



(19) 대한민국특허청(KR)  
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년02월15일  
 (11) 등록번호 10-1014858  
 (24) 등록일자 2011년02월08일

(51) Int. Cl.

*H01L 21/31* (2006.01) *H01L 21/316* (2006.01)

*H01L 21/318* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7023896

(22) 출원일자(국제출원일자) 2007년03월28일

심사청구일자 2008년09월30일

(85) 번역문제출일자 2008년09월30일

(65) 공개번호 10-2008-0100836

(43) 공개일자 2008년11월19일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2007/056621

(87) 국제공개번호 WO 2007/114155

국제공개일자 2007년10월11일

(30) 우선권주장

JP-P-2006-00094755 2006년03월30일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2003086581 A\*

KR1020020095342 A\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

미쓰이 죠센 가부시키가이샤

일본 도쿄도 쥬오쿠 쯔키지 5죠메 6반 4고

(72) 발명자

와시오, 케이스케

일본국 오카야마켄 타마노시 타마3조메 1반 1고

미쓰이 죠센 가부시키가이샤 타마노사무실내

무라타, 카즈토시

일본국 오카야마켄 타마노시 타마3조메 1반 1고

미쓰이 죠센 가부시키가이샤 타마노사무실내

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

조희원

전체 청구항 수 : 총 8 항

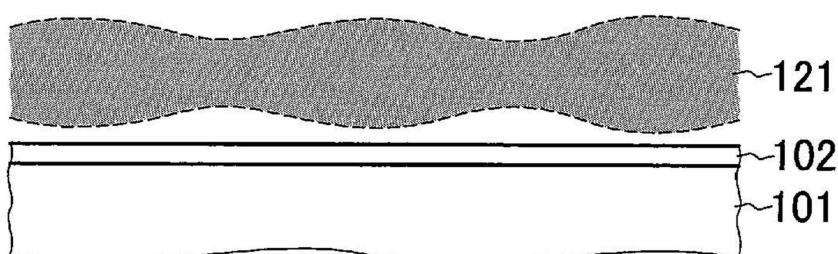
심사관 : 김수섭

(54) 플라즈마 원자총 성장 방법 및 장치

### (57) 요 약

본 발명은 예를 들면, 산소 가스를 성막실 내부에 도입하고, 도입한 산소 가스의 플라즈마를 발생시키기 위해 성막실 내부의 실리콘 기판(101)위에 배치된 복수의 모노폴 안테나에 고주파 전력을 공급함으로써, 아미노실란 분자총(102)의 표면 위에 원자상 산소(123)를 공급한다. 이러한 플라즈마의 생성은 약 1초 동안 진행된다. 그 결과, 실리콘 기판(101)의 표면 위에 흡착되어 있는 흡착층(102)이 산화되고, 그 결과 실리콘 기판(101)의 표면 위에 실리콘 1 원자총 분의 산화 실리콘층(112)이 형성된다.

대표도 - 도1A



(72) 발명자

**미야타케, 나오마사**

일본국 오카야마켄 타마노시 타마3조메 1반 1고 미  
쓰이 죠센 가부시키가이샤 타마노사무실내

**타치바나, 히로유키**

일본국 오카야마켄 타마시 타마3조메 1반 1고 미쓰  
이 죠센 가부시키가이샤 타마노사무실내

---

**하토리, 노조무**

일본국 오야마켄 타마노시 타마3조메 1반 1고 미쓰  
이 죠센 가부시키가이샤 타마노사무실내

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

모노폴 안테나가 배치된 성막실의 내부에 유기 화합물로 구성되는 원료 가스를 가열한 기판의 표면에 공급하여, 상기 유기 화합물이 상기 기판의 표면에 흡착한 흡착층이 형성된 상태로 하는 제 1 공정;

상기 원료 가스의 공급을 중단시킨 후, 상기 성막실의 내부에서 상기 원료 가스를 제거하는 제 2 공정; 및

상기 성막실 내부에 반응 물질을 포함한 반응 가스를 도입하고, 상기 모노폴 안테나에 고주파를 공급하여 상기 반응 가스의 플라즈마를 발생시킴으로써 원자상 물질이 생성되며, 상기 원자상 물질을 상기 흡착층에 화합(化合)시켜 상기 기판 위에서 상기 흡착층에 상기 반응 물질이 화합된 화합물층이 형성된 상태로 하는 제 3 공정; 을 적어도 포함하며

상기 제 3 공정에서는, 상기 모노폴 안테나와 상기 기판과의 거리를 상기 제 1 공정보다 더 멀게 하는 것을 특징으로 하는 플라즈마 원자층 성장 방법.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 반응 물질은 산소 및 질소로부터 선택된 것인 것을 특징으로 하는 플라즈마 원자층 성장 방법.

### 청구항 3

삭제

### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 반응물질은 산소이며, 상기 반응 가스는 산화가스이며, 상기 화합(化合)은 산화이며, 상기 화합물층은 산화층인 것을 특징으로 하는 플라즈마 원자층 성장 방법.

### 청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 반응물질은 질소이며, 상기 반응 가스는 질화가스이며, 상기 화합(化合)은 질화이며, 상기 화합물층은 질화층인 것을 특징으로 하는 플라즈마 원자층 성장 방법.

### 청구항 6

밀폐 가능한 성막실;

상기 성막실의 내부에 배치되며 처리 대상 기판이 배치되는 기판대;

상기 기판대 위에 배치되며 기판을 가열하는 가열 수단;

상기 성막실에 유기 화합물로 구성되는 원료 가스를 도입하는 원료 가스 공급 수단;

상기 성막실에 반응 물질을 포함한 반응 가스를 도입하는 반응 가스 공급 수단;

상기 반응 가스 공급 수단에 의해 도입되는 반응 가스의 플라즈마를 발생시키는 모노폴 안테나를 포함하는 플라즈마 발생 수단;

상기 성막실의 내부를 배기하는 배기 수단; 및

상기 모노폴 안테나와 상기 기판대와의 거리를 변화시키는 리프팅 수단을 적어도 포함하며,

상기 원료 가스 공급 수단에 의해 상기 원료 가스가 도입됨으로써 상기 가열 수단에 의해 가열된 처리 대상의 기판에 상기 유기 화합물로 구성되는 흡착층이 형성된 후, 상기 플라즈마 발생 수단에 의해 발생된 상기 반응

가스의 플라즈마에 의해 생성된 원자상 물질에 의해 상기 흡착층에 상기 반응 물질이 화합(化合)되는 것을 특징으로 하는 플라즈마 원자층 성장 장치.

### 청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 반응 물질은 산소 및 질소로부터 선택된 것인 것을 특징으로 하는 플라즈마 원자층 성장 장치.

### 청구항 8

삭제

### 청구항 9

제 6 항에 있어서,

상기 반응물질은 산소이며, 상기 반응 가스는 산화 가스이며, 상기 화합(化合)은 산화인 것을 특징으로 하는 플라즈마 원자층 성장 장치.

### 청구항 10

제 6 항에 있어서,

상기 반응물질은 질소이며, 상기 반응 가스는 질화 가스이며, 상기 화합(化合)은 질화인 것을 특징으로 하는 플라즈마 원자층 성장 장치.

