

(43) 国際公開日  
2008 年 9 月 4 日 (04.09.2008)

PCT

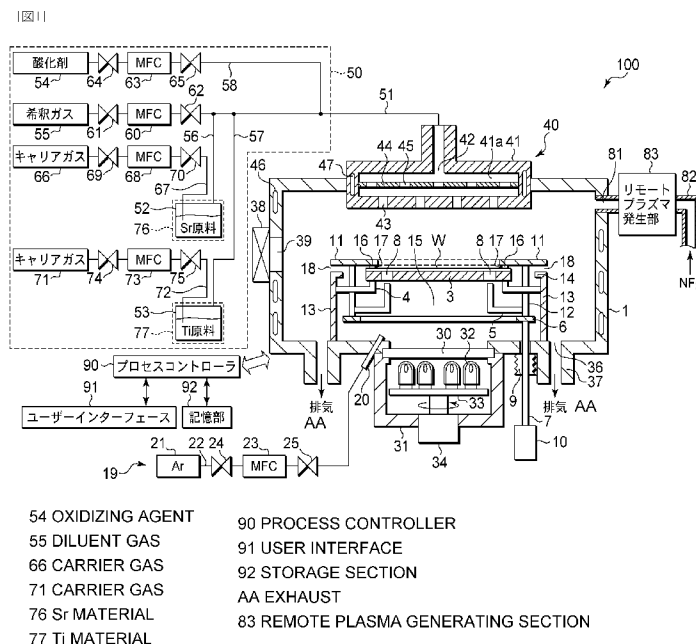
(10) 国際公開番号  
WO 2008/105451 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01L 21/316 (2006.01) C23C 16/455 (2006.01)  
C23C 16/40 (2006.01) C23C 16/52 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/053391
- (22) 国際出願日: 2008 年 2 月 27 日 (27.02.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2007-051374 2007 年 3 月 1 日 (01.03.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京エレクトロン株式会社 (TOKYO ELECTRON LIMITED) [JP/JP]; 〒1076325 東京都港区赤坂五丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 柿本 明修 (KAKI-MOTO, Akinobu) [JP/JP]; 〒4070192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢 6 5 0 番地 東京エレクトロン A T 株式

会社内 Yamanashi (JP). 河野 有美子 (KAWANO, Yumiko) [JP/JP]; 〒4070192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢 6 5 0 番地 東京エレクトロン株式会社内 Yamanashi (JP).

- (74) 代理人: 高山 宏志 (TAKAYAMA, Hiroshi); 〒1020093 東京都千代田区平河町一丁目 7 番 2 0 号 平河町辻田ビル 2 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, 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.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,

[ 続葉有 ]

(54) Title: METHOD FOR FORMING SrTiO<sub>3</sub> FILM AND STORAGE MEDIUM(54) 発明の名称: SrTiO<sub>3</sub> 膜の成膜方法および記憶媒体

(57) Abstract: A substrate is arranged in a processing chamber, the substrate is heated, and an Sr material, a Ti material and an oxidizing agent are introduced into the processing chamber in the form of gas, the gases are reacted on the heated substrate, and an SrTiO<sub>3</sub> film is formed on the substrate. As the Sr material, an Sr amine compound or an Sr imine compound is used.

(57) 要約: 処理容器内に基板を配置し、基板を加熱し、Sr原料とTi原料と酸化剤とを気体状で前記処理容器内に導入し、加熱された基板上でこれらガスを反応させ、基板上にSrTiO<sub>3</sub>膜を成膜するにあたり、Sr原料として、Srアミン化合物またはSrイミン化合物を用いる。

WO 2008/105451 A1



SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

## 明 細 書

SrTiO<sub>3</sub> 膜の成膜方法および記憶媒体

## 技術分野

[0001] 本発明は、SrTiO<sub>3</sub> 膜をCVD法またはALD法により成膜するSrTiO<sub>3</sub> 膜の成膜方法および記憶媒体に関する。

## 背景技術

[0002] 半導体デバイスにおいては、集積回路の高集積化が益々進んでおり、DRAMにおいてもメモリセルの面積を小さくし、かつ記憶容量を大きくすることが要求されている。この要求に対して、MIM(金属-絶縁体-金属)構造のキャパシタが注目されている。このようなMIM構造のキャパシタとしては、絶縁膜(誘電体膜)としてチタン酸ストロンチウム(SrTiO<sub>3</sub>)等の高誘電率材料が用いられている。

[0003] DRAMキャパシタ用のSrTiO<sub>3</sub> 膜の成膜方法として、従来、Sr原料としてSr(DPM)<sub>2</sub>を用い、Ti原料としてTi(O-iPr)<sub>4</sub>やTi(O-iPr)<sub>2</sub>(DPM)<sub>2</sub>を用い、酸化剤としてO<sub>3</sub>ガス、O<sub>2</sub>ガス、H<sub>2</sub>OやO<sub>2</sub>プラズマを用いて、ALD法により成膜する方法が多用されている(例えば、J.H.Leeら“Plasma enhanced atomic layer deposition of SrTiO<sub>3</sub> thin films with Sr(tmhd)<sub>2</sub> and Ti(i-OPr)<sub>4</sub>” J. Vac. Sci. Technol. A20(5), Sep/Oct 2002(非特許文献1))。

[0004] しかしながら、Sr原料として用いられるSr(DPM)<sub>2</sub>は蒸気圧が低い物質であり、かつ基板表面に吸着しにくいため、成膜速度を著しく低くせざるを得ず、スループットが低くカバレッジが悪いという問題点がある。また、Sr(DPM)<sub>2</sub>は気相で供給するためには200℃を超える温度に加熱する必要がある、配管系等に耐熱性材料を使用する必要がある、装置コストの上昇を招く。さらに、Sr(DPM)<sub>2</sub>は、上述のように基板表面に吸着しにくい上に、気相中で分解しやすく、吸着した後に酸化剤で酸化されて酸化膜となるという反応をとりにくいため、ALDのためのSr原料や酸化剤の供給条件を適切に規定することが困難である。

## 発明の開示

[0005] 本発明の目的は、高スループットかつ高カバレッジで成膜することができ、さらに原

料の気相化を200℃以下の低温で行うことができ、適切な条件で成膜することができ  
るSrTiO<sub>3</sub>膜の成膜方法を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、このような方法を実行させるプログラムが記憶された記  
憶媒体を提供することにある。

[0006] 本発明の第1の観点によれば、処理容器内に基板を配置する工程と、基板を加熱  
する工程と、気体状のSr原料と気体状のTi原料と気体状の酸化剤とを前記処理容  
器内に導入する工程とを含み、前記Sr原料として、Srアミン化合物またはSrイミン化  
合物を用い、加熱された基板上でこれらSr原料とTi原料と酸化剤とを反応させ、基  
板上にSrTiO<sub>3</sub>膜を成膜するSrTiO<sub>3</sub>膜の成膜方法が提供される。

[0007] 本発明の第2の観点によれば、処理容器内に基板を配置する工程と、基板を加熱  
する工程と、気体状のSr原料と気体状のTi原料と気体状の酸化剤とを前記処理容  
器内に導入する工程とを含み、前記Sr原料として、Srアミン化合物またはSrイミン化  
合物を用い、気体状のSr原料と気体状のTi原料と気体状の酸化剤とを前記処理容  
器内に導入する工程は、前記気体状のTi原料を前記処理容器内に導入して基板上  
に吸着させる工程と、前記気体状の酸化剤を前記処理容器内に導入して吸着された  
Ti原料を分解してTi含有酸化膜を形成する工程と、前記気体状のSr原料を前記処  
理容器内に導入して前記Ti含有酸化膜の上に吸着させる工程と、前記気体状の酸  
化剤を前記処理容器内に導入して吸着されたSr原料を分解してSr含有酸化膜を形  
成する工程とを順次行い、これらを1サイクルとして複数サイクル繰り返して各サイ  
クルで形成される薄膜を積層して基板上に所定の厚さを有するSrTiO<sub>3</sub>膜を成膜するS  
rTiO<sub>3</sub>膜の成膜方法が提供される。

[0008] 上記第2の観点において、前記Ti原料を吸着させる工程、前記Ti含有酸化膜を形  
成する工程、前記Sr原料を吸着させる工程、前記Sr含有酸化膜を形成する工程の  
間に前記処理容器をパージする工程を有することが好ましい。

[0009] 上記第1または第2の観点において、前記Sr原料として、C<sub>24</sub>H<sub>46</sub>N<sub>4</sub>SrまたはC<sub>26</sub>H<sub>50</sub>N<sub>4</sub>Srで表される化合物を用いることが好ましい。前記Sr原料は、100～200℃に加  
熱された状態でバブリングにより供給することができる。また、前記Sr原料は、溶媒に  
溶解され、100～200℃に気化器で加熱され気化された状態で供給することができ

る。前記溶媒として長い直鎖の炭化水素または環状炭化水素を用いることができ、このような溶媒としてはオクタン、シクロヘキサンが例示される。

[0010] 本発明の第3の観点によれば、コンピュータ上で動作し、成膜装置を制御するプログラムが記憶されたコンピュータ読取可能な記憶媒体であって、前記プログラムは、実行時に、処理容器内に基板を配置する工程と、基板を加熱する工程と、気体状のSr原料と気体状のTi原料と気体状の酸化剤とを前記処理容器内に導入する工程とを含み、前記Sr原料として、Srアミン化合物またはSrイミン化合物を用い、加熱された基板上でこれらSr原料とTi原料と酸化剤とを反応させ、基板上に $\text{SrTiO}_3$ 膜を成膜する $\text{SrTiO}_3$ 膜の成膜方法が行われるように、コンピュータに前記成膜装置を制御させる記憶媒体が提供される。

