(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2004-501857
(P2004-501857A)
(43)公表日　平成16年1月22日(2004.1.22)

(51)Int.Cl.[7]	F I			テーマコード（参考）
C01B 13/14	C01B	13/14	Z	4G042
C01F 17/00	C01F	17/00	B	4G048
C01G 25/02	C01G	25/02		4G076
C01G 27/02	C01G	27/02		4K030
C01G 35/00	C01G	35/00	C	5F041

審査請求 未請求　予備審査請求 有　（全 43 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2002-505669(P2002-505669)
(86)(22)出願日　平成13年6月21日(2001.6.21)
(85)翻訳文提出日　平成14年12月26日(2002.12.26)
(86)国際出願番号　PCT/US2001/019787
(87)国際公開番号　WO2002/001622
(87)国際公開日　平成14年1月3日(2002.1.3)
(31)優先権主張番号　60/214,285
(32)優先日　平成12年6月26日(2000.6.26)
(33)優先権主張国　米国(US)
(81)指定国　EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),JP

(71)出願人　598139601
ノース・キャロライナ・ステイト・ユニヴァーシティ
アメリカ合衆国２７６９５－８２１０　ノースカロライナ州ローリー、キャンパス・ボックス　８２１０、スウィート１１２２、リサーチ・ドライブ、２４０１番
(74)代理人　100099623
弁理士　奥山　尚一
(74)代理人　100096769
弁理士　有原　幸一
(74)代理人　100107319
弁理士　松島　鉄男

最終頁に続く

(54)【発明の名称】マイクロエレクトロニクス、光学及び他の適用に使用するための新規な非晶質酸化物

(57)【要約】
本発明は、式（Ｉ）及び（ＩＩ）の非晶質酸化物及びその製造方法に関し、更に、非晶質酸化物を含む電界効果型トランジスター、製品及びマイクロエレクトロニクス装置に関する。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
式（Ｉ）：
－（ＡＢＯ$_4$）$_X$（Ｍ$_n$Ｏ$_m$）$_{1-X}$－　　（Ｉ）
（式中、Ａは、周期表のＩＩＩＡ族から選択される元素であり、Ｂは、周期表のＶＢ族から選択される元素であり、Ｏは、酸素であり、Ｍは、周期表のＩＩＩＢ族又はＩＶＢ族から選択される元素であり、ｎは、約０．５～約２．５の範囲にあり、ｍは、約１．５～約３．５の範囲にあり、ｘは、０～１の範囲の小数である）により表される非晶質酸化物。
【請求項２】
Ａはアルミニウム（Ａｌ）であり、Ｂはタンタル（Ｔａ）であり、Ｍはハフニウム（Ｈｆ）又はジルコニウム（Ｚｒ）から選択され、ｎは１であり、ｍは２であり、ｘは０．２５未満である、請求項１記載の酸化物。
【請求項３】
Ａはアルミニウム（Ａｌ）であり、Ｂはタンタル（Ｔａ）であり、Ｍはイットリウム（Ｙ）又はランタン（Ｌａ）から選択され、ｎは２であり、ｍは３であり、ｘは０．２５未満である、請求項１記載の酸化物。
【請求項４】
式（Ｉ）：
－（ＡＢＯ$_4$）$_X$（Ｍ$_n$Ｏ$_m$）$_{1-X}$－　　（Ｉ）
（式中、Ａは、周期表のＩＩＩＡ族から選択される元素であり、Ｂは、周期表のＶＢ族から選択される元素であり、Ｏは、酸素であり、Ｍは、周期表のＩＩＩＢ族又はＩＶＢ族から選択される元素であり、ｎは、約０．５～約２．５の範囲にあり、ｍは、約１．５～約３．５の範囲にあり、ｘは、０～１の範囲の小数である）により表される非晶質酸化物の製造方法であって、
元素Ａを含む気体源と、元素Ｂを含む気体源と、元素Ｍを含む気体源と、酸素を含む気体源とを基板上に供給して、元素Ａを含む気体源と、元素Ｂを含む気体源と、元素Ｍを含む気体源と、酸素を含む気体源とを反応させて、非晶質酸化物を生成させるステップを含む、非晶質酸化物の製造方法。
【請求項５】
前記元素Ａ、Ｂ及びＭは、化学量論に達するのに十分な量で存在し、前記酸素を含有する気体源は、元素Ａ、Ｂ及びＭが完全に酸化されるのに十分な量の酸素を含む、請求項４記載の方法。
【請求項６】
前記酸素含有源を含む気体源中の酸素は、酸素原子、酸素イオン、準安定酸素、酸素分子イオン、準安定酸素分子、化合物酸素分子イオン、化合物準安定酸素、化合物酸素ラジカル及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項４記載の方法。
【請求項７】
前記酸素を含む気体源は、Ｏ$_2$又はＮ$_2$Ｏを含む、請求項４記載の方法。
【請求項８】
前記生成させるステップは、リアクター中で行われるリモートプラズマ化学蒸着であり、該リモートプラズマ化学蒸着は、酸素を含む気体源に高周波プラズマ励起又はマイクロ波プラズマ励起を施すステップを含み、前記酸素を含む気体源は、更に希ガス元素を含み、酸素含有気体源は、元素Ａを含む気体源、元素Ｂを含む気体源及び元素Ｍを含む気体源に対して、上流において、リアクター中に注入される、請求項４記載の方法。
【請求項９】
Ａはアルミニウム（Ａｌ）であり、Ｂはタンタル（Ｔａ）であり、Ｍはハフニウム（Ｈｆ）又はジルコニウム（Ｚｒ）から選択され、ｎは１であり、ｍは２であり、ｘは０．２５未満である、請求項４記載の方法。
【請求項１０】
Ａはアルミニウム（Ａｌ）であり、Ｂはタンタル（Ｔａ）であり、Ｍはイットリウム（Ｙ

）又はランタン（Ｌａ）から選択され、ｎは２であり、ｍは３であり、ｘは０．２５未満である、請求項４記載の方法。
【請求項１１】
第一表面を有する集積回路基板と、
前記基板の前記第一表面において間隔を置いて配置されているソース領域及びドレイン領域と、
前記基板上の前記第一表面において間隔を置いて配置されている前記ソース領域とドレイン領域との間にあるゲート絶縁層と
を含んでなる電界効果型トランジスターであって、
前記ゲート絶縁層は、式（Ｉ）：
$-(ABO_4)_X(M_nO_m)_{1-X}-$　　（Ｉ）
（式中、Ａは、周期表のＩＩＩＡ族から選択される元素であり、Ｂは、周期表のＶＢ族から選択される元素であり、Ｏは、酸素であり、Ｍは、周期表のＩＩＩＢ族又はＩＶＢ族から選択される元素であり、ｎは、約０．５～約２．５の範囲にあり、ｍは、約１．５～約３．５の範囲にあり、ｘは、０～１の範囲の小数である）により表される非晶質酸化物を含む、電界効果型トランジスター。
【請求項１２】
前記基板は、ＩＩＩ－Ｖ族の二元合金、ＩＩＩ－Ｖ族の四元合金、ＩＩＩ族の窒化物合金及びこれらの組合せからなる群から選択される材料を含む、請求項１１記載の電界効果型トランジスター。
【請求項１３】
前記基板は、（Ｇａ，Ａｌ）Ａｓ、（Ｉｎ，Ｇａ）Ａｓ及びこれらの組合せからなる群から選択されるＩＩＩ－Ｖ族の二元合金を含む、請求項１１記載の電界効果型トランジスター。
【請求項１４】
Ａはアルミニウム（Ａｌ）であり、Ｂはタンタル（Ｔａ）であり、Ｍはハフニウム（Ｈｆ）又はジルコニウム（Ｚｒ）から選択され、ｎは１であり、ｍは２であり、ｘは０．２５未満である、請求項１１記載の電界効果型トランジスター。
【請求項１５】
Ａはアルミニウム（Ａｌ）であり、Ｂはタンタル（Ｔａ）であり、Ｍはイットリウム（Ｙ）又はランタン（Ｌａ）から選択され、ｎは２であり、ｍは３であり、ｘは０．２５未満である、請求項１１記載の電界効果型トランジスター。
【請求項１６】
請求項１記載の非晶質酸化物を含む、マイクロエレクトロニクス装置。
【請求項１７】
前記マイクロエレクトロニクス装置は、ベース層及び該ベース層の上に位置する界面層を含む、請求項１６記載のマイクロエレクトロニクス装置。
【請求項１８】
式（Ｉ）で表される非晶質酸化物は、前記界面層中に存在する、請求項１７記載のマイクロエレクトロニクス装置。
【請求項１９】
式（Ｉ）で表される非晶質酸化物は、ベース層中に存在する、請求項１７記載のマイクロエレクトロニクス装置。
【請求項２０】
前記ベース層は、式（ＩＩＩ）：
$D(AlO_2)_Z$　（ＩＩＩ）
（式中、Ｄは、ＩＩＩＢ又はＩＶＢ族の酸化物であり、ｚは、３又は４である）の酸化物を含む、請求項１７記載のマイクロエレクトロニクス装置。
【請求項２１】
式（ＩＩＩ）の酸化物は、$Hf(AlO_2)_4$、$Y(AlO_2)_3$及びこれらの組合せか

らなる群から選択される、請求項２０記載のマイクロエレクトロニクス装置。
【請求項２２】
請求項１記載の式（Ｉ）により表される非晶質酸化物を含む製品。
【請求項２３】
光伝導体、光ダイオード、発光ダイオード、レーザー、センサー、マイクロ機器（ＭＥＭＳ）装置及び金属電極を備えた装置、センサー（アプリケーション）に使用される製品及び触媒（アプリケーション）に使用される製品からなる群から選択される、請求項２２記載の製品。
【請求項２４】
式（ＩＩ）：
$-(AlO_2)_j(M_nO_m)_k-$ （ＩＩ）
（式中、Ａｌは、アルミニウムであり、Ｏは、酸素であり、Ｍは、周期表のＩＩＩＢ族又はＩＶＢ族から選択される元素であり、ｊは、約０．５～約４．５の範囲にあり、ｋは、約１に等しく、ｎは、約０．５～約２．５の範囲にあり、ｍは、約１．５～約３．５の範囲にある）により表される非晶質酸化物。
【請求項２５】
Ｍはハフニウム（Ｈｆ）又はジルコニウム（Ｚｒ）から選択され、ｎは１であり、ｍは２であり、ｊは４であり、ｋは１である、請求項２４記載の酸化物。
【請求項２６】
Ｍはイットリウム（Ｙ）又はランタン（Ｌａ）から選択され、ｎは２であり、ｍは３であり、ｊは３であり、ｋは１である、請求項２４記載の酸化物。
【請求項２７】
式（ＩＩ）：
$-(AlO_2)_j(M_nO_m)_k-$ （ＩＩ）
（式中、Ａｌは、アルミニウムであり、Ｏは、酸素であり、Ｍは、周期表のＩＩＩＢ族又はＩＶＢ族から選択される元素であり、ｊは、約０．５～約４．５の範囲にあり、ｋは、約１に等しく、ｎは、約０．５～約２．５の範囲にあり、ｍは、約１．５～約３．５の範囲にある）により表される非晶質酸化物の製造方法であって、
前記製造方法は、アルミニウムを含む気体源と、元素Ｍを含む気体源と、酸素を含む気体源とを基板上に供給して、アルミニウムを含む気体源と、元素Ｍを含む気体源と、酸素を含む気体源とを反応させて、非晶質酸化物を生成させるステップを含む、非晶質酸化物の製造方法。
【請求項２８】
元素アルミニウム及びＭは、化学量論に達するのに十分な量で存在し、酸素を含む気体源は、元素アルミニウム及びＭが完全に酸化されるのに十分な量の酸素を含む、請求項２７記載の方法。
【請求項２９】
酸素含有源を含む気体源中の酸素は、酸素原子、酸素イオン、準安定酸素、酸素分子イオン、準安定酸素分子、化合物酸素分子イオン、化合物準安定酸素、化合物酸素ラジカル及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項２７記載の方法。
【請求項３０】
前記酸素を含む気体源は、O_2 又はN_2Oを含む、請求項２７記載の方法。
【請求項３１】
前記生成させるステップは、リアクター中で行われるリモートプラズマ化学蒸着であり、該リモートプラズマ化学蒸着は、酸素を含む気体源に高周波プラズマ励起又はマイクロ波プラズマ励起を施すステップを含み、該酸素を含む気体源は、更に希ガス元素を含み、かつ酸素含有気体源は、アルミニウムを含む気体源及び元素Ｍを含む気体源に対して、上流において、リアクター中に注入される、請求項２７記載の方法。
【請求項３２】
Ｍはハフニウム（Ｈｆ）又はジルコニウム（Ｚｒ）から選択され、ｎは１であり、ｍは２

