



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년06월18일

(11) 등록번호 10-2676392

(24) 등록일자 2024년06월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 21/02 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01L 21/0228 (2013.01)

H01L 21/02164 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-7019584

(22) 출원일자(국제) 2016년12월16일

심사청구일자 2021년11월24일

(85) 번역문제출일자 2018년07월09일

(65) 공개번호 10-2018-0099716

(43) 공개일자 2018년09월05일

(86) 국제출원번호 PCT/IB2016/001962

(87) 국제공개번호 WO 2017/115147

국제공개일자 2017년07월06일

(30) 우선권주장

14/979,816 2015년12월28일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP2011029284 A*

JP2015525773 A*

KR1020110031132 A*

US20150235834 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

레르 리키드 쏘시에떼 아노님 뿌르 레쥬드 에렉스
벨라파시옹 데 프로세데 조르즈 클로드

프랑스 파리 (우편번호 75007) 게 도르세 75번지

(72) 발명자

지랄드, 진-마크

프랑스 베르사유 78000 루 몽바우롱 16

코, 창희

일본 305-0032 이바라키 쓰쿠바 가든 테라스 씨-3

타케조노 2-15-3

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 13 항

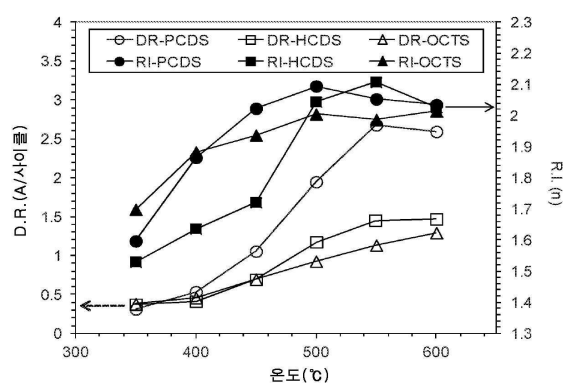
심사관 : 노병규

(54) 발명의 명칭 펜타-치환된 디실란을 사용한 규소-함유 막의 증기 증착

(57) 요약

펜타-치환된 디실란, 예를 들어, 펜타할로디실란 또는 펜타키스(디메틸아미노)디실란을 사용한 증기 증착 공정을 통해 기판 상에 규소-함유 막을 증착시키는 방법이 개시된다.

대표도 - 도13



(52) CPC특허분류

H01L 21/02167 (2013.01)
H01L 21/0217 (2013.01)
H01L 21/02211 (2013.01)
H01L 21/02236 (2013.01)
H01L 21/02247 (2013.01)
H01L 21/02277 (2013.01)
H01L 21/02529 (2013.01)
H01L 21/02532 (2013.01)
H01L 21/0262 (2013.01)

(72) 발명자

오슈체프코브, 이반

일본 305-0047 이바라키 쓰쿠바 쓰쿠바 센젠 402
파루수 구란레지오 센젠 1-13-3

야나기타, 카주타카

일본 300-3261 이바라키 쓰쿠바 카네임 187-4

오쿠보, 신고

일본 305-0821 이바라키 쓰쿠바 카슈가 3-7-8 스카
이 호즈 카슈가 넘버302

노다, 나오토

일본 305-0024 이바라키 쓰쿠바 쿠라카케 851-1 넘
버205

가티뉴, 줄리엔

대한민국 06580 서울 경기-도 서초-구 동광-로 41
-길 14 리더스 빌 401

명세서

청구범위

청구항 1

기판 상에 산화규소 막을 증착시키는 열적 ALD 방법으로서,

- 가) 기판을 포함하는 반응기를 500℃ 내지 800℃ 범위의 온도 및 0.1 내지 10 Torr(13 Pa 내지 1,333 Pa) 범위의 압력으로 설정하는 단계;
- b) 펜타클로로디실란의 증기를 반응 챔버내로 도입시켜 기판 상에 규소-함유 층을 형성하는 단계;
- c) 산소-함유 반응물을 규소-함유 층과 반응시켜 0.4 Å(0.04 nm) 내지 1.5 Å(0.15 nm) 범위의 사이클 당 성장률을 갖는 산화규소 막의 층을 형성하는 단계; 및
- d) 단계 b) 및 단계 c)를 반복하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 산소-함유 반응물이 오존과 산소의 혼합물인 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 혼합물이 적어도 5% v/v 오존을 포함하는 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 산화 가스가 7.2% v/v O₃/O₂ 인 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 기판이 10:1 내지 100:1 범위의 종횡비를 갖는 홀(hole) 또는 트렌치(trench)를 포함하고, 홀 또는 트렌치 상에 산화규소 막의 80% 내지 100% 단차 피복을 얻는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 산화규소 막이 플라즈마를 사용하지 않으면서 증착되는 방법.

청구항 7

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 압력이 0.75 내지 1.25 Torr(100 Pa 내지 167 Pa)의 범위인 방법.

청구항 8

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 사이클(cycle) 당 성장률이 0.75 Å(0.075 nm) 내지 1 Å(0.1 nm)의 범위인 방법.

청구항 9

기판 상에 질화규소 막을 증착시키는 열적 ALD 방법으로서,

- 가) 기판을 포함한 반응기를 450℃ 내지 650℃ 범위의 온도 및 0.1 내지 100 Torr(13 Pa 내지 13,332 Pa) 범위의 압력으로 설정하는 단계;
- b) 펜타클로로디실란의 증기를 반응 챔버내로 도입시켜 기판 상에 규소-함유 층을 형성하는 단계;
- c) 질소-함유 반응물을 규소-함유 층과 반응시켜 0.3 Å(0.03 nm) 내지 2 Å(0.2 nm) 범위의 사이클 당 성장률 및 1.8 내지 2.1 범위의 굴절률을 갖는 질화규소 막의 층을 형성하는 단계; 및

d) 단계 b) 및 단계 c)를 반복하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 질소-함유 반응물이 NH_3 인 방법.

청구항 11

제9항 또는 제10항에 있어서, 질화규소 막이 플라즈마를 사용하지 않으면서 증착되는 방법.

청구항 12

제9항 또는 제10항에 있어서, 압력이 4.75 내지 5.25 Torr(633 Pa 내지 700 Pa)의 범위인 방법.

청구항 13

제9항 또는 제10항에 있어서, 사이클 당 성장물이 1 Å (0.1 nm) 내지 2 Å (0.2 nm)의 범위이고, 굴절률이 2.0 내지 2.1의 범위인 방법.

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원에 대한 상호 참조문헌

[0002] 본 출원은 2015년 12월 28일에 출원된 미국특허출원번호 제14/979,816호의 이익을 주장하며, 이러한 문헌은 전 문이 모든 목적을 위하여 본원에 참고로 포함된다.

[0003] 기술 분야

[0004] 펜타-치환된 디실란, 예를 들어, 펜타클로로디실란 또는 펜타키스(디메틸아미노)디실란을 사용한 증기 증착 공 정을 통해 기판 상에 규소-함유 막을 증착시키는 방법이 개시된다.

배경 기술

[0005] 규소-함유 막은 반도체 소자에서 가장 중요한 구성요소들 중 하나이며, 이의 다양한 제조 공정의 개발이 고도로 연구되고 있다. 산화규소(SiO_2) 막은 커패시터(capacitor) 및 절연층으로서 사용될 수 있다(D. Tahir 등, "Electronic and optical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ films grown on Si substrate", J. Phys. D: Appl. Phys. 43, 255301 (2010)). 질화규소(Si_3N_4), 탄화규소(SiC) 및 탄질화규소(SiCN) 막은 하드 마스크(hard mask), 확산 배리어(diffusion barrier) 또는 트렌치 에칭-정지층(trench etch-stop layer)으로서 사용될 수 있다(Si-Yi Li 등, "Selectivity Control in Plasma Etching for Dual Damascene with OSG films", Abstract #242, 199th ECS Meeting (2001); Ping Xu 등, "A Breakthrough in Low-k Barrier/Etch Stop Films for Copper Damascene Applications", Semiconductor FABTECH, 11, 239 (2000); Y.L. Wang 등, "Integration of SiCN as a Low k Etch Stop and Cu Passivation in a High Performance Cu/Low k Interconnect", IEEE International Interconnect Technology Conference, 2002: 42-44; "A Study of Trimethylsilane (3MS) and Tetramethylsilane (4MS) Based $\alpha\text{-SiCN:H}/\alpha\text{-SiCO:H}$ Diffusion Barrier Films", Materials 5, 377-384 (2012)).

[0006] 증기 증착 전구체로서 펜타클로로디실란(PCDS 또는 Si_2HCl_5) 및 펜타키스(디메틸아미노)디실란($\text{Si}_2\text{H}(\text{NMe}_2)_5$)의 사 용은 당해 분야에 기술되어 있다(예를 들어, US2004/224089호(Singh 등), WO2007/112780호(Dussarrat), 및

US2008/026149호(Tomasini 등) 참조).

그러나, 규소-함유 막의 상업적 증착에 적합한 규소-함유 전구체를 발견하는 것은 여전히 어려운 과제이다.

발명의 내용

기관 상에 규소-함유 막을 증착하기 위한 증기 증착 공정이 개시된다. Si-함유 막 형성 전구체의 증기는 기관을 포함한 반응기에 도입된다. Si-함유 막 형성 조성물은 펜타-치환된 디실란 전구체를 포함한다. 펜타-치환된 디실란 막 형성 전구체의 적어도 일부는 규소-함유 막을 형성하기 위해 기관 상에 증착된다. 개시된 공정은 하기 양태들 중 하나 이상을 추가로 포함할 수 있다:

