

(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
2012年11月29日(29.11.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/160624 A1

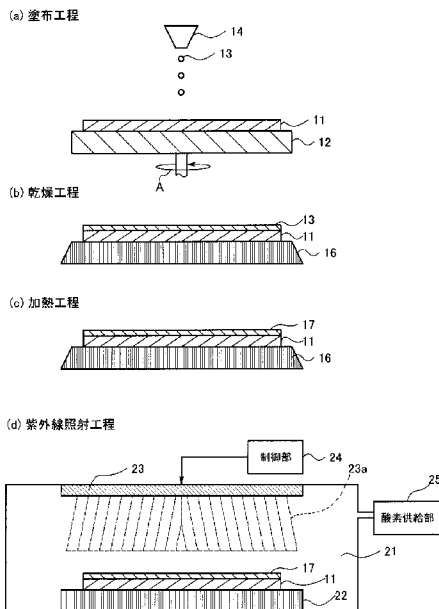
- (51) 国際特許分類:
H01L 21/316 (2006.01) H01L 29/786 (2006.01)
H01L 21/336 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/061656
- (22) 国際出願日: 2011年5月20日(20.05.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): パイオニア株式会社(Pioneer Corporation) [JP/JP]; 〒2120031 神奈川県川崎市幸区新小倉1-1 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 大田 悟(OHTA, Satoru) [JP/JP]; 〒2120031 神奈川県川崎市幸区新小倉1-1 パイオニア株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人藤村合同特許事務所(FUJIMURA PATENT BUREAU, P.C.); 〒1040061 東
- (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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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.
- (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, 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 (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

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR FORMING INSULATING FILM

(54) 発明の名称: 絶縁膜形成方法

[図1]



- (a) APPLICATION STEP
- (b) DRYING STEP
- (c) HEATING STEP
- (d) ULTRAVIOLET RAY IRRADIATION STEP
- 24 CONTROL UNIT
- 25 OXYGEN SUPPLY UNIT

(57) Abstract: This method for forming an insulating film comprises an application step for applying a catalyst-containing insulating material solution to the surface of a substrate, a heating step that, after the application step, implements heat treatment of the substrate, and an ultraviolet ray irradiation step that, after the heating step, implements further heat treatment of the substrate and also irradiates the surface of the substrate with ultraviolet rays and forms an insulating film on the substrate.

(57) 要約: 触媒含有絶縁材溶液を基板の表面に塗布する塗布工程と、塗布工程後、基板に対して加熱処理を施す加熱工程と、加熱工程後、基板に対して更に加熱処理を施すと共に紫外線を基板の表面に照射して基板上に絶縁膜を形成する紫外線照射工程と、を含む絶縁膜形成方法。

WO 2012/160624 A1

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:

— 國際調查報告 (條約第 21 條(3))

明 細 書

発明の名称：絶縁膜形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、半導体装置において基板上に絶縁膜を形成する絶縁膜形成方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、トランジスタの製造において、大面積でかつ、低コスト化の観点から、塗布法でトランジスタを作る研究が盛んに行われており、特に塗布法で作製された有機トランジスタが報告されている。

[0003] 塗布法で作製されているゲート絶縁膜としては、ポリビニルフェノールといったポリマー絶縁膜が良く知られているが、絶縁特性や耐久性が十分でないなどの課題がある。

[0004] 一方、シリコンのトランジスタでゲート絶縁膜として用いられている、 SiO_2 は非常に安定であり、信頼性が高いことが知られている。

[0005] このようなことから、 SiO_2 を塗布法で成膜しようとする試みがなされている。例としては、ポリシラザンやポリシロキサンを加熱する方法が知られている。また、ポリシラザンを酸素存在下で、UV（紫外線）を照射し、 SiO_2 に転化する方法も報告されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2010-263103号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、ポリシラザンやポリシロキサンを加熱して SiO_2 に転化する方法では、 $400\sim 500^\circ\text{C}$ の高温で処理しなければならず、また、低温化の手段として、触媒を添加したものをを用いても、 300°C 程度の加熱が必要であり、有機トランジスタの特徴を最大限に生かすことができるプラ

