(12) **PATENTTIJULKAISU**
PATENTSKRIFT

FI000118804B

(10) **FI 118804 B**

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats **31.03.2008**

(51) Kv.lk. - Int.kl.

C23C 16/44 (2006.01)
H01L 21/316 (2006.01)

(21) Patenttihakemus - Patentansökning **19992616**

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag **03.12.1999**

(24) Alkupäivä - Löpdag **03.12.1999**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig **04.06.2001**

SUOMI – FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

(73) Haltija - Innehavare

1 •ASM International N.V., Jan van Eycklaan 10, 3723 BC Bilthoven, ALANKOMAAT, (NL)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 •Aro,Eeva, Metsätontunkuja 4 J 49, 02200 Espoo, SUOMI - FINLAND, (FI)
2 •Haukka,Suvi Päivikki, Kymintie 42 A, 00560 Helsinki, SUOMI - FINLAND, (FI)
3 •Tuominen,Marko, Alberganesplanadi 4 A 2, 02600 Espoo, SUOMI - FINLAND, (FI)

(74) Asiamies - Ombud: Seppo Laine Oy
Itämerenkatu 3 B, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä oksidikalvojen kasvattamiseksi
Förfarande för framställning av oxidfilmer

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

JP 60065712 A, JP 63248710 A

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Menetelmä piidioksidi-pitoisten ohutkalvojen valmistamiseksi kasvatusalustalle ALCVD-tekniikalla. Menetelmässä höyrystyvä piiyhdiste kiinnitetään kasvatusalustalle, ja kiinnitetty piiyhdiste muutetaan piidioksidiksi. Keksinnön mukaan käytetään piiyhdistettä, joka sisältää ainakin yhden orgaanisen ligandin ja kiinnitetty piiyhdiste muutetaan piidioksidiksi saattamalla se kosketuksiin höyrystetyn, reaktiivisen happilähteen, etenkin otsonin kanssa. Keksinnöllä saadaan aikaan menetelmä, jolla voidaan kontrolloidusti ja riittävän lyhyillä reaktioajoilla kasvattaa SiO_2-pitoisia ohutkalvoja.

Förfarande för framställning av kiseldioxidhaltiga tunnfilmer på ett substrat medelst ALCVD-teknik. Vid förfarandet fästs en förångande kiselförening på ett substrat, och den fästa kiselföreningen förändras till kiseldioxid. Enligt uppfinningen används en kiselförening som innehåller åtminstone en organisk ligand och den fästa kiselföreningen förändras till kiseldioxid genom att bringa den i kontakt med en förångad, reaktiv syrekälla, företrädesvis med ozon. Uppfinningen avser ett förfarande, varmed SiO_2-haltiga tunnfilmer kan odlas kontrollerat och med tillräckligt korta reaktionstider.

Menetelmä oksidikalvojen kasvattamiseksi

Esillä oleva keksintö koskee patenttivaatimuksen 1 johdannon mukaista menetelmää oksidikalvojen valmistamiseksi.

Tällaisen menetelmän mukaan piidioksidi-pitoinen ohutkalvo valmistetaan kasvatusalustalle ALD-tekniikalla kiinnittämällä höyrystyvä piiyhdiste kasvatusalustalle, ja muuttamalla kiinnitetty piiyhdiste piidioksidiksi.

Mikroelektroniikan komponenttien jatkuva pienentyminen on johtamassa tilanteeseen, jossa MOSFET:n (metal-oxide-semiconductor field-effect transistor) / metalli-oksidi-puolijohde kenttävaikutustransistorin (MOSFET) hilaeristeenä (gate oxide) ei voida enää käyttää SiO_2:a, koska vaadittavien kapasitanssien saavuttamiseksi SiO_2-kerros tulisi tehdä niin ohueksi, että tunnelointivirta kasvaa haittaavan suureksi komponentin toiminnan kannalta. Ongelman välttämiseksi SiO_2 on korvattava eristemateriaalilla, jolla on suurempi dielektrisyysvakio. Tällöin eristemateriaalia voi olla paksumpi kerros kuin SiO_2. Samoin DRAM (Dynamic Random Access Memory) –muistien kondensaattorien kapasitanssin tulee säilyä lähes vakiona samanaikaisesti kun niiden koko pienenee nopeasti, joten aiemmin käytetyt SiO_2 ja Si_3N_4 joudutaan korvaamaan materiaaleilla, joilla on niitä suuremmat dielektrisyysvakiot.

Materiaaleja, joilla on riittävän suuri dielektrisyysvakio, on runsaasti, mutta ongelmana on, että kyseisen eristeen tulee olla stabiili piin pinnalla, mieluiten amorfinen ja kestää lähes muuttumattomana korkeita jälkikäsittelylämpötiloja. Erityisesti hilaeristesovelluksessa piin ja korkean dielektrisyysvakion omaavan metallioksidin rajapinnalle pitää saada tilanne, jossa rajapinnalla olisi hyvin vähän sähköisesti aktiivisia virhetiloja. Muistisovelluksessa kondensaattorieristeen rakenteen pitää olla erittäin stabiili käytettyjen korkeiden aktivointilämpötilojen takia. Näiden edellä mainittujen tekijöiden vuoksi on edullista lisätä korkeamman dielektrisyysvakion omaavan metallioksidin joukkoon SiO_2:a.

Chemical Vapor Deposition (CVD) eri muodoissaan on eniten käytetty menetelmä piidioksidin valmistuksessa (ks. patenttijulkaisut JP 9306906, US 4.845.054, US 4. 981.724,

US 5.462.899, JP 2086848, JP 6158329, JP 8006181, US 4.872.947, JP 7026383, US 5.855.957 ja US 5.849.644). Patenttijulkaisuissa piilähtöaineina on käytetty pääasiallisesti tetraetoksisilaania (TEOS) ja happilähtöaineena happea, vettä, vetyperoksidia tai otsonia. Konventionaalisessa CVD:ssa happilähtöaine tuodaan kasvualustalle aina yhtäaikaa piilähtöaineen kanssa.

