

(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2009-545138

(P2009-545138A)

(43) 公表日 平成21年12月17日 (2009. 12. 17)

| (51) Int. Cl. | F I | テーマコード (参考) |
|---------------------------|------------------|-------------|
| H O 1 L 21/316 (2006. 01) | H O 1 L 21/316 X | 4 K O 3 O |
| C 2 3 C 16/42 (2006. 01) | C 2 3 C 16/42 | 5 F O 4 5 |
| C 2 3 C 16/455 (2006. 01) | C 2 3 C 16/455 | 5 F O 5 8 |
| H O 1 L 21/205 (2006. 01) | H O 1 L 21/205 | |

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 17 頁)

| | | | |
|---------------|------------------------------|----------|---------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2009-520871 (P2009-520871) | (71) 出願人 | 500019890 |
| (86) (22) 出願日 | 平成19年6月8日 (2007. 6. 8) | | エーエスエム アメリカ インコーポレイ |
| (85) 翻訳文提出日 | 平成21年3月9日 (2009. 3. 9) | | テッド |
| (86) 国際出願番号 | PCT/US2007/070777 | | アメリカ合衆国 85034-7200 |
| (87) 国際公開番号 | W02008/011235 | | アリゾナ州 フィーニックス イースト |
| (87) 国際公開日 | 平成20年1月24日 (2008. 1. 24) | | ユニバーシティ ドライブ 3440 |
| (31) 優先権主張番号 | 11/490, 875 | (74) 代理人 | 100127328 |
| (32) 優先日 | 平成18年7月21日 (2006. 7. 21) | | 弁理士 八木澤 史彦 |
| (33) 優先権主張国 | 米国 (US) | (74) 代理人 | 100122817 |
| | | | 弁理士 鈴木 正夫 |
| | | (74) 代理人 | 110000796 |
| | | | 特許業務法人三枝国際特許事務所 |

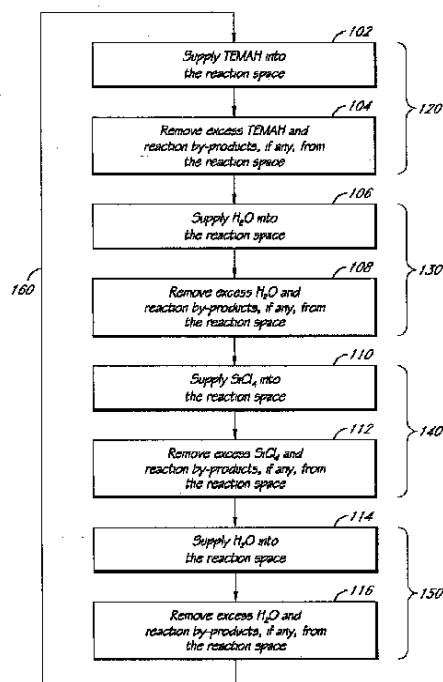
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属シリケート膜の A L D

(57) 【要約】

金属シリケート膜を形成する方法が提供される。本方法は、基板を、金属源化学物質、ケイ素源化学物質及び酸化剤の交互且つ連続した気相パルスに接触させることを含む。好ましい実施形態では、アルキルアミド金属化合物及びハロゲン化ケイ素化合物が使用される。好ましい実施形態による方法を使用して、高アスペクト比の形状（たとえばビア及び／又はトレンチ）を有する基板表面上に、膜カバレージがほぼ均一であるハフニウムシリケート膜及びジルコニウムシリケート膜を形成することができる。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属シリケート膜を形成する原子層堆積 (ALD) 方法であって、反応空間において基板を、アルキルアミド金属化合物、ハロゲン化ケイ素化合物及び酸化剤の気相パルスと交互に接触させることを含む、方法。

【請求項 2】

前記基板は、前記アルキルアミド金属化合物、前記酸化剤及び前記ハロゲン化ケイ素化合物と順次接触する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記基板は、前記ハロゲン化ケイ素化合物、前記酸化剤及び前記アルキルアミド金属化合物と順次接触する、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 4】

前記アルキルアミド金属化合物は、テトラキス (エチルメチルアミノ) 金属、テトラキス (ジメチルアミノ) 金属及びテトラキス (ジメチルアミノ) 金属から成る群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

形成される前記金属シリケート膜は、ハフニウム (Hf) 及びジルコニウム (Zr) の一方又は両方を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記ハロゲン化ケイ素化合物は、四塩化ケイ素 (SiCl₄) である、請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 7】

前記酸化剤は、水、オゾン、及び分子状酸素 (O₂) のプラズマ励起種から成る群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記気相パルスの各々の間に前記反応空間をパージすることをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記反応空間は、アルゴン (Ar)、窒素 (N₂)、ヘリウム (He) 及び水素 (H₂) から成る群から選択される 1 つ又は複数のガスによってパージされる、請求項 8 に記載の方法。

30

【請求項 10】

ポンピングシステムを用いて過剰の金属化合物、ケイ素化合物及び酸化剤を除去することをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

前記金属シリケート膜は、約 150 ~ 500 の基板温度で形成される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

前記金属シリケート膜は、約 250 ~ 350 の基板温度で形成される、請求項 11 に記載の方法。

40

【請求項 13】

前記金属シリケート膜は、ダイナミックランダムアクセスメモリ (DRAM) デバイスで使用される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 14】

前記金属シリケート膜は、相補型金属酸化膜半導体 (CMOS) デバイスのゲート誘電体として使用される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 15】

前記金属シリケート膜は、キャパシタベースのデバイスのコンポーネントとして使用される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 16】

50

反応空間において基板上に金属シリケート膜を形成する原子層堆積 (ALD) 方法であって、

- (a) 前記基板をアルキルアミド金属化合物の気相パルスと接触させること、
- (b) 前記反応空間から過剰のアルキルアミド金属化合物及び反応副産物を除去すること、
- (c) 前記基板を第1の酸化剤の気相パルスと接触させること、
- (d) 前記反応空間から過剰の第1の酸化剤及び反応副産物を除去すること、
- (e) 前記基板をハロゲン化ケイ素化合物の気相パルスと接触させること、
- (f) 前記反応空間から過剰のハロゲン化ケイ素化合物及び反応副産物を除去すること、
- (g) 前記基板を第2の酸化剤の気相パルスと接触させること、
- (h) 前記反応空間から過剰の第2の酸化剤及び反応副産物を除去すること、及び
- (i) 前記基板上に所望の厚さの金属シリケート膜が形成されるまで、ステップ(a) ~ (h)を繰り返すこと

を含む、方法。

【請求項17】

前記金属シリケート膜の形成は、ステップ(a)又はステップ(e)から開始する、請求項16に記載の方法。

【請求項18】

ステップ(a) ~ (d)が、ステップ(e) ~ (h)に先立って所望の回数繰り返される、請求項16に記載の方法。

【請求項19】

ステップ(e) ~ (h)が、ステップ(a) ~ (d)の後に所望の回数繰り返される、請求項16に記載の方法。

【請求項20】

前記第1の酸化剤は前記第2の酸化剤と同じである、請求項16に記載の方法。

【請求項21】

前記第1の酸化剤及び前記第2の酸化剤は、水、オゾン、及び分子状酸素(O_2)のプラズマ励起種から成る群から選択される、請求項16に記載の方法。

【請求項22】

前記第1の酸化剤は、水、オゾン、及び分子状酸素(O_2)のプラズマ励起種のうちの1つを含み、前記第2の酸化剤は前記第1の酸化剤とは異なる、請求項16に記載の方法。

