

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2007-507902

(P2007-507902A)

(43) 公表日 平成19年3月29日(2007.3.29)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01L 21/316 (2006.01)	H01L 21/316	4K030
C23C 16/40 (2006.01)	C23C 16/40	5F058

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2006-534122 (P2006-534122)	(71) 出願人	504069808
(86) (22) 出願日	平成16年9月30日 (2004. 9. 30)		アヴィザ テクノロジー インコーポレイ
(85) 翻訳文提出日	平成18年5月29日 (2006. 5. 29)		テッド
(86) 国際出願番号	PCT/US2004/032263		アメリカ合衆国 カリフォルニア州 95
(87) 国際公開番号	W02005/034195		066 スコッツ ヴァリー キングス
(87) 国際公開日	平成17年4月14日 (2005. 4. 14)		ヴィレッジ ロード 440
(31) 優先権主張番号	60/507, 875	(74) 代理人	100082005
(32) 優先日	平成15年9月30日 (2003. 9. 30)		弁理士 熊倉 禎男
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100067013
			弁理士 大塚 文昭
		(74) 代理人	100086771
			弁理士 西島 孝喜
		(74) 代理人	100109070
			弁理士 須田 洋之

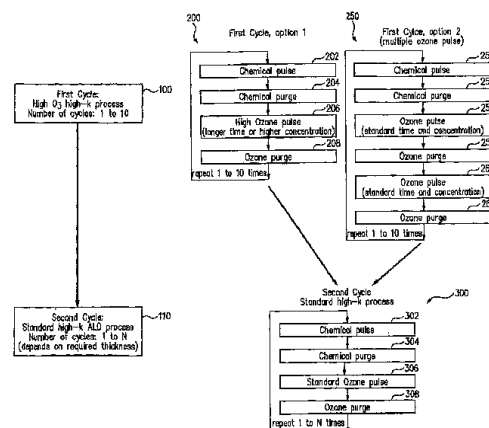
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 原子層堆積による高誘電率誘電体の成長

(57) 【要約】

総括的には本発明は、限定ではないが、高誘電率ゲート誘電体膜などの高誘電率誘電体膜又は層の堆積方法を提供する。1つの実施形態では、オゾンが別個のサイクルのチャンバに選択的に運ばれて、属酸化物層が最小厚さの界面酸化物層を有する基板の表面上に金属酸化物層を形成する原子層堆積 (ALD) サイクルが実施される。

【選択図】 図1A、図1B



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

原子層堆積によって基板上に誘電体膜を堆積する方法であって、
前駆体 / パージ段階の前又は後のいずれかに高濃度でオゾンをパルス状に送る段階と、
1 つ又はそれ以上の金属酸化物層が前記基板上に形成された後にオゾン濃度を減少させる段階と、
を含む方法。

【請求項 2】

基板上に誘電体膜を堆積する方法であって、オゾンが個々の原子層堆積 (ALD) サイクルにおいて選択的にチャンバに運ばれて基板の表面上に酸化物層を形成し、且つ前記酸化物層が 1 つの単層を超えない厚さの界面酸化物層を有する ALD サイクルを実施することを特徴とする方法。 10

【請求項 3】

原子層堆積によって基板上に誘電体膜を堆積する方法であって、
第 1 のサイクルでは、1 つ又はそれ以上の化学的前駆体及びオゾンをパルス状にチャンバに別々に送り、前記オゾンは第 1 の流量及び第 1 のパルス幅でパルス状に送られる段階と、
第 2 のサイクルでは、1 つ又はそれ以上の化学的前駆体及びオゾンをパルス状に前記チャンバに別々に送り、前記オゾンは第 2 の流量及び第 2 のパルス幅でパルス状に送られると共に、前記第 1 の流量及び第 1 のパルス幅は、前記第 1 のサイクルのオゾン濃度が前記第 2 のサイクルのオゾン濃度よりも大きくなるように選択される段階と、
を含む方法。 20

【請求項 4】

前記オゾンの第 1 の流量が、オゾンの第 2 の流量の約 1.25 倍から 3 倍であることを特徴とする請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記第 1 のパルス幅が、前記第 2 のパルス幅よりも約 1.25 倍から 5 倍長いことを特徴とする請求項 3 に記載の方法。

【請求項 6】

前記第 1 のサイクルが更に、オゾンをパルス状に送る段階を順次繰り返す段階を含む請求項 3 に記載の方法。 30

【請求項 7】

前記方法が 25 から 800 の範囲の温度で実施される請求項 3 に記載の方法。

【請求項 8】

前記 1 つ又はそれ以上の化学的前駆体が、金属含有前駆体であることを特徴とする請求項 3 に記載の方法。

【請求項 9】

前記金属含有前駆体が、以下の化学式から成ることを特徴とする請求項 8 に記載の方法。

$M(L)_x$ (式中、M は Ti、Zr、Hf、Ta、W、Mo、Ni、Si、Cr、Y、La、Ce、Nb、Zn、Fe、Cu、Al、Sn、Ce、Pr、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Ga、In、Ru、Mn、Sr、Ba、Ca、V、Co、Os、Rh、Ir、Pd、Pt、Bi、Sn、Pb、Tl、Ge 又はこれらの混合物から成るグループから選択された金属であり、式中、L はアミン、アミド、アルコキシド、ハロゲン、ヒドリド、アルキル、アジド、硝酸塩、亜硝酸塩、シクロペンタジエニル、カルボニル、カルボキシレート、ジケトネート、アルケン、アルキン、又はこれらの置換類似体及びこれらの組合せから成るグループから選択されたりガンドであり、更に式中、x は M の原子価数よりも以下の整数である。) 40

