

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6437962号
(P6437962)

(45) 発行日 平成30年12月12日 (2018.12.12)

(24) 登録日 平成30年11月22日 (2018.11.22)

(51) Int. Cl.	F I
C 2 3 C 16/34 (2006.01)	C 2 3 C 16/34
C 2 3 C 16/455 (2006.01)	C 2 3 C 16/455
C 2 3 C 16/56 (2006.01)	C 2 3 C 16/56
C 2 3 C 16/18 (2006.01)	C 2 3 C 16/18
H O 1 L 21/205 (2006.01)	H O 1 L 21/205

請求項の数 24 外国語出願 (全 34 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-144114 (P2016-144114)	(73) 特許権者	517114182
(22) 出願日	平成28年7月22日 (2016.7.22)		バーサム マテリアルズ ユーエス, リミ
(65) 公開番号	特開2017-25412 (P2017-25412A)		ティド ライアビリティ カンパニー
(43) 公開日	平成29年2月2日 (2017.2.2)		アメリカ合衆国, アリゾナ 85284,
審査請求日	平成29年3月21日 (2017.3.21)		テンピ, サウス リバー パークウェイ
(31) 優先権主張番号	62/196,494	(74) 代理人	100099759
(32) 優先日	平成27年7月24日 (2015.7.24)		弁理士 青木 篤
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100123582
(31) 優先権主張番号	15/210,172		弁理士 三橋 真二
(32) 優先日	平成28年7月14日 (2016.7.14)	(74) 代理人	100195213
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 木村 健治
		(74) 代理人	100173107
			弁理士 胡田 尚則

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 13族金属又は半金属の窒化物膜の堆積方法

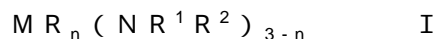
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

プラズマ増強原子層堆積プロセス (PEALD) 又は PEALD 様プロセスによる、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化ガリウム、窒化インジウム、窒化タリウム及びこれらの組み合わせからなる群から選ばれる 13 族金属又は半金属の窒化物膜の製造方法であって、前記方法が、：

a. 反応器に基材を与える工程と、

b. 以下の式 I



(式中、M は、ホウ素 (B)、アルミニウム (Al)、ガリウム (Ga)、インジウム (In)、タリウム (Th) 及びこれらの組み合わせからなる群から選ばれ、R は直鎖又は分岐鎖の C₁ から C₁₀ のアルキル基、直鎖又は分岐鎖の C₂ から C₁₀ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の C₂ から C₁₀ のアルキニル基、C₁ から C₆ のジアルキルアミノ基、電子求引性基、及び C₆ から C₁₀ のアリール基から選ばれ、R¹ は水素、直鎖又は分岐鎖の C₁ から C₁₀ のアルキル基、直鎖又は分岐鎖の C₃ から C₁₀ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の C₃ から C₁₀ のアルキニル基、C₁ から C₆ のジアルキルアミノ基、電子求引性基、及び C₆ から C₁₀ のアリール基から選ばれ、R² は直鎖又は分岐鎖の C₁ から C₁₀ のアルキル基、直鎖又は分岐鎖の C₃ から C₆ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の C₃ から C₆ のアルキニル基、C₁ から C₆ のジアルキルアミノ基、C₆ から C₁₀ のアリール基、直鎖又は分岐鎖の C₁ から C₆ のフッ素化アルキル基、電子求引性基、及び C₄ から C₁₀ のアリール基から選ばれ、任

10

20

意選択的に R^1 及び R^2 は相互に結合して、置換された若しくは置換されていない芳香環、又は置換された若しくは置換されていない脂肪族環から選ばれる環を形成し、 $n = 0$ 、 1 、又は 2 である。）

により表される少なくとも 1 種の 13 族金属又は半金属の前駆体を前記反応器に導入する工程であって、少なくとも 1 種の前駆体が、基材の表面の少なくとも一部の上で反応して化学吸着層を与える工程と、

c．前記反応器をパージガスによりパージする工程と、

d．水素を含まない窒素プラズマを含むプラズマを前記反応器に導入して、化学吸着層の少なくとも一部と反応させ、少なくとも 1 つの反応サイトを与える工程であって、前記プラズマを、約 0.01 から約 1.5 W/cm^2 の範囲の出力密度において発生させる工程と、

e．任意選択的に不活性ガスにより前記反応器をパージする工程と、

を含み、前記工程 b から e が、膜の所望の厚さが得られるまで繰り返される、方法。

【請求項 2】

少なくとも 1 種の 13 族金属又は半金属の前駆体が、トリス（ジメチルアミノ）アルミニウム、トリス（エチルメチルアミノ）アルミニウム、トリス（ジメチルアミノ）ボラン、トリス（エチルメチルアミノ）ボラン、トリス（ジエチルアミノ）ボラン、及びボラン有機アミン錯体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】

少なくとも 1 種の 13 族金属又は半金属の前駆体が、ボラン有機アミン錯体である、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

ボラン有機アミン錯体が、ボラントリメチルアミン錯体、ボラントリエチルアミン錯体、ジメチルアミンボラン、ボランピリジン錯体、ボランモルフォリン錯体、ボラン *tert*-ブチルアミン錯体、ボラン 4-メチルモルフォリン錯体、ボラン *N,N*-ジイソプロピルエチルアミン錯体、ボランエチレンジアミン錯体、及び 2-メチルピリジンボラン錯体からなる群から選ばれる、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記方法が、プラズマ増強原子層堆積プロセスによりなされる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記方法が、PEALD 様プロセスによりなされる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記窒素を含むプラズマが、窒素プラズマ、窒素/ヘリウムプラズマ、窒素/アルゴンからなる群から選ばれるガスを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記パージガスが、希ガスである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

プラズマを導入する工程が、エネルギーを与えてプラズマを作り出すことを含み、前記エネルギーが、熱、プラズマ、パルスプラズマ、ヘリコンプラズマ、高密度プラズマ、誘導結合プラズマ、X 線、電子線、フォトン、遠隔プラズマ法、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 1 種のソースにより与えられる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

R^1 及び R^2 が同じである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

R^1 及び R^2 が異なる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

R^1 及び R^2 が相互に結合して環を形成している、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

10

20

30

40

50

さらに、工程 d の前に、水素を含むプラズマを導入する工程を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 4】

所望の厚さに到達したら、さらに、膜を処理する工程を含み、前記処理が、水素プラズマ、ヘリウムプラズマ、アルゴンプラズマ、UV 照射、IR 照射、及びこれらの組み合わせからなる群から選ばれるエネルギーソースに曝露することによりなされる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 5】

窒化アルミニウム膜の製造方法であって、前記方法が、

- a . 反応器に基材を与える工程と、
 - b . トリス（ジメチルアミノ）アルミニウム、及びトリス（エチルメチルアミノ）アルミニウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種のアルミニウム前駆体を前記反応器に導入する工程であって、前記少なくとも 1 種のアルミニウム前駆体が、基材の表面の少なくとも一部の上で反応して化学吸着層を与える工程と、
 - c . パージガスにより前記反応器をパージする工程と、
 - d . 水素を含まない窒素プラズマを含むプラズマを前記反応器に導入して、化学吸着層の少なくとも一部と反応させ、少なくとも 1 つの反応サイトを与える工程であって、前記プラズマを、約 0 . 0 1 から約 1 . 5 W / c m² の範囲の出力密度において発生させる工程と、
 - e . 任意選択的に不活性ガスにより前記反応器をパージする工程と、
- を含み、前記工程 b から e が、窒化アルミニウム膜の所望の厚さが得られるまで繰り返される、方法。

【請求項 1 6】

窒化ホウ素膜の製造方法であって、前記方法が、：

- a . 反応器に基材を与える工程と、
 - b . トリス（ジメチルアミノ）ボラン、及びトリス（エチルメチルアミノ）ボラン、トリス（ジエチルアミノ）ボランからなる群から選ばれる少なくとも 1 種のホウ素前駆体を前記反応器に導入する工程であって、少なくとも 1 種のホウ素前駆体が、基材の表面の少なくとも一部の上で反応して化学吸着層を与える工程と、
 - c . パージガスにより前記反応器をパージする工程と、
 - d . 水素を含まない窒素プラズマを含むプラズマを前記反応器に導入して、化学吸着層の少なくとも一部と反応させ、少なくとも 1 つの反応サイトを与える工程であって、前記プラズマを、約 0 . 0 1 から約 1 . 5 W / c m² の範囲の出力密度において発生させる工程と、
 - e . 任意選択的に不活性ガスにより前記反応器をパージする工程と、
- を含み、前記工程 b から e が、窒化ホウ素膜の所望の厚さが得られるまで繰り返される、方法。

【請求項 1 7】

プラズマ増強原子層堆積プロセス又は P E A L D 様プロセスによる、アルミニウムドーパ窒化チタン、ホウ素ドーパ窒化チタン、アルミニウムドーパ窒化タンタル、ホウ素ドーパ窒化タンタル、アルミニウムドーパ窒化タングステン、ホウ素ドーパ窒化タングステン、アルミニウムドーパ窒化バナジウム、ホウ素ドーパ窒化バナジウム膜等の 1 3 族元素ドーパ金属窒化物の製造方法であって、前記方法が、：

- a . 反応器に基材を与える工程と、
- b . トリス（ジメチルアミノ）アルミニウム、トリス（エチルメチルアミノ）アルミニウム、トリス（ジメチルアミノ）ボラン、トリス（エチルメチルアミノ）ボラン、トリス（ジエチルアミノ）ボラン、及びボラン有機アミン錯体からなる群から選ばれる少なくとも 1 種のアルミニウム前駆体を前記反応器に導入する工程であって、前記少なくとも 1 種のアルミニウム又はホウ素前駆体が、基材の表面の少なくとも一部の上で反応して化学吸着層を与える工程と、

c．前記反応器を、窒素、希ガス、及びこれらの組み合わせから選ばれる少なくとも１種を含むパージガスによりパージする工程と、

d．水素を含まない窒素プラズマを含むプラズマを前記反応器に導入して、化学吸着層の少なくとも一部と反応させ、少なくとも１つの反応サイトを与える工程であって、前記プラズマを、約 0.01 から約 1.5 W/cm² の範囲の出力密度において発生させる工程と、

e．窒素、希ガス、及びこれらの組み合わせから選ばれる少なくとも１種を含むパージガスにより前記反応器をパージする工程と、

f．塩化ジルコニウム (ZrCl₄)、テトラキス (ジメチルアミノ) ジルコニウム (TDMAZ)、テトラキス (ジエチルアミノ) ジルコニウム (TDEAZ)、テトラキス (エチルメチルアミノ) ジルコニウム (TEMAZ)、テトラキス (ジメチルアミノ) ハフニウム (TDMAH)、テトラキス (ジエチルアミノ) ハフニウム (TDEAH)、及びテトラキス (エチルメチルアミノ) ハフニウム (TEMAH)、塩化チタン (TiCl₄)、テトラキス (ジメチルアミノ) チタン (TDMAT)、テトラキス (ジエチルアミノ) チタン (TDEAT)、テトラキス (エチルメチルアミノ) チタン (TEMAT)、塩化タンタル (TaCl₅)、tert ブチルイミノトリ (ジエチルアミノ) タンタル (TBTDET)、tert ブチルイミノトリ (ジメチルアミノ) タンタル (TBTDMT)、tert ブチルイミノトリ (エチルメチルアミノ) タンタル (TBTMT)、エチルイミノトリ (ジエチルアミノ) タンタル (EITDET)、エチルイミノトリ (ジメチルアミノ) タンタル (EITDMT)、エチルイミノトリ (エチルメチルアミノ) タンタル (EITMT)、tert アミルイミノトリ (ジメチルアミノ) タンタル (TAIMAT)、tert アミルイミノトリ (ジエチルアミノ) タンタル、ペンタキス (ジメチルアミノ) タンタル、tert アミルイミノトリ (エチルメチルアミノ) タンタル、六塩化タングステン、五塩化タングステン、ビス (tert ブチルイミノ) ビス (ジメチルアミノ) タングステン (BTBMW)、ビス (tert ブチルイミノ) ビス (ジエチルアミノ) タングステン、ビス (tert ブチルイミノ) ビス (エチルメチルアミノ) タングステン、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１種の金属前駆体を前記反応器に導入する工程であって、前記少なくとも１種の金属前駆体が、基材の表面の少なくとも一部の上で反応して化学吸着層を与える工程と、

g．前記反応器を、窒素、希ガス、及びこれらの組み合わせから選ばれる少なくとも１種を含むパージガスによりパージする工程と、

h．水素を含まない窒素プラズマを含むプラズマを前記反応器に導入して、化学吸着層の少なくとも一部と反応させ、少なくとも１つの反応サイトを与える工程であって、前記プラズマを、約 0.01 から約 1.5 W/cm² の範囲の出力密度において発生させる工程と、

i．任意選択的に不活性ガスにより前記反応器をパージする工程と、
を含み、前記工程 b から i が、アルミニウム又はホウ素ドーパ金属窒化物膜の所望の厚さが得られるまで繰り返される、方法。

【請求項 18】

前記方法が、プラズマ増強原子層堆積プロセスによりなされる、請求項 15 ~ 17 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 19】

前記方法が、PEALD 様プロセスによりなされる、請求項 15 ~ 17 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 20】

前記水素を含まない窒素プラズマが、N₂ プラズマを含む、請求項 15 ~ 17 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 21】

前記パージガスが、希ガスである、請求項 15 ~ 17 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 22】

10

20

30

40

50

プラズマを導入する工程が、エネルギーを与えてプラズマを作り出すことを含み、前記エネルギーが、熱、プラズマ、パルスプラズマ、ヘリコンプラズマ、高密度プラズマ、誘導結合プラズマ、X線、電子線、フォトン、遠隔プラズマ法、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1種のソースにより与えられる、請求項15～17のいずれか1項に記載の方法。

【請求項23】

工程eが実施される前に、13族元素窒化物の所望の厚さに到達するように、工程bからeが繰り返される、請求項17に記載の方法。

【請求項24】

工程fからiが、工程bからeより多くのサイクルが繰り返されて、XPSによる15 at. %未満の13族元素含有量である13族元素ドーパ金属窒化物を与える、請求項17に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は2015年7月24日出願、米国仮特許出願第62/196,494号に基づく35 U.S.C. セクション119(e)による優先権を主張し、その全体は参照により本明細に組み込まれる。

