



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. (11) 공개번호 10-2007-0086779
C23C 16/50 (2006.01) (43) 공개일자 2007년08월27일

(21) 출원번호	10-2007-7014845(분할)		
(22) 출원일자	2007년06월28일		
심사청구일자	2007년06월28일		
번역문 제출일자	2007년06월28일		
(62) 원출원	특허10-2001-7013036		
	원출원일자 : 2001년10월12일	심사청구일자	2005년03월25일
(86) 국제출원번호	PCT/US2000/010267	(87) 국제공개번호	WO 2000/61833
국제출원일자	2000년04월14일	국제공개일자	2000년10월19일

(30) 우선권주장 09/291,807 1999년04월14일 미국(US)

(71) 출원인 에이에스엠 인터내셔널 엔.브이.
네덜란드 3723 비시 빌소벤 잔 반 에이클란 10

(72) 발명자 서만, 어셔
미합중국 캘리포니아 94025 멘로 파크 스위트 C-307 600 샤론 파크드
라이브

(74) 대리인 리엔목특허법인

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 연속 화학 증착

(57) 요약

본 발명은 저압에서 작동되는 반응 챔버(2 또는 3), 펌프(38) 및 밸브(20, 22)를 통해 반응 챔버(2 또는 3) 내로 가스를 유입시키는 라인(18)에 의한 연속 화학 증착을 제공한다. 제1반응체(28, 29)는 파아트 상에 코팅될 단일층을 형성하는 반면, 제2반응체는 라디칼 제너레이터(14, 16 또는 44)를 통과하며, 라디칼 제너레이터는 제2반응체를 단일층에 닿기 전에 가스상의 라디칼로 부분적으로 분해하거나 활성화시킨다. 제2반응체는 단일층 형성에 필수적이지는 않지만 단일층과 반응하는데 사용된다. 여분의 제2반응체와 반응 생성물은 프로세스 사이클의 완성에 의해 반응 챔버(2 또는 3)내에서 배출되거나 제거된다. 예를 들어, 제거는 단순히 라디칼 제너레이터의 파워를 중단시킴으로서 수행되며 챔버로의 제2반응체의 유동은 계속된다. 이 프로세스 사이클은 원하는 막의 두께로 성장될 때까지 반복될 수 있다.

대표도

도 4

특허청구의 범위

청구항 1.

복수의 사이클을 갖는 연속 화학 증착 프로세스에 의한 박막 성장 프로세스에 있어서, 적어도 하나의 사이클은,

파아트를 챔버상에 적치하는 단계;

상기 파아트를 형성될 박막의 원소를 포함하는 가스상의 제1반응체에 노출하여, 상기 제1반응체의 적어도 일부가 자기-한정 프로세스에서 상기 파아트상에 흡착하여 단일층을 최대로 형성하는 단계;

상기 가스상의 제1반응체의 상기 챔버를 청소하는 단계;

상기 파아트를 유동하는 소오스 가스에서 플라즈마 방전에 의해 생성된 라디칼들을 포함하는 가스상의 제2반응체에 노출시켜 상기 파아트상에 흡착된 상기 제1반응체의 일부를 원소 또는 화합물 어느 쪽으로든 전환시켜 박막을 형성하는 단계; 및

상기 소오스 가스가 계속해서 유동하는 동안 상기 플라즈마 방전을 중단함으로써 상기 가스상의 제2반응체의 상기 챔버를 청소하는 단계를 포함하고,

상기 소오스 가스는 상기 프로세스의 전반에 걸쳐 계속적으로 유동하는 것을 특징으로 하는 연속 화학 증착 프로세스에 의한 박막 성장 프로세스.

청구항 2.

복수의 사이클을 갖는 연속 화학 증착 프로세스에 의한 박막 성장의 프로세스에 있어서, 적어도 하나의 사이클은,

파아트를 챔버상에 적치하는 단계;

상기 파아트를 형성될 박막의 요소를 포함하는 가스상의 제1반응체에 노출하여, 상기 제1반응체의 적어도 일부가 자기-한정 프로세스에서 상기 파아트상에 흡착하여 단일층을 최대로 형성하는 단계;

상기 가스상의 제1반응체의 상기 챔버를 청소하는 단계; 및

상기 파아트를 유동하는 소오스 가스에서 플라즈마 방전에 의해 생성된 라디칼들을 포함하는 가스상의 제2반응체에 노출시켜 상기 파아트상에 흡착된 상기 제1반응체의 일부를 요소 또는 화합물 어느 쪽으로든 전환시켜 박막을 형성하는 단계를 포함하고,

상기 전환 단계는 산소 라디칼에 대한 노출에 의해 상기 파아트상에 흡착된 상기 제1반응체의 일부를 초기 금속산화물로 환원하는 제1환원단계와 상기 초기 금속 산화물을 금속으로 환원하는 제2환원단계를 포함하는 환원단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 연속 화학 증착 프로세스에 의한 박막 성장 프로세스.

청구항 3.

제2항에 있어서,

상기 제2환원단계는 상기 금속산화물을 수소 라디칼에 노출하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 연속 화학 증착 프로세스에 의한 박막 성장 프로세스.

청구항 4.

제2항에 있어서,

상기 금속은 구리를 포함하는 것을 특징으로 하는 연속 화학 증착 프로세스에 의한 박막 성장 프로세스.

청구항 5.

제2항에 있어서,

중간생성물인 금속 산화물없이, 흡착된 상기 제1반응체의 일부를 금속으로 직접 환원하는 추가적인 사이클을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 연속 화학 증착 프로세스에 의한 박막 성장 프로세스.

청구항 6.

제5항에 있어서,

상기 파아트는 금속표면과 비금속표면을 포함하며, 상기 초기의 금속 산화물은 상기 파아트상에서 선택적인 증착을 피할 수 있는 것을 특징으로 하는 연속 화학 증착에 의한 박막 성장의 프로세스.

청구항 7.

제2항에 있어서,

제2항의 사이클과 동일한 추가적인 사이클을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 연속 화학 증착에 의한 박막 성장의 프로세스.

청구항 8.

복수의 사이클을 갖는 연속 화학 증착 프로세스에 의한 박막 성장 프로세스에 있어서, 적어도 하나의 사이클은,

파아트를 챔버상에 적치하는 단계;

상기 파아트를 형성될 박막의 원소를 포함하는 가스상의 제1반응체에 노출하여, 상기 제1반응체의 적어도 일부가 자기-한정 프로세스에서 상기 파아트상에 흡착하여 단일층을 최대로 형성하는 단계;

상기 가스상의 제1반응체의 상기 챔버를 청소하는 단계;

상기 파아트를 유동하는 소오스 가스에서 플라즈마 방전에 의해 생성된 라디칼들을 포함하는 가스상의 제2반응체에 노출시켜 상기 파아트상에 흡착된 상기 제1반응체의 일부를 원소 또는 화합물 어느 쪽으로든 전환시켜 박막을 형성하는 단계; 및

상기 소오스 가스가 계속해서 유동하는 동안 상기 플라즈마 방전을 중단함으로써 상기 가스상의 제2반응체의 상기 챔버를 청소하는 단계를 포함하고,

상기 파아트는 그 안에 적어도 하나의 개구부를 갖는 반도체 기판을 포함하고, 상기 박막은 상기 개구부를 한정하는 벽을 코팅하고,

상기 전환단계는 상기 파아트를 상기 제2반응체의 적어도 두개의 연속적인 펄스에 노출하는 단계를 포함하며, 반응 부산물은 상기 펄스들이 이루어지는 중간에 상기 개구부로부터 확산해나가는 것을 특징으로 하는 연속 화학 증착 프로세스에 의한 박막 성장 프로세스.

청구항 9.

복수의 사이클을 갖는 연속 화학 증착 프로세스에 의한 박막 성장 프로세스에 있어서, 적어도 하나의 사이클은,

과아트를 챔버상에 적치하는 단계;

상기 과아트를 형성될 박막의 원소를 포함하는 가스상의 제1반응체에 노출하여, 상기 제1반응체의 적어도 일부가 자기-한정 프로세스에서 상기 과아트상에 흡착하여 단일층을 최대로 형성하는 단계;

상기 가스상의 제1반응체의 상기 챔버를 청소하는 단계;

상기 과아트를 유동하는 소오스 가스에서 플라즈마 방전에 의해 생성된 라디칼들을 포함하는 가스상의 제2반응체에 노출시켜 상기 과아트상에 흡착된 상기 제1반응체의 일부를 원소 또는 화합물 어느 쪽으로든 전환시켜 박막을 형성하는 단계; 및

상기 소오스 가스가 계속해서 유동하는 동안 상기 플라즈마 방전을 중단함으로써 상기 가스상의 제2반응체의 상기 챔버를 청소하는 단계를 포함하고,

상기 프로세스는 상온에서 실행되는 것을 특징으로 하는 연속 화학 증착 프로세스에 의한 박막 성장 프로세스.

