(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5047434号
(P5047434)
(45)発行日　平成24年10月10日(2012.10.10)　(24)登録日　平成24年7月27日(2012.7.27)

(51)Int.Cl.　F I
C23C 16/448 (2006.01)　C23C 16/448

請求項の数 27　(全 16 頁)

(21)出願番号	特願2001-529475 (P2001-529475)
(86)(22)出願日	平成12年10月12日 (2000.10.12)
(65)公表番号	特表2003-511560 (P2003-511560A)
(43)公表日	平成15年3月25日 (2003.3.25)
(86)国際出願番号	PCT/FI2000/000884
(87)国際公開番号	WO2001/027346
(87)国際公開日	平成13年4月19日 (2001.4.19)
審査請求日	平成19年7月13日 (2007.7.13)
(31)優先権主張番号	19992233
(32)優先日	平成11年10月15日 (1999.10.15)
(33)優先権主張国	フィンランド(FI)

(73)特許権者　503443795
エイエスエム　インターナショナル　エヌ．ヴェー．
オランダ，３７２３　ベーセー　ビルトーベン，ヤン　ヴァン　アイクラーン　１０
(74)代理人　100064447
弁理士　岡部　正夫
(74)代理人　100085176
弁理士　加藤　伸晃
(74)代理人　100106703
弁理士　産形　和央
(74)代理人　100096943
弁理士　臼井　伸一
(74)代理人　100091889
弁理士　藤野　育男

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ＡＬＤ法において原料化学物質を改質する方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
基板を反応スペースにおき各前駆体パルスの後毎に該反応スペースを不活性ガスでパージする原子層堆積タイプの方法において遷移金属原料物質を還元する方法であって、
金属原料物質を蒸発させる工程、
金属原料物質ストック容器と前記反応スペースの間のフロー・チャンネル中に位置する、高温に保たれている固体または液体還元剤を含む還元ゾーンに、蒸発させた金属原料物質を送る工程、
前記金属原料物質を前記固体または液体還元剤と接触させて、ガス状で送ることができるほど充分高い蒸気圧を有する還元型金属化合物および反応副産物に前記原料物質を転換させる工程、
前記還元した金属化合物を回収し、原子層堆積法においてガス状反応物としてそれを使用する工程を特徴とする方法。
【請求項２】
前記還元剤が金属である、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
前記金属がＴｉ、Ｚｒ、Ｈｆ、Ｖ、Ｎｂ、Ｔａ、Ｃｒ、ＭｏおよびＷを含む群から選択される、請求項２に記載の方法。
【請求項４】
前記還元剤金属が前記金属原料化合物の金属と同じである、請求項２または３に記載の

方法。
【請求項５】
前記還元剤金属が前記金属原料化合物の金属と異なる、請求項２または３に記載の方法。
【請求項６】
前記還元剤が反応性の非金属または金属化合物である、請求項１に記載の方法。
【請求項７】
前記還元剤がＢ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｐならびに金属ケイ化物および金属ゲルマニウム化物を含む群から選択される、請求項６に記載の方法。
【請求項８】
前記原子層堆積法の成長温度から基板温度未満の範囲の温度で前記金属原料物質の還元を行う、請求項１から７のいずれかに記載の方法。
【請求項９】
２００～８００℃の温度で前記金属原料物質の還元を行う、請求項１から７のいずれかに記載の方法。
【請求項１０】
原子層堆積タイプの方法によって基板上に遷移金属窒化物の薄膜を生成させるための方法であって、
少なくとも１つの金属原料物質、および
前記基板に結合する還元型の金属原料物質と反応し、その反応でガス状反応副産物を形成することができる少なくとも１つの窒素原料物質、
の蒸気相パルスを交互に反応スペースに供給して前記基板の表面と接触させ、各前駆体パルスの後毎に不活性ガスにより前記反応スペースをパージする方法において、
前記金属原料物質を前記基板上に堆積させる前に、金属原料ストック容器と前記反応スペースの間のフロー・チャンネル中に位置する還元ゾーンにおいて還元することを特徴とする方法。
【請求項１１】
前記方法が、
金属原料物質の蒸気相パルスを提供すること、
固体または液体還元剤を含む還元ゾーンに金属原料物質の蒸気相パルスを供給すること、
前記金属原料物質を前記還元剤と接触させて、前記金属原料物質を還元されたガス相原料物質パルスに還元すること、
前記還元された金属原料物質を回収し、それを反応チャンバに送ること、
前記還元された金属原料物質を基板表面と接触させて、金属種を基板上に堆積させること、
前記反応スペースを不活性ガスでパージすること、
窒素原料物質の蒸気相パルスを前記反応チャンバに供給すること、
前記窒素原料物質を前記基板の表面上の前記金属種と接触させて金属窒化物を形成すること、および
前記反応スペースを不活性ガスでパージすること
を含むパルス順序を繰り返すことによって前記遷移金属窒化物の薄膜を成長させることから本質的になる、請求項１０に記載の方法。
【請求項１２】
高温に保たれている固体または液体還元剤上に前記蒸発させた金属原料物質を送ることにより前記金属原料物質の還元を行う、請求項１０または１１に記載の方法。
【請求項１３】
前記金属原料物質が遷移金属化合物である、請求項１０に記載の方法。
【請求項１４】
前記遷移金属化合物が、元素の周期表の４族（Ｔｉ、Ｚｒ、Ｈｆ）、５族（Ｖ、Ｎｂ、

Ｔａ）または６族（Ｃｒ、Ｍｏ、Ｗ）の遷移金属の化合物である、請求項１３に記載の方法。

【請求項１５】

前記金属化合物がハロゲン化物、または金属有機化合物である、請求項１４に記載の方法。

【請求項１６】

前記ハロゲン化物がフッ化物、塩化物、臭化物もしくはヨウ化物であり、有機化合物がアルキルアミノ、シクロペンタジエニル、ジチオカルバメートおよび／またはベータジケトネートである、請求項１５に記載の方法。

【請求項１７】

前記金属原料物質がハロゲン化チタンである、請求項１３から１６のいずれかに記載の方法。

【請求項１８】

前記ハロゲン化チタンが、$TiCl_4$である、請求項１７に記載の方法。

【請求項１９】

前記窒素原料物質が

アンモニア（NH_3）およびその塩；

アジ化水素（HN_3）およびそのアルキル誘導体；

ヒドラジン（N_2H_4）およびヒドラジンヒドロクロリドなどのヒドラジンの塩；

ヒドラジンのアルキル誘導体；

フッ化窒素NF_3；

ヒドロキシルアミン（NH_2OH）およびその塩；

第一級、第二級および第三級アミン；

NH_2^*、NH＊＊、N＊＊＊などの窒素ラジカル（＊は結合することができる自由電子を意味する）、および励起状態の窒素（N_2^*）を含む群から選択される、請求項１０に記載の方法。