ック基板への応用が困難である。

[0008] 一方、酸素存在下における紫外線照射については、膜厚が50nm程度の薄膜であればSiO₂への完全転化は可能であるが、100nm以上の膜厚になると難しい。トランジスタのゲート絶縁膜に使用するためには、電極のカバレッジを考慮すると、150～200nm程度の膜厚は必要である。例として特許文献1では紫外線照射によるSiO₂への光転化は200℃程度で行われるが、実際には表面から20nm程度しか、SiO₂に転化されておらず、膜が厚くなるに従って膜中の酸素含有量が少なく（180nmで26.3at%）、そのため膜厚が厚くなるに従って絶縁特性、特に絶縁耐圧に低下していくという問題があった。

[0009] そこで、本発明が解決しようとする課題は、上記の欠点が一例として挙げられ、加熱処理時の低温化を図りかつ良好な絶縁特性を有する絶縁膜を基板上に形成することができる半導体装置の絶縁膜形成方法を提供することが本発明の目的である。

課題を解決するための手段

[0010] 請求項1に係る発明の半導体装置の絶縁膜形成方法は、触媒含有絶縁材溶液を基板の表面に塗布する塗布工程と、前記塗布工程後、前記基板に対して加熱処理を施す加熱工程と、前記加熱工程後、前記基板に対して更に加熱処理を施すと共に紫外線を前記基板の表面に照射して前記基板上に絶縁膜を形成する紫外線照射工程と、を含むことを特徴としている。

発明を実施するための最良の形態

[0011] 請求項1に係る発明の絶縁膜形成方法によれば、塗布工程にて触媒含有絶縁材溶液を基板に対して塗布した後、加熱処理にて基板に対して加熱処理を施し、その後、紫外線照射工程にて基板に対して更に加熱処理を施すと共に紫外線を基板に照射して基板上に絶縁膜を形成するので、加熱工程及び紫外線照射工程各々の加熱処理の温度を従来より低くすることができ、また、例えば、100nm以上の膜厚に形成された絶縁膜の絶縁特性を向上させることができる。

図面の簡単な説明

- [0012] [図1]本発明の実施例として絶縁膜形成方法の各工程を示す図である。
- [図2]絶縁膜形成方法が加熱工程のみの場合、紫外線照射工程のみの場合、加熱工程+紫外線照射工程の場合各々における絶縁膜の絶縁特性として絶縁耐圧及び比抵抗の実測例を示す図である。
- [図3]紫外線照射工程のみで形成された絶縁膜及び加熱工程+紫外線照射工程で形成された絶縁膜をXPSで分析した結果を示す図である。

発明を実施するための形態

[0013]

実施例

[0014] 以下、本発明の実施例を図面を参照しつつ詳細に説明する。

[0015] 図1は本発明の絶縁膜形成方法を示している。図1の絶縁膜形成方法はSiO₂膜を形成する方法である。絶縁膜形成方法は図1(a)~(d)に示すように(a)塗布工程、(b)乾燥工程、(c)加熱工程、及び(d)紫外線照射工程を有する。

(a)塗布工程

まず、基板11が回転台12上に配置される。基板11はガラス基板又はプラスチック基板(フレキシブル基板を含む)からなる。基板11は回転台12が図示しない回転駆動手段により回転駆動されることにより例えば、図1(a)に符号Aで示す矢印方向に回転され、スピンコート法によりPd系触媒入りポリシラザン溶液13(触媒含有絶縁材溶液)がその基板11の表面に塗布される。ポリシラザン溶液13は回転する基板11の上方に位置するシリンジ14から滴下され、それにより基板11の表面に塗布される。ポリシラザン溶液13を用いた理由は転化反応性が高く、加熱処理の温度を低下させることができるためである。

