

(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2010-539710

(P2010-539710A)

(43) 公表日 平成22年12月16日(2010.12.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>H01L 21/316 (2006.01)</b>	H01L 21/316 X	4H049
<b>C23C 16/40 (2006.01)</b>	C23C 16/40	4H050
<b>C07F 17/00 (2006.01)</b>	C07F 17/00	4K030
<b>C07F 7/00 (2006.01)</b>	C07F 7/00 A	5F058
	C07F 7/00 Z	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 29 頁)		

(21) 出願番号 特願2010-524955 (P2010-524955)  
 (86) (22) 出願日 平成20年9月10日 (2008.9.10)  
 (85) 翻訳文提出日 平成22年5月10日 (2010.5.10)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2008/075831  
 (87) 国際公開番号 W02009/036046  
 (87) 国際公開日 平成21年3月19日 (2009.3.19)  
 (31) 優先権主張番号 60/972, 451  
 (32) 優先日 平成19年9月14日 (2007.9.14)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

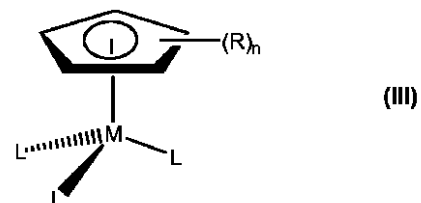
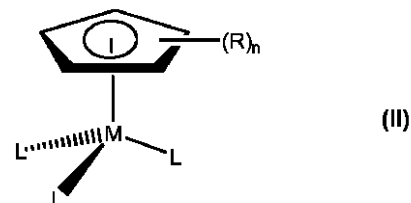
(71) 出願人 598169572  
 シグマ・アルドリッチ・カンパニー  
 Sigma-Aldrich Co.  
 アメリカ合衆国63103ミズーリ州セン  
 ト・ルイス、スプリング・ストリート30  
 50番  
 (74) 代理人 100140109  
 弁理士 小野 新次郎  
 (74) 代理人 100089705  
 弁理士 社本 一夫  
 (74) 代理人 100075270  
 弁理士 小林 泰  
 (74) 代理人 100080137  
 弁理士 千葉 昭男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハフニウム系前駆体およびジルコニウム系前駆体を用いる原子層成長による薄膜の作製方法

## (57) 【要約】

原子層成長による金属含有膜の形成方法を提供する。この方法は、少なくとも一種の前駆体を基板に供給することを含んでなり、少なくとも一種の前駆体は構造が式 I I (式中、MはHfまたはZrであり、RはC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキルであり、nは0、1、2、3、4または5であり、LはC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルコキシである)に対応する。さらに液体注入原子層成長による金属含有膜の形成方法を提供する。この方法は少なくとも一種の前駆体を基板に供給することを含んでなり、少なくとも一種の前駆体は構造が式 I I I (式中、MはHfまたはZrであり、RはC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキルであり、nは0、1、2、3、4または5であり、Lはアミノであり、アミノは独立してC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキルによって1又は2置換されている)に対応する。

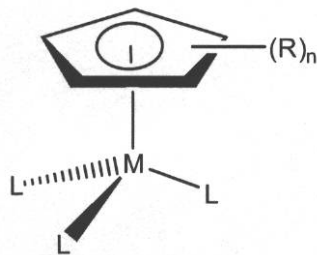


## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

原子層成長による金属含有膜の形成方法であって、該方法は少なくとも一種の前駆体を基板に供給することを含んでなり、該少なくとも一種の前駆体は構造が式 I I :

## 【化 1】



(式 I I)

10

(式中、 $M$ はHfまたはZrであり、 $R$ は $C_1 - C_6$ アルキルであり、 $n$ は0、1、2、3、4または5であり、 $L$ は $C_1 - C_6$ アルコキシである)に対応する、方法。

## 【請求項 2】

前記式中、 $M$ はHfであり、 $R$ はメチル、エチル又はプロピルであり、 $n$ は0、1又は2であり、 $L$ はメトキシ、エトキシ、プロポキシ、およびブトキシからなる群から選ばれる、請求項 1 に記載の方法。

20

## 【請求項 3】

前記式中、 $M$ はHfであり、 $R$ はメチル又はエチルであり、 $n$ は1又は2であり、 $L$ はメトキシ、エトキシ、プロポキシ、およびブトキシからなる群から選ばれる、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 4】

前記式中、 $M$ はHfであり、 $R$ はメチル又はエチルであり、 $n$ は1であり、 $L$ はメトキシ、エトキシ、プロポキシ、およびブトキシからなる群から選ばれる、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 5】

前記式中、 $M$ はZrであり、 $R$ はメチル、エチル又はプロピルであり、 $n$ は0、1又は2であり、 $L$ はメトキシ、エトキシ、プロポキシ、およびブトキシからなる群から選ばれる、請求項 1 に記載の方法。

30

## 【請求項 6】

前記式中、 $M$ はZrであり、 $R$ はメチル又はエチルであり、 $n$ は1又は2であり、 $L$ はメトキシ、エトキシ、プロポキシ、およびブトキシからなる群から選ばれる、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 7】

前記式中、 $M$ はZrであり、 $R$ はメチル又はエチルであり、 $n$ は1であり、 $L$ はメトキシ、エトキシ、プロポキシ、およびブトキシからなる群から選ばれる、請求項 1 に記載の方法。

40

## 【請求項 8】

構造が前記式 I I に対応する少なくとも一種の前駆体が、

- (メチルシクロペンタジエニル)Hf(OMe)<sub>3</sub>、
- (エチルシクロペンタジエニル)Hf(OMe)<sub>3</sub>、
- (プロピルシクロペンタジエニル)Hf(OMe)<sub>3</sub>、
- (メチルシクロペンタジエニル)Hf(OEt)<sub>3</sub>、
- (エチルシクロペンタジエニル)Hf(OEt)<sub>3</sub>、
- (プロピルシクロペンタジエニル)Hf(OEt)<sub>3</sub>、
- (メチルシクロペンタジエニル)Hf(OiPr)<sub>3</sub>、
- (エチルシクロペンタジエニル)Hf(OiPr)<sub>3</sub>、

50

(プロピルシクロペンタジエニル) Hf (O i P r)<sub>3</sub>、  
 (メチルシクロペンタジエニル) Hf (O t B u)<sub>3</sub>、  
 (エチルシクロペンタジエニル) Hf (O t B u)<sub>3</sub>、  
 (プロピルシクロペンタジエニル) Hf (O t B u)<sub>3</sub>、  
 (メチルシクロペンタジエニル) Zr (O M e)<sub>3</sub>、  
 (エチルシクロペンタジエニル) Zr (O M e)<sub>3</sub>、  
 (プロピルシクロペンタジエニル) Zr (O M e)<sub>3</sub>、  
 (メチルシクロペンタジエニル) Zr (O E t)<sub>3</sub>、  
 (エチルシクロペンタジエニル) Zr (O E t)<sub>3</sub>、  
 (プロピルシクロペンタジエニル) Zr (O E t)<sub>3</sub>、  
 (メチルシクロペンタジエニル) Zr (O i P r)<sub>3</sub>、  
 (エチルシクロペンタジエニル) Zr (O i P r)<sub>3</sub>、  
 (プロピルシクロペンタジエニル) Zr (O i P r)<sub>3</sub>、  
 (メチルシクロペンタジエニル) Zr (O t B u)<sub>3</sub>、  
 (エチルシクロペンタジエニル) Zr (O t B u)<sub>3</sub>、および  
 (プロピルシクロペンタジエニル) Zr (O t B u)<sub>3</sub>  
 からなる群から選ばれる、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 9】

構造が前記式 I I に対応する少なくとも一種の前駆体が、(メチルシクロペンタジエニル) Hf (O t B u)<sub>3</sub> および (メチルシクロペンタジエニル) Zr (O t B u)<sub>3</sub> からなる群から選ばれる、請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 10】

前記原子層成長が光原子層成長を含んでなる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

前記原子層成長が液体注入原子層成長を含んでなる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

前記前駆体を、酸素源のパルスと交互にパルスで基板上に成長させる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

前記酸素源が H<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub> 又はオゾンから選ばれる、請求項 12 に記載の方法。

30

【請求項 14】

水素、水素プラズマ、酸素、空気、水、アンモニア、ヒドラジン類、アリルヒドラジン類、ボラン類、シラン類、オゾン、及びこれらの組み合わせからなる群から選ばれる少なくとも一種の適切な共反応物を成長させることをさらに含んでなる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 15】

構造が前記式 I I に対応する少なくとも二種の前駆体を基板に供給して原子層成長で金属含有膜を形成する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 16】

前記基板に少なくとも一種の共前駆体を供給して原子層成長で混合金属膜を形成することをさらに含んでなる、請求項 1 に記載の方法。

40

【請求項 17】

形成される混合金属膜がハフニウム、ジルコニウム、チタン、ランタンおよびその他のランタニド系金属の酸化物および窒化物、並びにジルコン酸チタン酸鉛からなる群から選ばれる、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 19】

前記金属含有膜がメモリーおよび / 又は論理用途に使用される、請求項 1 に記載の方法。

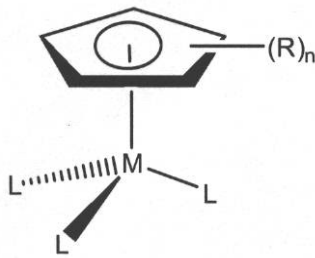
【請求項 20】

液体注入原子層成長による金属含有膜の形成方法であって、該方法は少なくとも一種の

50

前駆体を基板に供給することを含んでなり、該少なくとも一種の前駆体は構造が式 I I I :

【化 2】



(式 I I I)

10

(式中、MはHfまたはZrであり、RはC<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>アルキルであり、nは0、1、2、3、4または5であり、Lはアミノであり、該アミノは独立してC<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>アルキルによって1又は2置換されている)に対応する、方法。

【請求項 2 1】

前記式中、MはHfまたはZrであり、RはC<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>アルキルであり、nは0、1又は2であり、Lはアミノであり、該アミノは独立してC<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>アルキルによって1又は2置換されている)に対応する、方法。

