

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 4 区分

【発行日】平成20年1月31日(2008.1.31)

【公表番号】特表2003-515674(P2003-515674A)

【公表日】平成15年5月7日(2003.5.7)

【出願番号】特願2001-542604(P2001-542604)

【国際特許分類】

C 2 3 C 16/42 (2006.01)

H 0 1 L 21/316 (2006.01)

【F I】

C 2 3 C 16/42

H 0 1 L 21/316 X

【手続補正書】

【提出日】平成19年12月3日(2007.12.3)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 A L D法を使用することによって、基板に二酸化ケイ素を含む薄い膜を生成させる方法であって、

－気化可能なケイ素化合物を成長基板に付着させ、

－その付着したケイ素化合物を二酸化ケイ素に転換させる方法において、

－少なくとも 1 つの有機配位子を含むケイ素化合物を使用すること、および

－酸素の気化した反応源と接触させることによって、その付着したケイ素化合物を二酸化ケイ素に転換させることの組合せを特徴とする方法。

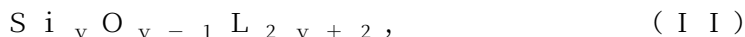
【請求項 2】 シラン、シロキサンまたはシラザンを気化可能なケイ素化合物として使用することを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】 気化可能なケイ素化合物の沸点が 10 ミリバールの圧力でせいぜい 400℃であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の方法。

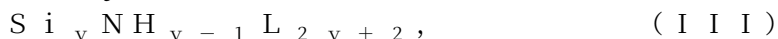
【請求項 4】 ケイ素試薬の式は、



(ここで m は 1～3 の整数である)、または



(ここで y は 2～4 の整数である)、または



(ここで y は 2～4 の整数である)であり、

式 (I)～(III)において、各 L は、独立して、F、Cl、Br、I、アルキル、アリール、アルコキシ、ビニル(−CH=CH₂)、シアノ(−CN)、アミノ、シリル(H₃Si−)、アルキルシリル、アルコキシシリル、シリレンまたはアルキルシロキサンであることができ、そのアルキル基またはアルコキシ基は線状または枝分れしていることができ、しかも少なくとも 1 つの置換基を含むことができ、ただし少なくとも 1 つの L は有機配位子であることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】 アルキル基およびアルコキシ基の両方を含み、少なくともその 1 つが置換されていてもよい化合物をケイ素化合物として使用することを特徴とする前記請求項のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】 ケイ素化合物として 3-アミノアルキルトリアルコキシシランまたは

ヘキサールキルジシラザンを使用し、前記アルキル基およびアルコキシ基が1～10の炭素原子を含むことを特徴とする請求項5に記載の方法。

【請求項7】 その表面に水酸基および場合により酸化物基を有する成長基板を使用し、それによりケイ素化合物をその水酸基および場合によりその酸化物基と反応させることを特徴とする前記請求項のいずれかに記載の方法。

【請求項8】 水酸基および任意に酸化物基と反応することができる気相ケイ素化合物がインシトゥーで生成されることを特徴とする請求項7に記載の方法。

【請求項9】 インシトゥーで生成したケイ素化合物がシラン化合物からなることを特徴とする請求項8に記載の方法。

【請求項10】 シラン化合物の式が $\text{SiL}_1\text{L}_2\text{L}_3\text{L}_4$ であり、 L_1 がアミノ基を表し、 $\text{L}_2 \sim \text{L}_4$ がアルキル基またはアルコキシ基を表すことを特徴とする請求項9に記載の方法。

【請求項11】 気相ケイ素化合物を、成長基板をヘキサールキルジシラザンと0.1～50ミリバールの圧力において350～450℃の温度で接触させることによって生成させることを特徴とする請求項8から10に記載の方法。

【請求項12】 使用する反応性酸素試薬は水、酸素、過酸化水素、過酸化水素の水溶液またはオゾンおよびそれらの混合物であることを特徴とする前記請求項のいずれかに記載の方法。