【背景技術】

【0002】

本開示に記載のものは、1種又はそれより多くの13族金属又は半金属の前駆体を用いて、周期表の13族の金属の量論的又は非量論的な金属又は半金属の窒化物膜を堆積する方法である。より詳細には、本開示に記載のものは、例えば集積回路デバイスの製造において用いることができるアルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、ホウ素又はこれらの組み合わせ等の13族金属又は半金属の膜を堆積するために典型的に用いられるプラズマ増強原子層堆積(「PEALD」)、及びPEALD様プラズマ増強周期的気相化学的堆積(PECCVD)法を含むが、これに限定されない膜を堆積するプラズマベースの方法である。特徴的な特性の組み合わせのために、限定はないが、窒化アルミニウム(AlN)又は窒化ホウ素(BN)膜等の、13族を含む半金属膜の金属を、様々な電気的

【0003】

先行技術は、AlN膜等の13族金属又は半金属の膜を作製し、使用するための異なる方法を与える。例えば、参考文献「The influence of N_2/H_2 and ammonia N source materials on optical and structural properties of AlN films grown by plasma enhanced atomic layer deposition」(Alevli, M.ら、J. Cryst. Growth, Vol. 335(1): 51-57(2011))は、金属としてトリメチルアルミニウムを用いてプラズマ増強原子層堆積により成長させたAlN膜の特性へのN源材料としての N_2/H_2 及びアンモニアの影響を開示する。サイクルあたりのAlN成長速度は、N源を NH_3 から N_2/H_2 へ変更したときに、0.84から0.54 /サイクルに減少した。AlNの成長速度は、両者のN前駆体に関して100～200の範囲内で一定であり、ALDのウィンドウにおける自己限定的な成長モードであることを確認している。

【0004】

参考文献「Optical properties of AlN thin films grown by plasma enhanced atomic layer deposition」(Alevli, M.ら、J. Vac. Sci. Technol., A, Vol 30(2): 021506/021501-021506/021506)は、100～500の温度範囲内でのプラズマ増強原子層堆積により作製された結

10

20

30

40

50

晶性窒化アルミニウム (AlN) 膜を開示する。参考文献は成長温度と光学特性の間の関係を示しており、AlN 膜の屈折率は、300 ~ 1000 nm の波長範囲内において 1.9 より大きかった。

【0005】

参考文献「PEALD AlN: Controlling growth and film crystallinity」(Banerjee, S. ら、Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics) は、プラズマ増強原子層堆積 (PEALD) により Si (111) 上に堆積された窒化アルミニウム (AlN) 膜の成長速度論及び材料特性を開示する。トリメチルアルミニウム (TMA) 及び NH_3 プラズマが前駆体として用いられた。

10

【0006】

参考文献「Atomic layer deposition of AlN for thin membranes using trimethylaluminum and H_2/N_2 plasma」(Goerke, S. ら、Applied Surface Science Vol. 338 (0): 35 - 41 (2015)) は、堆積方法を記載し、トリメチルアルミニウム (TMA) 及び H_2/N_2 プラズマ混合物を用いたプラズマ増強原子層堆積 (PEALD) により、20 ~ 100 nm の厚さの窒化アルミニウム (AlN) 薄膜がシリコン、アモルファスシリカ、窒化ケイ素、及びガラス状炭素に堆積された。

20

【0007】

参考文献「Atomic Layer Deposition of AlN with Tris (Dimethylamido) aluminum and NH_3 」(Liu, G. ら、ECS Transactions 41 (2): 219 - 225 (2011)) は、トリス (ジメチルアミド) アルミニウム及びアンモニアを用いた Si ウエハ上の窒化アルミニウムの原子層堆積が、180 から 400 の温度範囲において調べられたことを開示する。

【0008】

参考文献「Structural and optical characterization of low temperature ALD crystalline AlN」(Motamedi, P. ら、J. Cryst. Growth 421: 45 - 52 (2015)) は、プラズマ増強原子層堆積 (PEALD) プロセスが、窒素 5 % 水素プラズマ及びトリメチルアルミニウム前駆体を用いた 250 における結晶性 AlN 薄膜の堆積に用いられたことを記載する。単結晶シリコン及びサファイア基材上に成長させた膜は、強い (100) の好ましい配向の結晶である。

30

【0009】

参考文献「Self limiting low temperature growth of crystalline AlN thin films by plasma-enhanced atomic layer deposition」(Ozgit, C. ら、Thin Solid Films 520 (7): 2750 - 2755 (2012)) は、 AlMe_3 及び NH_3 を用いた種々の基材へのアルミニウムを含む膜の PEALD 堆積を記載した。

40

【0010】

参考文献「Influence of plasma chemistry on impurity incorporation in AlN prepared by plasma enhanced atomic layer deposition」(Perros, A. P. ら、Journal of Physics D: Applied Physics 46 (50): 505502) は、 NH_3 、 N_2/H_2 、及び N_2 プラズマ及び TMA を前駆体として用いる AlN 膜の PEALD 堆積を記載した。異なる原子的成長機構がプラズマ化学種間にあることが見出されている。 N_2 プラズマは AlN

50

の低温堆積に関して適していないと示されている。 NH_3 及び N_2/H_2 ベースのプロセスにより堆積された膜は、窒素に富み、かつ非常に水素化されている。 N_2/H_2 プロセスに関しては、炭素不純物が高い濃度で存在している。膜におけるニトリル基の発見は、炭素不純物が、プラズマ工程中に起こる窒素種と CH 基との望ましくない反応に部分的に起因する可能性を示す。

【0011】

参考文献「Structural properties of AlN films deposited by plasma enhanced atomic layer deposition at different growth temperatures」(Alevli, M.ら、Phys. Status Solidi A 209(2): 266-271(2012))は、 $100^\circ\sim 500^\circ$ の温度範囲内のPEALDによる結晶性窒化アルミニウム(AlN)膜の作製を記載する。

10

【0012】

参考文献「Deposition and characterization of BN/Si(001) using tris(dimethylamino)borane」(Dumont, H.ら、Mater. Res. Bull. Vol. 37(9), 第1565-1572頁(2002))は、化学的気相堆積プロセスを用いて、 $750^\circ\sim 1000^\circ$ の範囲の温度において、(トリス(ジメチルアミノ)ボランを前駆体として用い、Si(001)へBN薄膜を堆積することを記載する。

20

【0013】

US特許第7,141,500号は、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム又はアルミニウム酸窒化物等のアルミニウムを含む膜を基材上に形成する方法であって、構造 $\text{Al}(\text{NR}^1\text{R}^2)(\text{NR}^3\text{R}^4)(\text{NR}^5\text{R}^6)$ (式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 の各々は、水素及び少なくとも2の炭素原子を含むアルキル基からなる群から独立に選ばれる)を有する前駆体を与えることを含む、方法を開示する。 $\text{R}^1\sim\text{R}^6$ 基の各々は同じ又は異なることができ、直鎖又は分岐鎖のアルキルであることができる。Alを含む膜を形成するのに有用な例示的な前駆体は、トリスジエチルアミノアルミニウムである。

【0014】

US特許出願公開第2005/0208718号は、基材の表面に反応物の一部を化学吸着させるように基材上にAl前駆体を含む反応物を与えることを含む、原子層堆積(ALD)プロセスを用いるキャパシタを形成する方法を開示する。 NH_3 プラズマが、下部の電極を含む基材上にAl窒化物を含む誘電層を形成するように、基材上に与えられる。

30

【0015】

したがって、当分野において、等角で高品質の窒化アルミニウム膜を堆積するための低温(例えば、 400° 又はそれより低いプロセス温度)の方法を提供することに対する必要がある。ここで、窒化アルミニウム膜は1つ又はそれより多くの以下の特徴を有する：他の堆積手法を用いる他の窒化アルミニウム膜と比較して、立方センチメートルあたり2.4グラム(g/cc)又はそれより大きい密度、低い湿式エッチング速度(希薄フッ化水素酸(HF)中で測定される)、20at.%より小さい水素含有量、2.00より大きい屈折率、及びこれらの組み合わせ。

40

【発明の概要】

【0016】

本開示に記載のものは、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、ホウ素又はこれらの組み合わせの窒化物膜等の量論的又は非量論的な13族金属又は半金属を含む膜を基材の少なくとも一部の上に形成する方法である。

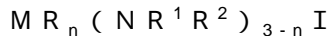
【0017】

ある側面において、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化ガリウム、窒化インジウム、窒化タリウム又はこれらの組み合わせ等の13族窒化物膜の製造方法であって、前記方法が、

a. 反応器に基材を与える工程と、

50

b. 以下の式 I



(式中、Mは、ホウ素(B)、アルミニウム(Al)、ガリウム(Ga)、インジウム(In)、タリウム(Th)及び組み合わせからなる群から選ばれ、Rは直鎖又は分岐鎖のC₁からC₁₀のアルキル基、直鎖又は分岐鎖のC₂からC₁₀のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖のC₂からC₁₀のアルキニル基、C₁からC₆のジアルキルアミノ基、電子求引性基、及びC₆からC₁₀のアリール基から選ばれ、R¹は水素、直鎖又は分岐鎖のC₁からC₁₀のアルキル基、直鎖又は分岐鎖のC₃からC₁₀のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖のC₃からC₁₀のアルキニル基、C₁からC₆のジアルキルアミノ基、電子求引性基、及びC₆からC₁₀のアリール基から選ばれ、R²は直鎖又は分岐鎖のC₁からC₁₀のアルキル基、直鎖又は分岐鎖のC₃からC₆のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖のC₃からC₆のアルキニル基、C₁からC₆のジアルキルアミノ基、C₆からC₁₀のアリール基、直鎖又は分岐鎖のC₁からC₆のフッ素化アルキル基、電子求引性基、及びC₄からC₁₀のアリール基から選ばれ、任意選択的にR¹及びR²は相互に結合して、置換された若しくは置換されていない芳香環、又は置換された若しくは置換されていない脂肪族環から選ばれる環を形成し、n = 0、1、2、又は3である。)

により表される少なくとも1種の13族金属又は半金属の前駆体を前記反応器に導入する工程であって、少なくとも1種の13族金属又は半金属の前駆体が、基材の表面の少なくとも一部の上で反応して化学吸着層を与える工程と、

c. 前記反応器をパージガスによりパージする工程と、

d. 窒素を含むプラズマを前記反応器に導入して、化学吸着層の少なくとも一部と反応させ、少なくとも1つの反応サイトを与える工程であって、前記プラズマを、約0.01から約1.5 W / cm²の範囲の出力密度において発生させる工程と、

e. 任意選択的に不活性ガスにより前記反応器をパージする工程と、

を含み、前記工程bからeが、所望の膜の厚さが得られるまで繰り返される、方法が提供される。ある実施態様において、R¹及びR²は同じである。他の実施態様において、R¹及びR²は異なる。前述の又は他の実施態様において、R¹及びR²は相互に結合して環を形成することができる。さらなる実施態様において、R¹及びR²は環を形成するように相互に結合しない。またさらなる実施態様において、プラズマは、窒素プラズマ、窒素/ヘリウムプラズマ、窒素/アルゴンプラズマ、窒素/ネオンプラズマからなる群から選ばれる、水素を含まない窒素プラズマを含む。

【0018】

別の側面において、プラズマ増強原子層堆積プロセス又はPEALD様プロセスによる窒化アルミニウム膜の製造方法であって、前記方法が、

a. 反応器に基材を与える工程と、

b. トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリス(ジメチルアミノ)アルミニウム、及びトリス(エチルメチルアミノ)アルミニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種のアルミニウム前駆体を前記反応器に導入する工程であって、前記少なくとも1種のアルミニウム前駆体が、基材の表面の少なくとも一部の上で反応して化学吸着層を与える工程と、

c. 窒素、希ガス及びこれらの組み合わせから選ばれる少なくとも1種を含むパージガスにより前記反応器をパージする工程と、

d. 水素を含まない窒素プラズマを含むプラズマを前記反応器に導入して、化学吸着層の少なくとも一部と反応させ、少なくとも1つの反応サイトを与える工程であって、前記プラズマを、約0.01から約1.5 W / cm²の範囲の出力密度において発生させる工程と、

e. 任意選択的に不活性ガスにより前記反応器をパージする工程と、

を含み、前記工程bからeが、窒化アルミニウム膜の所望の厚さが得られるまで繰り返される、方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

10

20

30

40

50

【 0 0 1 9 】

【図 1】図 1 は、トリス（ジメチルアミノ）アルミニウム及び窒素プラズマを用いて堆積された A l N 膜の走査型電子顕微鏡（S E M）像を与え、ほぼ 1 0 0 % の等角性を示している。

【図 2】図 2 は、トリス（ジメチルアミノ）アルミニウム及び窒素プラズマを用いて堆積された A l N 膜の厚さ対サイクル数を与え、膜厚とサイクル数間で良い線形性を示している。

【図 3】図 3 は、トリス（ジメチルアミノ）アルミニウム及び 1 0 0 % 窒素プラズマ、トリス（ジメチルアミノ）アルミニウム及び 5 0 % 窒素 / 5 0 % アルゴンプラズマ、並びにトリス（ジメチルアミノ）アルミニウム及び 5 0 % 窒素 / 5 0 % ヘリウムプラズマを用いて堆積された A l N 膜を示し、2 0 0 から 3 5 0 の A L D のウインドウを示している。

10

【図 4】図 4 は、トリス（ジメチルアミノ）アルミニウム及び 1 0 0 % 窒素プラズマ、トリス（ジメチルアミノ）アルミニウム及び 5 0 % 窒素 / 5 0 % アルゴンプラズマ、及び 5 0 % 窒素 / 5 0 % ヘリウムプラズマを用いて堆積された A l N 膜の屈折率（R I）を示し、2 . 0 より大きい R I を有する高品質の A l N 膜が達成できることを示している。表 3、4 及び 5 は、A l N 膜特性を要約する。

【図 5】図 5 は、トリス（ジメチルアミノ）ボラン（T D M A B）及び 1 0 0 % 窒素プラズマを用いて堆積された B N 膜の厚さ対 T D M A B パルス時間を示し、T D M A B が 0 . 5 秒において自己限定的に到達することを示している。

20

【図 6】図 6 は、トリス（ジメチルアミノ）ボラン及び 1 0 0 % 窒素プラズマを用いて堆積された B N 膜を示し、2 0 0 から 4 0 0 の A L D のウインドウを示している。

【図 7】図 7 は、堆積された状態のアルミニウムドーパ窒化チタンの抵抗率を示し、A L D 条件の変更によりアルミニウム窒化チタンの抵抗率を調節できることを示している。

【図 8】図 8 は、堆積された状態のホウ素ドーパ窒化チタンの抵抗率を示し、A L D 条件の変更によりホウ素窒化チタンの抵抗率を調節できることを示している。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 0 】

