

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5231708号  
(P5231708)

(45) 発行日 平成25年7月10日 (2013. 7. 10)

(24) 登録日 平成25年3月29日 (2013. 3. 29)

|                                 |                       |
|---------------------------------|-----------------------|
| (51) Int. Cl.                   | F I                   |
| <b>H O 1 B 3/12 (2006.01)</b>   | H O 1 B 3/12 3 1 8 G  |
| <b>C 2 3 C 16/40 (2006.01)</b>  | H O 1 B 3/12 3 1 8 Z  |
| <b>C 2 3 C 16/455 (2006.01)</b> | C 2 3 C 16/40         |
| <b>H O 1 B 13/00 (2006.01)</b>  | C 2 3 C 16/455        |
| <b>H O 1 L 21/316 (2006.01)</b> | H O 1 B 13/00 5 6 5 D |
| 請求項の数 12 (全 11 頁) 最終頁に続く        |                       |

|              |                               |           |                         |
|--------------|-------------------------------|-----------|-------------------------|
| (21) 出願番号    | 特願2004-313474 (P2004-313474)  | (73) 特許権者 | 503443795               |
| (22) 出願日     | 平成16年10月28日 (2004. 10. 28)    |           | エイエスエム インターナショナル エヌ     |
| (65) 公開番号    | 特開2005-135914 (P2005-135914A) |           | . ヴェー.                  |
| (43) 公開日     | 平成17年5月26日 (2005. 5. 26)      |           | オランダ, 3 7 2 3 ベーサー ビルトー |
| 審査請求日        | 平成19年8月31日 (2007. 8. 31)      |           | ベン, ヤン ヴァン アイクラーン 1 0   |
| (31) 優先権主張番号 | 10/696591                     | (74) 代理人  | 100094112               |
| (32) 優先日     | 平成15年10月28日 (2003. 10. 28)    |           | 弁理士 岡部 譲                |
| (33) 優先権主張国  | 米国 (US)                       | (74) 代理人  | 100064447               |
|              |                               |           | 弁理士 岡部 正夫               |
|              |                               | (74) 代理人  | 100085176               |
|              |                               |           | 弁理士 加藤 伸晃               |
|              |                               | (74) 代理人  | 100106703               |
|              |                               |           | 弁理士 産形 和央               |
|              |                               | (74) 代理人  | 100096943               |
|              |                               |           | 弁理士 白井 伸一               |
|              |                               | 最終頁に続く    |                         |

(54) 【発明の名称】 酸化膜の作製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸化ビスマスの原料物質として、少なくとも1個のシリルアミド配位子を有する有機ビスマス化合物を使用することを含む、原子層堆積によるビスマス含有酸化物薄膜の作製方法であって、

原料物質として、少なくとも1個のビス（トリアルキルシリル）アミド配位子を有する有機ビスマス化合物および該原料物質と酸化物を形成することができる少なくとも1種類の酸素原料物質の気相パルス反応空間内に交互に供給する工程を含み、

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  を含む三元系酸化物薄膜が形成され、または、 $(\text{Bi}, \text{La})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  または  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  を含む多成分酸化物薄膜が形成される

作成方法。

【請求項 2】

酸化ビスマスの原料物質が、トリス（ビス（トリアルキルシリル）アミド）ビスマス（III）化合物（ここで、各アルキルが、同じまたは異なっており、炭素数1～4の低級アルキル基を表す）を含む、請求項1記載の方法。

【請求項 3】

前記トリス（ビス（トリアルキルシリル）アミド）ビスマス（III）化合物が、トリス（ビス（トリメチルシリル）アミド）ビスマス（III）、トリス（ビス（エチルジメチルシリル）アミド）ビスマス（III）、トリス（ビス（*n*-ブチルジメチルシリル）

10

20

アミド) ビスマス (I I I)、トリス (ビス (トリエチルシリル) アミド) ビスマス (I I I) およびトリス (ビス (トリ-*n*-プロピルシリル) アミド) ビスマス (I I I) ならびにこれらの混合物の群より選択される、請求項 2 記載の方法。

【請求項 4】

堆積温度が 250℃未満である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】

堆積温度が 150～220℃の範囲である、請求項 4 記載の方法。

【請求項 6】

前記酸素原料物質が、水、酸素、過酸化水素、過酸化水素水、オゾン、窒素酸化物、ハロゲン化物／酸素化合物、過酸 (—O—O—H)、アルコール、アルコキシド、含酸素ラジカルおよびこれらの混合物の群より選択される、請求項 1 記載の方法。