- 펜타-치환된 디실란 전구체는 펜타클로로디실란(PCDS 또는 Si_2HCl_5)임;
- 펜타-치환된 디실란 전구체는 펜타요오도디실란(Si_2HI_5)임;
- 펜타-치환된 디실란 전구체는 펜타브로모디실란(Si_2HBr_5)임;
- 펜타-치환된 디실란 전구체는 펜타플루오로디실란(Si_2HF_5)임;
- 펜타-치환된 디실란 전구체는 펜타키스(디메틸아미노)디실란[$\text{Si}_2\text{H}(\text{NMe}_2)_5$]임;
- Si-함유 막 형성 조성물은 대략 99% w/w 내지 대략 100% w/w의 펜타-치환된 디실란 전구체를 포함함;
- Si-함유 막 형성 조성물은 대략 95% w/w 내지 대략 100% w/w의 펜타-치환된 디실란 전구체를 포함함;
- Si-함유 막 형성 조성물은 대략 0% w/w 내지 대략 5% w/w 불순물을 포함함;
- Si-함유 막 형성 조성물은 대략 0.0% w/w 내지 대략 2.0% w/w 불순물을 포함함;
- Si-함유 막 형성 조성물은 대략 0.0% w/w 내지 대략 1.0% w/w 불순물을 포함함;
- 불순물은 화학식 $\text{Si}_2\text{H}_x\text{X}_y$ (여기서, X는 Cl, Br, I, 또는 NR_2 이며, R은 H 또는 C1-C4 알킬 기이며, x는 0, 2, 또는 3이며, x+y는 6임)를 갖는 헥사-, 테트라-, 및 트리스-치환된 디실란; 화학식 SiX_4 (여기서, X는 Cl, Br, I, 또는 NR_2 이며, R은 H 또는 C1-C4 알킬 기임)를 갖는 테트라-치환된 실란; 화학식 SiHX_3 (여기서, X는 Cl, Br, I, 또는 NR_2 이며, R은 H 또는 C1-C4 알킬 기임)을 갖는 트리스-치환된 실란; 화학식 $\text{Si}_3\text{H}_x\text{X}_y$ (여기서, X는 Cl, Br, I, 또는 NR_2 이며, R은 H 또는 C1-C4 알킬 기이며, x+y는 8이며, x는 1 내지 6임)를 갖는 부분적으로 치환된 트리실란; 화학식 $\text{SiHX}_2\text{-O-SiX}_3$ (여기서, X는 Cl, Br, I, 또는 NR_2 이며, R은 H 또는 C1-C4 알킬 기임)을 갖는 실록산; 화학식 $\text{H}_x\text{X}_y\text{Si-O-SiH}_x\text{X}_y$ (여기서, X는 Cl, Br, I, 또는 NR_2 이며, R은 H 또는 C1-C4 알킬 기이며, x는 0, 2, 또는 3이며, x+y는 3임)를 갖는 실록산; 화학식 $\text{SiH}_x\text{X}_y\text{-O-SiH}_x\text{X}_y$ (여기서, X는 Cl, Br, I, 또는 NR_2 이며, R은 H 또는 C1-C4 알킬 기이며, x+y는 3이며, x는 0 또는 1임)를 갖는 실록산; 화학식 $\text{H}_x\text{X}_y\text{Si-O-(SiH}_a\text{X}_b)_x$ (여기서, X는 Cl, Br, I, 또는 NR_2 이며, R은 H 또는 C1-C4 알킬 기이며, x+y는 3이며, a+b는 6이며, x는 1 내지 3이며, a는 0, 2, 또는 3임)를 갖는 실록산; 화학식 $\text{H}_x\text{X}_y\text{Si-O-SiH}_a\text{X}_b\text{-O-SiH}_x\text{X}_y$ (여기서, X는 Cl, Br, I, 또는 NR_2 이며, R은 H 또는 C1-C4 알킬 기이며, x+y는 3이며, a+b는 2이며, x는 1 내지 3이며, a는 0 내지 2임)를 갖는 실록산; 요오드; 브롬; 염소; 디알킬아민, 예를 들어, 디메틸아민 또는 에틸아민; THF; 에테르; 펜탄; 헥산; 시클로헥산; 헵탄; 벤젠; 톨루엔; 또는 이들의 조합을 포함함;
- Si-함유 막 형성 조성물은 대략 0.0% w/w 내지 대략 1.0% w/w의 화학식 Si_2X_6 (여기서, X는 Cl, Br, I, 또는 NR_2 이며, R은 H 또는 C1-C4 알킬 기임)을 갖는 헥사-치환된 디실란을 포함함;
- Si-함유 막 형성 조성물은 대략 0.0% w/w 내지 대략 1.0% w/w의 화학식 $\text{Si}_2\text{H}_2\text{X}_4$ (여기서, X는 Cl, Br, I, 또는 NR_2 이며, R은 H 또는 C1-C4 알킬 기임)를 갖는 테트라-치환된 디실란을 포함함;
- Si-함유 막 형성 조성물은 대략 0.0% w/w 내지 대략 1.0% w/w의 화학식 $\text{Si}_2\text{H}_3\text{X}_3$ (여기서, X는 Cl, Br, I, 또는 NR_2 이며, R은 H 또는 C1-C4 알킬 기임)을 갖는 트리스-치환된 디실란을 포함함;

- [0023] ● Si-함유 막 형성 조성물은 대략 0.0% w/w 내지 대략 1.0% w/w의 화학식 SiX_4 (여기서, X는 Cl, Br, I, 또는 NR_2 이며, R은 H 또는 C1-C4 알킬 기임)를 갖는 테트라-치환된 실란을 포함함;
- [0024] ● Si-함유 막 형성 조성물은 대략 0.0% w/w 내지 대략 1.0% w/w의 화학식 SiHX_3 (여기서, X는 Cl, Br, I, 또는 NR_2 이며, R은 H 또는 C1-C4 알킬 기임)을 갖는 트리스-치환된 실란을 포함함;
- [0025] ● Si-함유 막 형성 조성물은 대략 0.0% w/w 내지 대략 1.0% w/w의 화학식 $\text{Si}_3\text{H}_x\text{X}_y$ (여기서, X는 Cl, Br, I, 또는 NR_2 이며, R은 H 또는 C1-C4 알킬 기이며, $x+y$ 는 8이며, x는 1 내지 6임)를 갖는 부분적으로 치환된 트리실란을 포함함;
- [0026] ● Si-함유 막 형성 조성물은 대략 0.0% w/w 내지 대략 1.0% w/w의 화학식 $\text{SiHX}_2\text{-O-SiX}_3$ (여기서, X는 Cl, Br, I, 또는 NR_2 이며, R은 H 또는 C1-C4 알킬 기임)을 갖는 실록산을 포함함;
- [0027] ● Si-함유 막 형성 조성물은 대략 0.0% w/w 내지 대략 1.0% w/w의 화학식 $\text{H}_x\text{X}_y\text{Si-O-SiH}_x\text{X}_y$ (여기서, X는 Cl, Br, I, 또는 NR_2 이며, R은 H 또는 C1-C4 알킬 기이며, x는 0, 2, 또는 3이며, $x+y$ 는 3임)를 갖는 실록산을 포함함;
- [0028] ● Si-함유 막 형성 조성물은 대략 0.0% w/w 내지 대략 1.0% w/w의 화학식 $\text{SiH}_x\text{X}_y\text{-O-SiH}_x\text{X}_y$ (여기서, X는 Cl, Br, I, 또는 NR_2 이며, R은 H 또는 C1-C4 알킬 기이며, $x+y$ 는 3이며, x는 0 또는 1임)를 갖는 실록산을 포함함;
- [0029] ● Si-함유 막 형성 조성물은 대략 0.0% w/w 내지 대략 1.0% w/w의 화학식 $\text{H}_x\text{X}_y\text{Si-O-(Si}_2\text{H}_a\text{X}_b)$ (여기서, X는 Cl, Br, I, 또는 NR_2 이며, R은 H 또는 C1-C4 알킬 기이며, $x+y$ 는 3이며, $a+b$ 는 5이며, x는 1 내지 3이며, a는 0, 2, 또는 3임)를 갖는 실록산을 포함함;
- [0030] ● Si-함유 막 형성 조성물은 대략 0.0% w/w 내지 대략 1.0% w/w의 화학식 $\text{H}_x\text{X}_y\text{Si-O-SiH}_a\text{X}_b\text{-O-SiH}_x\text{X}_y$ (여기서, X는 Cl, Br, I, 또는 NR_2 이며, R은 H 또는 C1-C4 알킬 기이며, $x+y$ 는 3이며, $a+b$ 는 2이며, x는 1 내지 3이며, a는 0 내지 2임)를 갖는 실록산을 포함함;
- [0031] ● Si-함유 막 형성 조성물은 대략 0.0% w/w 내지 대략 1.0% w/w의 디알킬아민, 예를 들어, 디메틸아민 또는 에틸아민을 포함함;
- [0032] ● Si-함유 막 형성 조성물은 대략 0.0% w/w 내지 대략 1.0% w/w의 THF를 포함함;
- [0033] ● Si-함유 막 형성 조성물은 대략 0.0% w/w 내지 대략 1.0% w/w의 에테르를 포함함;
- [0034] ● Si-함유 막 형성 조성물은 대략 0.0% w/w 내지 대략 1.0% w/w의 펜탄을 포함함;
- [0035] ● Si-함유 막 형성 조성물은 대략 0.0% w/w 내지 대략 1.0% w/w의 헥산을 포함함;
- [0036] ● Si-함유 막 형성 조성물은 대략 0.0% w/w 내지 대략 1.0% w/w의 시클로헥산을 포함함;
- [0037] ● Si-함유 막 형성 조성물은 대략 0.0% w/w 내지 대략 1.0% w/w의 헵탄을 포함함;
- [0038] ● Si-함유 막 형성 조성물은 대략 0.0% w/w 내지 대략 1.0% w/w의 벤젠을 포함함;
- [0039] ● Si-함유 막 형성 조성물은 대략 0.0% w/w 내지 대략 1.0% w/w의 톨루엔을 포함함;
- [0040] ● Si-함유 막 형성 조성물은 대략 0 ppbw 내지 대략 1 ppmw의 금속 불순물을 포함함;
- [0041] ● Si-함유 막 형성 조성물은 대략 0 ppbw 내지 대략 500 ppbw의 금속 불순물을 포함함;
- [0042] ● 증기 증착 공정은 원자층 증착(ALD) 공정임;
- [0043] ● 증기 증착 공정은 화학적 증기 증착(CVD) 공정임;
- [0044] ● 반응기에 산소-함유 반응물을 도입하는 것을 추가로 포함함;
- [0045] ● 산소-함유 반응물은 O_2 , O_3 , H_2O , H_2O_2 , NO, N_2O , NO_2 , 카르복실산, 포름산, 아세트산, 프로피온산, 이들의 산소 함유 라디칼, 또는 이들의 혼합물임;

- [0046] ● 산소-함유 반응물은 O_2 , O_3 , H_2O , 이들의 산소 함유 라디칼, 또는 이들의 혼합물임;
- [0047] ● 산소-함유 반응물은 O_2 , O_3 , 이들의 산소 함유 라디칼, 또는 이들의 혼합물임;
- [0048] ● 산소-함유 반응물은 O_3 과 O_2 의 혼합물임;
- [0049] ● 혼합물은 적어도 5% v/v O_3 을 포함함;
- [0050] ● 산소-함유 반응물은 7.2% v/v의, O_2 중 O_3 의 혼합물임;
- [0051] ● 규소-함유 막은 산화규소임;
- [0052] ● 산화규소 막은 묽은 HF 용액(0.5 내지 1% HF)을 사용하여 열적 증착에 의해 증착된 산화규소의 습식 에칭률의 10배 이하의 습식 에칭률을 가짐;
- [0053] ● 산화규소 막은 대략 450℃ 내지 대략 800℃ 범위의 온도에서 증착됨;
- [0054] ● 산화규소 막은 대략 500℃ 내지 대략 800℃ 범위의 온도에서 증착됨;
- [0055] ● 산화규소 막은 대략 500℃ 내지 대략 700℃ 범위의 온도에서 증착됨;
- [0056] ● 산화규소 막은 플라즈마를 사용하지 않고 증착됨;
- [0057] ● 열적 ALD 공정은 대략 550℃ 내지 대략 600℃ 범위의 온도에서 산화규소 막을 증착시킴;
- [0058] ● 열적 ALD 공정은 대략 100℃ 내지 대략 400℃ 범위의 온도에서 산화규소 막을 증착시킴;
- [0059] ● 산화규소 막은 대략 0.75 Torr(100 Pa) 내지 대략 1.25 Torr(167 Pa) 범위의 압력에서 증착됨;
- [0060] ● 플라즈마 ALD 공정은 대략 실온 내지 대략 400℃ 범위의 온도에서 산화규소 막을 증착시킴;
- [0061] ● 산화규소 막은 대략 0 원자% 내지 대략 5 원자%의 탄소를 함유함;
- [0062] ● 산화규소 막은 대략 0 원자% 내지 대략 2.5 원자%의 탄소를 함유함;
- [0063] ● 산화규소 막은 대략 0 원자% 내지 대략 1 원자%의 탄소를 함유함;
- [0064] ● 산화규소 막은 대략 0 원자% 내지 대략 1 원자%의 질소를 함유함;
- [0065] ● 산화규소 막은 대략 0 원자% 내지 대략 1 원자%의 염소를 함유함;
- [0066] ● 산화규소 막은 1:7의 중형비의 경우에 대략 70% 내지 대략 100%의 단차 피복을 나타냄;
- [0067] ● 산화규소 막은 1:20의 중형비의 경우에 대략 70% 내지 대략 100%의 단차 피복을 나타냄;
- [0068] ● 산화규소 막은 1:7의 중형비의 경우에 대략 90% 내지 대략 100%의 단차 피복을 나타냄;
- [0069] ● 산화규소 막은 1:20의 중형비의 경우에 대략 90% 내지 대략 100%의 단차 피복을 나타냄;
- [0070] ● 기판은 대략 10:1 내지 대략 100:1 범위의 중형비를 갖는 홀 또는 트렌치를 포함함;
- [0071] ● 기판은 대략 10:1 내지 대략 40:1 범위의 중형비를 갖는 홀 또는 트렌치를 포함함;
- [0072] ● 산화규소 막은 홀 또는 트렌치의 대략 80% 내지 대략 100% 범위의 단차 피복을 얻음;
- [0073] ● 산화규소 막은 대략 0.75 Å(0.075 nm) 내지 대략 1 Å(0.1 nm) 범위의 사이클(cycle) 당 성장을 가짐;
- [0074] ● 반응기에 질소-함유 반응물을 도입하는 것을 추가로 포함함;
- [0075] ● 질소-함유 반응물은 NH_3 , N_2H_4 , $N(SiH_3)_3$, $N(CH_3)H_2$, $N(C_2H_5)H_2$, $N(CH_3)_2H$, $N(C_2H_5)_2H$, $N(CH_3)_3$, $N(C_2H_5)_3$, $(SiMe_3)_2NH$, $(CH_3)HNNH_2$, $(CH_3)_2NNH_2$, 이들의 질소-함유 라디칼 중, 및 이들의 혼합물임;
- [0076] ● 질소-함유 반응물은 NH_3 임;
- [0077] ● 규소-함유 막은 질화규소임;
- [0078] ● 질화규소 막은 대략 450℃ 내지 대략 650℃ 범위의 온도에서 증착됨;

