(19) **日本国特許庁(JP)**　　(12) **特　許　公　報(B2)**　　(11) 特許番号
特許第6202798号
(P6202798)

(45) 発行日　**平成29年9月27日(2017.9.27)**　　(24) 登録日　平成29年9月8日 (2017.9.8)

(51) Int.Cl.		F I		
H01L 21/316	***(2006.01)***	H01L	21/316	X
C23C 16/40	***(2006.01)***	C23C	16/40	
H01L 21/225	***(2006.01)***	H01L	21/225	Q
H01L 21/283	***(2006.01)***	H01L	21/283	C
H01L 29/49	***(2006.01)***	H01L	29/58	G

請求項の数 22　外国語出願　（全 24 頁）　最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2012-225541 (P2012-225541)
(22) 出願日	平成24年10月10日 (2012.10.10)
(65) 公開番号	特開2013-84959 (P2013-84959A)
(43) 公開日	平成25年5月9日 (2013.5.9)
審査請求日	平成27年10月13日 (2015.10.13)
(31) 優先権主張番号	61/546,500
(32) 優先日	平成23年10月12日 (2011.10.12)
(33) 優先権主張国	米国 (US)
(31) 優先権主張番号	61/597,373
(32) 優先日	平成24年2月10日 (2012.2.10)
(33) 優先権主張国	米国 (US)

前置審査

(73) 特許権者　501380070
エーエスエム　インターナショナル　エヌ．ヴェー．
ＡＳＭ　ＩＮＴＥＲＮＡＴＩＯＮＡＬ　Ｎ．Ｖ．
オランダ国　１３２２　エーピー　アルメール　ヴェルステルケルシュトラート　８
(74) 代理人　100118256
弁理士　小野寺　隆
(72) 発明者　マテロ　ライジャ
フィンランド国　エフアイ　００５６０　ヘルシンキ　ヴァイノ　アウエリン　カツ　１２エイ

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】酸化アンチモン膜の原子層堆積

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

酸化アンチモン薄膜を堆積するための原子層堆積プロセスであって、反応チャンバーの中で、堆積温度で、基板をアンチモン前駆体および酸素ソースと、交互にかつ逐次的に接触させることを含み、前記アンチモン前駆体は、ハロゲン化アンチモンおよびアンチモンアルコキシドから選択され、前記堆積温度は約５００℃以下であり、前記酸化アンチモン薄膜はＨＦ中でのエッチングに耐えるものであって、１％　ＨＦ中において１分後に明確なエッチングを示さない、プロセス。

【請求項２】

前記アンチモン前駆体はＳｂＣｌ$_3$である、請求項１に記載のプロセス。

【請求項３】

前記アンチモン前駆体はＳｂ（ＯＥｔ）$_3$である、請求項１に記載のプロセス。

【請求項４】

前記酸素ソースは、水、酸素、過酸化水素、過酸化水素の水溶液、オゾン、原子状酸素、窒素酸化物、過酸（－－Ｏ－－Ｏ－－Ｈ）、アルコール、酸素含有ラジカルおよびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項１に記載のプロセス。

【請求項５】

前記酸素ソースは酸素プラズマを含む、請求項１に記載のプロセス。

【請求項６】

前記酸素ソースは水ではない、請求項１に記載のプロセス。

【請求項７】

前記基板を第３の反応物質と接触させることをさらに含み、前記第３の反応物質は水である、請求項６に記載のプロセス。

【請求項８】

前記酸化アンチモンは式SbO_x（式中、ｘは約１～約３である）を有する、請求項１に記載のプロセス。

【請求項９】

前記反応チャンバーはバッチ反応器の一部である、請求項１に記載のプロセス。

【請求項１０】

前記反応チャンバーはシングルウェーハ反応器の一部である、請求項１に記載のプロセス。

【請求項１１】

前記酸化アンチモンに異なる金属または金属酸化物をドーピングすることをさらに含む、請求項１に記載のプロセス。

【請求項１２】

前記薄膜は、半導体加工における犠牲層としての役割を果たす、請求項１に記載のプロセス。

【請求項１３】

前記薄膜は、レジストの上に堆積される、請求項１２に記載のプロセス。

【請求項１４】

酸化アンチモン薄膜を堆積するための原子層堆積プロセスであって、反応チャンバーの中で、堆積温度で、基板をアンチモン前駆体および酸素ソースと、交互にかつ逐次的に接触させることを含み、前記アンチモン前駆体は、式SbR_xA_{3-x}（式中、ｘは１～３であり、Ｒは、独立して選択される、直鎖状、分枝状、もしくは環状の、飽和もしくは不飽和の、Ｃ１－Ｃ１２のアルキルまたはアルケニル基であり、Ａは、アルキルアミン、ハライド、アミン、シリルまたはアルキルを含むリガンドである）を有し、前記堆積温度は５００℃以下であり、前記酸化アンチモン薄膜はＨＦ中でのエッチングに耐えるものであって、１％　ＨＦ中において１分後に明確なエッチングを示さない、プロセス。

【請求項１５】

原子層堆積によって酸化アンチモン層を堆積する方法であって、

バッチ反応器の中で、基板を、式SbR_xA_{3-x}（式中、ｘは１～３であり、Ｒは、独立して選択される、直鎖状、分枝状、もしくは環状の、飽和もしくは不飽和の、Ｃ１－Ｃ１２のアルキルまたはアルケニル基であり、Ａは、アルキルアミン、ハライド、アミン、シリルまたはアルキルを含むリガンドである）を有するアンチモン前駆体と接触させることと、

過剰のアンチモン前駆体を除去することと、

前記基板をオゾンと接触させることと、

過剰のオゾンを除去することと

を含む、方法。

【請求項１６】

反応空間の中で半導体基板上に構造体を形成する方法であって、

第１の物質を含む第１の層を前記基板上に堆積することと、

酸化アンチモンの第２の層を、原子層堆積プロセスによって前記基板上に堆積することであって、前記原子層堆積プロセスは、前記基板をアンチモン前駆体および酸素ソースと交互にかつ逐次的に接触させることを含む、ことと、

前記第１の層および第２の層を同時にエッチャントにさらすことで、前記第１の層または第２の層のうち一方を、他方に対して選択的にエッチングすることと

を含み、

前記アンチモン前駆体は、式SbR_xA_{3-x}（式中、ｘは１～３であり、Ｒは、独立して選択される、直鎖状、分枝状、もしくは環状の、飽和もしくは不飽和の、Ｃ１－Ｃ１

２のアルキルまたはアルケニル基であり、Ａは、アルキルアミン、ハライド、アミン、シリルまたはアルキルを含むリガンドである）を有する、方法。

【請求項１７】

酸化アンチモンの前記第２の層は、第１の物質を含む前記第１の層よりも選択的にエッチングされる、請求項１６に記載の方法。

【請求項１８】

第１の物質を含む前記第１の層は、酸化アンチモンの前記第２の層よりも選択的にエッチングされる、請求項１６に記載の方法。

【請求項１９】

酸化アンチモンを含む前記第２の層は犠牲層である、請求項１６に記載の方法。

【請求項２０】

酸化アンチモンを含む前記第２の層はエッチング停止層である、請求項１６に記載の方法。

【請求項２１】

酸化アンチモンを含む前記第２の層は、パターン形成されたレジスト層の上にわたって堆積される、請求項１６に記載の方法。

【請求項２２】

前記酸素ソースは、水および酸素プラズマからなる群から選択される、請求項１６に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

関連出願の相互参照

本願は、２０１１年１０月１２日出願の米国仮出願第６１／５４６，５００号、および２０１２年２月１０日出願の米国仮出願第６１／５９７，３７３号に基づく優先権を主張する。これらの開示は、参照によりその全体を本願明細書に援用したものとする。

【０００２】

本願は、原子層堆積によるSb_2O_3膜の堆積に関する。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【０００３】

酸化アンチモン薄膜を、原子層堆積（ＡＬＤ）によって堆積することができる。１つの態様では、酸化アンチモン薄膜は、アンチモンソースおよび酸素ソースの交互かつ逐次的なパルスから堆積される。

【０００４】

いくつかの実施形態では、当該アンチモンソースは、ハロゲン化アンチモン、アンチモンアルコキシドまたはアンチモンアルキルアミン化合物を含む。酸素ソースは、例えば、オゾンであってもよい。いくつかの実施形態では、この酸素ソースは、プラズマを含む。いくつかの実施形態では、酸素ソースは水ではない。

【０００５】

いくつかの実施形態では、酸化アンチモン薄膜が、アンチモンアルコキシドおよび酸素ソース（例えばオゾン）の交互かつ逐次的なパルスを含むＡＬＤサイクルを使用して堆積される。このアンチモンアルコキシドは、例えば、$Sb(OEt)_3$であってもよい。膜は、バッチ反応器またはシングルウェーハ反応器（ｓｉｎｇｌｅ−ｗａｆｅｒ　ｒｅａｃｔｏｒ）の中で堆積されてもよく、例えば、犠牲層としてまたはエッチング停止層（ｅｔｃｈ　ｓｔｏｐ　ｌａｙｅｒ）として使用されてもよい。

【０００６】

いくつかの実施形態では、酸化アンチモン薄膜が、アンチモンアルキルアミンおよび酸素ソース（例えばオゾン）の交互かつ逐次的なパルスを含むＡＬＤサイクルによって堆積される。この膜は、シングルウェーハ反応器またはバッチ反応器の中で堆積されてもよく

、例えば、犠牲層としてまたはエッチング停止層として使用されてもよい。

【０００７】

いくつかの実施形態では、水のパルスが、当該堆積プロセスに含まれてもよい。水が含まれるとき、当該酸素ソースは水ではない。

【０００８】

別の態様では、酸化アンチモン薄膜が、アンチモン前駆体および水の交互かつ逐次的なパルスを含むＡＬＤプロセスによって堆積される。いくつかの実施形態では、このアンチモン前駆体は、ハロゲン化アンチモン、アンチモンアルキルアミンまたはアンチモンアルコキシドである。

【０００９】

いくつかの実施形態では、当該ハロゲン化アンチモン反応物質は$SbCl_3$であってもよい。いくつかの実施形態では、アンチモンアルコキシド反応物質は$Sb(OEt)_3$であってもよい。いくつかの実施形態では、アンチモンアルキルアミン反応物質は$Sb(N(CH3_2)_2)_3$であってもよい。

【００１０】

いくつかの実施形態では、ＡＬＤによって堆積された酸化アンチモンの化学量論は、SbO_x（式中、ｘは約１～約３である）であってもよい。いくつかの実施形態では、この酸化アンチモンの化学量論は、Sb_2O_3、Sb_2O_5またはこれらの混合物であってもよい。いくつかの実施形態では、当該酸化アンチモンの化学量論はSb_2O_3である。他の実施形態では、当該酸化アンチモンの化学量論はSb_2O_5である。いくつかの実施形態では、当該酸化アンチモンの化学量論はSb_2O_3およびSb_2O_5の混合物である。他の実施形態では、当該酸化アンチモンは異なる化学量論を有する。

【００１１】

いくつかの実施形態では、当該ＡＬＤプロセスは熱的ＡＬＤプロセスである。いくつかの実施形態では、当該ＡＬＤプロセスはプラズマ支援（ｐｌａｓｍａ　ｅｎｈａｎｃｅｄ）ＡＬＤプロセス（ＰＥＡＬＤ）である。

【００１２】

いくつかの実施形態では、当該ＡＬＤプロセスは、バッチ反応器の中で実施される。いくつかの実施形態では、当該ＡＬＤプロセスは、シングルウェーハ反応器の中で実施される。