청구항 10.

연속 화학 증착 프로세스에 의한 박막 성장의 프로세스에 있어서,

과아트를 챔버상에 적치하는 단계;

(a) 상기 과아트를 형성될 제1박막의 요소를 포함하는 가스상의 제1반응체에 노출하여, 상기 제1반응체의 적어도 일부를 자기-한정 프로세스에서 상기 과아트상에 흡착하여 단일층을 최대로 형성하는 단계;

상기 가스상의 제1반응체의 상기 챔버를 청소하는 단계;

상기 과아트를 플라즈마 방전에 의해 생성된 라디칼을 포함하는 가스상의 제2반응체에 노출시켜 상기 과아트상에 흡착된 상기 제1반응체의 일부를 요소 또는 화합물 어느 쪽이든 전환시켜 박막을 형성하는 단계;

상기 가스상의 제2반응체의 상기 챔버를 청소하는 단계; 및

상기 과아트를 상기 가스상의 제1반응체에 노출하는 단계와 상기 과아트를 상기 가스상의 제2반응체에 노출하는 단계를 두 번 이상 교호적으로 반복하여 제1물질의 단일층들로 구성된 상기 제1박막을 성장시키는 단계에 의해 상기 제1박막을 형성하는 단계;

(b) 상기 과아트를 형성될 제2박막의 요소를 포함하는 가스상의 제3반응체에 노출하여, 상기 제3반응체의 적어도 일부를 자기-한정 프로세스에서 상기 과아트상에 흡착하여 단일층을 최대로 형성하는 단계;

상기 가스상의 제3반응체의 상기 챔버를 청소하는 단계;

상기 과아트를 플라즈마 방전에 의해 생성된 라디칼을 포함하는 가스상의 제4반응체에 노출시켜 상기 과아트상에 흡착된 상기 제3반응체의 일부를 요소 또는 화합물 어느 쪽이든 전환시켜 박막을 형성하는 단계;

상기 가스상의 제4반응체의 상기 챔버를 청소하는 단계; 및

상기 파아트를 상기 가스상의 제3반응체에 노출하는 단계와 상기 파아트를 상기 가스상의 제4반응체에 노출하는 단계를 두 번 이상 교호적으로 반복하여 제2물질의 단일층들로 구성된 상기 제2박막을 성장시키는 단계에 의해 상기 제2박막을 형성하는 단계;

(c) 직접적으로 서로의 상부상에 상기 제1박막 형성 단계와 상기 제2박막 형성 단계를 교호적으로 반복하여, 두 개 이상의 단일층들의 두께를 갖는 두 개의 상이한 물질의 박막이 번갈아 구성된 혼합막을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 연속 화학 증착 프로세스에 의한 박막 성장 프로세스.

청구항 11.

제10항에 있어서,

상기 제1박막은 Al_2O_3 을 포함하며, 상기 제2박막은 Si_3N_4 를 포함하는 것을 특징으로 하는 연속 화학 증착 프로세스에 의한 박막 성장 프로세스.

청구항 12.

제10항에 있어서,

상기 제1박막과 상기 제2박막 각각은 10\AA (1nm)의 두께인 것을 특징으로 하는 연속 화학 증착 프로세스에 의한 박막 성장 프로세스.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 출원은 여기에 참조문헌으로 병합된 1996년 8월 16일 U.S 특허번호5,916,365의 일부계속출원이다. 본 발명은 코팅할 물체를 화학적으로 반응성이 있는 가스류에 계속적으로 노출시키는 기술에 의해 한 개 이상 원소들의 고형 박막을 저온에서 증착하기에 적합한 방법과 장치에 관한 것이다. 또한, 이러한 방법에 의해 형성된 막의 여러 응용들에 대하여 개시한다.

CVD 반응기 기술

화학 증착(Chemical Vapor Deposition, CVD) 반응기는 고형 박막의 증착을 위해 수십년간 사용되어 왔으며, 대표적인 응용 예를 들자면, 코팅틀들, 집적회로의 제조 및 보석코팅 등이 있다(A Sherman이 Noyes Publication, New Jersey, 1987에서 발표한 마이크로 일렉트로닉스를 위한 화학증착). 1960년대에 이르기까지 수 많은 CVD 반응기는 가열된 물체나 기판을 대기압이나 감소된 압력하에서 화학적으로 반응성이 있는 가스 또는 가스들의 정상류(steady flow)에 노출시키는 작업을 하였다. 일반적으로, 막의 증착은 실제로 저온에서만뿐만 아니라 가급적 빠른 속도에서 이루어지는 것이 바람직하기 때문에, 막의 형성을 위해 사용되는 가스들은 반응성이 크다(예를 들어, 이산화 규소의 증착을 위해 실란에 산소를 혼합함). 그리고, 가스들이 기판에 충돌하기 전 일정기간 너무 오랜 시간 동안 혼합하도록 허용하면, 기상 반응이 일어나고, 극한의 경우에는 막에 연속 막들이 증착되기보다는 기상 핵 형성 및 입자들이 형성될 수 있다. 그와 동시에, 고속의 증착과 사용되는 반응성 가스로는 넓은 영역의 기판들을 균일하게 코팅하는 것이 매우 어렵다. 이에 의해 상업적 CVD 반응기가 매우 복잡하고 고가일 수밖에 없다. 이 방법에 있어 더 복잡한 것은 일부 경우에 있어서 증착된 막들이 비균일 표면을 등각적(conformal)으로 코팅하지 못한다는 것이다. 이것은 집적회로의 제조에 있어서 심각한 피해를 줄 수 있다.

1960년대에는 반응성 가스의 혼합으로 저압 글로 방전을 생성함으로써 허용 가능한 속도로 박막을 증착하는데 필요한 온도를 보다 낮추는 것을 실현할 수 있었다. 글로 방전은 반응성 가스들을 부분적으로 분해 시켜주는 고에너지 전자들을 다

량 생성하는데, 이러한 가스의 분체(라디칼)들은 온화한 온도에서 평탄한 표면에 닿게 되면 매우 반응적이다. 비록 글로 방전의 사용이 보다 낮은 온도에서의 작업을 허용한다 할지라도, 상업적 반응기는 매우 복잡하고 고가이다. 왜냐하면 넓은 영역의 기판을 균일하게 증착하는 것이 글로 방전 고유의 비균일성으로 인하여 그리고 복잡한 고주파 전원공급을 위한 추가 비용으로 인하여 더욱 어려워지기 때문이다. 또한, 이러한 기술은 라디칼의 고반응성으로 인하여 막 등각성을 저하시키기도 한다.

1970년대의 원자층 에피택시(atomic layer epitaxy:ALE)는 핀란드의 Suntola에 의해 개발되었고, J.Anston의 미국특허 No.4,058,430은 가열된 물체 위에 고형 박막이 어떻게 성장하는지에 대해 설명하고 있다. 이러한 프로세스는 가열된 표면을 제1증기 가스의 원소에 노출시켜, 그 원소의 단일층이 표면에 형성되게 한 다음, 진공펌프로 챔버를 배기시킴으로서 그 과잉의 여분을 제거한다. 한 원자 또는분자 두께의 원자들 또는 분자들로 된 층이 표면의 전부 또는 일부에 얇게 피복될 때 이를 단일층(monolayer)이라 한다. 다음으로, 제2증기 가스의 원소가 반응기 챔버 내로 도입된다. 제1및 제2원소는 혼합되어 고형의 얇은 화합물 단일막을 형성한다. 일단 화합물 막이 형성되면, 제2원소의 여분은 다시 진공 펌프에 의해 챔버 내에서 제거된다. 바람직한 막의 두께는 이러한 프로세스를 복수 회, 예를 들어, 천번 정도 반복을 해야 얻어진다.

이러한 기술의 개선점은 다음의 1983년에 T. Suntola, A. Paakala 및 S. Lindfors에게 허여된 특허 No.4,389,973에 개시되어 있다. 이들 막은 CVD에 더 근사한 프로세스로 인해 증발된 원소들보다는 가스상의 화합물에 의해 성장된다. 이것은 원하는 막의 한 성분이 낮은 증기압을 갖는 금속일 경우에 특히 유리한 것으로 인정되었는데, 금속의 증발은 조절하기 어려운 프로세스이기 때문이다. 이러한 접근방법으로, 막은 전통적인 CVD 반응기와 유사한 유동 반응기에 의해 증착되며, 각각의 여분 가스는 각 노출 사이클 사이에서 반응기를 통해 순수 가스를 유동시켜 제거한다. 이러한 접근방법은 이용가능한 가스상의 전구체에 의존하는 일부 막에만 한정되고, 이런 막의 모두가 원하는 대로 오염이 없을 수는 없다. 본 발명은 연속 화학 증착으로서 이러한 프로세스를 언급할 것이다.