【請求項 10】

前記 M が、ハフニウムであることを特徴とする請求項 9 に記載の方法。 50

【請求項 1 1】

前記化学的前駆体が、ハフニウムジアルキルアミド、ハフニウムアルコキシド、ハフニウムジケトネート、ハフニウムクロリド (HfCl_4)、テトラキス(エチルメチルアミノ)ハフニウム (TEMA-Hf) のいずれか 1 つ又は組合せから構成されることを特徴とする請求項 3 に記載の方法。

【請求項 1 2】

前記 M がアルミニウムであることを特徴とする請求項 9 に記載の方法。

【請求項 1 3】

前記化学的前駆体が、トリメチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムヒドリド、アルミニウムアルコキシド、アルミニウムジアルキルアミドのいずれか 1 つ又は組合せから構成されることを特徴とする請求項 3 に記載の方法。

10

【請求項 1 4】

前記第 1 の流量と前記第 2 の流量とが実質的に等しく、前記第 1 のパルス幅が前記第 2 のパルス幅の少なくとも 2 倍であることを特徴とする請求項 3 に記載の方法。

【請求項 1 5】

前記 1 つ又はそれ以上の化学的前駆体が、有機金属化合物であることを特徴とする請求項 3 に記載の方法。

【請求項 1 6】

前記有機金属前駆体が、ハフニウム (Hf) アミド、又は $\text{Hf}(\text{O}-t-\text{Bu})_4$ のいずれか 1 つ又は組合せを含み、前記 $\text{O}-t-\text{Bu}$ が第 3 級ブトキシ陰イオンであることを特徴とする請求項 1 5 に記載の方法。

20

【請求項 1 7】

前記方法が 50 から 450 の範囲の温度で実施される請求項 3 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(関連出願)

本出願は、引用によりその開示事項全体が本明細書に組み込まれる、「Two Step Sequential Growth of High-k Gate Dielectrics by Atomic Layer Deposition」の名称の 2003 年 9 月 30 日に出願された米国特許仮出願番号第 60/507,875 号に対する恩恵及び優先権を主張する。本出願は、引用によりその開示事項全体が本明細書に組み込まれる、「Atomic Layer Deposition of High k Dielectric Films」の名称の PCT 特許出願第 PCT/US03/22712 号の関連出願である。

30

【0002】

(技術分野)

本発明は、一般に原子層堆積方法及びシステムに関する。より具体的には、本発明は、原子層堆積による高誘電率 (high-k) 誘電体膜又は層を形成する方法に関する。

【背景技術】

40

【0003】

次世代の半導体デバイスは、金属酸化膜シリコン (MOS) トランジスタゲート及びキャパシタ誘電体用の薄い誘電体膜を必要とする。酸化膜が縮小されるに伴い、トンネルリーク電流が顕著になり、ゲート酸化物の有効範囲が約 1.8 nm 又はそれ以上に限定される。

【0004】

高誘電率「high-k」金属酸化物は、リーク電流を損うことなく高キャパシタンスを備えたゲート誘電体を提供する酸化ケイ素 (二酸化ケイ素は約 3.9 の誘電率 k を有する) の利用可能な代替物質として考えられている。約 20 の誘電率を有する酸化ハフニウム (HfO_2)、約 20 の誘電率を有する酸化ジルコニウム (ZrO_2)、並びにハフニウ

50

ム（Hf）シリケート及びジルコニウム（Zr）シリケートのような金属酸化物が報告されている。しかしながら、化学蒸着（CVD）のような従来技術の製法では、これら最新の薄膜形成の要件に適合させることが次第にできなくなっている。CVDプロセスは、共形の膜に改良ステップカバレッジを設けるように調整することができるが、CVDプロセスは処理温度が高いことが必要であることが多いので高い不純物濃度を混入させる結果となり、前駆体又は反応物質の利用効率が低くなる。例えば、高誘電率ゲート誘電体の製作における障害の1つは、CVD処理中の界面酸化ケイ素層の形成である。ゲート及びキャパシタ誘電体用途での界面酸化物成長の問題が、当業界で広く報告されている。この問題は、最新のデバイス製作において高誘電率材料を実装する上での主要な障害の1つになっている。別の障害は、シリコン基板上に高誘電率ゲート誘電体用の超薄膜（通常は10又はそれ以下）を堆積する上で従来技術のCVDプロセスに限界があることである。

【0005】

原子層堆積（ALD）は、従来のCVDプロセスに代わって極めて薄い膜を堆積するためのものである。ALDは、従来のCVD技術よりも優れた幾つかの利点を有する。ALDは、低温化に向かう当業界の傾向に適合する比較的低い温度で行うことができ、高い前駆体利用効率を有し、共形の薄膜層を生成することができる。更に有利なことには、ALDは、原子スケールで膜厚を制御することができる。

【0006】

ペアシリコン表面は、空気中で自己酸化し、自然酸化物と呼ばれる薄膜を形成する傾向がある。酸化ケイ素表面は、親水性表面と呼ばれる。自然酸化物は、リーク及び他の電気的特性の面で低品質の絶縁体であり、従って自然酸化物は通常は除去される。酸化物を除去するためには、通常HFが膜全体に施工され、このプロセスは、水素原子で終端されたシリコン表面を残して疎水性表面と呼ばれるものを形成する。

【0007】

高誘電率ゲート酸化物堆積の従来の原子層堆積（ALD）処理では、Hfで前処理又は洗浄された（水素終端された、すなわち疎水性の）シリコン基板上での成長阻害が報告されている。これは、金属酸化膜成長の核生成段階での非連続的な「アイランド」の形成につながり、ゲートスタックのシリコン/酸化物界面特性を低下させる。

【0008】

これらの界面酸化物は望ましいものではないため、低EOT値を達成するためには抑制する必要がある。更に、金属酸化物を堆積する前に、一般的にはシリコン基板が酸化され、急速熱酸化により約8～10の厚さを有する最下酸化物層を形成して、HFエッチングによって自然酸化物を除去した後に親水性表面を形成するようにする。しかしながら、界面酸化物のこの意図的成長により、ゲート酸化物の等価酸化膜厚（EOT）が増大することは望ましくない。