## 명세서

### 기술 분야

[0001]

본 발명은 원자층 및 분자층 단위로 박막을 형성하는 원자층 성장에 플라즈마를 이용하는 플라즈마 원자층 성장 방법 및 장치에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002]

스텝 커버리지(step coverage)가 뛰어난 상태로 매우 얇은 막이 균일하게 형성할 수 있는 기술로서 원자층 성장(Atomic Layer Deposition)법이 개발되고 있다(문헌 1 :특개 평1-1794 23호 공보, 문헌2:특개 평5-160152호공보 참조). 원자층 성장법은 형성하려는 막을 구성하는 각 원소의 원료를 기판에 교대로 공급하는 것으로써, 원자층 단위로 박막을 형성하는 기술이다. 원자층 성장법에서는 각 원소의 원료를 공급하고 있는 동안에 1층 혹은 n층만을 표면에 흡착시켜, 여분의 원료는 성장에 기여시키지 않게 한다. 이것을 성장의 자기 정지 작용(self-limiting deposition)이라고 한다.

[0003]

원자층 성장 방법에 의하면, 일반적인 CVD (Chemical Vapor Deposition)법과 동일하게 높은 형상 적응성(shape adaptability)과 박막 두께 제어성(film thickness controllability)을 모두 갖추고 있어서, 메모리 소자의 캐패시터(capacitor)나 하이-케이 게이트(high-k gate)라고 불리는 절연막 형성에 실용화 하는 것이 기대되고 있다. 또한, 300°C 정도의 저온에서 절연막을 형성하는 것이 가능하기 때문에, 유리 기판을 이용하는 표시장치의 박막 트랜지스터의 특히 게이트 절연막 형성에의 적용도 기대되고 있다.

### 발명의 상세한 설명

[0004]

[해결하고자 하는 과제]

[0005]

원자층 성장법에서는 예를 들면 금속 산화막(금속 질화막)을 형성하는 경우, 2종류의 가스, 즉 금속 원료 가스와 산화 가스(질화 가스)를 교대로 이용하기 때문에, 가스의 도입과 배기를 반복하여 실시하게 된다. 이 때문에 연속적으로 가스를 도입하여 막을 증착하는 일반적인 CVD법과 비교할 때, 원자층 성장법에서는 단위시간 당 형성되는 박막이 적은, 즉 박막 형성 속도가 느린 문제가 있다.

[0006]

상기 문제점을 극복하기 위하여, 플라즈마에 의해 반응성이 높은 상태로 된 원자상의 산소(질소)를 사용하는 방

법이 있다. 상기 방법에 의하면, 산화(질화)의 속도가 향상되므로 박막 형성 속도를 향상시킬 수 있다. 그러나 박막을 형성하는 성막실 안에서 플라즈마를 생성시키는 경우, 일반적으로는 플라스마 내의 하전 입자의 영향에 의해, 반도체와 절연막 사이의 계면에 손상을 받는 등의 문제도 있다. 한편, 플라즈마 손상이 발생하지 않는 리모트 플라즈마(remote plasma)를 이용하는 기술이 있다. 상기 기술은 리모트 플라즈마에 의해 원자상의 산소(질소)를 발생시켜, 발생한 원자상의 산소(질소)를 처리 대상 기판 위에 공급하는 기술이다. 그러나 원자상의 산소(질소)는 수명이 지극히 짧고, 기판에 공급된 시점에는 분자상의 산소(질소)가 되고 있는 경우가 많아서 효율성이 낮다.

[0007] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 손상의 발생이 억제된 상태로 플라즈마를 이용하여 원자층 성장에 의한 박막 형성 속도의 향상을 피할 수 있도록 하는 것을 그 목적으로 한다.

#### [과제해결수단]

본 발명과 관련된 플라즈마 원자층 성장 방법은 모노폴 안테나(monopole antenna)가 배치된 성막실의 내부에서 유기 화합물로 구성되는 원료 가스를 가열한 기판의 표면에 공급하여, 유기 화합물이 기판의 표면에 흡착한 흡착층이 형성된 상태로 하는 제1 공정, 원료 가스의 공급을 정지한 후 성막실의 내부에서 원료 가스를 제거하는 제2 공정, 및 성막실의 내부에 반응 물질을 포함한 반응 가스를 도입하고, 모노폴 안테나에 고주파를 공급하여 반응 가스의 플라즈마를 발생시킴으로써 원자상 물질이 생성된 상태로 하며, 원자상 물질을 흡착층에 반응시켜 기판 위에 흡착층에 반응 물질이 반응한 화합물층이 형성된 상태로 하는 제3 공정을 적어도 포함도록 한 것이다. 또한, 반응 물질은 산소 및 질소로부터 선택된 것이다.

[0010] 예를 들면, 모노폴 안테나가 배치된 성막실의 내부에서 유기 화합물로 구성되는 원료 가스를 가열한 기판의 표면에 공급하여, 유기 화합물이 기판의 표면에 흡착한 흡착층이 형성된 상태로 하는 제1 공정, 원료 가스의 공급을 정지한 후, 성막실의 내부에서 원료 가스를 제거하는 제2 공정, 성막실 내부에 산소를 포함한 산화 가스를 도입하고, 모노폴 안테나에 고주파를 공급하여 산화 가스의 플라즈마를 발생시킴으로써 원자상 산소가 생성된 상태로 하며, 원자상 산소로 흡착층을 산화시켜 기판 위에 산화층이 형성된 상태로 하는 제3 공정을 적어도 포함하도록 한 것이다. 이 경우 오존 등에 비교하여 볼 때 반응성이 더 높은 원자상 산소에 의해 산화가 행해진다.

[0011] 또한 예를 들면, 성막실의 내부에서 유기 화합물로 구성되는 원료 가스를 가열한 기판의 표면에 공급하여, 유기 화합물이 기판의 표면에 흡착된 흡착층이 형성된 상태로 하는 제1 공정, 원료 가스의 공급을 정지한 후 성막실의 내부에서 원료 가스를 제거하는 제 2 공정, 및 성막실의 내부에 질소를 포함한 질화 가스를 도입하고, 모노폴 안테나에 고주파를 공급하여 질화 가스의 플라즈마를 발생시킴으로써 원자상 질소가 생성된 상태로 하며, 원자상 질소로 흡착층을 질화시켜 기판 위에 질화층이 형성된 상태로 하는 제3 공정을 적어도 포함하도록 한 것이다. 이 경우 반응성이 높은 원자상 질소에 의해 질화가 행해진다.

[0012] 상기 플라즈마 원자층 성장 방법에서, 제3 공정에서는 모노폴 안테나와 기판 사이의 거리를 제1 공정보다 더 멀게 해도 좋다.

