

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5029927号  
(P5029927)

(45) 発行日 平成24年9月19日(2012.9.19)

(24) 登録日 平成24年7月6日(2012.7.6)

(51) Int.Cl.

F 1

H01L 21/316	(2006.01)	H01L 21/316
C23C 16/18	(2006.01)	C23C 16/18
C23C 16/40	(2006.01)	C23C 16/40
C23C 16/455	(2006.01)	C23C 16/455
H01L 21/8242	(2006.01)	H01L 27/10

621C

請求項の数 24 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-549656 (P2009-549656)  
 (86) (22) 出願日 平成20年1月25日 (2008.1.25)  
 (65) 公表番号 特表2010-518645 (P2010-518645A)  
 (43) 公表日 平成22年5月27日 (2010.5.27)  
 (86) 國際出願番号 PCT/US2008/052035  
 (87) 國際公開番号 WO2008/100691  
 (87) 國際公開日 平成20年8月21日 (2008.8.21)  
 審査請求日 平成23年1月13日 (2011.1.13)  
 (31) 優先権主張番号 11/705,992  
 (32) 優先日 平成19年2月14日 (2007.2.14)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 595168543  
 マイクロン テクノロジー, インク.  
 アメリカ合衆国, アイダホ州 83716  
 -9632, ポイズ, サウス フェデ  
 ラル ウエイ 8000  
 (74) 代理人 100106851  
 弁理士 野村 泰久  
 (74) 代理人 100074099  
 弁理士 大菅 義之  
 (72) 発明者 スリニバサン, バスカ  
 アメリカ合衆国, アイダホ州 83716  
 , ポイズ, サウス ウォールフラワー ブ  
 レイス 6044

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】基板上に金属含有層を形成するための蒸着法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

少なくとも一つのチタン前駆体化合物を含む蒸気を提供するステップと、  
 少なくとも一つの有機金属ストロンチウム前駆体化合物を含む蒸気を提供するステップ  
 と、

前記少なくとも一つのチタン前駆体化合物を含む前記蒸気と、前記少なくとも一つの有  
機金属ストロンチウム前駆体化合物を含む前記蒸気とを、基板に接触させ、複数の原子層  
 堆積サイクルを含む原子層堆積プロセスを用いて、前記基板の少なくとも一表面上にSrTi  
<sub>0.3</sub>含有材料を形成するステップと、を含み、

前記複数の原子層堆積サイクルは、

10

初期の複数の酸化チタン原子層堆積サイクルを含む初期酸化チタン堆積段階と、

中間の複数の酸化ストロンチウム原子層堆積サイクルと、中間の複数の酸化チタン原子  
 層堆積サイクルとを含む中間堆積段階であって、前記中間の複数の酸化チタン原子層堆積  
 サイクルは、前記中間の複数の酸化ストロンチウム原子層堆積サイクルよりも回数が多く  
 、その結果、ストロンチウム原子：チタン原子が0.9:1.0から1.0:0.9の比  
 率を有するSrTiO<sub>3</sub>を含む、前記中間堆積段階と、

最終の複数の酸化チタン原子層堆積サイクルを含む最終酸化チタン堆積段階と、  
 を連続して含む、

ことを特徴とする、基板上に金属含有層を形成する方法。

## 【請求項2】

20

前記中間堆積段階は、1回以上の酸化ストロンチウム原子層堆積サイクルで開始及び終了することを特徴とする請求項1記載の方法。

**【請求項3】**

前記中間堆積段階は、連続した酸化チタン原子層堆積サイクルと交互に行われる、連続した酸化ストロンチウム原子層堆積サイクルの複数のセットを含むことを特徴とする請求項1記載の方法。

**【請求項4】**

個々の前記セット内の前記連続した酸化ストロンチウム原子層堆積サイクルは2から4回であり、及び個々の前記セット内の前記連続した酸化チタン原子層堆積サイクルは7から14回である、ことを特徴とする請求項3記載の方法。 10

**【請求項5】**

前記中間堆積段階は、酸化チタン原子層堆積サイクルと交互に行われる、連続した酸化ストロンチウム原子層堆積サイクルを含むことを特徴とする請求項1記載の方法。

**【請求項6】**

前記中間堆積段階は、連続した酸化チタン原子層堆積サイクルと交互に行われる、酸化ストロンチウム原子層堆積サイクルを含むことを特徴とする請求項1記載の方法。

**【請求項7】**

前記有機金属ストロンチウム前駆体化合物は、-ジケトナートストロンチウム、-ジケチミナートストロンチウム、アミジナートストロンチウム、シクロペニタジエニルストロンチウム、ジオルガノアミドストロンチウム、カルボン酸ストロンチウム、ストロンチウムアルコキシド、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項1記載の方法。 20

**【請求項8】**

前記有機金属ストロンチウム前駆体化合物は、2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナート(thd)、1-(2-メトキシエトキシ)-2,2,6,6,-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナート(methd)、ヘキサフルオロアセチルアセトナート、1,1,1-トリフルオロ-2,4-ペンタジオナート、2,2-ジメチル-6,6,7,7,8,8,8-ヘプタフルオロ-3,5-オクタンジオナート(fod)、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも一つの-ジケトナート配位子を含む少なくとも一つの-ジケトナートストロンチウム前駆体化合物を含む、請求項1記載の方法。 30

**【請求項9】**

前記-ジケトナートストロンチウム前駆体化合物はSr(thd)<sub>2</sub>であり、thd=2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナートである、請求項8記載の方法。

**【請求項10】**

前記チタン前駆体化合物は有機金属前駆体化合物である、請求項1記載の方法。

**【請求項11】**

前記有機金属チタン前駆体化合物は、チタンアルコキシド、チタンアミド、チタンイミド、-ジケトナートチタン、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項10記載の方法。

**【請求項12】**

前記有機金属チタン前駆体化合物は、2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナート(thd)、1-(2-メトキシエトキシ)-2,2,6,6,-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナート(methd)、ヘキサフルオロアセチルアセトナート、1,1,1-トリフルオロ-2,4-ペンタジオナート、2,2-ジメチル-6,6,7,7,8,8,8-ヘプタフルオロ-3,5-オクタンジオナート(fod)、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも一つの-ジケトナート配位子を含む-ジケトナートチタンである、請求項11記載の方法。 40

**【請求項13】**

少なくとも一つのチタン前駆体化合物を含む蒸気を提供するステップと、

少なくとも一つの有機金属ストロンチウム前駆体化合物を含む蒸気を提供するステップと、 50

前記少なくとも一つのチタン前駆体化合物を含む前記蒸気と、前記少なくとも一つの有機金属ストロンチウム前駆体化合物を含む前記蒸気とを、基板に接触させ、複数の原子層堆積サイクルを含む原子層堆積プロセスを用いて、前記基板の少なくとも一表面上にSrTi<sub>0.9</sub>含有材料を形成するステップと、を含み、

前記複数の原子層堆積サイクルは、

少なくとも1回の酸化チタン堆積サイクルを含む初期の酸化チタン堆積段階と、

複数の酸化ストロンチウム原子層堆積サイクルと、複数の酸化チタン原子層堆積サイクルとを含む、後続の堆積段階であって、前記後続の堆積段階の前記複数の酸化チタン原子層堆積サイクルは、前記後続の堆積段階の前記複数の酸化ストロンチウム原子層堆積サイクルよりも回数が多く、その結果、ストロンチウム原子：チタン原子が0.9:1.0から1.0:0.9の比率を有するSrTiO<sub>3</sub>を含み、前記後続の堆積段階は、連続した酸化チタン原子層堆積サイクルと交互に行われる、連続した酸化ストロンチウム原子層堆積サイクルの複数のセットを含む、前記後続の堆積段階と、

を連続して含む、

ことを特徴とする、基板上に金属含有層を形成する方法。

#### 【請求項14】

前記初期の酸化チタン堆積段階は、複数の酸化チタン堆積サイクルを含むことを特徴とする請求項13記載の方法。

#### 【請求項15】

前記後続の堆積段階は、1回以上の酸化ストロンチウム原子層堆積サイクルで開始及び終了することを特徴とする請求項13記載の方法。

#### 【請求項16】

個々の前記セット内の前記連続した酸化ストロンチウム原子層堆積サイクルは2から4回であり、及び個々の前記セット内の前記連続した酸化チタン原子層堆積サイクルは7から14回である、ことを特徴とする請求項13記載の方法。

#### 【請求項17】

前記SrTiO<sub>3</sub>含有材料は、最大で5原子百分率の炭酸ストロンチウム含有量を持つ、請求項13記載の方法。

#### 【請求項18】

前記複数のセットは少なくとも4セットである、請求項13記載の方法。

#### 【請求項19】

前記複数のセットは4セットから20セットである、請求項18記載の方法。

#### 【請求項20】

個々の前記セット内の前記連続した酸化ストロンチウム原子層堆積サイクルは2から4回であり、及び個々の前記セット内の前記連続した酸化チタン原子層堆積サイクルは7から14回である、ことを特徴とする請求項18記載の方法。

#### 【請求項21】

前記中間の複数の酸化チタン原子層堆積サイクルの各々は、少なくとも一つのチタン前駆体化合物を含む前記蒸気に加えて、酸化反応ガスへの暴露を含む、ことを特徴とする請求項1記載の方法。

#### 【請求項22】

前記後続の堆積段階の前記複数の酸化チタン原子層堆積サイクルの各々は、少なくとも一つのチタン前駆体化合物を含む前記蒸気に加えて、酸化反応ガスへの暴露を含む、ことを特徴とする請求項13記載の方法。

#### 【請求項23】

第1のキャパシタ電極を形成するステップと、

前記第1のキャパシタ電極上にキャパシタ誘電体を形成するステップと、

前記キャパシタ誘電体上に第2のキャパシタ電極を形成するステップと、

を含む、キャパシタを形成する方法であって、

前記キャパシタ誘電体を形成するステップは、

10

20

30

40

50

少なくとも一つのチタン前駆体化合物を含む蒸気を提供するステップと、  
少なくとも一つの有機金属ストロンチウム前駆体化合物を含む蒸気を提供するステップ  
と、

少なくとも一つの酸化反応ガスを提供するステップと、  
前記少なくとも一つのチタン前駆体化合物を含む前記蒸気と、前記少なくとも一つの有  
機金属ストロンチウム前駆体化合物を含む前記蒸気と、前記少なくとも一つの酸化反応ガ  
スとを、基板に接触させ、複数の原子層堆積サイクルを含む原子層堆積プロセスを用いて  
、前記基板の少なくとも一表面上にSrTiO<sub>3</sub>含有材料を形成するステップと、  
を含み、

前記複数の原子層堆積サイクルは、 10  
初期の複数の酸化チタン原子層堆積サイクルを含む初期酸化チタン堆積段階と、  
中間の複数の酸化ストロンチウム原子層堆積サイクルと、中間の複数の酸化チタン原子  
層堆積サイクルとを含む中間堆積段階であって、前記中間の複数の酸化チタン原子層堆積  
サイクルは、前記中間の複数の酸化ストロンチウム原子層堆積サイクルよりも回数が多く  
、その結果、ストロンチウム原子：チタン原子が0.9：1.0から1.0：0.9の比率を有するSrTiO<sub>3</sub>を含む、前記中間堆積段階と、

