

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-209766

(P2005-209766A)

(43) 公開日 平成17年8月4日(2005.8.4)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

H01L 21/316  
C23C 16/40

F I

H01L 21/316  
C23C 16/40

テマコード (参考)

4K030  
5F058

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2004-12741 (P2004-12741)  
(22) 出願日 平成16年1月21日 (2004.1.21)

(71) 出願人 000006264  
三菱マテリアル株式会社  
東京都千代田区大手町1丁目5番1号  
(74) 代理人 100085372  
弁理士 須田 正義  
(72) 発明者 齋 篤  
茨城県那珂郡那珂町向山1002番地14  
三菱マテリアル株式会社総合研究所那珂  
研究センター内  
Fターム(参考) 4K030 AA06 AA11 AA14 BA42 CA04  
EA01 FA10 JA06 LA15  
5F058 BA10 BC03 BF02 BF27 BF29  
BJ04

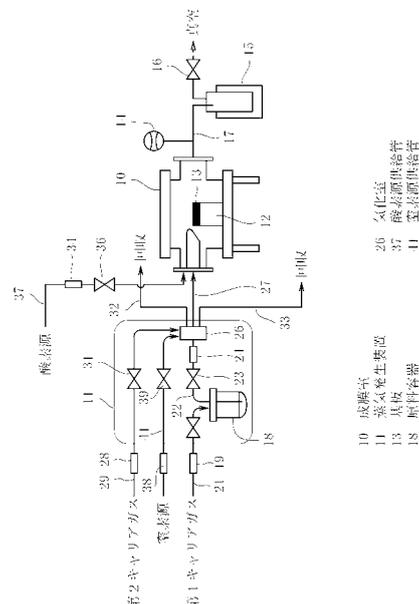
(54) 【発明の名称】 ハフニウム含有酸化膜の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】緻密でかつ密着性に優れた膜が得られるハフニウム含有酸化膜の製造方法を提供する。

【解決手段】有機ハフニウム化合物を気化室26に供給して有機ハフニウム化合物を気化させ、気化させた有機ハフニウム化合物を成膜室10に供給して熱分解させるとともに、成膜室10に酸素源を供給して有機ハフニウム化合物の熱分解物と酸素源とを反応させることにより成膜室10内に保持された基材13表面にハフニウム含有酸化膜を成膜する有機金属化学気相成長法による製造方法の改良であり、その特徴ある構成は、気化室26内又は成膜室10内のいずれか一方又はその双方に窒素源を更に供給し、有機ハフニウム化合物及び窒素源の供給割合を体積比で有機ハフニウム化合物：窒素源=1：500～2500の範囲内とするところにある。

【選択図】 図1



10 成膜室  
11 第2キャリアガス  
13 基材  
18 原料容器  
26 気化室  
27 酸素源供給管  
37 窒素源供給管

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

有機ハフニウム化合物を気化室に供給して前記有機ハフニウム化合物を気化させ、前記気化させた有機ハフニウム化合物を成膜室に供給して熱分解させるとともに、前記成膜室に酸素源を供給して有機ハフニウム化合物の熱分解物と酸素源とを反応させることにより前記成膜室内に保持された基材表面にハフニウム含有酸化膜を成膜する有機金属化学気相成長法によるハフニウム含有酸化膜の製造方法において、

気化室内又は成膜室内のいずれか一方又はその双方に酸素源を更に供給し、

前記有機ハフニウム化合物及び前記酸素源の供給割合を体積比で有機ハフニウム化合物：酸素源 = 1 : 500 ~ 2500 の範囲内とする

10

ことを特徴とするハフニウム含有酸化膜の製造方法。

## 【請求項 2】

有機ハフニウム化合物が次の式(1)で示される金属アルコキシド化合物、次の式(2)で示されるシクロペンタジエニル系化合物、次の式(3)で示されるジケトンを含む化合物、ハロゲン化物及び次の式(4)で示されるジケトンを含む化合物からなる群より選ばれた1種又は2種以上を含む請求項1記載の製造方法。



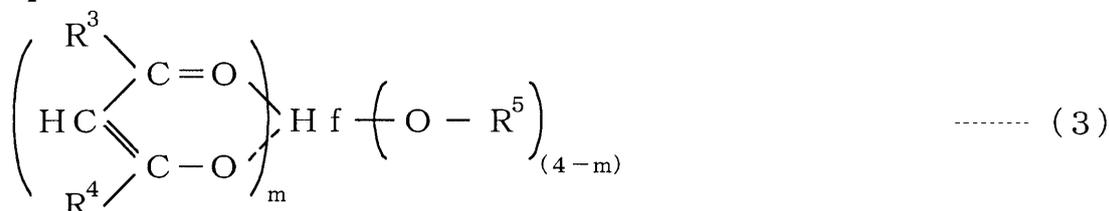
但し、 $\text{R}^1$ は炭素数1~5の直鎖又は分岐状アルキル基である。



但し、 $\text{R}^2$ は水素又は炭素数1~4の直鎖又は分岐状アルキル基であり、 $\text{Cp}$ はシクロペンタジエニル基であり、 $\text{X}$ はF、Cl、Br又はIであり、 $n$ は1~4の整数を示す。

20

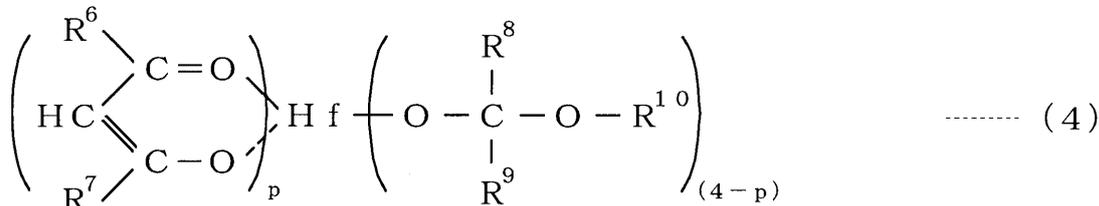
## 【化1】



但し、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 又は $\text{R}^5$ は炭素数1~4の直鎖又は分岐状アルキル基であり、 $m$ は1~4の整数を示し、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 及び $\text{R}^5$ はそれぞれ同一でも一部又は全部が異なってもよい。

30

## 【化2】



但し、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 又は $\text{R}^{10}$ は水素又は炭素数1~4の直鎖又は分岐状アルキル基であり、 $p$ は1~3の整数を示し、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 及び $\text{R}^{10}$ はそれぞれ同一でも一部又は全部が異なってもよい。

40

## 【請求項 3】

酸素源が $\text{NR}^{11}\text{R}^{12}\text{H}$ 及び $\text{R}^{13}\text{N}=\text{NR}^{14}$ からなる群より選ばれた1種又は2種以上を含む請求項1記載の製造方法。

但し、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$ 又は $\text{R}^{14}$ は水素、炭素数1~6の直鎖又は分岐状アルキル基であり、 $\text{R}^{11}$ と $\text{R}^{12}$ はそれぞれ同一でも異なってもよく、 $\text{R}^{13}$ と $\text{R}^{14}$ はそれぞれ同一でも異なってもよい。

## 【請求項 4】

有機シリコン化合物を更に供給してハフニウムシリコン複合酸化物膜を形成する請求項1記載の製造方法。

50

## 【請求項 5】

有機シリコン化合物が次の式(5)で示される請求項4記載の製造方法。



但し、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ は炭素数1~4の直鎖又は分岐状アルキル基であり、 $R^{15}$ と $R^{16}$ は互いに同一でも異なってもよく、 $q$ は1~4の整数である。

## 【請求項 6】

有機シリコン化合物が $(Et_2N)_4Si$ 、 $(Et_2N)_3SiH$ 、 $(Et_2N)_2SiH_2$ 、 $(Me_2N)_4Si$ 、 $(Me_2N)_3SiH$ 及び $(Me_2N)_2SiH_2$ である請求項5記載の製造方法。

但し、 $Et$ はエチル基、 $Me$ はメチル基である。

## 【請求項 7】

有機シリコン化合物が次の式(6)で示される請求項4記載の製造方法。



但し、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{20}$ 又は $R^{21}$ は炭素数1~4の直鎖又は分岐状アルキル基であり、 $R^{17}$ と $R^{18}$ 、 $R^{20}$ と $R^{21}$ は互いに同一でも異なってもよく、 $R^{19}$ 及び $R^{22}$ は水素又は1~4の直鎖又は分岐状アルキル基であり、 $s$ 及び $t$ は1~4の整数である。

