板(10)付近までをつなぐ供給管(9)と、オゾン発生源(2b)と、オゾンガス源(2b)から送り出されるオゾンガスの流量を調節するための流量調節弁(3b)と、成膜室(7)内に設置されたホットプレート(8)とを少なくとも備えている。なお、ホットプレート(8)上には、基板(10)が設置されている。

【0030】

2. 原料溶液の作製

原料溶液として、テトラエトキシシラン(TEOS)(製品名「オルトけい酸テトラエチル」、和光純薬工業株式会社製)溶液を用いた。

【0031】

3. 成膜準備

原料溶液(4a)をミスト発生源(4)内に収容した。また、次に、基板(10)として、10mm角のシリコン基板をホットプレート(8)上に設置し、ホットプレート(8)を作動させて温度を250℃まで昇温させた。次に、流量調節弁(3a)を開いて、キャリアガス源であるキャリアガス供給手段(2a)からキャリアガスを成膜室(7)内に供給した後、キャリアガスの流量を0.5L/分に調節した。なお、キャリアガスとして窒素を用いた。また、流量調節弁(3b)を開いて、オゾンガス源であるオゾン供給手段(2b)からオゾンガスを成膜室(7)内に供給した後、オゾンガスの流量を1L/分に調節した。なお、オゾンガスとして、オゾンが6体積%の割合で含まれているオゾンと酸素との混合ガスを用いた。

【0032】

4. シリコン酸化膜の形成

次に、超音波振動子(6)を2.4MHzで振動させ、その振動を、水(5a)を通じて原料溶液(4a)に伝播させることによって、原料溶液(4a)を霧化させてミスト(4b)を生成させた。このミスト(4b)が、キャリアガスによって、供給管(9)内を

通って、オゾンガスとともに、成膜室（７）内に導入され、大気圧下、２５０℃にて、成膜室（７）内でミストが熱反応して、基板（１０）上に膜が形成された。なお、成膜時間は３０分間であった。

【００３３】

５．評価

得られた膜について、膜厚を測定したところ、膜厚は７００ｎｍであった。また、Ｘ線回折装置を用いて、得られた膜がシリコン酸化膜であることを確認した。なお、ＸＲＤ測定結果を図２に示す。

【００３４】

（実施例２）

成膜時間を２０分間、成膜温度を２００℃としたこと以外は、実施例１と同様にしてシリコン酸化膜を成膜した。得られた膜につき、実施例１と同様にして、膜厚を測定したところ、膜厚は１００ｎｍであった。また、実施例１と同様にして、Ｘ線回折装置を用いて、得られた膜がシリコン酸化膜であることを確認した。

【００３５】

（実施例３）

成膜温度を１９０℃としたこと以外は、実施例１と同様にしてシリコン酸化膜を成膜した。なお、実施例１と同様にして、Ｘ線回折装置を用いて、得られた膜がシリコン酸化膜であることを確認した。

【００３６】

（実施例４）

成膜温度を１８０℃としたこと以外は、実施例１と同様にしてシリコン酸化膜を成膜した。なお、実施例１と同様にして、Ｘ線回折装置を用いて、得られた膜がシリコン酸化膜であることを確認した。

【００３７】

実施例の結果からも明らかなように、本発明の成膜方法によれば、良質なシリコン酸化膜が、安全かつ安価な材料を用いて、低温で容易に得ることができる。

【産業上の利用可能性】

【００３８】

本発明の成膜方法で得られるシリコン酸化膜は、絶縁膜または保護膜として、種々の産業に利用でき、特に、半導体産業に利用することができ、例えば、前記シリコン酸化膜を絶縁膜として半導体装置に利用できる。

【符号の説明】

【００３９】

- １ ミストＣＶＤ装置
- ２ ａ キャリアガス源
- ２ ｂ オゾン源
- ３ ａ 流量調節弁
- ３ ｂ 流量調節弁
- ４ ミスト発生源
- ４ ａ 原料溶液
- ４ ｂ ミスト
- ５ 容器
- ５ ａ 水
- ６ 超音波振動子
- ７ 成膜室
- ８ ホットプレート
- ９ 供給管
- １０ 基板

10

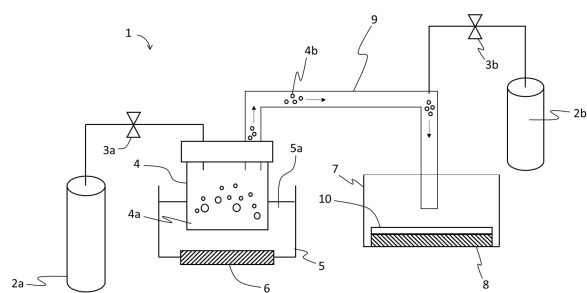
20

30

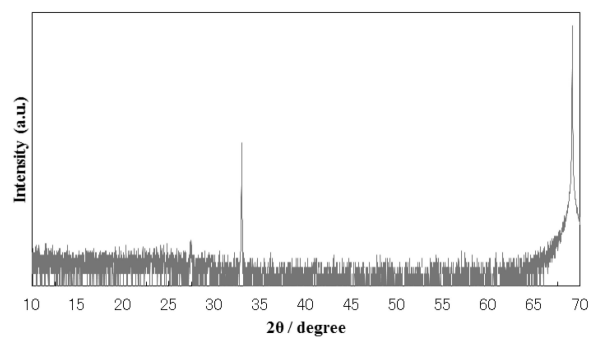
40

50

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

審査官 長谷川 直也

(56)参考文献 国際公開第2013/038484(WO, A1)

特開2001-358314(JP, A)

特表2013-545290(JP, A)

特開平08-306683(JP, A)

特開平11-209876(JP, A)

特開2000-239846(JP, A)

特開平05-019128(JP, A)

特開平04-143278(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/02、21/205、21/31-21/32、

21/365、21/469-21/475、21/86、

C23C 16/00-16/56