(b)乾燥工程

塗布工程の終了後、表面にポリシラザン溶液13が塗布された基板11は加熱源(発熱体)のホットプレート16上に載置される。ホットプレート1

6は基板11の裏面に接触してポリシラザン溶液13を含む基板11を大気中で加熱する。この乾燥工程における処理条件は温度50℃で10分間の加熱による乾燥である。この条件でホットプレート16を制御することにより実行される。この乾燥工程によりポリシラザン溶液13の溶媒が取り除かれて乾燥膜が形成される。このように乾燥工程を含むことにより絶縁膜中に気泡が発生することを防止することができる。

(c) 加熱工程

乾燥工程後のポリシラザン溶液13の乾燥膜17が基板11と共に更に大気中でホットプレート16上において加熱処理される。加熱工程における処理条件は温度150℃にて30分間の加熱である。この加熱条件でホットプレート16を制御することにより実行される。

(d) 紫外線照射工程

加熱工程後の乾燥膜17への紫外線照射は照射室21内で実行される。照射室21においてはホットプレート22が備えられ、そのホットプレート22上に乾燥膜17を有する基板11が載置される。乾燥膜17の上方には光源としてエキシマランプを用いた紫外線照射部23が設けられている。紫外線照射部23は照射室21の外部に配置された制御部24によって制御される。また、照射室21に酸素を供給する酸素供給部25が備えられている。

[0016] 乾燥膜17は照射室21内において酸素存在下でホットプレート22によって加熱処理される。また、紫外線照射部23から紫外線23aが乾燥膜17に照射される。この工程の処理条件は温度150℃で加熱の状態での紫外線照射である。

[0017] このように、本発明の絶縁膜形成方法においては、上記の(a)塗布工程、(b)乾燥工程、(c)加熱工程、及び(d)紫外線照射工程を実行することにより、基板11上のポリシラザン溶液13をSiO₂の絶縁膜に転化することができる。(b)乾燥工程、(c)加熱工程、及び(d)紫外線照射工程各々の最高加熱温度は150℃であるので、基板11としてプラスチック基板を用いることが可能となる。また、形成された絶縁膜中の酸素含有量が後述するように40%程

度となるので、良好な絶縁特性を得ることができる。

[0018] 図2は、絶縁膜形成方法が加熱工程のみの場合、紫外線照射工程のみの場合、加熱工程+紫外線照射工程の場合各々における絶縁膜の絶縁特性として絶縁耐圧及び比抵抗の実測例を示している。なお、膜厚は200nmで各工程での加熱温度は150℃である。この絶縁特性から分かるように、加熱工程+紫外線照射工程の場合には、工程合計の処理時間は2時間30分でありながら、3時間の加熱工程のみの場合、或いは同じ3時間の紫外線照射工程のみの場合と比較して、絶縁耐圧及び比抵抗が各々6.1MV/cm及び $1.3 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ となっており、良好な結果が得られている。

[0019] 図3(a)は紫外線照射工程のみで形成された絶縁膜をX線光電子分光分析法(XPS)で分析した結果を示し、図3(b)は加熱工程+紫外線照射工程で形成されたXPSで分析した結果を示している。この図3(a), (b)から紫外線照射工程のみで形成された絶縁膜内部の酸素(O)含有率は20%程度であり、加熱工程+紫外線照射工程で形成された絶縁膜内部の酸素(O)含有率は40%程度であることが分かる。すなわち、本発明の絶縁膜形成方法の加熱工程+紫外線照射工程で形成された絶縁膜は紫外線照射工程のみの絶縁膜と比較して、絶縁膜中に酸素(O)が多く取り込まれており、緻密な膜ができる。よって、本発明の絶縁膜形成方法を用いた絶縁膜は、例えば、100nm以上の膜厚に形成する場合に、紫外線照射工程のみで形成された絶縁膜と比較して絶縁特性が良好となる。