Perinteiseen CVD-tekniikkaan liittyy prosessin hallinnan vaikeus eikä CVD:llä aina saada riittävän hyvää peittoa ohuilla kerroksilla eikä myös hyvää konformaalisuutta.

Keksintö perustuu siihen ajatukseen, että piidioksidipitoisia ohutkalvoja valmistetaan Atomic Layer Chemical Vapor Deposition (ALCVD) menetelmällä, joka tunnetaan yleisesti myös nimellä Atomic Layer Epitaxy (ALE) tai Atomic Layer Deposition (ALD).

ALD on tunnettu menetelmä ohutkalvojen kasvattamiseksi (US-patenttijulkaisu 4.085.430). Menetelmässä ohutkalvo kasvatetaan saturoituvien hyvin toisistaan erotettujen pintareaktioiden avulla. Saturaatio aikaansaadaan kemisorption avulla. Toisin sanoen reaktiolämpötila valitaan siten, että kaasumainen lähtöaine on stabiili kasvatuslämpötilassa ja lisäksi se ei kondensoidu eikä hajoa pintaan, vaan pystyy reagoimaan selektiivisesti pinnan reaktiivisten kohtien esimerkiksi oksidipinnalla olevien OH-ryhmien tai happisiltojen (M-O-M) kanssa. OH-ryhmien toimiessa reaktiivisina kohtina tapahtuu ns. ligandinvaihtoreaktio, jossa muodostuu pinnan ja lähtöaineen välille kovalenttinen sidos (kemisorptio). Happisiltojen kysessä olessa tapahtuu dissosiatiivinen reaktio, jossa myös muodostuu kovalenttinen sidos (kemisorptio). Kemisorption kautta syntynyt sidos on erittäin voimakas ja pinnalle muodostuva pintarakenne stabiili, mikä mahdollistaa pinnan saturoitumisen yhdellä molekyylikerroksella. Ligandinvaihtoreaktiot toteutetaan johtamalla kaasumaiset tai höyrystetyt lähtöaineet reaktoriin vuorotellen ja huuhtelemalla reaktori inertillä kaasulla lähtöainepulssien välillä. (T. Suntola, Thin Solid Films 215 (1992) 84; Niinistö et al. Materials Science and Engineering B 41 (1996) 23). ALD:lla voidaan myös kasvattaa tasaisia ja yhtenäisiä kalvoja suurillekin pinta-aloille. Samoin voidaan kasvattaa sekä tasaiselle ja heterogeeniselle että uritetulle pinnalle. Kalvon paksuuden ja koostumuksen kontrollointi reaktiosyklien lukumäärän avulla on tarkkaa ja yksinkertaista.

ALD-prosessilla on myös kasvatettu piidioksidia. Lähtöaineina on käytetty yhdisteitä $Si(NCO)_4$ ja $N(C_2H_5)_3$ (K. Yamaguchi et al., Appl. Surf. Sci. (1998) 130-132). Kirjallisuu-

desta tunnetaan myös piidioksidin valmistus Molecular Layer ALE ja UHV-ALE – menetelmällä käyttämällä lähtöaineina $SiCl_4$ ja H_2O (Surface Review and Letters, Vol. 6, Nos 3&4 (1999) 435-448.

Näiden tunnettujen ratkaisujen epäkohtana ovat pitkät reaktioajat, joiden takia ehdotettuja prosesseja ei voida toteuttaa teollisessa mittakaavassa.

Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on poistaa tunnettuun tekniikkaan liittyvät epäkohdat ja saada aikaan uusi menetelmä, jolla voidaan kontrolloidusti ja riittävän lyhyillä reaktioajoilla kasvattaa SiO_2-pitoisia ohutkalvoja

Keksintö perustuu siihen havaintoon, että edellä mainitut tavoitteet voidaan saavuttaa käyttämällä orgaanisen ligandin sisältävää piiyhdistettä piin lähtöaineena sekä reaktiivista happilähdettä, kuten otsonia, happilähtöaineena. Esitetyllä ratkaisulla voidaan helposti valmistaa monikomponenttioksideja, joissa piidioksidin määrää voidaan kontrolloidusti vaihdella.

Keksinnön yhteydessä on edelleen yllättäen havaittu, että kasvatettaessa piidioksidipitoisia monikomponenttioksideja eli "tertiäärisia oksideja" ALD-tekniikalla vastaavista piin ja jonkin toisen puolimetallin tai metallin lähtöaineista sekä käyttämällä sopivia happilähteitä, monikomponenttioksidin kasvunopeus on suurempi kuin kummankaan yksittäisen oksidin. Keksinnön mukaan monikomponenttioksidit valmistetaan siksi kiinnittämällä kaasufaasista sopiva, höyrystetty piiyhdiste kasvatusalustalle, muuttamalla kiinnitetty piiyhdiste piidioksidiksi, kiinnittämällä kaasufaasista höyrystetty metalliyhdiste tai jonkin toisen puolimetallin höyrystetty yhdiste kasvatusalustalle, ja muuttamalla kiinnitetty metalliyhdiste tai toisen puolimetallin yhdiste vastaavaksi oksidiksi, jolloin piiyhdiste ja toisen puolimetallin ja/tai metallin yhdiste kiinnitetään kasvatusalustalle halutussa järjestyksessä.

Täsmällisemmin sanottuna keksinnön mukaiselle menetelmälle oksidikalvojen valmistamiseksi on tunnusomaista se, mikä on esitetty patenttivaatimuksen 1 tunnusmerkkiosassa.