[0013] 또한 본 발명에 관련된 플라즈마 원자층 성장 장치는 적어도 밀폐 가능한 성막실과 상기 성막실의 내부에 배치되어 처리 대상의 기판이 설치되는 기판대와 이 기판대 위에 설치되고 기판을 가열하는 가열 수단과 성막실에 유기 화합물로 구성되는 원료 가스를 도입하는 원료 가스 공급 수단과 성막실에 반응 물질을 포함한 반응 가스를 도입하는 반응 가스 공급 수단과 반응 가스 공급 수단에 의해 도입되는 반응 가스의 플라즈마를 발생시키는 모노폴 안테나로부터 구성된 플라즈마 발생 수단과 성막실의 내부를 배기하는 배기 수단을 갖추어 원료 가스 공급 수단에 의해 원료 가스가 도입되는 것으로, 가열 수단에 의해 가열된 처리 대상의 기판에 유기 화합물로 구성되는 흡착층이 형성된 후, 플라즈마 발생 수단에 의해 발생된 반응 가스의 플라즈마에 의하여 생성된 원자상 물질에 의해 흡착층에 반응 물질이 반응하도록 한 것이다. 더욱이 반응 물질은 산소 및 질소로부터 선택된 것이다.

[0014] 상기 장치는 예를 들면, 밀폐 가능한 성막실과 이 성막실의 내부에 배치되어 처리 대상의 기판이 설치되는 기판대와 상기 기판대 위에 설치되어 기판을 가열하는 가열 수단과 성막실에 유기 화합물로 구성되는 원료 가스를 도입하는 원료 가스 공급 수단과 성막실에 산소를 포함한 산화 가스를 도입하는 산화 가스 공급 수단과 상기 산화 가스 공급 수단에 의해 도입되는 산화 가스의 플라즈마를 발생시키는 모노폴 안테나로부터 구성된 플라즈마 발생 수단과 성막실의 내부를 배기하는 배기 수단을 적어도 포함하며, 원료 가스 공급 수단에 의해 원료 가스가 도입되는 것으로, 가열 수단에 의해 가열된 처리 대상 기판에 유기 화합물로 구성되는 흡착층을 형성한 후, 플

라즈마 발생 수단에 의해 발생된 산화 가스의 플라즈마에 의하여 생성된 원자상 산소에 의해 흡착층이 산화되도록 한 것이다.

[0015] 또한 예를 들면, 적어도 밀폐 가능한 성막실과 상기 성막실의 내부에 배치되어 처리 대상의 기판이 설치되는 기판대와 이 기판대 위에 설치되어 기판을 가열하는 가열 수단과, 성막실에 유기 화합물로 구성되는 원료 가스를 도입하는 원료 가스 공급 수단과 성막실에 질소를 포함한 질화 가스를 도입하는 질화 가스 공급 수단과 질화 가스 공급 수단에 의해 도입되는 질화 가스의 플라즈마를 발생시키는 모노폴 안테나로부터 구성된 플라즈마 발생 수단과 성막실의 내부를 배기하는 배기 수단을 포함하며, 원료 가스 공급 수단에 의해 원료 가스가 도입되는 것으로, 가열 수단에 의해 가열된 처리 대상 기판에 유기 화합물로 구성되는 흡착층이 형성된 후, 플라즈마 발생 수단에 의해 발생된 질화 가스의 플라즈마에 의하여 생성된 원자상 질소에 의해 흡착층이 질화 되도록 한 것이다.

[0016] 상기 플라스마 원자층 성장 장치는 모노폴 안테나와 기판대와의 거리를 가변하는 리프팅 수단(lifting means)을 더 포함할 수 있다.

#### [발명의 효과]

[0018] 상술한 바와 같이 본 발명에 의하면, 원자층 성장에 있어서 흡착층을 산화 및 질화시키는 때에, 모노폴 안테나에 의하여 발생된 플라즈마에 의해 생성되는 원자상의 산소 및 질소를 이용했기 때문에, 손상의 발생이 억제된 상태에서 플라즈마를 이용한 원자층 성장에 의한 박막 형성 속도의 향상에 뛰어난 효과를 얻을 수 있다.

### 실시예

#### [발명을 실시하기 위한 최선의 형태]

[0032] 이하, 본 발명의 실시예에 대하여 첨부된 도면을 참조하면서 설명한다. 도 1A 내지 도 1G는 본 발명의 일 실시예에 따른 플라즈마 원자층 성장 방법을 설명하기 위한 공정도이다. 우선, 복수의 막대 모양의 모노폴 안테나를 이용한 플라즈마 발생부를 포함한 원자층 성장 장치의 내부에 예를 들면 실리콘으로 구성된 기판(101)을 설치하고, 소정의 배기 기구에 의해 성막실 내부의 압력을 2 내지 3 Pa정도의 압력으로 하며, 또한 기판(101)은 400°C정도로 가열된 상태로 한다. 기판(101)은 예를 들면 주표면(100)이 면(plane)으로 된 단결정 실리콘으로부터 만들어진 직경 6 인치의 원형 기판이다. 덧붙여 기판(101)이 가열된 상태는 일련의 박막 형성이 종료될 때 까지 계속된다.

[0034] 이러한 상태로 성막실 내부에 유기 화합물인 아미노실란(aminosilane)으로 된 원료 가스(121)를 도입하여, 도 1A에 나타낸 바와 같이, 가열되고 있는 기판(101) 위에 원료 가스(121)를 공급한다. 원료 가스(121)의 공급은 예를 들면, 약 2초 동안 실시한다. 그 결과, 기판(101) 위에 원료인 아미노실란 분자(유기 화합물)가 흡착한 흡착층(102)이 형성된다(제 1 공정).

[0035] 다음으로는 성막실 내부에 원료 가스(121)가 도입되는 것을 중단시키고, 도 1B에 나타낸 바와 같이 질소나 아르곤등의 비활성 가스(페지 가스)(122)를 도입한다. 또한 성막실 내부를 배기 수단(진공 펌프)에 의해 배기함으로써 기판(101)에 흡착(화학 흡착)한 것(흡착층)(102) 이외의 잉여 가스가 성막실로부터 제거(페지)된다(제 2 공정).

[0036] 그 다음으로는 성막실 내부에 예를 들면, 반응 물질을 포함한 반응 가스로서 산소 가스(산화 가스)가 도입됨과 동시에, 성막실 내부의 기판(101) 윗쪽에 배치된 복수의 모노폴 안테나에 고주파 전력이 공급되고, 도입된 산소 가스의 플라즈마가 생성되고, 도 1C에 나타낸 바와 같이 원자상 산소(원자상 물질) (123)가 아미노실란 분자층인 흡착층(102)의 표면에 공급된 상태가 된다. 이러한 플라즈마의 생성은 약 1초 동안 진행된다. 그 결과, 기판(101)의 표면에 흡착된 분자(흡착층)(120)에 원자상 산소가 반응(화합)하여 흡착층(102)이 산화되고, 도 1C에 나타낸 바와 같이, 상기 기판(101)의 표면에 실리콘 1 원자층 분의 산화층인 산화 실리콘층(화합물층)(112)이 형성된다(제3 공정). 또한 예를 들면 아르곤등의 비활성 가스를 도입함으로써 성막실 내부의 압력이 어느 정도 안정된 상태에서 산소 가스를 도입하고, 이러한 상태에서 플라즈마를 발생시켜도 된다.

[0037] 그 다음에는 성막실 내에 산소 가스가 도입되는 것을 중단시키고, 도 1D에 나타낸 바와 같이 퍼지 가스(purge gas)(122)를 도입하며, 또한 성막실의 내부를 진공 펌프에 의해 배기하여, 성막실의 내부로부터 산소 가스를 제거(페지)한다. 상기 퍼지 과정(purge process)은 예를 들면, 약 5초간 실시한다.