【0009】

従って更なる開発が必要となる。この問題に取り組むプロセスを開発することは特に有益であり、堆積反応構成又は追加プロセス段階での変更がなく実施できることが好ましいであろう。

【0010】

【特許文献1】PCT特許出願第PCT/US03/21575号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

一般に本発明は、限定ではないが、高誘電率ゲート誘電体膜のような高誘電率誘電体膜又は層を堆積する方法を提供する。1つの実施形態では、オゾンが別個のサイクルにおいてチャンバに選択的に運ばれて、基板の表面上に金属酸化物層を形成し、金属酸化物層が最小厚さの界面酸化物層を有する原子層堆積（ALD）サイクルが実施される。

【0012】

本発明の1つの態様では、原子層堆積を用いて基板上にゲート誘電体を堆積する方法が

提供され、該方法は、前駆体を含有する金属のような１つ又はそれ以上の化学的前駆体及びオゾンを実質的にチャンバに単独で送り、該オゾンは高濃度でパルス状に送られる段階と、次いで、１つ又はそれ以上の酸化物質層が基板上に形成された後にオゾン濃度を減少させる段階とによって実施される。

【００１３】

本発明の別の態様では、１つ又はそれ以上の基板が、ＡＬＤ反応器又はチャンバ内に配置される。第１のサイクルでは、１つ又はそれ以上の化学的前駆体がパルス状にチャンバに送られ或いは運ばれて、オゾン（ O_3 ）が第１の流量及び第１のパルス幅で前記前駆体のパルスの前又は後のいずれかにパルス状にチャンバに送られ、該基板上に金属酸化物の１つ又はそれ以上の層を形成する。第２のサイクルでは、金属酸化物の１つ又はそれ以上の層が基板上に形成された後に、化学的前駆体がパルス状にチャンバに送られ、オゾンが第２の流量及び第２のパルス幅でパルス状にチャンバに送られる。第１のオゾン流量及び第１のパルス幅は、第１のサイクルのオゾン濃度が第２のサイクルのオゾン濃度よりも大きくなるように選択される。第２のサイクルは、所望の厚さの層が形成されるまで、何回（ N ）でも繰り返すことができる。どのような特定の理論にも縛られずに、このオゾン濃度の低下は、基板及び金属酸化物層の界面で界面酸化物の成長を抑えると思われる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【００１４】

本発明の利点及び実施形態は、以下の詳細な説明を読み、以下の図を参照すると明らかになるであろう。

20

一般に本発明は、オゾンが個別のサイクルでチャンバに選択的に運ばれ、酸化物質層が最小の厚さの界面酸化物質層を有する基板の表面上に実質的に連続した酸化物質層を形成する場合に実施される原子層堆積（ＡＬＤ）サイクルを提供する。１つの実施形態では、界面酸化物質層は、１つの単層の厚さを有する。好ましくは、界面酸化物質層は単層よりも大きくない。

【００１５】

本発明の１つの態様では、原子層堆積を用いて基板上にゲート誘電体を堆積する方法は、１つ又はそれ以上の化学的前駆体及びオゾンを実質的にチャンバに単独でパルス状にチャンバに送る段階と、このオゾンを高濃度でパルス状に送る段階と、次いで、１つ又はそれ以上の金属酸化物層が基板上に形成された後にオゾン濃度を減少させる段階とによって提供される。

30

【００１６】

本発明の１つの態様では、１つ又はそれ以上の基板がＡＬＤ反応器又はチャンバ内に配置される。第１のサイクルでは、金属含有前駆体が、チャンバにパルス状に送られ、又は運ばれ、第１の濃度でオゾン（ O_3 ）が前駆体パルスの前又は後のいずれかでチャンバにパルス状に送られて、基板上に金属酸化物の１つ又はそれ以上の層を形成する。第２のサイクルでは、金属酸化物の１つ又はそれ以上の層が基板上に形成された後に、金属含有前駆体がパルス状にチャンバに送られ、オゾンは、第２の濃度でチャンバにパルス状に送られ、この第２の濃度は第１の流量よりも小さい。一般に、第１のサイクルは、１回から１０回まで実施され、第２のサイクルは１回から N 回まで実施され、ここで N は膜の所望の厚さに応じて決まる。典型的には第２のサイクルは、第１のサイクルよりも多く繰り返されることになる。

40

【００１７】

第１のサイクル及び第２のサイクルのオゾン濃度は、様々な方法で変更或いは制御することができる。１つの実施形態では、オゾン濃度はチャンバに運ばれたオゾン流量を変えことによって増減する。別の実施形態では、オゾン濃度は、パルス幅すなわちオゾンがパルス状にチャンバに送られる時間期間を増減することによって個別のサイクルで制御される。更に別の実施形態では、個別のサイクルのオゾン濃度は、オゾン流量とパルス幅の両方を組合せることで変更される。