発明の詳細な説明

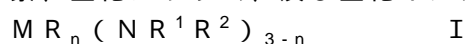
高品質膜と考えられる 1 つ又はそれより多くの基準を満たす、低温、例えば 4 0 0 又はそれより低い温度における、限定はないが、窒化アルミニウム又は窒化ホウ素膜等の等角性 1 3 族金属又は半金属窒化物膜の堆積は、長期にわたって産業の課題であった。窒化アルミニウム膜は、それが 1 つ又はそれより多くの以下の特性を有する場合、「高品質」な膜と考えられる：X 線反射率測定法（X R R）により測定される立方センチメートルあたり 2 . 4 グラム（g / c c）又はそれより大きい密度、（希薄フッ化水素酸（H F）中で測定される）低い湿式エッチング速度、二次イオン質量分析法（S I M S）により測定される 2 0 原子（a t .）% 又はそれより小さい水素含有量、2 . 0 0 より大きい屈折率、及びこれらの組み合わせ。

30

【 0 0 2 1 】

本開示に記載のものは、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化ガリウム、窒化インジウム、窒化タリウム及びこれらの組み合わせ等の量論的又は非量論的な 1 3 族窒化物膜を基材の少なくとも一部の上に形成する方法である。本開示記載の窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化ガリウム、及び窒化インジウム膜等の 1 3 族窒化物膜は、以下の式 I

40



（式中、M は、ホウ素（B）、アルミニウム（A l）、ガリウム（G a）、インジウム（I n）、及びタリウム（T h）からなる群から選ばれ、R は直鎖又は分岐鎖の C₁ から C₁₀ のアルキル基、直鎖又は分岐鎖の C₂ から C₁₀ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の C₂ から C₁₀ のアルキニル基、C₁ から C₆ のジアルキルアミノ基、電子求引性基、及び C₆ から C₁₀ のアリール基から選ばれ、R¹ は水素、直鎖又は分岐鎖の C₁ から C₁₀ のアルキル基、直鎖又は分岐鎖の C₃ から C₁₀ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の C₃ から C₁₀ のアルキニ

50

ル基、 C_1 から C_6 のジアルキルアミノ基、電子求引性基、及び C_6 から C_{10} のアリール基から選ばれ、 R^2 は直鎖又は分岐鎖の C_1 から C_{10} のアルキル基、直鎖又は分岐鎖の C_3 から C_6 のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の C_3 から C_6 のアルキニル基、 C_1 から C_6 のジアルキルアミノ基、 C_6 から C_{10} のアリール基、直鎖又は分岐鎖の C_1 から C_6 のフッ素化アルキル基、電子求引性基、及び C_4 から C_{10} のアリール基から選ばれ、任意選択的に R^1 及び R^2 は相互に結合して、置換された若しくは置換されていない芳香環、又は置換された若しくは置換されていない脂肪族環から選ばれる環を形成し、 $n = 0, 1, 2$ 、又は3である。）

により表される少なくとも1種の13族前駆体を用いて堆積される。ある式Iの実施態様において、 R 、 R^1 及び R^3 はメチルである。

10

【0022】

式において、及び本明細書を通して、「アルキル」の用語は、1から10又は1から6の炭素原子を有する直鎖又は分岐鎖の官能基を意味する。例示的なアルキル基としては、これらに限定されないが、メチル(Me)、エチル(Et)、プロピル(Pr^n)、イソプロピル(Pr^i)、ブチル(Bu^n)、イソブチル(Bu^i)、*sec* ブチル(Bu^s)、*tert* ブチル(Bu^t)、ペンチル、イソペンチル、*tert* ペンチル(Am^t)、ヘキシル、イソヘキシル、及びネオヘキシルが挙げられる。

【0023】

式において、及び本明細書を通して、「環状アルキル」の用語は、3から10又は4から10の炭素原子、又は5から10の炭素原子を有する環状の官能基を意味する。例示的な環状アルキル基としては、これらに限定されないが、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、及びシクロオクチル基が挙げられる。

20

【0024】

式において、及び本明細書を通して、「アリール」の用語は、5から12の炭素原子又は6から10の炭素原子を有する芳香族環状官能基を意味する。例示的なアリール基としては、これらに限定されないが、フェニル、ベンジル、シクロベンジル、トリル及びオキシリルが挙げられる。

【0025】

式において、及び本明細書を通して、「アルケニル基」の用語は、1つ又はそれより多くの炭素 炭素二重結合を有し、かつ、2から10又は2から6又は3から4の炭素原子を有する基を意味する。

30

【0026】

式において、及び本明細書を通して、「アルキニル基」の用語は、1つ又はそれより多くの炭素 炭素三重結合を有し、かつ、3から10又は3から6又は3から4の炭素原子を有する基を意味する。

【0027】

式において、及び本明細書を通して、「ジアルキルアミノ基」の用語は、窒素原子に結合した2つのアルキル基を有し、かつ、1から10又は2から6又は2から4の炭素原子を有する基を意味する。例示的なアリール基としては、これらに限定されないが、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、及びエチルメチルアミノが挙げられる。

40

【0028】

式において、及び本明細書を通して、「電子求引性基」の用語は、電子をM-N結合から離れる方向に引くようにふるまう原子又はその基を意味する。適した電子求引性基又は置換基の例としては、これに限定されないが、ニトリル(CN)が挙げられる。ある実施態様において、電子求引性置換基は式Iの任意の1つにおけるNに隣接又は近接することができる。さらには、限定されない電子求引性基の例としては、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CN 、 NO_2 、 RSO 、及び/又は RSO_2 が挙げられ、式中、 R は、例えばメチル基等の C_1 から C_{10} のアルキル基であることができる。

【0029】

本明細書を通して、「水素を含まない窒素プラズマ」の用語は、まったく水素原子を含

50

まないプラズマを意味する。例は、これらに限定されないが、窒素プラズマ、窒素及びヘリウムを含むプラズマ、窒素及びアルゴンを含むプラズマ、窒素及びネオンを含むプラズマが挙げられる。プラズマ中の窒素含有量は、0.01%から100%まで変化させることができる。例示的な窒素含有量としては、これらに限定されないが、5%窒素及び95%ヘリウム、5%窒素及び95%アルゴン、10%窒素及び90%ヘリウム、10%窒素及び90%アルゴン、15%窒素及び85%ヘリウム、15%窒素及び85%アルゴン、20%窒素及び80%ヘリウム、20%窒素及び80%アルゴン、25%窒素及び75%ヘリウム、25%窒素及び75%アルゴン、30%窒素及び70%ヘリウム、30%窒素及び70%アルゴン、40%窒素及び60%ヘリウム、40%窒素及び60%アルゴン、50%窒素及び50%ヘリウム、50%窒素及び50%アルゴン、60%窒素及び40%アルゴン、60%窒素及び40%ヘリウム、70%窒素及び30%アルゴン、70%窒素及び30%ヘリウム、80%窒素及び20%アルゴン、80%窒素及び20%ヘリウム、90%窒素及び10%アルゴン、90%窒素及び10%ヘリウム、95%窒素及び5%アルゴン、95%窒素及び5%ヘリウム、100%窒素が挙げられる。

【0030】

本明細書を通して、本開示で用いられる「等角的」の用語は、バイアス若しくはトレンチ、又はその両方を有し、構造化された又は特徴づけられた基材において、(特徴部の底部の厚さが特徴部の頂点部の厚さにより除された)割合(in%)としての底部のステップ被覆率、及び(特徴部の側面の厚さが特徴部の頂点部の厚さにより除された)割合(in%)としての中間部のステップ被覆率を用い、堆積された窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化ガリウム、13族元素ドーパ金属窒化物膜の2つの厚さの割合として定義される。本開示に記載の方法を用いて堆積された膜は、約60%若しくはそれより大きい、約70%若しくはそれより大きい、約80%若しくはそれより大きい、又は約90%若しくはそれより大きいステップ被覆率を示し、このことは膜が等角的であることを示す。

【0031】

ある実施態様において、式IからIIIにおいて、1つ又はそれより多くのアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、ジアルキルアミノ基、アリール基、及び/又は電子求引性基は、置換されてよく、すなわち水素原子の位置において置換された1つ若しくはそれより多くの原子又は原子の基を有してよい。例示的な置換基としては、これらに限定されないが、酸素、硫黄、ハロゲン原子(例えば、F、Cl、I、又はBr)、窒素、及びリンが挙げられる。例えば、「フッ素化アルキル基」という用語は、水素原子等のアルキル基の原子の1つ又はそれより多くであって、フッ素原子で置換されたものを有するアルキル基を意味する。

【0032】

例示的な13族金属又は半金属の前駆体としては、これらに限定されないが、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリス(ジメチルアミノ)アルミニウム、トリス(エチルメチルアミノ)アルミニウム、トリメチルボラン、トリエチルボラン、トリス(ジメチルアミノ)ボラン、トリス(エチルメチルアミノ)ボラン、及びトリス(ジエチルアミノ)ボランが挙げられる。さらなる例示的な13族半金属前駆体としては、「ボラン有機アミン錯体」が挙げられる。「ボラン有機アミン錯体」は、ボラン又はジボランと有機アミンとを反応させることにより形成される、安定な及び揮発性のボラン錯体を意味する。例示的な有機アミンボラン錯体としては、これらに限定されないが、ボラントリメチルアミン錯体、ボラントリエチルアミン錯体、ジメチルアミンボラン、ボランピリジン錯体、ボランモルフォリン錯体、ボラントertブチルアミン錯体、ボラン4メチルモルフォリン錯体、ボランN,Nジイソプロピルエチルアミン錯体、ボランエチレンジアミン錯体、及び2メチルピリジンボラン錯体が挙げられる。

【0033】

13族金属又は半金属の窒化物、又は金属ドーパ半金属の膜を形成するのに用いられるプロセスとしては、任意の適した堆積プロセスが挙げられる。適した堆積プロセスの例としては、これらに限定されないが、プラズマ増強ALD(PEALD)又はPEALD様

プロセスが挙げられる。本開示で用いられる「化学的気相堆積プロセス」の用語は、基材が、基材表面上で反応及び／又は分解する１つ又はそれより多くの揮発性の前駆体にさらされて所望の堆積を製造する任意のプロセスを指す。本開示で用いられる「原子層堆積プロセス」の用語は、種々の組成の基材上に材料の膜を堆積させる、自己限定的で（例えば、各反応サイクルにおいて堆積する膜材料の量が一定である）、逐次的な表面化学を指す。本開示で用いられる前駆体、試薬及びソースは、しばしば「ガス状の」ものとして記載されてよいが、前駆体は、直接気化、バブリング又は昇華を経て反応器内に不活性ガスとともに又は伴わずに輸送される液体又は固体のどちらでもありうると理解される。幾つの場合において、気化した前駆体はプラズマ発生器を通過することができる。本開示で用いられる「反応器」としては、限定はないが、シングルウエハALD反応器、セミバッチALD反応器、又はバッチ炉ALD反応器等の反応チャンバー又は堆積チャンバーが挙げられる。b) アルミニウム前駆体又はホウ素前駆体又は金属前駆体及び反応ガスを含む各反応物は、基材を反応器の異なるセクションに移動させること、又は回転させることにより基材にさらされ、各セクションは不活性ガスカートンにより分離されている（すなわち空間的ALD反応器又はロール ツー ロール (roll to roll) ALD反応器)。「PEALD様」プロセスは、本開示で、少なくとも以下の１つを有することにより、示されるように基材上に高く等角的な窒化アルミニウム又は窒化ホウ素又は金属ドーパ窒化アルミニウム又は金属ドーパ窒化ホウ素膜を与えるプラズマ増強サイクリックCVDプロセス(cyclic CVD process)として定義される：エリブソメーターで計測される約５％又はそれより小さい不均一性の割合、サイクルあたり０．１又はそれより大きい堆積速度、又はこれらの組み合わせ。

【0034】

ある実施態様において、本開示に開示された方法は、反応器への導入より前、及び／又はその間に前駆体を分離するPEALD又はPEALD様の方法を用いることにより、前駆体の前反応を避ける。これに関して、PEALD又はPEALD様プロセス等の堆積手法は、１３族金属又は半金属の窒化物膜の堆積に用いられる。ある実施態様において、膜は、交代で１つ又はそれより多くの窒化アルミニウム前駆体、窒素を含むソース、又は他の前駆体又は試薬に基材表面をさらすことによるPEALDプロセスにより堆積される。膜成長は表面反応の自己限定的な制御、各前駆体又は試薬のパルス長さ、及び堆積温度により進行する。しかしながら、基材の表面が飽和すると、膜成長は停止する。

【0035】

ある実施態様において、堆積方法に依存して、少なくとも１種の１３族金属又は半金属の前駆体は、例えば約０．１から約１０００マイクロモル等の予め決められたモル体積で反応器に導入されてよい。この実施態様において、少なくとも１種のアルミニウム前駆体は、予め決められた時間の間反応器に導入されてよい。ある実施態様において、時間は約０．００１から約５００秒の範囲である。

【0036】

ある実施態様において、１３族金属又は半金属の窒化物膜は、アルミニウム及び／若しくは窒素、又はホウ素及び／若しくは窒素を含む。これらの実施態様において、本開示に記載の方法を用いて堆積された窒化アルミニウム又は窒化ホウ素膜は、窒素を含むソースの存在のもとで形成される。窒素を含むソースは、少なくとも１種の窒素を含むソースの形において反応器に導入されてよく、及び／又は堆積プロセスにおいて用いられる他の前駆体に付随的に存在してよい。適した窒素を含むソースガスは、例えば、窒素／アルゴンプラズマを含んでよい。ある実施態様において、窒素を含むソースは、約１から約２００標準立方センチメートル(sccm)又は約１から約１０００sccmの範囲の流速で反応器に導入される窒素／アルゴンプラズマソースガスを含む。窒素を含むソースは、約０．１から約１００秒の範囲の時間の間、導入されることができる。膜がALD又はサイクリックCVDプロセスにより堆積される実施態様において、前駆体パルスは０．０１秒より大きいパルス継続時間を有することができ、窒素を含むソースは０．０１秒より小さいパルス継続時間を有することができ、一方で、水のパルス継続時間は０．０１秒より小

さいパルス継続時間を有することができる。さらに別の実施態様において、パルス間のパージ継続時間は、0秒と同等に小さくでき、又はその間のパージなしに連続的にパルスを発する。