[0038] 그 다음에는 도 1E에 나타낸 바와 같이, 기판(101) 위에 원료 가스(121)를 공급하여 산화 실리콘층(112) 위에

새로운 흡착층(103)을 형성한다. 이러한 과정은 도 1A에서 설명한 흡착 과정(제1 공정)과 같다.

[0039] 그 다음에는 성막실 내부로 원료 가스(121)가 도입되는 것을 중단시키고, 도 1F에 나타낸 바와 같이 퍼지 가스(122)를 도입하며, 성막실 내부를 진공 펌프에 의해 배기함으로써 잉여 가스(원료 가스)(121)를 성막실로부터 제거(퍼지)한다(제2 공정).

[0040] 그 다음에는 성막실 내부에 예를 들면, 산소 가스를 도입하고, 성막실 내부의 모노폴 안테나에 고주파 전력을 공급하여 도입한 산소 가스의 플라즈마를 생성한다. 도 1G에 나타낸 바와 같이 원자상 산소(123)가 아미노실란(aminosilane) 분자층인 흡착층(103)의 표면에 공급된다. 상기 플라즈마의 생성은 약 1초 동안 진행된다. 그 결과, 이미 형성되어 있는 산화 실리콘층(112)의 표면에 흡착되어 있는 흡착층(103)이 산화되어, 도 1G에 나타낸 바와 같이 산화 실리콘층(112)의 표면에 실리콘 1 원자층 분의 산화 실리콘층(113)이 형성된다. 이러한 과정은 도 1e에서 설명한 산화 과정(제3 공정)과 같다.

[0041] 이상에서 설명한 것처럼 도 1A 내지 도 1D에 나타낸 흡착→퍼지→모노폴 안테나를 이용한 플라즈마의 산화→퍼지의 일련의 기본 공정에 의해 기판(101) 위에 산화 실리콘층이 형성된다. 더욱이 도 1은 기본 공정을 2회 반복했을 경우를 나타낸다. 이러한 기본 공정을 200회 반복함으로써 실리콘 기판 위에 두께 20nm정도의 산화 실리콘막이 형성된다. 상기 도 1에 예시된 플라즈마 원자층 성장 방법에 의하면 산화 공정을 매우 짧은 시간에 실시할 수 있으므로, 막 형성 속도의 향상을 꾀할 수 있다.

[0042] 다음으로는 상술한 플라즈마 원자층 성장 방법을 실시 가능하게 하는 플라즈마 원자층 성장 장치에 대해 설명한다. 도 2A 및 도 2B는 본 발명의 실시예와 관련된 플라즈마 원자층 성장 장치의 구성예를 나타내는 구성도이다. 상기 원자층 성장 장치는 도 2A에 나타낸 바와 같이, 밀폐 가능한 성막실(201)과 상기성막실 내부에 배치되어 가열 기구(가열 수단)(202a)를 내장한 기판대(202)와 기판대(202)를 성막실(201)의 내부에서 끌어 올리는 리프팅부(203)를 포함한다. 또한 성막실(201)에는 원료 가스 공급부(204)에 의해 아미노실란 등의 원료 가스가 공급될 수 있고, 산화 가스 공급부(반응 가스 공급 수단)(205)에 의해 산소 등의 산화 가스가 공급될 수 있다. 또한 성막실(201)에는 진공 펌프등의 배기부(207)가 연통되어 있어, 성막실(201) 내부를 배기할 수 있다.

[0043] 또한 산화 가스 공급부(205)에 의하여 공급된 산소 가스는 성막실(201)의 상부에 설치된 샤큐 헤드 노즐(206)을 배치하여 성막실(201)의 내부로 도입된다. 또한 본 발명의 플라즈마 원자층 성장 장치는 도 2A에 나타낸 바와 같이 샤큐 헤드 노즐(206)과 기판대(202) 사이의 공간에 예를 들면, 50mm의 간격으로 배열된 복수의 막대 모양의 모노폴 안테나(208)를 포함한다. 또한 본 발명의 플라즈마 원자층 성장 장치는 도 2B에 나타낸 바와 같이, 고주파 전력 공급부(221)에 의해 발생된 VHF대(예를 들면 80MHz)의 고주파가 분배기(222)(223)에 의해 분배되고, 정합기(matching units)(224)를 거쳐 각 모노폴 안테나(208)에 공급된다. 도 2B는 이러한 상태를 나타내는 평면도이다. 이러한 유닛들로 플라즈마 발생 수단이 구성된다.

[0044] 예를 들면 성막실(201)의 내부를 1 Pa정도까지 배기한 후, 산화 가스 공급부(205)에 의해 샤큐 헤드 노즐(206)을 거쳐 산소 가스(반응 가스)를 도입하여, 성막실(201) 내부의 압력이 20 Pa정도로 되도록 한다. 이러한 상태에서 고주파 전력 공급부(221)에 의해 1,500W의 고주파 전력을 공급하면, 모노폴 안테나(208) 주위에 산소의 플라즈마가 생성되어 원자상 산소(원자상 물질)가 생성된다. 도 1C 및 도 1G에서 설명한 산화 공정에 상술한 산소의 플라즈마가 이용된다. 이러한 모노폴 안테나를 이용한 플라즈마의 발생에서는 안테나 길이가 인가(印加)된 고주파 파장의 1/4, 3/4, 또는 5/4와 같아질 경우에 정재파(standing wave)가 발생되고 공진(resonate)하여 플라즈마가 생성된다. 이 때 생성되는 플라즈마는 모노폴 안테나(208)의 수직 방향으로 떨어지는 만큼 전자 온도가 감소한다. 예를 들면 기판이 모노폴 안테나(208)로부터 약 30mm정도 분리되면, 플라즈마에 의한 손상의 발생을 억제할 수 있게 된다.

[0045] 또한 상술한 산화 공정에서 산소 플라즈마를 이용하는 원자층 성장에 의해 형성된 산화 실리콘막은 높은 절연 파괴 내압을 갖는다. 예를 들면, 산화 가스로서  $H_2O$ 를 이용한 원자층 성장에 의해 형성된 산화 실리콘막의 절연 파괴 전계(dielectric breakdown field)는 6 MV/cm, 산화 가스로서  $O_3$ 을 이용한 원자층 성장에 의해 형성된 산화 실리콘막의 절연 파괴 전계는 5 MV/cm이다. 이와 비교하여 산소 플라즈마를 이용한 원자층 성장에 의해 형성된 산화 실리콘막의 절연 파괴 전계는 8 MV/cm로 매우 높아진다.

[0046] 원료 가스를 공급하여 흡착층을 형성하는 과정에서는, 공급하는 원료 가스를 효율적으로 흡착시키기 위해서 원료 가스가 도입되는 성막실(201) 내부를 보다 좁게 하는 것이 좋다. 한편, 산소 가스를 도입하여 플라즈마를 생성함으로써 흡착층을 산화하는 과정에서는 모노폴 안테나(208)로부터 기판(101)이 어느 정도 떨어져 있는 것

이 좋다. 따라서 흡착층 형성 과정에서는 도 2A에 나타낸 바와 같이, 리프팅부(203)에 의해 기판대(202)가 샤워 헤드 노즐(206)이 설치되어 있는 상부 쪽으로 상승되어 원료 가스가 도입되는 영역을 좁게 한다. 예를 들어, 모노폴 안테나(208)와 기판(101) 사이의 거리가 5mm정도로 되게 한다.