【００１８】

第１のサイクルのオゾン濃度は、第２のサイクルのオゾン濃度よりも大きい。１つの実

50

施例では、第1のサイクルのオゾン濃度は、第2のサイクルのオゾン濃度の1.1倍から4倍までの範囲にある。更に通常は、第1のサイクルのオゾン濃度は、第2のサイクルのオゾン濃度の1.25倍から3倍までである。1つの例示的な実施形態では、第1のサイクルのオゾン流量は、パルス幅2秒で約250 g/m³であるが、第2のサイクル中のオゾン流量は2秒間で約180 g/m³である。別の実施例では、第1のサイクル中のオゾン流量は、例えば第1のサイクルの時間中に約180 g/m³から約240 g/m³の値まで上昇し、第2のサイクル中のオゾン流量は約180 g/m³である。更に別の実施例では、第1のサイクル中のオゾン流量は約180 g/m³であるが、パルス幅は4秒であり、第2のサイクル中のオゾン流量は2秒のパルス幅で約180 g/m³である。更に別の実施例では、第1のサイクル中のオゾン流量は2秒のパルス幅で約360 g/m³であり、第2のサイクルのオゾン流量は2秒のパルス幅で約180 g/m³である。第1のサイクルのオゾン濃度を増加させるためにより長いパルス時間を用いると、第1のサイクルのオゾンパルス幅は、第2のサイクルのオゾンパルス幅よりも通常約1.25から5倍まで長くなる。上述の実施例は、例示の目的で提供され、本発明をどのようにも限定するものではない。当業者には明らかなように、本発明の教示により第2のサイクルよりも高い第1のサイクルのオゾン濃度を達成するために、流量及びパルス幅の多くの変更が可能である。更に、様々な流量及びパルス幅に対して与えられた絶対値並びにこれらの値の比率は、とりわけプロセスチャンバ及びガス供給システム構成を含む、利用されるALD装置の型式及びサイズに応じて変更することができる点を理解されたい。

【0019】

図1A及び図1Bを参照すると、本発明の方法の実施形態が示される。例示的な実施形態が例証の目的のためだけに示されているが、本発明をどのようにも限定するものではない。総括的には、図1Aに簡略化した形態で示されるように、第1のALDサイクルは、段階100で実施され、ここではオゾンが第1の(高い)濃度でパルス状に送られる。この第1のサイクルは、1回から10回まで繰り返される。次に、段階110で、第2のALDサイクルが実施され、ここではオゾンが第2の(低い)濃度でパルス状に送られる。この第2のサイクルは、1回からN回まで繰り返され、Nは形成されることになる膜の所望の厚さにより決まる。

【0020】

図1Bは、本発明の方法の2つの別の実施形態を示す。第1のサイクルのオプション1の高オゾン濃度は、オゾンのより長いパルス幅又はより大きなオゾン流量のいずれかによって達成される。より具体的には、第1のサイクルのオプション1は、段階200で実施され、段階202では1つ又はそれ以上の化学的前駆体をパルス状に送る段階と、続いて段階204で化学的前駆体をパージする段階とを含む。次にオゾンは、第2のサイクル(段階300)で使用されることになるものよりも高いオゾン濃度又は高いオゾン曝露を達成する、特定の時間及び/又は流量でパルス状に送られる。最後に、オゾンが段階206でチャンバからパージされる。この第1のサイクルは、1回から10回まで繰り返すことができる。

【0021】

或いは、第1のサイクルは、段階250のオプション2で示したように実施することができる。この実施形態ではオゾン濃度の増大は、オゾンをパルス状に送る段階及びパージ段階を順次繰り返すことによって達成される。より具体的には、第1のサイクルのオプション2は、段階250で実施され、段階252で、1つ又はそれ以上の化学的前駆体をパルス状に送る段階と、続いて段階254で化学的前駆体をパージする段階とを含む。次に段階256で、オゾンが、第2のサイクル(段階300)で用いたのと同じ時間及び/又は流量でパルス状にチャンバに送られ、次いで、段階258でパージされる。オゾンに対する曝露の増大は、段階260でオゾンを再びパルス状に送る段階と段階262でオゾンをパージする段階とによって、オゾンをパルス状に送る段階/パージする段階を順次繰り返すことで達成される。この第1のサイクルは、1回から10回まで繰り返すことができる。1つの実施例では、第1のサイクルは6回繰り返された。

【0022】

第1のALDサイクル(段階200又は段階250のいずれか)完了後に、第2のALDサイクルが段階300で実施される。第2サイクルでは、減少したオゾン曝露が用いられる。一般に第2サイクルは段階300で実施され、段階302で1つ又はそれ以上の化学的前駆体をパルス状に送る段階と、続いて段階304で化学的前駆体をパージする段階とを含む。次に段階306で、オゾンが第1のサイクルで用いたよりも低濃度でパルス状に送られる。最後に段階308でオゾンがパージされる。この第2のサイクルは、1回からN回まで繰り返すことができ、Nは膜の所望の厚さによって決まる。第2のサイクルの繰り返し回数は、通常は第1のサイクルよりも多い。

【0023】

高性能ゲート絶縁体又はキャパシタ絶縁体を形成する場合には、約12オングストローム(すなわち1.2nm)よりも小さいEOTを有するhigh-k(約10又はそれ以上の誘電率を意味する)誘電体材料が好ましい。これまでは誘電体を形成するのに、5オングストローム(すなわち0.5nm)よりも小さい親水性の薄いSiO₂界面層が、HFで洗浄され又は適切な状態にされた疎水性Si表面上に形成されるのが常である。従って、誘電体材料は、ALDを用いて薄いSiO₂界面層上で成長する。

【0024】

本発明の方法は、ALD用に構成されたどのような適切なチャンバ内でも実施することができる。例えば1つの実施形態では、プロセスチャンバは、単一の基板上で本発明の方法を実施するような方式で構成される。或いは、プロセスチャンバは、通常約1から200の数に達する複数の基板上で本発明の方法を実施するような方式で構成される。1つの実施例ではバッチプロセスチャンバは、基板が直径200ミリメートルのシリコンウエーハであるときに1から200の基板を収容する。より典型的には、プロセスチャンバは、基板が直径2000ミリメートルのシリコンウエーハである場合には、1から150の基板を含む。基板が直径300ミリメートルのシリコンウエーハである場合には、プロセスチャンバが1から100の基板を含むのがより一般的となる。「ミニバッチ」反応器もまた用いることができ、1から50の数に達する1バッチの基板がプロセスチャンバ内に収納される。この場合基板は、一般的には直径200ミリメートル及び300ミリメートルのいずれかのシリコンウエーハである。或いはミニバッチプロセスチャンバは、1から25の基板を処理するように構成される。ミニバッチシステムの1つの実施例は、その開示事項全体が引用により本明細書に組み込まれる「Thermal Processing System and Configurable Vertical Chamber」の名称で、PCT特許出願第PCT/US03/21575号に記載されている。幾つかの実施例が記載されているが、本発明は様々なALDシステムで実施することができる点を理解されたい。