- [0079] ● 질화규소 막은 대략 0.1 Torr(13 Pa) 내지 대략 100 Torr(13,332 Pa) 범위의 압력에서 증착됨;
- [0080] ● 질화규소 막은 대략 4.75 Torr(633 Pa) 내지 대략 5.25 Torr(700 Pa) 범위의 압력에서 증착됨;
- [0081] ● 플라즈마를 사용하지 않고 질화규소 막을 증착함;
- [0082] ● 질화규소 막은 대략 0.3 Å(0.03 nm) 내지 대략 2 Å(0.2 nm) 범위의 사이클 당 성장을 가짐;
- [0083] ● 산화규소 막은 대략 1 Å(0.1 nm) 내지 대략 2 Å(0.2 nm) 범위의 사이클 당 성장을 가짐;
- [0084] ● 질화규소 막은 대략 1.7 내지 대략 2.2 범위인 굴절률을 가짐;
- [0085] ● 질화규소 막은 대략 1.8 내지 대략 2.1 범위인 굴절률을 가짐;
- [0086] ● 질화규소 막은 대략 2.0 내지 대략 2.1 범위인 굴절률을 가짐;
- [0087] ● 반응기에 아민, 알킬아미노실란, 또는 디실라잔을 도입하는 것을 추가로 포함함;
- [0088] ● 아민은 암모니아임;
- [0089] ● 알킬아미노실란은 비스(디에틸아미노)실란임;
- [0090] ● 알킬아미노실란은 트리스(디메틸아미노)실란임;
- [0091] ● 디실라잔은 헥사메틸디실라잔임;
- [0092] ● 규소 함유 막은 탄소 도핑된 질화규소 막임;
- [0093] ● 탄소 도핑된 질화규소 막은 대략 5 원자% 내지 대략 40 원자% 범위의 탄소 농도를 가짐;
- [0094] ● 탄소 도핑된 질화규소 막은 대략 20 원자% 내지 대략 60 원자% 범위의 질소 농도를 가짐;
- [0095] ● 탄소 도핑된 질화규소 막은 대략 0 원자% 내지 대략 5 원자% 범위의 산소 농도를 가짐;
- [0096] ● 공정은 플라즈마 강화 원자층 증착(PEALD) 공정임;
- [0097] ● 반응기에 질소-함유 반응물을 도입하는 것을 추가로 포함함;
- [0098] ● 질소-함유 반응물은 N_2 , NH_3 , N_2H_4 , $N(SiH_3)_3$, $N(CH_3)H_2$, $N(C_2H_5)H_2$, $N(CH_3)_2H$, $N(C_2H_5)_2H$, $N(CH_3)_3$, $N(C_2H_5)_3$, $(SiMe_3)_2NH$, $(CH_3)HNNH_2$, $(CH_3)_2NNH_2$, N_2 와 H_2 의 혼합물, 이들의 질소-함유 라디칼 종, 및 이들의 혼합물임;
- [0099] ● 질소-함유 반응물은 NH_3 , N_2 , N_2 와 H_2 의 혼합물, 및 이들의 혼합물임;
- [0100] ● N_2 와 H_2 의 혼합물은 대략 0% v/v 내지 대략 70% v/v의 H_2 를 함유함;
- [0101] ● N_2 와 H_2 의 혼합물은 대략 50% v/v의 H_2 를 함유함;
- [0102] ● 규소 함유 막은 탄소 도핑된 질화규소 막임;
- [0103] ● PEALD 공정은 대략 100℃ 내지 대략 350℃ 범위의 온도에서 탄소 도핑된 질화규소 막을 증착시킴;
- [0104] ● 탄소 도핑된 질화규소 막은 대략 1.6 내지 대략 2.1 범위의 굴절률을 가짐;
- [0105] ● 탄소 도핑된 질화규소 막은 대략 1 원자% 내지 대략 15 원자% 범위의 탄소 농도를 가짐;
- [0106] ● 규소-함유 막은 비정질 또는 다결정질 규소 막임;
- [0107] ● 비정질 또는 다결정질 규소 막은 대략 550℃ 내지 대략 800℃ 범위의 온도에서 증착됨;
- [0108] ● 비정질 또는 다결정질 규소 막은 대략 0.1 Torr(13 Pa) 내지 대략 100 Torr(13,332 Pa) 범위의 압력에서 증착됨;
- [0109] ● 반응기에 불활성 가스를 도입하는 것을 추가로 포함함;
- [0110] ● 반응기에 환원 가스를 도입하는 것을 추가로 포함함;
- [0111] ● 규소 막은 대략 0 원자% 내지 대략 5 원자%의 탄소를 함유함;

- [0112] ● 규소 막은 대략 0 원자% 내지 대략 1 원자%의 질소를 함유함;
- [0113] ● 규소 막은 대략 0 원자% 내지 대략 1 원자%의 염소를 함유함;
- [0114] ● 규소 막은 비정질 규소 막임;
- [0115] ● 규소 막은 폴리규소 막임;
- [0116] ● 기판은 대략 1:10 내지 대략 1:100 범위의 중형비를 갖는 홀 또는 트렌치를 포함함;
- [0117] ● 기판은 대략 1:10 내지 대략 1:40 범위의 중형비를 갖는 홀 또는 트렌치를 포함함; 또는
- [0118] ● 규소 막은 홀 또는 트렌치의 대략 80% 내지 대략 100% 범위의 단차 피복을 얻음.
- [0119] 또한, 기판 상에 탄화규소 막을 증기 증착 공정이 개시된다. 규소-함유 막 형성 조성물의 증기는 기판(들)을 포함한 반응기에 도입된다. 규소-함유 막 형성 조성물은 규소 할라이드를 포함한다. 규소 할라이드의 적어도 일부는 탄화규소 막을 형성하기 위해 기판(들) 상에 증착된다. 알킬 치환된 금속 또는 메탈로이드는 반응기에 도입된다. 알킬 치환된 금속 또는 메탈로이드의 적어도 일부는 탄화규소 막을 형성하기 위해 기판 상에 증착된다. 개시된 공정은 하기 양태들 중 하나 이상을 추가로 포함할 수 있다:
- [0120] ● Si-함유 막 형성 조성물은 대략 99% w/w 내지 대략 100% w/w의 규소 할라이드를 포함함;
- [0121] ● Si-함유 막 형성 조성물은 대략 95% w/w 내지 대략 100% w/w의 규소 할라이드를 포함함;
- [0122] ● Si-함유 막 형성 조성물은 대략 0% w/w 내지 대략 5% w/w의 불순물을 포함함;
- [0123] ● Si-함유 막 형성 조성물은 대략 0.0% w/w 내지 대략 2.0% w/w의 불순물을 포함함;
- [0124] ● Si-함유 막 형성 조성물은 대략 0.0% w/w 내지 대략 1.0% w/w의 불순물을 포함함;
- [0125] ● 불순물은 헥사-치환된 디실란; 알킬아민; 디알킬아민; 알킬이민; 요오도실란; 아미노실란; 리튬, 소듐, 또는 포타슘 요오다이드; 요오드; THF; 에테르; 펜탄; 시클로헥산; 헵탄; 벤젠; 톨루엔; 할로겐화된 금속 화합물을 포함함;
- [0126] ● Si-함유 막 형성 조성물은 대략 0 ppbw 내지 대략 1 ppmw의 금속 불순물을 포함함;
- [0127] ● Si-함유 막 형성 조성물은 대략 0 ppbw 내지 대략 500 ppbw의 금속 불순물을 포함함;
- [0128] ● 규소 할라이드는 적어도 하나의 할로젠 원자를 함유함;
- [0129] ● 규소 할라이드는 적어도 하나의 규소-할로젠 결합을 함유함;
- [0130] ● 규소 할라이드는 화학식 SiX_4 (여기서, 각 X는 독립적으로, Cl, Br, I, H, 또는 R이며, R은 지방족 기임)를 가짐;
- [0131] ● 규소 할라이드는 SiCl_3H 임;
- [0132] ● 규소 할라이드는 SiH_2Cl_2 임;
- [0133] ● 규소 할라이드는 SiH_3Cl 임;
- [0134] ● 규소 할라이드는 SiI_2H_2 임;
- [0135] ● 규소 할라이드는 SiHMeI_2 임;
- [0136] ● 규소 할라이드는 SiMe_2I_2 임;
- [0137] ● 규소 할라이드는 $\text{SiH}_x\text{Cl}_{3-x}(\text{CH}_2\text{Cl})$ (여기서, x는 0 내지 3임)임;
- [0138] ● 규소 할라이드는 $\text{SiH}_3(\text{CH}_2\text{Cl})$ 임;
- [0139] ● 규소 할라이드는 $\text{SiH}_2\text{Cl}(\text{CH}_2\text{Cl})$ 임;
- [0140] ● 규소 할라이드는 $\text{SiHCl}_2(\text{CH}_2\text{Cl})$ 임;