であり、ｊは４であり、ｋは１である、請求項２７記載の方法。
【請求項３３】
Ｍはイットリウム（Ｙ）又はランタン（Ｌａ）から選択され、ｎは２であり、ｍは３であり、ｊは３であり、ｋは１である、請求項２７記載の方法。
【請求項３４】
第一表面を有する集積回路基板と、
前記基板の前記第一表面において間隔を置いて配置されているソース領域及びドレイン領域と、
前記基板上の前記第一表面において間隔を置いて配置されている前記ソース領域とドレイン領域との間にあるゲート絶縁層と
を含んでなる電界効果型トランジスターであって、
前記ゲート絶縁層は、式（ＩＩ）：
－（AlO_2）$_j$（M_nO_m）$_k$－　　（ＩＩ）
（式中、Ａｌは、アルミニウムであり、Ｏは、酸素であり、Ｍは、周期表のＩＩＩＢ族又はＩＶＢ族から選択される元素であり、ｊは、約０．５～約４．５の範囲にあり、ｋは、約１に等しく、ｎは、約０．５～約２．５の範囲にあり、ｍは、約１．５～約３．５の範囲にある）により表される非晶質酸化物を含む、電界効果型トランジスター。
【請求項３５】
前記基板は、ＩＩＩ－Ｖ族の二元合金、ＩＩＩ－Ｖ族の四元合金、ＩＩＩ族の窒化物合金及びこれらの組合せからなる群から選択される材料を含む、請求項３４記載の電界効果型トランジスター。
【請求項３６】
前記基板は、（Ｇａ，Ａｌ）Ａｓ、（Ｉｎ，Ｇａ）Ａｓ及びこれらの組合せからなる群から選択されるＩＩＩ－Ｖ族の二元合金を含む、請求項３４記載の電界効果型トランジスター。
【請求項３７】
Ｍはハフニウム（Ｈｆ）又はジルコニウム（Ｚｒ）から選択され、ｎは１であり、ｍは２であり、ｊは４であり、ｋは１である、請求項３４記載の電界効果型トランジスター。
【請求項３８】
Ｍはイットリウム（Ｙ）又はランタン（Ｌａ）から選択され、ｎは２であり、ｍは３であり、ｊは３であり、ｋは１である、請求項３４記載の電界効果型トランジスター。
【請求項３９】
請求２４記載の非晶質酸化物を含む、マイクロエレクトロニクス装置。
【請求項４０】
前記マイクロエレクトロニクス装置は、ベース層及び該ベース層の上に位置する界面層を含む、請求項３９記載のマイクロエレクトロニクス装置。
【請求項４１】
式（ＩＩ）で表される非晶質酸化物は、前記界面層中に存在する、請求項３９記載のマイクロエレクトロニクス装置。
【請求項４２】
式（ＩＩ）で表される非晶質酸化物は、ベース層中に存在する、請求項３９記載のマイクロエレクトロニクス装置。
【請求項４３】
前記ベース層は、式（ＩＩＩ）：
Ｄ（AlO_2）$_Z$（ＩＩＩ）
（式中、Ｄは、ＩＩＩＢ又はＩＶＢ族の酸化物であり、ｚは、３又は４である）で表される酸化物を含む、請求項３９記載のマイクロエレクトロニクス装置。
【請求項４４】
式（ＩＩＩ）の酸化物は、Ｈｆ（AlO_2）$_4$、Ｙ（AlO_2）$_3$及びこれらの組合せからなる群から選択される、請求項４３記載のマイクロエレクトロニクス装置。

【請求項４５】
請求項２４記載の式（ＩＩ）により表される非晶質酸化物を含む製品。
【請求項４６】
光伝導体、光ダイオード、発光ダイオード、レーザー、センサー、マイクロ機器（ＭＥＭＳ）装置及び金属電極を備えた装置、センサー（アプリケーション）に使用される製品及び触媒（アプリケーション）に使用される製品からなる群から選択される、請求項４５記載の製品。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
［関連出願についての説明］
本出願は、２００１年6月２６日に提出の米国仮出願（Ｕ．Ｓ．Ｐｒｏｖｉｓｉｏｎａｌ Ａｐｐｌｉｃａｔｉｏｎ）Ｎｏ．６０／２１４２８５の優先権を主張しており、その開示内容を引用することにより本明細書の一部をなすものとする。
【０００２】
［発明の分野］
本発明は、酸化物含有材料、これを含む製品及びその製造方法に関する。
【０００３】
［発明の背景］
装置の寸法は、１９９９年版、１９９９ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ Ｒｏａｄｍａｐ ｆｏｒ Ｓｅｍｉｃｏｎｄｕｃｔｏｒｓ（ｈｔｔｐ：／／ｐｕｂｌｉｃ．ｉｔｒｓ．ｎｅｔ）により、基準化されているので、等価ゲート酸化物の厚さ（ｅｑｕｉｖａｌｅｎｔ ｇａｔｅ ｏｘｉｄｅ ｔｈｉｃｋｎｅｓｓ：ＥＯＴ）は、約１．５ｎｍ以下に減じなければならない。かかる二酸化ケイ素（SiO_2）の厚さにおいて、酸化物を横切る１ボルトの電圧降下についての直接トンネル電流は、典型的には、１Ａ／ｃｍ$^{-2}$より大きい。そのような電圧降下は、電界効果型トランジスターにおいて、オン状態対オフ状態電流の比を減少させるため、潜在的に不都合である。SiO_2をぬけるトンネリングによるオフ状態の電流漏れを減じ、かつ１．５ｎｍ以下の物理的厚さのSiO_2誘電体により得られるものと等価であるキャパシタンスを保持する試みのために、代わりとなる高ｋ誘電体（ｈｉｇｈ－ｋ ｄｉｅｌｅｃｔｒｉｃ）が研究されている。例えば、Ｊ．Ｒｏｂｅｒｔｓｏｎ，Ｊ．Ｖａｃ．Ｓｃｉ．Ｔｅｃｈｎｏｌ．Ｂ１８（３）（２０００）及びＧ．Ｄ Ｗｉｌｋ，ｅｔ ａｌ．，Ｊ．Ａｐｐｌ．Ｐｈｙｓ．８９，５２４３（２００１）を参照のこと。これらの高ｋの代わりとなる誘電体は、より大きな物理的厚さで装置計測用のＥＯＴの所望のレベルを、潜在的に、提供することができる。従って、トンネル電流を潜在的に減らすための経路が提供される。伝導帯オフセットエネルギー（ｃｏｎｄｕｃｔｉｏｎ ｂａｎｄ ｏｆｆｓｅｔ ｅｎｅｒｇｉｅｓ）のような他の因子もトンネル漏れに影響する役割を演じると信じられ、これらのオフセットエネルギーは、一般に、ｋの増加と共に減少する。
【０００４】
最近、幾つかの研究において、酸化アルミニウムに焦点が当たっている。Ｋｌｅｉｎ ｅｔ ａｌ．Ａｐｐｌ．Ｐｈｙｓ．７５，４００１（１９９９）は、ＣＶＤ成長方法を用いる酸化アルミニウムの析出を提案している。この文献は、核共鳴プロファイリング（ＮＲＰ）及びＸ線光電子分光法（ＸＰＳ）により測定されるように、酸化アルミニウムとケイ素との間の界面に存在するケイ酸塩層を提案している。Ｇｕｓｅｖ ｅｔ ａｌ．Ａｐｐｌ．Ｐｈｙｓ．Ｌｅｔｔ．７６，１７６（２０００）は、原子層ＣＶＤ（ＡＬＣＶＤ）を提案しており、そこで酸化アルミニウム層の物理的及び電気的特性の両方が研究されている。Ｇｕｓｅｙ ｅｔ ａｌ．は、ＮＲＰ、中エネルギーイオン散乱（ＭＥＩＳ）及び高分解能透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）を使用して、界面層を形成せずに、水素末端のケイ素の上に酸化アルミニウムを析出させることができると提案している。
【０００５】
材料として酸化アルミニウムを用いた、厚さ０．９６ｎｍの等価ゲート酸化物を備えたト

ランジスターは、Ｃｈｉｎ ｅｔ ａｌ．Ｔｅｃｈ．Ｄｉｇ．ＶＬＳＩ Ｓｙｍｐ，１６（２０００）により提案されている。Ｃｈｉｎ ｅｔ ａｌ．は、これらの装置が、3^{10} ｃｍ$^{-2}$以上のD_{it}値及び正のフラットバンドシフト（ｐｏｓｉｔｉｖｅ ｆｌａｔ ｂａｎｄ ｓｈｉｆｔ）を有し、負の固定チャージ（ｎｅｇａｔｉｖｅ ｆｉｘｅｄ ｃｈａｒｇｅ）を示すことを提案している。Ｂｕｃｈａｎａｎ ｅｔ ａｌ．，Ｔｅｃｈ．Ｄｉｇ．Ｉｎｔｌ．Ｅｌｅｃｔｒｏｎ Ｄｅｖｉｃｅｓ Ｍｅｅｔ，２２３（２０００）は、ＡＬＣＶＤ Al_2O_3により形成される、ゲート長０．０８μｍのｎＭＯＳＦＥＴを提案している。この文献は、厚さが１．３ｎｍの等価酸化物を備えた装置用の負の固定チャージも提案している。

【０００６】

前述にもかかわらず、直接トンネル電流を減じる可能性を有する半導体装置に使用できる酸化物の材料への需要が、当技術に残っている。

【０００７】

［発明の要約］

本発明は、従来技術の不適切な点に取り組んでいる。一つの態様で、本発明は、式（Ｉ）：

$-(ABO_4)_X(M_nO_m)_{1-X}-$ （Ｉ）

（式中、Ａは、周期表のＩＩＩＡ族から選択される元素であり、Ｂは、周期表のＶＢ族から選択される元素であり、Ｏは、酸素であり、Ｍは、周期表のＩＩＩＢ族又はＩＶＢ族から選択される元素であり、ｎは、約０．５～約２．５の範囲にあり、ｍは、約１．５～約３．５の範囲にあり、ｘは、０～１の範囲の小数である）により表される非晶質酸化物を提供する。

