

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5341107号  
(P5341107)

(45) 発行日 平成25年11月13日(2013.11.13)

(24) 登録日 平成25年8月16日(2013.8.16)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>C 2 3 C</b>	<b>16/04</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 3 C 16/04
<b>B 0 1 J</b>	<b>23/52</b>	<b>(2006.01)</b>	B 0 1 J 23/52 M
<b>H 0 1 L</b>	<b>27/105</b>	<b>(2006.01)</b>	H 0 1 L 27/10 4 4 8

請求項の数 14 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2010-544276 (P2010-544276)	(73) 特許権者	390009531
(86) (22) 出願日	平成20年1月25日 (2008.1.25)		インターナショナル・ビジネス・マシー ズ・コーポレーション
(65) 公表番号	特表2011-512456 (P2011-512456A)		I N T E R N A T I O N A L B U S I N E S S M A C H I N E S C O R P O R A T I O N
(43) 公表日	平成23年4月21日 (2011.4.21)		アメリカ合衆国10504 ニューヨーク 州 アーモンク ニュー オーチャード ロード
(86) 国際出願番号	PCT/US2008/000967	(74) 代理人	100108501
(87) 国際公開番号	W02009/093994		弁理士 上野 剛史
(87) 国際公開日	平成21年7月30日 (2009.7.30)	(74) 代理人	100112690
審査請求日	平成22年7月23日 (2010.7.23)		弁理士 太佐 種一
		(74) 代理人	100091568
			弁理士 市位 嘉宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属触媒を使った、ゲルマニウムおよびアンチモンを含む材料の選択的堆積法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ゲルマニウムおよびアンチモンを包含する材料(20)を選択的に堆積する方法であつて、

基板を化学気相堆積反応チャンバ(52)にセットするステップであつて、前記基板は、ゲルマニウムと共晶合金を形成可能なAu、Al、またはSnからなる金属を包含する領域(14)を含む、前記セットするステップと、

前記基板を含む前記反応チャンバ(52)を、0.1333Paより低いベース圧力に減圧するステップと、

前記基板を400よりは低い温度に加熱するステップと、

アンチモン含有前駆物質とゲルマニウム含有前駆物質とを前記反応チャンバ(52)に供給するステップと、

前記前駆物質から、ゲルマニウム(Ge)とアンチモン(Sb)とを包含する材料(20)を、前記基板上的前記金属を包含する前記領域(14)に堆積するステップと、  
を含み、

前記金属の表面金属層(22)が、ゲルマニウムとアンチモンとを包含する前記材料(20)の成長の過程で、ゲルマニウムとアンチモンとを包含する前記材料(20)の表面に浮上する、前記堆積する方法。

【請求項2】

ゲルマニウム(Ge)およびアンチモン(Sb)を含む材料を選択的に堆積する方法で

あって、

基板を化学気相堆積反応チャンバ(52)にセットするステップと、

前記基板を含む前記反応チャンバを、0.1333 Paより低いベース圧力に減圧するステップと、

前記基板を400よりは低い温度に加熱するステップと、

前記基板の領域(14)上にゲルマニウムとの共晶合金を形成する能力を有するAu、Al、またはSnからなる金属を形成するステップと、

アンチモン含有前駆物質とゲルマニウム含有前駆物質とを前記反応チャンバ(52)に供給するステップと、

前記前駆物質から、ゲルマニウム(Ge)とアンチモン(Sb)とを包含する材料(20)を、前記基板上的前記金属を包含する前記領域(14)に堆積するステップと、  
を含み、

前記金属の表面金属層(22)が、ゲルマニウムとアンチモンとを包含する前記材料(20)の成長の過程で、ゲルマニウムとアンチモンとを包含する前記材料(20)の表面に浮上する、前記堆積する方法。

【請求項3】

ゲルマニウム(Ge)およびアンチモン(Sb)を含む材料(20)を選択的に堆積する方法であって、

絶縁材料を化学気相堆積反応チャンバ(52)にセットするステップであって、前記絶縁材料はAuを包含する領域(14)を含む、前記セットするステップと、

前記絶縁材料を含む前記反応チャンバ(52)を、0.1333 Paより低いベース圧力に減圧するステップと、

前記絶縁材料を400よりは低い温度に加熱するステップと、

アンチモン含有前駆物質とゲルマニウム含有前駆物質とを前記反応チャンバ(52)に供給するステップと、

前記前駆物質から、ゲルマニウム(Ge)とアンチモン(Sb)とを包含する材料(20)を、前記絶縁材料上のAuを包含する前記領域(14)に堆積するステップと、  
を含み、

前記Auの表面層(22)が、ゲルマニウムとアンチモンとを包含する前記材料(20)の成長の過程で、ゲルマニウムとアンチモンとを包含する前記材料(20)の表面に浮上する、前記堆積する方法。