## 【請求項 8】

有機シリコン化合物が $[(Et_2N)_2HSi-]_2$ 、 $[(Et_2N)_2MeSi-]_2$ 、 $[(Me_2N)_2HSi-]_2$ 及び $[(Me_2N)_2MeSi-]_2$ である請求項7記載の製造方法。

但し、 $Et$ はエチル基、 $Me$ はメチル基である。

## 【請求項 9】

有機シリコン化合物が $Si(O-R^{23})_4$ である請求項4記載の製造方法。

但し、 $R^{23}$ は炭素数1~4の直鎖又は分岐状アルキル基である。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、有機金属化学気相成長法(Metal Organic Chemical Vapor Deposition、以下、MOCVD法という。)により成膜される $HfO_2$ 膜、 $Hf-Si-O$ 膜及び $Hf-Si-O-N$ 膜等のハフニウム含有酸化膜の製造方法に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

高誘電体ゲート絶縁膜としてシリコン酸化膜が使用されているが、近年LSIの高集積化に伴って、シリコン酸化膜の薄膜化が進んでいる。膜厚が100nm以下の薄さとなった薄膜にはトンネル電流が流れて絶縁効果が低下してしまうため、シリコン酸化膜でのこれ以上の薄膜化は限界となっている。

そのためシリコン酸化膜に代わるゲート絶縁膜が要望されており、候補としてハフニウム含有酸化膜、具体的には $HfO_2$ 膜、 $Hf-Si-O$ 膜や $Hf-Si-O-N$ 膜のようなハフニウム酸化膜や、ハフニウムシリコン複合酸化膜が注目されている。これらハフニウム含有酸化膜の製造方法としては、スパッタリング、イオンプレーティング、塗布熱分解、ゾルゲル等のMOD(Metal Organic Deposition)が挙げられるが、上記製造方法に比べて組成制御性、段差被覆性に優れること、半導体製造プロセスとの整合性等の面からMOCVD法が最適な膜製造プロセスとして検討されている。

MOCVD法を用いてハフニウム酸化膜を製造する一般的な方法として、有機ハフニウム化合物をキャリアガスにより分解反応炉に供給し、同時に反応ガスとして酸素を分解反応炉に供給してハフニウムを含有する酸化膜を基板上に形成することが開示されている。(例えば、特許文献1参照。)

【特許文献1】特開2002-93804号公報(段落番号[0031]~[0035]、第1図)

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0003】

10

20

30

40

50

しかし、上記特許文献 1 に示されるような一般的な M O C V D 法を用いた製造方法で得られたハフニウム酸化膜は、膜表面粗さが大きく、また十分な密着性が得られていない問題があった。後に続くデバイス工程においてこれらの問題を起因として製品歩留まりが低下するおそれがあった。

【 0 0 0 4 】

本発明の目的は、緻密でかつ密着性に優れた膜が得られるハフニウム含有酸化膜の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 5 】

請求項 1 に係る発明は、有機ハフニウム化合物を気化室に供給して有機ハフニウム化合物を気化させ、気化させた有機ハフニウム化合物を成膜室に供給して熱分解させるとともに、成膜室に酸素源を供給して有機ハフニウム化合物の熱分解物と酸素源とを反応させることにより成膜室内に保持された基材表面にハフニウム含有酸化膜を成膜する有機金属化学気相成長法によるハフニウム含有酸化膜の製造方法の改良である。その特徴ある構成は、気化室内又は成膜室内のいずれか一方又はその双方に酸素源を更に供給し、有機ハフニウム化合物及び酸素源の供給割合を体積比で有機ハフニウム化合物：酸素源 = 1 : 5 0 0 ~ 2 5 0 0 の範囲内とするところにある。

10

請求項 1 に係る製造方法では、気化室内又は成膜室内のいずれか一方又はその双方に上記割合で酸素源を更に供給することにより、この酸素源が熱分解を起こして酸素源中の N で結合が切断されて活性種が形成される。活性種は基板表面を覆うように修飾して種付けしやすいものを形成する。その上を有機ハフニウム化合物の分子が近づくことによって、基板表面に修飾した活性種はそこから遊離するため、緻密でかつ密着性に優れた膜を形成することができる。

20

【 0 0 0 6 】

請求項 2 に係る発明は、請求項 1 に係る発明であって、有機ハフニウム化合物が次の式 ( 1 ) で示される金属アルコキシド化合物、次の式 ( 2 ) で示されるシクロペンタジエニル系化合物、次の式 ( 3 ) で示される ジケトンを含む化合物、ハロゲン化合物及び次の式 ( 4 ) で示される ジケトンを含む化合物からなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上を含む製造方法である。



但し、 $\text{R}^1$  は炭素数 1 ~ 5 の直鎖又は分岐状アルキル基である。

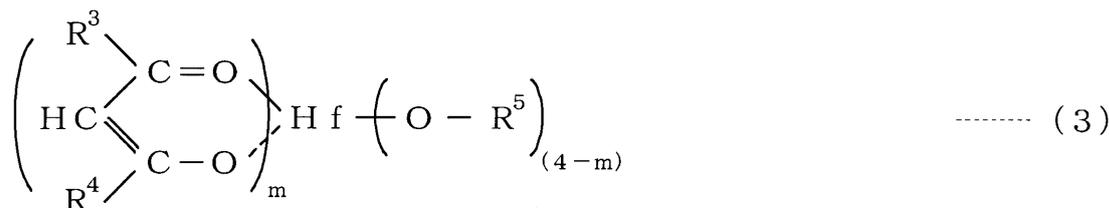
【 0 0 0 7 】



但し、 $\text{R}^2$  は水素又は炭素数 1 ~ 4 の直鎖又は分岐状アルキル基であり、Cp はシクロペンタジエニル基であり、X は F、Cl、Br 又は I であり、n は 1 ~ 4 の整数を示す。

【 0 0 0 8 】

【化 3】

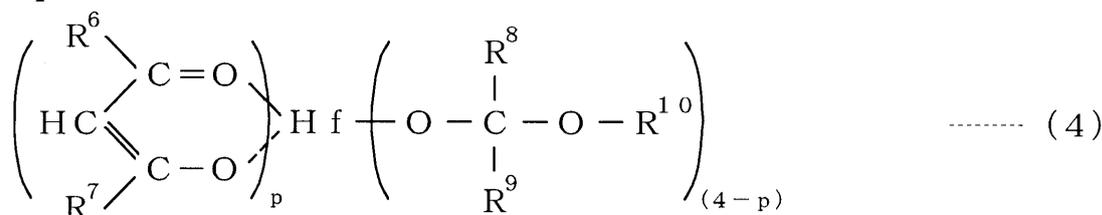


【 0 0 0 9 】

但し、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$  又は  $\text{R}^5$  は炭素数 1 ~ 4 の直鎖又は分岐状アルキル基であり、m は 1 ~ 4 の整数を示し、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$  及び  $\text{R}^5$  はそれぞれ同一でも一部又は全部が異なってもよい。

【 0 0 1 0 】

## 【化 4】



## 【0011】

但し、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 又は $R^{10}$ は水素又は炭素数1～4の直鎖又は分岐状アルキル基であり、 $p$ は1～3の整数を示し、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 及び $R^{10}$ はそれぞれ同一でも一部又は全部が異なってもよい。

## 【0012】

請求項3に係る発明は、請求項1に係る発明であって、窒素源が $N R^{11} R^{12} H$ 及び $R^{13} N=N R^{14}$ からなる群より選ばれた1種又は2種以上を含む製造方法である。

但し、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 又は $R^{14}$ は水素、炭素数1～6の直鎖又は分岐状アルキル基であり、 $R^{11}$ と $R^{12}$ はそれぞれ同一でも異なってもよく、 $R^{13}$ と $R^{14}$ はそれぞれ同一でも異なってもよい。

## 【0013】

請求項4に係る発明は、請求項1に係る発明であって、有機シリコン化合物を更に供給してハフニウムシリコン複合酸化物膜を形成する製造方法である。

請求項4に係る製造方法では、有機シリコン化合物を更に供給することで、ハフニウムシリコン複合酸化物膜、具体的には $Hf-Si-O$ 膜や $Hf-Si-O-N$ 膜を緻密でかつ密着性に優れた膜として形成することができる。

## 【0014】

請求項5に係る発明は、請求項4に係る発明であって、有機シリコン化合物が次の式(5)で示される製造方法である。



但し、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ は炭素数1～4の直鎖又は分岐状アルキル基であり、 $R^{15}$ と $R^{16}$ は互いに同一でも異なってもよく、 $q$ は1～4の整数である。

## 【0015】

請求項6に係る発明は、請求項5に係る発明であって、有機シリコン化合物が $(Et_2N)_4 Si$ 、 $(Et_2N)_3 Si H$ 、 $(Et_2N)_2 Si H_2$ 、 $(Me_2N)_4 Si$ 、 $(Me_2N)_3 Si H$ 及び $(Me_2N)_2 Si H_2$ である製造方法である。