【０００８】

他の態様で、本発明は、式（ＩＩ）：

$-(AlO_2)_j(M_nO_m)_k-$ （ＩＩ）

（式中、Ａｌは、アルミニウムであり、Ｏは、酸素であり、Ｍは、周期表ＩＩＩＢ族又はＩＶＢ族から選択される元素であり、ｊは、約０．５～約４．５の範囲にあり、ｋは、約１に等しく、ｎは、約０．５～約２．５の範囲にあり、ｍは、約１．５～約３．５の範囲にある］により表される非晶質酸化物を提供する。

【０００９】

もう一つの態様では、本発明は、式（Ｉ）及び式（ＩＩ）により表される非晶質酸化物の製造方法を提供し、これは、以下に詳細に記載される。

【００１０】

更にもう一つの態様で、本発明は、電界効果型トランジスターを提供する。電界効果型トランジスターは、第一表面と、前記第一表面において間隔を置いて配置されているソース領域及びドレイン領域と、前記第一表面において間隔を置いて配置されている前記ソース領域とドレイン領域との間にゲート絶縁層とを有する集積回路基板を含む。ゲート絶縁層は、下記に記載の式（Ｉ）又は式（ＩＩ）により表される任意の非晶質酸化物を含む。

【００１１】

本発明のこれら及び他の態様及び利点は、下記に記す。

【００１２】

［有利な態様の詳細な記述］

本発明は、ここに記載の以下の態様に関連して、詳細に記載する。これらの態様が、本発明を説明するためにのみ役立ち、本発明の範囲を限定するものではないことは、認識されるであろう。図中、同じ番号は、終始、同一の部材を指す。更に、用語「上（オン）」は、構造が実際に隣接構造に接触することを意味するか又は実際に接触はしないが隣接構造に極めて近接することを意味する。

【００１３】

一つの態様で、本発明は、式（Ｉ）：

$-(ABO_4)_X(M_nO_m)_{1-X}-$ （Ｉ）

（式中、Ａは、周期表のＩＩＩＡ族から選択される元素であり、Ｂは、周期表のＶＢ族から選択される元素であり、Ｏは、酸素であり、Ｍは、周期表のＩＩＩＢ族又はＩＶＢ族から選択される元素であり、ｎは、約０．５～約２．５の範囲にあり、ｍは、約１．５～約３．５の範囲にあり、ｘは、０～１の範囲の小数である）により表される非晶質酸化物を提供する。

【００１４】

式（Ｉ）により表される酸化物を包含する一つの態様では、Ａはアルミニウム（Ａｌ）であり、Ｂはタンタル（Ｔａ）であり、Ｍはハフニウム（Ｈｆ）又はジルコニウム（Ｚｒ）から選択され、ｎは１であり、ｍは２であり、ｘは０．２５未満である。

【００１５】

式（Ｉ）により表される酸化物を包含する他の態様では、Ａはアルミニウム（Ａｌ）であり、Ｂはタンタル（Ｔａ）であり、Ｍはイットリウム（Ｙ）又はランタン（Ｌａ）から選択され、ｎは２であり、ｍは３であり、ｘは０．２５未満である。

【００１６】

他の態様では、本発明は、式（ＩＩ）：

$$-(AlO_2)_j(M_nO_m)_k- \qquad (II)$$

（式中、Ａｌは、アルミニウムであり、Ｏは、酸素であり、Ｍは、周期表のＩＩＩＢ族又はＩＶＢ族から選択される元素であり、ｊは、約０．５～約４．５の範囲にあり、ｋは、約１に等しく、ｎは、約０．５～約２．５の範囲にあり、ｍは、約１．５～約３．５の範囲にある）により表される非晶質酸化物を提供する。

【００１７】

式（ＩＩ）により表される酸化物に関する一つの態様では、Ｍはハフニウム（Ｈｆ）又はジルコニウム（Ｚｒ）から選択され、ｎは１であり、ｍは２であり、ｊは４であり、ｋは１である。

【００１８】

式（ＩＩ）により表される酸化物に関するもう一つの態様では、Ｍはイットリウム（Ｙ）又はランタン（Ｌａ）から選択され、ｎは２であり、ｍは３であり、ｊは３であり、ｋは１である。

【００１９】

本発明の新規の材料は、結合特性、従って電気的及び光学的特性を有すると考えられており、潜在的に薄膜ケイ酸塩の特性に類似する。更に、この新規の種類の材料は、慣用のケイ酸塩合金で実現できない電位特性を提供し、そのため、マイクロエレクトロニクス及び他の技術に新規に適用されるようになった。

【００２０】

本発明は、新規非晶質酸化物を提案する。式（Ｉ）の非晶質酸化物では、その開示内容を引用することにより本明細書の一部をなすものとする１９９９年１１月５日に提出の出願番号０９／４３４６０７（‘６０７出願）に記載されているように、ケイ酸塩のSiO_2二成分が、ＩＩＩＡ－ＶＡ族又はＢ族に類似の網目構造、例えば、$AlPO_4$又は$AlTaO_4$により置換されている。理論と結び付ける意図はないが、これらの二元合金と、Al_2O_3より更にイオン性である付加的金属酸化物とを合金にすることにより、金属陽イオンを導入し、ホスト酸化物の網目組織AlO_2^{1-}及び（Ｐ又はＴａ）O_2^{1+}を遮断し、または変性して、SiO_2を主成分とするケイ酸塩に定性的に類似する結合を提供すると考えられる。１．６より大きい電気陰性度を有するＩＩＩ族の他の金属原子、例えばＧａも、Ａｌの代わりに用いることができ、Ｔａは、ＶＡ又はＢ族の他の元素、例えばＡｓ、Ｓｂ及びＮｂ等で置換することができる。

【００２１】

式（ＩＩ）の非晶質酸化物は、化学量論的又はほぼ化学量論的にアルミン酸塩に相当し、網目組織成分は、よりイオン性である金属酸化物、例えば、Ｚｒ（Ｈｆ）O_2又はＹ（Ｌａ）$_2O_3$と合金を形成することにより、著しく減らすことができると考えられる。理論により制限するつもりはないが、これらの構造のための有理数は天然に存在する大変な数

のアルミノケイ酸塩鉱物種から誘導されると考えられる。AlO_2^{1-}基を補償するのに要する陽イオンの数は、これらの基の数により決定することができる。例えば、２族の代表的な酸化物は、Ｚｒ（Ｈｆ）（AlO_2）$_4$及びＹ（Ｌａ）（AlO_2）$_3$を含む。これらは、混合酸化物として記載することもでき、例えばＺｒ（Ｈｆ）O_2（Al_2O_3）$_2$及びＹ（Ｌａ）$_2O_3$（Al_2O_3）$_3$である。これらの材料は、元素又は化合物半導体との中性又は帯電結合配置を提供するようにあつらえることができる。

【００２２】

前記に加えて、本発明は、本発明の非晶質酸化物を生成させる方法にも関する。更に詳細には、一つの態様で、本発明は、式（Ｉ）：

－（ABO_4）$_X$（M_nO_m）$_{1-X}$－　　（Ｉ）

（式中、Ａは、周期表のＩＩＩＡ族から選択される元素であり、Ｂは、周期表のＶＢ族から選択される元素であり、Ｏは、酸素であり、Ｍは、周期表のＩＩＩＢ族又はＩＶＢ族から選択される元素であり、ｎは、約０．５～約２．５の範囲にあり、ｍは、約１．５～約３．５の範囲にあり、ｘは、０～１の範囲の小数である）により表される非晶質酸化物を製造する方法を提供する。この方法は、元素Ａを含む気体源と、元素Ｂを含む気体源と、元素Ｍを含む気体源と、酸素を含む気体源とを基板の上に供給して、元素Ａを含む気体源と、元素Ｂを含む気体源と、元素Ｍを含む気体源と、酸素を含む気体源とを反応させて、式（Ｉ）で表される非晶質酸化物を生成させることを含む。

【００２３】

一つの供給源当たり一つ以上の元素を含有する気体源（例えば、混合気体源）は、本発明に包含されている。有利な態様では、元素Ａ、Ｂ及びＭが、化学量論に達するために必要な量で供給される。即ち、これらの構成酸化物の化学量論に達するのに要する、網目組織イオン及び網目組織変性剤イオンの割合で薄膜を生成させる。有利には、酸素を含む気体源は、元素Ａ、Ｂ及びＭが完全に酸化されるのに十分な量の酸素を含有する。一つの態様では、供給するステップは、蒸着（ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ）として実施される。

【００２４】

式（Ｉ）で表される非晶質酸化物を生成させる前記方法の気体源中に存在する酸素は、多数の種から選択することができる。種は、例として、これに限定されはしないが、酸素原子、酸素イオン、準安定酸素、酸素分子イオン、準安定酸素分子、化合物酸素分子イオン、化合物準安定酸素、化合物酸素ラジカル及びこれらの混合物を含む。有利な態様では、酸素を含む気体源は、O_2又はN_2Oを含む。非晶質酸化物形成が、不均衡な化学的環境内で行われるのは特に有利である。

【００２５】

式（Ｉ）で表される非晶質酸化物を生成させる方法の生成させるステップ（ｄｅｐｏｓｉｔｉｎｇ　ｓｔｅｐ）は、種々の技術により行うことができる。一つの有利な態様では、生成させるステップは、リアクター中で行われるリモートプラズマ化学蒸着（ｒｅｍｏｔｅ－ｐｌａｓｍａ－ｅｎｈａｎｃｅｄ　ｃｈｅｍｉｃａｌ　ｖａｐｏｒ　ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ）であり、該リモートプラズマ化学蒸着は、酸素を含む気体源に高周波プラズマ励起又はマイクロ波プラズマ励起を施すことを含む。酸素を含む気体源は、更に希ガス元素を含み、酸素含有気体源は、元素Ａを含む気体源、元素Ｂを含む気体源及び元素Ｍを含む気体源に対して、上流において、リアクター中に注入される。

【００２６】

他の態様で、本発明は、式（ＩＩ）：

－（AlO_2）$_j$（M_nO_m）$_k$－　　（ＩＩ）

（式中、Ａｌは、アルミニウムであり、Ｏは、酸素であり、Ｍは、周期表のＩＩＩＢ族又はＩＶＢ族から選択される元素であり、ｊは、約０．５～約４．５の範囲にあり、ｋは、約１に等しく、ｎは、約０．５～約２．５の範囲にあり、ｍは、約１．５～約３．５の範囲にある）により表される非晶質酸化物の製造方法を提供する。この方法は、アルミニウムを含む気体源と、元素Ｍを含む気体源と、酸素を含む気体源とを基板の上に供給して、アルミニウムを含む気体源と、元素Ｍを含む気体源と、酸素を含む気体源とを反応させて

、式（ＩＩ）により表される非晶質酸化物を生成させることを含む。

【００２７】

有利な態様では、式（ＩＩ）により表される非晶質酸化物を生成させる方法は、有利には、元素アルミニウム及びＭが、化学量論に達するのに十分な量で存在するようにして実施される。但し、用語「化学量論（ｃｈｅｍｉｃａｌ　ｓｔｏｉｃｈｉｏｍｅｔｒｙ）」は、明細書中に定義されている。有利には、酸素を含む気体源は、元素アルミニウム及びＭが完全に酸化されるのに十分な量の酸素を含有する。