【請求項２０】

前記窒素原料物質が、ハロゲン化物塩；CH_3N_3；ヒドラジン（N_2H_4）およびヒドラジンヒドロクロリドなどのヒドラジンの塩；ジメチルヒドラジン；ヒドロキシルアミンヒドロクロリド；メチルアミン、ジエチルアミンおよびトリエチルアミンを含む群から選択される、請求項１０に記載の方法。

【請求項２１】

前記ハロゲン化物塩がフッ化アンモニウムまたは塩化アンモニウムである、請求項２０に記載の方法。

【請求項２２】

前記遷移金属窒化物の薄膜を集積回路において拡散バリアとして使用する、請求項１０に記載の方法。

【請求項２３】

基板を反応スペースにおき各前駆体パルスの後毎に該反応スペースを不活性ガスでパージする原子層堆積タイプの方法によって基板上に薄膜を成長させるための装置であって、

その中に前記基板を配置することができる反応スペース、

前記反応スペースに接続され、また金属原料物質を蒸気相パルスの形で金属原料物質容器から前記反応スペースに供給するために前記金属原料物質容器に接続することができるフロー・チャンネルを含み、

前記金属原料物質を前記基板と接触させる前に前記金属原料物質を還元剤と接触させるために、前記金属原料物質の前記蒸気相パルスの流れ通路に沿って前記金属原料物質容器と前記反応スペースの間の地点に配置されている、固体または液体還元剤を含む還元ゾーンを特徴とする装置。

【請求項２４】

前記装置が前記フロー・チャンネルに接続された少なくとも２つの原料物質容器および

／または少なくとも１つの不活性ガス・ソースを含む、請求項２３に記載の装置。
【請求項２５】
前記装置が少なくとも２つの原料物質容器および／または少なくとも１つの不活性ガス・ソースに接続した少なくとも２つのインレット・フロー・チャンネルを含む、請求項２３または２４に記載の装置。
【請求項２６】
前記還元ゾーンが前記フロー・チャンネル中に配置されるカートリッジの形である、請求項２３に記載の装置。
【請求項２７】
前記還元ゾーンが前記フロー・チャンネルまたは前記還元剤で被覆されたその一部である、請求項２６に記載の装置。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
発明の背景
発明の分野
本発明は、金属窒化物の薄膜に関する。詳細には本発明は、ｉｎ　ｓｉｔｕで原料化学物質を還元する方法、および金属窒化物の薄膜を成長させる方法に関する。本発明は、ＡＬＤタイプの方法によって基板上に薄膜を成長させる装置にも関する。
【０００２】
関連技術の説明
集積回路中の部品の集積レベルが増大しており、これによって部品および相互結合のサイズを縮小することが早急に必要となる。デザイン・ルールではフィーチャー・サイズを０．２μｍ以下と設定している。物理蒸着法（以後本明細書ではＰＶＤと呼ぶ）および化学蒸着法（以後本明細書ではＣＶＤと呼ぶ）によるウエハ表面上での均一な薄膜の堆積は、フィーチャー・サイズが小さいために困難になっている。その結果、ヴィアおよびトレンチの深底部表面を完全に被膜でおおうことができない。ＰＶＤ法では、被覆される表面がある程度直視できなければならない。伝統的なＣＶＤ法では、原料化学物質の正確な濃度調節、および基板全体の充分な温度均一性をむしろ必要とする。深底部は、原料化学物質蒸気のさまざまな濃度によって、薄膜の均一ではない成長を引き起こす、局所的な「微小気候」を有している可能性がある。
【０００３】
集積回路は相互結合を含み、これらは通常アルミニウムまたは銅でできている。特に銅は、周囲の材料に拡散しやすい。拡散は回路の電気的性質に影響を与え、能動な部品が誤作動する可能性がある。相互結合からデバイスの能動な部分への金属の拡散は、導電性拡散バリア層によって妨げられる。好ましい拡散バリアは、たとえばＴｉＮ、ＴａＮおよびＷＮなどの非晶質遷移金属窒化物である。窒化物は化学量論的なものでなくてよい。なぜなら、窒素は格子の隙間の位置に位置しているからである。
【０００４】
原子層堆積（ＡＬＤ）は、当初元来は原子層エピキタシー（ＡＬＥ）とよばれ、これはＣＶＤの発展形といえる変法である。多結晶および非晶質の薄膜について論じるときに生じられる混乱を避けるために、この方法の名称はＡＬＥからＡＬＤに変更された。ＡＬＤ法は、一連の自己飽和型表面反応に基づいている。この方法は米国特許第４，０５８，４３０号および５，７１１，８１１号に詳細に記載されている。その反応器では、不活性なキャリヤーおよびパージ・ガスを使用することにより、系の速度を上げるという利点を得ている。
【０００５】
不活性ガスによって原料化学物質を互いに分離することにより、ガス状反応物間のガス相反応が妨げられ、自己飽和型表面反応が可能になり、基板の厳密な温度制御も原料化学物質の正確な量制御も必要としない膜の成長につながる。次の反応性化学物質のパルスがチャンバ内に導入される前に、過剰な化学物質および反応副産物は常に反応チャンバから取

り除かれる。不活性パージ・ガスの助けによりガスの流速を高速に保つことによって、望ましくないガス状分子は効果的に反応チャンバから取り除かれる。パージ・ガスは余分な分子を真空ポンプに向けて追い出し、反応チャンバ内で適切な圧力を保つためにこのポンプを使用する。ＡＬＤによって、膜の成長に関する優れた自動的自己制御が提供される。

【０００６】

遷移金属窒化物の場合、窒化物中の金属の量を増加させる（したがって窒化物の抵抗率を低下させる）ために金属原料物質の還元が必要とされる。「還元」とは、原料化学物質の金属が電子を受け取りその酸化状態が低下する、任意の反応として定義することができる。

【０００７】

当分野では、金属原料物質パルスの後に還元剤をパルスすることによって、金属原料物質を還元することが知られている。いくつかの異なる化学物質が還元用に使用されている。たとえば、水素（H_2）（米国特許第５，３４２，６５２号およびＥＰ－Ａ２－０　８９９　７７９）、SiH_4などのシラン（米国特許第５，６９１，２３５号）および$SiHCl_3$などのクロロシラン（米国特許第５，７２３，３８４号）を使用することによって、タングステン化合物が還元されている。塩化水素（ＨＣｌ）と水素（H_2）のガス状混合物を加熱した金属上を通過させることによって、低い酸化状態にある金属塩化物も合成することができる（米国特許第４，８０３，１２７号）。