10

【請求項 7】

第 1 の金属原料物質の気相パルス、第 2 の金属原料物質の気相パルス、ならびに該第 1 の金属原料物質および第 2 の金属原料物質と酸化物を形成することができる少なくとも 1 種類の酸素原料物質の気相パルスを反応空間内に交互に供給することを含み、

前記第 1 の金属原料物質が、少なくとも 1 個のビス (トリアルキルシリル) アミド配位子を有する有機ビスマス化合物であり、

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 、 $(\text{Bi}, \text{La})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  および  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  の群より選択される膜を作製する、

原子層堆積によりビスマス含有多成分酸化物薄膜を反応空間内の基板上に形成する方法

20

【請求項 8】

種々の金属原料物質の気相パルスの後、酸素原料物質の気相パルスを交互に反応空間に供給することにより、多成分膜を作製することを含む、請求項 7 記載の方法。

【請求項 9】

ビスマス含有原料物質の気相パルスの後の酸素原料物質の気相パルスで構成されるサイクルと、第 2 の金属原料物質の気相パルスの後の対応する酸素原料物質の気相パルスで構成されるサイクルの比が 10 : 1～1 : 10 である、請求項 8 記載の方法。

【請求項 10】

前記比が 6 : 1～1.5 : 1 であり、1～20 原子(at-%)化学量論的余剰のビスマスを含有する多成分膜がもたらされる、請求項 9 記載の方法。

30

【請求項 11】

各金属酸化物の薄層を堆積し、該薄層を一緒に高温でアニールして強誘電体相をもたらしことにより、多成分膜を作製することを含む、請求項 7 記載の方法。

【請求項 12】

ビスマス含有前駆物質の気相パルスおよび第 2 の金属原料物質の気相パルスの後、酸素原料物質の気相パルスを交互に反応空間内に供給し、得られた非晶質膜を酸素含有ガスの存在下でアニールに供することにより、三元系酸化物膜を作製することを含む、請求項 7 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明は、ビスマス含有酸化膜に関する。特に、本発明は、原子層堆積によりビスマス含有酸化物薄膜を製造するための新規な方法に関する。

【0002】

[関連技術の記載]

ビスマスは、技術的に重要ないくつかの二元系酸化物薄膜材料および多成分酸化物薄膜材料、特に、強誘電体酸化物  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 、 $(\text{Bi}, \text{La})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  および  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  ならびに超伝導体酸化物  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  の一成分である。強誘電体ビスマス酸化膜は、強誘電体メモリにおける使用に大きな潜在性を有す

50

る。これには、3次元構造の形態のキャパシタが設けられる場合が多く、これは、メモリの適正な機能を確保するために、強誘電体膜の良好なコンフォーマリティ(conformality)が要求されることを意味する。

#### 【0003】

原子層堆積(以下、「ALD」とも略記される)は、化学蒸着型の方法の1つであり、この方法では、薄膜などの生成物が気相から基板上に堆積する。これは、逐次自己飽和表面反応に基づくものである。この方法は、米国特許第4,058,430号および同第5,711,811号に詳細に記載されている。反応器の構造は、不活性キャリアガスおよびパージガスの使用の利益を受け、これによりシステムが高速になる。

#### 【0004】

ALDの原理によれば、原料化学物質(または「前駆物質」)は、不活性ガスにより互いに分離され、ガス状反応体間の気相反応が抑制されるとともに、膜成長をもたらす上記の自己飽和表面反応を可能にし、これは、基板の厳密な温度制御も原料化学物質の正確な使用量制御も必要としない。余剰化学物質および反応副生成物は、常に、次の反応性化学物質のパルスが反応チャンバ内に導入される前に反応チャンバから除去される。所望されない気体分子は、不活性パージガスの補助によりガス流を高速に維持することで反応チャンバから効果的に排出される。パージガスは、余分な分子を、反応チャンバ内で適当な圧力を維持するために使用される真空ポンプの方に押し進める。ALDは、膜成長のための優れた自動自己制御および顕著なコンフォーマリティを提供する。