【００２８】

有利な態様で、式（ＩＩ）で表される非晶質酸化物を生成させる方法に使用される酸素は、多数の種から選択することができる。有利には、気体源中の酸素は、酸素原子、酸素イオン、準安定酸素、酸素分子イオン、準安定酸素分子、化合物酸素分子イオン、化合物準安定酸素、化合物酸素ラジカル及びこれらの混合物からなる群から選択される。有利な態様では、酸素を含む気体源は、O_2 又はN_2Oを含む。前記混合物を使用することもできる。式（ＩＩ）で表される非晶質酸化物の形成が、平衡でない化学的環境内で行われるのは特に有利である。

【００２９】

式（ＩＩ）で表される非晶質酸化物を生成させる方法の生成させるステップは、種々の技術により行うことができる。一つの有利な態様では、生成させるステップは、リアクター中で行われるリモートプラズマ化学蒸着である。有利には、該リモートプラズマ化学蒸着は、酸素を含む気体源に高周波プラズマ励起又はマイクロ波プラズマ励起を施すことを含む。酸素を含む気体源は、更に希ガス元素を含み、酸素含有気体源は、アルミニウムを含む気体源及び元素Ｍを含む気体源に対して、上流において、リアクター内に注入される。

【００３０】

前記方法で適用可能な任意の元素を含む種々の気体源を、本発明の目的のために使用することができる。このような元素を含む気体源の例は、アルコキシド化合物、有機金属化合物、無機化合物及びこれらの混合物を含むが、これらに限定されない。有利には、アルコキシド化合物は、エトキシド、プロポキシド及びブトキシドからなる群から選択される。元素がアルミニウムの場合は、気体源がトリメチルアルミニウムを含むことが好ましい。元素を含む他の気体源を使用することもできる。例えば、金属と酸素の結合を含む他の有機金属と一緒に用いて、所望の二成分酸化物、例えばジケトネート類を製造できるものを含む有機金属源気体を使用することができる。元素の他の無機物源、例えばハロゲン化物及び硝酸塩を使用することもできる。特に、生成させるステップが、物理蒸着又はプラズマ化学蒸着工程を含む態様において、元素を含む気体源は、これらの元素を含む各液体源の蒸発により誘導することができる。

【００３１】

本発明の方法に使用される元素を含む気体源は、更に、他の成分、例えば不活性ガス（例えば、アルゴン（Ａｒ）、ヘリウム（Ｈｅ）又は他の希ガス並びにこれらの混合物）を含んでもよい。

【００３２】

前記で示唆されたように、多数の生成させる技術が、本発明の式（Ｉ）及び（ＩＩ）で表される非晶質酸化物を製造するのに使用することができる。これらの技術の例は、‘６０７出願に記載されたものを含むが、これに限定はされない。例となる技術は、レーザー補助化学蒸着、直接又はリモートプラズマ化学蒸着、電子サイクロトロン共鳴化学蒸着及び反応性物理蒸着を含むが、これらに限定はされない。一つの態様では、リモートプラズマ化学蒸着が使用される。種々の反応性物理蒸着、例えば熱蒸発、電子ビーム蒸発、平行板高周波（ｒｆ）スパッタリング、直流（ｄｃ）スパッタリング、高周波（ｒｆ）マグネトロンスパッタリング、及び直流（ｄｃ）マグネトロンスパッタリングを使用することができる。反応性物理蒸着が、原子層吸収工程の形で起こることもある。本発明は、しばしば、リモートプラズマ化学蒸着（即ち、ＲＥＣＶＤ）により実施される。

【００３３】

本発明の方法は、かなり多数の温度及び圧力条件のもとで実施することができる。本発明の方法は、例えば好適なリアクター（例えば反応室又は容器）を含む、既知の装置を使用して実施することができる。一つの態様で、元素を含むアルコキシド液体を、リモート高周波励起プラズマから、下流でリアクター中に注入する。有利には、アルコキシドは、室温で液体であるが、リアクター中で使用される温度範囲では、リアクター中に搬送されるのに十分なレベルの蒸気を有する。所望の場合は、マイクロ波プラズマを使用してもよい。態様の一つでは、加工圧は、約２００～約４００ｍＴｏｒｒの範囲であってよく、その上に酸化物が形成される基板の温度は約２００℃～約３００℃の範囲である。有利な態様では、Ｓｉと、Ａｌ及び遷移金属、例えばＴａ、Ｚｒ、Ｈｆ、Ｙ等々、の金属有機物との前駆体としてシランを使用することができる。明細書中に記載されるが、限定されはしない、これらを含む酸素源は、Ｈｅで希釈されて、プラズマにより、上流で供給されるのが有利である。シラン及び金属有機物は、有利には、下流で供給される。他の種々な態様では、硝酸塩源を、Ｔｉ、Ｈｆ及びＺｒについて使用することができる。例えばＺｒ（NO_3）$_4$を使用できる。他の技術は、酸化剤としての水及び他の成分用のシラン金属有機物源を使用する原子層蒸着を含むが、これに限定されるものではない。Ｚｒ用気体源の例は、Ｚｒ　ｔ－ブトキシドである。Ｔａ及びＡｌ並びに他の金属用気体源も使用することができる。

【００３４】

他の態様で、本発明は、電界効果型トランジスターに関する。電界効果型トランジスターは、第一表面と、前記第一表面において、間隔を置いて配置されているソース領域及びドレイン領域と、前記間隔を置いて配置されているソース領域とドレイン領域との間にあるゲート絶縁層とを有する集積回路基板を含む。ゲート絶縁層は、式（Ｉ）：

－（ABO_4）$_X$（M_nO_m）$_{1-X}$－　　（Ｉ）

（式中、Ａは、周期表のＩＩＩＡ族から選択される元素であり、Ｂは、周期表のＶＢ族から選択される元素であり、Ｏは、酸素であり、Ｍは、周期表のＩＩＩＢ族又はＩＶＢ族から選択される元素であり、ｎは、約０．５～約２．５の範囲にあり、ｍは、約１．５～約３．５の範囲にあり、ｘは、０～１の範囲の小数である）により表される非晶質酸化物を含む。電界効果型トランジスターに使用される式（Ｉ）で表された非晶質酸化物は、この式により記載される全ての種を含むが、これに限定はされない。

【００３５】

一つの態様では、式（Ｉ）で表された非晶質酸化物を使用する電界効果型トランジスターは、ＩＩＩ－Ｖ族の二元合金、ＩＩＩ－Ｖ族の四元合金、ＩＩＩ族の窒化物合金及びこれらの組合せからなる群から選択される材料を含む。

【００３６】

他の態様において、前記電界効果型トランジスターの基板は、（Ｇａ，Ａｌ）Ａｓ、（Ｉｎ，Ｇａ）Ａｓ及びこれらの組合せからなる群から選択されるＩＩＩ－Ｖ族の二元合金を含む。

【００３７】

他の面では、本発明は、また、式（ＩＩ）により表される非晶質酸化物を使用する電界効果型トランジスターを提供する。電界効果型トランジスターは、集積回路基板を含み、この基板は、第一表面と、前記第一表面において前記基板中に間隔を置いて配置されているソース領域及びドレイン領域と、かつ前記基板の上の前記第一の表面において間隔を置いて配置された前記ソース領域とドレイン領域との間にあるゲート絶縁層とを有する。このゲート絶縁層は、式（ＩＩ）：

－（AlO_2）$_j$（M_nO_m）$_k$－　　（ＩＩ）

（式中、Ａｌは、アルミニウムであり、Ｏは、酸素であり、Ｍは、周期表のＩＩＩＢ族又はＩＶＢ族から選択される元素であり、ｊは、約０．５～約４．５の範囲にあり、ｋは、約１に等しく、ｎは、約０．５～約２．５の範囲にあり、ｍは、約１．５～約３．５の範囲にある）により表される非晶質酸化物を含む。

【００３８】

一つの態様では、式（ＩＩ）の非晶質酸化物を使用する電界効果型トランジスターの基板は、ＩＩＩ－Ｖ族の二元合金、ＩＩＩ－Ｖ族の四元合金、ＩＩＩ族の窒化物合金及びこれらの組合せからなる群から選択される材料を含む。

【００３９】

他の態様では、式（ＩＩ）の非晶質酸化物を使用する電界効果型トランジスターの基板は、（Ｇａ，Ａｌ）Ａｓ、（Ｉｎ，Ｇａ）Ａｓ及びこれらの組合せからなる群から選択されるＩＩＩ－Ｖ族の二元合金を含む。

【００４０】

本発明の新規の非晶質酸化物について提案された例は、一層又は積層型非晶質酸化物を集積化して、Ｓｉ、ＳｉＣ及び他の化合物半導体、例えば、ヒ化物（ＩＩＩ－Ｖ）、アンチモン化合物、窒化物又はリン化物等々を含むＮＭＯＳ、ＰＭＯＳ又はＣＭＯＳを適用するためのゲートスタック（ｇａｔｅ　ｓｔａｃｋ）にすることを含むが、これに限定されない。種々の態様で、層を、式（Ｉ）及び式（ＩＩ）で表された非晶質酸化物を含む多数の製品に使用することもできる。製品の例は、他のタイプの装置、例えば光伝導体、光ダイオード、発光ダイオード、レーザー、センサー、マイクロ機器（ＭＥＭＳ）装置の上の不動態化層を含むが、これに限定されない。更に、これらは、例えば、金属電極を備えた装置、例えばスピンバルブ（ｓｐｉｎ－ｖａｌｖｅ）又は金属インターフェイス増幅器にも使用することができる。これらは、センサー及び触媒反応適用で使用される製品に使用することもできる。

【００４１】

本発明の非晶質酸化物を、本明細書中に記載されるが、限定されない種々のマイクロエレクトロニクス装置で使用される種々の積層構造に多数の方法で使用することができる。そのような構造の例は、図に示された１００及び２００を含む。例えば、図１ａに図示された積層構造の一態様では、界面層１０は、適切な材料を複数含んでよく、これらは、例えば、一例として、‘６０７出願に記載される酸化物である（例えば、$AlTaO_4$）。更に、界面層１０は、ここに記載の式（Ｉ）の非晶質酸化物又はここに記載の式（ＩＩ）の非晶質酸化物を含んでよい。前記材料の任意の組合せを界面層１０中に使用することができる。

【００４２】

図１ａに関して、界面層１０の上に存在するのは、ベース層２０である。ベース層２０は、ここに記載の式（Ｉ）の非晶質酸化物、ここに記載の式（ＩＩ）の非晶質酸化物又は、これら２つの材料の組み合わせ、並びに‘６０７出願に記載の任意の酸化物を含んでよい。他の態様では、ベース層２０は、式（ＩＩＩ）：

$D(AlO_2)_Z$　（ＩＩＩ）

（式中、Ｄは、ＩＩＩＢ又はＩＶＢ族の酸化物であり、ｚは、整数、有利には３又は４である）の酸化物を含んでよい。有利な態様では、式（ＩＩＩ）の酸化物は、$Hf(AlO_2)_4$、$Y(AlO_2)_3$及びこれらの組合せから選択することができる。前記の開示された酸化物の任意の組合せは、ベース層２０並びに他のものに利用することができる。