【００１３】

いくつかの実施形態では、当該酸化アンチモンは、異なる金属または金属酸化物などの別の物質でドーピングされてもよい。つまり、この異なる金属または金属酸化物の少なくとも１つの金属はアンチモンではない。例えば、当該酸化アンチモンは、酸化アルミニウム（Al_2O_3）でドーピングされてもよい。

【００１４】

いくつかの実施形態では、ＡＬＤによって堆積された酸化アンチモン膜は、固体状態ドーピング用途において、例えばＦｉｎＦｅｔの形成において使用される。例えば、酸化アンチモンは、シリコン上に堆積されてもよく、温度は、ドーパント（Ｓｂ）を下に存在するシリコンの中へと送り込むために使用することができる。シャープなドーパント（Ｓｂ）プロファイルが得られる可能性がある。なぜなら、その拡散係数は、Ｐの拡散係数よりも低い大きさであるからである。

【００１５】

いくつかの実施形態では、シリコン基板などの材料ドーピングする方法は、ＡＬＤによって直接上に酸化アンチモンを堆積することと、この材料を、下に存在する材料と接触させることと、アニールして、ドーパントを酸化アンチモン層から下に存在する材料へと送り込むこととを含む。

【００１６】

いくつかの実施形態では、ＡＬＤによって堆積された酸化アンチモン薄膜は、ＰＭＯＳにおけるｐ型キャップ層として使用されてもよい。例えば、酸化アンチモンの薄層を、Ａ

ＬＤによってゲート誘電体上に堆積して、これにより閾値電圧をｐ型に向かってシフトさせることができる。いくつかの実施形態では、Ｓｉ／SiO_2／HfO_2／SbO_x／ＴｉＮ構造が形成される。

【００１７】

いくつかの実施形態では、ＡＬＤによって堆積された酸化アンチモン薄膜は、ダブルパターニングまたはクアドラプルパターニング（ｑｕａｄｒｕｐｌｅ　ｐａｔｔｅｒｎｉｎｇ）のための犠牲層（例えばレジスト上に堆積される）として使用することができる。多重パターニングの方法は、ＡＬＤによって、基板上にあるパターン形成されたレジスト層にわたって、共形の（形状に一致した、ｃｏｎｆｏｒｍａｌ）酸化アンチモン層を堆積することと、この酸化アンチモン層をエッチングすることと、このレジストを除去することと、基板をエッチングすることとを含んでもよい。いくつかの実施形態では、ＡＬＤによって堆積された酸化アンチモン薄膜は、エッチング停止層として使用される。

【００１８】

いくつかの態様では、ＡＬＤによって堆積された酸化アンチモン薄膜は、半導体基板上に構造体を形成するために使用することができる。第１の物質を含む第１の層は、基板上に堆積される。酸化アンチモンの第２の層は、ＡＬＤによってその基板上に堆積される。当該ＡＬＤプロセスは、基板を、アンチモン前駆体および酸素前駆体と交互にかつ逐次的に接触させることを含んでもよい。この第１の層または第２の層は、その後でエッチングされる。いくつかの実施形態では、第１の物質を含む第１の層は、第２の酸化アンチモン層よりも選択的にエッチングされる。他の実施形態では、第２の酸化アンチモン層は第１の層よりも選択的にエッチングされる。この第１の層は、例えば、SiO_2またはAl_2O_3を含んでもよい。この第２の酸化アンチモン膜を堆積するためのＡＬＤプロセスは、いくつかの実施形態では、バッチ反応器の中で実施されてもよい。

【００１９】

本発明は、実施形態のうちのいくつかについての詳細な説明から、および添付の図面から、よりよく理解されるであろう。これらは、本発明を説明することが意図されているが、本発明を限定することは意図されていない。

【図面の簡単な説明】

【００２０】

【図１】図１Ａおよび図１Ｂは、構造化されたフォトレジスト上に堆積されたSb_2O_3層を示す。

【図２Ａ】$Sb(OEt)_3$およびO_3から堆積されたSb_2O_3膜の成長速度を、温度の関数として示す。

【図２Ｂ】分光エリプソメーターを使用して２１点から測定された、$Sb(OEt)_3$およびO_3から堆積されたSb_2O_3膜の膜不均一性を、温度の関数として示す。

【図２Ｃ】同様に$Sb(OEt)_3$およびO_3から堆積されたSb_2O_3膜の膜不均一性を、温度の関数として示す。

【図３】１００℃で堆積された２５ｎｍのSb_2O_3膜のＡＦＭイメージを示す。

【図４Ａ】$SbCl_3$およびO_3から堆積されたSb_2O_3膜の成長速度を、温度の関数として示す。

【図４Ｂ】$SbCl_3$およびO_3から堆積されたSb_2O_3膜の膜不均一性を、温度の関数として示す。測定は、分光エリプソメーターを使用して２１点で行った。

【図５】SbO_xの成長速度を、$Sb(N(CH_3)_2)_3$パルス時間の関数として図示する。

【図６】$Sb(N(CH_3)_2)_3+O_3$から１００℃で堆積されたSbO_xの厚さプロファイル（ｎｍ）を示す。

【図７】$Sb(OEt)_3$およびO_3からのSbO_xの成長速度を、反応器に注入された推定O_3投入量の関数として図示する。

【図８】実施例６に記載される条件を使用して堆積されたSbO_x膜の厚さ不均一性地図である。

【発明を実施するための形態】

【００２１】

酸化アンチモン膜（ＳｂＯ$_x$）は、アンチモン前駆体および酸素ソース反応物質を使用する原子層堆積プロセスによって堆積することができる。いくつかの実施形態では、アンチモン前駆体は、ハロゲン化アンチモン、アンチモンアルコキシドおよび／またはアンチモンアルキルアミンであってもよい。例えば、いくつかの実施形態では、Sb_2O_3膜は、$Sb(OC_2H_5)_3$およびO_3を使用するＡＬＤによって堆積することができる。いくつかの実施形態では、Sb_2O_3膜は、$SbCl_3$およびO_3を使用するＡＬＤによって堆積される。

【００２２】

ＡＬＤによって堆積された酸化アンチモンは、様々な場面で、例えば、ｐ型キャッピング層として、下に存在するシリコンをドーピングするためのドーパントソースとして固体状態ドーピング用途において、および複数のパターニング用途において、使用することができる。SiO_2と比べてエッチング特性に違いがあるので、この酸化アンチモンは犠牲層として使用することができる。

【００２３】

当該酸化アンチモン膜の厚さおよび組成は、所望の特徴を持つ膜を生成するように制御することができる。酸化アンチモンは、本願明細書中では、総称的に、ＳｂＯ$_x$と呼ばれる。しかしながら、正確な化学量論は変わる可能性がある。いくつかの実施形態では、ｘは約１～約３、または約１．２～約２．５であることができる。いくつかの実施形態では、当該酸化アンチモンの化学量論はSb_2O_3である。他の実施形態では、当該酸化アンチモンの化学量論はSb_2O_5である。いくつかの実施形態では、当該酸化アンチモンの化学量論はSb_2O_3およびSb_2O_5の混合物である。いくつかの実施形態では、当該酸化アンチモンは異なる化学量論を有する。

【００２４】

ＡＬＤ型プロセスは、前駆体化学物質の制御された自己制御的な表面反応に基づく。基板をそれらの前駆体と交互にかつ逐次的に接触させることにより、気相反応は回避される。蒸気相反応物質は、例えば、反応物質パルス間に過剰の反応物質および／または反応物質副生成物を反応チャンバーから除去することにより、反応チャンバーの中で互いから分離される。

【００２５】

本願明細書中に提示される方法は、基板表面上での酸化アンチモン膜の堆積を可能にする。ＡＬＤ型プロセスの特性および共形の薄膜を堆積する能力のため、表面構造的に困難な応用も可能である。いくつかの実施形態によれば、原子層堆積（ＡＬＤ）型プロセスは、集積回路ワークピースなどの基板上に酸化アンチモン膜を形成するために使用される。

【００２６】

基板またはワークピースは、反応チャンバーの中に置かれ、交互に繰り返される表面反応にかけられる。特に、いくつかの実施形態では、薄膜は、自己制御的なＡＬＤサイクルの繰り返しによって形成される。好ましくは、各ＡＬＤサイクルは、少なくとも２つの別個の相（フェーズ）を含む。第１の相では、１つの反応物質が基板表面上にわずかに約１単層を形成するであろう。この反応物質としては、アンチモンが挙げられる。本願明細書中で「アンチモン反応物質」または「アンチモン前駆体」とも呼ばれるこの反応物質は、例えば、ハロゲン化アンチモン、アンチモンアルコキシドまたはアンチモンアルキルアミドであってもよい。酸素を含む第２の反応物質（「酸素ソース」）が与えられ、吸着されたアンチモン前駆体と反応して、酸化アンチモンを形成する。この酸素ソースは、いくつかの実施形態では、プラズマを含んでもよい。例示的な酸素ソースとしては、水、オゾンおよび酸素プラズマが挙げられる。いくつかの実施形態では、例えば、酸化アンチモンの成長を増進するために第３の反応物質が含まれてもよい。いくつかの実施形態では、この第３の反応物質は水であってもよい。第１の相および第２の相ならびに第１の反応物質、第２の反応物質および第３の反応物質と呼ばれるが、ＡＬＤサイクルは、これらの反応物

質のうちのいずれの１つで始まってもよい。

【００２７】

いくつかの実施形態では、堆積が所望される基板、好ましくは半導体ワークピース、が反応器へと投入される。この反応器は、集積回路の形成における様々な異なるプロセスが実施されるクラスターツールの一部であってもよい。いくつかの実施形態では、フロー型反応器が利用される。いくつかの実施形態では、高容積の製造が可能なシングルウェーハＡＬＤ反応器が使用される。

【００２８】

他の実施形態では、複数の基板を含むバッチ反応器が使用される。バッチＡＬＤ反応器におけるいくつかの実施形態については、基板の数は、好ましくは１０～２００の範囲、より好ましくは５０～１５０の範囲、最も好ましくは１００～１３０の範囲にある。いくつかの実施形態では、バッチ反応器は、５０よりも多いウェーハ、１００よりも多いウェーハ、または１５０よりも多いウェーハとともに使用される。いくつかの実施形態では、加工の間にボート（ｂｏａｔ）が回転する縦型バッチ反応器、例えばエーエスエム・ヨーロッパ（ＡＳＭ　Ｅｕｒｏｐｅ　Ｂ．Ｖ．）（オランダ、アルメール（Ａｌｍｅｒｅ））製のＡ４１２（商標）反応器、が利用される。従って、いくつかの実施形態では、ウェーハは、加工の間に回転する。

【００２９】

ＡＬＤプロセスを増強するように特に設計されている例示的なシングルウェーハ反応器は、商標Ｐｕｌｓａｒ（登録商標）　２０００およびＰｕｌｓａｒ（登録商標）　３０００のもとでエーエスエム・アメリカ（ＡＳＭ　Ａｍｅｒｉｃａ，Ｉｎｃ．）（アリゾナ州、フェニックス）から市販されている。ＡＬＤプロセスを増強するように特に設計されている例示的なバッチＡＬＤ反応器は、商標Ａ４ＡＬＤ（商標）およびＡ４１２（商標）のもとでエーエスエム・ヨーロッパ（ＡＳＭ　Ｅｕｒｏｐｅ　Ｂ．Ｖ．）（オランダ、アルメール（Ａｌｍｅｒｅ））から市販されている。いくつかの実施形態では、エーエスエム・マイクロケミストリー（ＡＳＭ　Ｍｉｃｒｏｃｈｅｍｉｓｔｒｙ　Ｏｙ）（エスポー（Ｅｓｐｏｏ））によって供給されるＦ－４５０（商標）　ＡＬＤ反応器が使用される。使用することができるかまたは使用されるように改変することができる他の反応器は、当業者には明らかであろう。