【請求項4】

前記基板の前記金属を包含する前記領域(14)は、3:1よりも大きいアスペクト比を有する少なくとも一つの開口部の底壁である、請求項1または2に記載の方法。

【請求項5】

前記両前駆物質は前記反応チャンバ(52)に同時に供給される、請求項1乃至4のいずれかに記載の方法。

【請求項6】

前記ゲルマニウム含有前駆物質が、最初に前記反応チャンバ(52)に供給されてGeの層を形成し、次に前記アンチモン含有前駆物質が供給される、請求項1乃至4のいずれかに記載の方法。

【請求項7】

前記ゲルマニウム含有前駆物質は、ゲルマン、1~16の炭素原子を包含するアルキルゲルマン、またはゲルマン水酸化物である、請求項1乃至6のいずれかに記載の方法。

【請求項8】

前記アンチモン含有前駆物質は、1~16の炭素原子を包含するアルキルアンチモン、アンチモンアミン、またはアンチモン水酸化物である、請求項1乃至7のいずれかに記載の方法。

【請求項9】

Geとの共晶合金を形成する能力を有するAu、Al、またはSnからなる金属を包含

する領域(14)を含む基板と、

GeおよびSbを包含し前記領域(14)上に直接位置する材料(20)と、

前記金属を包含し、前記材料(20)上に直接位置する、5単原子層より薄い厚さの表面金属層(23)と、を含む、半導体構造。

【請求項10】

前記基板は、4.0またはそれより低い誘電率を有する誘電体材料を含む、請求項9に記載の半導体構造。

【請求項11】

前記基板の前記領域(14)は、3:1よりも大きいアスペクト比を有する少なくとも一つの開口部の底壁である、請求項9または10に記載の半導体構造。

10

【請求項12】

前記領域(14)を含む前記基板は、平坦な表面を有する、請求項9乃至11のいずれかに記載の半導体構造。

【請求項13】

GeおよびSbを包含する前記材料(20)は $Ge_xSb_y$ の化学式を有し、xは2~98Ge原子%であり、yは98~2Sb原子%である、請求項9乃至12のいずれかに記載の半導体構造。

【請求項14】

前記基板と前記金属との間に配置された中間接着層(12)をさらに含む、請求項9乃至13のいずれかに記載の半導体構造。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体デバイスおよび半導体デバイスの作製に関する。さらに具体的には、本発明は、ゲルマニウム(Ge)およびアンチモン(Sb)を含む材料を、基板表面上に選択的に堆積するための化学気相堆積(CVD: chemical vapor deposition)工法に関する。また、本発明は、GeとSbとを包含する材料の層を含む構造体にも関する。

【背景技術】

【0002】

30

適当な温度変化を介して、抵抗値が異なることで特徴付けられる2つの構造相の間を可逆的に切り替えることができる材料は、相変化メモリー材料として使える可能性を有する。かかる種類の材料の一つにゲルマニウム(Ge)とアンチモン(Sb)とを含む材料がある。以下、GeとSbとを含む該材料をGeSb材料という。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

実用的なメモリ・デバイスを製作するには、表面形状がかなり複雑な基板上にGeSb材料を堆積することが必要になろう。相変化メモリ・デバイスを実装するための可能な構造の一つに、相互接続配線構造に見られるのと類似のライン・ビア(line-and-via)構造がある。かかる構造では、狭いビア開口部の中の相変化材料が、メモリ・デバイスのアクティブ素子を構成することになる。

40

【0004】

GeSb材料堆積のための一つの有望な候補の工法に化学気相堆積法がある。CVDにおいては、多数の候補金属に対して、妥当な蒸気圧を有する数々の有機金属の前駆物質(例えば、カルボニル類、アルキル類など)が存在する。CVD工程の有用な特徴の一部、全部ではない、に選択性がある。これは、ある材料を、基板上の特定の下の層材料の上だけに堆積させ、該基板上の他の材料の上には、それらが反応温度で反応ガスに曝されているにもかかわらず、堆積させないで、堆積反応を実施できることを意味する。かかるCVD工程のよく知られた例には、SiがSi上で選択的に成長するが共存するSiO<sub>2</sub>上では

50

成長しないこと、WがSi上で成長するがSiO<sub>2</sub>で成長しないことなどがある。

【0005】

従来のCVD工法が面する課題は、前述の望ましい選択性を維持しながら、十分に低い(約400より低い)温度で堆積を実施することである。

【0006】

現在のところ、上記の望ましい選択性を保持しつつ、400より低い温度で基板上にGeSb材料を堆積する化学気相堆積(CVD)工法は知られていない。しかして、GeSb材料を基板上の選択された領域に形成できる堆積法を有する化学気相堆積工法を開発する必要性がある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、基板の表面上にGeSb材料を選択的に堆積するための化学気相堆積(CVD)工法を提供する。ある実施形態において、本発明の工法は、高いアスペクト比の開口部を充填する能力を有する。本明細書で用いる「高いアスペクト比」という用語は、3:1を超える高さとの比を有する開口部をいう。「開口部」という用語は、リソグラフィおよびエッチングを使って加工できる、ライン開口、ビア開口、ライン/ビア組合せ構造、溝などをいう。別の実施形態において、本発明は、基板の少なくとも一つの事前選定された表面域上にGeSb材料を選択的に堆積するCVD工法を提供する。該事前選定表面域は基板上または基板内に配置することができる。