最終の複数の酸化チタン原子層堆積サイクルを含む最終酸化チタン堆積段階と、  
を連続して含む、

ことを特徴とする、キャパシタを形成する方法。 20  
**【請求項 24】**

第1のキャパシタ電極を形成するステップと、  
前記第1のキャパシタ電極上にキャパシタ誘電体を形成するステップと、  
前記キャパシタ誘電体上に第2のキャパシタ電極を形成するステップと、  
を含む、キャパシタを形成する方法であって、  
前記キャパシタ誘電体を形成するステップは、  
少なくとも一つのチタン前駆体化合物を含む蒸気を提供するステップと、  
少なくとも一つの有機金属ストロンチウム前駆体化合物を含む蒸気を提供するステップ  
と、

前記少なくとも一つのチタン前駆体化合物を含む前記蒸気と、前記少なくとも一つの有  
機金属ストロンチウム前駆体化合物を含む前記蒸気とを、基板に接触させ、複数の原子層  
堆積サイクルを含む原子層堆積プロセスを用いて、前記基板の少なくとも一表面上にSrTi  
O<sub>3</sub>含有材料を形成するステップと、 30  
を含み、

前記複数の原子層堆積サイクルは、複数の酸化ストロンチウム原子層堆積サイクルと、  
複数の酸化チタン原子層堆積サイクルとを含み、前記複数の酸化チタン原子層堆積サイク  
ルは、前記複数の酸化ストロンチウム原子層堆積サイクルよりも回数が多く、その結果、  
ストロンチウム原子：チタン原子が0.9：1.0から1.0：0.9の比率を有する前  
記SrTiO<sub>3</sub>含有材料が得られ、前記複数の原子層堆積サイクルは、連続した酸化チタン原子  
層堆積サイクルと交互に行われる、連続した酸化ストロンチウム原子層堆積サイクルの複  
数のセットを含む、 40  
ことを特徴とする、キャパシタを形成する方法。

**【発明の詳細な説明】**

**【技術分野】**

**【0001】**

**【関連出願】**

本出願は2007年2月14日出願の米国特許出願No. 11/705,992の優先権を主張し、その全容は引用により本明細書に組み込まれる。

**【背景技術】**

**【0002】**

集積回路デバイスの縮小化により、高絶縁定数（すなわち高誘電体誘電率）の材料をキ 50

ヤパシタとゲートに組み込む必要性が生じている。現在の技術での最小サイズは、標準的な誘電材料の使用によって事実上制約されるため、新たな高誘電率材料とプロセスを探し出すことがますます重要になっている。アルカリ土類金属を含む誘電材料は、従来の誘電材料と比較して、静電容量において顕著な利点を提供し得る。例えば、ペロブスカイト材料、チタン酸ストロンチウム ( $\text{SrTiO}_3$ ) は、最大で500のバルク誘電率を持つことが開示されている。

#### 【0003】

あいにく、アルカリ土類金属を蒸着プロセスにうまく組み込むことは困難であることがわかっている。例えば、ジケトナートストロンチウムの原子層堆積 (ALD) が開示されているが、これらの前駆体化合物の低反応性は、膜成長のために高い基板温度と強酸化剤を必要とすることが多く、しばしば炭素含有不純物によって汚染される。例えば炭酸ストロンチウムなどの炭素含有不純物は、得られる膜の誘電率を実質的に低減させる可能性があるため、好ましくない。そのような炭素含有不純物を高誘電率膜から除去する試みは、例えばオゾン中での紫外線 (UV) 照射への暴露、および高圧等方性反応性イオンエッティングを含む、不便および / または高価な技術が利用されていることに少なくとも部分的に起因して、限られた成果しかあげていない。

#### 【0004】

現在の、および次世代の集積回路デバイスのために、高誘電率膜を用意する新たな方法が求められている。

#### 【発明の概要】

#### 【0005】

本明細書に発明の概要に該当する記載なし。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0006】

【図1】本開示に記載の原子層堆積法により基板上に堆積される金属含有層の一実施形態を図示する概略側面図である。

【図2】本明細書に記載の方法での使用に適した蒸着システムの透視図である。

【図3】本明細書に記載の方法を使用して形成されるキャパシタ構造例である。

【図4】実施例1に記載の方法によって用意されるチタン酸ストロンチウム層の一実施形態についてのX線光電子スペクトル (XPS) を図示する。スペクトルは深さ (ナノメートル ; x軸) 対原子濃度 (原子百分率 ; y軸) のプロットである。

【図5A】比較実施例1に記載の方法によって用意される金属含有層の一実施形態についてのX線回折データ (XRD) を図示するプロットである。図5Aは2シータ (度 ; x軸) 対強度 (任意単位つまりA.U. ; y軸) のプロットである。

【図5B】実施例1に記載の方法によって用意される金属含有層の一実施形態についてのX線回折データ (XRD) を図示するプロットである。図5Bは2シータ (度 ; x軸) 対強度 (任意単位つまりA.U. ; y軸) のプロットである。

【図6A】比較実施例1に記載の方法によって用意される金属含有層の一実施形態 (スキヤン1) と、実施例1に記載の方法によって用意される金属含有層の一実施形態 (スキヤン2) についての酸素多重グラフの角度分解X線光電子スペクトルを図示するプロットである。図6Aは結合エネルギー (電子ボルトつまりE.V. ; x軸) 対カウント毎秒 (y軸) のプロットである。

【図6B】比較実施例1に記載の方法によって用意される金属含有層の一実施形態 (スキヤン1) と、実施例1に記載の方法によって用意される金属含有層の一実施形態 (スキヤン2) についての炭素多重グラフの角度分解X線光電子スペクトルを図示するプロットである。図6Bは結合エネルギー (電子ボルトつまりE.V. ; x軸) 対カウント毎秒 (y軸) のプロットである。

#### 【0007】

本明細書に記載の方法の様々な実施形態についての以下の記載は、そのような方法の各実施形態もしくは全ての実装を記載することを意図しない。むしろ、本明細書に記載の方

10

20

30

40

50

法のより完全な理解は、添付の図面を背景に以下の記載と請求項を参照することによって明らかとなり、理解される。さらに当然のことながら、他の実施形態が利用されてもよく、本開示の範囲から逸脱することなく、構造的な変更がなされてもよい。

**【発明を実施するための形態】**

**【0008】**

ストロンチウム：チタンの原子比率がほぼ1:1であるチタン酸ストロンチウム膜の形成は、アニーリングの際に立方相に結晶化する無欠陥SrTiO<sub>3</sub>を製造するために好ましい。結晶立方相の存在は高誘電率をもたらす可能性があり、これについてペロブスカイト材料が知られている。さらに、チタン酸ストロンチウム膜内の、炭酸ストロンチウム(SrCO<sub>3</sub>)などの炭素含有不純物を削減および／または除去することが望まれる。これは、そのような炭素含有不純物が膜の電気特性にとって有害となり得るためである。本明細書に記載の原子層堆積法の特定の実施形態は、所望の特性の少なくともいくつかを提供し得る。10

**【0009】**

図1は本明細書に開示の方法によって用意され得る構造100の説明図である。図1を参考すると、初期酸化チタン堆積段階が、基板110上に酸化チタン層120を堆積し得る。特定の実施形態では、酸化チタン層120は1ナノメートル未満の厚さであってよく、他の特定の実施形態では、最大で0.6ナノメートルの厚さであってよい。特定の実施形態では、酸化チタン層120は少なくとも0.3ナノメートルの厚さであってよい。初期酸化チタン堆積段階は、複数の酸化チタン堆積サイクルを含む。本明細書で使用される“複数”とは、二つ以上を意味する。いくつかの実施形態では、初期酸化チタン堆積段階は、複数の酸化チタン堆積サイクルから構成されるか、もしくは複数の酸化チタン堆積サイクルから本質的に構成される。例えば、特定の実施形態では、初期酸化チタン堆積段階は、11から14回の酸化チタン堆積サイクルから構成され得る。20

**【0010】**

再度図1を参考すると、中間堆積段階が酸化ストロンチウム／酸化チタン層130を酸化チタン層120の上に堆積し得る。酸化ストロンチウム／酸化チタン層130の厚さは、利用される堆積サイクルの回数に基づいて所定の用途に好ましいように制御され得る。特定の実施形態では、酸化ストロンチウム／酸化チタン層130は少なくとも1ナノメートルの厚さであってよく、他の実施形態では少なくとも2ナノメートルの厚さであってよい。一般的に酸化ストロンチウム／酸化チタン層の最大厚さは特定用途の必要条件のみによって制限されるが（例えば50ナノメートル、100ナノメートル、もしくはさらに厚い）、本明細書に記載の特定の実施形態例では、酸化ストロンチウム／酸化チタン層130の最大厚さは、例えば20ナノメートル、30ナノメートル、もしくは40ナノメートルであってよい。30

**【0011】**

中間堆積段階は、複数の酸化ストロンチウム堆積サイクルと複数の酸化チタン堆積サイクルを含む。いくつかの実施形態では、中間堆積段階は、酸化ストロンチウムと酸化チタンの交互の堆積サイクルを含んでよい。他の実施形態では、中間堆積段階は、一回の酸化チタン堆積サイクルと交互する複数の連続酸化ストロンチウム堆積サイクルを含んでよい。さらに他の実施形態では、中間堆積段階は、複数の連続酸化チタン堆積サイクルと交互する一回の酸化ストロンチウム堆積サイクルを含んでよい。さらに他の実施形態では、中間堆積段階は、複数の連続酸化チタン堆積サイクルと交互する複数の連続酸化ストロンチウム堆積サイクルを含んでよい。さらに他の実施形態では、中間堆積段階は、上記の堆積サイクルの順序の組み合わせを含んでもよく、上記の堆積サイクルの順序の組み合わせから構成されてもよく、もしくは上記の堆積サイクルの順序の組み合わせから本質的に構成されてもよい。40

**【0012】**

中間堆積段階における酸化ストロンチウムおよび酸化チタンの堆積サイクルの回数と順序は、例えばストロンチウム：チタンの原子比率がほぼ1:1である所望の厚さのチタン酸ストロンチウム層を得るために、当業者によって異なってもよい。例えば特定の実施形態では、中間堆積段階は、7から14回の連続酸化チタン堆積サイクルと交互する2から4回の50

連続酸化ストロンチウム堆積サイクルの複数セット（例えば4から20回もしくはそれ以上のセット）を含んでもよい。特定の実施形態では、中間堆積段階は一回以上の酸化ストロンチウム堆積サイクルで始まり、一回以上の酸化ストロンチウム堆積サイクルで終了する。本明細書で使用される“もしくは（または、あるいは）”という用語は、文脈で他の用法が明示されない限り、概して“および／または”を含む意味で利用される。

