

(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2005-509093  
(P2005-509093A)

(43) 公表日 平成17年4月7日(2005.4.7)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
C 2 3 C 16/44	C 2 3 C 16/44	4 K O 3 0
H O 1 L 21/285	H O 1 L 21/285	4 M 1 0 4
H O 1 L 21/316	H O 1 L 21/316	5 F O 5 8

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2003-543083 (P2003-543083)	(71) 出願人	502178388 ジニテック カンパニー リミテッド 大韓民国 テジョン テドク-グ シンイ ルードン 1 6 9 4 - 5
(86) (22) 出願日	平成14年11月8日 (2002. 11. 8)	(74) 代理人	100098095 弁理士 高田 武志
(85) 翻訳文提出日	平成16年5月6日 (2004. 5. 6)	(72) 発明者	コ ウォン ヨン 大韓民国 テジョン ユソング シンソ ンドン ハンウル エーピーティー, 1 0 5 - 6 0 5
(86) 国際出願番号	PCT/KR2002/002079	(72) 発明者	イ チュン ス 大韓民国 テジョン ユソング ソンカ ンドン 2 0 0 - 4 ハンマウル エー ピーティー, 1 1 3 - 4 0 2
(87) 国際公開番号	W02003/041142		
(87) 国際公開日	平成15年5月15日 (2003. 5. 15)		
(31) 優先権主張番号	2001-69597		
(32) 優先日	平成13年11月8日 (2001. 11. 8)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

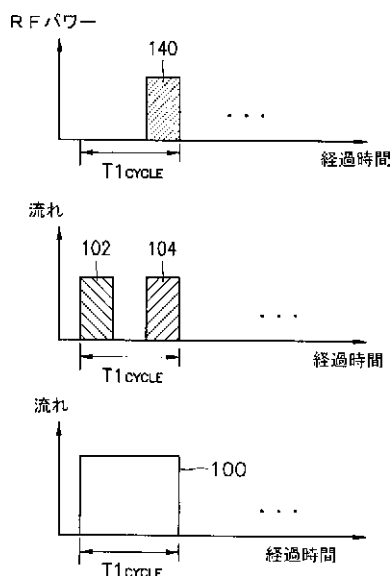
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄膜形成方法

(57) 【要約】

プラズマパルスを利用して低温でも膜を形成できる薄膜形成方法を提示する。本発明は、反応器内にパージガスまたは反応性パージガスを持続的に供給しつつ原料ガスを断続的に供給する方式を使用し、ガス供給周期間にプラズマパルスを印加して低温でも膜を形成できる薄膜形成方法を提供する。また、色々な金属元素が含まれた物質膜を形成する方法と、簡単なガス供給周期  $T_{cycle}$  を結合した超周期  $T_{super cycle}$  を使用して金属元素の比率の異なる膜を形成する方法と、簡単なガス供給周期  $T_{cycle}$  を結合した超周期  $T_{super cycle}$  を使用して形成しようとする膜の組成を連続的に変化させる方法と、を提供する。本発明によれば、原料ガス間の反応性が高くてもパージ時間を延長せずにも反応器内の残留する粒子による汚染を減少でき、原料ガス間の反応性が低くても低温で膜を形成でき、時間当たり膜形成速度も速くする。

FIG. 2A



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(a) 薄膜形成のための反応が起こる反応器内に第 1 原料ガスを供給する段階と、  
(b) 前記第 1 原料ガスの供給を遮断し、前記反応器内に残留する前記第 1 原料ガスをパージする段階と、  
(c) 前記反応器内に第 2 原料ガスを供給するが、前記第 2 原料ガスの供給間に高周波電力を印加して前記第 2 原料ガスを活性化させる段階と、  
(d) 前記高周波電力及び前記第 2 原料ガスの供給を遮断する段階と、を含むが、前記 (a) 段階ないし前記 (d) 段階の間にパージガスを持続的に供給しつつ膜を形成することを特徴とする薄膜形成方法。

10

## 【請求項 2】

前記 (a) 段階ないし前記 (d) 段階を所定回数反復実施して膜を形成することを特徴とする請求項 1 に記載の薄膜形成方法。

## 【請求項 3】

前記 (d) 段階後に、前記反応器内に残留する活性化された前記第 2 原料ガスをパージする段階をさらに含むが、

前記活性化された第 2 原料ガスをパージする段階の間にも前記パージガスを持続的に供給することを特徴とする請求項 1 に記載の薄膜形成方法。

## 【請求項 4】

前記 (d) 段階は、前記高周波電力を先に遮断した後、所定時間後に前記第 2 原料ガスの供給を遮断する段階よりなるが、

前記高周波電力を遮断した後になされる前記第 2 原料ガスの供給段階の間にも前記パージガスを持続的に供給することを特徴とする請求項 1 に記載の薄膜形成方法。

20

## 【請求項 5】

前記第 1 原料ガスは形成しようとする膜を構成する元素を含み、前記パージガスと反応しないガスであることを特徴とする請求項 1 に記載の薄膜形成方法。

## 【請求項 6】

前記第 2 原料ガスは形成しようとする膜を構成する元素を含み、前記パージガスと反応せず、活性化されていない状態では前記第 1 原料ガスとも反応しないガスであることを特徴とする請求項 1 に記載の薄膜形成方法。

30

## 【請求項 7】

前記 (d) 段階後、

(e) 前記反応器内に第 3 原料ガスを供給する段階と、

(f) 前記第 3 原料ガスの供給を遮断し、前記反応器内に残留する前記第 3 原料ガスをパージする段階と、

(g) 前記反応器内に前記第 2 原料ガスを供給するが、前記第 2 原料ガスを供給する間に高周波電力を印加して前記第 2 原料ガスを活性化させる段階と、

(h) 前記高周波電力及び前記第 2 原料ガスの供給を遮断する段階と、をさらに含むが、

前記 (e) 段階ないし前記 (h) 段階の間にも前記パージガスを持続的に供給することを特徴とする請求項 1 に記載の薄膜形成方法。

40

## 【請求項 8】

前記 (a) 段階ないし前記 (h) 段階を m 回実施し、前記 (a) 段階ないし前記 (d) 段階を n 回実施する過程を反復して (ここで、前記 m 及び前記 n は 1 以上の自然数であり、 $m > n$  である) 前記 (a) 段階ないし前記 (h) 段階を反復して得る膜より前記第 1 原料ガスに含まれた元素がさらに多く含まれた膜を形成することを特徴とする請求項 7 に記載の薄膜形成方法。

## 【請求項 9】

前記 (a) 段階ないし前記 (h) 段階を m 回実施し、前記 (a) 段階ないし前記 (d) 段階を n 回実施する過程を反復して膜を形成する間に前記 m 及び前記 n を固定せずに 0 ま

50

たは自然数の値に変えて組成が連続的に変化する膜を形成することを特徴とする請求項 7 に記載の薄膜形成方法。

【請求項 10】

前記 (d) 段階は前記高周波電力を先に遮断した後、所定時間後に前記第 2 原料ガスの供給を遮断する段階よりなり、

前記 (h) 段階は前記高周波電力を先に遮断した後、所定時間後に前記第 2 原料ガスの供給を遮断する段階よりなるが、

前記高周波電力を遮断した後になされる前記第 2 原料ガスの供給段階の間にも前記パージガスを持続的に供給することを特徴とする請求項 7 ないし 9 のうち何れか一項に記載の薄膜形成方法。

10

【請求項 11】

前記 (d) 段階後前記 (e) 段階前に、前記反応器内に残留する活性化された前記第 2 原料ガスをパージする段階をさらに含み、

前記 (h) 段階後に、前記反応器内に残留する活性化された前記第 2 原料ガスをパージする段階をさらに含むが、

前記活性化された第 2 原料ガスをパージする段階の間にも前記パージガスを持続的に供給することを特徴とする請求項 7 ないし 9 のうち何れか一項に記載の薄膜形成方法。

【請求項 12】

前記第 3 原料ガスは形成しようとする膜を構成する元素を含み、前記パージガスと反応せず、活性化されていない前記第 2 原料ガスと反応しないガスであることを特徴とする請求項 7 に記載の薄膜形成方法。

20

【請求項 13】

薄膜形成のための反応が起こる反応器内に下記の段階の間に反応性パージガスを持続的に供給しつつ膜を形成するが、

(a) 前記反応器内に原料ガスを供給する段階と、

(b) 前記原料ガスの供給を中断し、前記反応器内に残留する前記原料ガスをパージする段階と、

(c) 高周波電力を印加して前記反応性パージガスを活性化させる段階と、

(d) 前記高周波電力を遮断する段階と、を含むことを特徴とする薄膜形成方法。

【請求項 14】

前記 (a) 段階ないし前記 (d) 段階を所定回数反復実施して膜を形成することを特徴とする請求項 13 に記載の薄膜形成方法。

30

【請求項 15】

前記 (d) 段階後に、前記反応器内に残留する活性化された前記反応性パージガスをパージする段階をさらに含むが、

活性化された前記反応性パージガスをパージする段階の間にも前記反応性パージガスを持続的に供給することを特徴とする請求項 13 に記載の薄膜形成方法。

【請求項 16】

前記原料ガスは形成しようとする膜を構成する元素を含み、活性化されていない前記反応性パージガスとは反応しないガスであることを特徴とする請求項 13 に記載の薄膜形成方法。

40

【請求項 17】

前記反応性パージガスは形成しようとする膜を構成する元素を含み、それ自体では前記原料ガスと反応しないが、プラズマで活性化された状態では前記原料ガスと反応して膜を形成するガスであることを特徴とする請求項 13 に記載の薄膜形成方法。

【請求項 18】

前記 (d) 段階後、

(e) 前記反応器内に第 2 原料ガスを供給する段階と、

(f) 前記第 2 原料ガスの供給を中断し、前記反応器内に残留する前記第 2 原料ガスをパージする段階と、

50

(g) 高周波電力を印加して前記反応性パージガスを活性化させる段階と、

(h) 前記高周波電力を遮断する段階と、をさらに含むが、

前記(e)段階ないし前記(h)段階の間にも前記反応性パージガスを持続的に供給することを特徴とする請求項13に記載の薄膜形成方法。

【請求項19】

前記(a)段階ないし前記(h)段階をm回実施し、前記(a)段階ないし前記(d)段階をn回実施する過程を反復して(ここで、前記m及び前記nは1以上の自然数であり、 $m > n$ である)前記(a)段階ないし前記(h)段階を反復して得る膜より前記第1原料ガスに含まれた元素がさらに多く含まれた膜を形成することを特徴とする請求項18に記載の薄膜形成方法。