【００３０】

いくつかの実施形態では、基板は３００ｍｍウェーハである。他の実施形態では、基板は４５０ｍｍウェーハである。これらの大きいウェーハは、シングルウェーハ反応器の中またはバッチ反応器の中で使用されてもよい。

【００３１】

いくつかの実施形態では、ＡＬＤによって堆積された酸化アンチモン膜についての最大のウェーハ内厚さ不均一性は、約１５％未満（１σ）、約１０％未満、約５％未満、または約３％未満である。バッチ反応器が使用されるいくつかの実施形態では、ウェーハ間均一性は３％未満（１σ）、２％未満、１％未満、さらには０．５％未満である。

【００３２】

上で簡潔に触れたように、本願明細書に開示されるＡＬＤプロセスは、三次元構造体の上での共形の堆積をも可能にする。いくつかの実施形態では、三次元構造体上の堆積されたSbO_x膜の段差被覆（ステップカバレッジ）は、５０％超、８０％超、９０％超またはさらには９５％超である。

【００３３】

いくつかの実施形態では、必要に応じて、ワークピースの露出した表面は、ＡＬＤプロセスの第１の相と反応するように終結することができる。いくつかの実施形態では、別々の終結工程は必要とはされない。

【００３４】

このあとより詳細に論じられるように、いくつかの実施形態では、１以上のSbO_x堆積サイクルがアンチモン前駆体の提供で始まり、そのあと、酸素ソースが続く。他の実施

形態では、堆積は、酸素ソースの提供で始まり、そのあと、アンチモン前駆体が続いてもよい。反応チャンバーは、典型的には、反応パルスと反応パルスとの間にパージされる。所望の厚さの膜が得られるまで、このサイクルは繰り返される。いくつかの実施形態では、ＡＬＤプロセス内の１以上のサイクルが、所望の組成を持つ膜を得るために変更される。

【００３５】

いくつかの実施形態では、アンチモン前駆体がまず与えられる。初期の表面終結の後、必要または所望に応じて、第１のアンチモン前駆体パルスがワークピースに供給される。いくつかの実施形態によれば、この第１の反応物質パルスは、キャリアガスフロー、および注目するワークピース表面と反応性である揮発性のアンチモン種（$\mathrm{SbCl_3}$または$\mathrm{Sb(OEt)_3}$など）を含む。従って、このアンチモン反応物質は、ワークピース表面上に吸着する。この第１の反応物質パルスはワークピース表面を自己飽和し、そのため、第１の反応物質パルスの過剰の構成成分のいずれも、このプロセスによって形成される分子層とさらに反応しない。

【００３６】

この第１のアンチモン反応物質パルスは、好ましくは、ガス状形態で供給される。このアンチモン反応物質ガスが、当該プロセス条件下で、露出した表面を飽和するのに十分な濃度でその種をワークピースへと輸送するために十分な蒸気圧を呈する場合に、その種は本記載の目的のための「揮発性」と考えられる。

【００３７】

このアンチモン反応物質は、所望の程度まで基板表面を飽和するのに十分な時間、パルス供与される。

【００３８】

分子層が基板表面上に吸着するのに十分な時間の後、次いで、過剰の第１の反応物質は反応空間から除去される（パージされる）。いくつかの実施形態では、第１の反応物質の流れは止められ、同時に、過剰の反応物質および（存在する場合）反応物質副生成物を反応空間から拡散またはパージするのに十分な時間、キャリアガスまたはパージガスが流し続けられる。アンチモン反応物質の提供および除去は、ＡＬＤサイクルのアンチモン相と呼ぶことができる。

【００３９】

酸素ソース（第２の反応物質）は、基板表面と接触して、吸着されたアンチモン前駆体と反応して、酸化アンチモン層を形成するように反応空間の中へとパルス供与される。この酸素ソースは、例えば、オゾン、水または酸素ラジカルを含んでもよい。酸素ソース濃度およびパルス供与時間も、特定の状況に基づいて決定することができる。いくつかの実施形態では、酸素ソース濃度は約１０～約４００$\mathrm{g/m^3}$（ＮＴＰ）、または約６０～約３００$\mathrm{g/m^3}$であってもよい。チャンバーへの酸素ソースの流量は、例えば、約１００～約１０００$\mathrm{cm^3}$／分（ＮＴＰ）、または約２００～８００$\mathrm{cm^3}$／分であってもよい。

【００４０】

完全に飽和し分子層を酸素パルスと反応させるのに十分な時間の後、あらゆる過剰の第２の、酸素反応物質は反応空間から除去される。第１の反応物質の除去の場合のように、この工程は、過剰の反応性化学種および揮発性の反応副生成物が反応空間からパージされるのに十分な時間、パージガスを流すことを含んでもよい。合わせて、酸素反応物質の提供および除去は、プロセスの中の第２の相を表し、酸素相と考えることもできる。

【００４１】

これらのアンチモン相および酸化相は一緒に、１つのＡＬＤサイクルを表し、これが繰り返されて、所望の厚さの酸化アンチモン薄膜が形成される。

【００４２】

後で論じるように、いくつかの実施形態では、水（または別の反応物質）が基板にパルス供与される第３の相が含まれてもよい。水の蒸気相パルスが反応空間に与えられ、反応

し、次いで、例えば、不活性ガスとともにパージすることにより反応空間から除去される。いくつかの実施形態では、この水相は、アンチモン相の後でかつ酸化相の前に与えられる。他の実施形態では、水相は、酸化相の後でかつ次のアンチモン相の後に与えられる。水が使用されるとき、酸化相は、水以外の酸素ソースを利用する。

【００４３】

このアンチモン反応物質および酸素ソースについての正確なパルス供与時間は、特定の状況に基づいて決定することができる。いくつかの実施形態では、アンチモン反応物質および／または酸素ソースについてのパルス時間は、約０．０５～１８０秒、０．１～５０秒、１～１０秒または約２秒である。反応器のタイプ、基板のタイプおよびその表面積に応じて、アンチモン反応物質および酸素前駆体についてのパルス供与時間は、１８０秒よりもさらに長くてもよい。いくつかの実施形態では、パルス供与時間は、数分間の程度であってもよい。最適のパルス供与時間は、特定の状況に基づいて当業者が容易に決定することができる。

【００４４】

典型的なパージ時間は、約０．０５～２０秒、例えば約１～１０、またはさらには約１～２秒である。しかしながら、必要に応じて、例えば、極めて高いアスペクト比の構造体または複雑な表面形態を持つ他の構造体にわたって層を堆積することが必要とされるときなどには、他のパージ時間を利用することができる。

【００４５】

バッチ反応器を使用するいくつかの実施形態では、アンチモン反応物質のパルス時間は、約１～約６０秒であり、このアンチモン反応物質は約５～約６００秒間パージされ、酸素ソースは約１～約６０秒間パルス供与され、この酸素ソースは、約５～約６００秒間パージすることにより除去される。

【００４６】

本願明細書中でＡＬＤサイクルは、たいてい、アンチモン相で始まると言及されるが、他の実施形態では、このサイクルは酸素相で始まってもよいということが企図される。当業者は、第１の反応物質相は、一般に、以前のサイクルの中の最後の相によって残された終結物（存在する場合）と反応するということを認識するであろう。従って、酸素相が第１のＡＬＤサイクルの中の第１の相である場合には、反応物質が基板表面上に事前に吸着されていないか、または反応空間の中に存在しない可能性がある一方で、その後のサイクルでは、酸素相はアンチモン相に効果的に続くであろう。

【００４７】

いくつかの実施形態では、アンチモン相は、ハロゲン化アンチモン、例えばSbCl_3、アンチモンアルキルアミンまたはアンチモンアルコキシド、例えば$\mathrm{Sb(OEt)}_3$のパルスを提供することを含む。過剰のアンチモン前駆体は除去され、その前駆体は、酸素ソース（例えばオゾンまたは水）のパルスと接触され、酸化アンチモンの層を形成する。

【００４８】

上で触れたように、各ＡＬＤサイクルの各パルスまたは相は、典型的には、自己制御的である。過剰の反応物質が各相において供給され、反応を受ける構造表面を飽和する。表面飽和によって、すべての利用可能な反応性部位の反応物質による占拠（例えば、物理的大きさまたは「立体障害」の制約を受ける）が確実になり、従って優れた段差被覆が確実になる。しかしながら、いくつかの実施形態では、相のうちの１以上は自己制御的でないように、反応条件が操作されてもよい。

【００４９】

１つの実施形態によれば、酸化アンチモン薄膜は、複数の酸化アンチモン堆積サイクルを含むＡＬＤ型プロセスによって基板上に形成され、各堆積サイクルは、

アンチモン化合物が基板に吸着するように、基板を、気化したアンチモン化合物と接触させることと、

過剰のアンチモン化合物および反応副生成物（存在する場合）を除去することと、

この基板を酸素ソースと接触させ、これにより、吸着された　アンチモン化合物を酸化

アンチモンへと転化することと、

　過剰の未反応の酸素ソースおよび反応副生成物を除去することと

を含む。

【００５０】

　接触させる工程および除去する工程は、所望の厚さおよび組成の薄膜が得られるまで、繰り返される。

【００５１】

　上で論じたように、堆積プロセスは、典型的には、複数のＡＬＤ堆積サイクルを含む。いくつかの実施形態では、酸化アンチモンは、例えば、金属または金属酸化物、例えば酸化アルミニウムでドーピングされてもよい。従って、いくつかの実施形態では、酸化アンチモン堆積サイクルは、金属または金属酸化物堆積サイクルとの所望の比で提供されてもよい。金属または金属酸化物堆積サイクルに対する酸化アンチモン堆積サイクルの比は、ＡＬＤプロセスによって堆積された最終の酸化アンチモン膜の中のドーパント濃度を制御するように選択されてもよい。例えば、低ドーパント密度のためには、金属または他の金属酸化物堆積サイクルに対する酸化アンチモンサイクルの比は、１０：１の程度であってもよい。より高濃度のドーパントのためには、比は約１：１以上までの範囲であってもよい。

【００５２】

　加えて、ドーパントの密度は、堆積プロセスの間のドーパント堆積サイクルに対する酸化アンチモンサイクルの比を変えることにより、膜の厚さにわたって変化させることができる。

【００５３】

　堆積温度は、反応物質の熱分解温度未満、しかし、反応物質の凝縮を回避し所望の表面反応のための活性化エネルギーを与えるのに十分高いレベルに維持される。当然、任意の与えられたＡＬＤ反応についての適切な温度枠は、関与する表面終結物および反応物質種に依存するであろう。本発明では、温度は、好ましくは、約５００℃以下である。いくつかの実施形態では、堆積温度は約５０～約４００℃である。$\mathrm{SbCl_3}$については、堆積温度は、好ましくは、約３５℃以上、例えば約３５℃～約５００℃である。$\mathrm{Sb(OEt)_3}$については、堆積温度は、好ましくは、約室温以上、例えば約室温～約５００℃である。

【００５４】

　バッチ反応器が使用されるいくつかの実施形態では、堆積温度は、約２０℃～約５００℃、約１００℃～約４００℃、約１２０℃～約３００℃または約１５０℃～約２５０℃である。