[0011] 本発明の第4の観点によれば、コンピュータ上で動作し、成膜装置を制御するプログラムが記憶されたコンピュータ読取可能な記憶媒体であって、前記プログラムは、実行時に、処理容器内に基板を配置する工程と、基板を加熱する工程と、気体状のSr原料と気体状のTi原料と気体状の酸化剤とを前記処理容器内に導入する工程とを含み、前記Sr原料として、Srアミン化合物またはSrイミン化合物を用い、気体状のSr原料と気体状のTi原料と気体状の酸化剤とを前記処理容器内に導入する工程は、前記気体状のTi原料を前記処理容器内に導入して基板上に吸着させる工程と、前記気体状の酸化剤を前記処理容器内に導入して吸着されたTi原料を分解してTi含有酸化膜を形成する工程と、前記気体状のSr原料を前記処理容器内に導入して前記Ti含有酸化膜の上に吸着させる工程と、前記気体状の酸化剤を前記処理容器内に導入して吸着されたSr原料を分解してSr含有酸化膜を形成する工程とを順次行い、これらを1サイクルとして複数サイクル繰り返して各サイクルで形成される薄膜を積層して基板上に所定の厚さを有する $\text{SrTiO}_3$ 膜を成膜する、 $\text{SrTiO}_3$ 膜の成膜方法が行われるように、コンピュータに前記成膜装置を制御させる記憶媒体が提供される。

[0012] 本発明によれば、前記Sr原料として、Srアミン化合物またはSrイミン化合物を用いるが、これらは蒸気圧が $\text{Sr}(\text{DPM})_2$ に比べて高いため、十分なガス量を供給することができ、スループットを高くすることができる。また、Srの結合手が全てNと一重結合

で結ばれているSrアミン化合物、あるいはSrの結合手にNとの2重結合を含むSrイミン化合物は、いずれも基板表面に吸着しやすいため、高カバレッジの成膜を実現することができ、 $\text{Sr}(\text{DPM})_2$  に比べて安定なので、気相で分解あるいは基板表面に吸着すると同時に分解するといったことが比較的抑制され、ALD成膜の際には、これらが吸着後、次ステップにて $\text{O}_3$  ガスなどの酸化剤がその上に吸着して初めて反応し、酸化膜となるので、ALDに必要な吸着、反応というステップを明確にとることができ、ALDのためのSr原料や酸化剤の供給条件を適切に規定することができる。

#### 図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明の一実施形態に係る成膜方法の実施に用いることができる成膜装置の概略構成を示す断面図。

[図2]本発明の一実施形態に係る成膜方法のシーケンスを示す工程図。

[図3]Sr流量と1サイクル当たりのSr膜厚との関係をSr原料毎に示す図。

[図4]処理ガス供給機構の他の例を示す図。

#### 発明を実施するための最良の形態

[0014] 以下、添付図面を参照して本発明の実施形態について図を参照して説明する。

図1は、本発明に係る成膜方法の実施に用いることができる成膜装置の概略構成を示す断面図である。図1に示す成膜装置100は、例えばアルミニウムなどにより円筒状あるいは箱状に成形された処理容器1を有しており、処理容器1内には、被処理基板である半導体ウエハWが載置される載置台3が設けられている。載置台3は厚さ1mm程度の例えばカーボン素材、窒化アルミニウムなどのアルミニウム化合物等により構成される。

[0015] 載置台3の外周側には、処理容器1底部より起立させた円筒体状の例えばアルミニウムよりなる区画壁13が形成されており、その上端を例えばL字状に水平方向へ屈曲させて屈曲部14を形成している。このように、円筒体状の区画壁13を設けることにより、載置台3の裏面側に不活性ガスパージ室15が形成される。屈曲部14の上面は、載置台3の上面と実質的に同一の平面上にあり、載置台3の外周から離間しており、この間隙に連結棒12が挿通されている。載置台3は、区画壁13の上部内壁より延びる3本(図示例では2本のみ記す)の支持アーム4により支持されている。

- [0016] 載置台3の下方には、複数本、例えば3本のL字状のリフトピン5(図示例では2本のみ記す)がリング状の支持部材6から上方に突出するように設けられている。支持部材6は、処理容器1の底部から貫通して設けられた昇降ロッド7により昇降可能となっており、昇降ロッド7は処理容器1の下方に位置するアクチュエータ10により上下動される。載置台3のリフトピン5に対応する部分には載置台3を貫通して挿通穴8が設けられており、アクチュエータ10により昇降ロッド7および支持部材6を介してリフトピン5を上昇させることにより、リフトピン5をこの挿通穴8に挿通させて半導体ウエハWを持ち上げることが可能となっている。昇降ロッド7の処理容器1への挿入部分はベローズ9で覆われており、その挿入部分から処理容器1内に外気が侵入することを防止している。
- [0017] 載置台3の周縁部には、半導体ウエハWの周縁部を保持してこれを載置台3側へ固定するため、例えば円板状の半導体ウエハWの輪郭形状に沿った略リング状の例えば窒化アルミニウムなどのセラミック製のクランプリング部材11が設けられている。クランプリング部材11は、連結棒12を介して上記支持部材6に連結されており、リフトピン5と一体的に昇降するようになっている。リフトピン5や連結棒12等はアルミナなどのセラミックスにより形成される。
- [0018] リング状のクランプリング部材11の内周側の下面には、周方向に沿って略等間隔で配置された複数の接触突起16が形成されており、クランプ時には、接触突起16の下端面が、半導体ウエハWの周縁部の上面と当接してこれを押圧するようになっている。なお、接触突起16の直径は1mm程度であり、高さは略50  $\mu$  m程度であり、クランプ時にはこの部分にリング状の第1ガスパージ用間隙17を形成する。なお、クランプ時の半導体ウエハWの周縁部とクランプリング部材11の内周側とのオーバーラップ量(第1ガスパージ用間隙17の流路長さ)L1は数mm程度である。
- [0019] クランプリング部材11の周縁部は、区画壁13の上端屈曲部14の上方に位置され、ここにリング状の第2ガスパージ用間隙18が形成される。第2ガスパージ用間隙18の幅は、例えば500  $\mu$  m程度であり、第1ガスパージ用間隙17の幅よりも10倍程大きい幅とされる。クランプリング部材11の周縁部と屈曲部14とのオーバーラップ量(第2ガスパージ用間隙18の流路長さ)は、例えば略10mm程度である。これにより、不活性

ガスパージ室15内の不活性ガスは、両間隙17、18から処理空間側へ流出できるようになっている。

[0020] 処理容器1の底部には、上記不活性ガスパージ室15に不活性ガスを供給する不活性ガス供給機構19が設けられている。このガス供給機構19は、不活性ガス例えばArガスを不活性ガスパージ室15に導入するためのガスノズル20と、不活性ガスとしてのArガスを供給するためのArガス供給源21と、Arガス供給源21からガスノズル20にArガスを導くガス配管22とを有している。また、ガス配管22には、流量制御器としてのマスフローコントローラ23および開閉バルブ24、25が設けられている。不活性ガスとしてArガスに替えてHeガス等を用いてもよい。

[0021] 処理容器1の底部の載置台3の直下位置には、石英等の熱線透過材料よりなる透過窓30が気密に設けられており、この下方には、透過窓30を囲むように箱状の加熱室31が設けられている。この加熱室31内には、加熱手段として複数の加熱ランプ32が、反射鏡も兼ねる回転台33に取り付けられている。回転台33は、回転軸を介して加熱室31の底部に設けられた回転モータ34により回転される。したがって、加熱ランプ32より放出された熱線が透過窓30を透過して載置台3の下面を照射してこれを加熱する。

[0022] また、処理容器1底部の周縁部には、排気口36が設けられ、排気口36には図示しない真空ポンプに接続された排気管37が接続されている。そして、この排気口36および排気管37を介して排気することにより処理容器1内を所定の真空度に維持し得るようになっている。また、処理容器1の側壁には、半導体ウエハWを搬入出する搬入出口39と、搬入出口39を開閉するゲートバルブ38が設けられる。

[0023] 一方、載置台3と対向する処理容器1の天井部には、ソースガスなどを処理容器1内へ導入するためシャワーヘッド40が設けられている。シャワーヘッド40は、例えばアルミニウム等により構成され、内部に空間41aを有する円盤状をなす本体41を有している。本体41の天井部にはガス導入口42が設けられている。ガス導入口42には、 $\text{SrTiO}_3$ 膜の成膜に必要な処理ガスを供給する処理ガス供給機構50がその配管51によって接続されている。ヘッド本体41の底部には、ヘッド本体41内へ供給されたガスを処理容器1内の処理空間へ放出するための多数のガス噴射孔43が全面に亘

って配置されており、半導体ウエハWの全面にガスを放出するようになっている。また、ヘッド本体41内の空間41aには、多数のガス分散孔45を有する拡散板44が配設されており、半導体ウエハWの表面に、より均等にガスを供給可能となっている。さらに、処理容器1の側壁内およびシャワーヘッド40の側壁内には、それぞれ温度調整のためのカートリッジヒータ46、47が設けられており、ガスとも接触する側壁やシャワーヘッド部を所定の温度に保持できるようになっている。