【0037】

本開示に記載の方法において、限定はないが、窒素及び任意選択的に希ガス等のガスを含む窒素を含む窒素を含むプラズマは、インサイチュー又は遠くで発生させることができる（好ましくは窒素の原子量（すなわち28amu）よりも大きい原子量の希ガス）。窒素の原子量より大きい原子量の希ガスの存在は、より多くの原子状窒素ラジカルを作り出すと考えられる。窒素プラズマソースガスは、約1から約2000平方立方センチメートル（sccm）又は約1から約1000sccm又はそれより大きい範囲の流速で反応器に導入される。窒素を含むプラズマは、約0.01から約100秒又はそれより大きい範囲の時間の間導入されることができる。実施態様において、前駆体パルスは、0.01秒より大きいパルス継続時間を有することができ、窒素を含むプラズマは、0.01秒より小さいパルス継続時間を有することができ、一方で、水のパルス時間は、0.01秒より小さいパルス継続時間を有することができる。さらに別の実施態様において、前駆体パルス及び窒素プラズマの間のパージ継続時間は0秒と同等に小さくできる。さらに別の実施態様において、水素プラズマを用いることができるときは、水素プラズマは希ガスと混合された純水素（ H_2 ）を用いてインサイチュー又は遠くで発生させることができる。窒素及び希ガスの両方を含むプラズマにおいて、希ガスの質量パーセントは1wt%から99wt%まで変化させることができ、一方で、水素及び希ガスの両方を含むプラズマにおいても、希ガスの質量パーセントは1wt%から99wt%まで変化させることができる。

【0038】

本開示の実施例において示されたように、アンモニアプラズマ及び水素/窒素プラズマ等の先行技術にて開示された従来の窒素を含むプラズマは、トリス（ジメチルアミノ）アルミニウム又はトリス（ジメチルアミノ）ボラン等の既存のアルミニウム又はホウ素前駆体を用いて高品質の13族金属又は半金属の窒化物膜を与えることはできなかった。特定の理論によって束縛されることはないが、窒素のみ、又は窒素及びヘリウム又はアルゴン等の希ガスの両方を含むプラズマは、窒化アルミニウム又は窒化ホウ素膜等の13族金属又は半金属の膜の形成を助けることができ、その後の堆積サイクルにおいて反応サイト上にアンカーする、式Iを有するアルミニウム又はホウ素前駆体に関する化学吸着された表面の少なくとも一部に反応サイトを与えることができると考えられる。これは、周期的な堆積が起こることを可能とするが、アンモニアプラズマ及び/又は水素/窒素プラズマ等の従来の窒素を含むプラズマは表面を汚染する場合があります、それによって最小の膜堆積をもたらす。いかなる理論によっても束縛されないが、電極の面積に対するプラズマ出力により定義されるプラズマ密度（例えば、6インチウエハALD反応器に関する450Wのプラズマ出力、電極の面積がウエハと同じであると仮定するとプラズマ密度は約2.5W/cm²である。）は、基材上及び基材上に作りこまれた任意の構造上での潜在的なプラズマ損傷を減らすために、好ましくは2W/cm²より小さいが、依然として高品質の窒化アルミニウム膜を製造し、それは半導体製造プロセスにより実現されることができる。本開示に記載の方法のプラズマ密度は、約0.01から約2W/cm²、又は約0.01から約1.5W/cm²、又は約0.01から1W/cm²の範囲である。典型的なプラズマ周波数は10kHzから2.4GHz、好ましくは10kHzから60MHzの範囲である。幾つかの実施態様において、デュアルRFプラズマを用いることができ、1つは10kHzから1MHzの範囲の低い周波数、並びに13.56MHz及び27.1MHzからなる群から選ばれる他の中間周波数である。

【0039】

本開示に記載の堆積方法は、1つ又はそれより多くのパージガスを含んでよい。消費されなかった反応物及び/又は反応副生成物を清め落とす（purge away）のに用いられるパージガスは、前駆体と反応しない不活性ガスである。例示的なパージガスとしては、これらに限定されないが、アルゴン（Ar）、窒素（ N_2 ）、ヘリウム（He）、

ネオン (Ne)、水素 (H₂) 及びこれらの混合物が挙げられる。ある実施態様において、パージガスとして用いられる不活性ガスは、希ガスを含む。本開示で用いられる「希ガス」の用語は、周期表の 18 族にあるガスを意味し、ヘリウム (He)、ネオン (Ne)、アルゴン (Ar)、キセノン (Xe)、クリプトン (Kr) 及びこれらの混合物を含む。1 つの特定の実施態様において、パージガスとして用いられる希ガスはアルゴンを含む。この又は他の実施態様において、Ar を含むパージガスは、約 10 から約 2000 sccm の範囲の流速で、約 0.1 から 1000 秒間反応器に供給され、これによって反応器に残っている場合がある反応しなかった前駆体材料及び任意の副生成物をパージした。

【0040】

前駆体、窒素を含むソース、及び/又は他の前駆体、ソースガス、及び/又は試薬を供給する個別の工程は、それを供給する時間を変化させて、得られる窒化アルミニウム膜の量論的な組成を変化させることにより実施されてよい。

【0041】

エネルギーが、前駆体、窒素を含むソース、還元試薬、他の前駆体又はこれらの組み合わせの少なくとも 1 つに与えられて、反応を誘起し、基材に窒化アルミニウム膜又は被覆を形成する。そのようなエネルギーは、これらに限定されないが、熱、プラズマ、パルスプラズマ、ヘリコンプラズマ、高密度プラズマ、誘導結合プラズマ、X 線、電子線、フォトン、遠隔プラズマ法、及びこれらの組み合わせにより与えることができる。ある実施態様において、二次 RF 周波数ソースを用いて、基材表面におけるプラズマの性質を修正することができる。堆積がプラズマを含む実施態様において、プラズマ発生プロセスは、プラズマが直接反応器中で発生する直接プラズマ発生プロセス、又は代わりに、プラズマが反応器の外側で発生し、反応器に供給される遠隔プラズマ発生プロセスを含んでよい。

【0042】

13 族金属又は半金属の前駆体は、バブリング、ベーパードロ (vapor draw) 又は直接液体注入 (DLI) 等の種々の方法におけるシングルウエハ又はバッチの PEALD 又は PEALD 様反応器等の反応チャンバーに輸送されてよい。1 つの実施態様において、液体輸送システムが利用されてよい。代替の実施態様において、例えば、MSP Corporation of Shoreview、MN により製造されたターボ気化器等の、組み合わせられた液体輸送及びフラッシュ気化プロセスユニットが、低揮発性材料が容量分析で輸送されることを可能とするよう用いられてよく、それは、再現可能な輸送と、前駆体の熱分解なしの堆積をもたらす。液体の輸送処方において、本開示に記載の前駆体は、原液の形態において輸送されてよく、又は代わりに溶媒の処方又はそれを含む組成物において用いられてよい。したがって、ある実施態様において、前駆体処方は、基材に膜を形成する与えられた最終使用の応用の点において望ましく、有利であってよいような、適した性質の 1 種又は複数種の溶媒成分を含んでよい。

【0043】

ある実施態様において、前駆体のキャニスターから反応チャンバーを接続するガスラインはプロセス要求に依存して 1 つ又はそれより多くの温度に加熱され、本開示に記載の式 I から III を有するアルミニウム前駆体の容器は、バブリングに関して 1 つ又はそれより多くの温度で保持される。他の実施態様において、本開示に記載の式を有する少なくとも 1 種の窒化アルミニウム前駆体を含む溶液は、直接液体注入に関し、1 つ又はそれより多くの温度に保持された気化器に注入される。

【0044】

アルゴン及び/又は他の不活性ガスの流れは、少なくとも 1 種のアルミニウム前駆体の蒸気を前駆体パルスの間に反応チャンバーに輸送することを助けるキャリアガスとして用いられてよい。ある実施態様において、反応チャンバープロセス圧力は、約 2 Torr 又はそれより小さい。他の実施態様において、反応チャンバープロセス圧力は、約 10 Torr 又はそれより小さい。他の実施態様において、反応チャンバープロセス圧力は、約 200 Torr 又はそれより小さい。

【0045】

10

20

30

40

50

典型的な P E A L D 又は P E A L D 様プロセスにおいて、限定はないが、酸化シリコン、炭素ドーパ酸化シリコン、柔軟な基材、又は金属窒化物基材等の基材は、窒化アルミニウム前駆体にさらされる反応チャンバー内のヒーターステージ上で加熱され、初期にアルミニウムが基材の表面上に化学的に吸着するようにする。窒素、アルゴン又は他の不活性ガス等のパージガスは、吸着していない余剰のアルミニウムをプロセスチャンバーから清め落とす。十分なパージの後、窒素を含むソースが、反応チャンバーに導入されて吸着表面と反応してよく、次いで別のガスをパージして反応副生成物をチャンバーから除去してよい。所望の膜厚に到達するように、プロセスサイクルを繰り返すことができる。他の実施態様において、減圧下でのポンピングは、吸着していない余剰のアルミニウムをプロセスチャンバーから取り除くために用いることができ、ポンピング下での十分な排気の後、窒素を含むソースが、反応チャンバーに導入されて吸着表面と反応してよく、次いで別の下向きのポンピングパージをして反応副生成物をチャンバーから除去してよい。

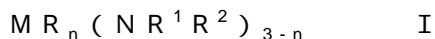
10

【 0 0 4 6 】

ある側面において、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化ガリウム、窒化インジウム、窒化タリウム及びこれらの組み合わせからなる群から選ばれる 1 3 族窒化物膜の製造方法であって、前記方法が、：

a . 反応器に基材を与える工程と、

b . 以下の式 I



(式中、M は、ホウ素 (B)、アルミニウム (A l)、ガリウム (G a)、インジウム (I n)、タリウム (T h) 及びこれらの組み合わせからなる群から選ばれ、R は直鎖又は分岐鎖の C₁ から C₁₀ のアルキル基、直鎖又は分岐鎖の C₂ から C₁₀ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の C₂ から C₁₀ のアルキニル基、C₁ から C₆ のジアルキルアミノ基、電子求引性基、及び C₆ から C₁₀ のアリール基から選ばれ、R¹ は水素、直鎖又は分岐鎖の C₁ から C₁₀ のアルキル基、直鎖又は分岐鎖の C₃ から C₁₀ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の C₃ から C₁₀ のアルキニル基、C₁ から C₆ のジアルキルアミノ基、電子求引性基、及び C₆ から C₁₀ のアリール基から選ばれ、R² は直鎖又は分岐鎖の C₁ から C₁₀ のアルキル基、直鎖又は分岐鎖の C₃ から C₆ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の C₃ から C₆ のアルキニル基、C₁ から C₆ のジアルキルアミノ基、C₆ から C₁₀ のアリール基、直鎖又は分岐鎖の C₁ から C₆ のフッ素化アルキル基、電子求引性基、及び C₄ から C₁₀ のアリール基から選ばれ、任意選択的に R¹ 及び R² は相互に結合して、置換された若しくは置換されていない芳香環、又は置換された若しくは置換されていない脂肪族環から選ばれる環を形成し、n = 0、1、2、又は 3 である。)

20

により表される少なくとも 1 種の 1 3 族前駆体を前記反応器に導入する工程であって、少なくとも 1 種のアルミニウム前駆体が、基材の表面の少なくとも一部の上で反応して化学吸着層を与える工程と、

c . 前記反応器をパージガスによりパージする工程と、

d . 窒素プラズマを含むプラズマを前記反応器に導入して、化学吸着層の少なくとも一部と反応させ、少なくとも 1 つの反応サイトを与える工程であって、前記プラズマを、約 0 . 0 1 から約 1 . 5 W / c m² の範囲の出力密度において発生させる工程と、

40

e . 任意選択的に不活性ガスにより前記反応器をパージする工程と、

を含み、前記工程 b から e が、1 3 族金属又は半金属の窒化物膜の所望の厚さが得られるまで繰り返される、方法が提供される。ある実施態様において、R¹ 及び R² は同じである。他の実施態様において、R¹ 及び R² は異なる。前述の又は他の実施態様において、R¹ 及び R² は相互に結合して環を形成することができる。環の例としては、これらに限定されないが、R¹ = R² = 直鎖 C₂ アルキルの場合のピロリジノ、R¹ = R² = 分岐鎖 C₃ アルキルの場合の 2 , 5 ジメチルピロリジノ、R¹ = R² = 直鎖 C₃ アルキルの場合のピペリジノ、R¹ = 分岐鎖 C₃ アルキル及び R² = 分岐鎖 C₄ アルキルの場合の 2 , 6 ジメチルピペリジノが挙げられる。さらなる実施態様において、R¹ 及び R² は環を形成するように相互に結合しない。任意選択的に、水素を含むプラズマが、1 3 族前駆体と表面間の反応から

50

生成する炭化水素を除去することを助けるように、工程 d の前に挿入されることができる。ある実施態様において、窒素を含むプラズマは、窒素プラズマ、窒素／ヘリウム、窒素／アルゴンプラズマ、窒素／ネオンプラズマ及びこれらの混合物からなる群から選ばれる。代わりの実施態様において、プラズマは水素を含まないプラズマを含む。

【 0 0 4 7 】

別の側面において、プラズマ増強原子層堆積プロセス又は P E A L D 様プロセスによる、窒化アルミニウム膜の製造方法であって、前記方法が、：

- a . 反応器に基材を与える工程と、
 - b . トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリス（ジメチルアミノ）アルミニウム及びトリス（エチルメチルアミノ）アルミニウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種のアルミニウム前駆体を前記反応器に導入する工程であって、少なくとも 1 種のアルミニウム前駆体が、基材の表面の少なくとも一部の上で反応して化学吸着層を与える工程と、
 - c . 前記反応器を、窒素、希ガス、及びこれらの組み合わせから選ばれる少なくとも 1 種を含むパージガスによりパージする工程と、
 - d . 水素を含まない窒素プラズマを含むプラズマを前記反応器に導入して、化学吸着層の少なくとも一部と反応させ、少なくとも 1 つの反応サイトを与える工程であって、前記プラズマを、約 0 . 0 1 から約 1 . 5 W / c m² の範囲の出力密度において発生させる工程と、
 - e . 任意選択的に不活性ガスにより前記反応器をパージする工程と、
- を含み、前記工程 b から e が、窒化アルミニウム膜の所望の厚さが得られるまで繰り返される、方法が提供される。