【０００８】

シランSi_2H_6を使用する基板表面上でのWF_6からW金属への還元が、Ｊ．Ｗ．Ｋｌａｕｓによって開示されている（Ａｔｏｍｉｃ　Ｌａｙｅｒ　Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ　ｏｆ　Ｔｕｎｇｓｔｅｎ　ａｎｄ　Ｔｕｎｇｓｔｅｎ　Ｎｉｔｒｉｄｅ　Ｕｓｉｎｇ　Ｓｅｑｕｅｎｔｉａｌ　Ｓｕｒｆａｃｅ　Ｒｅａｃｔｉｏｎｓ、ＡＶＳ　４６ｔｈ　Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ　Ｓｙｍｐｏｓｉｕｍ、ａｂｓｔｒａｃｔ　ＴＦ－ＴｕＭ６、ｈｔｔｐ：／／ｗｗｗ．ｖａｃｕｕｍ．ｏｒｇ／ｓｙｍｐｏｓｉｕｍ／ｓｅａｔｔｌｅ／ｔｅｃｈｎｉｃａｌ．ｈｔｍｌ．１９９９年１０月２６日に米国シアトルで発表されたもの）。

【０００９】

しかしながら、これらの従来技術の方法に関してはいくつかの欠点が存在する。シランはWF_6とも反応し、したがってWSi_2などのタングステンケイ化物を形成する可能性がある。水素はタングステン化合物をタングステン金属に還元することができ、これは蒸気圧が低すぎて基板上のガス相に運ぶことができない。

【００１０】

基板表面に吸着するさまざまな金属種が、ＡＬＥプロセスにおいて亜鉛を用いて還元されている（たとえばＬ．Ｈｉｌｔｕｎｅｎ、Ｍ．Ｌｅｓｋｅｌａ、Ｍ．Ｍａｋｅｌａ、Ｌ．Ｎｉｉｎｉｓｔｏ、Ｅ．Ｎｙｋａｎｅｎ、Ｐ．Ｓｏｉｎｉｎｅｎ、「Ｎｉｔｒｉｄｅｓ　ｏｆ　Ｔｉｔａｎｉｕｍ、Ｎｉｏｂｉｕｍ、Ｔａｎｔａｌｕｍ　ａｎｄ　Ｍｏｌｙｂｄｅｎｕｍ　Ｇｒｏｗｎ　ａｓ　Ｔｈｉｎ　Ｆｉｌｍｓ　ｂｙ　ｔｈｅ　Ａｔｏｍｉｃ　Ｌａｙｅｒ　Ｅｐｉｔａｘｙ　Ｍｅｔｈｏｄ」、Ｔｈｉｎ　Ｓｏｌｉｄ　Ｆｉｌｍｓ、１６６（１９８８）１４９～１５４）。知られている方法では、金属／窒素の比を増大させることによって、または膜から酸素を除去することによって、堆積中に使用した追加的な亜鉛蒸気が窒化物膜の抵抗率を低下させた。知られている方法は以下のパルス順を含む。金属原料化学物質蒸気パルス／不活性ガス・パージ／亜鉛蒸気パルス／不活性ガス・パージ／窒素原料化学物質蒸気パルス／不活性ガス・パージ。亜鉛蒸気法を用いて行う還元に関する根本的な問題は、薄膜が亜鉛金属で汚染され、集積回路（以後ＩＣと呼ぶ）を製造するために使用する方法においてその化合物を取り除かなければならないことである。拡散した亜鉛は、ＩＣの能動部品を破壊する可能性がある。さらに、基板の温度範囲の下端は、亜鉛金属の揮発性および表面上の亜鉛化合物の粘着係数によっておそらく制限される。

【００１１】

亜鉛に加えて、水素およびマグネシウムもＡＬＥプロセスにおける還元剤として試験されている。それらの結果は有望ではない。水素には、低い基板温度で金属化合物を還元する

十分な能力がない。マグネシウムは基板表面上にハロゲン化物を形成し、これは非常に低い蒸気圧を有し膜の成長を止める。基板表面上における元素による還元の適用性は非常に限られるようである。ＡＬＤの原料化学物質として使用することができるほど、充分高い蒸気圧を有する元素はほとんどない。還元工程中に揮発性副産物を形成するガス状元素はさらに少ない。

【００１２】

ＣＶＤの原料化学物質の性質に影響を与えるための方法がＣ．－Ｙ．Ｌｅｅによって開示されている〔Ｔｈｅ　Ｐｒｅｐａｒａｔｉｏｎ　ｏｆ　Ｔｉｔａｎｉｕｍ－Ｂａｓｅｄ　Ｔｈｉｎ　Ｆｉｌｍ　ｂｙ　ＣＶＤ　Ｕｓｉｎｇ　Ｔｉｔａｎｉｕｍ　Ｃｈｌｏｒｉｄｅｓ　ａｓ　Ｐｒｅｃｕｒｓｏｒｓ、Ｃｈｅｍ．Ｖａｐ．Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ、５（１９９９）６９－７３〕。この刊行物によるとＣＶＤプロセスでは、$TiCl_4$蒸気は９００℃に加熱したチタン金属上を流れていた。この反応によって$TiCl_X$（Ｘ＜４）亜塩化物が生成した。この亜塩化物を、５００～８００℃に加熱した基板上の下流でＴｉ金属に熱的に分解した。

【００１３】

Ｃ．－Ｙ．Ｌｅｅによって記載されるＣＶＤ用還元装置は、ＡＬＤ原料化学物質の必要とされる性能および性質、および還元剤の配置のために、ＡＬＤにおいては使用することができない。チタン還元剤がチタンハロゲン化物分子によってカバーされアンモニアのような反応性の窒素含有原料化学物質にさらされている場合、非常に不活性な窒化チタンの層がその表面上で成長するはずである。したがって、その形成される窒化チタンの層が、$TiCl_4$ガス・パルスの望ましい還元反応を妨げる。

【００１４】

発明の概要

本発明の一目的は、従来技術の問題点を取り除き、ＡＬＤタイプの方法において金属原料物質を還元する新規な方法を提供することである。本発明の他の目的は、ＡＬＣＶＤタイプの方法によって金属窒化物の薄膜を作製する新規な方法を提供することである。

【００１５】

本発明の他の目的は、ＡＬＤタイプの方法によって金属窒化物の薄膜を成長させるための装置を提供することである。

これらおよび他の目的、および知られている方法に対するそれらの利点は、以下に記載する（および特許請求する）ようにして達成される。

【００１６】

ＡＬＤタイプの方法において使用される金属原料化合物は、基板の表面上に吸着または化学吸着する前に、適度な温度で還元することができるという驚くべき発見に本発明は基づく。したがって本発明によると、金属原料化合物はガスの状態で還元ゾーンに送られ、その中で高温に保たれた固体または液体還元剤と接触して、低い酸化状態の金属原料化合物の金属種を含むガス状反応生成物を生成する。還元された金属原料物は次いで基板と接触し、ＡＬＤの原理に基づいてその上に堆積する。