[0024] 処理ガス供給機構50は、Sr原料を貯留するSr原料貯留部52と、Ti原料を貯留するTi原料貯留部53と、酸化剤を供給する酸化剤供給源54と、処理容器1内のガスを希釈するためのアルゴンガス等の希釈ガスを供給する希釈ガス供給源55とを有している。

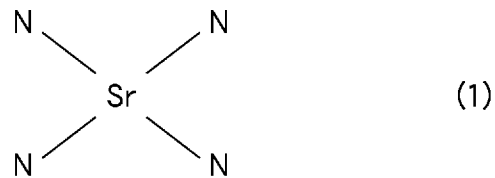
[0025] シャワーヘッド40に接続されている配管51には、Sr原料貯留部52から延びる配管56、Ti原料貯留部53から延びる配管57、酸化剤供給源54から延びる配管58が接続されており、配管51には上記希釈ガス供給源55が接続されている。配管51には、流量制御器としてのマスフローコントローラ(MFC)60とその前後の開閉バルブ61、62が設けられている。また、配管58には、流量制御器としてのマスフローコントローラ(MFC)63とその前後の開閉バルブ64、65が設けられている。

[0026] Sr原料貯留部52には、Ar等のバブリングのためのキャリアガスを供給するキャリアガス供給源66が配管67を介して接続されている。配管67には、流量制御器としてのマスフローコントローラ(MFC)68とその前後の開閉バルブ69、70が設けられている。また、Ti原料貯留部53にも、Ar等のキャリアガスを供給するキャリアガス供給源71が配管72を介して接続されている。配管72には、流量制御器としてのマスフローコントローラ(MFC)73とその前後の開閉バルブ74、75が設けられている。Sr原料貯留部52、Ti原料貯留部53には、それぞれヒータ76、77が設けられている。そして、Sr原料貯留部52に貯留されたSr原料およびTi原料貯留部53に貯留されたTi原料は、これらヒータ76、77で加熱された状態で、バブリングにより処理容器1に供給されるようになっている。なお、図示してはいないが、Sr原料やTi原料を気化した状態で供給する配管にもヒータが設けられている。

[0027] Sr原料としては、Srアミン化合物またはSrイミン化合物を用いる。Srアミン化合物

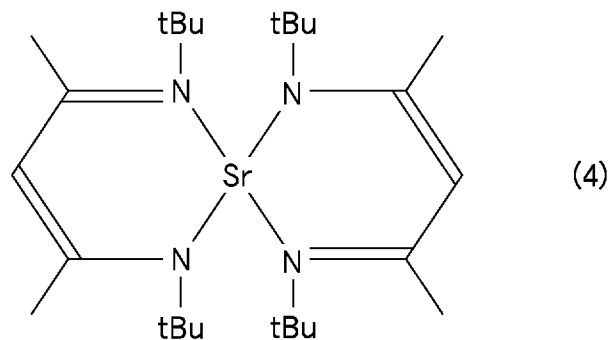
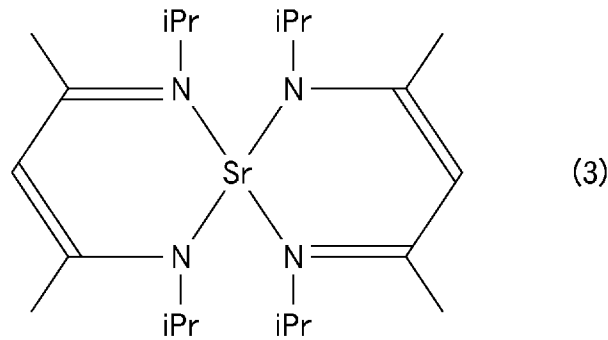
は、以下の(1)に示すように、Srの結合手が全てNと一重結合で結ばれている化合物であり、Srイミン化合物は、以下の(2)に示すように、Srの結合手にNとの2重結合を含む化合物である。

[化1]



[0028] これらは、従来の $\text{Sr}(\text{DPN})_2$ よりも蒸気圧が高く、かつ基板表面に吸着しやすい性質を有し、また、 $\text{Sr}(\text{DPN})_2$ よりも安定であるため、後述するように $\text{SrTiO}_3$ 膜の原料として適している。これらの中では、Srアミン化合物である $\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{Sr}$ や $\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{Sr}$ が好ましい。 $\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{Sr}$ は以下の(3)で示す構造を有し、 $\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{Sr}$ は以下の(4)で示す構造を有している。

[化2]



[0029] Ti原料としては、従来から用いられている、 $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$  や  $\text{Ti}(\text{OiPr})_2(\text{DPM})_2$  等を好適に用いることができる。

[0030] 酸化剤としても、従来から用いられている  $\text{O}_3$  ガス、 $\text{O}_2$  ガス、 $\text{H}_2\text{O}$  を用いることができ、これらを単独でまたは複合して用いることができる。また、 $\text{O}_2$  ガスのプラズマを用いることもできる。

[0031] 処理容器1の側壁上部には、クリーニングガスである  $\text{NF}_3$  ガスを導入するクリーニングガス導入部81が設けられている。このクリーニングガス導入部81には  $\text{NF}_3$  ガスを供給する配管82が接続されており、この配管82にはリモートプラズマ発生部83が設けられている。そして、このリモートプラズマ発生部83において配管82を介して供給された  $\text{NF}_3$  ガスがプラズマ化され、これが処理容器1内に供給されることにより処理容器1内がクリーニングされる。なお、リモートプラズマ発生部をシャワーヘッド40の直上に設け、クリーニングガスをシャワーヘッド40を介して供給するようにしてもよい。また、リモートプラズマを使用せず、 $\text{ClF}_3$  等によるプラズマレスの熱クリーニングを行うようにしてもよい。

[0032] 成膜装置100はマイクロプロセッサ(コンピュータ)からなるプロセスコントローラ90を

有しており、成膜装置100の各構成部がこのプロセスコントローラ90に接続されて制御される構成となっている。また、プロセスコントローラ90には、オペレータが成膜装置100の各構成部を管理するためにコマンドの入力操作などを行うキーボードや、成膜装置100の各構成部の稼働状況を可視化して表示するディスプレイ等からなるユーザーインターフェース91が接続されている。さらに、プロセスコントローラ90には、成膜装置100で実行される各種処理をプロセスコントローラ90の制御にて実現するための制御プログラムや、処理条件に応じて液処理装置100の各構成部に所定の処理を実行させるための制御プログラムすなわちレシピや、各種データベース等が格納された記憶部92が接続されている。レシピは記憶部92の中の記憶媒体に記憶されている。記憶媒体は、ハードディスク等の固定的に設けられているものであってもよいし、CDROM、DVD、フラッシュメモリ等の可搬性のものであってもよい。また、他の装置から、例えば専用回線を介してレシピを適宜伝送させるようにしてもよい。

[0033] そして、必要に応じて、ユーザーインターフェース91からの指示等にて任意のレシピを記憶部92から呼び出してプロセスコントローラ90に実行させることで、プロセスコントローラ90の制御下で、成膜装置100での所望の処理が行われる。

[0034] 次に、以上のように構成された成膜装置を用いて行われる成膜処理方法について説明する。

まず、ゲートバルブ38を開にして搬入出口39から、半導体ウエハWを処理容器1内に搬入し、載置台3上に載置する。載置台3はあらかじめ加熱ランプ32により放出され透過窓30を透過した熱線により加熱されており、その熱により半導体ウエハWを加熱する。そして、希釈ガス供給源55から希釈ガスとして例えばArガスを100～800mL/min(sccm)の流量で供給しつつ、図示しない真空ポンプにより排気口36および排気管37を介して処理容器1内を排気することにより処理容器1内の圧力を39～665Pa程度に真空排気する。この際の半導体ウエハWの加熱温度は、例えば200～400℃に設定される。

[0035] そして、希釈用ガス、例えばArガスの流量を100～500mL/min(sccm)としつつ、処理容器1内の圧力を成膜圧力である39～266Paに制御し、実際の成膜を開始する。なお、処理容器1内の圧力調整は、排気管37に設けられた自動圧力制御器(

APC)によりなされる。

[0036] 本実施形態においては、実際の成膜に際して、図2に示すようなシーケンスのALD法が用いられる。まず、ヒータ77により50～70℃程度あるいは150～230℃に加熱されたTi原料貯留部53からバブリングにより $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ や $\text{Ti}(\text{OiPr})_2(\text{DPM})_2$ 等のTi原料をシャワーヘッド40を介して処理容器1内の半導体ウェハW上に供給する(ステップ1)。この際の希釈ガス供給源55からの希釈ガス、例えばArガスの流量は100～500mL/min(sccm)、キャリアガス供給源71からのキャリアガス、例えばArガスの流量は100～500mL/min(sccm)程度である。この工程は、例えば0.1～20sec程度の期間行う。

[0037] 次いで、キャリアガスを停止してTi原料の供給を停止し、希釈ガス供給源55からの希釈ガス、例えばArガスの流量を200～1000mL/min(sccm)として処理容器1内に供給し、処理容器内をパージする(ステップ2)。この工程は、例えば0.1～20sec程度の期間行う。

