



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년08월22일
(11) 등록번호 10-2013412
(24) 등록일자 2019년08월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 16/455 (2006.01) C23C 16/40 (2006.01)
C23C 16/44 (2006.01) C23C 16/52 (2018.01)
(52) CPC특허분류
C23C 16/45553 (2013.01)
C23C 16/401 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0009657
(22) 출원일자 2017년01월20일
심사청구일자 2017년02월13일
(65) 공개번호 10-2017-0087425
(43) 공개일자 2017년07월28일
(30) 우선권주장
62/280,886 2016년01월20일 미국(US)
15/404,376 2017년01월12일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US20040180557 A1*
US20110207283 A1*
US20130295779 A1*
KR1020150001674 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
버숨머트리얼즈 유에스, 엘엘씨
미국 아리조나 템피 사우스 리버 파크웨이 8555
(우: 85284)
(72) 발명자
왕, 메일리앙
미국 캘리포니아 샌마르코스 아베니다 라 케스타
363
레이, 신지안
미국 92081 캘리포니아 비스타 체리우드 1928
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 남앤남

전체 청구항 수 : 총 16 항

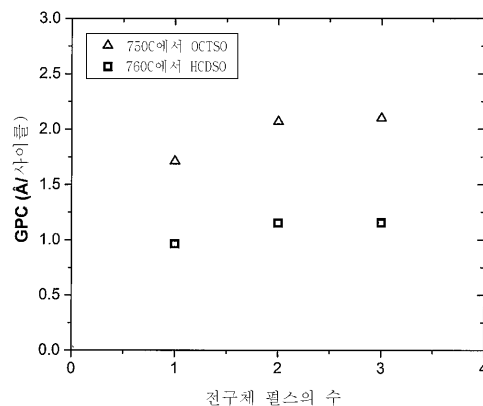
심사관 : 손동연

(54) 발명의 명칭 규소-함유 막의 고온 원자층 증착

(57) 요약

650°C 이상의 하나 이상의 온도에서의 원자층 증착 공정에서 산화규소 막을 증착시키기 위한 방법 및 조성물이 제공된다. 일 양태에서, 반응기에 기판을 제공하는 단계; 반응기에 본원에 기술된 화학식 I 및 화학식 II를 갖는 화합물들의 군으로부터 선택된 적어도 하나의 할로도실록산 전구체를 도입하는 단계; 반응기를 퍼지 가스로 퍼징하는 단계; 반응기에 산소 공급원을 도입하는 단계; 및 반응기를 퍼지 가스로 퍼징하는 단계를 포함하며, 단계들이 산화규소의 요망되는 두께가 증착될 때까지 반복되는 산화규소 막 또는 물질을 증착시키는 방법으로서, 이러한 공정이 약 650 내지 1000°C 범위의 하나 이상의 온도에서 수행되는 방법이 제공된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C23C 16/4408 (2013.01)

C23C 16/45527 (2013.01)

C23C 16/52 (2018.01)

(72) 발명자

말리카주난, 아누파마

미국 92078 캘리포니아 샌마르코스 윈드미어 드라이브 1640

찬드라, 하리핀

미국 92078 캘리포니아 샌 마르코스 쏘리 웨이 1702

한, 빙

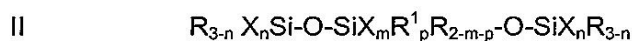
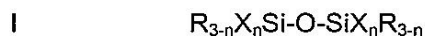
미국 92078 캘리포니아 샌 마르코스 블루 오크 플레이스 2529

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 반응기에 기판을 제공하는 단계;
- (b) 반응기에 하기 화학식 I 및 화학식 II를 갖는 화합물들의 군으로부터 선택된 하나 이상의 할라이도실록산 전구체(halidosiloxane precursor)를 도입하는 단계;
- (c) 반응기를 퍼지 가스(purge gas)로 퍼징시키는 단계;
- (d) 반응기에 산소 공급원을 도입하는 단계; 및
- (e) 반응기를 퍼지 가스로 퍼징시키는 단계를 포함하며,
- 단계 (b) 내지 단계 (e)가 산화규소의 요망되는 두께가 증착될 때까지 반복되는, 기판의 적어도 표면 상에 산화 규소 막을 증착시키는 방법으로서,
- 방법이 650 내지 1000℃ 범위의 하나 이상의 온도에서 수행되는, 방법:



상기 식에서, X는 Cl, Br, 또는 I이며; R 및 R¹은 각각 독립적으로 수소 원자, C₁ 내지 C₃ 알킬 기로부터 선택되며; n은 1, 2, 또는 3이며; m은 0, 1, 또는 2이며; p는 0 또는 1이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 적어도 할라이도실록산 전구체가 1,1,1,3,3,3-헥사클로로디실록산, 1,1,3,3-테트라클로로디실록산, 1,1,3,3-테트라클로로-1,3-디메틸디실록산, 1,3-디클로로-1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 1,1,1,3,3,3,5,5,5-옥타클로로트리실록산, 1,1,3,3,5,5-펜타클로로-1,3,5-트리메틸트리실록산, 1,5-디클로로-1,1,3,3,5,5-헥사메틸트리실록산, 1,5-펜타클로로-1,3,5-트리메틸트리실록산, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 퍼지 가스가 질소, 헬륨, 아르곤 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 산소 공급원이 산소, 퍼옥사이드, 산소 플라즈마, 이산화탄소 플라즈마, 일산화탄소 플라즈마, 수소 및 산소를 포함하는 조성물, 수소 및 오존을 포함하는 조성물, 이산화탄소 및 산소를 포함하는 조성물, 물 및 산소를 포함하는 조성물, 질소 및 산소를 포함하는 조성물, 수증기, 수증기 플라즈마, 물 및 오존을 포함하는 조성물, 과산화수소, 오존 공급원, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 일원을 포함하는 방법.

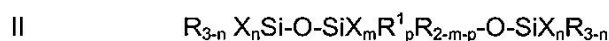
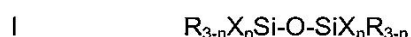
청구항 5

제1항에 있어서,

- (f) 반응기에 하이드록실 함유 공급원을 도입하고;
- (g) 반응기를 퍼지 가스로 퍼징시키는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 6

- (a) 반응기에 기판을 제공하는 단계;
 - (b) 반응기에 하기 화학식 I 및 화학식 II를 갖는 화합물들의 군으로부터 선택된 하나 이상의 할라이도실록산 전구체를 도입하는 단계;
 - (c) 반응기를 퍼지 가스로 퍼징시키는 단계;
 - (d) 반응기에 산소 공급원을 도입하는 단계;
 - (e) 반응기를 퍼지 가스로 퍼징시키는 단계;
 - (f) 반응기에 하이드록실 함유 공급원을 도입하는 단계; 및
 - (g) 반응기를 퍼지 가스로 퍼징시키는 단계를 포함하며,
- 단계 (b) 내지 단계 (g)가 요망되는 두께가 증착될 때까지 반복되는, 산화규소 막을 증착시키는 방법으로서, 공정 온도가 650 내지 1000℃의 범위이며, 압력이 50 밀리토르(miliTorr; mT) 내지 760 Torr의 범위인, 방법:



상기 식에서, X는 Cl, Br, 또는 I이며; R 및 R¹은 각각 독립적으로 수소 원자, C₁ 내지 C₃ 알킬 기로부터 선택되며; n은 1, 2, 또는 3이며; m은 0, 1, 또는 2이며; p는 0 또는 1이다.

청구항 7

제6항에 있어서, 적어도 할라이도실록산 전구체가 1,1,1,3,3,3-헥사클로로디실록산, 1,1,3,3-테트라클로로디실록산, 1,1,3,3-테트라클로로-1,3-디메틸디실록산, 1,3-디클로로-1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 1,1,1,3,3,5,5,5-옥타클로로트리실록산, 1,1,3,5,5-펜타클로로-1,3,5-트리메틸트리실록산, 1,5-디클로로-1,1,3,3,5,5-헥사메틸트리실록산, 1,5-펜타클로로-1,3,5-트리메틸트리실록산, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 8

제6항에 있어서, 퍼지 가스가 질소, 헬륨, 아르곤, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

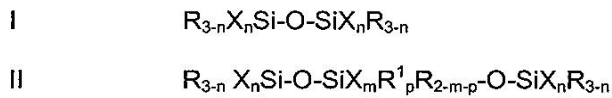
청구항 9

제6항에 있어서, 산소 공급원이 산소, 퍼옥사이드, 산소 플라즈마, 이산화탄소 플라즈마, 일산화탄소 플라즈마, 수소 및 산소를 포함하는 조성물, 수소 및 오존을 포함하는 조성물, 이산화탄소 및 산소를 포함하는 조성물, 물 및 산소를 포함하는 조성물, 질소 및 산소를 포함하는 조성물, 수증기, 수증기 플라즈마, 물 및 오존을 포함하는 조성물, 과산화수소, 오존 공급원, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 일원을 포함하는 방법.

청구항 10

- (a) 반응기에 기판을 제공하는 단계;
 - (b) 반응기에 하기 화학식 I 및 화학식 II를 갖는 화합물들의 군으로부터 선택된 하나 이상의 할라이도실록산 전구체를 도입하는 단계;
 - (c) 반응기를 퍼지 가스로 퍼징시키는 단계;
 - (d) 반응기에 산소 공급원을 도입하는 단계; 및
 - (e) 반응기를 퍼지 가스로 퍼징시키는 단계를 포함하며,
- 단계 (b) 내지 단계 (e)가 요망되는 두께가 증착될 때까지 반복되는, 산화규소 막을 증착시키는 방법으로서, 방법 온도가 650 내지 1000℃의 범위이며, 압력이 50 밀리토르(mTorr) 내지 760 Torr의 범위이며, 전구체가 Si-

Me 또는 Si-Cl 기를 포함하는 하나 이상의 고정 작용성(anchoring functionality) 및 패시베이션 작용성(passivating functionality)을 포함하는, 방법:



상기 식에서, X는 Cl, Br, 또는 I이며; R 및 R¹은 각각 독립적으로 수소 원자, C₁ 내지 C₃ 알킬 기로부터 선택되며; n은 1, 2, 또는 3이며; m은 0, 1, 또는 2이며; p는 0 또는 1이다.