#### 【0013】

再度図1を参照すると、最終酸化チタン堆積段階が、中間堆積層130上に酸化チタン層140を堆積し得る。特定の実施形態では、酸化チタン層140は最大で1ナノメートルの厚さであってよく、他の実施形態では最大で0.6ナノメートルの厚さであってよい。特定の実施形態では、酸化チタン層140は少なくとも0.3ナノメートルの厚さであってよい。最終酸化チタン堆積段階は、複数の酸化チタン堆積サイクルを含む。いくつかの実施形態では、最終酸化チタン堆積段階は、複数の酸化チタン堆積サイクルから構成されるか、もしくは複数の酸化チタン堆積サイクルから本質的に構成される。例えば特定の実施形態では、最終酸化チタン堆積段階は11から14回の酸化チタン堆積サイクルから構成され得る。

10

#### 【0014】

有利なことに、本明細書に記載の方法の少なくともいくつかは、例えば、ほぼ1:1のストロンチウム：チタン原子比率、および／または低い炭素含有不純物（例えばSrCO<sub>3</sub>）含有量、例えば高誘電率をもたらし得る特性、を特徴とする、チタン酸ストロンチウム膜を提供し得る。0.9:1.0から1.0:0.9のストロンチウム：チタン原子比率は、本明細書ではほぼ1:1のストロンチウム：チタン原子比率であると見なされる。本明細書で使用されるように、端点による数値域の列挙は、その範囲内に包含される全数値を含む（例えば1から5は1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5などを含む）。

20

#### 【0015】

堆積時、特にアニーリング後において、原子百分率5以下（金属原子に基づく）の炭酸ストロンチウム含有量は、低炭素含有量のチタン酸ストロンチウムにとって好ましい。低炭素含有量のチタン酸ストロンチウム、および特定の実施形態では検出可能な炭素含有量を含まないチタン酸ストロンチウムは、堆積時、および／またはアニーリング後、所望の結晶ペロブスカイト（例えば立方）相を持つチタン酸ストロンチウム膜を作り出すために有利である可能性がある。所望の結晶ペロブスカイト相を持つチタン酸ストロンチウム膜は、高誘電率を持つために有利である可能性がある。

30

#### 【0016】

金属含有前駆体組成物は、本開示に記載の様々な方法で金属含有層を形成するために使用され得る。本明細書で使用される“金属含有”とは、全て金属から構成されてもよく、もしくは金属に加えて他の要素を含んでもよい、典型的には化合物もしくは層である材料をあらわすために使用される。典型的な金属含有化合物は、金属、金属配位子錯体、金属塩、有機金属化合物、およびそれらの組み合わせを含むが限定はされない。典型的な金属含有層は、金属、金属酸化物、金属ケイ酸塩、およびそれらの組み合わせを含むが限定はされない。

#### 【0017】

前駆体組成物を形成するために、随意に一つ以上の有機溶媒と共に（特にCVDプロセスにおいて）、様々な金属含有化合物が様々な組み合わせで使用され得る。本明細書に開示の金属含有化合物のいくつかは、溶媒を加えずにALDで使用され得る。本明細書で使用される“前駆体”および“前駆体組成物”とは、単独で、もしくは他の前駆体組成物（もしくは反応物質）と共に、堆積プロセスにおいて基板アセンブリ上に層を形成するために有用な組成物をあらわす。さらに、使用される前駆体の種類と量は、蒸着プロセスを用いて最終的に形成される層の内容に依存することが当業者に理解される。本明細書に記載の方法の特定の実施形態では、前駆体組成物は蒸発温度では液体であり、室温で液体であることもある。

40

#### 【0018】

前駆体組成物は、室温で液体であっても固体であってもよく、特定の実施形態では蒸発

50

温度で液体である。典型的には、前駆体組成物は既知の蒸着法を用いて利用するために充分に揮発性の液体である。しかしながら、前駆体組成物は、既知の蒸着法を用いて固体状態から蒸発もしくは昇華し得るような、充分に揮発性の固体であってもよい。前駆体組成物が揮発性の低い固体である場合は、例えばフラッシュ蒸発法、バーリング法、微液滴形成法などで使用できるように、有機溶媒に充分に溶解するか、もしくは自身の熱分解温度よりも低い融点を持っててもよい。

#### 【0019】

本明細書では、蒸発した金属含有化合物は、単独で、または隨意に他の金属含有化合物の蒸発分子と共に、または、使用される場合は隨意に、蒸発溶媒分子もしくは不活性ガス分子と共に使用されてもよい。本明細書で使用される“液体”とは、溶液もしくは原液(室温で液体、もしくは高温で融解する室温で固体のもの)をあらわす。本明細書で使用される“溶液”とは、固体の完全な溶解性を必要としないが、化学蒸着処理のために有機溶媒によって気相中に搬送される充分な量の固体がある限り、一部溶解していない固体があつてもよい。溶媒希釈が堆積で使用される場合は、生成される溶媒蒸気の総モル濃度もまた、不活性搬送ガスとして考慮され得る。10

#### 【0020】

本明細書で使用される“不活性ガス”もしくは“非反応性ガス”とは、接触する構成要素に概して非反応性の任意の気体である。例えば、不活性ガスは通常、窒素、アルゴン、ヘリウム、ネオン、クリプトン、キセノン、任意の他の非反応性ガス、およびそれらの混合物からなる群から選択される。そのような不活性ガスは、本明細書に記載の通り一つ以上のパージングプロセスで一般的に使用され、いくつかの実施形態では、前駆体蒸気輸送を助けるためにも使用され得る。20

#### 【0021】

本明細書に記載の方法の特定の実施形態のために適切な溶媒は、次のうちの一つ以上であつてもよい。脂肪族炭化水素もしくは不飽和炭化水素(C3-C20、および特定の実施形態ではC5-C10、環状、分岐、もしくは直鎖)、芳香族炭化水素(C5-C20、および特定の実施形態ではC5-C10)、ハロゲン化炭化水素、アルキルシランなどのシリル化炭化水素、アルキルシリケート、エーテル、環状エーテル(例えばテトラヒドロフラン、THF)、ポリエーテル、チオエーテル、エステル、ラクトン、ニトリル、シリコーンオイル、もしくは上記のうちのいずれかの組み合わせを含む化合物、もしくは上記のうちの一つ以上の混合物。また、化合物は一般的に互いに適合し、可変量の金属含有化合物の混合物が相互作用してその物理的特性を著しく変化させることがないようになっている。30

#### 【0022】

本明細書に記載の方法は、金属前駆体化合物を使用する。本明細書で使用される“金属前駆体化合物”とは、原子層堆積法において金属源を供給し得る化合物をあらわすために使用される。さらにいくつかの実施形態では、本方法は“有機金属”前駆体化合物を含む。“有機金属”という用語は、金属に加えて有機基(すなわち炭素含有基)を含む化合物をあらわすように広義に解釈されることを意図する。従って、“有機金属”という用語は、有機金属化合物、金属配位子錯体、金属塩、およびそれらの組み合わせを含むが限定はされない。40

#### 【0023】

幅広い種類の有機金属ストロンチウム前駆体化合物が、本明細書に記載の方法のために使用され得る。有機金属ストロンチウム前駆体化合物の例は、-ジケトナートストロンチウム、-ジケチミナートストロンチウム(例えばビス(N,N'-ジイソプロピル-2,4-ペンタンジイミナート)ストロンチウム)、アミジナートストロンチウム(例えばビス(N-ジメチル-N',N"-ジイソプロピルグアニジナート)ストロンチウム)、シクロペンタジエニルストロンチウム(例えばビス(トリイソプロピルシクロペンタジエニル)ストロンチウム)、ジオルガノアミドストロンチウム(例えばSr[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>)、カルボン酸ストロンチウム、ストロンチウムアルコキシド、およびそれらの組み合わせを含むが限定はされない。

#### 【0024】

50

20

30

40

50

-ジケトナートストロンチウムは、本明細書では少なくとも一つの -ジケトナート配位子を含むストロンチウム含有化合物と定義される。本明細書で使用される“一つ (a, a n, the)”および“少なくとも一つ”という用語は互換的に使用され、一つもしくは一つよりも多くを意味する。 -ジケトナート配位子の例は、例えば2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナート (thd)、1-(2-メトキシエトキシ)-2,2,6,6,-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナート (methd)、ヘキサフルオロアセチルアセトナート、1,1,1-トリフルオロ-2,4-ペンタンジオナート、2,2-ジメチル-6,6,7,7,8,8,8-ヘプタフルオロ-3,5-オクタンジオナート (fod)、およびそれらの組み合わせを含む。有機金属 -ジケトナートストロンチウム前駆体化合物の例は、Sr(thd)<sub>2</sub>、Sr(methd)<sub>2</sub>、Sr(fod)<sub>2</sub>、およびそれらの組み合わせを含む。

10

## 【0025】

幅広い種類のチタン前駆体化合物が本明細書に記載の方法で使用され得る。特定の実施形態では、チタン前駆体化合物は無機前駆体化合物（たとえば四塩化チタンTiCl<sub>4</sub>）であつてよい。他の特定の実施形態では、チタン前駆体化合物は有機金属前駆体化合物であつてよい。例えば、有機金属チタン前駆体化合物はTi(AR<sup>1</sup><sub>x</sub>)<sub>4</sub>の化学式であつてよく、式中のAはO、N、C(O)、もしくはOC(O)であり、R<sup>1</sup>は(C1-C10)アルキル基であり、R<sup>1</sup>アルキル基のうちの二つは随意に結合してアルキレン基を形成し、x=1もしくは2である。

## 【0026】

有機金属チタン前駆体化合物の例は、チタンアルコキシド、チタンアミド、チタンイミド、 -ジケトナートチタン、およびそれらの組み合わせを含むが限定はされない。有機金属チタン前駆体化合物の例は、テトラキス(イソプロポキシ)チタン (Ti(O*i*Pr)<sub>4</sub>)、テトラキス(ジエチルアミド)チタン (Ti(NEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub>)、テトラキス(ジメチルアミド)チタン (Ti(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub>)、テトラキス(エチルメチルアミド)チタン (Ti(NEt*t*Me)<sub>4</sub>)、トリクロロチタンジアルキルアミド、およびそれらの組み合わせを含むが限定はされない。

20

## 【0027】

有機金属チタン前駆体化合物の例はまた、本明細書では少なくとも一つの -ジケトナート配位子を含むチタン含有化合物と定義される、 -ジケトナートチタンも含むが限定はされない。 -ジケトナート配位子の例は、2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナート (thd)、1-(2-メトキシエトキシ)-2,2,6,6,-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナート (methd)、ヘキサフルオロアセチルアセトナート、1,1,1-トリフルオロ-2,4-ペンタンジオナート、2,2-ジメチル-6,6,7,7,8,8,8-ヘプタフルオロ-3,5-オクタンジオナート (fod)、およびそれらの組み合わせを含むが限定はされない。 -ジケトナートチタン前駆体化合物の例は、Ti(thd)<sub>2</sub>(O*i*Pr)<sub>2</sub>、Ti(mp<sub>d</sub>)(thd)<sub>2</sub>、およびそれらの組み合わせを含むが限定はされない。ここでmp<sub>d</sub>=2-メチル-2,4-ペンタンジオキシ、thd=2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナート、およびO*i*P=イソプロポキシドである。