【００４３】

更に、図１ｂに示されるように、表面／界面層３０を、ベース層２０の上に用いることができる。一つの態様では、層３０は、窒素を含んでもよい。他の態様では、層３０は、かなり多数の酸化物、例えば、本明細書中に記載の２族（即ちＩＩ族）の酸化物（例えば、$Zr(Hf)(AlO_2)_4$又は$Y(La)(AlO_2)_3$）、‘６０７出願に記載される酸化物（例えば、$TiAlO_4$）等々をそれのみで、又は窒素と組み合わせて含んでもよい。種々の態様では、金属は、表面／界面層３０の上にある。従って、種々の酸化物に使用される元素は、接触金属に適合するように選択してよい。前記材料の任意の組合せを、層３０に使用することができる。

【００４４】

新規で並外れた特徴の一つは、選択的に帯電された網目組織の群からなる、巨視的には中性の共有ランダム網目構造が、中性SiO_2網目組織形成基を有する慣用のケイ酸塩のよ

うに、他の金属イオンの添加により調整された特性を有しうることの認知である。第二の新規で並外れた特徴は、これらの構成により、界面での中性又は帯電性網状結合を提供しうる成分を有する網目組織の識別である。これらの物質の開示は、新規の潜在的オプションを装置に組み込むことを可能にする。最も注目すべきなのは、元素及び化合物半導体界面でのバンドベンディング（ｂａｎｄ ｂｅｎｄｉｎｇ）の性質を制御する能力である。表面変性は、センサー及び／又は触媒作用適用に独特の機会を与えもする。本発明の新規物質は、マイクロエレクトロニクス又は光学的適用用のゲート誘電体又は不動態化層として、元素又は化合物半導体を備えた装置中に組み込まれる。これらは、回転バルブ装置及び金属インターフェイス増幅器に金属として使用することもできる。最後に、これらは、センシング（検知）及び接触反応で適用するための表面変性への道を提供する。

【００４５】

本発明は、前記態様に関し、詳細に記述された。態様は、単に本発明を説明するために記載されており、クレームにより定義される本発明を限定するものではないことが認識されよう。

【００４６】

本発明は、明細書及び図に記載される種々の態様に関し、記載された。これらの態様は説明の目的のためにのみ記載され、前記クレームに記載される発明の範囲を限定するものではないことは認識されよう。

【図面の簡単な説明】

【図１ａ～１ｂ】

本発明の非晶質酸化物を用いる、マイクロエレクトロニクス装置に使用するための層を図示する。

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
3 January 2002 (03.01.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/01622 A2

(51) International Patent Classification⁷: H01L 21/316

(21) International Application Number: PCT/US01/19787

(22) International Filing Date: 21 June 2001 (21.06.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
60/214,285 26 June 2000 (26.06.2000) US

(71) Applicant: NORTH CAROLINA STATE UNIVERSITY [US/US]; Campus Box 7003, 1 Holladay Hall, Raleigh, NC 27695-7003 (US).

(72) Inventors: LUCOVSKY, Gerald; 124 Lochwood West Drive, Cary, NC 27511-9744 (US). PARSONS, Gregory, N.; 2330 Hathaway Road, Raleigh, NC 27608 (US).

(74) Agent: MYERS BIGEL SIBLEY & SAJOVEC; P.O. Box 37428, Raleigh, NC 27627 (US).

(81) Designated State (national): JP.

(84) Designated States (regional): European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

Published:
— without international search report and to be republished upon receipt of that report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 02/01622 A2

(54) Title: NOVEL NON-CRYSTALLINE OXIDES FOR USE IN MICROELECTRONIC, OPTICAL, AND OTHER APPLICATIONS

(57) Abstract: The invention relates to non-crystalline oxides of formulas (I) and (II), and methods of forming the same, along with field effect transistors, articles of manufacture, and microelectronic devices comprising the non-crystalline oxides.

NOVEL NON-CRYSTALLINE OXIDES FOR USE IN MICROELECTRONIC, OPTICAL, AND OTHER APPLICATIONS

Cross-Reference to Related Applications

The present application claims priority to U.S. Provisional Application No. 60/214,285 filed June 26, 2001, the disclosure of which is incorporated herein by reference in its entirety.

Field of the Invention

The invention generally relates to oxide-containing materials, along with articles of manufacture comprising the same, and methods of forming the same.

Background of the Invention

As device dimensions are scaled according to the 1999 Technology Roadmap for Semiconductors, 1999 Edition (http://public.itrs.net), the equivalent gate oxide thickness, EOT, should decrease below about 1.5nm. At this silicon dioxide (SiO_2) thickness, the direct tunneling current for a one volt potential drop across the oxide is typically greater than 1 A/cm^{-2}. Such a volt potential drop is potentially disadvantageous in that it begins to reduce the ratio of on- to off-state current in a field effect transistor. In order to attempt to reduce the off-state leakage currents due to tunneling through SiO_2 and maintain a capacitance that is equivalent to that obtained with a SiO_2 dielectric with a physical thickness of 1.5 nm and below, alternative high-k dielectrics are being investigated. See e.g., J. Robertson, *J. Vac. Sci. Technol. B* **18**(3) (2000) and G.D Wilk, et al., *J. Appl. Phys.* **89**, 5243 (2001). These high-k alternative dielectrics are potentially capable of providing the required levels of EOT for device scaling at larger physical thickness. Thus, a pathway for the potential reduction of tunneling current is provided. Other factors such as conduction band offset energies also are believed to play a

role in influencing tunnel leakage, and these offset energies generally decrease with increasing k.

Recently, aluminum oxide has been the focus of several studies. Klein *et al. Appl. Phys. Lett.* **75**, 4001 (1999) propose the deposition of aluminum oxide with a CVD growth method. This reference proposes a silicate layer being present at the interface on aluminum oxide and silicon, as measured by nuclear resonance profiling (NRP) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Gusev *et al. Appl. Phys. Lett.* **76**, 176 (2000) propose atomic layer CVD (ALCVD) where they investigated both the physical and electrical properties of an aluminum oxide layer. Gusey *et al.* propose that it is possible to deposit aluminum oxide on hydrogen-terminate silicon without forming an interfacial layer using NRP, medium energy ion scattering (MEIS), and high-resolution transmission electron microscopy (TEM).

Transistors with an equivalent gate oxide thickness of 0.96 nm with aluminum oxide as the material are proposed by Chin *et al. Tech. Dig. VLSI Symp*, 16 (2000). Chin *et al.* proposes that these devices have a D_{it} value greater than or equal to 3^{10} cm^{-2} and a positive flat band shift, indicating a negative fixed charge. Buchanan *et al., Tech. Dig. Intl. Electron Devices Meet*, 223 (2000) propose an nMOSFET formed by ALCVD Al_2O_3 with 0.08 μm gate lengths. This reference also proposes a negative fixed charge for devices with an equivalent oxide thickness of 1.3 nm.

Notwithstanding the above, there remains a need in the art for oxide materials that may be used in semiconductor devices which have the potential to reduce direct tunneling current in the devices.

Summary of the Invention

The present invention addresses the inadequacies of the prior art. In one aspect, the invention provides a non-crystalline oxide represented by the formula (I):

$$-(ABO_4)_x(M_nO_m)_{1-x}- \qquad (I)$$

wherein:

A is an element selected from Group IIIA of the periodic table;

B is an element selected from Group VB of the periodic table;

O is oxygen;

M is an element selected from either Group IIIB or Group IVB of the periodic table; and

n ranges from about 0.5 to about 2.5, m ranges from about 1.5 to about 3.5, and x is a fraction ranging from 0 to 1.

In another aspect, the invention provides a a non-crystalline oxide represented by the formula (II):

$$-(AlO_2)_j(M_nO_m)_k- \qquad (II)$$

wherein:

Al is aluminum;

O is oxygen;

M is an element selected from either Group IIIB or Group IVB of the periodic table; and

j ranges from about 0.5 to about 4.5; k is equal to about 1; n ranges from about 0.5 to about 2.5, and m ranges from about 1.5 to about 3.5.

In another aspect, the invention provides methods of forming a non-crystalline oxide represented by the formulas (I) and (II) as described in greater detail hereinbelow.

In another aspect, the invention provides a field effect transistor. The field effect transistor comprises an integrated circuit substrate having a first surface, source and drain regions in the substrate at the first surface in a

spaced apart relationship, and a gate insulating layer on the substrate at the first surface between the spaced apart source and drain regions. The gate insulating layer comprises any of the non-crystalline oxides represented by formulas (I) or (II) described hereinbelow.

These and other aspects and advantages of the present invention are set forth hereinbelow.

Brief Description of the Drawings

FIGS. 1a and **1b** illustrate layers used in microelectronic devices employing the non-crystalline oxides of the invention.

Detailed Description of the Preferred Embodiments

The invention will now be described in detail with reference to the following embodiments set forth herein. It should be appreciated that these embodiments merely serve to illustrate the invention and do not limit the scope of the invention. In the drawings, like numbers refer to like elements throughout. In addition, the term "on" is construed to mean a structure actually contacting an adjoining structure, or in close proximity to the adjoining structure without actually contacting it.

In one aspect, the invention provides a non-crystalline oxide represented by the formula (I):

$$-(ABO_4)_x(M_nO_m)_{1-x}- \qquad (I)$$

wherein:

A is an element selected from Group IIIA of the periodic table;

B is an element selected from Group VB of the periodic table;

O is oxygen;

M is an element selected from either Group IIIB or Group IVB of the periodic table; and n ranges from about 0.5 to about 2.5, m ranges from about 1.5 to about 3.5, and x is a fraction ranging from 0 to 1.

In one embodiment encompassing the oxide represented by formula (I), A is aluminum (Al), B is tantalum (Ta), M is selected from halfnium (Hf) or zirconium (Zr), n is 1, m is 2, and x is less than 0.25.

In another embodiment encompassing the oxide represented by formula (I), A is aluminum (Al), B is tantalum (Ta), M is selected from yttrium (Y) or lanthanum (La), n is 2, m is 3, and x is less than 0.25.

In another aspect, the invention provides a non-crystalline oxide represented by the formula (II):

$$-(AlO_2)_j(M_nO_m)_k- \qquad (II)$$

wherein:

Al is aluminum;

O is oxygen;

M is an element selected from either Group IIIB or Group IVB of the periodic table; and

j ranges from about 0.5 to about 4.5; k is equal to about 1; n ranges from about 0.5 to about 2.5, and m ranges from about 1.5 to about 3.5.

In one embodiment regarding the oxide represented by formula (II), M is selected from halfnium (Hf) or zirconium (Zr), n is 1, m is 2, j is 4, and k is 1.

In another embodiment regarding the oxide represented by formula (II), M is selected from yttrium (Y) or lanthanum (La), n is 2, m is 3, j is 3, and k is 1.

The novel materials of the invention are believed to have bonding properties, and hence electrical and optical properties, potentially similar to those of thin film silicates. In addition, this novel class of materials offers potential properties that may not be realized in conventional silicate alloys, and therefore opens new applications in microelectronics and other technologies.

This invention proposes novel non-crystalline oxides. In the non-crystalline oxides of formula (I), the SiO_2 component of the silicates is replaced by a Group IIIA-VA or B analog network structure such as $AlPO_4$, or

$AlTaO_4$ as described in Serial No. 09/434, 607 filed November 5, 1999, the disclosure of which is incorporated herein by reference in its entirety ("the '607 application"). Although not intending to be bound by theory, alloying these binary alloys with additional metal oxides that are more ionic that Al_2O_3 is believed to introduce positive metal ions which interrupt or modify the AlO_2^{1-} and (P or Ta)O_2^{1+} network of the host oxide and provide bonding that is qualitatively similar to the SiO_2- based silicates. Other group three metal atoms with electronegativities greater than 1.6, e.g., Ga, may also be substituted for Al, and other group VA or B elements for Ta, e.g., As, Sb, and Nb and the like.