【請求項 2 2】

前記式中、MはHfまたはZrであり、RはC<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>アルキルであり、nは3、4又は5であり、Lはアミノであり、該アミノは独立してC<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>アルキルによって1又は2置換されている)に対応する、方法。

20

【請求項 2 3】

構造が前記式 I I I に対応する少なくとも一種の前駆体が、(メチルシクロペンタジエニル)Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>および(メチルシクロペンタジエニル)Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>からなる群から選ばれる、請求項 2 0 に記載の方法。

【請求項 2 4】

構造が前記式 I I I に対応する少なくとも一種の前駆体が、基板に供給される前に溶媒に溶解される、請求項 2 0 に記載の方法。

30

【請求項 2 5】

構造が前記式 I I I に対応する少なくとも一種の前駆体は基板にそのままの状態で供給される、請求項 2 0 に記載の方法。

【請求項 2 6】

金属含有膜を形成するのに光ALDを利用することをさらに含んでなる、請求項 2 0 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(相互参照出願)

本出願は2007年9月14日出願の米国仮特許出願第60/972,451号に基づく優先権を主張する。その出願の開示はそのまま参照により本明細書に組み込まれる。2007年9月14日出願の同時係属米国仮特許出願第60/972,488号の開示はそのまま参照により本明細書に組み込まれ、そのような開示は本発明に対する先行技術を構成しない。

40

【0002】

本発明はハフニウムおよび/又はジルコニウム前駆体を用いる原子層成長(atomic layer deposition: ALD)による薄膜の作製方法に関する。

【背景技術】

【0003】

ALDは薄膜の成長方法として知られている。原子層の制御ができ種々の組成からなる

50

基板上に前駆体によって供給される材料のコンフォーマルな (conformal) 薄膜を成長させることができる表面反応に基づく自己律速で逐次的な独特の膜成長法である。ALDでは複数の前駆体は反応中に分離している。第一の前駆体を基板上に通過させて基板上に単分子層を生成する。過剰な未反応前駆体は反応チャンバーの外へ排出される。次に、第二の前駆体を基板上に通過させて第一の前駆体と反応させることで、基板上に単分子層を形成する。このサイクルを繰り返して所望の厚さの膜を作り出す。

【0004】

ALD工程はナノ技術およびコンデンサ電極、ゲート電極、接着性拡散障壁および集積回路のような半導体装置の製造に利用される。さらに、高誘電率を有する誘電性薄膜は微細電子工学や光電子工学における多くの小分野で必要とされる。微細電子工学部品の留まることのない小型化によりこのような誘電性膜を使用する必要性が増大している。

10

【0005】

日本特許公開番号P2005-171291には化学気相成長に使用されるチタン系前駆体が報告されている。

ALDに使用される現在の前駆体は半導体のような次世代デバイス製造用の新工程の実施に必要な性能を提供しない。例えば、熱安定性の改善、揮発性がより高いこと、あるいは成長速度がより高いことが必要とされる。

【発明の概要】

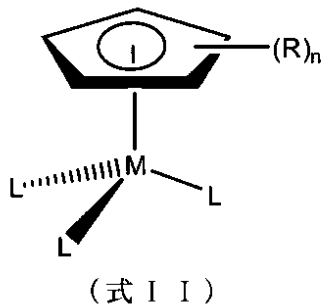
【0006】

ここでは原子層成長による金属含有膜を形成する方法が提供される。該方法は少なくとも一種の前駆体を基板へ供給することを含んでなり、該少なくとも一種の前駆体は構造が式IIに対応する。

20

【0007】

【化1】



30

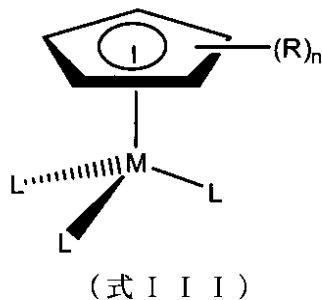
【0008】

式中、MはHfまたはZrであり、RはC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキルであり、nは0、1、2、3、4または5であり、LはC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルコキシである。

別の態様では、液体注入原子層成長法による金属含有膜形成法が提供され、該方法は少なくとも一種の前駆体を基板へ供給することを含んでなり、該少なくとも一種の前駆体は構造が式IIIに対応する。

【0009】

【化2】



50

## 【 0 0 1 0 】

式中、MはHfまたはZrであり、RはC<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> アルキルであり、nは0、1、2、3、4または5であり、Lはアミノであり、そして、該アミノはそれぞれ独立してC<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> アルキルによって1又は2置換されていてもよい。

## 【 0 0 1 1 】

上記にまとめた態様の具体的側面を含むその他の態様は、下記の詳細な説明から明らかにされる。

## 【 図面の簡単な説明 】

## 【 0 0 1 2 】

【 図 1 】 図 1 は、(MeCp)Hf(OtBu)<sub>3</sub> のmg対温度/時間を示す熱重量分析 (thermogravimetric analysis: TGA) データのグラフ表示である。

10

【 図 2 】 図 2 は、(MeCp)Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> のmg対温度/時間を示す熱重量分析 (TGA) データのグラフ表示である。

【 図 3 】 図 3 は、(MeCp)Zr(OtBu)<sub>3</sub> のmg対温度/時間を示す熱重量分析 (TGA) データのグラフ表示である。

【 図 4 】 図 4 は、(MeCp)Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> のmg対温度/時間を示す熱重量分析 (TGA) データのグラフ表示である。

## 【 発明を実施するための形態 】

## 【 0 0 1 3 】

本発明の種々の側面において、種々のハフニウム系前駆体および/又はジルコニウム系前駆体を用いてALDによるハフニウム含有膜および/又はジルコニウム含有膜を形成する方法が提供される。

20

## 【 0 0 1 4 】

本発明の方法は、高誘電率を示すチタン含有薄膜を作製又は成長するのに使用される。本明細書で用いられる誘電性薄膜とは高誘電率を有する薄膜のことである。本明細書においてALDによって作成される膜は誘電性薄膜である。

## 【 0 0 1 5 】

先行技術と認めるものではないが、2007年6月14日に公開されたTri Chemical Laboratoriesの国際公開番号WO 2007 / 066546では、化学気相成長工程又は原子層成長工程によるハフニウム系膜形成用のハフニウム系前駆体について報告されている。

30

## 【 0 0 1 6 】

先行技術と認めるものではないが、2007年12月13日に公開されたAir Liquide Societeの国際公開番号WO 2007 / 141059では、酸化ハフニウム膜又は酸化ジルコニウム膜のような誘電性膜の形成について報告されている。

## 【 0 0 1 7 】

さらに、先行技術と認めるものではないが、Niinisto J.等による「新しい混合アルキルアミド - シクロペンタジエニル前駆体を利用したZrO<sub>2</sub> 薄膜のALD」(<http://science24.com/paper/11894>参照)という表題の要旨では、ALDによる金属酸化物膜の形成に(EtCp)Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>を使用することについて報告されている。

40

## 【 0 0 1 8 】

## A . 定義

本明細書で用いられている用語「前駆体」は、成長のため基板へ供給されALDによる薄膜を形成する有機金属の分子、錯体および/又は化合物を意味する。

## 【 0 0 1 9 】

本発明の有機金属前駆体は遷移金属(「M」)を含む少なくとも1個の金属中心を有する。具体的には、1個の金属中心があり、Mはハフニウム又はジルコニウムである。

用語「Cp」は遷移金属に結合しているシクロペンタジエニル(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)配位子をいう。本明細書で用いられているように、Cp配位子の全5個の炭素原子は結合によって<sup>5</sup> - 配位の金属中心と結合するから、本発明の前駆体は錯体である。

50

## 【 0 0 2 0 】

用語「アルキル」は、長さが1から約6個の炭素原子の飽和炭化水素鎖であり、例えばメチル、エチル、プロピルおよびブチルであるが、これらに限定されるものではない。アルキル基は直鎖または分岐鎖でもよい。例えば、本明細書で用いられるプロピルはn - プロピルおよびi s o - プロピルを包含し、ブチルはn - ブチル、s e c - ブチル、i s o - ブチルおよびt e r t - ブチルを包含する。さらに、本明細書で用いられる「M e」はメチルを意味し、「E t」はエチルを意味する。

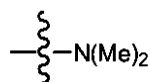
## 【 0 0 2 1 】

本明細書では用語「アミノ」は、置換されていてもよい1価の窒素原子（すなわち - N R <sup>1</sup> R <sup>2</sup>、ここで、R <sup>1</sup> および R <sup>2</sup> は同じでも異なってもよい）を意味する。本発明に包含されるアミノ基には

10

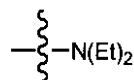
## 【 0 0 2 2 】

## 【 化 3 】



## 【 0 0 2 3 】

## 【 化 4 】



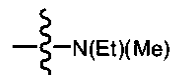
20

## 【 0 0 2 4 】

および

## 【 0 0 2 5 】

## 【 化 5 】



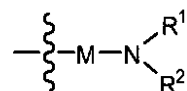
30

## 【 0 0 2 6 】

が挙げられるが、これらに限定されない。さらに、このアミノ基の窒素原子は金属中心に共有結合し、合せて「アミド」基（すなわち

## 【 0 0 2 7 】

## 【 化 6 】



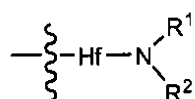
## 【 0 0 2 8 】

）という。これはさらに、「アンモノ」基又は、例えば

40

## 【 0 0 2 9 】

## 【 化 7 】



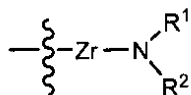
## 【 0 0 3 0 】

又は

## 【 0 0 3 1 】

50

## 【化 8】



## 【 0 0 3 2 】

のような、無機アミドをいう。

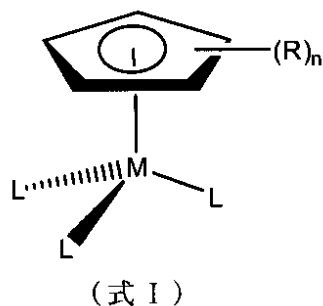
## B．使用方法

第一の態様では、原子層成長による金属含有膜の形成方法が提供される。前記方法は少なくとも一種の前駆体を基板に供給することを含んでなり、前記少なくとも一種の前駆体は構造が式 I に対応する。

