

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5420129号
(P5420129)

(45) 発行日 平成26年2月19日 (2014. 2. 19)

(24) 登録日 平成25年11月29日 (2013. 11. 29)

(51) Int. Cl.	F I
C 2 3 C 16/42 (2006. 01)	C 2 3 C 16/42
H O 1 L 21/316 (2006. 01)	H O 1 L 21/316 X

請求項の数 28 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2001-542604 (P2001-542604)	(73) 特許権者	503443795
(86) (22) 出願日	平成12年12月4日 (2000. 12. 4)		エイエスエム インターナショナル エヌ
(65) 公表番号	特表2003-515674 (P2003-515674A)		. ヴェー.
(43) 公表日	平成15年5月7日 (2003. 5. 7)		オランダ, 3 7 2 3 ベーサー ビルトー
(86) 国際出願番号	PCT/FI2000/001072		ベン, ヤン ヴァン アイクラーン 1 0
(87) 国際公開番号	W02001/040541	(74) 代理人	100094112
(87) 国際公開日	平成13年6月7日 (2001. 6. 7)		弁理士 岡部 譲
審査請求日	平成19年12月3日 (2007. 12. 3)	(74) 代理人	100064447
審判番号	不服2012-2745 (P2012-2745/J1)		弁理士 岡部 正夫
審判請求日	平成24年2月13日 (2012. 2. 13)	(74) 代理人	100096943
(31) 優先権主張番号	19992616		弁理士 臼井 伸一
(32) 優先日	平成11年12月3日 (1999. 12. 3)	(74) 代理人	100102808
(33) 優先権主張国	フィンランド (FI)		弁理士 高梨 憲通

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二酸化ケイ素を含む膜の原子層化学蒸着

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ケイ素化合物と反応する水酸基を表面上に有する基板上に二酸化ケイ素を含む薄膜を生成する原子層蒸着 (ALD) 法であって、

該方法が、以下の工程を繰り返す方法：

フロー型反応中の基板を、シラザンとアミノ基置換したシランとからなる群から選択され、少なくとも 1 つの有機配位子を有する気化ケイ素化合物と接触させ、ここで、基板温度はケイ素化合物が基板と化学吸着して単一の分子層を形成し、かつ基板上で縮合または分解しないように選択し；

未吸着気化ケイ素化合物をパージにより除去し；

化学吸着したケイ素化合物を、水よりもより反応性の気化した酸素源化合物と接触させることにより二酸化ケイ素に変換させ；および

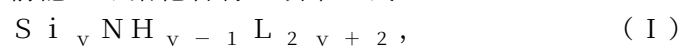
未反応酸素源化合物をパージにより除去する。

【請求項 2】

前記ケイ素化合物の沸点が 1 0 ミリバールの圧力で 4 0 0 °C 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記ケイ素化合物が以下の式：



ここで、y は 2 ~ 4 の整数であり、

10

20

各Lは、独立して、F、Cl、Br、I、アルキル、アリール、アルコキシ、ビニル（ $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ）、シアノ（ $-\text{CN}$ ）、アミノ、シリル（ $\text{H}_3\text{Si}-$ ）、アルキルシリル、アルコキシシリル、シリレンまたはアルキルシロキサンであることができ、そのアルキル基またはアルコキシ基は線状または枝分れしていることができ、しかも少なくとも1つの置換基を含むことができ、ただし少なくとも1つのLは有機配位子である、ケイ素化合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項4】

前記ケイ素化合物がアルキル基およびアルコキシ基を有し、少なくともその1つが置換されていてよいことを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項5】

前記ケイ素化合物が3-アミノアルキルトリアルコキシシランおよびヘキサ-アルキルジシラザンからなる群から選択され、前記アルキル基およびアルコキシ基が1～10の炭素原子からなることを特徴とする請求項4に記載の方法。

【請求項6】

水酸基と反応することができる第2のケイ素化合物がその場（*in situ*）で生成されることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項7】

前記第2のケイ素化合物がシラン化合物である請求項6に記載の方法。

【請求項8】

前記シラン化合物が $\text{SiL}_1\text{L}_2\text{L}_3\text{L}_4$ であり、 L_1 がアミノ基を表し、 $\text{L}_2\sim\text{L}_4$ がアルキル基またはアルコキシ基を表すことを特徴とする請求項7に記載の方法。

【請求項9】

前記第2のケイ素化合物が、基板をヘキサ-アルキルジシラザンと0.1～50ミリバールの圧力において350～450℃の温度で接触させることによって生成することを特徴とする請求項6に記載の方法。

【請求項10】

前記基板が、その表面上に、ケイ素化合物と反応する酸化物を有することを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項11】