연속 화학 증착 반응기를 실행하기 위한 다른 접근방법은 각 시퀀스에서 여분의 가스상의 화합물을 오리지널 선틀라(Suntola) 1977 프로세스(H. Kumagai, K. Tiyoda, M. Matsumoto 및 M. Obara가 Jpn. Appl. Phys. Vol. 32, 6137 (1993)에서 발표한, $Al(CH_3)_3/N_2O$ 와 $Al(CH_3)_3/H_2O_2$ 의 증기 화합물에 의해 성장된 Al_2O_3 광학 크리스탈 박막의 비교연구)와 비슷한 방식으로 진공 펌프에 의해서 제거하는 비유동(non-flow) 진공 시스템을 실행하는 것이다.

연속 화학 증착의 초기 응용은 전기크롬 플레이트 패널 디스플레이용 다결정 ZnS박막의 증착을 위한 것이었다(M. Leskela가 Acta Polytechnica Scandinavica, Chapter 195, 1990에서 발표한, 다결정 및 비결정 막의 성장에 있어서의 원자층 에피택시). 이외의 연구들은 비결정과 다결정과 같이 다른 화합물의 그 박막의 상업적으로 중요한 고형막이 이 기술에 의해 넓은 영역의 유리 기판상에 증착될 수 있다는 것을 보여준다. 이들 다른 막들 사이에는 황화물(스트론튬 황화물, 칼슘 황화물), 전이금속 질화물(티타늄 질화물) 및 산화물(인듐 주석 산화물, 티타늄 이산화물)이 있다. 다른 경우에, 이 기술은 매우 고가인 분자 빔 에피택시 프로세스의 대안으로서, III-V족(갈륨 인듐 인화물)과 II-VI족(아연 셀렌)의 에피택시층의 증착 수단으로 개발되었다.

출원인이 알고 있는 것은 원소 막들의 연속 화학 증착 논의에 대하여 논술한 문헌이 단지 실리콘 및 게르마늄과 같은 IVB족 내의 원소적인 반도체를 증착하는 것들뿐이라는 것이다. 이런 연구의 하나로, J. Vac가 Sci. Technol. B 12(1),179 (1994)에서 발표한 원자층 에피택시 증착 프로세스는 가열된 텅스텐 필라멘트에 의해 생성되는 원자 수소와 디클로로실란으로부터 실리콘의 증착을 설명하고 있다. 650°C에서 에피택시 막의 증착 공정을 설명하고 있다. 연속 화학 증착과 비슷한 연속 공정 방법과 연관된 추출/교환 방법에 의해 실리콘 및 게르마늄 이외에, 다이아몬드, 주석 및 납 막들을 증착하는 것에 대해서는 M. Yoder에게 허여된, 미국특허 No.5,225,366에 의해 보고되었다. 또한, 보고된 일부 연구들은 온화한 온도에서 유용할 수 있는 프로세스들을 발표하였지만, 대부분은 양질의 막을 성장시키기 위한 연속 화학 증착의 달성을 위해서 바람직하지않는 기판 온도(300-600°C)를 필요로 한다.

저온에서 증착되는 집적회로 제조용 등각 막들

집적회로의 상업적 제조에서 지속적인 문제는 절연성(예, 이산화 규소, 실리콘 질화물) 또는 도전성(예, 알루미늄, 티타늄 질화물)의 고형 박막을 대 영역 웨이퍼(예, 직경 12인치(30.48cm))상에 등각적으로 증착을 달성하는 것이다. 막은 증착된 표면의 모양이 정확하게 복제되었을 때 등각이 된다.

D.J. Enrlich 와 J. Melngailis가, Appl. Phys. Lett. 58, 2675(1991)에서 발표한 한 논문, 분자-층 도싱(dosing)에 의한 SiO_2 의 상온 고속 성장에서 실리콘 테트라클로라이드와 물로부터 실리콘 이산화물의 층 증착에 의해 형성되는 층에 대한 시도가 보고되었다. 비록 그 막들은 상당히 등각적인 것으로 나타나지만, 여기에는 막의 품질이나 밀도에 대한 논의는 없

으며, 이런 막들이 박막 응용에 부적절한 다공성일 가능성이 있다. 이러한 결론을 지지하기 위해서, J.F. Fan, K.Sugioka 및 K.Toyoda가, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 222, 327(1991)에서 발표한 트리메틸알루미늄과 수소과산화물에 의한 박막 Al_2O_3 의 저온 성장에 대한 연구를 인용할 수 있다. 여기서는, $150^\circ C$ 에서 증착된 알루미늄 산화물을 상온에서 증착된 것과 비교하였다. 이 경우에, 상온 막 두께는 2270 \AA (227 nm)에서 1200 \AA (120 nm)으로 감소되었고, $150^\circ C$ 에서 15분간 담금질하는 동안 상온에서 증착된 막의 고다공성인 것으로 입증되었다. 연속 화학 증착에 의한 실리콘 이산화물을 증착하는 다른 시도에서는, M. Nakano, H.Sakaue, H. Kawamoto, A. Nagata 및 M. Hirose가, Appl. Phys. Lett. 57, 1096(1990)에서 발표한 SiO_2 의 디지털 화학 증착에 의하면, 실란과 산소를 사용하였다. $300^\circ C$ 에서 증착된 막은 비록 더 좋은 질을 나타낼지라도, 그들은 등각이 완전하지 않으며, 단지 중형비가 3:1에 이르는 구멍만을 채울 수 있었다. 현대의 집적회로 기술은 3:1을 훨씬 초과하는 중형비를 가진 구멍이나 트렌치를 코팅할 수 있는 능력을 요구한다.

등각적으로 넓은 영역의 웨이퍼를 저온에서 고순도로 증착하는 것을 필요로 하는 또 다른 기술적으로 중요한 고품 박막은 티타늄 및/또는 티타늄 질화물과 티타늄 규화물의 복수 층이다. 여기서, 티타늄 및/또는 티타늄 규화물층을 위해 티타늄 질화물($3-400 \text{ \AA}$ ($30-40 \text{ nm}$))층 다음에 실리콘 접촉물(100 \AA (10 nm))을 증착시키는 것이 필요하다. 최근의 논문(K. Hiramatsu, H. Ohnishi, T. Takahama 및 K. Yamanishi가, J.Vac. Sci. Techn. A14(3), 1037(1996)에서 발표한 펄스된 플라즈마 화학 증착에 의한 저 Cl농도에서의 박막 형성)에서 저자는 $200^\circ C$ 에서 티타늄 테트라클로라이드, 수소 및 질소로부터 티타늄 질화물 막을 증착할 수 있는 대체 시퀀스 프로세스를 보여준다. 그러나, 막의 염소함량은 1%이었고, 순수한 티타늄 금속 또는 티타늄 규화물을 증착시키지 못하였다. 또한, 전통적인 고가의 플라즈마 강화 CVD 반응기와 매우 유사한 반응기를 사용하였다.

결국, 스퍼터(sputter) 알루미늄 막은 수년간 집적회로의 제조에 광범위하게 사용되었다. 불행히도, 스퍼터링은 증착 기술의 일면으로 이 막은 비등각적인 경향이 있다. 최근에, 이것은 다른 문제점을 갖고 있다. 왜냐하면, 보다 고밀도로 회로를 설계할수록 충전해야 할 고중형비의 구멍들을 가져야 하기 때문이다. 이러한 이유 때문에, 고도의 등각이 될 수 있는 적당한 화학 증착 프로세스를 알아내려는 수많은 시도가 있었고, 일부 프로세스들은 R.A. Levy와 M.L. Green이 J. Electrochem. Soc. Vol. 134, 37C (1987)에서 발표한 VLSI 응용을 위한 텅스텐 및 알루미늄의 저압 화학 증착에 의해 성공적인 것으로 나타났다. 비록 알루미늄 등각적 박막이 CVD에 의해 증착되기는 하지만, 이러한 막은 여전히 회로에서 사용되기에 적합하지 않다. 왜냐하면, 알루미늄은 전기이동에 적합하고, 이런 문제점을 피하기 위해서는 막에 수 퍼센트의 구리를 첨가하는 것이 바람직하기 때문이다. 그러나, 알루미늄 전구체에 구리 전구체를 첨가하여 CVD 프로세스를 수행한 하나의 시도를 제외하고는 성공적이지 못했다(E. Kondoh, Y. Kawano, N. Takeyasu 및 T. Ohta가, Al-Cu CVD, J. Electrochem. Soc. Vol. 141, 3494 (1994)에서 발표한 구리와 알루미늄의 동시 화학 증착 도핑에 의한 상호연결 형성 참조). 비록 구리증착용 CVD 프로세스이지만, 사용된 전구체들이 기상으로 알루미늄과 구리의 동시 증착을 방해하여 알루미늄 전구체들과 반응하는 문제점이 있다.

