

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-506408
(P2010-506408A)

(43) 公表日 平成22年2月25日(2010.2.25)

(51) Int.Cl.

H01L 21/316 (2006.01)
C23C 16/42 (2006.01)

F 1

H01L 21/316
C23C 16/42

X

テーマコード(参考)

4K030
5FO58

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2009-531590 (P2009-531590)
 (86) (22) 出願日 平成19年10月3日 (2007.10.3)
 (85) 翻訳文提出日 平成21年4月27日 (2009.4.27)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2007/080342
 (87) 国際公開番号 WO2008/042981
 (87) 国際公開日 平成20年4月10日 (2008.4.10)
 (31) 優先権主張番号 60/850,082
 (32) 優先日 平成18年10月5日 (2006.10.5)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 509086361
 エーエスエム アメリカ インコーポレイ
 テッド
 アメリカ合衆国 85034-7200
 アリゾナ フェニックス イースト ユニ
 バーシティ 3440
 (74) 代理人 100127328
 弁理士 八木澤 史彦
 (74) 代理人 100122817
 弁理士 鈴木 正夫
 (72) 発明者 ワン チャンゴン
 アメリカ合衆国 85429 アリゾナ
 チャンドラー ラーク ドライブ 312
 O

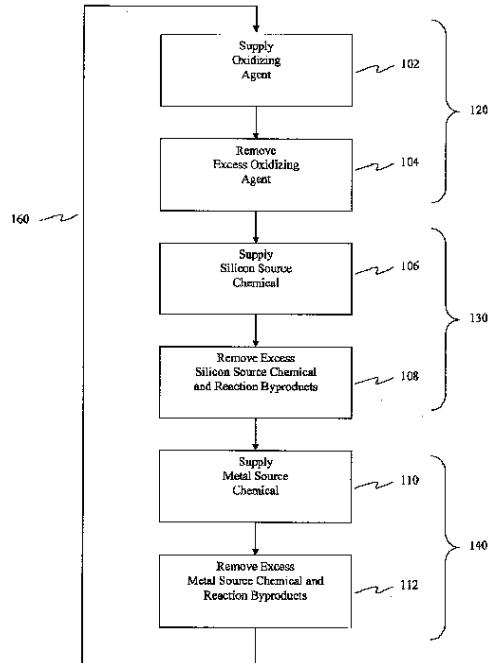
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】金属シリケート膜のALD

(57) 【要約】

金属シリケート膜を形成する方法を提供する。当該方法は、基板を、ケイ素原料化学物質、金属原料化学物質、及び酸化剤の交互の且つ連続する気相パルスと接触させることを含み、金属原料化学物質は、ケイ素原料化学物質の後に供給されるすぐ後の反応物である。いくつかの実施形態による方法を使用して、基板表面上に実質的に均質な被膜率を有するシリコンリッチなハフニウムシリケート膜及びジルコニアシリケート膜を形成する。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

金属シリケート膜を形成する原子層堆積(A L D)法であって、反応空間内の基板を、ケイ素原料化学物質、金属原料化学物質、及び酸化剤の空間的且つ時間的に離れた気相パルスと接触させることを含み、前記金属原料化学物質は、前記ケイ素原料化学物質の後に供給されるすぐ後の反応物である、方法。

【請求項 2】

前記気相パルスの各々の間に前記反応空間をバージすることをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記ケイ素原料化学物質はハロゲン化ケイ素原料化学物質である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記ケイ素原料化学物質は SiCl₄ である、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記金属原料化学物質は金属ハロゲン化物原料化学物質である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記金属原料化学物質は Hf 又は Zr を含む、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

前記金属原料化学物質は HfCl₄ である、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 8】

前記酸化剤は、イソプロピルアルコール、メタノール、エタノール、低分子量アルコール、NO、N₂O、N₂O₅、酸素含有ラジカル、H₂O、H₂O₂、O₂、O₃、D₂O、及びD₂O₂ から成る群から選択される作用物質を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記金属シリケート膜を約 150 ~ 約 500 の基板温度で形成する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

前記金属シリケート膜を約 200 ~ 約 450 の基板温度で形成する、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記金属シリケート膜をダイナミックランダムアクセスメモリ(DRAM)デバイスにおいて使用する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

前記金属シリケート膜を相補型金属酸化膜半導体(CMOS)デバイスにおいてゲート誘電体として使用する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

反応空間内の基板上にハフニウムシリケート膜を形成する原子層堆積(A L D)法であって、連続する、

(a) 前記基板を、酸化剤の気相パルスと接触させるステップと、

(b) もしあれば過剰の酸化剤及び反応副産物を前記反応空間から除去するステップと、

(c) 前記基板を、ハロゲン化ケイ素の気相パルスと接触させるステップと、

(d) もしあれば過剰のハロゲン化ケイ素及び反応副産物を前記反応空間から除去するステップと、

(e) 前記基板を、金属ハロゲン化物の気相パルスと接触させるステップと、

(f) もしあれば過剰の金属ハロゲン化物及び反応副産物を前記反応空間から除去するステップと、

(g) 所望の厚さの金属シリケート膜が前記基板上に形成されるまで、ステップ(a)

10

20

30

40

50

～ステップ(f)を繰り返すステップと、
を含む、方法。

【請求項 14】

前記基板を、前記金属原料化学物質の気相パルスと接触させる前に、該基板上に初期表面終端を付与することをさらに含む、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

初期表面終端を付与することは、表面ヒドロキシル基(OH)を付与することを含む、
請求項 18 に記載の方法。

【請求項 16】

ステップ(f)後及びステップ(g)前に、ハロゲン化ケイ素の気相パルス及び酸化剤
の気相パルスを交互に且つ連続して供給することを含む第 2 のサイクルをさらに含む、
請求項 13 に記載の方法。 10

【請求項 17】

ステップ(g)前に前記第 2 のサイクルを 5 回繰り返す、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 18】

約 65 % を超えるケイ素含量を有する、シリコンリッチ金属シリケート膜。

【請求項 19】

前記ケイ素含量は約 70 % 以上である、請求項 22 に記載のシリコンリッチ金属シリケート膜。 20

【請求項 20】

前記ケイ素含量は約 80 % 以上である、請求項 22 に記載のシリコンリッチ金属シリケート膜。

【請求項 21】

金属シリケート膜がハフニウムを含む、請求項 22 に記載のシリコンリッチ金属シリケート膜。

【請求項 22】

金属シリケート膜がジルコニウムを含む、請求項 22 に記載のシリコンリッチ金属シリケート膜。

【請求項 23】

反応空間内の基板上にハフニウムシリケート膜を形成する原子層堆積(ALD)法であ
って、連続する、 30

(a) 前記基板を、酸化剤の気相パルスと接触させるステップと、

(b) もしあれば過剰の酸化剤及び反応副産物を前記反応空間から除去するステップと、

(c) 前記基板を、ハロゲン化ケイ素の気相パルス及び金属ハロゲン化物の気相パルス
と接触させるステップと、

(d) もしあれば過剰のハロゲン化ケイ素、金属ハロゲン化物及び反応副産物を前記反
応空間から除去するステップと、

(e) 所望の厚さの金属シリケート膜が前記基板上に形成されるまで、ステップ(a)
～ステップ(d)を繰り返すステップと、

を含む、方法。 40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、金属シリケート膜に関する。特に、本開示は、原子層堆積法(ALD)によ
ってシリコンリッチ金属シリケート膜を形成する方法、及びこのような方法によって形成
される膜に関する。