[0047] 그 다음으로 흡착층을 산화하는 과정에서는, 도 3에 나타낸 바와 같이 리프팅부(203)에 의해 기판대(202)를 하강시켜서, 기판대(202) 위에 배치되는 기판(101)과 모노폴 안테나(208) 사이를 보다 멀게 한다. 예를 들면, 모노폴 안테나(208)와 기판(101) 사이의 거리가 50mm정도로 되게 한다. 이와 같이 하여, 플라즈마에 의한 손상이 보다 억제된다.

[0048] 상기에서는 산화막을 형성하는 경우에 대해 설명하였으나 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 질화막을 형성하는 경우에도 상술한 내용을 적용할 수 있다. 예를 들면, 도 1C 및 도 1G에서 설명한 공정에서는 산소 가스가 아닌 질소 가스를 도입하고, 모노폴 안테나에 고주파 전력을 공급하여 도입한 질소 가스의 플라즈마를 생성하면, 흡착층을 질화 하는 것이 가능하다. 이 경우에도 도 2A, 도 2B 및, 도 3에 나타낸 플라즈마 원자총 성장 장치를 이용해 산화 가스 공급부 대신에 질화 가스 공급부를 마련하여 질소등의 질화 가스(반응 가스)를 공급하면 좋다.

[0049] 또한 상기에서는 원료(유기 화합물)로서 아미노실란을 이용한 산화 실리콘막의 형성에 대해 설명하였지만, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들면, 유기 화합물로서 알킬실란(alkylsilane), 알콕시실란(alkoxysilane) 등의 원료를 이용한 산화 실리콘막이나 질화 실리콘막의 경우에도 그 적용이 가능하다. 또한 게르마늄 등의 반도체나 금속등의 유기 화합물을 원료로서 이용한 산화막 및 질화막의 형성에도 적용할 수 있다. 예를 들면, Al, Zr, Hf, 및, In 등의 유기 금속 화합물을 이용하여 금속 산화막 및 금속 질화막을 형성할 수 있다.

[0050] 다음으로는 모노폴 안테나를 이용한 플라즈마 장치의 특징에 대하여 설명한다. 먼저, 비교를 위해서 평행 평판형의 플라즈마 장치에 대해 설명한다. 또한 평행 평판형이란 평행하게 대향하는 2개의 전극을 이용한 용량 결합(CCP: Capacitively Coupled Plasma)형의 플라즈마 생성 방식을 의미한다. 평행 평판형 플라즈마 장치에서는 도 4A에 나타낸 바와 같이, 성막실(400) 안에 대향하는 2개의 전극(401)(402) 사이에 처리 대상이 되는 기판(403)이 배치된다. 여기에서, 기판(403) 위에 증착되는 박막(404)에는 2개의 전극(401)(402) 사이에서 생성되고 있는 플라즈마(405)에서 발생하는 이온이 충돌한다.

[0051] 평행 평판형 플라즈마 장치의 경우 생성되고 있는 플라즈마(405)의 플라즈마 전위가 2 내지 5 eV로 높으므로, 플라스마(405)에서 발생되는 이온이 가지는 에너지가 크다. 따라서 에너지가 높은 이온이 박막(404)에 충돌하여 박막(404)에 손상을 주므로 박막(404)과 기판 사이의 계면에 결함을 만들어 박막의 질을 저하시킨다. 또한 도 4B에 나타낸 바와 같이, 박막(404) 내부는 박막(404)을 구성하는 물질(441)이외에 원료 가스에 포함되어 있는 수소 및 성막실을 구성하고 있는 금속 원자등의 불순물(442)이 많이 혼입한 상태가 된다.

[0052] 한편 모노폴 안테나를 이용한 플라즈마 장치에서도, 도 5A에 나타낸 바와 같이, 성막실(500)안에 배치되는 기판(503) 위에 증착된 박막(504)에 모노폴 안테나(501)에 의해 생성되고 있는 플라즈마(505)에서 발생하는 이온이 충돌한다. 그러나 모노폴 안테나를 이용하는 경우, 생성되고 있는 플라즈마(505)의 플라즈마 전위가 1.5 내지 2 eV로 비교적 낮으므로 플라즈마(505)에서 발생되는 이온이 갖는 에너지가 작다. 그 결과 박막(504)에는 저에너지로 갖는 이온이 도달하게 되므로 박막(504) 손상의 발생이 적고, 박막(504) 결함의 발생이 억제된다. 또한 도 5B에 나타낸 바와 같이, 박막(504)을 구성하는 물질(541) 이외의 불순물(542)이 감소된다.

[0053] 다음으로는 플라즈마를 생성하는 모노폴 안테나로부터의 거리와 플라즈마의 전자 온도와의 관계에 대해 설명한다. 도 6에 나타낸 바와 같이, 모노폴 안테나를 이용한 플라즈마 생성의 경우, 안테나로부터의 거리가 멀어지는 만큼 전자 온도는 저하된다. 반면에 평행 평판형 플라즈마 장치의 경우에는 전극으로부터의 거리가 멀어져도 전자 온도는 저하되지 않았다. 또한 도 6에서 윗부분이 볼록한 흑삼각형은 모노폴 안테나를 이용하여 출력 30W로 플라즈마를 생성하였을 경우를 나타내며, 아랫부분이 볼록한 흑역삼각형은 모노폴 안테나를 이용하여 출력 15W로 플라즈마를 생성하였을 경우를 나타내며, 흑원은 평행 평판형 플라즈마 장치를 이용하여 출력 30W로 플라즈마를 생성하였을 경우를 나타낸다. 또한 플라즈마 생성의 조건으로 모노폴 안테나에는 주파수 130 MHz의 고주파를 공급하고, 플라즈마 가스로서 아르곤을 이용하며 가스의 압력은 27 Pa로 한다.

[0054] 다음으로는 플라즈마를 생성하고 있는 모노폴 안테나로부터의 거리와 플라즈마의 전자 밀도와의 관계에 대해 설명한다. 도 7에 나타낸 바와 같이, 대부분의 경우에는 모노폴 안테나로부터의 거리가 멀어지는 만큼 전자 밀도가 저하하는 것을 알 수 있다. 또한 공급하고 있는 플라즈마 가스의 가스압이 높을수록 전자 밀도가 저하하

는 것을 알 수 있다. 또한 도 7에서는 플라즈마 생성의 조건으로서 모노폴 안테나에는 주파수 80 MHz의 고주파를 공급하고, 플라즈마 가스로서 아르곤을 이용하였으며, 가스 공급 유량은 250 sccm로 하였다. 이러한 조건 하에서, 배기 조건을 가스압 13Pa(백원, 白圓), 가스압 20Pa(흑원, 黑圓), 가스압 50Pa(흑삼각형), 가스압 100Pa(흑역삼각형)로 변경하였다.