[0020] 上記の加熱工程及び乾燥工程においては、発熱体としてのホットプレート16により基板11がその裏面から直接加熱されるので、加熱チャンバーを使用して基板を閉塞空間に配置しなくても基板に対して十分な熱量を付加することができる。また、上記した実施例においては乾燥工程と加熱工程とを区別しているが、乾燥工程は加熱工程に含まれても良い。

[0021] なお、上記した実施例においては、各工程の処理条件は一例であり、本発明の絶縁膜形成方法はこれに限定されない。また、本発明では溶液としては上記したポリシラザンに限らず、シロキサン等の他の溶液を用いることがで

きる。

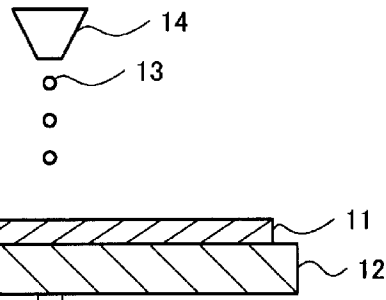
[0022] また、上記した実施例では基板上に絶縁膜を直接形成する方法を示したが、フレキシブル基板等の基板上にゲート電極を形成した後、そのゲート電極を覆うように基板上に絶縁膜をゲート絶縁膜として形成するために本発明を適用することができる。更に、上記したように、低温で絶縁膜を形成することができ、かつ絶縁特性が良い緻密な膜を形成することができるので、フレキシブル基板用のバリア膜（防湿膜）としても応用可能である。

請求の範囲

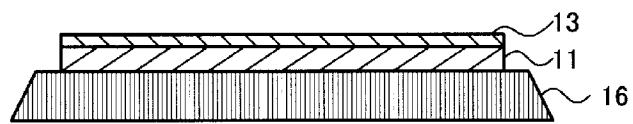
- [請求項1] 触媒含有絶縁材溶液を基板の表面に塗布する塗布工程と、
前記塗布工程後、前記基板に対して加熱処理を施す加熱工程と、
前記加熱工程後、前記基板に対して更に加熱処理を施すと共に紫外線を前記基板の表面に照射して前記基板上に絶縁膜を形成する紫外線照射工程と、を含むことを特徴とする半導体装置の絶縁膜形成方法。
- [請求項2] 前記加熱工程の前に、前記加熱工程の加熱温度より低い温度で、前記基板に対して加熱処理する乾燥工程を更に含むことを特徴とする請求項1記載の絶縁膜形成方法。
- [請求項3] 前記絶縁材溶液は、ポリシラザンであることを特徴とする請求項1又は2記載の絶縁膜形成方法。
- [請求項4] 前記加熱工程の加熱時間は、前記紫外線照射工程の照射時間より短いことを特徴とする請求項1又は2記載の絶縁膜形成方法。
- [請求項5] 前記加熱工程及び前記乾燥工程は前記基板の裏面から加熱することを特徴とする請求項2記載の絶縁膜形成方法。
- [請求項6] 前記加熱工程及び前記乾燥工程は前記基板の裏面に発熱体を接触せしめる工程を含むことを特徴とする請求項5記載の絶縁膜形成方法。

[図1]