Keksinnöllä saavutetaan huomattavia etuja. Niinpä ALD-menetelmä antaa mahdollisuuden kasvattaa porrasteinen sekä piidioksidia ja metallioksidia sisältävä välikerros ennen varsinaisen korkean dielektrisyyden omaavan metallioksidin kasvattamista. Kondensaattorieristeen stabiilisuutta voidaan lisätä sekoittamalla eristeen joukkoon amorfista piidioksidia. Monikomponenttioksidien valmistusta ja sen yhteydessä saavutettavia etuja kuvataan lähemmin alla.

Huomautettakoon, että keksinnöllä voidaan kuitenkin valmistaa myös puhtaita piidioksidikalvoja. Tällaista piidioksidimateriaalia voidaan käyttää edelleen ns. STI (shallow trench isolation) rakenteessa. STI:n tehtävä on transistorien eristäminen toisistaan sekä piiri- että muistirakenteissa. Nykyisin käytössä on lateraalisuunnassa leveä ns. LOCOS-eristys, joka tilaa vievänä ei sovellu tulevaisuuden piireihin. STI-tekniikassa piirien väliin etsataan horisontaalinen kapea syvä ura, joka täytetään eristeellä = piidioksidilla. Koska uran syvyys on suurempi kuin leveys vaatii STI menetelmän jolla on kyky konformaalisesti täyttää etsattu eristysura. Konventionaalisella CVD tekniikalla voidaan täyttää STI-uria, mutta usein uraa on suurennettava yläpäästä, jotta vältetään reiän (void) muodostuminen STI-eristyksen keskelle. Uran suurentaminen johtaa STI-alueen kasvattamiseen, eli eristysalueen pinta-ala kasvaa. ALCVD on erityisen sopiva menetelmä STI:n tekemiseen, koska ALD:lle on ominaista kyky kasvattaa piidioksidia tasalaatuisesti ja ilman reiän muodostusta epätasaisille kasvatusalustoille, erityisesti myös kapeisiin uriin. ALD:n käyttö mahdollistaa siis kapeamman eritysalueen piirien välillä, jolloin piirien pakkaustiheyttä voidaan nostaa.

Magneettisessa tallentamisessa tarvittavissa komponenteissa voidaan käyttää piidioksidia eristyskerroksena sekä kirjoitus-/lukupäässä että kirjoitus-/lukupään kapseloinnissa. Jotta magneettiset ominaisuudet jo rakennetuista kerroksista eivät tuhoutuisi on prosessilämpötilan kaikissa vaiheissa oltava alhainen. Yleisesti alalla käytetään fysikaalisia (sputterointi) menetelmiä, joiden ongelma on tuotetun kalvon epätasaisuus. ALD:lla on kyky tuottaa sekä fysikaalisesti että sähköisesti tasalaatuista ohutkalvoa. Erityisen suotuisaa on käyttää matalan lämpötilan ALD -piidioksidiprosessia, joka tuottaa tasaisesti peittävän ja sähköisesti tasalaatuisen SiO_2-ohut kalvon. Tällä tavoin voidaan lisätä tämän prosessivaiheen toistettavuutta ja luotettavuutta.

Kenttäemissionäytöissä (field emission display, FED) tarvitaan kalvonkasvatusmenetelmiä, jotka tuottavat tasaista ohutkalvoa laajalle pinnalle. Alhaisen kasvatuslämpötilan sekä tuotetun piidioksidikalvon tasaisuuden vuoksi ALD-piidioksidiprosessi soveltuu hyvin kenttäemissionäyttöjen eristekerroksen valmistamiseen.

Käyttämällä erityisen reaktiivisia happilähteitä, kuten otsonia, peroksidia ja happiradikaaleja, kiinnittyneen piiyhdisteen konvertoimiseen, voidaan piidioksidin muodostumislämpötilaa merkittävästi alentaa. Etenkin keksinnön mukaan voidaan toimia alle 450 °C:ssa, sopivimmin korkeintaan 400 °C:ssa. Tällöin koko kasvatussykli voidaan myös viedä läpi samassa lämpötilassa, millä on suuri merkitys teollisen prosessoinnin kannalta. Lisäksi näillä reaktiivisilla happilähteillä saadaan käyttöön erittäin laaja joukko orgaanisia piiyhdisteitä, joiden konvertointi esim. vedellä ei ole mahdollista.

Keksintöä ryhdytään seuraavassa lähemmin tarkastelemaan yksityiskohtaisen selityksen avulla.

Keksinnön mukaisessa ratkaisussa piidioksidiohutkalvoja ja piidioksidilla sekoitettuja kalvoja kasvatetaan ALD-reaktorissa, edullisesti 150-450 °C:n lämpötilassa. Substraattina voidaan käyttää tasaisia levymäisiä (kuten lasi tai piikiekko) tai uritettuja levymäisiä materiaaleja. Substraatin pinnalla voi olla myös ns. HSG (hemispherical grain) -rakenne, jonka päälle kalvo kasvatetaan. Lisäksi substraattina voi olla jauhemainen suuripinta-alainen materiaali. Termillä "kasvatusalusta" tarkoitetaan tässä keksinnössä sitä pintaa, jolle ohutkalvo kasvatetaan. Pinta voi koostua edellä mainitusta substraatista tai substraatin päälle kasvatetusta ohutkalvosta tai muusta rakenteesta.