The non-crystalline oxides of formula (II) corresponds to stoichiometric or near stoichiometric aluminates, wherein the network component is believed to be significantly reduced by alloying with a more ionic metal oxide, such as $Zr(Hf)O_2$ or $Y(La)_2O_3$. Although not intending to be bound by theory, it is believed that the rational for these structures derives from the vast number of alumino-silicate mineral species that exist in nature. The number of positive ions necessary for compensating the AlO_2^{1-} groups may be determined by the number of these groups. For example, representative oxides in the second group include: $Zr(Hf)(AlO_2)_4$ and $Y(La)(AlO_2)_3$. These can also be described as mixed oxides as $Zr(Hf)O_2(Al_2O_3)_2$ and $Y(La)_2O_3(Al_2O_3)_3$. These materials can be customized to provide either neutral or charged bonding arrangements with elemental or compound semiconductors.

In addition to the above, the invention relates to methods of forming the non-crystalline oxides of the invention. More particularly, in one aspect, the invention provides a method of forming a non-crystalline oxide represented by the formula (I):

$$—(ABO_4)_x(M_nO_m)_{1-x}—$$

wherein A is an element selected from Group IIIA of the periodic table, B is an element selected from Group VB of the periodic table, O is oxygen, M is an element selected from either Group IIIB or Group IVB of the periodic table, n ranges from about 0.5 to about 2.5, m ranges from about 1.5 to about 3.5,

and x is a fraction ranging from 0 to 1. The method comprises delivering a gaseous source comprising element A, a gaseous source comprising element B, a gaseous source comprising element M, and a gaseous source comprising oxygen on a substrate such that the gaseous source comprising element A, the gaseous source comprising element B, the gaseous source comprising element M, and the gaseous source comprising oxygen react to form the non-crystalline oxide represented by the formula (I).

Gaseous sources containing more than one element per source are encompassed by the invention (e.g., mixed sources). In a preferred embodiment, the elements A, B and M are delivered in amounts necessary (i.e., sufficient) for achieving chemical 'stoichiometry, i.e., deposited thin films with the required ratios of network and network modifier ions to achieve stoichiometry of the their constituent oxides. Preferably, the gaseous sources comprising oxygen contain a sufficient amount of oxygen such that the elements A, B and M are completely oxidized. In one embodiment, the delivery step is carried out as a deposition.

The oxygen which is present in the gaseous source of the above method of forming the non-crystalline oxide represented by formula (I) may be selected from a number of species. Exemplary species include, without limitation, oxygen atoms, oxygen ions, oxygen metastables, oxygen molecular ions, oxygen molecular metastables, compound oxygen molecular ions, compound oxygen metastables, compound oxygen radicals, and mixtures thereof. In a preferred embodiment, the gaseous source comprising oxygen comprises O_2 or N_2O. It is particularly preferred that the formation of the non-crystalline oxides take place in non-equilibrium chemical environments.

The depositing step of the method of forming the non-crystalline oxide represented by formula (I) may occur by various techniques. In one preferred embodiment, the depositing step includes a remote plasma-enhanced chemical vapor deposition occurring in a reactor, and wherein the remote-plasma-enhanced chemical vapor deposition comprises subjecting the gaseous source comprising oxygen to radio-frequency plasma-excitation or microwave frequency plasma-excitation. The gaseous source comprising oxygen further comprises a rare gas element, and the gaseous oxygen-

containing source is injected into the reactor upstream relative to the gaseous source comprising element A, the gaseous source comprising element B, and the gaseous source comprising element M.

In another aspect, the invention provides a method of forming a non-crystalline oxide represented by the formula (II):

$$-(AlO_2)_j(M_nO_m)_k- \qquad (II)$$

wherein:

Al is aluminum, O is oxygen, M is an element selected from either Group IIIB or Group IVB of the periodic table, j ranges from about 0.5 to about 4.5, k is equal to about 1, n ranges from about 0.5 to about 2.5, and m ranges from about 1.5 to about 3.5. The method comprises delivering a gaseous source comprising aluminum, a gaseous source comprising element M, and a gaseous source comprising oxygen on a substrate such that the gaseous source comprising aluminum, the gaseous source comprising element M, and the gaseous source comprising oxygen react to form the non-crystalline oxide represented by the formula (II).

In a preferred embodiment, the method of forming the non-crystalline oxide represented by formula (II) is preferably carried out in a manner such that elements aluminum and M are present in amounts sufficient to achieve chemical stoichiometry, with the term "chemical stoichiometry" being defined herein. Preferably, the gaseous source comprising oxygen contains a sufficient amount of oxygen such that the elements aluminum and M are completely oxidized.

In a preferred embodiment, the oxygen employed in the method of forming a non-crystalline oxide represented by the formula (II) may be selected from various species. Preferably, the oxygen in the gaseous source is selected from the group consisting of oxygen atoms, oxygen ions, oxygen metastables, oxygen molecular ions, oxygen molecular metastables, compound oxygen molecular ions, compound oxygen metastables, compound oxygen radicals, and mixtures thereof. In a preferred embodiment, the gaseous source comprising oxygen comprises O_2 or N_2O. Mixtures of the

above can also be employed. It is particularly preferred that the formation of the non-crystalline oxide represented by formula (II) take place in a non-equilibrium chemical environment.

The depositing step of the method of forming the non-crystalline oxide represented by formula (II) may be carried out according to various techniques. In one preferred embodiment, the depositing step is a remote plasma-enhanced chemical vapor deposition that occurs in a reactor. Preferably, the remote-plasma-enhanced chemical vapor deposition comprises subjecting the gaseous source comprising oxygen to radio-frequency plasma-excitation or microwave frequency plasma-excitation. The gaseous source comprising oxygen further comprises a rare gas element and the gaseous oxygen-containing source is injected into the reactor upstream relative to the gaseous source comprising aluminum and the gaseous source comprising element M.

Various gaseous sources comprising any of the applicable elements for the above methods may be employed for the purposes of the invention. Examples of gaseous sources comprising the elements may include, but are not limited to, alkoxide compounds, organometallic compounds, inorganic compounds, and mixtures thereof. Preferably, the alkoxide compound is selected from the group consisting of an ethoxide, a propoxide, and a butoxide. When the element is aluminum, it is preferred that the gaseous source comprises trimethyl aluminum. Other gaseous sources comprising the elements can be used such as organo-metallic source gases including those that are capable of producing the desired binary oxides (e.g., diketonates) along with other organo-metallics that contain metal-oxygen bonds. Other inorganic sources of the elements can be employed such as halides and nitrates. The gaseous sources comprising the element(s) can be derived through the evaporation of respective liquid sources comprising these elements, particularly in embodiments in which the deposition involves a physical deposition or a plasma chemical vapor deposition process.

The gaseous sources comprising the elements which are employed in the methods of the invention may further comprise other components such

as, for example, inert gases (e.g., argon (Ar) helium (He), or other noble gases, as well as mixtures thereof).

As alluded to hereinabove, a number of deposition techniques can be used in forming the non-crystalline oxides represented by formulas (I) and (II) of the invention. Examples of these techniques include, without limitation, those described in the '607 application. Exemplary techniques include, but are not limited to, a laser-assisted chemical vapor deposition, a direct or remote plasma assisted chemical vapor deposition, a electron cyclotron resonance chemical vapor deposition, and a reactive physical vapor deposition. In one embodiment, a remote plasma assisted chemical deposition is employed. Various reactive physical vapor depositions can be used such as, for example, a thermal evaporation, an electron beam evaporation, a parallel plate radio frequency (rf) sputtering, a direct current (dc) sputtering, a radio frequency (rf) magnetron sputtering, and a direct current (dc) magnetron sputtering. A reactive physical vapor deposition may also occur in the form of an atomic layer absorption process. The invention is often carried out by remote plasma-enhanced chemical vapor deposition (i.e., REPCVD).

The methods of the invention may be carried out under any number of temperature and pressure conditions. The methods of the invention may be carried out using known equipment, including, for example, a suitable reactor (e.g., reaction chamber or vessel). In one embodiment, alkoxide liquids comprising elements are injected into a reactor downstream from a remote radio-frequency excited plasma. Preferably, the alkoxides are liquids at room temperature, but at the temperature range employed in the reactor have sufficient levels of vapor to be transported into the reactor. A microwave plasma may be employed if so desired. In one embodiment, the processing pressure may range from about 200 to about 400 mTorr and the temperature of the substrate upon which the oxides are formed ranges from about 200°C to about 300°C. In a preferred embodiment, silane may be used as a precursor of Si and metal organics for Al and transition metals such as, for example, Ta, Zr, Hf, Y, and the like. An oxygen source encompassing those, without limitation, set forth herein, is preferably delivered upstream through

plasma, diluted with He. The silane and metal organics are preferably delivered downstream. In other various embodiments, nitrate sources can be employed for Ti, Hf, and Zr, e.g., $Zr(NO_3)_4$. Other techniques include, without limitation, atomic layer deposition using water as the oxidizing agent, and silane metal organic sources for other constituents. An example of a source gas for Zr is Zr t-butoxide. Source gases for Ta and Al as well as other metals can also be used.

In another aspect, the invention relates to a field effect transistor. The field effect transistor comprises an integrated circuit substrate having a first surface, source and drain regions in the substrate at the first surface in a spaced apart relationship, a gate insulating layer on the substrate at the first surface between the spaced apart source and drain regions. The gate insulating layer comprising a non-crystalline oxide represented by the formula (I):

$$-(ABO_4)_x(M_nO_m)_{1-x}- \qquad (I)$$

wherein:

A is an element selected from Group IIIA of the periodic table;

B is an element selected from Group VB of the periodic table;

O is oxygen;

M is an element selected from either Group IIIB or Group IVB of the periodic table;

n ranges from about 0.5 to about 2.5;

m ranges from about 1.5 to about 3.5; and

x is a fraction ranging from 0 to 1.

The non-crystalline oxide represented by the formula (I) employed in the field effect transistor may include, without limitation, all species described by this formula.

In one embodiment, the field effect transistor which employs the non-crystalline oxide represented by formula (I) comprises a material selected from the group consisting of a Group III-V binary alloy, a Group III-V quaternary alloy, a Group III-nitride alloy, and combinations thereof.

In another embodiment, the substrate of the above field effect transistor comprises a Group III-V binary alloy selected from the group consisting of (Ga,Al)As, (In,Ga)As, and combinations thereof.

In another aspect, the invention also provides a field effect transistor which employs a non-crystalline oxide represented by the formula (II). The field effect transistor comprises an integrated circuit substrate having a first surface, source and drain regions in the substrate at the first surface in a spaced apart relationship, a gate insulating layer on said substrate at the first surface between said spaced apart source and drain regions, the gate insulating layer comprising a non-crystalline oxide represented by the formula (II):

$$-(AlO_2)_j(M_nO_m)_k- \qquad (II)$$

wherein:

Al is aluminum, O is oxygen, M is an element selected from either Group IIIB or Group IVB of the periodic table, j ranges from about 0.5 to about 4.5, k is equal to about 1, n ranges from about 0.5 to about 2.5, and m ranges from about 1.5 to about 3.5.

