

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5063344号
(P5063344)

(45) 発行日 平成24年10月31日(2012.10.31)

(24) 登録日 平成24年8月17日(2012.8.17)

(51) Int.Cl.		F I	
HO 1 L 21/316 (2006.01)		HO 1 L 21/316	X
C 2 3 C 16/30 (2006.01)		C 2 3 C 16/30	
C 2 3 C 16/40 (2006.01)		C 2 3 C 16/40	
		HO 1 L 21/316	P

請求項の数 30 (全 41 頁)

(21) 出願番号	特願2007-513353 (P2007-513353)	(73) 特許権者	390040660
(86) (22) 出願日	平成17年5月12日 (2005.5.12)		アプライド マテリアルズ インコーポレイテッド
(65) 公表番号	特表2007-537605 (P2007-537605A)		APPLIED MATERIALS, INCORPORATED
(43) 公表日	平成19年12月20日 (2007.12.20)		アメリカ合衆国 カリフォルニア州 95054 サンタ クララ パウアーズ アベニュー 3050
(86) 国際出願番号	PCT/US2005/016603	(74) 代理人	100109726
(87) 国際公開番号	W02005/113855		弁理士 園田 吉隆
(87) 国際公開日	平成17年12月1日 (2005.12.1)	(74) 代理人	100101199
審査請求日	平成20年4月22日 (2008.4.22)		弁理士 小林 義教
(31) 優先権主張番号	60/570,173		
(32) 優先日	平成16年5月12日 (2004.5.12)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハフニウム含有高誘電率誘電材料の原子層堆積方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

プロセスチャンバ内に位置決めされた基板の上にハフニウム含有材料を形成するための方法であって、

チャンバ本体とチャンバ蓋とを含むプロセスチャンバ内の基板サポート上に基板を載せるステップと、

円形ガス流を提供するために、第1のガス導管及び第2のガス導管を通じて少なくとも一つのキャリアガスを流すステップと、

原子層堆積プロセス中に前記基板を前記少なくとも一つのキャリアガスの円形ガス流に暴露するステップと、

前記基板をハフニウム前駆体に暴露して、その上にハフニウム含有層を形成するステップと、

前記プロセスチャンバにパージガスをパージするステップと、

前記基板を酸化ガスに暴露して、その上に酸化ハフニウム材料を形成するステップであって、前記酸化ガスが、水素源ガスおよび酸素源ガスを水蒸気発生器を介して流すことによって形成された水蒸気を含むステップと、

前記プロセスチャンバに前記パージガスをパージするステップと、

を含み、前記チャンバ本体及びチャンバ蓋が、

前記チャンバ蓋の中央に位置する熱絶縁性材料内に形成される膨張チャンネルと、

前記膨張チャンネルから前記チャンバ蓋の周辺部分に延び、実質的に前記基板をカバーす

るように成形及びサイズ設定された、底部表面と、
円形ガス流を排出するように配された、前記膨張チャンネル内の第1のガス入り口に接続された第1の導管及び前記膨張チャンネル内の第2のガス入り口に接続された第2の導管と、
を備える方法。

【請求項2】

前記水素源ガスが水素ガスを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記酸素源ガスが、酸素、亜酸化窒素およびこれらの組み合わせからなる群より選択された酸素化合物を含む、請求項2に記載の方法。

10

【請求項4】

前記水蒸気発生器に流れる前記酸素化合物の流量が、前記水蒸気発生器に流れる前記水素ガスの流量より大きい請求項3に記載の方法。

【請求項5】

前記酸化ガスが更に酸素ガスを含む、請求項4に記載の方法。

【請求項6】

前記水素源ガスがフォーミングガスである、請求項2に記載の方法。

【請求項7】

前記フォーミングガスが約1vol%～約30vol%の範囲の水素ガス濃度を有する、請求項6に記載の方法。

20

【請求項8】

前記基板を前記ハフニウム前駆体に暴露する前に、前記基板が、約5秒～約30秒の範囲の期間、前記酸化ガスを含む含浸プロセスに暴露される、請求項1に記載の方法。

【請求項9】

前記基板をシリコン前駆体に暴露して、その上にシリコン含有層を形成するステップと、前記プロセスチャンバに前記パージガスをパージするステップと、前記基板を前記酸化ガスに暴露して、その上に前記酸化シリコン材料を形成するステップと、

前記プロセスチャンバに前記パージガスをパージするステップと、
によって前記酸化ハフニウム材料上に酸化シリコン材料を堆積するステップを更に備える、請求項1に記載の方法。

30

【請求項10】

基板上に材料を堆積するための方法であって、
チャンバ本体とチャンバ蓋とを含むプロセスチャンバ内の基板サポート上に基板を載せるステップと、

円形ガス流を提供するために、第1のガス導管及び第2のガス導管を通じて少なくとも一つのキャリアガスを流すステップと、

原子層堆積プロセス中に前記基板を前記少なくとも一つのキャリアガスの円形ガス流に暴露するステップと、

前記基板をハフニウム前駆体に暴露して、その上にハフニウム含有層を形成するステップと、

40

前記少なくとも一つのキャリアガスに少なくとも一つの前駆体をパルスし、前記少なくとも一つの前駆体からの少なくとも一つの元素を含む材料を前記基板上に堆積させるステップと、

を含み、前記チャンバ本体及びチャンバ蓋が、

前記チャンバ蓋の中央に位置する熱絶縁性材料内に形成される膨張チャンネルと、

前記膨張チャンネルから前記チャンバ蓋の周辺部分に延び、実質的に前記基板をカバーするように成形及びサイズ設定された、底部表面と、

円形ガス流を排出するように配された、前記膨張チャンネル内の第1のガス入り口に接続された第1の導管及び前記膨張チャンネル内の第2のガス入り口に接続された第2の導管

50

と、を備える方法。

【請求項 1 1】

前記円形ガス流が、渦流れ、らせん流、スパイラル流またはこれらの誘導体からなる群から選択される流れパターンを含む請求項 1 0 に記載の方法。

【請求項 1 2】

前記膨張チャンネルが、前記チャンバ蓋、又は前記チャンバ蓋に取り付けられた漏斗ライナー内に形成される請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 3】

前記熱絶縁性材料が、石英ガラス、サファイヤ、熱分解窒化ホウ素 (P B N) 材料、セラミック、これらの誘導体またはこれらの組み合わせからなる群から選択される材料を含む請求項 1 2 に記載の方法。

10

【請求項 1 4】

前記熱絶縁性材料が約 $0.051 \mu\text{m}$ 以下の表面フィニッシュを有する請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 5】

前記プロセスチャンバが、上部プロセスライナー、下部プロセスライナー、スリップバブルライナー及び保有リングライナー及びこれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも一つの熱絶縁ライナーを含む請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 6】

漏斗ライナーが前記チャンバ蓋に取り付けられ、加熱プロセス中に熱膨張して基板と整列され、かつセンタリングされる請求項 1 5 に記載の方法。

20

【請求項 1 7】

第 1 のバルブが前記第 1 のガス入り口に接続され、第 2 のバルブが前記第 2 のガス入り口に接続される請求項 1 0 に記載の方法。

【請求項 1 8】

第 1 のガス源が前記第 1 のバルブと流体連通し、第 2 のガス源が前記第 2 のバルブと流体連通する請求項 1 7 に記載の方法。

【請求項 1 9】

前記第 1 及び第 2 のバルブが約 2 秒以下のパルス時間で原子層堆積プロセスを行うことができる請求項 1 8 に記載の方法。

30

【請求項 2 0】

約 3000 cm^3 以下の体積を含む反応ゾーンがチャンバ蓋と基板受け取り表面との間に定義される請求項 1 0 に記載の方法。

【請求項 2 1】

前記体積が前記基板サポートの横方向により調整される請求項 2 0 に記載の方法。

【請求項 2 2】

プラズマ装置が前記反応ゾーンに流体連通される請求項 2 0 に記載の方法。

【請求項 2 3】

触媒を有する水蒸気発生器が前記第 1 のガス導管に接続され、該触媒が、パラジウム、プラチナ、ニッケル、鉄、クロム、ルテニウム、ロジウム、これらの組み合わせまたはこれらの合金からなる群から選択される元素を含む請求項 1 0 に記載の方法。

40

【請求項 2 4】

酸素源及び水素源が前記水蒸気発生器に接続される請求項 2 3 に記載の方法。

【請求項 2 5】

基板上に材料を堆積するための方法であって、チャンバ本体とチャンバ蓋と円形ガス流を形成することができるガス送出システムとを含むプロセスチャンバ内の基板サポート上に基板を載せるステップと、円形ガス流を提供するために、前記チャンバ蓋の中央に位置する熱絶縁性材料内に形成される膨張チャンネルに沿って、プロセスチャンバ内に少なくとも一つのキャリアガスを流すステップと、

50

水蒸気を含む前記基板を前記少なくとも一つのキャリアガスの円形ガス流に暴露するステップと、

水素源ガスおよび酸素源ガスを水蒸気発生器に流して、水蒸気を含む酸化ガスを形成するステップと、

円形ガス流を有する前記少なくとも一つのキャリアガスに少なくとも一つの前駆体及び前記水蒸気を連続してパルスするステップと、

酸素及び前記少なくとも一つの前駆体からの少なくとも一つの元素を含む材料を前記基板上に堆積させるステップと、を含み、

底部表面が前記膨張チャンネルから前記チャンバ蓋の周辺部分に延び、実質的に前記基板をカバーするように成形及びサイズ設定され、

前記ガス送出システムが、円形ガス流を排出するように配された、前記膨張チャンネル内の第1のガス入り口に接続された第1の導管及び前記膨張チャンネル内の第2のガス入り口に接続された第2の導管を備え、

前記水蒸気発生器がガス送出システムを介してプロセスチャンバと流体連通される方法。

【請求項26】

前記円形ガス流が、渦流れ、らせん流、スパイラル流またはこれらの誘導体からなる群から選択される流れパターンを含む請求項25に記載の方法。

【請求項27】

プロセスチャンバ内で基板上にハフニウム含有誘電スタックを形成するための方法であって、

水素源ガスおよび酸素源ガスを水蒸気発生器に流して、水蒸気を含む酸化ガスを形成するステップと、

チャンバ本体とチャンバ蓋とを含むプロセスチャンバ内の基板サポート上に基板を載せるステップと、

円形ガス流を提供するために、第1のガス導管及び第2のガス導管を通じて少なくとも一つのキャリアガスを流すステップと、

円形ガス流を有する前記少なくとも一つのキャリアガスに前記基板を暴露し、少なくとも一つの酸化ハフニウム層および少なくとも一つのケイ酸ハフニウム層を前記基板上に形成するステップであって、

前記基板を、前記酸化ガスと、ハフニウム前駆体を含む第1のプロセスガスとに順次暴露して、その上に第1のハフニウム含有材料を形成する工程と、

前記基板を、前記酸化ガスと、前記ハフニウム前駆体を含む第2のプロセスガスとに順次暴露して、前記第1のハフニウム含有材料上に第2のハフニウム含有材料を形成する工程とを備えるステップとを含み、前記チャンバ本体及びチャンバ蓋が、

前記チャンバ蓋の中央に位置する熱絶縁性材料内に形成される膨張チャンネルと、

前記膨張チャンネルから前記チャンバ蓋の周辺部分に延び、実質的に前記基板をカバーするように成形及びサイズ設定された、底部表面と、

円形ガス流を排出するように配された、前記膨張チャンネル内の第1のガス入り口に接続された第1の導管及び前記膨張チャンネル内の第2のガス入り口に接続された第2の導管と、を備える方法。

【請求項28】

前記第1のプロセスガスが更にシリコン前駆体を含む、請求項27に記載の方法。

【請求項29】

前記第2のプロセスガスが更にシリコン前駆体を含む、請求項27に記載の方法。

【請求項30】

前記第1のハフニウム含有材料を形成する前に、前記基板が、約5秒～約30秒の範囲の期間、前記酸化ガスを含有する含浸プロセスに暴露される、請求項28に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の背景】

【0001】

10

20

30

40

50

発明の分野

[0001]本発明の実施形態は、概して基板上に材料を堆積するための方法および装置に関する、より具体的には気相堆積プロセスによって高誘電率誘電材料を堆積するための方法および装置に関する。

【0002】

関連技術の説明

[0002]半導体処理、フラットパネルディスプレイ処理あるいは他の電子デバイス処理の分野において、気相堆積プロセスは、基板上に材料を堆積する際に重要な役割を果たしてきた。電子デバイスの表面形状が縮小し続け、かつデバイスの密度が増加し続けると、特徴部のサイズおよびアスペクト比がより積極的になりつつあり、例えば、 $0.07\mu\text{m}$ の特徴部サイズおよび10以上のアスペクト比が検討されている。従って、これらのデバイスを形成するための材料のコンフォーマル堆積がますます重要になりつつある。

10

【0003】

[0003]従来の化学気相堆積法(CVD)は $0.15\mu\text{m}$ に至るデバイスの表面形状およびアスペクト比についての成功を証明しているのに対して、より積極的なデバイスの表面形状は代替的な堆積技術を必要としている。かなり注目されている一技術は原子層堆積法(ALD)である。ALDプロセス中、反応ガスが、基板を含有するプロセスチャンバに順次導入される。概して、第1の反応剤はプロセスチャンバにパルスされて、基板表面上に吸着される。第2の反応剤はプロセスチャンバにパルスされて、第1の反応剤と反応して堆積材料を形成する。パージステップは典型的に各反応ガスの送出間を実施される。パージステップはキャリアガスによる連続パージであっても、反応ガスの送出間のパルスパージであってもよい。

20

【0004】

[0004]ALDプロセス中に金属およびシリコン前駆体を酸化することによる高誘電率誘電材料の形成は当分野で既知である。オゾンや酸素原子はALDプロセスに対して共通の酸化剤または酸化源である。オゾンおよび酸素原子のラジカル状態によって誘電材料を形成する間、低いプロセス温度が堆積プロセス中に好都合に維持されてもよい。低温での高反応性はラジカル酸化剤の属性であるのに対して、望ましくないサイド反応は、基板上に汚染物質を形成するプロセスチャンバ全体に広まっている。代替的に、水または酸素が、ALDプロセス中に誘電材料を形成するための酸化源として使用されてもよい。しかしながら、水または酸素の緩やかな反応性により、ALDプロセスは概して、ラジカル酸素源よりも少ない流量と、長い暴露期間と高い温度とを必要とする。また、水または酸素を使用するALDプロセスは各酸化パルス後に延長されたパージ期間を必要とし、従って製造スループットを増大させる。更に、少ない流量および高温は、通常、基板表面上の汚染物質を増加させる。

30

【0005】

[0005]スチーム酸化プロセスは、従来のCVDプロセス中に金属やシリコン材料をパッシベーションまたは酸化するのに使用されてきた。一例では、水蒸気は、二次コンテナ内に含有された水を沸騰させることによって生成された後にプロセスチャンバに流される(plumbed)。別の例では、水素ガスおよび酸素ガスが(例えば、1,000より高い)高温で予熱されたプロセスチャンバに供給される。両方の例において、生成された水蒸気は金属表面またはシリコン表面と反応して、金属酸化物やシリコン酸化物などの誘電材料を形成する。上記スチーム酸化プロセスは、CVDプロセス中に使用する有効水蒸気を発生させることがあるのに対して、生成された水蒸気はALDプロセス中の使用には容認できない。これらのスチーム酸化プロセスから生じた水蒸気は、基板表面上の汚染物質と、プロセス温度や酸化水蒸気の含有率に対する緩やかな制御をもたらすことがある。また、ALDプロセスは、プロセスチャンバに定量的に送出されてもよい一貫した組成の試薬への直接のアクセスを必要とする。

40

【0006】

[0006]従って、低温で酸化ガスを生成し、酸化ガスおよび堆積された誘電材料の組成を

50

制御し、プロセス期間を短縮し、かつ汚染物質を最小化する、誘電材料を堆積するための装置およびプロセスの必要性がある。

【発明の概要】

【0007】

[0007]一実施形態では、プロセスチャンバ内に位置決めされた基板上にハフニウム含有材料を形成するための方法であって、基板をハフニウム前駆体に暴露して、その上にハフニウム含有層を形成するステップと、プロセスチャンバをパージするステップと、該ハフニウム含有層を酸化ガスに暴露して、その上に酸化ハフニウム材料を形成するステップと、該プロセスチャンバを再度パージするステップとを含む、方法が提供される。一例では、該基板をシリコン前駆体に暴露して、その上にシリコン含有層を形成し、該プロセスチャンバをパージし、該基板を該酸化ガスに暴露して、その上に酸化シリコン材料を形成し、該プロセスチャンバを再度パージすることによって、酸化シリコン材料が該酸化ハフニウム材料上に堆積される。該方法は更に、該酸化ガスが、水素源ガスおよび酸素源ガスを、水蒸気発生器を介して流すことによって形成された水蒸気を含有することを含んでいる。該水蒸気発生器は、パラジウム、プラチナ、ニッケル、鉄、クロム、ルテニウム、ロジウム、これらの組み合わせまたはこれらの合金を含有してもよい触媒を有している。該水素源ガスおよび/または該酸素源ガスは追加ガスによって希釈されてもよい。例えば、窒素に約5vol%の水素を含有するフォーミングガスが該水素源ガスとして使用されてもよい。過剰な酸素源ガスが水蒸気発生器に提供されて、該酸化ガスに酸素が豊富な水蒸気を提供する例もある。ハフニウム含有材料や他の誘電材料を堆積するステップに続く予浸プロセス中に該基板が該酸化ガスに暴露される例もある。

10

20

【0008】

[0008]別の実施形態では、原子層堆積プロセス中に基板上にハフニウム含有材料を堆積するための方法であって、基板をプロセスチャンバ内に位置決めするステップと、水素源ガスおよび酸素源ガスを水蒸気発生器に流して、水蒸気を含有する酸化ガスを生成するステップと、該基板を該酸化ガスとハフニウム前駆体を含有するプロセスガスとに順次暴露して、該基板上にハフニウム含有材料を形成するステップとを含む、方法が提供される。該プロセスガスが、シリコン前駆体やアルミニウム前駆体などの二次前駆体を含有する例もある。該プロセスガスは、該前駆体を含有する各ガスのパルスを提供するなど、該ハフニウム前駆体を含有するガスと、該二次前駆体を含有する少なくとも1つの別のガスとを該プロセスチャンバ内で結合させることによって形成されてもよい。代替的に、該プロセスガスは、少なくとも該ハフニウム前駆体および該二次前駆体を含有する試薬混合物を酸化することによって形成されてもよい。該堆積されたハフニウム含有材料は、酸化ハフニウム、ケイ酸ハフニウム、酸窒化ハフニウムシリコン、酸窒化ハフニウム、アルミン酸塩ハフニウム、これらの誘導体あるいはこれらの組み合わせを含有してもよい。

30

【0009】

[0009]別の実施形態では、原子層堆積プロセス中に基板上に誘電材料を形成するための方法であって、基板をプロセスチャンバ内に位置決めするステップと、該基板を該酸化ガスと、ハフニウム前駆体、ジルコニウム前駆体、シリコン前駆体、アルミニウム前駆体、タンタル前駆体、チタン前駆体、ランタン前駆体あるいはこれらの組み合わせなどの少なくとも1つの前駆体とに順次暴露するステップとを含む、方法が提供される。該水蒸気は、水素源ガスおよび酸素源ガスを水蒸気発生器を介して流すことによって形成されてもよい。該堆積プロセス中に形成されることがある誘電材料の例は、酸化ハフニウム、ケイ酸ハフニウム、酸化ジルコニウム、ケイ酸ジルコニウム、酸化ランタン、ケイ酸ランタン、酸化タンタル、ケイ酸タンタル、酸化チタン、ケイ酸チタン、酸化アルミニウム、ケイ酸アルミニウム、酸化シリコン、これらの誘導体またはこれらの組み合わせを含む。ケイ酸ハフニウム材料を形成する一例では、基板は、該酸化ガスと、ハフニウム前駆体およびシリコン前駆体を含有するプロセスガスとに順次暴露される。別の例では、基板は、ハフニウム前駆体、該酸化ガス、シリコン前駆体、そして再度該酸化ガスに順次暴露される。