#### 【0005】

ALDは、その一般的な性質に基づく、ビスマス含有酸化物薄膜の堆積のための潜在的に魅力的な代替法である。しかしながら、ビスマス含有酸化物のALDにおける従来技術は控えめである。主な問題点は、酸化ビスマスを堆積させるための適切なビスマス/酸素原料の組み合わせを見出すことであった。先の文献[M. Schuiskyら, Chem. Vap. Deposition 6 (2000) 139]では、かなり一般的に使用されているCVD前駆物質の1つであるトリフェニルビスマスが、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の堆積について検討された。二元系 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ は堆積され得なかったが、ビスマスは $\text{Bi}-\text{Ti}-\text{O}$ 混合物膜内に取り込まれ得た。レベルは、所望の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 相を形成するには低すぎた。 $\text{BiCl}_3$ および水を適用すると、今度は $\text{BiOCl}$ 相がもたらされた(M. Schuiskyら)。トリメチルビスマスは、別の一般的な $\text{Bi}$ -CVD前駆物質であるが、爆発を起こしやすいことが報告されている。ごく最近、 $\text{Bi}(\text{OCMe}_2\text{CH}_2\text{OMe})_3$ が新しい $\text{Bi}$ -CVD前駆物質として紹介された[P. A. Williams, Chem. Vap. Deposition 7 (2001) 205]。本発明者らは、この化合物をALDにおいて試験し、反応器内で加熱するとあまりにもたやすく分解することを見出した。試験した他の化合物としては、 $\text{Bi}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3$ (この場合、膜成長は観察されず、酸素原料として水を使用した)および $\text{Bi}(\text{thd})_3$ (これは、TG測定に基づく、非常に不安定なようである)が挙げられる。

#### 【0006】

Roy Gordonらは、自身の論文において(Chem. Mater. 13 (2001) 2463)、Laシリラミドを、対応酸化物およびこの化合物とシリコン酸化物との混合物の堆積に使用することを報告した。この論文には、さらに、揮発性シリラミドを形成する元素の完全(と思われる)表が記載されている。しかしながら、この論文は、ビスマス含有シリラミドの使用については触れていない。

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0007】

上記の調査に示されるように、原子層堆積技術によりビスマス含有強誘電体膜を作製するための満足のいく既知の方法はない。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0008】

本発明の目的は、従来技術の問題点を解決すること、およびビスマス含有酸化物薄膜を

10

20

30

40

50

作製するための新規なA L D法を提供することである。

【0009】

本発明の別の目的は、強誘電体材料および誘電材料としての使用、ならびに超伝導体用途における使用のための、ビスマスおよび他の金属を含有する二元系酸化物薄膜および多成分酸化物薄膜を提供することである。

【0010】

これらおよび他の目的は、既知の方法および製品にまさる利点を伴って、以下に記載し、請求する本発明により達成される。

【0011】

本発明によれば、特定の一群の有機ビスマス化合物を、ビスマス含有酸化物薄膜（ビスマスの二元系酸化物および多成分酸化物）を作製するための前駆物質として使用できることがわかった。これらの有機ビスマス化合物はすべて、置換基を有するシリルアミド配位子を有するという共通点をもつ。この知見は驚くべきことである、すなわち、シリルアミドが特に安定な化合物であるということは知られておらず、Roy Gordonらによる論文と関連させて上記したように、当該技術分野において、これらの化合物のA L Dへの適用可能性についての示唆はないからである。

【0012】

したがって、具体的には、本発明は、少なくとも1個のビス（トリアルキルシリル）アミド配位子を有する有機ビスマス化合物を、原子層堆積により膜を堆積させるための前駆物質として使用する、ビスマス含有酸化物薄膜を作製するための新規な方法を含む。かかる方法では、ビスマス含有酸化物薄膜を堆積させるために、一酸化ビスマスの原料物質として、少なくとも1個のビス（トリアルキルシリル）アミド配位子を有する有機ビスマス化合物および一該原料物質と酸化物を形成することができる少なくとも1種類の酸素原料物質の気相パルスと、適当な基板が収容された反応空間内に交互に供給する。

【0013】

この方法において、少なくとも1種類の遷移金属または主族金属を含有する第2の原料物質の気相パルスの後、酸素原料物質の適当なパルスを導入することにより、三元系ビスマス酸化膜および他の多成分ビスマス酸化膜を作製することが可能である。

【0014】

より具体的には、ビスマス含有酸化物薄膜を作製するための本発明の方法は、請求項1の特徴部分に示したことを特徴とする。

【0015】

三元系膜および他の多成分膜を作製するための本発明の方法は、請求項17の特徴部分に示したことを特徴とする。

【0016】

多くの利点の本発明により得られる。したがって、トリス（ビス（トリアルキルシリル）アミド）ビスマス（I I I）に例示される新規なA L D原料物質を試験し、ビスマスの二元系酸化物および多成分酸化物の両方の前駆物質として充分有用であることを見出した。この新規前駆物質群の性質を、トリス（ビス（トリメチルシリル）一アミド）ビスマス（I I I）〔以下、B i（b t s a）<sub>3</sub>と略記する〕により以下に説明する。B i（b t s a）<sub>3</sub>は、揮発性化合物であるが、ビスマス含有膜の多成分酸化物材料中の多くの他の金属成分の前駆物質のA L D堆積に使用される温度範囲と一致する温度範囲では安定である。したがって、本発明は、この方法を安定な条件で実施しながらA L Dによって薄膜を堆積させることを可能にする。