【請求項23】

除去することは、不活性ガスにより前記反応空間をパージすること及び/又はポンピングシステムを用いて前記反応空間をポンピングすることを含む、請求項16に記載の方法。

【請求項24】

ステップ(a) ~ (d)は、酸化ハフニウム及び酸化ジルコニウムから成る群から選択される金属酸化物を形成する、請求項16に記載の方法。

【請求項25】

ステップ(e) ~ (h)は、 SiO 及び SiO_2 から成る群から選択される酸化ケイ素を形成する、請求項16に記載の方法。

【請求項26】

炭素不純物及びハロゲン不純物を含むハフニウムシリケート膜であって、前記炭素不純物の濃度は約50000百万分率(ppm)以下であり、前記ハロゲン不純物の濃度は約20000ppm以下であり、ステップカバレッジが約85%以上である、ハフニウムシリケート膜。

【請求項27】

前記ステップカバレッジは約100%である、請求項26に記載のハフニウムシリケ

10

20

30

40

50

ト。

【請求項 28】

前記炭素不純物の濃度は約 10000 ppm 以下である、請求項 26 に記載のハフニウムシリケート。

【請求項 29】

前記ハロゲン不純物の濃度は約 2000 ppm 以下である、請求項 26 に記載のハフニウムシリケート。

【請求項 30】

ダイナミックランダムアクセスメモリ (DRAM) デバイスの一部である、請求項 26 に記載のハフニウムシリケート膜。

【請求項 31】

相補型金属酸化膜半導体 (CMOS) デバイスにおけるゲート誘電体の一部である、請求項 26 に記載のハフニウムシリケート膜。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属シリケート膜に関する。特に、本発明は、原子層堆積法 (ALD) によって金属シリケート膜を形成する方法に関する。

【0002】

[関連出願の参照]

本出願は、2002 年 5 月 31 日に提出された、Tois 他による米国特許出願第 10 / 148,525 号と、2003 年 10 月 3 日に提出された、Tois 他による米国特許出願第 10 / 678,766 号とに関し、それらは参照によりその全体が本明細書に援用される。

【背景技術】

【0003】

集積回路内のコンポーネントの集積レベルが増大しており、そのため、集積回路 (IC) コンポーネント及び相互接続のサイズを縮小することが早急に必要である。設計ルールでは、形状寸法を 0.2 μm 以下と設定しており、それにより、従来の方法を使用して深底部及びビアに対し膜を完全に被覆することが困難になっている。さらに、形状寸法の縮小により、量子力学的トンネル効果 (「トンネル効果」) により、漏れ電流がもたらされ、すなわち電流がデバイス形状から (たとえばゲート酸化物を横切って) 漏れ出ることになり、それはデバイス性能に悪影響を及ぼす。この理由で、大幅に薄い SiO_2 膜は、たとえば MOSFET (金属酸化膜半導体電界効果トランジスタ) デバイスにおいてゲート誘電体 (ゲート酸化物) としては信頼できない。このため、誘電率が高い誘電材料 (「high-k 誘電体」) が望ましい。

【0004】

high-k 誘電材料は、好ましくは、ケイ素面の上に堆積することができ、熱アニリングプロセスの下で安定したままであるべきである。ゲート誘電体の用途では、電氣的に活性の欠陥を、最小限にするか、又はシリコンウェハと high-k 誘電体との間の接合面に形成されないようにするべきである。ダイナミックランダムアクセスメモリ (DRAM) 用途のようなメモリの用途では、誘電体の構造は、好ましくは、高活性化温度下で実質的に安定しているべきである。酸化ケイ素 (SiO_x 、ここで「x」= 1 又は 2) を金属酸化物と混合することにより、望ましい特性を有する high-k 誘電体として使用することができる安定した金属シリケートが形成されることが分かった。

【0005】

相補型金属酸化膜半導体 (CMOS) 用途のように、用途によっては、酸化ケイ素の代わりにハフニウムシリケート (HfSiO_x) 及びジルコニウムシリケート (ZrSiO_x) が使用されてきた。それは、それらが、デバイス形状寸法が約 65 ナノメートル (nm) 以下である集積回路において優れた熱安定性及びデバイス性能を提供することができるためである。しかしながら、形状寸法の縮小により、IC の現在及び将来の生成に適し

10

20

30

40

50

ている組成及び厚さの均一性を有するハフニウムシリケート膜を堆積させることはますます困難になってきた。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

従来技術によるALD法の問題は、ハロゲン化物ベースの供給源化学物質（たとえば、 MX_4 及び SiY_4 、ここで「M」は金属であり、「X」及び「Y」はハロゲン化物である）は、金属シリケート膜にハロゲン原子を残し、それにより、CMOSデバイス及びDRAMデバイスのような電気デバイスの性能を劣化させる可能性のある、大幅に高い「固定電荷」濃度がもたらされる、ということである。一方、純粋な有機源化学物質により、膜に炭素不純物がもたらされ、それが電荷中心として振る舞う。高濃度では、炭素不純物は漏れ電流を促進し、CMOSデバイスでは電力消費量を増大させ、DRAMデバイスでは記憶容量を低下させる。

10

【0007】

排他的にハロゲン化物源化学物質又は有機ベースの化学物質を使用して形成される金属シリケート膜の問題を改善するために既に採用されている方法では、通常、膜のアニリング及び/又は酸化が必要である。これらの方法により、加工費が大幅に増大する可能性があり、且つ金属シリケート膜と下にある基板との間の接合面の酸化が促進される可能性があり、このため、膜品質及びデバイス性能が不十分になる。

20

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の一態様によれば、金属シリケート膜を形成するALD方法が提供される。好ましい実施の形態では、本方法は、反応空間において基板を、アルキルアミド金属化合物、ハロゲン化ケイ素化合物及び酸化剤の気相パルスと交互に接触させることを含む。

【0009】

いくつかの実施の形態では、金属シリケート膜を形成するALDプロセスは、(a) 基板を反応空間においてアルキルアミド金属化合物の気相パルスと接触させること、(b) 反応空間から過剰のアルキルアミド金属化合物及び反応副産物を除去すること、(c) 基板を第1の酸化剤の気相パルスと接触させること、(d) 反応空間から過剰の第1の酸化剤及び反応副産物を除去すること、(e) 基板をハロゲン化ケイ素化合物の気相パルスと接触させること、(f) 反応空間から過剰のハロゲン化ケイ素化合物及び反応副産物を除去すること、(g) 基板を第2の酸化剤の気相パルスと接触させること、(h) 反応空間から過剰の第2の酸化剤及び反応副産物を除去すること、及び(i) 基板上に所望の厚さのハフニウムシリケート膜が形成されるまで、ステップ(a)~(h)を繰り返すことを含む。

30

【0010】

他の実施の形態では、ダイナミックランダムアクセスメモリ(DRAM)デバイスで使用する金属シリケート膜を形成するALD方法が提供される。本方法は、反応空間内にアルキルアミド金属化合物及び酸化剤の気相パルスを交互に且つ連続して供給して、反応空間において基板上に金属酸化物を堆積させることを含む。本方法は、反応空間内にハロゲン化ケイ素化合物及び酸化剤の気相パルスを交互に且つ連続して提供し、基板上に酸化ケイ素を堆積させることをさらに含む。