【0002】

[関連出願の参照]

本出願は、2006年10月5日に出願された米国特許仮出願第 60 / 850 , 082

50

号の利益を主張するものである。本出願は、2002年5月31日に出願された、Tois他に対する米国特許出願第10/148,525号、2003年10月3日に出願された、Tois他に対する米国特許出願第10/678,766号、及び2006年7月21日に出願された、Wang他に対する米国特許出願第11/490,875号に関する。上記の出願は各々その全体が参照により本明細書に援用され、本明細書の一部を成している。

【背景技術】

【0003】

集積回路内のコンポーネントの集積レベルが増大しており、そのため、集積回路（IC）コンポーネント及び相互接続のサイズを縮小することが早急に必要である。設計ルールでは、形状寸法を0.2μm以下と設定しており、それにより、従来の方法を使用して深底部及びビアに対し膜を完全に被覆することが困難になっている。さらに、形状寸法の縮小により、量子力学的トンネル効果（「トンネル効果」）により、漏れ電流がもたらされ、すなわち電流がデバイス形状から（例えば、ゲート酸化物を横切って）漏れ出ることになり、それはデバイス性能に悪影響を及ぼす。この理由で、大幅に薄いSiO₂膜は、例えばMOSFET（金属酸化膜半導体電界効果トランジスタ）デバイスにおいてゲート誘電体（ゲート酸化物）としては信頼できない。このため、誘電率が高い誘電材料（「high h-k誘電体」）が望ましい。

10

【0004】

少なくとも何種類かのhigh h-k誘電材料は、ケイ素面の上に堆積することができ、熱アニーリングプロセスの下で安定なままである。ゲート誘電体の用途では、電気的に活性な欠陥を、最小限にするか、又はシリコンウェハとhigh h-k誘電体との間の接合面に形成されないようにするべきである。ダイナミックランダムアクセスメモリ（DRAM）用途のようなメモリの用途では、誘電体の構造は、高活性化温度下でほぼ安定していると考えられる。酸化ケイ素（SiO_x、ここで「x」=1又は2）を金属酸化物と混合することにより、望ましい特性を有するhigh h-k誘電体として使用することができる安定した金属シリケートが形成されることが分かった。

20

【0005】

相補型金属酸化膜半導体（CMOS）用途のように、用途によっては、酸化ケイ素の代わりにハフニウムシリケート（HfSiO_x）及びジルコニウムシリケート（ZrSiO_x）が使用されてきた。それは、それらが、デバイス形状寸法が約65ナノメートル（nm）以下である集積回路において優れた熱安定性及びデバイス性能を提供することができるためである。しかしながら、形状寸法の縮小により、ICの現在及び将来の生成に適している組成及び厚さの均一性を有するハフニウムシリケート膜を堆積させることはますます困難になってきた。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

金属シリケート膜は従来、初めに基板表面と水とを接触させて初期OH表面終端を形成した後、基板を金属原料化学物質（例えば、HfCl₄）のパルスと接触させて、基板上に、ハロゲンリガンド（例えば、Si-O-HfCl₃）を有する金属を含む金属膜を形成することによって、堆積されている。続いて金属と水とを接触させることにより、ハロゲンリガンドをOHリガンドで置換する。次に、ケイ素原料化学物質（例えば、SiCl₄）をOH終端金属と接触させて、金属と共有結合するハロゲン終端ケイ素原子（例えば、Si-O-Hf-O-SiCl₃）を形成する。その後、水に曝すことにより、ハロゲンリガンドをOH基で置換する（例えば、Si-O-Hf-O-Si(OH)₃）。このプロセスを繰り返して金属シリケート膜を形成することができる。デバイスの寸法を縮小させるには、高誘電率を有する金属シリケート膜が誘電体全体の量子力学的トンネル効果を最低限に抑えることから、このような金属シリケート膜が望ましい。ケイ素含量が大きい金属シリケート膜は優れた熱安定性及び良好な界面特性を有することから、このような金属シリケート膜が望ましい。しかしながら、上記の従来プロセスの制限は、達成可能な

40

50

最大ケイ素含量が約 6 5 % であることであり、このため、この方法は、6 5 % を超えるケイ素含量を有する金属シリケート膜が望ましい用途では不適当なものとなる。

【課題を解決するための手段】

【0007】

一様において、金属シリケート膜を形成する原子層堆積 (ALD) 法を提供する。この方法は、反応空間内の基板を、ケイ素原料化学物質、金属原料化学物質、及び酸化剤の空間的且つ時間的に離れた気相パルスと接触させることを含むことができ、金属原料化学物質は、ケイ素原料化学物質の後に供給されるすぐ後の反応物である。金属シリケート膜はシリコンリッチ膜であってもよい。実施の形態によっては、金属原料化学物質は HfC_{1_4} であり、ケイ素原料化学物質は $SiCl_4$ であり、且つ酸化剤は H_2O である。

10

【0008】

実施の形態によっては、金属シリケート膜は、(a) 基板を、ケイ素原料化学物質の気相パルスと接触させること、(b) もしあれば過剰のケイ素原料化学物質及び反応副産物を反応空間から除去すること、(c) 基板を、金属原料化学物質の気相パルスと接触させること、(d) 過剰の金属原料化学物質を除去すること、(e) 基板を、酸化剤の気相パルスと接触させること、(f) もしあれば過剰の酸化剤及び反応副産物を反応空間から除去すること、及び、(g) 所与の厚さの金属シリケート膜が基板上に形成されるまで、ステップ (a) ~ ステップ (f) を繰り返すことを含む ALD プロセスによって堆積される。ALD プロセスはステップ (a) から開始してもよい。しかし、実施の形態によっては、このプロセスをステップ (c) 又はステップ (e) 等の別のステップから開始してもよい。実施の形態によっては、金属原料化学物質は、ケイ素原料化学物質の後に供給されるすぐ後の反応物である。実施の形態によっては、ステップ (a) 及びステップ (c) を併せて、ケイ素原料化学物質及び金属原料化学物質を同時に反応空間内に導入する 1 つのステップにすることができる。また、第 1 の ALD サイクルを開始する前に基板表面を処理して、適切な終端を付与してもよい。例えば、ALD プロセスを開始する前に基板を OH 基で終端させてもよい。

20

【0009】

実施の形態によっては、ステップ (f) 後且つ再度第 1 の ALD サイクルを開始する前に、基板と、 $SiCl_4$ 等のケイ素原料化学物質及び酸化剤 (例えば、水) とを何回か交互に接触させることによって、シリコンリッチ膜を堆積させる。