【0017】

本発明の方法により堆積する膜は、良好な薄膜性状を示す。これらは、平坦でない表面上でも優れたコンフォーマリティを有する。その結果、この新規な膜は、3 D型キャパシタにおいて使用することができる。本発明はまた、膜成長の優れた自動自己制御をもたらす。

10

20

30

40

50

## 【0018】

本発明の方法により作製されるビスマス含有酸化物薄膜は、例えば、集積回路における強誘電体材料または誘電材料として、および超伝導体材料として使用することができる。

## 【0019】

次に、以下の詳細な説明の補助により、および添付の図面を参照することにより、本発明を詳細に説明する。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0020】

本発明の文脈において、「ALD型法」は、一般に、加熱された表面上に自己飽和化学反応によって一分子層ごとに固体薄膜が形成される、基板上への薄膜の作製方法をいう。この方法では、ガス状反応体、すなわち、前駆物質がALD型反応器の反応チャンバ内に供給され、チャンバ内に配置された基板と接触して表面反応をもたらす。反応チャンバの圧力および温度は、前駆物質の物理吸着（すなわち、気体の凝縮）および熱分解が回避される範囲に調整される。結果として、各パルス供給サイクル中の時間では、1層まで（すなわち、一原子層または一分子層）の物質のみが堆積する。典型的にはÅ／パルス供給サイクルで示される薄膜の実際の成長速度は、例えば、表面上の利用可能な反応性表面部位の数および化学吸着性分子の嵩高さに依存する。前駆物質間の気相反応および副生成物の所望されないいかなる反応も抑制されるが、これは、物質パルスが時間差で互いに分離され、物質パルス間に反応チャンバを不活性ガス（例えば、窒素またはアルゴン）でパージして余剰ガス状反応体および反応副生成物をチャンバから除去するためである。ALD型法の原理は、ALD技術の発明者であるT. Suntola博士の、例えば、Handbook of Crystal Growth 3, Thin Films and Epitaxy, Part B: Growth Mechanisms and Dynamics, 第14章, Atomic Layer Epitaxy, 第601～663頁, Elsevier Science B. V. 1994（その開示を文献明示により本明細書の一部とみなす）に示されている。ALD前駆物質およびALDで成長する物質の包括的選択が、M. Ritala教授およびM. Leskela教授により、最近の概説論文Handbook of Thin Film Materials, 第1巻: Deposition and Processing of Thin Films, 第2章 “Atomic Layer Deposition”, 第103～159頁, Academic Press 2002に示された。

本出願の文脈において、「反応空間」は、一般に、薄膜の堆積が可能なように条件を調整できる反応器または反応チャンバを示す。

## 【0021】

本発明の文脈において、「ALD型反応器」は、反応空間が、パルス供給され得る不活性ガス原料および少なくとも1種類、好ましくは少なくとも2種類の前駆物質原料を流動的に伝達し、反応空間が真空発生装置（例えば、真空ポンプ）と液体により連通し、反応空間の温度および圧力ならびにガスの流速がALD型法による薄膜の成長を可能にする範囲に調整できる反応器を意味する。

## 【0022】

当該技術分野で既知のように、反応体の活性化にプラズマを使用するPEALD（プラズマ増速ALD）などの、基本的なALD型法の種々の変形法がある。従来のALDまたは熱ALDは、プラズマは使用しないが、基板温度が、表面上に化学吸着された種と気相中の反応体分子との衝突の際のエネルギー障壁を超えるの（活性化エネルギー）に充分高いために各ALDパルス供給シーケンスの際に一分子層までの薄膜が基板表面上で成長するALD法をいう。本発明の目的では、ALDは、PEALDおよび熱ALDの両方を包含する。

## 【0023】

「原料物質」および「前駆物質」は、対応する金属酸化物の薄膜の出発化合物として使用できる揮発性またはガス状金属化合物を示すために互換可能に使用される。

## 【0024】

用語「多成分酸化物」は、少なくとも2種類の異なる金属カチオンにより形成された酸化物材料を包含する。

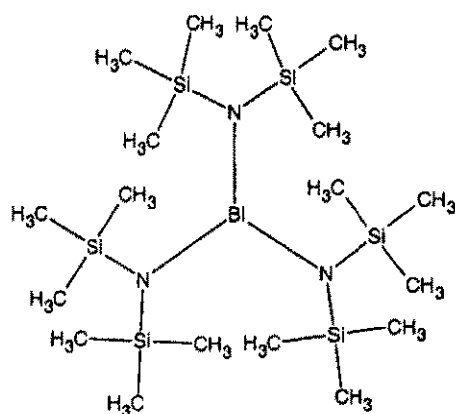
## 【0025】

本発明では、少なくとも1個、好ましくは1～3個のシリルアミド配位子（単数または複数）を含有するビスマス前駆物質を、ALD反応器での薄膜の作製における原料物質として使用する。該前駆物質は、好ましくは、3個のシリルアミド配位子を有する。かかる化合物は、トリス（ビス（トリアルキルシリル）アミド）ビスマス（III）により例示され、ここで、「アルキル」は、メチル、エチル、*n*-および*i*-プロピル、*n*-、*sec*-および*tert*-ブチルから選択される低級アルキル基を表す。各配位子において、および異なる配位子において、アルキル基は同じであっても異なってもよい。