- [0141] ● 규소 할라이드는 $\text{SiCl}_3(\text{CH}_2\text{Cl})$ 임;
- [0142] ● 규소 할라이드는 화학식 Si_2X_6 (여기서, 각 X는 독립적으로, Cl, Br, I, 또는 H임)을 가짐;
- [0143] ● 규소 할라이드는 펜타클로로디실란임;
- [0144] ● 규소 할라이드는 펜타브로모디실란임;
- [0145] ● 규소 할라이드는 펜타요오도디실란임;
- [0146] ● 규소 할라이드는 펜타플루오로디실란임;
- [0147] ● 규소 할라이드는 헥사클로로디실란임;
- [0148] ● 규소 할라이드는 헥사요오도디실란임;
- [0149] ● 규소 할라이드는 모노클로로디실란임;
- [0150] ● 규소 할라이드는 모노브로모디실란임;
- [0151] ● 규소 할라이드는 모노요오도디실란임;
- [0152] ● 규소 할라이드는 1,1-디클로로디실란[$\text{Cl}_2\text{HSi-SiH}_3$]임;
- [0153] ● 규소 할라이드는 디브로모디실란[$\text{H}_2\text{BrSi-SiBrH}_2$]임;
- [0154] ● 규소 할라이드는 디요오도디실란[$\text{H}_2\text{ISi-SiIH}_2$]임;
- [0155] ● 규소 할라이드는 디클로로디실란[$\text{H}_3\text{Si-SiHCl}_2$]임;
- [0156] ● 규소 할라이드는 디브로모디실란[$\text{H}_3\text{Si-SiHBr}_2$]임;
- [0157] ● 규소 할라이드는 디요오도디실란[$\text{H}_3\text{Si-SiHI}_2$]임;
- [0158] ● 규소 할라이드는 화학식 $\text{X}_3\text{Si-CH}_2\text{-SiX}_3$ (여기서, 각 X는 독립적으로, Cl, Br, I, 또는 H임)을 가짐;
- [0159] ● 규소 할라이드는 비스(디클로로실릴)메탄[(SiClH_2) $_2\text{CH}_2$]임;
- [0160] ● 규소 할라이드는 모노클로로트리실라펜탄[$\text{H}_3\text{Si-CH}_2\text{-SiH}_2\text{Cl}$]임;
- [0161] ● 규소 할라이드는 화학식 $\text{X}_3\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SiX}_3$ (여기서, 각 X는 독립적으로, Cl, Br, I, 또는 H임)을 가짐;
- [0162] ● 규소 할라이드는 화학식 $\text{X}_3\text{Si-CH}_2\text{-SiX}_2\text{-CH}_2\text{-SiX}_3$ (여기서, 각 X는 독립적으로, Cl 또는 H이며, 단, 적어도 하나의 말단 X는 Cl임)을 가짐;
- [0163] ● 규소 할라이드는 화학식 $\text{Cl}_3\text{Si-CH}_2\text{-SiCl}_2\text{-CH}_2\text{-SiCl}_3$ 을 가짐;
- [0164] ● 규소 할라이드는 화학식 $\text{H}_3\text{Si-CH}_2\text{-SiH}_2\text{-CH}_2\text{-SiClH}_2$ 를 가짐;
- [0165] ● 규소 할라이드는 화학식 $(\text{-SiX}_2\text{-CH}_2\text{-})_3$ (여기서, 각 X는 독립적으로, Cl, Br, 또는 I임)을 가짐;
- [0166] ● 규소 할라이드는 화학식 $(\text{-SiHX-CH}_2\text{-})_3$ (여기서, 각 X는 독립적으로, Cl, Br, 또는 I임)을 가짐;
- [0167] ● 규소 할라이드는 옥타클로로트리실란(OCTS)임;
- [0168] ● 규소 할라이드는 데카클로로테트라실란($\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$)임;
- [0169] ● 규소 할라이드는 도데카클로로펜타실란(DCPS 또는 $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$)임;
- [0170] ● 알킬 치환된 금속 또는 메탈로이드는 화학식 AlR_3 (여기서, 각 R은 독립적으로, H, Me, Et, nPr, iPr, nBu, iBu, 또는 NR_2 이며, 단, R_3 이 H_3 일 때, 분자에는 아민 또는 보로하이드라이드가 부가될 수 있음)을 가짐;

- [0171] ● 알킬 치환된 금속 또는 메탈로이드는 트리에틸 알루미늄임;
- [0172] ● 알킬 치환된 금속 또는 메탈로이드는 트리메틸 알루미늄임;
- [0173] ● 알킬 치환된 금속 또는 메탈로이드는 $\text{AlH}_3 \cdot \text{NH}_3$ 임;
- [0174] ● 알킬 치환된 금속 또는 메탈로이드는 화학식 BR_3 (여기서, 각 R은 독립적으로, 알킬 또는 알릴 기임)을 가짐;
- [0175] ● 알킬 치환된 금속 또는 메탈로이드는 트리에틸 보론임;
- [0176] ● 알킬 치환된 금속 또는 메탈로이드는 트리메틸 보론임;
- [0177] ● 알킬 치환된 금속 또는 메탈로이드는 화학식 AlClR_2 (여기서, 각 R은 독립적으로, H, Me, Et, nPr, iPr, nBu, 또는 iBu, 또는 NR_2 임)를 가짐;
- [0178] ● 알킬 치환된 금속 또는 메탈로이드는 화학식 BXR_2 (여기서, X는 Cl, Br, 또는 I이며, 각 R은 독립적으로, 알킬 또는 알릴 기임)를 가짐;
- [0179] ● 알킬 치환된 금속 또는 메탈로이드는 화학식 ZnR_2 (여기서, 각 R은 독립적으로, Me, Et, nPr, iPr, nBu, 또는 iBu임)를 가짐;
- [0180] ● 알킬 치환된 금속 또는 메탈로이드는 화학식 GaR_3 (여기서, 각 R은 독립적으로, Me, Et, nPr, iPr, nBu, iBu, 또는 NR_2 임)을 가짐;
- [0181] ● 알킬 치환된 금속 또는 메탈로이드는 트리메틸 갈륨임; 및
- [0182] ● 알킬 치환된 금속 또는 메탈로이드는 화학식 InR_3 (여기서, 각 R은 독립적으로, Me, Et, nPr, iPr, nBu, iBu, 또는 NR_2 임)을 가짐.
- [0183] 또한, 유입구 도관 및 유출구 도관을 갖는 캐니스터를 포함하고 상술된 임의의 Si-함유 막 형성 조성물을 함유하는 Si-함유 막 형성 조성물 전달 장치가 개시된다. 개시된 장치는 하기 양태들 중 하나 이상을 포함할 수 있다:
- [0184] ● Si-함유 막 형성 조성물은 10 ppmw 미만의 총 농도의 금속 오염물을 가짐;
- [0185] ● 유입구 도관의 단부는 Si-함유 막 형성 조성물의 표면 위에 위치되며, 유출구 도관의 단부는 Si-함유 막 형성 조성물의 표면 아래에 위치됨;
- [0186] ● 유입구 도관의 단부는 Si-함유 막 형성 조성물의 표면 아래에 위치되며, 유출구 도관의 단부는 Si-함유 막 형성 조성물의 표면 위에 위치됨;
- [0187] ● 유입구 및 유출구 상에 다이어프램 밸브를 추가로 포함함;
- [0188] ● 캐니스터의 내부 표면 상에 하나 이상의 배리어 층을 추가로 포함함;
- [0189] ● 캐니스터의 내부 표면 상에 1개 내지 4개의 배리어 층을 추가로 포함함;
- [0190] ● 캐니스터의 내부 표면 상에 1개 또는 2개의 배리어 층을 추가로 포함함;
- [0191] ● 각 배리어 층은 산화규소 층, 질화규소 층, 산질화규소 층, 탄질화규소, 산탄질화규소 층, 또는 이들의 조합을 포함함;
- [0192] ● 여기서, 각 배리어 층은 5 내지 1000 nm 두께임;
- [0193] ● 여기서, 각 배리어 층은 50 내지 500 nm 두께임;
- [0194] ● Si-함유 막 형성 조성물은 펜타클로로디실란(PCDS 또는 Si_2HCl_5)을 포함함;
- [0195] ● Si-함유 막 형성 조성물은 펜타요오도디실란(Si_2HI_5)을 포함함;
- [0196] ● Si-함유 막 형성 조성물은 펜타브로모디실란(Si_2HBr_5)을 포함함;

- [0197] ● Si-함유 막 형성 조성물은 펜타플루오로디실란(Si_2HF_5)을 포함함;
- [0198] ● Si-함유 막 형성 조성물은 펜타키스(디메틸아미노)디실란[$\text{Si}_2\text{H}(\text{NMe}_2)_5$]을 포함함;
- [0199] ● Si-함유 막 형성 조성물은 SiCl_3H 를 포함함;
- [0200] ● Si-함유 막 형성 조성물은 SiH_2Cl_2 를 포함함;
- [0201] ● Si-함유 막 형성 조성물은 SiH_3Cl 을 포함함;
- [0202] ● Si-함유 막 형성 조성물은 SiI_2H_2 를 포함함;
- [0203] ● Si-함유 막 형성 조성물은 SiHMeI_2 를 포함함;
- [0204] ● Si-함유 막 형성 조성물은 SiMe_2I_2 를 포함함;
- [0205] ● Si-함유 막 형성 조성물은 $\text{SiH}_x\text{Cl}_{3-x}(\text{CH}_2\text{Cl})$ (여기서, x 는 0 내지 3임)을 포함함;
- [0206] ● Si-함유 막 형성 조성물은 $\text{SiH}_3(\text{CH}_2\text{Cl})$ 을 포함함;
- [0207] ● Si-함유 막 형성 조성물은 $\text{SiH}_2\text{Cl}(\text{CH}_2\text{Cl})$ 을 포함함;
- [0208] ● Si-함유 막 형성 조성물은 $\text{SiHCl}_2(\text{CH}_2\text{Cl})$ 을 포함함;
- [0209] ● Si-함유 막 형성 조성물은 $\text{SiCl}_3(\text{CH}_2\text{Cl})$ 을 포함함;
- [0210] ● Si-함유 막 형성 조성물은 화학식 Si_2X_6 (여기서, 각 X 는 독립적으로, Cl, Br, I, 또는 H임)을 갖는 규소 할라이드를 포함함;
- [0211] ● Si-함유 막 형성 조성물은 펜타클로로디실란을 포함함;
- [0212] ● Si-함유 막 형성 조성물은 펜타브로모디실란을 포함함;
- [0213] ● Si-함유 막 형성 조성물은 펜타요오도디실란을 포함함;
- [0214] ● Si-함유 막 형성 조성물은 펜타플루오로디실란을 포함함;
- [0215] ● Si-함유 막 형성 조성물은 헥사클로로디실란을 포함함;
- [0216] ● Si-함유 막 형성 조성물은 헥사요오도디실란을 포함함;
- [0217] ● Si-함유 막 형성 조성물은 모노클로로디실란을 포함함;
- [0218] ● Si-함유 막 형성 조성물은 모노브로모디실란을 포함함;
- [0219] ● Si-함유 막 형성 조성물은 모노요오도디실란을 포함함;
- [0220] ● Si-함유 막 형성 조성물은 1,1-디클로로디실란[$\text{Cl}_2\text{HSi-SiH}_3$]을 포함함;
- [0221] ● Si-함유 막 형성 조성물은 디브로모디실란[$\text{H}_2\text{BrSi-SiBrH}_2$]을 포함함;
- [0222] ● Si-함유 막 형성 조성물은 디요오도디실란[$\text{H}_2\text{ISi-SiIH}_2$]을 포함함;
- [0223] ● Si-함유 막 형성 조성물은 디클로로디실란[$\text{H}_3\text{Si-SiHCl}_2$]을 포함함;
- [0224] ● Si-함유 막 형성 조성물은 디브로모디실란[$\text{H}_3\text{Si-SiHBr}_2$]을 포함함;
- [0225] ● Si-함유 막 형성 조성물은 디요오도디실란[$\text{H}_3\text{Si-SiHI}_2$]을 포함함;
- [0226] ● Si-함유 막 형성 조성물은 화학식 $\text{X}_3\text{Si-CH}_2\text{-SiX}_3$ (여기서, 각 X 는 독립적으로, Cl, Br, I, 또는 H임)을 갖는 규소 할라이드를 포함함;