10

【請求項20】

前記(a)段階ないし前記(h)段階をm回実施し、前記(a)段階ないし前記(d)段階をn回実施する過程を反復して膜を形成する間に前記m及び前記nを固定せずに0または自然数の値に変えて組成が連続的に変化する膜を形成することを特徴とする請求項18に記載の薄膜形成方法。

【請求項21】

前記(d)段階後に前記反応器内に残留する活性化された前記反応性パージガスをパージする段階をさらに含み、前記(h)段階後に前記反応器内に残留する活性化された前記反応性パージガスをパージする段階をさらに含むが、

活性化された前記反応性パージガスをパージする段階の間にも前記反応性パージガスを持続的に供給することを特徴とする請求項18ないし20のうち何れか一項に記載の薄膜形成方法。

20

【請求項22】

前記第2原料ガスは形成しようとする膜を構成する元素を含み、活性化されていない前記反応性パージガスとは反応しないガスであることを特徴とする請求項18に記載の薄膜形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は半導体製造方法に係り、さらに具体的にはプラズマパルスを利用して低温でも膜を形成できる薄膜形成方法に関する。

30

【背景技術】

【0002】

半導体集積素子を製造する過程に薄膜を形成する段階が数回使われる。薄膜を形成する方法で化学蒸着(Chemical Vapour Deposition: CVD)方法と物理蒸着(Physical Vapour Deposition: PVD)方法が頻繁に使われる。スパッタリング法のPVD方法は、段差被覆性が悪いため、凹凸のある表面に均一な厚さの膜形成に使用できない。加熱した基板の表面で気状の原料が反応して基板に膜を形成するCVD方法は、段差被覆性が良いため、PVD方法を使えない場合にも使用できる。

40

【0003】

しかし、半導体集積技術が発達して1mmより非常に小径のコンタクトホールやビアホールまたはトレンチのような凹凸のある表面には、従来方式のCVD方法でも一定した厚さの膜を形成し難い。

【0004】

膜形成に必要な原料を同時に供給するCVD方法に比べて膜形成に必要な原料を時分割して順次に供給して基板の表面に吸着した原料ガスの反応を通じて膜が形成される原子層蒸着(Atomic Layer Deposition: ALD)方法は、段差被覆性が非常に良いため、非常に小さな形状の凹凸のある基板の表面にも一定した厚さの膜を形成できる。一般的なALD方法では、順次に供給する原料ガスが気状で合って粒子を形成す

50

る問題を避けるために最初原料ガスを供給した後、二番目の原料ガスを供給する前に真空排気して基板が置かれた反応器から最初原料ガスを除去するか、または不活性ガスを利用して最初原料ガスを反応器からパージする必要がある。二番目の原料ガスの供給後にも最初原料ガスを再び供給する前に二番目の原料ガスを反応器から除去する必要がある。

【0005】

図1Aは、従来 of ALD法による薄膜形成方法を説明するために示す図面である。

【0006】

図1Aを参照すれば、ALDのための工程周期は、第1原料ガス供給10 パージ12 第2原料ガス供給14 パージ12で構成される。パージ段階では、反応器内部のガスを真空ポンプで排気するか、または不活性のパージガスを反応器に流して、その前に供給した原料ガスを反応器から除去する段階である。しかし、このような従来 of ALD方法では、原料ガス10, 14間の反応性が非常に高ければ、気状に残留する幾らかの原料ガスも粒子発生の原因となりうるので、パージ時間を長くする必要がある。また、原料ガス10, 14間の反応性が低いか、または反応に時間が長くかかれば、原料供給時間を十分に長くしなければならぬので、蒸着時間が長くなる問題がある。

10

【0007】

一方、原料ガスを供給した後、真空ポンプで排気する場合、真空ポンプは圧力が低くなるにつれて排気速度が遅くなるため、反応器に残留する原料ガスを真空ポンプで完全に排気するには相当な時間がかかる。したがって、真空ポンプを利用して残留する原料ガスを完全に排気しようとするなら、単位時間当り膜成長速度を高め難い。また、排気時間を短縮し過ぎれば、原料ガスが残留して2つの原料ガスが気状で混ざること避けられない。また、前記方法では原料ガス供給と排気とを反復するため、反応器内のガス圧力が大きく変動できる。

20

【0008】

一方、ガス供給周期に同期化させて発生させたプラズマパルスを利用して原料を活性化させて低温でも膜を形成する表面化学反応を発生させ、反応器内の粒子汚染を減らし、原料供給周期の時間を短縮しうるALD方法が韓国特許第0273473号と国際出願PCT/KR00/00310号(“Method of forming a thin film”)に公開された。図1Bは、前記ALD方法を説明するために示す図面である。図1Bを参照すれば、一つの原料ガス20を供給した後、パージガス22で反応器をパージし、プラズマで活性化させた他の原料ガス24を供給するガス供給周期を反復することが分かる。プラズマをオフにすれば、活性種が直ちに消えるため、プラズマを使用しない図1AのALD法に比べて二番目のパージガス供給段階を省略できる。しかし、韓国特許第0273473号の方法では、反応器に原料ガス及びパージガスのうち一つだけを排他的に供給する原子層CVD法では、反応器に供給するガスを転換するために色々な弁を操作しなければならぬのでガス供給装置が複雑である。特に、蒸気圧の低い原料をガスに変える気化装置を使用し、この原料ガスの凝縮を防止するために高い温度を維持しなければならぬ場合には、気化装置から排出された蒸気圧の低い原料ガスの流れを弁で操作し難い。あまり高い温度では使用できる弁がなく、流路が複雑な弁内の開閉部分で蒸気圧の低い原料が液体や固体に再び凝縮して弁の動作を妨害できる。

30

40

【発明の開示】

【0009】

本発明が解決しようとする技術的課題は、原料ガス間の反応性が高くてもパージ時間を長くしなくてもよく、かつ反応器内の粒子による汚染を減らせ、原料ガス間の反応性が低くても低温で膜を形成でき、時間当り膜形成速度も速くしうる薄膜形成方法を提供することである。

【0010】

前記課題を達成するために一実施例による本発明は、(a)薄膜形成のための反応が起こる反応器内に第1原料ガスを供給する段階と、(b)前記第1原料ガスの供給を遮断し、前記反応器内に残留する前記第1原料ガスをパージする段階と、(c)前記反応器内に

50

第2原料ガスを供給するが、前記第2原料ガスの供給間に高周波電力を印加して前記第2原料ガスを活性化させる段階と、(d)前記高周波電力及び前記第2原料ガスの供給を遮断する段階と、を含むが、前記(a)段階ないし前記(d)段階の間にパージガスを持続的に供給しつつ膜を形成することを特徴とする薄膜形成方法を提供する。

【0011】

また、本発明によれば、前記(d)段階後に、前記反応器内に残留する活性化された前記第2原料ガスをパージする段階をさらに含むが、活性化された前記第2原料ガスをパージする段階にも前記パージガスを持続的に供給して膜を形成することもある。

【0012】

また、本発明によれば、前記(d)段階は前記高周波電力を先に遮断した後、所定時間後に前記第2原料ガスの供給を遮断する段階よりなるが、前記高周波電力を遮断した後になされる前記第2原料ガスの供給段階の間にも前記パージガスを持続的に供給して膜を形成することもある。

10

【0013】

また、本発明によれば、前記(d)段階後に、(e)前記反応器内に第3原料ガスを供給する段階と、(f)前記第3原料ガスの供給を遮断して前記反応器内に残留する前記第3原料ガスをパージする段階と、(g)前記反応器内に前記第2原料ガスを供給するが、前記第2原料ガスの供給間に高周波電力を印加して前記第2原料ガスを活性化させる段階と、(h)前記高周波電力及び前記第2原料ガスの供給を遮断する段階と、をさらに含むが、前記(e)段階ないし前記(h)段階の間にパージガスを持続的に供給しつつ膜を形成することを特徴とする薄膜形成方法を提供する。

20

【0014】

また、本発明によれば、前記(a)段階ないし前記(h)段階をm回実施し、前記(a)段階ないし前記(d)段階をn回実施する過程を反復して(この時、前記m及び前記nは1以上の自然数であり、 $m > n$ である)、前記(a)段階ないし前記(h)段階を反復して得る膜より第1原料ガスに含まれた元素がさらに多く含まれた膜を形成することもある。

【0015】

また、本発明によれば、前記(a)段階ないし前記(h)段階をm回実施し、前記(a)段階ないし前記(d)段階をn回実施する過程を反復して膜を形成する間に前記m及び前記nを固定せずに0または自然数の値に変えて組成が連続的に変化する膜を形成することもある。

30

【0016】

一方、本発明によれば、前記(d)段階は前記高周波電力を先に遮断した後、所定時間後に前記第2原料ガスの供給を遮断する段階よりなり、前記(h)段階は前記高周波電力を先に遮断した後、所定時間後に前記第2原料ガスの供給を遮断する段階よりなるが、前記高周波電力を遮断した後になされる前記第2原料ガスの供給段階にも前記パージガスを持続的に供給して膜を形成することもある。

【0017】

また、本発明によれば、前記(d)段階後前記(f)段階前に、前記反応器内に残留する活性化された前記第2原料ガスをパージする段階をさらに含み、前記(h)段階後に、前記反応器内に残留する活性化された前記第2原料ガスをパージする段階をさらに含むが、活性化された前記第2原料ガスをパージする段階の間にも前記パージガスを持続的に供給して膜を形成することもある。

40

【0018】

前記課題を達成するために他の実施例による本発明は、薄膜形成のための反応が起こる反応器内に下記の段階の間に反応性パージガスを持続的に供給しつつ膜を形成するが、(a)前記反応器内に原料ガスを供給する段階と、(b)前記原料ガスの供給を中断し、前記反応器内に残留する前記原料ガスをパージする段階と、(c)高周波電力を印加して前記反応性パージガスを活性化させる段階と、(d)前記高周波電力を遮断する段階と、を