10

## 【 0 0 3 3 】

## 【化 9】



20

## 【 0 0 3 4 】

式中、MはHfまたはZrであり、RはC<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>アルキルであり、nは0、1、2、3、4または5であり、LはC<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>アルコキシ又はアミノであり、前記アミノはそれぞれ独立してC<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>アルキルによって1又は2置換されている。

## 【 0 0 3 5 】

一態様では、前記少なくとも一種の前駆体は構造が式 I に対応し、式中MはHfであり、Rはメチル、エチル又はプロピルであり、nは0、1又は2であり、かつLはメトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ジメチルアミノ、エチルメチルアミノ、およびジエチルアミノからなる群から選ばれる。

30

## 【 0 0 3 6 】

別の態様では、前記少なくとも一種の前駆体は構造が式 I に対応し、式中MはHfであり、Rはメチル又はエチルであり、nは1又は2であり、かつLはメトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ジメチルアミノ、エチルメチルアミノ、およびジエチルアミノからなる群から選ばれる。

## 【 0 0 3 7 】

別の態様では、前記少なくとも一種の前駆体は構造が式 I に対応し、式中MはHfであり、Rはメチル又はエチルであり、nは1であり、かつLはメトキシ、エトキシ、プロポキシ、およびブトキシからなる群から選ばれる。

40

## 【 0 0 3 8 】

別の態様では、前記少なくとも一種の前駆体は構造が式 I に対応し、式中MはZrであり、Rはメチル、エチル又はプロピルであり、nは0、1又は2であり、かつLはメトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ジメチルアミノ、エチルメチルアミノ、およびジエチルアミノからなる群から選ばれる。

## 【 0 0 3 9 】

別の態様では、前記少なくとも一種の前駆体は構造が式 I に対応し、式中MはZrであり、Rはメチル又はエチルであり、nは1又は2であり、かつLはメトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ジメチルアミノ、エチルメチルアミノ、およびジエチルアミノからなる群から選ばれる。

50



## 【 0 0 4 0 】

別の態様では、前記少なくとも一種の前駆体は構造が式 I に対応し、式中 M は Z r であり、R はメチル又はエチルであり、n は 1 であり、かつ L はメトキシ、エトキシ、プロポキシ、およびブトキシからなる群から選ばれる。

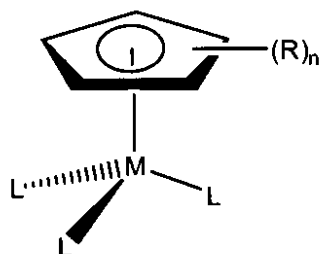
## 【 0 0 4 1 】

ある別の態様では、原子層成長による金属含有膜の形成方法が提供される。前記方法は少なくとも一種の前駆体を基板に供給することを含んでなり、前記少なくとも一種の前駆体は構造が式 I I に対応する。

## 【 0 0 4 2 】

## 【 化 1 0 】

10



(式 I I)

## 【 0 0 4 3 】

20

式中、M は H f または Z r であり、R は  $C_1 - C_6$  アルキルであり、n は 0、1、2、3、4 または 5 であり、かつ L は  $C_1 - C_6$  アルコキシである。

一態様では、前記少なくとも一種の前駆体は構造が式 I I に対応し、式中 M は H f であり、R はメチル、エチル又はプロピルであり、n は 0、1 又は 2 であり、かつ L はメトキシ、エトキシ、プロポキシ、およびブトキシからなる群から選ばれる。

## 【 0 0 4 4 】

一態様では、前記少なくとも一種の前駆体は構造が式 I I に対応し、式中 M は H f であり、R はメチル又はエチルであり、n は 1 又は 2 であり、かつ L はメトキシ、エトキシ、プロポキシ、およびブトキシからなる群から選ばれる。

## 【 0 0 4 5 】

30

一態様では、前記少なくとも一種の前駆体は構造が式 I I に対応し、式中 M は H f であり、R はメチル又はエチルであり、n は 1 であり、かつ L はメトキシ、エトキシ、プロポキシ、およびブトキシからなる群から選ばれる。

## 【 0 0 4 6 】

一態様では、前記少なくとも一種の前駆体は構造が式 I I に対応し、式中 M は Z r であり、R はメチル、エチル又はプロピルであり、n は 0、1 又は 2 であり、かつ L はメトキシ、エトキシ、プロポキシ、およびブトキシからなる群から選ばれる。

## 【 0 0 4 7 】

一態様では、前記少なくとも一種の前駆体は構造が式 I I に対応し、式中 M は Z r であり、R はメチル又はエチルであり、n は 1 又は 2 であり、かつ L はメトキシ、エトキシ、プロポキシ、およびブトキシからなる群から選ばれる。

40

## 【 0 0 4 8 】

一態様では、前記少なくとも一種の前駆体は構造が式 I I に対応し、式中 M は Z r であり、R はメチル又はエチルであり、n は 1 であり、かつ L はメトキシ、エトキシ、プロポキシ、およびブトキシからなる群から選ばれる。

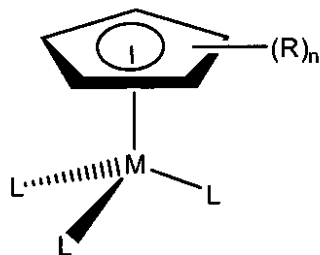
## 【 0 0 4 9 】

別の態様では、原子層成長による金属含有膜の形成方法が提供される。前記方法は少なくとも一種の前駆体を基板に供給することを含んでなり、前記少なくとも一種の前駆体は構造が式 I I I に対応する。

## 【 0 0 5 0 】

50

## 【化 1 1】



(式 I I I)

10

## 【0051】

式中、 $M$ は $Hf$ または $Zr$ であり、 $R$ は $C_1 - C_6$ アルキルであり、 $n$ は0、1、2、3、4または5であり、 $L$ はアミノであり、そして前記アミノはそれぞれ独立して $C_1 - C_6$ アルキルによって1又は2置換されていてもよい。

## 【0052】

一態様では、前記少なくとも一種の前駆体は構造が式 I I I に対応し、式中 $M$ は $Hf$ または $Zr$ であり、 $R$ は $C_1 - C_6$ アルキルであり、 $n$ は0、1又は2であり、 $L$ はアミノであり、かつ前記アミノはそれぞれ独立して $C_1 - C_6$ アルキルによって1又は2置換されていてもよい。

20

## 【0053】

別の態様では、前記少なくとも一種の前駆体は構造が式 I I I に対応し、式中 $M$ は $Hf$ または $Zr$ であり、 $R$ は $C_1 - C_6$ アルキルであり、 $n$ は3、4又は5であり、 $L$ はアミノであり、かつ前記アミノはそれぞれ独立して $C_1 - C_6$ アルキルによって1又は2置換されていてもよい。

## 【0054】

一態様では、前記少なくとも一種の前駆体は構造が式 I、I I 又は I I I に対応し、ブチルは $n$ -ブチル、 $sec$ -ブチル、 $iso$ -ブチルおよび $tert$ -ブチルからなる群から選ばれる。特定の一態様では、ブチルは $tert$ -ブチルである。

## 【0055】

一態様では、前記少なくとも一種の前駆体は構造が式 I、I I 又は I I I に対応し、プロピルは $n$ -プロピルおよび $iso$ -プロピルからなる群から選ばれる。特定の一態様ではプロピルは $iso$ -プロピルである。

30

## 【0056】

本発明の一態様では、構造が式 I、I I 又は I I I に対応する前記少なくとも一種の前駆体は、

- (メチルシクロペンタジエニル) $Hf(NMe_2)_3$ 、
- (エチルシクロペンタジエニル) $Hf(NMe_2)_3$ 、
- (プロピルシクロペンタジエニル) $Hf(NMe_2)_3$ 、
- (メチルシクロペンタジエニル) $Hf(NEt_2)_3$ 、
- (エチルシクロペンタジエニル) $Hf(NEt_2)_3$ 、
- (プロピルシクロペンタジエニル) $Hf(NEt_2)_3$ 、
- (メチルシクロペンタジエニル) $Hf(NMeEt)_3$ 、
- (エチルシクロペンタジエニル) $Hf(NMeEt)_3$ 、
- (プロピルシクロペンタジエニル) $Hf(NMeEt)_3$ 、
- (メチルシクロペンタジエニル) $Hf(OMe)_3$ 、
- (エチルシクロペンタジエニル) $Hf(OMe)_3$ 、
- (プロピルシクロペンタジエニル) $Hf(OMe)_3$ 、
- (メチルシクロペンタジエニル) $Hf(OEt)_3$ 、
- (エチルシクロペンタジエニル) $Hf(OEt)_3$ 、
- (プロピルシクロペンタジエニル) $Hf(OEt)_3$ 、

40

50

(メチルシクロペンタジエニル) Hf (OiPr)<sub>3</sub>、  
 (エチルシクロペンタジエニル) Hf (OiPr)<sub>3</sub>、  
 (プロピルシクロペンタジエニル) Hf (OiPr)<sub>3</sub>、  
 (メチルシクロペンタジエニル) Hf (OtBu)<sub>3</sub>、  
 (エチルシクロペンタジエニル) Hf (OtBu)<sub>3</sub>、  
 (プロピルシクロペンタジエニル) Hf (OtBu)<sub>3</sub>、  
 (メチルシクロペンタジエニル) Zr (NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>、  
 (エチルシクロペンタジエニル) Zr (NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>、  
 (プロピルシクロペンタジエニル) Zr (NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>、  
 (メチルシクロペンタジエニル) Zr (NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>、  
 (エチルシクロペンタジエニル) Zr (NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>、  
 (プロピルシクロペンタジエニル) Zr (NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>、  
 (メチルシクロペンタジエニル) Zr (NMeEt)<sub>3</sub>、  
 (エチルシクロペンタジエニル) Zr (NMeEt)<sub>3</sub>、  
 (プロピルシクロペンタジエニル) Zr (NMeEt)<sub>3</sub>、  
 (メチルシクロペンタジエニル) Zr (OMe)<sub>3</sub>、  
 (エチルシクロペンタジエニル) Zr (OMe)<sub>3</sub>、  
 (プロピルシクロペンタジエニル) Zr (OMe)<sub>3</sub>、  
 (メチルシクロペンタジエニル) Zr (OEt)<sub>3</sub>、  
 (エチルシクロペンタジエニル) Zr (OEt)<sub>3</sub>、  
 (プロピルシクロペンタジエニル) Zr (OEt)<sub>3</sub>、  
 (メチルシクロペンタジエニル) Zr (OiPr)<sub>3</sub>、  
 (エチルシクロペンタジエニル) Zr (OiPr)<sub>3</sub>、  
 (プロピルシクロペンタジエニル) Zr (OiPr)<sub>3</sub>、  
 (メチルシクロペンタジエニル) Zr (OtBu)<sub>3</sub>、  
 (エチルシクロペンタジエニル) Zr (OtBu)<sub>3</sub>、  
 および (プロピルシクロペンタジエニル) Zr (OtBu)<sub>3</sub> からなる群から選ばれる。

