



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.

H01L 21/205 (2006.01)

H01L 21/31 (2006.01)

H01L 21/203 (2006.01)

(45) 공고일자 2007년06월27일

(11) 등록번호 10-0731394

(24) 등록일자 2007년06월15일

(21) 출원번호 10-2007-7000137(분할)

(65) 공개번호 10-2007-0009747

(22) 출원일자 2007년01월03일

(43) 공개일자 2007년01월18일

심사청구일자 2007년01월09일

번역문 제출일자 2007년01월03일

(62) 원출원 특허10-2002-7006929

원출원일자 : 2002년05월30일

심사청구일자 2005년08월31일

(86) 국제출원번호 PCT/FI2000/001072

(87) 국제공개번호 WO 2001/40541

국제출원일자 2000년12월04일

국제공개일자 2001년06월07일

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기스스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 안티구와바부다, 코스타리카, 도미니카, 알제리, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 벨리제, 모잠비크, 그라나다, 가나, 감비아, 크로아티아, 시에라리온, 인도네시아, 인도, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 모잠비크, 탄자니아,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기스스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스, 터키,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우,

(30) 우선권주장

19992616

1999년12월03일

핀란드(FI)

(73) 특허권자

에이에스엠 인터내셔널 엔.베.

네덜란드왕국 빌트호벤 3723 BC 양 반 아이크라아안 10

(72) 발명자

아로, 에바

핀란드 에프아이엔-02200 에스푸 메트세톤툰쿠자 4 제이 49

헝카, 수비
핀란드 에프아이엔-00560 헬싱키 키민티에 42 에이

투오미넨, 마르코
핀란드 에프아이엔-02600 에스푸 알버가네스플라나디 4 에이 2

(74) 대리인 남상선

(56) 선행기술조사문헌
surface review and letters vol6, no3&4, 1999, page 435-437

심사관 : 오창석

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 산화물 막의 성장 방법

(57) 요약

본 발명은 ALCVD 방법에 의해 성장 기관 상에 실리콘 산화물을 함유하는 박막을 형성하는 방법을 제공한다. 상기 방법에서, 증발 가능한 실리콘 화합물은 상기 성장 기관에 결합되고, 상기 결합된 실리콘 화합물은 이산화실리콘으로 전환된다. 본 발명은 적어도 하나의 유기 리간드를 함유하는 실리콘 화합물을 사용하고 상기 결합된 실리콘 화합물은 증발된 반응성 산소 소오스, 특히 오존과 접촉시킴으로써 이산화실리콘으로 전환된다. 본 발명은 충분히 짧은 반응 시간으로 SiO₂를 함유하는 박막을 제어하여 성장시키는 제어된 프로세스를 제공한다.

특허청구의 범위

청구항 1.

성장 기관 상에 이산화실리콘을 함유하는 혼합된 산화물 박막을 형성하는 방법에 있어서,

상기 혼합된 산화물 박막이, ALD법을 이용하여

증발된 실리콘 화합물을 가스상으로부터 상기 성장 기관 상에 결합시키는 단계,

상기 결합된 실리콘 화합물을 이산화실리콘으로 전환시키는 단계,

증발된 금속 화합물 또는 또다른 반금속(semimetal) 화합물을 가스상으로부터 상기 성장 기관 상에 결합시키는 단계, 및

상기 결합된 금속 화합물 또는 반금속 화합물을 상기 대응하는 산화물로 전환시키는 단계에 의해 성장되며,

상기 실리콘 화합물과, 상기 다른 반금속 및 금속 중 어느 하나 이상의 화합물이 소정의 순서로 상기 성장 매체에 결합되는 것을 특징으로 하는,

이산화실리콘을 함유하는 혼합된 산화물 박막 형성 방법.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

상기 실리콘 화합물과, 상기 다른 반금속 및 금속 중 하나 이상의 화합물이 상기 성장 기판 상에 교번적으로 결합되는 것을 특징으로 하는,

이산화실리콘을 함유하는 혼합된 산화물 박막 형성 방법.

청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

실리콘 화합물로서 실리콘의 아미노 화합물 또는 할로젠 화합물을 사용하는 것을 특징으로 하는,

이산화실리콘을 함유하는 혼합된 산화물 박막 형성 방법.

청구항 4.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

실리콘 화합물로서 하나 이상의 유기 리간드를 함유하는 화합물을 사용하는 것을 특징으로 하는,

이산화실리콘을 함유하는 혼합된 산화물 박막 형성 방법.

청구항 5.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 결합된 실리콘 화합물을 반응성 산소 소오스와 접촉시킴으로써 상기 실리콘 화합물을 이산화실리콘으로 전환시키는 것을 특징으로 하는,

이산화실리콘을 함유하는 혼합된 산화물 박막 형성 방법.

청구항 6.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

증발 가능한 실리콘 화합물로서 실란, 실록산 또는 실라제인을 사용하는 것을 특징으로 하는,

이산화실리콘을 함유하는 혼합된 산화물 박막 형성 방법.