[0038] 次いで、希釈ガス供給源55から希釈ガス、例えばArガスを100～500 mL/min(sccm)程度流した状態で、酸化剤供給源54から酸化剤をシャワーヘッド40を介して処理容器1内の半導体ウェハW上に供給する(ステップ3)。これにより、半導体ウェハWの表面に吸着されているTi原料が分解されるとともに酸化し、 $\text{TiO}_x$ 膜が形成される。この工程は、例えば0.1～20sec程度の期間行う。酸化剤として $\text{O}_3$ ガスを用いる場合には、酸化剤供給源54としてオゾンナイザーを用いて、50～200g/Nm<sup>3</sup>程度の流量で供給する。この際に $\text{O}_2$ ガスを併用することができ、その際の $\text{O}_2$ ガスの流量は100～1000mL/min(sccm)程度である。

[0039] 次いで、酸化剤の供給を停止し、ステップ2と同様の条件で、希釈ガス供給源55からの希釈ガスを処理容器1内に供給し、処理容器内をパージする(ステップ4)。

[0040] 次いで、ヒータ76により100～200℃程度に加熱されたSr原料貯留部52からバブリングによりSr原料として上述したSrアミン化合物またはSrイミン化合物、例えばSrアミン化合物である $\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{Sr}$ や $\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{Sr}$ をシャワーヘッド40を介して処理容器1内の半導体ウェハW上に供給する(ステップ5)。これにより、Sr原料が $\text{TiO}_x$ 膜の表面に吸着される。この際の希釈ガス供給源55からの希釈ガス、例えばArガスの流量

は100～500mL/min(sccm)、キャリアガス供給源66からのキャリアガス、例えばArガスの流量は100～500mL/min(sccm)程度である。この工程は、例えば0.1～20sec程度の期間行う。

[0041] 次いで、キャリアガスを停止してSr原料の供給を停止し、ステップ2と同様の条件で、希釈ガス供給源55からの希釈ガス、例えばArガスの流量を処理容器1内に供給し、処理容器内をパージする(ステップ6)。

[0042] 次いで、ステップ3と同様の条件で、希釈ガス供給源55から希釈ガスを流した状態で、酸化剤供給源54から酸化剤をシャワーヘッド40を介して処理容器1内の半導体ウエハW上に供給する(ステップ7)。

[0043] 次いで、酸化剤の供給を停止し、ステップ2と同様の条件で、希釈ガス供給源55からの希釈ガスを処理容器1内に供給し、処理容器内をパージする(ステップ8)。

[0044] 以上のステップ1～8を20回以上、例えば100回繰り返すことにより所定の厚さのSrTiO<sub>3</sub>膜が形成される。

[0045] このように膜を形成した後、酸化剤供給源54から例えばO<sub>2</sub>ガスを所定流量で供給して、膜を確実に酸化させた後、全てのガスを停止し、処理容器内を真空引きし、その後、搬送アームにより処理容器1内の半導体ウエハWを搬出する。

[0046] 以上のシーケンスにおけるバルブやマスフローコントローラ等の制御は、記憶部92に記憶されているレシピに基づいてプロセスコントローラ90により行われる。

[0047] 以上の成膜工程においては、Sr原料として、Srアミン化合物またはSrイミン化合物を用いるが、これらは蒸気圧が従来Sr源として用いられているSr(DPM)<sub>2</sub>に比べて高い。例えばSr(DPM)<sub>2</sub>では、231℃で13.3Pa(0.1Torr)であるのに対し、C<sub>24</sub>H<sub>46</sub>N<sub>4</sub>Srでは110℃で6.67Pa(0.05Torr)、C<sub>26</sub>H<sub>50</sub>N<sub>4</sub>Srでは125℃で6.67Paである。このため、十分なガス量を供給することができ、スループットを高くすることができる。また、Srの結合手が全てNと一重結合で結ばれているSrアミン化合物、あるいはSrの結合手にNとの2重結合を含むSrイミン化合物は、いずれも下地の表面に吸着しやすいため、高カバレッジの成膜を実現することができ、これに加えてSr(DPM)<sub>2</sub>に比べて安定なので、気相で分解あるいは基板表面に吸着すると同時に分解するといったことが比較的抑制され、Sr原料が吸着した後、次ステップにて酸化剤がその

上に吸着して初めて反応し、酸化膜となるので、ALDに必要な吸着、反応というステップを明確にとることができ、ALDのためのSr原料や酸化剤の供給条件を適切に規定することができ、スループットの高い合理的なシーケンスを組むことができる。例えば、図3に示すように、横軸にSr流量をとり、縦軸に1サイクルあたりの膜厚をとると、 $\text{Sr}(\text{DPM})_2$  では、Sr流量に対して1サイクルあたりの膜厚が飽和しないのに対し、Srアミン化合物またはSrイミン化合物ではSr流量に対して1サイクルあたりの膜厚が飽和するので、飽和した時点の流量に容易に決定することができる。

[0048] 以上の成膜装置においては、バブリングによる原料供給を行う処理ガス供給機構50を用いたが、それに代えて図4に示すような気化器を用いた原料供給を行う処理ガス供給機構50'を用いることもできる。処理ガス供給機構50'は、Sr原料を溶剤に溶解させた状態で貯留するSr原料貯留部52'と、Ti原料を溶剤に溶解させた状態で貯留するTi原料貯留部53'と、酸化剤を供給する酸化剤供給源54'と、Sr原料およびTi原料を気化させる気化器101とを有している。Sr原料貯留部52'から気化器101までは配管102が設けられており、Ti原料貯留部53'から気化器101までは配管103が設けられている。Sr原料貯留部52'およびTi原料貯留部53'から液体が圧送ガスまたはポンプ等によって気化器101に供給される。配管102には流量制御器としての液体マスフローコントローラ(LMFC)104とその前後の開閉バルブ105, 106が設けられている。また、配管103には液体マスフローコントローラ(LMFC)107とその前後の開閉バルブ108, 109が設けられている。Sr原料貯留部52'、Ti原料貯留部53'には、それぞれヒータ76'、77'が設けられている。そして、Sr原料貯留部52'に貯留された、溶媒に溶解された状態のSr原料、およびTi原料貯留部53'に貯留された、溶媒に溶解された状態のTi原料は、これらヒータ76'、77'で所定の温度に加熱され、ポンプやガス圧送等により液体の状態で気化器101に供給されるようになっている。なお、図示してはいないが、Sr原料やTi原料を通流する配管にもヒータが設けられている。

[0049] 気化器101にはシャワーヘッド40に至る前記配管51'が接続されている。気化器101には、Arガス等のキャリアガスを供給するキャリアガス供給源110から延びる配管111が接続されており、キャリアガスを気化器101に供給して、気化器101内で例

例えば100～200℃に加熱されて気化されたSr原料およびTi原料を配管51' およびシャワーヘッド40を介して処理容器1内に導くようになっている。配管111には、流量制御器としてのマスフローコントローラ(MFC)112とその前後の開閉バルブ113, 114が設けられている。酸化剤供給源54' から配管51' までは配管115が設けられており、酸化剤を配管115から配管51' およびシャワーヘッド40を経て処理容器1内へ導くようになっている。配管115には、流量制御器としてのマスフローコントローラ(MFC)116とその前後の開閉バルブ117, 118が設けられている。ガス供給機構50' は、また、処理容器1内のガスを希釈するためのアルゴンガス等の希釈ガスを供給する希釈ガス供給源55' を有している。この希釈ガス供給源55' には、配管51' に至る配管119が設けられており、希釈用アルゴンガスを配管119から配管51' およびシャワーヘッド40を経て処理容器1内へ導くようになっている。配管119には、流量制御器としてのマスフローコントローラ(MFC)120とその前後の開閉バルブ121, 122が設けられている。

[0050] このように溶媒に溶解させた状態の原料を気化器101で気化させて供給する場合に、Sr原料として蒸気圧の高いSrアミン化合物やSrイミン化合物を用いることにより、溶媒としてオクタンなどの長い直鎖状の炭化水素やシクロヘキサンなどの環状炭化水素を用いることができ、従来用いていたTHFのような溶質と溶媒の反応を避けることができ、安定して搬送・気化することが可能となる。

[0051] ガス供給機構50' を用いてSrTiO<sub>3</sub>膜を成膜する場合には、上記ステップ1のTi原料フローおよびステップ5のSr原料フローが異なる以外は、基本的に上記シーケンスと同様にして成膜処理が実施される。

[0052] ステップ1のTi原料フローにおいては、Ti原料貯留部53' において、Ti原料を上述のようにオクタンやシクロヘキサンに溶解させ150～230℃に加熱した気化器101に搬送し気化させる。このときの濃度は好ましくは0.05～1mol/Lである。この際の希釈ガス供給源55' からの希釈ガス、例えばArガスの流量は100～500mL/min (sccm)、キャリアガス供給源110からのキャリアガス、例えばArガスの流量は100～500mL/min (sccm)程度である。そして、この工程を上記バブリング供給の場合と同程度の期間行う。