10

20

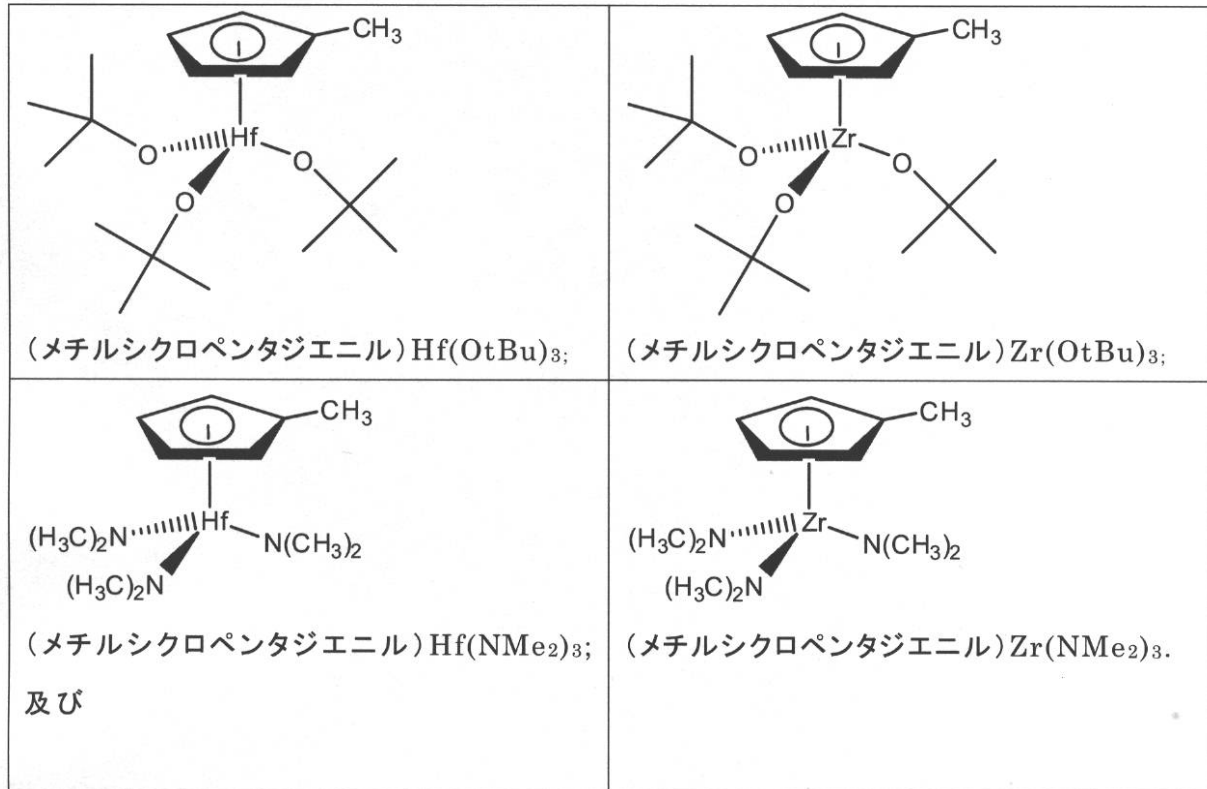
## 【0057】

特定の一態様では、構造が式 I、II 又は III に対応する前記少なくとも一種の前駆体は、

30

## 【0058】

## 【化 1 2】



10

20

## 【0059】

からなる群から選ばれる。

## C. 金属含有膜のタイプ

本発明の方法は、式Ⅰ～Ⅲに従う少なくとも一種の有機金属前駆体を用いて種々の金属含有膜を形成するのに使用することができる。一態様では、ハフニウム、酸化ハフニウム、窒化ハフニウム、ジルコニウム、酸化ジルコニウム、窒化ジルコニウム、又はこれらを組み合わせた膜がALDにより形成される。

30

## 【0060】

特定の態様では、酸化ハフニウムおよび/又は酸化ジルコニウムの膜を基板上で成長させる。成長のために、式Ⅰ～Ⅲに従う少なくとも一種の前駆体を、H<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub>および/又はオゾンのような適切な酸素源のパルスと交互にパルスで基板に供給することができる。

## 【0061】

別の態様では、式Ⅰ～Ⅲに従う少なくとも一種の前駆体を成長のために単独で又は共反応物と組み合わせて提供することにより、金属含有膜を形成することができる。そのような共反応物には、水素、水素プラズマ、酸素、空気、水、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、アンモニア、ヒドラジン類、アリルヒドラジン類、ボラン類、シラン類、オゾン又はこれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

40

## 【0062】

別の態様では、ALDによる「混合」金属膜の形成方法が提供される。本明細書で使用する「混合」金属膜という用語は少なくとも二つの異なる金属が膜を構成することを指す。

## 【0063】

一態様では、混合金属膜は、式Ⅰ～Ⅲに従う少なくとも二種の前駆体を成長のために提供することによりALDで形成される。そのような膜の非限定的な例としては酸化ハフニウムジルコニウムの膜および窒化ハフニウムジルコニウムの膜が挙げられる。

## 【0064】

50

別の態様では、混合金属膜は式Ⅰ～Ⅲに従う少なくとも一種の前駆体と少なくとも一種の共前駆体を成長のために提供することによりALDで形成し、この共前駆体は式Ⅰ～Ⅲの範囲外のものである。例えば、式Ⅰ～Ⅲに従う少なくとも一種のハフニウム又はジルコニウム前駆体と、鉛、チタン、ストロンチウムおよび/又はバリウム前駆体のような少なくとも一種の適切な共前駆体とが成長のため基板に供給され混合金属膜を形成してもよい。例えば、特定の態様では、式Ⅰ～Ⅲに従う少なくとも一種の前駆体と少なくとも一種の共前駆体を用いて、ランタン酸ハフニウム(hafnium lanthanate)、チタン酸ハフニウム(hafnium titanate)、ジルコン酸ランタン(lanthanum zirconate)、および/又はチタン酸ジルコニウム(zirconium titanate)の膜を作製することができる。

10

#### 【0065】

特定の態様では、形成する混合金属膜はハフニウム、ジルコニウム、チタン、ランタンおよびその他のランタニド系金属の酸化物および窒化物からなる群から選ばれる。別の特定の態様では、式Ⅰ～Ⅲに従う少なくとも一種の前駆体を強誘電体のジルコン酸チタン酸鉛(PZT)膜を形成するのに使うことができる。

#### 【0066】

特定の態様では、式Ⅰ～Ⅲに従う少なくとも一種の前駆体は酸化ハフニウムランタン、酸化ハフニウムチタン、酸化ランタンジルコニウム、酸化ジルコニウムチタン、および酸化ハフニウムセリウムのような金属酸化物膜をドーピングするのに使うことができるが、これらに限定されるものではない。ここで、式Ⅰ～Ⅲに従う少なくとも一種の前駆体が金属酸化物膜をドーピングするのに使われる場合、ハフニウムおよび/又はジルコニウムは膜を形成する格子中に置換型または侵入型(interstitial)で存在する。

20

#### 【0067】

##### D. 誘電率

本発明の方法によって作製された薄膜は10から250、好ましくは少なくとも25から40、より好ましくは少なくとも40から100の誘電率を有することができる。さらに、100を超える超高誘電率が考えられる。膜の誘電率は成長に使用される金属、作製される膜の厚さ、成長に使用されるパラメータおよび基板、ならびにその後の加工など多くの要素に依存することは当業者にはわかっていることである。

#### 【0068】

特定の態様では、式Ⅰ～Ⅲに従う少なくとも一種の前駆体を使用して100を超える超高誘電率(高)を有するチタン酸金属膜を作製することができる。

30

##### E. 基板

本発明の方法には種々の基板を使用することができる。例えば、式Ⅰ～Ⅲに従う前駆体をシリコン、酸化シリコン、窒化シリコン、タンタル、窒化タンタル、または銅のような基板上へ成長のため供給してもよいが、基板はこれらに限定されるものではない。

#### 【0069】

##### F. ALDのタイプ

本発明のALDの方法は種々のタイプのALD工程を包含する。例えば、一態様では従来型のALDを用いて本発明の金属含有膜を形成する。従来型および/又はパルス注入ALD工程については、例えば、George S. M.等のJ. Phys. Chem. 1996. 100:13121-13131を参照されたい。

40

#### 【0070】

別の態様では、液体注入ALDを用いて金属含有膜を作製するが、ここでは、液体前駆体は、気泡管による蒸気の引き抜き(従来型)とは対照的に、直接的な液体注入によって反応チャンバーに供給される。液体注入ALD工程については、例えば、Potter R. J.等のChem. Vap. Deposition. 2005. 11(3):159を参照されたい。

#### 【0071】

特定の態様では、構造が式Ⅰに対応する少なくとも一種の前駆体を使用して液体注入ALDにより金属含有膜を形成する。

50

特定の態様では、構造が式 I I に対応する少なくとも一種の前駆体を使用して液体注入 A L D により金属含有膜を形成する。

【 0 0 7 2 】

特定の態様では、構造が式 I I I に対応する少なくとも一種の前駆体を使用して液体注入 A L D により金属含有膜を形成する。

液体注入 A L D 成長条件の例としては、限定的ではないが、下記が挙げられる。

- ( 1 ) 基板温度 : S i ( 1 0 0 ) 上で 1 6 0 ~ 3 0 0
- ( 2 ) 蒸着温度 : 約 1 7 5
- ( 3 ) 反応炉圧力 : 約 5 ミリバール
- ( 4 ) 溶媒 : トルエンまたは上述の任意の溶媒
- ( 5 ) 溶液濃度 : 約 0 . 0 5 M
- ( 6 ) 注入速度 : 約 2 . 5  $\mu$  l / パルス ( 4 パルス / サイクル )
- ( 7 ) 不活性ガス流速 : 約 2 0 0  $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$
- ( 8 ) パルス順序 ( 秒 ) ( 前駆体 / パージ /  $\text{H}_2\text{O}$  / パージ ) : チャンバーの大きさによって変わる
- ( 9 ) サイクル数 : 所望の膜厚によって変わる