In one embodiment, the substrate of the field effect transistor which employs a non-crystalline oxide of formula (II) comprises a material selected from the group consisting of a Group III-V binary alloy, a Group III-V quaternary alloy, a Group III-nitride alloy, and combinations thereof.

In another embodiment, the substrate of the field effect transistor which employs the non-crystalline oxide of formula (II) comprises a Group III-V binary alloy selected from the group consisting of (Ga,Al)As, (In,Ga)As, and combinations thereof.

Examples of proposed applications for the novel non-crystalline oxides of the invention include, without limitation, integration of the single layer or stacked non-crystalline oxides into gate stacks for NMOS, PMOS or CMOS applications involving Si, SiC and other compound semiconductors such as the III-V arsenides, antimonides, nitrides or phosphides, etc. In various embodiments, the layers can also be used in a number of articles of manufacture that comprise the non-crystalline oxides represented by the

formulas (I) and (II). Examples of articles of manufacture include, without limitation, passivation layers on other types of devices, e.g., photoconductors, photodiodes, light-emitting diodes, lasers, sensors, and micro-mechanical (MEMS) devices. Additionally, for example, they also can be used in devices with metal electrodes, such as spin-valves, or metal interface amplifiers. They also can be used for articles used sensor and catalysis applications.

The non-crystalline oxides of the invention may be used in a number of ways in various stacked structures that are employed in a variety of microelectronic devices such as, without limitation, those described herein. Examples of such structures include **100** and **200** as depicted in the drawings. For example, in one embodiment of a stacked structure depicted in **FIG. 1a**, interfacial layer **10** may comprise any number of appropriate materials such as, in one illustration, the oxides recited in the '607 application (e.g., $AlTaO_4$). Additionally, the interfacial layer **10** may comprise a non-crystalline oxide of formula (I) described herein or a non-crystalline oxide of formula (II) described herein. Any combinations of the above materials can be employed in interfacial layer **10**.

Referring again to **FIG. 1a**, present on the interfacial layer **10** is base layer **20**. The base layer **20** may comprise a non-crystalline oxide of the formula (I) described herein, a non-crystalline oxide of the formula (II) described herein, or any combination of these two materials, as well as any of the oxides disclosed in the '607 application. In another embodiment, the base layer **20** may comprise an oxide of the formula (III):

$$D(AlO_2)_z \qquad \text{(III)}$$

wherein D is Group IIIB or IVB oxide and z is an integer, preferably 3 or 4. In preferred embodiments, the oxide of formula may be selected from $Hf(AlO_2)_4$ or $Y(AlO_2)_3$, as well as combinations thereof. Combinations of any of the above disclosed oxides can be utilized in the base layer **20**, as well as others.

In addition, as shown in **FIG. 1b**, a surface/interface layer **30** can be

employed on top of base layer **20**. In one embodiment, layer **30** may comprise nitrogen. In other embodiments, layer **30** may comprise any number of oxides such as, without limitation, an oxide of the second group (i.e., Group (II)) described herein (e.g., $Zr(Hf)(AlO_2)_4$ or $Y(La)(AlO_2)_3$), an oxide disclosed in the '607 application (e.g., $TiAlO_4$) as well as others, alone or in combination with nitrogen. In various embodiments, metal is on top of surface/interface layer **30**. Accordingly, elements employed in various oxides may be selected to match the contacting metal. Combinations of any of the above materials can be employed in layer **30**.

One novel and unusual feature is a recognition that macroscopically neutral covalent random network structures comprised of alternative charged network groups can have properties tailored by the addition of other metal ions, as in conventional silicates with a neutral SiO_2 network forming group. A second novel and unusual feature is the identification of networks that have constituents which can provide neutral or charged network bonding at interfaces according to their composition. The disclosure of these materials allows for new potential options for integration into devices, most noteworthy is the ability to control the nature of the band bending at elemental and compound semiconductor interfaces. Surface modification also allows for unique opportunities for sensors and/or catalytic applications. As such, the novel materials of the invention can be integrated into devices with elemental or compound semiconductors as gate dielectric or passivation layers for microelectronic or optical applications. They can also be used metals in spin valve devices and metal interface amplifiers. Finally, they provide pathways to surface modification for applications in sensing and catalysis.

The invention has been described in detail with respect to the embodiments set forth hereinabove. It should be appreciated that the embodiments are merely set forth to illustrate the invention, and do not serve to limit the invention as defined by the claims.

The invention has been described with respect to various embodiments set forth in the specification and drawings. It should be appreciated that these embodiments are for illustrative purposes only, and do not limit the scope of the invention as described by the claims that follow.

THAT WHICH IS CLAIMED:

1. A non-crystalline oxide represented by the formula (I):

$$-(ABO_4)_x(M_nO_m)_{1-x}- \quad (I)$$

wherein:

A is an element selected from Group IIIA of the periodic table;

B is an element selected from Group VB of the periodic table;

O is oxygen;

M is an element selected from either Group IIIB or Group IVB of the periodic table; and

n ranges from about 0.5 to about 2.5, m ranges from about 1.5 to about 3.5, and x is a fraction ranging from 0 to 1.

2. The oxide according to Claim 1, wherein A is aluminum (Al), B is tantalum (Ta), M is selected from halfnium (Hf) or zirconium (Zr), n is 1, m is 2, and x is less than 0.25.

3. The oxide according to Claim 1, wherein A is aluminum (Al), B is tantalum (Ta), M is selected from yttrium (Y) or lanthanum (La), n is 2, m is 3, and x is less than 0.25.

4. A method of forming a non-crystalline oxide represented by the formula (I):

$$--(ABO_4)_x(M_nO_m)_{1-x}--$$

wherein A is an element selected from Group IIIA of the periodic table, B is an element selected from Group VB of the periodic table, O is oxygen, M is an element selected from either Group IIIB or Group IVB of the periodic table, n

ranges from about 0.5 to about 2.5, m ranges from about 1.5 to about 3.5, and x is a fraction ranging from 0 to 1, said method comprising:

delivering a gaseous source comprising element A, a gaseous source comprising element B, a gaseous source comprising element M, and a gaseous source comprising oxygen on a substrate such that the gaseous source comprising element A, the gaseous source comprising element B, the gaseous source comprising element M, and the gaseous source comprising oxygen react to form the non-crystalline oxide.

5. The method according to Claim 4, wherein elements A, B, and M are present in amounts sufficient to achieve chemical stoichiometry, and wherein the gaseous source comprising oxygen contains a sufficient amount of oxygen such that the elements A, B, and M are completely oxidized.

6. The method according to Claim 4, wherein the oxygen in the gaseous source comprising oxygen-containing source is selected from the group consisting of oxygen atoms, oxygen ions, oxygen metastables, oxygen molecular ions, oxygen molecular metastables, compound oxygen molecular ions, compound oxygen metastables, compound oxygen radicals, and mixtures thereof.

7. The method according to Claim 4, wherein the gaseous source comprising oxygen comprises O_2 or N_2O.

8. The method according to Claim 4, wherein said depositing step is a remote plasma-enhanced chemical vapor deposition occurring in a reactor, and wherein the remote-plasma-enhanced chemical vapor deposition comprises:

subjecting the gaseous source comprising oxygen to radio-frequency plasma-excitation or microwave frequency plasma-excitation, the gaseous source comprising oxygen further comprising a rare gas element;

wherein the gaseous oxygen-containing source is injected into the reactor upstream relative to the gaseous source comprising element A, the gaseous source comprising element B, and the gaseous source comprising element M.

9. The method according to Claim 4, wherein A is aluminum (Al), B is tantalum (Ta), M is selected from halfnium (Hf) or zirconium (Zr), n is 1, m is 2, and x is less than 0.25.

10. The method according to Claim 4, wherein A is aluminum (Al), B is tantalum (Ta), M is selected from yttrium (Y) or lanthanum (La), n is 2, m is 3, and x is less than 0.25.

11. A field effect transistor comprising:

an integrated circuit substrate having a first surface;

source and drain regions in said substrate at said first surface in a spaced apart relationship; and

a gate insulating layer on said substrate at said first surface between said spaced apart source and drain regions, said gate insulating layer comprising a non-crystalline oxide represented by the formula (I):

$$-(ABO_4)_x(M_nO_m)_{1-x}- \qquad (I)$$

wherein:

A is an element selected from Group IIIA of the periodic table;

B is an element selected from Group VB of the periodic table;

O is oxygen;

M is an element selected from either Group IIIB or Group IVB of the periodic table;

n ranges from about 0.5 to about 2.5;

m ranges from about 1.5 to about 3.5; and

x is a fraction ranging from 0 to 1.

12. The field effect transistor according to Claim 11, wherein the substrate comprises a material selected from the group consisting of a Group III-V binary alloy, a Group III-V quaternary alloy, a Group III-nitride alloy, and combinations thereof.

13. The field effect transistor according to Claim 11, wherein the substrate comprises a Group III-V binary alloy selected from the group consisting of (Ga,Al)As, (In,Ga)As, and combinations thereof.

14. The field effect transistor according to Claim 11, wherein A is aluminum (Al), B is tantalum (Ta), M is selected from halfnium (Hf) or zirconium (Zr), n is 1, m is 2, and x is less than 0.25.

15. The field effect transistor according to Claim 11, wherein A is aluminum (Al), B is tantalum (Ta), M is selected from yttrium (Y) or lanthanum (La), n is 2, m is 3, and x is less than 0.25.

16. A microelectronic device comprising a non-crystalline oxide according to Claim 1.

17. The microelectronic device according to Claim 16, wherein said microelectronic device comprises a base layer and an interfacial layer positioned thereon.

18. The microelectronic device according to Claim 17, wherein the non-crystalline oxide represented by formula (I) is present in said interfacial layer.

19. The microelectronic device according to Claim 17, wherein the non-crystalline oxide represented by formula (I) is present in the base layer.

20. The microelectronic device according to Claim 17, wherein the base layer comprises an oxide of the formula (III):

$$D(AlO_2)_z \qquad (III)$$

wherein D is Group IIIB or IVB oxide and z is 3 or 4.

21. The microelectronic device according to Claim 20, wherein the oxide of the formula (III) is selected from the group consisting of $Hf(AlO_2)_4$, $Y(AlO_2)_3$, and combinations thereof.

22. An article of manufacture comprising the non-crystalline oxide represented by formula (I) according to Claim 1.

23. The article of manufacture according to Claim 22, wherein the article of manufacture is selected from the group consisting of photoconductors, photodiodes, light-emitting diodes, lasers, sensors, micro-mechanical (MEMS) devices, and devices with metal electrodes, articles used in sensor applications, and articles used in catalysis applications.

24. A non-crystalline oxide represented by the formula (II):

$$-(AlO_2)_j(M_nO_m)_k- \qquad (II)$$

wherein:

Al is aluminum;

O is oxygen;

M is an element selected from either Group IIIB or Group IVB of the periodic table; and

j ranges from about 0.5 to about 4.5; k is equal to about 1; n ranges from about 0.5 to about 2.5, and m ranges from about 1.5 to about 3.5.

25. The oxide according to Claim 24, wherein M is selected from halfnium (Hf) or zirconium (Zr), n is 1, m is 2, j is 4, and k is 1.

26. The oxide according to Claim 24, wherein M is selected from yttrium (Y) or lanthanum (La), n is 2, m is 3, j is 3, and k is 1.