【0008】

本発明のCVD工法は、広範囲の値にわたるGeSbの化学量論的組成の制御を可能にし、本発明の工法は400より低い基板温度で実施され、これにより本発明の工法を既存の相互接続工程と両立させる。本発明によれば、GeSb材料は、基本化学式Ge<sub>x</sub>Sb<sub>y</sub>として形成することができ、xは約2~約98原子%であり、yは約98~約2原子%である。

【0009】

前述のように、本発明の工法は選択的CVD工程であり、これは、GeSb材料が基板の一部の表面域に堆積され、基板の他の表面域には堆積されないことを意味する。具体的には、本発明は、GeSb材料を絶縁材料すなわち誘電体材料の上に選択的に堆積する際に適用できる。これは、GeSb材料の堆積の前にビアの側壁にいかなる特別な活性化処理も必要としないので、GeSb材料を含むライン-ビア(ライン/ビア)構造の産生に対して有利である。

【0010】

本発明の工法は、概括的にいえば、

基板を化学気相堆積反応チャンバ内にセットするステップであって、上記基板は、ゲルマニウムと共晶合金を形成可能な金属を包含する領域を含む、該セットするステップと、  
上記基板を含む上記反応チャンバを、 $1.333 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ より低く、望ましくは $1.333 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ より低いベース圧力に減圧するステップと、

基板を400よりは低い温度に加熱するステップと、

アンチモンを含有する前駆物質とゲルマニウムを含有する前駆物質とを上記反応チャンバに供給するステップと、

上記前駆物質から、ゲルマニウム(Ge)とアンチモン(Sb)とを包含する材料を、該基板上の上記金属を包含する上記領域に堆積するステップと、を含む。

【0011】

本発明のある実施形態において、基板は、3:1より大きいアスペクト比の開口部を少なくとも一つ有する相互接続誘電体材料であり、本発明の工法は、該少なくとも一つの開口部にGeSb材料を選択的に充填する能力を有する。本発明のこの実施形態において、ゲルマニウムと共晶合金を形成することのできる金属は、該少なくとも一つの開口部の底部に所在する。他の実施形態において、基板はほぼ平坦な表面を有し、本発明の工法は、

10

20

30

40

50

基板の上記金属を含む事前選定された領域上に Ge Sb 材料を選択的に堆積する能力を有する。

【0012】

また、本発明は、前述の工法に加え、真空を破らずに同じ反応槽内で、該金属と Ge および Sb を含む該材料とを堆積する工法も意図している。本発明のこの態様は、

基板を化学気相堆積反応チャンバにセットするステップと、

上記基板を含む上記反応チャンバを、 $1.333 \times 10^{-1}$  Pa より低く、望ましくは  $1.333 \times 10^{-4}$  Pa より低いベース圧力に減圧するステップと、

該基板を 400 よりは低い温度に加熱するステップと、

上記基板のある領域上にゲルマニウムとの共晶合金を形成する能力を有する金属を形成するステップと、

アンチモンを含有する前駆物質とゲルマニウムを含有する前駆物質とを上記反応チャンバに供給するステップと、

上記前駆物質から、ゲルマニウム (Ge) とアンチモン (Sb) とを包含する材料を、基板上の上記金属を包含する上記領域に堆積するステップと、を含む。

10

【0013】

本発明のきわめて望ましい実施形態において、本発明の工法は、

化学気相堆積反応チャンバ中に絶縁材料をセットするステップであって、上記絶縁材料は Au を包含する領域を含む、該セットするステップと、

上記絶縁材料を含む反応チャンバを  $1.333 \times 10^{-1}$  Pa より低いベース圧力に減圧するステップと、

該絶縁材料を 400 よりは低い温度に過熱するステップと、

アンチモンを含有する前駆物質とゲルマニウムを含有する前駆物質とを上記反応チャンバに供給するステップと、

上記前駆物質から、ゲルマニウム (Ge) とアンチモン (Sb) とを包含する材料を、上記絶縁材料の、Au を包含する上記領域上に堆積するステップと、を含む。

20

【0014】

また、本発明は、Ge Sb 材料の選択的堆積のための CVD 工法に加え、本発明の工法を用いて形成された Ge Sb 材料を含む半導体構造体にも関する。本発明の該半導体構造体は、概括的にいえば、