【0025】

本発明1つの実施形態では、化学的前駆体は、次の化学式を有する少なくとも1つの堆積金属を含む金属含有前駆体である。

$M(L)_x$

式中、Mは、Ti、Zr、Hf、Ta、W、Mo、Ni、Si、Cr、Y、La、Ce、Nb、Zn、Fe、Cu、Al、Sn、Co、Pr、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Ga、In、Ru、Mn、Sr、Ba、Ca、V、Co、Os、Rh、Ir、Pd、Pt、Bi、Sn、Pb、Tl、Ge又はこれらの混合物から成るグループから選択された金属であり、式中、Lはアミン、アミド、アルコキシド、ハロゲン、ヒドリド、アルキル、アジド、硝酸塩、亜硝酸塩、シクロペンタジエニル、カルボニル、カルボキシレート、ジケトネート、アルケン、アルキン、又はこれらの置換類似、及びこれらの組合せから成るグループから選択されたリガンドであり、式中、xはMの原子価数以下の整数である。

【0026】

1つの好ましい実施形態では、Mがハフニウムである金属含有前駆体を選択される。ハ

10

20

30

40

50

フニウム前駆体は、ハフニウムジアルキルアミド、ハフニウムアルコキシド、ハフニウムジケトネート (dieketonate)、ハフニウムクロリド (HfCl_4)、テトラキス (エチルメチルアミノ) ハフニウム (TEMA-Hf)、及びこれと同様のもののいずれか1つ又は組合せを含むことができる。別の実施形態では、Mがアルミニウム (Al) である金属含有前駆体を選択される。アルミニウム含有前駆体は、トリメチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムヒドリド、アルミニウムアルコキシド、アルミニウムジアルキルアミド、及びこれに類するもののいずれか1つ又は組合せを含むことができる。

【0027】

1つの実施例ではALDプロセスは、約25 から800 までの範囲、より一般的には約50 から600 までの範囲、最も一般的には約100 から500 までの範囲のプロセス温度で実施される。プロセスチャンバ内の圧力は、約0.001mTorrから600Torrまでの範囲、更に一般的には約0.01mTorrから100Torrまでの範囲、最も一般的には約0.1mTorrから10Torrまでの範囲にある。

10

【0028】

金属酸化物の H_2O ベースALDの場合、膜成長前のインキュベーション時間に注目した。反応ガスとして高反応性の O_3 を用いると、金属酸化物の核生成が促進される。高誘電率金属酸化物のALDでは、十分な O_3 流量が前駆体をパルス状に送る段階/パージする段階後にパルス状に送られるときに、疎水性シリコン基板上では誘導時間が観察されなかった。オゾンは、金属酸化物を核生成するのを助け、従って非連続アイランド成長を抑制すると考えられる。本発明の方法を実施する際には、2つの別個のALDサイクルが提供され、あらゆる特定の理論に縛られることなく、第1のサイクルでは高 O_3 流量が水素終端シリコン基板上で金属酸化物の核生成を容易にすると考えられる。図6A~図6Dは、「親水性 SiO_2 」及び「疎水性 Si 」表面の両方の上で様々な成長メカニズムを示すSEM写真である。望ましくないアイランド様成長を形成する成長阻害もまた示されている。

20

【0029】

1つ又はそれ以上の金属酸化物層がシリコン基板全体で成長した後に、第2のALDサイクルが始まり、ここではオゾン曝露は減少する。これは、基板及び金属酸化物層の界面で界面酸化物成長の抑制を促進すると考えられる。

【0030】

オゾンから生成された原子酸素の高反応性は、水素終端シリコン基板上で金属酸化物の核生成を促進する。一定の化学的前駆体パルスの組合せにおいて、初期高オゾン濃度パルス及び後続の低オゾン濃度パルスは、金属酸化物半導体 (MOS) デバイスに良好な界面特性を備えた高誘電率ゲート酸化物を提供する。

30

【0031】

1つの実施形態では、ALDプロセスは、25 から500 までの範囲の温度、更に通常は50 から450 までの範囲の温度で前駆体としてオゾン及び有機金属を用いて実施される。有機金属前駆体の実施例は、ハフニウム (Hf) アミド又は $\text{Hf}(\text{O}-t-\text{Bu})_4$ を含み、ここでO-t-Buは、酸化ハフニウム (HfO_2) 層を形成するために第3級ブトキシ陰イオンである。

40

【0032】

[実験]

本発明の方法により幾つかの実験を行った。例示的な実施形態が記載されるが、特定の試験は、本発明を限定するものではなく、例証としてのみ示される。 HfO_2 膜は、様々なプロセス条件の下でTEMAH及びオゾンを用いて堆積された。これらの条件には、オゾン流量変更が含まれ、更に、5堆積サイクルの第1段階中のTEMAHでの流量、パルス幅及びフローシーケンスが含まれた。第1のALDサイクル及びプロセスの堆積条件を、下の表1に表す。