청구항 7.

제 6 항에 있어서,

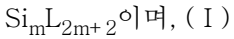
상기 증발 가능한 실리콘 화합물의 비등점이 10mbar의 압력에서 400℃ 이하인 것을 특징으로 하는,

이산화실리콘을 함유하는 혼합된 산화물 박막 형성 방법.

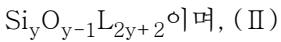
청구항 8.

제 6 항에 있어서,

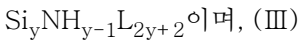
상기 실리콘 반응물의 화학식이,



여기서 m은 1 내지 3의 정수이며, 또는



여기서 y는 2 내지 4의 정수이며, 또는



여기서 y는 2 내지 4의 정수이며,

화학식 (I) 내지 (III)에서 각각의 L은 독립적으로 F, Cl, Br, I, 알킬, 아릴, 알콕시, 비닐($-\text{CH}=\text{CH}_2$), 시아노($-\text{CN}$), 아미노, 시릴($\text{H}_3\text{Si}-$), 알킬시릴, 알콕시시릴, 시릴렌 또는 알킬실록산일 수 있으며, 여기서 상기 알킬 및 알콕시기는 선형 또는 가지형일 수 있으며 하나 이상의 치환기를 포함하는 것을 특징으로 하는,

이산화실리콘을 함유하는 혼합된 산화물 박막 형성 방법.

청구항 9.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

실리콘 산화물에 부가하여 지르코늄, 티탄, 하프늄, 탄탈, 알루미늄, 이트륨 및 란탄 산화물 중 하나 이상을 함유하는 혼합된 산화물 막을 형성하는 것을 특징으로 하는,

이산화실리콘을 함유하는 혼합된 산화물 박막 형성 방법.

청구항 10.

제 9 항에 있어서,

상기 알루미늄, 지르코늄, 티탄, 하프늄 및 탄탈 산화물을 형성시키는 초기 반응물로서 상기 원소의 증발 가능한 할로젠 화합물을 사용하고 반응성 산소 소오스로서 물을 사용하는 것을 특징으로 하는,

이산화실리콘을 함유하는 혼합된 산화물 박막 형성 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 산화물 막을 생성하는 청구항 1의 전제부에 따른 방법에 관한 것이다.

이러한 방법에 따라 이산화실리콘을 함유하는 박막은 ALD(Atomic layer deposition) 방법에 의해 성장 기판 상에 증발 가능한 실리콘 화합물을 결합시키고 상기 결합된 규소 화합물을 이산화실리콘으로 전환시킴으로써 성장 기판 상에 생성된다.

또한 본 발명은 다중성분 산화물(즉, 혼합된 산화물 또는 3차 산화물)을 생성하는 청구항 20의 전제부에 따른 방법에 관한 것이다.

마이크로 전자 소자의 치수의 지속적인 감소로 인해 SiO_2 가 MOSFET(금속 산화물 반도체 전계 효과 트랜지스터)의 게이트 유전체(게이트 산화물)로서 더 이상 사용될 수 없는 상황을 야기하였는데, 이는 SiO_2 층이 요구된 캐패시턴스를 달성하기 위해 매우 박층으로 형성되어 투과 전류(tunneling current)가 소자의 작용 관점에서 불리하게 높게 증가하기 때문이다. 상기 문제점을 피하기 위해 SiO_2 는 보다 높은 유전 상수를 갖는 유전체 재료로 대체되어야 한다. 이러한 경우에 SiO_2 보다 두꺼운 유전체 재료층이 존재할 수 있다. 유사하게 DRAM 캐패시터의 캐패시턴스는 치수가 신속히 감소하여도 거의 일정하게 유지되어야 하고, 그러므로 이전에 이용되었던 SiO_2 및 Si_3N_4 는 이들보다 높은 유전 상수를 갖는 재료로 대체되어야 한다.

충분히 높은 유전 상수를 갖는 재료는 충분하지만, 문제는 고려된 유전체가 실리콘 표면 상에서 안정해야 하며, 가장 바람직하게 비정질이어야 하고 높은 후처리 온도 하에서 거의 변하지 않는 내구성이 있어야 한다. 특히 게이트 유전체 응용에서 전기적으로 활성인 결합이 거의 없는 상태가 실리콘의 경계 및 고유전율의 금속 산화물에 제공되어야 한다. 메모리 응용에서 캐패시터 유전체의 구조는 가해진 높은 활성화 온도로 인해 매우 안정해야 한다. 전술한 사실로 인해 SiO_2 를 보다 높은 유전 상수를 갖는 금속 산화물로 혼합하는 것이 바람직하다.