【００１７】

前述のＣ．－Ｙ．Ｌｅｅによって記載されるＣＶＤチタン原料化学物質の改質方法と比較すると、本発明のｉｎ　ｓｉｔｕでの還元は低温、詳細には実際の基板温度に近い温度で行われるが、知られているＣＶＤ法では９００℃という温度が使用されていた。以下の実施例で示すように、還元ゾーンにおける金属原料物質の還元、金属原料物質と表面に結合し表面に由来する金属種との間の反応によってガス状反応生成物が生じ、これは還元ゾーンまたは反応スペースから容易に取り除くことができ、ＡＬＤ法において原料物質として使用するための充分に高い蒸気圧を有する。

【００１８】

塩化チタンを一例にとると、４００℃での$TiCl_4$の還元によってTi_2Cl_6などの亜塩化チタンが生じ、不活性ガスによってこれを基板に送ることができる。その結果は非常に驚くべきものである。なぜなら、蒸気圧が低いために亜塩化チタンは低温ＡＬＤに適

していないと一般に考えられているからである。
本発明の装置は、反応スペースおよび金属化合物のソースの両方と接して配置されている還元ゾーンを含む。還元されるガス状反応物の流れ通路に関しては、還元ゾーンは基板の前に配置されており、ガス状反応物は基板との表面反応にさらされる前に還元ゾーンと接触することができる。典型的な位置は原料物質容器と反応チャンバを相互に接続するフロー・チャンネル内、基板より上流側の反応チャンバ内である。
【００１９】
本発明では、還元ゾーンは反応ゾーンの前に配置されている。Ｃ．－Ｙ．Ｌｅｅの装置〔Ｔｈｅ Ｐｒｅｐａｒａｔｉｏｎ ｏｆ Ｔｉｔａｎｉｕｍ－Ｂａｓｅｄ Ｔｈｉｎ Ｆｉｌｍ ｂｙ ＣＶＤ Ｕｓｉｎｇ Ｔｉｔａｎｉｕｍ Ｃｈｌｏｒｉｄｅｓ ａｓ Ｐｒｅｃｕｒｓｏｒｓ、Ｃｈｅｍ．Ｖａｐ．Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ、５（１９９９）６９－７３〕では、還元ゾーンおよび基板が同じスペースに配置されている。
【００２０】
ＡＬＤ法では、低い基板温度を適用することによって原料化学物質の熱分解が妨げられ、したがって低い酸化状態の塩化チタンから基板上の金属状態のチタンとガス相中のハロゲン分子への熱分解が妨げられる。
【００２１】
本発明によると、還元ゾーンと反応ゾーンをお互いに分離することによって、還元剤の反応性および清潔な表面が保証される。したがって、還元剤と接触する金属原料化学物質パルスは、金属原料化学物質の酸化状態を変えることができる表面に常に出合う。
【００２２】
より具体的には、金属原料化合物を還元する方法は、請求項１の特徴付け部分で述べていることによって特徴付けられる。
金属窒化物の薄膜を成長させる方法は、請求項１０の特徴付け部分で述べていることによって特徴付けられる。
基板上で金属の薄膜を成長させるための装置は、請求項２３の特徴付け部分で述べていることによって特徴付けられる。
【００２３】
本発明の助けによって、いくつかの相当な利点が得られる。薄膜の成長速度が速い。たとえば、ＡＬＤによる窒化チタンの薄膜の成長速度は、従来技術の方法と比較してほぼ２倍に増大した。さらに、本発明によって低温で操作することが可能になる。金属原料物質の還元がｉｎ ｓｉｔｕで行われるとき、すなわち別の還元剤パルスを使用しない反応系において、還元用の追加的な試薬が反応スペースに導入される必要がない。したがって、また１つのパージ工程が省略される。これによってサイクルの時間が短縮され、膜の成長がより効率的になる。
【００２４】
金属原料物質の還元によって金属窒化物膜の抵抗が小さくなる。なぜなら、窒素の量に対して金属の量が増加するからである。本発明によって、より簡単で速い成長手順によって、従来技術の方法と同程度の優れた還元性、したがって優れた膜抵抗が与えられる。
【００２５】
前述のように、還元反応および基板の表面上の金属種間の反応において副産物として形成された化合物は本質的にガス状であり、不活性ガスを用いてパージすると反応器から容易に出て行く。膜中の残留物の量は非常に低レベルである。
【００２６】
本発明によって成長した膜は、優れた薄膜の性質を示す。したがって得られる金属窒化物膜は、平坦でない表面上、トレンチ上あるいはヴィア上であっても優れた適合性を有する。本発明の方法は、膜の成長に関して優れた自動的な自己制御も提供する。
【００２７】
ＡＬＤによって成長した金属窒化物膜は、たとえば集積回路におけるイオン拡散バリア層として使用することができる。窒化タングステンは酸素を効果的に止め、酸化金属キャパ

シタの安定性を増大させる。遷移金属窒化物、特に窒化タングステンは、ヴィアホールを介したスズの移動を止め、集積回路の高温加工を改善するため、金属用の接着層、薄膜のレジスタとしても適している。
次に以下の詳細な記述によって、および添付の図面を参照することによって本発明を詳細に記載する。
【００２８】
発明の詳細な説明
定義
本発明の目的のために、「ＡＬＤタイプの方法」は、蒸発した物質の表面への堆積が一連かつ交互の自己飽和表面反応に基づいている方法のことを示す。ＡＬＤの原理は、たとえば米国特許第４，０５８，４３０号および５，７１１，８１１号で開示されている。
【００２９】
「反応スペース」は、ＡＬＤによる堆積が可能であるように条件を調整することができる反応器または反応チャンバを示すために使用される。
「還元ゾーン」は還元剤が配置されている領域またはスペースを示し、そこを越えて（または通って）還元される物質が流される。
【００３０】
「薄膜」は、元素または化合物から成長させられる膜を示すために使用される。これらの元素または化合物は分離したイオン、原子、分子として真空、ガス相または液体相を介して、ソースから基板に送られる。膜の厚さは適用例に依存し、たとえば単分子層から８００ｎｍ～１０００ｎｍまでの広範囲で変化する。
【００３１】
堆積プロセス
本発明に従って、ＡＬＤ法によって金属窒化物の薄膜を作製する。したがって、薄膜を成長させるための少なくとも２つの蒸気相反応物の交互に繰り返される表面の反応に、反応チャンバ内に配置される基板がさらされる。固体または液体還元剤が配置されている還元ゾーンを介して送られるとき、その還元剤によって、薄膜金属用の原料物質として使用する金属化合物が還元される。その後、高温に保った基板上に還元した化合物を堆積させる。その後、ガス状または揮発性窒素原料物質の供給パルスを、金属窒化物を形成する堆積した金属種と反応させる。
【００３２】
本発明に従って、窒素などの不活性キャリヤーガスの助けによって、金属原料物質および窒素原料物質の蒸気相パルスが反応器に供給されることが好ましい。
【００３３】
反応を速めるために、それぞれの供給パルスに不活性ガス・パルスを続け、それぞれ還元ゾーンおよび反応スペースから、前の化学物質の未反応残留物、還元および／または表面反応において形成された副産物をパージすることが好ましい。これによって反応性が高い化学物質を使用することが可能になり、したがって堆積温度が低下する。「ガス・パージ」とも呼ばれる不活性ガス・パルスは窒素などの不活性ガス、またはアルゴンなどの希ガスを含む。
【００３４】
したがって、１つの還元工程を含む一連のパルス順序（「サイクル」とも呼ばれる）は、以下の特徴を含むことが好ましい。
金属原料物質の蒸気相パルスを提供する、
低い蒸気圧を有する固体または液体還元剤を含む還元ゾーンに蒸気相金属原料パルスを供給する、
金属原料物質を還元剤と接触させて、金属原料物質を還元型ガス相原料物質パルスに還元する、
還元型ガス相原料物質を回収し、それを反応チャンバに送る、
還元型ガス相物質を基板表面と接触させて、金属種を表面上に堆積させる、