- [0053] ステップ5のSr原料フローにおいては、Sr原料貯留部52' において、Sr原料を上述のようにオクタンやシクロヘキサンに溶解させる。このときの濃度は好ましくは0.05～1mol/Lである。これを100～200℃に加熱した気化器101に供給し気化させる。この際の希釈ガス供給源55' からの希釈ガス、例えばArガスの流量は100～500mL/min(sccm)、キャリアガス供給源110からのキャリアガス、例えばArガスの流量は100～500mL/min(sccm)程度である。そして、この工程を上記バブリング供給の場合と同程度の期間行う。
- [0054] このように気化器を用いてSr原料、Ti原料を供給する場合にもステップ1～8を20回以上、例えば100回繰り返すことにより所定の厚さのSrTiO<sub>3</sub>膜が形成される。
- [0055] その後、上記例と同様にO<sub>2</sub>ガスのフローおよびガスを停止して真空引きを行った後、半導体ウエハWを処理容器1から搬出する。
- [0056] なお、Sr原料貯留部およびTi原料貯留部のいずれか一方をバブリングタイプのもとし、他方を気化器タイプのものでしてもよい。
- [0057] 次に、上記実施形態に基づいて実際に成膜した実施例について比較例とともに示す。

#### <実施例1>

上記図1の装置において、ランプパワーを調節して、載置台の温度を成膜温度である270℃に設定し、搬送ロボットのアームを用いて処理容器内に200mmSiウエハを搬入し、SrTiO<sub>3</sub>膜を成膜した。Sr原料としてはC<sub>24</sub>H<sub>46</sub>N<sub>4</sub>Srを用い、これを150℃に加熱した容器に保持し、Arガスをキャリアガスとしてバブリング法で処理容器に供給した。Ti原料としてはTi(OiPr)<sub>4</sub>を用い、これを40℃に加熱した容器に保持し、同様にArガスをキャリアガスとしてバブリング法で処理容器に供給した。また、酸化剤としてはO<sub>3</sub>ガスとO<sub>2</sub>ガスを用いた。配管および処理容器の温度は155℃とした。そして、Siウエハをアームにより載置台に設置した後、希釈Arガスを300mL/min(sccm)の流量で30secフローさせつつ133Pa(1Torr)の圧力でSiウエハを成膜温度に昇温後、希釈ガスを同様の流量に維持しつつ、10secで圧力を成膜圧力である106Pa(0.8Torr)に制御し、上述のステップ1～8により成膜を行った。

- [0058] ステップ1のTi原料供給工程は、キャリアArガスの流量を100mL/min(sccm)、

希釈Arガスの流量を100mL/min(sccm)として2secの期間行い、ステップ2のArガスパージでは、キャリアArガスを停止して希釈Arガスの流量を500mL/min(sccm)として1secの期間行った。

[0059] ステップ3の酸化剤供給工程は、 $O_3$ ガスを200g/Nm<sup>3</sup>、 $O_2$ ガスを1000mL/min(sccm)とし、希釈Arガスの流量を100mL/min(sccm)として2secの期間行い、ステップ4のArガスパージは、 $O_3$ ガス、 $O_2$ ガスを停止後、ステップ2と同様、希釈Arガスの流量を500mL/min(sccm)として1secの期間行った。

[0060] ステップ5のSr原料供給工程は、キャリアArガスの流量を50mL/min(sccm)、希釈Arガスの流量を100mL/min(sccm)として2secの期間行い、ステップ6のArガスパージは、ステップ2と同様、キャリアArガスを停止して希釈Arガスの流量を500mL/min(sccm)として1secの期間行った。

[0061] ステップ7の酸化剤供給工程とステップ8のArガスパージは、ステップ3およびステップ4と全く同様の条件で行った。

[0062] 以上のようなステップ1～8を100回繰り返した後、圧力を成膜圧力に維持しつつ、 $O_2$ ガスを300mL/min(sccm)の流量で20sec流し、その後ガスを停止した状態で20secの間、処理容器内を真空に引ききり保持し、その後Siウエハを処理容器から搬出した。

[0063] 以上のようなシーケンスにより形成されたSrTiO<sub>3</sub>膜の厚さを測定したところ、12nmであった。

[0064] <実施例2>

上記図1の装置において、ランプパワーを調節して、載置台の温度を成膜温度である340℃に設定し、搬送ロボットのアームを用いて処理容器内に200mmSiウエハを搬入し、SrTiO<sub>3</sub>膜を成膜した。Sr原料としては $C_{26}H_{50}N_4Sr$ を用い、これをオクタンに0.4mol/Lの濃度で溶解し、150℃に加熱した気化器にHeで圧送し、Arガスをキャリアガスとして気化して処理容器に供給した。Ti原料としてはTi(OiPr)<sub>4</sub>を用い、これを40℃に加熱した容器に保持し、Arガスをキャリアガスとしてバブリング法で処理容器に供給した。酸化剤としては $O_3$ ガスと $O_2$ ガスを用いた。配管および処理容器の温度は155℃とした。そして、Siウエハをアームにより載置台に設置した後、希釈A

rガスを300mL/min (sccm)の流量で30secの間、フローさせつつ133Pa (1Torr)の圧力でSiウエハを成膜温度に昇温後、希釈ガスを同様の流量に維持しつつ、10 secで圧力を成膜圧力である106Pa (0.8Torr)に制御し、上述のステップ1～8により成膜を行った。

[0065] ステップ1～4までは、実施例1のステップ1～4と同じ条件で行った後、ステップ5のSr原料供給工程は、キャリアArガスの流量を50mL/min (sccm)、希釈Arガスの流量を100mL/min (sccm)としてオクタンに溶解した $C_{26}H_{50}N_4Sr$ を気化器で気化させて2secの間供給し、ステップ6のArガスパージは、ステップ2と同様、キャリアArガスを停止して希釈Arガスの流量を500mL/min (sccm)として1secの期間行った。

[0066] ステップ7の酸化剤供給工程とステップ8のArガスパージは、ステップ3およびステップ4と全く同様の条件で行った。

[0067] 以上のようなステップ1～8を100回繰り返した後、圧力を成膜圧力に維持しつつ、 $O_2$ ガスを300mL/min (sccm)の流量で20sec流し、その後ガスを停止した状態で20secの間、処理容器内を真空に引ききり保持し、その後Siウエハを処理容器から搬出した。

[0068] 以上のようなシーケンスにより形成された $SrTiO_3$ 膜の厚さを測定したところ、13nmであった。

#### <比較例1>

上記図1の装置において、ランプパワーを調節して、載置台の温度を成膜温度である320℃に設定し、搬送ロボットのアームを用いて処理容器内に200mmSiウエハを搬入し、 $SrTiO_3$ 膜を成膜した。Sr原料としては $Sr(DPM)_2$ を用い、これを200℃に加熱した容器に保持し、Arガスをキャリアガスとしてバブリング法で処理容器に供給した。Ti原料としては $Ti(OiPr)_4$ を用い、これを40℃に加熱した容器に保持し、同様にArガスをキャリアガスとしてバブリング法で処理容器に供給した。酸化剤としては $O_3$ ガスを用いた。配管および処理容器の温度は180℃とした。そして、Siウエハをアームにより載置台に設置した後、希釈Arガスを300mL/min (sccm)の流量で30secフローさせつつ133Pa (1Torr)の圧力でSiウエハを成膜温度に昇温後、希釈ガスを

同様の流量に維持しつつ、10secで圧力を成膜圧力である40Pa (0.3Torr)に制御し、上述のステップ1～8により成膜を行った。

[0069] ステップ1のTi原料供給工程は、キャリアArガスの流量を100mL/min (sccm)、希釈Arガスの流量を100mL/min (sccm)として2secの期間行い、ステップ2のArガスパージでは、キャリアArガスを停止して希釈Arガスの流量を500mL/min (sccm)として1secの期間行った。

[0070] ステップ3の酸化剤供給工程は、 $O_3$ ガスを200g/Nm<sup>3</sup>、希釈Arガスの流量を1000mL/min (sccm)として2secの期間行い、ステップ4のArガスパージは、 $O_3$ ガスを停止後、ステップ2と同様、希釈Arガスの流量を500mL/min (sccm)として1secの期間行った。

[0071] ステップ5のSr原料供給工程は、キャリアArガスの流量を50mL/min (sccm)、希釈Arガスの流量を100mL/min (sccm)として2secの期間行い、ステップ6のArガスパージは、ステップ2と同様、キャリアArガスを停止して希釈Arガスの流量を500mL/min (sccm)として1secの期間行った。

[0072] ステップ7の酸化剤供給工程とステップ8のArガスパージは、ステップ3およびステップ4と全く同様の条件で行った。

[0073] 以上のようなステップ1～8を100回繰り返した後、圧力を成膜圧力に維持しつつ、 $O_2$ ガスを300mL/min (sccm)の流量で20sec流し、その後ガスを停止した状態で20secの間、処理容器内を真空に引ききり保持し、その後Siウエハを処理容器から搬出した。

[0074] 以上のようなシーケンスにより形成されたSrTiO<sub>3</sub>膜の厚さを測定したところ、3nmと実施例よりも小さい膜厚であった。これは、Sr原料として蒸気圧の低いSr(DPM)<sub>2</sub>を用いたため、200°CでのバブリングではSr供給量が少なかったためである。

[0075] <比較例2>

成膜温度を350°Cとし、Sr原料であるSr(DPM)<sub>2</sub>をTHFに溶解して気化器で気化して供給し、原料容器と気化器を310°Cに加熱し、成膜圧力を133Pa (1Torr)とした以外は、比較例1と同じ条件でSrTiO<sub>3</sub>膜を成膜した。SrTiO<sub>3</sub>膜の厚さを測定したところ、6nmと比較例1よりも大きいものの実施例よりも小さい膜厚であった。これは、