但し、 $Et$ はエチル基、 $Me$ はメチル基である。

## 【0016】

請求項7に係る発明は、請求項4に係る発明であって、有機シリコン化合物が次の式(6)で示される製造方法である。



但し、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{20}$ 又は $R^{21}$ は炭素数1～4の直鎖又は分岐状アルキル基であり、 $R^{17}$ と $R^{18}$ 、 $R^{20}$ と $R^{21}$ は互いに同一でも異なってもよく、 $R^{19}$ 及び $R^{22}$ は水素又は1～4の直鎖又は分岐状アルキル基であり、 $s$ 及び $t$ は1～4の整数である。

## 【0017】

請求項8に係る発明は、請求項7に係る発明であって、有機シリコン化合物が $[(Et_2N)_2 H Si -]_2$ 、 $[(Et_2N)_2 Me Si -]_2$ 、 $[(Me_2N)_2 H Si -]_2$ 及び $[(Me_2N)_2 Me Si -]_2$ である製造方法である。

但し、 $Et$ はエチル基、 $Me$ はメチル基である。

## 【0018】

請求項9に係る発明は、請求項4に係る発明であって、有機シリコン化合物が $Si(O-R^{23})_4$ である製造方法である。

但し、 $R^{23}$ は炭素数1～4の直鎖又は分岐状アルキル基である。

10

20

30

40

50

## 【発明の効果】

## 【0019】

以上述べたように、本発明のハフニウム含有酸化膜の製造方法は、有機ハフニウム化合物を気化室に供給して有機ハフニウム化合物を気化させ、気化させた有機ハフニウム化合物を成膜室に供給して熱分解させるとともに、成膜室に酸素源を供給して有機ハフニウム化合物の熱分解物と酸素源とを反応させることにより成膜室内に保持された基材表面にハフニウム含有酸化膜を成膜する方法の改良であり、気化室内又は成膜室内のいずれか一方又はその双方に酸素源を更に供給し、有機ハフニウム化合物及び酸素源の供給割合を体積比で有機ハフニウム化合物：酸素源 = 1 : 500 ~ 2500 の範囲内とすることにより、この酸素源が熱分解を起こして酸素源中のNで結合が切断されて活性種が形成され、活性種は基板表面を覆うように修飾して種付けしやすいものを形成する。その上を有機ハフニウム化合物の分子が近づくことによって、基板表面に修飾した活性種はそこから遊離するため、緻密でかつ密着性に優れた膜を形成することができる。

10

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0020】

次に本発明を実施するための最良の形態を図面に基づいて説明する。

本発明のMOCVD法によるハフニウム含有酸化膜の製造方法は、有機ハフニウム化合物を気化室に供給して有機ハフニウム化合物を気化させ、気化させた有機ハフニウム化合物を成膜室に供給して熱分解させるとともに、成膜室に酸素源を供給して有機ハフニウム化合物の熱分解物と酸素源とを反応させることにより成膜室内に保持された基材表面にハフニウム含有酸化膜を成膜する方法の改良である。その特徴ある構成は、気化室内又は成膜室内のいずれか一方又はその双方に酸素源を更に供給し、有機ハフニウム化合物及び酸素源の供給割合を体積比で有機ハフニウム化合物：酸素源 = 1 : 500 ~ 2500 の範囲内とするところにある。気化室内又は成膜室内のいずれか一方又はその双方に上記供給割合で酸素源を更に供給することにより、この酸素源が熱分解を起こして酸素源中のNで結合が切断されて活性種が形成される。活性種は基板表面を覆うように修飾して種付けしやすいものを形成する。その上を有機ハフニウム化合物の分子が近づくことによって、基板表面に修飾した活性種はそこから遊離するため、緻密でかつ密着性に優れた膜を形成することができる。

20

## 【0021】

供給割合は、有機ハフニウム化合物及び酸素源の供給割合を体積比で有機ハフニウム化合物：酸素源 = 1 : 500 ~ 2500 の範囲内となるように供給する。供給割合が1 : 500未満では、酸素源を起因とする活性種が十分に形成されないため、得られるハフニウム含有酸化膜が剥離し易い不具合を生じ、供給割合が1 : 2500を越えると、酸素源を起因とする活性種が供給過多となるため、得られるハフニウム含有酸化膜表面が不均一になる不具合を生じる。好ましい供給割合は1 : 1000 ~ 1500であり、特に好ましい供給割合は1 : 1250 ~ 1500である。

30

## 【0022】

本発明の製造方法において、特に好適な有機ハフニウム化合物には、次の式(1)で示される金属アルコキシド化合物、次の式(2)で示されるシクロペンタジエニル系化合物、次の式(3)で示されるジケトンを含む化合物、ハロゲン化物及び次の式(4)で示されるジケトンを含む化合物からなる群より選ばれた1種又は2種以上が含まれる。

40

## 【0023】



但し、 $\text{R}^1$ は炭素数1~5の直鎖又は分岐状アルキル基である。

## 【0024】

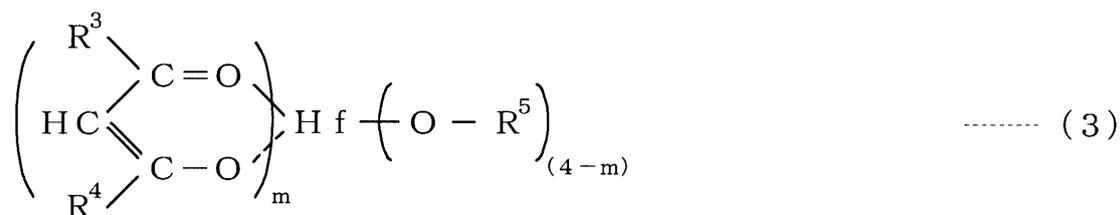


但し、 $\text{R}^2$ は水素又は炭素数1~4の直鎖又は分岐状アルキル基であり、Cpはシクロペンタジエニル基であり、XはF、Cl、Br又はIであり、nは1~4の整数を示す。

## 【0025】

50

## 【化5】



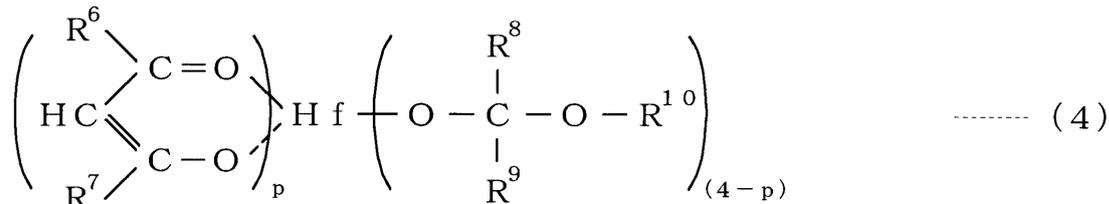
## 【0026】

但し、 $R^3$ 、 $R^4$ 又は $R^5$ は炭素数1～4の直鎖又は分岐状アルキル基であり、 $m$ は1～4の整数を示し、 $R^3$ 、 $R^4$ 及び $R^5$ はそれぞれ同一でも一部又は全部が異なってもよい。

10

## 【0027】

## 【化6】



## 【0028】

但し、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 又は $R^{10}$ は水素又は炭素数1～4の直鎖又は分岐状アルキル基であり、 $p$ は1～3の整数を示し、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 及び $R^{10}$ はそれぞれ同一でも一部又は全部が異なってもよい。

20

## 【0029】

上記式(1)で示される金属アルコキシド化合物中の $R^1$ を炭素数1～5の直鎖又は分岐状アルキル基に規定したのは、炭素数が6以上のアルキル基であると、基板との反応性が高くなりすぎてしまい、基板相互作用が弱くなって剥離性を生じたり、粒径が揃わないため表面が不均一になる不具合を生じるためである。

上記式(1)で示される金属アルコキシド化合物の一部を例示すると、 $Hf(O-Me)_4$ 、 $Hf(O-Et)_4$ 、 $Hf(O-nPr)_4$ 、 $Hf(O-iPr)_4$ 、 $Hf(O-nBu)_4$ 、 $Hf(O-iBu)_4$ 、 $Hf(O-sBu)_4$ 、 $Hf(O-tBu)_4$ 、 $Hf(O-nPet)_4$ 、 $Hf(O-iPet)_4$ 、 $Hf(O-tPet)_4$ 等が挙げられる。

