

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4355656号
(P4355656)

(45) 発行日 平成21年11月4日 (2009. 11. 4)

(24) 登録日 平成21年8月7日 (2009. 8. 7)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 21/316 (2006. 01)

C 2 3 C 16/40 (2006. 01)

H O 1 L 21/822 (2006. 01)

H O 1 L 27/04 (2006. 01)

H O 1 L 21/8242 (2006. 01)

H O 1 L 21/316 X

C 2 3 C 16/40

H O 1 L 27/04 C

H O 1 L 27/10 6 2 1 Z

H O 1 L 27/10 4 4 4 C

請求項の数 20 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-531530 (P2004-531530)
 (86) (22) 出願日 平成15年8月27日 (2003. 8. 27)
 (65) 公表番号 特表2005-537638 (P2005-537638A)
 (43) 公表日 平成17年12月8日 (2005. 12. 8)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2003/026789
 (87) 国際公開番号 W02004/020689
 (87) 国際公開日 平成16年3月11日 (2004. 3. 11)
 審査請求日 平成18年8月21日 (2006. 8. 21)
 (31) 優先権主張番号 10/229, 627
 (32) 優先日 平成14年8月28日 (2002. 8. 28)
 (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, ボイズ, サウス フェデ
 ラル ウェイ 8000
 (74) 代理人 100100549
 弁理士 川口 嘉之
 (74) 代理人 100090516
 弁理士 松倉 秀実
 (74) 代理人 100098268
 弁理士 永田 豊
 (74) 代理人 100089244
 弁理士 遠山 勉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属有機アミンと金属有機酸化物を用いて金属酸化物を形成するシステムおよび方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板を準備すること、

式 $M^1_q(O)_x(OR^1)_y$ (式 I) で表される少なくとも 1 の前駆体化合物と式 $M^2(NR^2)_w(NR^3R^4)_z$ (式 II) で表される少なくとも 1 の前駆体化合物を供給すること

、および蒸着法を用いて、前記両前駆体化合物を前記基板上に接触させることにより、金属酸化物層を形成することを含む、基板上に金属酸化物層を形成する方法であって、

前記蒸着法は、複数の堆積サイクルを含む原子層堆積法である方法；

前記式において、

M^1 および M^2 は同じ金属であり、

それぞれの R^1 は互いに独立して有機基であり、

R^2 、 R^3 、および R^4 はそれぞれ互いに独立して水素または有機基であり、

x は 0 から 4 であり、

y は 1 から 8 であり、

w は 0 から 4 であり、

z は 1 から 8 であり、

q は 1 または 2 であり、

x 、 y 、 z 、および w は、 M^1 および M^2 の酸化状態に依存する。

【請求項 2】

前記基板はシリコンウエハーである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記金属酸化物層は誘電体層である、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記式において、 M^1 および M^2 は、3、4、5、6、7、13、14 族、およびランタノイドからなる金属の群から選択される、請求項 1 ~ 3 の何れか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記式において、 M^1 および M^2 は、Y、La、Pr、Nd、Gd、Ti、Zr、Hf、Nb、Ta、Si、および Al からなる金属の群から選択される、請求項 4 に記載の方法。

10

【請求項 6】

前記金属酸化物層の厚さは 30 から 80 である、請求項 1 ~ 5 の何れか一項に記載の方法。

【請求項 7】

前記式において、それぞれの R^1 は互いに独立して (C1 ~ C6) 有機基であり、 R^2 、 R^3 、および R^4 はそれぞれ互いに独立して水素または (C1 ~ C6) 有機基である、請求項 1 ~ 6 の何れか一項に記載の方法。

【請求項 8】

前記式において、 x は 0 から 2 であり、 y は 2 から 6 である、請求項 1 ~ 7 の何れか一項に記載の方法。

20

【請求項 9】

前記式において、 w は 0 から 2 であり、 z は 2 から 6 である、請求項 1 ~ 8 の何れか一項に記載の方法。

【請求項 10】

前記両前駆体化合物は不活性のキャリアガスの存在下で気化される、請求項 1 ~ 9 の何れか一項に記載の方法。

【請求項 11】

前記金属酸化物層は、原子層堆積法中のそれぞれの堆積サイクル中に、前記両前駆体化合物を交互に導入することにより形成される、請求項 1 ~ 10 の何れか一項に記載の方法。

30

【請求項 12】

前記基板の温度は、25 から 400 である、請求項 1 ~ 11 の何れか一項に記載の方法。

【請求項 13】

前記基板は、圧力が 10^{-4} トールから 1 トールの堆積チャンバ内にある、請求項 1 ~ 12 の何れか一項に記載の方法。

【請求項 14】

請求項 1 ~ 13 の何れか一項に記載の方法を用いて基板上に金属酸化物層を形成することを含む、半導体構造の製造方法であって、前記基板は半導体基板または基板アセンブリである方法。

40

【請求項 15】

前記半導体基板または基板アセンブリはシリコンウエハーである、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 16】

前記半導体基板または基板アセンブリは堆積チャンバ内にあり、前記方法は、前記両前駆体化合物を気化することにより、気化した両前駆体化合物を形成すること、

および前記気化した両前駆体化合物を、前記半導体基板または基板アセンブリに供給することにより、該半導体基板または基板アセンブリの 1 または 2 以上の表面上に金属酸化物の誘電体層を形成することを含む、請求項 14 又は 15 に記載の方法。

50

【請求項 17】

請求項 1 ~ 13 の何れか一項に記載の方法を用いて基板上に金属酸化物層を形成することを含む、メモリデバイス構造の製造方法であって、前記基板はその上に第 1 の電極を有し、

前記方法は、前記両前駆体化合物を気化することにより、気化した両前駆体化合物を形成すること、

該気化した両前駆体化合物を、前記基板に供給することにより、該基板の前記第 1 の電極上に金属酸化物の誘電体層を形成すること、

および該誘電体層上に第 2 の電極を形成することを含む方法。

【請求項 18】

10

内部に基板を配置した蒸着チャンバと、

式 $M^1(O)_x(OR^1)_y$ (式 I) で表される 1 または 2 以上の前駆体化合物を含む 1 または 2 以上の容器と、

式 $M^2(NR^2)_w(NR^3R^4)_z$ (式 II) で表される 1 または 2 以上の前駆体化合物を含む 1 または 2 以上の容器を備える蒸着装置であって、

前記前駆体化合物の気化および供給は、複数の堆積サイクルを含む原子層堆積法を用いて達成される装置；

前記式において、

M^1 および M^2 は同じ金属であり、

それぞれの R^1 は互いに独立して有機基であり、

20

R^2 、 R^3 、および R^4 はそれぞれ互いに独立して水素または有機基であり、

x は 0 から 4 であり、

y は 1 から 8 であり、

w は 0 から 4 であり、

z は 1 から 8 であり、

q は 1 または 2 であり、

x 、 y 、 z 、および w は、 M^1 および M^2 の酸化状態に依存する。

【請求項 19】

前記基板はシリコンウエハーである、請求項 18 に記載の装置。

【請求項 20】

30

前記前駆体を前記蒸着チャンバへと移動させる不活性のキャリアガスの 1 または 2 以上の発生源をさらに備える、請求項 18 又は 19 に記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

[発明の分野]

本発明は、蒸着工程中に 1 または 2 以上の有機酸化物の前駆体化合物（例えば、アルコキシドまたはオキシアルコキシドの）前駆体化合物とともに 1 または 2 以上の有機アミン前駆体化合物（例えば、アルキルアミンまたはアルキルイミノアルキルアミンの前駆体化合物）を含む 1 または 2 以上の前駆体化合物を用いて基板上に金属酸化物層を形成する方法に関する。このような前駆体化合物および方法は、半導体基板または基板アセンブリ上への金属酸化物層の形成に特に好適である。