40

【0011】

さらに他の実施の形態では、相補型金属酸化膜半導体(CMOS)デバイスのゲート誘電体として使用される金属シリケート膜を形成するALD方法が提供される。本方法は、反応空間内にアルキルアミド金属化合物の気相パルスを提供し、反応空間において基板上に金属含有膜の最大1単層を堆積させることを含む。反応空間内に酸化剤の気相パルスが提供されて、堆積した金属を酸化して金属酸化物になり、それにより金属酸化物含有膜が形成される。反応空間内にハロゲン化ケイ素化合物の気相パルスが提供されて、基板上にケイ素が堆積する。反応空間内に酸化剤の気相パルスが提供されて、堆積したケイ素が酸

50

化して酸化ケイ素になり、それにより金属シリケート膜を形成する。

【 0 0 1 2 】

他の実施の形態では、ハフニウムシリケート膜が提供される。ハフニウムシリケート膜は、好ましくは約 5 0 0 0 0 百万分率 (p p m) 以下の炭素不純物濃度、及び、約 2 0 0 0 0 p p m 以下のハロゲン不純物濃度を含む。いくつかの実施形態では、ハフニウムシリケート膜は、約 8 5 % 以上のステップカバレッジを有する。

【 0 0 1 3 】

これらの実施の形態のすべてが、本明細書で開示する本発明の範囲内にあるように意図されている。本発明のこれらの実施形態及び他の実施形態は、いくつかの好ましい実施形態の以下の詳細な説明と添付図面への参照とから当業者には容易に明らかとなろう。本発明は、開示する特定の好ましい実施の形態のいずれにも限定されない。

10

【 0 0 1 4 】

本発明は、発明を実施するための形態から、及び本発明を限定ではなく例示するように意図されている添付図面から、より良く理解されよう。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 5 】

【 図 1 】 本発明の好ましい一実施形態によるパルスシーケンスのブロック図である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 6 】

アルキルアミド金属源化学物質 (すなわち、アルキルアミド配位子を有する金属源化学物質) をハロゲン化物ベースのケイ素源化学物質と組み合わせて使用して形成される金属シリケート膜は、有利には、実質的に低い温度で高品質金属シリケート膜を形成することを可能にし、それにより、従来技術の方法を使用して形成される膜と比較してステップカバレッジを向上させることができる。さらに、アルキルアミド金属源化学物質は、活性化の障壁が低いため、ハロゲン化物ベースの供給源化学物質のみを使用して形成される膜と比較して、より低温でのより高い成長速度が可能であり、したがって加工費を大幅に節約することができる。好ましい方法によって形成される膜は、C M O S デバイスにおけるゲートスタック、D R A M デバイスにおける誘電体層及び他のキャパシタベースのデバイスのコンポーネントのような、さまざまな用途に対し拡張性及び固定電荷特性を改善する、炭素不純物レベル及びハロゲン不純物レベルを有する。

20

30

【 0 0 1 7 】

本明細書で使用される場合、「A L D プロセス」は、概して、自己飽和化学反応を使用して分子層により基板分子層の上に薄膜を生成するプロセスを指す。A L D の一般的な原理は、たとえば米国特許第 4 , 0 5 8 , 4 3 0 号及び同第 5 , 7 1 1 , 8 1 1 号、及びSuntolaの、たとえばHandbook of Crystal Growth 3, Thin Films and Epitaxy, Part B: Growth Mechanisms and Dynamics, Chapter 14, Atomic Layer Epitaxy, pp.601-663, Elsevier Science B.V.1994において開示されており、それらの全開示内容は参照により本明細書に援用される。通常のア L D プロセスでは、ガス反応物が、A L D 型反応器の反応空間内に別個に (通常交互に且つ連続して) 誘導され、そこで、それらは、その空間内に位置する基板と接触して表面反応をもたらす。反応空間の圧力及び温度は、前駆体の物理吸着 (すなわち、ガスの凝縮) 及び熱分解が回避される範囲に調整される。さらに、反応物はそれら自身とは反応しないように選択されている。したがって、各パルスサイクル中に一度、物質の最大でも 1 単層 (すなわち、1 原子層または 1 分子層) が堆積する。通常 / パルスサイクルとして提示される薄膜の実際の成長速度は、たとえば、利用可能な反応表面部位の数と反応物分子のかさ高さによって決まる。すなわち、利用可能な結合部位がすべて満たされると、それ以上の表面反応は可能ではない。反応物パルスが時間的に且つ / 又は空間的に互いから分離されているため、前駆体間の気相反応及びいかなる望ましくない反応副産物も抑制される。もしあれば過剰のガス反応物及び反応副産物を除去するために、反応空間は、通常、反応パルス間で、不活性ガス (たとえば N₂、Ar、He 又は H₂) によってパージされ、且つ / 又はたとえば真空ポンプを使用して排気される。

40

50

定義

「反応空間」は、反応器若しくは反応室、又はそれらの内部に任意に画定される容積を示すために使用され、諸条件は、ALDによる基板上の膜成長を達成するように調節することが可能である。通常、反応空間は、通常動作中に、同伴する流れ又は拡散によって、ガス又は粒子が基板に向かって流れることを可能にするすべての反応ガスパルスを受ける表面を含む。反応空間は、例えば、枚葉式ALD反応器中の反応室、又は複数の基板上の堆積が同時に起るバッチALD反応器の反応室であってもよい。反応器を、*in situ*での又は遠隔のプラズマ生成用に構成することができる。

【0018】

「プラズマ励起種」は、反応物ガスへのエネルギーの印加（又は結合）を介して生成されるラジカル、イオン、又は他の励起種を指す。エネルギーを、例えば、誘導、紫外線放射、マイクロ波及び容量結合等の種々の方法を介して印加することができる。プラズマ発生器は、直接のプラズマ発生器（すなわち、*in situ*での又は直接のプラズマ生成）、又は遠隔のプラズマ発生器（すなわち、*ex situ*での又は遠隔のプラズマ生成）であり得る。結合エネルギーが存在しない場合、プラズマ生成は終了する。プラズマ励起種は、限定されないが、水素ラジカルを含む。*in situ*プラズマ生成の場合、特定の気相化学物質（例えば、 O_2 ）のプラズマ励起種は、処理される基板を含む反応空間内で形成される。遠隔のプラズマ生成の場合には、プラズマ励起種は、基板を含む反応空間の外部で形成される。

10

【0019】

20

「吸着」は、表面上への原子又は分子の化学的付着を示すために使用される。

【0020】

「基板」は、上に堆積が望まれる任意のワークピースを示すために使用される。通常の基板には、限定ではないが、シリコン、シリカ、コーティングされたシリコン、銅金属及び窒化物が含まれる。

【0021】

「表面」は、反応空間と基板の形状との間の境界を示すために使用される。

【0022】

「金属シリケート膜」は、ケイ素、1つ又は複数の金属及び酸素を含む膜を示す。金属シリケート膜を、一般に、 $M_x Si_y O_z$ によって示すことができ、ここで、「M」は1つ又は複数の金属を示し、「x」、「y」及び「z」は0より大きい数である。金属シリケート膜を、酸化ケイ素（たとえば SiO 、 SiO_2 ）と金属酸化物との階層になった交互の層を堆積することによって形成することができる。一例として、ハフニウムシリケート膜を、 HfO_2 及び SiO_2 の交互の層から形成してもよい。別の例として、ハフニウムシリケート膜を、酸化ケイ素の層によって分離された酸化ハフニウムの3つの層を堆積することによって形成することができる。金属シリケート膜は、顕微鏡スケールで全体を通して均一な組成を有していることが好ましい。