[0055] 다음으로는 모노폴 안테나를 이용하여 전술한 본 발명의 실시 형태에 따른 제조 방법에 의해 형성된 산화 실리콘막의 특성에 대해 설명한다. 이러한 특성에 대한 조사에서는 우선, 도 8의 단면도에 나타낸 바와 같이, p형의 단결정 실리콘으로 만들어지는 실리콘 기판(801)위에 산화 실리콘층(802)을 형성하고, 그 위에 알루미늄 전극층(803)을 형성함으로써 MOS 캐패시터를 구성하였으며, 이러한 MOS 캐패시터의 계면준위 밀도와 플랫 밴드 쉬프트를 측정했다. 산화 실리콘층(802)의 형성에서는 원료 가스로서 아미노실란을 이용하였고, 산화 가스로서 산소 가스를 이용하였다. 또한 박막 형성시의 성막실 내부의 압력은 100 Pa로 하였고, 박막 형성시의 기판 온도는 400°C로 하였다. 또한 산화 과정에 있어서의 플라즈마 생성에서는 모노폴 안테나에 공급하는 RF파워를 1500 W로 하였다. 또한 전술한 흡착→퍼지→모노폴 안테나 플라즈마 산화→퍼지의 일련의 기본 공정을 200회 반복하여 박막 두께 24 nm의 산화 실리콘층(802)을 형성하였다. 형성된 산화 실리콘층(802)에는 증착한 후에 400°C에서 풀팅 처리(annealing)를 하였다.

[0056] 상술한 구성을 갖는 MOS 캐패시터의 계면준위 밀도를 측정하면, 도 9에 나타낸 바와 같이 안테나로부터의 거리를 증가시켜서 제작한 시료(MOS 캐패시터)만큼 계면준위 밀도( $Dit/cm^2 ev^{-1}$ )가 낮다. 또한 상술한 구성을 갖는 MOS 캐패시터의 플랫 밴드 쉬프트를 측정하면, 도 10에 나타낸 바와 같이, 안테나로부터의 거리를 증가시켜서 제작한 시료 만큼 플랫 밴드 쉬프트( $V_{fb}/V$ )가 0에 가깝다. 이러한 사실로부터 알 수 있듯이, 산화 과정에서 처리 대상의 기판(형성되어 있는 박막)을 모노폴 안테나로부터 멀리 떼어놓는 만큼 형성되는 박막의 막질은 향상된다.

## 산업상 이용 가능성

[0057] 본 발명은 트랜지스터의 게이트 절연층 형성에 매우 적합하게 이용된다.

## 도면의 간단한 설명

[0019] 1. 도 1A 내지 1G는 본 발명의 실시예에 따른 플라즈마 원자층 성장 방법을 설명하기 위한 공정도이다.

[0020] 2. 도 2A는 본 발명의 실시 형태에 따른 플라즈마 원자층 성장 장치의 구성예를 나타내는 구성도이다.

[0021] 3. 도 2B는 본 발명의 실시 형태에 따른 플라즈마 원자층 성장 장치의 구성예를 나타내는 구성도이다.

[0022] 4. 도 3은 도 2에 나타낸 플라즈마 원자층 성장 장치의 다른 상태를 나타내는 구성도이다.

[0023] 5. 도 4A는 평행 평판형 플라즈마 장치의 특징에 대해 설명하는 설명도이다.

[0024] 6. 도 4B는 평행 평판형 플라즈마 장치를 이용하여 형성되는 박막의 특징에 대해 설명하는 설명도이다.

[0025] 7. 도 5A는 모노폴 안테나를 이용한 플라즈마 장치의 특징에 대해 설명하는 설명도이다.

[0026] 8. 도 5B는 모노폴 안테나를 이용한 플라즈마 장치에 의해 형성되는 박막의 특징에 대해 설명하는 설명도이다.

[0027] 9. 도 6은 플라즈마를 생성하고 있는 모노폴 안테나로부터의 거리와 플라즈마의 전자 온도와의 관계에 대해 설명하는 그래프이다.

[0028] 10. 도 7은 플라즈마를 생성하고 있는 모노폴 안테나로부터의 거리와 후플라즈마의 전자 밀도와의 관계에 대해 설명하는 그래프이다.

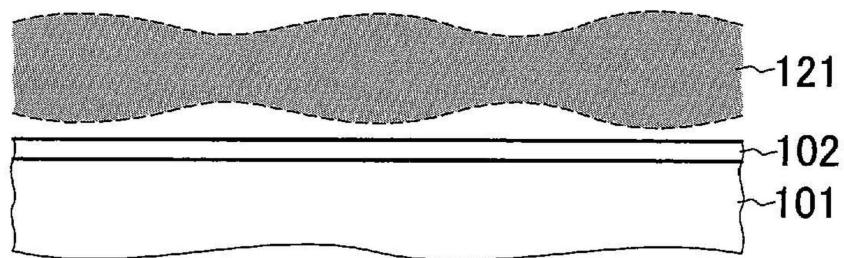
[0029] 11. 도 8은 시료로서 제작한 MOS 캐패시터의 일부 구성을 나타내는 단면도이다.

[0030] 12. 도 9는 제작한 시료의 계면준위 밀도를 측정한 결과를 나타내는 그래프이다.

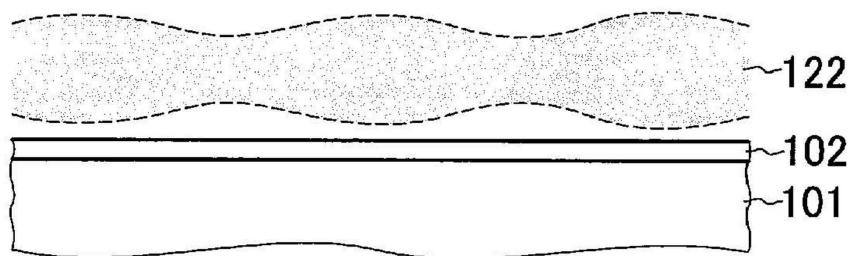
[0031] 13. 도 10은 제작한 시료의 플랫 밴드 쉬프트(flat band shift)를 측정한 결과를 나타내는 그래프이다.