50

含むことを特徴とする薄膜形成方法を提供する。

【0019】

また、本発明によれば、前記(d)段階後に、前記反応器内に残留する活性化された前記反応性パージガスをパージする段階をさらに含むが、活性化された前記反応性パージガスをパージする段階の間にも前記反応性パージガスを持続的に供給して膜を形成することもある。

【0020】

また、本発明によれば、前記(d)段階後に、(e)前記反応器内に第2原料ガスを供給する段階と、(f)前記第2原料ガスの供給を中断し、前記反応器内に残留する前記第2原料ガスをパージする段階と、(g)高周波電力を印加して前記反応性パージガスを活性化させる段階と、(h)前記高周波電力を遮断する段階と、をさらに含むが、前記(e)段階ないし前記(h)段階の間にも前記反応性パージガスを持続的に供給して膜を形成することもある。

10

【0021】

また、本発明によれば、前記(a)段階ないし前記(h)段階をm回実施し、前記(a)段階ないし前記(d)段階をn回実施する過程を反復して(この時、前記m及び前記nは1以上の自然数であり、 $m > n$ である)、前記(a)段階ないし前記(h)段階を反復して得る膜より第1原料ガスに含まれた元素がさらに多く含まれた膜を形成することもある。

【0022】

また、本発明によれば、前記(a)段階ないし前記(h)段階をm回実施し、前記(a)段階ないし前記(d)段階をn回実施する過程を反復して膜を形成する間に前記m及び前記nを固定せずに0または自然数の値に変えて組成が持続的に変化する膜を形成することもある。

20

【0023】

また、本発明によれば、前記(d)段階後に、前記反応器内に残留する活性化された前記反応性パージガスをパージする段階をさらに含み、前記(h)段階後に、前記反応器内に残留する活性化された前記反応性パージガスをパージする段階をさらに含むが、活性化された前記反応性パージガスをパージする段階の間にも前記反応性パージガスを持続的に供給して膜を形成することもある。

30

【発明を実施するための最良の態様】

【0024】

以下、添付された図面を参照して本発明による望ましい実施例を詳細に説明する。しかし、以下の実施例は当業者に本発明を十分に知らせるように提供されるものであって、色々な他の形態に変形でき、本発明の範囲が後述する実施例に限定されるものではない。図面上で、同じ符号は同じ要素を表す。

【実施例1】

【0025】

図2Aないし図2Cは、本発明の望ましい実施例1による薄膜形成方法を説明するために示す図面であり、図2D及び図2Eは、このための原料供給装置を示す図面である。

40

【0026】

図2Aを参照すれば、ガス供給周期  $T_{1\text{ cycle}}$  の間にパージガス100を持続的に反応器(図示せず)内に供給する。薄膜形成のための反応が起こる前記反応器内には薄膜蒸着のための基板が導入されている(図示せず)。パージガス100としては、ヘリウム(He)、アルゴン(Ar)、窒素( $N_2$ )のような非活性ガスを使用できる。形成しようとする膜を構成する元素を含むガスも原料ガス102、104と反応しないなら、パージガス100として使用できる。第1原料ガス102を供給して第1原料ガス102を前記基板上に吸着させる。第1原料ガス102は、形成しようとする膜を構成する元素を含み、パージガス100と反応しないガスである。第1原料ガス102の供給を中断すれば、基板に吸着されずに反応器内に残留する第1原料ガス102は反応器内に持続的に供給

50

されるパージガス100によって反応器の外部に排出される。次いで、前記反応器内に第2原料ガス104を供給するが、第2原料ガス104の供給間に高周波RF電力140を印加してプラズマを発生させる。高周波電力140は、第2原料ガス104の供給と同時に印加でき、所定時間第2原料ガス104を供給した後に高周波電力140を印加することもある。高周波電力140によって活性化された第2原料ガス104、例えば、第2原料ガス104のイオンやラジカルは吸着された第1原料ガス102と反応して膜を形成する。第2原料ガス104は、形成しようとする膜を構成する元素を含み、パージガス100と反応性がなく、活性化された状態では第1原料ガス102と反応するが、活性化されていない状態では第1原料ガス102と反応しないガスである。

#### 【0027】

次いで、高周波電力140を遮断しつつ第2原料ガス104の供給を中断する。高周波電力140を遮断すれば、活性化された第2原料ガス104は直ちに(数ms以内に)消えるので、続けて第1原料ガス102を供給しても粒子が発生する可能性が非常に少ない。図2Aでは、高周波電力140によって活性化された第2原料ガス104の供給を中断した後に、直ちに第1原料ガス102を供給すると示した。図2Aのように、高周波電力140と第2原料ガス104との供給を同時に中断する代わりに、活性化された第2原料ガス104aが第1原料ガス102aと気状で合うことを防止して粒子発生を完璧に防止するために、図2Bに示されたように高周波電力140aの供給を中断し、数ないし数百ms後に第2原料ガス104aの供給を中断するか、または図2Cに示されたように、高周波電力140b及び第2原料ガス104bの供給を中断した後に数ないし数百ms間にパージガス100bを供給する段階を第1原料ガス102bを供給する段階前に挿入することもある。このようにパージガス100, 100a, 100bをガス供給周期 $T_{1cycle}$ ,  $T_{2cycle}$ または $T_{3cycle}$ 間に持続的に供給しつつ第1原料ガス102, 102a, 102bと第2原料ガス104, 104a, 104bとを交互に断続的に供給する周期を反復して所望の厚さの薄膜を形成する。

#### 【0028】

装備でガスが流れない、いわば死角地帯を最小化するためにガス供給管と開閉装置とが一体になった弁を使用して原料ガスを供給するのに適当な装置を構成できる。図2Dは、プラズマで活性化された第2原料ガス104, 104a, 104bをこのような弁115を通じて反応器130に供給する装置を示す図面である。図2Dを参照すれば、パージガス100, 100a, 100bは主ガス供給管110を通じて反応器130に供給される。第1原料ガス102, 102a, 102bは第1ガス供給管114を経て弁112を通じて主ガス供給管110に流入され、主ガス供給管110に流入された第1原料ガス102, 102a, 102bは反応器130に供給される。プラズマ発生器150で高周波電力140によってプラズマで活性化された第2原料ガス104, 104a, 104bは第2ガス供給管116を経て弁115を通じて主ガス供給管110に流入され、主ガス供給管110に流入された第2原料ガス104, 104a, 104bは反応器130に供給される。この時、二つの弁112, 115はT字形の連結管なしに直ちに主ガス供給管110に挿入される。反応器130に供給されたガスは、ガス流出管122を通じて反応器130の外部に排出される。一方、ガス流出管122は真空ポンプPに連結されており、反応器130内のガスは真空ポンプPによってさらに効果的に外部に排出されうる。

#### 【0029】

図2Eは、活性化されていない第2原料ガス104, 104a, 104bをこのような弁115を通じて反応器130に供給し、第2原料ガス104, 104a, 104bの供給間に反応器130に高周波電力140を供給して反応器130で第2原料ガス104, 104a, 104bをプラズマで活性化させる装置を示す図面である。図2Eに示された原料供給装置は、図2Dに示された原料供給装置と比較して、プラズマを発生させるために高周波電力140が反応器130に印加されるように反応器130に連結されていることを除いては、図2Dに示された装置とほぼ同じであるので、ここではその説明を省略する。

10

20

30

40

50



## 【0030】

一方、常温常圧で液体の原料や常温常圧で液体または固体の原料を溶媒に溶かした溶液を第1原料として使用しようとするなら、ガス供給管に流れるガスの流れを妨害せずに液体をガス供給管に気化させる気化装置(図示せず)を使用して第1原料のガスを発生させて反応器130に供給できる。このような目的に適した気化装置の例がPCT/KR00/01331号("Method of vaporizing liquid sources and apparatus therefor")に公開された。これにより、気化装置と反応器130間に弁が不要であるので、気化装置と反応器130間のガス供給管を高い温度に維持するのに問題がない。例えば、図2Eに示す弁112がなくても前記気化装置を第1ガス供給管114に連結して使用できる。

10

## 【実験例1】

## 【0031】

前記実施例1による薄膜形成方法を利用してタンタル酸化膜を形成した。前述した気化装置を図2Eに示す第1ガス供給管114に連結して液体原料の供給を制御し、第1ガス供給管114にペンタエチル酸タンタル $[Ta(OC_2H_5)_5]$ 液体原料を供給してペンタエチル酸タンタル原料ガスの供給を制御できる装置を含む原料供給装置で、反応器130の圧力を3 Torrに維持し、半導体基板の温度を300に維持し、Arガス300 sccmを主ガス供給管110を通じて連続的に供給し、10 $\times$ 10<sup>20</sup>のペンタエチル酸タンタルを3ms間供給し、0.997秒が経過した後には弁115を開いて第2ガス供給管116を通じて酸素(O<sub>2</sub>)ガス100 sccmを0.5秒間供給した後、13.56 MHzの高周波電力140180Wを印加し、1秒が経過した後には弁115を閉じると同時に高周波電力140をオフにし、0.5秒が経過した後には再びペンタエチル酸タンタル原料ガスの供給を開始する、3秒のガス供給周期を100回反復して75nm厚さのタンタル酸化膜を形成した。

20

## 【実施例2】

## 【0032】

形成しようとする膜を構成する元素を含み、それ自体では原料ガスと反応しないが、プラズマで活性化された状態では原料ガスと反応して膜を形成するガスを反応性パージガスとして使用する場合には、図3Aまたは図3Bに示されたようにガス供給周期を構成できる。