## 【0026】

本発明の新規な前駆物質の具体例は、以下の式：

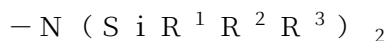
## 【化1】



を有するトリス（ビス（トリメチルシリル）アミド）ビスマス（III）（ $\text{Bi}(\text{btsa})_3$ ）である。

## 【0027】

他の好適な化合物は、例えば、トリス（ビス（エチルジメチルシリル）アミド）ビスマス（III）、トリス（ビス（*n*-ブチルジメチルシリル）アミド）ビスマス（III）、トリス（ビス（トリエチルシリル）アミド）ビスマス（III）およびトリス（ビス（トリ-*n*-プロピルシリル）アミド）ビスマス（III）である。ビスマスのトリアルキルシリルアミド化合物がALD反応体として好ましいが、シリルアミド分子に関連する多目的な化学的性質により、トリアルキルシリルアミド分子内の1つ以上のアルキル基を他の置換基で置換することが可能である。したがって、一般的に、配位子は、式



（式中、各 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ が、独立して

一直鎖または分枝鎖の $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ アルキルまたはアルケニル基、好ましくは、メチル、エチル、*n*-および*i*-プロピル、*n*-、*sec*-および*tert*-ブチル、  
 -ハロゲン化アルキルまたはアルケニル基、ここで、少なくとも1個の水素原子がフッ素、塩素、臭素またはヨウ素原子で置換されている、  
 -アリール、好ましくはフェニル、アルキルアリール、ハロゲン化炭素環式基などの炭素環式基、ならびに  
 -複素環式基  
 から選択される）  
 を有する。

## 【0028】

アルキル以外では、配位子はアリールなどの炭素環式構造を含み、例えばフェニル基（ $\text{C}_6\text{H}_5-$ ）がALDにおけるシリルアミド化合物としての使用に好ましい。また、フッ化トリアルキルシリルアミド化合物などのハロゲン化シリルアミド化合物も、有利なALD反応体と考えられる。かかるフッ素化合物では、少なくとも1個の水素原子がフッ素

10

20

30

40

50

原子と置換されている。

#### 【0029】

上記前駆物質のうち、特に好ましいもの、すなわちトリス（ビス（トリアルキルシリル）アミド）ビスマス（I I I）化合物は、少なくとも約220℃まで安定であり、通常、約250℃未満、典型的には225℃未満、好適には約100～220℃、好ましくは約150～200℃の温度でのALD処理において使用可能である。本発明によれば、蒸気のシリルアミドビスマス化合物の気相パルスを実験装置内に導入し、ここで、気相パルスは適当な基板と接触する。常圧で堆積させることができるが、減圧でこの方法を行なうことが好ましい。反応器内の圧力は、典型的には0.01～20ミリバール、好ましくは0.1～5ミリバールである。基板の温度は、薄膜の原子間結合を損わないで維持し、ガス状反応体の熱分解を抑制するのに充分低くなければならない。他方において、基板温度は、原料物質を気相状態に維持するのに充分高くなければならない、すなわち、ガス状反応体の凝縮は回避されなければならない。さらに、この温度は、表面反応の活性化エネルギーを供給するのに充分高くなければならない。任意選択で、堆積の際に不活性ガスをキャリアガスとして使用する。

10

#### 【0030】

このような条件では、表面に結合する反応体の量は、その表面により決定される。この現象は「自己飽和」と呼ばれる。

#### 【0031】

典型的なALD型法の実施に関するさらなる詳細については、上記に引用した文献に言及されている。

20

#### 【0032】

基板は種々のタイプであり得る。例としては、シリコン、シリカ、被覆シリコン、ゲルマニウム、シリコン／ゲルマニウム合金、金属銅、銀、金、白金、パラジウム、ロジウム、イリジウムおよびルテニウムなどの貴金属および白金族、遷移金属窒化物、例えば窒化タンタルTa<sub>2</sub>Nなどの種々の窒化物、遷移金属炭化物、例えば炭化タングステンWCなどの種々の炭化物、ならびに炭化窒化物、例えば炭化窒化タングステンW<sub>x</sub>N<sub>y</sub>C<sub>z</sub>が挙げられる。従来、先に堆積した薄膜は、次の薄膜のための基板表面を構成する。強誘電体キャパシタ構造および超伝導体用途の両方のためには、ビスマス含有膜は、通常、適正なパターンの金属表面（電極）上に堆積させる。