30

## 【0028】

有機金属チタン前駆体化合物の別の例は、Ti(2meip)<sub>2</sub>を含み、ここで2meip=4-(2-メチルエトキシ)イミノ-2-ペンタノアートである。

## 【0029】

本明細書で使用される“有機基”という用語は、脂肪族基、環状基、もしくは脂肪族基と環状基の組み合わせ（例えばアルカリル基とアラルキル基）に分類される炭化水素基を意味するために、本開示の目的で使用される。本開示の背景では、本開示の金属含有化合物のために適切な有機基は、蒸着法を用いる金属酸化物層の形成に干渉しないようなものである。本開示の背景では、“脂肪族基”という用語は、飽和もしくは不飽和の、直鎖もしくは分岐の炭化水素基を意味する。この用語は、例えばアルキル基、アルケニル基、およびアルキニル基を包含するために使用される。“アルキル基”という用語は、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、アミル基、ヘプチル基などを含む、直鎖もしくは分岐の一価の飽和炭化水素基を意味する。“アルケニル基”という用語は、ビニル基など、一つ以上のオレフィン系不飽和基（すなわち炭素-炭素二重結合）を持つ直鎖もしくは分岐の一価の不飽和炭化水素基を意味する。“アルキニル

40

50

基”という用語は、一つ以上の炭素-炭素三重結合を持つ直鎖もしくは分岐の一価の不飽和炭化水素基を意味する。“環状基”という用語は、脂環式基、芳香族基、もしくは複素環基に分類される閉環炭化水素基を意味する。“脂環式基”という用語は、脂肪族基に類似する特性を持つ環状炭化水素基を意味する。“芳香族基”もしくは“アリール基”という用語は、単環もしくは多環の芳香族炭化水素基を意味する。“複素環基”という用語は、環内の原子の一つ以上が炭素以外の元素（例えば窒素、酸素、硫黄など）である閉環炭化水素を意味する。

#### 【0030】

本出願を通して使用される特定の専門用語の考察と詳述とを簡略化する手段として、“基（group）”と“部分（moiety）”という用語は、置換を可能にする、もしくは置換され得る化学種と、そのような置換ができない、もしくはそのように置換され得ない化学種とを区別するために使用される。従って、化学的置換基を記載するために“基”という用語が使用されるときは、記載された化学物質は、非置換基、および、例えば鎖中に非過酸化のO、N、S、Si、もしくはF原子を持つ基、ならびにカルボニル基もしくは他の従来の置換基を含む。化学的化合物もしくは置換基を記載するために“部分”という用語が使用される場合は、非置換の化学物質のみが含まれることを意図する。例えば、“アルキル基”というフレーズは、メチル、エチル、プロピル、tert-ブチルなどといった、純然たる開鎖飽和炭化水素アルキル置換基だけでなく、ヒドロキシ、アルコキシ、アルキルスルホニル、ハロゲン原子、シアノ、ニトロ、アミノ、カルボキシルなどといった、当該技術分野で既知の置換基をさらに有するアルキル置換基も含むことを意図する。従って“アルキル基”は、エーテル基、ハロアルキル、ニトロアルキル、カルボキシアルキル、ヒドロキシアルキル、スルホアルキルなどを含む。一方、“アルキル部分”というフレーズは、メチル、エチル、プロピル、tert-ブチルなどといった、純然たる開鎖飽和炭化水素アルキル置換基を含むことに限定される。

#### 【0031】

本明細書に記載の前駆体組成物は、随意に、一つ以上の反応ガスの存在下で、一つ以上の反応ガスとほぼ同時に、蒸発、および堆積／化学吸着され得る。あるいは、金属含有層は、各堆積サイクル中に前駆体組成物と反応ガス（群）を交互に導入することによって形成されてもよい。そのような反応ガスは、例えば窒素含有源（例えばアンモニア）と酸素含有源を含んでよく、酸化ガスであってよい。例えば空気、酸素、水蒸気、オゾン、窒素酸化物（例えば一酸化窒素）、過酸化水素、アルコール（例えばイソプロパノール）、およびそれらの組み合わせを含む、幅広い種類の適切な酸化ガスが使用され得る。

#### 【0032】

金属含有層は、例えば基板（例えば半導体基板もしくは基板アセンブリ）上に堆積され得る。本明細書で使用される“半導体基板”もしくは“基板アセンブリ”とは、ベース半導体層などの半導体基板、もしくはその上に一つ以上の層、構造、もしくは領域が形成された半導体基板をあらわす。ベース半導体層は、典型的にはウェハ上のシリコン材料の最下位層であるか、もしくはシリコンオンサファイアなど、別の材料の上に堆積されたシリコン層である。基板アセンブリについて言及する際は、トランジスタ、活性領域、拡散、埋め込み領域、ビア、コンタクト開口部、高アスペクト比開口部、キャパシタプレート、キャパシタ用障壁などといった、領域、接合、様々な構造もしくはフィーチャ、および開口部を形成もしくは画定するために、様々な処理段階が事前に使用されていてよい。

#### 【0033】

本明細書で使用される“層”とは、本明細書に記載の堆積プロセスに従って一つ以上の前駆体および／または反応物質から基板上に形成され得る任意の層をあらわす。“層”という用語は、障壁層、誘電体層（すなわち高誘電率を持つ層）、および導電体層など、半導体産業に特有の層を含むことを意味するが、明らかに限定はされない。“層”という用語は半導体産業で頻繁に使用される“膜”という用語と同義である。“層”という用語はまた、ガラス上のコーティングなど、半導体技術以外の技術で見られる層を含むことも意味する。例えばそのような層は、半導体基板以外の基板である、繊維、ワイヤーなどの上

10

20

30

40

50

に直接形成され得る。さらに、層は基板の最下位の半導体表面上に直接形成されてもよく、あるいは、例えばパターン化ウェハなどにおいて、様々な層（例えば表面）のいずれかの上に形成されてもよい。

#### 【0034】

本開示の適切な基板材料は、導電性材料、半導体材料、導電性金属窒化物、導電性金属、導電性金属酸化物などを含む。金属含有層がその上に形成される基板は、半導体基板もしくは基板アセンブリであってよい。例えばホウリンケイ酸塩ガラス（BPSG）や、例えば導電性ドープポリシリコン、単結晶シリコンなどのシリコン（本開示では、適切な形のシリコンは単に“シリコン”とあらわされる）、例えばシリコンウェハの形で、オルトケイ酸テトラエチル（TEOS）酸化物、スピノンガラス（すなわち $\text{SiO}_2$ の薄層、随意にドープされ、スピノンプロセスによって堆積される）、TiN、TaN、W、Ru、Al、Cu、貴金属などといった、幅広い種類の半導体材料が検討される。基板アセンブリはまた、白金、イリジウム、酸化イリジウム、ロジウム、ルテニウム、酸化ルテニウム、ルテニウム酸ストロンチウム、ニッケル酸ランタン、窒化チタン、窒化タンタル、窒化タンタル・シリコン、二酸化シリコン、アルミニウム、ヒ化ガリウム、ガラスなど、ならびに、例えばダイナミックランダムアクセスメモリ（DRAM）デバイス、スタティックランダムアクセスメモリ（SRAM）デバイス、および強誘電体メモリ（FERAM）デバイスなどの半導体構造で使用される、他の既存の材料もしくは開発中の材料を含む層も含んでもよい。10

#### 【0035】

半導体基板もしくは基板アセンブリを含む基板では、層は基板の最下位の半導体表面上に直接形成されてもよく、あるいは、例えばパターン化ウェハなどにおいて、様々な層（すなわち表面）のいずれかの上に形成されてもよい。20

#### 【0036】

半導体基板もしくは基板アセンブリ以外の基板もまた、本明細書に開示の方法で使用され得る。金属酸化物層などの金属含有層をその上に有利に形成し得る任意の基板が使用されてよく、そのような基板は、例えば繊維やワイヤーなどを含む。

#### 【0037】

前駆体組成物は、必要であれば不活性搬送ガスの存在下で蒸発され得る。加えて、不活性搬送ガスはALDプロセス（下記で述べる）におけるバージングステップで使用され得る。不活性搬送ガスは、典型的には窒素、ヘリウム、アルゴンなどのうちの一つ以上である。本開示の背景では、不活性搬送ガスは金属含有層の形成に干渉しないものである。不活性搬送ガスの存在下で行われるかどうかを問わず、蒸発は、層の酸素汚染（例えば、二酸化シリコンを形成するシリコンの酸化、もしくは堆積チャンバに入る前の気相中の前駆体の酸化）を避けるために酸素非存在下で行われ得る。30

#### 【0038】

本明細書で使用される“堆積プロセス”および“蒸着プロセス”という用語は、一つ以上の金属含有化合物（群）を含む蒸発前駆体組成物（群）から、基板（例えばドープポリシリコンウェハ）の一つ以上の表面上に金属含有層が形成されるプロセスをあらわす。具体的には、一つ以上の金属含有化合物を蒸発させ、堆積チャンバ内に置かれた基板（例えば半導体基板もしくは基板アセンブリ）の一つ以上の表面に向ける、および／または接触させる。典型的には基板は加熱される。これらの金属含有化合物は、基板の表面（群）上に、不揮発性の薄い均一な金属含有層を（例えば反応もしくは分解によって）形成し得る。本開示の目的のため、“蒸着プロセス”という用語は、化学蒸着プロセス（パルス化学蒸着プロセスを含む）と原子層堆積プロセスの両方を含むことを意味する。40

#### 【0039】

本明細書で使用される“原子層堆積”（ALD）という用語は、堆積サイクル（例えば複数の連続堆積サイクル）がプロセスチャンバ（すなわち堆積チャンバ）内で行われる蒸着プロセスのことをあらわす。典型的には、各サイクル中に前駆体が堆積面（例えば基板アセンブリ表面、もしくは前のALDサイクル由来の材料など、事前に堆積された下層表面）に化学吸着され、追加の前駆体と容易に反応しない（すなわち自己制御反応）モノレイヤ50

一もしくはサブモノレイヤーを形成する。その後、必要であれば、堆積面上で化学吸着前駆体を所望の材料に変換する際に使用するために、反応物質（例えば別の前駆体もしくは反応ガス）が続いてプロセスチャンバに導入され得る。通常、この反応物質は前駆体とさらに反応することができる。さらに、プロセスチャンバから過剰前駆体を除去するため、および／または、化学吸着前駆体の変換後、プロセスチャンバから過剰反応物質および／または反応副産物を除去するために、各サイクル中にバージングステップも利用されてもよい。さらに、本明細書で使用される“原子層堆積”という用語は、“原子層化学蒸着(chemical vapor atomic layer deposition)”, “原子層エピタキシー”(ALE)(Ackermanの米国特許No. 5,256,244を参照)、分子線エピタキシー(MBE)、ガスソースMBE、もしくは有機金属MBE、ならびに、前駆体組成物(群)、反応ガス、およびページ(例えば不活性搬送)ガスの交互パルスで実行される場合の化学線エピタキシー、などの関連用語であらわされるプロセスを含むことも意味する。