ALD-menetelmän mukaisesti piilähtöaine höyrystetään ja johdetaan substraatille, jossa se reagoi ja muodostaa ligandinvaihtoreaktion tai dissosioitumisreaktion kautta yhden kemisorboituneen molekyylikerroksen pintaan. Reaktion jälkeen reaktiotila huuhdellaan huolellisesti inertillä kaasulla reagoimattoman lähtöaineen ja reaktiotuotteiden poistamiseksi reaktiotilasta. Tämän keksinnön yhteydessä piin lähtöaineena käytetään piin höyrystyviä yhdisteitä, jotka sisältävät ainakin yhden orgaanisen ligandin. "Orgaanisella ligandilla" tarkoitetaan vetykarbyyliryhmää, joka on johdettu orgaanisesta yhdisteestä. Tällaisessa on siksi itsessään C-C -sidos (esim. etyyliryhmä) tai se on sitoutunut hiilen kautta piiato-

miin tai siinä on C-H -sidos (-sidoksia). Edullisen sovellutusmuodon mukaan höyrystettävänä piiyhdisteenä käytetään silaania tai silatsaania. Nämä ovat kaupallisesti saatavilla olevia yhdisteitä.

Erityisen edullisesti valitaan piiyhdiste, jonka kiehumispiste 10 mbar:n paineessa on korkeintaan 400 °C. Tällöin ALD prosessi voidaan toteuttaa yllä mainitulla edullisella lämpötila-alueella 150 – 400 °C.

Esimerkkeinä edullisista silaani-, siloksaani- ja silatsaani-yhdisteistä voidaan mainita seuraavat:

Silaanit, joiden kaava on

$$Si_mL_{2m+2}, \qquad (I)$$

jossa kaavassa m on kokonaisluku 1 - 3,

siloksaanit, joiden kaava on

$$Si_yO_{y-1}L_{2y+2}, \qquad (II)$$

jossa kaavassa y on kokonaisluku 2 – 4, sekä

silatsaanit, joiden kaava on

$$Si_yNH_{y-1}L_{2y+2}, \qquad (III)$$

jossa kaavassa y on kokonaisluku 2 – 4,

Kaavoissa (I) – (III) kukin L voi itsenäisesti olla F, Cl, Br, I, alkyyli, aryyli, alkoksi, vinyyli (-CH=CH_2), syano (-CN), amino, silyyli (H_3Si-), alkyylisilyyli, alkoksisilyyli, silyleeni tai alkyylisiloksaani, jolloin alkyyli- ja alkoksiryhmät voivat olla lineaarisia tai haarautuneita ja sisältää ainakin yhden substituentin, sillä edellytyksellä, että jokin kaavojen ryhmistä sisältää aminoryhmän. Tyypillisesti alkyyli- ja alkoksiryhmät sisältävät 1 - 10 hiiliatomia, sopivimmin 1 - 6 hiiliatomia.

Esimerkkeinä erityisen sopivista piiyhdisteistä voidaan mainita amino-substituoidut silaanit ja silatsaanit, kuten 3-aminoalkyylitrialkoksisilaanit, esimerkiksi 3-

aminopropyylitrietoksisilaani NH_2-$CH_2CH_2CH_2$-Si(O-CH_2CH_3)$_3$ (AMTES) ja 3-aminopropyylitrimetoksisilaania (NH_2-$CH_2CH_2CH_2$-Si(O-CH_3)$_3$ (AMTMS) ja heksa-alkyylidisilatsaani $(CH_3)_3$Si-NH-Si$(CH_3)_3$ (HMDS).

Piiyhdiste voidaan myös muodostaa ALD-prosessin aikana kaasufaasireaktioiden yhteydessä siten, että piiyhdisteen kiinnittyessä muodostuu uusi kaasufaasissa oleva piiyhdiste, joka puolestaan kykenee kiinnittymään kasvatusalustan hydroksyyli- ja mahdollisesti oksidiryhmien kanssa.. Tätä ilmiötä kutsutaan tässä keksinnössä piiyhdisteen "in situ" –muodostamiseksi. Tällainen *in situ* –muodostettava piiyhdiste käsittää tyypillisesti silaaniyhdisteen, esim. silaaniyhdisteen, jonka kaava on $SiL_1L_2L_3L_4$, jolloin L_1 edustaa aminoryhmää ja $L_2 - L_4$ alkyyli- tai alkoksiryhmää. Tämä silaaniyhdiste muodostuu esim., kun kasvatusalusta kosketuksiin heksa-alkyylidisilatsaanin kanssa 350 – 450 °C:ssa 0.1 – 50 mbar:n paineessa.

Piiyhdisteen kiinnittämisen jälkeen reaktiotilaan johdetaan sopiva reaktiivinen happilähde, joka saa aikaan piiyhdisteen konvertoitumisen piidioksidiksi kasvatuspinnassa. Seuraavassa keksintöä kuvataan lähemmin käyttämällä otsonia esimerkkinä. Todettakoon kuitenkin, että otsonin tilalla voidaan monissa tapauksissa käyttää muitakin alla tarkemmin lueteltavia happilähtöaineita. Otsonilla on kuitenkin saavutettavissa lukuisia etuja mitä tulee käytettävien piiyhdisteiden kirjoon sekä prosessointilämpötilaan.

Reaktiotilaan johdettava otsoni reagoi kemisorboituneen piilähtöaineen ligandien kanssa muodostaen OH-ryhmiä sekä happisiltoja pintaan. Toisin sanoen otsoni polttaa orgaaniset ligandit ja palamisreaktiossa syntynyt vesi muodostaa edelleen OH-ryhmiä. Reaktion jälkeen reaktiotila huuhdellaan jälleen erittäin huolellisesti inertillä kaasulla reagoimattoman otsonin ja reaktiotuotteiden poistamiseksi. Nämä neljä vaihetta yhdessä muodostavat yhden kasvatussyklin. Kasvatussykli toistetaan, kunnes kalvo on halutun paksuinen.