40

【背景技術】

【0002】

[発明の背景]

キャパシタやゲート等のマイクロ電子デバイスが何年にもわたって絶えず小型化してきたために、集積回路技術において従来より用いられてきた材料がその性能限界に近づいている状況に至っている。一般に、シリコン（すなわち、ドーピングしたポリシリコン）は好まれる基板であり、二酸化ケイ素（ SiO_2 ）はしばしばシリコンとともに誘電材料として用いられてマイクロ電子デバイスを構成してきた。しかし、最新のマイクロデバイスにお

50

いて所望されるように、 SiO_2 層が1 nm (すなわち、わずか4または5分子の厚さ) まで薄くなると、層を通り抜けて流れるトンネル電流のために、もはや、層が絶縁体として有効に機能することはない。

【0003】

したがって、デバイス性能を高める新規な高誘電率材料が必要とされている。そのような材料は、高誘電率、トンネル現象を防ぐ障壁の高さ、シリコンとの直接接触における安定性、ならびに良好なインターフェース特性および膜構造を示すことが必要である。さらにそのような材料は、ゲート材料、電極、半導体処理温度、および動作条件に適合しなければならない。

【0004】

最近、半導体ウエハー上に堆積した、 ZrO_2 、 HfO_2 、 Al_2O_3 、およびYSZ等の金属の高品質酸化物薄膜を、メモリ (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) において用いることに関心が高まっている。このような材料は誘電率が高く、したがって、非常に薄い層が必要な、メモリにおける SiO_2 の代用品として魅力的である。このような金属酸化物層は、シリコンの存在下で熱力学的に安定であり、熱アニール中のシリコンの酸化を最少にし、金属ゲート電極に適するように思われる。特にゲート誘電体には、誘電率およびバンドギャップで比較的高い値を有するため、 La_2O_3 、 HfO_2 、および ZrO_2 もまた有望である。

【0005】

この発見が、金属酸化物を基材にして層、特に誘電体層を形成する、さまざまな堆積法の研究への努力につながった。そのような堆積法には、蒸着、金属熱酸化、および高真空スパッタリングが含まれている。化学蒸着 (CVD) および原子層堆積 (ALD) を含む蒸着法は、基板上での誘電体の均一性および厚さの制御に優れているため非常に魅力がある。しかし蒸着法では通常、反応性金属前駆体化合物の、酸素または水等の酸素源との共反応が伴う。そのどちらであっても、望ましくない SiO_2 の界面層の形成を引き起こす可能性がある。したがって、水および酸素がない蒸着法を開発する努力が行われている。

【0006】

Ritala et al., "Atomic Layer Deposition of Oxide Thin Films with Metal Alkoxides as Oxygen Sources," SCIENCE, 288:319-321 (2000) は、酸化物薄膜のALDへの化学的アプローチを説明している。このアプローチでは、金属源と酸素源の両方の役割を果たす金属アルコキシドが、金属塩化物または金属アルキル等の別の金属化合物と反応して、シリコン酸化物の界面層を作成することなくシリコン上に金属酸化物を堆積する。しかし、望ましくない残留塩素もまた、形成されてしまう可能性がある。さらに、ジルコニウムおよびハフニウムのアルキルは一般的に不安定であり、市販されていない。これらは、また、結果として生じる膜に炭素を残す可能性がある。

【0007】

このように半導体の誘電体層は絶えず改良されているのにもかかわらず、特に蒸着法を用いて半導体基板上に高品質の酸化物層を薄く形成することができる、十分に揮発性の金属前駆体化合物を利用した蒸着法が、依然として必要とされている。

【0008】

[発明の概要]

本発明は、基板上に金属酸化物層を蒸着する方法を提供する。このような蒸着方法は、1または2以上の金属有機酸化物前駆体化合物 (例えば、アルコキシドまたはオキソアルコキシド) を1または2以上の金属有機アミン前駆体化合物 (例えば、アルキルアミンまたはアルキルイミン - アルキルアミン) と化合させることによってその層を形成することを含む。重要なことには、本発明の方法は水または強力な酸化剤を用いることが必要ではなく、したがって、所望の金属酸化物層と基板との間に望ましくない酸化物の界面層が生じたり一番上の層よりも下にある他の層を酸化したりするという諸問題を緩和 (通常は回避) する。通常、そして好ましくは、この層は誘電体層である。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 9 】

本発明の方法は、基板（好ましくは、半導体構造の製造において用いる半導体基板または基板アセンブリ）上に金属酸化物層を形成することを含む。そのような方法は、基板を設けること、式 $M^1_q(O)_x(OR^1)_y$ （式 I）で表される少なくとも 1 の前駆体化合物と式 $M^2(NR^2)_w(NR^3R^4)_z$ （式 II）で表される少なくとも 1 の前駆体化合物を供給すること、および蒸着法を用いて、前駆体化合物を、基板の 1 または 2 以上の表面上に接触させることにより、金属酸化物層を形成することを含む。式 I および II において、 M^1 および M^2 はそれぞれ互いに独立して金属であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 はそれぞれ互いに独立して水素または有機基であり、 x は 0 から 4 であり、 y は 1 から 8 であり、 w は 0 から 4 であり、 z は 1 から 8 であり、 q は 1 または 2 であり、 x 、 y 、 z 、および w は、 M^1 および M^2 の酸化状態に依存する。

10

【 0 0 1 0 】

本発明の別の実施形態において、方法は、堆積チャンバ内に基板（好ましくは、半導体基板または基板アセンブリ）を設けること、式 $M^1_q(O)_x(OR^1)_y$ （式 I）で表される少なくとも 1 の前駆体化合物と式 $M^2(NR^2)_w(NR^3R^4)_z$ （式 II）で表される少なくとも 1 の前駆体化合物を供給すること、前駆体化合物を気化することにより、気化した前駆体化合物を形成すること、および、気化した前駆体化合物を基板に供給することにより基板の 1 または 2 以上の表面上に金属酸化物の誘電体層を形成することを含む。式 I および II において、 M^1 および M^2 はそれぞれ互いに独立して金属であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 はそれぞれ互いに独立して水素または有機基であり、 x は 0 から 4 であり、 y は 1 から 8 であり、 w は 0 から 4 であり、 z は 1 から 8 であり、 q は 1 または 2 であり、 x 、 y 、 z 、および w は、 M^1 および M^2 の酸化状態に依存する。

20

【 0 0 1 1 】

本発明はまた、メモリデバイス構造を製造する方法も提供する。本方法は、その上に第 1 の電極を有する基板を設けること、式 $M^1_q(O)_x(OR^1)_y$ （式 I）で表される少なくとも 1 の前駆体化合物と式 $M^2(NR^2)_w(NR^3R^4)_z$ （式 II）で表される少なくとも 1 の前駆体化合物を供給すること、前駆体化合物を気化することにより、気化した前駆体化合物を形成すること、気化した前駆体化合物を基板に供給することにより、基板の第 1 の電極上に金属酸化物の誘電体層を形成すること、および、誘電体層上に第 2 の電極を形成することを含む。式 I および II において、 M^1 および M^2 はそれぞれ互いに独立して金属であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 はそれぞれ互いに独立して水素または有機基であり、 x は 0 から 4 であり、 y は 1 から 8 であり、 w は 0 から 4 であり、 z は 1 から 8 であり、 q は 1 または 2 であり、 x 、 y 、 z 、および w は、 M^1 および M^2 の酸化状態に依存する。