도면

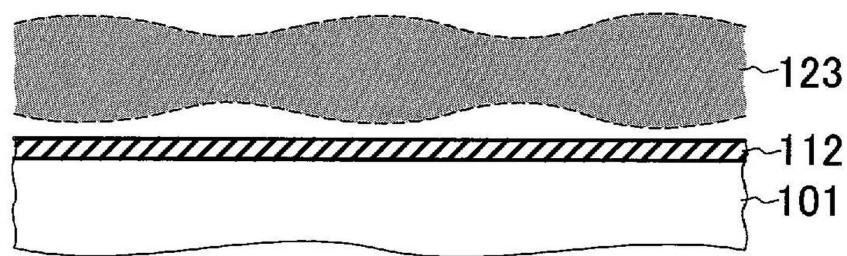
도면 1A



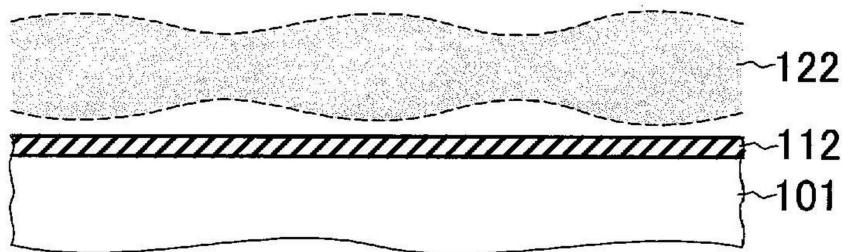
도면 1B



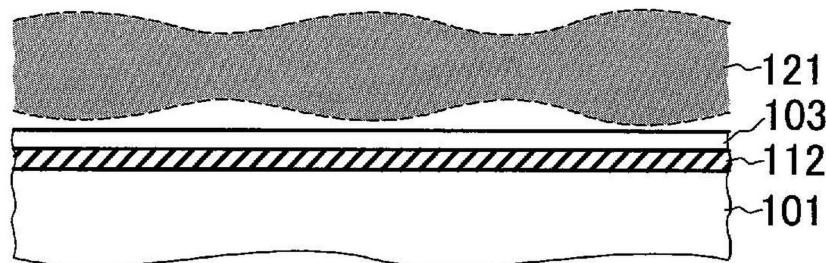
도면 1C



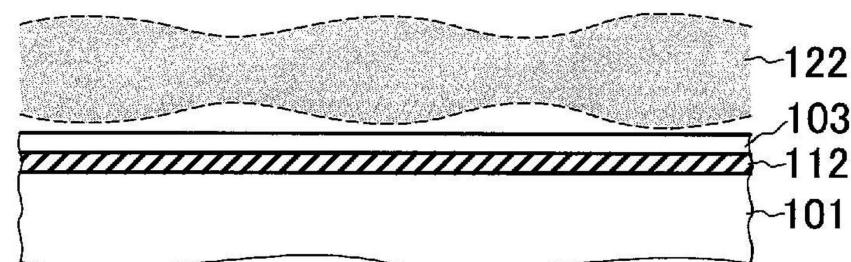
도면1D



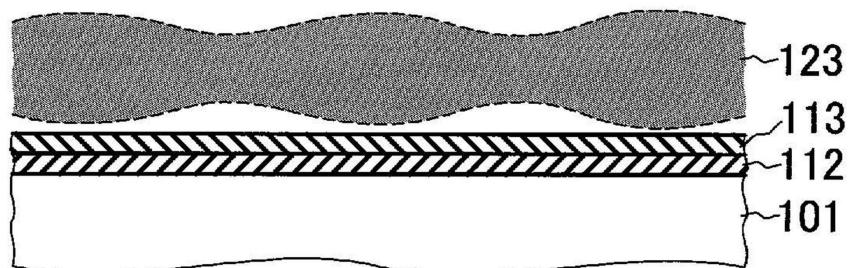
도면1E



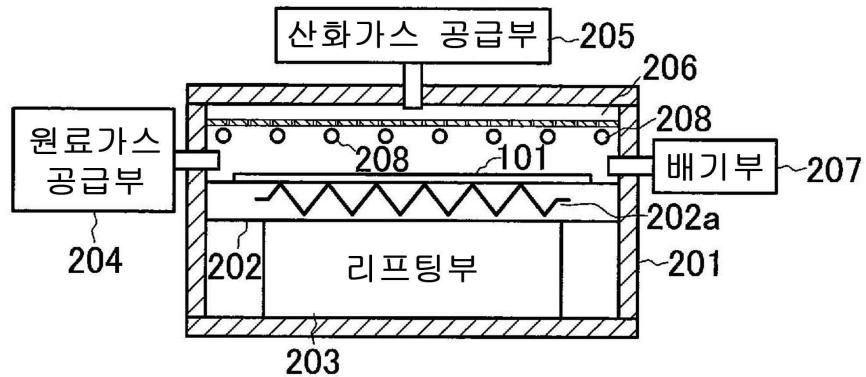
도면1F



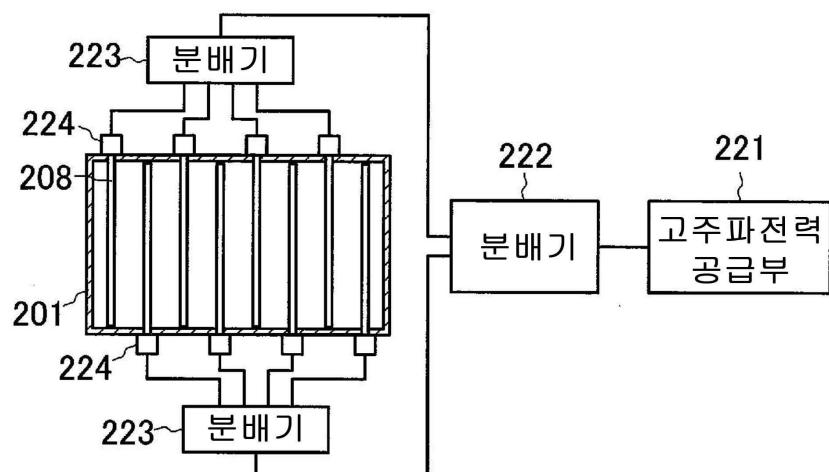
도면1G



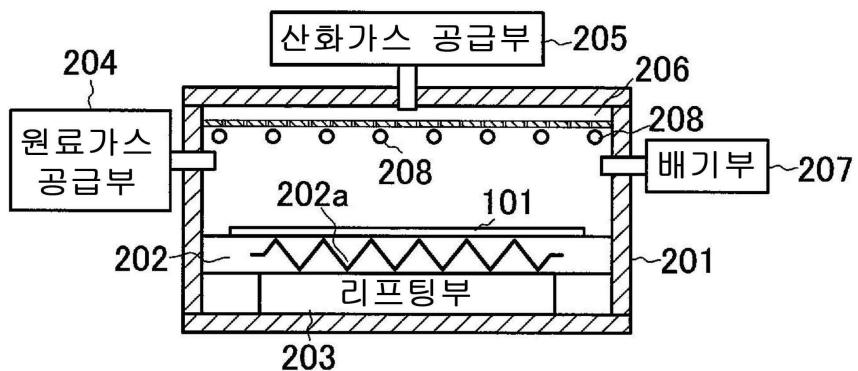
도면2A