Monikomponenttikalvo saadaan aikaan vaihtamalla lähtöainetta, eli kasvattamalla piidioksidin kasvatussyklien välissä jotain toista oksidia kasvatusalustalle. Keksinnön kannalta oksidiyhdisteiden kasvatusjärjestys voi olla valinnainen.

Monikomponenttioksidin tapauksessa piiyhdisteenä voidaan käyttää mitä tahansa yllä mainittua piilähtöainetta. Todettakoon kuitenkin, että piilähtöaineiksi soveltuvat kuitenkin myös piin halidiyhdisteet (piitetrakloridi, piitetrafluoridi, piitetrajodidi jne.) sekä yllä mainitut aminoyhdisteet. Happilähteenä voidaan käyttää mitä tahansa jäljempänä määriteltyä happilähdettä mieluiten kuitenkin vettä tai otsonia.

Monikomponenttioksidin (eli tertiäärisen oksidin) toisena kationina voi olla yksi tai useampi metalli tai puolimetalli. Metalleista voidaan erityisesti mainita alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ryhmiin IIIa, IVa ja Va kuuluvat metallit (siirtymämetallit) mukaanlukien harvinaiset maametallit, eli lantaani ja lantanoidit, sekä ryhmän IVb metallit ja puolimetallit.

Metallin tai puolimetallin (esim. germaniumin) lähtöaineena voidaan käyttää mitä tahansa stabiilia, höyrystyvää kyseisen metallin yhdistettä. Esimerkkitapauksessa (ks. esimerkki 2) käytettiin seuraavia metallilähtöaineita: alumiinilähtöaineena alumiinikloridia, titaanilähtöaineena titaanitetrakloridia ($TiCl_4$), tantaalilähtöaineena tantaalipentakloridia ($TaCl_5$), hafniumlähtöaineena hafniumtetrakloridia ($HfCl_4$), zirkoniumlähtöaineena zirkoniumtetrakloridia ($ZrCl_4$), yttriumlähtöaineena yttriumbetadiketonaattia ($Y(thd)_3$) ja lantaanilähtöaineena lantaanibetadiketonaattia ($La(thd)_3$). Esimerkkitapauksissa alumiini-, titaani-, zirkonium- ja hafnium- ja tantaalilähtöaineen kanssa happilähteenä käytettiin vesihöyryä (H_2O) ja lantaani- ja yttriumlähtöaineen kanssa otsonia (O_3).

Eri piidioksidipitoisuuden omaavia monikomponettikalvoja, esim. $SiAlO_x$, $SiTiO_x$, $SiTaO_x$, $SiHfO_x$, $SiZrO_x$, $SiYO_x$, $SiLaO_x$ voidaan keksinnön mukaisesti kasvattaa muuttamalla piilähtöaineen ja otsonin reaktiosyklien lukumäärää. Edellä mainituissa kaavoissa oksidin määrä voi vaihdella, eikä se aina ole täysin stökiömetrinen.

Metallioksidin ja piidioksidin syklimäärien suhdetta voidaan vaihdella. Metallioksidin syklimäärä voi vaihdella välillä 1-1000 ja piidioksidin välillä 1-1000. Edullisesti metallioksidin syklimäärä vaihtelee välillä 1 –50 ja piidioksidin välillä 1 – 50. Vaihtelemalla kyseistä metallioksidisykli/piidioksidisykli -suhdetta esim. välillä 10:1...1:10 sekaoksidin luon-

netta voidaan kontrolloidusti muuttaa täydellisestä sekaoksidista nanolaminaattirakenteeksi.

Monikomponenttioksidien kasvatuksessa on havaittu, että monikomponenttioksidin kasvunopeus on suurempi kuin kummankaan yksittäisen oksidin, joista monikomponenttioksidi muodostuu. Esimerkiksi La_2O_3:n kasvunopeus $La(thd)_3$:sta ja otsonista ja samoin Y_2O_3:n kasvunopeus $Y(thd)_3$:sta ja otsonista on 0.2 Å/sykli, joka on samalla sama kuin SiO_2:n kasvunopeus 3-aminopropyylimetoksisilaanista ja otsonista. Valmistamalla näiden edellä mainittujen metallioksidien sekaoksidi piidioksidin kanssa käyttämällä syklisuhdetta 1:1 saavutetaan yli kolmenkertainen kasvunopeus 0.7 Å/sykli.

Yllä esitetyissä piidioksidi- ja monikomponenttioksidi-prosessien happilähteenä voi olla mikä tahansa ALD-tekniikassa käytettäväksi soveltuva hapen yhdiste. Edullisia happilähtöaineita ovat esimerkiksi vesi, happi, ja vetyperoksidi ja vetyperoksidin vesiliuokset. Mieluummin käytetään happilähteitä, jotka orgaanisen ligandin sisältävän piiyhdisteen suhteen ovat reaktiivisempia kuin vesi. Kuten yllä todettiin, erityisen edullinen happilähtöaine on otsoni (O_3). Otsoni voidaan tuottaa otsonikehittimellä ja se johdetaan sopivimmin reaktiotilaan typpikaasussa (tai sentapaisessa inerttikaasussa), jolloin otsonin pitoisuus on noin 1 – 30 til.-%, edullisesti noin 2 – 25 til.-%.

Käyttämällä otsonia lähtöaineena saadaan orgaaniset piilähtöaineen ligandit, jotka muodostavat suoran Si-C –sidoksen, vaihdettua sellaisessa lämpötilassa, jossa piilähtöaineen muut mahdolliset ligandit esimerkiksi alkoksiligandit, jotka muodostavat Si-O-C –sidoksen eivät kontrolloimattomasti hajoa.