## 【0040】

1サイクルの化学蒸着(CVD)プロセスと比較して、長時間の多重サイクルALDプロセスは、自己制御式の層成長により、層の厚さと組成の制御を改善し、また反応成分の分離により、有害な気相反応を最小化することが可能である。ALDの自己制御的性質は、不規則地形を持つ表面を含む、幅広い種類の反応表面上に、CVDや、蒸発もしくは物理蒸着(PVDもしくはスパッタリング)などの他の“視線(line of sight)”堆積法で得られるものよりも良好なステップカバレッジを持つ膜を堆積する方法を提供する。

## 【0041】

特定の実施形態では、本明細書に開示の原子層堆積法は、例えば初期酸化チタン堆積段階、中間堆積段階、および最終酸化チタン堆積段階など、複数の堆積段階を含む。各堆積段階は複数の堆積サイクルを含む。

## 【0042】

例えば、酸化チタン堆積段階(例えば初期酸化チタン堆積段階および／または最終酸化チタン堆積段階)は、複数の酸化チタン堆積サイクルを含む。典型的には、各酸化チタン堆積サイクルは、例えば少なくとも一回分のチタン前駆体、第一のページ、少なくとも一回分の酸化剤、および第二のページを含み得る。

## 【0043】

別の例では、中間堆積段階は複数の酸化ストロンチウム堆積サイクルと複数の酸化チタン堆積サイクルを含む(上記の通り)。典型的には、各酸化ストロンチウム堆積サイクルは、例えば少なくとも一回分のストロンチウム前駆体、第一のページ、少なくとも一回分の酸化剤、および第二のページを含み得る。

## 【0044】

化学蒸着(CVD)と原子層堆積(ALD)は、半導体基板上に薄くて連続する均一な金属含有層を形成するためにしばしば利用される蒸着プロセスの二つである。いずれかの蒸着プロセスを用いて、基板上に金属含有層を形成するために、典型的には一つ以上の前駆体組成物を堆積チャンバ内で蒸発させ、随意に一つ以上の反応ガスと結合させ、基板に向ける、および／または基板に接触させる。蒸着プロセスは、プラズマ支援、光支援、レーザー支援などの様々な関連技術、および他の技術を利用することによって増強され得ることが、当業者には容易に明らかとなるだろう。

## 【0045】

典型的なCVDプロセスは、Genus, Inc. (Sunnyvale, CA)から商品名7000で利用可能な堆積チャンバ、Applied Materials, Inc. (Santa Clara, CA)から商品名5000で利用可能な堆積チャンバ、もしくはNovelus, Inc. (San Jose, CA)から商品名Prismで利用可能な堆積チャンバなどの化学蒸着反応器において実行され得る。しかしながら、CVDを実行するために適切な任意の堆積チャンバが使用されてもよい。

## 【0046】

本開示の方法で利用される蒸着プロセスは、多重サイクル原子層堆積(ALD)プロセスであってよい。そのようなプロセスは、複数の自己制御堆積サイクルを提供することによ

10

20

30

40

50

り、堆積層（例えば誘電体層）に原子レベルの厚さと均一性の制御の改善をもたらす点で有利であり、特にCVDプロセスに対して有利である。ALDの自己制御的性質は、例えば不規則地形を持つ表面を含む幅広い種類の表面上に、CVDもしくは他の“視線”堆積法（例えば蒸発および物理蒸着、すなわちPVDもしくはスパッタリング）で得られるものよりも良好なステップカバレッジを持つ膜を堆積する方法を提供する。さらに、ALDプロセスは通常、金属含有化合物を低い揮発温度と反応温度に晒すので、例えば典型的なCVDプロセスと比較して、前駆体の分解を軽減する傾向がある。

#### 【0047】

一般的に、ALDプロセスでは、通常は少なくとも25<sup>10</sup>、特定の実施形態では150<sup>10</sup>、および他の実施形態では少なくとも200<sup>10</sup>の堆積温度で、各反応物質が適切な基板上にパルスされる。典型的なALD堆積温度は400<sup>10</sup>以下、特定の実施形態では350<sup>10</sup>以下、および他の実施形態では250<sup>10</sup>以下である。これらの温度は、現在CVDプロセスで使用される温度よりも概して低く、典型的には少なくとも150<sup>10</sup>、いくつかの実施形態では少なくとも200<sup>10</sup>、および他の実施形態では少なくとも250<sup>10</sup>の基板表面の堆積温度を含む。典型的なCVD堆積温度は600<sup>10</sup>以下、特定の実施形態では500<sup>10</sup>以下、および他の実施形態では400<sup>10</sup>以下である。

#### 【0048】

そのような条件下では、ALDによる膜成長は通常は自己制御的であり（すなわちALDプロセスで表面上の反応場が使い尽くされると、堆積は通常は停止する）、優れたコンフォーマリティだけでなく、良好な広範囲の均一性に加え、簡単で正確な組成と厚さの制御を保証する。前駆体および／または反応ガスの連続共反応によって実行されるCVDプロセスとは対照的に、前駆体組成物および／または反応ガスの交互投与により、有害な気相反応が本質的に除去される（Vehkamaki et al., "Growth of SrTiO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub>Thin Films by Atomic Layer Deposition", Electrochemical and Solid-State Letters, 2(10):504-506 (1999)を参照）。

#### 【0049】

典型的なALDプロセスは、基板上への種の化学吸着を実現するために、第一の化学物質に基板（例えば水および／またはオゾンで随意に前処理されてもよい）を晒すことを含む。本明細書で使用される“化学吸着”という用語は、蒸発した反応性金属含有化合物が基板の表面上に化学的に吸着することあらわす。吸着種は、通常の化学結合の強さと比較して高い吸着エネルギー（例えば>30 kcal/mol）を特徴とする比較的強い結合力の結果として、通常は不可逆的に基板表面に結合する。化学吸着種は、典型的には基板表面上にモノレイヤーを形成する（"The Condensed Chemical Dictionary", 第10版, G. G. Hawley改訂, Van Nostrand Reinhold Co.出版, New York, 225 (1981)を参照）。ALDの技術は、化学吸着による反応性前駆体分子の飽和モノレイヤー形成の原理に基づく。ALDでは、一つ以上の適切な前駆体組成物もしくは反応ガスが堆積チャンバに交互に導入（例えばパルス）され、基板の表面上に化学吸着される。反応化合物（例えば一つ以上の前駆体組成物および一つ以上の反応ガス）の連続導入の各々は、通常は不活性搬送ガスパージによって分離される。前駆体組成物共反応の各々は、前に堆積した層に新たな原子層を加え、累積固体層を形成する。所望の層厚さを徐々に形成するために、サイクルが繰り返される。当然のことながらALDは、化学吸着される一つの前駆体組成物と、化学吸着種と反応する一つの反応ガスを交互に利用してもよい。

#### 【0050】

実際には、化学吸着は堆積面（例えば前に堆積したALD材料）の全ての部分上では起こらない可能性がある。とは言え、そのような不完全なモノレイヤーも、本開示の背景ではやはりモノレイヤーと見なされる。多くの用途では、ただ単にほぼ飽和したモノレイヤーが適切であり得る。一態様では、ほぼ飽和したモノレイヤーとは、所望の品質および／または特性を示す材料の一以下の堆積モノレイヤーをさらにもたらすものである。別の態様では、ほぼ飽和したモノレイヤーとは、前駆体とのさらなる反応に対して自己制御的なものである。

10

20

30

40

50

## 【0051】

典型的なALDプロセスは、基板上への種の化学吸着を実現するために、第一の化学種A(例えば本明細書に記載の金属含有化合物)に初期基板を晒すことを含む。種Aは、基板表面もしくは種B(下記記載)のいずれかと反応し得るが、それ自身では反応しない。通常、化学吸着では、種Aの配位子の一つ以上が基板表面上の反応基によって置換される。理論上、化学吸着は、露出した初期基板全体の上に均一に一原子もしくは分子の厚さであるモノレイヤーを形成し、モノレイヤーは任意の置換配位子を差し引いて種Aから構成される。言い換えれば、飽和モノレイヤーが基板表面上に実質的に形成される。実際は、化学吸着は基板の全ての部分上では起こらない可能性がある。とは言え、そのような部分的なモノレイヤーは、本開示の背景ではやはりモノレイヤーであると理解される。多くの用途では、ただ単にほぼ飽和したモノレイヤーが適切であり得る。ほぼ飽和したモノレイヤーとは、そのような層に望まれる品質および/または特性を示す堆積層を依然としてもたらすものである。

## 【0052】

第一の種(例えば種Aの実質的に全ての非化学吸着分子)、および置換配位子は基板全体からバージされ、種Aのモノレイヤーと反応するために第二の化学種である種B(例えば異なる金属含有化合物もしくは反応ガス)が供給される。種Bは通常、種Aのモノレイヤーから残存配位子を置換し、その結果化学吸着されて第二のモノレイヤーを形成する。この第二のモノレイヤーは、種Aのみに反応性の表面をあらわす。化学吸着されなかつた種B、および置換配位子や他の反応副産物はその後バージされ、種Bのモノレイヤーを蒸発した種Aに晒しながらステップを繰り返す。随意に、第二の種は第一の種と反応してもよいが、そこに新たな材料を化学吸着することはない。つまり、第二の種は化学吸着した第一の種の一部分を開裂させ、その上に別のモノレイヤーを形成することなくそうしたモノレイヤーを変化させ得るが、次のモノレイヤーの形成に使用可能な反応部位を残し得る。他のALDプロセスでは、導入される種の各々がその導入の直前に生成されたモノレイヤーと反応するという理解の下、第三もしくはそれ以降の種が引き続いて化学吸着(もしくは反応)されてもよく、第一と第二の種について上述したようにバージされてもよい。随意に、第二の種(もしくは第三もしくはそれ以降)は、必要であれば少なくとも一種の反応ガスを含んでもよい。

## 【0053】

このように、ALDの使用は、基板上の金属含有層の厚さ、組成、および均一性の制御を改善する能力を提供する。例えば、複数のサイクルにおける金属含有化合物の薄層の堆積は、最終膜厚のより正確な制御をもたらす。これは、前駆体組成物が基板に向かられ、その上で化学吸着が可能であり、基板上に化学吸着した種と反応し得る少なくとも一つの反応ガスを随意にさらに含む際に特に有利であり、このサイクルが少なくとも一回繰り返される特定の実施形態において得に有利である。

## 【0054】

基板上への堆積/化学吸着後、各種の過剰蒸気のバージングは、基板および/またはモノレイヤーに不活性搬送ガスを接触させること、ならびに/あるいは、基板および/または化学吸着種と接触する種の濃度を削減するために、堆積圧未満に圧力を下げるなどを含むが限定はされない、様々な技術を含んでもよい。搬送ガスの例は、上記の通り、N<sub>2</sub>、Ar、Heなどを含んでよい。加えて、バージングは、別の種の導入の準備として、化学吸着副産物を脱着させ、接触する種の濃度を減少させることができる任意の物質に、基板および/またはモノレイヤーを接触させることを代わりに含んでもよい。接触する種は、特定の堆積プロセスの産物の仕様に基づき、当業者に既知のいくらかの適切な濃度もしくは分圧に削減されてもよい。