10

一態様では、構造が式 I ~ I I I に対応する少なくとも一種の前駆体を使用して液体注入 A L D により金属含有膜を作製するが、ここでは、構造が式 I ~ I I I に対応する少なくとも一種の前記前駆体は基板への提供の前に溶媒に溶解される。該前駆体は適切な炭化水素系溶媒またはアミン系溶媒に溶解することができる。適切な炭化水素系溶媒には、ヘキサン、ヘプタンおよびノナンのような脂肪族炭化水素、トルエンおよびキシレンのような芳香族炭化水素、ジグリム、トリグリム、テトラグリムのような脂肪族エーテルおよび環状エーテルが挙げられるが、これらに限定されるものではない。アミン系溶媒の例としてはオクチルアミンおよび N , N - ジメチルドデシルアミンが挙げられるが、これらに限定されるものではない。例えば、前駆体はトルエンに溶解して 0 . 0 5 から 1 M 溶液を調製することができる。

20

【 0 0 7 3 】

別の態様では、構造が式 I ~ I I I に対応する少なくとも一種の前駆体は「そのままの状態」( キャリアガスによって希釈されずに ) 基板に供給することができる。

別の態様では、光 A L D が金属含有膜を形成するのに使用される。光 A L D 工程については、例えば米国特許第 4,581,249 号を参照されたい。

30

【 0 0 7 4 】

特定の態様では、構造が式 I に対応する少なくとも一種の前駆体が光 A L D により金属含有膜を形成するのに使用される。

特定の態様では、構造が式 I I に対応する少なくとも一種の前駆体が光 A L D により金属含有膜を形成するのに使用される。

【 0 0 7 5 】

特定の態様では、構造が式 I I I に対応する少なくとも一種の前駆体が光 A L D により金属含有膜を形成するのに使用される。

別の態様では、液体注入と光 A L D の両方を使って、構造が式 I ~ I I I に対応する少なくとも一種の前駆体を使用して金属含有膜を形成することができる。

40

【 0 0 7 6 】

したがって、これらの方法で利用される、構造が式 I ~ I I I に対応する有機金属前駆体は液体、固体又は気体状でよい。具体的には前記前駆体は、雰囲気温度において液体で高い蒸気圧を有して処理チャンバーへ蒸気を着実に移送する。

【 0 0 7 7 】

A L D は実質的に化学反応性に依存し、熱分解に依存しない。したがって前駆体に適する望ましい特性に基本的な差がある。前駆体は使用温度において熱的に安定でなければならない、基板上に成長するために十分な揮発性がなければならない。さらに、金属酸化物又は金属窒化物の膜が成長するとき、金属前駆体および酸化物源又は窒化物源との間に速く

50

て完全な化学反応が必要である。しかしながら、反応は基板表面でのみ起きるようにして、下にある構造を損傷しないようにすべきであり、炭素および水素のような副生成物は表面から容易に除かれなければならない。

#### 【0078】

金属中心に付く Cp 環および 3 個の同じ配位子の置換の変化が ALD 工程には有用で改善された特性を示すことが見出された。例えば、式 I ~ III の前駆体は ALD による金属酸化物膜成長の能力が高く、単純な金属アミド類の場合に近い成長速度で熱安定性が高いために、より高温で操作ができ生成物の品質向上をもたらす。

#### 【0079】

特定の態様では、本発明の方法はシリコンチップのような基板上におけるダイナミック・ランダム・アクセス・メモリー (DRAM) および相補型金属酸化物半導体 (CMOS) のようなメモリーおよび論理用途に有用である。

#### 【実施例】

#### 【0080】

##### 実施例

下記の実施例は単なる例証であって、本開示を何ら限定するものではない。すべての操作はグローブボックスおよびシュレンク・ライン技術を使用した不活性雰囲気中で行なった。NMR 分析は Bruker 250MHz 装置を用いて行なった。

#### 【0081】

##### 実施例 1 - (MeCp)Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> の合成

##### ヘキサン

$$\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4 + \text{MeCpH} \rightarrow (\text{MeCp})\text{Zr}(\text{NMe}_2)_3$$
  
シュレンクフラスコに Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (26.7 g、0.1 モル) および無水ヘキサン (50 ml) を入れた。その後、新しく熱分解した MeCpH (7.9 g、0.1 モル) を室温で攪拌中の溶液に 10 分間かけて加えた。凝縮器を取り付け、混合物を 2 時間還流した後、減圧して溶媒を除去した。粗製物質を 90、0.001 トールで蒸留して純粋な (MeCp)Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> を淡黄色油として約 90% の収率で得た。

NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 5.95 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 5.85 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 2.9 (s, 18H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.05 (s, 3H, CH<sub>3</sub>Cp)

C, H, N:	C	H	N
期待値	47.59	8.26	13.88
実際の値	45.0	7.76	12.9

##### 実施例 2 - (MeCp)Zr(OtBu)<sub>3</sub> の合成

##### ヘキサン

$$(\text{MeCp})\text{Zr}(\text{NMe}_2)_3 + 3 \text{tBuOH} \rightarrow (\text{MeCp})\text{Zr}(\text{OtBu})_3$$

シュレンクフラスコに (MeCp)Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (30.3 g、0.1 モル) および無水ヘキサン (50 ml) を入れた。第二のシュレンクフラスコに tBuOH (22.2 g、0.3 モル) を入れ、無水ヘキサン (20 ml) に溶解した。その後、前記無水溶液を室温で攪拌中のジルコニウム溶液に 30 分間かけて加え、混合物を 4 時間攪拌した。その後、減圧して溶媒を除去した。粗製物質を 70、0.001 トールで蒸留して純粋な (MeCp)Zr(OtBu)<sub>3</sub> を淡黄色油として約 90% の収率で得た。

NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 6.2 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 6.1 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 2.2 (s, 3H, CH<sub>3</sub>Cp), 1.2 (s, 27H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

C, H, N:	C	H	N
期待値	55.43	8.72	0
実際の値	54.85	8.75	0

##### 実施例 3 - (MeCp)Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> の合成

##### ヘキサン

$$\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4 + \text{MeCpH} \rightarrow (\text{MeCp})\text{Hf}(\text{NMe}_2)_3$$

10

20

30

40

50

シュレンクフラスコに  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$  (35.5 g、0.1 モル) および無水ヘキサン (50 ml) を入れた。その後、新しく熱分解した  $\text{MeCpH}$  (7.9 g、0.1 モル) を室温で攪拌中の溶液に 10 分間かけて加えた。凝縮器を取り付け、混合物を 2 時間還流した後、減圧して溶媒を除去した。粗製物質を 90、0.001 トールで蒸留して純粋な  $(\text{MeCp})\text{Hf}(\text{NMe}_2)_3$  を淡黄色油として約 90% の収率で得た。

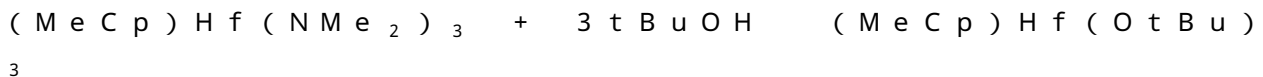
$\text{NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$ : 5.95 (m, 2 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 5.8 (m, 2 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 2.95 (s, 18 H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.1 (s, 3 H,  $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cp}$ )

C, H, N:	C	H	N
期待値	36.93	6.41	10.77
実際の値	36.8	6.46	10.45

10

#### 実施例 4 - $(\text{MeCp})\text{Hf}(\text{OtBu})_3$ の合成

##### ヘキサン



シュレンクフラスコに  $(\text{MeCp})\text{Hf}(\text{NMe}_2)_3$  (39.0 g、0.1 モル) および無水ヘキサン (50 ml) を入れた。第二のシュレンクフラスコに  $\text{tBuOH}$  (22.2 g、0.3 モル) を入れ、無水ヘキサン (20 ml) に溶解した。その後、前記無水溶液を室温で攪拌中のハフニウム溶液に 30 分間かけて加え、混合物を 4 時間攪拌した。その後、減圧して溶媒を除去した。粗製物質を 70、0.001 トールで蒸留して純粋な  $(\text{MeCp})\text{Hf}(\text{OtBu})_3$  を淡黄色油として約 90% の収率で得た。

20

$\text{NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$ : 6.2 (m, 2 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 6.05 (m, 2 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 2.2 (s, 3 H,  $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cp}$ ), 1.2 (s, 27 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )

C, H, N:	C	H	N
期待値	45.29	7.13	0
実際の値	46.85	7.39	0.3

#### 実施例 5 - $(\text{MeCp})\text{Zr}(\text{OtBu})_3$ の ALD

酸化ジルコニウム薄膜を特注品の ALD 反応炉中で成長する。 $(\text{MeCp})\text{Zr}(\text{OtBu})_3$  およびオゾンを通気体として使用する。酸化ジルコニウム薄膜をシリコンウエハー基板上に成長する。成長の前にウエハー基板を四角 (1 インチ × 1/2 インチ) に切り、1% HF で研磨する。

30

##### 【0082】

成長温度は 200 から 350 である。成長圧力は 0.5 トールから 1.5 トールである。反応炉は 30 sccm の乾燥窒素で連続的にパージされる。反応炉のすべてのコンピュータ制御弁はCajon製の空気作動ALD VCR弁である。