【請求項13】 反応性酸素源は、

- N_2O 、 NO 、および NO_2 のような窒素酸化物、
- 二酸化塩素 (ClO_2) および過塩素酸 (HClO_4) のようなオキシハライド化合物、
- 過安息香酸 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOOH}$) および過酢酸 (CH_3COOOH) のような過酸 ($-\text{O}-\text{O}-\text{H}$)、
- メタノール (CH_3OH) およびエタノール ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) のようなアルコール、ならびに
- 酸素ラジカル ($\text{O}^{\cdot\cdot}$) またはヒドロキシルラジカル ($^{\cdot}\text{OH}$) であることを特徴とする請求項1から11のいずれかに記載の方法。

【請求項14】 少なくとも1つの有機配位子を含むケイ素化合物を使用し、付着したケイ素化合物を、1～30容積%のオゾン濃度を有するオゾン含有ガスと接触させることにより二酸化ケイ素に転換させることを特徴とする前記請求項のいずれかに記載の方法。

【請求項15】 ケイ素化合物の成長基板への付着および付着したケイ素化合物の二酸化ケイ素への転換を本質的に同じ温度で行うことを特徴とする前記請求項のいずれかに記載の方法。

【請求項16】 二酸化ケイ素膜を成長基板の上に成長させることを特徴とする前記請求項のいずれかに記載の方法。

【請求項17】 二酸化ケイ素を含む混合酸化物膜を成長基板の上に成長させることを特徴とする請求項1から15のいずれかに記載の方法。

【請求項18】 ジルコニウム、チタン、ハフニウム、タンタル、アルミニウム、イットリウムおよび／またはランタンの酸化物を含む混合酸化物膜を成長させることを特徴とする請求項17に記載の方法。

【請求項19】 ジルコニウム、チタン、ハフニウムおよびタンタルの酸化物の成長のために使用する試薬はこれらの元素の気化可能なハロゲン化合物を含み、そして使用する反応性酸素源は水を含むことを特徴とする請求項18に記載の方法。

【請求項20】 成長基板の上に、二酸化ケイ素を含む混合酸化物の薄膜を生成させる方法であって、混合酸化物の薄膜を、ALD法を使用して、

- 成長基板の上に気化したケイ素化合物を気相から付着させることによって、
- 付着したケイ素化合物を二酸化ケイ素に転換させることによって、
- 成長基板に気化した金属化合物または別の半金属の化合物を気相から付着させること

によって、そして

－付着した金属化合物または半金属化合物を対応する酸化物に転換させることによって成長させ、ケイ素化合物および別の半金属および／または金属の化合物を望ましい順序でその成長媒体に付着させることを特徴とする方法。

【請求項 2 1】 ケイ素化合物および別の半金属および／または金属の化合物を交互に成長基板の上に付着させることを特徴とする請求項 2 0 に記載の方法。

【請求項 2 2】 ケイ素化合物としてケイ素のハロゲン化合物またはアミノ化合物を使用することを特徴とする請求項 2 0 または 2 1 に記載の方法。

【請求項 2 3】 少なくとも 1 つの有機配位子を含む化合物をケイ素化合物として使用することを特徴とする請求項 2 0 または 2 1 に記載の方法。

【請求項 2 4】 付着した珪素化合物を反応性酸素源と接触させることによりケイ素化合物を二酸化ケイ素に転換させることを特徴とする請求項 2 0 から 2 3 のいずれかに記載の方法。

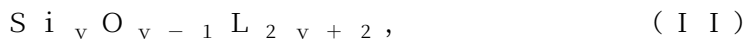
【請求項 2 5】 気化可能なケイ素化合物としてシラン、シロキサンまたはシラザンを使用することを特徴とする請求項 2 0 から 2 4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 2 6】 気化可能なケイ素化合物の沸点が 1 0 ミリバールの圧力でせいぜい 4 0 0 °C であることを特徴とする請求項 2 5 に記載の方法。