反応スペースを不活性ガスでパージする、
窒素原料物質の蒸気相パルスを反応チャンバに供給する
窒素原料物質を基板の表面上の金属種と接触させて金属窒化物を形成する、
反応スペースを不活性ガスでパージする。

【００３５】

金属原料物質は還元剤上を流れ、加熱された基板表面上に吸着または化学吸着する前に還元される。還元剤を約２００～８００℃、好ましくは３００～５００℃に加熱する。前述のように、還元温度は実際の堆積温度に近いことが好ましい。この温度は金属物質に依存し、たとえば$TiCl_4$のＴｉへの還元では、還元剤の温度は約４００℃であることが好ましいが、しかしながら基板の温度よりは低いことが好ましい。還元されたチタン化合物の堆積は、３５０～４００℃で行うことができる。

【００３６】

首尾の良い還元プロセスでは、還元されていない原料化学物質がガス状であることが必要である。還元剤は反応性の表面（プロセス中ほとんど汚染されないままであることが好ましい）を有し、反応生成物が還元剤の表面に蓄積することはない。還元された原料化学物質が移動するのに充分高い蒸気圧を有するように金属原料物質と還元剤の対を選択することによって、このことは容易になる。さらに、還元の副産物はパージのに充分高い蒸気圧を有し、相対的に不活性であることが好ましいはずである。非制限的な例として、シリコンおよびホウ素は高い酸化状態の金属ハロゲン化物ガスと反応し、低い酸化状態の金属ハロゲン化物を形成することができる。副産物として反応中に形成されるSiF_4、$SiCl_4$、BF_3およびBCl_3などの非金属ハロゲン化物蒸気は、不活性ガスを用いて反応器からパージすることができる。

【００３７】

原料物質の基板表面上への堆積は常圧で行うことができるが、減圧でこの方法を行うことが好ましい。反応スペース中の圧力は典型的には０．０１～２０ｍｂａｒ、好ましくは０．１～５ｍｂａｒである。基板温度は、金属原子間の結合を無傷に保ち、ガス状反応物の分解を妨げるほど充分に低くなければならない。その一方で基板温度は、原料物質がガス相で保たれるほど充分に高くなければならない。すなわち、ガス状反応物の凝縮は避けなければならない。さらに、表面反応の活性化エネルギーを提供するほど充分に温度が高くなければならない。圧力に応じて、基板の温度は典型的には２００～７００℃、好ましくは２５０～５００℃である。

【００３８】

これらの条件では、表面に結合する反応物の量は表面によって決定されるはずである。この現象は「自己飽和」と呼ばれる。
還元された金属原料化学物質分子の単層、または窒素原料化学物質の単層が吸着されるとき、基板表面または成長している膜の表面の最大被覆が得られる。所定の厚さの金属窒化物膜が成長するまで、パルス順序を繰り返す。

【００３９】

原料の温度は、基板温度未満に設定することが好ましい。これは原料化学物質蒸気の部分圧が基板温度において凝縮限界を超える場合、制御された層ごとの膜の成長がなくなるという事実に基づく。

【００４０】

自己飽和反応に適用することができる時間は、たいていは反応器からの生成物の必要なスループットなどの経済的な要因によって制限される。比較的少ないパルス・サイクルで非常に薄膜が作成され、これによって原料化学物質のパルス時間を増大させ、したがって通常よりも蒸気圧が低い原料化学物質を使用することができる場合もある。

【００４１】

パージ時間はガス相の反応を妨げ、パルス順序当たりの遷移金属窒化物の薄膜の成長速度がその窒化物の格子定数よりも大きくなるのを妨げるほど充分に長くなければならない。

【００４２】

還元剤
還元剤は固体であることが好ましい。最も適切なのは、金属または反応性のある非金属のいずれかの元素の還元剤である。本発明の好ましい実施形態によると、還元剤は金属、好ましくは原料物質の金属成分と同じ金属であるが、当然ながら他の適切な還元性金属を使用することも可能である。金属は４、５または６族の遷移金属、すなわちＴｉ、Ｚｒ、Ｈｆ、Ｖ、Ｎｂ、Ｔａ、Ｃｒ、ＭｏまたはＷであることが好ましい。還元剤として使用されることが好ましい反応性のある非金属には、Ｂ、Ｓｉ、ＧｅおよびＰがある。金属ケイ化物または金属ゲルマニウム化物などの他の反応性のある金属化合物を、還元剤として使用することも可能である。還元中に典型的には副産物として形成されるハロゲン化シリコンおよびハロゲン化ゲルマニウムは揮発性であり、還元ゾーンからパージすることができる。

【００４３】
しかしながら還元剤は液体であってもよい。液体還元剤の蒸気圧が低く、したがってそれが反応スペースに入らず、基板表面と原料物質との反応を害さないことが重要である。適切な液体還元剤の一例は、ガリウム金属であり、これは約３０℃で融解し約２４００℃の沸点を有する。

