

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第4区分
 【発行日】令和2年10月8日(2020.10.8)

【公開番号】特開2020-133002(P2020-133002A)
 【公開日】令和2年8月31日(2020.8.31)
 【年通号数】公開・登録公報2020-035
 【出願番号】特願2020-23278(P2020-23278)
 【国際特許分類】

C 2 3 C 16/40 (2006.01)

H 0 1 L 21/316 (2006.01)

H 0 1 L 21/31 (2006.01)

【F I】

C 2 3 C 16/40

H 0 1 L 21/316 X

H 0 1 L 21/31 B

【手続補正書】

【提出日】令和2年7月6日(2020.7.6)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0054

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0054】

本開示のいくつかの実施形態では、ハフニウムシクロペンタジエニル配位子含有前駆体は、トリス(アルキルアミド)シクロペンタジエニルハフニウム、例えばトリス(ジメチルアミド)シクロペンタジエニルハフニウム($\text{HfCp}(\text{NMe}_2)_3$)、またはビス(メチルシクロペンタジエニル)メトキシメチルハフニウム($(\text{MeCp})_2\text{Hf}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)$)またはそれらの誘導体、例えば、それらの前駆体のシクロペンタジエニル配位子に結合したアルキルなどの1つ以上の炭化水素、またはアルキルアミド配位子の他のアルキル基があるものなどを含む群から選択され得る。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0069

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0069】

本開示のいくつかの実施形態では、例示的な循環堆積サブサイクル120を1回以上繰り返して、酸化ハフニウム膜を所望の厚さに堆積させることができる。本開示のいくつかの実施形態では、第1のサブサイクル120の単位堆積サイクルは、基材をハフニウム前駆体と接触させることと、反応チャンバーをパージすることと、基材を第1の酸化剤前駆体と接触させることと、再び反応チャンバーをパージすることと、を含み得る。本開示のいくつかの実施形態では、サブサイクル120の単位堆積サイクルは、2回を超えて、または4回を超えて、または6回を超えて、または8回を超えて、または10回を超えて、または15回を超えて、または20回を超えて実行され得る。いくつかの実施形態では、単位堆積サイクルを繰り返して、酸化ハフニウム膜を3ナノメートル未満、または2ナノメートル未満、または1ナノメートル未満、または5オングストローム未満、またはさらに2オングストローム未満の厚さまで堆積し得る。いくつかの実施形態では、酸化ハフニウム膜は、連続膜を含まないが、むしろ基材上に配置された酸化ハフニウムの複数の分離

領域を含むことができる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0086

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0086】

本開示のいくつかの実施形態では、例示的な循環堆積サブサイクル130を1回以上繰り返して、酸化ランタン膜を所望の厚さに堆積させることができる。本開示のいくつかの実施形態では、第2のサブサイクル130の単位堆積サイクルは、基材をランタン前駆体と接触させることと、反応チャンバーをパージすることと、基材を第2の酸化剤前駆体と接触させることと、再び反応チャンバーをパージすることと、を含み得る。本開示のいくつかの実施形態では、サブサイクル130の単位堆積サイクルは、2回を超えて、または4回を超えて、または6回を超えて、または8回を超えて、または10回を超えて、または15回を超えて、または20回を超えて、またはさらに超えて実行され得る。いくつかの実施形態では、単位堆積サイクルを繰り返して、酸化ランタン膜を3ナノメートル未満、または2ナノメートル未満、または1ナノメートル未満、または5オングストローム未満、またはさらに2オングストローム未満の厚さまで堆積し得る。いくつかの実施形態では、酸化ランタン膜は、連続膜を含まないが、むしろ基材上に配置された酸化ランタンの複数の分離領域を含むことができる。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0092

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0092】

本開示のいくつかの実施形態において、スーパーサイクル当たり実行される第1のサブサイクル(HfO_x サブサイクル)に対する実行される第2のサブサイクル(LaO_x サブサイクル)の比は、酸化ハフニウムランタン膜の組成、例えば、酸化ハフニウムランタン膜中のランタン組成(原子%)などを制御するために利用され得る。より詳細には、図4は、本開示の実施形態による酸化ランタン堆積サブサイクル対酸化ハフニウム堆積サブサイクルの比に関連するいくつかの例示的な酸化ハフニウムランタン膜のランタン組成(原子%)の変化を示すX線光電子分光法(XPS)データを示す。図4の検査は、例示的な HfLaO_x 膜内に存在する LaO_x : HfO_x サブサイクル比とランタン組成(原子%)との間の明確な関係を示している。例えば、 LaO_x : HfO_x サブサイクル比が減少すると、例示的な HfLaO_x 膜内のランタン組成も減少する。したがって、本開示の実施形態は、堆積した酸化ハフニウムランタン膜の組成をしっかりと制御する方法を提供することができる。例えば、本開示の実施形態に従って堆積させた酸化ハフニウムランタン膜は、10原子%未満、または7原子%未満、または5原子%未満、または3原子%未満、または2原子%未満、またはさらに1原子%以下のランタン組成を有し得る。いくつかの実施形態では、本開示の実施形態に従って堆積させた酸化ハフニウムランタン膜中のランタン組成は、0.5原子%~3原子%、または1.0原子%~2.5原子%であり得る。

【手続補正5】

【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】

反応チャンパー内で循環堆積プロセスにより基材上に酸化ハフニウムランタン膜を堆積させるための方法であって、

前記循環堆積プロセスの第1のサブサイクルの少なくとも1回の堆積サイクルを利用して、前記基材上に酸化ハフニウム膜を堆積させることであって、前記第1のサブサイクルの少なくとも1回の堆積サイクルが、