30

#### 【0033】

吸着されたビスマス前駆物質を酸化ビスマスに変換するため、不活性ガスで構成されるパージガスで反応器をパージし、次いで、次の酸素原料物質の気相パルスを反応内に導入する。酸素原料物質は、好ましくは、水、酸素、過酸化水素、過酸化水素水、オゾン、窒素酸化物、ハロゲン化合物／酸素化合物、過酸（-O-O-H）、アルコール、アルコキシド、含酸素ラジカルおよびこれらの混合物の群より選択される。

#### 【0034】

ビスマス前駆物質の反応と酸素原料物質の反応を交互に行なうことにより、ビスマス含有酸化物薄膜を堆積させることができる。典型的には、約0.20～0.30 Å／サイクルの成長速度が達成される。

40

#### 【0035】

多成分酸化膜を作製するため、第2の金属原料物質を実験装置内に導入することができる。かかる前駆物質は、金属化合物または2種類もしくは数種類の金属を含有する錯体金属化合物であり得る。金属は、典型的には、遷移金属および主族金属、すなわち元素の周期表中の第1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13および／または14族（IUPACにより推奨された規則に従う）の揮発性化合物またはガス状化合物の群より選択される。

#### 【0036】

各金属化合物の性質は様々であるため、各金属化合物の本発明の方法における使用に対する適性が考慮されなければならない。化合物の性質は、例えば、N. N. Greenwoodおよ

50

びA. Earnshaw Chemistry of the Elements, 第1版, Pergamon Press, 1986で確認されたい。

#### 【0037】

典型的には、好適な金属原料物質は、所望の金属（単数または複数）のハロゲン化物の中から、好ましくは、フッ化物、塩化物、臭化物もしくはヨウ化物、または有機金属化合物、好ましくはアルコキシ（実施例4のチタンアルコキシドを参照）、アルキルアミノ化合物、シクロペンタジエニル化合物、ジチオカルバメート化合物またはβジケトネート化合物の中から見出され得る。また、複金属前駆物質、すなわち2種類の金属を異なる比率で含有する分子も使用し得る（以下の実施例2参照）。

#### 【0038】

特に、多成分酸化膜は、Bi、Ca、Sr、Cu、Ti、Ta、Zr、Hf、V、Nb、Cr、W、Mo、Al、Siおよび／またはPbの酸化物（単数または複数）から本質的になるものであり、したがって、対応のガス状化合物または揮発性化合物が、本発明の方法において好ましく使用される。第2の金属原料物質は、ビスマス前駆物質の場合と同じか、または別の酸素原料物質を用いて酸化することができる。

#### 【0039】

アルミニウムおよびシリコンは、三元系ビスマス含有酸化物および他の多成分ビスマス含有酸化物の第2および／または第3の金属原料として特に興味深い。多成分Bi／Alおよび／またはSi酸化物は、高静電容量（k）誘電物質として潜在的に価値がある。

#### 【0040】

好ましい一態様によれば、多成分膜は、種々の金属前駆物質のパルス（その後、上記の酸素原料物質）のパルスを交互にALD反応器内に供給することにより作製される。この「混合サイクル」に基づく態様では、堆積後に強誘電体相が生じる。典型的には、ビスマス含有前駆物質のパルスの後、酸素原料のパルスで構成されるサイクルの、第2の金属原料のパルスの後、対応する酸素原料のパルスで構成されるサイクルに対する比は、約20：1～1：20であり、好ましくは約10：1～1：10であり、特に約6：1～1：3である。膜中における1～20原子％程度の化学量論的余剰のビスマスは、特にSrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>などのいくつかの用途において有利である。この態様の一例を、以下の実施例2に示す。

#### 【0041】

別の好ましい態様は、各金属酸化物の薄層を堆積し、該薄層を一緒に高温でアニールして強誘電体相をもたらすことによる多成分膜の作製を構成する。このようにして、まず非晶質構造をもたらし、酸素の存在下（空気の存在下など）で、500℃を上回る、特に700℃を上回る温度でアニールすることにより、強誘電体相を得ることができる。この態様の利点は、薄層の厚みを調整することにより、膜の組成を制御できることである。この態様を、以下の実施例3に説明する。