気化温度が高く気化量は増加したが、配管や処理容器の温度が180℃のままであるため、 $\text{Sr}(\text{DPM})_2$  が配管や処理容器の壁部で再固化し、ウエハに到達する原料が少なくなったためと考えられる。

[0076] <比較例3>

配管および処理容器の温度を320℃とした以外は比較例2と同じ条件で $\text{SrTiO}_3$ 膜を成膜した。その結果、膜厚は12nmと実施例と同等となったが、配管および処理容器の温度を高くするために部材を耐熱性の高いものとする必要があり、樹脂バルブからオールメタルバルブ、処理容器材料をアルミニウムからステンレス鋼へ変更、シャワーヘッド材料をアルミニウムからハステロイに変更等、設備負担が過大となり、実現が困難であった。

[0077] 以上の実施例1、2および比較例1～3の結果をまとめて表1に示す。

[0078] [表1]

|      | Sr原料供給方法                                     |               |                 |                       | Ti原料供給方法                   |              |                 | 酸素原料                 | 成膜方法 |              |                | 成膜速度<br>(nm/<br>100cycle) |
|------|----------------------------------------------|---------------|-----------------|-----------------------|----------------------------|--------------|-----------------|----------------------|------|--------------|----------------|---------------------------|
|      | 原料名                                          | 供給方法          | 容器・気化<br>温度(°C) | 配管・処理<br>容器温度<br>(°C) | Ti原料名                      | 供給方法         | 容器・気化<br>温度(°C) |                      | 成膜方法 | 成膜温度<br>(°C) | 成膜圧力<br>(Torr) |                           |
| 実施例1 | $\text{Sr}(\text{C}_5(\text{CH}_3)_{5/2})_2$ | バブリング         | 150             | 155                   | $\text{Ti}(\text{iOPr})_4$ | バブリング        | 40              | $\text{H}_2\text{O}$ | ALD  | 320          | 0.3            | 12                        |
| 実施例2 | $\text{Sr}(\text{C}_5(\text{CH}_3)_{5/2})_2$ | バブリング         | 150             | 155                   | $\text{Ti}(\text{iOPr})_4$ | バブリング        | 40              | $\text{H}_2\text{O}$ | ALD  | 340          | 0.7            | 11                        |
| 実施例3 | $\text{Sr}(\text{C}_5(\text{CH}_3)_{5/2})_2$ | トルエン<br>希釈DLI | 150             | 155                   | $\text{Ti}(\text{iOPr})_4$ | バブリング        | 40              | $\text{H}_2\text{O}$ | ALD  | 330          | 0.8            | 13                        |
| 実施例4 | $\text{Sr}(\text{C}_5(\text{CH}_3)_{5/2})_2$ | バブリング         | 150             | 155                   | $\text{Ti}(\text{iOPr})_4$ | バブリング        | 40              | $\text{O}_3$         | ALD  | 320          | 0.3            | 13                        |
| 比較例1 | $\text{Sr}(\text{DPM})_2$                    | バブリング         | 200             | 180                   | $\text{Ti}(\text{iOPr})_4$ | バブリング        | 40              | $\text{O}_3$         | ALD  | 320          | 0.3            | 3                         |
| 比較例2 | $\text{Sr}(\text{DPM})_2$                    | THF<br>希釈DLI  | 310             | 180                   | $\text{Ti}(\text{iOPr})_4$ | THF<br>希釈DLI | 310             | $\text{O}_3$         | ALD  | 350          | 1              | 6                         |
| 比較例3 | $\text{Sr}(\text{DPM})_2$                    | THF<br>希釈DLI  | 310             | 320                   | $\text{Ti}(\text{iOPr})_4$ | THF<br>希釈DLI | 310             | $\text{O}_3$         | ALD  | 350          | 1              | 12                        |
| 比較例4 | $\text{Sr}(\text{C}_5(\text{CH}_3)_{5/2})_2$ | THF<br>希釈DLI  | 130             | 135                   | $\text{Ti}(\text{iOPr})_4$ | バブリング        | 40              | $\text{O}_2$         | CVD  | 600          | 10             | 4                         |

[0079] なお、本発明は上記実施形態に限定されず種々限定可能である。

例えば、上記実施形態では、ALD法を用いて成膜した場合について示したが、通常のCVD法によって成膜する場合にも適用可能である。また、成膜装置としてランプ加熱で被処理基板を加熱するものを示したが、抵抗加熱ヒータで加熱するものであってもよい。さらに、上記実施形態では被処理基板として半導体ウエハを用いた場合を示したが、半導体ウエハに限らず、FPD用ガラス基板等の他の基板を用いてもよい。

#### 産業上の利用可能性

[0080] 本発明に係る $\text{SrTiO}_3$ 膜の成膜方法は、高スループット、高カバレッジで良質な膜が得られるため、MIM構造のキャパシタにおける電極として有効である。

## 請求の範囲

- [1] 処理容器内に基板を配置する工程と、  
 基板を加熱する工程と、  
 気体状のSr原料と気体状のTi原料と気体状の酸化剤とを前記処理容器内に導入する工程とを含み、  
 前記Sr原料として、Srアミン化合物またはSrイミン化合物を用い、  
 加熱された基板上でこれらSr原料とTi原料と酸化剤とを反応させ、基板上にSrTiO<sub>3</sub>膜を成膜する、SrTiO<sub>3</sub>膜の成膜方法。
- [2] 請求項1に記載のSrTiO<sub>3</sub>膜の成膜方法において、前記Sr原料として、C<sub>24</sub>H<sub>46</sub>N<sub>4</sub>SrまたはC<sub>26</sub>H<sub>50</sub>N<sub>4</sub>Srで表される化合物を用いる、SrTiO<sub>3</sub>膜の成膜方法。
- [3] 請求項1に記載のSrTiO<sub>3</sub>膜の成膜方法において、前記Sr原料は、100～200℃に加熱された状態でバブリングにより供給される、SrTiO<sub>3</sub>膜の成膜方法。
- [4] 請求項1に記載のSrTiO<sub>3</sub>膜の成膜方法において、前記Sr原料は、溶媒に溶解され、100～200℃に気化器で加熱されて気化された状態で供給される、SrTiO<sub>3</sub>膜の成膜方法。
- [5] 請求項4に記載のSrTiO<sub>3</sub>膜の成膜方法において、前記溶媒は長い直鎖の炭化水素または環状炭化水素である、SrTiO<sub>3</sub>膜の成膜方法。
- [6] 請求項5に記載のSrTiO<sub>3</sub>膜の成膜方法において、前記溶媒はオクタンまたはシクロヘキサンである、SrTiO<sub>3</sub>膜の成膜方法。
- [7] 処理容器内に基板を配置する工程と、  
 基板を加熱する工程と、  
 気体状のSr原料と気体状のTi原料と気体状の酸化剤とを前記処理容器内に導入する工程とを含み、  
 前記Sr原料として、Srアミン化合物またはSrイミン化合物を用い、  
 気体状のSr原料と気体状のTi原料と気体状の酸化剤とを前記処理容器内に導入する工程は、  
 前記気体状のTi原料を前記処理容器内に導入して基板上に吸着させる工程と、  
 前記気体状の酸化剤を前記処理容器内に導入して吸着されたTi原料を分解してTi