30

【0010】

別の態様では、シリコンリッチ金属シリケート膜を提供する。実施の形態によっては、シリコンリッチ金属シリコン膜は、約 6 5 % を超える、約 7 5 % を超える又は約 8 0 % を超えるケイ素含量を有する。

【0011】

これらの態様のすべてが、本明細書で開示する本発明の範囲内にあるように意図されている。本発明の他の実施の形態は、いくつかの実施の形態の以下の詳細な説明と添付図面の参照とから当業者には容易に明らかとなろう。本発明は、開示する特定の実施の形態のいずれにも限定されない。

40

【0012】

本発明は、本発明を限定するものでなく例示するように意図される、詳細な説明及び添付の図面からより良く理解されよう。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図 1】一実施形態によるパルスシーケンスのブロック図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

原子層堆積 (ALD) によって金属酸化物膜を堆積する従来方法において、酸化ケイ素及び金属酸化物の膜を堆積するサイクルを交互に行う。酸化ハフニウム等の金属酸化物を堆積するサイクルと、酸化ケイ素を堆積するサイクルとの比率を調整することによって、

50

可能な限り化学量論を制御する。しかしながら、通常使用されているハロゲン化ケイ素前駆体は、非常に高い前駆体の分圧下又は長期間の曝露でしかさらに SiO_2 成長を開始させることができない。結果的に、金属酸化物の堆積サイクルに対する酸化ケイ素の堆積サイクルの比率が高い場合であっても、商業的に実現可能な反応条件下において、シリケート膜中に組み込まれ得るケイ素の量が制限される。特に、生産に適した(production-worthy)時間スケールで酸化ケイ素のさらなる層をその上に成長させることができないことから、通常の反応条件下ではケイ素の組み込みが約 65 %で飽和する。ハロゲン化ケイ素前駆体に対するより長時間の曝露を用いて、より多くのケイ素を金属シリケート膜中に組み込むことができるが、要求される曝露時間によって、プロセスの速度が落ち、処理能力を許容不可能なレベルにまで下げる。この問題を避けるために、この技術は一般に、有機ケイ素前駆体等の他のより反応性の前駆体に対して関心を向けるものであった。しかしながら、炭素による汚染及び電気特性の低下を含む、このような前駆体の使用に関連する多くの問題が存在する。

10

【0015】

本明細書で説明される方法は、各サイクルにおいて成長膜中に組み込まれる Hf の量を制限し、それゆえ、より多くのケイ素を組み込むことを可能にすることによって、シリコンリッチ金属シリコン膜の形成を可能にする。これは、各 ALD サイクルにおいて、ケイ素前駆体パルスに続く次の反応物として金属前駆体パルスを供給することによって達成され得る。実施形態によつては、この方法により、65 %を超える、75 %以上、又は 80 %以上のケイ素含量を有する金属シリケート膜の形成を可能にする。ハフニウムを含有するシリケート膜の堆積に関して主に説明したが、当業者は、本明細書で説明した方法が他の金属を含むシリケート膜の形成にも適用可能であることを理解しているであろう。

20

【0016】

本明細書で使用される場合、「ALD プロセス」は、概して、自己飽和化学反応を使用して分子層により基板分子層の上に薄膜を生成するプロセスを指す。ALD の一般的な原理は、例えば米国特許第 4,058,430 号及び同第 5,711,811 号、及び Suntola の、例えば Handbook of Crystal Growth 3, Thin Films and Epitaxy, Part B: Growth Mechanisms and Dynamics, Chapter 14, Atomic Layer Epitaxy, pp.601-663, Elsevier Science B.V. 1994において開示されており、それらの全開示内容は参考により本明細書に援用される。通常の ALD プロセスでは、ガス反応物が、ALD 型反応器の反応空間内に別個に（通常交互に且つ連続して）誘導され、そこで、それらは、その空間内に位置する基板と接触して表面反応をもたらす。反応空間の圧力及び温度は、前駆体の物理吸着（すなわち、ガスの凝縮）及び熱分解が回避される範囲に調整される。さらに、反応物はそれら自身とは反応しないように選択されている。したがって、各パルスサイクル中には、物質の最大でも 1 つの単分子層（すなわち、原子層又は分子層）しか堆積されない。通常 / パルスサイクルとして提示される薄膜の実際の成長率は、例えば、利用可能な反応表面部位の数と反応物分子のかさ高さ (bulkiness) とによって決まる。すなわち、利用可能な結合部位がすべて満たされると、それ以上の表面反応は可能ではない。複数の反応物パルスが時間的に且つ / 又は空間的に互いに分離されているため、前駆体間の気相反応及びいかなる望ましくない反応副産物も抑制される。もしあれば過剰のガス反応物及び反応副産物を除去するために、反応空間は、通常、反応パルスの間に、不活性ガス（例えば、 N_2 、Ar、He 又は H_2 ）によってバージされ、且つ / 又は例え真空ポンプを使用して排気される。

30

【0017】

反応空間は、ALD プロセスによる膜成長を行うように条件を調整することができる反応器内の容積を含み得る。反応空間は、通常動作中に、同伴する流れ又は拡散によって、ガス又は粒子が基板に向かって流れることを可能にするすべての反応ガスパルスを受ける表面を含み得る。反応空間は、例えば、枚葉式 ALD 反応器中の反応室、又は複数の基板上の堆積が同時に起こるバッチ ALD 反応器の反応室であつてもよい。さらに、化学気相成長 (CVD) 反応器を当該方法における使用に応用することができる。この反応器は、

40

50

in situ 又は遠隔でプラズマを発生させるように構成されているものであり得る。反応器の例は、ASM America (Phoenix, AZ) から入手可能な Pulsar (商標) 反応器である。

【0018】

金属シリケート膜は、ケイ素、1つ又は複数の金属(ケイ素以外)及び酸素を含む膜である。金属シリケート膜を、一般に、 $M_x Si_y O_z$ によって示すことができ、ここで、「M」は1つ又は複数の金属を示し、「x」、「y」及び「z」は0より大きい数である。金属シリケート膜を、酸化ケイ素(例えば、 SiO 、 SiO_2)と金属酸化物との階層になった交互の層を堆積することによって形成することができる。一例として、ハフニウムシリケート膜を、 HfO_2 及び SiO_2 の交互の層から形成してもよい。シリコンリッチ金属シリケート膜は、階層となった層を堆積することによって形成することができ、ここで、各層は、金属酸化物と酸化ケイ素とを含んでいてもよい(本明細書では「混合層」とも呼ぶ)。所望の電気特性を達成するように、ケイ素含量の高い金属シリケート膜をケイ素面上に直接堆積することができる。

10

【0019】

膜中のケイ素含量は、金属シリコン膜中のケイ素原子の総数を、ケイ素原子及び金属原子との総数で除すことによって求めることができる(すなわち、 $Si / (Si + \text{金属})$)。それゆえ、このケイ素含量は金属シリケート膜全体の平均となる。