40

【0010】

50

[0010]別の実施形態では、基板上にハフニウム含有誘電スタックを形成するための方法であって、少なくとも1つの酸化ハフニウム層および少なくとも1つのケイ酸ハフニウム層を形成するステップを含む、方法が提供される。該方法は、該基板を該酸化ガスとハフニウム前駆体を含有する第1のプロセスガスとに順次暴露して、この上に第1のハフニウム含有材料を形成するステップと、該基板を該酸化ガスと該ハフニウム前駆体を含有する第2のプロセスガスとに順次暴露して、該第1のハフニウム含有材料上に第2のハフニウム含有材料を形成するステップとを含む。一例では、該第1のプロセスガスはまたシリコン前駆体を含有する。該方法は更に、水素源ガスおよび酸素源ガスを水蒸気発生器に流すことによって水蒸気を含有する酸化ガスを形成するステップを含む。

【0011】

[0011]本発明の上記引用された特徴が詳細に理解されるように、上記簡潔に要約された本発明のより特定のな説明が実施形態を参照してなされてもよく、この一部は添付の図面に図示されている。しかしながら、添付の図面は本発明の典型的な実施形態のみを図示しており、従って、本発明は他の等しく効果的な実施形態を認めてもよいため、その範囲を制限するものとみなされるべきではない点に注目すべきである。

【詳細な説明】

【0012】

[0023]本発明は、原子層堆積(ALD)プロセスによって基板表面上にハフニウム含有材料および他の高誘電率誘電材料を堆積するための方法を提供する。一態様では、ALDプロセスは、ハフニウム前駆体および酸化ガスをALDプロセスチャンバに順次パルスしてハフニウム含有材料を形成することによって行われる。酸化ガスは、ALDプロセスチャンバに結合された水蒸気発生器(WVG)システムから生じた水蒸気を含有する。WVGシステムは、水素源ガスおよび酸素源ガスを触媒に暴露することによって(例えば、500より低い)低温で酸化ガスを生成する。酸化ガスの組成は、種々の比の酸素や水素の豊富な水蒸気を提供するように正確に制御されてもよい。水蒸気を発生させるためにWVGシステムを利用するALDプロセスは、堆積された誘電材料の組成の元素制御と、基板上の汚染物質の最小化と、製造スループットを増加させる迅速なプロセス時間とを有している。

【0013】

プロセス

[0024]図1は、本発明の一実施形態に従った、酸化ハフニウムなどのハフニウム含有材料を形成するための例示的なプロセスシーケンス100を図示している。基板は、循環堆積を実行可能なプロセスチャンバにロードされて、プロセス条件が調整される(ステップ110)。プロセス条件は、基板やプロセスチャンバの温度、チャンバ圧力およびガス流量を含んでもよい。基板は、ALDサイクルを開始する前に任意の予浸プロセスおよびパージに暴露されてもよい(ステップ115)。基板は、約0.1秒~約5秒の範囲の期間、プロセスチャンバのみに導入されるか、またはキャリアガスと組み合わさったハフニウム前駆体のパルスに暴露される(ステップ120)。そしてパージガスのパルスは処理チャンバに導入されて(ステップ130)、残渣ハフニウム前駆体や副生成物をパージ、あるいは他の方法で除去する。次に、酸化ガスのパルスが処理チャンバに導入される(ステップ140)。酸化ガスは、水蒸気および酸素などの数種の酸化剤の混合物を含んでもよい。パージガスのパルスはプロセスチャンバに再度導入されて(ステップ150)、残渣酸化ガスや副生成物をパージ、あるいは他の方法で除去する。適切なキャリアガスやパージガスは、ヘリウム、アルゴン、窒素、水素、フォーミングガス、酸素あるいはこれらの組み合わせを含んでもよい。

【0014】

[0025]本明細書で使用されている「パルス」は、プロセスチャンバの反応ゾーンに断続的または非連続的に導入される特定の化合物の量のことである。各パルス内の特定の化合物量は、パルスの期間に応じて経時的に変化してもよい。各パルスの期間は、例えば用いられているプロセスチャンバのボリューム容量、これに結合されている真空システムおよ

10

20

30

40

50

び特定の化合物の揮発性/反応性などの多数の要因に応じて可变的である。本明細書で使用されている「半反応」は、除去ステップが続く暴露ステップのことである。暴露ステップは、試薬をプロセスチャンバに導入するステップと、この試薬を含有するプロセスガスのパルスなどの、ここに含有されている基板上に試薬を吸着または化学反応させるステップとを提供する。パージステップは、ガス(例えば、パージガスやキャリアガス)を導入するチャンバから過剰な試薬や反応副生成物を除去するステップ、真空システムによって真空にするステップ、あるいはこれらの組み合わせを提供する。

【0015】

[0026]ステップ160を参照すると、各堆積サイクル(ステップ120~150)の後、酸化ハフニウムなどのハフニウム含有材料の層が基板上に堆積される。通常、各堆積サイクルは、約1 ~ 約10 の範囲の厚さの層を形成する。具体的なデバイス要件に応じて、後続の堆積サイクルが、所望の厚さを有するハフニウム含有材料を堆積するのに必要とされる場合がある。このように、堆積サイクル(ステップ120~150)は、ハフニウム含有材料の所定の厚さを達成するために反復されてもよい。その後、プロセスシーケンス100はステップ170に指し示されるように停止されてもよい。堆積プロセスによって形成された酸化ハフニウム材料は実験化学式 HfO_x を有している。酸化ハフニウムは分子化学式 HfO_2 を有することもあるが、プロセス条件(例えば、タイミング、温度あるいは前駆体)を変更することによって、 $HfO_{1.8}$ など、酸化ハフニウムはそれ程酸化されない場合もある。好ましくは、酸化ハフニウムはプロセスによって堆積され、分子化学式が HfO_2 であるか、酸素：ハフニウム濃度が2未満となる。

【0016】

[0027]ステップ115に描かれるように、多様な官能基によって基板表面を終端するために、基板は前処理プロセスや予浸プロセスに暴露されてもよい。本明細書で説明されるような堆積プロセスを開始する前に有用な官能基はヒドロキシル(OH)、アルコキシ(OR、ここでR = Me、Et、PrまたはBu)、ハロキシル(OX、ここでX = F、Cl、BrまたはI)、ハロゲン化物(F、Cl、BrまたはI)、酸素ラジカルおよびアミノ(NRまたは NR_2 、ここでR = H、Me、Et、PrまたはBu)を含む。前処理プロセスは、 NH_3 、 B_2H_6 、 SiH_4 、 SiH_6 、 H_2O 、HF、HCl、 O_2 、 O_3 、 H_2O 、 H_2O_2 、 H_2 、H原子、N原子、O原子、アルコール、アミン、これらの誘導体またはこれらの組み合わせなどの試薬に基板を暴露してもよい。官能基は、基板表面に付着する次の化学前駆体にベースを提供してもよい。前処理プロセスは、約1秒~約2分、好ましくは約5秒~約60秒の範囲の期間試薬に基板表面を暴露してもよい。

【0017】

[0028]一実施形態では、予浸プロセスは、WVGシステムから生成された水蒸気を含有する酸化ガスに基板を場合によって暴露するステップを含んでもよい。予浸プロセスは基板表面に、後続の暴露中にアミノ型リガンド(例えば、TDEAH、TDMAH、TDMASTつまりTris-DMAST)を含有する前駆体と反応するヒドロキシル終端官能基を提供する。予浸プロセス中、基板表面は、約3秒~約90秒、好ましくは約5秒~約60秒、より好ましくは約10秒~約30秒の範囲の期間、水蒸気を含有する酸化ガスに暴露されてもよい。含浸プロセス後、プロセスチャンバは、通常、キャリアガスかパージガスをパージされて、過剰な酸化ガスおよび揮発性副生成物を除去する。ハフニウム含有材料を形成する例では、基板表面は、WVGシステムから生成された水蒸気を含有する酸化ガスに約9秒間暴露されてもよい。その後、プロセスチャンバは約6秒間パージされて、ALDプロセスサイクルは、TDEAHやTDMAHを含有するプロセスガスのパルスを提供することによって開始される。例えばシリコン含有材料を形成する例では、基板表面は、WVGシステムから生成された水蒸気を含有する酸化ガスに約15秒間暴露されてもよい。その後、プロセスチャンバは約10秒間パージされて、ALDプロセスサイクルは、TDMASTつまりTris-DMASTを含有するプロセスガスのパルスを提供することによって開始される。

【0018】

[0029] A L D プロセスは典型的に、約 1 トール ~ 約 1 0 0 トール、好ましくは約 1 トール ~ 約 2 0 トール、より好ましくは約 1 トール ~ 約 1 0 トールの範囲の圧力でプロセスチャンバにおいて行われる。基板の温度は、通常、約 7 0 ~ 約 1 , 0 0 0 、好ましくは約 1 0 0 ~ 約 6 5 0 、より好ましくは約 2 5 0 ~ 約 5 0 0 の範囲に維持される。

【 0 0 1 9 】

[0030] ステップ 1 2 0 では、ハフニウム前駆体が、約 5 標準立法センチメートル毎分 (s c c m) ~ 約 2 0 0 s c c m の範囲のレートでプロセスチャンバに導入される。ハフニウム前駆体は、通常、約 5 0 s c c m ~ 約 1 , 0 0 0 s c c m の範囲の全流量で、窒素などのキャリアガスを導入される。ハフニウム前駆体は、特定のプロセス条件、ハフニウム前駆体あるいは堆積されたハフニウム含有材料の所望の組成に応じて、約 0 . 1 秒 ~ 約 1 0 秒の範囲のレートでプロセスチャンバにパルスされてもよい。一実施形態では、ハフニウム前駆体は、約 1 秒 ~ 約 5 秒の範囲、例えば約 3 秒のレートでプロセスチャンバにパルスされる。別の実施形態では、ハフニウム前駆体は、約 0 . 1 秒 ~ 約 1 秒の範囲、例えば約 0 . 5 秒のレートでプロセスチャンバにパルスされる。一例では、ハフニウム前駆体は、好ましくは四塩化ハフニウム (H f C l ₄) である。別の例では、ハフニウム前駆体は、好ましくは、テトラキス (ジエチルアミノ) ハフニウム ((E t ₂ N) ₄ H f または T D E A H) などのテトラキス (ジアルキルアミノ) ハフニウム化合物である。

【 0 0 2 0 】

[0031] ハフニウム前駆体は概して、図 2 A に描かれているように、ハフニウム前駆体を含有するアンブル 2 8 2 を介してキャリアガスを導入することによってプロセスチャンバ 2 8 0 に分配されてもよい。アンブル 2 8 2 は、化学前駆体を含有または分配するために使用されるアンブル、バブル、カートリッジまたは他のコンテナを含んでもよい。P R O E - V A P (商標) などの適切なアンブルは、コネチカット州ダンバリーにある A d v a n c e d T e c h n o l o g y M a t e r i a l s , I n c . , から入手可能である。アンブル 2 8 2 は導管 2 8 3 によってプロセスチャンバ 2 8 0 と流体連通している。導管 2 8 3 はチューブ、パイプ、ライン、ホース、または当分野で既知の他の導管であってもよい。また、アンブル 2 8 2 はプロセスチャンバ 2 8 0 から距離 2 8 4 にある。距離 2 8 4 は、通常、約 2 メートル未満、好ましくは約 1 . 2 5 メートル未満、より好ましくは約 0 . 7 メートル以下である。距離 2 8 4 は、一貫したハフニウム前駆体流を維持するために最小化されてもよい。また、導管 2 8 3 は直線であってもよく、または屈曲を有してもよいのに対して、導管 2 8 3 は、好ましくは直線であり、あるいは可能な限り小数の屈曲を有している。導管 2 8 3 は所定の温度を維持するために加熱テープで巻かれてもよい。アンブル 2 8 2 の温度は、ハフニウム前駆体に応じて例えば約 2 0 ~ 約 3 0 0 の範囲の温度に維持される。一例では、アンブル 2 8 2 は、約 1 5 0 ~ 約 2 0 0 の範囲の温度で H f C l ₄ を含有する。

【 0 0 2 1 】

[0032] 一実施形態では、アンブル 2 8 2 は、注入バルブシステム 2 8 1 を含有する液体送出システムの一部であってもよい。注入バルブシステム 2 8 1 は導管 2 8 3 によってアンブル 2 8 2 およびプロセスチャンバ 2 8 0 に接続される。キャリアガス源は、通常、注入バルブシステム 2 8 1 (図示せず) に接続される。液体前駆体 (例えば、T D E A H 、 T D M A H 、 T D M A S つまり T r i s - D M A S) を含有するアンブル 2 8 2 は、液体前駆体を注入バルブシステム 2 8 1 に移送するように加圧されてもよい。概して、液体前駆体を含有するアンブル 2 8 2 は約 1 3 8 k P a (約 2 0 p s i) ~ 約 4 1 4 k P a (約 6 0 p s i) の範囲の圧力に加圧されてもよく、また約 1 0 0 以下、好ましくは約 2 0 ~ 約 6 0 の範囲の温度に加熱されてもよい。注入バルブシステム 2 8 1 は液体前駆体をキャリアガスと結合させて、プロセスチャンバ 2 8 0 に注入される前駆体蒸気を形成する。キャリアガスは窒素、アルゴン、ヘリウム、水素またはこれらの組み合わせを含んでもよく、またキャリアは約 8 5 ~ 約 1 5 0 の範囲の温度に予熱されてもよい。適切な注入バルブは、日本の京都にある H o r i b e - S t e c から入手可能である。

【 0 0 2 2 】

10

20

30

40

50

[0033]ステップ140で、酸化ガスは、約0.05 sccm～約1,000 sccmの範囲、好ましくは約0.5 sccm～約100 sccmの範囲の流量でプロセスチャンバ280に導入される。酸化ガスは、約0.05秒～約10秒、好ましくは約0.08秒～約3秒、より好ましくは約0.1秒～約2秒の範囲のレートでプロセスチャンバ280にパルスされる。一実施形態では、酸化ガスは、約1秒～約5秒の範囲、例えば約1.7秒のレートでパルスされる。別の実施形態では、酸化ガスは約0.1秒～約3秒の範囲、例えば約0.5秒のレートでパルスされる。

【0023】

[0034]酸化ガスは、導管287によってプロセスチャンバ280と流体連通している水蒸気発生器(WVG)システム286から発生されてもよい。接続金具212および214は、WVGシステム286やプロセスチャンバ280に導管287をリンクさせるために使用されてもよい。適切な接続金具は、Fujikin of America, Inc. から入手可能なUPG接続金具を含む。概して、導管287はALDバルブアセンブリを介してプロセスチャンバ280と流体連通している。導管287は、金属(例えば、ステンレス鋼やアルミニウム)、ゴムまたはプラスチック(例えば、PTFE)から構成されるチューブ、パイプ、ラインまたはホースであってもよい。一例では、ステンレス鋼316Lから形成されたパイプが導管287として使用される。WVGシステム286は、(例えば、500より低い)低温での酸素源ガス(例えば、 O_2)および水素源ガス(例えば、 H_2)の触媒反応によって高純度水蒸気を生成する。水素および酸素源ガスは各々、約5 sccm～約200 sccm、好ましくは約10 sccm～約100 sccmの範囲の流量でWVGシステム286に流れる。概して、酸素および水素源ガスの流量は、酸化ガスの流出中に、酸素または酸素源ガスを有し、水素または水素源ガスは有さないように独立して調整される。

【0024】

[0035]水蒸気を含有する酸化ガスを生成するのに有用な酸素源ガスは酸素(O_2)、酸素原子(O)、オゾン(O_3)、亜酸化窒素(N_2O)、一酸化窒素(NO)、二酸化窒素(NO_2)、五酸化二窒素(N_2O_5)、過酸化水素(H_2O_2)、これらの誘導体またはこれらの組み合わせを含んでもよい。水蒸気を含有する酸化ガスを生成するのに有用な水素源ガスは、水素(H_2)、水素原子(H)、フォーミングガス(H_2/N_2)、アンモニア(NH_3)、炭化水素(例えば、 CH_4)、アルコール(例えば、 CH_3OH)、これらの誘導体またはこれらの組み合わせを含んでもよい。キャリアガスは酸素源ガスまたは水素源ガスのいずれかと共に流されてもよく、また N_2 、He、Arまたはこれらの組み合わせを含んでもよい。好ましくは、酸素源ガスは酸素または亜酸化窒素であり、水素源ガスは、水素や、例えば窒素中に水素5vol%のフォーミングガスである。

【0025】

[0036]水素源ガスおよび酸素源ガスは、堆積プロセス中に酸化ガス内の水蒸気の微妙な制御を提供するためにキャリアガスによって希釈されてもよい。一実施形態では、(約10 sccmの水蒸気より小さな)より小さな水蒸気流量が、ALDプロセス中に化学反応を完了させてハフニウム含有材料や他の誘電材料を形成するのに望ましい場合がある。より小さな水蒸気流量は酸化ガス内の水蒸気濃度を希釈する。希釈された水蒸気は、基板表面に吸着された前駆体を酸化する濃度である。従って、より小さな水蒸気流量が水蒸気暴露後のパージ時間を最小化して、製造スループットを増加させる。また、より小さな水蒸気流量は、望ましくない共反応を回避することによって微粒子汚染物質の形成を低減する。マスフローコントローラ(MFC)は、約0.5 sccmの流量の水蒸気のストリームを発生させる間、約0.5 sccmの流量の水素源ガスを制御するのに使用されてもよい。しかしながら、多くのMFCシステムはこのような低いレートでは一貫した流量を提供することは不可能である。従って、希釈された水素源ガス(例えば、フォーミングガス)が、より小さな水蒸気流量を達成するためにWVGシステムで使用されてもよい。一例では、約10 sccmの流量かつ5%水素のフォーミングガスを含有する水素源ガスは、約0.5 sccmの流量でWVGシステムから水蒸気を送出する。代替実施形態では、(約

10 s c c m水蒸気より大きな)より大きな水蒸気流量が、ハフニウム含有材料や他の誘電材料を形成する間、A L Dプロセス中に化学反応を完了させるには望ましい場合がある。例えば、約100 s c c mの水素ガスは約100 s c c mの水蒸気を送出する。

【0026】

[0037]フォーミングガスは、アルゴンや窒素などのキャリアガスのボリュームで約1% ~ 約95%の範囲の水素濃度で選択されてもよい。一態様では、フォーミングガスの水素濃度は、キャリアガスのボリュームで約1% ~ 約30%、好ましくは約2% ~ 約20%、より好ましくは約3% ~ 約10%の範囲であり、例えばフォーミングガスは約5%の水素および約95%の窒素を含有してもよい。別の態様では、フォーミングガスの水素濃度はキャリアガスのボリュームで約30% ~ 約95%、好ましくは約40% ~ 約90%、より好ましくは約50% ~ 約85%の範囲であり、例えばフォーミングガスは約80%の水素および約20%の窒素を含有してもよい。