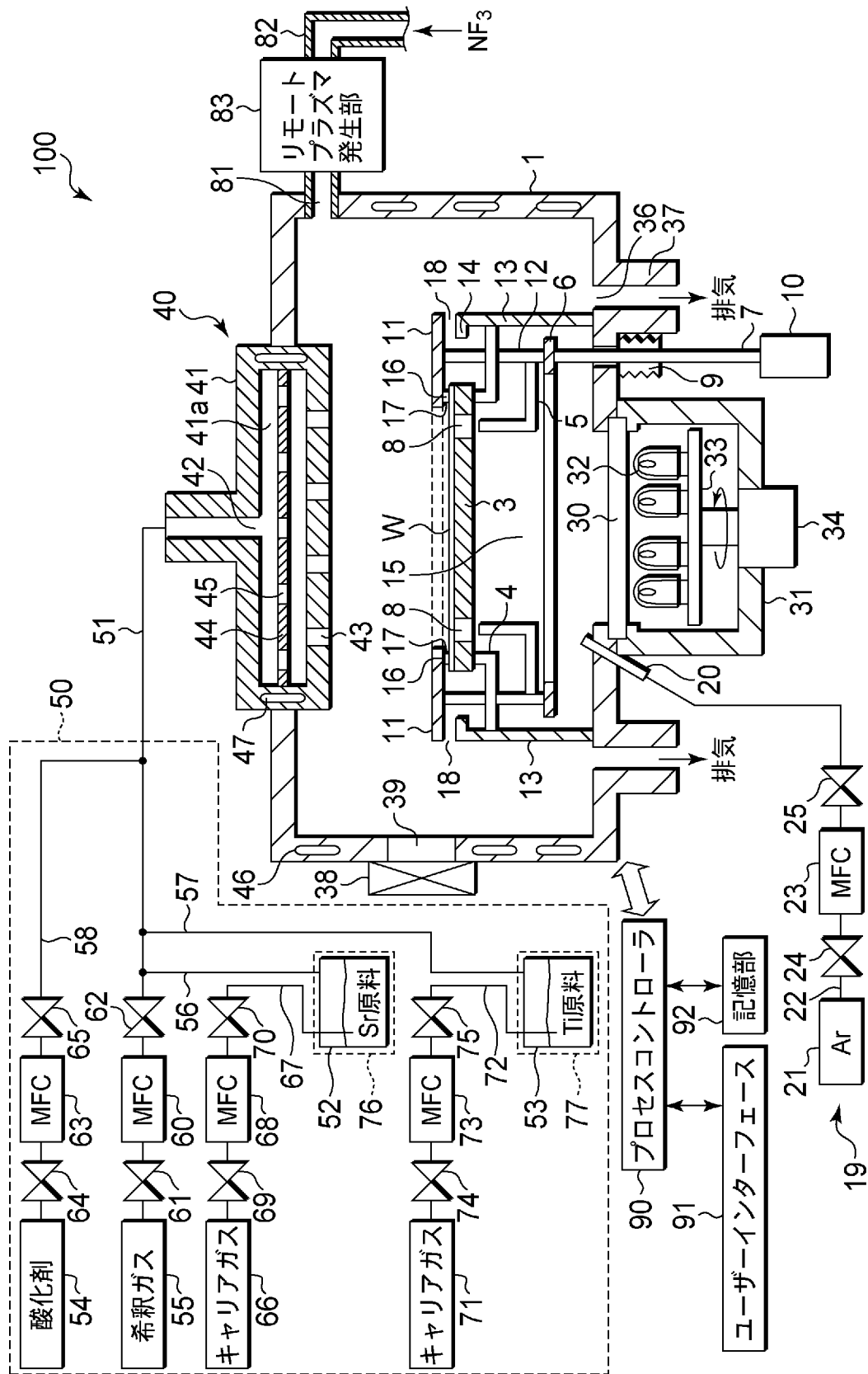
含有酸化膜を形成する工程と、前記気体状のSr原料を前記処理容器内に導入して前記Ti含有酸化膜の上に吸着させる工程と、前記気体状の酸化剤を前記処理容器内に導入して吸着されたSr原料を分解してSr含有酸化膜を形成する工程とを順次行い、これらを1サイクルとして複数サイクル繰り返して各サイクルで形成される薄膜を積層して基板上に所定の厚さを有する $\text{SrTiO}_3$ 膜を成膜する、 $\text{SrTiO}_3$ 膜の成膜方法。

- [8] 請求項7に記載の $\text{SrTiO}_3$ 膜の成膜方法において、前記Ti原料を吸着させる工程、前記Ti含有酸化膜を形成する工程、前記Sr原料を吸着させる工程、前記Sr含有酸化膜を形成する工程の間に前記処理容器をパージする工程を有する、 $\text{SrTiO}_3$ 膜の成膜方法。
- [9] 請求項7に記載の $\text{SrTiO}_3$ 膜の成膜方法において、前記Sr原料として、 $\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{N}_4$  Srまたは $\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{N}_4$  Srで表される化合物を用いる、 $\text{SrTiO}_3$ 膜の成膜方法。
- [10] 請求項7に記載の $\text{SrTiO}_3$ 膜の成膜方法において、前記Sr原料は、100～200℃に加熱された状態でバブリングにより供給される、 $\text{SrTiO}_3$ 膜の成膜方法。
- [11] 請求項7に記載の $\text{SrTiO}_3$ 膜の成膜方法において、前記Sr原料は、溶媒に溶解され、100～200℃に気化器で加熱されて気化された状態で供給される、 $\text{SrTiO}_3$ 膜の成膜方法。
- [12] 請求項11に記載の $\text{SrTiO}_3$ 膜の成膜方法において、前記溶媒は長い直鎖の炭化水素または環状炭化水素である、 $\text{SrTiO}_3$ 膜の成膜方法。
- [13] 請求項12に記載の $\text{SrTiO}_3$ 膜の成膜方法において、前記溶媒はオクタンまたはシクロヘキサンである、 $\text{SrTiO}_3$ 膜の成膜方法。
- [14] コンピュータ上で動作し、成膜装置を制御するプログラムが記憶されたコンピュータ読取可能な記憶媒体であつて、前記プログラムは、実行時に、  
 処理容器内に基板を配置する工程と、  
 基板を加熱する工程と、  
 気体状のSr原料と気体状のTi原料と気体状の酸化剤とを前記処理容器内に導入する工程とを含み、  
 前記Sr原料として、Srアミン化合物またはSrイミン化合物を用い、

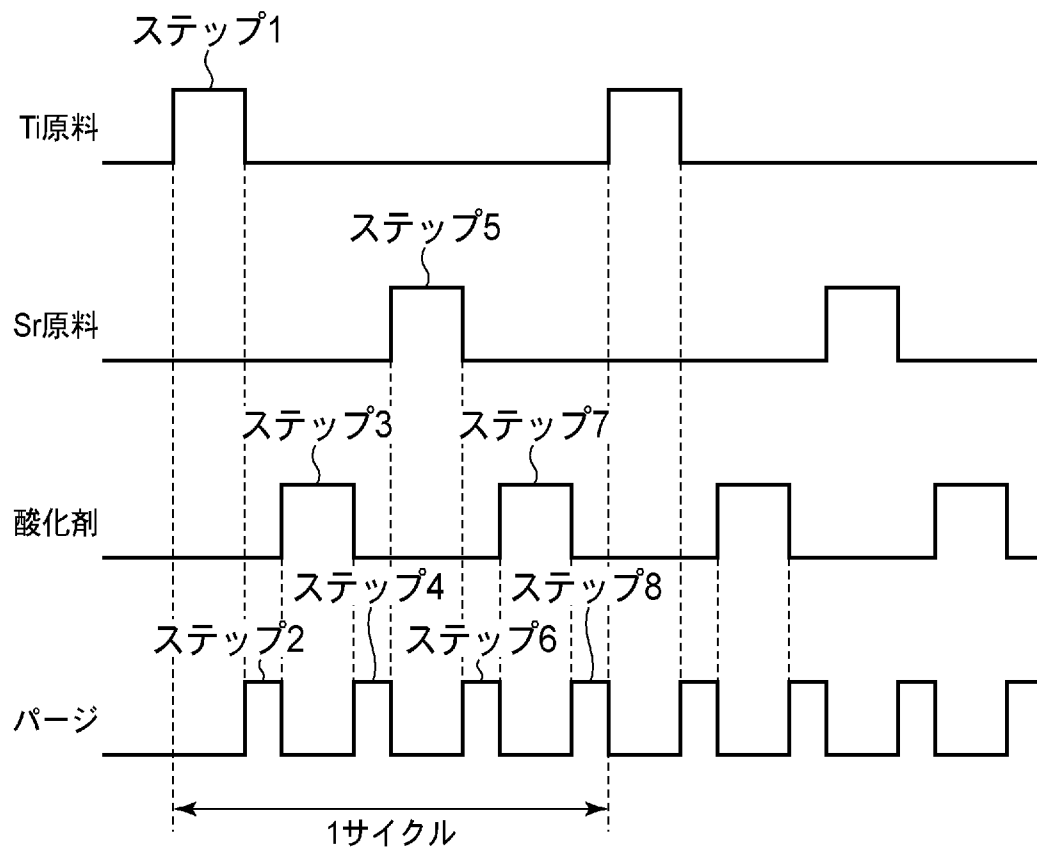
加熱された基板上でこれらSr原料とTi原料と酸化剤とを反応させ、基板上にSrTiO<sub>3</sub>膜を成膜するSrTiO<sub>3</sub>膜の成膜方法が行われるように、コンピュータに前記成膜装置を制御させる、記憶媒体。

- [15] コンピュータ上で動作し、成膜装置を制御するプログラムが記憶されたコンピュータ読取可能な記憶媒体であって、前記プログラムは、実行時に、
- 処理容器内に基板を配置する工程と、
  - 基板を加熱する工程と、
  - 気体状のSr原料と気体状のTi原料と気体状の酸化剤とを前記処理容器内に導入する工程とを含み、
  - 前記Sr原料として、Srアミン化合物またはSrイミン化合物を用い、
  - 気体状のSr原料と気体状のTi原料と気体状の酸化剤とを前記処理容器内に導入する工程は、
  - 前記気体状のTi原料を前記処理容器内に導入して基板上に吸着させる工程と、
  - 前記気体状の酸化剤を前記処理容器内に導入して吸着されたTi原料を分解してTi含有酸化膜を形成する工程と、前記気体状のSr原料を前記処理容器内に導入して前記Ti含有酸化膜の上に吸着させる工程と、前記気体状の酸化剤を前記処理容器内に導入して吸着されたSr原料を分解してSr含有酸化膜を形成する工程とを順次行い、これらを1サイクルとして複数サイクル繰り返して各サイクルで形成される薄膜を積層して基板上に所定の厚さを有するSrTiO<sub>3</sub>膜を成膜する、SrTiO<sub>3</sub>膜の成膜方法が行われるように、コンピュータに前記成膜装置を制御させる、記憶媒体。