##### 【0083】

オゾンは過剰にパージされる。ジルコニウムはステンレス鋼製アンブルに保存する。ALD 弁をアンブルに直接付ける。この ALD 弁の出口は窒素注入に使用する別の ALD 弁と T 字型に分岐する。T 字型出口の脚部は 500 cm<sup>3</sup> ステンレス鋼製容器に接続する。容器の出口には注入弁と呼ばれる第三の ALD 弁が取り付けられ、その出口は反応炉に直結している。窒素注入はジルコニウム注入弁後方の全圧を高めるために使用し、圧力が反応炉の成長圧よりも高くなるようにする。窒素の注入は 30 ミクロン・ピンホール VCR ガスケットを使用して行われる。すべての弁とアンブルをオープンのような筐体に入れ、アンブル、弁および管を 50 から 250 に均一に加熱する。

40

##### 【0084】

ALD 成長操作中、弁は次のような方法で順序づける。ジルコニウム前駆体を活性化し、シリコン表面に導入する。その後、窒素パージを行い、表面に付着しない過剰な反応分子を排出する。オゾンを共反応物として次に導入し、その後、追加の窒素パージを行う。その後、オゾンを注入して ALD サイクルをもう一度開始する。

##### 【0085】

サイクル総数は典型的には 300 である。結果は、成長速度が、ジルコニウムの蒸発圧

50



によって変化する、換言するとジルコニウムの蒸発温度によって変化するジルコニウム用量とは無関係であることを示す。このことは膜の成長はALDの特徴であるように自己律速で進行することを証明する。

【0086】

実施例6 - (MeCp)Hf(OtBu)<sub>3</sub>のALD

酸化ハフニウム薄膜を特注品のALD反応炉中で成長する。(MeCp)Hf(OtBu)<sub>3</sub>およびオゾンが前駆体として使用される。酸化ハフニウム膜をシリコンウエハー基板上に成長する。成長の前にウエハー基板を四角(1インチ×1/2インチ)に切り、1%HFで研磨する。

【0087】

成長温度は200 から350 である。成長圧力は0.5トールから1.5トールである。反応炉は30 s c c mの乾燥窒素で連続的にバージされる。反応炉のすべてのコンピュータ制御弁はCajon製の空気作動ALD VCR弁である。

【0088】

オゾンは過剰にバージされる。ハフニウムはステンレス鋼製アンプルに保存する。ALD弁をアンプルに直接付ける。このALD弁の出口は窒素注入に使用する別のALD弁とT字型に分岐する。T字型出口の脚部は500 c m<sup>3</sup> ステンレス鋼製容器に接続する。容器の出口には注入弁と呼ばれる第三のALD弁が取り付けられ、その出口は反応炉に直結している。窒素注入はハフニウム注入弁後方の全圧を高めるために使用し、圧力が反応炉の成長圧よりも高くなるようにする。窒素の注入は30ミクロン・ピンホールVCRガスケットを使用して行われる。すべての弁とアンプルをオープンのような筐体に入れ、アンプル、弁および管を50 から250 に均一に加熱する。

【0089】

ALD成長操作中、弁は次のような方法で順序づける。ハフニウム前駆体を活性化したシリコン表面に導入する。その後窒素バージを行い、表面に付着しない過剰な反応分子を排出する。オゾンを共反応物として次に導入し、その後、追加の窒素バージを行う。その後、オゾンを注入してALDサイクルをもう一度開始する。

【0090】

サイクル総数は典型的には300である。結果は、成長速度が、ハフニウムの蒸発圧によって変化する、換言するとハフニウムの蒸発温度によって変化するハフニウム用量とは無関係であることを示す。このことは膜の成長はALDの特徴であるように自己律速で進行することを証明する。