【００５５】

　当該堆積プロセスは、広い範囲の圧力条件で実施することができるが、当該プロセスを減圧で運転することが好ましい。反応チャンバーの中の圧力は、典型的には、約０．０１～約５００ｍｂａｒまたはこれより上である。しかしながら、ある場合には、圧力は、当業者が容易に決定できるとおり、この範囲よりも高いかまたは低いであろう。いくつかの実施形態では、シングルウェーハ反応器の中の圧力は、約０．０１ｍｂａｒ～５０ｍｂａｒ、または約０．１ｍｂａｒ～１０ｍｂａｒに維持される。いくつかの実施形態では、バッチＡＬＤ反応器の中の圧力は、約１ｍＴｏｒｒ～５００ｍＴｏｒｒ（約０．１Ｐａ～約６５Ｐａ）、または約３０ｍＴｏｒｒ～２００ｍＴｏｒｒ（約４Ｐａ～約２７Ｐａ）に維持される。

【００５６】

　アンチモンソースの温度は、好ましくは、堆積温度または基板温度未満に設定される。これは、ソース化学物質の蒸気の分圧が基板温度における凝縮限界を超えると、薄膜の制御された一層ずつの成長が損なわれるという事実に基づく。例えば、$\mathrm{SbCl_3}$については、いくつかの実施形態では、ソース温度は約３５℃であり、一方、$\mathrm{Sb(OEt)_3}$については、いくつかの実施形態では、ソース温度はほぼ室温である。

【００５７】

いくつかの実施形態では、堆積された酸化アンチモン薄膜は、約８０％超、約９０％超、約９５％超の段差被覆または約１００％の段差被覆を有する。

【００５８】

一般に、ソース物質（例えば、アンチモンソース物質）は、十分な蒸気圧、基板温度における十分な熱安定性、およびＡＬＤによって堆積を行うための化合物の十分な反応性を提供するように選択されることが好ましい。「十分な蒸気圧」は、典型的には、気相にある十分なソース化学物質分子を基板表面に供給して、表面での自己飽和反応を所望の速度で可能にする。「十分な熱安定性」は、典型的には、ソース化学物質自体が、成長を妨げる凝縮性の相を表面上に形成しないか、または熱分解を通して有害なレベルの不純物を基板表面を残さないということを意味する。換言すれば、温度は、選択された反応物質の蒸気の凝縮限界よりも上で熱分解限界よりも下に保たれる。１つの目的は、基板上での分子の未制御の凝縮を回避することである。「十分な反応性」は、典型的には、商業的に許容できるスループット時間を可能にするのに十分短いパルスの中での自己飽和を生じる。さらなる選択基準としては、高純度での化学物質の入手可能性および化学物質の取り扱いの容易さが挙げられる。

【００５９】

いくつかの実施形態では、当該アンチモン反応物質はハロゲン化アンチモンを含む。例えば、このハロゲン化アンチモンは$SbCl_3$であってもよい。他の実施形態では、ハロゲン化アンチモンは$SbBr_3$、SbF_3またはSbI_3であってもよい。いくつかの実施形態では、ハロゲン化アンチモンは、少なくとも１つのハライドリガンドを含む。いくつかの実施形態では、ハロゲン化アンチモンはSbX_zA_{3-z}（式中、ｚは１～３であり、Ａは、アルキルアミンを含むリガンド、Ｘとは異なるハライド、またはアミン、シリル、アルコキシドまたはアルキル基である）である。

【００６０】

いくつかの実施形態では、このアンチモン反応物質は、アンチモンアルコキシドを含む。例えば、アンチモン反応物質は、$Sb(OEt)_3$を含んでもよい。いくつかの実施形態では、このアンチモン反応物質は、$Sb(OR)_3$（式中、Ｒは直鎖状、分枝状、もしくは環状の、飽和もしくは不飽和の、Ｃ１－Ｃ１２のアルキルまたはアルケニル基である）を含んでもよい。このアルキルまたはアルケニルは、ハロゲン、アミン、シリルなどの置換基で置換されていてもよい。いくつかの実施形態では、当該アンチモン反応物質は、$Sb(OR)_xA_{3-x}$（式中、ｘは１～３であり、Ｒは直鎖状もしくは分枝状の、環状もしくは直鎖状の、飽和もしくは不飽和の、Ｃ１－Ｃ１２のアルキルまたはアルケニル基である）を含んでもよい。このアルキルまたはアルケニルは、ハロゲン、アミン、シリルのような置換基で置換されていてもよい。Ａは、アルキルアミン、ハライド、アミン、シリルまたはアルキルを含むリガンドである。

【００６１】

酸化アンチモンは、上記のとおり、ハロゲン化アンチモンまたはアンチモンアルコキシドをアンチモンソースとして使用して堆積することができるのに対して、いくつかの実施形態では、アンチモンアルキルアミンおよびアンチモンアルキルなどの他のタイプのアンチモンソースを使用することができる。例えば、犠牲層としての役割を果たすための酸化アンチモン膜の堆積などの特定の応用例では、代替のアンチモンソースを使用することができる。この犠牲層は、例えば、ダブルパターニングまたはクアドラプルパターニングにおいて使用されてもよい。

【００６２】

いくつかの実施形態では、アンチモンアルキルアミンが使用される。このアンチモン反応物質は、例えば、$Sb(NR_2)_xA_{3-x}$（式中、ｘは１～３であり、Ｒは、直鎖状、分枝状もしくは環状の、飽和もしくは不飽和の、Ｃ１－Ｃ１２のアルキルまたはアルケニル基であることができる）を含んでもよい。いくつかの実施形態では、このアルキルまたはアルケニルは、ハロゲン、アミン、シリルなどの置換基で置換されていてもよい。Ａ

は、アルキルアミン、ハライド、アミン、シリルまたはアルキルを含むリガンドであることができる。この種の前駆体の具体例は、トリス（ジメチルアミン）アンチモン、Ｓｂ（ＮＭｅ$_2$）$_3$である。他の非限定的な例は、Ｃ２－Ｃ３類似体：Ｓｂ（ＮＥｔ$_2$）$_3$、Ｓｂ（ＮＰｒ$_2$）$_3$およびＳｂ（Ｎ^{i}Ｐｒ$_2$）$_3$である。Ｓｂ（ＮＲ$_2$）$_3$の中のＲは、直鎖状もしくは分枝状の、環状もしくは直鎖状の、飽和もしくは不飽和の、Ｃ１－Ｃ１２のアルキルまたはアルケニル基であることができる。このアルキルまたはアルケニルは、ハロゲン、アミン、シリルなどの置換基で置換されていてもよい。

【００６３】

使用することができる別のタイプのアンチモン化合物は、式ＳｂＲ$_x$Ａ$_{3-x}$（式中、ｘは１～３であり、Ｒは、直鎖状、分枝状、もしくは環状の、飽和もしくは不飽和の、Ｃ１－Ｃ１２のアルキルまたはアルケニル基であることができる）を有するアンチモンアルキルである。いくつかの実施形態では、このアルキルまたはアルケニルは、ハロゲン、アミン、シリルなどのような置換基で置換されていてもよい。Ａは、アルキルアミン、ハライド、アミン、シリルまたはアルキルを含むリガンドである。

【００６４】

上記のアンチモン化合物のうちのいくつかにおいては、アンチモンの酸化状態は＋ＩＩＩであるが、＋Ｖのような異なるアンチモンの酸化状態を有する、アルコキシド、ハライド、アルキルおよびアルキルアミンまたはそれらの混合物もしくは誘導体などの類似のアンチモン化合物を使用することができる。

【００６５】

いくつかの実施形態では、当該酸素ソース物質は、水、酸素、過酸化水素、過酸化水素の水溶液、オゾン、原子状酸素、窒素酸化物、過酸（－－Ｏ－－Ｏ－－Ｈ）、アルコール、酸素含有ラジカルおよびこれらの混合物からなる群から選択される。離れた場所でまたはその場で発生された酸素プラズマなどの他の酸素ソースも、用いることができる。

【００６６】

この酸素ソースは、酸素含有ガスパルスであってもよく、酸素および不活性ガス（窒素またはアルゴンなど）の混合物であることができる。いくつかの実施形態では、この酸素ソースは、分子状酸素含有ガスパルスであってもよい。いくつかの実施形態では、酸素－ソースガスの酸素含有量は約１０～２５％である。従って、酸素の１つのソースは空気であってもよい。いくつかの実施形態では、酸素ソースは分子状酸素である。いくつかの実施形態では、酸素ソースは、活性化されたまたは励起された酸素種を含む。

【００６７】

いくつかの実施形態では、当該酸素ソースはオゾンを含む。この酸素ソースは、純粋なオゾンまたはオゾン、分子状酸素、および別のガス、例えば不活性ガス（窒素またはアルゴンなど）の混合物であってもよい。オゾンは、オゾン発生装置によって生成することができ、そのオゾンは、最も好ましくは、何らかの種類の不活性ガス、例えば窒素を用いて、または酸素を用いて反応空間の中へと導入される。いくつかの実施形態では、オゾンは、約５体積％～約４０体積％、好ましくは約１５体積％～約２５体積％の濃度で与えられる。他の実施形態では、オゾンは、例えば、酸素含有ガスをアークに通して導くことにより、反応器内部で形成される。

【００６８】

他の実施形態では、酸素含有プラズマは、反応器の中で形成される。いくつかの実施形態では、このプラズマは、基板の上で、または基板のごく近傍で、その場で形成されてもよい。他の実施形態では、プラズマは、離れた場所のプラズマ発生装置の中で、反応チャンバーの上流で形成され、プラズマ生成物は、反応チャンバーへと導かれ、基板と接触される。当業者ならわかるとおり、離れた場所のプラズマの場合には、基板への経路は、基板に到達する前に、電気的に中性の種を最大にし、イオンの生存を最小にするように最適化することができる。

【００６９】

いくつかの実施形態では、水は酸素ソースとして使用されない。いくつかの実施形態で

は、水は酸素ソースとして使用される。他の実施形態では、水は、１以上のさらなる酸素ソースと組み合わせて使用される。この水は、このさらなる酸素ソースと一緒に、または別々に与えられてもよい。いくつかの実施形態では、水パルスは、第２の酸素ソース（例えばオゾン）のパルスの前に与えられる。他の実施形態では、水パルスは、第２の酸素ソース（例えばオゾン）のパルスの後に与えられる。反応チャンバーは、各パルスの間にパージされてもよい。

【００７０】

上で触れたように、いくつかの実施形態では、この酸化アンチモン膜は、例えば半導体をドーピングするための、下に存在する層のためのドーパントソースとして使用することができる。例えば、酸化アンチモンを、本願明細書に開示されるＡＬＤプロセスによって、別の層、例えばケイ素層、の上にわたって堆積することができ、下に存在するケイ素層へとドーパント（Ｓｂ）を送り込むために、アニーリングを実施することができる。ドーピングされる対象の半導体層は、例えば、ｆｉｎＦＥＴデバイスのフィン（ｆｉｎ）であってもよい。

【００７１】

いくつかの実施形態では、酸化アンチモン層がシリコン基板の上にわたって堆積され、シリコン基板の中へとドーパント（Ｓｂ）を送り込むためにアニールされる。

【００７２】

いくつかの実施形態では、酸化アンチモン層を、ｃ－Ｓｉ系太陽電池用の表面パッシベーション膜として使用することができる。

【００７３】

いくつかの実施形態では、酸化アンチモン層は、ＰＭＯＳにおけるｐ型キャッピング層としての役割を果たすことができる。例えば、薄い酸化アンチモン層を、ゲート誘電体の上に堆積することができる。従って、この酸化アンチモン層は、閾値電圧をｐ型に向かってシフトさせる役割を果たす可能性がある。いくつかの実施形態では、$\mathrm{Si/SiO_2/HfO_2/SbO_x/TiN}$を含む多層構造が堆積され、この場合、少なくとも$\mathrm{SbO_x}$層は、本願明細書に記載されるＡＬＤによって堆積される。