30

## 【0030】

上記式(2)で示されるシクロペンタジエニル系化合物中の $R^2$ を炭素数1～4の直鎖又は分岐状アルキル基に規定したのは、炭素数が5以上のアルキル基であると、基板との反応性が高くなりすぎてしまい、基板相互作用が弱くなって剥離性を生じたり、粒径が揃わないため表面が不均一になる不具合を生じるためである。

上記式(2)で示されるシクロペンタジエニル系化合物の一部を例示すると、 $Hf(Cp)_4$ 、 $Hf(MeCp)_4$ 、 $Hf(EtCp)_4$ 、 $Hf(nPrCp)_4$ 、 $Hf(iPrCp)_4$ 、 $Hf(nBuCp)_4$ 、 $Hf(iBuCp)_4$ 、 $Hf(sBuCp)_4$ 、 $Hf(tBuCp)_4$ 、 $Hf(Cp)Cl_3$ 、 $Hf(MeCp)Cl_3$ 、 $Hf(EtCp)Cl_3$ 、 $Hf(nPrCp)Cl_3$ 、 $Hf(iPrCp)Cl_3$ 、 $Hf(nBuCp)Cl_3$ 、 $Hf(iBuCp)Cl_3$ 、 $Hf(sBuCp)Cl_3$ 、 $Hf(tBuCp)Cl_3$ 、 $Hf(Cp)_2Cl_2$ 、 $Hf(MeCp)_2Cl_2$ 、 $Hf(EtCp)_2Cl_2$ 、 $Hf(nPrCp)_2Cl_2$ 、 $Hf(iPrCp)_2Cl_2$ 、 $Hf(nBuCp)_2Cl_2$ 、 $Hf(iBuCp)_2Cl_2$ 、 $Hf(sBuCp)_2Cl_2$ 、 $Hf(tBuCp)_2Cl_2$ 、 $Hf(Cp)_3Cl$ 、 $Hf(MeCp)_3Cl$ 、 $Hf(EtCp)_3Cl$ 、 $Hf(nPrCp)_3Cl$ 、 $Hf(iPrCp)_3Cl$ 、 $Hf(nBuCp)_3Cl$ 、 $Hf(iBuCp)_3Cl$ 、 $Hf(sBuCp)_3Cl$ 、 $Hf(tBuCp)_3Cl$ 等が挙げられる。

40

## 【0031】

上記式(3)で示されるジケトンを含む化合物中の $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ を炭素数1～4の

50

直鎖又は分岐状アルキル基に規定したのは、炭素数が5以上のアルキル基であると、基板との反応性が高くなりすぎてしまい、基板相互作用が弱くなって剥離性を生じたり、粒径が揃わないため表面が不均一になる不具合を生じるためである。

上記式(3)で示されるジケトンを含む化合物の一部を例示すると、 $Hf(HD)_4$ 、 $Hf(DMHD)_4$ 、 $Hf(DMND)_4$ 、 $Hf(DMDD)_4$ 、 $Hf(DPM)_4$ 、 $Hf(DMHD)_3(O-Me)$ 、 $Hf(DPM)_3(O-Me)$ 、 $Hf(DMHD)_2(O-Me)_2$ 、 $Hf(DPM)_2(O-Me)_2$ 、 $Hf(DMHD)(O-Me)_3$ 、 $Hf(DPM)(O-Me)_3$ 、 $Hf(DMHD)_3(O-Et)$ 、 $Hf(DPM)_3(O-Et)$ 、 $Hf(DMHD)_2(O-Et)_2$ 、 $Hf(DPM)_2(O-Et)_2$ 、 $Hf(DMHD)(O-Et)_3$ 、 $Hf(DPM)(O-Et)_3$ 、 $Hf(DMHD)_3(O-nPr)$ 、 $Hf(DPM)_3(O-nPr)$ 、 $Hf(DMHD)_2(O-nPr)_2$ 、 $Hf(DPM)_2(O-nPr)_2$ 、 $Hf(DMHD)(O-nPr)_3$ 、 $Hf(DPM)(O-nPr)_3$ 、 $Hf(DMHD)_3(O-iPr)$ 、 $Hf(DPM)_3(O-iPr)$ 、 $Hf(DMHD)_2(O-iPr)_2$ 、 $Hf(DPM)_2(O-iPr)_2$ 、 $Hf(DMHD)(O-iPr)_3$ 、 $Hf(DPM)(O-iPr)_3$ 、 $Hf(DMHD)_3(O-nBu)$ 、 $Hf(DPM)_3(O-nBu)$ 、 $Hf(DMHD)_2(O-nBu)_2$ 、 $Hf(DPM)_2(O-nBu)_2$ 、 $Hf(DMHD)(O-nBu)_3$ 、 $Hf(DPM)(O-nBu)_3$ 、 $Hf(DMHD)_3(O-iBu)$ 、 $Hf(DPM)_3(O-iBu)$ 、 $Hf(DMHD)_2(O-iBu)_2$ 、 $Hf(DPM)_2(O-iBu)_2$ 、 $Hf(DMHD)(O-iBu)_3$ 、 $Hf(DPM)(O-iBu)_3$ 、 $Hf(DMHD)_3(O-tBu)$ 、 $Hf(DPM)_3(O-tBu)$ 、 $Hf(DMHD)_2(O-tBu)_2$ 、 $Hf(DPM)_2(O-tBu)_2$ 、 $Hf(DMHD)(O-tBu)_3$ 、 $Hf(DPM)(O-tBu)_3$ 等が挙げられる。ハロゲン化物を例示すると、 $HfF_4$ 、 $HfCl_4$ 、 $HfBr_4$ 、 $HfI_4$ が挙げられる。

#### 【0032】

上記式(4)で示されるジケトンを含む化合物中の $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ を炭素数1~4の直鎖又は分岐状アルキル基に規定したのは、炭素数が5以上のアルキル基であると、基板との反応性が高くなりすぎてしまい、基板相互作用が弱くなって剥離性を生じたり、粒径が揃わないため表面が不均一になる不具合を生じるためである。

上記式(4)で示されるジケトンを含む化合物の一部を例示すると、 $Hf(DMHD)(O-C(Me)H-O-Me)_3$ 、 $Hf(DMHD)(O-C(Me)(Et)-O-Me)_3$ 、 $Hf(DMHD)(O-C(Me)(iPr)-O-Me)_3$ 、 $Hf(DMHD)(O-C(tBu)_2-O-Me)_3$ 、 $Hf(DMHD)_2(O-C(Me)H-O-Me)_2$ 、 $Hf(DMHD)_2(O-C(Me)(Et)-O-Me)_2$ 、 $Hf(DMHD)_2(O-C(Me)(iPr)-O-Me)_2$ 、 $Hf(DMHD)_2(O-C(tBu)_2-O-Me)_2$ 、 $Hf(DMHD)_3(O-C(Me)H-O-Me)$ 、 $Hf(DMHD)_3(O-C(Me)(Et)-O-Me)$ 、 $Hf(DMHD)_3(O-C(Me)(iPr)-O-Me)$ 、 $Hf(DMHD)_3(O-C(tBu)_2-O-Me)$ 、 $Hf(DPM)(O-C(Me)H-O-Me)_3$ 、 $Hf(DPM)(O-C(Me)(Et)-O-Me)_3$ 、 $Hf(DPM)(O-C(Me)(iPr)-O-Me)_3$ 、 $Hf(DPM)(O-C(tBu)_2-O-Me)_3$ 、 $Hf(DPM)_2(O-C(Me)H-O-Me)_2$ 、 $Hf(DPM)_2(O-C(Me)(Et)-O-Me)_2$ 、 $Hf(DPM)_2(O-C(Me)(iPr)-O-Me)_2$ 、 $Hf(DPM)_2(O-C(tBu)_2-O-Me)_2$ 、 $Hf(DPM)_3(O-C(Me)H-O-Me)$ 、 $Hf(DPM)_3(O-C(Me)(Et)-O-Me)$ 、 $Hf(DPM)_3(O-C(Me)(iPr)-O-Me)$ 、 $Hf(DPM)_3(O-C(tBu)_2-O-Me)$ 等が挙げられる。

#### 【0033】

本発明の製造方法において、特に好適な酸素源としては、 $O_2$ ガス、 $O_3$ ガス等が挙げられる。

本発明の製造方法において、特に好適な窒素源としては、 $NR^{11}R^{12}H$ 及び $R^{13}N=N$ 、 $R^{14}$ からなる群より選ばれた1種又は2種以上が含まれる。但し、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 又は $R^{14}$ は水素、炭素数1~6の直鎖又は分岐状アルキル基であり、 $R^{11}$ と $R^{12}$ はそれぞれ同一でも異なってもよく、 $R^{13}$ と $R^{14}$ はそれぞれ同一でも異なってもよい。