30

【 0 0 1 2 】

また、内部に基板を配置した蒸着チャンバと、式 $M^1_q(O)_x(OR^1)_y$ （式 I）で表される 1 または 2 以上の前駆体化合物を含む 1 または 2 以上の容器と、式 $M^2(NR^2)_w(NR^3R^4)_z$ （式 II）で表される 1 または 2 以上の前駆体化合物を含む 1 または 2 以上の容器とを備える蒸着装置も提供される。式 I および II において、 M^1 および M^2 はそれぞれ互いに独立して金属であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 はそれぞれ互いに独立して水素または有機基であり、 x は 0 から 4 であり、 y は 1 から 8 であり、 w は 0 から 4 であり、 z は 1 から 8 であり、 q は 1 または 2 であり、 x 、 y 、 z 、および w は、 M^1 および M^2 の酸化状態に依存する。

40

【 0 0 1 3 】

本発明の方法は、パルス CVD であってもよい化学蒸着（CVD）法を利用してもよく、原子層堆積（ALD）法（複数の堆積サイクルを含み、通常サイクル同士の間にはパージを行う、自己制御方式の蒸着法）を利用してもよい。好ましくは、本発明の方法は ALD を用いる。特定の ALD 法については、前駆体化合物は、それぞれの堆積サイクル中に交互に堆積チャンバ内に導入されてもよい。

【 0 0 1 4 】

50

本発明はさらに、上記式 I で表される 1 または 2 以上の前駆体化合物と上記式 I I で表される 1 または 2 以上の前駆体化合物を含む前駆体組成を提供する。

【0015】

「半導体基板」または「基板アセンブリ」とは、本明細書で使用する場合には、下地半導体層等の半導体基板、またはその上に 1 または 2 以上の層、構造または領域を形成した半導体基板のことを指す。下地半導体層は、通常ウエハー上のシリコン材料の一番下の層、または、サファイア上のシリコン層等、別の材料上に堆積させたシリコン層である。基板アセンブリという場合は、それよりも前にさまざまな工程段階を用いて、キャパシタの極板やキャパシタの障壁等の領域、接合、さまざまな構造もしくは特徴部、および開口部が形成または画定され得る。

10

【0016】

「層」とは、本明細書で使用する場合には、蒸着法を用いて本発明の前駆体化合物から基板上に形成することができる何らかの金属酸化物層のことを指す。「層」という用語は、「障壁層」、「誘電体層」、および「導電層」等、半導体産業に特有の層を含む層を意味する。（「層」という用語は、半導体産業においてしばしば用いられる「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等、半導体技術以外の技術に見られる層を含む層をも意味する。

【0017】

「前駆体化合物」とは、本明細書で使用する場合には、単独でまたは他の前駆体化合物とともに、蒸着法で基板上に金属酸化物層を形成することができる、金属含有化合物のことを指す。

20

【0018】

「堆積法」および「蒸着法」とは、本明細書で使用する場合には、基板（例えば、ドーブしたポリシリコンウエハー）の 1 または 2 以上の表面上に気化した前駆体化合物（複数可）から金属酸化物層が形成される方法のことを指す。すなわち、1 または 2 以上の金属含有前駆体化合物は気化し、堆積チャンバ内に配置した加熱した基板（例えば、半導体基板または基板アセンブリ）の 1 または 2 以上の表面に供給される。このような前駆体化合物は、基板の表面（複数可）上に不揮発性の薄く均一な金属酸化物層を形成する（例えば、反応または分解によって）。本発明の目的のために、「蒸着法」という用語は化学蒸着法（パルス化学蒸着法を含む）と原子層堆積法の両方を含むよう意図される。

30

【0019】

「化学蒸着」（CVD）とは、本明細書で使用する場合には、反応成分を分離する努力をすることなく、堆積チャンバ内で気化した金属前駆体（すなわち、金属含有前駆体）化合物（および用いる何らかの反応ガス）から基板上に所望の層を堆積させる蒸着法のことを指す。前駆体化合物と何らかの反応ガスとをほぼ同時に用いることを伴う「単純な」CVD 法とは異なり、「パルス」CVD はこのような材料を堆積チャンバ内へと交互にパルス供給するが、原子層堆積すなわち ALD（以下でより詳細に説明する）において通常なされる前駆体と反応ガス流との混合の厳密な回避は行わない。

【0020】

「原子層堆積」（ALD）とは、本明細書で使用する場合には、堆積チャンバ内で多数の連続した堆積サイクルが行われる蒸着法のことを指す。通常、それぞれのサイクル中に金属前駆体が基板表面に化学吸着され、過剰な前駆体がパージされ、次の前駆体および / または反応ガスが導入されて化学吸着された層と反応し、過剰な反応ガス（用いる場合）および副生成物が除去される。単一サイクルの化学蒸着（CVD）法と比較して、継続時間がより長いマルチサイクルの ALD 法では、自己制御方式の層成長と、反応成分を分離することで好ましくない気相反応をできるだけ少なくすることによって、層厚の制御を改善することができる。「原子層堆積」という用語はまた、本明細書で使用する場合には、前駆体化合物（複数可）、反応ガス（複数可）、およびパージ（すなわち、不活性のキャリア）ガスを交互にパルス供給する状態で行う場合の、関連用語である「原子層エピタキシー」（ALE）、分子線エピタキシー（MBE）、ガスソース MBE、有機金属 MB

40

50

E、およびケミカルビームエピタキシーを含むよう意図される。

【0021】

「化学吸着」とは、本明細書で使用する場合には、気化した反応性前駆体化合物の基板表面上への化学的な吸着のことを指す。吸着された化学種は、通常の化学結合に匹敵する強さである大きな吸着エネルギー（例えば、 $> 30 \text{ kcal/mol}$ ）を特徴とする比較的強い結合力の結果として、不可逆的に基板表面に結合する。化学吸着された化学種は、通常基板表面上に単分子層を形成する。（"The Condensed Chemical Dictionary", 10th edition, revised by G. G. Hawley, published by Van Nostrand Reinhold Co., New York, 225 (1981) を参照されたい。）ALDの技法は、化学吸着によって反応性前駆体分子の飽和単分子層を形成するという原理に基づく。ALDでは、1または2以上の適切な前駆体化合物または反応ガスが交互に堆積チャンバ内に導入され（例えばパルス供給され）、基板表面上に化学吸着される。反応性化合物（例えば、1または2以上の前駆体化合物および1または2以上の反応ガス）の連続導入はそれぞれ、通常不活性のキャリアガスのパージによって互いから分離されている。それぞれの前駆体化合物の共反応によって、前に堆積させた層に新しい原子層が加わり、累積した固体層を形成する。このサイクルは通常数百回繰り返され、所望の層厚を徐々に形成する。ALDは、化学吸着される1の前駆体化合物と、その化学吸着された化学種と反応する1の反応ガスとを交互に利用してもよい、ということが理解されるべきである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

[発明の好ましい実施形態の詳細な説明]

本発明は、式 $M^1_q(O)_x(OR^1)_y$ (式I) で表される1または2以上の前駆体化合物を式 $M^2(NR^2)_w(NR^3R^4)_z$ (式II) で表される1または2以上の金属前駆体化合物とともに用いて、基板（好ましくは半導体基板または基板アセンブリ）上に金属酸化物層（好ましくは混合金属酸化物層）を形成する方法を提供する。式IおよびIIにおいて、 M^1 および M^2 はそれぞれ互いに独立して任意の金属（主族、遷移金属、ランタノイド）であり、それぞれのRは互いに独立して水素または有機基であり、xは0から4（好ましくは0から2）であり、yは1から8（好ましくは2から6）であり、wは0から4（好ましくは0から2）であり、zは1から8（好ましくは2から6）であり、qは1または2（好ましくは1）であり、x、y、およびzは、 M^1 および M^2 の酸化状態に依存する。