30

## 【0033】

図3Aを参照すれば、ガス供給周期T<sub>4 cycle</sub>間に反応性パージガス200を持続的に反応器(図示せず)内に供給する。薄膜形成のための反応が起こる前記反応器内には基板が導入されている(図示せず)。反応性パージガス200は形成しようとする膜を構成する元素を含み、それ自体では原料ガス202と反応しないが、プラズマで活性化された状態では原料ガス202と反応して膜を形成するガスを使用する。原料ガス202を供給して原料ガス202を前記基板上に吸着させる。原料ガス202は形成しようとする膜を構成する元素を含むガスとして活性化されていない反応性パージガス200とは反応しないガスである。原料ガス202の供給を中断すれば、基板に吸着されずに反応器内に残留する原料ガス202は持続的に反応器に供給される反応性パージガス200によって反応器の外部に排出される。原料ガス202が反応性パージガス200によって反応器の外部に排出された後には、高周波電力240を印加する。高周波電力240によって活性化された反応性パージガス200は、基板に吸着された原料ガス202と反応して膜を形成する。

40

## 【0034】

その次、高周波電力240を遮断する。高周波電力240を遮断すれば、活性化された反応性パージガス200は直ちに(数ms以内に)消えるので、原料ガス202を供給し続けても粒子が発生する可能性が非常に少ない。

## 【0035】

図3Aでは、高周波電力240をオフにした後、直ちに原料ガス202を供給すると表

50

したが、活性化された反応性パージガス200aが原料ガス202aとガス状態で合うことを防止して粒子発生を完璧に防止するために、図3Bに示されたように高周波電力240aをオフにした後、高周波電力240aによる活性種が消えるように数～数百ms間に反応性パージガス200aを供給する段階を原料ガス202aを供給する段階前に挿入することもある。このように反応性パージガス200, 200aをガス供給周期T4cycleまたはT5cycle間に持続的に供給しつつ原料ガス202, 202aを断続的に供給し、反応性パージガス200, 200aの供給間に高周波電力240, 240aを断続的に印加する周期T4cycleまたはT5cycleを反復して所望の厚さの薄膜を形成する。

【0036】

10

一例として低い温度で反応性の弱いO<sub>2</sub>ガスを反応性パージガス200, 200aとして使用し、反応性パージガス200, 200aを供給する間に反応器に高周波電力240, 240aを供給して反応器で酸素プラズマを発生させて酸化膜を形成できる。例えば、大気圧でO<sub>2</sub>ガスと反応するトリメチルアルミニウム[(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Al]のような原料を原料ガス202, 202aとして使用する場合、数torrほどの低い圧力と300以下の温度とでは前記二つのガスがほとんど反応しないので、低い圧力と300以下の温度とでO<sub>2</sub>ガスを反応性パージガス200, 200aとして使用でき、これによりアルミニウム酸化膜(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を形成できる。

【0037】

他の例として低い温度で反応性の弱い水素(H<sub>2</sub>)ガスを反応性パージガス200, 200aとして使用し、反応性パージガス200, 200aの供給間に反応器に高周波電力240, 240aを供給して反応器で水素プラズマを発生させて金属膜を形成できる。例えば、塩化チタン(TiCl<sub>4</sub>)を原料ガス202, 202aとして使用し、H<sub>2</sub>ガスを反応性パージガス200, 200aとして使用してチタン(Ti)膜を形成できる。

20

【0038】

さらに他の例として、400以下の温度ではほとんどの金属原料と反応しないN<sub>2</sub>ガスやH<sub>2</sub>とN<sub>2</sub>との混合ガス(H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>)を反応性パージガス200, 200aとして使用し、反応性パージガス200, 200aの供給間に反応器に高周波電力240, 240aを供給して窒化物膜を形成できる。

【0039】

30

このようなALD方法で形成できる膜の例を下記の表1に表した。

【0040】

【表 1】

原料ガス	反応性パージガス	形成しようとする膜
$(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$	$\text{O}_2$	$\text{ZnO}$
$(\text{CH}_3)_3\text{Al}$	$\text{O}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$
$\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$	$\text{O}_2$	$\text{Ta}_2\text{O}_5$
$\text{Zr}(\text{O}-t-\text{C}_4\text{H}_9)_4$	$\text{O}_2$	$\text{ZrO}_2$
$\text{Hf}(\text{O}-t-\text{C}_4\text{H}_9)_4$	$\text{O}_2$	$\text{HfO}_2$
$\text{Ti}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_4$	$\text{O}_2$	$\text{TiO}_2$
$\text{Sr}[\text{Ta}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_6]_2$	$\text{O}_2$	$\text{SrTa}_2\text{O}_6$
$\text{Sr}(\text{thd})_2$	$\text{O}_2$	$\text{SrO}$
$\text{Ba}(\text{thd})_2$	$\text{O}_2$	$\text{BaO}$
$\text{Bi}(\text{thd})_3$	$\text{O}_2$	$\text{Bi}_2\text{O}_3$
$\text{Pb}(\text{thd})_2$	$\text{O}_2$	$\text{PbO}$
$\text{TiCl}_4$	$\text{H}_2$	$\text{Ti}$
$\text{TaCl}_5$	$\text{H}_2$	$\text{Ta}$
$(\text{CH}_3)_3\text{Al}$	$\text{H}_2$	$\text{Al}$
$\text{TiCl}_4$	$\text{N}_2 + \text{H}_2$	$\text{TiN}$
$\text{Ti}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$	$\text{N}_2 + \text{H}_2$	$\text{TiN}$

10

20

## 【0041】

純粋な  $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$  ガスを使用せず、これらを  $\text{Ar}$ 、 $\text{He}$  のような不活性ガスと混合した混合ガスを反応性パージガス 200、200a として使用することもある。

## 【0042】

装備でガスが流れない所を最小化するために、ガス供給管と開閉装置とが一体になった弁を使用して原料ガスを供給するのに適した装置を構成できる。図 3C は、活性化されていない反応性パージガス 200、200a の供給間に反応器 230 に高周波電力 240 を供給して反応器 230 で反応性パージガス 200、200a をプラズマで活性化させる装置を示す図面である。図 3C を参照すれば、反応性パージガス 200、200a は、主ガス供給管 210 を通じて反応器 230 に供給される。原料ガス 202、202a は第 1 ガス供給管 214 を経て弁 212 を通じて主ガス供給管 210 に流入され、主ガス供給管 210 に流入された原料ガス 202、202a は反応器 230 に供給される。一方、反応器 230 にはプラズマを発生させるために高周波電力 240 が連結されている。この時、弁 212 は T 字形の連結管なしに直ちに主ガス供給管 210 に挿入される。反応器 230 に供給されたガスは、ガス流出管 222 を通じて反応器 230 の外部に排出される。ガス流出管 222 は、真空ポンプ P に連結されており、反応器 230 内のガスは真空ポンプ P によってさらに効果的に外部に排出されうる。

30

## 【実験例 2】

## 【0043】

前記実施例 2 による薄膜形成方法を利用して  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を形成した。第 1 ガス供給管 214 にトリメチルアルミニウム供給容器を連結して弁 212 を開閉してトリメチルアルミニウム  $[(\text{CH}_3)_3\text{Al}]$  原料ガスの供給を制御できる装置を含む原料供給装置で、反応器 230 の圧力を 3 Torr に維持し、半導体基板の温度を 200 に維持し、 $\text{Ar}$  ガス 200 sccm と  $\text{O}_2$  ガス 100 sccm を主ガス供給管 210 を通じて連続的に供給し、トリメチルアルミニウム原料ガスを 0.2 秒間供給した後、0.2 秒が経過した後に 13.56 MHz の高周波電力 240 180 W を印加し、0.6 秒が経過した後に高周波電力 240 をオフにし、再びトリメチルアルミニウム原料ガスの供給を開始する、1 秒のガス供給周期を 100 回反復して 15 nm 厚さの  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を形成した。

40

50

## 【実験例 3】

## 【0044】

前記実施例 2 による薄膜形成方法を利用して Ti を形成した。第 1 ガス供給管 214 に 50 で加熱した  $TiCl_4$  供給容器を連結して弁 212 を開閉して  $TiCl_4$  原料ガス供給を制御できる装置を含む原料供給装置で、反応器 230 の圧力を 3 Torr に維持し、半導体基板の温度を 380 に維持し、Ar ガス 330 sccm と  $H_2$  ガス 100 sccm とを主ガス供給管 210 を通じて連続的に供給し、 $TiCl_4$  原料ガスを 0.2 秒間供給した後、2 秒が経過した後に 13.56 MHz の高周波電力 240 200 W を印加し、2 秒が経過した後に高周波電力 240 をオフにし、1.8 秒が経過した後に再び  $TiCl_4$  原料ガスの供給を開始する、6 秒のガス供給周期を反復して Ti を形成した。

10

## 【実験例 4】

## 【0045】

前記実施例 2 による薄膜形成方法を利用してチタン窒化膜 (TiN) を形成した。第 1 ガス供給管 214 に 50 で加熱した  $TiCl_4$  容器を連結して弁 212 を開閉して  $TiCl_4$  原料ガス供給を制御できる装置を含む原料供給装置で、反応器 230 の圧力を 3 Torr に維持し、半導体基板の温度を 350 に維持し、Ar ガス 300 sccm と  $H_2$  ガス 100 sccm 及び  $N_2$  ガス 60 sccm を主ガス供給管 210 を通じて連続的に供給し、 $TiCl_4$  原料ガスを 0.2 秒間供給した後、0.6 秒が経過した後に 13.56 MHz の高周波電力 240 150 W を印加し、0.8 秒が経過した後に高周波電力 240 をオフにし、0.4 秒が経過した後に再び  $TiCl_4$  原料ガスの供給を開始する、2 秒のガス供給周期を 600 回反復して 24 nm 厚さの TiN を形成した。

20

## 【実施例 3】

## 【0046】

色々な金属元素が含まれた物質、例えば  $SrTiO_3$ 、 $SrBi_2Ta_2O_5$  のような膜を形成するために色々な金属原料ガスを使用できる。色々な金属原料を混合した原料ガスを使用する場合には、図 2 A、図 2 B、図 2 C、図 3 A または図 3 B に表したガス供給方法を使用できる。金属原料間の相互作用のため、混合した原料ガスを使用し難い場合には、各金属原料に対して図 2 A、図 2 B または図 2 C のガス供給周期を結合した供給方法または図 3 A または図 3 B のガス供給周期を結合した供給方法を使用できる。