Happilähtöaineena voidaan myös käyttää yhtä tai useampaa seuraavista yhdisteistä:

- typen oksidit, kuten N_2O, NO, ja NO_2,
- halidihappiyhdisteet, joista esimerkkinä klooridioksidi (ClO_2) ja perkloorihappo ($HClO_4$),
- perhapot (-O-O-H), joista esimerkkinä perbentsoehappo (C_6H_5COOOH) ja peretikkahappo (CH_3COOOH),
- alkoholit, kuten metanoli (CH_3OH) ja etanoli (CH_3CH_2OH), ja

- erilaiset radikaalit, joista esimerkkinä happiradikaali ($O^{\cdot}$) tai hydroksyyliradikaali ($^{\cdot}OH$).

Seuraavat ei-rajoittavat esimerkit havainnollistavat keksintöä:

Esimerkki 1

SiO_2-kalvoja kasvatettiin virtaustyyppisessä F-120 ALD-reaktorissa (ASM Microchemistry Ltd.). Piilähtöaineena käytettiin 3-aminopropyylitrietoksisilaania NH_2-$CH_2CH_2CH_2$-Si(O-$CH_2CH_3)_3$ (AMTES), 3-aminopropyylitrimetoksisilaania (NH_2-$CH_2CH_2CH_2$-Si(O-$CH_3)_3$ (AMTMS) ja heksametyylidisilatsaania $(CH_3)_3$Si-NH-Si$(CH_3)_3$ (HMDS). Happilähtöaineena käytettiin otsonia (O_3). AMTES ja AMTMS sijaitsivat reaktorin sisällä. Otsoni ja HMDS johdettiin reaktoriin sen ulkopuolelta. AMTES:n reaktiolämpötila oli 200 tai 300 °C , AMTMS:n 300 °C ja HMDS:n 400 °C.

SiO_2:n kasvatus AMTES:sta toteutettiin vuorottaisten AMTES- ja otsonipulssien avulla, joiden välillä reaktiotila huuhdeltiin huolellisesti, jotta lähtöaineet eivät olisi samanaikaisesti läsnä reaktiotilassa. AMTES-pulssin pituus oli 1.0 ja huuhtelupulssin 2 s. Otsonipulssin pituus oli 4.0 s ja huuhtelupulssin pituus 4.0 s. SiO_2:n kasvunopeus oli 0.15 Å/reaktiosykli, kun reaktiolämpötila oli 300 °C ja 0.28 Å /sykli, kun reaktiolämpötila oli 200 °C. Taitekertoimeksi 300 °C:ssa kasvatetulle piidioksidille saatiin 1.4. Käytettäessä AMTMS:a lähtöaineena pulssiajat olivat vastaavasti 0.5 s , 0.5 s, 2.0 s ja 1.0 s ja kasvunopeus oli 0.16 Å/reaktiosykli.

SiO_2:n kasvatus HMDS:sta toteutettiin samoin kuin edellä. HMDS-pulssin pituus oli 0.5 s ja huuhtelupulssin 2 s. Otsonipulssin pituus oli 2.5 s ja huuhtelupulssin 1 s. Kasvunopeus oli 0.17 Å ja taitekertoimen arvo vaihteli välillä 1.48 – 1.57.

Tulosten perusteella otsonia voidaan käyttää höyrystyvän piilähtöaineen kanssa piidioksidin kasvatukseen ALD-menetelmällä. Piilähtöaineista AMTES:n ja AMTMS:n etuna on matala reaktiolämpötila käytettäessä otsonia happilähteenä. Tämä edelleen mahdollistaa monikomponenttioksidien valmistuksen, sillä muut kuin metallikloridit eivät kestä yli 350 °C :en reaktiolämpötilaa hajoamatta.

Esimerkki 2

Monikomponenttioksideja kasvatettiin edellä mainitussa reaktorissa käyttäen piilähtöaineena AMTMS:a. Kasvatuksissa AMTMS-pulssi oli 0.5 s, huuhtelupulssi 0.5, otsonipulssi 3.5 ja huutelupulssi 1 s. Metallilähtöaineen pulssi oli vastaavasti 0.5 s ja huuhtelupulssi 0.5 s. Jos vettä käytettiin happilähteenä, vesipulssin pituus oli 0.2 s ja huuhtelupulssin 0.5 s. Käytettäessä otsonia metallilähtöaineen kanssa otsonipulssin pituus oli 3.5 s ja huuhtelupulssin 0.5 s. Kasvunopeudet ja syklisuhteet on esitetty alla olevassa taulukossa.

Monikomponenttioksidi	**Metallilähtöaine**	**Syklien kokonaismäärä / Syklisuhde (M:S)**	**Kasvunopeus Å/sykli**
SiTiOx	$TiCl_4$	1800 / (1:1)	0.9
SiTaOx	$TaCl_5$	1800 / (1:1)	1.1
SiHfOx	$HfCl_4$	700 / (1:1)	1.23
SiZrOx	$ZrCl_4$	700 / (1:1)	1.1
SiZrOx (toisto)	$ZrCl_4$	700 / (1:1)	1.1
SiAlOx	$Al(CH)_3$	1900 / (1:1)	1.0
SiLaOx	$La(thd)_3$	1100 / (1:1)	0.75
SiYOx	$Y(thd)_3$	1100 / (1.1)	0.73
SiYOx	$Y(thd)_3$	2200 / (2:2)	0.74
SiYOx	$Y(thd)_3$	2200 / (5:5)	0.72
SiYOx	$Y(thd)_3$	2200 / (10:10)	0.70
SiYOx	$Y(thd)_3$	2200 / (20:20)	0.64
SiYOx	$Y(thd)_3$	2240 / (40:40)	0.20