【0023】

金属酸化物層は、1または2以上の異なる金属を含んでもよく、通常式 M_nO_m (式III) で表される。ただしMは上で規定した M^1 および M^2 のうちの1または2以上でありうる（すなわち、酸化物は単一の金属酸化物または混合金属酸化物でありうる）。好ましくは、金属酸化物層は混合金属酸化物である（すなわち、2以上の異なる金属を含む）。より好ましくは、金属酸化物層は2の異なる金属を含む。

【0024】

いくつかの実施形態については、式Iで表される化合物の金属と式IIで表される化合物の金属とは同じである（すなわち、 $M^1 = M^2$ ）。そのような化合物をALD法において用いる場合には、サイクル当たりの成長速度は、単一の金属前駆体と酸化ガスとを要する通常のALD法の2倍近くになる可能性がある。

【0025】

金属酸化物層が2以上の異なる金属を含む場合には、金属酸化物層は、合金、固溶体、またはナノラミネートの形態であり得る。好ましくは、これらは誘電特性を有する。金属酸化物層は（特に誘電体層である場合には）、好ましくは ZrO_2 、 HfO_2 、 Ta_2O_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、およびランタノイド酸化物のうちの1または2以上を含む。

【0026】

金属酸化物層がその上に形成される基板は、好ましくは半導体基板または基板アセンブリである。例えば、導電性を有するようドーブしたポリシリコン（本発明においては単に

「シリコン」と呼ぶ)等、あらゆる好適な半導体材料が意図される。基板アセンブリはまた、プラチナ、イリジウム、ロジウム、ルテニウム、酸化ルテニウム、窒化チタン、窒化タンタル、タンタルシリコンナイトライド、二酸化ケイ素、アルミニウム、ガリウムヒ素、ガラス等、および例えばダイナミックランダムアクセスメモリ(DRAM)デバイスおよびスタティックランダムアクセスメモリ(SRAM)デバイス等の半導体構成において用いられるその他の現存するまたは今後開発される材料を含む層も含んでもよい。

【0027】

本発明の方法において、半導体基板または基板アセンブリ以外の基板を用いてもよい。このようなものには、例えば繊維、ワイヤー等が含まれる。基板が半導体基板または基板アセンブリである場合には、層は基板の一番下の半導体表面上に直接形成してもよく、あるいは、例えばパターニングしたウエハーにおけるようなさまざまな層(すなわち、表面)のうちのいずれの上に形成してもよい。

【0028】

本明細書において説明する前駆体化合物は、多種多様な金属を含んでもよい。本明細書で使用する場合には、「金属」は周期表のすべての金属(主族金属、遷移金属、ランタノイド、アクチノイドを含む)ならびにメタロイドすなわち半金属を含む。本発明のいくつかの方法については、好ましくは、それぞれの金属Mは、周期表の3-7、13、14族、ランタノイドとも呼ばれるIIIB族(Sc、Y)、IVB族(Ti、Zr、Hf)、VB族(V、Nb、Ta)、VIB族(Cr、Mo、W)、VIIIB族(Mn、Tc、Re)、IIIA族(Al、Ga、In、Tl)、IVA族(Si、Ge、Sn、Pb)、およびランタノイド(La、Ce、Pr、等)の金属の群から選択される。より好ましくは、Mは、Y、La、Pr、Nd、Gd、Ti、Zr、Hf、Nb、Ta、Si、およびAlの群から選択される。

【0029】

本発明において有用な前駆体化合物は、式 $M^1(O)_x(OR^1)_y$ (式I)および $M^2(NR^2)_w(NR^3R^4)_z$ (式II)で表される。ただしそれぞれのRは互いに独立して水素または有機基である。本明細書で使用する場合には、「有機基」という用語は、本発明の目的のために、脂肪基、環式基、または脂肪基と環式基との組合せ(例えば、アルカリル基およびアラルキル基)として分類される炭化水素基を意味するよう用いられる。本発明の状況において、本発明の前駆体化合物に好適な有機基は、蒸着法を用いる金属酸化物層の形成を妨げないものである。本発明の状況において、「脂肪基」という用語は、飽和または不飽和の直鎖状または分岐状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よう用いられる。「アルキル基」という用語は、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、t-ブチル、アミル、ヘプチル、等を含む、飽和の直鎖状または分岐状の一価の炭化水素基を意味する。「アルケニル基」という用語は、ビニル基等の1または2以上のオレフィン系の不飽和基(すなわち、炭素-炭素二重結合)を有する不飽和の直鎖状または分岐状の一価の炭化水素基を意味する。「アルキニル基」という用語は、1または2以上の炭素-炭素三重結合を有する不飽和の直鎖状または分岐状の一価の炭化水素基を意味する。「環式基」という用語は、脂環式基、芳香族、またはヘテロ環式基として分類される閉環状の炭化水素基を意味する。「脂環式基」という用語は、脂肪基と類似した特性を有する環式炭化水素基を意味する。「芳香族」または「アリアル基」という用語は、単環式または多環式の芳香族炭化水素基を意味する。「ヘテロ環式基」という用語は、環の原子のうちの1または2以上が炭素以外の元素(例えば、窒素、酸素、硫黄、等)である、閉環状の炭化水素を意味する。

【0030】

本出願全体を通して用いるいくつかの専門用語の説明および再引用を簡素化する手段として、「基(group)」および「部分(moiety)」という用語を用いて、置換を許容するすなわち置換することができる化学種と、そのように置換を許容しないすなわちそのように置換することができない化学種とを区別する。したがって、「基」という用語を用いて

化学的な置換基を説明する場合には、説明する化学材料は、置換されていない基 (unsubstituted group) と、その基が、例えば過酸化物でない O、N、Si、F、または S の原子を、カルボニル基またはその他の従来の置換基と同様に鎖に有するものを含む。「部分」という用語を用いて化学化合物または置換基を説明する場合には、無置換の化学材料のみを含むことが意図される。例えば「アルキル基」という表現は、メチル、エチル、プロピル、t-ブチル、等の純粋な開鎖状の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、等の当該技術分野において既知のさらなる置換基を有するアルキル置換基もまた含むよう意図される。したがって「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、等を含む。他方「アルキル部分」という表現は、メチル、エチル、プロピル、t-ブチル、等、純粋な開鎖状の飽和炭化水素アルキル置換基のみを含むものに限定される。

10

【0031】

本発明のすべての前駆体化合物について、それぞれの R は互いに独立しておよび好ましくは水素または有機基であり、より好ましくは (C1 ~ C10) 有機基であり、さらにより好ましくは (C1 ~ C8) 有機基であり、さらにより好ましくは (C1 ~ C6) 有機基であり、さらにより好ましくは「より小さい」(すなわち、C1 ~ C4) 有機基である。さらにより好ましくは、このような有機基のそれぞれはアルキル基である。最も好ましくは、それぞれの有機基は有機部分であり、好ましくはアルキル部分である。

【0032】

20

いくつかの実施形態において、R 基の炭素原子は任意でケイ素、フッ素、酸素、および/もしくは窒素の原子またはそのような原子を含む基と交換すなわち置換される。したがって、シロキシド (siloxides) は式 I の範囲内であり、シリル化アミン (silylated amines) およびシリル化イミンアミン (silylated imine-amines) は式 II の範囲内である。