혼합체 제조

복합체 재료의 제조를 위한 수많은 계획이 개발되어왔다. 왜냐하면 그러한 재료들의 강도가 통상적이지 않기 때문이다. 그러한 재료들의 제조를 위한 하나의 시도는 쉘 프리폼(예, 탄소 섬유로부터 마련된 실)을 준비한 다음, 고온에서 이 프리폼을 탄화수소 가스에 노출시키는 것이다. 그리고 나서, 탄화수소는 탄소 프리폼 상에 증착된 탄소를 열분해 된다. 불행히도, 이 프로세스는 그다지 등각적이지 않다. 따라서, 프리폼의 내부가 코팅되기 전에 외부가 밀봉되어야 하기 때문에, 이 프로세스는 조속히 중단되어야 한다. 그리고, 이 프리폼은 외층 제거를 위해 가공되어야 하고, 더 노출시켜야 한다. 이것은 느리고 매우 고가인 프로세스로서 화학 증착 침윤에 관한 문헌에서 언급한 바 있다(예, 편집자 K.F. Jensen 및 G.W. Cullen,에 의한 화학 증착 1993에 관한 제12회 국제 심포지움 프로시딩(Proceedings of the Twelfth International Symposium on Chemical Vapor Deposition) 1993, 프로시딩 Vol. 93-2, The Electrochemical Society, Pennington, NJ 참고).

알루미늄 산화물에 의한 알루미늄 코팅

잘 알려진 바와 같이, 산화물의 박막에 의한 알루미늄 코팅은 원소에 의한 금속의 부식을 막기 위한 탁월한 방법이다. 이러한 전통적인 프로세스는 습식 전기화학처리에 의해 알루미늄을 양극처리 하는 것이다(알루미늄 및 알루미늄 합금의 부식, Vol. 13 of Metals Handbook, ASM, Metals Park, OH, 1989). 양극처리된 층의 작은 구멍들이나 다른 결함들은 양극처리된 층의 부식 방지의 국부적인 실패에 의한다. 이러한 작은 구멍들은 습식 양극처리가 알루미늄 산화물 코팅에서 알루미늄 소오스로서 내재되어 있는 알루미늄에 의존하기 때문에 일어나며, 내재되어 있는 알루미늄은 매우 불순물이 많고 결함을 가지고 있다. 바람직한 접근방법은 외부 소오스로부터 원하는 알루미늄 산화물을 증착하는 것이다. 비록 이들의 수행을 위해 CVD 프로세스의 사용이 가능한 선택이지만, 전통적인 CVD 프로세스는 $1000^\circ C$ 에서 작업되고, 이것은 내재되어 있는 알루미늄의 용융점보다 더 초과되기 때문에 개발되지 못했다.

저온 브레이징

고온 고밀도의 세라믹 제조시에, 고도의 정밀도로 특이한 형상을 제작하는 것이 매우 어렵다. 주로 대부분의 세라믹은 "그린(green)" 상태에서 형성되어 여전히 소프트한 상태에서 가공된 다음 고온에서 소성된다. 소성 후, 얻어진 고밀도의 세라믹 파아트는 예를 들어, 다이아몬드 그라인딩 휠로 추가적으로 가공되어 원하는 규격의 정밀도를 달성한다. 일부 경우에, 파아트 형상은 고가의 추가적인 가공을 어렵게 만든다. 예를 들어, 바닥이 될 필요가 있는 표면에 도달하는 알려진 방법이 없다. 세라믹 파아트의 고온 브레이징이야말로 정밀하게 완성된 세라믹의 특이한 형상에 적용하기 위한 대체적인 기술이다. 일 예로 브레이징 금속은 원하는 응용으로 적합하지 않을 수 있다. 또한, 금속 브레이징을 위한 바람직한 고온은 열팽창계수가 다른 파아트를 결합하는데 어려움이 있다. 예를 들어, 전통적인 브레이징 온도는 알루미늄의 용융점보다 훨씬 높기 때문에 알루미늄을 알루미늄 세라믹에 브레이징하는 것은 불가능하다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 라디칼 제너레이터를 사용함으로써 매우 반응성이 있는 가스(라디칼)를 이용하여 원소의 박막을 성장시키는 것이다.

발명의 구성

본 발명에 의한, 프로세스는 복수의 사이클을 포함하는 연속화학 증착에 의해 박막을 성장시키는 것을 제공한다. 적어도 한 사이클은 챔버내에 파아트를 적치하고, 형성될 박막의 원소를 포함하는 가스상의 제1반응체를 파아트에 노출시키는 것을 포함한다. 그로 인해, 적어도 제1반응체의 일부는 파아트상에 흡착된다. 그리고 나서, 파아트상에 흡착된 제1반응체의 일부는 파아트를 제2반응체에 노출시킴으로써 원소나 화합물로 전환된다. 이 제2반응체는 플라즈마 방전에 의해 생성된 라디칼을 포함한다. 박막은 이러한 전환에 의해 형성된다. 그리고 나서, 챔버는 가스상의 제2반응체를 청소한다.

하나의 단일층에 막이 한번에 증착될 수 있기 때문에, 파아트상에 형성된 막은 등각적인 경향이 있고 균일한 두께를 가진다. 본 발명은 동시에 다수의 파아트를 코팅할 수 있는 저가의 반응기를 사용할 수 있다. 세 개의 원소 막의 형성을 위해서는, 프로세스 사이클에 제3반응체의 추가적인 단계가 도입된다. 다수의 원소의 안정된 화합물 막은 원소들을 포함하는 가스상의 전구체에 의해 원소 단일층을 성장시킴으로써 형성될 수 있다. 이런 전구체는 예를 들어, 할로젠 화합물이나 유기 금속 화합물일 수 있다.

도 1은 전기적으로 비전도인 파아트상에 전기적으로 비전도인 막을 증착하기 위해 적합한 비전도 절연체 세라믹(예, 수정 실린더)으로 만들어진 반응 용기(2)의 횡단면도이다. 반응 용기(2)는 유입된 가스를 통과시키는 플랜지(4)에 의해 일단이 밀폐되고, 공기압축식으로 작동되는 솔레노이드 게이트 밸브(36)를 통해 진공 펌프(38)와 연결된 플랜지(4)에 의해 타단이 밀폐된 챔버를 형성한다. 각각의 플랜지는 진공 작업을 위해 O-링 실(seal)(6)을 가진다. 파아트(12)는 반응 용기(2) 내의 전기적으로 비전도성인 파아트 홀더(10) 상에 위치한다. 진공 게이지(26)는 작동하는 동안 챔버 압력을 측정한다. 제1반응체(28)는 챔버 내로 운반되기에 적합한 증기압을 제공하는 온도 조절기(32)에 의해 용기 내에 들어있는 액체 또는 고체의 증발로서 챔버 내에 가스로 도입된다. 여러 상황에서, 온도 조절기(32)는 용기(30) 내의 제1반응체(28)에 열을 제공할 것이다. 그러나, 다른 상황에서 조절기는 용기(30) 내의 제1반응체(28)에 냉기를 제공할 수도 있다.

제1반응체(28)는 아래의 실시예 1-7에 기재된 제1반응체와 같이 파아트(12) 상에 형성되는 단일층 성분을 갖는 화합물일 것이다. 제1반응체(28)는 매니폴드(18)에 의해 솔레노이드 작동 진공 밸브(20)를 통해 반응 용기(2)내로 도입된다. 도 1은 각각의 제1반응체(28, 29)를 갖는 두 개의 용기(30, 31)를 가지는 시스템을 설명한 것으로, 형성될 막의 타입은 반응체와 용기의 수에 의해 결정될 것이다. 예를 들어, 3중의 막을 원한다면, 이 시스템은 3개의 용기와 3개의 밸브를 가질 것이다. 종래의 디지털 마이크로컨트롤러(40)는 밸브들(20, 22)의 개폐를 시퀀스하여, 도 2에서 나타난 것과 같이 적당한 수로 챔버에 제1반응체를 공급한다.

도 1에 의하면, 전형적인 작업시, 용기(30)로부터 기상 제1반응체(28)를 노출시켜 코팅될 파아트(12) 상에 제1반응체의 단일층을 증착한다. 이 단일층은 솔레노이드 코일(14)의 반응에 의해 발생되고 RF 전원 공급체(16)에 의해 활성화되는 라디칼의 유속에 노출되어 가스 용기(34)로부터 도입되는 분자와 반응한다. RF 전원 공급체(16)는 마이크로컨트롤러 회로(40)에 의해 조절될 수 있다.