前記酸素源化合物が、酸素、過酸化水素、過酸化水素の水溶液、オゾンおよびそれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項12】

前記酸素源化合物が窒素酸化物である請求項1に記載の方法。

【請求項13】

前記窒素化合物が、 N_2O 、NO、および NO_2 からなる群から選択される請求項12に記載の方法。

【請求項14】

前記酸素源化合物が、オキシハライド化合物、過酸（ $-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ ）、アルコール、酸素ラジカル（ $\text{O}^{\cdot\cdot}$ ）およびヒドロキシルラジカル（ $^{\cdot}\text{OH}$ ）からなる群から選択される請求項1に記載の方法。

【請求項15】

前記オキシハライド化合物が、二酸化塩素（ ClO_2 ）および過塩素酸（ HClO_4 ）からなる群から選択される請求項14に記載の方法。

【請求項16】

前記過酸が、過安息香酸（ $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOOH}$ ）および過酢酸（ CH_3COOOH ）からなる群から選択される請求項14に記載の方法。

【請求項17】

前記アルコールが、メタノール（ CH_3OH ）およびエタノール（ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ）からなる群から選択される請求項14に記載の方法。

【請求項18】

10

20

30

40

50

前記ケイ素化合物が、1～30容積%のオゾン濃度を有するオゾン含有ガスと接触させることにより二酸化ケイ素に転換されることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項19】

前記基板を気化したケイ素化合物と接触させ、そして結合したケイ素化合物を二酸化ケイ素に転換させ、両者が本質的に同じ温度で実施されることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項20】

前記薄膜が本質的に二酸化ケイ素からなることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項21】

前記薄膜が二酸化ケイ素および一種以上の更なる酸化物からなる多成分酸化物薄膜である請求項1に記載の方法。

10

【請求項22】

前記更なる酸化物が、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化ハフニウム、酸化タンタル、酸化アルミニウム、酸化イットリウム、および酸化ランタンからなる群から選択される請求項21に記載の方法。

【請求項23】

ハライド化合物が基板と結合し、結合したハライド化合物が気化した酸素源化合物との接触により酸化物に変換されるように、前記更なる酸化物が、基板とジルコニウム、アルミニウム、チタン、ハフニウムおよびタンタルの気化したハライド化合物からなる群から選択されるハライド化合物との接触により生成される、請求項22に記載の方法。

20

【請求項24】

前記ハライド化合物と反応する酸素源化合物が水からなることを特徴とする請求項23に記載の方法。

【請求項25】

前記ハライド化合物と反応する酸素源化合物が水ではないことを特徴とする請求項23に記載の方法。

【請求項26】

前記酸素源化合物がオゾン含有ガスであることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項27】

前記オゾン含有ガスが1～30容積%のオゾン濃度を有する、請求項26に記載の方法。

30

【請求項28】

前記オゾン含有ガスが2～25容積%のオゾン濃度を有する、請求項26に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、酸化物膜の製造についての請求項1のプレアンプルに記載の方法に関する。

【0002】

そのような方法によると、二酸化ケイ素を含む薄い膜は、気化可能なケイ素化合物を成長基板に付着させ、その付着したケイ素化合物を二酸化ケイ素に転換することによるALD法によって成長基板の上に製造される。

40

【0003】

本発明は、また、多成分酸化物（すなわち、混合した酸化物または第三級酸化物）の製造についての、基板を気化したケイ素化合物と接触させ、そして結合したケイ素化合物を二酸化ケイ素に転換させ、両者が本質的に同じ温度で実施されることを特徴とする方法に関する。

【0004】

マイクロエレクトロニクスコンポーネントのサイズが絶え間なく極小化しているので、もはやMOSFET（金属酸化物半導体の電界効果トランジスタ）のゲート誘電体（ゲート酸化物）としてSiO₂を使用することができない状況に入っている。というのも、必要なキャパシタンスを達成するためにSiO₂層を非常に薄く作ることになり、その結果

50

トンネル電流がそのコンポーネントの機能的な観点から大きく増加するという欠点があるからである。その問題を避けるためには、 SiO_2 をより高い誘電率を持った誘電材料によって取り替える必要がある。その場合、 SiO_2 より厚い誘電体層が存在する可能性がある。同様に、DRAM（ダイナミックランダムアクセスメモリー）コンデンサのキャパシタンスは、一方では、そのコンデンサのサイズが急速に減少しているのに、ほとんど一定のままでなければならない。すなわち、以前に使用した SiO_2 および Si_3N_4 を、これらより高い誘電率を持っている材料で取り替えなければならない。