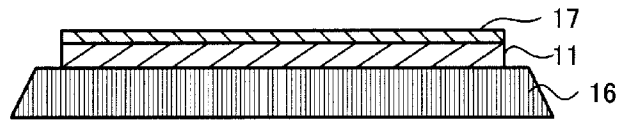
(a) 塗布工程



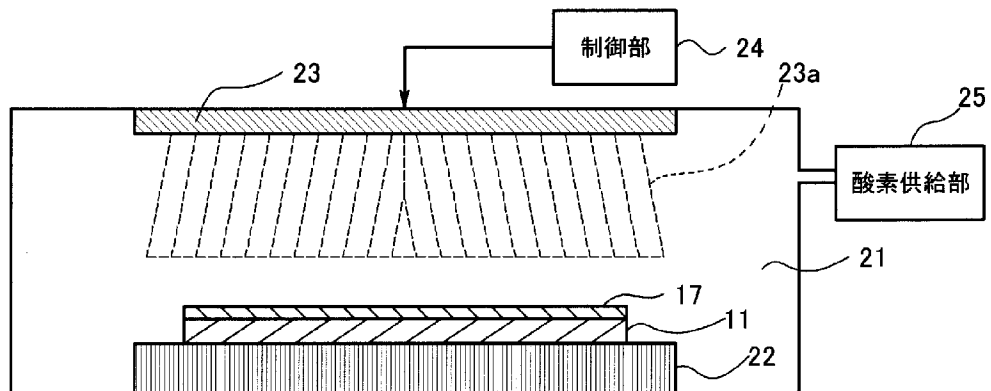
(b) 乾燥工程



(c) 加熱工程



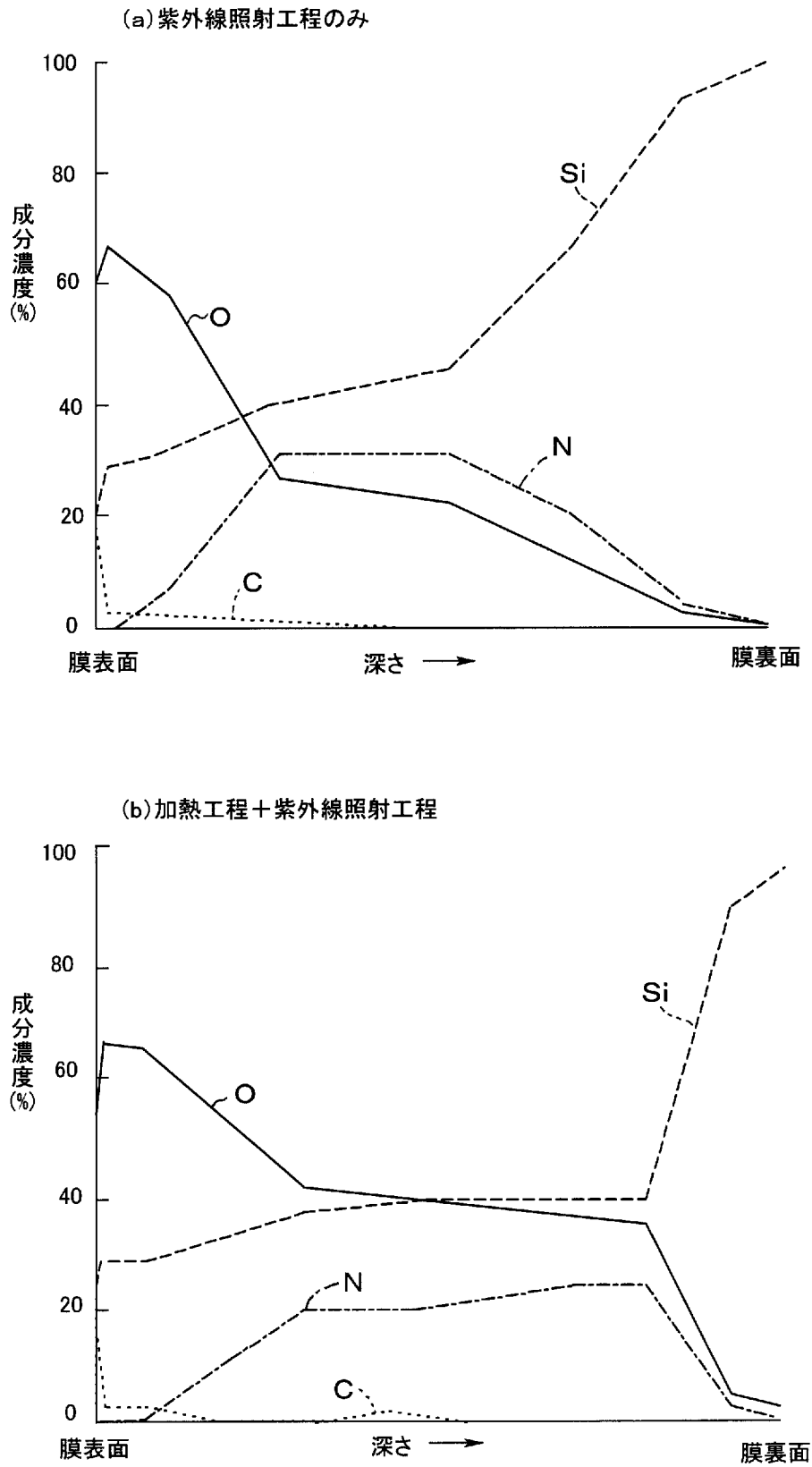
(d) 紫外線照射工程



[図2]

処理工程	膜厚(nm)	処理条件	絶縁耐圧(MV/cm) 電流密度 $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ のとき	比抵抗($\Omega\cdot\text{cm}$) 電圧1MVのとき
加熱工程のみ	200	加熱 150°C, 3.0時間	1.3	1.7×10^{12}
紫外線照射工程のみ	200	紫外線照射 150°C, 3.0時間	4.1	4.5×10^{14}
加熱工程+ 紫外線照射工程	200	(加熱工程) 加熱 150°C, 30分 (紫外線照射工程) 紫外線照射 150°C, 2.0時間	6.1	1.3×10^{15}

[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/061656

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/316(2006.01)i, H01L21/336(2006.01)i, H01L29/786(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)

H01L21/316, H01L21/336, H01L29/786

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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 Y	JP 2011-009619 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 13 January 2011 (13.01.2011), paragraphs [0037] to [0192]; fig. 2 (Family: none)	1-3 4-6
Y	WO 2011/007543 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 20 January 2011 (20.01.2011), paragraphs [0068] to [0269]; fig. 1 (Family: none)	4
Y	JP 2002-072504 A (Clariant (Japan) Kabushiki Kaisha), 12 March 2002 (12.03.2002), paragraphs [0043] to [0053] & US 2003/0113657 A1 & EP 1239332 A1 & WO 2002/019037 A1	5, 6

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
05 August, 2011 (05.08.11)

Date of mailing of the international search report