## 【0055】

ALDは、第一の種が化学結合を形成し得る、基板上に存在する部位の数が有限であることから、しばしば自己制限プロセスと記載される。第二の種は、第一の種の化学吸着から作られた表面のみと反応し得るため、これもまた自己制限的であり得る。基板上の有限数

10

20

30

40

50

の部位の全てが第一の種で結合されると、第一の種は、基板に既に結合した他の第一の種とは結合しない。しかしながら、そのような結合を促進し、ALDを非自己制限的にするために、例えばむしろパルスCVDに近くなるように、ALDにおいてプロセス条件を変化させてよい。従ってALDは、種の積み重ねにより、一度に一つ以外のモノレイヤーを形成する種、一つよりも多くの原子もしくは分子の厚さの層を形成する種も含んでもよい。

#### 【0056】

上記の方法は、第二の前駆体がほんのわずかの量しか存在しないかもしないので、第一の前駆体の化学吸着中における第二の前駆体（すなわち第二の種）の“実質的な欠如”を示唆する。第二の前駆体の実質的な欠如を実現するために選択される、第二の前駆体の許容量とプロセス条件については、当業者の知識に従って決定される。

10

#### 【0057】

従って、ALDプロセス中は、対象の基板上に所望の厚さの層が作られるまで、数多くの連続堆積サイクルが堆積チャンバ内で実行され、各サイクルは極めて薄い金属含有層（一般的には、成長速度が平均で1サイクル当たり0.02から0.3ナノメートルであるように、1モノレイヤー未満）を堆積する。層堆積は、基板を包含する堆積チャンバ内に前駆体組成物（群）を交互に導入（すなわちパルス）し、前駆体組成物（群）をモノレイヤーとして基板表面上に化学吸着させ、堆積チャンバをページし、その後、所望の厚さの金属含有層が得られるまで、複数の堆積サイクルにおいて、化学吸着前駆体組成物（群）に反応ガスおよび／または他の前駆体組成物（群）を導入することによって達成される。

#### 【0058】

前駆体組成物（群）と不活性搬送ガス（群）のパルス持続期間は、一般的には基板表面を飽和するために充分な期間である。典型的には、パルス持続期間は少なくとも0.1秒であり、特定の実施形態では少なくとも0.2秒であり、他の実施形態では少なくとも0.5秒である。典型的にはパルス持続期間は一般的に2分よりも短く、特定の実施形態では1分よりも短い。

20

#### 【0059】

主に熱駆動のCVDと比較して、ALDは主に化学的に駆動される。従って、ALDはCVDよりもかなり低い温度で有利に実行され得る。ALDプロセスの最中、基板温度は、化学吸着した前駆体組成物（群）と下位基板表面の間の完全な結合を維持するため、および前駆体組成物（群）の分解を防ぐために、充分に低い温度で維持され得る。一方で温度は、前駆体組成物（群）の凝縮を避けるために十分高くなければならない。典型的には、基板は少なくとも25、特定の実施形態では少なくとも150、および他の特定の実施形態では少なくとも200の温度に保たれる。典型的には、基板は400以下、特定の実施形態では350以下、および他の特定の実施形態では300以下の温度に保たれ、これは上記の通り、典型的なCVDプロセスで現在使用される温度よりも概して低い。従って、第一の種もしくは前駆体組成物はこの温度で化学吸着される。第二の種もしくは前駆体組成物の表面反応は、第一の前駆体の化学吸着とほぼ同じ温度で、もしくは隨意にほぼ異なる温度で起こり得る。明らかに、当業者によって判断される温度の多少の変化が起こってもよいが、第一の前駆体化学吸着の温度で起こり得る反応速度とほぼ同じ反応速度を提供することによって、依然としてほぼ同じ温度であると見なされ得る。あるいは、化学吸着とその後の反応は、その代わりにほぼ全く同じ温度で起こってもよい。

30

#### 【0060】

典型的な蒸着プロセスでは、堆積チャンバの内圧は少なくとも $10^{-8}$  torr ( $1.3 \times 10^{-6}$  パスカル、“Pa”)、特定の実施形態では少なくとも $10^{-7}$  torr ( $1.3 \times 10^{-5}$  Pa)、および他の特定の実施形態では少なくとも $10^{-6}$  torr ( $1.3 \times 10^{-4}$  Pa) であってよい。さらに、堆積圧は典型的には10 torr ( $1.3 \times 10^3$  Pa) 以下、特定の実施形態では5 torr ( $6.7 \times 10^2$  Pa) 以下、および他の特定の実施形態では2 torr ( $2.7 \times 10^2$  Pa) 以下である。典型的には、蒸発した前駆体組成物（群）がチャンバに導入され、および／または各サイクルで反応した後、堆積チャンバは不活性搬送ガスでページされる。不活性搬送ガス／ガス群はまた、各サイクル中に蒸発した前駆体組成物（群）と共に導入されてもよい。

40

50

## 【0061】

前駆体組成物の反応性は、ALDにおけるプロセスパラメータに有意に影響し得る。典型的なCVDプロセス条件下では、高反応性化合物は気相中で反応し、微粒子を生成し、好ましくない表面上に時期尚早に堆積し、不完全な膜を作り出し、および／または不十分なステップカバレッジをもたらし、またはそうでなければ不均一な堆積をもたらす可能性がある。少なくともそういった理由から、高反応性化合物はCVDには適していないと見なされ得る。しかしながら、CVDには適さないいくつかの化合物は、優れたALD前駆体である。例えば第一の前駆体が、第二の前駆体と反応する気相である場合、そのような化合物の組み合わせはCVDには適さないかもしれないが、ALDでは使用可能である。CVDの背景では、気相反応性の高い前駆体を使用する際、当業者に既知の通り、付着係数と表面移動度に関する懸念もまた存在し得るが、ALDの背景ではそういった懸念はほとんどもしくは全く存在しない。

## 【0062】

基板上の層形成後、還元性の不活性プラズマ、もしくは酸化雰囲気下において、堆積チャンバ内でin situにアニーリングプロセスが随意に行われてもよい。典型的には、アニーリング温度は少なくとも400、いくつかの実施形態では少なくとも500、およびいくつかの他の実施形態では少なくとも600であり得る。アニーリング温度は典型的には100以下、いくつかの実施形態では750以下、およびいくつかの他の実施形態では700以下である。

## 【0063】

アニーリング動作は、典型的には少なくとも0.5分の期間にわたって、特定の実施形態では少なくとも1分の期間にわたって実行される。加えて、アニーリング動作は典型的には60分以下の期間にわたって、特定の実施形態では10分以下の期間にわたって実行される。

## 【0064】

そのような温度と期間は変化してもよいことが当業者に理解される。例えば、炉アニールおよび高速熱アニールが使用されてもよく、さらに、そのようなアニールは一回以上のアニーリングステップで実行されてもよい。

## 【0065】

上記のように、本開示の化合物の使用と膜形成の方法は、半導体構造、特に高誘電率材料を用いる半導体構造における幅広い種類の薄膜応用にとって有用である。例えば、そのような薄膜応用は、平面セル、トレンチセル（例えば二重側壁トレンチキャパシタ）、スタッカセル（例えばクラウン、Vセル、デルタセル、マルチフィンガー、もしくは円筒容器スタッカキャパシタ）などのゲート誘電体とキャパシタ、および電界効果トランジスタデバイスを含む。

## 【0066】

本明細書に記載の原子層堆積法を実行するために使用され得るシステムの例が図2に示される。簡略化のため、図2に図示されたシステムは、單一ウェハチャンバを持つ單一ウェハツールを代表するものである。しかし当然のことながら本明細書に開示の方法は、小バッチシステムや完全炉堆積システムを含むが限定はされない他のシステムに適用可能である。図2に図示されたシステムは、密閉蒸着チャンバ10を含み、その中ではターボポンプ12とバックングポンプ14を用いて真空が作られ得る。一つ以上の基板16（例えば半導体基板もしくは基板アセンブリ）がチャンバ10内に配置され得る。一定の公称温度が基板16のために確立され得るが、これは使用されるプロセスによって変化し得る。基板16は、例えば電気抵抗ヒーター18によって加熱されてもよく、その上に基板16が取り付けられてもよい。基板を加熱する他の既知の方法も利用されてもよい。

## 【0067】

このプロセスでは、チタン前駆体組成物（群）30とストロンチウム前駆体組成物（群）31がそれぞれ管20および21に蓄積され得る。管22は任意溶媒32を蓄積するために使用され得る。前駆体組成物（群）30および31、ならびに任意溶媒32は、必要であればバルブ80、

10

20

30

40

50

82、84、および86を作動させることによって、不活性ガス40を供給される不活性雰囲気下に維持され得る。任意の不活性搬送ガス42(不活性ガス40と同じであっても異なってもよい)、チタン前駆体組成物(群)30、ストロンチウム前駆体組成物(群)31、および／または任意溶媒32は、必要であればバルブ81、83、85、87、および88を作動することによって、任意マニホールド50、任意気化器60、および堆積チャンバ10に独立に送られる。反応ガス44は、必要であればバルブ89を作動することによって、ライン72に沿って供給され得る。任意ガス46(例えば不活性ガス40および／または不活性搬送ガス42と同じかもしくは異なるてもよいバージガス)は、必要であればバルブ90を作動することによって、ライン74に沿って供給され得る。

## 【0068】

10

図3は、例示的なキャパシタ構造で使用される、本開示の金属含有層のALD形成の例を示す。図3を参照すると、キャパシタ構造200は、その中に導電性拡散領域215が形成された基板210を含む。基板210は例えばシリコンを含んでよい。BPSGなどの絶縁層260が基板210の上に提供され、拡散領域215へとコンタクト開口部280がその中に提供される。導電性材料290はコンタクト開口部280を充填し、例えばタンゲステンもしくは導電性ドープポリシリコンを含んでもよい。キャパシタ構造200は第一のキャパシタ電極(底部電極)220と、本明細書に記載の方法によって形成され得る誘電体層240と、第二のキャパシタ電極(上端電極)250を含む。

## 【0069】

20

当然のことながら、図3は例示的な構造であり、本明細書に記載の方法は、例えば半導体構造上など、任意の基板上に層を形成するために有用であってよく、こうした応用は、平面セル、トレンチセル(例えば二重側壁トレンチキャパシタ)、スタッカセル(例えばクラウン、Vセル、デルタセル、マルチフィンガー、もしくは円筒容器スタッカキャパシタ)などのキャパシタ、および電界効果トランジスタデバイスを含む。