【0005】

充分高い誘電率を有する材料は豊富であるが、課題は、考えられた誘電材料がケイ素の表面で安定していなければならないこと、最も好ましくは無定形であるべきであること、そして高い後処理温度でほとんど不変で耐久性があることである。特にゲート誘電体としての用途では、電氣的に活性な欠陥がほとんどない状態がケイ素と高誘電率の金属酸化物との界面に生成されるべきである。そのメモリ用途では、コンデンサ誘電体の構造が、高い活性化温度が適用されるときでも、非常に安定化していなければならない。上記の事実のために、より高い誘電率を持った金属酸化物に SiO_2 を混合するのが好ましい。

【0006】

様々な形態の、化学蒸着（CVD）は二酸化ケイ素を製造する最も頻繁に使用される方法である（特許公報、日本特許第9306906号、米国特許第4,845,054号、米国特許第4,981,724号、米国特許第5,462,899号、日本特許第20868486号、日本特許第6158329号、日本特許第80061810号、米国特許第4,872,947号、日本特許第7026383号、米国特許第5,855,957号、および米国特許第5,849,644号を参照）。それらの特許公報では、主としてテトラエトキシシラン（TEOS）がケイ素原料物質として使用されており、酸素、水、過酸化水素またはオゾンが酸素原料物質として使用されている。従来の化学蒸着では、酸素原料物質は、常にケイ素原料物質と同時に成長基板にもたらされる。

【0007】

従来の化学蒸着法は、その方法を制御することの難しさに関係しており、薄層による充分に良好な被覆性も良好な適応性もどちらも、いつも化学蒸着によって達成されるとは限らない。

【0008】

本発明は、二酸化ケイ素を含む薄い膜は、一般に原子層エピタキシ（ALE）または原子層蒸着（ALD）としても知られている原子層化学蒸着（ALCVD）の方法によって製造されるという考えに基づいている。

【0009】

ALD（原子層蒸着）は薄膜を成長させるための現在の方法である（米国特許公報第4085430号）。その方法によると、薄膜は、互いによく分離される飽和できる表面反応によって成長する。その飽和は化学吸着によってもたらされる。言い換えれば、その反応温度は、ガス状の原料物質がその成長温度で安定していて、さらに、その原料物質が表面で凝縮または分解しないが、その表面の反応箇所、例えば、その酸化物表面に存在するOH基または酸素ブリッジ（M-O-M）と選択的に反応することができるようになる。水酸基が反応箇所として機能するいわゆる配位子交換反応が起こり、その表面と原料物質の間に共有結合が形成される（化学吸着）。その酸素ブリッジが関係すると、解離反応が起こり、その反応で、やはり共有結合が形成される（化学吸着）。化学吸着によって形成されるその結合は非常に強く、しかもその表面に形成される表層構造は安定しており、そのために1つの分子層によって表面の飽和が可能になる。その配位子交換反応は、ガス状の、すなわち気化した原料物質を交互に反応器に誘導し、そしてその原料物質のパルス間に反応器を不活性ガスでパージすることによって行われる（T. Suntola, Thin Solid Films 215 (1992) 84; Ninisto 他, Materials Science and Engineering B 41 (1996) 23）。また、原子層化学蒸着により、大きい表面積にさえ、平坦で均一な膜を成

10

20

30

40

50

長させることができる。したがって、平らな表面および不均質な表面の両方に、また溝のついた表面に膜を成長させることができる。反応サイクルの数によって膜の厚さおよびその組成物を制御することは、正確であり、しかも簡単である。

【0010】

また、これまで二酸化ケイ素はALDプロセスによって成長させている。化合物Si(NCO)₄およびN(C₂H₅)₃(K. Yamaguchi他、Appl. Surf. Sci. (1998) 130~132)が原料物質として使用されている。原料物質としてSiCl₄およびH₂Oを使用して分子層の原子層エピタキシ(ALE)およびUHV-原子層エピタキシ(ALE)の方法によって二酸化ケイ素を製造することもまた文献で知られている(Surface Review and Letters、Vol. 6、Nos 3 & 4 (1999) 435~448)。

10

【0011】

これらの知られている解決策の欠点は長い反応時間にあり、そのために、その提案された方法を工業規模で実現することができない。

【0012】

本発明の目的は従来技術に関連する欠点を排除し、充分短い反応時間で、SiO₂を含む薄膜の成長を制御することを可能にする新しい方法を提供することである。

【0013】

本発明は、ケイ素源として有機配位子を含むケイ素化合物および酸素原料物質としてオゾンのような反応性酸素源を使うことによって、上記の目的を達成することができるという発見に基づいている。その提案された解決策によって、制御された方法で二酸化ケイ素の量を変えることができる多成分酸化物を容易に作成することができる。