【 0 0 4 8 】

別の側面において、プラズマ増強原子層堆積プロセス又は P E A L D 様プロセスによる、窒化ホウ素膜の製造方法であって、前記方法が、：

- a . 反応器に基材を与える工程と、
 - b . トリメチルボラン、トリエチルボラン、トリス（ジメチルアミノ）ボラン、トリス（エチルメチルアミノ）ボラン、トリス（ジエチルアミノ）ボラン、及びボラン有機アミン錯体からなる群から選ばれる少なくとも 1 種のホウ素前駆体を前記反応器に導入する工程であって、少なくとも 1 種のホウ素前駆体が、基材の表面の少なくとも一部の上で反応して化学吸着層を与える工程と、
 - c . 前記反応器を、窒素、希ガス、及びこれらの組み合わせから選ばれる少なくとも 1 種を含むパージガスによりパージする工程と、
 - d . 水素を含まない窒素プラズマを含むプラズマを前記反応器に導入して、化学吸着層の少なくとも一部と反応させ、少なくとも 1 つの反応サイトを与える工程であって、前記プラズマを、約 0 . 0 1 から約 1 . 5 W / c m² の範囲の出力密度において発生させる工程と、
 - e . 任意選択的に不活性ガスにより前記反応器をパージする工程と、
- を含み、前記工程 b から e が、窒化ホウ素膜の所望の厚さが得られるまで繰り返される、方法が提供される。

【 0 0 4 9 】

別の側面において、プラズマ増強原子層堆積プロセス又は P E A L D 様プロセスによる、ホウ素ドーパ窒化アルミニウム膜等の 2 種の異なる 1 3 族元素を有する 1 3 族窒化物の製造方法であって、前記方法が、：

- a . 反応器に基材を与える工程と、
- b . トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリス（ジメチルアミノ）アルミニウム及びトリス（エチルメチルアミノ）アルミニウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種のアルミニウム前駆体を前記反応器に導入する工程であって、少なくとも 1 種のアルミニウム前駆体が、基材の表面の少なくとも一部の上で反応して化学吸着層を与える工程と、

c．前記反応器を、窒素、希ガス、及びこれらの組み合わせから選ばれる少なくとも１種を含むパージガスによりパージする工程と、

d．水素を含まない窒素プラズマを含むプラズマを前記反応器に導入して、化学吸着層の少なくとも一部と反応させ、少なくとも１つの反応サイトを与える工程であって、前記プラズマを、約 0.01 から約 1.5 W/cm² の範囲の出力密度において発生させる工程と、

e．窒素、希ガス、及びこれらの組み合わせから選ばれる少なくとも１種を含むパージガスにより前記反応器をパージする工程と、

f．ホウ素前駆体が、トリメチルボラン、トリエチルボラン、トリス（ジメチルアミノ）ボラン、トリス（エチルメチルアミノ）ボラン、トリス（ジエチルアミノ）ボラン、及びボラン有機アミン錯体からなる群から選ばれるような、少なくとも１種のアルミニウム以外の 13 族前駆体を前記反応器に導入する工程であって、少なくとも１種の 13 族前駆体が、基材の表面の少なくとも一部の上で反応して化学吸着層を与える工程と、

g．前記反応器を、窒素、希ガス、及びこれらの組み合わせから選ばれる少なくとも１種を含むパージガスによりパージする工程と、

h．水素を含まない窒素プラズマを含むプラズマを前記反応器に導入して、化学吸着層の少なくとも一部と反応させ、少なくとも１つの反応サイトを与える工程であって、前記プラズマを、約 0.01 から約 1.5 W/cm² の範囲の出力密度において発生させる工程と、

i．任意選択的に不活性ガスにより前記反応器をパージする工程と、

を含み、前記工程 b から e が、ホウ素ドーピング窒化アルミニウム膜の所望の厚さが得られるまで繰り返される、方法が提供される。

【0050】

上記の工程は、本明細に記載の方法に関して１つのサイクルを定義し、サイクルは膜の所望の厚さが得られるまで繰り返すことができる。この又は他の実施態様において、本開示に記載の方法の工程は、種々の順序において実施されてよく、連続して又は同時に（例えば、別の工程の少なくとも一部の間に）実施されてよく、及びこれらの任意の組み合わせであってよいと理解される。前駆体及び窒素を含むソースを供給する個別の工程は、利用可能な 13 族金属又は半金属に対する量論量より少ない窒素が常に用いられるものの、これらを供給する時間の継続時間を変化させて、得られる窒化物膜の量論的組成を変化させることにより実施されてよい。

【0051】

別の側面において、プラズマ増強原子層堆積プロセス又は P E A L D 様プロセスによる、アルミニウムドーピング窒化チタン、ホウ素ドーピング窒化チタン、アルミニウムドーピング窒化タンタル、ホウ素ドーピング窒化タンタル、アルミニウムドーピング窒化タンゲステン、ホウ素ドーピング窒化タンゲステン、アルミニウムドーピング窒化バナジウム、ホウ素ドーピング窒化バナジウム膜等の 13 族元素ドーピング金属窒化物の製造方法であって、前記方法が、：

a．反応器に基材を与える工程と、

b．トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリス（ジメチルアミノ）アルミニウム、トリス（エチルメチルアミノ）アルミニウム、トリメチルボラン、トリエチルボラン、トリス（ジメチルアミノ）ボラン、トリス（エチルメチルアミノ）ボラン、トリス（ジエチルアミノ）ボラン、及びボラン有機アミン錯体からなる群から選ばれる少なくとも１種のアルミニウム前駆体を前記反応器に導入する工程であって、少なくとも１種のアルミニウム又はホウ素前駆体が、基材の表面の少なくとも一部の上で反応して化学吸着層を与える工程と、

c．前記反応器を、窒素、希ガス、及びこれらの組み合わせから選ばれる少なくとも１種を含むパージガスによりパージする工程と、

d．水素を含まない窒素プラズマを含むプラズマを前記反応器に導入して、化学吸着層の少なくとも一部と反応させ、少なくとも１つの反応サイトを与える工程であって、前記プラズマを、約 0.01 から約 1.5 W/cm² の範囲の出力密度において発生させる工程

と、

e．窒素、希ガス、及びこれらの組み合わせから選ばれる少なくとも１種を含むパージガスにより前記反応器をパージする工程と、

f．塩化ジルコニウム ($ZrCl_4$)、テトラキス(ジメチルアミノ)ジルコニウム (TDMAZ)、テトラキス(ジエチルアミノ)ジルコニウム (TDEAZ)、テトラキス(エチルメチルアミノ)ジルコニウム (TEMAZ)、テトラキス(ジメチルアミノ)ハフニウム (TDMAH)、テトラキス(ジエチルアミノ)ハフニウム (TDEAH)、及びテトラキス(エチルメチルアミノ)ハフニウム (TEMAH)、塩化チタン ($TiCl_4$)、テトラキス(ジメチルアミノ)チタン (TDMAT)、テトラキス(ジエチルアミノ)チタン (TDEAT)、テトラキス(エチルメチルアミノ)チタン (TEMAT)、塩化タンタル ($TaCl_5$)、tert ブチルイミノトリ(ジエチルアミノ)タンタル (TBTDET)、tert ブチルイミノトリ(ジメチルアミノ)タンタル (TBTDMT)、tert ブチルイミノトリ(エチルメチルアミノ)タンタル (TBTEMT)、エチルイミノトリ(ジエチルアミノ)タンタル (EITDET)、エチルイミノトリ(ジメチルアミノ)タンタル (EITDMT)、エチルイミノトリ(エチルメチルアミノ)タンタル (EITEMT)、tert アミルイミノトリ(ジメチルアミノ)タンタル (TAIMAT)、tert アミルイミノトリ(ジエチルアミノ)タンタル、ペンタキス(ジメチルアミノ)タンタル、tert アミルイミノトリ(エチルメチルアミノ)タンタル、六塩化タングステン、五塩化タングステン、ビス(tert ブチルイミノ)ビス(ジメチルアミノ)タングステン (BTBMW)、ビス(tert ブチルイミノ)ビス(ジエチルアミノ)タングステン、ビス(tert ブチルイミノ)ビス(エチルメチルアミノ)タングステン、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１種の金属前駆体を前記反応器に導入する工程であって、少なくとも１種の金属前駆体が、基材の表面の少なくとも一部の上で反応して化学吸着層を与える工程と、

g．前記反応器を、窒素、希ガス、及びこれらの組み合わせから選ばれる少なくとも１種を含むパージガスによりパージする工程と、

h．水素を含まない窒素プラズマを含むプラズマを前記反応器に導入して、化学吸着層の少なくとも一部と反応させ、少なくとも１つの反応サイトを与える工程であって、前記プラズマを、約 0.01 から約 1.5 W/cm² の範囲の出力密度において発生させる工程と、

i．任意選択的に、不活性ガスにより前記反応器をパージする工程と、

を含み、前記工程 b から e が、アルミニウム又はホウ素ドーパ金属窒化物膜の所望の厚さが得られるまで繰り返される、方法が提供される。

【0052】

上記の工程は、本開示に記載の方法に関して１つのサイクルを定義し、サイクルは膜の所望の厚さが得られるまで繰り返すことができる。この又は他の実施態様において、本開示に記載の方法の工程は、種々の順序において実施されてよく、連続して又は同時に（例えば、別の工程の少なくとも一部の間に）実施されてよく、及びこれらの任意の組み合わせであってよいと理解される。前駆体及び窒素を含むソースを供給する個別の工程は、これらを供給する時間の継続時間を変化させて、得られるホウ素又はアルミニウムドーパ金属窒化物膜の量論的組成及び物理的特性を変化させることにより実施されてよく、それは、半導体デバイスの製造においてゲート電極又は拡散障壁として用いることができる。

【0053】

本開示に記載の方法のある実施態様において、工程 b から e が繰り返されて、約 0.1 から約 500 、又は約 0.1 から約 5 、又は約 0.1 から約 10 、又は約 0.1 から約 50 、又は約 0.1 から 100 の範囲の厚さの 13 族金属、半金属、又は 13 族ドーパ金属窒化物膜が与えられる。本開示に記載の方法の１つの特定の実施態様において、水素プラズマ、水素/ヘリウム、水素/アルゴンプラズマ、水素/ネオンプラズマ、及びこれらの混合物からなる群から選ばれる水素を含むプラズマは、アルミニウム又はホウ素前駆体と表面との反応から生成する炭化水素を除去することを助けるように、工程 d 又

10

20

30

40

50

はhの前に挿入されることができる。代替の実施態様において、プラズマは水素を含まないプラズマを含む。幾つかの実施態様において、工程fからiは、工程bからeの前に多数回繰り返すことができ、金属窒化物、及びアルミニウム又はホウ素のより低い含有率（すなわち、XPS測定に基づくアルミニウム又はホウ素含有率は15at%又は10at%又はそれより小さい、5at%又はそれより小さい）の窒化アルミニウム又は窒化ホウ素を交互に含むナノ積層導電性材料を作製する。得られるアルミニウム又はホウ素ドーブ金属は、ゲート電極に適した仕事関数若しくは抵抗率、若しくは拡散障壁等の適切な物理特性、又は半導体デバイスの製造方法における加熱材料を与えることができる。

【0054】

ある実施態様において、結果の13族金属又は半金属、又は13族ドーブ金属窒化物膜又は被覆を、これらに限定されないが、300から1000の範囲の温度での熱アニール、水素、ヘリウムプラズマ、アルゴンプラズマ及びこれらの組み合わせ等のプラズマ処理、化学処理、紫外光(UV)曝露、赤外光(IR)曝露、電子線曝露、及び/又は他の処理等の堆積前処理にさらして、1つ又はそれより多くの膜の特性を改善することができる。

【0055】

上記で言及したように、本明細に記載の方法は、13族金属、半金属の窒化物、又は13族ドーブ金属窒化物膜を基材の少なくとも一部の上に堆積するのに用いられてよい。適した基材の例としては、これらに限定されないが、シリコン、ゲルマニウム、 SiO_2 、 Si_3N_4 、OSG、FSG、シリコンカーバイド、水素化シリコンカーバイド、窒化シリコン、水素化窒化シリコン、炭窒化シリコン、水素化炭窒化シリコン、窒化ホウ素、反射防止被覆、フォトレジスト、IGZO、有機ポリマー、多孔性有機及び無機材料等の柔軟な基材、銅及びアルミニウム等の金属、及び、これらに限定されないが、TiN、Ti(C)N、Ta₂N、Ta(C)N、Ta、W、又はWN等の拡散障壁層が挙げられる。膜は、例えば、化学的機械平坦化(CMP)及び異方性エッチングプロセス等の種々のその後の加工工程に適合する。

【0056】

堆積膜は、これらに限定されないが、コンピュータチップ、光学デバイス、磁気情報ストレージ、支持材料又は基材の被覆、マイクロ電気機械システム(MEMS)、ナノ電気機械システム、薄膜トランジスタ(TFT)、発光ダイオード(LED)、有機発光ダイオード(OLED)、IGZO、及び液晶ディスプレイ(LCD)を含む応用を有する。

【0057】

以下の例は、本開示に記載の窒化アルミニウム、窒化ホウ素、アルミニウムドーブ金属窒化物又はホウ素ドーブ金属窒化物膜を堆積する方法を示し、多少なりともこれを限定することが意図されるものではない。

【実施例】

【0058】

以下の実施例において、ほかに言及されない限り、特性は中間的な抵抗率(14~17cm)の単結晶シリコンウエハ基板上に堆積されたサンプル膜より得られたものである。すべての膜堆積は、13.56MHz直接プラズマのシャワーヘッドデザインを有するCN₁反応器、又は(比較例に関して)プラズマのないクロスフロー型CN₁反応器を用いて実施された。典型的なプロセス条件において、ほかに言及されない限り、チャンバー圧力は、約1から約5Torrの範囲の圧力で固定された。追加の不活性ガスを用いてチャンバー圧力が維持された。アルミニウム前駆体は、ベーパーローにより(すなわち、まったくアルゴンは用いられない)輸送された。用いられた典型的なRF出力は、150mmのウエハの電極面積あたり125Wであり、0.7W/cm²の出力密度を与えた。工程を含む膜堆積が、熱ALD及びプラズマ増強ALDに関してそれぞれ表1及び表2に記載された。表2において、工程1から4は、1つのPEALDサイクルを構成し、ほかに特定されない限り、所望の膜厚さが得られるまで総計100回繰り返された。

【0059】

【表 1】

表 1：熱ALD窒化アルミニウム膜において用いられた工程

工程	
1	反応器にアルミニウム前駆体を導入する；追加の不活性ガスを用いてチャンバー圧力を維持し、化学吸着層を与える
2	不活性ガスにより反応器チャンバーからアルミニウム前駆体をパージする。
3	アンモニアを導入して化学吸着層の表面と反応させ、反応サイトを作り出す
4	未反応のプラズマ種をパージ出しする。