30

金属シリケート堆積プロセス

本明細書で提示する方法は、基板表面上のコンフォーマルな金属シリケート膜の制御された堆積を可能にする。高アスペクト比の形状（たとえば、ビア及びトレンチ）における堆積のような、幾何学的に困難な適用も、本明細書で提供する好ましい化学物質を使用する表面反応の自己限定性により可能である。

40

【0023】

好ましい実施形態によっては、ALDプロセスが使用されて、集積回路（IC）ワークピースのような基板上に金属シリケート膜が形成される。基板又はワークピースは、反応空間内に配置され、ケイ素源化学物質、金属源化学物質及び酸化剤の交互に繰り返される表面反応を施される。好ましいALD法は、酸化剤としてプラズマ励起種が使用されるプラズマエンハンスドALD（PEALD）プロセスと、堆積中に基板が加熱される「熱」ALDプロセスとを含む。

【0024】

50

各 A L D サイクルは、少なくとも 4 つの堆積ステップ又は段階を含み、少なくとも 3 つの異なる反応物を利用することが好ましい。「第 1 の」反応物、「第 2 の」反応物及び「第 3 の」反応物と呼ぶが、これらの名称は、反応物がこの順序で導入されなければならないことを意味するものではない。実施形態によっては、A L D サイクルは、第 2 の反応物又は第 3 の反応物から開始してもよい。場合によっては、たとえば、2 つの異なる酸化種が使用される場合（後により詳細に説明する）、第 4 の反応物を採用してもよい。同様に、第 1 の段階、第 2 の段階、第 3 の段階及び第 4 の段階と呼ぶが、それらは必ずしもこの順序で実行されるものではない。たとえば、場合によっては、堆積は第 3 の段階から開始してもよい。たとえば所望の膜組成に応じて、追加の段階を含んでもよい。

【 0 0 2 5 】

第 1 の反応物（本明細書では「金属反応物」とも呼ぶ）は、金属源化学物質であり、基板表面上に 1 つの金属（もしくは、複数の金属を含む供給源化学物質が使用される場合、又は複数の金属源化学物質が使用される場合、複数の金属）の約 1 つ以下の単層しか化学吸着しない。金属反応物は、堆積されている金属シリケート膜に望まれる遷移金属（「金属」）種を含むことが好ましい。金属反応物は、ジルコニウム（Z r）及びハフニウム（H f）のうちの一方又は両方を含む気相種であることが好ましい。

【 0 0 2 6 】

金属反応物は、アルキル基及び／又はアミド基を含む化合物であることが好ましく、アルキルアミド金属化合物であることがより好ましい。好ましいアルキルアミド金属化合物には、テトラキス（エチルメチルアミノ）金属（T E M A - m、ここで「m」は金属である）、テトラキス（ジエチルアミノ）金属（T D E A - m）及びテトラキス（ジメチルアミノ）金属（T D M A - m）が含まれる。形成される金属シリケート膜が H f を含む場合、金属反応物は、アルキルアミド H f 源化学物質であることが好ましく、テトラキス（エチルメチルアミノ）ハフニウム（T E M A H）、テトラキス（ジエチルアミノ）ハフニウム（T D E A H）及びテトラキス（ジメチルアミノ）ハフニウム（T D M A H）から成る群から選択される供給源化学物質であることがより好ましい。形成される金属シリケート膜が Z r を含む場合、金属反応物は、アルキルアミドジルコニウム化合物であることが好ましく、テトラキス（エチルメチルアミノ）ジルコニウム（T E M A Z）、テトラキス（ジエチルアミノ）ジルコニウム（T D E A Z）及びテトラキス（ジメチルアミノ）ジルコニウム（T D M A Z）から成る群から選択される供給源化学物質であることがより好ましい。

【 0 0 2 7 】

第 2 の反応物（本明細書では「酸化剤」又は「酸化種」とも呼ぶ）は、酸化剤を含む。好ましい実施形態では、酸化剤は、基板表面上のケイ素及び金属を酸化させることができる。好ましい実施形態では、酸化剤は、水、オゾン及び分子状酸素（O₂）のプラズマ励起種から成る群から選択される気相種である。O₂ のプラズマ励起種が使用される場合、酸化剤は、酸素イオン及び／又はラジカル（すなわち、酸素のプラズマ励起種）を含む。上述したように、酸素のプラズマ励起種を、基板を含む反応空間において、参照によりその全体が本明細書に援用される米国特許出願第 1 0 / 4 8 6 , 3 1 1 号に開示されている反応器等のシャワーヘッド型 P E A L D 反応器を使用して生成してもよい。他の実施形態では、酸素のプラズマ励起種は、外部で生成され（すなわち遠隔のプラズマ生成）、基板を含む反応空間内に向けられる。酸化剤は、基板表面上のケイ素及び／又は金属と反応して、酸化ケイ素及び／又は金属酸化物を形成することが好ましい。

【 0 0 2 8 】

プラズマ励起種が i n s i t u で形成される場合、さまざまな「プラズマパラメータ」をプラズマ生成を調整するように選択することができる。プラズマパラメータには、限定されないが、定時の高周波（「R F」）出力、R F 出力振幅、R F 出力周波数、反応物濃度、反応物流量、反応空間圧力、全ガス流量、反応物パルスの持続時間及び間隔、ならびに R F 電極 - 基板間隔が含まれる。一例として、シャワーヘッドと基板表面との間の間隔を、酸素のプラズマ励起種を主に基板表面に向けるように選択してもよい。このように

10

20

30

40

50

、反応空間の他の位置（たとえば、プラズマを考慮せずに反応空間の壁）での酸素のプラズマ励起種の曝露を、除去しないまでも最小限にすることができる。

【0029】

第3の反応物（本明細書では「ケイ素反応物」とも呼ぶ）は、気相ケイ素源化学物質（本明細書では「ケイ素源物質」又は「ハロゲン化ケイ素源化学物質」とも呼ぶ）であることが好ましく、自己限定的に基板表面に化学的に吸着する（「化学吸着する」）ことにより、ケイ素の約1以下の単層のみを形成する。好ましい実施形態では、ケイ素源化学物質は、たとえば $\text{Si}_x\text{W}_y\text{H}_z$ のようなハロゲン化ケイ素化合物であり、ここで、「W」はF、Cl、Br及びIから成る群から選択されるハロゲン化物であり、「x」、及び「y」は0より大きい整数であり、「z」は0以上の整数である。ハロゲン化ケイ素化合物は、基板上においてハロゲン配位子で終結する分子単層（本明細書では「単層」）を形成することが好ましい。ハロゲン化ケイ素源化学物質を、フッ化ケイ素（たとえば SiF_4 ）、塩化ケイ素（たとえば SiCl_4 ）、臭化ケイ素（たとえば SiBr_4 ）及びヨウ化ケイ素（たとえば SiI_4 ）から成る群から選択してもよい。実施形態によっては、ハロゲン化ケイ素化合物は四塩化ケイ素（ SiCl_4 ）である。

10

【0030】

実施形態によっては、たとえば、堆積されるケイ素及び金属が、異なる酸化剤を使用して別個に酸化される場合、第4の反応物を使用してもよい。第4の反応物は、酸化剤であることが好ましく、水、オゾン及び分子状酸素（ O_2 ）のプラズマ励起種から成る群から選択される酸化剤であることがより好ましい。特定の環境に応じて、1つ又は複数の追加の反応物を提供してもよい。たとえば、シリケートに2つ以上の金属が組み込まれる場合、追加の金属反応物を利用してもよい。