도 2는 도 1에서 보여준 반응 용기로 박막을 형성하기 위한 프로세스 사이클을 설명한 것이다. 처음에, 진공펌프(38)는 반응 용기(2)인 챔버를 배기한다. 그리고, 배출 게이트 밸브(36)는 밀폐되고, 밸브(20)은 짧은 시간 동안 개방되어 충분한 양

의 제1반응체(28)가 반응 용기(2)에서 이동되어 코팅될 파아트(12) 상에 분자의 단일층이 형성되도록 한다. 단일층이 형성된 후에, 반응 용기(2)는 진공펌프(38)에 의해 다시 배기되어 여분의 제1반응체를 제거한다. 그 다음, 용기(34)로부터의 제2반응체가 짧은 시간 동안 반응 용기(2) 내로 이송되고, 솔레노이드 코일(14)은 라디칼을 발생시키는 RF 전원 공급체(16)에 의해 활성화된다. 이 단계는 충분한 시간 동안 수행되어 제1반응체 단일층과 라디칼이 완전히 반응하게 한다. 마지막으로, 반응 용기(12)는 제1사이클의 종결로 진공 펌프(38)에 의해 다시 배기된다. 그리고, 이 프로세스 사이클은 원하는 막의 두께를 형성하기 위해 반복될 수 있다.

만약 증착될 막이 전기적으로 전도체이면, 반응 용기(2)는 전도막으로 코팅되어 솔레노이드 코일(14)에 의해 제공되는 활성 전기장을 중국에는 차폐한다. 다른 실시예로, 반응 용기의 불필요한 세척을 피하기 위해서, 본 발명은 도 3에서 보여주는 바와 같은 반응 용기(3)를 제공한다. 배출 플랜지(4)는 반응 용기(3)의 내부에 인접하여 마련된다. 제2반응체(42)의 흐름은 반응 용기(3)의 벽에 고착된 라디칼 제너레이터(44)에서 발생된다. 앞서와 같이 제1반응체(28)는 용기(30)로부터 제공되고, 밸브(20)와 매니폴드(18)를 통해 반응 용기(3)에 도입된다. 이 실시예에서, 파아트 홀더(10)는 금속 또는 세라믹일 수 있다. 또한, 마이크로컨트롤러(40)는 모든 밸브와 라디칼 제너레이터(44)를 조절한다.

도 3에서 보여진, 반응 용기(3)를 사용하기에 적합한 라디칼 제너레이터(44)는 매우 잘 알려진 장비일 수 있다. 이 장비는 석영관(2)과 도 1에서 설명한 RF 코일(14)의 소형 버전이 사용될 수 있다. 이러한 장비에서, 단지 변형은 작은 구멍을 가진 말단 플레이트를 제공하는 것이며, 그로 인해 라디칼은 그와 같은 노즐을 통해 반응 용기(3) 내로 빠르게 유동될 수 있다. 도 1은 노즐로 제공되는 구멍을 가진 적합한 말단 플레이트를 설명한 것으로, A. Sherman의 논문에서 스테인레스 스틸 애노드와 같은 것이다. 이 논문은 본 발명의 참조문헌인 "실리콘 웨이퍼로부터 자연 산화물의 제거"(A. Sherman, J. Vac. Sci. Technol. Vol.B8(4), 656(Jul/Aug 1990))로서 여기에 참고로 그 내용 전체를 반영한다. 이 문헌 역시 음극관 DC 방전 챔버의 사용으로 수소 라디칼이 발생된다고 언급하고 있다. 다른 대안으로 수소 라디칼 발생에 관한 보고는 최근 문헌인 "수소 원자를 표면에 노출시키기 위한 효과적인 기술"(V.M. Bermudez, J. Vac. Sci. Technol. Vol.A14, 2671 (1996)에서 발표한 논문)이 있다. 유사한 기술은 여기서 언급하는 요소 막을 형성하기 위해 필요할 수도 있는 라디칼을 발생시키기 위해 역시 사용될 수 있다.

라디칼 분포의 균일성에 대한 관심때문에 적용될 라디칼 제너레이터(44)의 타입을 컨트롤하지 못한다. 충분한 라디칼이 제1반응체의 반응으로 발생하는 한, 여분의 라디칼은 막 형성에서 역할을 하지 못한다. 보다 중요한 관심은 오염의 유입을 피하고, 라디칼 제너레이터의 가격 및 작동의 단순성에 관한 것이다. 또한, 파아트 표면상에 흡착된 제1반응체의 어느 한 부분과 파아트에 대한 라디칼 속(flux) 사이의 반응은 빠르고 표면 온도에 무관해야 한다. 따라서, 이것은 전형적으로 300-600°C에서 수행되는 종래의 연속 화학 증착 프로세스보다 낮은 온도에서 이러한 박막의 증착이 수행되는 것을 가능하게 한다. 종래의 연속 화학 증착 프로세스의 통상적인 응용에서 어려움의 하나는 막을 서서히 증착하는 것이다. 매우 얇은 막(예, 100Å(10nm))의 경우에는 관계없다. 그러나, 더 두꺼운 막(예, 1μm 또는 10,000Å)이 요구될 경우, 몇 가지 응용에 있어 상업적인 생존성이 문제될 수 있다.

본 프로세스에 있어, 간접적으로 발생되고 매우 반응적인 라디칼(예, 산소원자, 수소 원자, 질소 원자 등) 사용의 장점에 의해, 상온에서 프로세스를 실행시킬 수 있다. 이러한 사실은 사용된 반응기로부터 더 높은 수율을 이끌 수 있는 이 프로세스의 두가지 특징을 일으킨다.

제1반응체가 상온에서 기관에 노출되면, 진공 펌프에 의해 반응기를 배기한 후에는 하나 이상의 단일층이 뒤에 남겨질 가능성이 있다. 사실상, 기관 표면상에 액상의 막으로 응축하는 전구체를 발견할 정도로 기관 온도가 충분히 낮아질 경우, 분명히 본 프로세스를 실행시키기 위한 방법이 아닐 것이다. 그리고 나서, 기관표면에 남겨진 복수의 단일층을 가진 기관이 제2반응체(라디칼)에 노출될 때, 한 개 이상의 생성 막이 각각의 사이클에서 성장할 수 있다. 본 실험 데이터는 상온에서 TMA와 산소 원소로부터 사이클 당 3Å(0.3nm)의 Al₂O₃이 성장하는 것을 입증하였다. 열적(예, 고온) 연속 CVD에서 형성된 Al₂O₃에 관한 다른 모든 연구는 1Å(0.1nm)/사이클 이하의 증착율을 보여준다.

둘째, 만일 본 프로세스에서 각 전구체 노출 후에 반응기 챔버를 완전히 배기해야 할 필요가 없다면, 각 사이클마다 시간이 단축될 수 있을 것이다. 미국 특허 제4,389,973의 Suntola에 의해 설명된 유속형 반응기에서는, 각 기관의 노출 후 각 반응체를 청소하기 위해 비활성 가스를 사용하였다. 전형적으로 질소 가스를 청소 가스로 사용하였다. 우리의 경우에는, 다른 비활성가스에서 글로 방전을 스트라이킹(striking)함으로써 제2반응체를 발생시킨다(예, O₂→O). 따라서, 제1반응체를 청소하기 위해 별도의 비활성 가스를 사용할 필요가 없다. 방전만으로 제2가스를 간단히 사용할 수 있다. 또 한편, 제2반응체를 청소할 필요가 없는데, 왜냐하면, 글로 방전을 끝때 사라지기 때문이다. 별도의 청소 가스를 생략함으로써, 증착 사이클을 단축 및 단순화할 수 있다. 이것은 사이클 시간의 단축을 가능하게 할 것이다.

그러나, 연속 CVD 반응기에서 두 반응체를 분리하기 위해 청소 가스를 사용하는 것이 시스템의 실행에 있어서 가장 바람직한 프로세스가 아닐 수 있다는 몇몇의 사례를 인식해야 한다.

일반적으로, 기판이 높은 중형비의 구멍이나 트렌치의 구조를 갖도록 코팅될 때, 일반적으로, 앞서 설명한 스타일 중에서 진공 펌프를 사용하는 것이 더 효과적인 것이다. 구멍이 비활성 가스로 채워져 있을 때 주어진 반응체가 비활성 가스를 통해 구멍의 바닥으로 내려가도록 확산되는 것이 어려울 수 있기 때문에 이것이 그 경우일 것이다. 이들 응용에 의해 높은 중형비의 구멍이 코팅될 필요가 없는 응용들의 경우에(예, 대규모 평면 패널 디스플레이), 비활성 가스 청소가 적합할 것이다. 이 경우에, 글로 방전중에 청소 작업을 위한 비활성 가스로서 생성되는 가스를 사용(글로우 방전을 끈채로)하면 수율이 향상될 것이다.