【0033】

表1: 300 及び様々な O_3 パルス時間 (秒) における堆積条件

50

W #	#サイクル : O_3	プロセス条件
2 & 3	0 5 : 高濃度 5 5 : ベースライン	0 5 サイクル $240 \text{ g/m}^3 O_3 - Hf : 2.5 /$ ページ : $4 / O_3 : 2 /$ ページ : 2 5 5 サイクル $180 \text{ g/m}^3 O_3 - Hf : 2.5 /$ ページ : $4 / O_3 : 2 /$ ページ : 2
4 & 5	0 5 : 長パルス 5 5 : ベースライン	0 5 サイクル $180 \text{ g/m}^3 O_3 - Hf : 2.5 /$ ページ : $4 / O_3 : 4 /$ ページ : 3 5 5 サイクル $180 \text{ g/m}^3 O_3 - Hf : 2.5 /$ ページ : $4 / O_3 : 2 /$ ページ : 3
6 & 7	0 5 : 短パルス 5 5 : ベースライン	0 5 サイクル $180 \text{ g/m}^3 O_3 - Hf : 2.5 /$ ページ : $4 / O_3 : 2 /$ ページ : 3 / $O_3 : 2 /$ ページ : 3 5 5 サイクル $180 \text{ g/m}^3 O_3 - Hf$: $2.5 /$ ページ : $4 / O_3 : 2 /$ ページ : 3
8 & 9	6 0 : 逆パルス	6 0 サイクル $180 \text{ g/m}^3 O_3 - O_3 : 2 /$ ページ : 3 / $Hf : 2.5 /$ ページ : 4
1 2 & 1 3	6 0 : ベースライン	6 0 サイクル $180 \text{ g/m}^3 O_3 - Hf : 2.5 /$ ページ : $4 / O_3 : 2 /$ ページ : 3

10

20

【 0 0 3 4 】

酸化膜厚測定結果が表 2 及び図 2 に示され、4 D 水銀プローブで測定すると、高オゾン濃度が等価酸化膜厚を増大させる可能性があることを示す。対照的に、従来のプロセスによって形成された膜であるエリブソメーター（光学）測定結果は、高 O_3 濃度での厚さ増大を示さない。

【 0 0 3 5 】

C V プロットが図 3 に示されており、高 O_3 濃度が C V プロットを左方に移動させ、その値を減少させることによって、フラットバンド電圧を改善することができる。図 3 はまた、 C_{min} / C_{max} 比が、試験した全ての条件で極めて低いことを示しており、シリコン内の少数キャリアが低濃度であることを示唆する。これは、 HfO_2 膜に特有のものと思われる。相対的に、 Al_2O_3 膜からの C V ベースラインデータは、同様の p 型シリコンウエーハでは高 C_{min} / C_{max} 比を示す。

30

【 0 0 3 6 】

1 . 0 V におけるリーク電流密度 (J_g) 及び表面状態密度 (N_{ss}) に関して、表 2、図 4 及び図 5 は、本発明による 2 つの ALD サイクルのオゾン流量の変化の結果として、水銀プローブの感度内では J_g 及び / 又は N_{ss} のいずれにおいても有意な変化は測定されなかった。

【 0 0 3 7 】

表 2 . HfO_2 膜厚 () & リーク電流密度 J_g ($A / C m^2$)

W #	0 3 サイクル	4 D (E O T) 5 例平均／標準誤差 %平均	エリプソメーター 1 3 例平均	J g (A / C m ²) x E - 8
2	高濃度	17.03/18.7%	6 6 . 3	1 . 7 0
3	高濃度	17.82/17.2%	6 6 . 2	1 . 7 2
5	長パルス	16.52/17.9%	6 6 . 3	2 . 7 0
6	短パルス	15.21/02.3%	6 6 . 5	1 . 8 0
7	短パルス	15.29/02.1%	6 6 . 5	1 . 8 7
8	逆パルス	15.78/02.7%	6 6 . 6	1 . 9 5
9	逆パルス	17.04/16.1%	6 6 . 3	1 . 8 3
1 2	ベースライン	17.35/1.95%	6 6 . 7	1 . 2 0
1 3	ベースライン	15.07/01.1%	6 4 . 8	1 . 1 3

10

【 0 0 3 8 】

別の実験では、 Al_2O_3 膜は、前駆体としてTMA及びオゾンを用いて堆積した。本発明によれば、オゾン流量は、第2のALDサイクルのオゾン流量が第1のALDサイクルのオゾン流量よりも小さい、2つのALDサイクル中に変更された。結果として得られる Al_2O_3 膜の電気特性に関する O_3 濃度の影響が図7に示される。図7は、CVプロットが、 O_3 濃度の増加に伴い酸素電荷の減少を示すより小さなフラットバンド電圧に向かって左方に移動したことを示す。

20

【 0 0 3 9 】

例示的な実施形態を、具体的構成を参照しながら説明してきた。特定の実施形態の上述の説明及び本発明の実施例は、例示及び説明の目的で提示され、本発明は前記実施例の幾つかによって示されているが、これにより限定されたものと解釈すべきではない。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 4 0 】