20

【0031】

金属シリケート膜の堆積の前に、基板に初期表面終結を提供してもよい、ということが理解されよう。一例として、シリコン基板を水に接触させて、基板の1つ又は複数の表面にOH表面終結を形成してもよい。

【0032】

本明細書において「第1の段階」とも呼ぶALDサイクルの1つの段階において、望ましい場合は、初期表面終結の後、金属反応物（すなわち、金属源化学物質）のパルスが反応空間に供給されて、基板表面に金属含有膜の約1つ以下の単層のみが形成される。表面に吸着することができる金属源化学物質の量は、少なくとも部分的に、基板上の利用可能な結合部位の数によって、及び化学吸着された種（配位子を含む）の物理的なサイズによって決定される。アルキルアミド源化学物質（たとえばTEMAH、THMAZ）であることが好ましい金属源化学物質を、キャリアガス（たとえば、 N_2 、He、Ar）を用いて供給することができる。化学吸着された種のサイズと反応部位の数とにより、通常、金属源化学物質の各パルスでは、1つ未満の単層（ML）が堆積される。金属源化学物質のパルスによって残される化学吸着された層は、そのパルスの残りの化学物質とは非反応性である表面で自己終結する。この現象を、本明細書では「自己飽和」と呼ぶ。当業者は、この段階の自己限定性によってALDサイクル全体が自己限定的になることを理解するであろう。

30

40

【0033】

過剰の金属源化学物質及び反応副産物（もしあれば）は、たとえばパージガス（たとえば、 N_2 、He、Ar）及び/又はポンピングシステムを用いて生成される真空により、反応空間から除去される。金属源化学物質がキャリアガスを用いて供給される場合、過剰の金属源化学物質及び反応副産物を、金属源化学物質の流れを終了させキャリアガスを供給し続けることによって除去してもよい。これに関して、キャリアガスはパージガスとしての役割を果たす。

【0034】

本明細書において「第2の段階」と呼ぶALDサイクルの次の段階では、反応空間内に酸化剤のパルスが提供される。酸化剤を、キャリアガス（たとえば、 N_2 、He、Ar）

50

を用いて導入してもよい。酸化剤は、先行するパルスによって基板表面上に残された金属含有膜と反応する。酸化剤は、既に堆積されている膜の金属を酸化させて金属酸化物 ($M O_x$ 、ここで「M」は金属である) にすることが好ましい。一例として、堆積されている金属がハフニウムである場合、酸化剤は、ハフニウムを酸化させて酸化ハフニウム $Hf O_x$ (たとえば、 $Hf O$ 、 $Hf O_2$) にすることが好ましい。

【0035】

過度の酸化剤及び反応副産物 (もしあれば) が反応空間から除去される。このステップは、反応空間を不活性ガス (たとえば、 N_2 、 He 、 Ar) でパージすること及び/又は酸化剤のパルスの終了後にポンピングシステムを用いて反応空間をポンピングすることを含んでもよい。酸化剤が酸素のプラズマ励起種を含む場合、除去ステップは、プラズマ発生器に対する電力を終了させることと、たとえば不活性ガスを用いて、もしあれば過剰の酸化剤及び反応副産物をパージすることを含んでもよい。代替形態として、分子状酸素 (O_2) がパージガスの役割を果たしてもよく、それにより、プラズマ出力が終了した時、酸素が反応空間を通るように向けられることにより、もしあれば反応副産物がパージされる。酸化剤がキャリアガスを用いて供給される場合、酸化剤の流れを終了しキャリアガスを供給し続けることにより、もしあれば過剰の酸化剤及び反応副産物を除去することができる。

10

【0036】

このように、第1の段階及び第2の段階中、基板上に金属酸化膜が形成される。第1の段階及び第2の段階 (連続して実行される) を、まとめて「金属酸化物段階」と呼ぶことができる。

20

【0037】

本明細書において「第3の段階」と呼ぶALDサイクルの次の段階では、ケイ素反応物 (すなわち、ケイ素源化学物質) が反応空間内に提供されて、基板表面上にケイ素含有膜の約1つ以下の単層のみが堆積される。不活性キャリアガスを用いて、ハロゲン含有ケイ素源化学物質 (たとえば $SiCl_4$) であることが好ましいケイ素源化学物質を供給することができる。各自己限定パルスにおいてケイ素源化学物質の約1つ以下の単層のみが化学吸着される場合、ワークピース表面に対して最大ステップカバレッジが得られる。化学吸着される種のサイズ及び反応部位の数により、通常、ケイ素源化学物質の各パルスにおいて1つ未満の単層 (ML) が堆積される。

30

【0038】

過剰のケイ素反応物及び反応副産物 (もしあれば) は、反応空間から除去される。このステップは、ケイ素反応物のパルスを終了させること、不活性ガス (たとえば、 N_2 、 He 、 Ar) で反応空間をパージすること及び/又はポンピングシステムを用いて反応空間をポンピングすることを含んでもよい。ケイ素反応物がキャリアガスを用いて供給される場合、もしあれば過剰のケイ素反応物及び反応副産物を、ケイ素反応物の流れを終了させキャリアガスを供給し続けることにより除去してもよい。

【0039】

本明細書において「第4の段階」と呼ぶALDサイクルの次の段階では、酸化剤のパルスが反応空間内に提供される。酸化剤は、第2の段階で使用した酸化剤と同じであってもよい。しかしながら、当業者は、場合によっては、第2の段階で使用したものと異なる酸化剤 (すなわち第4の反応物) を使用してもよい、ということを理解するであろう。酸化剤は、先行するパルスによって基板表面上に残されたケイ素と反応して酸化ケイ素 ($Si O_x$) を形成する。 $Si O_x$ は、 $Si O$ (部分的酸化) 及び $Si O_2$ (完全酸化) を含んでもよいということが理解されよう。好ましい実施形態では、酸化剤はケイ素を完全に酸化させて $Si O_2$ にする。

40

【0040】

このように、第3の段階及び第4の段階中、基板上に酸化ケイ素膜が堆積 (又は形成) される。第3の段階及び第4の段階 (連続して実行される) をまとめて「酸化ケイ素段階」と呼ぶことができる。

50

【 0 0 4 1 】

上述したように、上で概説したステップのシーケンスの代替形態が可能であることが理解されよう。一例として、酸化ケイ素段階が金属酸化物段階に先行してもよい。このため、実施形態によっては、パルスシーケンスは以下のパルスのシーケンス、すなわち、ケイ素反応物パルス / 酸化剤パルス / 金属反応物パルス / 酸化剤パルスを含んでもよい。他の実施形態では、反応物パルスは酸化剤パルスで開始してもよい。一例として、反応物パルスは、以下のパルスのシーケンス、すなわち、酸化剤パルス / 金属反応物パルス / 酸化剤パルス / ケイ素反応物パルス / 酸化剤パルスを含んでもよい。他の実施形態では、金属シリケート膜の形成が、以下のパルスのシーケンス、すなわち、金属反応物パルス / ケイ素反応物パルス / 酸化剤パルスに従って進行してもよい。代替形態として、ケイ素反応物パルスは金属反応物パルスに先行してもよく、それにより、パルスシーケンスはケイ素反応物パルス / 金属反応物パルス / 酸化剤パルスとなる。反応物パルスは、過剰の反応物及び / 又は反応物副産物（もしあれば）が、上述したように、好ましくはパージガス及び / 又はポンピングシステムを用いて反応空間から除去される除去ステップによって分離されることが好ましい。