【0020】

本明細書で提示される方法は、基板表面上の、例えばシリコンリッチ金属シリケート膜等のコンフォーマルな金属シリケート膜の制御された堆積を可能にする。基板は、堆積が望ましく、且つケイ素、シリカ、コーテッドシリコン、銅金属、誘電材料、窒化物、及びノ又は材料の組合せを含み得るワークピースである。基板表面は、反応空間と基板形状との境界面である。高アスペクト比の形状(例えば、ビア及びトレンチ)における堆積のようないくつかのALD法は、堆積中に基板が加熱される「熱」ALDプロセスである。代替的に、実施形態によっては、プラズマエンハンストALDプロセスを使用してもよい。

20

【0021】

実施形態によっては、ALDを使用して、集積回路(IC)ワークピースのような基板上にシリコンリッチ金属シリケート膜が形成される。基板又はワークピースは、反応空間内に配置されて、ケイ素原料化学物質の後に供給されるすぐ後の反応物が金属原料化学物質である、ケイ素原料化学物質、金属原料化学物質及び酸化剤によって交互に繰り返される表面反応に付される。いくつかのALD法は、堆積中に基板が加熱される「熱」ALDプロセスである。代替的に、実施形態によっては、プラズマエンハンストALDプロセスを使用してもよい。

30

【0022】

実施形態によっては、各ALDサイクルは、少なくとも3つの堆積ステップ又は段階を含み、少なくとも3つの異なる反応物を利用している。「第1の」反応物、「第2の」反応物及び「第3の」反応物と呼ぶが、これらの名称は、反応物がこの順序で導入されなければならないことを意味するものではない。このため、実施形態によっては、ALDサイクルは、第3の反応物から開始してもよい。同様に、第1の段階、第2の段階、及び第3の段階と呼ぶが、それらは必ずしもこの順序で実行されるものではない。例えば、場合によっては、堆積は第3の段階から開始してもよい。さらに、段階を各々、後に続く段階の前に繰り返してもよい。ケイ素堆積段階等のさらなる段階を、全ALDプロセス中に組み込んでもよい。

40

【0023】

実施形態によっては、第1の反応物(本明細書では「ケイ素反応物」とも呼ぶ)は、気相ケイ素原料化学物質(本明細書では「ケイ素原料物質」又は「ハロゲン化ケイ素原料化学物質」とも呼ぶ)であり、基板表面が適切な終端及びノ又は結合構造を含んでいるのであれば、自己限定的に基板表面と反応して、ケイ素の単分子層が約1層以下で形成される。

50

【0024】

実施形態によっては、ケイ素原料化学物質は、例えば $\text{Si}_x\text{W}_y\text{H}_z$ 等のハロゲン化ケイ素化合物であり、ここで、「W」は F、Cl、Br 及び I から成る群から選択されるハロゲン化物であり、「x」及び「y」は 0 より大きい整数であり、且つ「z」は 0 以上の整数である。ハロゲン化ケイ素原料化学物質は、フッ化ケイ素（例えば、 SiF_4 ）、塩化ケイ素（例えば、 SiCl_4 ）、ホウ化ケイ素（例えば、 SiBr_4 ）、及びヨウ化ケイ素（例えば、 SiI_4 ）から成る群から選択され得る。実施形態によっては、ハロゲン化ケイ素化合物は四塩化ケイ素（ SiCl_4 ）である。

【0025】

第 2 の反応物（本明細書では「金属反応物」とも呼ぶ）は、金属原料化学物質であり、基板表面上の非占有結合部位と反応する。これらの非占有部位は概して、例えば、熱力学的又は動態学的な観点から、先行するケイ素原料化学物質パルスと反応することができない部位である。或る金属（又は、複数の金属を含む原料化学物質を使用する場合若しくは複数の金属原料化学物質を使用する場合には、複数の金属）の単分子層が約 1 層以下で基板表面上に吸着される。吸着としては、表面との化学結合を形成すること、すなわち化学吸着、又は表面上に弱く結合した凝縮層を形成すること、すなわち物理吸着が挙げられ得る。金属反応物としては、堆積される金属シリケート膜において望ましい遷移金属種が挙げられ得る。特定の実施形態において、金属反応物は、ハフニウム（Hf）及びジルコニウム（Zr）の片方又は両方を含む気相種である。

10

【0026】

金属反応物は通常、反応性、蒸気圧、及びケイ素反応物との適合性に基づき選択される。実施形態によっては、金属反応物は金属ハロゲン化物原料化学物質である。実施形態によっては、金属反応物は MX_4 であり、ここで、「M」は例えば Hf 又は Zr 等の金属であり、X は F、Cl、Br 及び I から成る群から選択される。反応物の例は HfCl_4 である。

20

【0027】

第 3 の反応物（本明細書中では「酸化剤」又は「OH付与剤（contributing agent）」とも呼ぶ）は、酸素を含み、実施形態によっては、OH 基を含む。実施形態によっては、酸化剤は、基板表面上のケイ素及び / 又は金属に、OH 基を付与することができる。酸化剤は通常、例えば水（ H_2O ）、過酸化水素（ H_2O_2 ）、 O_2 、 O_3 、 D_2O 、 D_2O_2 、 N_2O 、 NO 、 N_2O_5 、及び酸素のプラズマ活性化種の気相種である。酸化剤はまた、例えば、イソプロピルアルコール、メタノール、エタノール、低分子量アルコール等のアルコール、又はヒドロキシル基を有する別の好適な有機化合物であり得る。実施形態によっては、酸化剤は、天然種の NO_x 型又は酸素含有ラジカルである。実施形態によっては、酸化剤は、基板表面上でケイ素及び / 又は金属と反応して、ケイ素 / 金属水酸化物が形成される。

30

【0028】

金属シリケート膜の堆積の前に、基板に初期表面終端を付与してもよいことが理解されよう。一例として、シリコン基板を水と接触させて、ケイ素上に OH 表面終端を形成してもよい。表面終端によって、例えば、この表面を、金属反応物又はケイ素反応物の一方と反応性にし得る。

40

【0029】

本明細書では「第 1 の段階」と呼ばれる ALD サイクルの一段階において、初期表面終端後に、所望であれば、ケイ素反応物（すなわちケイ素原料化学物質）のパルスを反応空間に供給する。表面上に吸着することができるケイ素原料化学物質の量は、少なくとも部分的に、表面上の利用可能な結合部位の数によって、及び立体的な制約によって決定される。リガンド交換反応のエネルギー障壁が反応条件を受けて克服され得る場合、ケイ素反応物は、基板表面上の -OH 終端表面部位と反応する。しかしながら、堆積温度において、且つ実際的で商業的に実現可能なパルス時間で、ケイ素反応物は、熱力学的且つ動態学的な観点から基板表面上の -OH 終端部位すべてと反応しない。結果的に、特定の結合構

50

造と共に非占有表面基が残ると考えられる。

【0030】

実施形態によっては、ハロゲン化ケイ素原料化学物質（例えば、 SiCl_4 ）であるケイ素原料化学物質が、不活性キャリアガス（例えば、 N_2 、 He 、 Ar ）を用いて又はそれ自体で供給され得る（いわゆるベーパードロー（vapor draw）スキーム）。化学種のサイズと反応部位の数とにより、ケイ素原料化学物質の各パルスにおいて通常1層未満の単分子層（ML）が堆積される。ケイ素原料化学物質のパルスによって残る化学吸着層は、そのパルスの残りの化学物質と非反応性となる表面で自己終端する。この現象を、本明細書では「自己飽和」と呼び、このため、ケイ素反応物の吸着は自己限定性である。