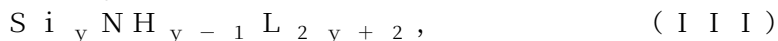
【請求項 2 7】 ケイ素試薬の式が、



(ここで m は 1 ～ 3 の整数である)、または、



(ここで y は 2 ～ 4 の整数である)、または、



(ここで y は 2 ～ 4 の整数である)であり、

式 (I) ～ (III) において、各 L は、独立して、F、Cl、Br、I、アルキル、アリール、アルコキシ、ビニル ($-\text{CH}=\text{CH}_2$)、シアノ ($-\text{CN}$)、アミノ、シリル ($\text{H}_3\text{Si}-$)、アルキルシリル、アルコキシシリル、シリレンまたはアルキルシロキサンであることができ、そのアルキル基およびアルコキシ基は線状または枝分れすることができ、しかも少なくとも 1 つの置換基を含むことができることを特徴とする請求項 2 5 または 2 6 に記載の方法。

【請求項 2 8】 ケイ素酸化物に加えて、ジルコニウム、チタン、ハフニウム、タンタル、アルミニウム、イットリウムおよび／またはランタンの酸化物を含む混合酸化物膜を成長させることを特徴とする請求項 2 0 から 2 7 のいずれかに記載の方法。

【請求項 2 9】 アルミニウム、ジルコニウム、チタン、ハフニウム、およびタンタルの酸化物の成長のために出発試薬として、これら元素の気化可能なハロゲン化合物を、また反応性酸素源として水を使用することを特徴とする請求項 2 8 に記載の方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0002

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0002】

そのような方法によると、二酸化ケイ素を含む薄い膜は、気化可能なケイ素化合物を成長基板に付着させ、その付着したケイ素化合物を二酸化ケイ素に転換することによる ALD 法によって成長基板の上に製造される。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0009】

A L D（原子層蒸着）は薄膜を成長させるための現在の方法である（米国特許公報第4085430号）。その方法によると、薄膜は、互いによく分離される飽和できる表面反応によって成長する。その飽和は化学吸着によってもたらされる。言い換えれば、その反応温度は、ガス状の原料物質がその成長温度で安定していて、さらに、その原料物質が表面で凝縮または分解しないが、その表面の反応箇所、例えば、その酸化物表面に存在するOH基または酸素ブリッジ（M-O-M）と選択的に反応することができるよう選ばれる。水酸基が反応箇所として機能するいわゆる配位子交換反応が起こり、その表面と原料物質の間に共有結合が形成される（化学吸着）。その酸素ブリッジが関係すると、解離反応が起こり、その反応で、やはり共有結合が形成される（化学吸着）。化学吸着によって形成されるその結合は非常に強く、しかもその表面に形成される表層構造は安定しており、そのために1つの分子層によって表面の飽和が可能になる。その配位子交換反応は、ガス状の、すなわち気化した原料物質を交互に反応器に誘導し、そしてその原料物質のパルス間に反応器を不活性ガスでバージすることによって行われる（T. Suntola、Thin Solid Films 215（1992）84；Niinistö他、Materials Science and Engineering B 41（1996）23）。また、原子層化学蒸着により、大きい表面積にさえ、平坦で均一な膜を成長させることができる。したがって、平らな表面および不均質な表面の両方に、また溝のついた表面に膜を成長させることができる。反応サイクルの数によって膜の厚さおよびその組成物を制御することは、正確であり、しかも簡単である。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0010】

また、これまで二酸化ケイ素はA L Dプロセスによって成長させている。化合物Si（NC O）₄およびN（C₂H₅）₃（K. Yamaguchi他、Appl. Surf. Sci.（1998）130～132）が原料物質として使用されている。原料物質としてSiCl₄およびH₂Oを使用して分子層の原子層エピタキシ（A L E）およびUHV-原子層エピタキシ（A L E）の方法によって二酸化ケイ素を製造することもまた文献で知られている（Surface Review and Letters、Vol. 6、Nos 3 & 4（1999）435～448）。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0014】