10

【 0 0 4 2 】

段階の各々（別の段階と組み合わせて又は個々に）を、他の段階に先行して所定回数繰り返してもよい、ということが理解されよう。たとえば、金属酸化物段階を、酸化ケイ素段階に先立って 5 回繰り返すことができる。別の例として、酸化ケイ素段階を、金属酸化物段階に先立って 8 回繰り返すことができる。これにより、形成されている金属シリケート膜の化学量論の制御を可能にすることができる。金属濃度が高い金属シリケート膜が望まれる場合、金属酸化物段階を酸化ケイ素段階に先立って数回繰り返してもよい。一方、ケイ素濃度が高い金属シリケート膜が望まれる場合、酸化ケイ素段階を金属酸化物段階に先立って数回繰り返すことができる。さらなる金属段階を追加することにより、2 つ以上のタイプの金属を含む膜を形成することができる。

20

【 0 0 4 3 】

当業者は、金属酸化物段階及び / 又は酸化ケイ素段階が繰り返される回数が、さまざまな電子工学の用途に適している化学量論による膜の形成を可能にするように選択されることを理解するであろう。

【 0 0 4 4 】

パージステップ又は他の反応物除去ステップのみが介在する場合、1 つの段階は、概して、別の段階の直後に続くものとする。

30

【 0 0 4 5 】

一実施形態では、A L D サイクルは以下を含む。

1. 反応空間にアルキルアミド金属化合物の気相パルスを供給すること、
2. 反応空間から過剰の金属源化学物質及び反応副産物をパージ及び / 又は排出すること、
3. 反応空間に酸化剤の気相パルスを供給すること、
4. 反応空間から過剰の酸化剤及び反応副産物をパージ及び / 又は排出すること、
5. 反応空間にハロゲン化ケイ素の気相パルスを供給すること、
6. 反応空間から過剰のケイ素源化学物質及び反応副産物をパージ及び / 又は排出すること、
7. 反応空間に酸化剤の気相パルスを供給すること、並びに
8. 反応空間から過剰の酸化剤及び反応副産物をパージ及び / 又は排出すること。

40

【 0 0 4 6 】

このように、1 つの完全な金属シリケート A L D サイクルにおいて、金属シリケート膜の形成は、金属酸化膜の形成及びそれに続く酸化ケイ素膜の形成を介して進行する。上述したステップ（ステップ 1 ~ ステップ 8）のシーケンスを繰り返して、所望の厚さの金属シリケート膜を形成してもよい。

【 0 0 4 7 】

50

代替的な一実施形態では、上述した A L D シーケンスは、ケイ素源化学物質の気相パルスで開始し（ステップ 5）、それに連続してステップ 6、ステップ 7、ステップ 8、ステップ 1、ステップ 2、ステップ 3 及びステップ 4 が続く。このように、1 つの金属シリケート A L D サイクルにおいて、酸化ケイ素膜の形成及びそれに続く金属酸化膜の形成を介して金属シリケート膜の形成が進行してもよい。

【0048】

上記処理ステップのうちの 1 つ又は複数の間に基板を加熱してもよい、ということが理解されよう。一例として、ステップ 1 とステップ 5 との間に基板を加熱して、シリコン基板又は既に堆積されている膜と金属又はケイ素反応物との間の反応のための活性化エネルギーを提供してもよい。別の例として、ステップ 1 ~ ステップ 8 の間に基板を加熱してもよい。

10

【0049】

好ましい実施形態では、酸化剤を供給すること（ステップ 3 及びステップ 7）は、基板を含む反応空間内に分子状酸素（ O_2 ）を導入すること、及び酸素のプラズマ励起種を *in situ* で（すなわち反応空間内で）生成することを含む。R F 電極に電力が供給されてプラズマが生成される。所望の曝露時間の後、プラズマ生成が終了し、過剰の O_2 及び反応副産物（もしあれば）が、パージ及び / 又は排出ステップ（ステップ 4 及びステップ 8）を用いて反応空間から除去される。他の実施形態では、酸素のプラズマ励起種は、基板を含む反応空間と流体連通するチャンバ内で生成され、その後反応空間内に向けられる。

20

【0050】

ステップ 1 ~ ステップ 8 のうちの 1 つ又は複数の、後続するステップに先行して所望の回数繰り返すことができる、ということが理解されよう。場合によっては、これにより、基板表面に所望のレベルの金属及び / 又はケイ素カバレッジを提供することができる。一例として、ステップ 1 ~ ステップ 4（金属酸化物段階）を、ステップ 5 ~ ステップ 8（酸化ケイ素段階）に先立って約 1 回 ~ 100 回繰り返すことができ、より好ましくは約 5 回繰り返すことができる。別の例として、ステップ 5 ~ ステップ 8 を、ステップ 1 ~ ステップ 4 に先立って、10 回、より好ましくは約 7 又は 8 回繰り返すことができる。

【0051】

基板温度及び / 又は反応空間圧力を、金属シリケート膜の成長を最適化するように選択することができる。膜は、約 150 ~ 500 の基板温度で形成されることが好ましく、約 250 ~ 350 で形成されることがより好ましい。金属シリケート膜の形成中の反応空間の圧力は、約 0.1 Torr ~ 100 Torr であることが好ましく、約 0.5 Torr ~ 10 Torr であることがより好ましい。

30

【0052】

好ましい実施形態の方法による例示的なパルスシーケンスを図 1 に示す。図示される実施形態では、形成されている金属シリケート膜はハフニウムシリケートである。しかしながら、これらの方法を、ジルコニウムのような他の金属を含む金属シリケート膜の形成に適用することができ、その場合、使用される金属源化学物質を上述したように選択することができる、ということは理解されよう。

40

【0053】

図 1 を参照すると、必要な場合または望まれる場合、初期表面終結の後、基板を含む反応空間内に金属反応物又は供給源材料が供給される（102）。図示される実施形態では、金属反応物は T E M A H であり、それは、キャリアガス（たとえば N_2 、He、又は Ar）を用いて反応空間内に供給される。金属物反応パルス 102 は、金属反応物パルスのいかなる過剰の成分もこのプロセスによって形成される単層とそれ以上反応しないように、ワークピース表面を自己飽和させる。自己飽和は、配位子によって促進され、単層を終結させ、層がそれ以上反応物と反応しないように保護する。

【0054】

次に、反応空間から過剰の金属反応物が除去される（104）。ステップ 104 は、金

50

属反応物又は化学物質の流れを停止する一方で、反応空間から過剰の反応物及び反応副産物を拡散又はパージするために十分な時間、キャリアガスを流し続けることを含んでもよい。他の実施形態では、パージガスはキャリアガスと異なる。このような場合、キャリアガスは、反応物除去ステップ104の間、パージガスとしての役割を果たす。反応空間は、好ましくは反応空間体積の約2倍より大きい、より好ましくは反応空間体積の約3倍より大きい体積のパージガスでパージされる。除去104は、金属反応物パルスの流れを停止させた後に、パージガスを約0.1秒～約20秒流すことを含む。パルス間のパージについては、たとえば1999年9月8日に出版された「Apparatus and Method for Growth of a Thin Film」と題する米国特許第6,511,539号において述べられており、その全開示内容が参照により本明細書に援用される。他の構成では、たとえば、キャリアガスなしに金属源化学物質が提供される場合、ステップ104は、金属源化学物質の流れを終了させること、及び反応空間内に不活性ガスを導入することを含んでもよい。構成によっては、反応空間を、化学物質を交互する間にポンプダウンしてもよい。これについては、たとえば、その全開示内容が参照により本明細書に援用される、1996年6月6日に公開された「Method and Apparatus for Growing Thin Films」と題するPCT公開番号W096/17107号を参照されたい。このため、除去ステップ104は、反応空間を同時にパージしポンピングすることを含んでもよい。吸着102及び反応物除去104は、合わせて、図示されるALDサイクルの第1の段階120を表す。