## 【0047】

図 4 A、図 4 B 及び図 4 C は、図 2 A、図 2 B 及び図 2 C の薄膜形成方法を各々拡張して 2 つの金属原料を各々供給して 2 つの金属が含まれた膜を形成する薄膜形成方法を説明するために示す図面であり、このための原料供給装置を図 4 D 及び図 4 E に示した。例えば、第 1 原料ガスは最初金属原料であり、第 2 原料ガスは酸素または窒素原料であり、第 3 原料ガスは二番目の金属原料であって 2 つの金属原料を供給して 2 つの金属が含まれた膜を形成する方法を表す。三つ以上の金属原料が必要である場合にもこれを拡張して薄膜形成方法と装置とを構成できる。

30

## 【0048】

図 4 A を参照すれば、ガス供給周期  $T_{cycle}$  間にパージガス 300 を持続的に反応器 (図示せず) 内に供給する。第 1 原料ガス 302 を供給して第 1 原料ガス 302 を基板上に吸着させた後、第 1 原料ガス 302 の供給を中断し、前記反応器内に残留する第 1 原料ガス 302 をパージガス 300 として反応器の外部に排出する。第 1 原料ガス 302 は活性化されていない状態ではパージガス 300 と反応しないガスとして形成しようとする膜を構成する元素を含むガスである。次いで、前記反応器内に第 2 原料ガス 304 を供給するが、第 2 原料ガス 304 の供給間に高周波電力 340 を印加する。高周波電力 340 は、第 2 原料ガス 304 の供給と同時に印加でき、所定時間第 2 原料ガス 304 を供給した後に高周波電力 340 を印加することもある。高周波電力 340 によって活性化された第 2 原料ガス 304 は基板に吸着された第 1 原料ガス 302 と反応して膜を形成する。以後、高周波電力 340 を遮断しつつ第 2 原料ガス 304 の供給を中断する。第 2 原料ガス 304 は形成しようとする膜を構成する元素を含み、パージガス 300 と反応せず、活

40

50

性化されていない状態では第1原料ガス302と反応しないガスである。次いで、第3原料ガス306を供給して第3原料ガス306を基板上に吸着させた後、第3原料ガス306の供給を中断し、反応器内に残留する第3原料ガス306をパージガス300として反応器の外部に排出する。第3原料ガス306は形成しようとする膜を構成する元素を含み、パージガス300と反応せず、活性化されていない第2原料ガス304とは反応しないガスである。次いで、前記反応器内に第2原料ガス304を供給するが、第2原料ガス304の供給間に高周波電力340を印加する。高周波電力340によって活性化された第2原料ガス304は、基板に吸着された第3原料ガス306と反応して膜を形成する。以後、高周波電力340を遮断しつつ第2原料ガス304の供給を中断する。図4Aでは、プラズマで活性化された第2原料ガス304に直ちに第3原料ガスを306または第1原料ガス302を供給すると表したが、図4Bに示されたように高周波電力340aの供給を中断し、数～数百ms後に第2原料ガス304aの供給を中断するか、または図4Cに示されたようにプラズマで活性化された第2原料ガス304bの供給段階後に高周波電力340bによる活性種が消えるように数～数百ms間パージガス300bを供給する段階を第1原料ガス302b及び第3原料ガス306bを供給する段階前に挿入することもある。このようにパージガス300, 300a, 300bをガス供給周期 $T_{6\text{ cycle}}$ ,  $T_{7\text{ cycle}}$ または $T_{8\text{ cycle}}$ 間に持続的に供給しつつ第1原料ガス302, 302a, 302b、第2原料ガス304, 304a, 304b、第3原料ガス306, 306a, 306b及び第2原料ガス304, 304a, 304bを交代に断続的に供給する周期を反復して所望の厚さの薄膜を形成する。

10

20

#### 【0049】

図4D及び図4Eは、2つの金属原料を各々供給してこれら金属が含まれた膜を形成する原料供給装置を示す図面である。図4D及び図4Eに示された原料供給装置は、図2D及び図2Eに示された原料供給装置と比較して、第3原料ガス306, 306a, 306bを供給する第3ガス供給管318と弁317とがさらに含まれていることを除いては同じであるので、ここではその説明を省略する。

#### 【実施例4】

#### 【0050】

図5A及び図5Bは、図3A及び図3Bの薄膜形成方法を各々拡張して2つの金属原料を各々供給し、2つの金属が含まれた膜を形成する薄膜形成方法を説明するために示す図面であり、このための原料供給装置を図5Cに示した。三つまたは四つの金属原料が必要である場合にもこれを拡張して薄膜形成方法と装置とを構成できる。

30

#### 【0051】

図5Aを参照すれば、ガス供給周期 $T_{9\text{ cycle}}$ 間に反応性パージガス400を持続的に反応器(図示せず)内に供給する。第1原料ガス402を供給して第1原料ガス402を基板上に吸着させた後、第1原料ガス402の供給を中断して基板に吸着されずに前記反応器内に残留する第1原料ガス402を反応性パージガス400として反応器の外部に排出する。第1原料ガス402は膜を構成する元素を含み、活性化されていない反応性パージガス400とは反応しないガスである。第1原料ガス402を反応性パージガス400として反応器外部に排出した後は、高周波電力440を印加する。高周波電力440によって活性化された反応性パージガス400は、基板に吸着された第1原料ガス402と反応して膜を形成する。以後、高周波電力440を遮断する。その次、第2原料ガス404を供給して第2原料ガス404を基板上に吸着させた後、第2原料ガス404の供給を中断して基板に吸着されずに反応器内に残留する第2原料ガス404を反応性パージガス400として反応器外部に排出する。第2原料ガス404は膜を構成する元素を含み、活性化されていない反応性パージガス400とは反応しないガスである。第2原料ガス404を反応性パージガス400として反応器外部に排出した後は、高周波電力440を印加する。高周波電力440によって活性化された反応性パージガス400は、基板に吸着された第2原料ガス404と反応して膜を形成する。以後、高周波電力440を遮断する。図5Aでは高周波電力440をオフにした後、直ちに第1原料ガス402及び第2

40

50

原料ガス 404 を供給すると表したが、図 5 B に示されたように高周波電力 440 a をオフにした後、高周波電力 440 a による活性種が消えるように数～数百 ms 間反応性パージガス 400 a を供給する段階を第 1 原料ガス 402 a 及び第 2 原料ガス 404 a を供給する段階前に挿入することもある。このように反応性パージガス 400, 400 a をガス供給周期  $T_{9 \text{ cycle}}$ ,  $T_{10 \text{ cycle}}$  間に持続的に供給しつつ第 1 原料ガス 402, 402 a 及び第 2 原料ガス 404, 404 a を断続的に供給し、反応性パージガス 400, 400 a の供給間に高周波電力を断続的に印加する周期  $T_{9 \text{ cycle}}$ ,  $T_{10 \text{ cycle}}$  を反復して所望の厚さの薄膜を形成する。

#### 【0052】

図 5 C は、2 つの金属原料を各々供給して 2 つの金属が含まれた膜を形成する原料供給装置を示す図面である。図 5 C に示された原料供給装置は、図 3 C に示された原料供給装置と比較して、第 2 原料ガス 404, 404 a を供給する第 2 ガス供給管 416 と弁 415 とがさらに含まれていることを除いては同じであるので、ここではその説明を省略する。

#### 【実施例 5】

#### 【0053】

簡単なガス供給周期  $T_{\text{cycle}}$  を結合した超周期  $T_{\text{super cycle}}$  を使用して形成しようとする膜の金属元素比率を変えられる。すなわち、形成しようとする膜の組成を制御できる。以下で、図 2 A 及び図 4 A に示されたガス供給周期  $T_{1 \text{ cycle}}$ ,  $T_{6 \text{ cycle}}$  を下記のように色々な組合せで結合した超周期を反復して形成しようとする膜の組成を制御する方法を説明する。図 2 A 及び図 4 A に示されたガス供給周期  $T_{1 \text{ cycle}}$ ,  $T_{6 \text{ cycle}}$  を下記のように色々な組合せで結合した超周期を反復して図 4 A に示されたガス供給周期  $T_{6 \text{ cycle}}$  を反復して形成した膜より第 1 原料ガスの金属成分がさらに多く含まれた膜を形成できる。図 6 A 及び図 6 B はこれを示す図面である。

#### 【0054】

図 6 A は、図 4 A のガス供給周期  $T_{6 \text{ cycle}}$  と図 2 A のガス供給周期  $T_{1 \text{ cycle}}$  とを交互に反復実行して形成しようとする膜の金属元素比率を変える薄膜形成方法を示す図面である。

#### 【0055】

図 6 A を参照すれば、図 4 A のガス供給周期  $T_{6 \text{ cycle}}$  と図 2 A のガス供給周期  $T_{1 \text{ cycle}}$  とを交互に反復実行して図 4 A に示されたガス供給周期  $T_{6 \text{ cycle}}$  を反復して形成した膜より第 1 原料ガス 502 の金属成分がさらに多く含まれた膜を形成できる。この時のガス供給周期  $T_{1 \text{ super cycle}}$  は、図 4 A のガス供給周期  $T_{6 \text{ cycle}}$  と図 2 A のガス供給周期  $T_{1 \text{ cycle}}$  とを合わせた超周期である。説明されていない '504' は第 2 原料ガスを意味し、'506' は第 3 原料ガスを意味し、'500' はパージガスを意味する。図示していないが、それぞれのガス供給周期（図 4 A のガス供給周期  $T_{6 \text{ cycle}}$  と図 2 A のガス供給周期  $T_{1 \text{ cycle}}$ ）間に高周波電力の供給を中断し、数～数百 ms 後に第 2 原料ガスの供給を中断するか、または高周波電力をオフにした後に活性種が消えるように数～数百 ms 間にパージガスを供給する段階を原料ガスを供給する段階前に挿入することもある。

#### 【0056】

図 6 B は、図 4 A のガス供給周期  $T_{6 \text{ cycle}}$  を 2 回実行し、図 2 A のガス供給周期  $T_{1 \text{ cycle}}$  を 1 回施行したことを反復実行して形成しようとする膜の金属元素の比率を変える薄膜形成方法を示す図面である。