- [0227] ● Si-함유 막 형성 조성물은 비스(디클로로실릴)메탄[(SiClH₂)₂CH₂]를 포함함;
- [0228] ● Si-함유 막 형성 조성물은 모노클로로트리실라펜탄[H₃Si-CH₂-SiH₂Cl]을 포함함;
- [0229] ● Si-함유 막 형성 조성물은 화학식 X₃Si-CH₂-CH₂-SiX₃(여기서, 각 X는 독립적으로, Cl, Br, I, 또는 H임)을 갖는 규소 할라이드를 포함함;
- [0230] ● Si-함유 막 형성 조성물은 화학식 X₃Si-CH₂-SiX₂-CH₂-SiX₃(여기서, 각 X는 독립적으로, Cl 또는 H이며, 단, 적어도 하나의 말단 X는 Cl임)을 갖는 규소 할라이드를 포함함;
- [0231] ● Si-함유 막 형성 조성물은 화학식 Cl₃Si-CH₂-SiCl₂-CH₂-SiCl₃을 갖는 규소 할라이드를 포함함;
- [0232] ● Si-함유 막 형성 조성물은 화학식 H₃Si-CH₂-SiH₂-CH₂-SiClH₂를 갖는 규소 할라이드를 포함함;
- [0233] ● Si-함유 막 형성 조성물은 화학식 (-SiX₂-CH₂-)₃(여기서, 각 X는 독립적으로, Cl, Br, 또는 I임)을 갖는 규소 할라이드를 포함함;
- [0234] ● Si-함유 막 형성 조성물은 화학식 (-SiHX-CH₂-)₃(여기서, 각 X는 독립적으로, Cl, Br, 또는 I임)을 갖는 규소 할라이드를 포함함;
- [0235] ● Si-함유 막 형성 조성물은 옥타클로로트리실란(OCTS)을 포함함;
- [0236] ● Si-함유 막 형성 조성물은 데카클로로테트라실란(Si₄Cl₁₀)을 포함함; 및
- [0237] ● Si-함유 막 형성 조성물은 도데카클로로펜타실란(DPCS 또는 Si₅Cl₁₂)을 포함함
- [0238] **표기법 및 명칭**
- [0239] 특정 약어, 기호, 및 용어는 하기 설명 및 청구범위 전반에 걸쳐 사용되고, 하기를 포함한다.
- [0240] 본원에서 사용되는 부정 관사("a" 또는 "an")는 하나 이상을 의미한다.
- [0241] 본원에서 사용되는 용어 "대략" 또는 "약"은 기술된 값의 ±10%를 의미한다.
- [0242] 본원에서 사용되는 용어 "독립적으로"는, R 기를 기술하는 문맥에서 사용될 때, 대상 R 기가 동일하거나 상이한 아래첨자 또는 위첨자를 갖는 다른 R 기에 대해 독립적으로 선택될뿐만 아니라 그러한 동일한 R 기의 임의의 추가적인 종에 대해 독립적으로 선택됨을 나타내는 것으로 이해되어야 한다. 예를 들어, 화학식 MR_x¹(NR_x²R_x³)_(4-x)(여기서, x는 2 또는 3임)에서, 2개 또는 3개의 R¹ 기는 서로 또는 R² 또는 R³과 동일할 수 있지만, 반드시 그럴 필요는 없다. 또한, 달리 상세하게 기술하지 않는 한, R 기의 수치가 상이한 화학식에서 사용될 때 서로 독립적인 것으로 이해되어야 한다.
- [0243] 본원에서 사용되는 용어 "알킬 기"는 오로지 탄소 원자 및 수소 원자를 함유한 포화된 작용기를 지칭한다. 또한, 용어 "알킬 기"는 선형, 분지형, 또는 환형 알킬 기를 지칭한다. 선형 알킬 기의 예는 비제한적으로, 메틸 기, 에틸 기, 프로필 기, 부틸 기, 등을 포함한다. 분지형 알킬 기의 예는 비제한적으로, t-부틸을 포함한다. 환형 알킬 기의 예는 비제한적으로, 시클로프로필 기, 시클로펜틸 기, 시클로헥실 기, 등을 포함한다.
- [0244] 본원에서 사용되는 약어 "Me"는 메틸 기를 지칭하며, 약어 "Et"는 에틸 기를 지칭하며, 약어 "Pr"은 프로필 기를 지칭하며, 약어 "iPr"은 이소프로필 기를 지칭하며, 약어 "Bu"는 부틸을 지칭하며, 약어 "tBu"는 3차-부틸을 지칭하며, 약어 "sBu"는 2차-부틸을 지칭한다.
- [0245] 증착된 막 또는 층, 예를 들어, 산화규소 또는 질화규소가 명세서 및 청구범위 전반에 걸쳐 이의 적절한 화학량론(즉, SiO₂, SiO₃, Si₃N₄)에 대한 언급 없이 나열될 수 있다는 것을 유의한다. 층은 순수한(Si) 층, 카바이드(Si₀C_p) 층, 니트라이드(Si_kN_l) 층, 옥사이드(Si_nO_m) 층, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있으며, 여기서, k, l, m, n, o, 및 p는 포괄적으로, 1 내지 6의 범위이다. 예를 들어, 산화규소는 Si_nO_m이며, 여기서, n은 0.5 내지 1.5의 범위이며, m은 1.5 내지 3.5의 범위이다. 더욱 바람직하게, 산화규소 층은 SiO₂ 또는 SiO₃이다. 산화규소

층은 산화규소 기반 유전 물질, 예를 들어, 유기 기반, 또는 산화규소 기반 저-k 유전 물질, 예를 들어, Applied Materials, Inc.에 의한 Black Diamond II 또는 III 물질일 수 있다. 대안적으로, 임의의 언급된 규소-함유 층은 순수한 규소일 수 있다. 임의의 규소-함유 층은 또한, 도펀트, 예를 들어, B, C, P, As 및/또는 Ge를 포함할 수 있다.

[0246] 용어 "포괄적으로"가 사용되는 지의 여부와는 무관하게, 본원에 기술된 임의의 범위 및 모든 범위는 이의 종결점을 포함한다(즉, $x=1$ 내지 4, 또는 x 는 1 내지 4의 범위이다는 $x=1$, $x=4$, 및 x 이들 사이의 임의의 수를 포함한다).

[0247] 원소의 주기율표로부터의 원소의 표준 약어가 본원에서 사용된다. 원소가 이러한 약어에 의해 언급될 수 있는 것으로 이해되어야 한다(예를 들어, Mn은 망간을 지칭하며, Si는 규소를 지칭하며, C는 탄소를 지칭한다. 등).

도면의 간단한 설명

[0248] 본 발명의 본질 및 목적의 추가 이해를 위하여, 첨부된 도면과 함께 하기 상세한 설명이 참조될 것이다.

도 1은 본원에 기술된 Si-함유 막 형성 조성물 전달 장치의 일 구현예의 측면도이다.

도 2는 본원에 기술된 Si-함유 막 형성 조성물 전달 장치의 제2 구현예의 측면도이다.

도 3은 실시예 10을 제외한 모든 실시예에서 시험하기 위해 사용된 증기 증착 장비의 개략도이다.

도 4(a)는 대략 400°C에서 PCDS의 열 분해로부터 얻어진 Si 막의 X-선 광전자 분광법(XPS) 깊이 프로파일(depth profile)이다.

도 4(b)는 대략 500°C에서 PCDS의 열 분해로부터 얻어진 Si 막의 XPS 깊이 프로파일이다.

도 4(c)는 대략 600°C에서 PCDS의 열 분해로부터 얻어진 Si 막의 XPS 깊이 프로파일이다.

도 4(d)는 대략 700°C에서 PCDS의 열 분해로부터 얻어진 Si 막의 XPS 깊이 프로파일이다.

도 5(a)는 대략 400°C에서 HCDS의 열 분해로부터 얻어진 Si 막의 XPS 깊이 프로파일이다.

도 5(b)는 대략 500°C에서 HCDS의 열 분해로부터 얻어진 Si 막의 XPS 깊이 프로파일이다.

도 5(c)는 대략 600°C에서 HCDS의 열 분해로부터 얻어진 Si 막의 XPS 깊이 프로파일이다.

도 5(d)는 대략 700°C에서 HCDS의 열 분해로부터 얻어진 Si 막의 XPS 깊이 프로파일이다.

도 6은 대략 500°C 내지 대략 700°C 범위의 온도에 대한 PCDS(원형) 또는 HCDS(삼각형) 및 오존을 사용하여 증착된 SiO₂ 막의 웅스트룽/사이클 단위의 평균 ALD 증착물의 그래프이다.

도 7은 초 단위의 PCDS 펄스 시간에 대한, 대략 600°C(사각형) 또는 대략 550°C(다이아몬드)에서 PCDS 및 오존을 사용한 SiO₂ 막의 웅스트룽/사이클 단위의 평균 ALD 성장물의 그래프이다.

도 8(a)는 대략 500°C에서 Si 기판 상에 PCDS 및 오존을 사용한 ALD 증착으로부터 얻어진 SiO₂ 막의 XPS 깊이 프로파일이다.

도 8(b)는 대략 600°C에서 Si 기판 상에 PCDS 및 오존을 사용한 ALD 증착으로부터 얻어진 SiO₂ 막의 XPS 깊이 프로파일이다.

도 8(c)는 대략 650°C에서 Si 기판 상에 PCDS 및 오존을 사용한 ALD 증착으로부터 얻어진 SiO₂ 막의 XPS 깊이 프로파일이다.

도 8(d)는 대략 700°C에서 Si 기판 상에 PCDS 및 오존을 사용한 ALD 증착으로부터 얻어진 SiO₂ 막의 XPS 깊이 프로파일이다.

도 9는 대략 600°C에서 PCDS 및 오존을 사용하여 350회 ALD 사이클에 의해 40:1의 종횡비를 갖는 깊은 홀 패턴 웨이퍼 상에 증착된 SiO₂ 막의 단차 피복을 나타낸 주사 전자 현미경(SEM) 사진이다.

도 9(a)는 도 9의 구조의 상부의 SiO₂ 단차 피복을 나타낸 확대된 SEM 사진이다.

도 9(b)는 도 9의 구조의 중앙의 SiO_2 단차 피복을 나타낸 확대된 SEM 사진이다.

도 9(c)는 도 9의 구조의 하부의 SiO_2 단차 피복을 나타낸 확대된 SEM 사진이다.

도 10은 대략 50℃ 내지 대략 100℃ 범위의 온도에 대한 PCDS, 물, 및 트리에틸아민(TEA)을 사용하여 증착된 SiO_2 막의 용스트롱/사이클 단위의 평균 ALD 증착률(다이아몬드) 및 굴절률(사각형)의 그래프이다.

도 11은 PCDS, 물, 및 TEA를 사용하여 ALD 증착으로부터 얻어진 산화규소 막의 XPS 깊이 프로파일이다.

도 12는 대략 450℃ 내지 대략 600℃ 범위의 온도에 대한 PCDS(원형) 및 HCDS(사각형) 및 NH_3 을 사용하여 증착된 SiN 막의 용스트롱/분 단위의 평균 CVD 증착률(빈 도형(hollow)) 및 굴절률(채워진 도형(filled))의 그래프이다.

도 13은 대략 350℃ 내지 대략 600℃ 범위의 온도에 대한 PCDS(원형), HCDS(사각형), 및 옥타클로로트리실란(삼각형) 및 NH_3 을 사용하여 증착된 SiN 막의 용스트롱/사이클 단위의 평균 ALD 증착률(빈 도형) 및 굴절률(채워진 도형)의 그래프이다.

도 14는 600℃에서 PCDS 및 NH_3 으로 증착된 SiN 막에 대한 XPS 깊이 프로파일이다.

도 15는 400℃에서 PCDS 및 트리메틸알루미늄을 사용하여 ALD 증착으로부터 얻어진 SiC 막의 XPS 깊이 프로파일이다.

도 16은 Si 공급원으로서 PCDS(사각형) 또는 HCDS(삼각형) 및 탄소 공급원으로서 트리메틸알루미늄(TMA)을 사용하여 ALD를 통해 증착된 SiC 막의 측정 위치에 대한 막 두께 및 굴절률을 나타낸 그래프이다.