청구항 11

제10항에 있어서, 산소 공급원이 산소, 퍼옥사이드, 산소 플라즈마, 이산화탄소 플라즈마, 일산화탄소 플라즈마, 수소 및 산소를 포함하는 조성물, 수소 및 오존을 포함하는 조성물, 이산화탄소 및 산소를 포함하는 조성물, 물 및 산소를 포함하는 조성물, 질소 및 산소를 포함하는 조성물, 수증기, 수증기 플라즈마, 물 및 오존을 포함하는 조성물, 과산화수소, 오존 공급원, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 일원을 포함하는 방법.

청구항 12

제10항에 있어서, 방법 온도가 700 내지 850℃의 범위인 방법.

청구항 13

제10항에 있어서, 압력이 50 밀리토르(mTorr) 내지 100 Torr의 범위인 방법.

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

제10항의 방법에 의해 형성된 규소 함유 막.

청구항 18

제17항에 있어서, 2.1 g/cm³ 이상의 밀도; 열적 옥사이드(thermal oxide)에 대해 6 이하의 0.5 중량% dHF에서의 습식 에칭률(Wet Etching Rate, WER); 2×10^{19} 원자/cm³ 이하의 탄소 함량을 갖는 규소 함유 막.

청구항 19

제18항에 있어서, X-선 광전자 분광법(X-Ray Photoelectron Spectroscopy; XPS)으로 측정하는 경우에, 탄소가 5 원자% 미만의 양으로 존재하는 규소 함유 막.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 2016년 1월 20일에 출원된 미국출원번호 제62/280886호의 이익을 청구한다. 출원번호 제62/280886호의 내용은 본원에 참고로 포함된다.

[0002] 발명의 분야

[0003] 본원에는 규소-함유 막의 형성을 위한 조성물 및 방법이 기술된다. 더욱 상세하게, 본원에는 약 500℃ 이상의 하나 이상의 증착 온도에서 그리고 원자층 증착(ALD) 공정을 이용하여 산화규소 막을 형성시키기 위한 조성물 및 방법이 기술된다.

배경 기술

[0004] 열적 산화(thermal oxidation)는 반도체 적용에서 이산화규소(SiO_2)와 같은 고순도 및 높은 콘포말한(conformal) 산화규소 막을 증착시키기 위해 통상적으로 사용되는 공정이다. 그러나, 열적 산화 공정은 매우 낮은 증착률, 예를 들어, 700℃에서 0.0007 Å/s 미만의 증착률을 갖는데[문헌[B. E. Deal and A. S. Grove "General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon." Journal of Applied Physics Vol 36, page 3770 (1965)] 참조], 이는 고용적 제작 공정을 상업적으로 개조하게 하는데 실용적이지 않게 만든다.

[0005] 원자층 증착(ALD) 및 플라즈마 강화된 원자층 증착(PEALD)은 저온(< 500℃)에서 이산화규소(SiO_2) 콘포말한 막을 증착시키기 위해 사용되는 공정이다. ALD 공정 및 PEALD 공정 둘 모두에서, 전구체 및 반응성 가스(예를 들어, 산소 또는 오존)는 각 사이클에서 이산화규소(SiO_2)의 단일층을 형성시키기 위해 특정 수의 사이클에서 별도로 펄스화된다. 그러나, 이러한 공정을 이용하여 저온에서 증착되는 이산화규소(SiO_2)는 반도체 적용에 유해한 탄소(C), 질소(N), 또는 둘 모두와 같은 소정 수준의 불순물을 함유할 수 있다. 이를 해결하기 위하여, 하나의 가능한 해법은 증착 온도를 500℃ 보다 높은 온도까지 증가시키는 것이다. 그러나, 이러한 보다 높은 온도에서, 반도체 산업에 의해 이용되는 통상적인 전구체는 자가-반응적이고, 열적으로 분해되고, ALD 모드 보다 오히려 CVD 모드에서 증착하는 경향이 있다. CVD 모드 증착은 특히, NAND 및 V-NAND와 같은 고종횡비 구조를 갖는 반도체 적용을 위하여, ALD 증착과 비교하여 감소된 콘포말성(conformality)을 갖는다. 또한, CVD 모드 증착은 ALD 모드 증착 보다 막 또는 물질 두께의 낮은 제어를 갖는다.

[0006] 미국공개출원번호 제2014/0170858호에는 사이클을 사전결정된 횟수 동안 수행함으로써 기판 상에 사전결정된 원소, 산소, 및 질소, 탄소 및 붕소로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상의 원소를 포함하는 막을 형성시키는 방법으로서, 사이클이 기판에 공급된 가스를 공급하되, 공급된 가스가 사전결정된 원소와 산소의 화학 결합을 갖는 사전결정된 원소, 염소 및 산소를 함유하고, 기판에 질소, 탄소 및 붕소로 이루어진 균으로부터 선택된 적어도 하나의 원소를 함유하는 반응성 가스를 공급하는 방법이 기재되어 있다.

[0007] 미국공개출원번호 제2007/0111545호에는 반도체 소자 제작에서 증착률을 향상시키고 단차 피복(step coverage)을 개선시키기 위해 ALD를 이용하여 이산화규소 층을 형성시키는 방법이 기재되어 있다.

[0008] 미국특허번호 제7,498,273호에는 막에 낮은 다공도, 높은 에칭 선택성, 및 보다 적은 크랙을 제공하는 PECVD에서 실록산을 사용하여 기술된 기판 상에 형성된 갭에 저-κ 유전체 층을 증착시키는 방법이 기재되어 있다. 이러한 방법은 증착 챔버에 오가노(organo)-Si 전구체 및 O 전구체를 도입하는 것을 포함한다. 오가노-Si 전구체는 8 미만의 C:Si 원자 비를 가지며, O 전구체는 증착 챔버의 외측에서 발생하는 원자 O를 포함한다.

[0009] 미국특허번호 제7,084,076호에는 원자층 증착(ALD)을 이용하여 이산화규소 막을 증착시키는 방법으로서, 할로겐- 또는 NCO-치환된 실록산이 Si 공급원으로 사용되는 방법이 기재되어 있다.

[0010] 미국공개번호 제2013/0295779호에는 약 500℃ 이상의 하나 이상의 증착 온도에서 산화규소 함유 막을 형성시키기 위한 조성물 및 ALD가 기재되어 있다.

[0011] 이미 기술된 특허들 및 특허출원들은 본원에 참고로 포함된다.

[0012] 이에 따라, 수직구조 NAND(V-NAND) 메모리 기술을 위한 600℃ 초과 온도에서 열-기반 증착 공정을 대체하기 위해, 원자층 증착(ALD) 공정 또는 ALD-유사 공정, 예를 들어, 비제한적으로, 사이클릭 화학적 증기 증착 공정을 이용하여 고품질, 저 불순물, 높은 콘포말한 산화규소 막을 형성시키는 공정을 개발하는 것이 요구되고 있다. 또한, V-NAND 메모리의 제작을 위한 ALD 또는 ALD-유사 공정에서, 순도 및/또는 밀도와 같은 하나 이상의 막 성질을 개선시키기 위해 고온 증착(예를 들어, 650℃ 이상의 하나 이상의 온도에서의 증착)을 개발하는 것이 요망될 수 있다.

발명의 내용

[0013] 본원에는 원자층 증착(ALD) 또는 ALD-유사 공정에서, 고온에서, 예를 들어, 약 650℃ 이상의 하나 이상의 온도에서 산화규소 물질 또는 막의 증착을 위한 방법이 기술되어 있다. 본원에 기술된 조성물 또는 방법을 이용하

여 증착된 산화규소 막은 하기 특성들 중 적어도 하나 이상을 포함한다: 약 2.1 g/cm^3 이상의 밀도; 열적 옥사이드에 비해 약 6 이하의 0.5 중량% dHF에서의 습식 에칭률(WER); 2×10^{19} 원자/ cm^3 이하의 탄소 함량.

[0014] 일 양태에서,

[0015] (a) 반응기에 기판을 제공하는 단계;

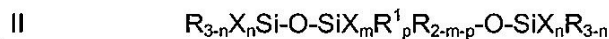
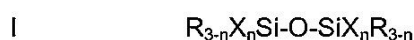
[0016] (b) 반응기에 하기 화학식 I 및 화학식 II를 갖는 화합물들의 군으로부터 선택된 적어도 하나의 할라이도실록산 전구체를 도입하는 단계;

[0017] (c) 반응기를 퍼지 가스로 퍼징시키는 단계;

[0018] (d) 반응기에 산소 공급원을 도입하는 단계; 및

[0019] (e) 반응기를 퍼지 가스로 퍼징시키는 단계를 포함하며,

[0020] 단계 (b) 내지 단계 (e)가 산화규소의 요망되는 두께가 증착될 때까지 반복되며, 약 650 내지 850°C 범위의 하나 이상의 온도에서 수행되는, 산화규소 막 또는 물질을 증착시키는 방법이 제공된다:



[0022] 상기 식에서, X는 Cl, Br, 또는 I이며; R 및 R^1 은 각각 독립적으로 수소 원자, C_1 내지 C_3 알킬 기로부터 선택되며; n은 1, 2, 또는 3이며; m은 0, 1, 또는 2이며; p는 0 또는 1이다. 이러한 구체예 또는 다른 구체예에서, 본 방법은 약 50 밀리토르(mTorr) 내지 약 760 Torr 범위의 하나 이상의 압력에서 수행된다. 이러한 구체예 또는 다른 구체예에서, 산소 공급원은 산소, 퍼옥사이드, 산소 플라즈마, 이산화탄소 플라즈마, 일산화탄소 플라즈마, 수소 및 산소를 포함하는 조성물, 수소 및 오존을 포함하는 조성물, 이산화탄소 및 산소를 포함하는 조성물, 물 및 산소를 포함하는 조성물, 질소 및 산소를 포함하는 조성물(즉, 아산화질소(N_2O) 또는 산화질소(NO)), 수증기, 수증기 플라즈마, 물 및 오존을 포함하는 조성물, 과산화수소, 오존 공급원, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 일원이다.