#### 【0057】

図 6 B を参照すれば、図 4 A のガス供給周期  $T_{6 \text{ cycle}}$  を 2 回実行し、図 2 A のガス供給周期  $T_{1 \text{ cycle}}$  を一回実行したことを反復実行して図 4 A に示されたガス供給周期  $T_{6 \text{ cycle}}$  を反復して形成した膜より第 1 原料ガス 502 の金属成分がさらに多く含まれた膜を形成できる。この時のガス供給周期  $T_{2 \text{ super cycle}}$  は、図 4 A のガス供給周期  $T_{6 \text{ cycle}}$  を 2 回実行したものと図 2 A のガス供給周期  $T_{1 \text{ cycle}}$

10

20

30

40

50

。とを合わせた超周期である。図示していないが、それぞれのガス供給周期（図4Aのガス供給周期 $T_{6\text{ cycle}}$ と図2Aのガス供給周期 $T_{1\text{ cycle}}$ ）間に高周波電力の供給を中断し、数～数百ms後に第2原料ガスの供給を中断するか、または高周波電力をオフにした後に活性種が消えるように数～数百ms間にパージガスを供給する段階を原料ガスを供給する段階前に挿入することもある。

【0058】

また、図示していないが、前述したような原理を使用して図4Aのガス供給周期 $T_{6\text{ cycle}}$ を3回実行し、図2Aのガス供給周期 $T_{1\text{ cycle}}$ を一回実行したことを反復実行し、図4Aに示されたガス供給周期 $T_{6\text{ cycle}}$ を反復して形成した膜より第1原料ガス及び第2原料ガスの金属成分がさらに多く含まれた膜を形成できる。この時のガス供給周期は、図4Aのガス供給周期 $T_{6\text{ cycle}}$ を3回実行したものと図2Aのガス供給周期 $T_{1\text{ cycle}}$ とを合わせた超周期となる。

10

【実施例6】

【0059】

簡単なガス供給周期 $T_{\text{ cycle}}$ を結合した超周期 $T_{\text{ super cycle}}$ を使用して形成しようとする膜の金属元素の比率を変えられる。すなわち、形成しようとする膜の組成を制御できる。図3A及び図5Aに示されたガス供給周期 $T_{4\text{ cycle}}$ 、 $T_{9\text{ cycle}}$ を下記のように色々な組合せで結合した超周期を反復して図5Aに示されたガス供給周期 $T_{9\text{ cycle}}$ を反復して形成した膜より第1原料ガスの金属成分がさらに多く含まれた膜を形成できる。図7A及び図7Bはこれを示す図面である。

20

【0060】

図7Aは、図5Aのガス供給周期 $T_{9\text{ cycle}}$ と図3Aのガス供給周期 $T_{4\text{ cycle}}$ とを交互に反復実行して形成しようとする膜の金属元素の比率を変える薄膜形成方法を示す図面である。

【0061】

図7Aを参照すれば、図5Aのガス供給周期 $T_{9\text{ cycle}}$ と図3Aのガス供給周期 $T_{4\text{ cycle}}$ とを交互に反復実行して第1原料ガス602の金属成分がさらに多く含まれた膜を形成できる。この時のガス供給周期 $T_{3\text{ super cycle}}$ は、図5Aのガス供給周期 $T_{9\text{ cycle}}$ と図3Aのガス供給周期 $T_{4\text{ cycle}}$ とを合わせた超周期である。ここで説明されていない‘604’は第2原料ガスを意味し、‘600’は反応性パージガスを意味する。図示していないが、それぞれのガス供給周期（図5Aのガス供給周期 $T_{9\text{ cycle}}$ と図3Aのガス供給周期 $T_{4\text{ cycle}}$ ）間に高周波電力をオフにした後、活性種が消えるように数～数百ms間に反応性パージガスを供給する段階を第1原料ガス及び第2原料ガスを供給する段階前に挿入することもある。

30

【0062】

図7Bは、図5Aのガス供給周期 $T_{9\text{ cycle}}$ を2回実行し、図3Aのガス供給周期 $T_{4\text{ cycle}}$ を1回施行したことを反復実行して形成しようとする膜の金属元素の比率を変える薄膜形成方法を示す図面である。

【0063】

図7Bを参照すれば、図5Aのガス供給周期 $T_{9\text{ cycle}}$ を2回実行し、図3Aのガス供給周期 $T_{4\text{ cycle}}$ を一回実行したことを反復実行して第1原料ガス602の金属成分がさらに多く含まれた膜を形成できる。この時のガス供給周期は、図5Aのガス供給周期 $T_{9\text{ cycle}}$ を2回実行したものと図3Aのガス供給周期 $T_{4\text{ cycle}}$ とを合わせた超周期 $T_{4\text{ super cycle}}$ である。図示していないが、それぞれのガス供給周期（図5Aのガス供給周期 $T_{9\text{ cycle}}$ と図3Aのガス供給周期 $T_{4\text{ cycle}}$ ）間に高周波電力をオフにした後、活性種が消えるように数～数百ms間に反応性パージガスを供給する段階を第1原料ガス及び第2原料ガスを供給する段階前に挿入することもある。

40

【0064】

また、図示していないが、前述したような原理を使用して図5Aのガス供給周期 $T_{9\text{ cycle}}$ を3回実行し、図3Aのガス供給周期 $T_{4\text{ cycle}}$ を一回実行したことを反復

50

実行して第1原料ガスの金属成分がさらに多く含まれた膜を形成できる。この時のガス供給周期は、図5Aのガス供給周期  $T_{9\text{ cycle}}$  を3回実行したものと図3Aのガス供給周期  $T_{4\text{ cycle}}$  とを合わせた超周期となる。

【0065】

超周期を構成する最小周期を一回実行する時、一つの原子層厚さほどの膜が形成されるので、超周期を反復して形成した膜は十分に均一である。もし、膜に平行な方向と膜に垂直な方向との均一度に差があるならば、ALD工程を終えた後に熱処理を通じて膜の組成をさらに均一にしよう。

【実施例7】

【0066】

以下で、図3A及び図5Aに示されたガス供給周期  $T_{4\text{ cycle}}$ 、 $T_{9\text{ cycle}}$  を下記のように色々な組合わせで結合した超周期を反復して形成しようとする膜の組成を連続的に変化させる方法を説明する。図7Aに示された  $T_{9\text{ cycle}}$ 、 $T_{4\text{ cycle}}$  を各々1回実施した  $T_{3\text{ super cycle}}$  を1回実施し、図7Bに示された  $T_{9\text{ cycle}}$  を2回、 $T_{4\text{ cycle}}$  を1回実施した  $T_{4\text{ super cycle}}$  を1回実施し、図示していないが、 $T_{9\text{ cycle}}$  を3回、 $T_{4\text{ cycle}}$  を1回実施した  $T_{5\text{ super cycle}}$  を1回実施し、 $T_{9\text{ cycle}}$  を4回、 $T_{4\text{ cycle}}$  を1回実施した  $T_{6\text{ super cycle}}$  を1回実施し、同じ方法で  $T_{7\text{ super cycle}}$ 、 $T_{8\text{ super cycle}}$ 、 $T_{9\text{ super cycle}}$  を順次に1回ずつ実施する。これにより、組成が、 $T_{3\text{ super cycle}}$  を反復して得る値から  $T_{9\text{ cycle}}$  を反復して得る値に 20  
変わる膜を形成できる。この例に示されたように、一つの原料供給周期を  $m$  回実施し、他の原料供給周期を  $n$  回実施する過程を反復して膜を形成する間に前記  $m$  及び前記  $n$  を固定せずに0または自然数の値に変えて組成が連続的に変化する膜を形成することもある。

【0067】

前記第7実施例と同様に、図2A及び図4Aに示されたガス供給周期  $T_{1\text{ cycle}}$ 、 $T_{6\text{ cycle}}$  を色々な組合わせで結合した超周期を反復して形成しようとする膜の組成を連続的に変化させよう。

【0068】

超周期を構成する最小周期を一回実行する時、一つの原子層厚さほどの膜が形成されるので、超周期を反復して形成した膜は十分に均一である。もし、膜に平行な方向と膜に垂直な方向との均一度に差があるならば、ALD工程を終えた後に熱処理を通じて膜の組成をさらに均一にしよう。 30

【0069】

以上、本発明の望ましい実施例を詳細に説明したが、本発明は前記実施例に限定されず、本発明の技術的思想の範囲内で当業者によって色々な変形が可能である。

【産業上の利用可能性】

【0070】

前述した薄膜形成方法によれば、原料ガス間の反応性が低くてもプラズマパルスを利用して原料ガスを活性化させることによって低温でも反応を促進して膜を形成できる。また、パージガスを供給して遮断する段階を省略できてガス供給周期を単純にして時間当り膜形成速度を速くしよう。また、原料ガス及びパージガスのうち一つだけを排他的に供給する原子層CVD法よりガスの流れを転換する弁を少なく使用してもALD装置を構成できる。また、色々な金属元素が含まれた物質、例えば、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_5$  のような膜を形成することもある。また、簡単なガス供給周期  $T_{\text{ cycle}}$  を結合した超周期  $T_{\text{ super cycle}}$  を使用して組成を制御するか、または組成を連続的に変化させた膜を形成することもある。 40