결국, 연속 CVD 프로세스에 의해 매우 얇은 막의 절연재(예, Al_2O_3 , TiO_2 , Si_3N_4)가 증착될 때, 표면은 층 증착방법에 의한 층에도 불구하고 상당한 거칠름(roughness)을 가질 수 있다. 분명히, 이러한 현상은 막이 성장하는 동안 다소 부족한 것으로 이해되는 응집 프로세스에 의해 비롯된다. 이런 거친 표면을 피하기 위해 사용할 수 있는 하나의 기술로서, 두 개의 유사한 물질을 교대로 적층하여 된 다수의 얇은 층으로 성장시키는 기술이 있다. 예를 들어, 100Å(10nm)의 막을 원한다면, 10Å(1nm)의 Al_2O_3 층과 10Å(1nm)의 Si_3N_4 층을 번갈아 성장시켜 5번 행한다. 이것은 효과적인 확산 장벽과 효과적인 전기절연과괴 강도의 약 7-8의 유전상수를 가진 유전층을 생산하며, 또한 매우 편평하다. 상기에서 설명한 새로운 방법을 사용함으로써, 이전에 가능했던 온도보다 낮은 온도에서 이런 편평한 복수층 막을 증착할 수 있다.

예 1

이산화 규소의 박막 증착은 수소 원자의 속에 의해 원소적인 실리콘을 환원시킬 수 있는 이염화실란과 같은 실리콘 전구체에 의해 실행될 수 있다(S.M. Bedair가, J. Vac. Sci. Technol. B 12(1), 179(1994)에서 발표한 원자층 에피택시 증착 프로세스 참조). 또한, 다른 전구체들(예, 실란, 테트라메틸실란) 및 원자 수소로부터 원소적인 실리콘의 증착이 가능할 수 있다. 그 다음에, 결과물인 실리콘은 산소에 노출되어 이산화 규소로 전환될 수 있다. 이러한 프로세스에 의하여 이산화 규소 막은 단일층 옆에 단일층을 성장시킬 수 있다. 이러한 막을 성장시키는 다른 방법으로 이미 산소를 포함하는 실리콘 전구체를 사용할 수 있다. 예를 들어, 테트라에토시실란(tetraethoxysilane)을 사용할 수 있고 이것은 산소 원자로 환원된다.

예 2

하나의 실시예로, 본 발명은 원소적인 금속 막으로 파아트를 코팅하는 프로세스를 제공한다. 요약하자면, 티타늄 금속 막에 대한 논의로 한정할 수 있다. 예를 들어, 제1반응체일 수 있는 티타늄 사염화물을 저압에서 반응기 내로 도입하여 파아트 표면에 단일층이 흡착되도록 한다. 그 다음, 반응기 챔버 내의 과잉 티타늄 사염화물을 밖으로 배기한다. 그리고 나서, 순수한 티타늄 막을 형성하도록 원자형인 수소를 저압으로 표면에 노출시킨다. 수소 원자는 HCl을 형성하기 위해 티타늄 사염화물 단일층에 있는 염소와 반응할 것이다. 그리고 나서, HCl 증기는 진공 펌프에 의해 배기되고, 티타늄 단일층은 뒤에 남겨질 것이다. 티타늄 금속 막의 두께는 수행되는 프로세스 사이클의 수에 의해 간단히 정해진다. 이러한 프로세스에 의하여 상온에서 고품인 어떤 요소의 막을 성장시키는 것이 가능하다.

티타늄과 함께 티타늄 질화물 화합물 박막의 증착은 순수한 티타늄을 생성하는 수소 원자와 티타늄 사염화물에 의해 유도되며, 후속하는 질소 원자에 의한 노출에 의해 질화물이 형성된다. 대안으로, NH 라디칼에 티타늄 사염화물을 노출시켜서 직접적으로 티타늄 질화물 막을 생성할 수도 있다. 또한, 티타늄과 질소 원자 예를 들어, 테트라키스(디에틸아미노)티타늄 또는 테트라키스(디메틸아미노)티타늄을 포함한 전구체를 사용할 경우, 이들 중의 어느 하나인 단일층을 수소 원자나 HN 라디칼로 환원하여 티타늄 질화물을 형성할 수 있다.

예 3

본 발명은 산화물을 생성한 다음 질화물을 순차적으로 성장시킴으로써 옥시나이트리드(oxynitrides)와 같은 세 개 이상의 원소로 된 막 성장을 제공한다. 사실, 개선된 집적회로용으로 효과적인 확산 장벽 막인 탄탈륨/실리콘/질소와 같은 삼중 화합물을 성장시키는 것은 어렵지 않을 것이다.

다양한 이중 및 삼중 규화물은 하나 또는 그 이상의 금속이나 반도체 소지들을 증착시킨 다음, 그 층을 질소 원자로 질화시킴으로써 형성될 수 있다. 예를 들어, 순수 실리콘의 단일층을 증착하고 나서, 순수 티타늄 단일층을 증착할 수 있다. 만일

결과물인 티타늄 규화물 단일층이 질소 원자의 속으로 질화된다면, 티타늄/실리콘/질소 삼중 화합물을 얻을 수 있다. 또한, 화합물 막의 화학량은 어떤 원소에 대해 사용되는 사이클 수를 변화시킴으로써 간단히 변화될 수 있다. 예를 들어, 티타늄 이규화물($TiSi_2$)은 각 티타늄 사이클에 대하여 두개의 실리콘 사이클로부터 형성될 수 있다.

예 4

구리와 실리콘으로 도핑된 알루미늄 막의 증착은 각각 수소 원자에 의해 차례로 환원되는 트리아소부틸알루미늄 (triisobutylaluminum), 구리(II)아세틸아세토네이트($Cu(acac)_2$) 및 테트라메틸실란으로부터 생성되어 질 수 있다. 구리 및/또는 실란 도판트의 비율은 각 원소의 층들이 얼마나 많이 증착되는 가를 조절함으로써 조정될 수 있다. 예를 들어, 2%의 구리 도핑 수준은 매 50층의 알루미늄마다 1층의 구리를 증착함으로써 달성된다.

예 5

다양한 다공을 가진 파아트를 등각적으로 코팅하기 위한 연속 CVD 프로세스의 능력을 완전히 이용할 수 있다면, 다수의 중요한 복합체를 제작할 수 있다. 예를 들어, 메탄과 수소 원자로부터 탄소층을 성장시킬 수 있다. 그리고 나서, 그 층은 실시예 1에서 언급한 것과 같이 실리콘 층의 성장에 의해 실리콘 탄화물로 전환된다. 이 실리콘 탄화물의 코팅은 고체 실리콘 탄화물이 탄소 섬유들에 의해 강화 형성될 때 까지 탄소 섬유 프리폼을 코팅하는데 사용되었다. 탄소 섬유는 파아트에 강한 견고성을 줄 수 있으며, 실리콘 탄화물은 고온의 공기 중에서 사용되는 것을 허락한다. 알루미늄 단결정에 사용될 세라믹 합성물은 이런 섬유들에 의해 만들어진 프리폼상에 알루미늄 산화물을 성장시킴으로써 형성될 수 있다. 또한, 금속 합성물은 금속 섬유 프리폼과 연속 CVD의 사용으로 프리폼상에 금속이 성장될 수 있도록 미리 마련될 수 있다.

예 6

양질의 알루미늄 산화물 박막이 연속 CVD에 의해 온화한 온도에서 성장될 수 있다는 것은 H. Kumagai, K. Toyoda, M. Matsumoto 와 M. Obara에 의해 발표된 " $Al(CH_3)_3/N_2O$ 와 $Al(CH_3)_3/H_2O_2$ 의 증기 혼합에 의해 성장된 Al_2O_3 광학 결정체 박막에 관한 비교 연구(Jpn. J. Appl. Phys. 32 6137(1993))에서 알 수 있다. 따라서, 이것을 가지고 양극처리된 알루미늄 파아트를 고등각층으로 코팅하는 것이 가능하다. 초기의 CVD 프로세스는 알루미늄의 용해점보다 높은 온도에서 실행되어야만 하기 때문에 사용될 수 없었다. 한 접근방법으로 알루미늄 코팅을 위해 잘 알려진 연속 CVD 프로세스를 사용하였다. 대안적인 접근방법은 본 발명에서 언급한 프로세스의 장점을 이용할 수 있으며, 순수 알루미늄의 단일층들을 형성한다. 이러한 층들을 산소 원자들에 의해 산화할 수도 있다. 예를 들어, 수소 원자로 트리메틸알루미늄을 환원하여 알루미늄층을 형성할 수 있다. 이러한 층은 산소에 노출되었을 때 쉽게 산화될 것이다. 만일 알루미늄이 초기에 양극처리되었다면, 연속 화학 증착 막은 어떤 흠집이나 작은 구멍을 메울 것이다.

예 7

저온에서 2개의 세라믹 조각을 순수 세라믹물질로 결합하는 것은 일부 특이한 이점을 가지는 프로세스이다. 예를 들어, 결합된 파아트의 온도 내성은 원래의 세라믹 파아트 만큼이나 높을 것이다. 또한, 새로운 물질은 구조에 첨가되지 않고, 그로 인해 결과적으로 결합된 파아트는 순도가 높으며, 단지 원래의 세라믹정도의 화학적인 비활성을 가질 뿐이다. 이러한 프로세스는 오늘날 존재하지 않는다. 예를 들어, 알루미늄 산화물 두 조각은 실시예 6에서 언급한 것과 같이 두개의 인접한 파아트상에 알루미늄 산화물을 성장시킴으로써 결합될 수 있다.