【0091】

本明細書に引用のすべての特許および刊行物はそのまま参照により本明細書に組み込まれる。

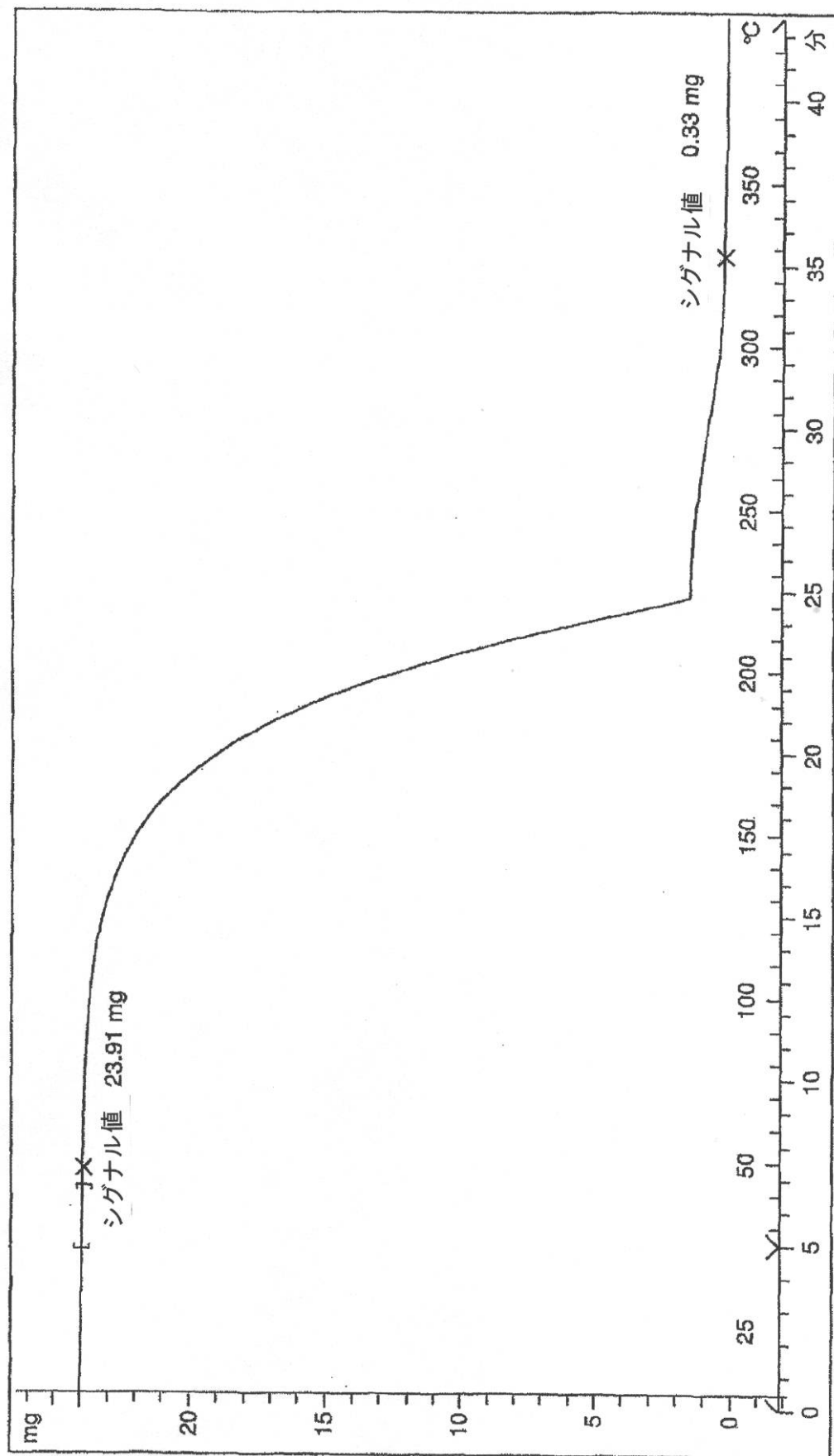
用語「含んでなる」は排他的ではなく、包含的に解釈する。

10

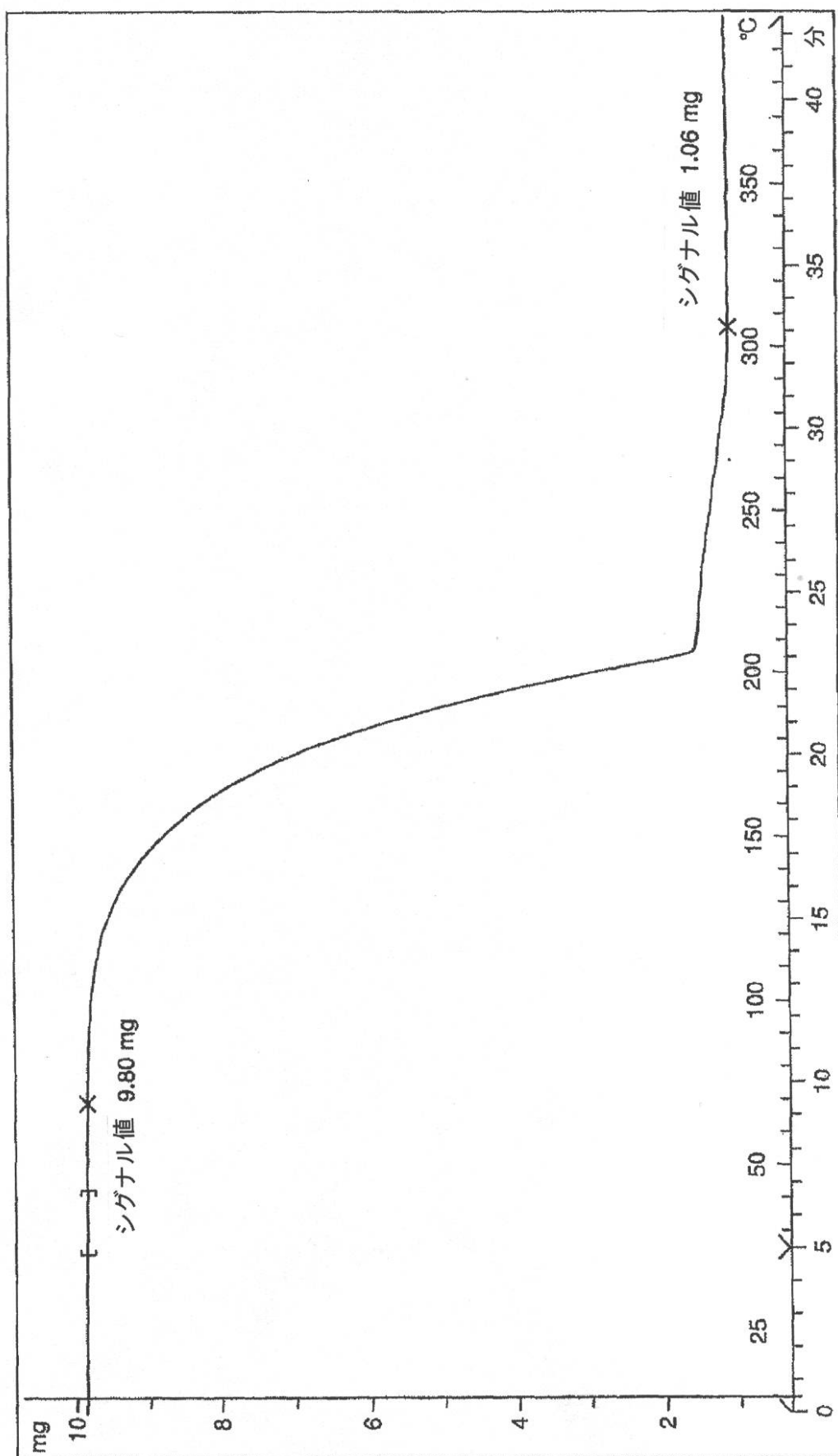
20

30

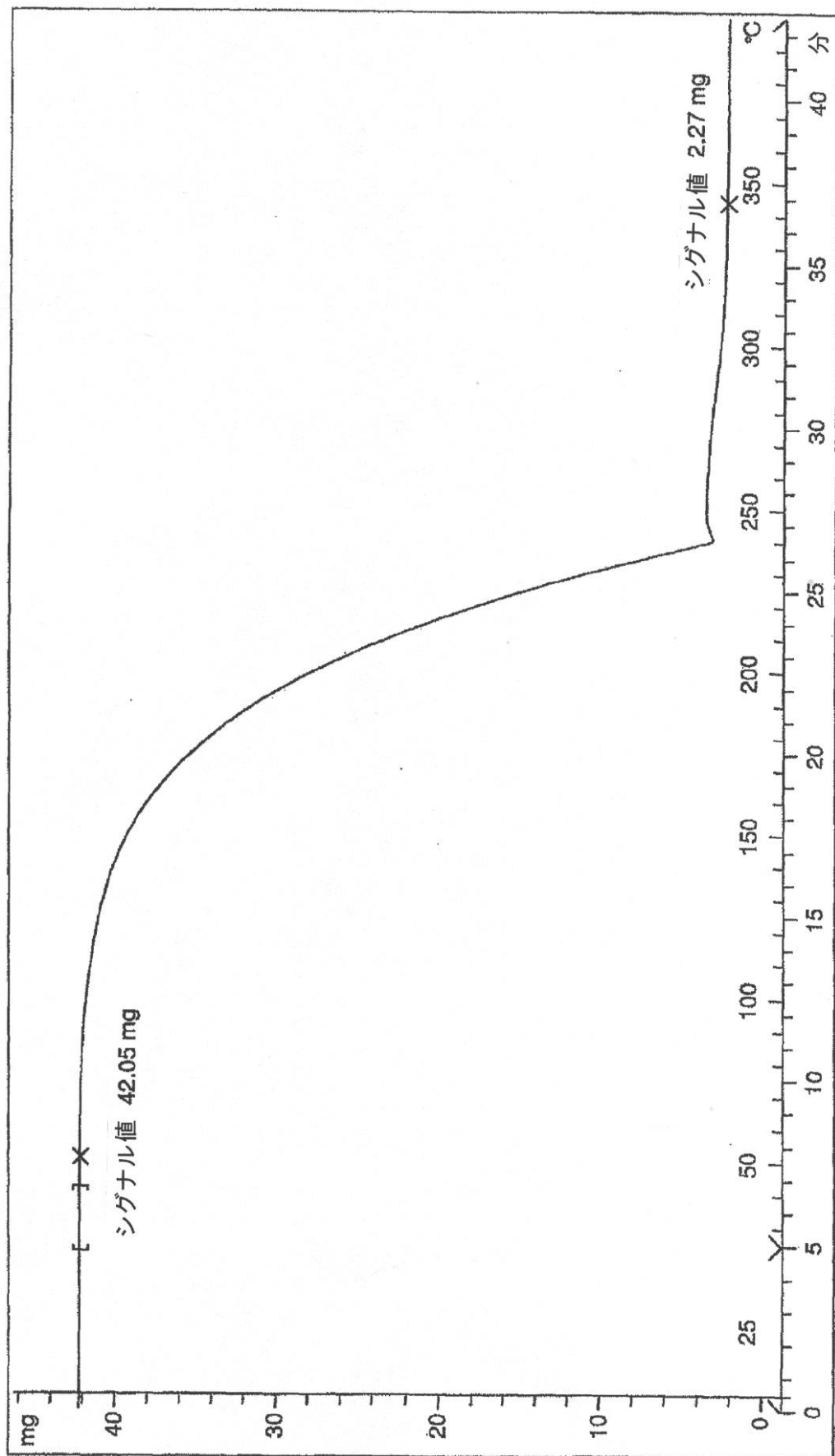
【図 1】



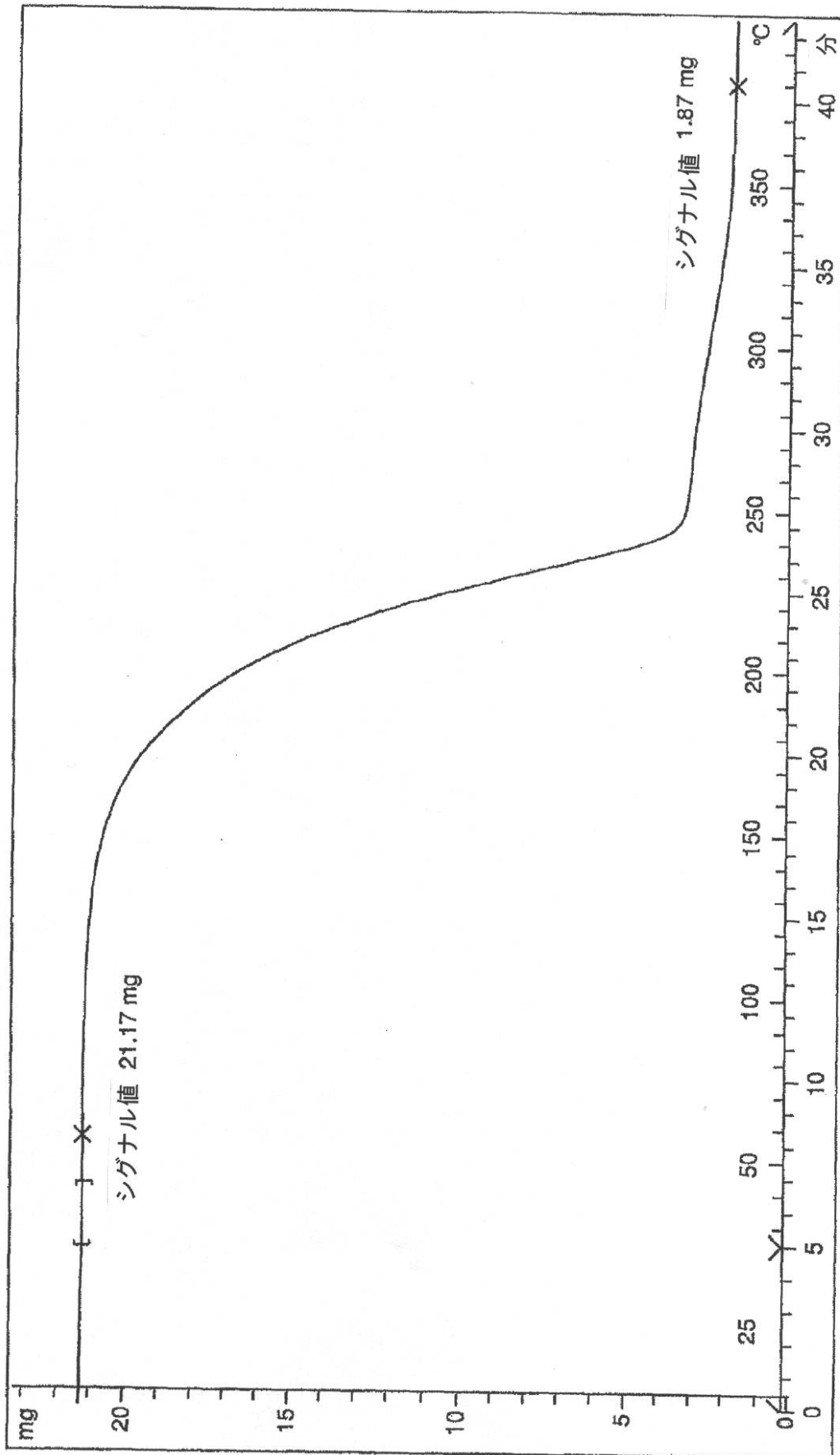
【図 2】



【図 3】



【 図 4 】



【 手続補正書 】

【 提出日 】 平成22年5月17日 (2010.5.17)

## 【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

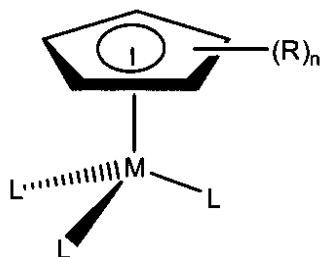
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

原子層成長による金属含有膜の形成方法であって、該方法は少なくとも一種の前駆体を基板に供給することを含んでなり、該少なくとも一種の前駆体は構造が式 I I :

【化 1】



(式 I I)

(式中、MはHfまたはZrであり、RはC<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>アルキルであり、nは0、1、2、3、4または5であり、LはC<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>アルコキシである)に対応する、方法。

【請求項 2】

前記式中、MはHfであり、Rはメチル、エチル又はプロピルであり、nは0、1又は2であり、Lはメトキシ、エトキシ、プロポキシ、およびブトキシからなる群から選ばれる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記式中、MはHfであり、Rはメチル又はエチルであり、nは1又は2であり、Lはメトキシ、エトキシ、プロポキシ、およびブトキシからなる群から選ばれる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記式中、MはHfであり、Rはメチル又はエチルであり、nは1であり、Lはメトキシ、エトキシ、プロポキシ、およびブトキシからなる群から選ばれる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記式中、MはZrであり、Rはメチル、エチル又はプロピルであり、nは0、1又は2であり、Lはメトキシ、エトキシ、プロポキシ、およびブトキシからなる群から選ばれる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記式中、MはZrであり、Rはメチル又はエチルであり、nは1又は2であり、Lはメトキシ、エトキシ、プロポキシ、およびブトキシからなる群から選ばれる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記式中、MはZrであり、Rはメチル又はエチルであり、nは1であり、Lはメトキシ、エトキシ、プロポキシ、およびブトキシからなる群から選ばれる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