[0023] 다른 양태에서,

[0024] (a) 반응기에 기판을 제공하는 단계;

[0025] (b) 반응기에 하기 화학식 I 및 화학식 II를 갖는 화합물들의 군으로부터 선택된 적어도 하나의 할라이도실록산 전구체를 도입하는 단계;

[0026] (c) 반응기를 퍼지 가스로 퍼징시키는 단계;

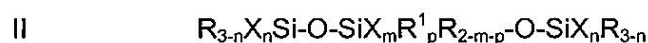
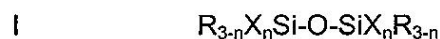
[0027] (d) 반응기에 산소 공급원을 도입하는 단계;

[0028] (e) 반응기를 퍼지 가스로 퍼징시키는 단계;

[0029] (f) 반응기에 수증기 또는 하이드록실 공급원을 도입하는 단계;

[0030] (g) 반응기를 퍼지 가스로 퍼징시키는 단계를 포함하며,

[0031] 단계 (b) 내지 단계 (g)가 산화규소의 요망되는 두께가 증착될 때까지 반복되며, 650 내지 850°C 범위의 하나 이상의 온도에서 수행되는, 산화규소 막 또는 물질을 증착시키는 방법이 제공된다:



[0033] 상기 식에서, X는 Cl, Br, 또는 I이며; R 및 R^1 은 각각 독립적으로 수소 원자, C_1 내지 C_3 알킬 기로부터 선택되며; n은 1, 2, 또는 3이며; m은 0, 1, 또는 2이며; p는 0 또는 1이다.

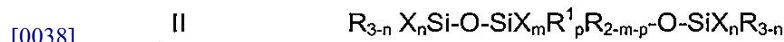
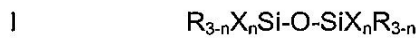
[0034] 상술된 방법의 하나 이상의 구체예에서, 본 방법은 약 50 밀리토르(mTorr) 내지 약 760 Torr 범위의 하나 이상

의 압력에서 수행된다.

[0035] 상술된 방법의 하나 이상의 구체예에서, 퍼지 가스는 질소, 헬륨, 아르곤 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0036] 상술된 방법의 하나 이상의 구체예에서, 산소 공급원은 산소, 퍼옥사이드, 산소 플라즈마, 이산화탄소 플라즈마, 일산화탄소 플라즈마, 수소 및 산소를 포함하는 조성물, 수소 및 오존을 포함하는 조성물, 이산화탄소 및 산소를 포함하는 조성물, 물 및 산소를 포함하는 조성물, 질소 및 산소를 포함하는 조성물(즉, 아산화질소 N_2O 또는 산화질소, NO), 수증기, 수증기 플라즈마, 물 및 오존을 포함하는 조성물, 과산화수소, 오존 공급원, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 일원을 포함한다.

[0037] 다른 양태에서, 하기 화학식 I 및 화학식 II를 갖는 화합물들의 군으로부터 선택된 적어도 하나의 할라이도실록산 전구체를 포함하는 산화규소 막을 증착시키기 위한 조성물이 제공된다:



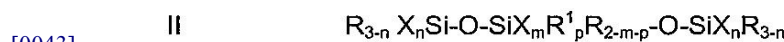
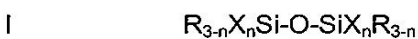
[0039] 상기 식에서, X는 Cl, Br, 또는 I이며; R 및 R^1 은 각각 독립적으로 수소 원자, C_1 내지 C_3 알킬 기로부터 선택되며; n은 1, 2, 또는 3이며; m은 0, 1, 또는 2이며; p는 0 또는 1이다. 이러한 할라이도실록산 전구체의 예는 하기 표 I에 나타낸 바와 같다:

[0040] 표 I

<p>1,1,1,3,3,3-헥사할라이도디실록산</p>	<p>1,1,3,3-테트라할라이도-1,3-디메틸디실록산</p>
<p>1,1,3,3-테트라할라이도디실록산</p>	<p>1,3-디할라이도-1,1,3,3-테트라메틸디실록산</p>
<p>1,1,1,3,3,5,5,5-옥타할라이도트리실록산</p>	<p>1,1,3,5,5-펜타할라이도-1,3,5-트리메틸트리실록산</p>
<p>1,5-디할라이도-1,1,3,3,5,5-헥사메틸트리실록산</p>	<p>1,5-펜타할라이도-1,3,5-트리메틸트리실록산</p>

[0041]

[0042] 본 발명의 일 구체예는 하기 화학식 I 및 화학식 II를 갖는 화합물들의 군으로부터 선택된 적어도 하나의 할라이도실록산 전구체를 포함하는 규소 함유 막을 증착시키는데 사용하기 위한 조성물에 관한 것이다:



[0044] 상기 식에서, X는 Cl, Br, 또는 I이며; R 및 R¹은 각각 독립적으로 수소 원자, C₁ 내지 C₃ 알킬 기로부터 선택되며; n은 1, 2, 또는 3이며; m은 0, 1, 또는 2이며; p는 0 또는 1이다.

[0045] 본 발명의 다른 구체예는 임의의 상기 방법들에 의해 형성된 규소 함유 막에 관한 것이다. 본 발명의 다른 구체예는 약 2.1 g/cm³ 이상의 밀도; 열적 옥사이드(thermal oxide)에 비해 약 6 이하의 0.5 중량% dHF 중의 습식 에칭률(WER); 2×10^{19} 원자/cm³ 이하의 탄소 함량을 갖는 규소 함유 막에 관한 것이다.

[0046] 본 발명의 다양한 양태 및 구체예는 단독으로 또는 서로 조합하여 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0047] 도 1은 760℃ 및 750℃의 기판 온도 각각에서 헥사클로로디실록산(HCDSO) 및 옥타클로로트리실록산(OCTS)에 대한 Å/사이클로 측정된 증착된 산화규소 막의 사이클 당 성장과 규소 전구체 펄스 시간(초 단위로 측정됨) 간의 관계를 예시한 것이다.

도 2는 실시예 1에 기술된 760℃에서 헥사클로로디실록산(HCDSO) 및 오존을 사용하여 Å로 측정된 산화규소 막 두께 대 사이클의 수를 예시한 것이다.

도 3은 760℃에서 헥사클로로디실록산(HCDSO) 및 오존을 사용하여 증착된 산화규소 막의 투과전자현미경(TEM) 이미지이다.

도 4는 실시예 4에 기술된 HCDSO 및 오존을 사용하여 상이한 온도에서 증착된 산화규소 막의 클로라이드 함량을 예시한 것이다.

도 5는 실시예 4에 기술된 바와 같이 HCDSO 및 오존과 함께 다양한 기판 온도에서 증착된 산화규소 막에 대한 열적 옥사이드에 대한 상대적 WER을 예시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0048] 본원에는 산화규소 막을 형성시키기 위한 방법 및 조성물이 기술된다. 용어 산화규소 막 또는 물질은 비제한적으로, 화학양론적(stoichiometric) 또는 비-화학양론적(non-stoichiometric) 산화규소 막, 산질화규소 막, 산탄화규소 막, 산탄질화규소 막, 및 이들의 조합을 포함한다. 하나의 특정 구체예에서, 산화규소 막은 원자층 증착(ALD)에서 또는 ALD-유사 증착 공정, 비제한적으로, 예를 들어, 사이클릭 화학적 증기 증착 공정(CCVD)에서 약 650℃ 이상의 하나 이상의 온도에서 증착된다. 명세서 전반에 걸쳐, 용어 "ALD 또는 ALD-유사"는 하기 공정들을 포함하지만 이로 제한되지 않는 공정을 나타낸다: a) 할라이도실란 전구체 및 반응성 가스를 포함하는 각 반응물이 단일 웨이퍼 ALD 반응기, 세미-배치 ALD 반응기, 또는 배치 로(batch furnace) ALD 반응기와 같은 반응기에 순차적으로 도입되며, b) 할라이도실란 전구체 및 반응성 가스를 포함하는 각 반응물이 기판을 반응기의 상이한 섹션으로 이동시키거나 회전시킴으로써 기판에 노출되고 각 섹션이 불활성 가스 커튼(inert gas curtain), 즉, 공간적 ALD 반응기 또는 롤 투 롤(roll to roll) ALD 반응기에 의해 분리된다.