다양한 형태의 증착 중 화학 기상 증착(CVD)이 이산화실리콘을 형성하는데 사용되는 가장 빈번한 방법이다(특히 공보 JP9306906, US4845054, US4981724, US5462899, JP20868486, JP6158329, JP80061810, US4872947, JP7026383, US5855957 및 US5849644 참조). 상기 특허 공보에서 주로 TEOS(tetraethoxy silane)가 실리콘 소오스 재료로 사용되었고, 산소, 물, 과산화수소 또는 오존이 산소 소오스 재료로 사용되었다. 종래의 CVD에서 산소 소오스 재료는 항상 성장 기판에 실리콘 소오스 재료와 동시에 제공되었다.

종래의 CVD법은 프로세스를 제어하는데 난점이 있어서, 박층으로 충분히 양호한 커버리지와 양호한 등각성(conformality)이 CVD에 의해 항상 달성되지는 않는다.

본 발명은 이산화실리콘을 함유하고 있는 박막이 일반적으로 원자층 에피택시(ALE) 또는 원자층 증착(ALD)으로 공지된 원자층 화학 기상 증착(ALCVD)에 의해 형성된다는 점에 기초한다.

ALD는 박막을 형성하는 현재의 방법이다(미국 특허 공보 4085430). 상기 방법에 따라 박막은 서로 잘 분리된 포화 가능 표면 반응에 의해 성장된다. 포화는 화학흡착에 의해 제공된다. 즉, 반응 온도는 가스 소오스 재료가 성장 온도에서 안정하고, 표면 상에서 응축 또는 분해되지 않지만 표면의 반응 사이트, 예를 들어 산화물 표면 상에 존재하는 OH기 또는 산소 브리지(M-O-M)와 선택적으로 반응할 수 있는 온도로 선택된다. 반응성 사이트로 작용하는 OH기, 소위 리간드 교환 반응이 발생하며 여기서 공유 결합이 표면과 소오스 재료 사이에 형성된다.(화학 흡착) 산소 브리지가 관련될 때 분해 반응이 발생하며, 여기서 공유 결합이 형성된다(화학 흡착). 화학 흡착에 의해 형성된 결합은 매우 강하고 표면 상에 형성된 표면 구조물은 안정하여 일 분자층에 의해 표면의 포화를 가능케 한다. 리간드 교환 반응은 가스 또는 증발된 소오스 재료를 교번적으로 반응로 내에 유입시키고 소오스 재료의 펄스 사이에서 반응로를 불활성 가스로 퍼지함으로써 수행된다(티. 순토라의 고체 박막 215(1992)84; 니이니스퇴 등의 재료 공학 B41(1996)23). 또한 평평하고 균일한(even and uniform) 막이 ALCVD에 의해 큰 표면적 상에 형성될 수 있다. 따라서 막은 그루브 표면 뿐만 아니라 균일 및 불균일 표면 상에 형성될 수 있다. 반응 사이클의 회수에 의한 막의 두께 및 조성의 제어는 정확하고 단순하다.

이산화실리콘은 또한 ALD 방법에 의해 성장되어 왔다. 화합물 $\text{Si}(\text{NCO})_4$ 및 $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (케이. 야마구치 등의 표면 공학 응용 (1998)130-132)가 소오스 재료로 사용되어 왔다. 소오스 재료로서 SiCl_4 및 H_2O 를 사용하는 분자층 ALE 및 UHV-ALE 프로세스에 의한 이산화실리콘의 형성은 문헌 "표면 조사 및 논문, 6편, 제 3 및 4(1999)435-448"에 공지되어 있다.

이러한 공지된 해결책의 단점은 오랜 반응 시간이며, 이러한 이유로 인해 제안된 프로세스는 실제 생산 라인에 적용될 수 없다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 선행 기술과 관련된 단점을 제거하고 충분히 짧은 반응 시간으로 SiO_2 를 함유하는 박막의 제어된 성장을 가능케 하는 신규의 방법을 제공하고자 하는 것이다.

발명의 구성

본 발명은 전술한 목적이 실리콘 소오스로서 유기 리간드를 함유하는 실리콘 화합물과 산소 소오스 재료로서 오존과 같은 반응성 산소 소오스를 이용함으로써 달성될 수 있음을 기초로 한다. 이산화실리콘의 양이 제어된 방식으로 변화될 수 있는 다중성분 산화물은 제안된 해결책에 의해 용이하게 제조될 수 있다.

더욱이, 본 발명과 관련하여 실리콘의 대응 소오스 재료 및 소정의 다른 반금속(semimetal) 또는 금속으로부터 ALD 방법에 의해 그리고 적절한 산소 소오스를 이용함으로써 다중성분 산화물, 즉 "3차 산화물"을 성장시키면 다중성분 산화물의 성장속도가 개개 산화물의 성장속도보다 더 크다는 사실이 예상외로 발견되었다. 그러므로 본 발명에 따라 다중성분 산화물은 적절한 증기 실리콘 화합물을 가스상으로부터 성장 기관 상에 결합시키는 단계, 상기 결합된 실리콘 화합물을 이산화실리콘으로 전환시키는 단계, 증기 금속 화합물 또는 또다른 반금속 증기 화합물을 가스상으로부터 성장 기관 상에 결합시키는 단계 및 상기 결합된 금속 화합물 또는 또다른 반금속 화합물을 대응하는 산화물로 전환시키는 단계에 의해 제조되고, 이에 의해 실리콘 화합물 및 또다른 반금속 및 금속 중 어느 하나 이상의 화합물이 소정의 순서로 성장 기관 상에 결합된다.