16 August, 2011 (16.08.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/061656

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-222691 A (TDK Corp.), 09 August 2002 (09.08.2002), paragraphs [0177] to [0258] & US 2002/0113241 A1 & WO 2002/009478 A1	5, 6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. H01L21/316(2006.01)i, H01L21/336(2006.01)i, H01L29/786(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. H01L21/316, H01L21/336, H01L29/786

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 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2011年
 日本国実用新案登録公報 1996-2011年
 日本国登録実用新案公報 1994-2011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 2011-009619 A (コニカミノルタホールディングス株式会社)	1-3
Y	2011.01.13, 段落【0037】 - 【0192】, 図2 (ファミリーなし)	4-6
Y	WO 2011/007543 A1 (三井化学株式会社) 2011.01.20, 段落 [0068]-[0269], 図1 (ファミリーなし)	4
Y	JP 2002-072504 A (クラリアント ジャパン 株式会社) 2002.03.12, 段落【0043】 - 【0053】 & US 2003/0113657 A1 & EP 1239332 A1 & WO 2002/019037 A1	5, 6
Y	JP 2002-222691 A (ティーディーケイ株式会社) 2002.08.09, 段落 【0177】 - 【0258】 & US 2002/0113241 A1 & WO 2002/009478 A1	5, 6

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。

<p>* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な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</p>	<p>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</p>
--	---

国際調査を完了した日 05.08.2011	国際調査報告の発送日 16.08.2011
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) 宮本 靖史 電話番号 03-3581-1101 内線 3471

4 R 3760