[0049] 본원에 기술된 방법은 산화규소 막을 제공하기 위해 약 650℃ 내지 약 950℃ 또는 약 700 내지 850℃ 범위의 하나 이상의 증착 온도에서의 순환 공정(cyclical process)에서 적어도 하나의 할라이도실록산 전구체 및 산소 공급원을 사용한다. 본원에 기술된 증착 공정의 일 구체예에서, 본 방법은 하기 단계들을 포함한다:

[0050] (a) 반응기에 기판을 제공하는 단계;

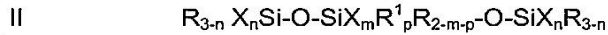
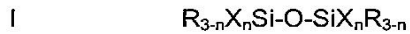
[0051] (b) 반응기에 하기 화학식 I 및 화학식 II를 갖는 화합물들의 군으로부터 선택된 적어도 하나의 할라이도실록산 전구체를 포함하는 적어도 하나의 할라이도실록산 전구체를 도입하는 단계;

[0052] (c) 반응기를 퍼지 가스로 퍼징시키는 단계;

[0053] (d) 반응기에 산소 공급원을 도입하는 단계; 및

[0054] (e) 반응기를 퍼지 가스로 퍼징시키는 단계,

[0055] 여기서, 단계 (b) 내지 단계 (e)는 산화규소 막의 요망되는 두께가 기판의 적어도 표면 상에 증착될 때까지 반복된다:



[0056]

[0057]

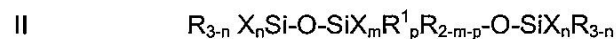
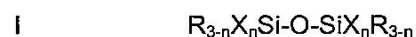
상기 식에서, X는 Cl, Br, 또는 I이며; R 및 R¹은 각각 독립적으로 수소 원자, C₁ 내지 C₃ 알킬 기로부터 선택되며; n은 1, 2, 또는 3이며; m은 0, 1, 또는 2이며; p는 0 또는 1이다.

[0058]

이론 또는 설명에 의해 제한하고자 하는 것은 아니지만, 본원에 기술된 적어도 하나의 할라이도실록산 전구체가 이미 존재하는 Si-O-Si 연결 뿐만 아니라 적어도 하나의 고정 작용성(anchoring functionality)을 가질 것으로 사료되는데, 이는 단지 하나의 규소 원자를 갖는 통상적인 규소 전구체, 예를 들어, 사염화규소 또는 디메틸아미노트리메틸실란과 비교하여, 특히 제1의 수 개의 산화규소 층의 형성 동안, 산소 공급원과 기판 간의 임의의 원치 않는 상호작용을 방해하기 위해 배리어 층으로서 작용할 수 있는 Si-O-Si 종들의 단일층을 고정시키기 위해 기판 표면 상의 특정 반응성 사이트와 반응한다. 고정 작용성은 할라이드(Cl, Br, I) 군으로부터 선택될 수 있다. 할라이도실록산 전구체는 또한, 추가 표면 반응을 방지하기 위해 화학적으로 안정하여 자기-제한 공정을 야기시킨다는 점에서 패시브 작용성(passive functionality)을 가질 것이다. 패시베이션 작용성은 상이한 알킬기, 예를 들어, 할라이도(halido), 예를 들어, Cl 또는 Br, 메틸, 페닐 기, 바람직하게, Cl 또는 메틸 기로부터 선택된다. 표면 상에서의 나머지 기들은 이후에 보다 많은 Si-O-Si 연결, 뿐만 아니라 하이드록실 기를 형성하기 위해 산화될 수 있다. 또한, 하이드록실 공급원, 예를 들어, H₂O 또는 물 플라즈마는 또한, 다음 ALD 사이클을 위해 반응성 사이트로서 보다 많은 하이드록실 기를 형성시키기 위해 반응기에 도입될 수 있다.

[0059]

전술된 바와 같이, 하기 화학식 I 및 화학식 II를 갖는 화합물들의 군으로부터 선택된 적어도 하나의 할라이도실록산 전구체를 포함하는 산화규소 막을 증착시키기 위한 조성물이 제공된다:



[0060]

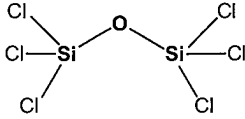
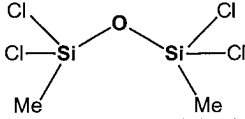
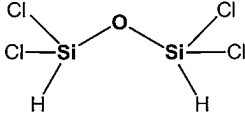
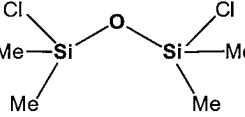
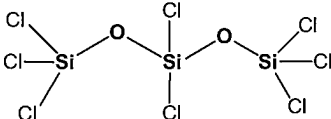
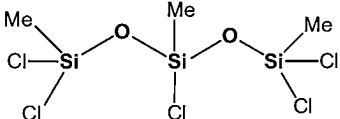
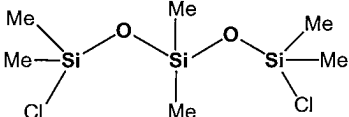
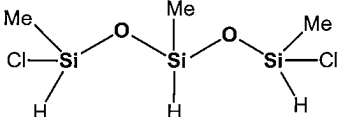
[0061]

상기 식에서, X는 Cl, Br, 또는 I이며; R 및 R¹은 각각 독립적으로 수소 원자, C₁ 내지 C₃ 알킬 기로부터 선택되며; n은 1, 2, 또는 3이며; m은 0, 1, 또는 2이며; p는 0 또는 1이다. 화학식 I 또는 화학식 II를 갖는 전구체의 예는 1,1,1,3,3,3-헥사클로로디실록산, 1,1,3,3-테트라클로로디실록산, 1,1,3,3-테트라클로로-1,3-디메틸디실록산, 1,3-디클로로-1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 1,1,1,3,3,5,5,5-옥타클로로트리실록산, 1,1,3,5,5-펜타클로로-1,3,5-트리메틸트리실록산, 1,5-디클로로-1,1,3,3,5,5-헥사메틸트리실록산, 및 1,5-펜타클로로-1,3,5-트리메틸트리실록산을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

[0062]

하나의 특정 구체예에서, 할라이도실록산 전구체는 적어도 하나의 고정 작용성(예를 들어, Si-Cl) 및 적어도 하나의 패시베이션 작용성(예를 들어, Si-Me (여기서, Me는 메틸 기임))으로 이루어진다. 이러한 전구체의 예는 하기 표 II에 제공된다:

[0063] 표 II:

 <p>1,1,1,3,3,3-헥사클로로디실록산</p>	 <p>1,1,3,3-테트라클로로-1,3-디메틸디실록산</p>
 <p>1,1,3,3-테트라클로로디실록산</p>	 <p>1,3-디클로로-1,1,3,3-테트라메틸디실록산</p>
 <p>1,1,1,3,3,5,5,5-옥타클로로트리실록산</p>	 <p>1,1,3,5,5-펜타클로로-1,3,5-트리메틸트리실록산</p>
 <p>1,5-디클로로-1,1,3,3,5,5-헥사메틸트리실록산</p>	 <p>1,5-디클로로-1,3,5-트리메틸트리실록산</p>

[0064]

[0065]

특정 구체예에서, 본원에 기술된 방법을 이용하여 증착된 산화규소 막은 산소 공급원, 산소를 포함한 시약 또는 전구체를 사용하여 산소의 존재 하에서 형성된다. 산소 공급원은 반응기에 적어도 하나의 산소 공급원의 형태로 도입될 수 있고/거나 증착 공정에서 사용되는 다른 전구체에서 부수적으로 존재할 수 있다. 적합한 산소 공급원 가스는 예를 들어, 산소, 퍼옥사이드, 산소 플라즈마, 이산화탄소 플라즈마, 일산화탄소 플라즈마, 수소 및 산소를 포함하는 조성물, 수소 및 오존을 포함하는 조성물, 이산화탄소 및 산소를 포함하는 조성물, 물 및 산소를 포함하는 조성물, 질소 및 산소를 포함하는 조성물(즉, 아산화질소 N_2O 또는 산화질소, NO), 수증기, 수 증기 플라즈마, 물 및 오존을 포함하는 조성물, 과산화수소, 오존 공급원, 및 이들의 조합을 포함할 수 있다. 특정 구체예에서, 산소 공급원은 반응기에 약 1 내지 약 1000 sccm(standard cubic centimeter) 또는 약 1 내지 약 2000 sccm 또는 약 1 내지 약 1000 sccm 범위의 유량으로 도입되는 산소 공급원 가스를 포함한다. 산소 공급원은 약 0.1 내지 약 100초 범위의 시간 동안 도입될 수 있다. 하나의 특정 구체예에서, 산소 공급원은 10 °C 이상의 온도를 갖는 물을 포함한다. 막이 ALD 또는 사이클릭 CVD 공정에 의해 증착되는 구체예에서, 전구체 펄스는 0.01초 보다 긴 펄스 시간을 가질 수 있으며, 산소 공급원은 0.01초 미만의 펄스 시간을 가질 수 있으며, 물 펄스 시간은 0.01초 미만의 펄스 시간을 가질 수 있다. 또 다른 구체예에서, 펄스들 사이의 퍼지 시간은 0초 정도로 낮을 수 있거나, 중간 퍼지(purge in-between) 없이 연속적으로 퍼징된다.

[0066]

특정 구체예에서, 산화규소 막은 질소를 추가로 포함한다. 이러한 구체예에서, 막은 본원에 기술된 방법을 사용하여 증착되고, 질소-함유 공급원의 존재 하에 형성된다. 질소-함유 공급원은 반응기에 적어도 하나의 질소 공급원의 형태로 도입될 수 있고/거나 증착 공정에서 사용되는 다른 전구체에서 부수적으로 존재할 수 있다. 적합한 질소-함유 공급원 가스는 예를 들어, 암모니아, 하이드라진, 모노알킬하이드라진, 디알킬하이드라진, 질소, 질소/수소, 암모니아 플라즈마, 질소 플라즈마, 질소/수소 플라즈마, 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 특정 구체예에서, 질소-함유 공급원은 반응기에 약 1 내지 약 2000 sccm(square cubic centimeter) 또는 약 1 내지 약 1000 sccm 범위의 유량으로 도입되는 암모니아 플라즈마 또는 수소/질소 플라즈마 공급원 가스를 포함한다. 질소-함유 공급원은 약 0.1 내지 약 100초 범위의 시간 동안 도입될 수 있다. 막이 ALD 또는 사이클릭 CVD 공정에 의해 증착되는 구체예에서, 전구체 펄스는 0.01초 보다 긴 펄스 시간을 가질 수 있으며, 질소-함유 공급원은 0.01초 미만의 펄스 시간을 가질 수 있으며, 물 펄스 시간은 0.01초 미만인 펄스 시간을 가질 수 있다. 또 다른 구체예에서, 펄스들 사이의 퍼지 시간은 0초 정도로 낮을 수 있거나, 중간 퍼지 없이 연속적으로 퍼징된다.