보다 구체적으로, 본 발명의 제 1 실시예에 따른 산화물 막을 형성하는 방법은 청구항 1의 특징부에 기술된다.

본 발명에 따른 다중성분 산화물 막을 형성하는 방법은 청구항 20의 특징부에 기술된다.

본 발명에 의해 현저한 장점이 달성된다. 그러므로, ALD 프로세스는 높은 유전성을 갖는 실제적인 금속 산화물을 형성하기 전에 이산화실리콘 및 금속 산화물을 함유하는 다단 층간(interlayer)의 형성 가능성을 제공한다. 캐패시터 유전체의 안정성은 비정질 이산화실리콘을 유전체 내에 혼합시킴으로써 증가될 수 있다. 다중성분 산화물의 제조와 이에 의해 달성된 장점이 후술된다.

본 발명에 의해 순수 이산화실리콘 막이 제조될 수 있음을 주목해야 한다. 이러한 이산화실리콘 재료는 또한 소위 웰로우 트렌치 격리(STI, shallow trench isolation) 구조물에 사용될 수 있다. STI의 기능은 회로 및 메모리 구조물 내에서 트랜지스터를 서로 격리시키는 것이다. 현재 측 방향으로의 광폭의 소위 LOCOS 격리가 사용되고 있지만, 이는 그 크기로 인해 미래의 회로에 사용되기에는 부적절하다. STI 기술에서 유전체, 즉 이산화실리콘으로 충전된 수평의 좁고 깊은 트렌치는 회로 사이에서 에칭된다. 트렌치의 깊이는 폭보다 크기 때문에 STI는 에칭된 격리 트렌치를 등각으로 충전할 수 있는 방법을 요구한다. 종래의 CVD 방법에 의해 STI 트렌치는 충전될 수 있지만 종종 트렌치는 STI 격리의 중앙에서 공극의 형성을 피하기 위해 상부에서 넓혀져야 한다. 트렌치의 확대는 STI 영역의 증가, 즉 격리 영역의 크기를 증가시킨다. ALD는 불균일한 성장 기관, 특히 좁은 트렌치 상에 공극을 형성함이 없이 균일한 품질의 이산화실리콘을 형성할 수 있음을 특징으로 하기 때문에 STI를 형성하는데 특히 적합한 프로세스이다. ALD를 이용함으로써 회로 사이에 보다 좁은 격리를 가능케 하고 이에 의해 회로의 패키징 밀도가 증가될 수 있다.

자기 기록에 필요한 소자에서 이산화실리콘은 기록/판독 헤드 및 기록/판독 헤드의 캡슐화에서 격리층으로 사용될 수 있다. 이미 형성된 층의 자기 특성의 파괴를 피하기 위해, 프로세싱 온도는 모든 단계에서 낮게 유지되어야 한다. 일반적으로, 물리적(스퍼터링) 방법이 상기 분야에서 사용되는데, 상기 방법의 문제점은 생성된 막의 불균일성이다. ALD는 물리적

및 전기적으로 균질한 박막을 형성할 수 있다. 균일한 커버리지와 전기적으로 균질한 SiO_2 박막을 제공하는 저온 ALD 이산화실리콘 프로세스를 이용하는 것이 특히 바람직하다. 이러한 방식으로 상기 프로세스 단계의 재현가능성 및 신뢰성이 증가될 수 있다.

전계 방출 표시소자(FED)에서 큰 표면 상에 균일한 박막을 형성하는 막 증착 방법이 요구된다. 낮은 성장 온도와 제조된 이산화실리콘 막의 균일성으로 인해 ALD 이산화실리콘 프로세스는 전계 방출 표시소자용 유전체 층을 제조하는데 매우 적절하다.

결합된 실리콘 화합물을 전환시키기 위해 특히 오존, 과산화수소 및 산소 라디칼과 같은 반응성 산소 소오스를 이용함으로써 이산화실리콘의 형성 온도는 상당히 감소될 수 있다. 본 발명에 따라 이는 특히 450°C 이하, 가장 바람직하게 400°C 이하의 온도에서 작동될 수 있다. 이러한 경우에 전체 성장 사이클은 동일한 온도에서 수행될 수 있으며, 이는 산업적 프로세스에서 상당히 중요하다. 부가적으로, 이러한 반응성 산소 소오스를 사용함으로써 예를 들어 물에 의해 전환시킬 수 없는 광범위한 그룹의 유기 실리콘 화합물이 이용될 수 있다.