10

【0027】

[0038]一例では、W V Gシステムは5%水素(95%窒素)を含有する水素源ガスを約10 s c c mの流量で、かつ酸素源ガス(例えばO₂)を約10 s c c mの流量で受け取り、約0.5 s c c mの流量の水蒸気および約9.8 s c c mの流量の酸素を含有する酸化ガスを形成する。別の例では、W V Gシステムは5%水素フォーミングガスを含有する水素源ガスを約20 s c c mの流量で、かつ酸素源ガスを約10 s c c mの流量で受け取り、約1 s c c mの流量の水蒸気および約9 s c c mの流量の酸素を含有する酸化ガスを形成する。別の例では、W V Gシステムは、約20 s c c mの流量の水素ガスを含有する水素源ガスと、約10 s c c mの流量の酸素源ガスとを受け取り、約10 s c c mのレートの水蒸気および約9.8 s c c mのレートの酸素を含有する酸化ガスを形成する。他の例では、酸素源ガスである亜酸化窒素が水素源ガスと併用されてA L Dプロセス中に水蒸気を形成する。概して、2モル当量の亜酸化窒素が各モル当量の酸素ガスと置換される。

20

【0028】

[0039]W V Gシステムは、水蒸気を含有する酸化ガスが水素源と酸素源間の触媒化学反応によって生成される触媒ライン反応器や触媒カートリッジなどの触媒を含有する。W V Gシステムは、通常、1,000以上の温度で着火反応の結果として水蒸気を発生させる発熱性生成器とは異なる。触媒を含有するW V Gシステムは、通常、約100 ~ 約500の範囲、好ましくは約350以下の低温で水蒸気を発生させる。触媒反応器内に含有された触媒は、パラジウム、プラチナ、ニッケル、鉄、クロム、ルテニウム、ロジウム、これらの合金またはこれらの組み合わせなどの金属や合金を含んでもよい。超高純水は本発明のA L Dプロセスに理想的である。一実施形態では、未反応水素が下流に流れるのを防止するために、酸素源ガスが、約5秒間W V Gシステムを流される。次に、水素源ガスが約5秒間反応器に入れられる。酸素および水素源ガス(例えば、H₂およびO₂)間の触媒反応は水蒸気を生成する。酸素および水素源ガスの流れを調節することによって、形成された水蒸気含有酸化ガス内の酸素および水素の濃度の正確な制御が可能になる。水蒸気は、水素源ガス、酸素源ガスまたはこれらの組み合わせの残余物を含有する場合がある。カリフォルニア州サンタクララにあるFujikin of America, Inc., による水蒸気発生器(W V G)システムやカリフォルニア州メンロパークにあるUltra Clean Technologyによる触媒スチーム生成器システム(C S G S)などの適切なW V Gシステムが市販されている。

30

40

【0029】

[0040]図2Bは、W V Gシステム286の一構成を図示している。水素源262と、酸素源264とキャリアガス源266とは導管システム261によってW V Gシステム286に接続される。導管システム261は、水素源262、酸素源264および/またはキャリアガス源266からのガスをガス入力267およびフィルタ268を介して触媒反応器270と独立して流体連通させる導管およびバルブを含有する。水蒸気は触媒反応器270内で形成され、かつここから放出される。また、導管システム261は、水素源262および酸素源264からのガスを接合部271で触媒反応器270を独立して迂回させ

50

る導管およびバルブを含有する。従って、追加の水素源ガスおよび/または酸素源ガスが触媒反応器270を迂回して、水蒸気と結合して、酸素または水素が豊富な酸化ガスを形成してもよい。ガスセンサー272およびガスフィルタ274は、触媒反応器270から下流の導管システム261に接続される。ガスセンサー272は、酸素、水素および水の濃度を含む酸化ガスの組成を判断するために使用されてもよい。酸化ガスは、WVGシステム286を出る前にガスフィルタ274を通過してもよい。

【0030】

[0041]ステップ130および150において、パージガス、好ましくはアルゴンまたは窒素のパルスは典型的に、約2標準リットル毎分(slm)~約22slmの範囲、好ましくは約10slmの流量で導入される。各処理サイクル(ステップ120~150)は、約0.01秒~約20秒の範囲の期間生じる。一例では、プロセスサイクルは約10秒続く。別の例では、プロセスサイクルは約2秒続く。約10秒続くより長い処理ステップは良好なハフニウム含有膜を堆積するが、スループットを低減させる。具体的なパージガス流量およびプロセスサイクル期間は実験によって得られる。一例では、類似のスループットを維持するために直径300mmのウェーハは、直径200mmのウェーハと同じ期間に対して約2倍の流量を必要とする。

【0031】

[0042]一実施形態では、水素ガスがキャリアガス、パージガスおよび/または反応ガスとして印加されて、堆積材料からハロゲン汚染を低減させる。ハロゲン原子(例えば、 HfCl_4 、 SiCl_4 および Si_2Cl_6)を含有する前駆体は堆積された誘電材料を汚染しやすい。水素は還元剤であり、揮発性かつ除去可能な副生成物としてハロゲン化水素(例えば、 HCl)を発生させる。従って、水素は前駆体化合物(例えば、ハフニウム、シリコン、酸素前駆体)と結合される場合にキャリアガスまたは反応ガスとして使用されてもよく、別のキャリアガス(例えば、 Ar または N_2)を含んでもよい。一例では、約100~約500の範囲の温度での水/水素混合物が、ハロゲン濃度を低減させ、かつ堆積材料の酸素濃度を増加させるのに使用される。一例では、水/水素混合物は、過剰な水素源ガスをWVGシステムに供給して水素が豊富な水蒸気を形成することによって導かれてもよい。

【0032】

[0043]別の実施形態では、図3は、ケイ酸ハフニウムなどのハフニウム含有材料を形成するための例示的なプロセスシーケンス200を図示している。基板が循環堆積を実行可能なプロセスチャンバにロードされ、プロセス条件が調整される(ステップ250)。基板は、ALDサイクルを開始する前に任意の予浸プロセスおよびパージに暴露されてもよい(ステップ207)。基板は、約0.1秒~約5秒の範囲の期間プロセスチャンバに導入されるハフニウム前駆体のパルスに暴露される(ステップ210)。パージガスのパルスはプロセスチャンバに導入されて(ステップ215)、残渣ハフニウム前駆体や副生成物をパージ、または他の方法で除去する。次に、酸化ガスのパルスが、約0.1秒~約10秒の範囲の期間プロセスチャンバに導入される(ステップ220)。酸化ガスは、WVGシステムから生じた水蒸気および酸素などの数種の酸化剤を含んでもよい。パージガスのパルスは再度プロセスチャンバに導入され(ステップ225)、残渣酸化化合物や副生成物をパージ、あるいは他の方法で除去する。そして基板は、約0.1秒~約10秒の範囲の期間プロセスチャンバに導入されるシリコン前駆体のパルスに暴露される(ステップ230)。パージガスのパルスが再度プロセスチャンバにパルスされて(ステップ235)、残渣シリコン前駆体や副生成物をパージ、あるいは他の方法で除去する。次に、酸化ガスの別のパルスが、約0.1秒~約10秒の範囲の期間プロセスチャンバに導入される(ステップ240)。パージガスのパルスが再度処理チャンバに導入されて(ステップ245)、残渣酸化化合物や副生成物をパージ、あるいは他の方法で除去する。適切なキャリアガスやパージガスは、ヘリウム、アルゴン、窒素、水素、フォーミングガス、酸素またはこれらの組み合わせを含んでもよい。

【0033】

[0044]ステップ250を参照すると、各堆積サイクル(ステップ210~245)の後、第1の厚さを有するケイ酸ハフニウムなどのハフニウム含有材料が基板表面上に堆積される。通常、各堆積サイクルは、約0.5~約10の範囲の厚さの層を形成する。具体的なデバイス要件に応じて、後続の堆積サイクルが、所定の厚さのハフニウム含有材料を堆積するのに必要とされる場合がある。堆積サイクル(ステップ210~245)は、ハフニウム含有材料の所望または所定の厚さがステップ250で達成され、かつプロセスシーケンス200がステップ260で停止されるまで反復されてもよい。

【0034】

[0045]本明細書に説明された堆積プロセスによって形成されたケイ酸ハフニウム材料は実験化学式 $HfSi_yO_x$ を有する。ケイ酸ハフニウムは、酸化ハフニウム(HfO_x または HfO_2)と酸化シリコン(SiO_x または SiO_2)の均等な混合物か単相 $HfSiO_4$ 材料であってもよい。ケイ酸ハフニウムは分子化学式 $HfSiO_4$ を有してもよいが、プロセス条件(例えば、タイミング、温度、前駆体)を変更することによって、ケイ酸ハフニウムは元素濃度によって、例えば $HfSiO_{3.8}$ や $HfSi_{0.8}O_{3.8}$ に変更してもよい。

10

【0035】

[0046]図3に描かれているALDプロセスは典型的に、約1トル~約100トル、好ましくは約1トル~約20トル、より好ましくは約1トル~約10トルの範囲の圧力で、プロセスチャンバ内で生じる。基板の温度は、通常、約70~約1,000、好ましくは約100~約650、より好ましくは約250~約500の範囲

20

【0036】

[0047]ステップ210の際、ハフニウム前駆体は約5sccm~約200sccmの範囲の流量でプロセスチャンバに導入される。ハフニウム前駆体は、通常、約50sccm~約1,000sccmの範囲の全流量で、窒素などのキャリアガスを導入される。ハフニウム前駆体は約0.1秒~約10秒の範囲のレートでプロセスチャンバにパルスされる。一実施形態では、ハフニウム前駆体は約1秒~約5秒の範囲、例えば3秒のレートでパルスされる。別の実施形態では、ハフニウム前駆体は約0.1秒~約1秒の範囲、例えば

30

【0037】

[0048]一実施形態では、ハフニウム前駆体は概して、図2Aに描かれているように、ハフニウム前駆体を含有するアンブル282を介してキャリアガスを導入することによってプロセスチャンバ280に分配される。アンブル282の温度は、ハフニウム前駆体に応じた、約20~約300の範囲の温度に維持される。一例では、アンブル282は約150~約200の範囲の温度で $HfCl_4$ を含有する。別の例では、液体前駆体(例えば、TDEAH、TDMAH、TDMA5つまりTris-DMA5)を含有する

40

【0038】

[0049]ステップ220および240では、水蒸気を含有する酸化ガスが、約20scc

50

m ~ 約 1,000 sccm、好ましくは約 50 sccm ~ 約 200 sccm の範囲のレートでプロセスチャンバ 280 に導入される。酸化ガスは、特定のプロセス条件および堆積ハフニウム含有材料の所望の組成に応じて、約 0.1 秒 ~ 約 10 秒の範囲のレートでプロセスチャンバ 280 にパルスされる。一実施形態では、酸化ガスは約 1 秒 ~ 約 3 秒、例えば約 1.7 秒のレートでパルスされる。別の実施形態では、酸化ガスは、約 0.1 秒 ~ 約 1 秒、例えば約 0.5 秒のレートでパルスされる。

【0039】

[0050] 酸化ガスは、導管 287 によってプロセスチャンバ 280 と流体連通している WVG システム 286 から発生されてもよい。水素源ガス (H_2) および酸素源ガス (O_2) は各々、約 20 sccm ~ 約 300 sccm の範囲の流量で WVG システム 286 に独立して流れる。概して、酸素源ガスは水素源ガスよりも高い流量である。一例では、水素源ガスは約 100 sccm の流量を有し、酸素源ガスは約 120 sccm の流量を有しており、水蒸気に酸素を豊富にする。

10

【0040】

[0051] WVG システムの別の実施形態では、水素の流量は酸素の流量よりも大きく、例えば水素源ガスは約 250 sccm の流量を有し、酸素源ガスは約 100 sccm の流量を有している。従って、WVG システムから流れる水蒸気は水素が豊富である。例えば、水素源ガスが約 250 sccm の流量を有し、かつ酸素源ガスが約 100 sccm の流量を有している場合、酸化ガスの流出は約 100 sccm の水蒸気および約 50 sccm の水素の部分流量を含有する。水素が豊富な水蒸気は幾つかの重要な機能を有している。まず、水蒸気における過剰な水素はハロゲンなどの特定の汚染物質の除去レートを増加させる。 $HfCl_4$ や他のハロゲン化前駆体を含有する堆積プロセス中、過剰な水素ガスは塩素と反応して、パージステップによって容易に除去される揮発性生成物である塩化水素を形成する。第 2 に、水蒸気内の過剰な水素は複数の金属ゲート層の酸化を防止する。MIM キャパシタやデバイスにおいて、スタックは、アルミニウムやタンゲステンなどの 2 つの金属層間に挟持された誘電層を含有してもよい。ケイ酸化合物などの誘電層を形成する際に、過剰な水素は金属層を低減するのに対して、水蒸気は誘電層を酸化させる。

20

【0041】

[0052] ステップ 230 の際、シリコン前駆体は、約 5 sccm ~ 約 200 sccm の範囲の流量、あるいは約 1 mg / 分 ~ 約 50 mg / 分、好ましくは約 5 mg / 分 ~ 約 25 mg / 分の流量でプロセスチャンバに導入される。シリコン前駆体は、通常、約 50 sccm ~ 約 1,000 sccm の範囲の全流量で窒素などのキャリアガスを導入される。シリコン前駆体は特定のプロセスおよび所望のシリコン濃度に応じて約 0.1 秒 ~ 約 10 秒の範囲のレートでプロセスチャンバにパルスされる。一実施形態では、シリコン前駆体は約 1 秒 ~ 約 5 秒の範囲、例えば約 3 秒のレートでパルスされる。別の実施形態では、シリコン前駆体は約 0.1 秒 ~ 約 1 秒の範囲、例えば約 0.5 秒のレートでパルスされる。シリコン前駆体が好ましくはトリス(ジメチルアミノ)シラン($(Me_2N)_3SiH$ または $Tris-DMA S$)、テトラキス(ジメチルアミノ)シラン($(Me_2N)_4Si$ または $TDMA S$) や他のジアルキルアミノシランである例もあるのに対して、シリコン前駆体が好ましくはシラン(SiH_4) である例もある。

30

40

【0042】

[0053] ステップ 215、225、235 および 245 の際、アルゴンや窒素などのパージガスのパルスが典型的に、約 2 s1m ~ 約 22 s1m の範囲、好ましくは約 10 s1m の流量で導入される。各プロセスサイクル(ステップ 210 ~ 245) は約 2 秒 ~ 約 40 秒の範囲の期間生じることがある。一例では、プロセスサイクルの期間は約 20 秒続くのに対して、別の例ではプロセスサイクルの期間は約 4 秒続く。約 20 秒続くより長いプロセスステップは良好なハフニウム含有膜を堆積するが、スループットを低減させる。

【0043】

[0054] 別の実施形態では、ケイ酸ハフニウムなどのハフニウム含有材料は、酸化ガスを導入するステップおよび後続のパージステップのいずれかを省略することによって形成さ

50

れてもよい。一例では、ステップ 220 ~ 225 が省略されるため、ケイ酸ハフニウム材料は、ハフニウム前駆体、パージガス、シリコン前駆体、パージガス、酸化ガスおよびパージガスを順次パルスすることによって形成されてもよい。別の例では、ステップ 240 ~ 245 が省略されるため、ケイ酸ハフニウム材料は、ハフニウム前駆体、パージガス、酸化ガス、パージガス、シリコン前駆体およびパージガスを順次パルスすることによって形成されてもよい。

【0044】

[0055] 図 4 は、本発明の別の実施形態に従った、ケイ酸ハフニウムなどのハフニウム含有材料を形成するための例示的なプロセスシーケンス 300 を図示している。基板は循環堆積を実行可能なプロセスチャンバにロードされ、プロセス条件が調整される（ステップ 310）。基板は ALD サイクルを開始する前に任意の予浸プロセスおよびパージに暴露されてもよい（ステップ 315）。基板は、完全または少なくとも部分的に時間が重複し、かつ約 0.1 秒 ~ 約 5 秒の範囲の期間プロセスチャンバに導入されるハフニウム前駆体のパルスおよびシリコン前駆体のパルスに暴露される（ステップ 320）。パージガスのパルスが処理チャンバにパルスされて（ステップ 330）、残渣ハフニウム前駆体、シリコン前駆体または副生成物をパージ、あるいは他の方法で除去する。次に、酸化ガスのパルスが処理チャンバに導入される（ステップ 340）。酸化ガスは、WVG システムから生じた水蒸気および酸素などの数種の酸化剤を含んでもよい。パージガスのパルスが再度処理チャンバに導入され（ステップ 350）、残渣還元化合物をパージ、あるいは他の方法で除去する。適切なキャリアガスやパージガスは、ヘリウム、アルゴン、窒素、水素、フォーミングガス、酸素またはこれらの組み合わせを含んでもよい。

【0045】

[0056] ステップ 360 を参照すると、各堆積サイクル（ステップ 320 ~ 350）の後、第 1 の厚さを有するケイ酸ハフニウムなどのハフニウム含有材料が基板表面上に堆積される。ALD プロセス中、各堆積サイクルは、約 0.5 ~ 約 10 の範囲の厚さの層を形成する。具体的なデバイス要件に応じて、後続の堆積サイクルが、所定の厚さのハフニウム含有材料を堆積させるのに必要な場合がある。堆積サイクル（ステップ 320 ~ 350）は、ハフニウム含有材料の所望または所定の厚さがステップ 360 で達成され、かつプロセスシーケンス 300 がステップ 370 で停止されるまで反復されてもよい。

【0046】

[0057] 図 4 に描かれている ALD プロセスは典型的に、約 1 トール ~ 約 100 トール、好ましくは約 1 トール ~ 約 20 トール、より好ましくは約 1 トール ~ 約 10 トールの範囲の圧力でプロセスチャンバ内で生じる。基板の温度は、通常、約 70 ~ 約 1,000、好ましくは約 100 ~ 約 650、より好ましくは約 250 ~ 約 500 の範囲である。ステップ 315 の任意の予浸プロセスは ALD サイクルを開始するステップに続き、ステップ 115 に説明されるように、WVG システムから生成された水蒸気を含有する酸化ガスに基板を暴露するステップを含んでもよい。

【0047】

[0058] ステップ 320 の際、ハフニウム前駆体およびシリコン前駆体は各々前駆体のパルスとしてプロセスチャンバに流れることによって導入される、つまりパルスされた前駆体は、その前駆体のプロセスチャンバへの導入である。図 5A ~ 5E において、 t_1 は、ハフニウム前駆体およびシリコン前駆体がステップ 320 でパルスされる期間に相当するのに対して、 t_2 はステップ 330、340 および 350 の期間に相当する。期間 t_1 および t_2 は、相互にスケーリングするためにグラフ化されていない。図 5A に描かれた一実施形態では、両前駆体が t_1 の間ずっと流れるように、ハフニウム前駆体およびシリコン前駆体は同じ期間中独立してパルスされる。例えば、ハフニウム前駆体およびシリコン前駆体は約 2 秒間同時にパルスされる。

【0048】

[0059] 図 5B ~ 図 5C に描かれた別の実施形態では、ハフニウム前駆体およびシリコン前駆体は独立してパルスされるため、第 1 の前駆体は t_1 の間ずっと流れ、かつ第 2 の前

10

20

30

40

50

駆体は t_1 の中間の期間流れる。例えば、図 5 B において、 t_1 が約 2 秒続く場合、ハフニウム前駆体は約 2 秒間パルスされ、シリコン前駆体はパルスされたハフニウム前駆体の中間の期間約 1.5 秒間パルスされる。代替的には、図 5 C において、 t_1 が約 2 秒続く場合、シリコン前駆体は約 2 秒間パルスされ、またハフニウム前駆体はパルスされたシリコン前駆体の中間の期間約 1.5 秒間パルスされる。