10

【0060】

【表 2】

表 2：PEALD窒化アルミニウム膜において用いられた工程

工程	
1	反応器にアルミニウム前駆体を導入する；追加の不活性ガスを用いてチャンバー圧力を維持し、化学吸着層を与える
2	不活性ガスにより反応器チャンバーからアルミニウム前駆体をパージする。
3	プラズマを活性化して化学吸着層の表面と反応させ、反応サイトを作り出す
4	未反応のプラズマ種をパージ出しする。

20

【0061】

屈折率（RI）及び堆積された膜に関する厚さはエリプソメーターを用いて測定された。膜の不均一性は標準式を用いて計算された： $\text{不均一性}\% = ((\text{最大の厚さ} - \text{最小の厚さ}) / (2 * \text{平均 (avg) 厚さ}))$ 。膜構造及び組成は、二次イオン質量分析法（SIMS）を用いて分析された。膜に関する密度は、X線反射率法（XRR）で測定された。

【0062】

比較例 1．アンモニア及びCN 1クロスフロー型反応器によるトリ（ジメチルアミノ）アルミニウム（TDMAA）を用いた熱ALD窒化アルミニウム膜

30

シリコンウエハは、CN 1クロスフロー型CN 1反応器に、プラズマ反応器なしに装着され、1 torrのチャンバー圧力で150から350 に加熱された。アルミニウム前駆体としてのTDMAAが、50 sccmのArキャリアガス流速でバブリング法を用いて反応器に輸送された。ALDサイクルは、表 1 に与えられたプロセス工程及び以下のプロセスパラメータを用いることで構成され、100 サイクル繰り返された。

1．反応器へアルミニウム前駆体を導入する

アルゴンフロー：1000 sccm

アルミニウム前駆体パルス：3 秒

2．不活性ガスパージ

40

アルゴンの総フロー：1000 sccm

パージ時間：30 秒

3．アンモニアを導入する

Arフロー：1000 sccm

アンモニアフロー：500 sccm

アンモニアパルス：3 秒

4．パージ

アルゴンの総フロー：1000 sccm

パージ時間：30 秒

【0063】

50

比較例 2 . アンモニア及び 1 3 . 5 6 M H z の直接プラズマのシャワーヘッドデザインを備えた C N 1 反応器によるトリ (ジメチルアミノ) アルミニウム (T D M A A) を用いた P E A L D 窒化アルミニウム膜

【 0 0 6 4 】

シリコンウエハは、 1 3 . 5 6 M H z の直接プラズマのシャワーヘッドデザインを備えた C N 1 反応器に装着され、 1 t o r r のチャンバー圧力で 1 0 0 から 4 0 0 に加熱された。アルミニウム前駆体としての T D M A A が、 5 0 s c c m の A r キャリアガス流速でバブリング法を用いて反応器に輸送された。 P E A L D サイクルは、表 2 に与えられたプロセス工程及び以下のプロセスパラメータを用いることで構成され、 1 0 0 サイクル繰り返された。

1 . 反応器へアルミニウム前駆体を導入する

アルゴンフロー : 1 0 0 0 s c c m

アルミニウム前駆体パルス : 3 秒

2 . 不活性ガスパージ

アルゴンの総フロー : 1 0 0 0 s c c m

パージ時間 : 3 0 秒

3 . アンモニアを導入する

A r フロー : 1 0 0 0 s c c m

アンモニアフロー : 5 0 0 s c c m

アンモニアパルス : 3 秒

4 . パージ

アルゴンの総フロー : 1 0 0 0 s c c m

パージ時間 : 3 0 秒

【 0 0 6 5 】

比較例 3 . アンモニアプラズマ及び 1 3 . 5 6 M H z の直接プラズマのシャワーヘッドデザインを備えた C N 1 反応器によるトリ (ジメチルアミノ) アルミニウム (T D M A A) を用いた P E A L D 窒化アルミニウム膜

【 0 0 6 6 】

シリコンウエハは、 1 3 . 5 6 M H z の直接プラズマのシャワーヘッドデザインを備えた C N 1 反応器に装着され、 1 t o r r のチャンバー圧力で 1 0 0 から 4 0 0 に加熱された。アルミニウム前駆体としての T D M A A が、 5 0 s c c m の A r キャリアガス流速でバブリング法を用いて反応器に輸送された。 P E A L D サイクルは、表 2 に与えられたプロセス工程及び以下のプロセスパラメータを用いることで構成され、 1 0 0 サイクル繰り返された。

1 . 反応器へアルミニウム前駆体を導入する

アルゴンフロー : 1 0 0 0 s c c m

アルミニウム前駆体パルス : 3 秒

2 . 不活性ガスパージ

アルゴンの総フロー : 1 0 0 0 s c c m

パージ時間 : 3 0 秒

3 . アンモニアを導入する

A r フロー : 1 0 0 0 s c c m

アンモニアフロー : 5 0 0 s c c m

アンモニアパルス : 2 0 0 W のプラズマ出力で 5 秒

4 . パージ

アルゴンの総フロー : 1 0 0 0 s c c m

パージ時間 : 3 0 秒

【 0 0 6 7 】

実施例 1 . 窒素プラズマ及び C N 1 シャワーヘッド型反応器におけるトリメチルアルミニウム (T M A) を用いた P E A L D 窒化アルミニウム膜

10

20

30

40

50

シリコンウエハは、13.56 MHzの直接プラズマのシャワーヘッドデザインを備えたCN₁反応器に装着され、1 torrのチャンバー圧力で150から400 に加熱された。アルミニウム前駆体としてのTMAが、ベーパードロ法を用いて反応器に輸送された。PEALDサイクルは、表2に与えられたプロセス工程及び以下のプロセスパラメータを用いることで構成され、100サイクル繰り返された。

1. 反応器へアルミニウム前駆体を導入する

窒素フロー：1000 sccm

アルミニウム前駆体パルス：3秒

2. 不活性ガスパージ

窒素の総フロー：1000 sccm

パージ時間：30秒

3. プラズマを導入する

窒素フロー：1000 sccm

プラズマパルス：200 Wのプラズマ出力で5秒

4. パージ

アルゴンの総フロー：1000 sccm

パージ時間：30秒

【0068】

実施例2. 窒素プラズマ及びCN₁シャワーヘッド型反応器におけるトリス(ジメチルアミノ)アルミニウム(TDMAA)を用いたPEALD窒化アルミニウム膜

シリコンウエハは、13.56 MHzの直接プラズマのシャワーヘッドデザインを備えたCN₁反応器に装着され、1 torrのチャンバー圧力で150から400 に加熱された。アルミニウム前駆体としてのTDMAAが、50 sccmのArキャリアガス流速でバブリング法を用いて反応器に輸送された。PEALDサイクルは、表2に与えられたプロセス工程及び以下のプロセスパラメータを用いることで構成され、100サイクル繰り返された。

1. 反応器へアルミニウム前駆体を導入する

窒素フロー：1000 sccm

アルミニウム前駆体パルス：3秒

2. 不活性ガスパージ

窒素の総フロー：1000 sccm

パージ時間：30秒

3. プラズマを導入する

窒素フロー：1000 sccm

プラズマパルス：200 Wのプラズマ出力で5秒

4. パージ

アルゴンの総フロー：1000 sccm

パージ時間：30秒

【0069】

図1は、トリス(ジメチルアミノ)アルミニウム及び窒素プラズマを用いて300 で堆積されたAlN膜の走査型電子顕微鏡(SEM)像を与え、したがって、ほぼ100%の等角性を示している。

【0070】

実施例3. 窒素/アルゴンプラズマ及びCN₁シャワーヘッド型反応器におけるトリス(ジメチルアミノ)アルミニウム(TDMAA)を用いたPEALD窒化アルミニウム膜

シリコンウエハは、13.56 MHzの直接プラズマのシャワーヘッドデザインを備えたCN₁反応器に装着され、1 torrのチャンバー圧力で100から350 に加熱された。アルミニウム前駆体としてのTDMAAが、50 sccmのArキャリアガス流速でバブリング法を用いて反応器に輸送された。PEALDサイクルは、表2に与えられたプロセス工程及び以下のプロセスパラメータを用いることで構成され、100サイクル

10

20

30

40

50

繰り返された。

１．反応器へアルミニウム前駆体を導入する

窒素フロー：５００ｓｃｃｍ

アルゴンフロー：５００ｓｃｃｍ

アルミニウム前駆体パルス：３秒

２．不活性ガスパージ

窒素フロー：５００ｓｃｃｍ

アルゴンフロー：５００ｓｃｃｍ

パージ時間：３０秒

３．プラズマを導入する

窒素フロー：５００ｓｃｃｍ

アルゴンフロー：５００ｓｃｃｍ

プラズマパルス：２００Ｗのプラズマ出力で５秒

４．パージ

窒素フロー：５００ｓｃｃｍ

アルゴンフロー：５００ｓｃｃｍ

パージ時間：３０秒

【００７１】

実施例４．窒素／ヘリウムプラズマ及びＣＮ_１シャワーヘッド型反応器におけるトリス（ジメチルアミノ）アルミニウム（ＴＤＭＡＡ）を用いたＰＥＡＬＤ窒化アルミニウム膜シリコンウエハは、１３．５６ＭＨｚの直接プラズマのシャワーヘッドデザインを備えたＣＮ_１反応器に装着され、１ｔｏｒｒのチャンバー圧力で１００から３５０に加熱された。アルミニウム前駆体としてのＴＤＭＡＡが、５０ｓｃｃｍのＡｒキャリアガス流速でバブリング法を用いて反応器に輸送された。ＰＥＡＬＤサイクルは、表２に与えられたプロセス工程及び以下のプロセスパラメータを用いることで構成され、１００サイクル繰り返された。

１．反応器へアルミニウム前駆体を導入する

窒素フロー：５００ｓｃｃｍ

ヘリウムフロー：５００ｓｃｃｍ

アルミニウム前駆体パルス：３秒

２．不活性ガスパージ

窒素フロー：５００ｓｃｃｍ

ヘリウムフロー：５００ｓｃｃｍ

パージ時間：３０秒

３．プラズマを導入する

窒素フロー：５００ｓｃｃｍ

ヘリウムフロー：５００ｓｃｃｍ

プラズマパルス：２００Ｗのプラズマ出力で５秒

４．パージ

窒素フロー：５００ｓｃｃｍ

ヘリウムフロー：５００ｓｃｃｍ

パージ時間：３０秒

図３は、トリス（ジメチルアミノ）アルミニウム及び１００％窒素プラズマ（実施例２）、トリス（ジメチルアミノ）アルミニウム（実施例３）及び５０％窒素／５０％アルゴンプラズマ、並びにトリス（ジメチルアミノ）アルミニウム及び５０％窒素／５０％ヘリウムプラズマ（実施例４）を用いて堆積されたＡｌＮ膜を示し、２００から３５０のＡＬＤウインドウを示している。図４は、トリス（ジメチルアミノ）アルミニウム及び１００％窒素プラズマ、トリス（ジメチルアミノ）アルミニウム及び５０％窒素／５０％アルゴンプラズマ、並びにトリス（ジメチルアミノ）アルミニウム及び５０％窒素／５０％ヘリウムプラズマを用いて堆積されたＡｌＮ膜の反射インデックス（ＲＩ）を示し、ＲＩ

10

20

30

40

50

が2.0より大きい高品質のAlN膜が達成できることを示している。表3及び4は、AlN膜の特性を要約する。

【0072】

【表3】

表3：シャワーヘッド型反応器を有するCN-1を用いたAlN膜の特性

ラン #	温度 °C	RF ワット	at% N	at% Al	at% H	at% O	at% C	N/Al
TDMAA+NH ₃ 熱又はPEALD								
3783	300	0	37.23	34.31	25.33	1.03	2.06	1.08
3792	300	200	35.83	35.84	27.03	1.22	0.05	1.00
3796	350	0	34.39	35.65	27.19	0.78	1.95	0.96
TDMAA+N ₂ PEALDのみ								
3857	300	200	41.74	41.84	13.89	0.73	1.71	1.00
3908	350	200	42.24	44.6	11.34	0.54	1.25	0.95
TDMAA+N ₂ /Ar PEALD								
3816	300	200	40.98	40.56	16.14	0.62	1.62	1.01
3827	350	200	41.69	43.17	13.28	0.46	1.31	0.97
TMA+N ₂ PEALDのみ								
3916	300	200	40.15	44.35	12.36	1.3	1.79	0.91
3924	350	200	41.31	45.85	9.69	1.85	1.26	0.90

【0073】

【表4】

表4：シャワーヘッド型反応器を有するCN-1を用いたAlN膜の特性

堆積条件	ALDウインドウ, °C	堆積速度, Å/cy	300° CにおけるRI値
TDMAA+NH ₃ THALD	225~275	275°Cにおいて0.73	1.87
TDMAA+NH ₃ PEALD	200~275	275°Cにおいて0.65	2.00
TDMAA+N ₂ PEALD	250~325	300°Cにおいて0.60	2.07
TDMAA+N ₂ Ar (50%) PEALD	250~325	300°Cにおいて0.67	2.01
TDMAA+N ₂ He (50%) PEALD	225~325	300°Cにおいて0.64	2.03
TMA+N ₂ PEALD	200~325	300°Cにおいて0.72	2.05

【0074】

実施例5．窒素プラズマ及びCN-1シャワーヘッド型反応器におけるトリス（ジメチルアミノ）ボラン（TDMA-B）を用いたPEALD窒化ホウ素膜

シリコンウエハは、13.56MHzの直接プラズマのシャワーヘッドデザインを備えたCN-1反応器に装着され、2torrのチャンバー圧力で200から400に加熱された。ホウ素前駆体としてのTDMA-Bが、ベーパーロー法を用いて反応器に輸送された。PEALDサイクルは、表2に与えられたプロセス工程及び以下のプロセスパラメータを用いることで構成され、200サイクル繰り返された。

5．反応器へアルミニウム前駆体を導入する

窒素フロー：1000 sccm

ホウ素前駆体パルス：0.5秒

6．不活性ガスパージ

窒素の総フロー：1000 sccm

パージ時間：10秒

7. プラズマを導入する

窒素フロー：1000 sccm

プラズマパルス：125 Wのプラズマ出力で10秒

8. パージ

アルゴンの総フロー：1000 sccm

パージ時間：10秒

図5は、トリス（ジメチルアミノ）ボラン（TDMA B）及び100%窒素プラズマを用いて堆積されたBN膜の厚さ対TDMA Bパルス時間を示し、TDMA Bが0.5秒で自己制限的に到達することを示している。図6はトリス（ジメチルアミノ）ボラン及び100%窒素プラズマを用いて堆積されたBN膜を示し、200から400のALDウィンドウを示している。別の一連の実験において、BN膜の厚さ対サイクル数が実施され、サイクルあたりの成長速度は、厚さ対サイクル数のグラフより0.1 /サイクルと決定された。