20

【0014】

さらに、本発明に関連して、意外なことに、ケイ素および若干の他の半金属または金属の対応する原料物質からのALD法によって、かつ適当な酸素源を使って多成分酸化物すなわち「第三級酸化物」を成長させている限り、その多成分酸化物の成長速度はどちらの個々の酸化物の成長速度よりも速いということが分かった。したがって、本発明によると、多成分酸化物の作成は、適当な気化したケイ素化合物を気相から成長基板に結合させ、その付着したケイ素化合物を二酸化ケイ素に転換させ、気化した金属化合物または気化した別の半金属の化合物を気相からその成長基板に付着させ、その付着した金属化合物または別の半金属の化合物を対応する酸化物に転換させることによって行われ、それにより、そのケイ素化合物および別の半金属および／または金属の化合物がその成長基板の上に望ましい順序で付着される。

30

【0015】

より正確には、本発明の第1の実施形態による酸化物膜の作成方法は請求項1の特徴部分に述べられていることを特徴とする。

【0016】

次に、本発明による多成分酸化物膜の作成方法は、基板を気化したケイ素化合物と接触させ、そして結合したケイ素化合物を二酸化ケイ素に転換させ、両者が本質的に同じ温度で実施されることが特徴である。

40

【0017】

本発明を使えば、顕著な利点が達成される。したがって、ALD法は、高い誘電性を持っている実際の金属酸化物を成長させる前に、二酸化ケイ素および金属酸化物の両方を含む多段式中間層を成長させる可能性を提供する。コンデンサの誘電体の安定性は、無定形二酸化ケイ素を誘電体に混ぜることによって、向上させることができる。多成分酸化物の作成およびそのことから達成される利点は、以下でより詳細に説明する。

【0018】

しかしながら、本発明によれば、純粋な二酸化ケイ素膜も作成することができるということにも注意すべきである。さらに、そのような二酸化ケイ素の材料は、いわゆるSTI(シャロー・トレンチ・アイソレーション)構造に使用することができる。シャロー・

50

トレンチ・アイソレーションの機能は回路構造およびメモリ構造の両方で互いからトランジスタを分離することである。現在のところ、横方向に、広いいわゆるLOCOS分離が使用されており、その分離は、かさばっているために将来の回路では適当でない。シャロー・トレンチ・アイソレーション(STI)技術では、誘電体＝二酸化ケイ素で満たされた水平の狭くて深い溝がその回路の間にエッチングされている。その溝の深さはその幅よりも大きいので、シャロー・トレンチ・アイソレーション(STI)は、エッチングされた分離溝に順応して分離溝を満たすことができる方法を必要とする。従来の化学蒸着法(CVD)によって、シャロー・トレンチ・アイソレーション(STI)の溝を満たすことができるが、シャロー・トレンチ・アイソレーション(STI)の分離の途中で空隙が形成するのを避けるために、溝は上部で広げられなければならないことがしばしばである。溝の拡大はシャロー・トレンチ・アイソレーション(STI)領域の増加をもたらす、すなわち、分離領域の面積が増加する。ALDはシャロー・トレンチ・アイソレーション(STI)を引き起こすための特に適当な方法である。何故なら、ALDは、平坦でない成長基板の上に、特に狭い溝の上にも、均一な品質のそして空隙の形成がない二酸化ケイ素を成長させる能力に特徴があるからである。したがって、ALDを使用すると、回路間の分離領域をより狭くすることが可能となり、回路の記録密度を増加することができる。

10

【0019】

磁気記録において必要とされるコンポーネントでは、二酸化ケイ素を、書き込みヘッド／読み取りヘッドの分離層、および書き込みヘッド／読み取りヘッドのカプセル化の分離層の両方として使用することができる。既に作られている層の磁気特性の破壊を避けるために、すべてのステップで、処理温度は低くなければならない。一般に、物理的な(スパッタ)方法がその分野で使われており、その方法の問題は生成された膜が平坦でないということである。ALDには、物理的にもおよび電氣的にもその両方において均質の薄い膜を生成する能力がある。均一に覆っていて電氣的に均質のSiO₂の薄い膜を生成する低温ALD二酸化ケイ素法を使用するのが特に好ましい。こうして、この方法のステップの再現性と信頼性を増加することができる。

20

【0020】

電界放出ディスプレイ(FED)では、大きい表面に均一な薄い膜を生成する膜蒸着方法が必要である。低い成長温度および生成された二酸化ケイ素膜の均一性のために、原子層化学蒸着(ALCVD)二酸化ケイ素法は電界放出ディスプレイのために誘電層を作成するのに非常に適している。