【００７４】

いくつかの実施形態では、酸化アンチモン薄膜は、複数のパターニング用途（例えば二重露光（ｄｏｕｂｌｅ　ｅｘｐｏｓｕｒｅ）、二重現像（ｄｏｕｂｌｅ　ｄｅｖｅｌｏｐｍｅｎｔ）、スペーサ規定ダブルパターニング（ｓｐａｃｅｒ　ｄｅｆｉｎｅｄ　ｄｏｕｂｌｅ　ｐａｔｔｅｒｎｉｎｇ）、三重露光（ｔｒｉｐｌｅ　ｅｘｐｏｓｕｒｅ）および四重露光（ｑｕａｄｒｕｐｌｅ　ｅｘｐｏｓｕｒｅ）など）において使用することができる。この酸化アンチモン薄膜は、例えば、犠牲層またはエッチング停止層としての役割を果たしてもよい。

【００７５】

一部は、極紫外リソグラフィー（ＥＵＶ）の導入の遅れのために、ダブルパターニングが、限界寸法（ＣＤ）を低下させるために使用される。使用される１つのアプローチは、スペーサ規定ダブルパターニング（ＳＤＤＰ）と呼ばれる。手短に言えば、均一な共形の層が、例えば、非晶質炭素であることができるパターン形成されたコア（マンドレルまたは鋳型とも呼ばれる）上に堆積される。乾式エッチングの後、下側の層（複数可）にパターンを形成するための鋳型／マスクとして作用するスペーサが作成される。このスペーサ材料の層の厚さがＣＤおよびＣＤ均一性を決定する。良好なウェーハ内均一性が所望される（ＣＤ値の１０％の３　ＳＩＧＭＡ（σ）がよい基準である）。いくつかの実施形態では、酸化アンチモン層は、ＳＤＤＰプロセスの一部として、本願明細書に記載されるＡＬＤによって堆積される。この酸化アンチモン層は、例えば、スペーサを形成するために使用される共形の層としての役割を果たしてもよい。

【００７６】

ダイレクトＳＤＤＰでは、スペーサは、レジスト上に直接堆積された共形の層である。従って、低温プロセス（１５０℃未満など）が使用される。実際の最大温度は、レジスト

のタイプに応じて変わるであろう。ダイレクトＳＤＤＰの利点は、従来のＳＤＤＰと比べた、プロセス工程の数の減少である。課題は、レジストに適合する堆積プロセスを見つけることである。いくつかの実施形態では、本願明細書に記載されるプロセスは、１５０℃未満の温度、または与えられたレジストについての最大温度未満の温度で運転され、従ってこのダイレクトＳＤＤＰに関して使用することができる。いくつかの実施形態では、ＳＤＤＰプロセス、または半導体基板上に構造体を形成するための他のプロセスは、本願明細書に記載されるＡＬＤにより共形の酸化アンチモン膜を堆積することと、その後その酸化アンチモン膜をエッチングすることとを含む。いくつかの実施形態では、酸化アンチモン膜よりも基板上の異なる膜がエッチングされる。

【００７７】

加えて、スペーサが鋳型および下に存在する誘電体よりも高いエッチング選択性、および良好な機械的特性（パターンの崩壊を回避する）を有する場合、低アスペクト比のレジストを使用することができ、従ってリソグラフィーおよび集積を容易にすることができる。現在、ＳｉＯおよびＳｉＮがスペーサ層を形成するために使用されるが、これらは、鋳型および／または下に存在する誘電体に対する困難なエッチング選択性を有し、従って高アスペクト比のレジストを必要とする。いくつかの実施形態では、開示された方法によって堆積されたSbO_x膜、例えばSb_2O_3膜、は、より望ましいエッチング選択性を有し、スペーサ層を形成するために使用される。例えば、実験により、１％　ＨＦ、２５％　H_2SO_4、濃HNO_3、および２Ｍ　ＮａＯＨはSbO_xをエッチングしないが、他方で、SbO_xは、濃ＨＣｌによって素早く除去することができるということが示された（下記の実施例を参照）。従来のＳＤＤＰアプローチと比べて、これは、鋳型および下に存在する材料に対するより高い選択性を可能にする。

【００７８】

本願明細書に開示されるSbO_x堆積プロセスは、いくつかの実施形態では、比較的低温、例えば１５０℃未満または１００℃未満で実施することができ、かつ均一な特性を持つ共形の膜を形成するために使用することができるので、いくつかの実施形態では、当該プロセスは、ダイレクトＳＤＤＰのために使用することができる。加えて、堆積された膜は、良好な機械的特性および良好なエッチング選択性を有することができるので、低アスペクト比のレジストを形成することができ、これにより、リソグラフィーおよび集積を容易にすることができる。

【００７９】

いくつかのこのような実施形態では、酸化アンチモン層は、ＡＬＤによって、パターン形成されたレジストの上にわたって共形的に堆積される。例が図１に図示されており、この図では、１つのSb_2O_3層が、構造化されたフォトレジストの上に１００℃で堆積された。

【００８０】

酸化アンチモンは、犠牲層またはエッチング停止層として使用することができる。上で触れたように、SbO_x膜とSiO_2およびＡＬＤによって堆積されたAl_2O_3などの他の材料との間で、エッチング特性に差がある。例えば、$Sb(OEt)_3$およびO_3から堆積されたSb_2O_3膜は、１％　ＨＦ、２５％　H_2SO_4、濃HNO_3または２Ｍ　ＮａＯＨを用いてエッチングすることはできなかった。しかしながら、この膜は、濃ＨＣｌ中では約１０ｎｍ／分の速度でエッチングすることができた。従って、いくつかの実施形態では、$Sb(OEt)_3$およびO_3から堆積されたSb_2O_3膜は、ＨＣｌを使用して選択的にエッチングすることができ、または１％　ＨＦ、２５％　H_2SO_4、濃HNO_3または２Ｍ　ＮａＯＨを使用して、異なる膜を、当該Sb_2O_3膜よりも選択的にエッチングすることができる。

【００８１】

他方、から堆積された$SbCl_3$およびO_3から選択されたSb_2O_3膜は、１％　ＨＦ、２５％　H_2SO_4、濃ＨＣｌ、または濃HNO_3を用いてエッチングすることができなかった。従って、いくつかの実施形態では、これらの化合物のうちの１以上を使用し

てエッチングすることができる膜は、これらの前駆体から堆積されたSb_2O_3膜よりも選択的にエッチングすることができる。

【００８２】

加えて、熱的SiO_2はＨＦ溶液の中で約２．８ｎｍ／分の速度でエッチングされるのに対し、本願明細書に記載されるようにして堆積されたSbO_x膜は、同じＨＦ溶液の中で顕著なエッチングをまったく示さないということが見出された。従って、いくつかの実施形態では、ＨＦは、このようなSbO_x膜よりもSiO_2を選択的にエッチングするために使用される。他方、SbO_x膜は、H_2O_2を用いて、約１～２ｎｍ／分の速度でエッチングすることができたが、熱的SiO_2はH_2O_2を用いてはエッチングされない。従って、他の実施形態では、このようなSbO_x膜は、H_2O_2を使用して、熱的SiO_2よりも選択的にエッチングすることができる。

【００８３】

SbO_x膜は、Al_2O_3膜、例えばＡＬＤによって堆積されたAl_2O_3膜に対して良好なエッチング選択性をも有する。H_3PO_4、ＨＦ、ＫＯＨおよびＴＭＡＨは、ＡＬＤによって堆積されたAl_2O_3膜をエッチングすることが見出されたが、SbO_xをエッチングしなかったのに対し、Al_2O_3はH_2O_2、酒石酸または濃ＨＣｌによってエッチングされなかった。従って、SbO_xは、H_2O_2、酒石酸または濃ＨＣｌを使用してAl_2O_3よりも選択的にエッチングすることができるのに対し、Al_2O_3は、H_3PO_4、ＨＦ、ＫＯＨまたはＴＭＡＨを使用してSbO_xよりも選択的にエッチングすることができる。

【００８４】

いくつかの実施形態では、パターン形成されたレジスト層の上にわたって堆積された後、酸化アンチモン層はエッチングされて、下に存在するレジストが露出される。次いで、このレジストは取り除かれ、下に存在する基板がエッチングされて、所望の特徴部が形成される。

【００８５】

一般に、堆積が当該堆積枠の外にない限り、すなわち良好な品質を得るのに十分高いが、前駆体（複数可）の主要な分解を防ぐのに十分低い、従って膜の低品質、例えば、分解に起因する不純物を防止する温度にある限り、SbO_x膜についての堆積温度が高いほど、それらは、高い耐エッチング性を有する。

【００８６】

いくつかの実施形態では、SbO_x膜は、SiO_2およびＳｉの膜または層よりも選択的にエッチングすることができる。エッチングは、気相中でまたは「湿式エッチング」として液相中で実施されてもよい。エッチングを選択的に実施することができる例示的な選択的なエッチング溶液としては、濃ＨＣｌ、H_2O_2および酒石酸が挙げられる。選択性は、好ましくは７５％（１：３のエッチング速度差）超、８０％（１：５のエッチング速度差）超、９０％（１：１０のエッチング速度差）超であり、ある場合には選択性は、９５％（１：２０のエッチング速度差）超、またはさらには９８％（エッチング速度差１：５０）超であることができる。いくつかの実施形態では、エッチング速度差は、１：１００（９９％の選択性）またはさらにはこれより高いことができる。

【００８７】

いくつかの実施形態では、SiO_2膜は、本願明細書に記載されるようにして堆積されたSbO_xの膜または層よりも選択的にエッチングすることができる。エッチングは、気相中または「湿式エッチング」として液相中で実施されてもよい。エッチングを選択的に実施することができる例示的なエッチング溶液としては、０．５％または１．０％の希ＨＦなどのＨＦ含有溶液が挙げられる。選択性は、７５％（１：３のエッチング速度差）超、８０％（１：５のエッチング速度差）超、９０％（１：１０のエッチング速度差）超、ある場合には９５％（１：２０のエッチング速度差）超またはさらには９８％（１：５０のエッチング速度差）超であってもよい。いくつかの実施形態では、９９％またはさらにはこれより高い選択性を得ることができる（例えば１：１００のエッチング速度差）。

【００８８】
　いくつかの実施形態では、ＳｂＯ$_x$膜は、Ａｌ$_2$Ｏ$_3$の膜または層よりも選択的にエッチングすることができる。エッチングは、気相中または「湿式エッチング」として液相中で実施されてもよい。例示的な選択的なエッチング溶液としては、濃ＨＣｌ、Ｈ$_2$Ｏ$_2$および酒石酸が挙げられる。選択性は、７５％（１：３のエッチング速度差）超、８０％（１：５のエッチング速度差）超、９０％（１：１０のエッチング速度差）超、またはさらには９５％（１：２０のエッチング速度差）超または９８％（１：５０のエッチング速度差）超であってもよい。ある場合には、この選択性は、１：１００のエッチング速度差以上を有して、９９％以上であることができる。