【 0 0 4 9 】

[0060] 図 5 D ~ 図 5 E に描かれた別の実施形態では、第 1 の前駆体が t_1 の開始で流れるが t_1 の終わりまで流れず、かつ第 2 の前駆体は t_1 の開始では流れないが t_1 の終わりまで流れるように、ハフニウム前駆体およびシリコン前駆体は部分的に重複して独立してパルスされる。例えば、図 5 D において、 t_1 が約 2 秒続く場合、ハフニウム前駆体は t_1 の開始で約 1.5 秒間パルスされ、シリコン前駆体は t_1 の終わりで約 1.5 秒間パルスされる。別の例では、図 5 E において、 t_1 が約 2 秒続く場合、シリコン前駆体は t_1 の開始で約 1.75 秒間パルスされ、ハフニウム前駆体は t_1 の終わりで約 1.5 秒間パルスされる。

【 0 0 5 0 】

[0061] 代替的に、第 1 の前駆体（例えば、ハフニウム前駆体）は、重複してもしなくても、期間 t_1 の任意の区間でパルスされてもよく、第 2 の前駆体（例えば、シリコン前駆体）はまた期間 t_1 の任意の区間でパルスされてもよい。従って、ハフニウム前駆体、シリコン前駆体または他の前駆体は、期間が部分的に重複して、あるいは期間の重複なしでプロセスチャンバに独立してパルスされてもよい。一例では、 t_1 が約 2 秒続く場合、ハフニウム前駆体は約 2 秒間パルスされ、シリコン前駆体はハフニウム前駆体のパルス中約 0.5 秒間パルスされる。別の例では、 t_1 が約 2 秒続く場合、ハフニウム前駆体は約 0.5 秒間パルスされ、シリコン前駆体はハフニウム前駆体のパルスと重複せずに、あるいはこの期間以外で約 0.5 秒間パルスされる。別の例では、 t_1 が約 2 秒続く場合、ハフニウム前駆体は約 0.5 秒間パルスされ、シリコン前駆体はハフニウム前駆体のパルスと重複せずに、あるいはこの期間中約 0.5 秒間パルスされる。また第 1 の前駆体および第 2 の前駆体は、期間 t_1 の期間中、複数回パルスされてもよい。

【 0 0 5 1 】

[0062] ステップ 3 2 0 の際、ハフニウム前駆体は約 5 s c c m ~ 約 2 0 0 s c c m の範囲の流量でプロセスチャンバに導入される。ハフニウム前駆体は、通常、約 5 0 s c c m ~ 約 1, 0 0 0 s c c m の範囲の全流量で窒素などのキャリアガスを導入される。ハフニウム前駆体は約 0.1 秒 ~ 約 1 0 秒の範囲のレートでプロセスチャンバにパルスされてもよい。一実施形態では、ハフニウム前駆体は約 1 秒 ~ 約 5 秒の範囲、例えば約 3 秒のレートでパルスされる。別の実施形態では、ハフニウム前駆体は約 0.1 秒 ~ 約 1 秒の範囲、例えば約 0.5 秒のレートでパルスされる。ハフニウム前駆体が好ましくは四塩化ハフニウムである例もあるのに対して、ハフニウム前駆体が好ましくは T D E A H である例もある。

【 0 0 5 2 】

[0063] ハフニウム前駆体は概して、図 2 A に描かれているように、ハフニウム前駆体を含有するアンブル 2 8 2 を介してキャリアガスを導入することによって、プロセスチャンバ 2 8 0 に分配される。キャリアガスおよびハフニウム前駆体は、導管 2 8 3 を介してプロセスチャンバ 2 8 0 に流れる前駆体蒸気を形成する。アンブル 2 8 2 の温度は、ハフニウム前駆体に応じた、約 2 0 ~ 約 3 0 0 の範囲の温度に維持される。一例では、アンブル 2 8 2 は約 1 5 0 ~ 約 2 0 0 の範囲の温度で H f C l ₄ を含有する。別の例は、液体前駆体（例えば、T D E A H、T D M A H、T D M A S つまり T r i s - D M A S）を含有するアンブル 2 8 2 は、液体前駆体を注入バルブシステム 2 8 1 に移送するために加圧されてもよい。概して、液体前駆体を含有するアンブル 2 8 2 は、約 1 3 8 k P a (約 2 0 p s i) ~ 約 4 1 4 k P a (約 6 0 p s i) の範囲の圧力で加圧されてもよく、また約 1 0 0 以下、好ましくは約 2 0 ~ 約 6 0 の範囲の温度に加熱されてもよい。注入バルブシステム 2 8 1 は液体前駆体をキャリアガスに結合させ、プロセスチャンバ 2 8

10

20

30

40

50

0 に注入される前駆体蒸気を形成する。キャリアガスは窒素、アルゴン、ヘリウム、水素またはこれらの組み合わせを含んでもよく、キャリアガスは約 85 ~ 約 150 の範囲の温度に予熱されてもよい。

【 0 0 5 3 】

[0064]ステップ 3 2 0 の際、シリコン前駆体は、約 5 s c c m ~ 約 2 0 0 s c c m の範囲の流量、あるいは約 1 m g / 分 ~ 約 5 0 m g / 分、好ましくは約 5 m g / 分 ~ 約 2 5 m g / 分の範囲の流量でプロセスチャンバに導入される。シリコン前駆体は、通常、約 5 0 s c c m ~ 約 1 , 0 0 0 s c c m の範囲の全流量で窒素などのキャリアガスを導入される。シリコン前駆体は約 0 . 1 秒 ~ 約 1 0 秒の範囲のレートでプロセスチャンバにパルスされる。一実施形態では、シリコン前駆体は約 1 秒 ~ 約 5 秒の範囲、例えば約 3 秒のレートでパルスされる。別の実施形態では、シリコン前駆体は約 0 . 1 秒 ~ 約 1 秒の範囲、例えば約 0 . 5 秒の範囲のレートでパルスされる。シリコン前駆体が好ましくは T r i s - D M A S つまり T D M A S である例もあるのに対して、シリコン前駆体が好ましくはシランである例もある。

10

【 0 0 5 4 】

[0065]ステップ 3 2 0 の際の代替実施形態では、ハフニウム前駆体およびシリコン前駆体は、プロセスチャンバにパルスする前に結合されてもよい。ハフニウム / シリコン前駆体混合物は、堆積されたハフニウム含有材料内に所望の H f : S i 比を達成するために比例量のハフニウム前駆体およびシリコン前駆体を結合させることによって形成される。ハフニウム / シリコン前駆体混合物を含有するプロセスガスは、キャリアガスをアンブル内の前駆体混合物に流すことによって形成されてもよい。ハフニウム / シリコン前駆体混合物は、A L D プロセスによって酸化ガスを順次パルスされ、ケイ酸ハフニウム材料などのハフニウム含有材料を形成する。本明細書に説明されたプロセスによって堆積されたケイ酸ハフニウムは実験化学式 $H f S i _ y O _ x$ を有しており、ここで y はハフニウム / シリコン前駆体混合物内のハフニウム前駆体およびシリコン前駆体のモル比を変更することによって調整されてもよい。例えば、ハフニウム前駆体対シリコン前駆体の比が 1 より大きい場合、 y は恐らく 1 未満である。しかしながら、ハフニウム前駆体対シリコン前駆体の比が 1 未満である場合、 y は恐らく 1 より大きい。

20

【 0 0 5 5 】

[0066]ステップ 3 4 0 の際、酸化ガスは約 2 0 s c c m ~ 約 1 , 0 0 0 s c c m の範囲、好ましくは約 5 0 s c c m ~ 約 2 0 0 s c c m の範囲の流量でプロセスチャンバ 2 8 0 に導入される。酸化ガスは約 0 . 1 秒 ~ 約 1 0 秒の範囲のレートでプロセスチャンバ 2 8 0 にパルスされる。一実施形態では、酸化ガスは約 1 秒 ~ 約 3 秒の範囲、例えば約 1 . 7 秒のレートでパルスされる。別の実施形態では、酸化ガスは約 0 . 1 秒 ~ 約 1 秒の範囲、例えば約 0 . 5 秒のレートでパルスされる。

30

【 0 0 5 6 】

[0067]プロセスシーケンス 3 0 0 の一実施形態では、酸化ガスは、導管 2 8 7 によってプロセスチャンバ 2 8 0 と流体連通している W V G システム 2 8 6 から発生される。水素源ガスおよび酸素源ガスは各々、約 2 0 s c c m ~ 約 2 0 0 s c c m の流量で W V G システム 2 8 6 に流れる。概して、酸素源ガスの流量は水素源ガスの流量よりも大きく、例えば水素源ガスは約 1 0 0 s c c m の流量を有し、酸素源ガスは約 1 2 0 s c c m の流量を有する。従って、W V G システム 2 8 6 から流れる水蒸気は酸素が豊富である。例えば、水素源ガスが約 1 0 0 s c c m の流量を有し、かつ水素源ガスが約 1 2 0 s c c m の流量を有する場合、酸化ガスの流出は約 1 0 0 s c c m の水蒸気および約 7 0 s c c m の酸素の部分流量を含む。別の例では、水素源ガスは約 2 5 0 s c c m の流量を有し、酸素源ガスは約 1 0 0 s c c m の流量を有する。従って、W V G システムから流れる水蒸気は水素が豊富である。

40

【 0 0 5 7 】

[0068]ステップ 3 3 0 および 3 5 0 の際、アルゴンや窒素などのパージガスのパルスは典型的に、約 2 s l m ~ 約 2 2 s l m の範囲、好ましくは約 1 0 s l m の流量で導入され

50

る。各プロセスサイクル(ステップ320~350)は約0.5秒~約20秒の範囲の期間生じてもよい。一例では、プロセスサイクルは約10秒続く。別の例では、プロセスサイクルは約2秒続く。

【0058】

[0069]プロセスシーケンス100、200および300を含有する実施形態の幾つかでは、従来の酸化剤などの代替酸化ガスが、WVGシステムから形成された水蒸気を含有する酸化ガスの代わりに使用されてもよい。代替酸化ガスは、WVGシステムから生じたのではない水、酸素(O_2)、オゾン(O_3)、酸素原子(O)、過酸化水素(H_2O_2)、亜酸化窒素(N_2O)、一酸化窒素(NO)、五酸化二窒素(N_2O_5)、二酸化窒素(NO_2)、これらの誘導体またはこれらの組み合わせを含有する酸素源からプロセスチャンバに導入される。本発明の実施形態は、WVGシステムから形成された水蒸気を含有する酸化ガスから利点を享受するプロセスを提供するのに対して、他の実施形態は、本明細書で説明されている堆積プロセス中にハフニウム含有材料および他の誘電材料を形成する際に代替酸化ガスや従来の酸化剤を利用するプロセスを提供する。

10

【0059】

[0070]多くの前駆体が、本明細書で説明された誘電材料を堆積するための本発明の実施形態の範囲内である。重要な前駆体特徴は好ましい蒸気圧力を有することである。大気温度および圧力での前駆体は気体、液体または固体であってもよい。しかしながら、揮発性前駆体はALDチャンバ内で使用される。有機金属化合物は少なくとも1つの金属原子と、アミド、アルキル、アルコキシ、アルキルアミノまたはアニリドなどの少なくとも1つの有機含有官能基とを含有する。前駆体は有機金属、無機またはハロゲン化物化合物を含んでもよい。

20

【0060】

[0071]例示的なハフニウム前駆体は、ハロゲン化物、アルキルアミノ、シクロペンタジエニル、アルキル、アルコキシド、これらの誘導体またはこれらの組み合わせなどのリガンドを含有するハフニウム化合物を含む。ハフニウム前駆体として有用なハロゲン化ハフニウム化合物は $HfCl_4$ 、 HfI_4 および $HfBr_4$ を含んでもよい。ハフニウム前駆体として有用なハフニウムアルキルアミノ化合物は $(RR'N)_4Hf$ (ここでRまたはR'はそれぞれ水素、メチル、エチル、プロピルまたはブチルである)を含む。ハフニウム含有材料を堆積するのに有用なハフニウム前駆体は $(Et_2N)_4Hf$ 、 $(Me_2N)_4Hf$ 、 $(MeEtN)_4Hf$ 、 $(^tBuC_5H_4)_2HfCl_2$ 、 $(C_5H_5)_2HfCl_2$ 、 $(EtC_5H_4)_2HfCl_2$ 、 $(Me_5C_5)_2HfCl_2$ 、 $(Me_5C_5)HfCl_3$ 、 $(^jPrC_5H_4)_2HfCl_2$ 、 $(^iPrC_5H_4)HfCl_3$ 、 $(^tBuC_5H_4)_2HfMe_2$ 、 $(acac)_4Hf$ 、 $(hfac)_4Hf$ 、 $(tfac)_4Hf$ 、 $(thd)_4Hf$ 、 $(NO_3)_4Hf$ 、 $(^tBuO)_4Hf$ 、 $(^iPrO)_4Hf$ 、 $(EtO)_4Hf$ 、 $(MeO)_4Hf$ またはこれらの誘導体を含む。好ましくは、ここでの堆積プロセス中に使用されるハフニウム前駆体は $HfCl_4$ 、 $(Et_2N)_4Hf$ または $(Me_2N)_4Hf$ を含む。

30

【0061】

[0072]シリコン含有材料を堆積するのに有用な例示的なシリコン前駆体はシラン、アルキルアミノシラン、シラノールまたはアルコキシシランを含んでおり、例えばシリコン前駆体は $(Me_2N)_4Si$ 、 $(Me_2N)_3SiH$ 、 $(Me_2N)_2SiH_2$ 、 $(Me_2N)SiH_3$ 、 $(Et_2N)_4Si$ 、 $(Et_2N)_3SiH$ 、 $(MeEtN)_4Si$ 、 $(MeEtN)_3SiH$ 、 $Si(NCO)_4$ 、 $MeSi(NCO)_3$ 、 SiH_4 、 Si_2H_6 、 $SiCl_4$ 、 Si_2Cl_6 、 $MeSiCl_3$ 、 $HSiCl_3$ 、 Me_2SiCl_2 、 H_2SiCl_2 、 $MeSi(OH)_3$ 、 $Me_2Si(OH)_2$ 、 $(MeO)_4Si$ 、 $(EtO)_4Si$ またはこれらの誘導体を含んでもよい。シリコン前駆体として有用な他のアルキルアミノシラン化合物は $(RR'N)_4-nSiH_n$ (ここでRまたはR'はそれぞれ水素、メチル、エチル、プロピルまたはブチルであり、 $n=0-3$ である)を含む。他のアルコキシシランは一般化学式 $(RO)_{4-n}SiL_n$ (ここでR=メチル、エチル、ブ

40

50

ロピルまたはブチルであり、L = H、OH、F、Cl、BrまたはIおよびこれらの混合物である)によって記述されてもよい。また、より高次のシランは本発明の一部の実施形態ではシリコン前駆体として使用される。より高次のシランは、2003年10月17日に出願され、「Silicon-containing Layer Deposition with Silicon Compounds」と題され、米国特許第20040224089号として公開されている同一出願人による米国特許出願第10/688,797号に開示されており、これはシリコン前駆体について説明するために、その全体を参照として本明細書に組み込まれている。好ましくは、ここでの堆積プロセス中に使用されるシリコン前駆体は $(Me_2N)_3SiH$ 、 $(Et_2N)_3SiH$ 、 $(Me_2N)_4Si$ 、 $(Et_2N)_4Si$ または SiH_4 を含む。

10

【0062】

[0073]一部の実施形態では、窒素が、本明細書に説明されたプロセス中に堆積されたハフニウム含有材料および誘電材料に追加されてもよい。一例では、酸化ハフニウム材料は酸窒化ハフニウム材料を形成するために窒化されてもよく、またケイ酸ハフニウム材料は酸窒化ハフニウムシリコン材料を形成するために窒化されてもよい。一例では、ケイ酸ハフニウム膜はシリコンが豊富に堆積され、基板/誘電体インタフェース付近にはほとんど、または全く窒素を含有しない。膜厚が大きくなると、より多くのハフニウムが、誘電定数を増加させるために膜に組み込まれる。窒素はまた、膜を介してドーパントの拡散を増大させるために膜のバルクに添加されてもよい。代替的に、窒素は、安定的なキャッピング層を提供するために膜の上部付近に添加されてもよい。

20

【0063】

[0074]窒素はまた、例えば窒素プラズマによる窒素衝撃、窒素含有環境での基板のアニーリングおよび/またはALDサイクル内で追加半反応に窒素前駆体を含めることによってハフニウム含有材料および誘電材料に添加されてもよい。窒素プラズマプロセスは、ALDサイクルの完了時および/またはハフニウム含有材料の堆積完了時に、半反応後にプラズマ窒化プロセスに基板表面を暴露するステップを含んでもよい。例えば、窒化遠隔プラズマは、酸窒化ハフニウム膜を形成するために酸化ハフニウム膜に、あるいは酸窒化ハフニウムシリコン膜を形成するためにケイ酸ハフニウム膜に暴露される。

【0064】

[0075]別の実施形態では、基板上に堆積されたハフニウム含有材料が、 N_2 、 NH_3 、 N_2H_4 、 NO 、 N_2O 、N原子またはこれらの組み合わせなどの窒素含有環境でアニーリングされる。基板は、約15秒~約10分の範囲の期間、約800~約1,100の範囲の温度に加熱される。例えば、ケイ酸ハフニウム膜を含有する基板は NH_3 で充填されたチャンバで1分間900で熱アニーリングされて酸窒化ハフニウムシリコン膜を形成する。

30

【0065】

[0076]別の実施形態では、酸窒化ハフニウムシリコン材料が、ハフニウム前駆体半反応、シリコン前駆体半反応、窒素前駆体半反応および少なくとも1つの酸化ガス半反応を含有するサイクルを提供することによってALDプロセス中に形成されてもよい。窒素前駆体半反応は、ハフニウム、シリコンおよび酸素前駆体半反応に対する任意の比率でサイクル中にALDプロセスに付加されてもよい。一例では、窒素前駆体半反応は、ハフニウム、シリコンおよび酸素前駆体半反応の約2つのALDサイクルごとに付加される。更に、サイクル比率は、膜の深さ内に組み込まれた窒素比率を制御するために変更可能である。一実施形態では、ALDプロセスは、膜の下部よりも膜の上部付近により高い窒素濃度の酸窒化ハフニウムシリコングレード膜を形成してもよい。概して、より高い窒素濃度を含有する膜の上部は膜の上部20%以下、好ましくは上部10%以下、より好ましくは上部5%以下である。シリコン前駆体半反応が省略される場合、酸窒化ハフニウム膜は類似のALDサイクルで成長されてもよい。好ましくは、酸化ガスは、WVGシステムから形成された水蒸気を含有する。

40

【0066】

50

[0077]例示的な窒素前駆体は、 NH_3 、 N_2 、ヒドラジン（例えば、 N_2H_4 または MeN_2H_3 ）、アミン（例えば、 Me_3N 、 Me_2NH または MeNH_2 ）、アニリン（例えば、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ）、有機アジド（例えば、 MeN_3 または Me_3SiN_3 ）、無機アジド（例えば、 NaN_3 または Cp_2CoN_3 ）、ラジカル窒素化合物（例えば、 N_3 、 N_2 、 N 、 NH または NH_2 ）、これらの誘導体またはこれらの組み合わせを含んでもよい。ラジカル窒素化合物は熱、ホットワイヤまたはプラズマによって発生可能である。