30

【0021】

付着したケイ素化合物を転換させるために、特に、オゾン、過酸化物および酸素のラジカルのような反応性酸素源を使用することによって、二酸化ケイ素の形成温度をかなり低下させることができる。本発明によると、特に450℃より低い温度で、最も好ましくはせいぜい400℃で、それを操作できる。また、その場合、同じ温度で全体の成長サイクルを達成することができ、このことは工業加工のために重要な意味を持っている。さらに、これらの反応性酸素源を使用することによって、例えば水によって転換することができない非常に広いグループの有機ケイ素化合物が利用可能になる。

以下で、詳細な説明を用いて、本発明をより綿密に検討する。

40

【0022】

本発明による解決策では、二酸化ケイ素の薄い膜および二酸化ケイ素を混ぜた膜を、ALD反応器の中で、好ましくは150～450℃の温度で成長させる。一様に平坦な(ガラスやウエーハのような)または溝を刻んだ平坦な材料を、基板として使用することができる。基板の表面には、また、その上に膜が成長するいわゆるHSG(半球形の粒子)構造が存在することもできる。さらに、大きい表面積を有する粉末状の材料を、基板として使用することができる。「成長基板」という用語は、この発明では、薄い膜が成長する表面を意味する。その表面は、上記の基板、またはその基板の上に成長する薄い膜、または別の構造物から成ることができる。

【0023】

50

A L Dプロセスによると、ケイ素原料物質は気化されて、基板の上に誘導され、その上で反応し、配位子交換反応または解離反応を経て、その表面上に1つの化学吸着で吸収された分子層を形成する。反応の後に、その反応空間を不活性ガスで注意深くパージして、未反応原料物質および反応生成物を反応空間から除去する。この発明に関連して、少なくとも1つの有機配位子を含むケイ素の気化可能な化合物を、ケイ素原料物質として使用する。「有機配位子」は、水素カルビル基を表し、それは有機化合物から得られる。したがって、そのような配位子は、それ自身がC—C結合（例えば、エチル基）を持っているか、または炭素を介してケイ素原子に結合しているか、またはC—H結合を持っている。好ましい実施形態によると、シラン、シロキサンまたはシラザンが気化可能なケイ素化合物として使用される。これらは市販されている化合物である。

10

【0024】

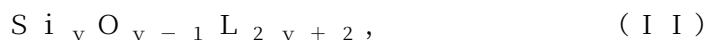
10ミリバールの圧力でせいぜい400℃の沸点を有するシリコン化合物が選択されるのが特に好ましい。したがって、150～400℃という上記の好ましい温度範囲で、A L D法を実施することができる。

【0025】

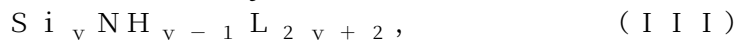
好ましいシラン、シロキサンおよびシラザン化合物の例として、下記に言及することができる、すなわち、式



のシラン、ここでmは1～3の整数、式



のシロキサン、ここでyは2～4の整数、そして式



のシラザン、ここでyは2～4の整数である。

20

【0026】

式(I)～(III)で、各々のLは、独立して、F、Cl、Br、I、アルキル、アリール、アルコキシ、ビニル(—CH=CH₂)、シアノ(—CN)、アミノ、シリル(H₃Si—)、アルキルシリル、アルコキシシリル、シリレンまたはアルキルシロキサンであることができ、アルキル基およびアルコキシ基は線状または枝分れしていることができ、そして少なくとも1つの置換基を含むことができる。一般的には、アルキル基およびアルコキシ基は1～10の炭素原子、最も好ましくは1～6の炭素原子を含む。

30

【0027】

特に好ましいケイ素化合物の例としては、例えば3-アミノプロピルトリエトキシシランNH₂—CH₂CH₂CH₂—Si(O—CH₂CH₃)₃(AMTES)および3-アミノプロピルトリメトキシシラン(NH₂—CH₂CH₂CH₂—Si(O—CH₃)₃(AMTES)の3-アミノアルキルトリアルコキシシラン、そしてヘキサアルキルジシラザン(CH₃)₃Si—NH—Si(CH₃)₃(HMD S)のようなアミノ基が置換したシランおよびシラザンを挙げることができる。

【0028】

ケイ素化合物が付着している間に、次に成長基板の水酸基および任意に酸化物基に付着することができる新しい気相のケイ素化合物が生成されるように、気相反応に関連して、A L D法の間に、ケイ素化合物も生成することができる。この発明では、この現象はケイ素化合物の「インシトゥー(in situ)での」生成と呼ばれる。そのようなインシトゥー(in situ)で生成したケイ素化合物は、一般的には、シラン化合物、例えば、式SiL₁L₂L₃L₄を有するシラン化合物からなり、ここでL₁はアミノ基を表し、そしてL₂～L₄はアルキル基またはアルコキシ基を表す。例えば、0.1～50ミリバールの圧力下に、350～450℃で、成長基板をヘキサアルキルジシラザンと接触させると、このシラン化合物が生成する。