【００４４】
反応器システム
一般に本発明の装置は任意のタイプのＡＬＤ反応器であってよく、これに固体還元剤を含む還元ゾーンが加えられている。典型的にはこのような装置は反応スペースを含み、その中には基板を配置することができ（たとえばホルダーまたはジグ上に）、および金属原料物質容器に接続することができる少なくとも１つのインレット・フロー・チャンネルを配置することができる（金属原料物質を蒸気相パルスの形で金属原料物質容器から反応スペースに供給するのを可能にするために）。ガス相反応生成物を取り除くために反応スペースに接続された、少なくとも１つのアウトレット・フロー・チャンネルも典型的には存在する。本発明に従って、ガス状反応物のガスの流れ通路に沿った地点に還元ゾーンを組み込むことによって、前述の構造の反応器が改変される。

【００４５】
本発明の好ましい還元配置の概略図を図１に示す。この好ましい配置によると、還元ゾーンは金属原料物質容器と反応スペースの基板の間に位置する。同じフロー・チャンネルまたは異なるフロー・チャンネルを介して、窒素原料物質を反応スペースに供給することができる。窒素原料物質は還元ゾーンでは還元されない。

【００４６】
典型的には還元ゾーンはガス・フロー・チャンネル中に位置し、これは原料物質ストック容器と反応スペースの間、好ましくは反応スペース（基板チャンバとも呼ばれる）のすぐ前に位置する。このような配置においては、典型的には還元剤はカートリッジの形で存在する。金属原料物質ストック容器から反応スペースに向かっているフロー・チャンネルを還元物質で被覆することも可能である。このような配置においては、次いで原料物質の還元反応が起こるのに必要とされる温度まで、フロー・チャンネルを加熱し、たとえばチタンの場合、約３５０～４００℃である。

【００４７】
本発明の他の実施形態は、還元剤を反応スペース、特に基板の上流側に加えることを含む。このような配置においては、還元剤は典型的にはモノリシック・ブロックとして形作られる。
いずれの場合も、できるだけ容易に再生および／または補充するために、還元剤および／またはその容器を取り除くことができることが重要である。

【００４８】
基板の物質
基板はさまざまなタイプであってよい。その例にはシリコン、シリカ、被覆されたシリコンおよび銅金属がある。本発明の膜成長法は、幾何学的に興味深い適用例において等角層

を成長させるための優れた方法である。

【００４９】

金属原料物質

本発明は特に遷移金属化学物質、すなわち元素の周期表中の３、４、５、６、７、８、９、１０、１１および／または１２族（ＩＵＰＡＣの推奨する方式による）の元素の還元に適用することができる。なぜならこれらの金属は、いくつかの異なる酸化状態の化合物を形成することができるからである。特に堆積した膜は本質的にW、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｈｆ、Ｖ、Ｎｂ、Ｔａ、Ｃｒ、および／またはモリブデンの窒化物からなり、したがって本発明の方法では、これらのガス状または揮発性化合物を使用することが好ましい。

タングステンおよびチタンの化合物が特に好ましい。タングステン原料物質を使用することが好ましい。

【００５０】

それぞれの金属化合物の性質は異なるので、本発明の方法において使用するために、それぞれの金属化合物の適性を考慮しなければならない。化合物の諸性質は、たとえばＮ．Ｎ．Ｇｒｅｅｎｗｏｏｄ ａｎｄ Ａ．Ｅａｒｎｓｈａｗ、Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ ｏｆ ｔｈｅ Ｅｌｅｍｅｎｔｓ、１ｓｔ ｅｄｉｔｉｏｎ、Ｐｅｒｇａｍｏｎ Ｐｒｅｓｓ、１９８６において見られる。

【００５１】

充分な蒸気圧に関する要件、基板温度での充分な熱安定性に関する前述の基準、および化合物の充分な反応性が満たされるように、金属原料物質（および還元性ホウ素化合物および窒素原料物質）を選択しなければならない。

【００５２】

充分な蒸気圧とは、基板表面近くのガス相に充分な原料化学物質分子が存在し、表面において充分に速い自己飽和反応が可能でなければならないことを意味する。

【００５３】

実際、充分な熱安定性とは、原料化学物質自体が基板上に成長を撹乱する凝縮可能な相を形成してはならず、または熱分解により基板表面上に有害なレベルの不純物を残してはならないことを意味する。したがって、１つの目的は基板上の分子の制御されない凝縮を回避することである。

【００５４】

さらに選択基準は純度の高い化学物質の入手可能性、および取り扱いの容易性（この点に留意すべきである）を含んでよい。

【００５５】

さらに、還元反応の生成物およびその副産物の質を考慮する必要がある。なぜなら、不活性の金属ホウ化物、リン化物または炭化物の層が還元剤上に形成されると、制御されたプロセスではなくなるからである。したがって、反応生成物はほぼガス状であることが重要である。これは、形成される化合物が不活性パージ・ガスによって反応スペースから取り除かれるほど充分にガス状であることを意味し、還元剤上または膜中に不純物として留まることはないことを意味する。

【００５６】

典型的には、適切な金属原料物質はハロゲン化物、好ましくはフッ化物、塩化物、臭化物またはヨウ化物、または金属の有機化合物、好ましくは所望の金属のアルキルアミノ、シクロペンタジエニル、ジチオカルバメートまたはベータジケトネートの中で発見することができる。

【００５７】

本還元法の原料化学物質としての可能性がある、元素の周期表の４、５および６族の最も一般的な揮発性遷移金属ハロゲン化物は、$TiCl_4$、$TiBr_4$、TiI_4、$ZrCl_4$、$ZrBr_4$、ZrI_4、$HfCl_4$、$HfBr_4$、HfI_4、WF_6、WCl_6、WBr_6、TaF_5、$TaCl_5$、$TaBr_5$、NbF_5、$NbCl_5$、$NbBr_5$、VF_5およびVCl_4である。