#### 【0034】

$NR^{11}R^{12}H$ 中の $R^{11}$ 及び $R^{12}$ を炭素数1~6の直鎖又は分岐状アルキル基に規定したのは、炭素数が7以上のアルキル基であると、基板との反応性が高くなりすぎてしまい、

10

20

30

40

50

基板相互作用が弱くなって剥離性を生じたり、粒径が揃わないため表面が不均一になる不具合を生じるためである。

$\text{NR}^{11}\text{R}^{12}\text{H}$ の化合物の一部を例示すると、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{N}(\text{Me})_2\text{H}$ 、 $\text{N}(\text{Et})_2\text{H}$ 、 $\text{N}(\text{nPr})_2\text{H}$ 、 $\text{N}(\text{iPr})_2\text{H}$ 、 $\text{N}(\text{nBu})_2\text{H}$ 、 $\text{N}(\text{iBu})_2\text{H}$ 、 $\text{N}(\text{sBu})_2\text{H}$ 、 $\text{N}(\text{tBu})_2\text{H}$ 、 $\text{N}(\text{nPet})_2\text{H}$ 、 $\text{N}(\text{iPet})_2\text{H}$ 、 $\text{N}(\text{tPet})_2\text{H}$ 、 $\text{N}(\text{nHex})_2\text{H}$ 、 $\text{N}(\text{Me})\text{H}_2$ 、 $\text{N}(\text{Et})\text{H}_2$ 、 $\text{N}(\text{Me})(\text{Et})\text{H}$ 、 $\text{N}(\text{iPr})\text{H}_2$ 、 $\text{N}(\text{Me})(\text{iPr})\text{H}$ 、 $\text{N}(\text{Et})(\text{iPr})\text{H}$ 、 $\text{N}(\text{tBu})\text{H}_2$ 、 $\text{N}(\text{Me})(\text{tBu})\text{H}$ 、 $\text{N}(\text{Et})(\text{tBu})\text{H}$ 、 $\text{N}(\text{iPr})(\text{tBu})\text{H}$ 、 $\text{N}(\text{iPet})\text{H}_2$ 、 $\text{N}(\text{Me})(\text{iPet})\text{H}$ 、 $\text{N}(\text{Et})(\text{iPet})\text{H}$ 、 $\text{N}(\text{iPr})(\text{iPet})\text{H}$ 、 $\text{N}(\text{tBu})(\text{iPet})\text{H}$ 、 $\text{N}(\text{nHex})\text{H}_2$ 、 $\text{N}(\text{Me})(\text{nHex})\text{H}$ 、 $\text{N}(\text{Et})(\text{nHex})\text{H}$ 、 $\text{N}(\text{iPr})(\text{nHex})\text{H}$ 、 $\text{N}(\text{tBu})(\text{nHex})\text{H}$ 、 $\text{N}(\text{iPet})(\text{nHex})\text{H}$ 、 $\text{N}(\text{tPet})(\text{nHex})\text{H}$ 等が挙げられる。

【0035】

$\text{R}^{13}\text{N}=\text{NR}^{14}$ 中の $\text{R}^{13}$ 及び $\text{R}^{14}$ を炭素数1~6の直鎖又は分岐状アルキル基に規定したのは、炭素数が7以上のアルキル基であると、基板との反応性が高くなりすぎてしまい、基板相互作用が弱くなって剥離性を生じたり、粒径が揃わないため表面が不均一になる不具合を生じるためである。

$\text{R}^{13}\text{N}=\text{NR}^{14}$ の化合物の一部を例示すると、 $\text{HN}=\text{NH}$ 、 $\text{HN}=\text{NMe}$ 、 $\text{HN}=\text{NEt}$ 、 $\text{HN}=\text{N}(\text{iPr})$ 、 $\text{HN}=\text{N}(\text{tBu})$ 、 $\text{HN}=\text{N}(\text{iPet})$ 、 $\text{HN}=\text{N}(\text{nHex})$ 、 $\text{MeN}=\text{NMe}$ 、 $\text{MeN}=\text{NEt}$ 、 $\text{MeN}=\text{N}(\text{iPr})$ 、 $\text{MeN}=\text{N}(\text{tBu})$ 、 $\text{MeN}=\text{N}(\text{iPet})$ 、 $\text{MeN}=\text{N}(\text{nHex})$ 、 $\text{EtN}=\text{NEt}$ 、 $\text{EtN}=\text{N}(\text{iPr})$ 、 $\text{EtN}=\text{N}(\text{tBu})$ 、 $\text{EtN}=\text{N}(\text{iPet})$ 、 $\text{EtN}=\text{N}(\text{nHex})$ 、 $(\text{iPr})\text{N}=\text{N}(\text{iPr})$ 、 $(\text{iPr})\text{N}=\text{N}(\text{tBu})$ 、 $(\text{iPr})\text{N}=\text{N}(\text{iPet})$ 、 $(\text{iPr})\text{N}=\text{N}(\text{nHex})$ 、 $(\text{tBu})\text{N}=\text{N}(\text{tBu})$ 、 $(\text{tBu})\text{N}=\text{N}(\text{nPet})$ 、 $(\text{tBu})\text{N}=\text{N}(\text{iPet})$ 、 $(\text{tBu})\text{N}=\text{N}(\text{tPet})$ 、 $(\text{tBu})\text{N}=\text{N}(\text{nHex})$ 、 $(\text{iPet})\text{N}=\text{N}(\text{iPet})$ 、 $(\text{iPet})\text{N}=\text{N}(\text{tPet})$ 、 $(\text{iPet})\text{N}=\text{N}(\text{nHex})$ 、 $(\text{nHex})\text{N}=\text{N}(\text{nHex})$ 等が挙げられる。

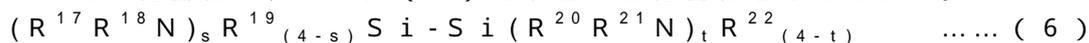
【0036】

また、本発明の製造方法において、有機シリコン化合物を更に供給することで $\text{Si-O-Hf}$ 薄膜のようなハフニウムシリコン複合酸化物膜を形成することができる。

好適な有機シリコン化合物の一般式は、次の式(5)で示される。



上記式(5)の $\text{R}^{15}$ 、 $\text{R}^{16}$ は炭素数1~4の直鎖又は分岐状アルキル基であり、 $\text{R}^{15}$ と $\text{R}^{16}$ は互いに同一でも異なってもよく、 $q$ は1~4の整数である。 $\text{R}^{15}$ 、 $\text{R}^{16}$ のアルキル基としては、 $\text{Me}$ 基、 $\text{Et}$ 基、 $\text{Pr}$ 基、 $\text{Bu}$ 基等が挙げられる。上記一般式(5)で示される有機シリコン化合物としては、 $(\text{Et}_2\text{N})_4\text{Si}$ 、 $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{SiH}$ 、 $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{SiH}_2$ 、 $(\text{Me}_2\text{N})_4\text{Si}$ 、 $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiH}$ 及び $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SiH}_2$ が挙げられる。また、有機シリコン化合物は、次の式(6)で示される化合物としてもよい。



上記式(6)の $\text{R}^{17}$ 、 $\text{R}^{18}$ 、 $\text{R}^{20}$ 又は $\text{R}^{21}$ は炭素数1~4の直鎖又は分岐状アルキル基であり、 $\text{R}^{17}$ と $\text{R}^{18}$ 、 $\text{R}^{20}$ と $\text{R}^{21}$ は互いに同一でも異なってもよく、 $\text{R}^{19}$ 及び $\text{R}^{22}$ は水素又は1~4の直鎖又は分岐状アルキル基であり、 $s$ 及び $t$ は1~4の整数である。 $\text{R}^{17}$ 、 $\text{R}^{18}$ 、 $\text{R}^{20}$ 又は $\text{R}^{21}$ のアルキル基としては、 $\text{Me}$ 基、 $\text{Et}$ 基、 $\text{Pr}$ 基、 $\text{Bu}$ 基等が挙げられる。 $\text{R}^{19}$ 及び $\text{R}^{22}$ のアルキル基としては、 $\text{Me}$ 基、 $\text{Et}$ 基、 $\text{Pr}$ 基、 $\text{Bu}$ 基等が挙げられる。上記一般式(6)で示される有機シリコン化合物としては、 $[(\text{Et}_2\text{N})_2\text{HSi-}]_2$ 、 $[(\text{Et}_2\text{N})_2\text{MeSi-}]_2$ 、 $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{HSi-}]_2$ 及び $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{MeSi-}]_2$ が挙げられる。更に、有機シリコン化合物は、 $\text{Si}(\text{O-R}^{23})_4$ で示される化合物としてもよい。上記式中、 $\text{R}^{23}$ は炭素数1~4の直鎖又は分岐状アルキル基である。上記一般式 $\text{Si}(\text{O-R}^{23})_4$ で示される有機シリコン化合物としては、 $\text{Si}(\text{O-Me})_4$ 、 $\text{Si}(\text{O-Et})_4$ 、 $\text{Si}(\text{O-nPr})_4$ 、 $\text{Si}(\text{O-iPr})_4$ 、 $\text{Si}(\text{O-nBu})_4$ 、 $\text{Si}(\text{O-iBu})_4$ 、 $\text{Si}(\text{O-tBu})_4$ が挙げられる。