도 17은 실시예 10에서 사용되는 플라즈마 증기 증착 장비의 개략도이다.

도 18은 275℃에서 펜타키스(디메틸아미노)디실란 및 N_2 플라즈마를 사용하여 ALD 증착으로부터 얻어진 Si(C)N 막의 XPS 깊이 프로파일이다.

도 19는 초 단위의 노출 시간에 대한 펜타키스(디메틸아미노)디실란 및 N_2 플라즈마를 사용하여 증착된 Si(C)N 막의 용스트롱/사이클 단위의 평균 ALD 증착률(사각형) 및 굴절률(원형)의 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0249] 기관 상에 규소-함유 막을 증착하기 위한 공정이 개시된다. 규소-함유 막 형성 조성물의 증기는 그 안에 배치된 기관을 갖는 반응기내로 도입된다. 규소-함유 막 형성 조성물은 펜타-치환된 디실란 전구체를 포함한다. 펜타-치환된 디실란 전구체의 적어도 일부는 규소-함유 막을 형성하기 위해 기관 상에 증착된다.
- [0250] 펜타-치환된 디실란 전구체는 펜타클로로디실란(PCDS 또는 Si_2HCl_5), 펜타플루오로디실란(Si_2HF_5), 펜타브로모디실란(Si_2HBr_5), 또는 펜타요오도디실란(Si_2HI_5)일 수 있다.
- [0251] 펜타클로로디실란은 현재 상업적으로 입수 가능하지 않다. 그러나, 펜타클로로디실란을 생성하는 방법은 당해 분야에 공지되어 있다. 하나의 바람직한 방법은 2014년 9월 25일에 출원된 일본특허출원번호 제2014-194723호에 개시되어 있으며, 이러한 문헌의 내용은 전문이 본원에 참고로 포함된다. 보다 구체적으로, PCDS는 트리클로로실란의 합성에서 생성된 클로로실란 부산물로부터 증류에 의해 분리될 수 있다. 상응하는 펜타할로디실란은 동일한 방식으로 합성될 수 있다. 펜타할로디실란은 연속 또는 분별 배치 증류에 의해 대략 95% w/w 내지 대략 100% w/w 범위, 바람직하게, 대략 99% w/w 내지 대략 100% w/w 범위의 순도까지 정제될 수 있다. 당업자는 펜타할로디실란을 이의 할로디실란 유사체로부터 정제하기 위해 증류 컬럼에 다수의 이론단수가 요구될 것이라는 것을 인지할 것이다.
- [0252] 정제된 펜타할로디실란에서 헥사할로디실란의 농도는 대략 0% w/w 내지 대략 5% w/w, 바람직하게, 대략 0% w/w 내지 대략 1% w/w의 범위일 수 있다. 정제된 펜타할로디실란에서 O_2 의 농도는 대략 0 ppmw 내지 대략 50 ppmw, 바람직하게, 대략 0 ppmw 내지 대략 4 ppmw, 및 더욱 바람직하게, 대략 0 ppmw 내지 대략 1 ppmw의 범위일 수 있다. 정제된 펜타할로디실란은 물을 함유하지 않아야 하며(0 ppmw), 그렇지 않으면 두 개가 반응할 것이다. 정제된 펜타할로디실란에서 Cr의 농도는 대략 0 ppmw 내지 대략 25 ppmw의 범위일 수 있다. 정제된 펜타할로디실란에서 Fe의 농도는 대략 0 ppmw 내지 대략 100 ppmw의 범위일 수 있다. 정제된 펜타할로디실란에서 Na의 농도

는 대략 0 ppmw 내지 대략 50 ppmw의 범위일 수 있다. 정제된 펜타할로디실란에서 Ni의 농도는 대략 0 ppmw 내지 대략 25 ppmw의 범위일 수 있다.

[0253] 대안적으로, 펜타-치환된 디실란 전구체는 펜타키스(디메틸아미노)디실란[PDMADS - $\text{Si}_2\text{H}(\text{NMe}_2)_5$]일 수 있다. PDMADS는 또한 현재 상업적으로 입수 가능하지 않다. 그러나, 이를 합성하는 방법은 예를 들어, WO2007/112780호(Dussarrat)에 개시되어 있으며, 이러한 문헌의 내용은 전문이 본원에 참고로 포함된다. 보다 구체적으로, 펜타키스(디메틸아미노)클로로디실란은 -30°C 내지 50°C 의 온도에서 유기 용매 중에서 헥사클로로디실란을 5배 mol 초과와 디메틸아민(Me_2NH)과 반응시킴으로써 생성된다. PDMADS는 리튬 알루미늄 히드라이드 또는 소듐 보론 히드라이드를 사용한 펜타키스(디메틸아미노)클로로디실란의 환원에 의해 형성된다.

[0254] PDMADS는 연속 또는 분별 배치 증류에 의해 대략 95% w/w 내지 대략 100% w/w의 범위, 바람직하게, 대략 99% w/w 내지 대략 100% w/w의 범위의 순도까지 정제될 수 있다. 당업자는 PDMADS를 이의 아미노실란 유사체로부터 정제하기 위해 증류 컬럼에 다수의 이론단수가 요구될 것이라는 것을 인지할 것이다.

[0255] 정제된 PDMADS에서 헥사(디메틸아미노)디실란의 농도는 대략 0% w/w 내지 대략 5% w/w, 바람직하게, 대략 0% w/w 내지 대략 1% w/w의 범위일 수 있다. 정제된 PDMADS에서 O_2 의 농도는 대략 0 ppmw 내지 대략 50 ppmw, 바람직하게, 대략 0 ppmw 내지 대략 4 ppmw, 및 더욱 바람직하게, 대략 0 ppmw 내지 대략 1 ppmw의 범위일 수 있다. PDMADS 내에 물이 함유될 수 없으며(0 ppmw), 그렇지 않으면 두 개는 반응할 것이다. 정제된 PDMADS에서 Cr의 농도는 대략 0 ppmw 내지 대략 25 ppmw의 범위일 수 있다. 정제된 PDMADS에서 Fe의 농도는 대략 0 ppmw 내지 대략 100 ppmw의 범위일 수 있다. 정제된 PDMADS에서 Na의 농도는 대략 0 ppmw 내지 대략 50 ppmw의 범위일 수 있다. 정제된 PDMADS에서 Ni의 농도는 대략 0 ppmw 내지 대략 25 ppmw의 범위일 수 있다.

[0256] 하기 실시예에 예시되는 바와 같이, 출원인은 놀랍게도, 규소-함유 막 증착의 공정을 위해 펜타-치환된 디실란 막 형성 전구체를 사용하는 것이, 유사한 헥사치환된 디실란, 예를 들어, HCDS 또는 $\text{Si}_2(\text{NHMe})_6$ 에 의해 증착된 막과 비교할 때 고순도로 사용 가능한 막이 증착되는, 보다 빠른 ALD 성장률 및 적당한 ALD 온도를 제공한다는 것을 발견하였다. 출원인은 모든 리간드가 동일한, 헥사치환된 디실란의 하나의 리간드의 H로의 치환이 더욱 반응성의 분자를 생성시키는 것으로 여긴다(즉, $\text{Si}_2\text{Cl}_6 \rightarrow \text{Si}_2\text{HCl}_5$ 또는 $\text{Si}_2(\text{NMe}_2)_6 \rightarrow \text{Si}_2\text{H}(\text{NMe}_2)_5$). 펜타-치환된 디실란 막 형성 전구체의 증가된 반응성은 HCDS 및 $\text{Si}_2(\text{NMe}_2)_6$ 의 경우에, 각각 염소 또는 디메틸아미노 리간드의 보다 큰 원자 크기와 비교하여 수소 리간드의 보다 작은 원자 크기로 인한 것일 수 있다. 보다 작은 크기의 수소 리간드는 보다 적은 입체 장애를 제공할 수 있고, 이에 따라, 기관 상에 또는 이전에 형성된 층 상에 물리흡착 또는 화학흡착의 보다 높은 가능성을 제공할 수 있어, 보다 빠른 성장 거동을 야기시킬 수 있다. 수소 리간드는 또한, 펜타-치환된 디실란 막 형성 전구체를 HCDS 및 $\text{Si}_2(\text{NMe}_2)_6$ 에 비해 더욱 산성으로 만들어서 보다 높은 반응성을 야기시킬 수 있다. 증가된 반응성은 또한, 헥사치환된 디실란의 하나의 리간드의 H로의 치환으로, 대칭 분자에서 비대칭 분자로의 변화로 인해 Si-Si 결합을 약간 분극화시킨 것에 기인한 것일 수 있다.

[0257] 증기 증착 공정을 이용하여 기관 상에 규소-함유 층을 형성하는 개시된 공정은 반도체, 광전지, LCD-TFT, 또는 평판 타입 소자의 제작에서 유용할 수 있다. 개시된 Si-함유 막 형성 조성물은 당업자에게 공지된 임의의 증착 방법을 이용하여 규소-함유 막을 증착시키기 위해 사용될 수 있다. 적합한 증착 방법의 예는 화학적 증기 증착(CVD) 또는 원자층 증착(ALD)을 포함한다. 예시적인 CVD 방법은 열적 CVD, 플라즈마 강화 CVD(PECVD), 펄스 CVD(PCVD), 저압 CVD(LPCVD), 부기압 CVD(SACVD) 또는 대기압 CVD(APCVD), 고온-와이어 CVD(HWCVD, 또한, cat-CVD로서 공지됨, 여기서, 고온 와이어는 증착 공정을 위한 에너지원으로서 역할을 함), 라디칼 도입 증착, 초임계 유체 증착, 및 이들의 조합을 포함한다. 예시적인 ALD 방법은 열적 ALD, 플라즈마 강화 ALD(PEALD), 공간 격리 ALD, 고온-와이어 ALD(HWALD), 및 이들의 조합을 포함한다. 증착 방법은 적합한 단차 피복 및 막 두께 조절을 제공하기 위해, 바람직하게, ALD, PE-ALD, 또는 공간 격리 ALD이다.

[0258] 개시된 Si-함유 막 형성 조성물은 단지 펜타-치환된 디실란 전구체를 포함할 수 있다. 대안적으로, Si-함유 막 형성 조성물은 톨루엔, 자일렌, 메틸렌, 데칸, 도데칸, 또는 다른 적합한 탄화수소와 같은 용매를 추가로 포함할 수 있다. 개시된 전구체는 용매 중에 다양한 농도로 존재할 수 있다.

[0259] 개시된 Si-함유 막 형성 조성물은 배관 및/또는 유량계와 같은 통상적인 수단에 의해 증기 형태로 반응기내로 도입된다. 조성물의 증기 형태는 직접 증기화(direct vaporization), 증류와 같은 통상적인 증기화 단계를 통해, 또는 버블링(bubbling)에 의해 생성될 수 있다. 조성물은 기화기에 액체 상태로 공급될 수 있으며(직접 액체 주입 또는 "DLI"), 여기서, 이러한 것이 반응기내로 도입되기 전에 증기화된다. 대안적으로, 조성물은 조

성물을 함유한 용기로 운반 가스를 진행시킴으로써 또는 조성물로 운반 가스에 거품을 형성함으로써 증기화될 수 있다. 운반 가스는 Ar, He, N₂, 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있지만, 이로 제한되지 않는다. 운반 가스로의 버블링은 또한, 조성물에 존재하는 임의의 용해 산소를 제거할 수 있다. 운반 가스 및 조성물은 이후에, 증기로서 반응기내로 도입된다.