金属を包含する領域を含む基板と、

上記金属上の、Ge および Sb を包含する材料と、を含み、上記材料は上記金属の 5 単原子層より薄い厚さの表面層を含む。

30

【0015】

本明細書で用いる「単原子層」という用語は、上記金属の 1 原子厚の表面層をいう。

【0016】

本発明によれば、Ge Sb 材料は、Ge Sb の成長を触媒するため使われる下側の金属層と、Ge Sb 材料の成長の過程で形成される上側の表面金属層との間に挟まれる。堆積を開始する前の状態で下側金属が十分に薄ければ、この金属層はほとんどなくなるほど薄くできる。

40

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】本発明の Ge Sb 材料の選択的化学気相堆積に用いることが可能な堆積前初期構造体を示した(断面図による)図表現である。

【図2】本発明の一つの実施形態において、Ge Sb 材料の選択的堆積のために使用可能な化学気相堆積装置の概略図である。

【図3】本発明の工法を用いて、該構造体の選定領域上に Ge Sb 材料を堆積した後の(断面図による)図表現である。

50

【図4】Ge(0.15)Sb(0.85)の基準サンプルと対比した、Au面上に成長したGeSb材料のX線光電子放出スペクトルを示す。

【図5】本発明の工法によって、異なる堆積温度で作製したさまざまなGeSb材料の強度と結合エネルギーとを対比してプロットしたグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0018】

本発明は、GeSb材料の選択的堆積のための金属触媒CVD工法と同工法により形成される構造体とを提供するものであり、以下の考察と本出願に添付された図面とを参照しながら以降にさらに詳しく説明する。なお、本出願の図面は例示的目的で提示されており、しかしてこれら図面は必ずしも一定の縮尺比では描かれていない。

10

【0019】

最初に図1を参照すると、本発明に用いることが可能な例示的基板10が図示されている。具体的には、図示の基板10は、絶縁材料すなわち誘電体材料であり、ほぼ平坦な表面を有し、随意的に中間接着層12を有する。示された実施形態では、金属14が中間接着層12の上面に配置されている。他の実施形態において、中間接着層12がない場合は、基板10の上面に直接金属14を形成することができる。

【0020】

さらに別の実施形態において、基板10は、誘電体材料中に形成された少なくとも一つの開口部、を含む相互接続構造体である。本発明によれば、該少なくとも一つの開口部は、3:1より大きなアスペクト比を有する。該少なくとも一つの開口部には、ビア、ライン、溝、ライン/ビア組み合わせ構造などを含めることができる。

20

【0021】

初期基板10が誘電体材料を包含する場合、該誘電体材料は、相互接続技術において層間誘電体に用いられる任意の絶縁材料を含む。典型的には、この誘電体材料は、約4.0またはそれより低い(真空中で測定した)誘電率、さらに典型的には、約3.7またはそれより低い誘電率を有する。本発明で誘電体材料として使用可能なかかる絶縁材料の例には、以下に限らないが、SiO<sub>2</sub>、シルセスキオキサン類、SiとCとOとHとの原子を含むCドープされた酸化物(すなわち有機シリケート)類、熱硬化性ポリアリーレンエーテル類、またはこれらの多層構造が含まれる。本出願で用いる「ポリアリーレン」という用語は、結合、縮合環、または例えば、酸素、硫黄、スルホン、スルホキシド、カルボニルなどの不活性連結基、によって一緒に連結されたアリール部分または不活性置換アリール部分をいう。

30

【0022】

図示されていないが、基板10は、一般的に第二基板の上に配置することができる。図示されていないが、該第二基板には、半導体材料、絶縁材料、導電材料、またはこれらの任意の組み合わせを含めることができる。第二基板が半導体材料から成る場合、Si、SiGe、SiGeC、SiC、Ge合金、GaAs、InAs、InP、および他のIII/V族またはII/V族化合物半導体など、任意の半導体を用いることができる。これらリストした半導体材料の種類に加え、本発明は、該半導体基板が、例えば、Si/SiGe、Si/SiC、シリコン・オン・インシュレータ(SOIs: silicon-on-insulators)、またはシリコン・ゲルマニウム・オン・インシュレータ(SGOIs: silicon germanium-on-insulators)など、積層された半導体である場合も意図している。

40

【0023】

第二基板が絶縁材料である場合、該絶縁材料は、有機絶縁体、無機絶縁体、または、多層構造を含めてこれらの組合せとすることができる。第二基板が導電材料である場合、該第二基板には、例えば、ポリSi、元素金属、元素金属の合金、金属シリサイド、金属窒化物、または、多層構造を含めてこれらの組合せを含めることができる。第二基板が半導体材料を含む場合、例えば、相補型金属酸化膜半導体(CMOS: complementary metal oxide semiconductor)デバイスなど、一つ以上

50

の半導体デバイスを該材料上に作製することができる。第二基板が絶縁材料と導電材料との組み合わせを含む場合、該基板を多層相互接続構造の第一相互接続レベルに当てることができる。