【0031】

（もしあれば）過剰のケイ素原料化学物質及び反応副産物を、例えばバージガス（例えば、 N_2 、 He 、 Ar ）及び／又はポンピングシステムを用いて生成される真空により、反応空間から除去する。ケイ素原料化学物質がキャリアガスを用いて供給される場合、過剰のケイ素原料化学物質及び反応副産物を、ケイ素原料化学物質の流れを終了させキャリアガスを供給し続けることによって除去してもよい。これに関して、キャリアガスはバージガスとしての役割を果たす。

【0032】

本明細書では「第2の段階」と呼ばれるALDサイクルのその後の段階において、金属反応物（すなわち、金属原料化学物質）を反応空間内に供給する。実施形態によってはハロゲン含有金属原料化学物質（例えば、 HfCl_4 ）である金属原料化学物質を、不活性キャリアガスを用いて供給することができる。金属原料化学物質は、適切な官能基を含む基板表面上の非占有結合部位で反応することができる。かかる結合部位は、熱力学的又は動態学的な理由から先行するケイ素原料化学物質パルスと反応することができないため、金属原料化学物質との反応に利用可能であり得る。このため、表面上に吸着することができる金属原料化学物質の量は、表面上の利用可能且つ好適な結合部位の数によって、また立体的な制約によって少なくとも部分的に求めることができる。例えば、ハロゲン化ケイ素を事前に吸着することにより、立体的観点から、すべての可能な結合部位で金属反応物を反応させないようにし得る。

【0033】

また、化学吸着種のサイズと反応部位の数とから、金属原料化学物質の各パルスにおいて通常1層未満の単分子層（ML）が堆積される。ケイ素原料化学物質と同様に、金属原料化学物質のパルスによって残る化学吸着層は、そのパルスの残りの化学物質と非反応性となる表面で自己終端する。このため、金属反応物の吸着も自己限定性である。さらなる金属相を追加することによって複数種の金属の膜を形成することができる。

【0034】

（もしあれば）過剰の金属反応物及び反応副産物を反応空間から除去する。このステップは、金属反応物のパルスを停止すると共に、反応空間を不活性ガス（例えば、 N_2 、 He 、 Ar ）でバージすること、及び／又はポンピングシステムを用いて反応空間をポンピングすることを含んでいてもよい。金属反応物がキャリアガスを用いて供給される場合、金属反応物の流れを停止しキャリアガスを供給し続けることにより、もしあれば過剰の金属反応物及び反応副産物を除去することができる。

【0035】

本明細書では「第3の段階」又は「酸化段階」と呼ばれるALDサイクルのその後の段階において、第3の反応物、すなわち酸化剤のパルスを反応空間内に供給する。酸化剤はそれ自体で又はキャリアガスを用いて導入され得る。酸化剤は、基板表面上で利用可能な金属及び／又はケイ素と反応して、基板表面上に金属酸化物及び／又は酸化ケイ素を形成する。

【0036】

もしあれば過剰の酸化剤及び反応副産物を、酸化剤の流れを停止させた後、例えば、不活性ガスをバージすることによって且つ／又はポンピングシステムを用いて反応空間をポ

10

20

30

40

50

ンピングすることによって反応空間から除去する。

【0037】

上述したように、上で概説したステップのシーケンスの代替形態が実施可能であることが理解されよう。一例として、サイクルを第3の段階（酸化剤の供給）、又は第2の段階（金属反応物の供給）から開始してもよい。しかしながら、実施形態によっては、金属反応物は、ケイ素反応物の後に供給されるすぐ後の反応物である。このため、実施形態によっては、パルスシーケンスとして、以下の反応物パルスシーケンス、すなわち、ケイ素反応物パルス／金属反応物パルス／酸化剤パルスが挙げられ得る。他の実施形態では、反応物パルスは酸化剤パルスから開始してもよい。一例として、反応物パルスには、以下のパルスシーケンス、すなわち、酸化剤パルス／ケイ素反応物パルス／金属反応物パルスが挙げられ得る。プロセスの周期性に起因して、これらのサイクルが本質的にALDプロセスの第1のサイクルで異なることは、当業者によって理解されよう。

10

【0038】

実施形態によっては、反応物パルスは、（もしあれば）過剰の反応物及び／又は反応物副産物を反応空間から除去する除去ステップによって分離される。過剰の反応物及び／又は反応物副産物の除去は例えば、上述のように、バージガス及び／又はポンピングシステムを用いて行われ得る。

【0039】

段階の各々（別の段階と組み合わせて又は個々に）を、他の段階に先行して所定回数繰り返してもよいことが理解されよう。これにより、形成される金属シリケート膜の化学量論の制御を可能にすることができる。例えば、金属リッチ金属シリケート膜が望まれる場合、第2の（金属）段階及び第3の（酸化）段階を酸化ケイ素段階に先立って数回繰り返してもよい。一方、シリコンリッチ金属シリケート膜が望まれる場合、第1の（ケイ素）段階及び第3の（酸化）段階を、標準サイクル（第1の段階～第3の段階）を繰り返す前に何回か繰り返すことができる。

20

【0040】

実施形態によっては、第1のパルスシーケンスは、酸化剤／ケイ素反応物／金属反応物である。このパルスシーケンスを繰り返して、約60at%のケイ素含量を有する金属シリケート膜を作製することができる。

30

【0041】

ケイ素濃度をさらに増大させるために、ケイ素反応物／金属反応物／酸化剤の第1のサイクルを繰り返すことに先立って、ケイ素反応物／酸化剤の第2の反応物パルスサイクルを1回又は複数回繰り返してもよい。第1のサイクルを繰り返すことに先立って、第2のパルスサイクルを何回か繰り返すことができる。実施形態によっては、第1のサイクルを再度開始する前に、1回又は複数回、例えば5回以上、又は何回かの他の好適な回数、第2のサイクルを繰り返す。このようにして、60at%を超えるケイ素濃度を有するシリコンリッチ金属シリケート膜を作製することができる。実施形態によっては、第1のサイクル毎に5回、第2のサイクルを繰り返して、約80at%を超えるケイ素濃度を有するシリコンリッチ金属シリケート膜を作製する。他の実施形態では、第2のサイクル毎に複数回、第1のサイクルを繰り返してもよい。

40

【0042】

当業者は、様々な電子工学用途に適する化学量論を有する膜を作製するように、様々な段階の比率を調整することできる。

【0043】

バージステップ又は他の反応物除去ステップのみが介在する場合、或る反応物は、別の反応物の直後に続くと考える。

【0044】

一実施形態では、基板上に金属シリケートを形成する第1のALDサイクルは以下を含む。

1. 反応空間に、例えばH₂O等の酸化剤の気相パルスを供給すること、

50

2. 反応空間から過剰の酸化剤及び反応副産物をページ及び／又は排出すること、
3. 反応空間に、例えば SiCl_4 等のハロゲン化ケイ素原料化学物質の気相パルスを供給すること、
4. 反応空間から過剰のケイ素原料化学物質及び反応副産物をページ及び／又は排出すること、
5. 反応空間に、例えば HfCl_4 等の金属原料化学物質の気相パルスを供給すること、
6. 反応空間から過剰の金属原料化学物質及び反応副産物をページ及び／又は排出すること。