【図1A】本発明の方法の2つの実施形態を示すフローチャートである。

【図1B】本発明の方法の2つの実施形態を示すフローチャートである。

【図2】本発明の種々の実施形態による異なるオゾン(O_3)条件で形成された膜の酸化膜厚を示すグラフである。

30

【図3】本発明の異なるオゾンプロセス条件で堆積された HfO_2 層のキャパシタンス - 電圧(CV)プロットである。

【図4】本発明の種々の実施形態により堆積された HfO_2 層の電圧に対するリーク電流密度を示すグラフである。

【図5】本発明の種々のオゾン条件により形成された HfO_2 層の表面状態サイト(Nss)のグラフである。

【図6A】従来技術で報告されたような H_2O ベース ZrO_2 及び HfO_2 膜の核生成を示すSEM写真である。

【図6B】従来技術で報告されたような H_2O ベース ZrO_2 及び HfO_2 膜の核生成を示すSEM写真である。

40

【図6C】従来技術で報告されたような H_2O ベース ZrO_2 及び HfO_2 膜の核生成を示すSEM写真である。

【図6D】従来技術で報告されたような H_2O ベース ZrO_2 及び HfO_2 膜の核生成を示すSEM写真である。

【図7】本発明の1つの実施形態により形成された Al_2O_3 層のCVプロットであり、電気的特性に関するオゾン濃度の効果を示す。

【図 1 A】

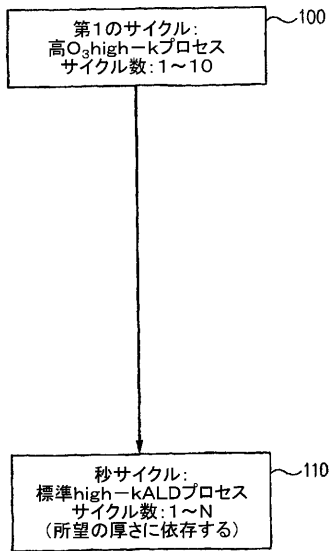


FIG. 1A

【図 1 B】

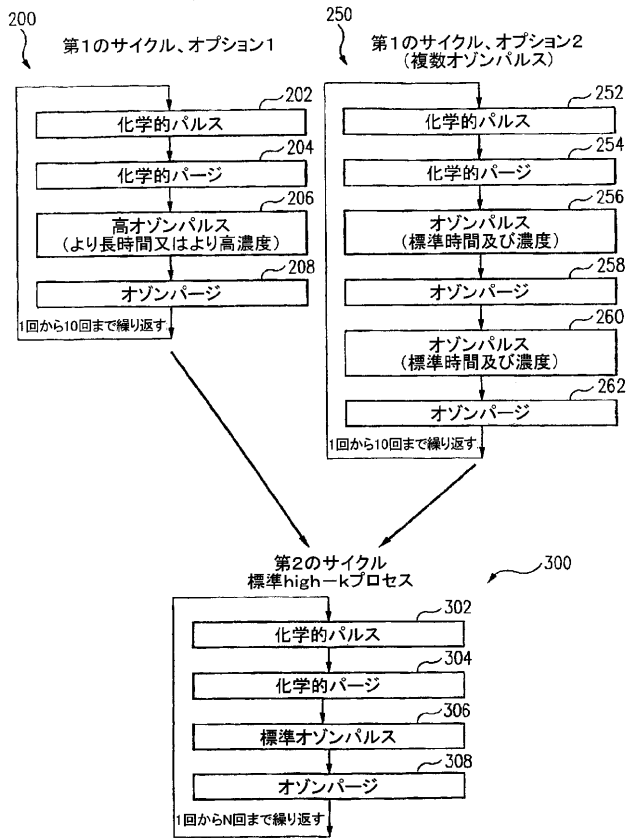


FIG. 1B

【図 2】

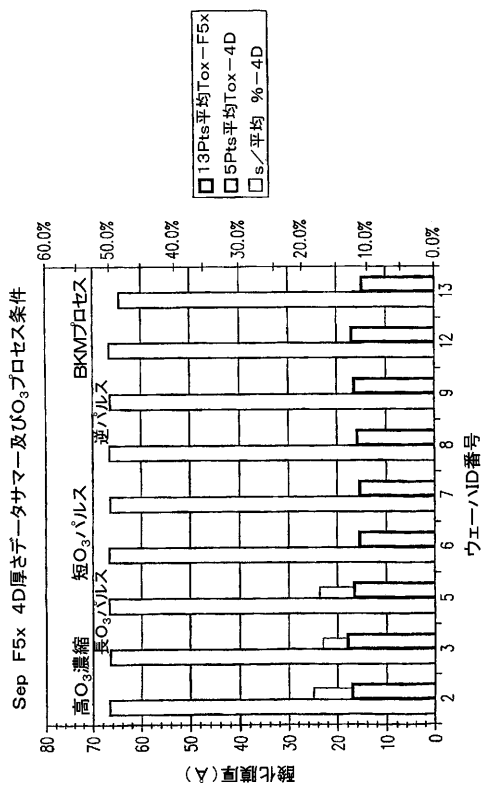


FIG. 2

【図 3】

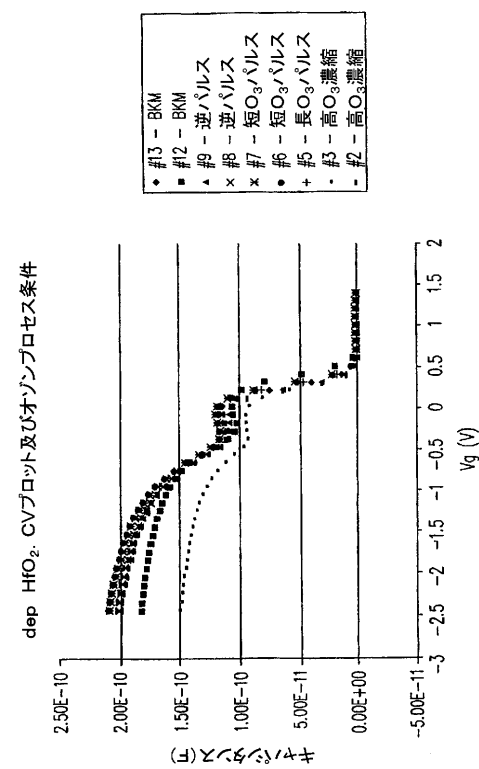


FIG. 3

【 図 4 】

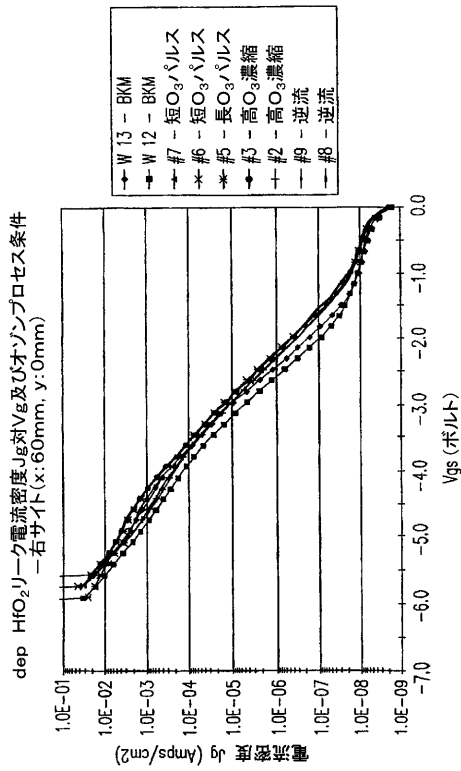


FIG. 4

【 図 5 】

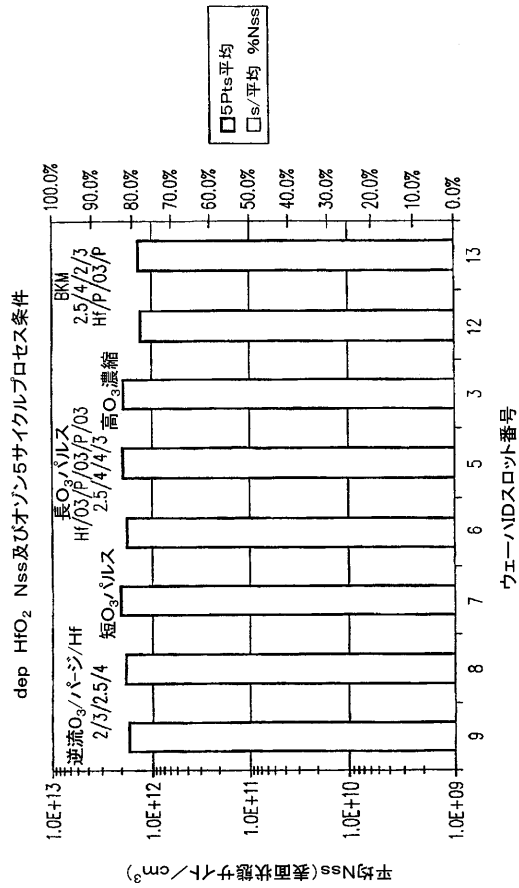


FIG. 5

【 図 6 A 】

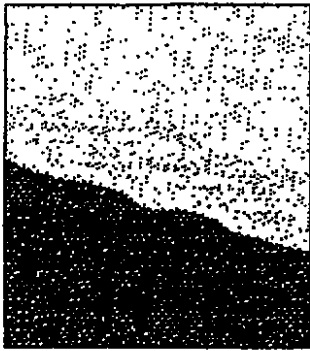
酸化ケイ素(SiO_2)上の
酸化ジルコニウム(ZrO_2)

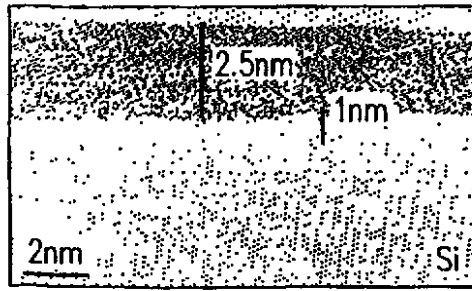
FIG. 6A

【 図 6 B 】

HF-last上の
酸化ジルコニウム(ZrO_2)

FIG. 6B

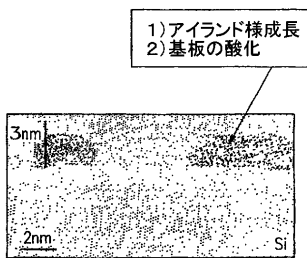
【図 6 C】



酸化ケイ素(SiO_2)上の
酸化ハフニウム(HfO_2)

FIG. 6C

【図 6 D】



HF-last上の酸化ハフニウム(HfO_2)

FIG. 6D

【図 7】

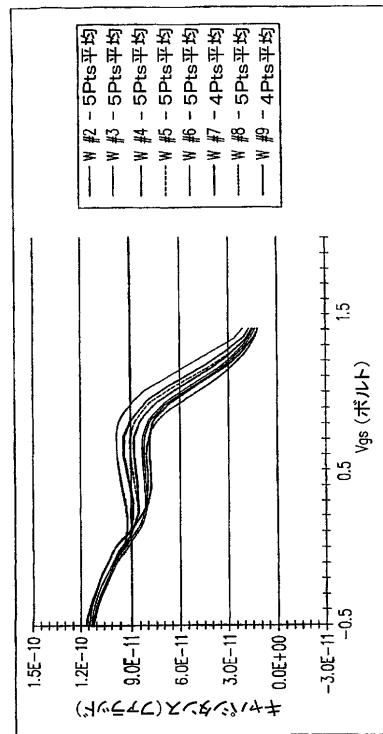


FIG. 7

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US04/32263