【0024】

基板10中に少なくとも一つの開口部が形成される場合、典型的には、該開口部はリソグラフィとエッチングとを用いて形成される。該リソグラフィ工程は、通常基板10の上面に配置される(例えば、酸化物または窒化物あるいはその両方の)ハード・マスク材料の上面に、フォトレジストを形成するステップと、フォトレジストを所望のパターンの放射に曝すステップと、曝されたレジストを現像するステップとを含む。該エッチング工程は、湿式化学エッチングまたは乾式化学エッチング、あるいはその両方を含む。これらの種類のエッチング工程のうち、反応性イオン・エッチング、イオン・ビーム・エッチング、またはプラズマ・エッチングなどの、乾式化学エッチング工程が望ましい。ライン/ビア構造の場合、従来式の、最初にビア次にライン、の工程を用いることができる。本発明は、上記に換えて、最初にライン、次にビア、の工程も意図している。

10

【0025】

前述のように、基板10には、随意的な中間接着層12を含めることができる。該随意的な中間接着層12は金属または窒化金属を含む。該随意的な中間接着層に対する適切な金属に例には、以下に限らないが、Ti、Ta、Ru、およびWが含まれる。

【0026】

該随意的な接着層12は、例えば、化学気相堆積(CVD)法、プラズマ化学気相成長法(PECVD: plasma enhanced chemical vapor deposition)、蒸着法、スパッタリング、めっき法、有機金属堆積法、および化学溶液堆積法を含め、従来式の堆積工程を用いて形成することができる。本発明のある実施形態において、中間接着層12は、GeSb材料と同じ反応チャンバの中で、両堆積作業の間で真空を破らないで形成することができる。

20

【0027】

随意的な中間接着層12が存在する場合、該層は、典型的には約1~約6nmの厚さを、さらに典型的には約2~約4nmの厚さを有する。

【0028】

図1に示された実施形態では、金属14は中間接着層12の上面に配置されている。他の実施形態において、中間接着層が存在しない場合、金属14は基板10の上面に直接形成される。どちらの実施形態が用いられるかにかかわらず、金属14は、ゲルマニウムと共晶合金を形成する能力を有する任意の金属を含む。ゲルマニウムと共晶合金を形成できるかかる金属の具体例には、以下に限らないが、Au、AlおよびSnが含まれる。望ましくは、金属14としてAuまたはAlが用いられる。さらに望ましくは、金属14としてAuが用いられる。

30

【0029】

金属14は、基板10の事前選定された領域(または区域)に選択的に形成することができ、そこに後でGeSb材料が形成されることになる。図示された実施形態では、金属14は、中間接着層12および基板10を含む構造の全面にわたって形成されている。さらなる別の実施形態において、金属14は、基板10を含む構造の特定の領域上または領域内に配置することができる。

40

【0030】

ある実施形態において、金属14は、基板10として誘電体材料を堆積する前に、第二基板上に形成することができる。かかる実施形態では、金属14は、誘電体材料の下に存在することになり、該誘電体中に開口部が形成された場合、該金属14の一部が露出される。

【0031】

金属14は、例えば、CVD、PECVD、スパッタリング、無電解めっき、電気めっき、蒸着、化学液堆積、および有機金属堆積を含む、従来式の堆積工程によって形成する

50

ことができる。ある実施形態において、金属14は、GeSb材料と同じ反応チャンバの中で形成され、これらの堆積作業は真空を破らないで実施される。ある実施形態では、堆積法、リソグラフィ、およびエッチングを用いて、基板10の選択された区域上に金属14を形成することができ、該基板には、随意的に中間接着層12を含めることができる。

【0032】

GeSb材料の選択的堆積を「触媒する」のに用いられる金属14の厚さは、使われる材料と、同材料を形成するため用いられる堆積工程とに応じて変わる。該金属14は、典型的には約1～約50nmの厚さを有し、さらに典型的には約3～約10nmの厚さを有する。

【0033】

次に図2を参照すると、本発明において、GeSb材料を基板10の領域上または領域内に堆積するため用いることの可能な、典型的化学気相堆積(CVD)反応装置50が図示されている。なお、図2に描かれた化学気相堆積反応装置50を参照するが、本発明はかかる反応装置だけの使用に限定はされない。しかのみならず、本発明は、当業者に周知の他の各種の化学気相堆積反応装置を用いて実施することができる。本発明において用いることの可能な他の種類の反応装置について、本明細書後記でさらに詳述する。

【0034】

CVD反応装置50に戻ってこれを参照すると、CVD反応装置50は反応チャンバ52を含み、その中には初期の構造体がセットされている。反応チャンバ52は、典型的には真空の筐体で、基板保持台54と、取り入れマニホールド58に連結されたシャワーヘッド56と、バルブ62で開閉ができるターボ分子ポンプなどの真空ポンプ60と、を含む。