構造が前記式 I I に対応する少なくとも一種の前駆体が、

(メチルシクロペンタジエニル)Hf(OMe)<sub>3</sub>、

(エチルシクロペンタジエニル)Hf(OMe)<sub>3</sub>、

(プロピルシクロペンタジエニル)Hf(OMe)<sub>3</sub>、

(メチルシクロペンタジエニル) H f ( O E t ) <sub>3</sub> 、  
 (エチルシクロペンタジエニル) H f ( O E t ) <sub>3</sub> 、  
 (プロピルシクロペンタジエニル) H f ( O E t ) <sub>3</sub> 、  
 (メチルシクロペンタジエニル) H f ( O i P r ) <sub>3</sub> 、  
 (エチルシクロペンタジエニル) H f ( O i P r ) <sub>3</sub> 、  
 (プロピルシクロペンタジエニル) H f ( O i P r ) <sub>3</sub> 、  
 (メチルシクロペンタジエニル) H f ( O t B u ) <sub>3</sub> 、  
 (エチルシクロペンタジエニル) H f ( O t B u ) <sub>3</sub> 、  
 (プロピルシクロペンタジエニル) H f ( O t B u ) <sub>3</sub> 、  
 (メチルシクロペンタジエニル) Z r ( O M e ) <sub>3</sub> 、  
 (エチルシクロペンタジエニル) Z r ( O M e ) <sub>3</sub> 、  
 (プロピルシクロペンタジエニル) Z r ( O M e ) <sub>3</sub> 、  
 (メチルシクロペンタジエニル) Z r ( O E t ) <sub>3</sub> 、  
 (エチルシクロペンタジエニル) Z r ( O E t ) <sub>3</sub> 、  
 (プロピルシクロペンタジエニル) Z r ( O E t ) <sub>3</sub> 、  
 (メチルシクロペンタジエニル) Z r ( O i P r ) <sub>3</sub> 、  
 (エチルシクロペンタジエニル) Z r ( O i P r ) <sub>3</sub> 、  
 (プロピルシクロペンタジエニル) Z r ( O i P r ) <sub>3</sub> 、  
 (メチルシクロペンタジエニル) Z r ( O t B u ) <sub>3</sub> 、  
 (エチルシクロペンタジエニル) Z r ( O t B u ) <sub>3</sub> 、および  
 (プロピルシクロペンタジエニル) Z r ( O t B u ) <sub>3</sub>

からなる群から選ばれる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

構造が前記式 I I に対応する少なくとも一種の前駆体が、(メチルシクロペンタジエニル) H f ( O t B u ) <sub>3</sub> および(メチルシクロペンタジエニル) Z r ( O t B u ) <sub>3</sub> からなる群から選ばれる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

前記原子層成長が光原子層成長を含んでなる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

前記原子層成長が液体注入原子層成長を含んでなる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

前記前駆体を、酸素源のパルスと交互にパルスで基板上に成長させる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

前記酸素源が H<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub> 又はオゾンから選ばれる、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

水素、水素プラズマ、酸素、空気、水、アンモニア、ヒドラジン類、アリルヒドラジン類、ボラン類、シラン類、オゾン、及びこれらの組み合わせからなる群から選ばれる少なくとも一種の適切な共反応物を成長させることをさらに含んでなる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 15】

構造が前記式 I I に対応する少なくとも二種の前駆体を基板に供給して原子層成長で金属含有膜を形成する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 16】

前記基板に少なくとも一種の共前駆体を供給して原子層成長で混合金属膜を形成することをさらに含んでなる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 17】

形成される混合金属膜がハフニウム、ジルコニウム、チタン、ランタンおよびその他のランタニド系金属の酸化物および窒化物、並びにジルコン酸チタン酸鉛からなる群から選ばれる、請求項 16 に記載の方法。

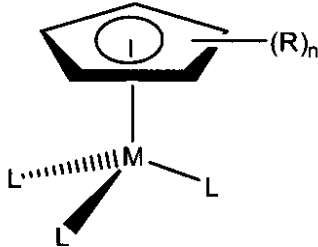
## 【請求項 18】

前記金属含有膜がメモリーおよび／又は論理用途に使用される、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 19】

液体注入原子層成長による金属含有膜の形成方法であって、該方法は少なくとも一種の前駆体を基板に供給することを含んでなり、該少なくとも一種の前駆体は構造が式 I I I :

## 【化 2】



(式 I I I)

(式中、MはHfまたはZrであり、RはC<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>アルキルであり、nは0、1、2、3、4または5であり、Lはアミノであり、該アミノは独立してC<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>アルキルによって1又は2置換されていてもよい)に対応する、方法。

## 【請求項 20】

前記式中、MはHfまたはZrであり、RはC<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>アルキルであり、nは0、1又は2であり、Lはアミノであり、該アミノは独立してC<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>アルキルによって1又は2置換されていてもよい、請求項 19 に記載の方法。

## 【請求項 21】

前記式中、MはHfまたはZrであり、RはC<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>アルキルであり、nは3、4又は5であり、Lはアミノであり、該アミノは独立してC<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>アルキルによって1又は2置換されていてもよい、請求項 19 に記載の方法。

## 【請求項 22】

構造が前記式 I I I に対応する少なくとも一種の前駆体が、(メチルシクロペンタジエニル)Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>および(メチルシクロペンタジエニル)Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>からなる群から選ばれる、請求項 19 に記載の方法。

## 【請求項 23】

構造が前記式 I I I に対応する少なくとも一種の前駆体が、基板に供給される前に溶媒に溶解される、請求項 19 に記載の方法。

## 【請求項 24】

構造が前記式 I I I に対応する少なくとも一種の前駆体は基板にそのままの状態で供給される、請求項 19 に記載の方法。

## 【請求項 25】

金属含有膜を形成するのに光ALDを利用することをさらに含んでなる、請求項 19 に記載の方法。



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2008/075831

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C23C16/455		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C23C C07F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2007/066546 A (TRI CHEMICAL LAB INC [JP]; TECHNO SEMICHEM CO LTD [KR]; HIRAKI TADAAKI) 14 June 2007 (2007-06-14) cited in the application	20-26
Y	embodiments 6-9 paragraphs [0023] - [0026], [0041] - [0044]	1-19
Y	WO 2006/131751 A (EPICHEM LTD [GB]; HEYS PETER [GB]; WILLIAMS PAUL [GB]; SONG FUQUAN [GB]) 14 December 2006 (2006-12-14) claims 12,13,17; figure 8	1-19
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
5 December 2008		14/01/2009
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5816 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Schuhmacher, Jörg

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2008/075831

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>"Book of Abstracts: E-MRS 2007 Fall Meeting" [Online] 31 August 2007 (2007-08-31), PIELASZEK RESEARCH, POLAND, XP002507005 ISBN: 83-89585-16-2 Retrieved from the Internet: URL: <a href="http://www.science24.com/events/1302/boa/boa.pdf">http://www.science24.com/events/1302/boa/boa.pdf</a> cited in the application page 87, right-hand column - page 88, left-hand column -----</p>	20,21

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/US2008/075831

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2007066546 A	14-06-2007	KR 20080077086 A	21-08-2008
WO 2006131751 A	14-12-2006	EP 1948841 A1	30-07-2008
		GB 2432363 A	23-05-2007
		KR 20080075177 A	14-08-2008
		US 2008282970 A1	20-11-2008

## 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, 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, 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, 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, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100096013

弁理士 富田 博行

(74)代理人 100133765

弁理士 中田 尚志

(72)発明者 ヘイズ, ピーター・ニコラス

イギリス国チェシャー シーダブリュー 2・6 キューイー, クルー, ウィスタストン, クルー・ロード 4 6 9

(72)発明者 キングスリー, アンドリュー

イギリス国チェシャー シーエイチ 2・2 エフエイ, ニュートン, チェスタートン・コート 4 4

(72)発明者 ソング, フクァン

イギリス国ウィラル シーエイチ 6 2・8 イーエックス, イーストハム, ダーリーデール・ドライブ 1 1

(72)発明者 ウィリアムズ, ポール

イギリス国マーシーサイド シーエイチ 6 2・2 エイワイ, ウィラル, ブロムボロー, ニュー・チェスター・ロード 5 5 0

(72)発明者 リース, トーマス

イギリス国ストック - オン - トレント エスティー 7・2 エイチディー, アルサガー, ロッジ・ロード 1 4

(72)発明者 ディヴィス, ハイウェル・オーウェン

イギリス国フリントシャー シーエイチ 7・1 ピーダブリュー, モールド, ブライン・コッチ・レーン, ハイフィールド・ヴィラズ 1 5

(72)発明者 オデドラ, ラジェシュ

イギリス国チェシャー ダブリューエイ 1 4・5 エヌユー, アルトリンチャム, マンチェスター・ロード 2 2 1

F ターム(参考) 4H049 VN06 VN07 VP01 VQ21 VQ39 VR21 VR43 VR53 VU25 VW02

4H050 AA03 AB90 WB11 WB13 WB21

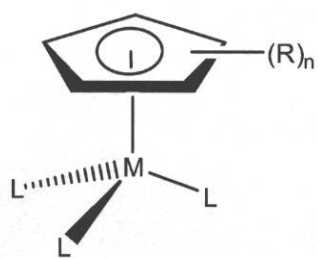
4K030 AA11 AA14 BA10 BA22 BA42 CA04 CA12 DA02 FA10 HA01

LA15

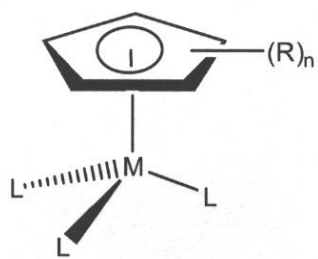
5F058 BA11 BA20 BC03 BD05 BF04 BF05 BF06 BF29 BF30 BF37

BJ02

【要約の続き】



(式 I I)



(式 I I I)