【図面の簡単な説明】

【0071】

【図1A】従来のALD法による薄膜形成方法を説明するために示す図面である。

【図1B】従来のALD法による薄膜形成方法を説明するために示す図面である。 50



【図 2 A】本発明の実施例 1 による薄膜形成方法を説明するために示す図面である。

【図 2 B】本発明の実施例 1 による薄膜形成方法を説明するために示す図面である。

【図 2 C】本発明の実施例 1 による薄膜形成方法を説明するために示す図面である。

【図 2 D】本発明の実施例 1 による薄膜形成方法のための原料供給装置を示す図面である

。

【図 2 E】本発明の実施例 1 による薄膜形成方法のための原料供給装置を示す図面である

。

【図 3 A】本発明の実施例 2 による薄膜形成方法を説明するために示す図面である。

【図 3 B】本発明の実施例 2 による薄膜形成方法を説明するために示す図面である。

【図 3 C】本発明の実施例 2 による薄膜形成方法のための原料供給装置を示す図面である

10

。

【図 4 A】本発明の実施例 3 による薄膜形成方法を説明するために示す図面である。

【図 4 B】本発明の実施例 3 による薄膜形成方法を説明するために示す図面である。

【図 4 C】本発明の実施例 3 による薄膜形成方法を説明するために示す図面である。

【図 4 D】本発明の実施例 3 による薄膜形成方法のための原料供給装置を示す図面である

。

【図 4 E】本発明の実施例 3 による薄膜形成方法のための原料供給装置を示す図面である

。

【図 5 A】本発明の実施例 4 による薄膜形成方法を説明するために示す図面である。

【図 5 B】本発明の実施例 4 による薄膜形成方法を説明するために示す図面である。

【図 5 C】本発明の実施例 4 による薄膜形成方法のための原料供給装置を示す図面である

20

。

【図 6 A】本発明の実施例 5 による薄膜形成方法を説明するために示す図面である。

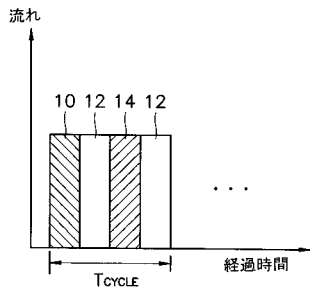
【図 6 B】本発明の実施例 5 による薄膜形成方法を説明するために示す図面である。

【図 7 A】本発明の実施例 6 による薄膜形成方法を説明するために示す図面である。

【図 7 B】本発明の実施例 6 による薄膜形成方法を説明するために示す図面である。

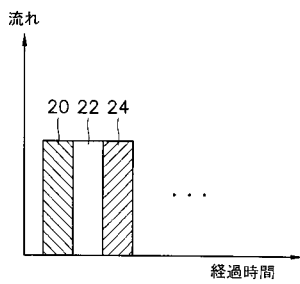
【 図 1 A 】

FIG. 1A



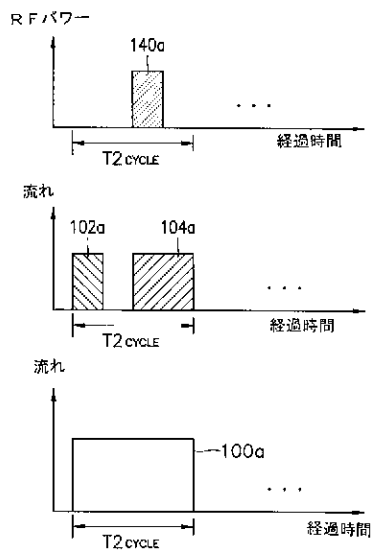
【 図 1 B 】

FIG. 1B



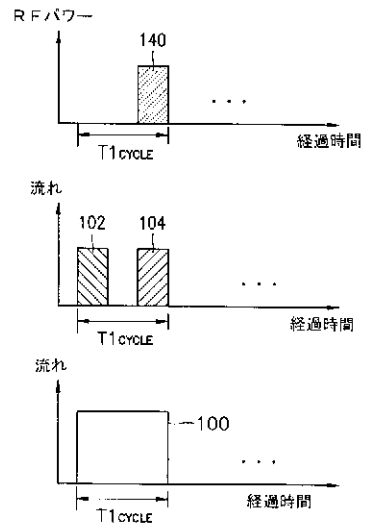
【 図 2 B 】

FIG. 2B



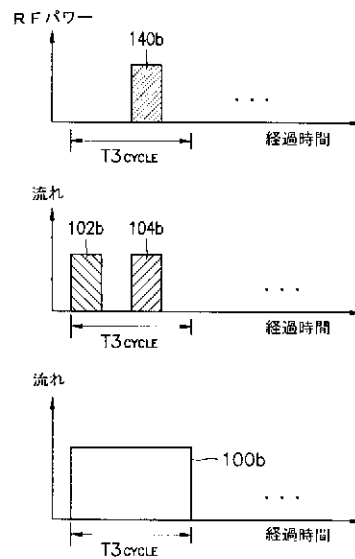
【 図 2 A 】

FIG. 2A



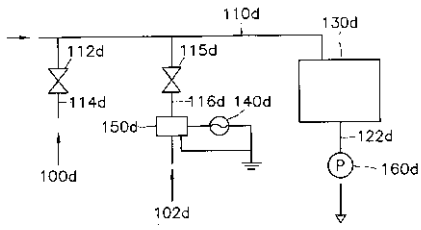
【 図 2 C 】

FIG. 2C



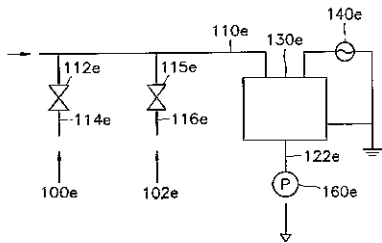
【 図 2 D 】

FIG. 2D



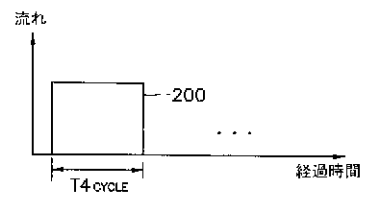
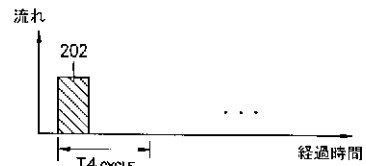
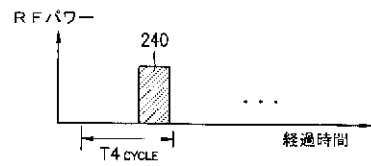
【 図 2 E 】

FIG. 2E



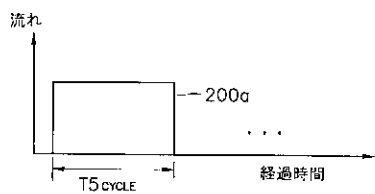
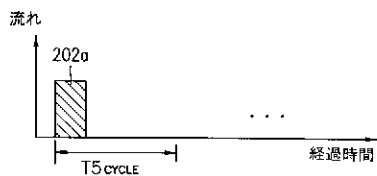
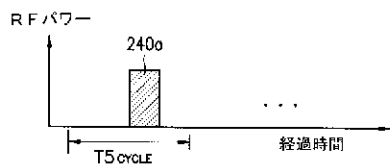
【 図 3 A 】