【0035】

本発明によれば、図1に示したような基板10を含む初期構造体は、CVD反応チャンバ52内に配置された基板保持台54の表面上にセットされる。該初期構造体は、典型的には、シャワーヘッド56から約10～約80mmの距離で離される。こういった距離を具体的に述べているが、本発明はかく述べた距離に限定はされない。

【0036】

該初期構造体を反応チャンバ52内にセットしてから、反応チャンバ52内の圧力は、 $1.333 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ より低いベース圧力に、さらに望ましくは、 $1.333 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ より低いベース圧力に減圧される。このベース圧力への減圧は、真空ポンプ60のバルブ62を開いて達成される。

【0037】

本発明のある実施形態において、基板保持台54は、典型的には、後続のGe含有前駆物質およびSb含有前駆物質の堆積の過程で該初期構造体を加熱する能力を有する、加熱エレメントを含む。本発明によれば、該加熱エレメントは、該初期構造体を、400よりは低い温度に、さらに典型的には約250～約375の温度に加熱する能力を有する。

【0038】

次いで、Ge含有前駆物質およびSb含有前駆物質が、シャワーヘッド56を使って、加熱された構造体に向け放出される。示されたこの特定の実施形態によれば、これら前駆物質は、ガス混合物として、取り入れマニホールド58を通してシャワーヘッド56に導かれる。前駆物質のガス混合物は、Ge含有前駆物質の流れを、必須ではないが典型的には供給源63からの不活性ガス中に、マス・コントローラ64を使って取り入れ、供給源66からの不活性ガスを、マス・フロー・コントローラ68とSb含有前駆物質を含むパプラ70とを通して流し込むことによって形成される。望ましくは、該Ge前駆物質は、生の、すなわち不活性ガスを含まない、Ge前駆物質である。本出願で用いる「不活性ガス」という用語は、GeSb材料の形成に関与しないガスをいう。かかる不活性ガスの例には、Ar、Ne、N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、およびHeが含まれ、Arがきわめて望ましい。

【0039】

10

20

30

40

50

本発明によれば、Ge含有前駆物質は、Geを包含する何らかの化合物または錯体を含む。Ge含有前駆物質の例には、モノゲルマン、ジゲルマン、トリゲルマンおよびより高次のゲルマンなどのゲルマン類、1～約16の炭素原子を包含するアルキルゲルマン類、ゲルマン水酸化物類、および他の有機ゲルマン類が含まれる。望ましくは、Ge含有前駆物質は、ゲルマン、または、例えばtert-ブチルゲルマンなど、1～約6の炭素原子を包含するアルキルゲルマンである。

#### 【0040】

本発明で用いることが可能なSb含有前駆物質には、Sbを包含する何らかの化合物または錯体が含まれる。かかる前駆物質の具体例には、1～約16の炭素原子を包含するアルキルアンチモン類、アンチモンアミン類、アンチモン水酸化物類、および有機アンチモンを包含する他の化合物類が含まれる。本発明の一つの好適な実施形態において、Sb含有前駆物質はトリス(ジメチルアミノ)アンチモンである。

10

#### 【0041】

本発明で用いられる2つの前駆物質ガスの流れは、生成されるGeSb材料の所望の化学量論的組成に応じ変えることができる。本発明によれば、Ge含有前駆物質の流量は、不活性ガスを使わない場合、約1～約1000sccmであり、Sb含有前駆物質を包含する不活性ガスに対しては約10～約300sccmの流量が用いられる。Ge含有前駆物質に対し不活性ガスを使う場合は、Ge含有前駆物質の流量は、通常、前述の生のGe含有前駆物質の流量よりも大きい。本発明の好適な実施形態において、生のGe含有前駆物質の流量は、約2～約150sccmであり、Sb含有前駆物質を包含する不活性ガスには約15～約50sccmの流量が用いられる。きわめて望ましい実施形態において、20%ゲルマンの流量約5sccmが用いられ、20mlのトリス(ジメチルアミノ)アンチモンを包含するArの流量20sccmが用いられる。前述の流量は、用いられる特定の反応装置に適用されるものであることを理解する。例えば、異なった量の吐出配管コンダクタンスおよびポンプ速度を有するなど、別の反応装置を用いた場合は、望ましい流量が上記のものから大きく外れることもあり得よう。

20

#### 【0042】

なお、反応チャンバ52内の圧力は、堆積工程の進行中は約1～約10トルの堆積圧力に維持される。典型的には、該反応装置内の堆積圧力は、堆積処理中約6～約8トルの値に維持される。

30

#### 【0043】

さらに、上記で説明し図2に示したように2つの前駆物質ガスを単一のインプット・マニホールド中で混合するのに換えて、各前駆物質ガスに対し別々のマニホールドを使った場合も本発明の工法は同様にうまく機能し、これらの混合は、シャワーヘッド自体の中で、あるいはシャワーヘッドと初期構造体との間の空間中で実施が可能なことに留意する。上記の后者は、ポスト・ミキシング・スキームといわれる。