【0045】

このように、シリコン基板上に金属シリケートを堆積させる1つの完全な第1のALDサイクルでは、基板上の-OH終端シリコン層の形成を介して金属シリケート膜の形成が進行する。しかしながら、 SiCl_4 が堆積温度において-OH終端表面基と高反応性でない場合、第1のハロゲン化ケイ素反応物パルス(3)の間、基板上のケイ素の吸着が制限される。続くパルス(5)に供給される金属原料化学物質は、非占有結合部位で表面官能基と反応することができ、金属の層が基板上に吸着する。

10

【0046】

酸化剤を再度供給して(1)、吸着した金属と反応して酸化物、実施形態によってはOH終端金属層が形成され得るように、サイクルを繰り返す。ハロゲン化ケイ素反応物(2)は利用可能な結合部位(例えば、OH終端部位)と反応して、ケイ素を含む(OH終端ではないハロゲン化物終端)表面基及びいくらかの非占有表面基が残り得る。金属ハロゲン化物パルス(3)は利用可能な表面基と反応するが、(-OH終端を有しない)ハロゲン化物終端ケイ素とは反応し得ない。最後に、酸化剤を吸着したハロゲン化ケイ素及び吸着した金属ハロゲン化物と反応させることができる。このサイクルを繰り返して、所望の厚さの金属シリケート膜を形成する。

20

【0047】

上述したように、ハロゲン化ケイ素と水との交互の且つ連続する供給を含むさらなる第2のサイクルを追加することによって、さらなるケイ素を成長膜中に組み込むことができる。実施形態によっては、第2のサイクルを各第1のサイクル毎に1回～10回以上繰り返す。実施形態によっては、第2のサイクルを各第1のサイクル毎に5回繰り返す。

30

【0048】

基板温度及び／又は反応空間圧力は、金属シリケート膜の成長を最適化するように選択することができる。実施形態によっては、約150～500、約250～350、又は別の好適な温度の基板温度で膜を形成する。実施形態によっては、金属シリケート膜の形成中の反応空間圧力は、約0.1トル～100トル、約0.5トル～10トル、又は別の好適な圧力である。

30

【0049】

いくつかの実施形態の方法による例示的なパルスシーケンスを図1に示す。図示される実施形態では、形成されている金属シリケート膜はハフニウムシリケートである。しかしながら、これらの方法を、ジルコニアムのような他の金属を含む金属シリケート膜の形成に適用することができ、その場合、使用される金属原料化学物質を上述したように選択することができることが理解されよう。

40

【0050】

図1を参照すると、必要な場合又は望まれる場合、初期表面終端後に、基板を含む反応空間内に酸化反応物又は原料材料を供給する(102)。図示される実施形態では、酸化反応物は H_2O である。 H_2O は、キャリアガスを用いて又はそれ自体で供給され得る。

【0051】

次に、反応空間から過剰の酸化反応物を除去する(104)。ステップ104は、反応物の流れを停止する一方で、反応空間から過剰の反応物及び反応副産物を拡散又はページするために十分な時間、キャリアガスを流し続けることを含み得る。他の実施形態では、ページガスはキャリアガスと異なる。このような場合、キャリアガスは、反応物除去ステ

50

ップ 104 の間、ページガスとしての役割を果たす。実施形態によって、除去 104 は、金属反応物パルスの流れを停止させた後に、ページガスを約 0.1 秒～20 秒流すことを含む。パルス間のページについては、例えば 1999 年 9 月 8 日に出願された「Apparatus and Method for Growth of a Thin Film」と題する米国特許第 6,511,539 号において述べられており、その全開示内容は参考により本明細書に援用される。構成によつては、化学物質を交互している間、反応空間をポンプダウンしてもよい。これについては、例えば、その全開示内容が参考により本明細書に援用される、1996 年 6 月 6 日に公開された「Method and Apparatus for Growing Thin Films」と題する PCT 公開番号 WO 96/17107 号を参考されたい。このため、除去ステップ 104 は、反応空間を同時にページすると共にポンピングすることを含んでもよい。 H_2O の供給 102 及び除去 104 は、合わせて、図示される ALD サイクルの第 1 の段階 120 を表す。

10

【0052】

次に、 $SiCl_4$ を基板に送る(106)。(適切な終端が存在する場合)表面と反応させるのに十分な時間後、 $SiCl_4$ パルスを停止し、過剰の反応物及びあらゆる反応副産物を、例えばページガスパルス及び/又はポンピングシステムによって生じる真空を用いて反応空間から除去する(108)。除去ステップ 108 は、上記ステップ 104 について記載した通りである。ステップ 106 及びステップ 108 は合わせて、図示される ALD プロセスの第 2 の段階 130 を表す。

【0053】

次に、 $HfCl_4$ を基板に送る(110)。いくつかの実施形態によれば、 $HfCl_4$ パルス 110 が、 $SiCl_4$ パルス 106 に続くすぐ後の反応物パルスである。 $HfCl_4$ 反応物パルス 110 は任意の利用可能な結合部位と反応して、基板上にハフニウム含有膜の单分子層が 1 層以下でもたらされる。

20

【0054】

もしあれば過剰のハフニウム反応物及び反応副産物を反応空間から除去する(112)。上記除去ステップ 104 と同様に、ステップ 112 は、第 3 の化学物質($HfCl_4$)の流れを停止すること、及びキャリアガスを、反応空間から過剰の反応物及び任意の反応副産物を除去するために十分な時間流し続けることを含み得る。ハフニウム反応物パルス 110 及び除去ステップ 112 は合わせて、図示される ALD プロセスの第 3 の段階 140 を表す。

30

【0055】

基板上に所望の厚さのハフニウムシリケート膜が形成されるまで、第 1 の段階 120、第 2 の段階 130、及び第 3 の段階 140 を繰り返す(160)。例えば、この 3 つの段階を、10 回、100 回、1000 回以上繰り返して、組成が均一なハフニウムシリケート膜を形成し得る。

【0056】

別の代替的な実施形態(図示せず)では、図 1 に示す ALD シーケンスは、第 2 の段階 130 から開始し、連続して第 3 の段階 140 及び第 1 の段階 120 が続く。このような場合、ステップのシーケンスは、ケイ素原料化学物質パルス/反応物除去/金属原料化学物質パルス/反応物除去/酸化種パルス/反応物除去を含む。このシーケンスを、基板上に所望の厚さのハフニウムシリケート膜が形成されるまで繰り返してもよい。特定の一例として、以下の気相パルスシーケンス、すなわち、 $SiCl_4$ /不活性ガス/ $HfCl_4$ /不活性ガス/ H_2O /不活性ガスを含む ALD サイクルによってハフニウムシリケート膜を形成してもよい。