【0067】

[0078]代替実施形態では、様々な金属酸化物およびケイ酸金属が、WVGシステムから生じた水蒸気を含有する酸化ガスによって金属前駆体を順次パルスすることによって形成されてもよい。本明細書に開示されているALDプロセス（例えば、プロセスシーケンス100、200および300）は、ハフニウムおよび/またはシリコン前駆体を他の金属前駆体と置換して、アルミン酸塩ハフニウム、ケイ酸チタン、酸化ジルコニウム、ケイ酸ジルコニウム、アルミン酸塩ジルコニウム、酸化タンタル、ケイ酸タンタル、酸化チタン、ケイ酸チタン、酸化シリコン、酸化アルミニウム、ケイ酸アルミニウム、酸化ランタン、ケイ酸ランタン、アルミン酸塩ランタン、これらの窒化物、これらの誘導体またはこれらの組み合わせなどの追加誘電材料を形成することによって変更されてもよい。一実施形態では、2つ以上のALDプロセスが、別の層の上部に層を堆積するために同時に行われる。例えば、結合プロセスは、第1の誘電材料を形成するための第1のALDプロセスと、第2の誘電材料を形成するための第2のALDプロセスとを含有する。結合プロセスは、様々なハフニウム含有材料、例えばケイ酸ハフニウムアルミニウムや酸窒化ハフニウムアルミニウムシリコンを発生させるのに使用されてもよい。一例では、誘電スタック材料は、第1のハフニウム含有材料を基板上に堆積し、次いで第2のハフニウム含有材料をその上に堆積することによって形成される。第1および第2のハフニウム含有材料は組成を変更してもよいため、一方の層が酸化ハフニウムを含有してもよく、かつ他方の層がケイ酸ハフニウムを含有してもよい。一態様では、下部層はシリコンを含有する。本明細書に説明されたALDプロセス中に使用される代替金属前駆体は ZrCl_4 、 Cp_2Zr 、 $(\text{Me}_2\text{N})_4\text{Zr}$ 、 $(\text{Et}_2\text{N})_4\text{Zr}$ 、 TaF_5 、 TaCl_5 、 $(^t\text{BuO})_5\text{Ta}$ 、 $(\text{Me}_2\text{N})_5\text{Ta}$ 、 $(\text{Et}_2\text{N})_5\text{Ta}$ 、 $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})$ 、 $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})$ 、 TiCl_4 、 TiI_4 、 $(^i\text{PrO})_4\text{Ti}$ 、 $(\text{Me}_2\text{N})_4\text{Ti}$ 、 $(\text{Et}_2\text{N})_4\text{Ti}$ 、 AlCl_3 、 Me_3Al 、 Me_2AlH 、 $(\text{AMD})_3\text{La}$ 、 $((\text{Me}_3\text{Si})(^t\text{Bu})\text{N})_3\text{La}$ 、 $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N})_3\text{La}$ 、 $(^t\text{Bu}_2\text{N})_3\text{La}$ 、 $(^i\text{Pr}_2\text{N})_3\text{La}$ 、これらの誘導体またはこれらの組み合わせを含む。

【0068】

[0079]本明細書で種々の実施形態によって説明された堆積プロセス中に形成されたプロダクト誘電材料に対する多くの工業的用途が存在する。マイクロエレクトロニクス業界では、プロダクト材料は、高誘電率トランジスタゲート誘電材料、トランジスタゲートインタフェースエンジニアリング、高誘電率キャパシタ誘電材料(DRAM)、シード層、拡散バリア層、接着層、絶縁層およびパターンング表面（例えば、選択的堆積）の官能化表面基(functionalized surface groups)として使用されてもよい。マイクロマシンシステム(MEMS)の分野では、本明細書で説明されたプロセス中に形成された材料は絶縁または構造膜として使用されてもよい。

【0069】

ハードウェア

[0080]図6は、本明細書で説明された実施形態に従った、集積回路製造を実行するのに使用可能なプロセスチャンバ610の概略断面図を描いている。プロセスチャンバ610は概して、基板(図示せず)をサポートするのに使用される基板サポートペDESTAL648を収容する。基板サポートペDESTAL648は、変位機構648Aを使用してプロセスチャンバ610内部で垂直方向に移動可能である。

【0070】

10

20

30

40

50

[0081]具体的なプロセスに応じて、基板は堆積前またはこの最中に所望の温度に加熱可能である。例えば、基板サポートペDESTAL 648は埋め込み加熱要素652Aを使用して加熱されてもよい。基板サポートペDESTAL 648は、AC電源652から加熱要素652Aに電流を印加することによって抵抗加熱されてもよい。そして、基板(図示せず)はサポートペDESTAL 648によって加熱される。代替的に、基板サポートペDESTAL 648は、例えばランプ(図示せず)などの放射ヒーターを使用して加熱されてもよい。

【0071】

[0082]熱電対などの温度センサー650Aもまた基板サポートペDESTAL 648に埋め込まれて、従来の方途でペDESTAL 648の温度を監視する。測定温度は、基板温度が、特定のプロセス用途に適した所望の温度で維持または制御可能になるように、加熱要素652Aに対するAC電源652を制御するためにフィードバックループで使用される。

【0072】

[0083]真空ポンプ618が、プロセスチャンバ610を空にして、プロセスチャンバ610内部の圧力を維持するために使用される。これを介してプロセスガスがプロセスチャンバ610に導入されるガスマニホールド634は基板サポートペDESTAL 648の上方に配置される。ガスマニホールド634はガスパネル(図示せず)に接続され、これは種々のプロセスガスを制御して、プロセスチャンバ610に供給する。

【0073】

[0084]ガスマニホールド634へのガス流の適切な制御および調節は、マスフローコントローラ(図示せず)およびマイクロプロセッサコントローラ670によって実行される。ガスマニホールド634によってプロセスガスは、プロセスチャンバ610に導入されかつ均一に分配される。付加的に、ガスマニホールド634は、マニホールド内の反応ガスの凝縮を防止するために場合によって加熱されてもよい。

【0074】

[0085]ガスマニホールド634は複数の電子制御バルブ(図示せず)を含む。本明細書で使用されている電子制御バルブは、約0.01秒~約10秒、好ましくは約0.1秒~約5秒の範囲内のレートでのバルブ開閉サイクルでプロセスチャンバ610への迅速かつ正確なガス流を提供可能な任意の制御バルブのことをいい、例えば、長いサイクルは約3秒続く場合があり、短いサイクルは約0.5秒続く場合がある。

【0075】

[0086]マイクロプロセッサコントローラ670は、種々のチャンバおよびサブプロセッサを制御するための工業設定で使用可能な任意の形態の汎用コンピュータプロセッサ(CPU)の1つであってもよい。コンピュータは、ランダムアクセスメモリ、リードオンリーメモリ、フロッピーディスクドライブ、コンパクトディスクドライブ、ハードディスクあるいは任意の形態のローカルまたはリモートデジタル記憶装置などの任意の適切なメモリを使用してもよい。種々のサポート回路が、従来の方途でプロセッサをサポートするためにCPUに結合されてもよい。必要ならばソフトウェアルーチンがメモリに記憶されても、遠隔配置されたソース(例えば、コンピュータやサーバー)によって実行されてもよい。

【0076】

[0087]ソフトウェアルーチンは、プロセスレシピやシーケンスを開始するために実行される。ソフトウェアルーチンは、実行されると、汎用コンピュータを、チャンバ操作を制御する特定目的コンピュータに変換して、チャンバプロセスが実行される。例えば、ソフトウェアルーチンは、本発明に従ったプロセスシーケンスの実行のために電子制御バルブの起動を正確に制御するのに使用されてもよい。代替的に、ソフトウェアルーチンは、特定用途向け集積回路や、他のタイプのハードウェア実現、あるいはソフトウェアやハードウェアの組み合わせなどのハードウェアで実行されてもよい。

【0077】

[0088]図7は、原子層堆積法や急速化学気相堆積法などの循環堆積に適合されたガス送出装置730を含むプロセスチャンバ680の一実施形態の概略断面図である。プロセス

10

20

30

40

50

チャンバ680についての詳細な説明は、2001年12月21日に出願され、「Gas Delivery Apparatus and Method for Atomic Layer Deposition」と題され、米国特許第20030079686号として公開された同一出願人による米国特許出願第10/032,284号、および2002年10月25日に出願され、「Gas Delivery Apparatus for Atomic Layer Deposition」と題され、米国特許第20030121608号として公開された同一出願人による米国特許出願第10/281,079号に説明されており、両者ともその全体を参照として本明細書に組み込まれている。本明細書で使用されている原子層堆積法(ALD)、急速化学気相堆積法およびシーケンシャル気相堆積法という用語は、基板構造上に薄層を堆積するための反応剤や前駆体の順次導入のことをいう。反応剤の順次導入は、複数の薄層を堆積して、コンフォーマル層を所望の厚さに形成するために反復されてもよい。一部の実施形態では、2つ以上の前駆体(例えば、ハフニウム前駆体およびシリコン前駆体)を含有する反応剤混合物が別の前駆体(例えば、水蒸気)を順次パルスされてもよい。プロセスチャンバ680はまた他の堆積技術に対して適合されてもよい。

10

【0078】

[0089]プロセスチャンバ680は、側壁684および底部686を有するチャンバ本体682を含有する。プロセスチャンバ680のスリットバルブ688は、直径200mmまたは300mmの半導体ウェーハやガラス基板などの基板690を送出し、かつプロセスチャンバ680から受け取るためのロボット(図示せず)へのアクセスを提供する。

20

【0079】

[0090]基板サポート692は、プロセスチャンバ680の基板受け取り表面691上に基板690をサポートする。基板サポート692は、基板サポート692およびその上に設置された基板690を昇降させるためのリフトモーター714に搭載される。リフトモーター718に接続されたリフトプレート716はプロセスチャンバ680に搭載され、基板サポート692を介して移動可能に設置されたピン720を昇降させる。ピン720は基板サポート692の表面上に基板690を昇降させる。基板サポート692は、プロセス中に基板690を基板サポート692に固定するための真空チャック、静電チャックまたはクランプリングを含んでもよい。

30

【0080】

[0091]基板サポート692は、その上に設置された基板690の温度を高めるために加熱されてもよい。例えば、基板サポート692は抵抗ヒーターなどの埋め込み加熱要素を使用して加熱されてもよく、あるいは基板サポート692上に設置された加熱ランプなどの放射熱を使用して加熱されてもよい。パージリング722は、パージガスを基板690の周辺部分に提供してその上への堆積を防止するためのパージチャンネル724を画成するために、基板サポート692上に設置されてもよい。

【0081】

[0092]ガス送出装置730はチャンバ本体682の上部部分に設置されて、プロセスガスおよび/またはパージガスなどのガスをプロセスチャンバ680に提供する。真空システム778はポンピングチャンネル779と流体連通しており、所望のガスをプロセスチャンバ680から抜き、プロセスチャンバ680のポンピングゾーン766内の所望の圧力や所望の圧力範囲を維持する助けとなる。

40

【0082】

[0093]一実施形態では、プロセスガスおよび/またはパージガスは、ガス送出装置730を介して基板690の平面に対して法線(つまり90°)でプロセスチャンバ680に入る。従って、基板690の表面は、基板上の均一な膜形成を可能にするガスに対して対称的に暴露される。プロセスガスは、1パルスにおいてハフニウム含有化合物(例えば、TDEAHやHfCl₄)および別のパルスにおいて酸化ガス(例えば、WVGシステムから生じた水蒸気)を含んでもよい。

【0083】

50

[0094] 図7に描かれているプロセスチャンバ680は、図6に描かれているチャンバ610よりも均一な膜を発生させる場合がある。また、プロセスチャンバ680は、通常、基板をパージし、基板を前駆体で飽和するのにプロセスチャンバ610よりも短時間で済むため、プロセスチャンバ680はプロセスチャンバ610よりも短いサイクル時間を用いる。従って、プロセスチャンバ610および680は約20秒以下ハフニウム含有化合物を投与してもよく、好ましくはプロセスチャンバ680は、約10秒以下、好ましくは約5秒以下、例えば、約3秒～または約0.5秒間ハフニウム含有化合物を投与してもよい。

【0084】

[0095] 一実施形態では、ガス送出装置730はチャンバ蓋732を備える。チャンバ蓋732は、チャンバ蓋732の中心部分から延びる膨張チャネル734と、膨張チャネル734からチャンバ蓋732の周辺部分に延びる底部表面760とを含む。底部表面760は、基板サポート692上に設置された基板690を実質的にカバーするようにサイズ設定および成形される。チャンバ蓋732は、基板690の周辺に隣接したチャンバ蓋732の周辺部分にチョーク762を有してもよい。キャップ部分772は、膨張チャネル734およびガス入口736A、736Bの一部を含む。膨張チャネル734は、2つの類似するバルブ742A、742Bからガス流を提供するためのガス入口736A、736Bを有する。ガスは一緒に、かつ/またはバルブ742A、742Bから別個に提供されてもよい。

【0085】

[0096] 一実施形態では、チャンバ蓋732は、ステンレス鋼（例えば、場合によりニッケルを含有する鉄・クロム合金）、アルミニウム、これらの誘導体、これらの合金またはこれらの組み合わせなどの金属材料でできている。代替実施形態では、チャンバ蓋732は、石英ガラス、サファイヤ、熱分解窒化ホウ素（PBN）材料、セラミック、これらの誘導体またはこれらの組み合わせなどの熱絶縁性材料を含有する。一例では、熱絶縁性ライナーが、膨張チャネル734および底部表面760（図示せず）の実質的部分をカバーするチャンバ蓋732に付加される。好ましくは、膨張チャネル734および底部表面760は、熱絶縁性材料からなるチャンバ蓋732に加工されてもよい。同一または類似の熱絶縁性材料からなる追加ライナーがプロセスチャンバ680内に付加されてもよい。一例では、スリットバルブ688はライナー687を含有し、側壁684はライナー683を含有し、底部表面685はライナー689を含有する。

【0086】

[0097] 一構成では、バルブ742Aおよびバルブ742Bは個別反応ガス源に結合されるが、好ましくは同一のパージガス源に結合される。例えば、バルブ742Aは反応ガス源738に結合され、バルブ742Bは反応ガス源739に結合されるが、両バルブ742A、742Bはパージガス源740に結合される。バルブ742A、742Bは各々、バルブシートアセンブリ744A、744Bを有する送出ライン743A、743Bを含み、バルブ752A、752Bと流体連通しているバルブシートアセンブリ746A、746Bを有するパージライン745A、745Bを含む。送出ライン743A、743Bは反応ガス源738、739と流体連通しており、膨張チャネル734のガス入口736A、736Bと流体連通している。追加反応ガス源、送出ライン、ガス入口およびバルブは代替実施形態（図示せず）のガス送出装置730に付加されてもよい。送出ライン743A、743Bのバルブシートアセンブリ744A、744Bは反応ガス源738、739から膨張チャネル734への反応ガスの流れを制御する。パージライン745A、745Bはパージガス源740と流体連通しており、送出ライン743A、743Bのバルブシートアセンブリ744A、744Bの下流の送出ライン743A、743Bと交差する。パージライン745A、745Bのバルブシートアセンブリ746A、746Bは、パージガス源740から送出ライン743A、743Bへのパージガスの流れを制御する。キャリアガスが反応ガスを反応ガス源738、739から送出するのに使用される場合、同一ガスがキャリアガスおよびパージガスとして使用されてもよい（例えば、窒素がキャ

10

20

30

40

50

リアガスおよびパージガスとして使用される)。

【0087】

[0098]各バルブシートアセンブリ744A、744B、746A、746Bはダイアフラムおよびバルブシートを備えてもよい。ダイアフラムは開または閉にバイアスされてもよく、またそれぞれ閉または開に作動されてもよい。ダイアフラムは空気圧作動されてもよく、あるいは電気作動されてもよい。空気圧作動バルブの例は、FujiKinおよびVeriFlowから入手可能な空気圧作動バルブを含む。電気作動バルブの例はFujiKinから入手可能な電気作動バルブを含む。プログラマブル論理コントローラ748A、748Bは、バルブ742A、742Bのバルブシートアセンブリ744A、744B、746A、746Bのダイアフラムの作動を制御するためにバルブ742A、742Bに結合されてもよい。空気圧作動バルブは、約0.020秒の短い期間ガスパルスを提供してもよい。電気起動バルブは、約0.005秒の短い期間ガスパルスを提供してもよい。概して、空気圧および電気作動バルブは約3秒の長い期間ガスパルスを提供してもよい。より長いガスパルス期間が可能であるが、典型的なALDプロセスはALDバルブを利用して、約5秒以下、好ましくは約3秒以下、より好ましくは約2秒以下の間隔で開放されている間にガスパルスを生成する。一実施形態では、ALDバルブは、約0.005秒～約3秒、好ましくは約0.02秒～約2秒、より好ましくは約0.05秒～約1秒の範囲の間隔でパルスする。電気作動バルブは典型的に、バルブとプログラマブル論理コントローラ間に結合されたドライバの使用を必要とする。

10

【0088】

[0099]各バルブ742A、742Bは、バルブのバルブシートアセンブリ744A、744Bが閉鎖されている場合に送出ライン743A、743Bからの反応ガスの流出を可能にするためのゼロデッドボリュームバルブであってもよい。例えば、パージライン745A、745Bは、送出ライン743A、743Bのバルブシートアセンブリ744A、744Bに隣接して位置決めされてもよい。バルブシートアセンブリ744A、744Bが閉鎖される場合、パージライン745A、745Bは送出ライン743A、743Bを流れるパージガスを提供してもよい。一実施形態では、温められたパージガス(例えば、約50～約200)が、その上の、ならびに送出ライン743A、743B内の前駆体の凝縮を削減または停止するためにバルブシートアセンブリ744A、744Bを加熱するのに通過させられる。示されている実施形態では、パージライン745A、745Bは送出ライン743A、743Bのバルブシートアセンブリ744A、744Bからわずかに間隔をあけて位置決めされるため、パージガスは、開放される場合にバルブシートアセンブリ744A、744Bに直接送出されない。本明細書で使用されるゼロデッドボリュームバルブはごく少量のデッドボリュームを有するバルブとして画成される(つまり、ゼロデッドボリュームは必要ない)。

20

30

【0089】

[00100]各バルブ742A、742Bは、反応ガス738、739およびパージガス740の結合ガス流および/または個別ガス流を提供するように適合されてもよい。バルブ742Aに関しては、バルブ742Aによって提供された反応ガス738およびパージガス740の結合ガス流の一例は、パージライン745Aを介するパージガス源740からのパージガスの連続流と、送出ライン743Aを介する反応ガス源738からの反応ガスのパルスとを備える。パージガスの連続流はパージライン745Aのバルブシートアセンブリ746Aのダイアフラムを開放することによって提供されてもよい。反応ガス源738からの反応ガスのパルスは、送出ライン743Aのバルブシート744Aのダイアフラムを開閉することによって提供されてもよい。バルブ742Aについては、バルブ742Aによって提供された反応ガス738およびパージガス740の個別ガス流の一例は、パージライン745Aを介するパージガス源740からのパージガスのパルスと、送出ライン743Aを介する反応ガス源738からの反応ガスのパルスとを備える。パージガスのパルスは、パージライン745Aのバルブシートアセンブリ746Aのダイアフラムを開閉することによって提供されてもよい。反応ガス源738からの反応ガスのパルスは、送