【0033】

式 I、 $M^1_q(O)_x(OR^1)_y$ で表される化合物について、それぞれの R^1 は好ましくは (C1 ~ C6) 有機基である。好適な前駆体化合物の例は、テトラキス (t-ブトキシド) ハフニウム、テトラキス (イソプロポキシ) チタン、およびペンタ (エトキシ) タンタルを含む。そのような化合物は、シグマ・アルドリッチ等の製造業者から市販されているか、通常の技法を用いて (例えば金属アルキルアミドの加アルコール分解によって) 調製することができるかのどちらかである。

30

【0034】

式 II、 $M^2(NR^2)_w(NR^3R^4)_z$ で表される化合物について、 R^2 、 R^3 、および R^4 はそれぞれ、好ましくは (C1 ~ C6) 有機基である。好適な前駆体化合物の例は、テトラキス (ジメチルアミノ) チタン、テトラキス (ジメチルアミノ) ハフニウム、テトラキス (エチルメチルアミノ) ハフニウム、および $Al(NMe_2)_2(N(Me)CH_2CH_2NMe_2)$ を含む。そのような化合物は、ストレム・ケミカル社等の製造業者から市販されているか、通常の技法を用いて (例えば、金属塩化物を対応するリチウムジアルキルアミドと反応させることによって) 調製することができるかのどちらかである。

40

【0035】

さまざまな前駆体化合物を、任意で 1 または 2 以上の有機溶剤とともに (特に CVD 法の場合に) さまざまな組合せで用いて、前駆体組成を形成することができる。前駆体化合物は、室温で液体であっても固体であってもよい (好ましくは、気化温度において液体である)。通常これらは、既知の蒸着法を用いて使用するのに十分揮発性の液体である。しかしまた、固体である場合には、十分揮発性であって既知の蒸着法を用いて固体状態から気化、すなわち昇華することができればよい。揮発性の度合いが低い固体である場合には、好ましくは、有機溶剤に十分可溶であるか、または、融点が分解温度よりも下であってフラッシュ蒸発、バブリング、微小液滴形成技法等に用いることができる。本明細書において、気化した前駆体化合物は単独で用いても、任意で他の前駆体化合物の気化した分子

50

とともに用いても、溶剤を用いる場合には任意で気化した溶剤分子とともに用いても、いずれであってもよい。本明細書で使用する場合には、「液体」とは、溶液または純粋な（neat）液体（室温で液体であるか、または、室温で固体であり温度が上昇すると溶融する）のことを指す。本明細書で使用する場合には、「溶液」は、有機溶剤によって十分な量の固体が化学蒸着法のために気相にされるならば、固体が完全に溶ける必要はなく、いくらか溶けていない固体が許容され得る。また、堆積において溶剤を希釈したものを用いる場合には、発生する溶剤蒸気の全体的なモル濃度を不活性のキャリアガスとして考えてもよい。

【0036】

本出願に（特にCVD法に）好適な溶剤は、以下のもののうちの1または2以上であってもよい。脂肪族炭化水素または不飽和炭化水素（C₃～C₂₀、好ましくはC₅～C₁₀、環式、分岐状、または直鎖状）、芳香族炭化水素（C₅～C₂₀、好ましくはC₅～C₁₀）、ハロゲン化炭化水素、アルキルシラン等のシリル化炭化水素、アルキルケイ酸、エーテル、ポリエーテル、チオエーテル、エステル、ラクトン、アンモニア、アミド、アミン（脂肪族または芳香族、第1級、第2級、または第3級）、ポリアミン、ニトリル、シアナート、イソシアナート、チオシアナート、シリコンオイル、アルコール、または上記のいずれかの組合せを含む化合物もしくは上記のうちの1または2以上の混合物である。化合物はまた、通常互いに両立し、さまざまな量の前駆体化合物の混合物同士が相互に作用して物理特性が著しく変わることがないようにになっている。

【0037】

本発明には、好ましくは、基板（通常シリコン）が酸化して酸化物（通常二酸化ケイ素）になるのをできるだけ少なくするために反応ガスは用いられない。その酸化工程はまた、金属電極または窒化物の障壁等の他の基板に好ましくない酸化をもたらしてしまう可能性がある。また、当該技術分野において既知のように、いくつかの層は酸化ガスを通して、一番上の基板層よりも下にある層に好ましくない酸化をもたらしてしまう可能性がある。

【0038】

所望であれば、前駆体化合物は不活性のキャリアガスの存在下で気化してもよい。さらに、ALD法においては、パージ段階において不活性のキャリアガスを用いてもよい。不活性のキャリアガスは、通常、窒素、ヘリウム、アルゴン、およびそれらの組合せからなる群から選択される。本発明の状況において、不活性のキャリアガスは金属酸化物層形成を妨げないものである。不活性のキャリアガスの存在下で行われるかどうかに関わらず、気化は好ましくは酸素非存在下で行われ、酸素による層の汚染（例えば、シリコンが酸化して二酸化ケイ素を形成）を回避する。

【0039】

本発明の堆積法は蒸着法である。蒸着法は、深い接点およびその他の開口部内であっても等角性の度合いが高い（highly conformal）層を迅速に提供する工程能力のために、半導体産業において一般に好まれる。化学蒸着（CVD）と原子層堆積（ALD）とは、薄く連続的で均一な金属酸化物（好ましくは誘電体）層を半導体基板上に形成するのに用いられることが多い2つの蒸着法である。どちらの蒸着法を用いても、通常1または2以上の前駆体化合物が堆積チャンバ内で気化し任意で1または2以上の反応ガスと化合して、基板上に金属酸化物層を形成する。当業者には、プラズマ支援、光支援（photo assistance）、レーザ支援等のさまざまな関連技法ならびにその他の技法を用いることによって蒸着法を強化してもよい、ということが容易に明白となる。

【0040】

形成される最後の層（好ましくは誘電体層）は、好ましくは厚さが約10 から約500 の範囲である。より好ましくは、金属酸化物層の厚さは約30 から約80 の範囲である。

【0041】

大部分の蒸着法において、前駆体化合物（複数可）は通常、高温で酸化または還元を行

10

20

30

40

50

う反応ガスと反応して金属酸化物層を形成する。しかし本発明の実施においては、式Iで表される前駆体が、形成される膜に酸素を供給するので、そのような反応ガスは不要である。しかし所望であれば、 O_2 、 O_3 、 H_2O 、 H_2O_2 、および N_2O 等の酸化ガスを用いてもよい。

【0042】

化学蒸着（CVD）は、半導体加工において誘電体層等の金属酸化物層の作成に幅広く用いられている。等角性の度合いが高く高品質の誘電体層を比較的速い処理時間で提供することができるからである。所望の前駆体化合物が気化され、次に、任意で反応ガスおよび/または不活性のキャリアガスがある状態で、加熱した基板を収容している堆積チャンバ内に導入される。通常のCVD法において、気化した前駆体は基板表面で反応ガス（複

10

【0043】

通常のCVD法は一般に、堆積表面またはウエハーが配置されたプロセスチャンバと隔てられた、気化チャンバ内にある前駆体化合物を用いる。例えば、液体の前駆体化合物が通常バブラー内に配置されて気化温度まで加熱され、気化した液体の前駆体化合物は次に、バブラーをまたは液体の前駆体化合物を通過する不活性のキャリアガスによって搬送される。次に蒸気をガスラインを通じて堆積チャンバへと通過させ、堆積チャンバ内の基板表面（複数可）上に層を堆積させる。この工程を精密に制御する多くの技法が開発されている。例えば、前駆体化合物を収容している槽の温度および気泡になるかまたはその槽を