[0067]

본원에 기술된 증착 방법은 하나 이상의 퍼지 가스를 포함할 수 있다. 퍼지 가스는 소비되지 않은 반응물 및/또는 반응 부산물을 퍼지시키기 위해 사용되는 것으로서, 이는 전구체와 반응하지 않는 불활성 가스이다. 예시적인 퍼지 가스는 아르곤(Ar), 질소(N_2), 헬륨(He), 네온, 수소(H_2), 및 이들의 혼합물을 포함하지만, 이로 제한

되지 않는다. 특정 구체예에서, Ar과 같은 퍼지 가스는 반응기에 약 0.1 내지 1000초 동안 약 10 내지 약 6000 sccm 범위의 유량으로 공급되어, 반응기에 잔류할 수 있는 미반응된 물질 및 임의 부산물을 퍼징시킨다.

[0068] 전구체, 산소 공급원, 질소-함유 공급원, 및/또는 다른 전구체, 공급원 가스, 및/또는 시약을 공급하는 개개 단계는 얻어진 유전체 막의 화학양론적 조성을 변화시키기 위해 이러한 것들을 공급하기 위한 시간을 변경시킴으로써 수행될 수 있다.

[0069] 퍼지 가스는 조성물을 형성시키기 위한 이전 단계로부터의 잔류 가스와 합쳐질 수 있다. 예를 들어, 조성물은 퍼지 가스 및 적어도 하나의 본 발명의 전구체를 포함할 수 있다. 퍼지 가스는 이러한 조성물의 약 1% 내지 약 95%를 차지할 것이다.

[0070] 에너지는 반응을 유도하고 기판 상에 유전체 막 또는 코팅을 형성시키기 위해 규소 전구체, 산소 함유 공급원, 또는 이들의 조합 중 적어도 하나에 인가된다. 이러한 에너지는 비제한적으로, 열, 플라즈마, 펄스화된 플라즈마, 헬리온 플라즈마, 고밀도 플라즈마, 유도성 결합 플라즈마, X-선, e-빔, 광자, 원격 플라즈마 방법, 및 이들의 조합에 의해 제공될 수 있다. 특정 구체예에서, 2차 RF 주파수 공급원은 기판 표면에서 플라즈마 특징을 개질시키기 위해 사용될 수 있다. 증착이 플라즈마를 수반하는 구체예에서, 플라즈마-발생 공정은 플라즈마가 반응기에서 직접적으로 발생하는 직접 플라즈마-발생 공정, 또는 대안적으로, 플라즈마가 반응기 밖에서 발생되고 반응기로 공급되는 원격 플라즈마-발생 공정을 포함할 수 있다.

[0071] 적어도 하나의 할라이도실록산 전구체는 다양한 방식으로 반응 챔버, 예를 들어, 사이클릭 CVD 또는 ALD 반응기로 전달될 수 있다. 일 구체예에서, 액체 전달 시스템이 사용될 수 있다. 대안적인 구체예에서, 저휘발성 물질을 체적으로 전달하기 위해 결합된 액체 전달 및 플래시 증기화 공정 유닛, 예를 들어, MSP Corporation(Shoreview, MN)에 의해 제작된 터보 증기화기가 사용될 수 있는데, 이는 전구체의 열적 분해 없이 재현가능한 이송 및 증착을 야기시킨다. 액체 전달 포물레이션에서, 본원에 기술된 전구체는 순수한 액체 형태로 전달될 수 있거나, 대안적으로, 이를 포함하는 용매 포물레이션 또는 조성물로 사용될 수 있다. 이에 따라, 특정 구체예에서, 전구체 포물레이션은 기판 상에 막을 형성시키기 위한 제공된 최종 용도 적용에서 요망되고 유리할 수 있는 바와 같이, 적합한 특징의 용매 성분(들)을 포함할 수 있다.

[0072] 본원에 기술된 방법의 일 구체예에서, 사이클릭 증착 공정, 예를 들어, ALD-유사, ALD, 또는 PEALD가 사용될 수 있는데, 여기서, 증착은 적어도 하나의 할라이도실록산 전구체 및 산소 공급원을 사용하여 수행된다. ALD-유사 공정은 사이클릭 CVD 공정으로서 규정되지만, 여전히 높은 콘포말(conformal)한 산화규소 막을 제공한다.

[0073] 특정 구체예에서, 전구체 캐니스터(precursor canister)에서 반응 챔버로 연결시키는 가스 라인에 공정 요건에 따라 하나 이상의 온도까지 가열되며, 적어도 하나의 할라이도실록산 전구체의 용기는 버블링을 위해 하나 이상의 온도에서 유지된다. 다른 구체예에서, 적어도 하나의 할라이도실록산을 포함한 용액은 직접 액체 주입을 위해 하나 이상의 온도에서 유지된 기화기로 주입된다.

[0074] 아르곤 및/또는 다른 가스의 흐름은 전구체 펄싱(pulsing) 동안 반응기 챔버로의 적어도 할라이도실록산의 증기를 전달하는데 도움을 주기 위해 운반 가스로서 사용될 수 있다. 특정 구체예에서, 반응 챔버 공정 압력은 약 1 Torr이다.

[0075] 통상적인 ADL 또는 ALD-유사 공정, 예를 들어, CCVD 공정에서, 기판, 예를 들어, 산화규소 기판은 초기에 기판의 표면 상에 착물을 화학적으로 흡착하게 하기 위해 규소 전구체에 노출되는 반응 챔버에서의 가열기 스테이지 상에서 가열된다.

[0076] 퍼지 가스, 예를 들어, 아르곤은 공정 챔버로부터 흡착되지 않은 과량의 착물을 퍼징시킨다. 충분한 퍼징 후에, 산소 공급원은 흡착된 표면과 반응시키기 위해 반응 챔버에 도입될 수 있고, 이후에, 챔버로부터 반응 부산물을 제거하기 위해 다른 가스 퍼지를 수행할 수 있다. 공정 사이클은 요망되는 막 두께를 달성하기 위해 반복될 수 있다. 일부 경우에, 펌핑은 퍼지를 불활성 가스로 대체할 수 있거나, 둘 모두가 미반응된 규소 전구체를 제거하기 위해 사용될 수 있다.

[0077] 본 발명의 ALD 공정은 약 0.5 Å/사이클 내지 약 4 Å/사이클, 약 0.8 Å/사이클 내지 약 3.5 Å/사이클 및 일부 바람직한 경우에, 약 1 Å/사이클 내지 약 3.5 Å/사이클 범위일 수 있는 막 성장 속도를 달성할 수 있다. 증착된 막의 굴절률(RI)은 약 1.35 내지 약 1.55, 약 1.40 내지 약 1.50, 및 일부 경우에, 약 1.44 내지 약 1.48의 범위일 수 있다. 열적 옥사이드에 대한 증착된 막의 무게는 HF(탈이온수 중 약 0.5 중량% HF) 상대 에칭률은 약 0.5 내지 약 8.0, 약 1.0 to 약 6.0, 및 일부 바람직한 경우에, 약 1.0 내지 약 4.0의 범위일 수

있다.

[0078] 이러한 구체에 또는 다른 구체예에서, 본원에 기술된 방법들의 단계들이 다양한 순서로 수행될 수 있고, 순차적으로 수행될 수 있고, 동시에(예를 들어, 다른 단계의 적어도 일부 동안) 수행될 수 있고, 이들의 임의 조합일 수 있다. 전구체 및 산소 공급원 가스를 공급하는 개개 단계는 얻어진 유전체 막의 화학양론적 조성을 변경시키기 위해 이러한 것들을 공급하는 시간을 변화시킴으로써 수행될 수 있다. 증착된 막의 유전 상수(k)는 약 3.0 내지 약 6.0, 약 3.5 내지 약 5.0, 및 일부 바람직한 경우에, 약 3.8 내지 약 4.2의 범위일 수 있다.