10

【0055】

次に、酸化剤が基板にパルス供給される(106)。酸化剤は、金属反応物によって残された単層と反応するか又はその上に吸着されることが望ましい。図示される実施形態では、酸化剤は H_2O であり、ハフニウムを酸化させて、たとえば HfO 及び HfO_2 のような酸化ハフニウム(HfO_x)にする。

20

【0056】

単層を酸化させるために十分な期間の後、 H_2O パルスを終了させ、好ましくはパージガスパルス及び/又はポンピングシステムによって生成される真空を用いて、反応空間から過剰の水蒸気及び任意の反応副産物を除去する(108)。除去ステップ108は、上記ステップ104に関して説明したようなものであってもよい。ステップ106及びステップ108は、合わせて、図示されるALDプロセスの第2の段階130を表す。

30

【0057】

次に、基板にケイ素反応物又は供給源材料が供給される(110)。好ましい実施形態によれば、ケイ素反応物パルス110は、揮発性ハロゲン含有ケイ素源化学物質を供給することを含む。したがって、ステップ110において、第1の段階120及び第2の段階130で形成されたハフニウム酸化膜の上に、ハロゲン含有ケイ素膜が形成される。図示される実施形態では、ケイ素反応物は四塩化ケイ素($SiCl_4$)であり、ケイ素反応物パルス110により、基板上にケイ素含有膜の1つ以下の単層が残される。

40

【0058】

単層を完全に飽和させケイ素反応物と反応させる(110)ために十分な期間の後、反応空間から、もしあれば過剰のケイ素反応物及び反応副産物が除去される(112)。上記除去ステップ104と同様に、ステップ112は、第3の化学物質(ケイ素反応物)の流れを停止すること、及びキャリアガスを、反応空間から過剰の反応物及び任意の反応副産物を除去するために十分な期間流し続けることを含むことが好ましい。ケイ素反応物パルス110及び除去ステップ112は合わせて、図示されるALDプロセスの第3の段階140を表す。

40

【0059】

次に、酸化剤(H_2O)をワークピースにパルス供給する(114)。水が、ケイ素反応物によって残された単層と反応することが望ましい。水は、ステップ110において堆積したケイ素を酸化させて酸化ケイ素、好ましくは SiO 及び SiO_2 から成る群から選択される酸化ケイ素にし、それによって基板上に酸化ケイ素膜が形成される。膜の水への曝露を、気相に変化するHClを形成することによって達成してもよい。しかしながら、

50

続くステップ 1 1 4 において、膜にハロゲン原子が残る可能性があることが理解されよう。図示されるステップ 1 1 4 において水が使用されるが、ステップ 1 1 4 で使用される酸化剤は、ステップ 1 0 6 で使用されるものと異なってもよい。一例として、ステップ 1 1 4 において酸素のプラズマ励起種を使用してもよい。

【 0 0 6 0 】

第 3 の段階 1 4 0 において残された単層を酸化させるために十分な期間の後、酸化剤 (H_2O) のパルスが終了し、好ましくはバージガスパルス及び / 又はポンピングシステムによって生成される真空を用いて、反応空間から過剰の水蒸気及び任意の反応副産物が除去される (1 1 6)。除去ステップ 1 1 6 は、上記ステップ 1 0 4 に関して説明したようなものであってもよい。ステップ 1 1 4 及びステップ 1 1 6 は、合わせて、図示される A L D プロセスの第 4 の段階 1 5 0 を表す。

10

【 0 0 6 1 】

基板上に所望の厚さのハフニウムシリケート膜が形成されるまで、第 1 の段階 1 2 0、第 2 の段階 1 3 0、第 3 の段階 1 4 0 及び第 4 の段階 1 5 0 が繰り返される (1 6 0)。たとえば、第 4 の段階を、1 0 回、1 0 0 回、1 0 0 0 回以上繰り返して、組成が均一なハフニウムシリケート膜を形成することができる。

【 0 0 6 2 】

別の代替的な実施形態 (図示せず) では、図 1 に示す A L D シーケンスは、第 3 の段階 1 4 0 から開始し、連続して第 4 の段階 1 5 0、第 1 の段階 1 2 0 及び第 2 の段階 1 3 0 が続く。このような場合、ステップのシーケンスは、ケイ素源化学物質パルス / 反応物除去 / 酸化種パルス / 反応物除去 / 金属源化学物質パルス / 反応物除去 / 酸化種パルス / 反応物除去を含む。このシーケンスを、基板上に所望の厚さのハフニウムシリケート膜が形成されるまで繰り返してもよい。特定の一例として、以下の気相パルスシーケンス、すなわち、 $SiCl_4$ / 不活性ガス / H_2O / 不活性ガス / T E M A H / 不活性ガス / H_2O / 不活性ガスを含む A L D サイクルによってハフニウムシリケート膜を形成してもよい。

20

【 0 0 6 3 】

代替的な一実施形態 (図示せず) では、図 1 に示す A L D シーケンスは、第 1 の段階 1 2 0 から開始し、連続して第 3 の段階 1 4 0 及び第 4 の段階 1 5 0 が続く。このような場合、第 2 の段階は省略される。したがって、ステップのシーケンスは、金属反応物パルス / 反応物除去 / ケイ素反応物パルス / 反応物除去 / 酸化剤パルス / 反応物除去を含む。このシーケンスを、基板上に所望の厚さのハフニウムシリケート膜が形成されるまで繰り返してもよい。特定の一例として、ハフニウムシリケート膜を、以下の気相パルスシーケンス、すなわち、T E M A H / 不活性ガス / $SiCl_4$ / 不活性ガス / H_2O / 不活性ガスを含む A L D サイクルによって形成してもよい。

30

【 0 0 6 4 】

好ましい方法によって形成される金属シリケート膜は、厚さが約 0 . 5 n m ~ 4 0 n m であることが好ましく、約 1 n m ~ 1 5 n m であることがより好ましい。厚さは用途によって変化してもよいということが理解されよう。たとえば、C M O S デバイス用のゲート誘電体の場合、金属シリケート膜の厚さは約 1 n m ~ 5 n m であることが好ましい。別の例として、D R A M デバイスでは、金属シリケート膜の厚さは約 3 n m ~ 1 5 n m であることが好ましい。当業者は、特定の用途に対して適当な厚さを選択することができる。

40

【 0 0 6 5 】

このように、上述した実施形態により、基板上に金属シリケート膜が形成される。それらの所望の使用に応じて、好ましい実施形態によって形成される金属シリケート膜は、ステップカバレッジが約 8 0 % 以上、好ましくは約 8 5 % 以上、より好ましくは約 9 5 % 以上、最も好ましくは約 1 0 0 % であり、誘電率が好ましくは約 4 ~ 5 0、より好ましくは約 8 ~ 3 0 である。本明細書で説明する方法によって形成される金属シリケート膜は、炭素不純物濃度が約 5 0 0 0 0 百万分率 (p p m) 以下であることが好ましく、好ましくは約 2 5 0 0 0 p p m 以下であり、より好ましくは約 1 5 0 0 0 p p m 以下であり、最も好ましくは約 1 0 0 0 0 p p m 以下である。ハロゲン (たとえば塩素) 不純物濃度は、約 2