#### 【0042】

二元系膜を作製するための第3の態様は、上記態様の組み合わせで構成される。したがって、ビスマス-チタン、ビスマス-タンタルまたはビスマス-ハフニウム混合酸化膜を作製するために、サイクル混合アプローチを使用することができる。膜が非晶質である場合は、これを上記温度にて空気または別の酸素含有ガスの存在下でアニールするのがよい。

#### 【0043】

上記の態様において、第2およびそれ以上の金属前駆物質をALD反応器内に供給する場合、酸素原料物質の気相パルスは、好ましくは、各金属前駆物質パルスの後に、任意選択で金属前駆物質パルス後のパージガスパルスの後に、ALD反応器内に供給されるが、必ずしもそうでなくてよい。

#### 【0044】

本発明の新規な薄膜酸化物材料は、不揮発性メモリ用強誘電体材料が必要とされている半導体産業において広範囲の用途が見出されよう。Bi含有超伝導体膜の作製もまた、半

10

20

30

40

50



導体素子産業において重要である。

【0045】

以下の限定しない実施例により本発明を説明する。実施例は、ASM Microchemistry Oy, Espooにより供給されるF120 ALD反応器において行なった。

【0046】

トリス（ビス（トリメチルシリル）アミド）ビスマス（III）は、基本的に、Carmaltら[C. J. Carmalt, N. A. Compton, R. J. Errington, G. A. Fisher, I. Moenandar, N. C. Norman, Inorganic Synthesis, 1997, 31, 98-101]に記載されたとおりにして合成した。したがって、 $\text{BiCl}_3$ を、 $\text{Li}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$ と反応させ、所望の化合物を得た。しかしながら、合成工程での溶媒として、該論文中で提案されている溶媒 $\text{Et}_2\text{O}$ および $\text{Et}_2\text{O}$ とTHFとの混合物の代わりに純粋THFを使用することにより、Carmaltらの方法を変形した。さらにまた、反応を低温（ $0^\circ\text{C}$ に対して $-12^\circ\text{C}$ ）で行い、ペンタンの代わりにヘキサンを用いて濾過前に粗生成物を溶解した。最終生成物は論文に記載のとおりのものであったが、収率は、いくぶん高かった。

10

【0047】

他の試薬は市販のものである。

【実施例1】

【0048】

$\text{Bi}(\text{btsa})_3$ および $\text{H}_2\text{O}$ からの $\text{Bi}_2\text{O}_3$ のALD成長を $150\sim 200^\circ\text{C}$ の範囲の温度で行なった。 $225^\circ\text{C}$ およびそれより高い堆積温度では、おそらく前駆物質の分解のため、目立った成長は観察されなかった。 $200^\circ\text{C}$ において、 $\text{Bi}-\text{O}$ 成長速度は $0.23\text{ \AA}/\text{サイクル}$ で飽和する（図1）。

20

【実施例2】

【0049】

$\text{Bi}(\text{btsa})_3-\text{H}_2\text{O}$ サイクルおよび $\text{SrTa}_2(\text{OEt})_{10}(\text{dmae})_2-\text{H}_2\text{O}$ サイクルを混合することにより、 $200^\circ\text{C}$ で $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 膜を堆積させた。平均成長速度は、およそ $0.2\text{ \AA}/\text{サイクル}$ であった。2:1サイクル混合比では、8原子%化学量論的余剰のビスマスを含む膜が得られた。この組成は、強誘電体用途に好適である。

【実施例3】

30

【0050】

また、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 膜を堆積させるための第2のアプローチを用いた。したがって、 $\text{Sr}-\text{Ta}-\text{O}$ および $\text{Bi}-\text{O}$ の非晶質薄層を成長させた。この場合、これらの層の厚みを変化させることにより全体の組成を調整し、次のアニール工程で層を互いに反応させることにより所望の化合物を形成した。このようにして堆積したSBT膜はすべて非晶質であったが、 $750^\circ\text{C}$ の空气中でアニールした後、所望の強誘電体相が観察された（図3）。

【実施例4】

【0051】

実施例2のサイクル混合アプローチを用い、 $\text{Bi}(\text{btsa})_3-\text{H}_2\text{O}$ サイクルおよび $\text{Ti}(\text{OMe})_4-\text{H}_2\text{O}$ サイクルで、 $\text{Bi}-\text{Ti}-\text{O}$ 膜を $200^\circ\text{C}$ で成長させた。このようにして堆積した膜を $750^\circ\text{C}$ の空气中でアニールした後、強誘電体相である $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ が観察された。

40

【図面の簡単な説明】

【0052】

【図1】図1は、 $200^\circ\text{C}$ における $\text{Bi}(\text{btsa})_3$ および水からの $\text{Bi}-\text{O}$ 成長速度の飽和に関して、実施例で得られた実験結果をグラフで示す。