【００８９】
　いくつかの実施形態では、Ａｌ$_2$Ｏ$_3$膜は、本願明細書に記載されるようにして堆積されたＳｂＯ$_x$の膜または層よりも選択的にエッチングすることができる。エッチングは、気相中または「湿式エッチング」として液相中で実施されてもよい。例示的な選択的なエッチング溶液としては、Ｈ$_3$ＰＯ$_4$、ＨＦ、ＫＯＨおよびＴＭＡＨが挙げられる。選択性は、７５％（１：３のエッチング速度差）超、８０％（１：５のエッチング速度差）超、９０％（１：１０のエッチング速度差）超、およびある場合には９５％（１：２０のエッチング速度差）超または９８％（１：５０のエッチング速度差）超であってもよい。ある場合には９９％以上の選択性を、１：１００のエッチング速度差以上を有して、成し遂げることができる。

【００９０】
　いくつかの実施形態では、ケイ素または窒化ケイ素は、本願明細書に記載されるＡＬＤによって堆積されたＳｂＯ$_x$膜よりも選択的にエッチングされる。これらの場合には、ケイ素または窒化ケイ素は、一般的なケイ素または窒化ケイ素のエッチング剤（腐食剤）を使用して、ＳｂＯ$_x$よりもエッチングすることができる。ＳｂＯ$_x$を、ケイ素または窒化ケイ素よりも選択的にエッチングすることもできる。例えば、濃ＨＣｌ、Ｈ$_2$Ｏ$_2$または酒石酸を使用することができる。いくつかの実施形態では、選択性は、７５％（１：３のエッチング速度差）超、８０％（１：５のエッチング速度差）超、９０％（１：１０のエッチング速度差）、およびさらには９５％（１：２０のエッチング速度差）超または９８％（１：５０のエッチング速度差）超である。ある場合には、９９％以上の選択性が、１：１００のエッチング速度差またはさらにはこれより大きい速度差を有して、成し遂げられる。

【００９１】
　いくつかの実施形態では、当該ＳｂＯ$_x$膜は、異なる材料に対してエッチング選択性を有する、または逆も言える　－　この他の物質は、ＳｂＯ$_x$に勝って選択的にエッチングすることができる。これらの場合、他の物質は、一般に公知のエッチング剤を使用して、ＳｂＯ$_x$よりも選択的にエッチングすることができる。また、ＳｂＯ$_x$は、濃ＨＣｌ、Ｈ$_2$Ｏ$_2$または酒石酸を使用して、この他の物質よりも選択的にエッチングすることもできる。選択性は、７５％（１：３のエッチング速度差）超、８０％（１：５のエッチング速度差）超、９０％（１：１０のエッチング速度差）超、およびある場合には９５％（１：２０のエッチング速度差）超または９８％（１：５０のエッチング速度差）超であってもよい。ある場合には、選択性は、１：１００のエッチング速度差以上を有して、９９％以上であることができる。

【００９２】
　いくつかの実施形態では、当該ＳｂＯ$_x$膜は、乾式エッチング剤を使用して、ＳｉＮまたはＳｉＯ$_2$などの他の物質に勝って選択的にエッチングすることができる。例えば、Ｃｌおよび／またはＦ含有プラズマエッチング剤を使用することができる。いくつかの実施形態では、Ｃｌ$_2$プラズマまたはＣＨＦ$_3$およびＣｌ$_2$プラズマの混合物が使用される。ここでも、選択性は、５０％（１：２のエッチング速度差）超、７５％（１：３のエッチング速度差）超、またはさらには９０％（１：１０のエッチング速度差）超であってもよい。

【００９３】

いくつかの実施形態では、例えば複数のパターニングプロセスにおいて基板上に構造体を形成する方法は、第１の物質を含む第１の膜を堆積することと、酸化アンチモンを含む第２の膜を堆積することとを含む。この酸化アンチモンは、例えば、基板を、アンチモン反応物質、例えばハロゲン化アンチモン、アンチモンアルコキシドまたはアンチモンアルキルアミン、および酸素ソース（例えばオゾン）に交互にかつ逐次的に接触させることにより、本願明細書に記載されるＡＬＤプロセスによって堆積される。その後、この第１の膜は、酸化アンチモンよりも選択的にエッチングされてもよいし、またはこの酸化アンチモンは、第１の膜よりも選択的にエッチングされてもよい。いくつかの実施形態では、この第１の物質は、例えば、SiO_2またはAl_2O_3であってもよい。酸化アンチモンの第２の層が第１の層よりもエッチングされるとき、エッチングは、当該酸化アンチモン層を、濃ＨＣｌ、H_2O_2および酒石酸からなる群から選択されるエッチング剤と接触させることを含んでもよい。当該酸化アンチモン層よりも第１の物質がエッチングされるとき、エッチングは、第１の物質を、ＨＦ、H_3PO_4、ＫＯＨおよびＴＭＡＨからなる群から選択されるエッチング剤と接触させることを含んでもよい。

【００９４】

いくつかの実施形態では、酸化アンチモン薄膜は、アンチモンアルコキシドおよび酸素ソース（例えばオゾン）の交互かつ逐次的なパルスを含むＡＬＤサイクルを使用して堆積される。このアンチモンアルコキシドは、例えば、$Sb(OEt)_3$であってもよい。この膜はバッチ反応器の中で堆積されてもよく、例えば、犠牲層としてまたはエッチング停止層として使用されてもよい。

【００９５】

いくつかの実施形態では、酸化アンチモン薄膜は、アンチモンアルキルアミンおよび酸素ソース（例えばオゾン）の交互かつ逐次的なパルスを含むＡＬＤサイクルによって堆積される。この膜は、バッチ反応器の中で堆積されてもよく、例えば、犠牲層としてまたはエッチング停止層として使用されてもよい。

【実施例】

【００９６】

実施例１　－　シングルウェーハ反応器におけるアンチモンソースとしての$Sb(OEt)_3$

酸化アンチモン（Sb_2O_3）薄膜を、$Sb(OC_2H_5)_3$をアンチモンソースとして、およびO_3を酸素ソースとして使用して、Ｆ－４５０　ＡＬＣＶＤ（商標）反応器の中で、原子層堆積（ＡＬＤ）によって堆積した。

【００９７】

３００℃でＳｂ（ＯＣ２Ｈ５）３（パルス３．０秒間、パージ５．０秒間）およびH_2O（パルス１．５秒間、パージ５．０秒間）を使用しても膜は得られなかったが、４００℃ではいくらかの膜が得られた（成長速度約０．０２Å／サイクル）。

【００９８】

１００～３５０℃で$Sb(OC_2H_5)_3$およびO_3の交互かつ逐次的なパルスを使用して膜を堆積した。$Sb(OEt)_3$を３．０秒間パルス供与し、５．０秒間パージした。O_3も３．０秒間パルス供与し、５．０秒間パージした。$Sb(OC_2H_5)_3$は、室温（２１℃）で使用した。

【００９９】

成長速度は、約０．４～１．３Å／サイクルの範囲であった。成長速度は、１００～２５０℃で０．４～０．６Å／サイクルであり、２７５～３５０℃では０．８Å／サイクル超であった。膜不均一性は、１００～１５０℃および３５０℃までででは高かった（＞１０％　１σ）。２００～３００℃では、１σ不均一性は６％未満であり、２７５℃で最低の約３％であった。図２Ａ～図２Ｃは、１００～３５０℃における膜成長速度および不均一性を示す。

【０１００】

　この膜を、Ｘ線反射（ＸＲＲ）、Ｘ線回折（ＸＲＤ）およびＸ線光電子分光法（ＸＰＳ）、エネルギー分散型ｘ線分析（ＥＤＸ）および原子間力顕微鏡法（ＡＦＭ）を用いて特性解析した。ＸＲＲによれば、膜密度は約６～６．５ｇ／ｃｍ^{3}であり、密度は高い温度（２００～３００℃）ほど大きくなった。ＸＲＲから得たｒｍｓ粗さは、約１．４ｎｍ（２００～３００℃で２４～４０ｎｍ）であった。Ｓｂ$_2$Ｏ$_3$に帰属することができる非常に弱いピークが、１５０℃で堆積した試料のＸＲＤ回折図で見られた。ＡＦＭ　ｒｍｓ粗さは、約０．３１ｎｍ（１００℃で堆積された約２５ｎｍ膜）であった。この膜は滑らかで均一であり、相イメージ（図３）において、コントラストは見られなかった。

【０１０１】

　ＸＰＳによれば（表１）、アンチモンの酸化状態は＋３である。従って、この膜はＳｂ$_2$Ｏ$_3$であった。炭素および窒素を、表面上の混入物質として検出したが、約５ｎｍをスパッタリングした後は、何も検出できなかった。酸素濃度は、Ｏ１ｓおよびＳｂ３ｄ５のピークの重なりのため、およその値であった。Ｏ／Ｓｂの減少（表２）は、高質量のＳｂよりも低質量の酸素の優先的スパッタリングに起因すると考えられる。ＸＰＳ試料を２５０℃で堆積した。ＥＤＸは、３００℃で堆積した膜の中で炭素を検出したが、塩素は検出しなかった。

【０１０２】

　エッチング試験を、１％　ＨＦ、２５％　Ｈ$_2$ＳＯ$_4$、２Ｍ　ＮａＯＨ、濃ＨＮＯ$_3$および濃ＨＣｌの中で、室温で行った。当該膜は、濃ＨＣｌでのみエッチングすることができた（エッチング速度約１０ｎｍ／分）。１％　ＨＦ、３７％　ＨＣｌおよび０．５Ｍ　酒石酸を使用してさらなるエッチング試験を実施した。結果を下記の表２に示す。

【０１０３】

表１。ＸＰＳ結果。２５０℃で堆積したＳｂ$_2$Ｏ$_3$膜。数字は原子％を呈示する。約５ｎｍのスパッタリングの前（上段）および後（下段）に測定した。

【表１】

	C	N	Sb	O	O/Sb
試料 B	14.8	2.5	55	28.2	1.9
試料 B -5 nm	0	–	42	57.6	0.7

【０１０４】

　図１に図示するように、構造化されたフォトレジストの上に１００℃でＳｂ$_2$Ｏ$_3$層を堆積した。３０ｎｍという厚さの目標値を選び、この堆積プロセスは７５０サイクルを含んでいた。各サイクルでは、Ｓｂ（ＯＥｔ）$_3$を３．５秒間パルス供与し、５．０秒間パージし、Ｏ３を３．０秒間パルス供与し、５秒間パージした。観察された段差被覆は９５％超であった。約１６というｋ値を観察した。

【０１０５】

表２。反応物質としてのＳｂ（ＯＥｔ）$_3$およびＯ$_3$ならびに約１００～約２００℃の反応温度を使用して堆積したＳｂ$_2$Ｏ$_3$膜のエッチング結果

【表２】

溶液	温度 (エッチング溶液)	Sb_2O_3をエッチングするか?
1%HF	室温	しない
37% HCl	室温	する
0.5 M 酒石酸	50°C	する

【０１０６】

　実施例２　－　シングルウェーハ反応器におけるアンチモンソースとしてのＳｂＣｌ$_3$

　酸化アンチモン（Ｓｂ$_2$Ｏ$_3$）薄膜を、ＳｂＣｌ$_3$をアンチモンソースとして、およびＯ$_3$を酸素ソースとして使用して、Ｆ－４５０　ＡＬＣＶＤ（商標）反応器の中で、原子