40

【0057】

別の代替的な実施形態(図示せず)では、図 1 に示す ALD シーケンスは、第 1 の段階 120 から開始し、連続して第 2 の段階 130 及び第 3 の段階 140 の少なくともいくらかを部分的に含む段階が続く。例えば、過剰の酸化剤の除去(104)後に、ケイ素原料化学物質、及び金属原料化学物質を同時に導入することができる。過剰のケイ素原料化学物質、金属原料化学物質、及び反応副産物を連続して反応空間から除去することができ

50

る。特定の一例として、ハフニウムシリケート膜を、以下の気相パルスシーケンス、すなわち、 H_2O / 不活性ガス / $SiCl_4$ 及び $HfCl_4$ / 不活性ガスを含むALDサイクルによって形成してもよい。

【0058】

いくつかの方法に従って形成される金属シリケート膜は、厚さが約0.5nm～40nm、約1nm～15nm、又は他の好適な厚さである。厚さは用途によって変化してもよいことが理解されよう。例えば、CMOSデバイス用のゲート誘電体の場合、金属シリケート膜の厚さは約1nm～5nmであり得る。別の例として、DRAMデバイスでは、金属シリケート膜の厚さは約3nm～15nmであり得る。当業者は、特定の用途に対して適当な厚さを選択することができる。

10

【0059】

このように、上述した実施形態により、基板上に金属シリケート膜が形成される。それらの所望の使用に応じて、例えば、約4～50の誘電率、約8～30の誘電率、又は他の好適な誘電率を有する金属シリケート膜を形成する。本明細書で説明した方法に従って形成される金属シリケート膜は、約20000百分率(ppm)以下、約10000ppm以下、約5000ppm以下、又は約2000ppm以下のハロゲン(例えば、塩素)不純物濃度を有し得る。

【0060】

さらに、本明細書で説明した方法に従って形成される金属シリケート膜は、「ウェハ内(within wafer)」(WIW)均一性(1シグマ)が表面上で約1%未満であり得る。実施形態によつては、漏れ電流密度は、約1.5nmの有効酸化膜厚(EOT)において約 $1 \times 10^{-3} A/cm^2$ 以下であり、約1.5nmのEOTにおいて約 $1 \times 10^{-4} A/cm^2$ 以下であり、又は約1.5nmのEOTにおいて約 $1 \times 10^{-5} A/cm^2$ 以下である。本明細書で説明した方法に従って形成される金属シリケート膜は、金属及びケイ素の濃度が、約10%金属/90%Si～約90%金属/10%Siを有し得る。

20

【0061】

上述した実施形態を、本発明の範囲を限定するように意図するものでない実施例に関連してさらに説明する。

【実施例】

【0062】

30

[実施例1]

ASM America, Inc.製のPulsar(商標)反応器を使用して、300mmシリコンウェハ上にハフニウムシリケート膜を堆積させた。堆積は約300～350の範囲の基板温度で行った。シーケンス処理ステップは以下を含む。

- (1) H_2O パルス、
- (2) N_2 パージ、
- (3) $SiCl_4$ パルス、
- (4) N_2 パージ、
- (5) $HfCl_4$ パルス、及び
- (6) N_2 パージ。

40

【0063】

シリコンウェハ上に厚さが約40のハフニウムシリケート膜が形成されるまで、ステップ(1)～ステップ(6)を繰り返した。

【0064】

上述した実施形態の少なくともいくつかでは、一実施形態で使用されるいかなる要素も、交換が実現不可能でない限り、別の実施形態において交換可能に使用することができる。

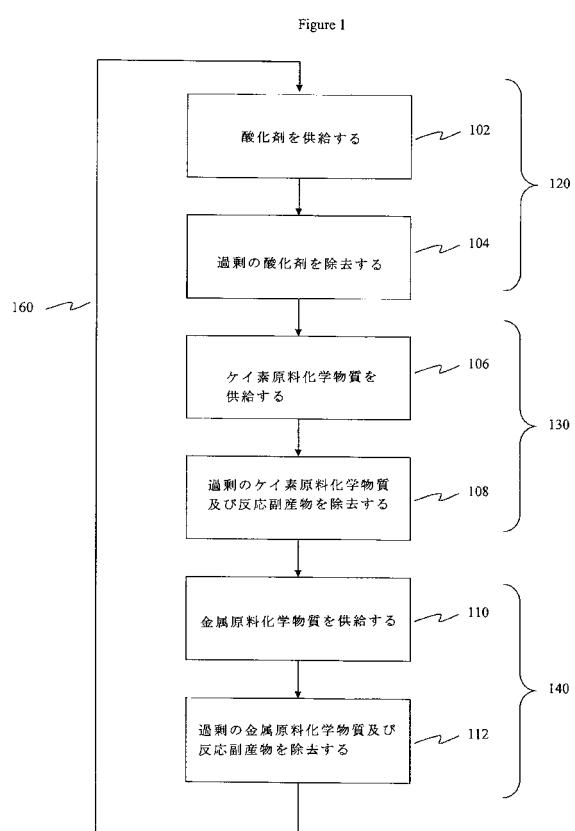
【0065】

当業者には、本発明の範囲から逸脱することなく、上述した方法及び構造に対し様々な他の省略、追加及び変更を行ってもよいことが理解されよう。このような変更及び変形は

50

すべて、添付の特許請求の範囲によって定義されるような、本発明の範囲内にあるように意図されている。

【図1】



【国際調査報告】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT | | International application No PCT/US2007/080342 |
|---|---|--|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C23C16/40 C23C16/455 | | |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C23C | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | |
| Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, INSPEC | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | US 2005/271812 A1 (MYO NYI O [US] ET AL) 8 December 2005 (2005-12-08) page 3, paragraphs 32,33 page 7, paragraph 60 page 8, paragraph 62-69 page 9, paragraphs 74,76,77 page 10, paragraph 84 figures 4,5E | 1,3-15, 23 |
| Y | US 2005/271813 A1 (KHER SHREYAS [US] ET AL) 8 December 2005 (2005-12-08) page 3, paragraph 31-33 page 7, paragraphs 59,60 page 8, paragraph 64-68 page 9, paragraphs 75,76 page 10, paragraph 83 figures 4,5E | 16,17 |
| | | 1-15,23 |
| Y | | 16,17 |
| | | -/- |
| <input checked="" type="checkbox"/> | Further documents are listed in the continuation of Box C. | <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex. |
| <p>* Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the International filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"B" document member of the same patent family</p> | | |
| Date of the actual completion of the International search | Date of mailing of the International search report | |
| 14 March 2008 | 04/07/2008 | |
| Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 6618 Patentkant 2 NL - 2230 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3018 | Authorized officer Joffreau, P | |