## 【0070】

30

さらに、拡散障壁層が随意に誘電体層240の上に形成されてもよく、例えば、TiN、TaN、金属シリサイド、もしくは金属シリサイド窒化物を含んでもよい。拡散障壁層は明確な層として記載されるが、当然のことながら、障壁層は導電性材料を含んでよく、従ってそのような実施形態では、キャパシタ電極の少なくとも一部分を含むことが理解され得る。拡散障壁層を含む特定の実施形態では、キャパシタ電極の全体が導電性障壁層の材料を含んでもよい。

## 【0071】

次の実施例は、本開示の様々な具体的な実施形態と技術をさらに説明するために提供される。しかし当然のことながら、当業者に理解される多くの変更と変形が、本開示の範囲内にとどまりながらなされてもよい。従って、本開示の範囲は次の実施例によって限定されることを意図しない。

## 【0072】

## [実施例]

実施例1：有機金属ストロンチウム前駆体化合物としてSr(thd)<sub>2</sub>を、チタン前駆体化合物としてTi(mpdi)(thd)<sub>2</sub>を、反応ガスとしてオゾンを使用するALDによって、白金基板上にチタン酸ストロンチウム層を堆積した。チタン前駆体の流速は0.8ミリリットル(ml)毎分、ストロンチウム前駆体の流速は0.8 ml毎分、オゾンの流速は容量で15%のオゾンを用いて3標準リットル毎分(slm)であった。酸化チタンおよび酸化ストロンチウムの各堆積サイクルの後、15～30秒間、0.4～1 ml毎分の流速で、テトラヒドロフランを用いてラインを洗い流した。堆積は、290 の気化器温度、1～2 Torr ( $1.3 \times 10^2$ ～ $2.6 \times 10^2$  Pa) のプロセス圧力、および300 から350 の基板温度を用いて実行した。20 mTorr (2.7 Pa) ベースにポンプダウンするために、ターボポンプを用いてポンピングを行った。

40

## 【0073】

酸化チタン堆積サイクルの各々は、60秒のチタン前駆体投与、30秒のバージ、30秒の酸化剤投与、および20秒のバージから構成された。酸化ストロンチウム堆積サイクルの各々

50

は、30秒のストロンチウム前駆体投与、30秒のページ、30秒のオゾン投与、および30秒のページから構成された。

#### 【0074】

チタン酸ストロンチウム層は、初期酸化チタン堆積段階として、11回の酸化チタン堆積サイクルを用いて堆積した。中間堆積段階は、3回の酸化ストロンチウム堆積サイクルの後、順番に11回の酸化チタン堆積サイクルと3回の酸化ストロンチウム堆積サイクルのセット20回から構成された。最後に、最終酸化チタン堆積段階として、11回の酸化チタン堆積サイクルを使用した。

#### 【0075】

堆積完了後、堆積層を600<sup>10</sup>で5分間、急速加熱処理(RTP)アニールし、およそ35から40ナノメートルの厚さのチタン酸ストロンチウム層が得られた。層(中心で測定)のX線光電子スペクトル(XPS)を行い、原子濃度(原子百分率;y軸)対深さ(ナノメートル;x軸)のプロットを図4に図示する。このプロットは、チタンとストロンチウムの原子濃度が層の大部分(例えばおよそ2ナノメートルからおよそ33ナノメートルまで)を通してほぼ同じであることを示唆する。

#### 【0076】

実施例1に記載の通り用意されたチタン酸ストロンチウムについて、X線回折(XRD)データも収集し、そのデータを、同様の方法であるが、初期酸化チタン堆積段階と最終酸化チタン堆積段階を行わずに用意されたチタン酸ストロンチウム(すなわち比較実施例1)と比較した。比較実施例1について、炉の上端、中心(ctr)、および底部(btm)における材料について測定された強度(任意単位すなわちA.U.;y軸)対2シータ(度;x軸)のプロットである、図5aに示されたデータでは、炭酸ストロンチウム(SrCO<sub>3</sub>)のピークが示された。対照的に、実施例1に記載の通り用意されたチタン酸ストロンチウムに対して、堆積時およびアニーリング後に測定された強度(任意単位すなわちA.U.;y軸)対2シータ(度;x軸)のプロットである図5bでは、炭酸ストロンチウムのピークは示されなかった。所望のチタン酸ストロンチウム(STO)のピークはアニーリング後に示される。

#### 【0077】

比較実施例1(ラベル“1”)と、実施例1に記載の通り用意されたチタン酸ストロンチウム(ラベル“2”)についての角度分解X線光電子スペクトルを図6に図示する。これは、目的のスペクトル範囲にわたる結合エネルギー(電子ボルトすなわちE.V.;x軸)のスキャン(カウント毎秒;y軸)である。図6aは、酸素多重グラフの説明図であり、スキャン1(比較実施例1)およびスキャン2(実施例1)の両方においてチタン酸ストロンチウムのピーク(ラベル“STO”)を示す。炭酸塩および偶発的な表面炭素のピーク(ラベル“炭酸塩”)は、スキャン1(比較実施例1)よりもスキャン2(実施例1)の方が実質的に小さい。図6bは、炭素多重グラフの説明図である。ここでもやはり、炭酸塩および偶発的な表面炭素のピーク(ラベル“炭酸塩”)は、スキャン1(比較実施例1)よりもスキャン2(実施例1)の方が実質的に小さい。

#### 【0078】

##### [結論]

本明細書に記載の方法のいくつかの実施形態は、基板(例えば半導体基板もしくは基板アセンブリ)上に金属含有層を形成し得る。本方法は以下を含んでよい。少なくとも一つのチタン前駆体化合物を含む蒸気を提供するステップ;少なくとも一つの有機金属ストロンチウム前駆体化合物を含む蒸気を提供するステップ;随意に反応ガス(例えば酸化ガス)を提供するステップ;少なくとも一つのチタン前駆体化合物を含む蒸気と、少なくとも一つのストロンチウム前駆体化合物を含む蒸気と、随意に反応ガスとを基板に接触させ、複数の堆積サイクルを含む原子層堆積プロセスを用いて基板の少なくとも一表面上に金属含有層を形成するステップ。特定の実施形態では、複数の堆積サイクルは、少なくとも一回の酸化チタン堆積サイクルを含む初期酸化チタン堆積段階を含む。他の特定の実施形態では、複数の堆積サイクルは、少なくとも一回の酸化チタン堆積サイクルを含む最終酸化チタン堆積段階を含む。さらに他の特定の実施形態では、複数の堆積サイクルは、初期酸

10

20

30

40

50

化チタン堆積段階と最終酸化チタン堆積段階の両方を含み、両段階は少なくとも一回の酸化チタン堆積サイクルを含む。特定の実施形態では、複数の堆積サイクルは、複数の酸化ストロンチウム堆積サイクルと複数の酸化チタン堆積サイクルを含む中間堆積段階をさらに含む。随意に、本方法は、例えばチタン酸ストロンチウム層（例えば誘電体層）を形成するために金属含有層をアニールするステップをさらに含んでもよい。特定の実施形態では、チタン酸ストロンチウム層は低炭素含有量（例えば低炭酸ストロンチウム含有量）を持ち得る。

#### 【 0 0 7 9 】

本明細書に記載の方法のいくつかの他の実施形態は、半導体構造を製造するために使用され得る。本方法は以下を含んでよい。少なくとも一つのチタン前駆体化合物を含む蒸気を提供するステップ；少なくとも一つの有機金属ストロンチウム前駆体化合物を含む蒸気を提供するステップ；少なくとも一つのチタン前駆体化合物を含む蒸気を、半導体基板もしくは基板アセンブリを包含する原子層堆積チャンバに向け、少なくとも一つのチタン前駆体化合物を半導体基板アセンブリの少なくとも一表面上に化学吸着させるステップ；少なくとも一つのストロンチウム前駆体化合物を含む蒸気を原子層堆積チャンバに向け、少なくとも一つのストロンチウム前駆体化合物を半導体基板アセンブリの少なくとも一表面上に化学吸着させ、複数の堆積サイクルを含む原子層堆積プロセスを用いて半導体基板もしくは基板アセンブリの少なくとも一表面上に金属含有層を形成するステップ。本明細書にさらに記載する通り、複数の堆積サイクルは、少なくとも一回の酸化チタン堆積サイクルを含む初期酸化チタン堆積段階、および／または、少なくとも一回の酸化チタン堆積サイクルを含む最終酸化チタン堆積段階を含み得る。

10

#### 【 0 0 8 0 】

本明細書に記載の方法の特定の他の実施形態は、メモリデバイスを製造するために使用され得る。本方法は以下を含んでよい。少なくとも一つのチタン前駆体化合物を含む蒸気を提供するステップ；少なくとも一つの有機金属ストロンチウム前駆体化合物を含む蒸気を提供するステップ；随意に少なくとも一つの反応ガスを提供するステップ；少なくとも一つのチタン前駆体化合物を含む蒸気と、少なくとも一つのストロンチウム前駆体化合物を含む蒸気を、その上に第一電極を持つ基板に接触させ、複数の堆積サイクルを含む原子層堆積プロセスを用いて、基板の第一電極の少なくとも一部分の上に誘電体層を形成するステップ。本明細書にさらに記載する通り、複数の堆積サイクルは、少なくとも一回の酸化チタン堆積サイクルを含む初期酸化チタン堆積段階、および／または、少なくとも一回の酸化チタン堆積サイクルを含む最終酸化チタン堆積段階を含み得る。この方法は、誘電体層の上に第二電極を形成するステップをさらに含み得る。

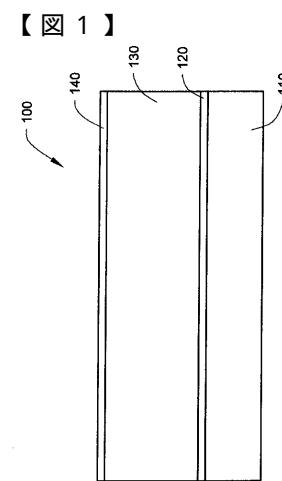
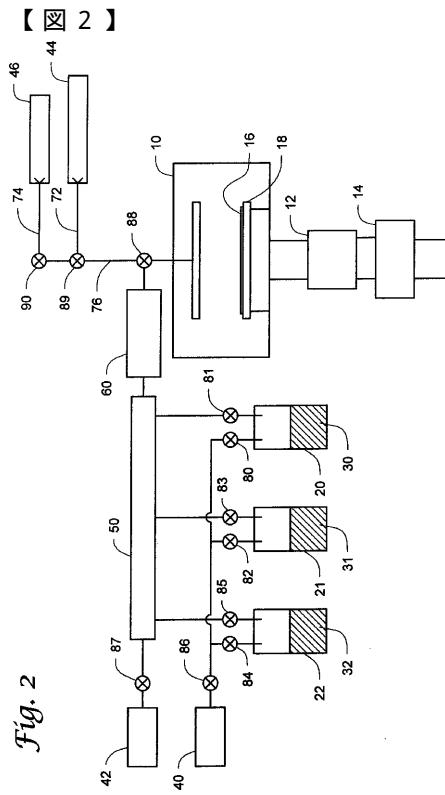
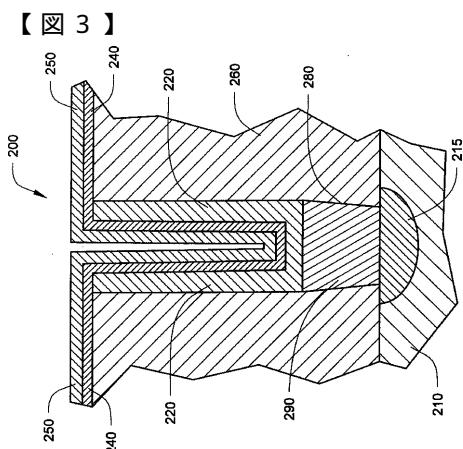
20