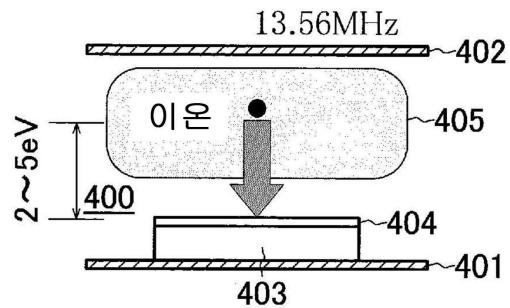
도면2B



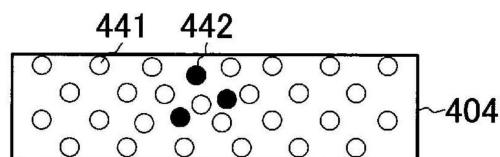
도면3



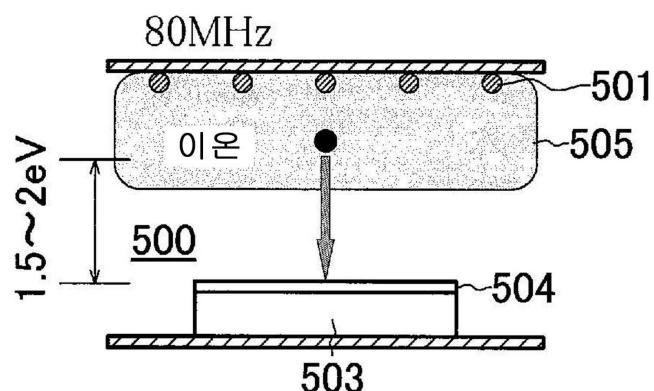
도면4A



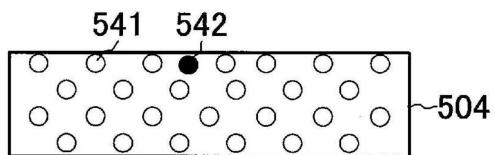
도면4B



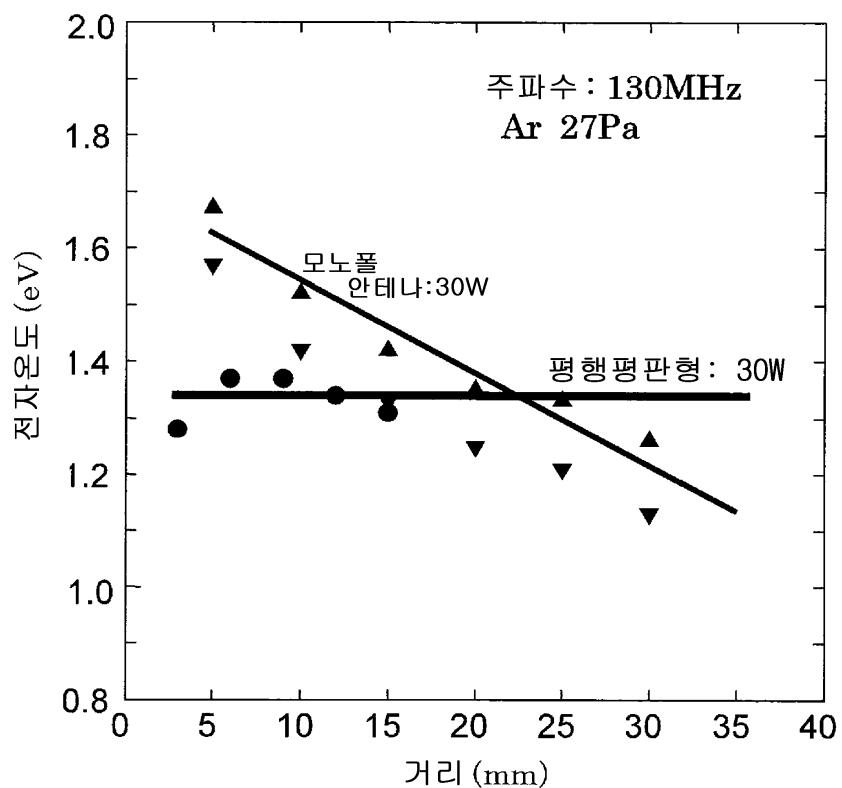
도면5A



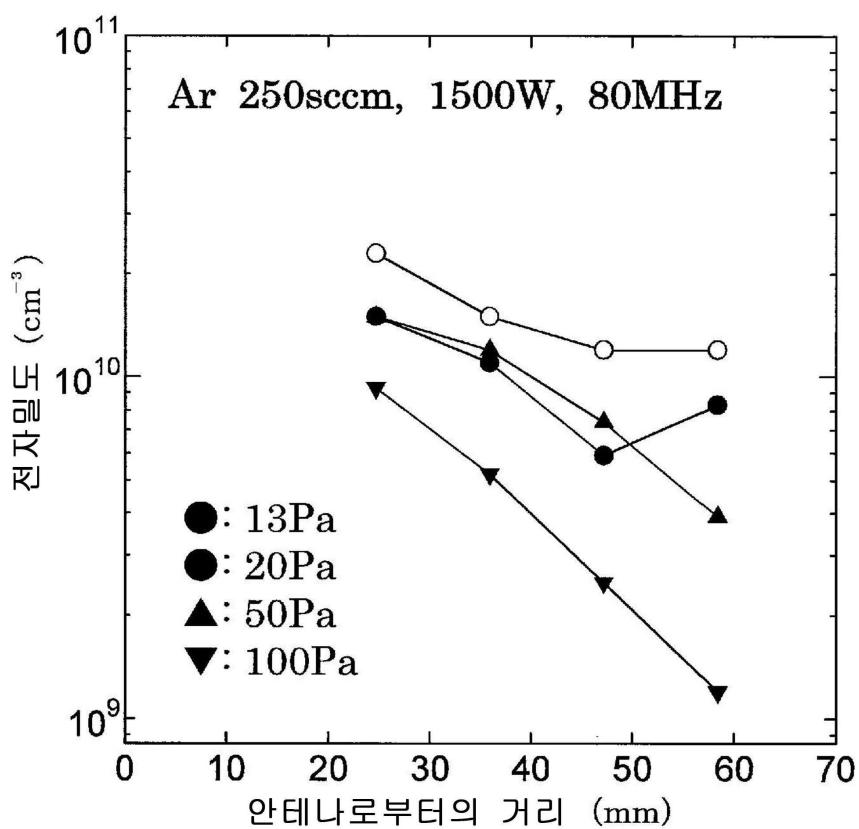
도면5B



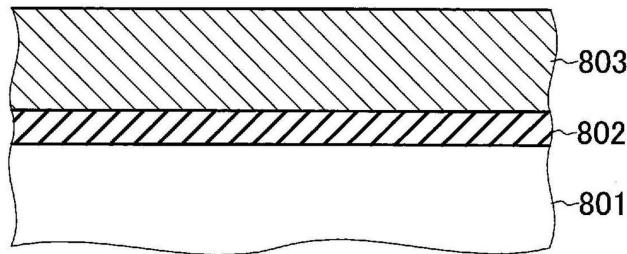
도면6



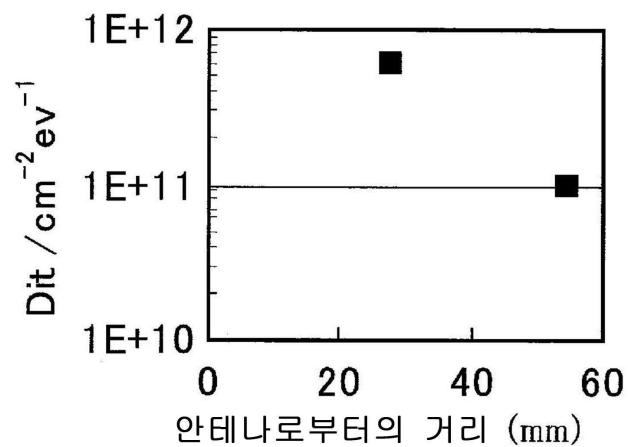
도면7



도면8



도면9



도면10