20

【0044】

本明細書において説明する前駆体化合物の好ましい実施形態は、特に化学蒸着（CVD）に好適である。基板表面における堆積温度は、好ましくは約100 から約600 の範囲、より好ましくは約200 から約500 の範囲の温度に保たれる。堆積チャンバの圧力は、好ましくは約0.1 トールから約10 トールの堆積圧力に維持される。不活性のキャリアガスにおける前駆体化合物の分圧は、好ましくは約0.001 トールから約10 トールである。

【0045】

例えば、常圧化学蒸着、減圧化学蒸着（LP-CVD）、プラズマ化学蒸着（PECVD）、ホットウォール型またはコールドウォール型反応炉、または何らかのその他の化学蒸着技法を用いた、CVD法およびチャンバのいくつかの変更が可能である。さらに、ALD（以下でより詳細に説明する）と同様であるが前駆体と反応ガス流との混合の厳密な回避は行わないパルスCVDを用いてもよい。また、自己制御方式であるALDに対して、パルスCVDにおいては、堆積厚さは暴露時間に依存する（以下でより詳細に説明する）。

30

【0046】

通常のCVD法は、ジーナス社（Genus, Inc.）（カリフォルニア州サニーベール市）から7000 という商品名で入手可能な堆積チャンバ、アプライドマテリアルズ社（カリ

40

【0047】

または、そして好ましくは、本発明の方法に用いる蒸着法はマルチサイクルのALD法である。そのような方法は、堆積層（例えば、誘電体層）に対して原子レベルの厚さおよび均一性の最適な制御を行い、金属前駆体化合物を暴露する揮発温度および反応温度をより低くして劣化をできるだけ少なくする、という点で有利である（特にCVD法よりも）。通常ALD法においては、それぞれの反応物は通常約25 から約400 （好ましく

50

は約 150 から約 300) の堆積温度で好適な基板上に連続してパルス供給される。これは一般に、CVD法において現在用いられている温度よりも低い。そのような条件下では、膜成長は通常自己制御方式であり(すなわち、ALD法においては表面上の反応位置を使い切ると、通常堆積は停止する)、優れた等角性だけでなく良好な広範囲にわたる均一性、その上簡単かつ正確な厚さ制御も保証する。前駆体および/または反応ガスの連続共反応によって行われるCVD法とは異なり、前駆体化合物および/または反応ガスを交互にドーズするために、好ましくない気相反応は本質的になくなる(Vehkamaki et al, "Growth of SrTiO₃ and BaTiO₃ Thin Films by Atomic Layer Deposition," *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2(10):504-506 (1999)を参照されたい)。

【0048】

10

通常のALD法は、基板を最初に第1の化学種(例えば、式Iで表される前駆体化合物)に暴露して、基板上への化学種の化学吸着を行うことを含む。理論的には、この化学吸着によって、暴露が行われた最初の基板全体上に、厚さが均一に1原子または分子である単分子層が形成される。言い換えれば飽和単分子層である。実際には、化学吸着は基板上のすべての部分では行われなくてもよい。しかしそのような不完全な単分子層も、本発明の状況においてはそれでもなお単分子層である。多くの用途においては、実質的に飽和した単分子層だけで好適であり得る。実質的に飽和した単分子層とは、それでもなお、そのような層に所望される品質および/または特性を呈する堆積層をもたらすものである。

【0049】

20

基板の上から第1の化学種がパージされ、第2の化学種(例えば、式Iで表されるものとは異なる前駆体化合物すなわち式IIで表される前駆体化合物)が供給されて、第1の化学種の第1の単分子層と反応する。次に第2の化学種がパージされ、第2の化学種の単分子層を第1の化学種に暴露して各工程が繰り返される。場合によっては、この2つの単分子層は同じ化学種であってもよい。状況により、第2の化学種は第1の化学種と反応し得るが、さらなる材料を化学吸着することはない。すなわち、第2の化学種は、化学吸着された第1の化学種の或る部分を切断して、その単分子層を、その上に別の単分子層を形成することなく改変し得る。また、第1および第2の化学種について説明したのと同様に、第3の化学種またはそれよりも多くが連続して化学吸着され(すなわち反応し)パージされてもよい。任意で、所望であれば、第2の化学種(または第3もしくはその次の)は、少なくとも1の反応ガスを含んでもよい。

30

【0050】

パージは、基板および/または単分子層をキャリアガスに接触させること、および/または圧力を堆積圧力未満まで下げて基板に接触している化学種および/または化学吸着された化学種の濃度を下げることを含むがこれに限定されないさまざまな技法を含んでもよい。キャリアガスの例は、N₂、Ar、He、等を含む。パージはその代わりに、別の化学種の導入に先立って、基板および/または単分子層を、化学吸着の副生成物の脱着をし、接触している化学種の濃度を下げ得る何らかの物質に接触させることを含んでもよい。接触している化学種は、個々の堆積法の製品についての仕様書に基づいて当業者に既知の或る好適な濃度または分圧まで下げてもよい。

40

【0051】

ALDは、基板上に存在する、第1の化学種の化学結合形成可能な位置の数が有限であるという点において、自己制御方式の方法として説明されることが多い。第2の化学種は、第1の化学種のみ結合する可能性があり、したがってこれもまた自己制御方式であり得る。基板上の有限数の位置のすべてがいったん第1の化学種に結合されると、第1の化学種は、既に基板に結合した他の第1の化学種には結合しないことが多い。しかしALDにおいて、そのような結合を促進しALDを非自己制御方式にするよう、工程条件を変更してもよい。したがって、ALDはまた、化学種を積み重ねて1原子または分子よりも厚い層を形成することによって、一度に1の単分子層とは別のものを形成する化学種も包含してもよい。

50

【 0 0 5 2 】

説明する方法は、第 1 の前駆体の化学吸着中に第 2 の前駆体（すなわち、第 2 の化学種）が「実質的にない」ことを示す。存在する第 2 の前駆体がわずかである可能性があるからである。当業者の知識および好みに従って、第 2 の前駆体を実質的にないことを達成するために選択された第 2 の前駆体の許容量および工程条件に関して決定することができる。

【 0 0 5 3 】

したがって、A L D 法の間、堆積チャンバ内で多数の連続した堆積サイクルが行われ、それぞれのサイクルでは非常に薄い金属酸化物層（通常 1 の単分子層よりも薄く、成長速度が平均してサイクル当たり約 0 . 2 から約 3 . 0 オングストロームになるようになってい

10

【 0 0 5 4 】

主として熱によって駆動される C V D と比較して、A L D は主として化学作用によって駆動される。したがって、A L D は C V D よりもはるかに低温で行われることが多い。A L D 法の間、基板温度は、化学吸着された前駆体化合物（複数可）とその下にある基板表面との間の完全な結合を維持し前駆体化合物（複数可）の分解を防止するのに十分低い温度に維持される。この温度はまた、前駆体化合物（複数可）の凝縮を回避するのに十分高い。通常基板温度は、約 2 5 から約 4 0 0 （好ましくは約 1 5 0 から約 3 0 0 ）の範囲内に保たれ、これは一般に、C V D 法において現在用いられている温度よりも低い。したがって、この温度で第 1 の化学種すなわち前駆体化合物が化学吸着される。第 2 の化学種すなわち前駆体化合物の表面反応は、第 1 の前駆体の化学吸着と実質的に同じ温度で起こり得るが、より好ましくはないが実質的に異なる温度でも起こりうる。明らかに、当業者が判断していくらかの小さな温度変化は生じる可能性があるが、それでもこれは、第 1 の前駆体の化学吸着温度で生じるのと統計学的に同じ反応速度を供給することによっ