이후 본 발명은 상세한 설명을 참조하여 보다 자세히 설명된다.

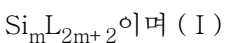
본 발명에 따른 해결책에서, 이산화실리콘 박막과 이산화실리콘과 혼합된 막은 바람직하게 150°C 내지 450°C 범위의 온도에서 ALD 반응으로 내에서 성장된다. 심지어 평탄한(예를 들어, 유리 또는 웨이퍼) 또는 그루브진 평탄한 재료가 기판으로 사용될 수 있다. 기판의 표면 상에 소위 막이 성장되는 반구 결정(HSG, hemispherical grain) 구조물이 존재할 수 있다. 부가적으로, 큰 표면적을 갖는 분말 재료가 기판으로 사용될 수 있다. "성장 기판"이란 용어는 본 발명에서 박막이 성장하는 표면을 나타낸다. 표면은 전술한 기판 또는 기판 또는 다른 구조물 상에 성장된 박막으로 구성될 수 있다.

ALD 프로세스에 따라 실리콘 소오스 재료는 증발되고 기판 상에서 반응하여 리간드 교환 반응 또는 분리 반응을 통해 표면 상에 하나의 화학흡착된 분자 층을 형성한다. 반응 후 반응 공간은 반응하지 않은 소오스 재료와 반응 생성물을 반응 공간으로부터 제거하기 위해 불활성 가스로 주의 깊게 퍼지된다. 본 발명과 관련하여 적어도 하나의 유기 리간드를 포함하는 증발 가능한 실리콘 화합물이 실리콘 소오스 재료로 사용된다. "유기 리간드"란 유기 화합물로부터 유도되는 수소 카르빌기를 나타낸다. 그러므로 이러한 리간드는 그 자체로 C-C 결합(예를 들어 에틸기)을 가지거나 탄소를 경유해서 실리콘 원자에 결합되며 또는 C-H 결합(들)을 갖는다. 바람직한 실시예에 따라, 실란, 실록산 또는 실라제인이 증발 가능한 실리콘 화합물로 사용된다. 이들은 상업적으로 이용 가능한 화합물이다.

특히 바람직하게 10mbar의 압력에서 400°C 이하의 비등점을 갖는 실리콘 화합물이 선택된다. 그러므로 ALD 프로세스는 150°C 내지 400°C 의 전술한 바람직한 온도 범위에서 수행될 수 있다.

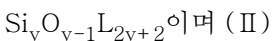
다음은 바람직한 실란, 실록산 및 실라제인 화합물의 예로서 언급될 수 있다.

실란의 화학식은



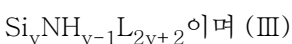
여기서 m은 1 내지 3의 정수이며,

실록산의 화학식은



여기서 y는 2 내지 4의 정수이며,

실라제인의 화학식은



여기서 y는 2 내지 4의 정수이다.

화학식 (I) 내지 (III)에서 각각의 L은 독립적으로 F, Cl, Br, I, 알킬, 아릴, 알콕시, 비닐($-\text{CH}=\text{CH}_2$), 시아노($-\text{CN}$), 아미노, 시릴($\text{H}_3\text{Si}-$), 알킬시릴, 알콕시시릴, 시릴렌 또는 알킬실록산일 수 있으며, 여기서 알킬 및 알콕시기는 선형 또는 가지형일 수 있으며 적어도 하나의 치환기를 포함할 수 있다. 일반적으로 알킬 및 알콕시기는 1 개 내지 10 개의 탄소 원자, 가장 바람직하게 1 개 내지 6 개의 탄소 원자를 함유한다.

특히 바람직한 실리콘 화합물의 예로서 3-아미노알킬트리알콕시 실란, 예를 들어 3-아미노프로필트리에톡시 실란 $\text{NH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ (AMTES)와 3-아미노프로필트리메톡시 실란 $\text{NH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{O}-\text{CH}_3)_3$ (AMTMS) 및 헥사-알킬디실라제인 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (HMDS)과 같은 아미노 치환 실란 및 실라제인이 언급될 수 있다.

실리콘 화합물은 가스상 반응과 관련하여 ALD 프로세스 중에 형성될 수 있으며 실리콘 화합물의 결합 중에, 하이드록실 및 선택적으로 성장 기관 상의 산화물기에 결합될 수 있는 신규의 가스상 실리콘 화합물이 형성된다. 본 발명에서 이러한 현상은 실리콘 화합물의 "인시츄" 형성이라고 불린다. 이러한 인시츄 방식으로 형성된 실리콘 화합물은 일반적으로 실란 화합물, 예를 들어 화학식 $\text{SiL}_1\text{L}_2\text{L}_3\text{L}_4$ 를 갖는 실란 화합물을 포함하며, 여기서 L_1 은 아미노기를 나타내고 L_2 내지 L_4 는 알킬 또는 알콕시기를 나타낸다. 이러한 실란 화합물은 예를 들어 성장 기관이 0.1 내지 50mbar 범위의 압력 및 350℃ 내지 450℃ 범위의 온도에서 헥사알킬디실라제인과 접촉할 때 형성된다.