【0037】

また、本発明の製造方法では、前述した有機ハフニウム化合物や有機シリコン化合物を所定の割合で有機溶媒に溶解して溶液原料としてもよい。有機溶媒に溶解することで有機ハフニウム化合物や有機シリコン化合物をより安定して気化室や成膜室まで送込むことができるため、結果としてMOCVDにおける薄膜の成長速度が促進される。有機溶媒としてはTHF、メチルTHF、n-オクタン、イソオクタン、ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ピリジン、ルチジン、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸メチル及び酢酸エチルからなる群より選ばれた1種又は2種以上の溶媒が挙げられる。また、本発明の製造方法では、前述した有機ハフニウム化合物と窒素源とを、所定の割合で混合して混合原料溶液としてもよい。混合原料溶液とすることで高速成膜が可能となる。

10

#### 【0038】

次に、有機ハフニウム化合物を有機溶媒に溶解した溶液原料を用いて溶液気化CVD法により $\text{HfO}_2$ 薄膜を成膜する例を説明する。溶液気化CVD法とは、各溶液を加熱された気化器に供給し、ここで各溶液原料を瞬時に気化させ、成膜室に送って基材上に成膜する方法である。

図1に示すように、MOCVD装置は、成膜室10と蒸気発生装置11を備える。成膜室10の内部にはヒータ12が設けられ、ヒータ12上には基板13が保持される。この成膜室10の内部は圧力センサー14、コールドトラップ15及びニードルバルブ16を備える配管17により真空引きされる。成膜室10にはニードルバルブ36、ガス流量調節装置34を介して酸素源供給管37が接続される。蒸気発生装置11は原料容器18を備え、この原料容器18は本発明の溶液原料を貯蔵して密閉される。原料容器18にはガス流量調節装置19を介して第1キャリアガス供給管21が接続され、また原料容器18には供給管22が接続される。供給管22にはニードルバルブ23及び溶液流量調節装置24が設けられ、供給管22は気化器26に接続される。気化器26にはニードルバルブ39、ガス流量調節装置38を介して窒素源供給管41が接続される。気化器26にはニードルバルブ31、ガス流量調節装置28を介して第2キャリアガス供給管29が接続される。気化器26は更に配管27により成膜室10に接続される。また気化器26には、ガストレイン32及びドレイン33がそれぞれ接続される。

20

この装置では、 $\text{N}_2$ 、 $\text{He}$ 、 $\text{Ar}$ 等の不活性ガスからなる第1キャリアガスが第1キャリアガス供給管21から原料容器18内に供給され、原料容器18に供給されたキャリアガス圧により原料容器18に貯蔵されている溶液原料を供給管22を介して気化器26に搬送する。また窒素源供給管41から気化器26内に窒素源が供給される。気化器26で気化されて蒸気となった有機ハフニウム化合物と窒素源は、更に第2キャリアガス供給管28から気化器26へ供給された第2キャリアガスにより配管27を経て成膜室10内に供給される。成膜室10内において、窒素源の蒸気は熱分解して活性種を形成し、この活性種が基板表面に修飾する。また有機ハフニウム化合物の蒸気が熱分解して、酸素源供給管37から成膜室10内に供給された酸素源と反応することにより、 $\text{HfO}_2$ が生成する。生成した $\text{HfO}_2$ が加熱された基板13上に近づくと、基板表面に修飾した活性種はそこから遊離し、遊離した箇所から $\text{HfO}_2$ が堆積し始めるため、緻密でかつ密着性の高い $\text{HfO}_2$ 薄膜が得られる。

30

40

#### 【0039】

また、図2に示すように、窒素源供給管41を成膜室10に接続し、窒素源を成膜室10内に直接供給するような構成としてもよい。

#### 【実施例】

#### 【0040】

次に本発明の実施例を比較例とともに詳しく説明する。

##### <実施例1>

先ず、有機ハフニウム化合物として $\text{Hf}(\text{O}-t\text{Bu})_4$ を用意し、この有機ハフニウム化合物を有機溶媒(THF)に溶解して $1.0\text{mol/L}$ の溶液原料を調製した。また、窒素源として $\text{NH}_3$ を、酸素源として $\text{O}_2$ をそれぞれ用意した。

50

次いで、シリコン基板を用意し、この基板を図1に示すMOCVD装置の成膜室10内に設置した。次に、基板13の温度を500℃に、気化室26内の温度を70℃に、成膜室10内の圧力を約 $1.33 \times 10^3$  Pa (10 Torr) にそれぞれ設定した。また成膜室10内に供給する酸素源を100ccmの供給量となるように調節した。次に、第1キャリアガスとしてArガスを原料容器18内に供給して有機ハフニウム化合物溶液原料の供給量が0.05ccmとなるように気化室26に供給した。また、窒素源の供給量が62.5ccmとなるように調節して気化室26に供給した。更に第2キャリアガスを気化室26に供給して気化室26内で気化された有機ハフニウム化合物溶液原料と窒素源とを成膜室10内に供給して基板13表面に酸化ハフニウムを形成した。成膜時間が30分となったときに基板13を成膜室10より取出し、所定の厚さの酸化ハフニウム薄膜が形成されたシリコン基板を得た。 10

## 【0041】

## &lt;実施例2&gt;

有機ハフニウム化合物として $\text{Hf}(\text{O}-i\text{Pr})_4$ を用い、窒素源として $\text{N}(\text{Me})_2\text{H}$ を用い、この窒素源供給量を50ccmとした以外は実施例1と同様にして酸化ハフニウム薄膜が形成されたシリコン基板を得た。

## &lt;実施例3&gt;

有機ハフニウム化合物として $\text{Hf}(\text{Cp})_4$ を用い、窒素源として $\text{N}(\text{Me})(\text{Et})\text{H}$ を用い、この窒素源供給量を25ccmとした以外は実施例1と同様にして酸化ハフニウム薄膜が形成されたシリコン基板を得た。 20

## &lt;実施例4&gt;

有機ハフニウム化合物として $\text{Hf}(\text{Cp})\text{Cl}_3$ を用い、窒素源として $\text{HN}=\text{NH}$ を用い、この窒素源供給量を100ccmとした以外は実施例1と同様にして酸化ハフニウム薄膜が形成されたシリコン基板を得た。

## &lt;実施例5&gt;

有機ハフニウム化合物として $\text{Hf}(\text{MeCp})_2\text{Br}_2$ を用い、窒素源として $\text{MeN}=\text{NMe}$ を用い、この窒素源供給量を75ccmとした以外は実施例1と同様にして酸化ハフニウム薄膜が形成されたシリコン基板を得た。

## 【0042】

## &lt;実施例6&gt;

有機ハフニウム化合物として $\text{Hf}(\text{DPM})_4$ を用い、窒素源として $\text{NH}_3$ を用い、この窒素源供給量を62.5ccmとした以外は実施例1と同様にして酸化ハフニウム薄膜が形成されたシリコン基板を得た。 30

## &lt;実施例7&gt;

有機ハフニウム化合物として $\text{Hf}(\text{DMHD})_4$ を用い、窒素源として $\text{N}(\text{Me})_2\text{H}$ を用い、この窒素源供給量を75ccmとした以外は実施例1と同様にして酸化ハフニウム薄膜が形成されたシリコン基板を得た。

## &lt;実施例8&gt;

有機ハフニウム化合物として $\text{HfCl}_4$ を用い、窒素源として $\text{N}(\text{Me})(\text{Et})\text{H}$ を用い、この窒素源供給量を125ccmとした以外は実施例1と同様にして酸化ハフニウム薄膜が形成されたシリコン基板を得た。 40

## &lt;実施例9&gt;

有機ハフニウム化合物として $\text{Hf}(\text{DPM})_2(\text{O}-t\text{Bu})_2$ を用い、窒素源として $\text{HN}=\text{NH}$ を用い、この窒素源供給量を62.5ccmとした以外は実施例1と同様にして酸化ハフニウム薄膜が形成されたシリコン基板を得た。