[0079] 약 650℃ 이상의 하나 이상의 증착 온도에서 기판 상에 산화규소 막을 증착시키기 위한 본원에 기술된 방법의 하나의 특정 구체예는 하기 단계를 포함한다:

[0080] (a) 반응기에 기판을 제공하는 단계;

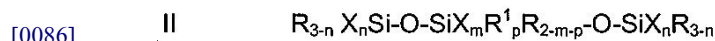
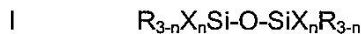
[0081] (b) 반응기에 본원에 기술된 하기 화학식 I 및 화학식 II를 갖는 적어도 할라이도실록산 전구체를 도입하는 단계;

[0082] (c) 반응기를 퍼지 가스로 퍼징시키는 단계;

[0083] (d) 반응기에 산소 공급원을 도입하는 단계; 및

[0084] (e) 반응기를 퍼지 가스로 퍼징시키는 단계,

[0085] 여기서, 단계 (b) 내지 단계 (e)가 산화규소 막의 요망되는 두께가 증착될 때까지 반복된다:



[0087] 본원에 기술된 방법의 다른 구체예는 산화 단계 후에 H₂O 증기 또는 H₂O 플라즈마와 같은 하이드록실을 함유한 산소 공급원(예를 들어, 증착 공정 동안 형성된 OH 분절)을 도입한다. 이러한 구체예에서, 하이드록실 기가 단일층을 형성시키기 위해 표면 상에 공정시키는 할라이도실록산 전구체에 대한 반응 사이트를 생성시키기 위해 표면에 다시 부착되는 것으로 여겨진다. 증착 단계들은 하기로 이루어진다:

[0088] (a) 반응기에 기판을 제공하는 단계;

[0089] (b) 반응기에 상술된 화학식 I 또는 화학식 II를 갖는 적어도 하나의 할라이도실록산을 도입하는 단계;

[0090] (c) 반응기를 퍼지 가스로 퍼징시키는 단계;

[0091] (d) 물, 과산화수소, 또는 플라즈마 포함 물로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 산소 공급원을 반응기에 도입하는 단계;

[0092] (e) 반응기를 퍼지 가스로 퍼징시키는 단계;

[0093] (f) 산소 공급원을 반응기에 도입하는 단계; 및

[0094] (g) 반응기를 퍼지 가스로 퍼징시키는 단계,

[0095] 여기서, 단계 (b) 내지 단계 (g)는 산화규소 막의 요망되는 두께가 증착될 때까지 반복된다.

[0096] 본원에 기술된 방법의 대안적인 구체예에서, 증착 단계들은 하기로 이루어진다:

[0097] (a) 반응기에 기판을 제공하는 단계;

[0098] (b) 반응기에 본원에 기술된 화학식 I 또는 화학식 II를 갖는 적어도 할라이도실록산 전구체를 도입하는 단계;

[0099] (c) 반응기를 퍼지 가스로 퍼징시키는 단계;

[0100] (d) 산소 공급원을 반응기에 도입하는 단계;

[0101] (e) 반응기를 퍼지 가스로 퍼징시키는 단계;

[0102] (f) OH-함유 공급원을 반응기에 도입하는 단계; 및

[0103] (g) 반응기를 퍼지 가스로 퍼징시키는 단계,

- [0104] 여기서, 단계 (b) 내지 단계 (g)는 산화규소 막의 요망되는 두께가 증착될 때까지 반복된다.
- [0105] 또 다른 구체예에는 메틸 또는 염소와 같은 패시베이션 작용성 또는 기를 제거하기 위해 과산화수소, 오존, 수소 및 산소를 포함하는 조성물, 또는 산소 플라즈마를 사용한다. 증착 단계들은 하기와 같다:
- [0106] (a) 반응기에 기판을 제공하는 단계;
- [0107] (b) 반응기에 본원에 기술된 화학식 I 및 화학식 II를 갖는 적어도 할라이도실록산 전구체를 도입하는 단계;
- [0108] (c) 반응기를 퍼지 가스로 퍼징시키는 단계;
- [0109] (d) 오존, 과산화수소, 수소 및 산소를 포함하는 조성물, 및 산소 플라즈마로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 공급원을 반응기에 도입하는 단계; 및
- [0110] (e) 반응기를 퍼지 가스로 퍼징시키는 단계,
- [0111] 여기서, 단계 (b) 내지 단계 (e)는 산화규소 막의 요망되는 두께가 증착될 때까지 반복된다.
- [0112] 본원에 기술된 방법에서, 적어도 하나의 증착 온도는 하기 종결점들 중 임의의 하나 이상으로부터의 범위이다: 650, 675, 600, 700, 725, 750, 775, 800, 825, 850, 875, 900, 925, 950, 975, 또는 1000℃. 특정 구체예에서, 적어도 하나의 증착 온도는 약 650℃ 내지 약 1000℃; 또는 약 650℃ 내지 약 750℃; 또는 약 700℃ 내지 약 850℃; 또는 약 750℃ 내지 약 850℃의 범위이다.
- [0113] 명세서 전반에 걸쳐, 본원에서 사용되는 용어 "단차 피복(step coverage)"은 비아(via) 또는 트렌치(trench) 중 어느 하나 또는 둘 모두를 갖는 구조화되거나 피처를 지닌 기판(featured substrate)에서 증착된 금속 도핑된 질화규소 유전체 막의 두 개의 두께의 백분율로서 규정되는데, 피처(feature)의 바닥에서의 두께가 피처의 상부에서의 두께로 나누어진 비율(%)로 표현되는 바닥 단차 피복(bottom step coverage) 및 피처의 측벽 상의 두께가 피처의 상부에서의 두께에 의해 나누어진 비율(%)로 표현되는 중간 단차 피복을 갖는다. 본원에 기술된 방법을 이용하여 증착된 막은 막이 콘포말한 것을 지시하는 약 60% 이상, 약 70% 이상, 약 80% 이상, 또는 약 90% 이상의 단차 피복을 나타낸다.
- [0114] 명세서 전반에 걸쳐, 본원에서 사용되는 용어 "하이드록실 함유 공급원"은 하이드록실 기를 갖는 산소 공급원을 지칭하는 것이다. 예는, 물, 물 플라즈마, 수소 및 산소를 포함하는 조성물, 수소 및 오존을 포함하는 조성물, 물 및 산소를 포함하는 조성물, 물 및 이산화탄소를 포함하는 조성물, 물 및 산소를 포함하는 조성물, 물 및 오존을 포함하는 조성물, 물 및 아산화질소를 포함하는 조성물, 물 및 산화질소를 포함하는 조성물, 과산화수소(H₂O₂), 수소 및 산소로부터 발생된 플라즈마, 및 이들의 조합을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.
- [0115] 증착 압력 범위는 50 밀리토르(mT) 내지 760 Torr, 또는 500 mT 내지 100 Torr의 범위의 하나 이상의 압력이다. 퍼지 가스는 질소, 헬륨 또는 아르곤과 같은 불활성 가스로부터 선택될 수 있다. 산화제는 산소, 퍼옥사이드, 산소와 수소의 혼합물, 오존 또는 플라즈마 공정으로부터의 분자 산소로부터 선택된다.
- [0116] 하나의 특정 구체예에서, 본원에 기술된 방법은 촉매, 예를 들어, 유기아민(예를 들어, 피리딘, 트리메틸아민, 미국특허번호 제7,084,076호 참조, 이러한 문헌은 본원에 참고로 포함됨)이 존재하지 않으면서 수행된다. 이러한 구체예 또는 다른 구체예에서, 본원에 기술된 방법은 하나 이상의 어닐링 단계를 필요로 하지 않으면서 수행된다.
- [0117] 하기 실시예는 본 발명의 특정 구체예를 예시하기 위해 제공되고, 첨부된 청구범위를 제한하지 않을 것이다.
- [0118] 실시예
- [0119] 비교예 1a: 사염화규소로 산화규소 막의 원자층 증착
- [0120] 산화규소 막의 원자층 증착을 하기 전구체를 사용하여 수행하였다: 사염화규소(SiCl₄). 증착을 실험실 스케일 ALD 가공 툴 상에서 수행하였다. 규소 전구체를 증기 흡인(vapor draw)에 의해 챔버에 전달하였다. 증착 구역으로 진입하기 전에, 모든 가스(예를 들어, 퍼지 및 반응물 가스 또는 전구체 및 산소 공급원)를 100℃까지 사전가열하였다. 가스 및 전구체 유량을 고속 작동과 함께 ALD 다이어프램(diaphragm) 밸브로 조절하였다. 증착에서 사용되는 기판은 12 인치 길이의 규소 스트립(silicon strip)이다. 써모커플(thermocouple)은 기판 온도를 확인하기 위해 샘플 홀더 상에 부착하였다. 증착을 산소 공급원 가스로서 오존 또는 H₂O를 사용하여 수행하였다. 증착 파라미터는 표 III에 제공되어 있으며, 여기서, 용어 펄스 또는 투여량(dose)은 상호 교환 가능하

며, 반응기에 규소 전구체 또는 산소 공급원을 도입하는 단계를 나타낸다.

표 III: SiCl_4 를 사용하여 산소 공급원으로 산화규소 막을 원자층 증착하기 위한 공정

단계 1	6 초	반응기를 배기시킴	<100mT
단계 2	2 초	규소 전구체를 투여함	반응기 압력 통상적으로 < 2 Torr
단계 3	6 초	반응기를 질소로 퍼징시킴	1.5 slpm N_2 를 흘려보냄
단계 4	6 초	반응기를 배기시킴	<100 mT
단계 5	10 초	산소 공급원 오존 또는 H_2O 를 투여함	
단계 6	6 초	반응기를 질소로 퍼징시킴	1.5 slpm N_2 를 흘려보냄

단계 1 내지 단계 6을 요망되는 두께에 도달할 때까지 반복하였다. 막의 두께 및 굴절률(RI)을 사전-세팅된 물리적 모델(pre-set physical model)(예를 들어, Lorentz Oscillator model)에 막으로부터의 반영 데이터(reflection data)를 맞춤으로써 FilmTek 2000SE 엘립소미터(ellipsometer)를 이용하여 측정하였다. 습식 에칭물을 탈이온수 중 49% 불화수소산(HF)의 1% 용액(약 0.5 중량% HF)을 사용하여 수행하였다. 열적 옥사이드 웨이퍼를 용액 농도를 확인하기 위해 각 배치에 대한 기준물질로서 사용하였다. 탈이온수 용액 중 0.5 중량% HF에 대한 통상적인 열적 옥사이드 웨이퍼 습식 에칭률(WER)은 0.5 Å/s이었다. 습식 에칭물을 계산하기 위해 에치 전 및 후의 막 두께를 사용하였다. 표 IV는 800℃의 웨이퍼 온도에서 산소 공급원으로서 오존 또는 H_2O 와 함께 고정된 투여량(2초)의 SiCl_4 전구체로 증착된 SiO_2 막 성질을 요약한 것이다. 성장 속도 또는 사이클 당 성장(GPC)은 옹스트룡(Å)의 산화규소의 두께를 사이클 수로 나눈 것으로서 정의된다.