20

30

【 0 0 5 5 】

通常の A L D 法については、堆積チャンバ内の圧力は約 10^{-4} トールから約 1 トール、好ましくは約 10^{-4} トールから約 0 . 1 トールに保たれる。通常堆積チャンバは、それぞれのサイクルで気化した前駆体化合物（複数可）がチャンバに導入された後および / または反応した後に、不活性のキャリアガスでパージされる。不活性のキャリアガス（複数可）はまた、それぞれのサイクル中に気化した前駆体化合物（複数可）とともに導入されてもよい。

【 0 0 5 6 】

前駆体化合物の反応性は、A L D において工程パラメータに著しく影響を及ぼし得る。通常の C V D 法の条件の下では、高反応性化合物は気相で反応して、微粒子を発生し、不所望の表面上に早過ぎる堆積が行われ、劣悪な膜を生成し、および / または劣悪な段差被覆性をもたらすか、もしくは他の方法で不均一な堆積をもたらす場合がある。少なくともそのような理由から、高反応性化合物は C V D には好適でないと考えられるかもしれない。しかし、C V D には好適でない化合物には、A L D の優れた前駆体であるものもある。例えば、第 1 の前駆体が気相で第 2 の前駆体と反応する場合には、そのような化合物の組合せは C V D には好適でないかもしれないが、A L D においては用いることができる。当業者には既知のように、C V D の状況においては、気相での高反応性前駆体を用いる場合に固着係数および表面移動度に関しても問題があるかもしれない。しかし A L D の状況に

40

50

おいては、そのような問題はほとんどまたは全くない。

【0057】

基板上に層を形成した後に任意で、堆積チャンバにおいて窒素雰囲気中でまたは酸化雰囲気中で、アニール工程を原位置で行ってもよい。好ましくは、アニール温度は約400から約1000の範囲内である。特にALD後、アニール温度はより好ましくは約400から約750、最も好ましくは約600から約700である。アニール操作は、好ましくは約0.5分から約60分の期間、より好ましくは約1分から約10分の期間行われる。当業者であれば、そのような温度および期間はさまざまであってもよいということを理解しよう。例えば、炉アニールおよび高速熱アニールを用いてもよく、さらに、そのようなアニールは1または2以上のアニール工程で行ってもよい。

10

【0058】

上述のように、本発明の膜を形成する配位化合物（錯体、complexes）および方法を用いることは、半導体構造における広くさまざまな薄膜の用途、特に高誘電材料を用いるものに有利である。例えば、そのような用途は、平板セル、トレンチセル（例えば二重側壁トレンチキャパシタ（double sidewall trench capacitors））、スタックセル（例えば、クラウン、Vセル、デルタセル、マルチフィンガ、または円筒状の容器のスタックキャパシタ）、ならびに電界効果トランジスタデバイス等のキャパシタを含む。

【0059】

キャパシタ構成は、本発明に従って誘電体層が形成される一具体例である。例示的キャパシタ構成を図1ないし図3を参照して説明する。図1を参照して、半導体ウエハー個片10は、本発明の方法によって形成されたキャパシタ構成25を含む。ウエハー個片10は、内部に導電性の拡散領域14を形成した基板12を含む。基板12は例えば単結晶シリコンを含んでもよい。基板12の上に、通常ボロフォスフォシリケート（ホウ素リンケイ酸、borophosphosilicate）ガラス（BPSG）である絶縁層16が、拡散領域14へのコンタクト開口18を内部に設けた状態で設けられる。導電性材料20および酸化物層18を図示のように平坦化した状態で、コンタクト開口18を導電性材料20で充填する。材料20は、例えばタングステンまたは導電性を有するようドーブしたポリシリコン等、いかなる好適な導電性材料であってもよい。キャパシタ構成25が層16およびプラグ20の上に設けられ、プラグ20を介してノード14に電気接続される。

20

【0060】

キャパシタ構成25は、ノード20の上に設けられパターニングされている第1のキャパシタ電極26を含む。例示的材料は、導電性を有するようドーブしたポリシリコン、Pt、Ir、Rh、Ru、RuO₂、IrO₂、RhO₂を含む。第1のキャパシタ電極26の上にキャパシタ誘電体層28が設けられる。本発明の材料を用いてキャパシタ誘電体層28を形成してもよい。好ましくは、第1のキャパシタ電極26がポリシリコンを含む場合には、誘電材料の堆積前にポリシリコン表面が原位置HF浸漬によってクリーニングされる。256Mbの集積による層28の例示的厚さは、100オングストロームである。

30

【0061】

誘電体層28の上に拡散障壁層30が設けられる。拡散障壁層30は、TiN、Ta₂N₃、金属シリサイド、または金属シリサイドニトリド等の導電性材料を含み、例えば当業者に既知の条件を用いて、CVDによって設けられてもよい。障壁層30の形成後、障壁層30の上に第2のキャパシタ電極32が形成されて、キャパシタ25の構成を完成する。第2のキャパシタ電極32は、第1のキャパシタ電極26に関して上述したものと同様の構成を含んでもよく、したがって例えば導電性を有するようドーブしたポリシリコンを含んでもよい。拡散障壁層30は、好ましくは、成分（例えば酸素）が誘電材料28から電極32内へと拡散しないようにする。例えば酸素は、シリコン含有電極32内へと拡散すると、SiO₂を不所望に形成してしまう可能性があり、それによってキャパシタ25の静電容量が著しく減ってしまう。拡散障壁層30はまた、シリコンが金属電極32から誘電体層28へと拡散しないようにすることができる。

40

【0062】

50

図2は、キャパシタ構成の他の実施形態を示す。適当な場所には図1と同様の数字が利用されており、後ろにつける「a」によって相違を示す。ウエハー個片10aは、障壁層30aを誘電体層28と第2のキャパシタ電極32との間ではなく第1の電極26と誘電体層28との間に設けているという点で図2の構成25とは異なる、キャパシタ構成25aを含む。障壁層30aは、図1に関して上述したものと同一の構成を含んでもよい。

【0063】

図3は、キャパシタ構成のさらに別の他の実施形態を示す。適当な場所には図1と同様の数字が利用されており、後ろにつける「b」によってまたは異なる数字によって相違を示す。ウエハー個片10bは、第1の説明した実施形態の第1のキャパシタ極板26および第2のキャパシタ極板32をそれぞれ有するキャパシタ構成25bを含む。しかしウエハー個片10bは、障壁層30に加えて第2の障壁層40を含むという点で図2のウエハー個片10とは異なる。障壁層40は第1のキャパシタ電極26と誘電体層28との間に設けられるのに対し、障壁層30は第2のキャパシタ電極32と誘電体層28との間である。障壁層40は、障壁層30の形成について図1を参照して上述したものと同一の方法によって形成してもよい。

【0064】

図1ないし図3の実施形態において、障壁層は、キャパシタ電極とは分離された別個の層として示し説明している。しかし、障壁層は導電性材料を含んでもよく、したがってそのような実施形態においてはキャパシタ電極の少なくとも一部を含むと理解することができる。個々の実施形態において、キャパシタ電極全体が導電性障壁層材料を含んでもよい。

【0065】

本発明の蒸着法（化学蒸着または原子層堆積）を行うのに用いることができるシステムを図4に示す。システムは密閉した蒸着チャンバ110を含み、この中でターボポンプ112およびバックングポンプ114を用いて真空を作り出すことができる。チャンバ110内に1または2以上の基板116（例えば半導体基板または基板アセンブリ）が配置される。基板116について一定の公称温度が確立され、この温度は、用いる工程次第でさまざまであり得る。基板116は、例えばその上に基板116が搭載される電気抵抗ヒータ118によって加熱してもよい。基板を加熱する他の既知の方法もまた利用することができる。