さらに、本発明に関連して、意外なことに、ケイ素および若干の他の半金属または金属の対応する原料物質からのA L D法によって、かつ適当な酸素源を使って多成分酸化物すなわち「第三級酸化物」を成長させている限り、その多成分酸化物の成長速度はどちらの個々の酸化物の成長速度よりも速いということが分かった。したがって、本発明によると、多成分酸化物の作成は、適当な気化したケイ素化合物を気相から成長基板に結合させ、その付着したケイ素化合物を二酸化ケイ素に転換させ、気化した金属化合物または気化した別の半金属の化合物を気相からその成長基板に付着させ、その付着した金属化合物または別の半金属の化合物を対応する酸化物に転換させることによって行われ、それにより、そのケイ素化合物および別の半金属および／または金属の化合物がその成長基板の上に望ましい順序で付着される。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0017】

本発明を使えば、顕著な利点が達成される。したがって、A L D法は、高い誘電性を持っている実際の金属酸化物を成長させる前に、二酸化ケイ素および金属酸化物の両方を含む多段式中間層を成長させる可能性を提供する。コンデンサの誘電体の安定性は、無定形二酸化ケイ素を誘電体に混ぜることによって、向上させることができる。多成分酸化物の作成およびそのことから達成される利点は、以下でより詳細に説明する。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0018】

しかしながら、本発明によれば、純粋な二酸化ケイ素膜も作成することができるということにも注意すべきである。さらに、そのような二酸化ケイ素の材料は、いわゆる S T I (シャロー・トレンチ・アイソレーション) 構造に使用することができる。シャロー・トレンチ・アイソレーションの機能は回路構造およびメモリ構造の両方で互いからトランジスタを分離することである。現在のところ、横方向に、広いいわゆる L O C O S 分離が使用されており、その分離は、かさばっているために将来の回路では適当でない。シャロー・トレンチ・アイソレーション (S T I) 技術では、誘電体＝二酸化ケイ素で満たされた水平の狭くて深い溝がその回路の間にエッチングされている。その溝の深さはその幅よりも大きいので、シャロー・トレンチ・アイソレーション (S T I) は、エッチングされた分離溝に順応して分離溝を満たすことができる方法を必要とする。従来の化学蒸着法 (C V D) によって、シャロー・トレンチ・アイソレーション (S T I) の溝を満たすことができるが、シャロー・トレンチ・アイソレーション (S T I) の分離の途中で空隙が形成するのを避けるために、溝は上部で広げられなければならないことがしばしばである。溝の拡大はシャロー・トレンチ・アイソレーション (S T I) 領域の増加をもたらす、すなわち、分離領域の面積が増加する。A L Dはシャロー・トレンチ・アイソレーション (S T I) を引き起こすための特に適当な方法である。何故なら、A L Dは、平坦でない成長基板の上に、特に狭い溝の上にも、均一な品質のそして空隙の形成がない二酸化ケイ素を成長させる能力に特徴があるからである。したがって、A L Dを使用すると、回路間の分離領域をより狭くすることが可能となり、回路の記録密度を増加することができる。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0019】

磁気記録において必要とされるコンポーネントでは、二酸化ケイ素を、書き込みヘッド／読み取りヘッドの分離層、および書き込みヘッド／読み取りヘッドのカプセル化の分離層の両方として使用することができる。既に作られている層の磁気特性の破壊を避けるために、すべてのステップで、処理温度は低くなければならない。一般に、物理的な (スパッタ) 方法がその分野で使われており、その方法の問題は生成された膜が平坦でないということである。A L Dには、物理的にもおよび電氣的にもその両方において均質の薄い膜を生成する能力がある。均一に覆っていて電氣的に均質の S i O ₂ の薄い膜を生成する低温 A L D 二酸化ケイ素法を使用するのが特に好ましい。こうして、この方法のステップの再現性と信頼性を増加することができる。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0022】