실리콘 화합물의 결합 후 적절한 반응성 산소 소오스가 반응 공간 내에 유입되고, 상기 산소 소오스는 성장 표면 상에서 실리콘 화합물을 이산화실리콘으로 전환시킨다. 다음에 본 발명은 오존을 갖는 예로 상세히 설명된다. 그러나 오존 대신에 아래에 상세히 리스트된 다른 산소 소오스 재료가 많은 경우에 사용될 수 있음을 주목해야 한다. 사용된 실리콘 화합물의 스펙트럼과 프로세싱 온도가 관련되는 한 오존을 사용한 많은 장점이 달성될 수 있다.

반응 공간 내에 유입되는 오존은 표면 상에서 OH기와 산소 브리지를 형성하는 화학흡착된 실리콘 소오스 재료의 리간드와 반응한다. 즉, 오존은 유기 리간드와 연소하고 연소 반응에서 형성된 물은 또다른 OH기를 형성한다. 반응 후 반응 공간은 반응하지 않은 오존과 반응 생성물을 제거하기 위해 불활성 가스로 매우 주의 깊게 퍼지된다. 이러한 4 단계가 합쳐져 하나의 성장 사이클을 이룬다. 성장 사이클은 막이 소정의 두께를 가질 때까지 반복된다.

다중성분 막은 소오스 재료를 변화시킴으로써, 즉 이산화실리콘 성장 사이클 사이에서 성장 기관 상에 소정의 다른 산화물을 성장시킴으로써 달성된다. 본 발명의 관점으로부터 산화물 화합물의 성장 순서는 선택적일 수 있다.

다중성분 산화물, 일반적으로 MSiO_x 는 금속 소오스 재료를 증발시키는 단계 및 상기 증발된 금속 소오스 재료를 기관 상으로 유입시키는 단계에 의해 성장되며, 상기 금속 소오스 재료는 기관 상에서 반응하여 리간드 교환 반응 및 분해 반응 중 어느 하나 이상을 통해 표면 상에 하나의 분자층을 형성한다. 반응 후 반응 공간은 반응 공간으로부터 반응하지 않은 소오스 재료와 반응 생성물을 제거하기 위해 불활성 가스로 주의 깊게 퍼지된다. 그 후 산소 소오스 재료가 반응 공간 내에 유입되고, 상기 산소 소오스 재료는 화학흡착된 금속 화합물 착물(예를 들어, 지르코늄 착물)의 잔류 리간드(예를 들어 염화물 리간드)와 반응하여 표면 상에 신규의 OH기와 산소 브리지를 형성한다. 반응 후 반응 공간은 주의 깊게 다시 퍼지된다. 다음 단계에서 전술한 이산화실리콘의 성장 사이클이 수행될 수 있다.

다중성분 산화물의 경우에 소정의 전술한 실리콘 소오스 재료가 실리콘 화합물로서 이용될 수 있다. 그러나, 전술한 아미노 화합물 뿐만 아니라 실리콘의 할로겐 화합물(실리콘 테트라클로라이드, 실리콘 테트라플루오라이드, 실리콘 테트라이오다이드 등)이 실리콘 소오스 재료로 사용되기에 적합함을 주목해야 한다. 소정의 후술되는 특정 산소 소오스가 산소 소오스로서 사용될 수 있지만, 물 또는 오존이 가장 바람직하다.

하나 이상의 금속 또는 반금속이 다중성분 산화물(즉, 3차 산화물)의 제 2 양이온으로 작용할 수 있다. 원소 주기율표의 IVb족의 금속 및 반금속 뿐만 아니라 희토류 금속, 즉 란탄 및 란타노이드를 포함하는 원소 주기율표의 IIIa, IVa 및 Va(전 이 금속)족에 속하는 금속이 특히 전술된 금속일 수 있다.

금속 또는 반금속(예를 들어 게르마늄)에 대한 소오스 금속으로서 소정의 안정한 증발 가능한 미지의(in question) 금속 화합물이 사용될 수 있다. 실시예의 경우에(실시예 2 참조) 다음의 금속 소오스 재료, 즉 알루미늄 소오스 재료로서 알루미늄 클로라이드, 티탄 소오스 재료로서 티탄 테트라클로라이드(TiCl_4), 탄탈 소오스 재료로서 탄탈 펜타클로라이드(TaCl_5), 하프늄 소오스 재료로서 하프늄 테트라클로라이드(HfCl_4), 지르코늄 소오스 재료로서 지르코늄 테트라클로라이드(ZrCl_4),

이트륨 소오스 재료로서 이트륨 베타디케토네이트(Y(thd)_3) 및 란탄 소오스 재료로서 란탄 베타디케토네이트(La(thd)_3)가 사용되었다. 실시예의 경우에 수증기(H_2O)가 알루미늄, 티탄, 지르코늄 및 하프늄 및 탄탈 소오스 재료와 함께 산소 소오스로서 사용되었으며 오존(O_3)은 란탄 및 이트륨 소오스 재료와 함께 산소 소오스로 사용되었다.