40

【0029】

ケイ素化合物を付着させた後に、適当な反応性酸素源を反応空間に導入すると、前記酸素源はそのケイ素化合物を成長表面で二酸化ケイ素へと転換させることができる。下記に

50

て、オゾン为例として、本発明をより綿密に説明する。しかしながら、多くの場合、オゾンの代わりに、以下により正確に記載された他の酸素原料物質も使用することができることに注意しなければならない。しかしながら、使用したケイ素化合物のスペクトルおよび処理温度に関する限り、オゾンを使用して、多数の利点が達成される可能性がある。

【0030】

反応空間に導入されるオゾンは、化学吸着で吸収されたケイ素原料物質の配位子と反応して、表面にOH基および酸素ブリッジを生成する。言い換えれば、オゾンは有機配位子を燃焼させ、そしてその燃焼反応で生成した水がさらにOH基を生成する。反応の後に、その反応空間を再び不活性ガスで非常に注意深くパージして、未反応オゾンおよび反応生成物を除去する。これらの4つのステップが一緒になって1つの成長サイクルを形成する。その成長サイクルを、膜が所望の厚さを有するまで繰り返す。

10

【0031】

多成分膜は、原料物質を変えることによって、すなわち、二酸化ケイ素の成長サイクルの間に成長基板の上に若干の他の酸化物を成長させることによって達成される。本発明の観点からいえば、酸化物化合物の成長順序は任意であり得る。

【0032】

通常 $MSiO_x$ である多成分酸化物は、金属原料物質を気化させ、そして基板の上にその気化した金属原料物質を誘導し、基板の上で金属原料物質を反応させ、配位子交換反応および／または解離反応を通してその表面に1つの分子層を形成することによって、成長させる。その反応の後に、反応空間を不活性ガスで注意深くパージして、未反応原料物質および反応生成物を反応空間から除去する。この後で、酸素原料物質を反応空間に誘導すると、前記酸素原料物質が、化学吸着で吸収された金属化合物錯体（例えば、ジルコニウム錯体）の残っている配位子（例えば、塩化物配位子）と反応して、表面に新しいOH基および酸素ブリッジを生成する。その反応の後に、反応空間を再び注意深くパージする。次のステップでは、二酸化ケイ素の上述の成長サイクルを行うことができる。

20

【0033】

多成分酸化物の場合、前記ケイ素原料物質のどれでも、ケイ素化合物として使用することができる。しかしながら、上記のアミノ化合物の他に、ケイ素のハロゲン化合物（四塩化ケイ素、四フッ化ケイ素、四ヨウ化ケイ素など）も、ケイ素原料物質として使用するのに適しているということに注意しなければならない。以下の特定の酸素源のどれでも、酸素源として使用することができる。しかしながら、最も好ましいのは水またはオゾンである。

30

【0034】

1つ以上の金属または半金属が、多成分酸化物（すなわち、第三級酸化物）の第2の陽イオンとして機能することができる。希土類金属、すなわち、ランタンおよびランタノイドなどを含む、元素の周期律表のIIIIa、IVaおよびVa族に属する金属（遷移金属）を、IVb族の金属および半金属と同様に、それらの金属について特に言及することができる。

【0035】

その金属または半金属（例えば、ゲルマニウム）の原料物質として、問題の金属のどんな安定した気化可能な化合物も使用することができる。実施例の場合（実施例2を参照）では、以下の金属原料物質を使用した、すなわち、アルミニウム原料物質として塩化アルミニウム、チタン原料物質として四塩化チタン（ $TiCl_4$ ）、タンタル原料物質として五塩化タンタル（ $TaCl_5$ ）、ハフニウム原料物質として四塩化ハフニウム（ $HfCl_4$ ）、ジルコニウム原料物質として四塩化物ジルコニウム（ $ZrCl_4$ ）、イットリウム原料物質としてイットリウムβ-ジケトネート（ $Y(thd)_3$ ）、およびランタン原料物質としてランタンβ-ジケトネート（ $La(thd)_3$ ）である。実施例の場合では、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウムおよびタンタルの原料物質と一緒に水蒸気（ H_2O ）を酸素源として使用し、ランタンおよびイットリウムの原料物質と一緒にオゾン（ O_3 ）を酸素源として使用した。

40

50

【0036】

様々な濃度の二酸化ケイ素を含む多成分膜、例えば、 SiAlO_x 、 SiTiO_x 、 SiTaO_x 、 SiHfO_x 、 SiZrO_x 、 SiYO_x 、 SiLaO_x を、ケイ素原料物質およびオゾンの反応サイクルの数を変化させることによって、本発明に従って成長させることができる。上の式では、酸化物の量は変化させることができ、そして酸化物はいつも完全に化学量論的であるとは限らない。