FIG. 3A



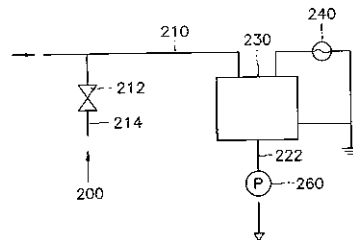
【 図 3 B 】

FIG. 3B



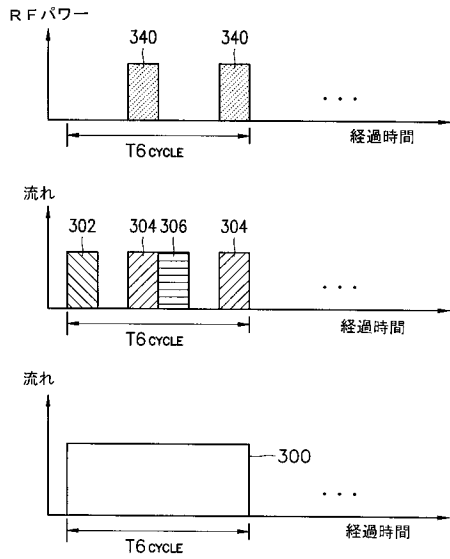
【 図 3 C 】

FIG. 3C



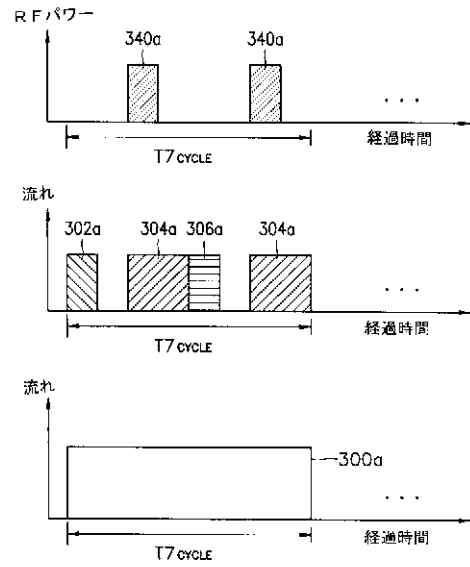
【 図 4 A 】

FIG. 4A



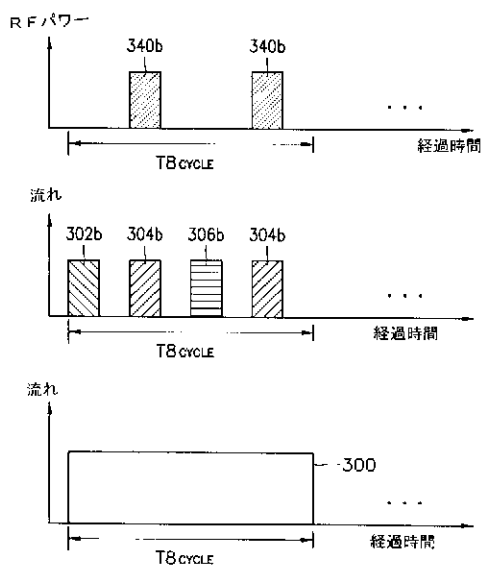
【 図 4 B 】

FIG. 4B



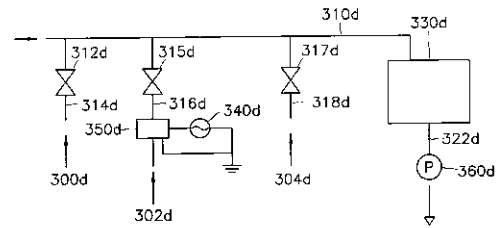
【 図 4 C 】

FIG. 4C



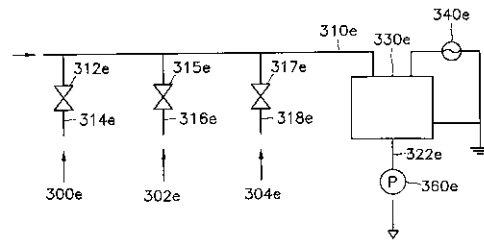
【 図 4 D 】

FIG. 4D



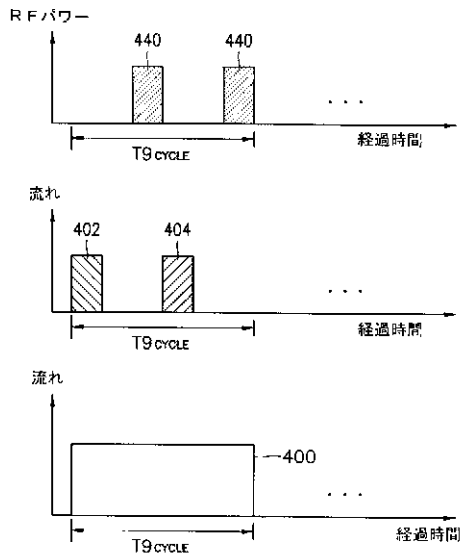
【 図 4 E 】

FIG. 4E



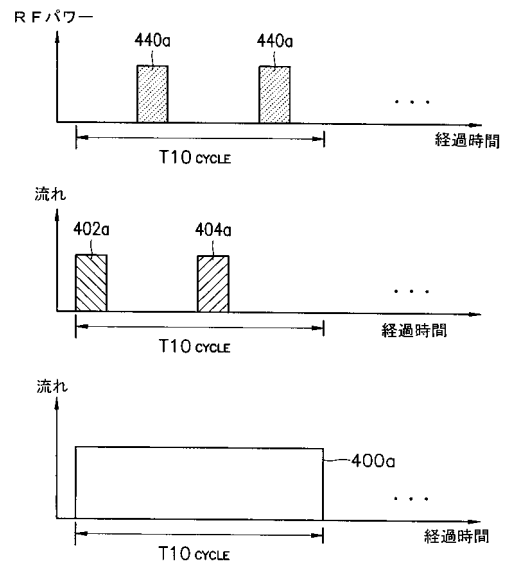
【 図 5 A 】

FIG. 5A



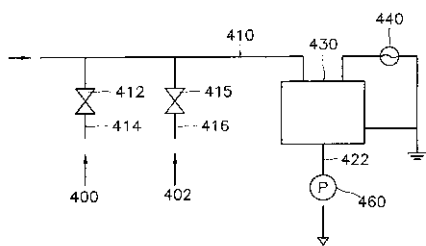
【 図 5 B 】

FIG. 5B



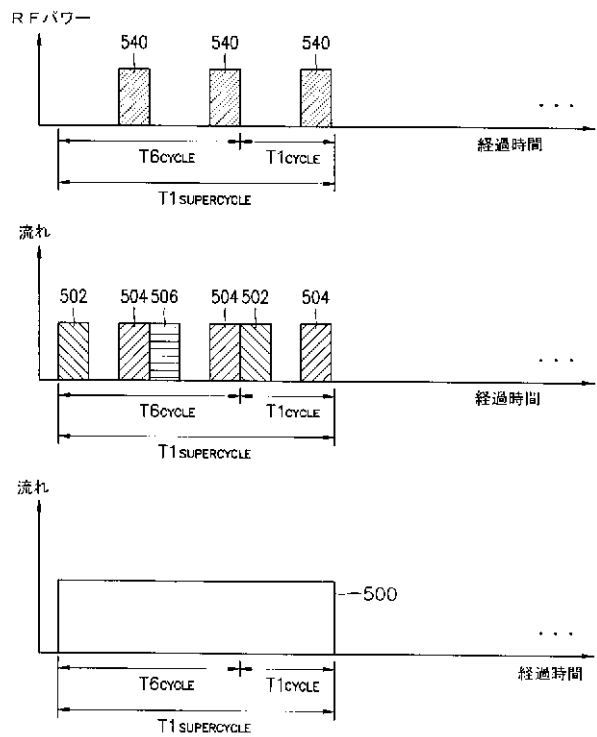
【 図 5 C 】

FIG. 5C



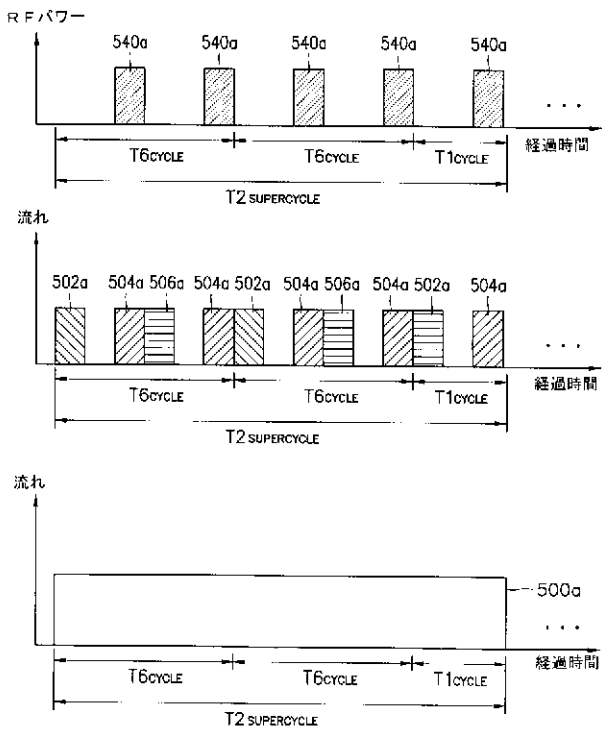
【 図 6 A 】

FIG. 6A



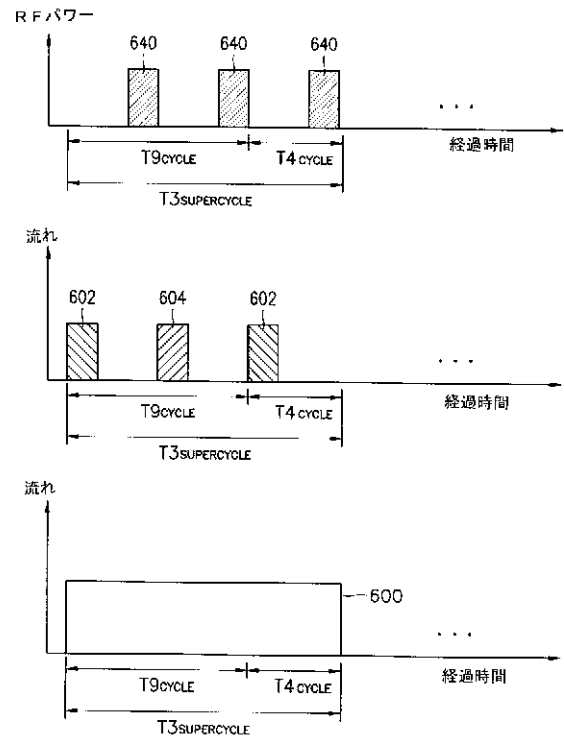
【 図 6 B 】

FIG. 6B



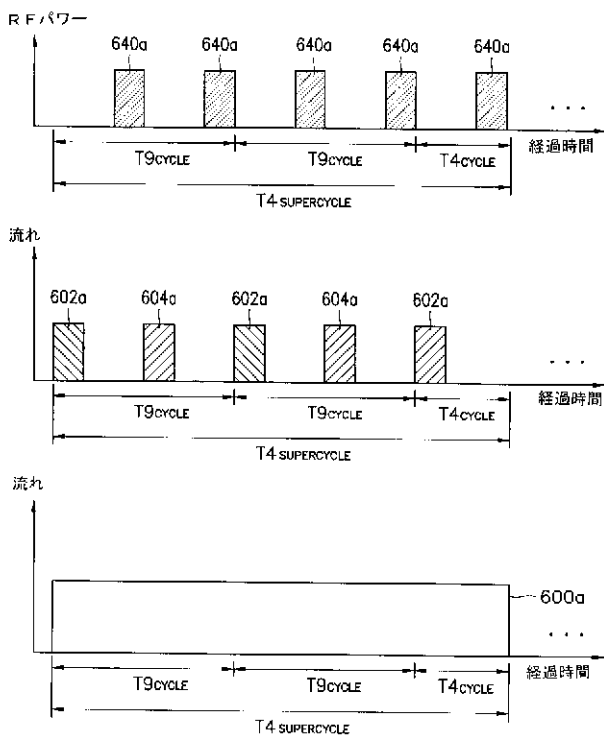
【 図 7 A 】

FIG. 7A



【 図 7 B 】

FIG. 7B




## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR02/02079

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>	
IPC7 H01L 21/205	
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC	
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>	
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)	
IPC7 H01L 21/3205, H01L 21/44, H01L 21/4763, C30B 25/14	
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 practicable, search terms used)	
USPAT, FPD, PAJ	
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>	
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages
X	US, B1, 6 197 683 (SAMSUNG ELECTRONICS CO) 6 March 2001 see column 6, line 9 - line 67 figure 2
A	JP, A 0963963 (HITACHI LTD) 7 March 1997 see the whole document
A	JP, A 03214734 (SONY CORP ) 19 September 1991 see the whole document
A	US, A 5 916 365 (Arthur Sherman) 29 June 1999 see the whole document
	Relevant to claim No.
	1, 2, 3
	1
	1
	1
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.	
* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified)	"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
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
20 DECEMBER 2002 (20.12.2002)	23 DECEMBER 2002 (23.12.2002)
Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
 Korean Intellectual Property Office 920 Dunsan-dong, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	SUH, Tae Jun Telephone No. 82-42-481-5732

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,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,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,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,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES, FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,N Z,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

Fターム(参考) 4K030 AA03 AA11 AA14 AA17 AA18 BA01 BA02 BA17 BA18 BA38  
BA42 BA43 BA46 BA47 CA04 CA12 FA03 JA08 JA09 JA10  
JA11  
4M104 BB02 BB14 BB17 BB30 DD43  
5F058 BA09 BC03 BD05 BF04 BF06 BF07 BF24 BF27 BF37 BF39