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT | | International application No PCT/US2007/080342 |
|--|---|---|
| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | WO 2005/113852 A (APPLIED MATERIALS INC [US]; MYO NYI OO [US]; CHOI KENRIC [US]; KHER SH) 1 December 2005 (2005-12-01) page 9, paragraph 28 – page 10, paragraph 30 | 1,3-15, 23 |
| Y | page 21, paragraph 56 page 22, paragraph 58 page 23, paragraph 61 – page 25, paragraph 65 page 27, paragraph 70 page 28, paragraphs 72,73 page 31, paragraph 80 figures 4,5E | 16,17 |
| X | WO 2005/113855 A (APPLIED MATERIALS INC [US]; KHER SHREYAS [US]; NARWANKAR PRAVIN [US];) 1 December 2005 (2005-12-01) page 8, paragraph 27 – page 9, paragraph 29 | 1,3-15, 23 |
| Y | page 21, paragraph 56 page 22, paragraph 57 – page 25, paragraph 64 page 27, paragraph 71 – page 28, paragraph 72 page 31, paragraph 79 figures 4,5E | 16,17 |
| X | KUKLI K ET AL: "Properties of Oxide Film Atomic Layer Deposited from Tetraethoxy Silane, Hafnium Halides, and Water" JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, vol. 151, no. 5, 17 March 2004 (2004-03-17), pages F98-F104, XP002472772 page F99, left-hand column, paragraphs 3,4; tables I,II page F100, left-hand column, paragraphs 3,4; table III page F101; table IV | 1,2, 5-10,12 |
| Y | WO 2005/117086 A (APPLIED MATERIALS INC [US]; OLSEN CHRISTOPHER [US]; NARWANKAR PRAVIN K) 8 December 2005 (2005-12-08) page 5, paragraph 21 page 14, paragraph 42 page 19, paragraph 52 page 20, paragraph 54 page 22, paragraph 60 | 13-15 |
| X | | 23 |
| | | -/- |

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT | | International application No PCT/US2007/080342 |
|--|---|---|
| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | KUKLI K ET AL: "Hafnium silicon oxide films prepared by atomic layer deposition" MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING B, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 109, no. 1-3, 15 June 2004 (2004-06-15), pages 2-5, XP004507161 ISSN: 0921-5107 page 2, right-hand column, paragraph 2.1 page 3; table 1 | 1,2, 5-10,12 |
| Y | US 2005/263803 A1 (TAKAYANAGI MARIKO [JP]) 1 December 2005 (2005-12-01) page 3, paragraphs 42,43; figures 4a-4c | 13-15 |
| X,P | DUEÑAS S ET AL: "Experimental investigation of the electrical properties of atomic layer deposited hafnium-rich silicate films on n-type silicon" JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, NEW YORK, US, vol. 100, no. 9, 10 November 2006 (2006-11-10), pages 94107-1-94107-9, XP012090464 ISSN: 0021-8979 pages 94107-2, right-hand column, paragraph 3 | 1,2,5,6, 8-10 |
| X,P | FEDORENKO Y ET AL: "Atomic layer deposition of hafnium silicate from HfCl ₄ , SiCl ₄ , and H ₂ O" ELECTROCHEMICAL AND SOLID-STATE LETTERS ELECTROCHEM. SOC USA, vol. 10, no. 5, May 2007 (2007-05), pages H149-H152, XP002472773 ISSN: 1099-0062 page H149, left-hand column, paragraph 3 - right-hand column, paragraph 1 page H150, right-hand column, last paragraph - page H151, left-hand column, paragraph 1 | 1-10 |
| | | -/- |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2007/080342

| C(Continuation): DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|--|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X,P | <p>DELABIE A ET AL: "Atomic layer deposition of hafnium silicate gate dielectric layers" JOURNAL OF VACUUM SCIENCE & TECHNOLOGY A (VACUUM, SURFACES, AND FILMS) AIP FOR AMERICAN VACUUM SOC. USA, vol. 25, no. 4, July 2007 (2007-07), pages 1302-1308, XP002472774 ISSN: 0734-2101 page 1302, right-hand column, last paragraph - page 1303, left-hand column, paragraph 1 page 1304, left-hand column, last paragraph - right-hand column, paragraph 1</p> | 1-10 |
| X,P | <p>WO 2007/043709 A (NIPPON ELECTRIC CO [JP]; NAKAGAWA TAKASHI [JP]) 19 April 2007 (2007-04-19) figures 18,19</p> | 1 |
| E | <p>WO 2008/011235 A (ASM INC [US]; WANG CHANG-GONG [US]; SHERO ERIC J [US]; WILK GLEN [US];) 24 January 2008 (2008-01-24) page 3, paragraphs 10,11 page 11, lines 20-25 page 13, paragraph 61</p> | 1,2,8-12 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2007/080342

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This International search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.: because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International search report covers all searchable claims.

2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

see annex

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/US2007/080342

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-17,23

Atomic layer deposition method for forming a metal silicate film (e.g. hafnium silicate) characterized in that the metal source chemical is the next reactant provided after the silicon source chemical

2. claims: 18-22

A silicon-rich metal silicate film having a silicon content greater than 65%

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members | | | | International application No PCT/US2007/080342 | |
|---|------------------|--|--|--|--|
| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date | |
| US 2005271812 A1 | 08-12-2005 | US, 2008044569 A1 | | 21-02-2008 | |
| US 2005271813 A1 | 08-12-2005 | NONE | | | |
| WO 2005113852 A | 01-12-2005 | CN 101052745 A CN 1934287 A EP 1745160 A1 EP 1745159 A2 JP 2007537605 T JP 2007537360 T WO 2005113855 A1 | | 10-10-2007 21-03-2007 24-01-2007 24-01-2007 20-12-2007 20-12-2007 01-12-2005 | |
| WO 2005113855 A | 01-12-2005 | CN 101052745 A CN 1934287 A EP 1745160 A1 EP 1745159 A2 JP 2007537605 T JP 2007537360 T WO 2005113852 A2 | | 10-10-2007 21-03-2007 24-01-2007 24-01-2007 20-12-2007 20-12-2007 01-12-2005 | |
| WO 2005117086 A | 08-12-2005 | CN 1934685 A EP 1747580 A1 JP 2008500741 T KR 20070013338 A US 2006019033 A1 US 2005260357 A1 | | 21-03-2007 31-01-2007 10-01-2008 30-01-2007 26-01-2006 24-11-2005 | |
| US 2005263803 A1 | 01-12-2005 | NONE | | | |
| WO 2007043709 A | 19-04-2007 | NONE | | | |
| WO 2008011235 A | 24-01-2008 | US 2008020593 A1 | | 24-01-2008 | |

フロントページの続き

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

(72)発明者 シェロ エリック

アメリカ合衆国 85028 アリゾナ フェニックス イースト ルーピン アベニュー 25
48

(72)発明者 ウィルク グレン

アメリカ合衆国 85255 アリゾナ スコットツデール イー. レインツリー ドライブ 1
0844

Fターム(参考) 4K030 AA01 AA03 AA06 AA09 AA14 AA18 BA10 BA22 BA48 CA04
CA12 EA01 FA10 HA01 JA10 LA02 LA15
5F058 BA06 BA11 BC03 BC04 BD05 BD06 BF02 BF24 BF29 BF31
BF37 BJ04