層堆積（ＡＬＤ）によって堆積した。H_2Oを酸素ソースとして使用すると（ＳｂＣｌ３パルス２．０秒間、パージ５．０秒間；Ｈ２Ｏパルス１．５秒間、パージ５秒間）、膜は得られなかった。しかしながら、O_3に加えてH_2Oを使用することにより、成長を高めることができ、均一性を増大させることができる。堆積サイクルは、ＳｂＣｌ３パルス２．０秒間、パージ５秒間；Ｏ３パルス３．０秒間、パージ５秒間；Ｈ２Ｏパルス１．５秒間、パージ５．０秒間からなっていた。

【０１０７】

各ＡＬＤサイクルでは、ＳｂＣｌ３を２秒間パルス供与し、５秒間パージし、他方でオゾンを３秒間パルス供与し、５秒間パージした。

【０１０８】

膜を１５０～４００℃で堆積した。$SbCl_3$についての気化温度は３５℃であった。成長速度は０．３Å／サイクル未満であった。２５０℃未満の温度で、成長速度は＜０．１Å／サイクルであった。３００℃より上では、成長速度は０．２Å／サイクルであった。最高の成長速度は４００℃での０．２８Å／サイクルであった。

【０１０９】

膜不均一性は約６～約１６％であった。不均一性は、低い堆積温度（１５０～２００℃）および最高温度の４００℃では高かった（＞１０％　１σ）。２５０～３５０℃では、１σ不均一性は５～７％であった。

【０１１０】

図４は、１５０～４００℃における膜成長速度および不均一性を示す。表３は、O_3パルスの前後でのH_2Oパルスの追加が成長速度および不均一性にどのように影響を及ぼすかを提示する。

【０１１１】

表３。成長速度および膜均一性に対するO_3パルスの前後の追加的なH_2Oパルスの効果

【表３】

温度 (°C)	O_3		$O_3 + H_2O$		$H_2O + O_3$	
	成長速度 (Å/サイクル)	NU%	成長速度 (Å/サイクル)	NU%	成長速度 (Å/サイクル)	NU%
400	0.28	10.4	0.38	7.4	0.38	6.4
300	0.2	5.5	0.37	7		

【０１１２】

Ｘ線反射（ＸＲＲ）、Ｘ線回折（ＸＲＤ）およびＸ線光電子分光法（ＸＰＳ）およびエネルギー分散型ｘ線分析（ＥＤＸ）を用いて膜を特性解析した。ＸＲＲによれば、膜密度は、約６～６．６ｇ／cm^3であり、密度は、高い温度に向かって（１５０～４００℃）増大した。ＸＲＲから得たｒｍｓ粗さは、１．３ｎｍ（１５０℃において６ｎｍ）、１．０（３００℃において２０ｎｍ）および４００℃において１．２ｎｍであった。４００℃で堆積した試料に関しては、ＸＲＤ回折図において明確なピークが観察されなかった。従って、この膜は非晶質であると推定された。ＸＰＳ（表４）によれば、アンチモンの酸化状態は＋３であり、従って、この膜はSb_2O_3であった。表面上の混入物質として炭素および窒素を検出したが、約５ｎｍをスパッタリングした後は、いずれも検出できなかった。酸素濃度は、Ｏ１ｓおよびＳｂ３ｄ５のピークピークの重なりのため、およその値であった。Ｏ／Ｓｂの減少（表４）は、高質量のＳｂよりも低質量の酸素の優先的スパッタリングに起因すると考えられる。ＸＰＳ試料を４００℃で堆積した。ＥＤＸは、４００℃で堆積した膜では、炭素も塩素も検出しなかった。

【０１１３】

エッチング試験を、１％　ＨＦ、２５％　H_2SO_4、濃HNO_3および濃ＨＣｌの中で、室温で行った。当該膜は、これらの溶液のいずれの中でもエッチングすることはできなかった（初期の膜厚が約４０ｎｍで１～６分間のエッチング時間）。

【０１１４】

表４。ＸＰＳ結果。４００℃で堆積したSb_2O_3膜。数字は原子％を表す。
約５ｎｍのスパッタリングの前（上段）および後（下段）に測定した。

【表４】

	C	N	O	Sb	O/Sb
試料A	14.7	2	56	27.6	2
試料A-5 nm	0	–	39	60.9	0.6

【０１１５】

実施例３　－　シングルウェーハ反応器におけるアンチモンソースとしてのＳｂ（Ｎ（ＣＨ$_3$）$_2$）$_3$

酸化アンチモン（ＳｂＯ$_x$）薄膜を、Ｓｂ（Ｎ（ＣＨ$_3$）$_2$）$_3$をアンチモンソースとして、およびＯ$_3$を酸素ソースとして使用して、Ｐｕｌｓａｒ（登録商標）　２０００　Ｒ＆Ｄ反応器の中で、原子層堆積（ＡＬＤ）によって堆積した。

【０１１６】

Ｓｂ（Ｎ（ＣＨ$_3$）$_2$）$_3$およびＯ$_3$（Ｏ$_2$中）の交互かつ逐次的なパルスを使用して、約１００～３００℃の反応温度で、膜を堆積した。Ｓｂ（Ｎ（ＣＨ$_3$）$_2$）$_3$を０．１～１．０秒間パルス供与し、１０秒間パージした。Ｏ$_3$を１０秒間パルス供与し、１０秒間パージし、Ｏ$_3$濃度は２５０ｇ／ｍ^3（ＮＴＰ）であった。Ｓｂ（Ｎ（ＣＨ$_3$）$_2$）$_3$を室温（約２０℃～約２３℃）で使用した。キャリアガスフローは０．８ｓｌｍであった。

【０１１７】

成長速度は、約０．８３～１．９２Å／サイクルの範囲であった。成長速度は、約１００℃では約１．４４～１．９２Å／サイクルであり、２００℃では約０．８３～約１．３９Å／サイクルであった。膜不均一性（ウェーハ内）は、約２．１％～約７．１％（１σ）にわたっていた。例えば、１００℃で、およびＳｂ（Ｎ（ＣＨ$_3$）$_2$）$_3$パルス１秒間、パージ１０秒間およびＯ$_3$パルス１０秒間、パージ１０秒間、濃度２５０ｇ／ｍ^3（ＮＴＰ）を用いて堆積した５００サイクルの膜は、１．９２Å／サイクルの成長速度および２．１％（１σ）のウェーハ内均一性を有していた。図５および図６は、Ｓｂ（Ｎ（ＣＨ$_3$）$_2$）$_3$＋Ｏ$_3$を用いた典型的なＳｂＯ$_x$膜の特徴を提示する。

【０１１８】

実施例４　－　バッチ反応器におけるアンチモンソースとしてのＳｂ（ＯＥｔ）$_3$

酸化アンチモン（ＳｂＯ$_x$）薄膜を、Ｓｂ（ＯＣ$_2$Ｈ$_5$）$_3$をアンチモンソースとしておよびＯ$_3$を酸素ソースとして使用して、市販の、生産型のＡＳＭ　Ａ４１２（商標）バッチ反応器の中で、原子層堆積（ＡＬＤ）によって堆積した。

【０１１９】

Ｓｂ（ＯＣ$_2$Ｈ５）$_3$およびＯ$_3$の交互かつ逐次的なパルスを使用して、約１４０～２２０℃の反応温度で、膜を堆積した。Ｓｂ（ＯＥｔ）$_3$を１５～４０ｇ／ｈｒの投入量で３．０～２０秒間パルス供与し、１０～６０秒間パージした。Ｏ$_3$も、３．０～２０秒間パルス供与し、１０～６００秒間パージした。Ｓｂ（ＯＣ$_2$Ｈ$_5$）$_3$は、１２０℃で、液体注入システムで使用した。キャリアガスフローは約０．５ｓｌｍ～約０．８ｓｌｍにわたっていた。シングルピッチおよびダブルッピッチの両方のウェーハ投入を使用した。これらは、それぞれ、１００製品または５０製品のウェーハ容量に対応する。

【０１２０】

成長速度は、約０．３８～０．８Å／サイクルの範囲であった。成長速度は、約１４０℃では約０．３８～０．４１Å／サイクルであり、２００～２２０℃では約０．５～約０．８Å／サイクルであった。膜不均一性（ウェーハ内）は約３．４％～約１３％（１σ）にわたっており、ウェーハ間均一性は約０．１％～約３．９％（１σ）にわたっていた。例えば、２００℃でダブルピッチ投入量を用い、かつＳｂ（ＯＥｔ）$_3$パルス５秒間、投入量２５ｇ／ｈ、パージ１０秒間およびＯ$_3$パルス５秒間、パージ６００秒間、濃度３５０ｇ／ｍ^{3}を用いて堆積した２００サイクルの膜は、０．６３Å／サイクルの成長速度、３．４％（１σ）のウェーハ内均一性および０．３９％（１σ）のウェーハ間均一性を有していた。

【０１２１】

実施例５　ー　シングルウェーハ反応器におけるアンチモンソースとしてのＳｂ（ＯＥｔ）$_3$

酸化アンチモン（ＳｂＯ$_x$）薄膜を、Ｓｂ（ＯＣ$_2$Ｈ$_5$）$_3$をアンチモンソースとしておよびＯ$_3$を酸素ソースとして使用して、Ｐｕｌｓａｒ（登録商標）　２０００　Ｒ＆Ｄ反応器の中で、原子層堆積（ＡＬＤ）によって堆積した。

【０１２２】

約２００℃の反応温度で、Ｓｂ（ＯＣ$_2$Ｈ５）$_3$およびＯ$_3$の交互かつ逐次的なパルスを使用して、膜を堆積した。Ｓｂ（ＯＥｔ）$_3$パルスを０．５秒に固定し、パージを１０秒に固定した。Ｏ$_3$を２．５～３０秒間パルス供与し、１０秒間パージし、Ｏ$_3$濃度は６０～３００ｇ／ｍ^3（ＮＴＰ）であり、反応器へのＯ$_3$フローは２００～８００ｃｍ^3／分（ＮＴＰ）であった。Ｓｂ（ＯＣ$_2$Ｈ$_5$）$_3$は４０℃に加熱した。キャリアガスフローは０．８ｓｌｍであった。

【０１２３】

成長速度は約０．３～０．７Å／サイクルの範囲であった。成長速度は、図７に示すように、使用したＯ$_3$投入量に大きく依存し、図７では、菱形は、反応器の中のＯ$_3$フローが変動した実施を表し、正方形は、Ｏ$_3$濃度が変動した実施を表し、三角形は、Ｏ$_3$パルス時間が変動した実施を表す。膜不均一性（ウェーハ内）は、約２．７％～約４９．５％（１σ）にわたっていた。より高いＯ$_3$投入量は、膜のより高い成長速度を生じた。

【０１２４】

実施例６　ー　バッチ反応器におけるアンチモンソースとしてのＳｂ（Ｎ（ＣＨ$_3$）$_2$）$_3$

酸化アンチモン（ＳｂＯ$_x$）薄膜を、Ｓｂ（Ｎ（ＣＨ$_3$）$_2$）$_3$をアンチモンソースとして、およびＯ$_3$を酸素ソースとして使用して、市販の、生産型のＡＳＭ　Ａ４１２（商標）　バッチ反応器の中で、原子層堆積（ＡＬＤ）によって堆積した。

【０１２５】

Ｓｂ（Ｎ（ＣＨ$_3$）$_2$）$_3$およびＯ$_3$の交互かつ逐次的なパルスを使用して、約２００℃の反応温度で、膜を堆積した。Ｓｂ（Ｎ（ＣＨ$_3$）$_2$）$_3$を５０ｇ／ｈｒの投入量で５．０秒間パルス供与し、１２０秒間パージした。Ｏ$_3$も、３５０ｇ／ｍ^{3}の濃度で５．０秒間パルス供与し、１２０秒間パージした。Ｓｂ（Ｎ（ＣＨ$_3$）$_2$）$_3$は、１２０℃で、液体注入システムで使用した。キャリアガスフローは０．５ｓｌｍであった。