## &lt;実施例10&gt;

有機ハフニウム化合物として $\text{Hf}(\text{DPM})(\text{O}-\text{C}(t\text{Bu})_2-\text{O}-\text{Me})_3$ を用い、窒素源として $\text{MeN}=\text{NMe}$ を用い、この窒素源供給量を100ccmとした以外は実施例1と同様にして酸化ハフニウム薄膜が形成されたシリコン基板を得た。

## 【0043】

## &lt; 比較例 1 &gt;

有機ハフニウム化合物として  $\text{Hf}(\text{O}-t\text{Bu})_4$  を用い、窒素源を供給しない以外は実施例 1 と同様にして酸化ハフニウム薄膜が形成されたシリコン基板を得た。

## &lt; 比較例 2 &gt;

有機ハフニウム化合物として  $\text{Hf}(\text{DPM})_4$  を用い、窒素源を供給しない以外は実施例 1 と同様にして酸化ハフニウム薄膜が形成されたシリコン基板を得た。

## &lt; 比較例 3 &gt;

有機ハフニウム化合物として  $\text{Hf}(\text{DMHD})_4$  を用い、窒素源を供給しない以外は実施例 1 と同様にして酸化ハフニウム薄膜が形成されたシリコン基板を得た。

## &lt; 比較例 4 &gt;

有機ハフニウム化合物として  $\text{HfCl}_4$  を用い、窒素源を供給しない以外は実施例 1 と同様にして酸化ハフニウム薄膜が形成されたシリコン基板を得た。

## &lt; 比較例 5 &gt;

有機ハフニウム化合物として  $\text{Hf}(\text{Me}_2\text{N})_4$  を用い、窒素源を供給しない以外は実施例 1 と同様にして酸化ハフニウム薄膜が形成されたシリコン基板を得た。

## 【 0 0 4 4 】

## &lt; 比較試験 1 &gt;

実施例 1 ~ 10 及び比較例 1 ~ 5 でそれぞれ得られた酸化ハフニウム薄膜が形成されたシリコン基板を用いて密着性を調べるピール試験と、粒子径を調べる平均グレインサイズ試験及び表面粗さを調べる A F M アナライザー試験を行った。

## ( 1 ) ピール試験

成膜時間が 30 分の基板の平坦部分に成膜された酸化ハフニウム薄膜について次のようなピール試験を行った。まず、成膜を終えた酸化ハフニウム薄膜をカッターナイフを用いて所定の大きさに切断して 100 の切断マス目を作成した。次にマス目を作成した酸化ハフニウム薄膜の上に粘着性セロハンテープを密着させた。続いてこのセロハンテープを薄膜から剥がし、100 のマス目に切断された酸化ハフニウム薄膜のうち、セロハンテープにより剥離した数と、基板上に残留した数とをそれぞれ調べた。

## ( 2 ) 平均グレインサイズ試験

成膜を終えた基板上的酸化ハフニウム薄膜を S E M ( 走査型電子顕微鏡 ) 像から薄膜表面における平均粒子径を測定した。

## ( 3 ) A F M アナライザー試験

成膜を終えた基板上的酸化ハフニウム薄膜を A F M ( 原子間力顕微鏡 ) アナライザーを用いて薄膜表面における表面粗さが一番高い  $R_{\text{top}}$  と一番低い  $R_{\text{bottom}}$  をそれぞれ測定し、 $R_{\text{top}} / R_{\text{bottom}}$  を計算して得られた数値を表面粗さとした。

## 【 0 0 4 5 】

## &lt; 評価 &gt;

得られた成膜時間あたりのピール試験、粒子径及び表面粗さの結果を表 1 にそれぞれ示す。なお、ピール試験は、切断マス目 100 枚当たりの基板残留数を示す。

## 【 0 0 4 6 】

10

20

30

【表 1】

	有機ハフニウム化合物	窒素源種類	窒素源添加量 [ccm]	ピール試験 [枚/100枚]	粒子径 [nm]	表面粗さ [-]
実施例1	Hf(O-tBu) <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	62.5	100	1.5	1.0
# 2	Hf(O-iPr) <sub>4</sub>	NMe <sub>2</sub> H	50	98	1.2	0.7
# 3	Hf(Cp) <sub>4</sub>	NMeEtH	25	96	1.8	0.85
# 4	Hf(Cp)Cl <sub>3</sub>	HN=NH	100	95	2.1	0.7
# 5	Hf(MeCp) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	MeN=NMe	75	100	1.3	1.0
# 6	Hf(DPM) <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	62.5	100	1.5	1.0
# 7	Hf(DMHD) <sub>4</sub>	NMe <sub>2</sub> H	75	100	1.6	1.0
# 8	HfCl <sub>4</sub>	NMeEtH	125	95	1.3	0.8
# 9	Hf(DPM) <sub>2</sub> (O-tBu) <sub>2</sub>	HN=NH	62.5	97	1.4	1.0
# 10	Hf(DPM)(O-C(tBu) <sub>2</sub> -O-Me) <sub>3</sub>	MeN=NMe	100	95	1.8	0.7
比較例1	Hf(O-tBu) <sub>4</sub>	—	—	60	3.2	0.2
# 2	Hf(DPM) <sub>4</sub>	—	—	58	3.8	0.3
# 3	Hf(DMHD) <sub>4</sub>	—	—	50	6.2	0.3
# 4	HfCl <sub>4</sub>	—	—	51	10.2	0.2
# 5	Hf(Me <sub>2</sub> N) <sub>4</sub>	—	—	48	7.8	0.3

10

20

## 【0047】

30

表1より明らかのように、比較例1～5により得られた酸化ハフニウム薄膜は、ピール試験では低い数値しか得られず、密着性が若干劣る結果となった。また平均粒子径の数値が総じて高く、更に表面粗さが大きい結果となった。これに対して実施例1～10により得られた酸化ハフニウム薄膜は、ピール試験において高い数値が得られており、密着性に優れた結果が得られていることが判った。また平均粒子径、表面粗さともに小さい数値を示しており、緻密な膜が得られていることが判った。

## 【0048】

<実施例11～20>

先ず、実施例1～10と同様に、有機ハフニウム化合物を用意し、1.0mol/Lの溶液原料を調製した。また、実施例1～10と同様に、窒素源及び酸素源をそれぞれ用意した。更に有機シリコン化合物としてテトラキスジメチルアミノシラン(Si(DMA)<sub>4</sub>)を用意し、このSi(DMA)<sub>4</sub>の1.0mol/Lの溶液原料を調製した。

40

次いで、シリコン基板を用意し、この基板を図3に示すMOCVD装置の成膜室10内に設置した。次に、基板13の温度を600℃に、気化室26内の温度を70℃に、成膜室10内の圧力を約1.33×10<sup>3</sup>Pa(10Torr)にそれぞれ設定した。また成膜室10内に供給する酸素源を100ccmの供給量となるように調節した。次に、第1キャリアガスとしてArガスを第1原料容器18内に供給して有機ハフニウム化合物溶液原料の供給量が0.05ccmとなるように気化室26に供給した。また、窒素源の供給量が次の表2にそれぞれ示す割合となるように調節して気化室26に供給した。また、第2キャリアガスとしてArガスを第2原料容器42内に供給して有機シリコン化合物溶液

50

原料の供給量が 0.05 c c m となるように気化室 26 に供給した。更に第 3 キャリアガスを気化室 26 に供給して気化室 26 内で気化された有機ハフニウム化合物溶液原料と有機シリコン化合物溶液原料と窒素源とを成膜室 10 内に供給して基板表面にハフニウムシリコン複合酸化物薄膜を形成した。成膜時間が 30 分となったときに基板 13 を成膜室 10 より取出し、所定の厚さのハフニウムシリコン複合酸化物薄膜が形成されたシリコン基板を得た。

【0049】

< 比較例 6 >

有機ハフニウム化合物として  $\text{Hf}(\text{O}-t\text{Bu})_4$  を用い、窒素源を供給しない以外は実施例 11 と同様にして酸化ハフニウム薄膜が形成されたシリコン基板を得た。

10

< 比較例 7 >

有機ハフニウム化合物として  $\text{Hf}(\text{DPM})_4$  を用い、窒素源を供給しない以外は実施例 11 と同様にして酸化ハフニウム薄膜が形成されたシリコン基板を得た。

< 比較例 8 >

有機ハフニウム化合物として  $\text{Hf}(\text{DMHD})_4$  を用い、窒素源を供給しない以外は実施例 11 と同様にして酸化ハフニウム薄膜が形成されたシリコン基板を得た。

< 比較例 9 >

有機ハフニウム化合物として  $\text{HfCl}_4$  を用い、窒素源を供給しない以外は実施例 11 と同様にして酸化ハフニウム薄膜が形成されたシリコン基板を得た。