50

0 0 0 0 百万分率 (p p m) 以下であり、好ましくは約 1 0 0 0 0 p p m 以下であり、より好ましくは約 5 0 0 0 p p m 以下であり、最も好ましくは約 2 0 0 0 p p m 以下である。本明細書で説明した方法によって形成される金属シリケート膜は、「ウェハ内 (within wafer) 」 (W I W) 均一性 (1 シグマ) が高アスペクト比のトレンチ及びビアを含む表面上で約 1 % 未満であることが好ましい。漏れ電流密度は、約 1 . 5 n m の有効酸化膜厚 (E O T) において約 $1 \times 10^{-3} \text{ A / cm}^2$ 以下であることが好ましく、より好ましくは約 1 . 5 n m の E O T において約 $1 \times 10^{-4} \text{ A / cm}^2$ 以下であり、最も好ましくは約 1 . 5 n m の E O T において約 $1 \times 10^{-5} \text{ A / cm}^2$ 以下である。本明細書で説明する方法によって形成される金属シリケート膜は、金属及びケイ素濃度が、約 4 0 % 金属 / 6 0 % S i ~ 約 9 0 % 金属 / 1 0 % S i であることが好ましい。

10

【 0 0 6 6 】

好ましい実施形態の方法を使用して、ハフニウム及びジルコニウムを含む金属シリケート膜 (すなわち、 $\text{Hf}_x\text{Zr}_y\text{O}_z$ 、ここで「 x 」、「 y 」及び「 z 」は 0 より大きい数である) を形成することができることが理解されよう。このような場合、金属シリケート膜を、酸化ハフニウム (HfO_x) (又は酸化ジルコニウム (ZrO_x)) / 酸化ケイ素 / 酸化ジルコニウム (又は H f 酸化物) の交互の層を堆積することによって形成してもよい。たとえば、ハフニウム - ジルコニウムシリケートを、以下の一連の A L D サイクル、すなわち、酸化ハフニウム / 酸化ケイ素 / 酸化ジルコニウム / 酸化ケイ素 / 酸化ハフニウム / 酸化ケイ素 / 酸化ジルコニウムから堆積してもよい。別法として、ハフニウム - ジルコニウムシリケートの形成は、ハフニウム - ジルコニウム混合酸化物 (HfZrO_x) 層を堆積させること、及び酸化ケイ素層を介在させることを含んでもよい。このような場合、ハフニウム - ジルコニウムシリケートを、A L D サイクル、すなわち $\text{HfZrO}_x / \text{SiO}_x / \text{HfZrO}_x / \text{SiO}_x$ によって堆積してもよい。このような場合、上述したように、金属酸化物段階中、アルキルアミドハフニウム及びジルコニウム源化学物質を、反応空間内に同時に又は交互にパルス供給してもよい。別法として、この場合金属反応物としてジルコニウム及びハフニウムを含む供給源化学物質を使用してもよい。

20

【 0 0 6 7 】

上述した実施形態について、本発明の範囲を限定するように意図されていない 2 つの実施例に関連してさらに説明する。

[実施例]

30

【 実施例 1 】

【 0 0 6 8 】

ASM America, Inc. 製の P u l s a r (商標) 反応器を使用して、3 0 0 m m シリコンウェハ上にハフニウムシリケート膜を堆積させた。ウェハは、深さ対幅アスペクト比が約 5 0 : 1 を超えるトレンチを含んでいた。堆積を、約 2 5 0 ~ 3 2 0 の範囲の基板温度で行った。シーケンス処理ステップは以下を含む。

- (1) T E M A H パルス、
- (2) A r パージ、
- (3) H_2O パルス、
- (4) A r パージ、
- (5) SiCl_4 パルス、
- (6) A r パージ、
- (7) H_2O パルス、及び
- (8) A r パージ。

40

【 0 0 6 9 】

ステップ (1) ~ (8) を、シリコンウェハ上に厚さが約 3 4 のハフニウムシリケート膜が形成されるまで繰り返した。トレンチ内に均一なカバレッジが達成された。9 5 % を超えるステップカバレッジが達成された。膜の均一性 (1 シグマ) は約 0 . 7 8 % であった。

【 実施例 2 】

50

【0070】

300nmシリコンウェハ上に、ハフニウムシリケート膜を約300℃のウェハ温度で成長させた。金属反応物としてTEMAHを使用し、ケイ素反応物として SiCl_4 を使用し、酸化剤として水を使用した。パルスシーケンスは、TEMAH/ H_2O / SiCl_4 / H_2O であった。上記パルスの各々の間に、反応空間をArでバージした。各サイクルは、TEMAH/ H_2O パルスシーケンス、及びそれに続く5つの SiCl_4 / H_2O パルスシーケンスを含んでいた（すなわち、Hf/Siパルス比は1:5であった）。ハフニウムシリケート膜の成長速度は約0.95nm/サイクルであった。

【0071】

形成されたハフニウムシリケート膜は、ハフニウム濃度が約18%、ケイ素濃度が約15%、酸素濃度が約66%であった。炭素及び塩素不純物レベルは、核反応分析（NRA）及びラザフォード後方散乱分析（RBS）によって測定される場合、それぞれ約1%（すなわち10000ppm）未満及び0.2%（すなわち2000ppm）未満であった。ハフニウムシリケート膜のステップカバレッジは約100%であった。

【0072】

上述した実施形態の少なくともいくつかでは、一実施形態で使用されるいかなる要素も、交換が実現不可能でない限り、別の実施形態において交換可能に使用することができる。

【0073】

当業者には、本発明の範囲から逸脱することなく、上述した方法及び構造に対しさまざまな他の省略、追加及び変更を行ってもよい、ということが理解されよう。このような変更及び変形はすべて、添付の特許請求の範囲によって定義されるような、本発明の範囲内にあるように意図されている。

【図1】

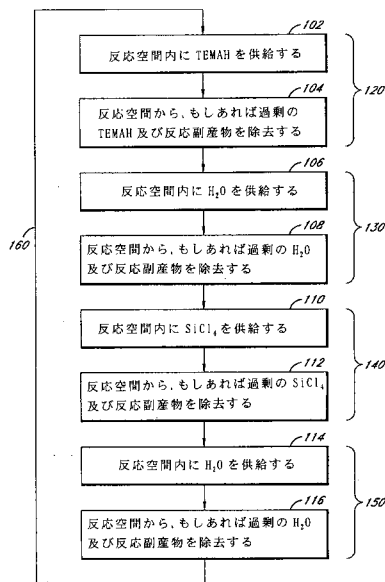


FIG. 1

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MT,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ワン チャン - ゴン

アメリカ合衆国 8 5 2 4 9 アリゾナ チャンドラー イースト ラーク ドライブ 3 1 2 0

(72)発明者 シェロ エリック ジェイ .

アメリカ合衆国 8 5 0 2 8 アリゾナ スコッツデール イースト ルピン アベニュー 2 5 4 8

(72)発明者 ウィルク グレン

アメリカ合衆国 8 5 2 5 5 アリゾナ スコッツデール イースト レインツリー ドライブ 1 0 8 4 4

(72)発明者 マース ジャン ヴィレム

ベルギー国 ベー - 2 6 1 0 ヴィルレイク アベレンプリール 5

F ターム(参考) 4K030 AA03 AA11 BA48 EA03 EA11

5F045 AA15 AB30 AB32 AC03 AC07 AC11 AC15 AC16 AC17 EE14

EE19 EH18 EK07

5F058 BC03 BF04 BF24 BF27 BF29 BF37 BG03 BJ01