#### 【0044】

これら前駆物質は、通常、ガス混合体として、すなわち同時に、初期構造体10に供給される。通常、同時の接触が望ましいが、最初にGe含有前駆物質を使ってGeの層を形成し、次いでSb含有前駆物質を供給する場合においても本発明を用いることができる。

40

#### 【0045】

本発明によれば、GeとSbとを含む材料の堆積を、約10～約1000nm/分の堆積速度で、さらに望ましくは、約20～約150nm/分の堆積速度で達成することができる。

#### 【0046】

前述の諸条件の下で、本発明は、図3に示す構造体で得られたような、金属14の上に選択的に堆積された、GeとSbとを含む材料を形成する。図3の、参照番号20は、GeおよびSbを含む材料を表す。本発明によれば、該GeSb材料20は化学式 $Ge_xSb_y$ を有し、xは約2～約98Ge原子%であり、yは約98～約2Sb原子%である。さらに望ましくは、本発明で提供されるGeSb材料は、Ge原子パーセントxが約10

50

～約20原子%であり、Sb原子パーセントyが約90～約80原子%である。

【0047】

GeSb材料20が形成されるのに加え、該GeSb材料20の上に金属の表面層22が形成される。本発明によれば、金属の表面層22は、図3に示された構造体中に同様に存在する金属層14と同じ金属を含む。金属の表面層22は、5単原子層厚より薄い厚さを有し、望ましくは約1～約3単原子層の厚さである。金属の表面層22は、GeSb材料層20の成長過程で該材料20の表面に形成される。

【0048】

以下の実施例によって、本発明をさらに詳細に示す。

【実施例】

【0049】

この実施例において、GeSb材料は、選択的堆積のための触媒としてGeと共晶合金を形成する能力を有する金属を用いて、誘電体材料の表面上に360で選択的に堆積された。なお、この実施例で用いられた条件では、誘電体材料上でGeSb材料を成長させたときに観察された膜成長は無視できるほどのものであった。誘電体材料上に最初にAuが堆積されている場合、GeSb材料は、10nm/分を超える成長速度で堆積された。図4は、Ge(0.15)Sb(0.85)の基準サンプルと対比した、Au面上に成長したGeSb材料(本発明サンプル)のX線光電子放出スペクトルを示す。堆積された膜のスペクトル中のGeおよびSbの特性点の強度は、得られた組成が、基準サンプルのものとおおむね同様であったことを示している。該スペクトルの一つの追加的特性点は、Au4f準位によるピークの出現であった。このピークは堆積膜の下側の金から生じたものでなく、正しくは成長の過程で該膜の表面に浮上した金の薄層からのものである。前述の現象は、本発明の堆積工程では必然的なものと考えられる。

【0050】

用いられた温度において、Ge前駆物質は、誘電体表面あるいはGeSb材料自体とは全く反応性を示さなかった。従って、基板が誘電体である場合は、有意な量のGeは堆積されなかった。Geの堆積が不在の下でSbは核形成に困難をきたし、最終結果として誘電体表面の上でSbは成長しなかった。しかしながら、上記成長温度で、Ge前駆物質はAuとは高い反応性を示した。これにより堆積反応の開始が可能になった。また一方、AuのGeに対する溶解度は非常に小さいので、Auは膜の上面に浮上し、成長の持続を可能にした。

【0051】

図5は、成長温度を少し振ることで(ラインA-370、ラインB-360、ラインC-350)、GeSb材料の化学量論的組成の広範囲な調整が可能ことを示す。また、かかる調整は、前駆物質ガス混合体の適切な変更することによっても達成することができる。

【0052】

上記の実施例は、本発明の工法を使って、400より低い温度で、GeSb材料の選択的堆積が可能であることを示している。かかる選択的堆積を生じさせるため、GeSb材料を形成する対象となる基板上的特定の領域にAuなどの金属が形成される。次いで、基板の該金属を含む領域上にGeSbが堆積される。

【0053】

本発明を、その好適な実施形態に関して具体的に示し説明してきたが、当業者は、本発明の精神および範囲から逸脱することなく、形態および細部に前述のおよび他の変更を加えることが可能であることを理解していよう。従って、本発明は、説明し提示した通りの厳密な形態および細部に限定されず、添付の請求項の範囲に含まれることが意図されている。