#### 【 0 0 8 1 】

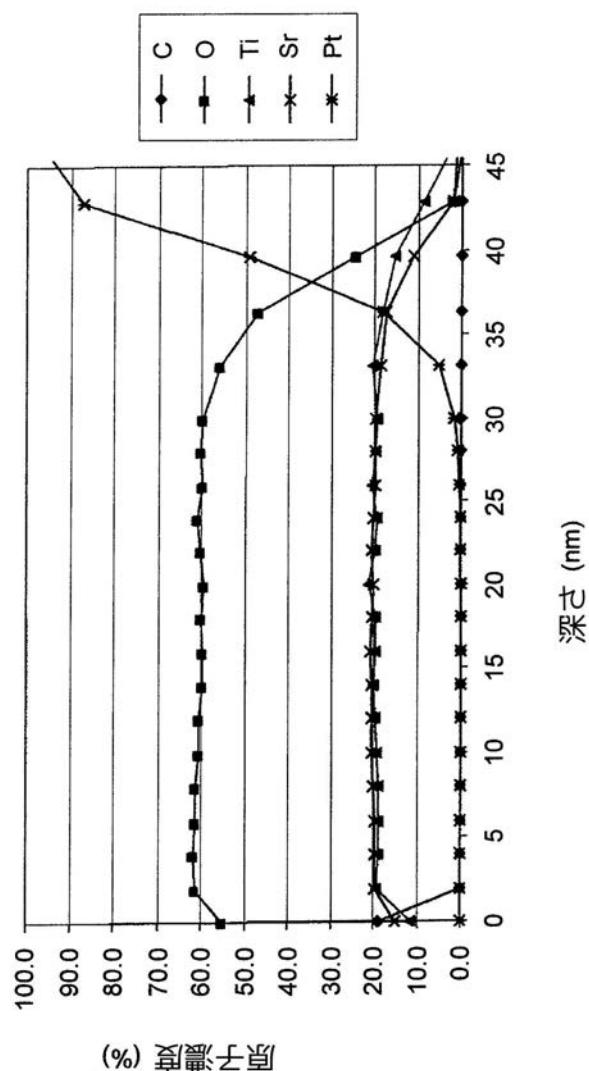
本明細書で引用された特許、特許文献、および出版物の完全な開示は、各々が個別に組み込まれるかのように、その全容が参照により組み込まれる。本明細書に記載の実施形態に対する様々な変更および変形は、本開示の範囲と趣旨から逸脱することなく、当業者に明らかとなるだろう。当然のことながら、本開示は本明細書に記載された例示的な実施形態と実施例によって不当に限定される意図はなく、そのような実施例と実施形態は例に過ぎず、本開示の範囲は以下の通り本明細書に記載される請求項によってのみ限定されることを意図する。“including”もしくは“containing”と同義である、本明細書で使用される“含む (comprising)”という用語は、包括的でオープンエンドであり、列挙されていない追加の要素もしくは方法ステップを排除するものではない。

30

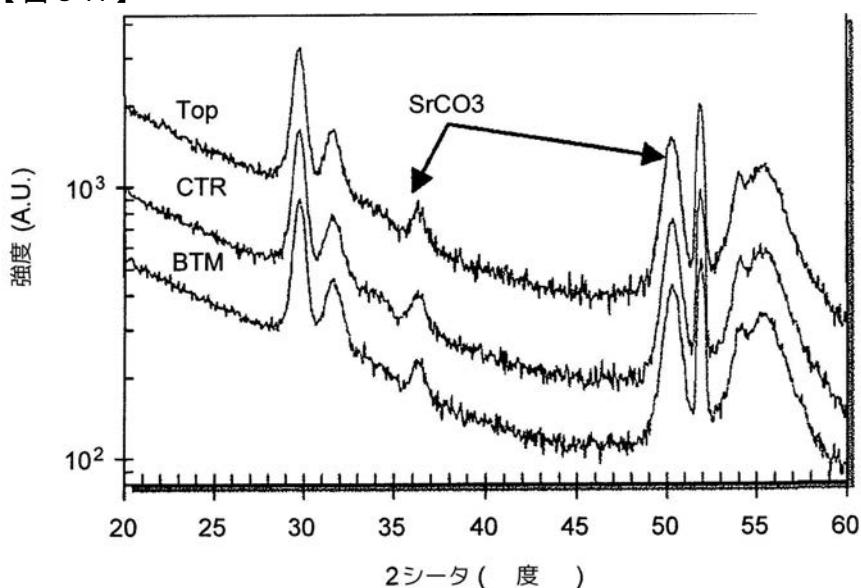
40

*Fig. 1**Fig. 2**Fig. 3*

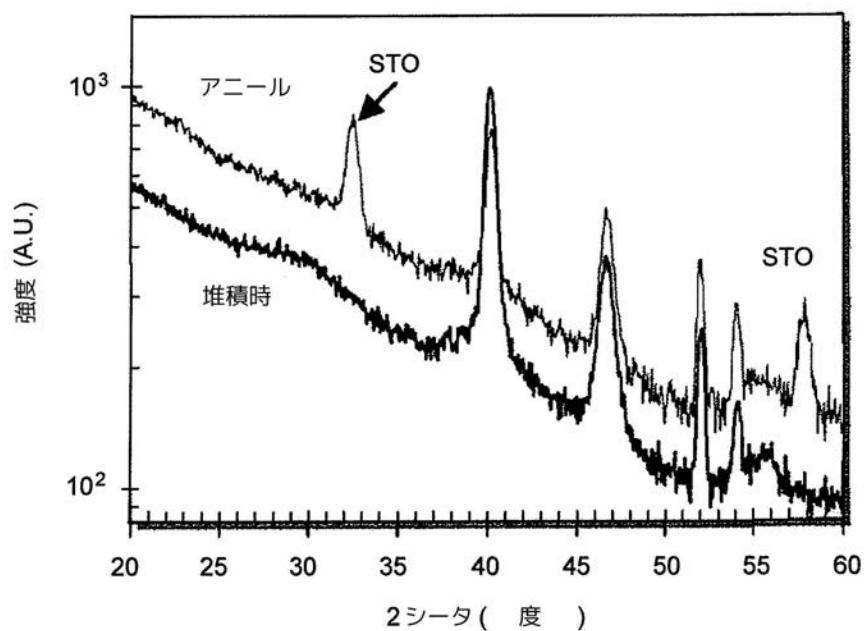
【図4】



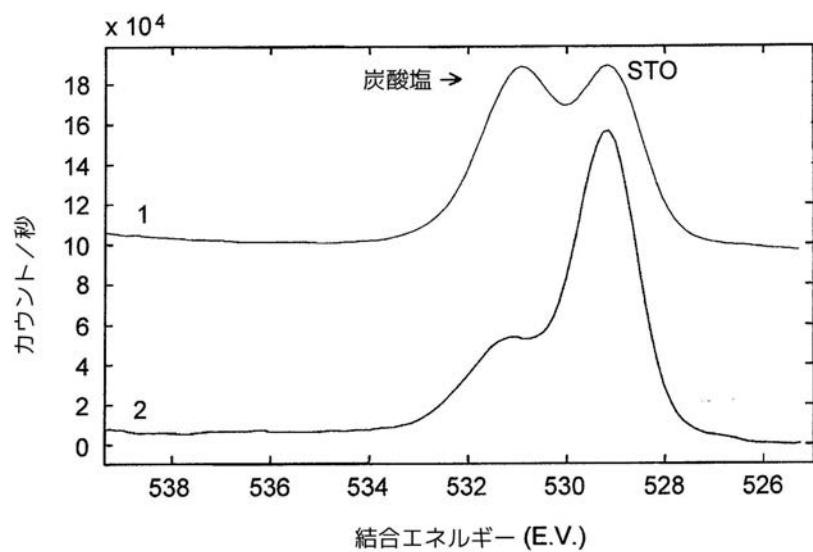
【図5 A】



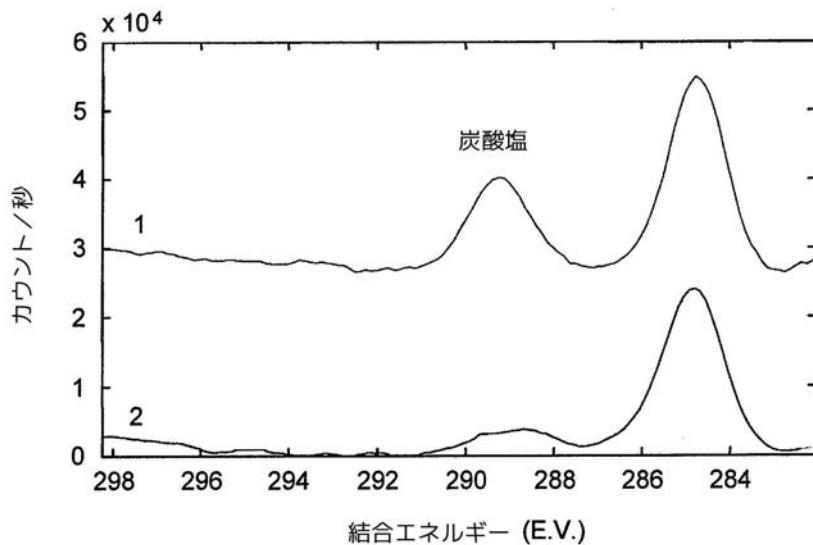
【図 5 B】



【図 6 A】



【図 6 B】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
H 01 L 27/108 (2006.01) H 01 L 27/10 651  
H 01 L 27/04 (2006.01) H 01 L 27/04 C  
H 01 L 21/822 (2006.01)

(72)発明者 スマイズ, ジヨン  
アメリカ合衆国, アイダホ州 83709, ボイズ, サウス リヴァ リッジ ウェイ 4546

審査官 粟野 正明

(56)参考文献 特開2008-135714 (JP, A)  
国際公開第2007/002672 (WO, A1)  
特開2005-229129 (JP, A)  
特表2005-524977 (JP, A)  
特表2002-525426 (JP, A)  
特開2004-056154 (JP, A)  
特開2004-006678 (JP, A)  
米国特許出願公開第2004/0040494 (US, A1)  
国際公開第2007/106788 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/316  
C23C 16/18  
C23C 16/40  
C23C 16/455  
H01L 21/822  
H01L 21/8242  
H01L 27/04  
H01L 27/108  
H01L 29/78  
H01L 21/336  
H01L 21/31  
H01G 4/12