< 比較例 10 >

有機ハフニウム化合物として  $\text{Hf}(\text{Me}_2\text{N})_4$  を用い、窒素源を供給しない以外は実施例 11 と同様にして酸化ハフニウム薄膜が形成されたシリコン基板を得た。

20

【0050】

< 比較試験 2 >

実施例 11 ~ 20 及び比較例 6 ~ 10 でそれぞれ得られたハフニウムシリコン複合酸化物薄膜が形成されたシリコン基板を用いて密着性を調べるピール試験と、粒子径を調べる平均グレインサイズ試験及び表面粗さを調べる AFM アナライザー試験を行った。

(1) ピール試験

成膜時間が 30 分の基板の平坦部分に成膜されたハフニウムシリコン複合酸化物薄膜について次のようなピール試験を行った。まず、成膜を終えたハフニウムシリコン複合酸化物薄膜をカッターナイフを用いて所定の大きさに切断して 100 の切断マス目を作成した。次にマス目を作成した酸化ハフニウム薄膜の上に粘着性セロハンテープを密着させた。続いてこのセロハンテープを薄膜から剥がし、100 のマス目に切断されたハフニウムシリコン複合酸化物薄膜のうち、セロハンテープにより剥離した数と、基板上に残留した数とをそれぞれ調べた。

30

(2) 平均グレインサイズ試験

成膜を終えた基板上のハフニウムシリコン複合酸化物薄膜を SEM (走査型電子顕微鏡) 像から薄膜表面における平均粒子径を測定した。

(3) AFM アナライザー試験

成膜を終えた基板上のハフニウムシリコン複合酸化物薄膜を AFM (原子間力顕微鏡) アナライザーを用いて薄膜表面における表面粗さが一番高い  $R_{\text{top}}$  と一番低い  $R_{\text{bottom}}$  をそれぞれ測定し、 $R_{\text{top}} / R_{\text{bottom}}$  を計算して得られた数値を表面粗さとした。

40

【0051】

< 評価 >

得られた成膜時間あたりのピール試験、粒子径及び表面粗さの結果を表 2 にそれぞれ示す。なお、ピール試験は、切断マス目 100 枚当たりの基板残留数を示す。

【0052】

【表 2】

	有機ハフニウム化合物	有機シリコン化合物	窒素源種類	窒素源添加量 [ccm]	ピール試験 [枚/100枚]	粒子径 [nm]	表面粗さ [—]
実施例11	Hf(O-tBu) <sub>4</sub>	Si(DMA) <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	62.5	100	1.0	1.0
# 12	Hf(O-iPr) <sub>4</sub>	Si(DMA) <sub>4</sub>	NMe <sub>2</sub> H	25	96	0.7	0.85
# 13	Hf(Cp) <sub>4</sub>	Si(DMA) <sub>4</sub>	NMeEtH	37.5	95	0.8	0.8
# 14	Hf(Cp)Cl <sub>3</sub>	Si(DMA) <sub>4</sub>	HN=NH	75	97	0.8	0.8
# 15	Hf(MeCp) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	Si(DMA) <sub>4</sub>	MeN=NMe	62.5	100	0.92	1.0
# 16	Hf(DPM) <sub>4</sub>	Si(DMA) <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	50	97	0.9	1.0
# 17	Hf(DMHD) <sub>4</sub>	Si(DMA) <sub>4</sub>	NMe <sub>2</sub> H	75	100	0.95	1.0
# 18	HfCl <sub>4</sub>	Si(DMA) <sub>4</sub>	NMeEtH	100	97	0.8	0.92
# 19	Hf(DPM) <sub>2</sub> (O-tBu) <sub>2</sub>	Si(DMA) <sub>4</sub>	HN=NH	125	95	0.7	0.91
# 20	Hf(DPM)(O-C(tBu) <sub>2</sub> -O-Me) <sub>3</sub>	Si(DMA) <sub>4</sub>	MeN=NMe	37.5	99	0.9	1.0
比較例6	Hf(O-tBu) <sub>4</sub>	Si(DMA) <sub>4</sub>	—	—	40	5.2	0.1
# 7	Hf(DPM) <sub>4</sub>	Si(DMA) <sub>4</sub>	—	—	30	5.3	0.1
# 8	Hf(DMHD) <sub>4</sub>	Si(DMA) <sub>4</sub>	—	—	40	4.8	0.2
# 9	HfCl <sub>4</sub>	Si(DMA) <sub>4</sub>	—	—	25	5.0	0.1
# 10	Hf(Me <sub>2</sub> N) <sub>4</sub>	Si(DMA) <sub>4</sub>	—	—	40	2.2	0.1

10

20

## 【0053】

表 2 より明らかなように、比較例 6 ~ 10 により得られた酸化ハフニウム薄膜は、ピール試験では低い数値しか得られず、密着性が若干劣る結果となった。また平均粒子径の数値が総じて高く、更に表面粗さが大きい結果となった。これに対して実施例 11 ~ 20 により得られた酸化ハフニウム薄膜は、ピール試験において高い数値が得られており、密着性に優れた結果が得られていることが判った。また平均粒子径、表面粗さともに小さい数値を示しており、緻密な膜が得られていることが判った。

30

## 【図面の簡単な説明】

## 【0054】

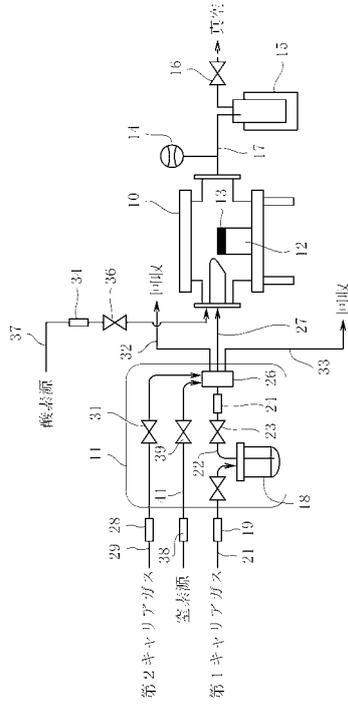
【図 1】本発明の製造方法に用いる MOCVD 装置の概略図。

【図 2】別の構造を有する MOCVD 装置の概略図。

【図 3】更に別の構造を有する MOCVD 装置の概略図。

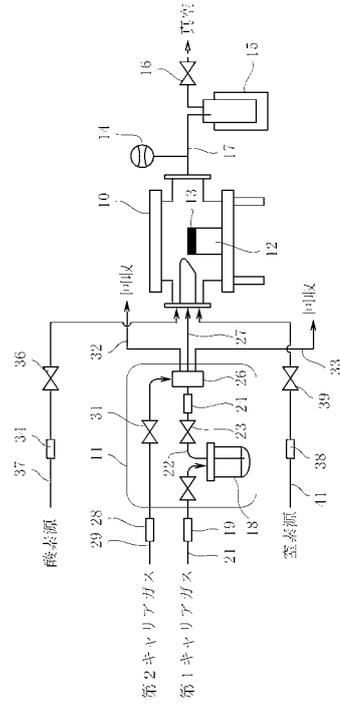
40

【 図 1 】



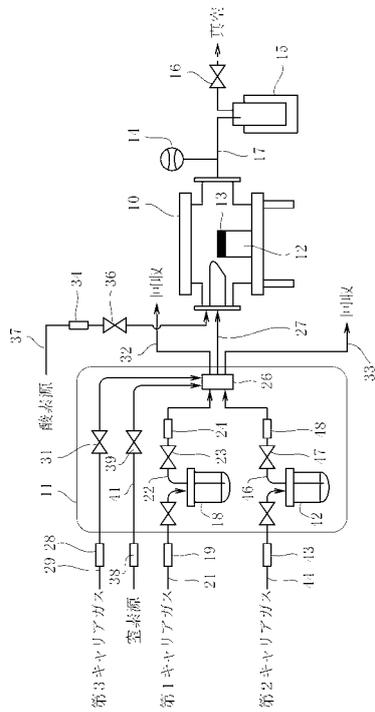
- 10 成膜室
- 11 蒸気発生装置
- 13 基板
- 18 原料容器
- 26 気化室
- 37 酸素源供給管
- 41 酸素源供給管

【 図 2 】



- 10 成膜室
- 11 蒸気発生装置
- 13 基板
- 18 原料容器
- 26 気化室
- 37 酸素源供給管
- 41 酸素源供給管

【 図 3 】



- 12 第2原料容器
- 43 ガス流量調節装置
- 41 第2キャリアーガス供給管
- 46 供給管
- 47 ニードルバルブ
- 48 流量調節装置