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(7) : H01L 21/31 US CL : 438/785, 790; 427/585 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 438/785, 790; 427/585		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 6,884,719A (CHANG et al) 26 April 2005 (26.04.2005), column 2, lines 20-65.	1-20
Y	US 6,664,186A (CALLEGARI et al) 16 December 2003 (16.12.2003), column 10, Example 3.	1-20
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "E" earlier application or patent published on or after the international filing date "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "&" document member of the same patent family "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 30 November 2005 (30.11.2005)		Date of mailing of the international search report 20 DEC 2005
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US Commissioner for Patents P.O. Box 1430 Alexandria, Virginia 22313-1430 Facsimile No. (571) 273-3201		Authorized officer <i>Lynne Sue Fox</i> Alexander G. Ghyka Telephone No. (703) 308-0956

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 千崎 佳秀

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 5 0 0 3 アプ투스 クラブハウス ドライヴ 4 0 0

(72)発明者 リー サン イン

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 5 0 1 4 クーパーティノ サン ジュアン ロード 2
2 6 0 8

(72)発明者 アル ラミ サッター

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 5 0 6 0 サンタ クルーズ ヴィア ハーモサ 1 0 9

F ターム(参考) 4K030 AA11 AA14 BA01 BA05 BA06 BA07 BA08 BA09 BA10 BA11

BA12 BA17 BA18 BA20 BA42 BA43 CA04 CA12 FA10 HA01

JA05 JA11 JA12 LA15

5F058 BC03 BF02 BF24 BF27 BF29 BF37