40

50

出ライン 7 4 3 A のバルブシート 7 4 4 A のダイヤフラムを開閉することによって提供されてもよい。

【 0 0 9 0 】

[00101]バルブ 7 4 2 A、7 4 2 B の送出ライン 7 4 3 A、7 4 3 B はガス導管 7 5 0 A、7 5 0 B を介してガス入口 7 3 6 A、7 3 6 B に結合されてもよい。ガス導管 7 5 0 A、7 5 0 B は統合されても、バルブ 7 4 2 A、7 4 2 B から分離されてもよい。一態様では、バルブ 7 4 2 A、7 4 2 B は膨張チャネル 7 3 4 に近接して結合され、バルブ 7 4 2 A、7 4 2 B とガス入口 7 3 6 A、7 3 6 B 間の送出ライン 7 4 3 A、7 4 3 B およびガス導管 7 5 0 A、7 5 0 B の不要なボリュウムを低減する。

【 0 0 9 1 】

[00102]図 7 において、膨張チャネル 7 3 4 は、チャンバ蓋 7 3 2 の底部表面 7 6 0 に隣接する膨張チャネル 7 3 4 の上部部分から下部部分に向かって大きくなる内径を有するチャネルを備える。一具体的実施形態では、直径 2 0 0 mm の基板を処理するように適合されたチャンバ用の膨張チャネル 7 3 4 の内径は、膨張チャネル 7 3 4 の上部部分 7 3 7 では約 0 . 2 インチ (0 . 5 1 c m) ~ 約 1 . 0 インチ (2 . 5 4 c m)、好ましくは約 0 . 3 インチ (0 . 7 6 c m) ~ 約 0 . 9 インチ (2 . 2 9 c m)、より好ましくは約 0 . 3 インチ (0 . 7 6 c m) ~ 約 0 . 5 インチ (1 . 2 7 c m) であり、膨張チャネル 7 3 4 の下部部分 7 3 5 では約 0 . 5 インチ (1 . 2 7 c m) ~ 約 3 . 0 インチ (7 . 6 2 c m)、好ましくは約 0 . 7 5 インチ (1 . 9 1 c m) ~ 約 2 . 5 インチ (6 . 3 5 c m)、より好ましくは約 1 . 1 インチ (2 . 7 9 c m) ~ 約 2 . 0 インチ (5 . 0 8 c m) である。

【 0 0 9 2 】

[00103]別の具体的実施形態では、直径 3 0 0 mm の基板を処理するように適合されたチャンバ用の膨張チャネル 7 3 4 の内径は、膨張チャネル 7 3 4 の上部部分 7 3 7 では約 0 . 2 インチ (0 . 5 1 c m) ~ 約 1 . 0 インチ (2 . 5 4 c m)、より好ましくは約 0 . 3 インチ (0 . 7 6 c m) ~ 約 0 . 9 インチ (2 . 2 9 c m)、より好ましくは約 0 . 3 インチ (0 . 7 6 c m) ~ 約 0 . 5 インチ (1 . 2 7 c m) であり、3 0 0 mm 基板用の膨張チャネル 7 3 4 の下部部分 7 3 5 では約 0 . 5 インチ (1 . 2 7 c m) ~ 約 3 . 0 インチ (7 . 6 2 c m)、好ましくは約 0 . 7 5 インチ (1 . 9 1 c m) ~ 約 2 . 5 インチ (6 . 3 5 c m)、より好ましくは約 1 . 2 インチ (3 . 0 5 c m) ~ 約 2 . 2 インチ (5 . 5 9 c m) である。一般的に、上記寸法は、約 5 0 0 s c c m ~ 約 3 , 0 0 0 s c c m の範囲の全ガス流量を提供するように適合された膨張チャネルに適用する。

【 0 0 9 3 】

[00104]他の具体的実施形態では、寸法は、そこを流れる一定のガス流を収容するように変更されてもよい。一般的に、より大きなガス流量はより大きな直径の膨張チャネルを必要とする。一実施形態では、膨張チャネル 7 3 4 は (円錐台に類似する形状を含む) 円錐台として成形されてもよい。ガスが膨張チャネル 7 3 4 の壁に向かって、あるいは基板に向かって直接下方に提供されても、ガス流の速度は、ガス流がガスの膨張によって膨張チャネル 7 3 4 を介して移動すると遅くなる。ガス流の速度の低下は、ガス流が基板 6 9 0 の表面上に吸着された反応剤を発散させる可能性を低減させる助けとなる。

【 0 0 9 4 】

[00105]理論に縛られたくはないが、膨張チャネル 7 3 4 の上部部分 7 3 7 から下部部分 7 3 5 に向かって徐々に大きくなる膨張チャネル 7 3 4 の直径は、ガスの温度を制御する助けとなる膨張チャネル 7 3 4 を介するガスのより小さな断熱膨張を可能にすると考えられている。例えば、ガス入口 7 3 6 A、7 3 6 B を介して膨張チャネル 7 3 4 に送出されるガスの突然の断熱膨張は、前駆体蒸気の凝縮および粒子の形成を招くことがあるガスの温度低下をもたらす場合がある。他方、本発明の実施形態に従った漸次膨張チャネル 7 3 4 は、ガスのより小さな断熱膨張を提供すると考えられている。従って、より多くの熱がガスに対して移送されてもよく、従って、ガスの温度は、ガスの周囲温度を制御する (つまりチャンバ蓋 7 3 2 の温度を制御する) ことによって容易に制御されてもよい。漸次

10

20

30

40

50

膨張チャンネル734は、先細りの真っ直ぐな表面、凹状表面、凸状表面またはこれらの組み合わせなどの1つ以上の先細り内部表面を備えてもよく、あるいは1つ以上の先細り内部表面の断面 (s e c t i o n s) (つまり、先細り部分および非先細り部分) を備えてもよい。

【0095】

[00106]一実施形態では、ガス入口736A、736Bは膨張チャンネル734の上部部分737に隣接して配置される。他の実施形態では、1つ以上のガス入口736A、736Bは上部部分737と下部部分735間の膨張チャンネル734の長さに沿って配置されてもよい。理論に縛られたくはないが、ガス入口736A、736Bからチャンバ蓋732の膨張チャンネル734に流れるガスは円形流を形成する。膨張チャンネル734を介する正確な流れパターンは既知ではないが、円形流は、膨張チャンネル734を介する渦流れ、らせん流、スパイラル流またはこれらの誘導体などの流れパターンで移動してもよいと考えられている。円形流は、基板690から分離されたコンパートメントにおけるのとは反対に、下部部分735と基板受け取り表面691間に配置された処理領域に提供されてもよい。一態様では、渦流れは、膨張チャンネル734の内部表面にわたる円形流のスイープ (s w e e p i n g) 動作による膨張チャンネル734のより効率的なパージを確立する助けとなる場合がある。また、円形ガス流は、基板690の表面にわたる一貫した、かつコンフォーマルなガス送出を提供する。

【0096】

[00107]図7において、プログラミングされたパソコンやワークステーションコンピュータなどの制御ユニット780は、処理条件を制御するためにプロセスチャンバ680に結合されてもよい。例えば、制御ユニット780は、基板プロセスシーケンスの異なる段階時にバルブ742A、742Bを介するガス源738、739、740からの種々のプロセスガスおよびパージガスの流れを制御するように構成されてもよい。事例的に、制御ユニット780は中央演算処理装置 (C P U) 782と、サポート回路784と、関連制御ソフトウェア783を含有するメモリ786とを備える。制御ユニット780はまた、WVGシステム286を制御し、かつ/またはアンプル282を調節するように構成されてもよい。

【0097】

[00108]制御ユニット780は、種々のチャンバおよびサブプロセッサを制御するための工業設定で使用可能な任意の形態の汎用コンピュータプロセッサのうちの1つであってもよい。CPU782は、ランダムアクセスメモリ、リードオンリーメモリ、フロッピーディスクドライブ、コンパクトディスクドライブ、ハードディスク、または任意の形態のローカルまたはリモートデジタル記憶装置などの任意の適切なメモリ786を使用してもよい。種々のサポート回路がプロセスチャンバ680をサポートするためにCPU782に結合されてもよい。制御ユニット780は、バルブ742A、742Bのプログラマブル論理コントローラ748A、748Bなどの個々のチャンバコンポーネントに隣接して配置される別のコントローラに結合されてもよい。制御ユニット780とプロセスチャンバ680の種々の他のコンポーネント間の双方向通信は、総称的に信号バス788と称される多数の信号ケーブルを介して取り扱われ、この一部が図7に図示されている。ガス源738、739、740から、およびバルブ742A、742Bのプログラマブル論理コントローラ748A、748Bからのプロセスガスおよびパージガスの制御に加えて、制御ユニット780は、とりわけ他のアクティビティのうちのウェーハ移送、温度制御、チャンバ排出などのウェーハ処理において使用される他のアクティビティの自動制御を担うように構成されてもよく、この一部が本明細書に説明されている。

【0098】

[00109]別の実施形態では、プロセスチャンバ680は、3つ以上のガス流を一緒に、部分的に一緒に (つまり、2つ以上のガス流を一緒に) 、あるいは3つ以上のガス導管に接続された3つ以上のガス入口を介して別個に受け取るように適合されてもよい。各導管は単一または複数のバルブに結合される。3つ以上のプロセスガス流を流すように適合さ

れたプロセスチャンバ680のさらなる開示は、2001年12月21日に出願され、「Gas Delivery Apparatus and Method for Atomic Layer Deposition」と題され、米国特許第20030079688号として公開された同一出願人による米国特許出願第10/032,284号に説明されており、これは参照として本明細書に組み込まれている。一例では、3つのガス流がハフニウム前駆体と、シリコン前駆体と酸化ガスとを含有してもよく、ここで第1の流れはTDEAH、TDMAHまたは HfCl_4 を含み、第2の流れはTDMAS、Tris-DMASまたはシランを含み、第3の流れはWVGシステムからの水蒸気を含有する酸化ガスを含む。

【0099】

10

[00110]図8は、本明細書に説明された実施形態に従った、集積回路製造を実行するのに使用されてもよいプロセスチャンバ810の概略断面図を描いている。プロセスチャンバ810はプロセスチャンバ680に機能が類似しており、(例えば、800より高い)高温で操作するための熱絶縁性材料を含有する。プロセスチャンバ810は、石英ガラス、サファイヤ、熱分解窒化ホウ素(PBN)材料、セラミック、これらの誘導体またはこれらの組み合わせなどの熱絶縁性材料からなるライナーを含有する。一実施形態では、プロセスチャンバ680からのガス送出装置730はプロセスチャンバ810で使用されるように適合されてもよい。

【0100】

[00111]プロセスチャンバ810は概して、基板802をサポートするのに使用される基板サポートペDESTAL812を収容する。基板サポートペDESTAL812は回転可能であり、プロセスチャンバ810内で垂直に移動可能である。基板サポートペDESTAL812は、その上の基板802の温度を制御するための加熱要素を含有してもよい。キャップ部分872はプロセスチャンバ810の蓋832上に設置され、かつガス入口836a、836b、836cおよび836dを含有する。キャップ部分872はまた、PE-ALDプロセス、事前洗浄プロセスまたは窒化プロセスなどのプラズマプロセス中に使用されるマイクロ波装置や遠隔プラズマ装置用のアダプター874を含有してもよい。代替的に、アダプター874はキャップ部分872にない。

20

【0101】

[00112]ガス送出システム811はキャップ部分872を介してプロセスチャンバ810に接続される。ガス送出システム811はガス入口838と、導管システム841と、バルブ843および/またはバルブ845と源842および/または源844との少なくとも1つまた約10個のコンポーネントセットを含有する。図8に図示されるように、ガス送出システム811は、ガス入口836a、836b、836cおよび836dと、導管システム841a、841b、841cおよび841dと、バルブ843a、843b、843cおよび843dと、バルブ845a、845b、845cおよび845dと、源842a、842b、842cおよび842dと源844a、844b、844cおよび844dとを含有する4個のコンポーネントセットを含有する。

30

【0102】

[00113]代替実施形態では、導管システム841は更に、ガス入口836a、836b、836cおよび836dと流体連通して位置決めされている端にノズルを形成する漸次膨張ガス導管を含有してもよい。本明細書に説明された一部の実施形態で有用なノズルや端は更に、2005年4月29日に出願され、「Control of Gas Flow and Delivery to Suppress the Formation of Particles in an MOCVD/ALD System」と題された同一出願人による米国特許出願第11/119,388号に説明されており、これは、漸次膨張ガス導管の開示をサポートするために参照として本明細書に組み込まれている。ガス導管表面形状は、増大しつつある先細り流れチャネルを介して徐々に膨張する手段にガスを通過させるステップを提供することによって大きな温度低下を防止する。一実施形態では、流れチャネルは、約30mm~約100mmの範囲の距離にわたって、約3m

40

50

m ~ 約 15 mm の範囲の内径の送出ガスラインの断面から、約 10 mm ~ 約 20 mm の範囲のより大きな直径のガス入口 836 に移行する。流れチャンネルの直径の漸次増加によって膨張ガスが平衡付近にあり、また熱の急速な損失を防止して実質的に一定の温度を維持することができる。膨張ガス導管は、先細りの真っ直ぐな表面、凹状表面、凸状表面、これらの誘導体またはこれらの組み合わせなどの 1 つ以上の先細り内部表面を備えてもよく、あるいは 1 つ以上の先細り内部表面の断面（例えば、先細り部分および非先細り部分）を備えてもよい。

【0103】

[00114] 導管システム 841 は、ガス入口 836 と、バルブ 843 および 845 と源 842 および 844 とを接続する 1 つ以上の導管およびチューブを含有する。バルブ 843 は源 842 からガス入口 836 への前駆体やガスの導入を制御し、バルブ 845 は源 844 からガス入口 836 への前駆体やガスの導入を制御する。バルブ 843 および 845 はバルブと、ダイヤフラムおよびバルブシートを含有するバルブシートアセンブリとを含んでもよい。空気圧作動バルブは、約 0.020 秒という短い期間ガスパルスを提供してもよい。電気作動バルブは、約 0.005 秒という短い期間ガスパルスを提供してもよい。概して、空気圧および電気作動バルブは、約 3 秒という長い期間ガスパルスを提供してもよい。より長いガスパルス期間が可能であるが、典型的な ALD プロセスは、約 5 秒以下、好ましくは約 3 秒以下、より好ましくは約 2 秒以下の間隔で開放されている間にガスのパルスを生成する ALD バルブを利用する。一実施形態では、ALD バルブは、約 0.005 秒 ~ 約 3 秒、好ましくは約 0.02 秒 ~ 約 2 秒、より好ましくは約 0.05 秒 ~ 約 1 秒の範囲の間隔でパルスする。電気作動バルブは典型的に、バルブとプログラマブル論理コントローラ間に結合されたドライバの使用を必要とする。プログラミングされたパソコンやワークステーションコンピュータなどの制御ユニット（図示せず）には、本明細書に説明された処理条件を制御するためのバルブ 843 および 845 と、源 842 および 844 と、真空システム 833 と、基板サポート 812 と、WVG システム 286 とアンブル 282 とを含むプロセスチャンバ 810 が含まれてもよい。

【0104】

[00115] 源 842 および 844 は、堆積プロセス中に使用される前駆体源、パージガス源および / またはキャリアガス源を提供してもよい。前駆体源は 2 つ以上の化学前駆体（例えば、ハフニウム前駆体およびシリコン前駆体）を含んでもよく、またキャリアガスを含んでもよい。前駆体源はアンブル、バブル、タンク、コンテナまたはカートリッジを含む。また、前駆体源は、本明細書に説明されているようにガス送出システム 811 と流体連通している水蒸気発生器（WVG）システムを含む。パージガス源および / またはキャリアガス源、通常タンク、コンテナ、カートリッジまたは内部配管（plumbed）供給システムは、窒素、アルゴン、ヘリウム、水素、フォーミングガスあるいはこれらの組み合わせをガス送出システム 811 に提供してもよい。

【0105】

[00116] ガス入口 836 a、836 b、836 c および 836 d は、キャップ部分 872 内の膨張チャンネル 834 の長さに沿って配置されてもよい。理論に縛られたくはないが、ガス入口 836 a、836 b、836 c および 836 d から膨張チャンネル 834 に流れるガスは円形流を形成する。膨張チャンネル 834 を介する正確な流れパターンは既知ではないが、円形流は、膨張チャンネル 834 を介する渦流れ、らせん流、スパイラル流またはこれらの誘導体などの流れパターンで移動してもよいと考えられている。円形流は、基板 802 から分離されたコンパートメントにおけるのとは反対に、漏斗（funnel）ライナー 820 と基板サポート 812 間に配置された処理領域に提供されてもよい。一態様では、渦流れは、膨張チャンネル 834 の内部表面にわたる円形流のスイープ動作による処理領域のより効率的なパージを確立する助けとなる場合がある。また、円形ガス流は、基板 802 の表面にわたる一貫したかつコンフォーマルなガス送出を提供する。

【0106】

[00117] 図 8 および 9 A ~ 9 B は、本明細書に説明された堆積プロセス中にプロセスチ

10

20

30

40

50

チャンバ 810 および他のプロセスチャンバ内で使用されてもよい熱絶縁性ライナーの概略図を描いている。膨張チャネル 834 はキャップ部分 872 内、かつ漏斗ライナー 820 間に形成されてもよい。熱アイソレーター 870 はキャップ部分 872 周辺に設置される。漏斗ライナー 820 は、保有リングライナー 819 の出っ張り表面 817 を漏斗ライナー 820 の出っ張り表面 818 と整列させることによって、蓋 832 の裏面に対して保有リングライナー 819 によって保持されてもよい。保有リングライナー 819 は、接続金具、ボルト、スクリューまたはピンなどのファスナー 837 によって蓋 832 の裏面に取り付けられてもよい。一例では、ファスナー 837 は保有リングライナー 819 の溝 816 に挿入および設定された接続金具である。漏斗ライナー 820 はまた、加熱プロセス中に熱膨張がない漏斗ライナー 820 を提供するようにゆるく嵌合された数個のピン 838 を含有してもよい。一実施形態では、漏斗ライナー 820 は、熱膨張後に基板 802 と整列され、かつセンタリングされる。代替的に、漏斗ライナー 820 および保有リングライナー 819 は単一片として形成されてもよい。

【0107】

[00118] プロセスチャンバ 810 は更に、上部プロセスライナー 822 および下部プロセスライナー 824 を含有してもよい。下部プロセスライナー 824 は底部表面 827 上に設置され、上部プロセスライナー 822 は下部プロセスライナー 824 上に、かつチャンバ本体 803 の壁表面 830 に沿って設置される。スリップバルブライナー 826 は、上部プロセスライナー 822 を介してプロセス領域 815 に突出するように位置決めされる。漏斗ライナー 820 と、保有リングライナー 819 と、上部プロセスライナー 822 と、下部プロセスライナー 824 とスリップバルブライナー 826 とを含むライナーは、石英ガラス、サファイヤ、PBN 材料、セラミック、これらの誘導体またはこれらの組み合わせなどの熱絶縁性材料である。概して、ライナーは、本明細書に説明された堆積プロセスのスタートアップおよびクールダウン中の熱循環不能を防止するためにストレス緩和される。ライナーは、約 800 以上、好ましくは約 1,000 以上、より好ましくは約 1,200 以上の温度に耐えることができる。付加的に、ライナーは、約 2 マイクロインチ (約 0.051 μm) 以下の表面フィニッシュを達成するためにフレーム研磨される。研磨されたフィニッシュは平滑な表面を提供するため、プロセス反応剤にはほとんどまたは全く乱れは送出不れず、かつ望ましくないことに膜堆積を促進する場合があるライナー上の核生成サイトを最小化する。また、フレーム研磨は表面欠陥 (例えば、くぼみおよびひび) を除去して、熱ストレス誘導によるひびの核生成を最小化する。