표 IV. SiCl_4 및 산소 공급원으로서 오존 또는 H_2O 로 증착된 산화규소 막 성질

웨이퍼 온도 (섭씨)	산소 공급원	성장 속도 (Å/사이클)	RI
800	오존	0.53	1.49
800	H_2O	1.13	1.46

증착을 또한, 산소 공급원으로서 오존 및 H_2O 둘 모두를 사용하여 수행하였다. 증착 파라미터는 표 V에 제공되어 있다.

표 V: SiCl_4 및 산소 공급원으로서 오존 및 H_2O 로 산화규소 막의 원자층 증착을 위한 공정

단계 1	6 초	반응기를 배기시킴	<100mT
단계 2	2 초	규소 전구체를 투여함	반응기 압력 통상적으로 < 2 Torr
단계 3	6 초	반응기를 질소로 퍼징시킴	1.5 slpm N_2 를 흘려보냄
단계 4	6 초	반응기를 배기시킴	<100 mT
단계 5	10 초	오존을 투여함	
단계 6	6 초	반응기를 질소로 퍼징시킴	1.5 slpm N_2 를 흘려보냄
단계 7	6 초	반응기를 배기시킴	<100 mT
단계 8	10 초	H_2O 를 투여함	
단계 9	6 초	반응기를 질소로 퍼징시킴	1.5 slpm N_2 를 흘려보냄

단계 1 내지 단계 9를 요망되는 두께에 도달할 때까지 반복하였다. 표 VI은 800℃의 웨이퍼 온도에서 고정된 투여량(2초)의 SiCl_4 전구체로 증착된 SiO_2 막 성질을 요약한 것이다.

[0130] 표 VI. SiCl_4 및 오존 및 H_2O 공정으로 증착된 산화규소 막 성질

웨이퍼 온도 (섭씨)	성장 속도 (Å/사이클)	RI
800	1.05	1.46

[0131]

[0132] ALD 모드 증착을 확인하기 위해, 증착이 자기-제한적인 지를 확인하기 위해 반응기에 산소 공급원을 도입하기 전에 두 배의 전구체 투여량을 사용하였다. 증착 단계는 하기 표 VII에 나열되어 있으며, 막 성질은 표 VIII에 나타내어 있다.

[0133] 표 VII. SiCl_4 를 사용하여 ALD 모드를 확인하기 위한 ALD 조건

단계 1	6 초	반응기를 배기시킴	<100mT
단계 2	4 초	할라이도실록산 전구체를 두배 투여함	반응기 압력 통상적으로 < 2 Torr
단계 3	6 초	반응기를 질소로 퍼징시킴	1.5 slpm N_2 를 흘려보냄
단계 4	6 초	반응기를 배기시킴	<100mT
단계 5	10 초	오존을 투여함	
단계 6	6 초	반응기를 질소로 퍼징시킴	1.5 slpm N_2 를 흘려보냄
단계 7	6 초	반응기를 배기시킴	<100 mT
단계 8	10 초	H_2O 를 투여함	
단계 9	6 초	반응기를 질소로 퍼징시킴	1.5 slpm N_2 를 흘려보냄

[0134]

[0135] 표 VIII. 오존 또는 H_2O 공정과 함께 SiCl_4 두 배 투여로 증착된 SiO_2 막의 증착률 및 막 성질

웨이퍼 온도 (섭씨)	SiCl_4 투여	성장 속도 (Å/사이클)	RI
800	단일 투여	1.05	1.46
800	두 배 투여	0.78	1.56

[0136]

[0137] 비교예 1b. 600℃ 이하의 온도에서 HCDSO로의 산화규소 막의 원자층 증착

[0138] 산화규소 막의 원자층 증착을 표 III에 나열된 단계들을 이용하여 반응물로서 HCDSO 및 오존으로 수행하였다. GPC는 550℃에서 0.23 Å/사이클이고, 600℃에서 0.26 Å/사이클이었다. 열적 옥사이드와 비교하여 dHF(탈이온 수 중 약 0.5 중량% HF) 중 상대 WER은 550℃에서 약 9.2이고, 600℃에서 7.8이었다.

[0139] 실시예 1: 600℃ 보다 높은 기판 온도에서 헥사클로로디실록산으로 산화규소 막의 원자층 증착

[0140] 산화규소 막의 원자층 증착을 비교예 1a의 표 III 및 표 V에 나열된 단계들을 이용하여 상이한 산소 공급원과 함께 규소 헥사클로로디실록산(HCDSO)으로 수행하였다. 도 1을 참조로 하여, 도 1은 자기-제한 거동을 나타내고 전구체 펄스의 수가 증가함에 따라 포화되는 성장 속도를 예시하고 있으며, 이는 760℃에서 ALD 모드 증착을 확인하였다. 표 IX는 650 내지 800℃ 범위의 온도에서 증착된 산화규소의 증착 조건 및 물리적 성질을 요약하였는데, 이는 유사한 ALD 조건 하에서 SiCl_4 보다 훨씬 높은 성장 속도를 가짐을 나타낸다.

[0141] 표 IX. HCDSO 및 상이한 산소 공급원 공정으로 증착된 SiO₂ 막의 증착률 및 막 성질

웨이퍼 온도 (섭씨)	산소 공급원	성장 속도 (Å/사이클)	열적 옥사이드에 대한 상대적 WER	RI
800	오존	1.18	1.81	1.46
800	오존 및 H ₂ O	1.77	1.90	1.45
800	H ₂ O	1.48	2.06	1.46
750	H ₂ O	1.11	2.98	1.46
750	오존	1.09	2.92	1.46
750	오존 및 H ₂ O	1.22	2.94	1.45
650	H ₂ O	0.34	5.37	1.46

[0142]

[0143] ALD 모드 증착을 확인하기 위하여, 증착이 자기-제한적임을 보장하도록 반응기에 산소 공급원을 도입하기 전에 두 배의 전구체 투입량을 사용하였다. 증착을 실시예 1의 표 VII에 나열된 단계들을 이용하여 수행하였다. 증착률 및 증착된 막 성질은 표 X에 나타내었다.

[0144] 표 X. 두 배의 HCDSO 투입으로 증착된 SiO₂ 막의 증착률 및 막 성질

웨이퍼 온도 (섭씨)	HCDSO 투입	성장 속도 (Å/사이클)	열적 옥사이드에 대한 상대적 WER	RI
800	단일 투입	1.77	1.90	1.45
800	두 배 투입	1.74	1.71	1.46

[0145]

[0146] 증착률은 자기-제한 거동을 나타내고 전구체 펄스의 수가 증가함에 따라 포화되었는데, 이는 800℃에서 ALD 모드 증착을 확인하였다.

[0147] ADL 모드 증착 및 800℃에서 전구체가 분해되지 않음을 확인하기 위하여, 단지 산소 공급원 없이 HCDSO로의 증착을 수행하였다. 증착 단계들은 하기 표 XI에 나열되어 있다.

[0148] 표 XI. 단지 HCDSO를 사용하여 ALD 모드를 확인하기 위한 ALD 조건

단계 1	6 초	반응기를 배기시킴	<100mT
단계 2	2 초	할라이도실록산 전구체를 투여함	반응기 압력 통상적으로 < 2 Torr
단계 3	6 초	반응기를 질소로 퍼징시킴	1.5 slpm N ₂ 를 흘려보냄

[0149]

[0150] 증착에서 어떠한 막도 얻어지지 않았는데, 이는 800℃에서 ALD 증착 동안 어떠한 전구체 분해도 일어나지 않음을 확인한 것이다.

[0151] 산소 공급원 단계가 기판을 상당한 정도로 산화시키지 않음을 확인하기 위하여, 단지 산소 공급원 단계 흐름을 제외하고 규소 전구체로서 할라이도실록산 전구체 없이 증착을 수행하였다. 증착 파라미터는 표 XII에 제공되어 있다. 산화규소 성장은 단지 산소 공급원을 흐르게 함으로써 관찰되지 않았는데, 이는 산소가 실험 조건 하에서 산화규소를 형성시키기 위해 기판을 산화시키지 않음을 시사하는 것이다.

[0152] 표 XII: 산소 공급원으로의 증착 공정

단계 1	6 초	반응기를 배기시킴	<100mT
단계 2	10 초	오존을 투여함	
단계 3	6 초	반응기를 질소로 퍼징시킴	1.5 slpm N ₂ 를 흘려보냄
단계 4	6 초	반응기를 배기시킴	<100 mT
단계 5	10 초	H ₂ O 를 투여함	
단계 6	6 초	반응기를 질소로 퍼징시킴	1.5 slpm N ₂ 를 흘려보냄

[0153]

[0154] 실시예 2: 760℃의 기판 온도에서 헥사클로로디실록산으로의 산화규소 막의 원자층 증착

[0155] 표 III에 나열된 단계들을 이용하여 오존 공급원과 함께 규소 헥사클로로디실록산(HCDSO)으로 산화규소 막의 원자층 증착을 수행하였다. 증착 온도는 760℃이다. 오존 반응물과 함께 HCDSO를 사용하여 증착 포화 곡선(deposition saturation curve)을 연구하기 위하여 다수의 전구체 펄스를 사용하였다(즉, 성장 속도는 성장 속도 대 전구체 펄스의 수의 그래프에서 플레토(platuea)에 도달함). 증착 단계들은 표 XIII에 나열되어 있다. 다수의 펄스에 대하여, 단계 2a 내지 단계 2c를 여러 차례 반복하고, 이후에, 단계 3 및 단계 4를 오존 반응물과 함께 계속하였다. 다시 도 1을 참조로 하여, 도 1은 자기-제한 거동 및 포화를 나타내는 성장 속도 대 전구체 펄스의 수를 도시한 것이다(즉, 포화는 760℃에서 ALD 모드 증착을 확인하는 GPC 대 전구체 펄스의 수의 그래프에서 전구체가 증가함에 따라 플레토에 도달함을 의미한다). GPC가 2 펄스의 규소 전구체 투량으로 포화됨을 나타낼 수 있는데, 더욱 많은 전구체의 첨가는 GPC를 추가로 증가시키지 못한다.