【０１２６】

ＳｂＯ$_x$の成長速度は約１．３～１．４Å／サイクルの範囲であった。膜不均一性（ウェーハ内）は、約４．５％～約５．３％（１σ）にわたっていた。４．５％膜厚不均一性地図は、図８で見ることができる。

【図１】

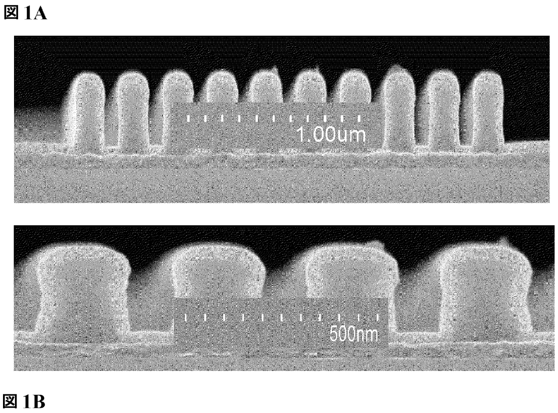
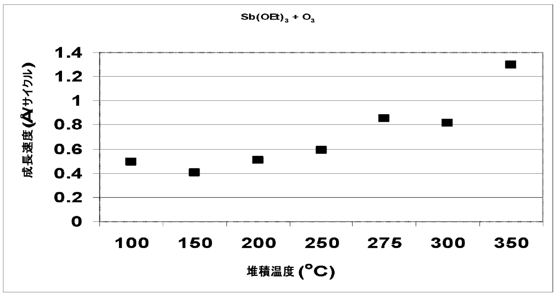
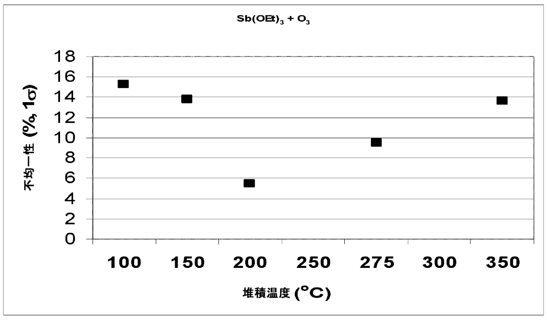


図1A
1.00um
500nm
図1B

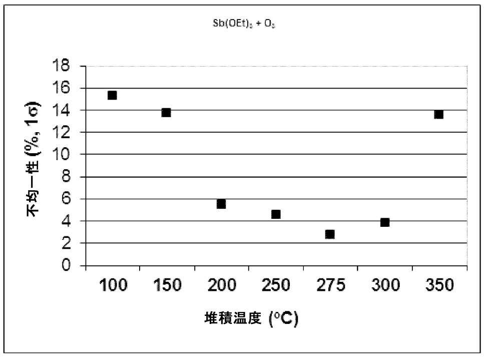
【図２Ａ】



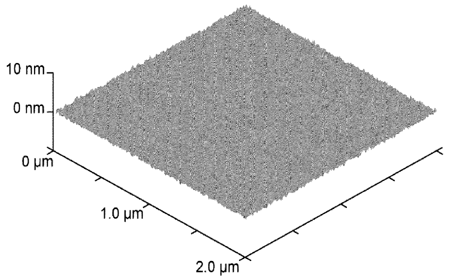
【図２Ｂ】



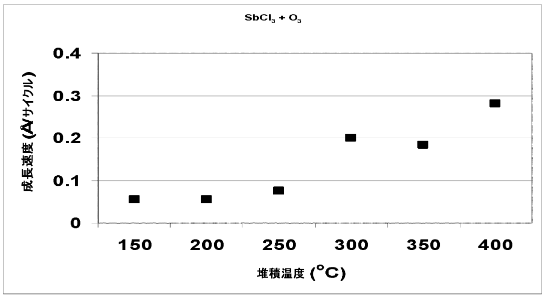
【図２Ｃ】



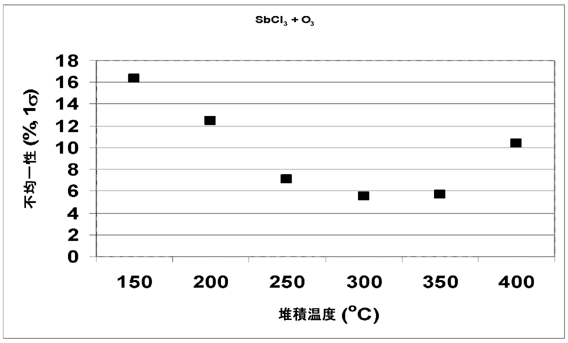
【図３】


10 nm
0 nm
0 μm
1.0 μm
2.0 μm

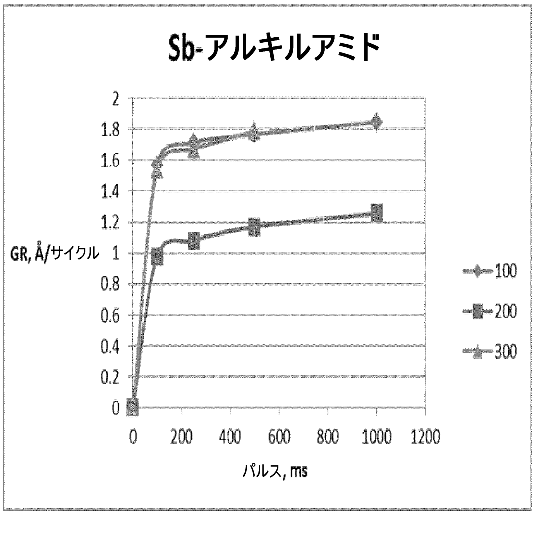
【図４Ａ】



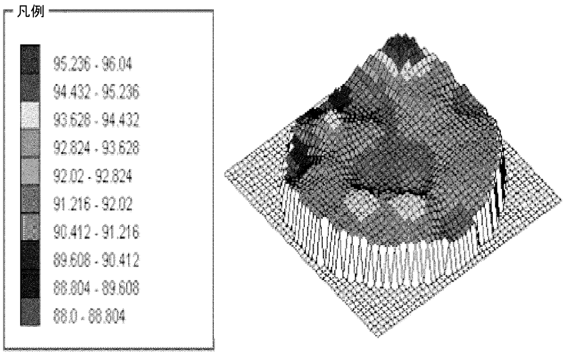
【図４Ｂ】



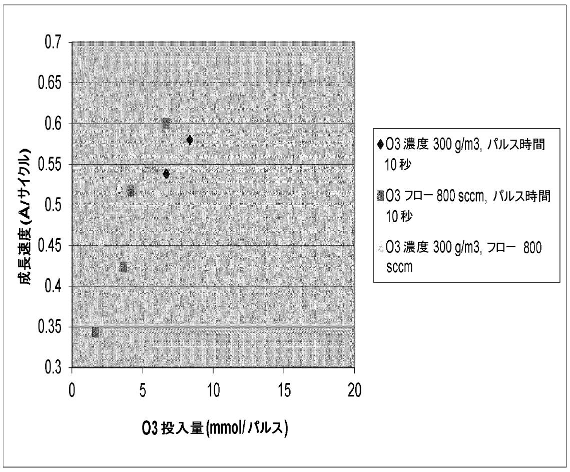
【図５】



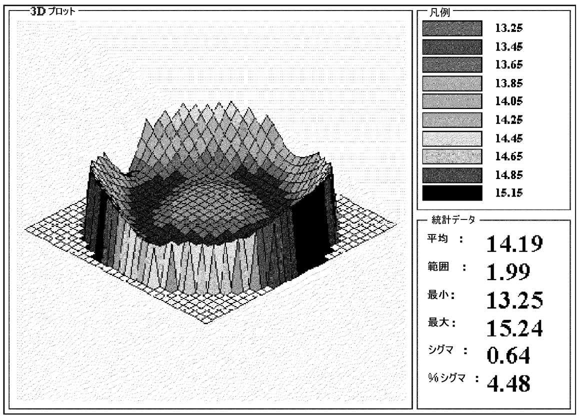
【図６】


凡例
95.236 - 96.04
94.432 - 95.236
93.628 - 94.432
92.824 - 93.628
92.02 - 92.824
91.216 - 92.02
90.412 - 91.216
89.608 - 90.412
88.804 - 89.608
88.0 - 88.804

【図７】


0.7
0.65
0.6
0.55
0.5
0.45
0.4
0.35
0.3
成長速度(A/サイクル)
0
5
10
15
20
O3 投入量(mmol/パルス)
◆O3 濃度 300 g/m3, パルス時間 10 秒
■O3 フロー 800 sccm, パルス時間 10 秒
▲O3 濃度 300 g/m3, フロー 800 sccm

【図８】


3D プロット
凡例
13.25
13.45
13.65
13.85
14.05
14.25
14.45
14.65
14.85
15.15
統計データ
平均 ： 14.19
範囲 ： 1.99
最小： 13.25
最大： 15.24
シグマ ： 0.64
%シグマ ： 4.48

フロントページの続き

(51)Int.Cl.　　　　　　　　　　　ＦＩ
Ｈ０１Ｌ　29/423　　(2006.01)

(72)発明者　リンドルース　リンダ
フィンランド国　エフアイ　００５６０　ヘルシンキ　ヴァイノ　アウエリン　カツ　１２エイ
(72)発明者　スプレイ　ヘッセル
ベルギー国　ケッセルーロー　３０１０　ブレデストラート　１５
(72)発明者　マエス　ジャン　ヴィレム
ベルギー国　ウィルレイク　２６１０　アーベレンプリエール　５
(72)発明者　デ　ロエスト　デイヴィッド
ベルギー国　ケッセルーロー　３０１０　ドメインストラート　６７
(72)発明者　ピエルー　ディーター
ベルギー国　ディルベーク　１７０１　イッテルベークセバーン　２２４
(72)発明者　ヴァン　デル　ジェウド　キース
ベルギー国　ヘフェルレー　３００１　プリンセス　リディアラーン　７５
(72)発明者　ドゥルゾ　ルシア
ベルギー国　ブリュッセル　ビー－１０００　３７　ルー　デ　ラ　モンターニュ
(72)発明者　ブロムバーグ　トム　イー．
フィンランド国　エフアイ　００５６０　ヘルシンキ　ヴァイノ　アウエリン　カツ　１２エイ

審査官　長谷川　直也

(56)参考文献　特開２００５－３５４０７６（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－０５６１４２（ＪＰ，Ａ）
特開２０１０－０５９５４６（ＪＰ，Ａ）
特開２００７－０４９００１（ＪＰ，Ａ）
特開２００８－３１１６６４（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－０７２０６８（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１１／０５６５１９（ＷＯ，Ａ２）
特表２０１０－５１４９１８（ＪＰ，Ａ）
国際公開第０１／０８４６１０（ＷＯ，Ａ１）
米国特許出願公開第２００５／０１１０１４５（ＵＳ，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｈ０１Ｌ　２１／２０５、２１／２２－２１／２４、
２１／２８－２１／２８８、２１／３１－２１／３２、
２１／３６５、２１／３８－２１／４０、
２１／４４－２１／４４５、２１／４６９－２１／４７５、
２１／８６、２９／４０－２９／４９、２９／８７２、
Ｃ２３Ｃ　１６／００－１６／５６