【0066】

この工程において、前駆体化合物160（例えば耐火性の金属前駆体化合物およびエーテル）が容器162内に保管されている。前駆体化合物は気化し、例えば不活性のキャリアガス168を用いて、ライン164、166に沿って別個に堆積チャンバ110へと供給される。必要に応じて、ライン172に沿って反応ガス170を供給してもよい。また、必要に応じて、不活性のキャリアガス168と同じであることが多いパージガス174をライン176に沿って供給してもよい。図示のように、一連の弁180～185が必要に応じて開閉される。

【0067】

さまざまな具体的かつ好ましい実施形態および技法をさらに説明するために、以下に実施例を示す。しかし、本発明の範囲内で多くの変形および変更を行ってもよく、したがって本発明の範囲は実施例によって限定されることを意図するものではない、ということが理解されるべきである。特に明記のない限り、実施例において示す割合はすべて重量パーセントである。

【実施例】

【0068】

[実施例1. (Hf, Ti)O₂の原子層堆積]

連続的な方法でパルス状に弁を開くコンピュータ制御下の空圧弁を有する図4に示す構成のチャンバを、作動した。チャンバには、Ti(NMe₂)₄とHf(OC(CH₃)₃)₄（マサチューセッツ州ニューベリーポート市のストレム・ケミカル社）を収容している

10

20

30

40

50

2つの槽がつながっていた。基板は一番上の層としてドーブしたポリシリコンを有するシリコンウエハーであり、堆積に備えて150に維持された。

【0069】

それぞれのサイクルは、5秒間の $\text{Hf}(\text{OC}(\text{CH}_3)_3)_4$ のパルス供給および5秒間の $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ のパルス供給を含み、それぞれは10秒間のアルゴンでのパージと20秒間の動的真空下でのポンプダウンとによって分離された。前駆体は、5sccmに設定したマスフローコントローラを用いて、ヘリウムキャリアガスとともに導入された。400サイクル後、厚さ180の $(\text{Hf}, \text{Ti})\text{O}_2$ 膜が得られた。膜はX線光電子分光法(XPS)による分析に基づいて HF/Ti がほぼ50/50であり、検出可能な窒素または炭素は有しなかった。

10

【0070】

本明細書において引用される特許、特許文献、および刊行物の完全な開示は、参照により、あたかもそれぞれが個々に援用されるかのようにその全体が援用される。当業者には、本発明の範囲および精神から逸脱することのない、本発明へのさまざまな修正および変更が明らかであろう。本発明は本明細書において示す説明的な実施形態および実施例によって過度に限定されるよう意図するものではなく、そのような実施例および実施形態は例としてのみ提示されるものであって、本発明の範囲は本明細書において以下に示す特許請求の範囲によってのみ限定されるよう意図するものである、ということが理解されるべきである。

【図面の簡単な説明】

20

【0071】

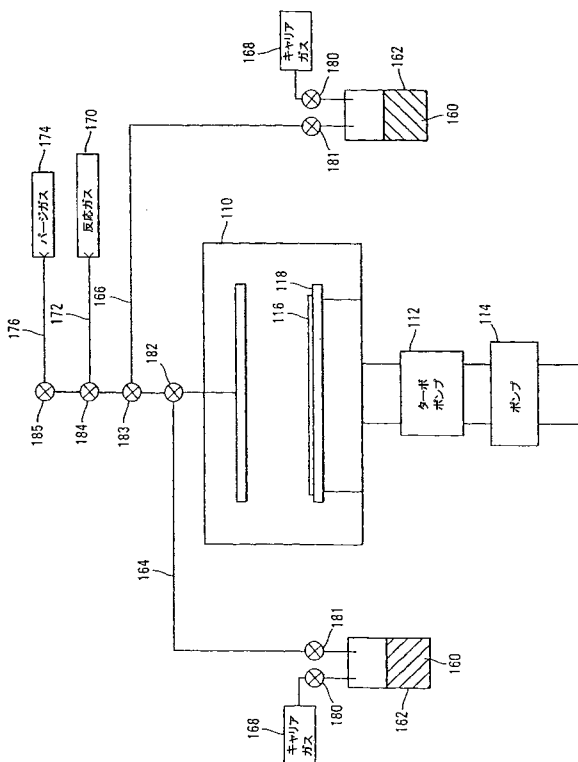
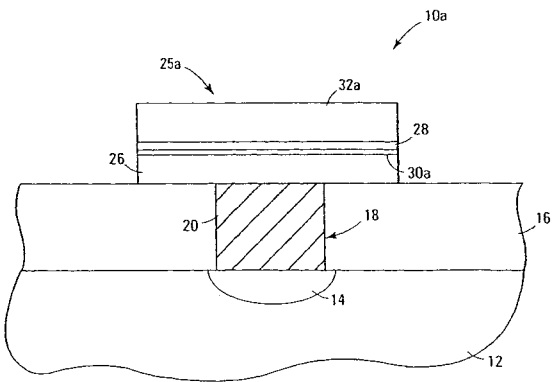
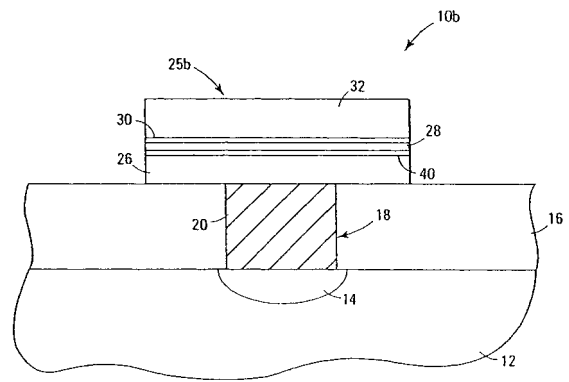
【図1】例示的キャパシタ構成である。

【図2】例示的キャパシタ構成である。

【図3】例示的キャパシタ構成である。

【図4】本発明の方法において用いるのに好適な蒸着コーティングシステムの透視図である。

【 図 3 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
H 0 1 L 27/108 (2006.01)		H 0 1 L 27/10 3 8 1
H 0 1 L 21/8246 (2006.01)		H 0 1 L 29/78 3 0 1 G
H 0 1 L 27/105 (2006.01)		H 0 1 L 27/10 6 5 1
H 0 1 L 21/8244 (2006.01)		
H 0 1 L 27/11 (2006.01)		
H 0 1 L 29/78 (2006.01)		

(72)発明者 ヴァールトシュトラ, ブライアン エー .
 アメリカ合衆国 アイダホ 8 3 6 8 6 ナンバ ブラーデン レイン 3 4 1 7

(72)発明者 ウェストモアランド, ドナルド エル .
 アメリカ合衆国 アイダホ 8 3 7 0 4 ボイス ウェスト アライアンス ストリート 1 0
 2 5 8

審査官 今井 淳一

(56)参考文献 特開 2 0 0 2 - 2 1 9 4 3 2 (J P , A)
 特開 2 0 0 2 - 1 5 9 9 2 9 (J P , A)
 米国特許第 6 2 2 1 7 1 2 (U S , B 1)
 米国特許出願公開第 2 0 0 2 / 1 9 1 1 6 (U S , A 1)
 米国特許出願公開第 2 0 0 2 / 9 8 9 6 (U S , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H01L 21/316
 C23C 16/40
 H01L 21/822
 H01L 21/8242
 H01L 21/8244
 H01L 21/8246
 H01L 27/04
 H01L 27/105
 H01L 27/108
 H01L 27/11
 H01L 29/78