- [0260] 필요한 경우에, 개시된 Si-함유 막 형성 조성물의 용기는 조성물이 충분한 증기압을 갖게 하는 온도까지 가열될 수 있다. 용기는 예를 들어, 대략 0℃ 내지 대략 150℃ 범위의 온도에서 유지될 수 있다. 당업자는 용기의 온도가 증기화되는 조성물의 양을 조절하기 위한 공지된 방식으로 조정될 수 있다는 것을 인식한다.
- [0261] 예를 들어, Si-함유 막 형성 조성물은 개시된 Si-함유 막 형성 조성물 전달 장치를 이용하여 반응기내로 도입될 수 있다. 도 1 및 도 2는 개시된 전달 장치(1)의 두 가지 구현예를 도시한 것이다.
- [0262] 도 1은 Si-함유 막 형성 조성물 전달 장치(1)의 일 구현예의 측면도이다. 도 1에서, 개시된 Si-함유 막 형성 조성물(10)은 두 개의 도관, 즉, 유입구 도관(30) 및 유출구 도관(40)을 갖는 용기(20) 내에 담긴다. 전구체 분야에서의 당업자는 용기(20), 유입구 도관(30), 및 유출구 도관(40)이 심지어 상승된 온도 및 압력에서도, 가스 형태의 Si-함유 막 형성 조성물(10)이 빠져나가는 것을 방지하도록 제작된다는 것을 인식할 것이다.
- [0263] 전달 장치는 누설 방지(leak tight)일 수 있어야 하고, 여기에는 물질이 빠져나가는 것을 허용하지 않는 밸브가 장착되어야 한다. 적합한 밸브는 스프링-로딩되거나 연결된 다이어프램 밸브를 포함한다. 밸브는 제한적 흐름 오리피스(restrictive flow orifice, RFO)를 추가로 포함할 수 있다. 전달 장치는 가스 매니폴드에 또는 인클로저 안에 연결될 수 있다. 가스 매니폴드는, 임의의 잔류량의 물질이 반응하지 않도록, 전달 장치가 교체될 때 공기에 노출될 수 있는 배관의 안전한 배기 및 폐정을 가능하게 하여야 한다. 인클로저는 물질 누출의 경우에 화재를 제어하기 위해 센서 및 화재 제어 기능을 갖출 수 있다. 가스 매니폴드는 또한, 격리 밸브, 진공 발생기를 갖춰야 하고, 퍼지 가스의 도입을 최소한으로 허용하여야 한다.
- [0264] 전달 장치는 밸브(35) 및 밸브(45)를 통해, 상기에 개시된 가스 캐비닛과 같은, 반도체 가공 툴의 다른 부품에 유동적으로 연결된다. 바람직하게, 전달 장치(20), 유입구 도관(30), 밸브(35), 유출구 도관(40), 및 밸브(45)는 316L EP 또는 304 스테인레스강으로 제조된다. 그러나, 당업자는 다른 비-반응성 물질이 또한, 본원의 교시에서 사용될 수 있으며 임의의 부식성 Si-함유 막 형성 조성물(10)이 Hastelloy 또는 Inconel과 같은, 보다 내 부식성이 높은 물질의 사용을 필요로 할 수 있다는 것을 인식할 것이다.
- [0265] 도 1에서, 유입구 도관(30)의 단부(31)는 Si-함유 막 형성 조성물(10)의 표면 위에 위치되며, 유출구 도관(40)의 단부(41)는 Si-함유 막 형성 조성물(10)의 표면 아래에 위치된다. 이러한 구현예에서, Si-함유 막 형성 조성물(10)은 바람직하게, 액체 형태이다. 질소, 아르곤, 헬륨, 및 이들의 혼합물을 포함하지만 이로 제한되지 않는, 불활성 가스는 유입구 도관(30)으로 도입될 수 있다. 액체 Si-함유 막 형성 조성물(10)이 유출구 도관(40)을 통해 그리고 반도체 가공 툴(미도시됨)에서의 부품에 밀려 들어가도록 불활성 가스는 전달 장치(20)를 가압한다. 반도체 가공 툴은 복구될 웨이퍼가 위치되고 처리가 증기 상에서 일어나는 경우에 챔버에 증기를 전달하기 위해, 헬륨, 아르곤, 질소 또는 이들의 혼합물과 같은 운반 가스의 사용과 함께, 또는 이의 사용 없이, 액체 Si-함유 막 형성 조성물(10)을 증기로 변형시키는 기화기를 포함할 수 있다. 대안적으로, 액체 Si-함유 막 형성 조성물(10)은 제트 또는 에어로졸로서 웨이퍼 표면에 직접적으로 전달될 수 있다.
- [0266] 도 2는 Si-함유 막 형성 조성물 전달 장치(1)의 제2 구현예의 측면도이다. 도 2에서, 유입구 도관(30)의 단부(31)는 Si-함유 막 형성 조성물(10)의 표면 아래에 위치되며, 유출구 도관(40)의 단부(41)는 Si-함유 막 형성 조성물(10)의 표면 위에 위치된다. 도 2는 또한, 선택적 가열 부재(25)를 포함하며, 이는 Si-함유 막 형성 조성물(10)의 온도를 증가시킬 수 있다. 이러한 구현예에서, Si-함유 막 형성 조성물(10)은 고체 또는 액체 형태일 수 있다. 질소, 아르곤, 헬륨, 및 이들의 혼합물을 포함하지만, 이로 제한되지 않는, 불활성 가스는 유입구 도관(30)으로 도입된다. 불활성 가스는 Si-함유 막 형성 조성물(10)에 기포를 형성하고, 불활성 가스와 증기화된 Si-함유 막 형성 조성물(10)의 혼합물을 유출구 도관(40)으로 및 반도체 가공 툴에서의 부품으로 운반한다.
- [0267] 도 1 및 도 2 둘 모두는 밸브(35) 및 밸브(45)를 포함한다. 당업자는, 밸브(35) 및 밸브(45)가 도관(30) 및 도관(40) 각각을 통해 흐를 수 있도록 개방 위치 또는 폐쇄 위치에 배치될 수 있다는 것을 인식할 것이다. 도 1 또는 도 2에서의 전달 장치(1), 또는 존재하는 임의의 고체 또는 액체의 표면 위에서 종결하는 단일 도관을 갖는 보다 단순한 전달 장치 중 어느 하나는, Si-함유 막 형성 조성물(10)이 증기 형태인 경우 또는 충분한 증기압이 고체/액체 상 위에 존재하는 경우에 사용될 수 있다. 이러한 경우에, Si-함유 막 형성 조성물(10)은 간단하게, 도 1에서 밸브(35) 또는 도 2에서 밸브(45) 각각을 개방함으로써 도관(30) 또는 도관(40)을 통해 증기 형

태로 전달된다. 전달 장치(1)는 예를 들어, 선택적 가열 부재(25)의 사용에 의해, Si-함유 막 형성 조성물(10)을 증기 형태로 전달하기 위한 충분한 증기압을 제공하기 위해 적합한 온도에서 유지될 수 있다.

[0268] 도 1 및 도 2가 Si-함유 막 형성 조성물 전달 장치(1)의 두 가지의 구현예를 개시하지만, 당업자는 유입구 도관(30) 및 유출구 도관(40) 둘 모두가 본원의 개시내용으로부터 벗어나지 않으면서 Si-함유 막 형성 조성물(10)의 표면 위 또는 아래에 위치될 수 있다는 것을 인식할 것이다. 또한, 유입구 도관(30)은 충전 포트일 수 있다. 마지막으로, 당업자는, 개시된 Si-함유 막 형성 조성물이 본원의 교시로부터 벗어나지 않으면서, WO 2006/059187 호(Jurcik 등)에 개시된 앰플과 같은, 다른 전달 장치를 이용하여 반도체 가공 툴에 전달될 수 있다는 것을 인식할 것이다.

[0269] 개시된 Si-함유 막 형성 조성물의 증기는 반도체, 광전지, LCD-TFT, 평판 타입 소자, 내화물, 또는 항공기 공구(aeronautics tool)의 반응기에 전달된다. 반응기는 디바이스의 임의의 인클로저 또는 챔버일 수 있으며, 여기서, 증기 증착 방법은 예를 들어, 비제한적으로, 평행판 타입 반응기, 냉각벽 타입 반응기, 고온벽 타입 반응기, 단일-웨이퍼 반응기, 다중-웨이퍼(즉, 배치) 반응기, 또는 전구체를 반응시키고 층을 형성시키기에 적합한 다른 타입의 증착 시스템에서 일어난다. 모든 이러한 예시적인 반응기는 ALD 반응기 및/또는 CVD 반응기로서 역할을 할 수 있다.

[0270] 일반적으로, 반응기는 그 위에 막이 증착될 하나 이상의 기판을 포함한다. 기판은 일반적으로 그 위에서 공정이 수행되는 물질로서 규정된다. 기판은 반도체, 광전지, 평판, 또는 LCD-TFT 디바이스 제작에서 사용되는 임의의 적합한 기판일 수 있다. 적합한 기판의 예는 웨이퍼, 예를 들어, 규소, 실리카, 유리, 또는 GaAs 웨이퍼를 포함한다. 웨이퍼는 이전 제작 단계로부터 그 위에 증착된 상이한 물질의 하나 이상의 층을 가질 수 있다. 예를 들어, 웨이퍼는 질화규소 층, 산질화규소 층, 탄소 도핑된 산화규소(SiCOH) 층, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 추가적으로, 웨이퍼는 구리 층, 텅스텐 층, 또는 귀금속 층(예를 들어, 백금, 팔라듐, 로듐, 또는 금)을 포함할 수 있다. 플라스틱 층, 예를 들어, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)폴리(스티렌설포네이트)[PEDOT:PSS]가 또한 사용될 수 있다. 층은 평평하거나 패터닝 될 수 있다. 층은 그 안에 홀 또는 트렌치를 형성시키는 가공으로 처리될 수 있다. 홀 및 트렌치는 10:1 내지 100:1 범위의 종횡비를 가질 수 있다. 개시된 공정은 웨이퍼 상에 직접적으로, 웨이퍼의 상부 상의 층들 중의 하나 또는 하나 초과와 층 상에 직접적으로(패터닝 된 층이 기판을 형성할 때), 및/또는 홀 및 트렌치 안에 규소-함유 층을 증착할 수 있다. 명세서 및 청구범위 전반에 걸쳐, 웨이퍼 및 그 위의 임의의 관련된 층은 기판으로서 지칭된다. 예를 들어, Cu 막은 SiC 층 상에 증착될 수 있다. 후속 가공에서, SiC 층은 Cu 층 상에 증착되어, 후방배선공정(back end of the line; BEOL)에서 다마신 구조(damascene structure)에서 사용되는 SiC/Cu/SiC 스택(stack)을 형성할 수 있다.

[0271] 반응기 내에서의 온도 및 압력은 증기 증착을 위해 적합한 조건에서 유지된다. 다시 말해서, 챔버로 증기화된 조성물이 도입된 후에, 챔버 내에서의 조건은, 펜타-치환된 디실란 전구체의 적어도 일부가 규소-함유 막을 형성하기 위해 기판 상에 증착되게 한다. 예를 들어, 반응기에서의 압력은 증착 파라미터에 따라 요망되는 경우에, 약 1 Pa 내지 약 10^5 Pa, 더욱 바람직하게, 약 25 Pa 내지 약 10^3 Pa에서 유지될 수 있다. 마찬가지로, 반응기에서의 온도는 약 100℃ 내지 약 800℃에서 유지될 수 있다. 당업자는, "펜타-치환된 디실란 전구체의 적어도 일부가 증착된다"는 것이 전구체 중 일부 또는 모두가 기판과 반응하거나 기판에 접촉한다는 것을 의미함을 인식할 것이다.