【0037】

金属酸化物と二酸化ケイ素のサイクル量の比を変化させることができる。金属酸化物のサイクルの数は1～1000の間で、そして二酸化ケイ素のサイクルの数も1～1000の間で変化させることができる。金属酸化物のサイクルの数は1～50の間で、そして二酸化ケイ素のサイクルの数も1～50の間で変化させるのが好ましい。問題の金属酸化物サイクル／二酸化ケイ素のサイクル比を、例えば、10：1...1：10の間で変化させることによって、その混合酸化物の性質を、制御された方法で、完全に混合した酸化物からナノラミネート(nanolaminate)構造へ変化させることができる。

10

【0038】

多成分酸化物の成長の際に、その多成分酸化物の成長率は、その多成分酸化物が生成されるどちらの個々の酸化物の成長率よりも高いということが分かった。例えば、 $\text{La}(\text{thd})_3$ およびオゾンからの La_2O_3 の成長率は、 $\text{Y}(\text{thd})_3$ およびオゾンからの Y_2O_3 の成長率と同様に、 $0.2 \text{ \AA} / \text{サイクル}$ であり、それは、同時に、3-アミノプロピルメトキシシランおよびオゾンからの SiO_2 の成長率に等しい。上述のこれら金属酸化物と二酸化ケイ素の混合酸化物を1：1のサイクル比を使用して作成することによって、3倍を超える成長率、 $0.7 \text{ \AA} / \text{サイクル}$ が達成される。

20

【0039】

ALD技術に使用するのに適したどんな酸素化合物も、上記の二酸化ケイ素および多成分酸化物の方法における酸素源として機能することができる。好ましい酸素原料物質は、例えば、水、酸素、および過酸化水素および過酸化水素の水溶液である。有機配位子を含むケイ素化合物に対して水よりも反応性に富むそのような酸素源を使用するのが最も好ましい。以上のように、特に好ましい酸素原料物質はオゾン(O_3)である。オゾンはオゾン発生器によって発生させることができる。そしてオゾンは窒素ガス(または、同じ種類の不活性ガス)を使って反応空間に導入するのが最も好ましい。それにより、オゾンの濃度は約1～30容積%、好ましくは約2～25容積%である。

30

【0040】

ケイ素原料物質の原料物質有機配位子としてオゾンを使用することによって、線状 $\text{Si}-\text{C}$ 結合を形成している前記配位子を、 $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 結合を生成するシリコン原料物質の別の可能な配位子、例えばアルコキシ配位子が非抑制的には分解しない温度で、変化させることができる。

【0041】

また、以下の化合物の1つ以上を酸素原料物質として使用することができる、すなわち、

- N_2O 、 NO および NO_2 のような窒素酸化物、
- オキシハライド化合物、例えば、二酸化塩素(ClO_2)、および過塩素酸(HClO_4)
- 過酸($-\text{O}-\text{O}-\text{H}$)、例えば、過安息香酸($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOOH}$)、および過酢酸(CH_3COOOH)
- メタノール(CH_3OH)およびエタノール($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)のようなアルコール、そして
- 様々なラジカル、例えば、酸素ラジカル($\text{O}^{\cdot\cdot}$)またはヒドロキシルラジカル($\cdot\text{OH}$)である。

40

【0042】

以下に非限定的な実施例を挙げて本発明を説明する。

50

実施例 1

SiO₂ 膜を、フロー型 F-120 原子層化学蒸着 (ALCVD) 反応器 (ASM Microchemistry Ltd.) で成長させた。3-アミノプロピルトリエトキシシラン NH₂-CH₂CH₂CH₂-Si(O-CH₂CH₃)₃ (AMTES)、3-アミノプロピルトリメトキシシラン (NH₂-CH₂CH₂CH₂-Si(O-CH₃)₃ (AMTMS) およびヘキサメチルジシラザン (CH₃)₃Si-NH-Si(CH₃)₃ (HMDS) を、ケイ素原料物質として使用した。酸素原料物質として、オゾン (O₃) を使用した。AMTES および AMTMS は反応器の内部にあった。オゾンおよび HMDS (ヘキサメチルジシラザン) を外部から反応器の中に誘導した。AMTES (3-アミノプロピルトリエトキシシラン) の反応温度は 200 または 300℃ であり、AMTMS (3-アミノプロピルトリメトキシシラン) の反応温度は 300℃、そして HMDS (ヘキサメチルジシラザン) の反応温度は 400℃ であった。