【0075】

実施例6. トリス（ジメチルアミノ）アルミニウム（TDMA A）及びテトラキス（ジメチルアミノ）チタン（TDMA T）及び窒素プラズマを用いたPEALDアルミニウムドーパ窒化チタン膜

シリコンウエハは、13.56 MHzの直接プラズマのシャワーヘッドデザインを備えたCN₁反応器に装着され、2 torrのチャンバー圧力で300℃に加熱された。プラズマ出力は125 Wであった。アルミニウム前駆体としてのトリス（ジメチルアミノ）アルミニウム（TDMA A）、及びチタン前駆体としてテトラキス（ジメチルアミノ）チタン（TDMA T）が、50 sccmのArキャリアガス流速でバブリング法を用いて反応器に輸送された。窒素プラズマがプラズマに関して用いられた。アルミニウム含有量及びアルミニウムドーパ窒化チタンの特性を調節するため、以下の実験が実施された。

a. 1サイクルの窒化アルミニウム（TDMA A / パージ / プラズマ / パージ = 2秒 / 20秒 / 5 * 秒 / 20秒）及び10サイクルの窒化チタン（TDMA T / パージ / プラズマ / パージ = 1秒 / 10秒 / 5 * 秒 / 10秒）からなる1つの特別なサイクル。特別なサイクルは30回繰り返された。

b. 1サイクルの窒化アルミニウム（TDMA A / パージ / プラズマ / パージ = 2秒 / 20秒 / 5 * 秒 / 20秒）及び5サイクルの窒化チタン（TDMA T / パージ / プラズマ / パージ = 1秒 / 10秒 / 5 * 秒 / 10秒）からなる1つの特別なサイクル。特別なサイクルは50回繰り返された。

c. 2サイクルの窒化アルミニウム（TDMA A / パージ / プラズマ / パージ = 2秒 / 20秒 / 5 * 秒 / 20秒）及び5サイクルの窒化チタン（TDMA T / パージ / プラズマ / パージ = 1秒 / 10秒 / 5 * 秒 / 10秒）からなる1つの特別なサイクル。特別なサイクルは50回繰り返された。

【0076】

【表5】

表5：トリス（ジメチルアミノ）アルミニウム（TDMA A）、及びテトラキス（ジメチルアミノ）チタン（TDMA T）及び窒素プラズマを用いたアルミニウムドーパチタンに関するSIMSによる組成

Al	Ti	N	O	C	H	N/(Al+Ti)	Al/(Al+Ti)
3.48	42.23	50.8	0.77	0.58	2.15	1.11	0.08
6.89	37.92	49.7	1.67	0.9	2.9	1.11	0.15
11	33.33	47.4	3.04	1.36	3.92	1.07	0.25

【0077】

図7は、堆積された状態のアルミニウムドーパ窒化チタンの抵抗率を示し、抵抗率はA

LD条件を変えることにより調節できることを示している。

【0078】

実施例7．トリス（ジメチルアミノ）ボラン（TDMA B）及びテトラキス（ジメチルアミノ）チタン（TDMA T）及び窒素プラズマを用いたPEALDホウ素ドーブ窒化チタン膜

シリコンウエハは、13．56MHzの直接プラズマのシャワーヘッドデザインを備えたCN₁反応器に装着され、2torrのチャンバー圧力で300℃に加熱された。プラズマ出力は125Wであった。ホウ素前駆体としてのトリス（ジメチルアミノ）ボラン（TDMA B）がペーパードロウ用いて輸送され、チタン前駆体としてテトラキス（ジメチルアミノ）チタン（TDMA T）が、50sccmのArキャリアガス流速でバブリング法を用いて反応器に輸送された。窒素プラズマがプラズマに関して用いられた。アルミニウム含有量及びアルミニウムドーブ窒化チタンの特性を調節するため、以下の実験が実施された。

a．1サイクルの窒化ホウ素（TDMA B / パージ / プラズマ / パージ = 0．5秒 / 10秒 / 10 * 秒 / 10秒）及び5サイクルの窒化チタン（TDMA T / パージ / プラズマ / パージ = 1秒 / 10秒 / 5 * 秒 / 10秒）からなる1つの特別なサイクル。特別なサイクルは50回繰り返された。

b．2サイクルの窒化ホウ素（TDMA B / パージ / プラズマ / パージ = 0．5秒 / 10秒 / 10 * 秒 / 10秒）及び5サイクルの窒化チタン（TDMA T / パージ / プラズマ / パージ = 1秒 / 10秒 / 5 * 秒 / 10秒）からなる1つの特別なサイクル。特別なサイクルは50回繰り返された。

c．3サイクルの窒化ホウ素（TDMA B / パージ / プラズマ / パージ = 0．5秒 / 10秒 / 10 * 秒 / 10秒）及び5サイクルの窒化チタン（TDMA T / パージ / プラズマ / パージ = 1秒 / 10秒 / 5 * 秒 / 10秒）からなる1つの特別なサイクル。特別なサイクルは50回繰り返された。

d．4サイクルの窒化ホウ素（TDMA B / パージ / プラズマ / パージ = 0．5秒 / 10秒 / 10 * 秒 / 10秒）及び5サイクルの窒化チタン（TDMA T / パージ / プラズマ / パージ = 1秒 / 10秒 / 5 * 秒 / 10秒）からなる1つの特別なサイクル。特別なサイクルは50回繰り返された。

e．5サイクルの窒化ホウ素（TDMA B / パージ / プラズマ / パージ = 0．5秒 / 10秒 / 10 * 秒 / 10秒）及び5サイクルの窒化チタン（TDMA T / パージ / プラズマ / パージ = 1秒 / 10秒 / 5 * 秒 / 10秒）からなる1つの特別なサイクル。特別なサイクルは50回繰り返された。

【0079】

【表6】

表6：トリス（ジメチルアミノ）ボラン（TDMA B）、及びテトラキス（ジメチルアミノ）チタン（TDMA T）及び窒素プラズマを用いたホウ素ドーブチタンに関するSIMSによる組成

B	Ti	N	O	C	H	N/(B+Ti)	B/(B+Ti)
2.36	40.42	46.76	3.72	2.77	3.96	1.09	0.06
4.18	37.79	45.29	5.18	3.13	4.44	1.08	0.10
6.71	34.99	43.41	5.75	3.37	5.75	1.04	0.16
8.63	33.39	43.93	5.98	3.23	4.83	1.05	0.21
9.60	32.76	42.70	6.45	3.21	5.28	1.01	0.23

【0080】

図8は、堆積された状態のホウ素ドーブ窒化チタンの抵抗率を示し、抵抗率はALD条件を変えることにより調節できることを示している。

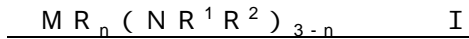
本開示は以下も包含する。

[1]

プラズマ増強原子層堆積プロセス (P E A L D) 又は P E A L D 様プロセスによる、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化ガリウム、窒化インジウム、窒化タリウム及びこれらの組み合わせからなる群から選ばれる 1 3 族金属又は半金属の窒化物膜の製造方法であって、前記方法が、：

a . 反応器に基材を与える工程と、

b . 以下の式 I



(式中、Mは、ホウ素 (B)、アルミニウム (A l)、ガリウム (G a)、インジウム (I n)、タリウム (T h) 及びこれらの組み合わせからなる群から選ばれ、Rは直鎖又は分岐鎖の C₁ から C₁₀ のアルキル基、直鎖又は分岐鎖の C₂ から C₁₀ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の C₂ から C₁₀ のアルキニル基、C₁ から C₆ のジアルキルアミノ基、電子求引性基、及び C₆ から C₁₀ のアリール基から選ばれ、R¹ は水素、直鎖又は分岐鎖の C₁ から C₁₀ のアルキル基、直鎖又は分岐鎖の C₃ から C₁₀ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の C₃ から C₁₀ のアルキニル基、C₁ から C₆ のジアルキルアミノ基、電子求引性基、及び C₆ から C₁₀ のアリール基から選ばれ、R² は直鎖又は分岐鎖の C₁ から C₁₀ のアルキル基、直鎖又は分岐鎖の C₃ から C₆ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の C₃ から C₆ のアルキニル基、C₁ から C₆ のジアルキルアミノ基、C₆ から C₁₀ のアリール基、直鎖又は分岐鎖の C₁ から C₆ のフッ素化アルキル基、電子求引性基、及び C₄ から C₁₀ のアリール基から選ばれ、任意選択的に R¹ 及び R² は相互に結合して、置換された若しくは置換されていない芳香環、又は置換された若しくは置換されていない脂肪族環から選ばれる環を形成し、n = 0、1、2、又は3である。)

により表される少なくとも 1 種の 1 3 族金属又は半金属の前駆体を前記反応器に導入する工程であって、少なくとも 1 種の前駆体が、基材の表面の少なくとも一部の上で反応して化学吸着層を与える工程と、

c . 前記反応器をパージガスによりパージする工程と、

d . 水素を含まない窒素プラズマを含むプラズマを前記反応器に導入して、化学吸着層の少なくとも一部と反応させ、少なくとも 1 つの反応サイトを与える工程であって、前記プラズマを、約 0 . 0 1 から約 1 . 5 W / c m² の範囲の出力密度において発生させる工程と、

e . 任意選択的に不活性ガスにより前記反応器をパージする工程と、

を含み、前記工程 b から e が、膜の所望の厚さが得られるまで繰り返される、方法。

[2]

少なくとも 1 種の 1 3 族金属又は半金属の前駆体が、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリス (ジメチルアミノ) アルミニウム、トリス (エチルメチルアミノ) アルミニウム、トリメチルボラン、トリエチルボラン、トリス (ジメチルアミノ) ボラン、トリス (エチルメチルアミノ) ボラン、トリス (ジエチルアミノ) ボラン、及びボラン有機アミン錯体からなる群から選ばれる、上記態様 1 に記載の方法。

[3]

少なくとも 1 種の 1 3 族金属又は半金属の前駆体が、ボラン有機アミン錯体である、上記態様 2 に記載の方法。

[4]

ボラン有機アミン錯体が、ボラントリメチルアミン錯体、ボラントリエチルアミン錯体、ジメチルアミンボラン、ボランピリジン錯体、ボランモルフォリン錯体、ボラン t e r t ーブチルアミン錯体、ボラン 4 ーメチルモルフォリン錯体、ボラン N , N ージイソプロピルエチルアミン錯体、ボランエチレンジアミン錯体、及び 2 ーメチルピリジンボラン錯体からなる群から選ばれる、上記態様 3 に記載の方法。

[5]

前記方法が、プラズマ増強原子層堆積プロセスによりなされる、上記態様 1 に記載の方

10

20

30

40

50

法。

[6]

前記方法が、P E A L D 様プロセスによりなされる、上記態様 1 に記載の方法。

[7]

前記窒素を含むプラズマが、窒素プラズマ、窒素 / ヘリウムプラズマ、窒素 / アルゴンからなる群から選ばれるガスを含む、上記態様 1 に記載の方法。

[8]

前記パージガスが、希ガスである、上記態様 1 に記載の方法。

[9]

プラズマを導入する工程が、エネルギーを与えてプラズマを作り出すことを含み、前記エネルギーが、熱、プラズマ、パルスプラズマ、ヘリコンプラズマ、高密度プラズマ、誘導結合プラズマ、X 線、電子線、フォトン、遠隔プラズマ法、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 1 種のソースにより与えられる、上記態様 1 に記載の方法。

10

[1 0]

R^1 及び R^2 が同じである、上記態様 1 に記載の方法。

[1 1]

R^1 及び R^2 が異なる、上記態様 1 に記載の方法。

[1 2]

R^1 及び R^2 が相互に結合して環を形成している、上記態様 1 に記載の方法。

20

[1 3]

さらに、工程 d の前に、水素を含むプラズマを導入する工程を含む、上記態様 1 に記載の方法。

[1 4]

所望の厚さに到達したら、さらに、膜を処理する工程を含み、前記処理が、水素プラズマ、ヘリウムプラズマ、アルゴンプラズマ、UV 照射、IR 照射、及びこれらの組み合わせからなる群から選ばれるエネルギーソースに曝露することによりなされる、上記態様 1 に記載の方法。

[1 5]

窒化アルミニウム膜の製造方法であって、前記方法が、

30

a . 反応器に基材を与える工程と、

b . トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリス (ジメチルアミノ) アルミニウム、及びトリス (エチルメチルアミノ) アルミニウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種のアルミニウム前駆体を前記反応器に導入する工程であって、前記少なくとも 1 種のアルミニウム前駆体が、基材の表面の少なくとも一部の上で反応して化学吸着層を与える工程と、

c . パージガスにより前記反応器をパージする工程と、

d . 水素を含まない窒素プラズマを含むプラズマを前記反応器に導入して、化学吸着層の少なくとも一部と反応させ、少なくとも 1 つの反応サイトを与える工程であって、前記プラズマを、約 0 . 0 1 から約 1 . 5 W / c m² の範囲の出力密度において発生させる工程と、

40

e . 任意選択的に不活性ガスにより前記反応器をパージする工程と、

を含み、前記工程 b から e が、窒化アルミニウム膜の所望の厚さが得られるまで繰り返される、方法。

[1 6]

前記方法が、プラズマ増強原子層堆積プロセスによりなされる、上記態様 1 5 に記載の方法。

[1 7]

前記方法が、P E A L D 様プロセスによりなされる、上記態様 1 5 に記載の方法。

[1 8]

50

前記水素を含まない窒素プラズマが、 N_2 プラズマを含む、上記態様 15 に記載の方法。

[19]

前記パージガスが、希ガスである、上記態様 15 に記載の方法。

[20]

プラズマを導入する工程が、エネルギーを与えてプラズマを作り出すことを含み、前記エネルギーが、熱、プラズマ、パルスプラズマ、ヘリコンプラズマ、高密度プラズマ、誘導結合プラズマ、X線、電子線、フォトン、遠隔プラズマ法、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 1 種のソースにより与えられる、上記態様 15 に記載の方法。

10

[21]