【００５８】
好ましい実施形態によれば、遷移金属窒化物を混合し、本成長法において２つ以上の異なる金属原料物質を使用する。たとえば、窒化タングステンを窒化チタンと混合することができる。
【００５９】
還元された金属反応物は、基板表面と反応して表面結合基と（共有）結合を形成する。吸着した金属種はハロゲンまたは炭化水素などの反応化合物の残留物を含む。この残留物は窒素を含有する化合物と反応すると考えられる。
【００６０】
窒素物質
窒素原料物質として使用する窒素化合物は揮発性またはガス状であり、金属原料物質に関するものと同じ基準を頭に入れて選択する。一般に窒素化合物は、反応条件で表面上に結合する金属種と反応することができる任意の揮発性、熱的に充分安定な窒素化合物であってよい。
【００６１】
異なる金属原料物質と１種類の同じ窒素原料物質の反応（および逆）は、異なる反応（副）産物につながる可能性がある。本発明に従って、結果として生じる副産物がガス状であるように金属原料物質および窒素原料物質を選択する。このことは、形成される化合物は不活性パージ・ガスによって反応スペースから取り除かれるほど充分ガス状であるが、一方で触媒によって凝縮可能な種に分解することはないことを意味する。本発明によると、副産物が膜中に不純物として残ることはない。表面上の反応部位が汚染されている場合、膜の成長速度は低下する。金属原料物質およびホウ素化合物を前述のように選択することによって、膜の成長速度が本質的に低下することはない。すなわち、各サイクルにおいて最大でも０．１％、好ましくは０．０１％未満、特に０．００１％未満低下するだけである。
【００６２】
充分広範囲の熱力学的データベースを有するコンピュータ・プログラムによって選択を容易にすることができ、このデータベースによって反応の平衡をチェックすることができ、したがってどの反応物が熱力学的に好ましい反応を有するかを予測することができる。この種のプログラムの一例は、Ｏｕｔｏｋｕｍｐｕ Ｒｅｓｅａｒｃｈ Ｏｙ、Ｐｏｒｉ、ＦｉｎｌａｎｄによるＨＳＣ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ、ｖｅｒｓｉｏｎ ３．０２（１９９７）である。
【００６３】
好ましくは、窒素化合物は以下のものを含む群から選択される。
アンモニア（NH_3）およびその塩、好ましくはハロゲン化物塩、特にフッ化アンモニウムまたは塩化アンモニウム；
アジ化水素（HN_3）およびCH_3N_3などのそのアルキル誘導体、；
ヒドラジン（N_2H_4）およびヒドラジンヒドロクロリドなどのヒドラジンの塩；
ジメチルヒドラジンなどのヒドラジンのアルキル誘導体；
フッ化窒素NF_3；
ヒドロキシルアミンヒドロクロリドなどのヒドロキシルアミン（NH_2OH）およびその塩；
メチルアミン、ジエチルアミンおよびトリエチルアミンなどの第一級、第二級および第三級アミン；
NH_2^*、NH＊＊、N＊＊＊などの窒素ラジカル（＊は結合することができる自由電子を意味する）、および励起状態の窒素（N_2^*）。
以下の非制限的な実施例によって本発明を例示する。
【００６４】
実施例１
Ｓｕｎｔｏｌａ他により譲受人のフィンランド特許第１００４０９号に記載されるように

、Ｆ２００　ＡＬＤ反応器を用いて実験を行った。２シリーズの窒化チタンのサンプルを作製した。１シリーズのサンプルは$TiCl_4$およびNH_3から作製した。金属ハロゲン化物と接触する加熱された反応器部分は非晶質酸化アルミニウムを用いて不動態化し、これによってその部分を腐食に対して保護した。$TiCl_4$を室温で原料ボトルから蒸発させた。原料ガスを窒素ガスによって基板チャンバに運んだ。窒素ガスによってパージすることにより、余分な$TiCl_4$分子を反応器から取り除いた。次いでNH_3ガス・パルスを基板チャンバに導入した。窒素パージによってパルス・サイクルを終了させ、これによって余分なNH_3およびガス状反応副産物を反応器から取り除いた。このパルス・サイクルを１０００回繰り返した。基板チャンバの圧力は２００～１０００Ｐａの範囲であった。シリコン・ウエハ上に結果として生じた薄膜は、黄色い色合いの金属光沢を有していた。その成長速度は、４００℃で０．１７Å／サイクルであった。

【００６５】

他方のシリーズのサンプルを、$TiCl_4$およびNH_3およびチタン金属から成長させた（以後本明細書では$TiN-Ti$と呼ぶ）。$TiCl_4$を室温で原料ボトルから蒸発させた。$TiCl_4$蒸気を窒素ガスによって基板チャンバに運んだ。基板チャンバ近くのガス・フロー・チャンネル中には、４００℃に加熱されたチタン金属が存在した。$TiCl_4$はチタン金属上を流れ、$TiCl_X$で示される反応産物を窒素ガスによって基板チャンバに運んだ。窒素パージによって、余分な$TiCl_X$分子を基板チャンバから取り除いた。次いで基板チャンバにNH_3ガス・パルスを導入した。窒素パージによってパルス・サイクルを終了させ、これによって余分なNH_3およびガス状反応副産物を反応器から取り除いた。このパルス・サイクルを１０００回繰り返した。シリコン・ウエハ上に結果として生じた薄膜は、黄色い色合いの金属光沢を有していた。この薄膜の厚さを、電子回析分光（以後本明細書ではＥＤＳと呼ぶ）によって測定した。厚さをパルス・サイクルの数で割ることによって、成長速度を計算した。４００℃での$TiN-Ti$膜の成長速度（０．３１Å／サイクル）は、チタン金属なしで同じ堆積パラメータで成長させたTiNサンプル（０．１７Å／サイクル）と比較してほぼ２倍であった。膜中に不純物として塩素が存在したが、その濃度は１．５重量％未満に留まった。成長温度が４００℃から３５０℃に低下すると、塩素の量は４．０重量％に増大し、抵抗率は２００μΩｃｍ～４５０μΩｃｍに増大した。チタン金属を使用することによって、膜の塩素含有量に影響を与えることはなかった。

【００６６】

チタン金属上での$TiCl_4$の正確な反応および結果として生じる$TiCl_X$原料化学物質の蒸気の組成がまさに論じられる。熱力学的に好ましい１つの可能な反応を式１で示す。基板表面上に化学吸着する$(TiCl_3)_2$すなわちTi_2Cl_6と書かれる二量体によって、窒化物膜の成長速度の増大を説明することができる。TiNおよび$TiN-Ti$上の反応性のある表面部位（たとえば$-NH_2$および＝ＮＨ基）の数が同じである場合、金属／ハロゲン化物の比が大きい分子の方が、表面上での１パルス・サイクル当たり、高い酸化状態の金属化合物よりも多くの金属を加えるはずである。窒化物の形成を記載する反応式（式２）は熱力学的に好ましい。ギブスの自由エネルギー値は注意して評価しなければならない。なぜなら、吸着した分子に関するデータは、以下の計算に関しては利用できないからである。

$3TiCl_4(g)+Ti(s)\rightarrow 2(TiCl_3)_2(g)$

ΔＧ（４００℃）＝－１２１ＫＪ　　（式１）

$(TiCl_3)_2(g)+2(HN_3)(g)\rightarrow 2TiN(s)+6HCl(g)$　ΔＧ（４００℃）＝－７３ＫＪ　　（式２）

【００６７】

実施例２

還元の実験用に、実施例１と同じＡＬＤ反応器を使用した。WF_6を室温で原料ボトルから蒸発させ、窒素ガスによって基板チャンバに運んだ。基板チャンバ近くのガス・フロー・チャンネル中には、４００℃に加熱されたタングステン金属ホイルが存在した。WF_6