【0108】

[00119] パージライン 829 は、チャンバ本体 803 の底部からチャンバ蓋 832 および漏斗ライナー 820 に設置されるチャンババックサイドパージラインである。パージライン 829 は、壁表面 830 と上部/下部プロセスライナー 822 および 824 間の、かつプロセス領域 815 へのパージガス流を可能にするように置かれている。パージガス源は入口 804 を介してパージライン 829 に接続されてもよい。パージライン 826 を介して流れるパージガスは、汚染物質と、プロセス領域 815 から逃げる可能性がある過剰な熱とから壁表面 830 をバッファする。汚染物質は、上部/下部プロセスライナー 822 および 824 を迂回して壁表面 830 上に堆積することがある前駆体や反応生成物を含む。また、プロセス領域 815 から生じる熱は上部/下部プロセスライナー 822 および 824 に侵入し、プロセス本体 803 に吸着してもよい。しかしながら、パージライン 826 を流れるパージガスのストリームは汚染物質を運び、プロセス領域 815 を加熱する。熱チョークプレート 809 は、プロセス領域 815 からの熱損失を防止するためにチャンバ本体 803 の外部に設置される。

【0109】

[00120] 図 9B は、上部プロセスライナー 822、下部プロセスライナー 824 およびスリップバルブライナー 826 の概略図を描いている。上部プロセスライナー 822 および下部プロセスライナー 824 は、基板 802 の移動中に基板リフトピン (図示せず) を受容するためのリフトピンホール 821 および 823 を含有してもよい。上部プロセスラ

10

20

30

40

50

イナー 8 2 2 および下部プロセスライナー 8 2 4 は、リフトピンホール 8 2 1 をリフトピンホール 8 2 3 と整列させるためにプロセスチャンバ内に位置決めされる。上部プロセスライナー 8 2 2 は更に、排出アダプター 8 3 1 およびスリットバルブポート 8 2 5 を受容してスリップバルブライナー 8 2 6 を受容するための真空ポート 8 3 5 を含有する。排出アダプター 8 3 1 はチャンバ本体 8 0 3 および真空ポート 8 3 5 を介して位置決めされるため、プロセス領域 8 1 5 は真空システム 8 3 3 と流体連通している。基板はスリップバルブライナー 8 2 6 を通過してプロセスチャンバ 8 1 0 を出入りする。スリップバルブライナー 8 2 6 はまた熱チョークプレート 8 0 9 を介して突出してもよい。

【 0 1 1 0 】

[00121] ポンピング効率はチョークギャップ 8 4 0 を使用して制御されてもよい。チョークギャップ 8 4 0 は漏斗ライナー 8 2 0 の底部縁と基板サポートペDESTAL 8 1 2 の上部間に形成された空間である。チョークギャップ 8 4 0 は、プロセス条件および必要なポンピング効率に応じて変更されてもよい円周ギャップである。チョークギャップ 8 4 0 は基板サポートペDESTAL 8 1 2 を降下させることによって大きくされ、基板サポートペDESTAL 8 1 2 を上昇させることによって小さくされる。プロセスチャンバ 8 1 0 の下部部分のポンピングポート（図示せず）から膨張チャネル 8 3 4 の中心までのポンピングコンダクタンスは、チョークギャップ 8 4 0 の距離を変更することによって修正され、本明細書に説明された堆積プロセス中の膜の厚さおよび均一性を制御する。

【 0 1 1 1 】

[00122] 図 1 0 は、本明細書に説明された A L D プロセスチャンバ上で使用されてもよいプロセスチャンバ蓋アセンブリ 1 0 5 0 の概略図を描いている。一例では、蓋アセンブリ 1 0 5 0 はプロセスチャンバ 8 1 0 上に蓋 8 3 2 およびガス送出システム 8 1 1 を置き換えてもよい。別の例では、蓋アセンブリ 1 0 5 0 はプロセスチャンバ 6 8 0 上に蓋 7 3 2 およびガス送出装置 7 3 0 を置き換えてもよい。蓋アセンブリ 1 0 5 0 は、蓋 1 0 3 2 上に設置されたバルブマニホルドサポート 1 0 3 0 を含有する。熱アイソレーター 1 0 0 2 a および 1 0 0 2 b はバルブマニホルドサポート 1 0 3 0 を蓋 1 0 3 2 およびここから放散する熱から分離する。導管 1 0 2 0 および 1 0 2 2 は蓋 1 0 3 2 を横切り、外部源またはデバイスからプロセスチャンバへの流体連通を提供する。バルブマニホルドサポート 1 0 3 0 はアダプター 1 0 7 4 と、バルブ 1 0 4 3 a、1 0 4 3 b、1 0 4 3 c および 1 0 4 3 d と、バルブ 1 0 4 5 a、1 0 4 5 b、1 0 4 5 c および 1 0 4 5 d とを含有する。アダプター 1 0 7 4 は、P E - A L D プロセス、事前洗浄プロセスまたは窒化プロセスなどのプラズマプロセス中に使用されるマイクロ波装置や遠隔プラズマ装置をサポートする。バルブ 1 0 4 3 a、1 0 4 3 b、1 0 4 3 c および 1 0 4 3 d とバルブ 1 0 4 5 a、1 0 4 5 b、1 0 4 5 c および 1 0 4 5 d とは、バルブマニホルドサポート 1 0 3 0 内の導管システム（図示せず）によって接続される。前駆体源、パージガス源および/またはキャリアガス源は、堆積プロセス中に蓋アセンブリ 1 0 5 0 を介してプロセスチャンバと流体連通している。一例では、蓋アセンブリ 1 0 5 0 は、ガス送出システム 8 1 1 内の導管システム 8 4 1 に類似した導管システムによって配管される。

【 0 1 1 2 】

[00123] 本明細書で使用されている「基板表面」は、膜処理が実行される基板上に形成された基板または材料表面のことである。例えば、処理が実行可能な基板表面は、用途に応じて、シリコン、酸化シリコン、ストレインド (s t r a i n e d) シリコン、シリコンオンインシュレーター (S O I)、炭素ドーブシリコン酸化物、窒化シリコン、ドーブシリコン、ゲルマニウム、ガリウムヒ素、ガラス、サファイヤなどの材料と、金属、金属窒化物、金属合金などの任意の材料と、導電性材料とを含む。基板表面上のバリア層、金属または金属窒化物はチタン、窒化チタン、窒化タングステン、タンタルおよび窒化タンタルを含む。基板は、直径 2 0 0 m m または 3 0 0 m m のウェーハ、ならびに矩形や正方形の羽目板 (p a n e s) などの種々の寸法を有してもよい。本明細書に説明された実施形態のプロセスはハフニウム含有材料を多数の基板および表面上に堆積する。本発明の実施形態が有用である基板は、結晶性シリコン（例えば、S i < 1 0 0 > または S i < 1 1

10

20

30

40

50

1 >)、酸化シリコン、ストレインドシリコン、シリコンゲルマニウム、ドーブまたは無ドーブ多結晶、ドーブまたは無ドーブシリコンウェーハ、およびパターンニングまたは無パターンニングウェーハなどの半導体ウェーハを含むが、これらに制限されない。基板は、基板表面を研磨、エッチング、還元、酸化、水酸化 (hydroxylate)、アニーリングおよび/またはベーキングする前処理プロセスに暴露されてもよい。

【0113】

[00124]本明細書で使用される「原子層堆積法」や「循環堆積法」は、基板表面上に1層の材料を堆積するための2つ以上の反応化合物の順次導入のことをいう。2つ、3つ、またはこれ以上の反応化合物は代替的に、プロセスチャンバの反応ゾーンに導入されてもよい。通常、各反応混合物は、各化合物を基板表面に接着および/または反応させる時間遅延によって分離される。一態様では、第1の前駆体つまり化合物Aは、第1の時間遅延が続く反応ゾーンにパルスされる。次に、第2の前駆体つまり化合物Bは、第2の遅延が続く反応ゾーンにパルスされる。各時間遅延中、窒素などのパージガスがプロセスチャンバに導入されて、反応ゾーンをパージするか、別の方法で残渣反応化合物や副生成物を反応ゾーンから除去する。代替的に、パージガスは堆積プロセス中ずっと連続的に流れてもよい。パージガスのみが反応化合物のパルス間の時間遅延中に流れる。反応化合物は、所望の膜や膜厚が基板表面上に形成されるまで代替的にパルスされる。いずれのシナリオでも、化合物A、パージガスをパルスし、化合物BおよびパージガスをパルスするALDプロセスは1サイクルである。サイクルは化合物Aまたは化合物Bのいずれかから開始し、所望の厚さの膜を達成するまでサイクルのそれぞれの順序を継続する。別の実施形態では、化合物Aを含有する第1の前駆体、化合物Bを含有する第2の前駆体、および化合物Cを含有する第3の前駆体は各々別個にプロセスチャンバにパルスされる。代替的に、第1の前駆体のパルスは第2の前駆体のパルスと時間的に重複することがあるのに対して、第3の前駆体のパルスは第1および第2の前駆体のいずれのパルスとも時間的に重複しない。

【実施例】

【0114】

[00125]実施例1~10の際、ALDプロセスは約70 ~ 約1,000、好ましくは約100 ~ 約650の範囲、例えば約350の温度に維持される。ALDプロセスは、約0.1トル~約100トル、好ましくは約1トル~約10トルの範囲の圧力のプロセスチャンバを有することによって行われてもよい。キャリアガス(例えば、N₂)は、約2slm~約22slmの範囲、好ましくは約10slmの流量を有してもよい。水蒸気を含有する酸化ガスは、カリフォルニア州サンタクララにあるFujikin of America, Inc., から入手可能な金属触媒を含有する水蒸気発生器(WVG)システムによって発生された。WVGシステムは水素源ガスおよび酸素源ガスから酸化ガスを形成した。基板は、ほぼ前処理プロセスの間WVGシステムからの水蒸気を含有する酸化ガスに暴露された。前処理プロセスは約5秒~約30秒の範囲の期間生じた。堆積された材料は約2 ~ 約1,000、好ましくは約5 ~ 約100、より好ましくは約10 ~ 約50の範囲の厚さに形成された。

【0115】

[00126]実施例1-酸化ハフニウム膜が、ハフニウム前駆体をWVGシステムによって発生された酸化ガスによって順次パルスすることによってALDプロセス中に形成される。基板表面は前処理プロセスに暴露されて、ヒドロキシル基をその上に形成する。ハフニウム前駆体HfCl₄は、約150 ~ 約200の範囲の温度で前駆体アンブル内で加熱される。窒素キャリアガスは、約400sccmの流量でハフニウム前駆体を含有する前駆体アンブルに向けられる。ハフニウム前駆体はキャリアガスを飽和させ、約3秒間チャンバに提供される。窒素のパージガスは約2.5秒間チャンバに提供され、未結合のハフニウム前駆体を除去する。それぞれ約100sccmおよび約120sccmの流量の水素ガスおよび酸素ガスがWVGシステムに供給される。WVGシステムからの酸化ガスは、約100sccmの流量の水および約70sccmの流量の酸素を含有する。酸化ガ

スは約 1.7 秒間チャンバに提供される。窒素のパージガスは約 2.5 秒間チャンバに提供されて、副生成物、ハフニウム前駆体、酸素および/または水などの未結合または未反応試薬や、HCl などの副生成物を除去する。各 ALD サイクルは約 1 の酸化ハフニウム膜を形成する。

【0116】

[00127] 実施例 2 - 酸化ハフニウム膜が、ハフニウム前駆体を酸化ガスによって順次パルスすることによって ALD プロセス中に形成される。基板表面は前処理プロセスに暴露されて、この上にヒドロキシル基を形成する。ハフニウム前駆体 HfCl_4 は、約 150 ~ 約 200 の範囲の温度で前駆体アンブル内で加熱される。窒素キャリアガスは、約 400 sccm の流量でハフニウム前駆体を含有する前駆体アンブルに向けられる。ハフニウム前駆体はキャリアガスを飽和させ、約 0.5 秒間チャンバに提供される。窒素のパージガスは約 0.5 秒間チャンバに提供されて未結合ハフニウム前駆体を除去する。それぞれ約 50 sccm および約 60 sccm の流量の水素ガスおよび酸素ガスが WVG システムに供給される。WVG システムからの酸化ガスは、約 50 sccm の流量の水および約 35 sccm の流量の酸素を含有する。酸化ガスは約 0.5 秒間チャンバに提供される。窒素のパージガスは約 0.5 秒間チャンバに提供されて、ハフニウム前駆体、酸素および/または水などの未結合または未反応試薬や、HCl などの副生成物を除去する。各 ALD サイクルは 2.5 の酸化ハフニウム膜を形成する。

10

【0117】

[00128] 実施例 3 - ケイ酸ハフニウム膜が、ハフニウム前駆体を酸化ガスによって順次パルスしてからシリコン前駆体を酸化ガスによってパルスすることによって ALD プロセス中に形成される。基板表面は前処理プロセスに暴露されて、その上にヒドロキシル基を形成する。ハフニウム前駆体 TEAH およびシリコン前駆体 TDMAS は室温 (約 23) で個別の前駆体アンブル内で加熱される。これらの前駆体は約 110 ~ 約 130 で気化器において個々に気化され、不活性キャリアガスと個々に混合される。ハフニウム前駆体はキャリアガスを飽和させ、約 1 秒間チャンバに提供される。窒素のパージガスは約 1 秒間チャンバに提供され、未結合ハフニウム前駆体を除去する。それぞれ約 100 sccm および 120 sccm の流量の水素ガスおよび酸素ガスが WVG システムに供給される。WVG システムからの酸化ガスは約 100 sccm の流量の水および約 70 sccm の流量の酸素を含有する。酸化ガスは約 1.7 秒間チャンバに提供される。窒素のパージガスは約 5 秒間チャンバに提供され、ハフニウム前駆体、酸素および/または水などの未結合または未反応試薬や副生成物を除去する。シリコン前駆体は約 1 秒間チャンバに提供される。窒素のパージガスは約 1 秒間チャンバに提供され、未結合前駆体や汚染物質を除去する。酸化ガスは約 1.7 秒間チャンバに提供される。窒素のパージガスは約 5 秒間チャンバに提供される。各 ALD サイクルは約 1 のケイ酸ハフニウム膜を形成する。

20

30

【0118】

[00129] 実施例 4 - ケイ酸ハフニウム膜は、ハフニウム前駆体を酸化ガスによって順次パルスしてからシリコン前駆体を酸化ガスによってパルスすることによって ALD プロセス中に形成される。基板表面は前処理プロセスに暴露されて、その上にヒドロキシル基を形成する。ハフニウム前駆体 HfCl_4 およびシリコン前駆体 Tris-DMAS は室温 (約 23) で個別の前駆体アンブル内で加熱される。これらの前駆体は約 110 ~ 約 130 で気化器において個々に気化され、また不活性キャリアガスと個々に混合される。ハフニウム前駆体はキャリアガスを飽和させ、約 1 秒間チャンバに提供される。窒素のパージガスは約 1 秒間チャンバに提供される。それぞれ約 100 sccm および約 120 sccm の流量の水素ガスおよび酸素ガスが WVG システムに供給される。WVG システムからの酸化ガスは約 100 sccm の流量の水および約 70 sccm の流量の酸素を含有する。酸化ガスは約 1.7 秒間チャンバに提供される。窒素のパージガスは約 1 秒間チャンバに提供されて、ハフニウム前駆体、酸素および/または水などの未結合または未反応の試薬を除去する。シリコン前駆体は約 1 秒間チャンバに提供される。窒素のパージガスは約 1 秒間チャンバに提供され、未結合前駆体や汚染物質を除去する。酸化ガスは約 1

40

50

． 7 秒間チャンバに提供される。窒素のパージガスは約 5 秒間チャンバに提供される。各 A L D サイクルは約 1 のケイ酸ハフニウム膜を形成する。

【 0 1 1 9 】

【00130】 実施例 5 - ケイ酸ハフニウム膜は、ハフニウム前駆体およびシリコン前駆体を酸化ガスによって同時にパルスすることによって A L D プロセス中に形成される。基板表面は前処理プロセスに暴露されて、その上にヒドロキシル基を形成する。ハフニウム前駆体 T D E A H およびシリコン前駆体 T D M A S は室温（約 2 3 ）で個別の前駆体アンブル内で加熱される。これらの前駆体は約 1 1 0 ~ 約 1 3 0 で気化器において個々に気化され、不活性キャリアガスと個々に混合される。ハフニウム前駆体およびシリコン前駆体は各々同時に約 1 秒間チャンバに提供される。窒素のパージガスは約 1 秒間チャンバに提供され、未結合のハフニウムまたはシリコン前駆体を除去する。それぞれ約 1 0 0 s c c m および約 1 2 0 s c c m の流量の水素ガスおよび酸素ガスが W V G システムに供給される。W V G システムからの酸化ガスは約 1 0 0 s c c m の流量の水および約 7 0 s c c m の流量の酸素を含有する。酸化ガスは約 1 . 7 秒間チャンバに提供される。窒素のパージガスは約 5 秒間チャンバに提供され、副生成物、ハフニウム前駆体、シリコン前駆体、酸素および / または水などの未結合または未反応試薬を除去する。各 A L D サイクルは約 1 のケイ酸ハフニウム膜を形成する。

10

【 0 1 2 0 】

【00131】 実施例 6 - ケイ酸ハフニウム膜は、ハフニウム前駆体およびシリコン前駆体を酸化ガスによって同時にパルスすることによって A L D プロセス中に形成される。基板表面が前処理プロセスに暴露されて、その上にヒドロキシル基を形成する。ハフニウム前駆体 H f C l ₄ およびシリコン前駆体 T r i s - D M A S が室温（約 2 3 ）で個別の前駆体アンブル内で加熱される。これらの前駆体は約 1 1 0 ~ 約 1 3 0 で気化器において個々に気化され、不活性キャリアガスと個々に混合される。ハフニウム前駆体およびシリコン前駆体は各々約 1 秒間チャンバに同時に提供される。窒素のパージガスは約 1 秒間チャンバに提供され、未結合のハフニウムまたはシリコン前駆体を除去する。それぞれ約 1 0 0 s c c m および約 1 2 0 s c c m の流量の水素ガスおよび酸素ガスが W V G システムに供給される。W V G システムからの酸化ガスは約 1 0 0 s c c m の流量の水および約 7 0 s c c m の流量の酸素を含有する。酸化ガスは約 1 . 7 秒間チャンバに提供される。窒素のパージガスは約 5 秒間チャンバに提供されて、副生成物、ハフニウム前駆体、シリコン前駆体、酸素および / または水などの未結合または未反応試薬を除去する。各 A L D サイクルは約 1 のケイ酸ハフニウム膜を形成する。

20

30

【 0 1 2 1 】

【00132】 実施例 7 - 酸化ハフニウム膜が、W V G システムから形成されたイン・シトウースチームによってハフニウム前駆体を順次パルスすることによって A L D プロセスで成長される。基板表面は前処理プロセスに暴露されて、その上にヒドロキシル基を形成する。ハフニウム前駆体 H f C l ₄ は約 1 5 0 ~ 約 2 0 0 の温度で前駆体アンブル内で加熱される。窒素キャリアガスは約 4 0 0 s c c m の流量でハフニウム前駆体を含有する前駆体アンブルに向けられる。ハフニウム前駆体はキャリアガスを飽和させ、約 1 . 5 秒間チャンバに提供される。窒素のパージガスは約 2 . 5 秒間チャンバに提供され、未結合ハフニウム前駆体を除去する。各々約 1 0 0 s c c m の流量のフォーミングガス（N₂における H₂ バランス 5 v o l %）および酸素ガスが W V G システムに供給される。W V G システムからの酸化ガスは約 2 . 5 s c c m の流量の水および約 9 8 s c c m の流量の酸素を含有する。酸化ガスは約 1 . 7 秒間チャンバに提供される。窒素のパージガスは約 2 . 5 秒間チャンバに提供され、副生成物、ハフニウム前駆体、酸素および / または水などの未結合または未反応試薬を除去する。