M = metallilähtöaineen syklien lukumäärä, S = piilähtöaineen syklien lukumäärä

Monikomponenttinäytteet analysointiin ESCA:lla (electron spectroscopy for chemical analysis). Ohutkalvonäytteet analysointiin kolmesta eri kohtaa, mikä osoitti monikompo-

nenttioksidien olevan erittäin homogeenisia. Lisäksi monikomponenttioksidit olivat erittäin tasaisia, mikä on tyypillistä ALD-menetelmälle, kun kasvatuksen kemia on otollinen.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä piidioksidi-pitoisten ohutkalvojen valmistamiseksi kasvatusalustalle ALD-tekniikalla, jonka menetelmän mukaan

- höyrystettävä piiyhdiste kiinnitetään kasvatusalustalle, ja
- kiinnitetty piiyhdiste muutetaan piidioksidiksi,

t u n n e t t u siitä yhdistelmästä, että

- käytetään piiyhdistettä, joka sisältää ainakin yhden orgaanisen ligandin, jolloin piiyhdiste valitaan amino-substituoiduista silaaneista ja silatsaaneista ja
- kiinnitetty piiyhdiste muutetaan piidioksidiksi saattamalla se kosketuksiin höyrystetyn, reaktiivisen happilähteen kanssa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että höyrystettävän piiyhdisteen kiehumispiste 10 mbar:n paineessa on korkeintaan 400 °C.

3. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että piin lähtöaineena käytetyn yhdisteen kaava on

$$Si_mL_{2m+2}, \quad (I)$$

jossa kaavassa m on kokonaisluku 1 - 3, tai

$$Si_yO_{y-1}L_{2y+2}, \quad (II)$$

jossa kaavassa y on kokonaisluku 2 – 4, tai

$$Si_yNH_{y-1}L_{2y+2}, \quad (III)$$

jossa kaavassa y on kokonaisluku 2 – 4,

jolloin kaavoissa (I) – (III) kukin L voi itsenäisesti olla F, Cl, Br, I, alkyyli, aryyli, alkoksi, vinyyli (-CH=CH_2), syano (-CN), amino, silyyli (H_3Si-), alkyylisilyyli, alkoksisilyyli, silyleeni tai alkyylisiloksaani, jolloin alkyyli- ja alkoksiryhmät voivat olla lineaarisia tai haarautuneita ja sisältää ainakin yhden substituentin, sillä edellytyksellä että jokin kaavojen ryhmistä sisältää aminoryhmän.

4. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että piiyhdisteenä käytetään yhdistettä, joka sisältää sekä alkyyli- että alkoksiryhmän, joista ainakin toinen voi olla substituoitu.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että piiyhdisteenä käytetään 3-aminoalkyylitrialkoksisilaania tai heksaalkyylidisilatsaania, jolloin alkyyli- ja alkoksi-ryhmissä on 1 – 10 hiiliatomia.

6. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetään kasvatusalustaa, jonka pinnassa on hydroksyyli- ja mahdollisesti oksidiryhmiä, jolloin piiyhdisteen annetaan reagoida hydroksyyli- ja mahdollisesti oksidiryhmien kanssa.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hydroksyyli- ja mahdollisesti oksidiryhmien kanssa reagoiva, kaasufaasissa oleva piiyhdiste muodostetaan *in situ*.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että in situ – muodostettava piiyhdiste käsittää silaaniyhdisteen.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että silaaniyhdisteen kaava on $SiL_1L_2L_3L_4$, jolloin L_1 edustaa aminoryhmää ja $L_2 – L_4$ alkyyli- tai alkoksiryhmää.

10. Jonkin patenttivaatimuksen 7 – 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kaasufaasissa oleva piiyhdiste muodostetaan saattamalla kasvatusalusta kosketuksiin heksaalkyylidisilatsaanin kanssa 350 – 450 °C:ssa 0.1 – 50 mbar:n paineessa.

11. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktiivisenä happilähtöaineena käytetään vettä, happea, vetyperoksidia, vetyperoksidin vesiliuosta tai otsonia tai näiden seosta.

12. Jonkin patenttivaatimuksen 1 – 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktiivisena happilähteenä käytetään yhtä tai useampaa seuraavista yhdisteistä:

- typen oksidi, kuten N_2O, NO, ja NO_2,

- halidihappiyhdisteet, joista esimerkkinä klooridioksidi (ClO_2) ja perkloorihappo ($HClO_4$),
- perhapot (-O-O-H), joista esimerkkinä perbentsoehappo (C_6H_5COOOH) ja peretikkahappo (CH_3COOOH),
- alkoholit, kuten metanoli (CH_3OH) ja etanoli (CH_3CH_2OH), ja
- happiradikaali ($O^{\cdot}$) tai hydroksyyliradikaali ($^{\cdot}OH$).

13. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä yhdistelmästä, että käytetään piiyhdistettä, joka sisältää ainakin yhden orgaanisen ligandin ja kiinnitetty piiyhdiste muutetaan piidioksidiksi saattamalla se kosketuksiin otsoni-pitoisen kaasun kanssa, jossa otsonin pitoisuus on 1 – 30 til.-%.

14. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että piiyhdisteen kiinnittäminen kasvatusalustalle ja kiinnitetyn piiyhdisteen muuttaminen piidioksidiksi suoritetaan oleellisesti samassa lämpötilassa.

15. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kasvatusalustalle kasvatetaan piidioksidi-kalvo.

16. Jonkin patenttivaatimuksen 1 – 15 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kasvatusalustalle kasvatetaan piidioksidia sisältävä sekaoksidikalvo.

17. Patenttivaatimuksen 16 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kasvatetaan sekaoksidikalvo, joka sisältää zirkoniumin, titaanin, hafniumin, tantaalin, alumiinin, yttriumin ja/tai lantaanin oksidin.