はタングステン金属上を流れ、予想された反応産物（WF_Xで示される）は窒素ガスによって基板チャンバに運んだ。しかしながら実験後W金属上では、腐食のいかなる視覚的な兆候も検出することができなかった。理論的な計算によって、シンプルな反応の式３および式４は熱力学的には少なくとも好ましくないことを確認した。

$5WF_6$（ｇ）＋W→$6WF_5$（ｇ）　ΔＧ（４００℃）＝＋１７５３ＫＪ（式３）

$2WF_6$（ｇ）＋W→$3WF_4$（ｇ）　ΔＧ（４００℃）＝＋７９ＫＪ（式４）

【００６８】

理論的実施例３

六フッ素化タングステン（WF_6）を原料ボトルから蒸発させ、窒素ガスによって基板チャンバに運ぶ。ガスの通路に沿って、ケイ化タングステン種で充填したカートリッジが存在する。このカートリッジを４００℃に加熱する。WF_6のWF_4への還元は熱力学的に好ましい（式５）。基板の地点におけるパルス順序は次の通りである：WF_X蒸気パルス／N_2ガス・パージ／NH_3蒸気パルス／N_2ガス・パージ。

$6WF_6$（ｇ）＋WSi_2（ｓ）→$7WF_4$（ｇ）＋$2SiF_4$（ｇ）　ΔＧ（４００℃）＝－７３７ＫＪ　（式５）

【００６９】

SiF_4が薄膜の成長プロセスを撹乱するかどうかを論じることはできる。しかしながらＡＬＥに関する実験によって、ハロゲン化シリコンからはいかなる酸化シリコンまたは窒化シリコン・膜も成長させることは困難であることが示されている。SiF_4分子はNH_3ガスとの反応性が低い可能性があり、窒素を用いてこれらの分子をパージすることができる。

【００７０】

実施例４

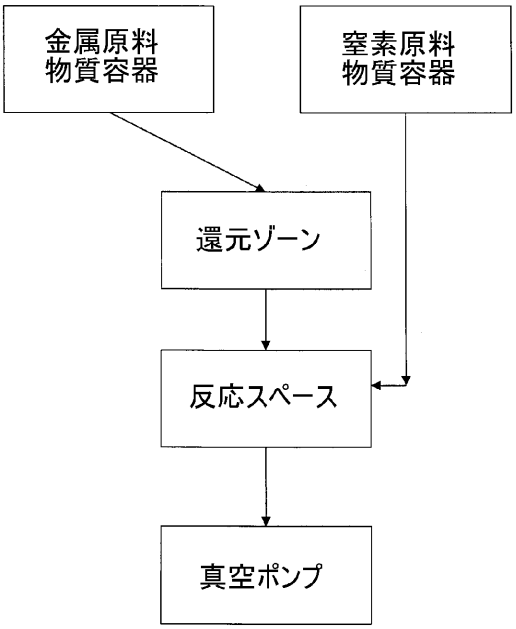
実施例１および２で使用したものと同様のＡＬＤ反応器中で、窒化チタンの薄膜の成長に対するタングステンの影響について実験を行った。反応チャンバの前の加熱した原料蒸気のフロー・チャンネルをタングステン金属で被覆した。窒化チタンの堆積サイクルは以下の工程からなっていた：$TiCl_4$蒸気パルス／N_2ガス・パージ／NH_3蒸気パルス／N_2ガス・パージ。この堆積サイクルを５００回繰り返した。原料化学物質の蒸気パルスは、３５０～４００℃においてタングステン被覆したフロー・チャンネルを通って流れた。３５０および４００℃において堆積した薄膜は、タングステン金属を使用せずに成長させたサンプルと比較して、成長速度が改善され抵抗率が低下した。電子回析分光（ＥＤＳ）によると、薄膜はチタンと窒素からなっていた。ＥＤＳによって、膜中にタングステンは見られなかった。

【図面の簡単な説明】

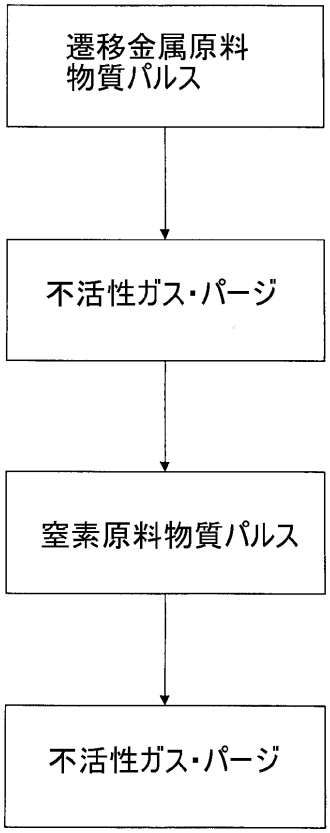
【図１】　本発明の好ましい配置の概略図である。

【図２】　本発明の窒化物の薄膜成長の際の、好ましいパルス順序を示す図である。

【図１】


金属原料
物質容器
窒素原料
物質容器
還元ゾーン
反応スペース
真空ポンプ

【図２】


遷移金属原料
物質パルス
不活性ガス・パージ
窒素原料物質パルス
不活性ガス・パージ

フロントページの続き

(74)代理人 100101498
弁理士 越智 隆夫
(74)代理人 100096688
弁理士 本宮 照久
(74)代理人 100102808
弁理士 高梨 憲通
(74)代理人 100104352
弁理士 朝日 伸光
(74)代理人 100107401
弁理士 高橋 誠一郎
(74)代理人 100106183
弁理士 吉澤 弘司
(74)代理人 100120064
弁理士 松井 孝夫
(72)発明者 エレルス, カイーエリク
フィンランド国 エフアイエヌ－００７５０ ヘルシンキ, ハルカヴァルヤコンティエ 7 エー 3

審査官 若土 雅之

(56)参考文献 C.-Y. Lee, The preparation of titanium-based thin film by CVD using titanium chlorides as precursors, Chem. Vap. Depos., ドイツ, John Wiley & Sons, Inc., １９９９年 3月, Vol. 5, No. 2, pp. 69-73
M. Ritala et al., Atomic layer epitaxy growth of TiN thin films, J. Electrochem. Soc., 米国, The Electrochemical Society, Inc., １９９５年 8月, Vol. 142, No. 8, pp. 2731-2737
K.-E. Elers et al., NbCl5 as a precursor in atomic layer epitaxy, Appl. Surf. Sci., NL, Elsevier Science B. V., １９９４年１２月 2日, Vol. 82/83, pp. 468-474

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
C23C 16/00-16/56
H01L 21/205
H01L 21/31
H01L 21/365
H01L 21/469
H01L 21/86