40

【 0 1 2 2 】

【00133】 実施例 8 - ケイ酸ハフニウム膜が、ハフニウム前駆体を酸化ガスによって順次パルスしてからシリコン前駆体を酸化ガスによってパルスすることによって A L D プロセス中に形成される。基板表面は前処理プロセスに暴露されて、その上にヒドロキシル基を

50

形成する。ハフニウム前駆体 T D E A H およびシリコン前駆体 T D M A S は室温（約 23）で個別の前駆体アンブル内で加熱される。これらの前駆体は約 110 ~ 約 130 で気化器において個々に気化され、不活性キャリアガスと個々に結合される。ハフニウム前駆体はキャリアガスを飽和させ、約 1 秒間チャンバに提供される。窒素のパージガスは約 1 秒間チャンバに提供され、未結合ハフニウム前駆体を除去する。各々約 100 s c c m の流量のフォーミングガス（N₂ における H₂ バランス 5 v o l %）および酸素ガスが W V G システムに供給される。W V G システムからの酸化ガスは約 2 . 5 s c c m の流量の水および約 9 8 s c c m の流量の酸素を含有する。酸化ガスは約 1 . 7 秒間チャンバに提供される。窒素のパージガスは約 5 秒間チャンバに提供され、ハフニウム前駆体、酸素および / または水などの未結合または未反応試薬や副生成物を除去する。シリコン前駆体が約 1 秒間チャンバに提供される。窒素のパージガスは約 1 秒間チャンバに提供され、未結合前駆体や汚染物質を除去する。酸化ガスは約 1 . 7 秒間チャンバに提供される。窒素のパージガスは約 5 秒間チャンバに提供される。各 A L D サイクルは約 1 のケイ酸ハフニウム膜を形成する。

【 0 1 2 3 】

[00134] 実施例 9 - ケイ酸ハフニウム膜は、ハフニウム前駆体およびシリコン前駆体を酸化ガスによって同時にパルスすることによって A L D プロセス中に形成される。基板表面は前処理プロセスに暴露され、その上にヒドロキシル基を形成する。ハフニウム前駆体 T D E A H およびシリコン前駆体 T D M A S は室温（約 23）で個別の前駆体アンブル内で加熱される。これらの前駆体は約 110 ~ 約 130 で気化器において個々に気化され、不活性キャリアガスと個々に混合される。ハフニウム前駆体およびシリコン前駆体は各々約 1 秒間チャンバに同時パルスされる。窒素のパージガスは約 1 秒間チャンバに提供され、未結合のハフニウムまたはシリコン前駆体を除去する。各々約 100 s c c m の流量のフォーミングガス（N₂ における H₂ バランス 0 . 5 v o l %）および酸素ガスが W V G システムに供給される。W V G システムからの酸化ガスは約 0 . 2 5 s c c m の流量の水および約 100 s c c m の流量の酸素を含有する。酸化ガスは約 1 . 7 秒間チャンバに提供される。窒素のパージガスは約 5 秒間チャンバに提供されて、副生成物、ハフニウム前駆体、シリコン前駆体、酸素および / または水などの未結合または未反応試薬を除去する。各 A L D サイクルは約 1 のケイ酸ハフニウム膜を形成する。

【 0 1 2 4 】

[00135] 実施例 10 - 酸化ハフニウム膜が、W V G システムによって発生された酸化ガスによってハフニウム前駆体を順次パルスすることによって A L D プロセス中に形成される。基板表面が前処理プロセスに暴露されて、その上にヒドロキシル基を形成する。ハフニウム前駆体 T D E A H は約 23 の温度で前駆体アンブル内で加熱される。窒素キャリアガスが約 400 s c c m の流量でハフニウム前駆体を含有する前駆体アンブルに向けられる。ハフニウム前駆体はキャリアガスを飽和させ、約 2 秒間チャンバに提供される。窒素のパージガスは約 1 . 5 秒間チャンバに提供され、未結合ハフニウム前駆体を除去する。それぞれ約 100 s c c m および約 120 s c c m の流量の水素ガスおよび酸素ガスが W V G システムに供給される。W V G システムからの酸化ガスは約 100 s c c m の流量の水および約 70 s c c m の流量の酸素を含有する。酸化ガスは約 1 . 7 秒間チャンバに提供される。窒素のパージガスが約 1 . 5 秒間チャンバに提供され、副生成物、ハフニウム前駆体、酸素および / または水などの未結合または未反応試薬を除去する。各 A L D サイクルは約 1 . 1 の酸化ハフニウム膜を形成する。

【 0 1 2 5 】

[00136] 材料は、化学物質を別個に交互に投与して、選択された半反応による所望の膜組成や特徴を達成することによって堆積される。しかしながら上記半反応は結果として得られる膜の正確な結合接続性や化学量論を述べてはいない。プロダクト組成化学量論の多くは化学反応中に熱力学的に制御されるのに対して、プロダクト組成化学量論はまた所望の組成を得るために運動学的に制御されてもよい。従って、投与シーケンスは、膜の全組成および量を得るために修正されてもよい。

10

20

30

40

50

【 0 1 2 6 】

[00137]上記は本発明の実施形態に向けられているが、本発明の他のさらなる実施形態がこの基本的範囲から逸脱することなく考案されてもよく、またその範囲は以下の請求項によって判断される。

【図面の簡単な説明】

【 0 1 2 7 】

【図1】本明細書に説明されている実施形態に従った、ALDプロセスによってハフニウム含有材料を堆積するためのプロセスシーケンスを示している。

【図2A】本明細書に説明されている実施形態に従って構成されたプロセスシステムの概略図を描いている。

【図2B】本明細書に説明されている実施形態に従った水蒸気発生器システムの概略図を描いている。

【図3】本明細書に説明されている別の実施形態に従った、ALDプロセスによってハフニウム含有材料を堆積するためのプロセスシーケンスを示している。

【図4】本明細書に説明されている別の実施形態に従った、ALDプロセスによってハフニウム含有材料を堆積するためのプロセスシーケンスを示している。

【図5A】本明細書に説明されている実施形態に従った、ALDプロセス中のハフニウムおよびシリコン前駆体のパルスシーケンスの一部を示している。

【図5B】本明細書に説明されている実施形態に従った、ALDプロセス中のハフニウムおよびシリコン前駆体のパルスシーケンスの一部を示している。

【図5C】本明細書に説明されている実施形態に従った、ALDプロセス中のハフニウムおよびシリコン前駆体のパルスシーケンスの一部を示している。

【図5D】本明細書に説明されている実施形態に従った、ALDプロセス中のハフニウムおよびシリコン前駆体のパルスシーケンスの一部を示している。

【図5E】本明細書に説明されている実施形態に従った、ALDプロセス中のハフニウムおよびシリコン前駆体のパルスシーケンスの一部を示している。

【図6】本明細書に説明されている実施形態に従った、堆積プロセス中に使用されてもよいプロセスチャンバの概略断面図を描いている。

【図7】本明細書に説明されている実施形態に従った、堆積プロセス中に使用されてもよい別のプロセスチャンバの概略断面図を描いている。

【図8】本明細書に説明されている実施形態に従った、堆積プロセス中に使用されてもよい別のプロセスチャンバの概略断面図を描いている。

【図9A】本明細書に説明されている実施形態に従ったプロセスチャンバと併用されてもよい熱絶縁性ライナーの概略図を描いている。

【図9B】本明細書に説明されている実施形態に従ったプロセスチャンバと併用されてもよい熱絶縁性ライナーの概略図を描いている。

【図10】本明細書に説明されている実施形態に従った、堆積プロセス中に使用されてもよいプロセスチャンバ蓋アSEMBリの概略図を描いている。

【符号の説明】

【 0 1 2 8 】

100...プロセスシーケンス、200...プロセスシーケンス、212、214...接続金具、261...導管システム、262...水素源、264...酸素源、266...キャリアガス源、267...ガス入力、268...ガスフィルタ、270...触媒反応器、271...接合部、272...ガスセンサー、274...ガスフィルタ、280...プロセスチャンバ、281...注入バルブシステム、282...アンプル、283...導管、284...距離、286...WVGシステム、287...導管、300...プロセスシーケンス、610...プロセスチャンバ、618...真空ポンプ、634...ガスマニホールド、648...基板サポートペDESTAL、648A...変位機構、650A...温度センサー、652...AC電源、652A...埋め込み加熱要素、670...マイクロプロセッサコントローラ、680...プロセスチャンバ、682...チャンバ本体、684...側壁、686...底部、690...基板、692...基板サポート、714...リ

10

20

30

40

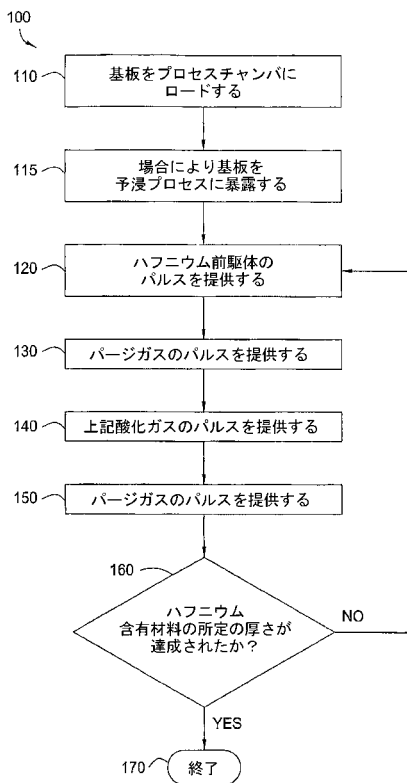
50

フトモーター、716...リフトプレート、718...リフトモーター、720...ピン、722...パージリング、724...パージチャンネル、730...ガス送出装置、732...チャンバ蓋、734...膨張チャンネル、735...下部部分、736A、736B...ガス入口、737...上部部分、738、739...反応ガス源、740...パージガス源、742A、742B...バルブ、743A、743B...送出ライン、744A、744B...バルブシートアセンブリ、745A、745B...パージライン、746A、746B...バルブシートアセンブリ、748A、748B...プログラマブル論理コントローラ、750A、750B...ガス導管、760...底部表面、762...チョーク、766...ポンピングゾーン、778...真空システム、779...ポンピングチャンネル、780...制御ユニット、782...CPU、783...制御ソフトウェア、784...サポート回路、786...メモリ、802...基板、803...チャンバ本体、804...入口、809...熱チョークプレート、810...プロセスチャンバ、811...ガス送出システム、812...基板サポートペDESTAL、815...プロセス領域、816...溝、819...保有リングライナー、820...漏斗ライナー、822...上部プロセスライナー、824...下部プロセスライナー、825...スリットバルブポート、826...スリップバルブライナー、830...壁表面、831...アダプター、832...蓋、833...真空システム、834...膨張チャンネル、836a、836b、836c、836d...ガス入口、837...ファスナー、838...ピン、841...導管システム、842...源、843...バルブ、844...源、845...バルブ、870...熱アイソレーター、872...キャップ部分、874...アダプター、1002a、1002b...熱アイソレーター、1030...マニホールドサポート、1032...蓋、1043a、1043b、1043c、1043d...バルブ、1045a、1045b、1045c、1045d...バルブ、1050...蓋アセンブリ、1074...アダプター。

10

20

【図1】



【図2A】

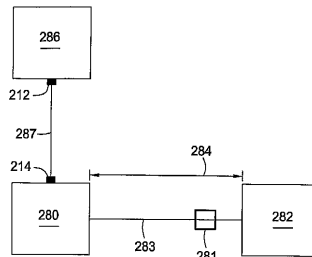


FIG. 2A

【図2B】

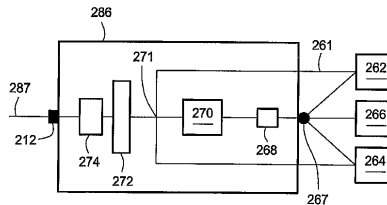
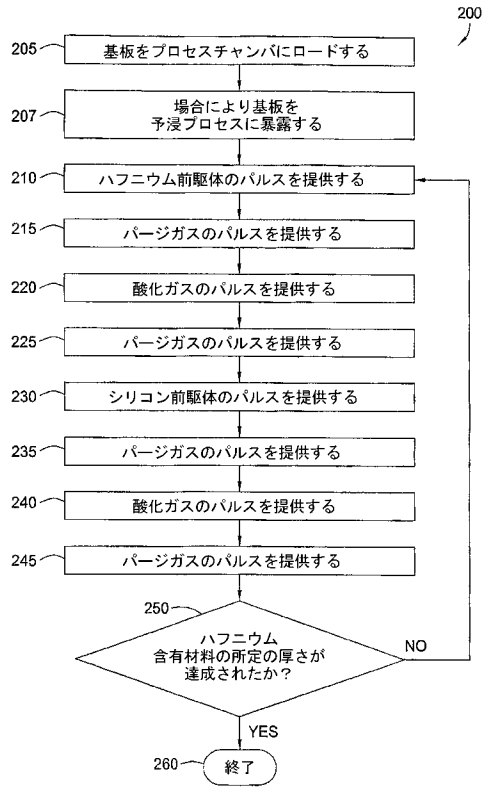
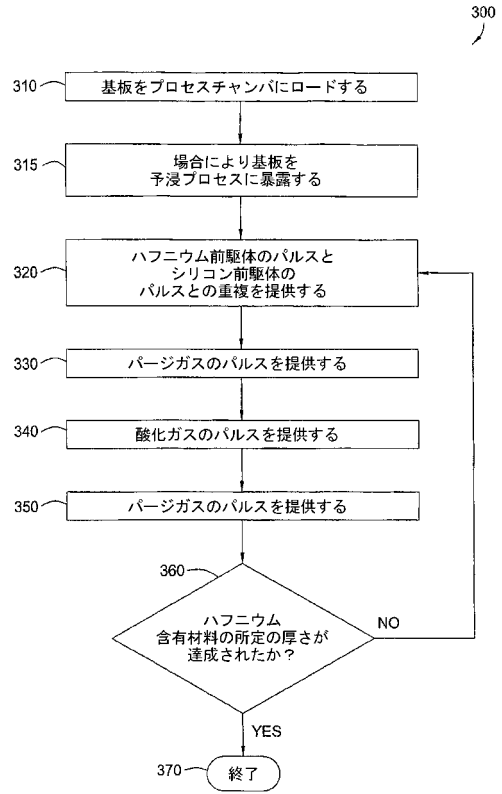


FIG. 2B

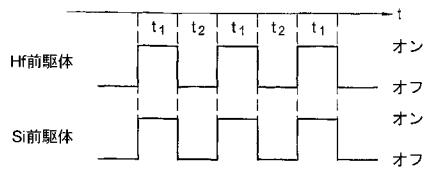
【図3】



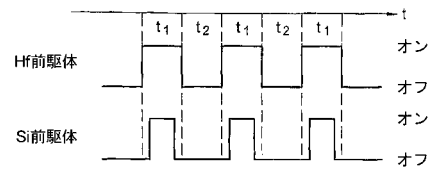
【図4】



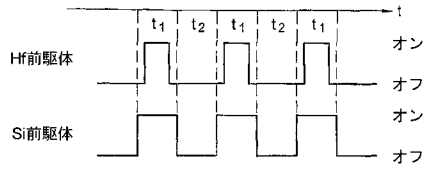
【図5A】



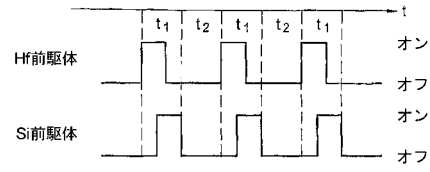
【図5B】



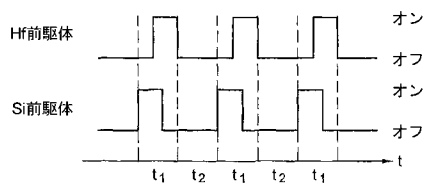
【図 5 C】



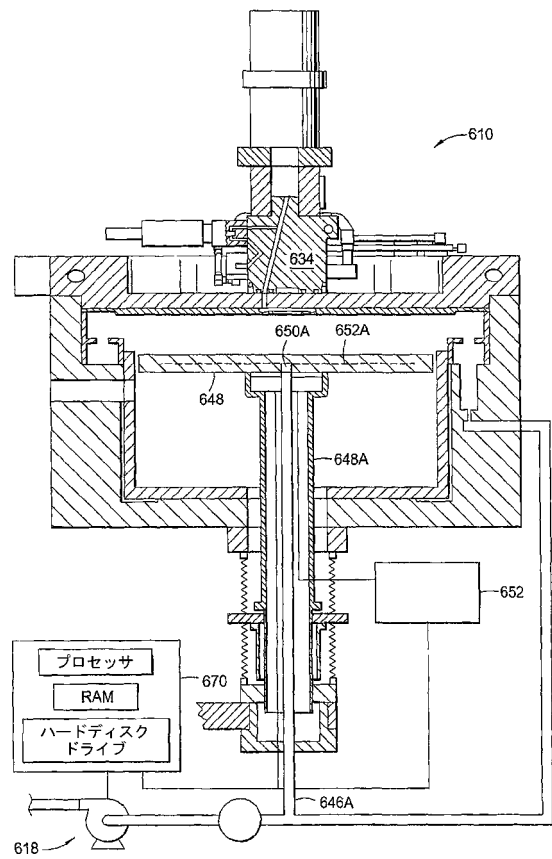
【図 5 D】



【図 5 E】



【図 6】



【 10 】

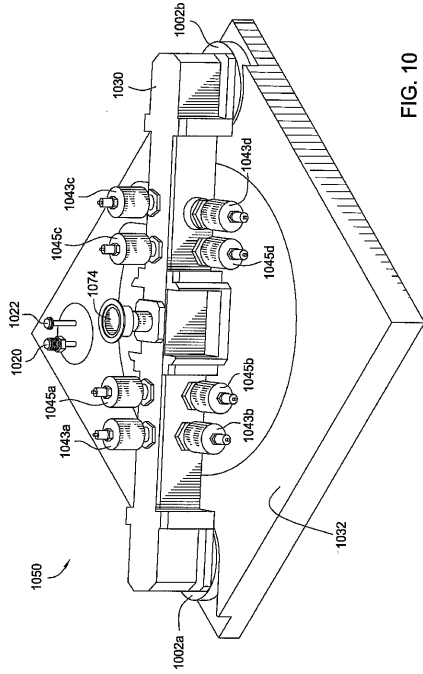


FIG. 10

フロントページの続き

- (72)発明者 ケール, シュレイアス
アメリカ合衆国, カリフォルニア州, キャンベル, アドリエン ドライヴ 1656
- (72)発明者 ナーワンカー, ブラヴィン
アメリカ合衆国, カリフォルニア州, サニーヴェール, ウェイブリー ストリート 392
- (72)発明者 シャランガバニ, ラフル
アメリカ合衆国, カリフォルニア州, フレモント, ハイ ストリート 40640 ナンバ
ー309

審査官 今井 淳一

- (56)参考文献 特開平11-204517(JP,A)
特開2004-071757(JP,A)
特開2003-347297(JP,A)
特表2004-511909(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/316
C23C 16/30
C23C 16/40