다양한 농도의 이산화실리콘을 함유하는 다중성분 막, 예를 들어 SiAlO_x , SiTiO_x , SiTaO_x , SiHfO_x , SiZrO_x , SiYO_x , SiLaO_x 가 본 발명에 따라 실리콘 소오스 재료와 오존의 반응 사이클 수를 변화시킴으로써 성장될 수 있다. 전술한 화학식에서 산화물의 양은 변할 수 있고 산화물은 항상 완전한 화학양론적인 것은 아니다.

금속 산화물과 이산화실리콘 사이클의 양의 비는 변할 수 있다. 금속 산화물의 사이클 수는 1 내지 1000회 범위에서 변할 수 있으며 이산화실리콘의 사이클 수는 1 내지 1000회 범위에서 변할 수 있다. 바람직하게 금속 산화물의 사이클 수는 1 내지 50회 범위에서 변할 수 있으며 이산화실리콘의 사이클 수는 1 내지 50회 범위에서 변할 수 있다. 금속 산화물의 사이클/이산화실리콘의 사이클 비를 미지, 예를 들어 10 : 1 내지 1 : 10 범위로 변화시킴으로써 혼합된 산화물의 물성은 완전 혼합된 산화물에서 나노라미네이트 구조까지 제어된 방식으로 변할 수 있다.

다중성분 산화물의 성장에서 다중성분 산화물의 성장 속도는 다중성분의 산화물이 형성되는 개개 산화물의 성장 속도 보다 크다. 예를 들어 Y(thd)_3 및 오존으로부터 Y_2O_3 의 성장 속도 뿐만 아니라 La(thd)_3 및 오존으로부터 La_2O_3 의 성장 속도는 동일한 시간에 대해 3-아미노프로필메톡시 실란 및 오존으로부터 SiO_2 의 성장 속도와 동일한 0.2Å/사이클이다. 이산화실리콘과 전술한 금속 산화물의 혼합된 산화물을 1 : 1의 사이클 비로 준비함으로써, 3 배 이상의 성장 속도, 즉 0.7Å/사이클이 달성된다.

ALD 기술에 사용되기에 적절한 소정의 산소 화합물은 상기 이산화실리콘 및 다중성분 산화물 프로세스에서 산소 소오스로서 작용할 수 있다. 바람직한 산소 소오스 재료는 예를 들어 물, 산소 및 과산화수소 및 과산화수소의 수용액이다. 가장 바람직하게 유기 리간드를 포함하는 실리콘 화합물을 향해 물 보다 큰 반응성을 갖는 이러한 산소 소오스가 사용된다. 전술한 것처럼 특히 바람직한 산소 소오스 재료는 오존(O_3)이다. 오존은 오존 생성기에 의해 생성될 수 있으며 오존은 질소 가스(또는 유사한 불활성 가스)의 도움으로 반응 공간 내에 가장 바람직하게 유입되고 이에 의해 오존의 농도는 약 1 내지 30 부피%, 바람직하게 약 2 내지 25 부피%이다.

소오스 재료로서 오존을 사용함으로써 실리콘 소오스 재료의 유기 리간드, 즉 선형 Si-C 결합을 형성하는 상기 리간드는 Si-O-C 결합을 형성하는 실리콘 소오스 재료, 예를 들어 알콕시 리간드의 다른 가능한 리간드가 제어되지 않은 방식으로 분해되지 않는 그러한 온도에서 변화될 수 있다.

다음의 하나 이상의 화합물이 산소 소오스 재료로서 사용될 수 있다.

- N_2O , NO 및 NO_2 와 같은 질소 산화물,
- 예를 들어 이산화염소(ClO_2) 및 과염소산(HClO_4)과 같은 옥시할로젠 화합물,
- 예를 들어 과벤조산($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOOH}$) 및 과아세트산(CH_3COOOH)과 같은 과산(-O-O-H),
- 메탄올(CH_3OH) 및 에탄올($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)과 같은 알코올, 및
- 예를 들어 산소 라디칼($\text{O}^\cdot$) 또는 수산화 라디칼($\text{OH}^\cdot$)과 같은 다양한 라디칼.

다음의 비제한적인 실시예는 본 발명을 설명한다.