前記基材を、ハフニウム気相前駆体と接触させることと、

前記基材を水 (H_2O) を含む第1の酸化剤前駆体と接触させることと、を含む、堆積させることと、

前記循環堆積プロセスの第2のサブサイクルの少なくとも1回の堆積サイクルを利用して、前記基材上に酸化ランタン膜を堆積させることであって、前記第2のサブサイクルの少なくとも1回の堆積サイクルが、

前記基材をランタン気相前駆体と接触させることと、

前記基材を、分子状酸素 (O_2) を含む第2の酸化剤前駆体と接触させることとを、含む、堆積させることと、を含む、方法。

【請求項2】

前記ハフニウム気相前駆体が、ハロゲン化ハフニウム前駆体またはハフニウム有機金属前駆体のうちの少なくとも1つを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記ハロゲン化ハフニウム前駆体が、四塩化ハフニウム ($HfCl_4$)、四ヨウ化ハフニウム (HfI_4)、または四臭化ハフニウム ($HfBr_4$) のうちの少なくとも1つを含む、請求項2に記載の方法。

【請求項4】

前記ハフニウム有機金属前駆体が、テトラキス(エチルメチルアミド)ハフニウム ($Hf(NEtMe)_4$)、テトラキス(ジメチルアミド)ハフニウム ($Hf(NMe_2)_4$)、テトラキス(ジエチルアミド)ハフニウム ($Hf(NEt_2)_4$)、トリス(ジメチルアミド)シクロペンタジエニルハフニウム ($HfCp(NMe_2)_3$)、またはビス(メチルシクロペンタジエニル)メトキシメチルハフニウム ($(MeCp)_2Hf(CH)_3(OCH_3)$) のうちの少なくとも1つを含む、請求項2に記載の方法。

【請求項5】

前記ランタン気相前駆体が、ランタンアミジネートまたはランタンシクロペンタジエニル化合物のうちの少なくとも1つを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項6】

前記基材上に前記酸化ハフニウム膜を堆積する前に、前記基材を $100 \sim 400$ の温度に加熱する、請求項1に記載の方法。

【請求項7】

前記酸化ハフニウムランタン膜におけるランタン組成の均一性が、2原子% (1シグマ) 未満である、請求項1に記載の方法。

【請求項8】

前記酸化ハフニウムランタン膜が、10原子%未満のランタン組成を有する、請求項1に記載の方法。

【請求項9】

前記酸化ハフニウムランタン膜が、1原子%以下のランタン組成を有する、請求項8に記載の方法。

【請求項10】

前記酸化ハフニウムランタン膜が、20ナノメートル未満の厚さを有する、請求項1に記載の方法。

【請求項11】

前記酸化ハフニウムランタン膜が、3ナノメートル～10ナノメートルの厚さを有する、請求項10に記載の方法。

【請求項12】

前記第2の酸化剤前駆体が、99.999%を超える純度を有する分子状酸素(O_2)を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項13】

前記第1の酸化剤前駆体が、5M \cdot cmを超える電気抵抗率を有する水を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項14】

前記酸化ハフニウム膜が、3ナノメートル未満の厚さに堆積される、請求項1に記載の方法。

【請求項15】

前記酸化ランタン膜が、3ナノメートル未満の厚さに堆積される、請求項1に記載の方法。

【請求項16】

前記酸化ハフニウムランタン膜が、三級酸化ハフニウムランタン膜を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項17】

前記酸化ハフニウムランタン膜が、ナノラミネートを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項18】

前記循環堆積プロセスが、実行される第2のサブサイクルの数に対する実行される第1のサブサイクルの数の比を変えることを含み、スーパーサイクル当たりの、実行される第1のサブサイクルに対する実行される第2のサブサイクルの比率が、0.2未満である、請求項1に記載の方法。

【請求項19】

前記循環堆積プロセスが、第1のサブサイクルに対する実行される第2のサブサイクルの比が0.1未満であることを含む、請求項18に記載の方法。

【請求項20】

前記酸化ハフニウムランタン膜が、2原子%未満の炭素含有量を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項21】

前記酸化ハフニウムランタン膜の堆積に続いて、前記酸化ハフニウムランタン膜を熱アニールすることをさらに含む、請求項1に記載の方法。

【請求項22】

前記酸化ハフニウムランタン膜が、800未満の温度で熱アニールされる、請求項21に記載の方法。

【請求項23】

前記酸化ハフニウムランタン膜を熱アニールすることが、前記酸化ハフニウムランタン膜を少なくとも部分的に結晶化させることをさらに含む、請求項21に記載の方法。

【請求項24】

前記酸化ハフニウムランタン膜が、約600未満の結晶化温度を有する1原子%以下のランタンの組成を含む、請求項23に記載の方法。

【請求項25】

前記酸化ハフニウムランタン膜が、約450未満の結晶化温度を有する1原子%以下のランタンの組成を含む、請求項23に記載の方法。

【請求項26】

前記少なくとも部分的に結晶化された酸化ハフニウムランタン膜が、主に斜方晶結晶構造を含む、請求項23に記載の方法。

【請求項27】

前記第1のサブサイクルおよび前記第2のサブサイクルが、原子層堆積プロセスを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項28】

前記循環堆積プロセスが、1つ以上の繰り返されるスーパーサイクルを含み、各スーパ

ーサイクルが、前記基材上に前記酸化ハフニウム膜を堆積することと、前記基材上に前記酸化ランタン膜を堆積することと、を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 29】

前記第 2 のサブサイクルが、単位スーパーサイクル内で、前記第 1 のサブサイクルの前に実行される、請求項 28 に記載の方法。