。

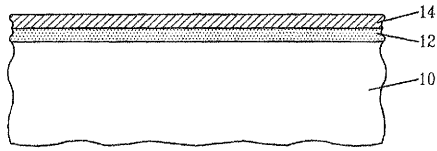
10

20

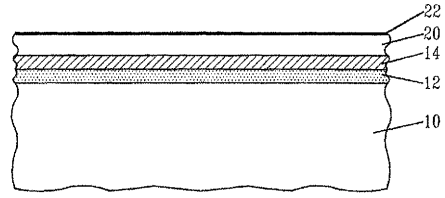
30

40

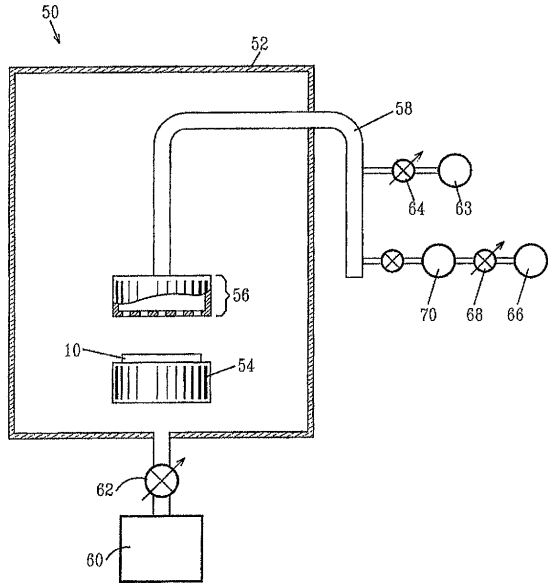
【図1】



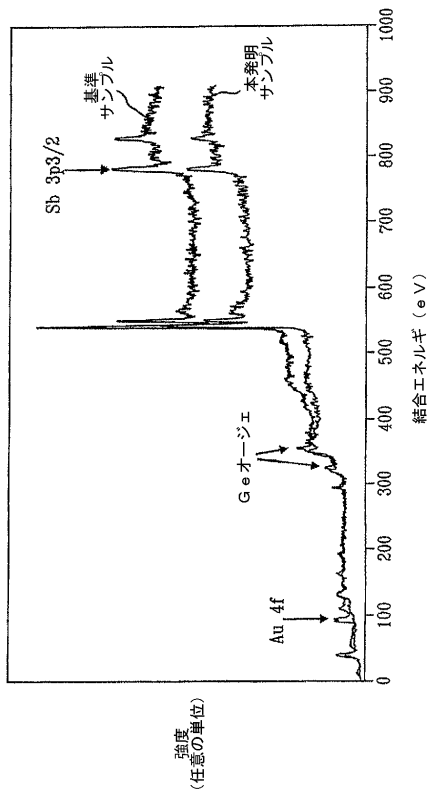
【図3】



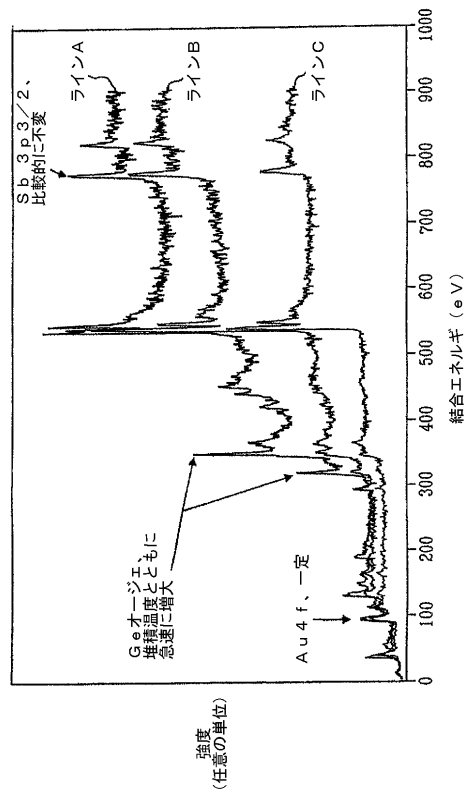
【図2】



【図4】



【図5】



## フロントページの続き

- (72)発明者 グハ、スプラティック  
アメリカ合衆国10514 ニューヨーク州 チャパクア ミルウッド・ロード 569
- (72)発明者 マクフィーリー、フェントン、アール.  
アメリカ合衆国10562 ニューヨーク州 オシニング ドナルド・ドライブ 25
- (72)発明者 ヤーカス、ジョン、ジェイ.  
アメリカ合衆国06905 コネチカット州 スタンフォード ヘイグ・アヴェニュー 94

審査官 安齋 美佐子

- (56)参考文献 特開2008-004935(JP,A)  
特開2007-294964(JP,A)  
特開2008-182227(JP,A)  
Byung Joon CHOI ,et al. , Combined Atomic Layer and Chemical Vapor Deposition, and Selective Growth of Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> Films on TiN/W Contact Plug , Chem. Mater. , 2007年, Vol. 19 No.18 , Page.4387-4389  
Byung Joon CHOI,et al. , Cyclic PECVD of Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> Films Using Metallorganic Sources , J. Electrochem. Soc. , 2007年, Vol.154 No.4 , Page.H318-H324

- (58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)  
C23C 16/04  
H01L 27/105  
JSTPlus(JDreamII)