【図2】図2は、サイクル比を変えることにより得られた $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 膜の $\text{Bi}/\text{Ta}$ 比に対する効果および1:1サイクル比での層厚さに対する効果をグラフで示す。

【図3】図3は、 $750^\circ\text{C}$ の空气中でアニールしたALD  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 膜のX

50

R D 記録図を示す。

【図 4】図 4 は、750℃の空气中でアニールしたALD Bi-Ti-O膜のXRD記録図を示す。

【図 1】

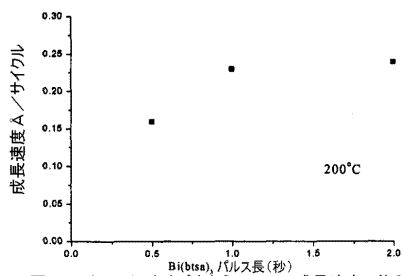


図1.  $\text{Bi}(\text{btse})_3$  および水からのBi-O成長速度の飽和

【図 2】

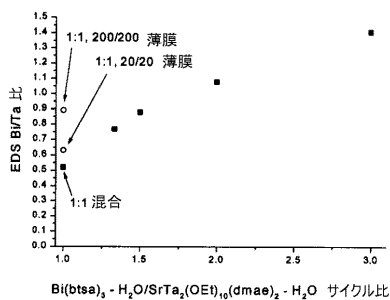


図2. サイクル比の変更によるBi/Ta比の調整および1:1サイクル比での層厚さの効果

【図 3】

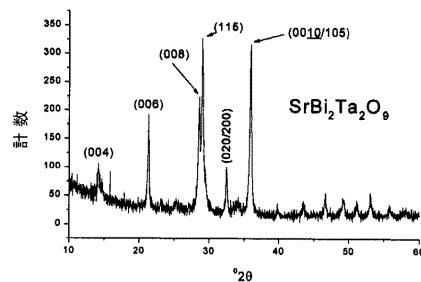


図3. 750℃の空气中でアニールしたALD膜のXRD

【図 4】

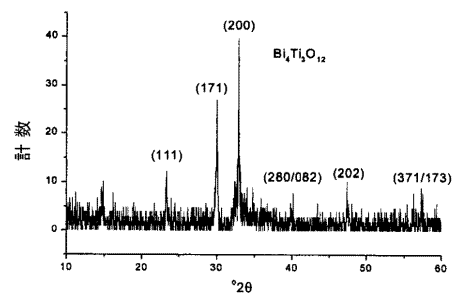


図4. 750℃の空气中でアニールした ALD Bi-Ti-O 膜のXRD

フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I  
**H 0 1 L 21/8246 (2006.01)** H 0 1 L 21/316 Z A A X  
**H 0 1 L 27/105 (2006.01)** H 0 1 L 27/10 4 4 4 C
- (74)代理人 100101498  
 弁理士 越智 隆夫
- (74)代理人 100096688  
 弁理士 本宮 照久
- (74)代理人 100104352  
 弁理士 朝日 伸光
- (74)代理人 100128657  
 弁理士 三山 勝巳
- (72)発明者 マルコ ヴェヘカメキ  
 フィンランド国, F I N-0 0 7 1 0 ヘルシンキ, コエティランクヤ 2 エッチ 5 8
- (72)発明者 ティモ ハタンペー  
 フィンランド国, F I N-0 0 5 5 0 ヘルシンキ, ヘメーンティエ 9 7-9 9 エー 1 4
- (72)発明者 ミッコ リタラ  
 フィンランド国, F I N-0 2 2 0 0 エスポー, ユハンヌスメキ 4 エー 2
- (72)発明者 マルック レスケレ  
 フィンランド国, F I N-0 2 1 3 0 エスポー, ラウドウンティエ 1 9 ディー

審査官 山下 裕久

- (56)参考文献 特表2 0 0 1-5 1 8 1 4 2 (J P, A)  
 国際公開第0 2/3 1 8 7 5 (W O, A 2)  
 特開2 0 0 3-0 6 8 7 3 2 (J P, A)  
 特開2 0 0 1-1 1 1 0 0 7 (J P, A)  
 特開平0 5-0 8 6 4 7 7 (J P, A)  
 特開2 0 0 3-0 4 5 9 6 7 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

H 0 1 B 3/1 2  
 H 0 1 B 1 3/0 0  
 C 2 3 C 1 6/4 0  
 C 2 3 C 1 6/4 5 5  
 H 0 1 L 2 1/3 1 6  
 H 0 1 L 2 1/8 2 4 6  
 H 0 1 L 2 7/1 0 5