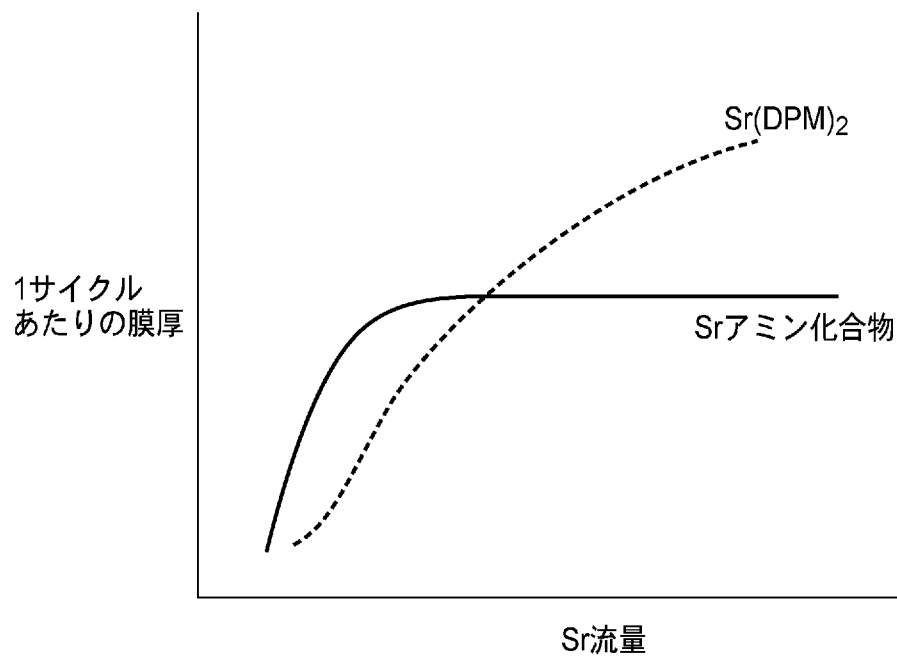
[図1]



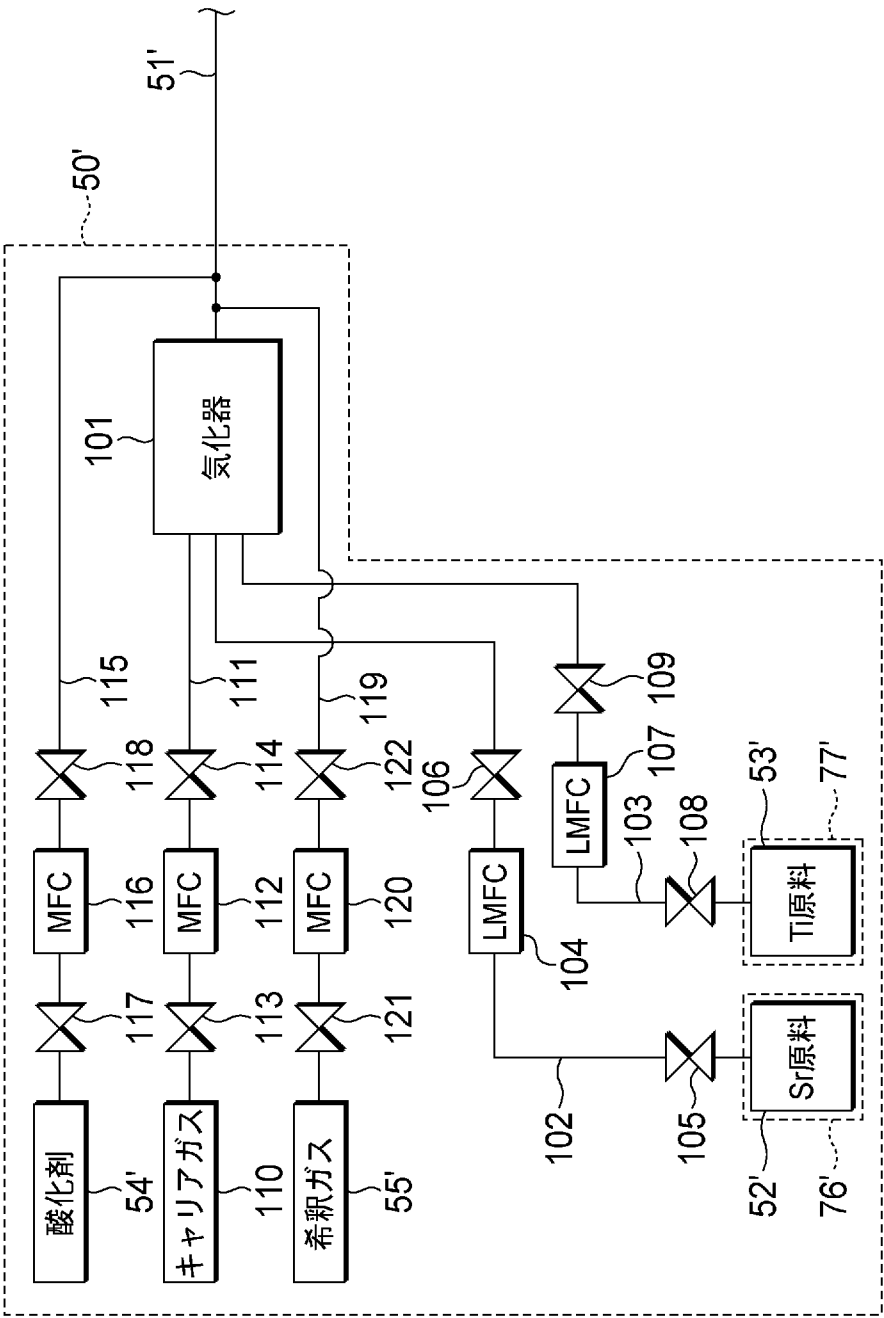
[図2]



[図3]



[図4]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/053391

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/316(2006.01) i, C23C16/40(2006.01) i, C23C16/455(2006.01) i,  
C23C16/52(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/316, C23C16/40, C23C16/455, C23C16/52

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

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2008 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2008 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2008 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                               | Relevant to claim No. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y<br>A    | JP 7-268634 A (Mitsubishi Electric Corp.),<br>17 October, 1995 (17.10.95),<br>Par. Nos. [0110] to [0117]; Fig. 1<br>(Family: none)               | 1, 3-8, 10-15<br>2, 9 |
| Y<br>A    | JP 7-188271 A (Tri-Chemical Lab., Inc.),<br>25 July, 1995 (25.07.95),<br>Par. Nos. [0001] to [0025]; Fig. 1<br>(Family: none)                    | 1, 3-8, 10-15<br>2, 9 |
| Y         | JP 2006-310865 A (The BOC Group, Inc.),<br>09 November, 2006 (09.11.06),<br>Claims 4, 8, 14; tables 4, 5<br>& US 2006/0269667 A1 & EP 1717343 A2 | 5, 6, 12, 13          |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
25 March, 2008 (25.03.08)

Date of mailing of the international search report  
01 April, 2008 (01.04.08)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/053391

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                  | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP 2005-166965 A (Ulvac, Inc.),<br>23 June, 2005 (23.06.05),<br>Claims 11, 19<br>(Family: none)                                                                     | 5, 6, 12, 13          |
| Y         | JP 2005-277426 A (Genitech Inc.),<br>06 October, 2005 (06.10.05),<br>Par. Nos. [0022] to [0023]<br>& US 2004/0009307 A1 & WO 2001/099166 A1                         | 7, 8, 10-13, 15       |
| A         | JP 2002-367982 A (Samsung Electronics Co.,<br>Ltd.),<br>20 December, 2002 (20.12.02),<br>Par. Nos. [0002] to [0008]; Fig. 1<br>& US 2002/0168553 A1 & EP 1256638 A2 | 1-15                  |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L21/316(2006.01)i, C23C16/40(2006.01)i, C23C16/455(2006.01)i, C23C16/52(2006.01)i

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L21/316, C23C16/40, C23C16/455, C23C16/52

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |                     |
|-------------|---------------------|
| 日本国実用新案公報   | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 0 8 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 0 8 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 0 8 年 |

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                                          | 関連する<br>請求の範囲の番号      |
|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y<br>A          | JP 7-268634 A (三菱電機株式会社) 1995. 10. 17, 段落【0 1 1 0】<br>— 【0 1 1 7】, 図1 (ファミリーなし)                                                            | 1, 3-8, 10-15<br>2, 9 |
| Y<br>A          | JP 7-188271 A (株式会社トリケミカル研究所) 1995. 07. 25, 段落【0<br>0 0 1】— 【0 0 2 5】, 図1 (ファミリーなし)                                                        | 1, 3-8, 10-15<br>2, 9 |
| Y               | JP 2006-310865 A (ザ・ビーオーシー・グループ・インコーポレー<br>テッド) 2006. 11. 09, 【請求項4】, 【請求項8】, 【請求項14】, 【表<br>4】, 【表5】 & US 2006/0269667 A1 & EP 1717343 A2 | 5, 6, 12, 13          |

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 5 . 0 3 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日

0 1 . 0 4 . 2 0 0 8

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

酒井 英夫

4 R

4 0 3 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 1

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                           |                  |
|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                         | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| Y                     | JP 2005-166965 A (株式会社アルバック) 2005.06.23, 【請求項 1 1】, 【請求項 1 9】 (ファミリーなし)                                   | 5, 6, 12, 13     |
| Y                     | JP 2005-277426 A (ジニテック インク. ) 2005.10.06, 段落【0 0 2 2】－【0 0 2 3】 & US 2004/0009307 A1 & WO 2001/099166 A1 | 7, 8, 10-13, 15  |
| A                     | JP 2002-367982 A (三星電子株式会社) 2002.12.20, 段落【0 0 0 2】－【0 0 0 8】, 図 1 & US 2002/0168553 A1 & EP 1256638 A2   | 1-15             |