窒化ホウ素膜の製造方法であって、前記方法が、：

a . 反応器に基材を与える工程と、

b . トリメチルホウ素、トリエチルホウ素、トリス（ジメチルアミノ）ボラン、及びトリス（エチルメチルアミノ）ボラン、トリス（ジエチルアミノ）ボランからなる群から選ばれる少なくとも 1 種のホウ素前駆体を前記反応器に導入する工程であって、少なくとも 1 種のホウ素前駆体が、基材の表面の少なくとも一部の上で反応して化学吸着層を与える工程と、

c . パージガスにより前記反応器をパージする工程と、

d . 水素を含まない窒素プラズマを含むプラズマを前記反応器に導入して、化学吸着層の少なくとも一部と反応させ、少なくとも 1 つの反応サイトを与える工程であって、前記プラズマを、約 0 . 01 から約 1 . 5 W / cm² の範囲の出力密度において発生させる工程と、

20

e . 任意選択的に不活性ガスにより前記反応器をパージする工程と、

を含み、前記工程 b から e が、窒化ホウ素膜の所望の厚さが得られるまで繰り返される、方法。

[22]

前記方法が、プラズマ増強原子層堆積プロセスによりなされる、上記態様 21 に記載の方法。

[23]

前記方法が、PEALD 様プロセスによりなされる、上記態様 21 に記載の方法。

30

[24]

前記水素を含まない窒素プラズマが、 N_2 プラズマを含む、上記態様 21 に記載の方法。

[25]

前記パージガスが、希ガスである、上記態様 21 に記載の方法。

[26]

プラズマを導入する工程が、エネルギーを与えてプラズマを作り出すことを含み、前記エネルギーが、熱、プラズマ、パルスプラズマ、ヘリコンプラズマ、高密度プラズマ、誘導結合プラズマ、X線、電子線、フォトン、遠隔プラズマ法、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 1 種のソースにより与えられる、上記態様 21 に記載の方法。

40

[27]

プラズマ増強原子層堆積プロセス又は PEALD 様プロセスによる、アルミニウムドーパ窒化チタン、ホウ素ドーパ窒化チタン、アルミニウムドーパ窒化タンタル、ホウ素ドーパ窒化タンタル、アルミニウムドーパ窒化タンゲステン、ホウ素ドーパ窒化タンゲステン、アルミニウムドーパ窒化バナジウム、ホウ素ドーパ窒化バナジウム膜等の 13 族元素ドーパ金属窒化物の製造方法であって、前記方法が、：

a . 反応器に基材を与える工程と、

b . トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリス（ジメチルアミノ）アル

50

ミニウム、トリス（エチルメチルアミノ）アルミニウム、トリメチルボラン、トリエチルボラン、トリス（ジメチルアミノ）ボラン、トリス（エチルメチルアミノ）ボラン、トリス（ジエチルアミノ）ボラン、及びボラン有機アミン錯体からなる群から選ばれる少なくとも１種のアルミニウム前駆体を前記反応器に導入する工程であって、前記少なくとも１種のアルミニウム又はホウ素前駆体が、基材の表面の少なくとも一部の上で反応して化学吸着層を与える工程と、

c．前記反応器を、窒素、希ガス、及びこれらの組み合わせから選ばれる少なくとも１種を含むパージガスによりパージする工程と、

d．水素を含まない窒素プラズマを含むプラズマを前記反応器に導入して、化学吸着層の少なくとも一部と反応させ、少なくとも１つの反応サイトを与える工程であって、前記プラズマを、約 0.01 から約 1.5 W/cm² の範囲の出力密度において発生させる工程と、

e．窒素、希ガス、及びこれらの組み合わせから選ばれる少なくとも１種を含むパージガスにより前記反応器をパージする工程と、

f．塩化ジルコニウム（ZrCl₄）、テトラキス（ジメチルアミノ）ジルコニウム（TDMAZ）、テトラキス（ジエチルアミノ）ジルコニウム（TDEAZ）、テトラキス（エチルメチルアミノ）ジルコニウム（TEMAZ）、テトラキス（ジメチルアミノ）ハフニウム（TDMAH）、テトラキス（ジエチルアミノ）ハフニウム（TDEAH）、及びテトラキス（エチルメチルアミノ）ハフニウム（TEMAH）、塩化チタン（TiCl₄）、テトラキス（ジメチルアミノ）チタン（TDMAZ）、テトラキス（ジエチルアミノ）チタン（TDEAT）、テトラキス（エチルメチルアミノ）チタン（TEMAT）、塩化タンタル（TaCl₅）、tert-ブチルイミノトリ（ジエチルアミノ）タンタル（TBTDET）、tert-ブチルイミノトリ（ジメチルアミノ）タンタル（TBTDMT）、tert-ブチルイミノトリ（エチルメチルアミノ）タンタル（TBTEMT）、エチルイミノトリ（ジエチルアミノ）タンタル（EITDET）、エチルイミノトリ（ジメチルアミノ）タンタル（EITDMT）、エチルイミノトリ（エチルメチルアミノ）タンタル（EITEMT）、tert-アミルイミノトリ（ジメチルアミノ）タンタル（TAIMAT）、tert-アミルイミノトリ（ジエチルアミノ）タンタル、ペンタキス（ジメチルアミノ）タンタル、tert-アミルイミノトリ（エチルメチルアミノ）タンタル、六塩化タングステン、五塩化タングステン、ビス（tert-ブチルイミノ）ビス（ジメチルアミノ）タングステン（BTBMW）、ビス（tert-ブチルイミノ）ビス（ジエチルアミノ）タングステン、ビス（tert-ブチルイミノ）ビス（エチルメチルアミノ）タングステン、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１種の金属前駆体を前記反応器に導入する工程であって、前記少なくとも１種の金属前駆体が、基材の表面の少なくとも一部の上で反応して化学吸着層を与える工程と、

g．前記反応器を、窒素、希ガス、及びこれらの組み合わせから選ばれる少なくとも１種を含むパージガスによりパージする工程と、

h．水素を含まない窒素プラズマを含むプラズマを前記反応器に導入して、化学吸着層の少なくとも一部と反応させ、少なくとも１つの反応サイトを与える工程であって、前記プラズマを、約 0.01 から約 1.5 W/cm² の範囲の出力密度において発生させる工程と、

i．任意選択的に不活性ガスにより前記反応器をパージする工程と、
を含み、前記工程 b から i が、アルミニウム又はホウ素ドーパ金属窒化物膜の所望の厚さが得られるまで繰り返される、方法。

[28]

前記方法が、プラズマ増強原子層堆積プロセスによりなされる、上記態様 27 に記載の方法。

[29]

前記方法が、PEALD 様プロセスによりなされる、上記態様 27 に記載の方法。

[30]

10

20

30

40

50

前記水素を含まない窒素プラズマが、 N_2 プラズマを含む、上記態様 27 に記載の方法

。

[3 1]

前記パージガスが、希ガスである、上記態様 27 に記載の方法。

[3 2]

プラズマを導入する工程が、エネルギーを与えてプラズマを作り出すことを含み、前記エネルギーが、熱、プラズマ、パルスプラズマ、ヘリコンプラズマ、高密度プラズマ、誘導結合プラズマ、X線、電子線、フォトン、遠隔プラズマ法、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1種のソースにより与えられる、上記態様 27 に記載の方法。

[3 3]

工程 e が実施される前に、13族元素窒化物の所望の厚さに到達するように、工程 b から e が繰り返される、上記態様 27 に記載の方法。

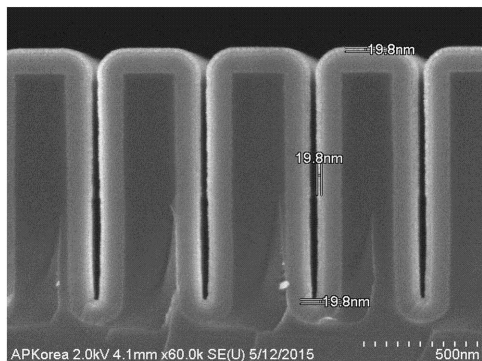
[3 4]

工程 f から i が、工程 b から e より多くのサイクルが繰り返されて、XPS による 15 at. %未満の13族元素含有量である13族元素ドーパ金属窒化物を与える、上記態様 27 に記載の方法。

10

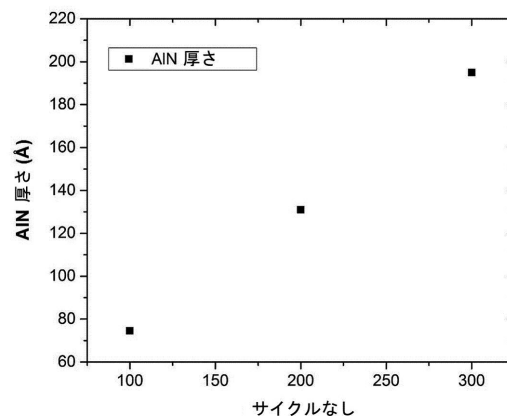
【図 1】

図1



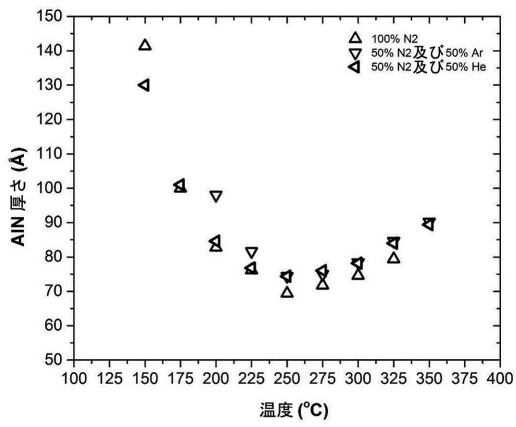
【図 2】

図2



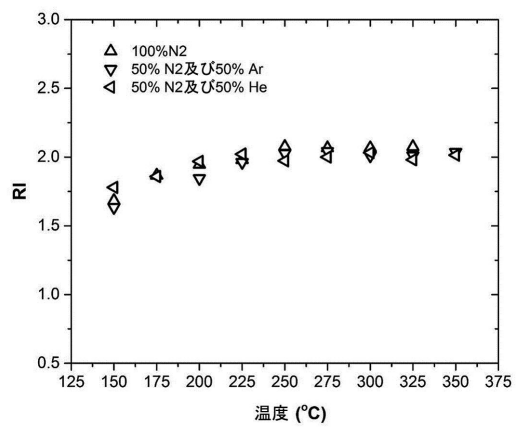
【図 3】

図3



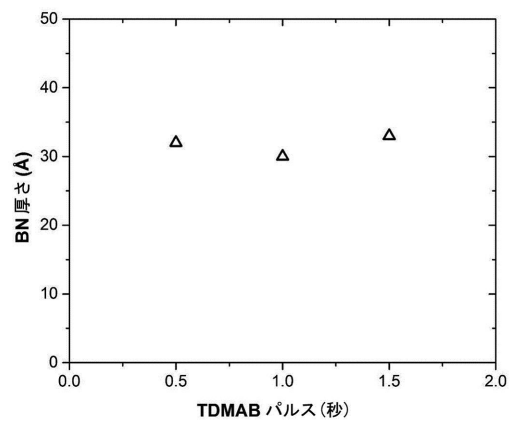
【図 4】

図4



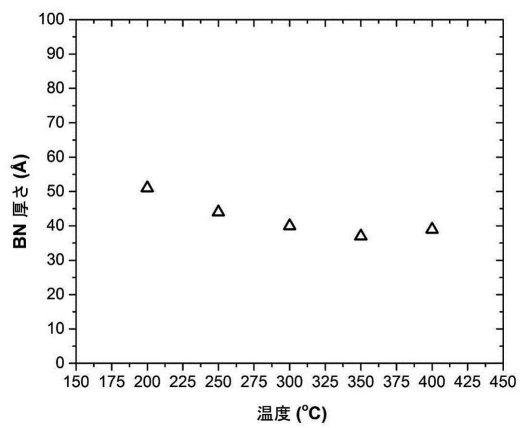
【図 5】

図5



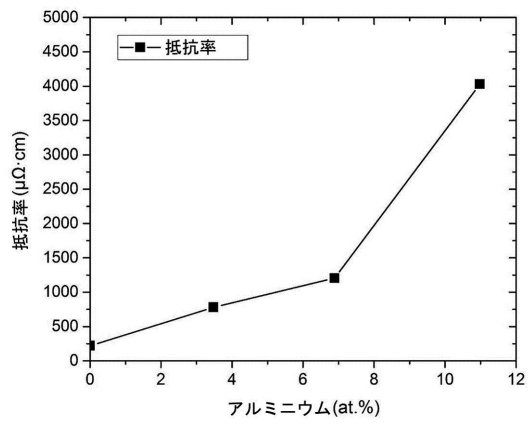
【図 6】

図6



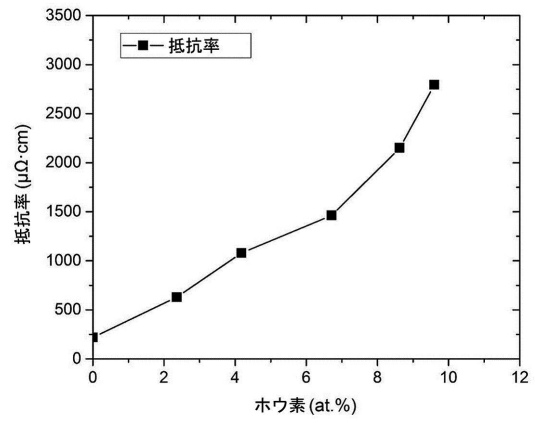
【図 7】

図7



【図 8】

図8



 フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 H 0 1 L 21/318 (2006.01) H 0 1 L 21/318 B

(72)発明者 シンジャン レイ
 アメリカ合衆国, カリフォルニア 9 2 0 8 1, ビスタ, チェリーウッド 1 9 2 8

(72)発明者 キム モ - スン
 大韓民国, キョンギ - ド 1 3 6 0 2, ソンナム, プンダン - ク, プルチョン - ロ 1 1 9, アパ
 ートメント 8 0 5 - 1 4 0 4

(72)発明者 セルゲイ ウラジーミラビチ イバノフ
 アメリカ合衆国, ペンシルベニア 1 8 0 7 8, シュネックスビル, ホフマン ドライブ 5 2 1
 5

審査官 今井 淳一

(56)参考文献 特表 2 0 1 1 - 5 2 6 9 6 6 (J P , A)
 米国特許出願公開第 2 0 1 3 / 0 3 3 0 4 7 3 (U S , A 1)
 特表 2 0 1 2 - 5 0 6 9 4 7 (J P , A)
 国際公開第 2 0 1 7 / 0 4 4 6 9 0 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 2 3 C 1 6 / 3 4
 C 2 3 C 1 6 / 1 8
 C 2 3 C 1 6 / 4 5 5
 C 2 3 C 1 6 / 5 6
 H 0 1 L 2 1 / 2 0 5
 H 0 1 L 2 1 / 3 1 8