[0156] 표 XIII: HCDSO 및 오존 반응물로의 산화규소 막의 원자층 증착 공정

단계 1	6 초	반응기를 배기시킴	<100mT
단계 2a	2 초	할라이도실록산 전구체를 투여함	반응기 압력 통상적으로 < 2 Torr
단계 2b	6 초	반응기를 질소로 퍼징시킴	1.5 slpm N ₂ 를 흘려보냄
단계 2c	6 초	반응기를 배기시킴	<100 mT
단계 3	10 초	오존을 투여함	
단계 4	6 초	반응기를 질소로 퍼징시킴	1.5 slpm N ₂ 를 흘려보냄

[0157]

[0158] 도 2를 참조로 하여, 도 2는 통상적인 ALD 거동의 특징인, 증착된 산화규소의 두께와 ALD 사이클의 수 간의 선형성을 도시한 것이다.

[0159] 실시예 3: 패터화된 규소 기판 상에 HCDSO로의 산화규소 막의 원자층 증착

[0160] 산화규소 막을 패터화된 규소 웨이퍼 상에 760℃에서 HCDSO로 증착시켰다. 증착 공정을 산소 공급원 가스로서 오존을 사용하고 전구체 단일 펄스를 사용하여 수행하였다. 패터는 ~60 nm의 폭, ~600 nm의 깊이, 1:10의 종횡비를 갖는다. 기판 상에 증착된 막을 투과전자현미경(Transmission Electron Microscopy)을 이용하여 측정하였다. 도 3을 참조로 하여, 도 3은 산화규소 막의 TEM 단면도로서, 이는 우수한 단차 피복(>95%)(상기에서 규정된 바와 같음)을 나타내었고, 실시예 3의 공정이 실제로 ALD 공정임을 보여주는 것이다.

[0161] 실시예 4: 오존과 함께 HCDSO의 ALD 증착에 의해 증착된 산화규소 막의 막 조성

[0162] 상이한 온도에서 표 III에 나열된 단계들을 이용하여 오존 공급원과 함께 규소 헥사클로로디실록산(HCDSO)으로 산화규소 막의 원자층 증착을 수행하였다. 막 불순물을 2차 이온 질량 분광법(SIMS)에 의해 분석하였으며, 막 불순물은 도 4에 도시되어 있다. 도 4를 참조로 하여, 도 4는 증착된 막의 클로라이드 함량을 예시한 것이다. 도 5를 참조로 하여, 도 5는 HCDSO 및 오존과 함께 다양한 기판 온도에서 증착된 산화규소 막에 대한 열적 옥사이드에 대한 상대 WER을 도시한 것으로서, 이는 온도가 높을수록, WER이 낮아짐을 나타낸다.

[0163] 실시예 5. 옥타클로로트리실록산으로 산화규소 막의 원자층 증착

[0164] 표 III에 나열된 단계들을 이용하여 반응물로서 오존과 함께 규소 전구체 옥타클로로트리실록산(OCTS0)로 산화

규소 막의 원자층 증착을 수행하였다. 상이한 수의 전구체 펄스를 750℃에서 사용하여, 도 1에 도시된 바와 같이 자기-제한 거동을 나타내었는데, 이는 OCTSO가 산화규소의 고온 증착에 대해 적합함을 시사하는 것이다. OCTSO의 GPC는 HCDSO의 GPC 보다 비교적 더 높다. 열적 옥사이드와 비교하여 상대 WER은 약 2이다.

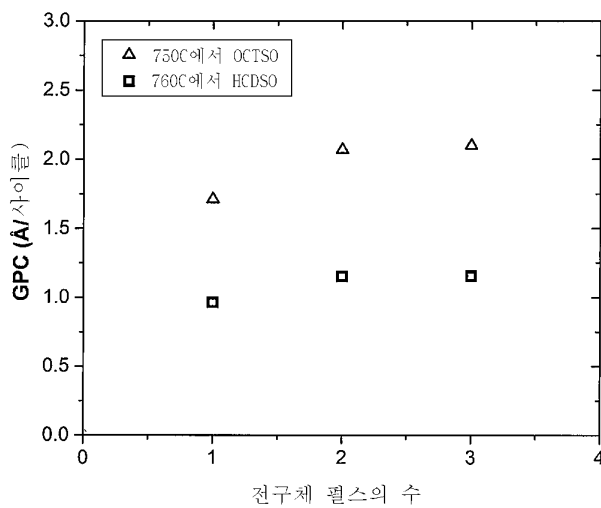
[0165] 실시예 6. 1,1,3,3-테트라클로로-1,3-디메틸디실록산으로의 산화규소 막의 원자층 증착

[0166] 표 III에 나열된 단계들을 이용하여 반응물로서 오존과 함께 1,1,3,3-테트라클로로-1,3-디메틸디실록산으로 산화규소 막의 원자층 증착을 수행하였다. GPC는 700℃에서 1.18 Å/사이클이다. 막 굴절률은 1.46이다.

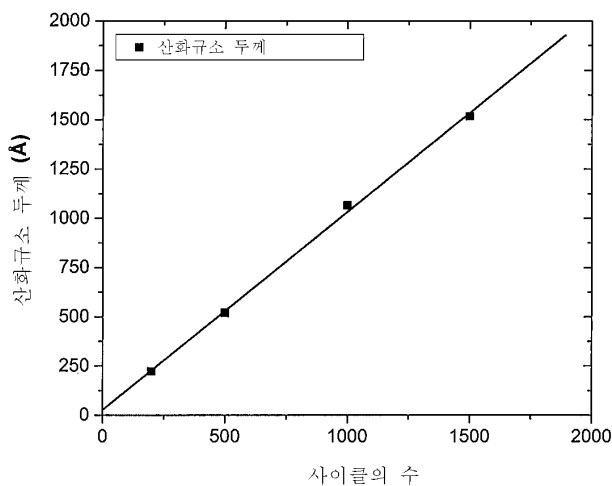
[0167] 본 발명이 특정의 바람직한 구체예를 참조로 하여 기술되었지만, 다양한 변형이 이루어질 수 있으며 균등물이 본 발명의 범위를 벗어나지 않으면서 이들의 구성요소(element)에 대해 치환될 수 있다는 것이 당업자에게 이해될 것이다. 또한, 여러 개질에는 본 발명의 필수적인 범위를 벗어나지 않으면서 본 발명의 교시에 대해 특정 상황 또는 물질을 구성하도록 이루어질 수 있다. 이에 따라, 본 발명이 특정 구체예로 제한되지 않으며, 본 발명이 첨부된 청구범위 내에 속하는 모든 구체예를 포함할 것으로 의도된다.

도면

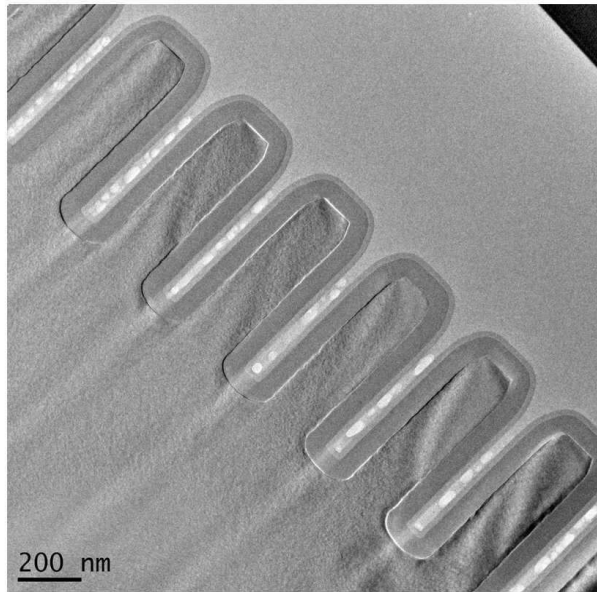
도면1



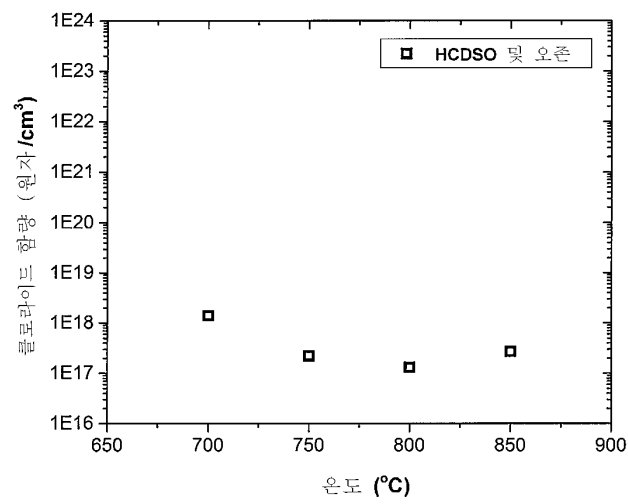
도면2



도면3



도면4



도면5