예 8

축전기의 용량은 축전기 판들사이 절연체의 유전상수와 정비례한다. 또한, 절연체의 두께에 반비례한다. 집적회로에서 용량을 증가시키는 것을 원할 때, 바람직한 절연체의 열적 SiO_2 의 두께를 감소시키는 것이 전통이다. 현대의 진보된 회로에서, SiO_2 두께의 실질적인 한계는 도달되었다($\sim 30\text{\AA}$ ($\sim 3\text{nm}$)). 이것보다 더 얇고 작은 구멍이 없는 균일한 SiO_2 막을 성장시키기 위한 시도는 어렵다는 것이 증명되었다. 대안은 보다 높은 유전상수를 가진 절연체를 증착시킬 수 있으므로, 이것은 실질적으로 더 실용적인 유전 두께를 더 허락할 것이다. 예를 들어, 25의 절연상수($6\times$ 이산화규소)를 가진 Ta_2O_5 의 박막을 증착할 경우, 30\AA (3nm)막은 180\AA (18nm)두께를 가질 수 있다. 이러한 막 두께는 쉽게 증착이 될 수 있을 뿐만 아니라, 용량에 있어서도 Ta_2O_5 의 두께를 더 환원시킴으로써 더 개량될 수 있다.

불행하게도, 전통적인 CVD 고온 기술에 의해 실리콘에 증착된 Ta₂O₅의 매우 얇은 층은 25이하의 유전상수를 가진 절연체의 결과이다. 이것은 프로세스가 시작될 때, 처음 일어나는 것이 실리콘 산화이며 결국에는 Ta₂O₅와 SiO₂의 혼합층으로 되기 때문이다. SiO₂의 유전상수가 낮아질수록 혼합 막의 유전상수의 전반적인 값이 낮아진다.

현재의 프로세스에서, 원한다면, 저온에서 Ta₂O₅의 증착이 가능하고 그것에 의해 하부 실리콘의 산화를 최소화할 수 있다. 만일 저온 사용과 무관하게, 여전히 약간의 실리콘 산화가 있다는 것을 알 경우, 산소 원자 라디칼을 이용하여 Ta₂O₅ 증착을 진행하기 전에 실리콘상에 일부 산소 장벽물질(예, TiN, TaN 등) 또는 희생 물질(예, Ta)로 된 하나 또는 몇 개의 단일층을 증착할 수 있다.

예 9

최근에는 집적회로에서 알루미늄 도체 대신에 구리 도체로 대체하려는 경향이 있다. 플라즈마로 알루미늄을 에칭하는 것과 동일한 방식으로 구리로 에칭하는 것은 어렵기 때문에, 대부분의 제작은 "Damascene" 또는 상감 세공의 접근방법으로 이루어진다. 전통적인 기술은 구리 층을 증착하고, 이 구리층에 있는 구멍을 에칭하고, 이들 구멍은 적당한 절연체 즉, 절연체에 의해 채워지는 것이다. 그 대신에, 본 발명은 절연체 물질 층을 증착하고, 거기에 있는 구멍을 에칭하며, 전 표면을 구리층으로 코팅한다. 이러한 구리는 미리 에칭된 모든 구멍을 채운다. 그리고, 웨이퍼 표면에 있는 여분의 구리는 화학 기계적 연마 단계에 의해 제거된다. 구리가 증착될 수 있는 몇가지 프로세스 중에서, 바람직한 것은 무전해 도금이다. 불행하게도, 구리는 부도체 표면을 전기 도금할 수 없으므로, 구리 "시드(seed)"층은 CVD에 의해 증착된다. 이 "시드"층의 등각 피복률이 좋으면, 전 구리층은 확실하게 코팅될 수 있다. CVD에 의해 순수 구리 박막을 증착하기 위한 최근의 노력은 복잡하고 고가인 구리 유기금속 화합물의 사용을 요구한다. 이 접근방법은 바람직한 것으로 밝혀졌다. 왜냐하면, 모든 이용가능한 구리 할로겐 화합물이 저가이고, 고온의 용해점을 가진 고체이며, CVD 반응기 챔버 내로 유입하기 위해 제어되는 양식으로 증발하기 어렵기 때문이다.

이미 언급한 본 프로세스의 용통성으로, 저가의 구리-산소 유기금속 화합물(예, 구리 II 2,4-펜탄디오네이트 C₁₀H₁₄O₄Cu)은 안정하고, 100°C에서 10mtorr(1.33Pa)의 증기압을 가지며, 저가임을 사용할 수 있고, 산소 원자의 노출로 인해 CuO₂로 감소된다. 그리고, 두 번째 단계에서 CuO₂ 단일층은 수소 원자의 노출로 인해 원소적인 구리로 환원될 수 있다. 여러 사이클의 이러한 프로세스의 반복은 원하는 두께의 순수 구리 박막을 생산할 수 있다. 동시에, 확산장벽층이 구리 및 TiN과 같은 밑에 있는 Si, SiO₂ 사이에서 요구된다면, 양층은 차례로 동일한 시스템에서 증착될 수 있다. 이것은 제조 프로세스를 매우 단순화시킬 수 있다.

예 10

일부 원소 또는 화합물의 단일층이 매우 높은 종횡비의 블라인드 구멍(예, 10:1)을 증착할 때, 먼저 구멍으로부터 모든 가스를 배출시킨다. 다음으로, 전구체 분자를 구멍에 노출시켜, 구멍의 부피를 채울 만큼 구멍표면으로 흡수시킨다. 그리고, 구멍 내부의 용적을 채운 전구체 분자는 진공 펌프에 의해 펌핑되어 청소된다. 이 프로세스의 다음 단계에서는 흡착된 단일층을 라디칼 유동에 노출시켜, 고품 분자 종류의 원하는 단일층으로 전환시킨다.

매우 높은 종횡비의 블라인드 구멍의 경우에, 다른 현상이 인식된다. 라디칼 유동이 배기된 구멍의 부피 내로 확산될 때, 표면 반응은 반응 생성물을 배출한다. 예를 들어, 산소 원자가 흡착된 TMA 분자를 공격하면, 단일층 Al₂O₃가 생성되고, H₂O, CO₂ 및 CO와 같은 반응 생성물이 생성된다. 만일 구멍이 길고 좁으며, 라디칼에 대한 노출이 실행 불가능할 정도로 장시간 유지될 경우, 이러한 반응 생성물 분자들은 블라인드 구멍의 바닥으로 라디칼이 확산되는 것을 방해할 수 있다.

이러한 현실적인 어려움을 해결하기 위해서는 도 4에서 설명한 바와 같이, 주기적인 양식으로 매우 긴 블라인드 구멍을 라디칼 유속에 노출시켜야 한다. 즉, 라디칼에 전구체 분자를 단시간 노출시킨 후, 진공 펌프로 챔버를 배기시킨다. 이것은 구멍 내로 라디칼이 확산되는 것을 방지하는데 도움이 되며, 가스 반응 생성물을 청소하는 효과가 있을 것이다. 그리고 나서, 라디칼 유동에 의한 제 2노출이 실행된다. 바람직하다면, 이 프로세스는 여러 번 반복되어 매우 길고 좁은 블라인드 구멍의 단부에서 바람직한 반응을 달성한다.

예 11

초기에 부분적으로 비금속일 수 있는 표면상에 연속 CVD에 의해 금속 막을 증착할 때, 선택하여 증착을 수행하는 것이 가능하다. 예를 들어, 수소 원자와 증기 TaCl₅로부터의 탄탈륨으로 스테인레스 스틸 홀더 상에 적치한 사파이어 샘플을 코팅하기 위한 시도의 경우, 탄탈륨은 사파이어가 아닌 스테인레스상에만 형성된다는 것을 알고 있다. 이것은 H라디칼이 흡착된 단일층 TaCl₅ 보다는 Al₂O₃표면에 더 잘 반응하기 때문에 일어나는 것이다.

비슷한 현상이 유리상이 아닌 플레티늄상에 구리 박막의 열적 연속 CVD증착에 대해 언급한 최근의 논문(P. Martensson 과 J-O. Carlsson이, J. Electrochem. Soc. 145, 2926(1998)에서 발표함)에서 관찰되었다.

바람직하지 않는 이런 선택성을 방지하는 프로세스는 전 웨이퍼 표면 위에 금속 산화물을 증착하는 것일 것이다. 그리고, 초기의 산화물 단일층은 수소원자에 의해 순수 금속으로 환원된다(상기 실시예 9 참조). 다음의 층들은 적합한 전구체(예, TaCl₅ 및 H로부터의 탄탈륨)의 직접 환원에 의해 증착된다.