27. A method of forming a non-crystalline oxide represented by the formula (II):

$$-(AlO_2)_j(M_nO_m)_k- \qquad (II)$$

wherein:

Al is aluminum, O is oxygen, M is an element selected from either Group IIIB or Group IVB of the periodic table, j ranges from about 0.5 to about 4.5, k is equal to about 1, n ranges from about 0.5 to about 2.5, and m ranges from about 1.5 to about 3.5, said method comprising:

delivering a gaseous source comprising aluminum, a gaseous source comprising element M, and a gaseous source comprising oxygen on a substrate such that the gaseous source comprising aluminum, the gaseous source comprising element M, and the gaseous source comprising oxygen react to form the non-crystalline oxide.

28. The method according to Claim 27, wherein elements aluminum and M are present in amounts sufficient to achieve chemical stoichiometry, and wherein the gaseous source comprising oxygen contains a sufficient amount of oxygen such that the elements aluminum and M are completely oxidized.

29. A method according to Claim 27, wherein the oxygen in the gaseous source comprising oxygen-containing source is selected from the group consisting of oxygen atoms, oxygen ions, oxygen metastables, oxygen molecular ions, oxygen molecular metastables, compound oxygen molecular

ions, compound oxygen metastables, compound oxygen radicals, and mixtures thereof.

30. The method according to Claim 27, wherein the gaseous source comprising oxygen comprises O_2 or N_2O.

31. The method according to Claim 27, wherein said depositing step is a remote plasma-enhanced chemical vapor deposition occurring in a reactor, and wherein the remote-plasma-enhanced chemical vapor deposition comprises:

subjecting the gaseous source comprising oxygen to radio-frequency plasma-excitation or microwave frequency plasma-excitation, the gaseous source comprising oxygen further comprising a rare gas element;

wherein the gaseous oxygen-containing source is injected into the reactor upstream relative to the gaseous source comprising aluminum and the gaseous source comprising element M.

32. The method according to Claim 27, wherein M is selected from halfnium (Hf) or zirconium (Zr), n is 1, m is 2, j is 4, and k is 1.

33. The method according to Claim 27, wherein M is selected from yttrium (Y) or lanthanum (La), n is 2, m is 3, j is 3, and k is 1.

34. A field effect transistor comprising:

an integrated circuit substrate having a first surface;

source and drain regions in said substrate at said first surface in a spaced apart relationship; and

a gate insulating layer on said substrate at said first surface between said spaced apart source and drain regions, said gate insulating layer comprising a non-crystalline oxide represented by the formula (II):

$$-(AlO_2)_j(M_nO_m)_k- \qquad (II)$$

wherein:

Al is aluminum, O is oxygen, M is an element selected from either Group IIIB or Group IVB of the periodic table, j ranges from about 0.5 to about 4.5, k is equal to about 1, n ranges from about 0.5 to about 2.5, and m ranges from about 1.5 to about 3.5.

35. A field effect transistor according to Claim 34, wherein the substrate comprises a material selected from the group consisting of a Group III-V binary alloy, a Group III-V quaternary alloy, a Group III-nitride alloy, and combinations thereof.

36. A field effect transistor according to Claim 34, wherein the substrate comprises a Group III-V binary alloy selected from the group consisting of (Ga,Al)As, (In,Ga)As, and combinations thereof.

37. The field effect transistor according to Claim 34, wherein M is selected from halfnium (Hf) or zirconium (Zr), n is 1, m is 2, j is 4, and k is 1.

38. The field effect transistor according to Claim 34, wherein M is selected from yttrium (Y) or lanthanum (La), n is 2, m is 3, j is 3, and k is 1.

39. A microelectronic device comprising a non-crystalline oxide according to Claim 24.

40. The microelectronic device according to Claim 39, wherein said microelectronic device comprises a base layer and an interfacial layer positioned thereon.

41. The microelectronic device according to Claim 39, wherein the non-crystalline oxide represented by formula (II) is present in said interfacial layer.

42. The microelectronic device according to Claim 39, wherein the non-crystalline oxide represented by formula (II) is present in the base layer.

43. The microelectronic device according to Claim 39, wherein the base layer comprises an oxide of the formula (III):

$$D(AlO_2)_z \qquad (III)$$

wherein D is Group IIIB or IVB oxide and z is 3 or 4.

44. The microelectronic device according to Claim 43, wherein the oxide of the formula (III) is selected from the group consisting of $Hf(AlO_2)_4$, $Y(AlO_2)_3$, and combinations thereof.

45. An article of manufacture comprising the non-crystalline oxide represented by formula (II) according to Claim 24.

46. The article of manufacture according to Claim 45, wherein the article of manufacture is selected from the group consisting of photoconductors, photodiodes, light-emitting diodes, lasers, sensors, micro-mechanical (MEMS) devices, and devices with metal electrodes, articles used in sensor applications, and articles used in catalysis applications.

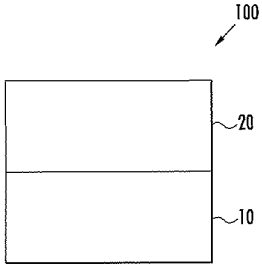

FIG. 1a.

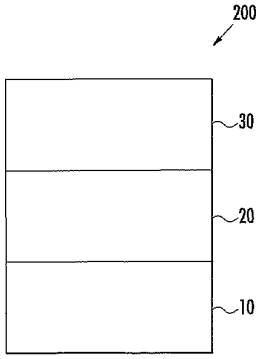

FIG. 1b.

【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
3 January 2002 (03.01.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/01622 A3

(51) International Patent Classification⁷: H01L 21/316, 29/51

(21) International Application Number: PCT/US01/19787

(22) International Filing Date: 21 June 2001 (21.06.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
60/214,285 26 June 2000 (26.06.2000) US

(71) Applicant: NORTH CAROLINA STATE UNIVERSITY [US/US]; Campus Box 7003, 1 Holladay Hall, Raleigh, NC 27695-7003 (US).

(72) Inventors: LUCOVSKY, Gerald; 124 Lochwood West Drive, Cary, NC 27511-9744 (US). PARSONS, Gregory, N.; 2330 Hathaway Road, Raleigh, NC 27608 (US).

(74) Agent: MYERS BIGEL SIBLEY & SAJOVEC; P.O. Box 37428, Raleigh, NC 27627 (US).

(81) Designated State *(national)*: JP.

(84) Designated States *(regional)*: European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

Published:
— *with international search report*
— *before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments*

(88) Date of publication of the international search report:
11 April 2002

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 02/01622 A3

(54) Title: NOVEL NON-CRYSTALLINE OXIDES FOR USE IN MICROELECTRONIC, OPTICAL, AND OTHER APPLICATIONS

(57) Abstract: The invention relates to non-crystalline oxides of formulas (I) and (II), and methods of forming the same, along with field effect transistors, articles of manufacture, and microelectronic devices comprising the non-crystalline oxides.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter· 'onal Application No
PCT/US 01/19787

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 H01L21/316 H01L29/51

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)
IPC 7 H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, INSPEC, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 962 986 A (LUCENT TECHNOLOGIES INC) 8 December 1999 (1999-12-08) the whole document ---	1,4-8, 11,16,22
X	MIKHAELASHVILI V ET AL: "ELECTRICAL CHARACTERISTICS OF METAL-DIELECTRIC-METAL AND METAL- DIELECTRIC-SEMICONDUCTOR STRUCTURES BASED ON ELECTRON BEAM EVAPORATED Y2O3, TA2O5 AND AL2O3 THIN FILM" JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US, vol. 84, no. 12, 15 December 1998 (1998-12-15), pages 6747-6752, XP000834966 ISSN: 0021-8979 the whole document --- -/--	1,3,11, 15,16, 22,23

[X] Further documents are listed in the continuation of box C. [X] Patent family members are listed in 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 document 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	Date of mailing of the international search report
8 February 2002	15/02/2002

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax. (+31-70) 340-3016	Königstein, C

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter onal Application No
PCT/US 01/19787

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	HARA N ET AL: "FORMATION OF AL203-TA205 DOUBLE-OXIDE THIN FILMS BY LOW-PRESSURE MOCVD AND EVALUATION OF THEIR CORROSION RESISTANCES IN ACID AND ALKALI SOLUTIONS" JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, ELECTROCHEMICAL SOCIETY. MANCHESTER, NEW HAMPSHIRE, US, vol. 146, no. 2, February 1999 (1999-02), pages 510-516, XP001012429 ISSN: 0013-4651 the whole document	1,4-8,22
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 332 (E-453), 12 November 1986 (1986-11-12) & JP 61 137370 A (TOSHIBA CORP), 25 June 1986 (1986-06-25) abstract	1,11,24, 34
X	US 6 060 755 A (MA YANJUN ET AL) 9 May 2000 (2000-05-09) the whole document	24,25, 27-32, 34,37, 39,40, 43-46
X	WO 00 01008 A (LAM RES CORP) 6 January 2000 (2000-01-06) the whole document	1,11
X	EP 0 816 537 A (UBE INDUSTRIES) 7 January 1998 (1998-01-07) the whole document	24,26

1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ormation on patent family members

International Application No
PCT/US 01/19787

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0962986	A	08-12-1999	US	6060406 A	09-05-2000
			EP	0962986 A2	08-12-1999
			JP	2000012840 A	14-01-2000
			TW	420837 B	01-02-2001
JP 61137370	A	25-06-1986	NONE		
US 6060755	A	09-05-2000	JP	2001077111 A	23-03-2001
			US	6207589 B1	27-03-2001
			US	6297539 B1	02-10-2001
WO 0001008	A	06-01-2000	AU	4956299 A	17-01-2000
			CN	1308772 T	15-08-2001
			EP	1092236 A1	18-04-2001
			TW	421821 B	11-02-2001
			WO	0001008 A1	06-01-2000
EP 0816537	A	07-01-1998	JP	10017396 A	20-01-1998
			JP	10067573 A	10-03-1998
			CN	1171379 A	28-01-1998
			EP	0816537 A2	07-01-1998
			US	5981415 A	09-11-1999

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]	FI		テーマコード（参考）
Ｃ２３Ｃ 16/40	Ｃ２３Ｃ 16/40		５Ｆ０５８
Ｈ０１Ｌ 21/316	Ｈ０１Ｌ 21/316	Ｘ	５Ｆ１４０
Ｈ０１Ｌ 29/78	Ｈ０１Ｌ 33/00	Ａ	
Ｈ０１Ｌ 33/00	Ｈ０１Ｌ 29/78	３０１Ｇ	

(72)発明者 ルコウスキー，ジェラルド
アメリカ合衆国ノースカロライナ州２７５１１－９７４４，ケアリー，ロックウッド・ウェスト・ドライヴ １２４
(72)発明者 パーソンズ，グレゴリー・エヌ
アメリカ合衆国ノースカロライナ州２７６０８，ローリー，ハサウェイ・ロード ２３３０

Ｆターム(参考) 4G042 DA02 DB04 DB15 DB16 DC03 DD02 DD11 DE03 DE16
4G048 AA03 AB01 AC08 AD02 AE05
4G076 AA02 AA18 AB18 BA01 BA04 CA10 DA01 DA11
4K030 AA11 AA14 BA02 BA10 BA17 BA22 BA42 BB05 CA04 CA12
FA01 FA02 LA15 LA18
5F041 CA25 CA33 CA34 CA54 CA64
5F058 BC03 BF02 BF05 BF07 BF09 BF12 BF17
5F140 AA24 AA39 BA06 BA07 BA09 BD13 BE09 BE10