本発明による解決策では、二酸化ケイ素の薄い膜および二酸化ケイ素を混ぜた膜を、ALD反応器の中で、好ましくは150～450℃の温度で成長させる。一様に平坦な（ガラスやウエーハのような）または溝を刻んだ平坦な材料を、基板として使用することができる。基板の表面には、また、その上に膜が成長するいわゆるHSG（半球形の粒子）構造が存在することもできる。さらに、大きい表面積を有する粉末状の材料を、基板として使用することができる。「成長基板」という用語は、この発明では、薄い膜が成長する表面を意味する。その表面は、上記の基板、またはその基板の上に成長する薄い膜、または別の構造物から成ることができる。

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0023】

ALDプロセスによると、ケイ素原料物質は気化されて、基板の上に誘導され、その上で反応し、配位子交換反応または解離反応を経て、その表面上に1つの化学吸着で吸収された分子層を形成する。反応の後に、その反応空間を不活性ガスで注意深くパージして、未反応原料物質および反応生成物を反応空間から除去する。この発明に関連して、少なくとも1つの有機配位子を含むケイ素の気化可能な化合物を、ケイ素原料物質として使用する。「有機配位子」は、水素カルビル基を表し、それは有機化合物から得られる。したがって、そのような配位子は、それ自身がC-C結合（例えば、エチル基）を持っているか、または炭素を介してケイ素原子に結合しているか、またはC-H結合を持っている。好ましい実施形態によると、シラン、シロキサンまたはシラザンが気化可能なケイ素化合物として使用される。これらは市販されている化合物である。

【手続補正 11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0024】

10ミリバールの圧力でせいぜい400℃の沸点を有するシリコン化合物が選択されるのが特に好ましい。したがって、150～400℃という上記の好ましい温度範囲で、ALD法を実施することができる。

【手続補正 12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0028】

ケイ素化合物が付着している間に、次に成長基板の水酸基および任意に酸化物基に付着することができる新しい気相のケイ素化合物が生成されるように、気相反応に関連して、ALD法の間に、ケイ素化合物も生成することができる。この発明では、この現象はケイ素化合物の「インシトゥー（in situ）での」生成と呼ばれる。そのようなインシトゥー（in situ）で生成したケイ素化合物は、一般的には、シラン化合物、例え

ば、式 $SiL_1L_2L_3L_4$ を有するシラン化合物からなり、ここで L_1 はアミノ基を表し、そして $L_2 \sim L_4$ はアルキル基またはアルコキシ基を表す。例えば、0.1～50ミリの圧力下に、350～450℃で、成長基板をヘキサアルキルジシラザンと接触させると、このシラン化合物が生成する。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0039】

A L D技術に使用するのに適したどんな酸素化合物も、上記の二酸化ケイ素および多成分酸化物の方法における酸素源として機能することができる。好ましい酸素原料物質は、例えば、水、酸素、および過酸化水素および過酸化水素の水溶液である。有機配位子を含むケイ素化合物に対して水よりも反応性に富むそのような酸素源を使用するのが最も好ましい。以上のように、特に好ましい酸素原料物質はオゾン (O_3) である。オゾンはオゾン発生器によって発生させることができる。そしてオゾンは窒素ガス（または、同じ種類の不活性ガス）を使って反応空間に導入するのが最も好ましい。それにより、オゾンの濃度は約1～30容積%、好ましくは約2～25容積%である。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0045

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0045】

その結果に基づいて、A L D法によって二酸化ケイ素を成長させるのに、気化可能なケイ素原料物質と共にオゾンを使用することができる。ケイ素原料物質については、酸素源としてオゾンを使用する場合、A M T E S（3-アミノプロピルトリエトキシシラン）およびA M T M S（3-アミノプロピルトリメトキシシラン）の利点は低い反応温度である。金属塩化物以外には、分解することなく、350℃を超える反応温度に耐えないので、これが、さらに多成分酸化物の作成を可能にする。

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0048

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0048】

多成分のサンプルをE S C A（化学分析用電子分光法）によって分析した。薄膜のサンプルを、3つの異なる点で分析したところ、多成分酸化物が非常に均質であることを示した。さらに、多成分酸化物が非常に均一であったという点は、成長の化学反応が好ましいときには、A L D法にとって典型的なものである。