본 발명의 기술에 의해 증착된 막의 상업적인 응용은 이들 막들을 생성하는 이 프로세스에 한정되지 않을 것이다. 예를 들어, 공지된 연속 CVD 기술에 의해 성장되는 라디칼에 대한 분류가 없는 막들은 응용예에 따라 적절하게 의존적일 것이다.

지금까지 본 발명에 대하여 특히 동일하게 수행되는 특이한 방법을 설명하였지만 여러 변형과 수정이 있을 수 있음은 자명하다. 본 발명이 위 설명으로부터 박막의 연속 화학 증착 기술에 대하여 상당한 진보가 있었고, 본 발명의 방법에 의해 증착되는 막이 여러 상업적으로 중요한 응용들이 가능함을 자명하다. 본 발명의 방법은 무엇보다도 저온에서 어떤 조성물의 막을 완전히 등각적이고 매우 순수하게 증착하는 것을 처음으로 허락하는 유일한 것이다.

발명의 효과

본 발명에 따른 프로세스에 따르면, 간접적으로 발생되고 매우 반응적인 라디칼(예, 산소원자, 수소 원자, 질소 원자 등) 사용함으로 인해, 상온에서 프로세스를 실행시킬 수 있다. 또한, 별도의 청소 가스를 생략함으로써, 증착 사이클을 단축 및 단순화할 수 있다. 이에 따라, 사이클 시간의 단축이 가능해지고, 이전에 가능했던 온도보다 낮은 온도에서 편평한 복수층 막을 증착할 수 있다.

무엇보다도, 본 발명의 방법은 저온에서 어떤 조성물의 막을 완전히 등각적이고 매우 순수하게 증착하는 것을 처음으로 허락하는 유일한 것이다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 한 실시예에 따른 구조로, 전기적인 전도에 의하지 않고 막을 증착하기에 적합한 연속 CVD 반응기의 개요도이다.

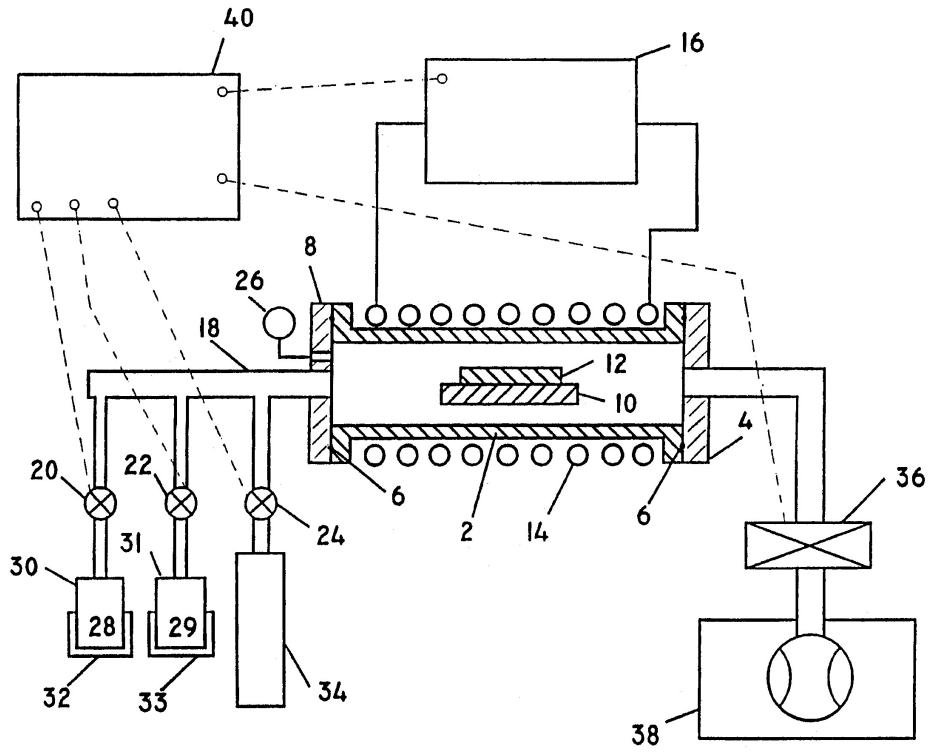
도 2는 연속 CVD 프로세스를 위한 프로세스 사이클을 설명한 것이다.

도 3은 본 발명의 한 실시예에 따른 구조로, 전도 또는 비전도 어떤 막이든 증착하기에 적합한 연속 CVD 반응기의 개요도이다.

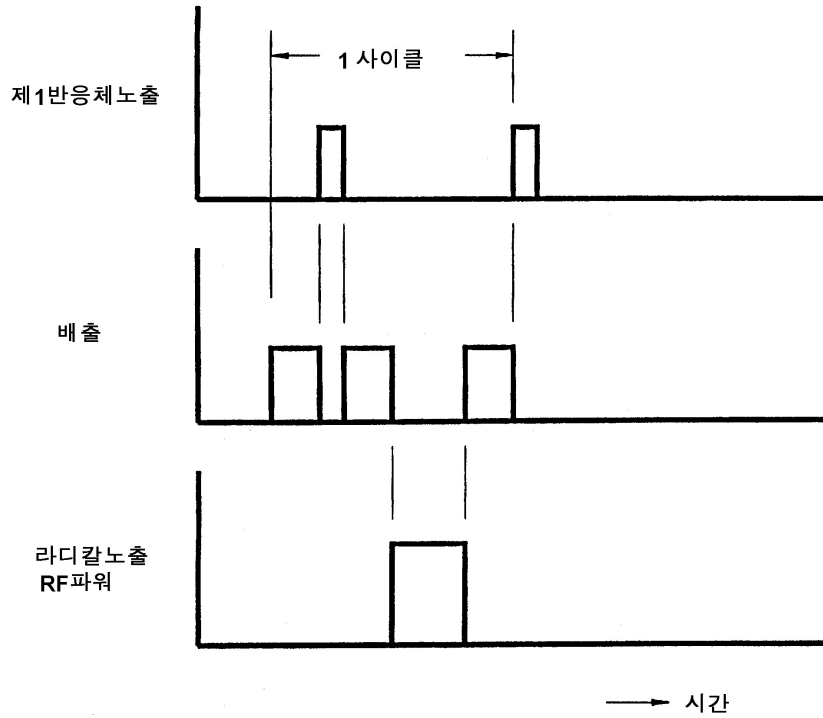
도 4는 연속 CVD 프로세스를 위한 선택적인 프로세스 사이클을 설명한 것이다.

도면

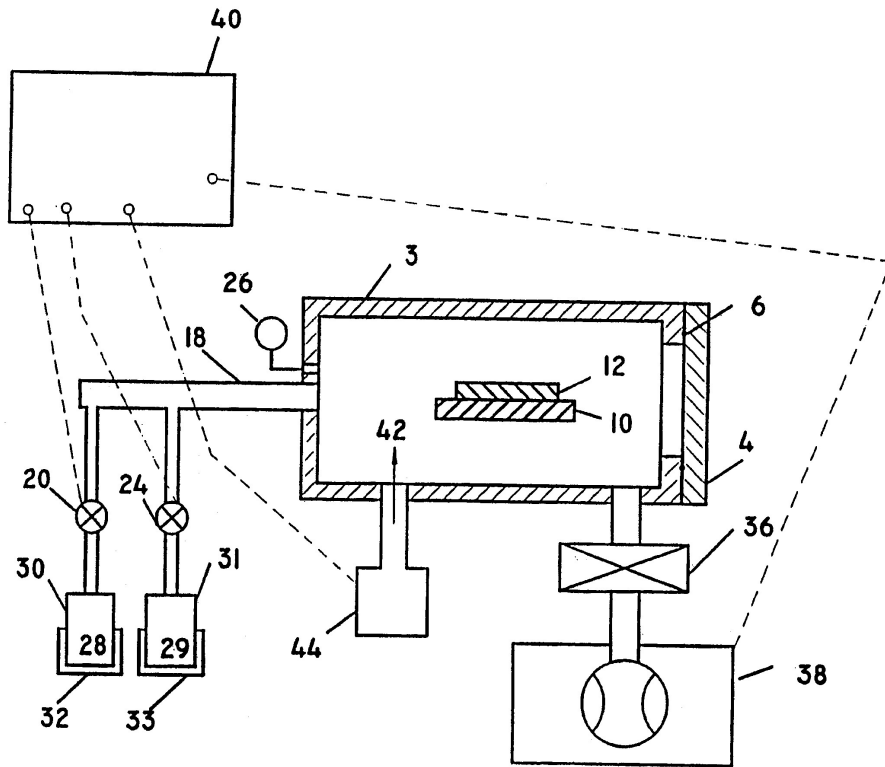
도면1



도면2



도면3



도면4