발명의 효과

실시예 1

SiO₂ 막은 유동 형태 F-120의 ALCVD 반응로(에이에스엠 마이크로케미스트리사) 내에서 성장되었다. 3-아미노프로필트리메톡시 실란 NH₂-CH₂CH₂CH₂-Si(O-CH₂CH₃)₃ (AMTES), 3-아미노프로필트리메톡시 실란 NH₂-CH₂CH₂CH₂-Si(O-CH₃)₃ (AMTMS) 및 헥사메틸디실라제인 (CH₃)₃Si-NH-Si(CH₃)₃ (HMDS)가 실리콘 소오스 재료로 사용되었다. 오존(O₃)은 산소 소오스 재료로 사용되었다. AMTES 및 AMTMS는 반응로 내에 있다. 오존과 HMDS는 외부로부터 반응로 내로 유입된다. AMTES의 반응 온도는 200 또는 300℃이며, AMTMS의 반응 온도는 300℃이고 HMDS의 반응 온도는 400℃이다.

AMTES로부터 SiO₂의 성장은 교번적인 AMTES 및 오존 펄스의 도움으로 수행되고 AMTES 및 오존 펄스 사이에 반응 공간은 소오스 재료가 반응 공간 내에 동시에 존재하지 않도록 주의 깊게 퍼지된다. AMTES 펄스의 기간은 1.0초이고 퍼지 펄스의 기간은 2초이다. 오존 펄스의 기간은 4.0초이고 퍼지 펄스의 기간은 4.0초이다. SiO₂의 성장 속도는 300℃의 반응 온도에서 0.15Å/반응 사이클이고 200℃의 반응 온도에서 0.28Å/사이클이다. 300℃에서 성장된 이산화실리콘의 굴절율은 1.4이다. 소오스 재료로서 AMTMS를 사용하면 퍼지 시간은 각각 0.5초, 0.5초, 2.0초 및 1.0초이며, 성장 속도는 0.16Å/반응 사이클이다.

HMDS로부터 SiO₂의 성장은 전술한 것과 동일한 방식으로 수행되었다. HMDS 펄스의 기간은 0.5초이고 퍼지 펄스의 기간은 2초이다. 오존 펄스의 기간은 2.5초이고 퍼지 펄스의 기간은 1초이다. 성장 속도는 0.17Å/반응 사이클이고 굴절율의 값은 1.48 내지 1.57 범위로 변한다.

상기 결과에 기초해서, 오존은 ALD 프로세스에 의해 이산화실리콘을 성장시키기 위해 증발 가능한 실리콘 소오스 재료와 함께 사용될 수 있다. 실리콘 소오스 재료 중에 AMTES 및 AMTMS의 장점은 오존이 산소 소오스로 사용될 때 낮은 반응 온도이다. 또한 이는 금속 염화물과 다른 산화물은 분해 없이 350℃ 이상의 반응 온도에서 결될 수 없기 때문에 다중성분 산화물의 제조를 가능케 한다.

실시예 2

다중성분 산화물은 실리콘 소오스 재료로서 AMTMS를 사용하여 상기 반응로 내에 성장된다. 상기 성장 프로세스에서 AMTMS 펄스는 0.5초이고, 퍼지 펄스는 0.5초이며, 오존 펄스는 3.5초이고 퍼지 펄스는 1초이다. 금속 소오스 재료의 펄스는 대응되게 0.5초이고 퍼지 펄스는 0.5초이다. 물이 산소 소오스로 사용된다면 물 펄스의 기간은 0.2초이고 퍼지 펄스의 기간은 0.5초이다. 금속 소오스 재료와 함께 오존을 사용하면 오존 펄스의 기간은 3.5초이고 퍼지 펄스의 기간은 0.5초이다. 성장 속도와 사이클 비가 표 1에 도시된다.

[표 1]

다중성분 산화물	금속 소오스 재료	사이클의 총 수 / 사이클 비 (M:S)	성장 속도 Å/사이클
SiTiOx	TiCl ₄	1800 / (1:1)	0,9
SiTaOx	TaCl ₅	1800 / (1:1)	1,1
SiHfOx	HfCl ₄	700 / (1:1)	1,23
SiZrOx	ZrCl ₄	700 / (1:1)	1,1
SiZrOx (반복)	ZrCl ₄	700 / (1:1)	1,1
SiAlOx	Al(CH ₃) ₃	1900 / (1:1)	1,0
SiLaOx	La(thd) ₃	1100 / (1:1)	0,75
SiYOx	Y(thd) ₃	1100 / (1:1)	0,73
SiYOx	Y(thd) ₃	2200 / (2:2)	0,74
SiYOx	Y(thd) ₃	2200 / (5:5)	0,72
SiYOx	Y(thd) ₃	2200 / (10:10)	0,70
SiYOx	Y(thd) ₃	2200 / (20:20)	0,64
SiYOx	Y(thd) ₃	2240 / (40:40)	0,20

M = 금속 소오스 재료의 사이클 수, S = 실리콘 소오스 재료의 사이클 수

다중성분 표본은 화학분석용 전자분광기(ESCA)에 의해 분석된다. 박막 표본은 다중성분 산화물이 매우 균질하게 보이는 세 개의 상이한 사이트에서 분석된다. 더욱이, 성장 화학물이 바람직할 때 ALD 프로세스용으로 일반적인 다중성분 산화물은 매우 균일하다.