10

【0043】

交互の AMTES (3-アミノプロピルトリエトキシシラン) およびオゾンのパルスを使って、AMTES (3-アミノプロピルトリエトキシシラン) から SiO₂ を成長させた。そのパルスの間に、反応空間にその両原料物質が同時に存在していないように反応空間を注意深くパージした。AMTES (3-アミノプロピルトリエトキシシラン) のパルスの持続時間は 1.0 秒であり、そのパージのパルスの持続時間は 2 秒であった。オゾンのパルスの持続時間は 4.0 秒であり、そのパージのパルスの持続時間は 4.0 秒であった。SiO₂ の成長速度は、300℃ の反応温度で 0.15 Å/反応サイクルおよび 200℃ の反応温度で 0.28 Å/サイクルであった。300℃ で成長した二酸化ケイ素の屈折率は 1.4 であった。原料物質として AMTMS (3-アミノプロピルトリメトキシシラン) を使用して、パルスする時間は、それぞれ、0.5 秒、0.5 秒、2.0 秒および 1.0 秒であり、その成長速度は 0.16 Å/反応サイクルであった。

20

【0044】

HMDS からの SiO₂ の成長を上記と同じ方法で行った。HMDS (ヘキサメチルジシラザン) のパルスの持続時間は 0.5 秒であり、そのパージのパルスの持続時間は 2 秒であった。オゾンのパルスの持続時間は 2.5 秒であり、そのパージのパルスの持続時間は 1 秒であった。その成長速度は 0.17 Å であり、その屈折率の値は 1.48~1.57 の間で変化した。

30

【0045】

その結果に基づいて、ALD法によって二酸化ケイ素を成長させるのに、気化可能なケイ素原料物質と共にオゾンを使用することができる。ケイ素原料物質については、酸素源としてオゾンを使用する場合、AMTES (3-アミノプロピルトリエトキシシラン) および AMTMS (3-アミノプロピルトリメトキシシラン) の利点は低い反応温度である。金属塩化物以外には、分解することなく、350℃ を超える反応温度に耐えないので、これが、さらに多成分酸化物の作成を可能にする。

【0046】

実施例 2

ケイ素原料物質として AMTMS (3-アミノプロピルトリメトキシシラン) を使用して、上記反応器内で、多成分酸化物を成長させた。その成長方法で、AMTMS (3-アミノプロピルトリメトキシシラン) のパルスは 0.5 秒、そのパージのパルスは 0.5 秒、オゾンのパルスは 3.5 秒そしてそのパージのパルスは 1 秒であった。その金属原料物質のパルスは同様に 0.5 秒であり、そのパージのパルスは 0.5 秒であった。水を酸素源として使用した場合は、水のパルスの持続時間は 0.2 秒であり、そのパージのパルスの持続時間は 0.5 秒であった。金属原料物質と共にオゾンを使用すると、オゾンのパルスの持続時間は 3.5 秒であり、そのパージのパルスの持続時間は 0.5 秒であった。その成長速度およびサイクル比を以下の表に示す。

40

【0047】

【表 1】

多成分 酸化物	金属原料 物質	サイクルの総量 ／サイクル比 (M:S)	成長速度 Å／サイクル
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 (繰返し)	ZrCl ₄	700 / (1:1)	1,1
SiAlOx	Al(CH ₃) 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＝金属原料物質のサイクルの数、S＝ケイ素原料物質のサイクルの数。

【0048】

多成分のサンプルをE S C A（化学分析用電子分光法）によって分析した。薄膜のサンプルを、3つの異なる点で分析したところ、多成分酸化物が非常に均質であることを示した。さらに、多成分酸化物が非常に均一であったという点は、成長の化学反応が好ましいときには、A L D法にとって典型的なものである。

フロントページの続き

- (72)発明者 アロ, エヴァ
フィンランド国. エフアイエヌ-02200 エスポー, メツセトントウンクヤ 4 ジュー 4
9
- (72)発明者 ハウッカ, スヴィ
フィンランド国. エフアイエヌ-00560 ヘルシンキ, キュミンティエ 42 エー
- (72)発明者 トゥオミネン, マルコ
フィンランド国. エフアイエヌ-02600 エスポー, アルベルガネスプラナディ 4 エー
2

合議体

審判長 小柳 健悟

審判官 大橋 賢一

審判官 小川 進

- (56)参考文献 特開平7-58100 (JP, A)
J. W. KLAUS et al., ATOMIC LAYER DEPOSITION OF
SiO₂ USING CATALYZED AND UNCATALYZED SELF-
LIMITING SURFACE REACTIONS, Surface Review a
nd Letters, World Scientific publishing Comp
any, Jun/Aug 1999, Vol. 6, Nos. 3 & 4, p. 435-448

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 16/00-16/56 H01L 21/205 21/31 21/365 21/469 21/86