18. Patenttivaatimuksen 17 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että zirkoniumin, titaanin, hafniumin ja tantaalin oksidin kasvatuksen lähtöaineena käytetään näiden alkuaineiden höyrystettäviä halidiyhdisteitä ja reaktiivisena happilähteenä käytetään vettä.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av kiseldioxidhaltiga tunnfilmer på ett substrat med ALD-teknik, enligt vilket förfarande

- en förångbar kiselförening fästs på ett substrat, och
- den fästa kiselföreningen förändras till kiseldioxid,

k ä n n e t e c k n a t av kombinationen där

- en sådan kiselförening används, som innehåller åtminstone en organisk ligand, varvid kiselföreningen väljs ur amino-substituerade silaner och silazaner och
- den fästa kiselföreningen förändras till kiseldioxid genom att bringa den i kontakt med en förångad, reaktiv syrekälla.

2. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t av att förångbara kiselföreningens kokpunkt i 10 mbar:s tryck är högst 400 °C.

3. Förfarande enligt något av patentkraven 1 – 2, k ä n n e t e c k n a t av att den som kiselutgångsämne använda föreningens formel är

$$Si_mL_{2m+2}, \quad (I)$$

i vilken formel m är ett heltal 1 - 3, eller

$$Si_yO_{y-1}L_{2y+2}, \quad (II)$$

i vilken formel y är ett heltal 2 – 4, eller

$$Si_yNH_{y-1}L_{2y+2}, \quad (III)$$

i vilken formel y är ett heltal 2 – 4,

varvid, i formlerna (I) – (III), vart och ett L kan självständigt vara F, Cl, Br, I, alkyl, aryl, alkoxi, vinyl (-CH=CH_2), cyano (-CN), amino, silyl (H_3Si-), alkylsilyl, alkoxisilyl, silylen eller alkylsiloxan, varvid alkyl- och alkoxigrupperna kan vara lineära eller förgrenade och innehålla åtminstone en substituent, med förutsättningen att någon av formlernas grupper innehåller en aminogrupp.

4. Förfarande enligt något föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a t av att en förening, som innehåller både en alkyl- och en alkoxigrupp, av vilka åtminstone den ena kan vara substituerad, används som kiselförening.

5. Förfarande enligt patentkrav 4, k ä n n e t e c k n a t av att 3-aminoalkyltrialkoxisilan eller hexaalkyldisilazan används som kiselförening, varvid alkyl- och alkoxigrupperna har endast 1 – 10 kolatomer.

6. Förfarande enligt något föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a t av att ett sådant substrat används, vars yta har hydroxyl- och eventuellt oxidgrupper, varvid kiselföreningen tillåts reagera med hydroxyl- och alternativt oxidgrupperna.

7. Förfarande enligt patentkrav 6, k ä n n e t e c k n a t av att kiselföreningen i gasfas, som reagerar med hydroxyl- och alternativt oxidgrupperna, bildas *in situ*.

8. Förfarande enligt patentkrav 7, k ä n n e t e c k n a t av att in situ –bildbara kiselföreningen omfattar en silanförening.

9. Förfarande enligt patentkrav 8, k ä n n e t e c k n a t av att silanföreningens formel är $SiL_1L_2L_3L_4$, varvid L_1 representerar en aminogrupp och $L_2 – L_4$ en alkyl- eller alkoxigrupp.

10. Förfarande enligt något av patentkraven 7 – 9, k ä n n e t e c k n a t av att kiselföreningen i gasfas bildas genom att bringa substratet i kontakt med hexa-alkyldisilazan i 350 – 450 °C i ett tryck på 0,1 – 50 mbar.

11. Förfarande enligt något föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a t av att vatten, syre, väteperoxid, en vattenlösning av väteperoxid eller ozon eller en blandning av dessa används som reaktivt syreutgångsämne.

12. Förfarande enligt något av patentkraven 1 – 10, k ä n n e t e c k n a t av att som reaktiv syrekälla används en eller flera av följande föreningar:

- en kväveoxid, som N_2O, NO, och NO_2,
- halidsyreföreningar, som exempel klordioxid (ClO_2) och perklorsyra ($HClO_4$),

- persyror (-O-O-H), som exempel perbenzoesyra (C_6H_5COOOH) och perättiksyra (CH_3COOOH),
- alkoholer, som metanol (CH_3OH) och etanol (CH_3CH_2OH), och
- en syreradikal ($O^{\cdot}$) eller en hydroksylradikal ($^{\cdot}OH$).

13. Förfarande enligt något föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a t av kombinationen, där en sådan kiselförening används, som innehåller åtminstone en organisk ligand, och
den fästa kiselföreningen förändras till kiseldioxid genom att bringa den i kontakt med en ozonhaltig gas, där ozonhalten är 1 – 30 vol.-%.

14. Förfarande enligt något föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a t av att fästandet av kiselföreningen på substratet och förändrandet av den fästa kiselföreningen till kiseldioxid utförs väsentligen vid samma temperatur.

15. Förfarande enligt något föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a t av att en kiseldioxidfilm odlas på substratet.

16. Förfarande enligt något av patentkraven 1 – 15, k ä n n e t e c k n a t av att en blandningsoxidfilm, som innehåller kiseldioxid, odlas på substratet.

17. Förfarande enligt patentkrav 16, k ä n n e t e c k n a t av att en sådan blandningsoxidfilm odlas, som innehåller en oxid av zirkonium, titan, hafnium, tantal, aluminium, yttrium och/eller lantan.

18. Förfarande enligt patentkrav 17, k ä n n e t e c k n a t av att utgångsämnet, som används vid odlingen av oxiden av zirkonium, titan, hafnium och tantal, är förångbara halidföreningar av deras grundämnen och den reaktiva syrekällan är vatten.