[0272] 기판 홀더의 온도를 조절하거나 반응기 벽의 온도를 조절함으로써 반응기의 온도를 조절할 수 있다. 기판을 가열하기 위해 사용되는 디바이스는 당해 분야에 공지되어 있다. 반응기 벽은 충분한 성장물에서 그리고 요망되는 물리적 상태 및 조성을 갖는 요망되는 막을 얻기 위해 충분한 온도까지 가열된다. 반응기 벽이 가열될 수 있는 비제한적인 예시적인 온도 범위는 대략 실온(20℃) 내지 대략 800℃를 포함한다. 플라즈마 증착 공정이 사용될 때, 증착 온도는 대략 실온(20℃) 내지 대략 400℃의 범위일 수 있다. 대안적으로, 오존이 반응물로서 사용될 때, 증착 온도는 대략 100℃ 내지 대략 400℃의 범위일 수 있다. 다른 대안으로, 열적 공정이 수행될 때, 증착 온도는 대략 450℃ 내지 대략 800℃의 범위일 수 있다.

[0273] 개시된 Si-함유 막 형성 조성물 이외에, 반응물은 또한 반응기내로 도입될 수 있다. 반응물은 산소-함유 가스, 예를 들어, O_2 , O_3 , H_2O , H_2O_2 , NO, N_2O , NO_2 , 산소 함유 라디칼, 예를 들어, $O\cdot$ 또는 $OH\cdot$, 카르복실산, 포름산, 아세트산, 프로피온산, 및 이들의 혼합물일 수 있다. 통상적으로, 산소-함유 가스는 O_2 , O_3 , H_2O , H_2O_2 , 이들의 산소 함유 라디칼, 예를 들어, $O\cdot$ 또는 $OH\cdot$, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 더욱 통상적으로, 산소-함유 가스는 O_2 , O_3 , O_2 플라즈마, 또는 이들의 조합이다. 바람직하게, 산소-함유 가스는 산소

와 오존의 혼합물이다. 혼합물은 바람직하게, 적어도 5% v/v 오존, 및 더욱 바람직하게, 7.2% v/v 오존을 함유한다.

[0274] 반응물을 이의 산소 함유 라디칼 형태로 분해시키기 위해 반응물은 플라즈마에 의해 처리될 수 있다. 예를 들어, 플라즈마는 약 50 W 내지 약 500 W, 바람직하게, 약 100 W 내지 약 200 W 범위의 전력으로 발생될 수 있다. 플라즈마는 반응기 자체 내에서 발생되거나 존재할 수 있다. 대안적으로, 플라즈마는 일반적으로 반응기로부터 제거된 위치에서, 예를 들어, 원거리에 위치한 플라즈마 시스템에서 발생할 수 있다. 당업자는 이러한 플라즈마 처리에 적합한 방법 및 장비를 인식할 것이다.

[0275] 예를 들어, 반응 챔버에서 플라즈마-처리된 반응물을 생성하기 위해, 반응 챔버에서 플라즈마를 발생시키는 직접 플라즈마 반응기내로 반응물을 도입할 수 있다. 예시적인 직접 플라즈마 반응기는 Trion Technologies에 의해 생산된 Titan™ PECVD System을 포함한다. 반응물은 플라즈마 가공 전에 반응 챔버에 도입되고 유지될 수 있다. 대안적으로, 플라즈마 가공은 반응물의 도입과 동시에 일어날 수 있다. 인-시튜 플라즈마(in-situ plasma)는 통상적으로, 샤워 헤드와 기판 홀더 사이에서 발생하는 13.56 MHz RF 유도 결합 플라즈마이다. 기판 또는 샤워 헤드는 양이온 충격이 일어나는지의 여부에 따라 전력 공급된 전극(powered electrode)일 수 있다. 인-시튜 플라즈마 발생기에서 통상적인 가해진 전력은 대략 30 W 내지 대략 1000 W이다. 바람직하게, 대략 30 W 내지 대략 600 W의 전력이 개시된 방법에서 사용된다. 더욱 바람직하게, 전력은 대략 100 W 내지 대략 500 W의 범위이다. 인-시튜 플라즈마를 사용한 반응물의 해리는 통상적으로, 동일한 전력 입력을 위해 원격 플라즈마 공급원을 이용하여 달성된 것보다 더 낮고, 이에 따라, 반응물 해리에서 플라즈마에 의해 쉽게 손상된 기판 상에 Si-함유 막의 증착을 위해 유익할 수 있는 원격 플라즈마 시스템만큼 효율적이지 않다.

[0276] 대안적으로, 플라즈마-처리된 반응물은 반응 챔버 외측에서 생성될 수 있다. MKS Instruments의 ASTRONi[®] 반응성 가스 발생기는 반응 챔버로의 통과 전에 반응물을 처리하기 위해 사용될 수 있다. 2.45 GHz, 7kW 플라즈마 전력, 및 대략 3 Torr 내지 대략 10 Torr 범위의 압력에서 작동하는 경우에, 반응물 O₂는 두 개의 O 라디칼로 분해될 수 있다. 바람직하게, 원격 플라즈마는 약 1 kW 내지 약 10 kW, 더욱 바람직하게, 약 2.5 kW 내지 약 7.5 kW 범위의 전력으로 발생될 수 있다.

[0277] 얻어진 산화규소 막은 커패시터 및 절연층으로서 사용될 수 있다.

[0278] 산화규소는 ALD 또는 CVD 공정에서 펜타키스(디메틸아미노)디실란 및 산소-함유 가스를 사용하여 증착될 수 있다. 본 공정은 오존 반응물을 사용할 때 대략 100℃ 내지 대략 400℃ 범위의 온도에서의 열적 ALD 공정일 수 있다. 대안적으로, 본 공정은 대략 실온 내지 400℃ 범위의 온도에서의 플라즈마 강화 ALD 공정일 수 있다. 펜타키스(디메틸아미노)디실란 전구체를 사용한 산화규소 막의 ALD 증착은 대략 1 옹스트룡/사이클 정도의 증착률을 생성시킬 것으로 기대된다. 대부분의 알킬 아미노 모노실란은 보다 낮은 증착률, 통상적으로, 대략 0.5 옹스트룡/사이클의 증착률을 나타낸다.

[0279] 실시예에서 예시되는 바와 같이, 산화규소 막은 또한 ALD 또는 CVD 공정에서 펜타클로로디실란 및 산소-함유 가스를 사용하여 고온에서 증착될 수 있다. 압력은 대략 0.75 Torr 내지 대략 1.25 Torr의 범위일 수 있다. 온도는 대략 500℃ 내지 대략 800℃, 바람직하게, 대략 500℃ 내지 대략 600℃의 범위일 수 있다. 고온 산화규소 막 증착은 고밀도, 낮은 습식 에칭률, 및 낮은 오염물 수준, 예를 들어, 10⁹ 내지 10¹⁷개 원자/cm² 범위의 금속 불순물을 갖는 오염물 수준을 갖는 막을 생성시키는 데 중요하다. 펜타클로로디실란 전구체 및 오존/산소 혼합물을 사용한 산화규소 막의 열적 ALD 증착은 대략 0.4 옹스트룡/사이클 내지 대략 1.5 옹스트룡/사이클 범위의 증착률을 생성시킬 것으로 기대된다. 실제로, 실시예 2 내지 실시예 5에 나타난 바와 같이, 펜타클로로디실란 및 대략 7.2% v/v 오존/산소 혼합물을 사용한 ALD 증착은 대략 0.75 옹스트룡/사이클 내지 대략 1 옹스트룡/사이클 범위의 증착률에서, 대략 550℃ 내지 대략 650℃ 범위의 온도에서 자가-제한된 성장을 나타내었다. 얻어진 막은 질소 또는 염소 오염이 거의 없거나 전혀 없다. 얻어진 산화규소 막은 바람직하게, 대략 0 원자% 내지 대략 1 원자%의 질소를 함유한다. 얻어진 산화규소 막은 또한 대략 0 원자% 내지 대략 1 원자%의 염소를 함유한다. 출원인은 공정 조건의 최적화가 대략 10:1 내지 대략 100:1 범위의 중형비를 갖는 홀 또는 트렌치를 갖는 기판 상에 대략 80% 내지 대략 100%의 단차 피복을 갖는 산화규소 막의 증착을 생성시킬 것으로 여긴다.

[0280] 대안적으로, 반응물은 환원 가스, 예를 들어, H₂, H₂CO, NH₃, SiH₄, Si₂H₆, Si₃H₈, (CH₃)₂SiH₂, (C₂H₅)₂SiH₂, (CH₃)SiH₃, (C₂H₅)SiH₃, 페닐 실란, N₂H₄, N(SiH₃)₃, N(CH₃)H₂, N(C₂H₅)H₂, N(CH₃)₂H, N(C₂H₅)₂H, N(CH₃)₃, N(C₂H₅)₃, (SiMe₃)₂NH, (CH₃)HNNH₂, (CH₃)₂NNH₂, 페닐 히드라진, N-함유 분자, B₂H₆, 9-보라비시클로[3,3,1]노난, 디히드로

벤조푸란, 피라졸린, 트리메틸알루미늄, 디메틸아연, 디에틸아연, 이들의 라디칼 중, 및 이들의 혼합물 중 하나 일 수 있다. 바람직하게, 환원 가스는 H_2 , NH_3 , SiH_4 , Si_2H_6 , Si_3H_8 , SiH_2Me_2 , SiH_2Et_2 , $N(SiH_3)_3$, 이들의 수소 라 디칼, 또는 이들의 혼합물이다. 당업자는 환원 가스의 사용이 원소 규소 막, 예를 들어, 비정질 규소 또는 폴리 규소(또한 다결정질 규소로서 알려짐)의 증착을 위해 선호된다는 것을 인식할 것이다.

[0281] 예를 들어, 실시예 1에 예시된 바와 같이, 규소 막은 대략 550℃ 내지 대략 800℃ 범위의 온도 및 대략 0.1 Torr 내지 대략 100 Torr 범위의 압력으로 설정된 반응기내로 Si_2Cl_5H 의 증기를 도입함으로써 기판 상에 증착될 수 있다. 불활성 가스, 예를 들어, Ar, Ne, He 또한 반응기내로 도입될 수 있다. 상기에 개시된 임의의 환원 가 스, 바람직하게 H_2 또한 반응기내로 도입될 수 있다. 얻어진 Si 막은 비정질 규소 또는 폴리규소일 수 있다. 출 원인은, 얻어진 Si 막이 대략 0 원자% 내지 5 원자% C; 대략 0 원자% 내지 1 원자% N; 및 대략 0 원자% 내지 1 원자% Cl을 함유할 것으로 여겨진다. 출원인은 또한, 공정 조건의 최적화가 대략 10:1 내지 대략 100:1 범위의 종횡비를 갖는 홀 또는 트렌치를 갖는 기판 상에 대략 80% 내지 대략 100% 단차 피복을 갖는 규소 막의 증착을 생성시킬 것으로 여겨진다.

[0282] 다른 대안으로, 반응물은 질소-함유 반응물, 예를 들어, NH_3 , N_2H_4 , $N(SiH_3)_3$, $N(CH_3)_2H$, $N(C_2H_5)_2H$, $N(CH_3)_2H$, $N(C_2H_5)_2H$, $N(CH_3)_3$, $N(C_2H_5)_3$, $(SiMe_3)_2NH$, $(CH_3)HNNH_2$, $(CH_3)_2NNH_2$, 이들의 질소-함유 라디칼 중, 및 이들의 혼합 물 중 하나일 수 있다. 당업자는 질소-함유 가스의 사용이 질화규소 또는 탄질화규소 막의 증착을 위해 선호된 다는 것을 인식할 것이다.

[0283] 산화 가스 반응물과 관련하여 상기에 개시된 바와 같이, 환원 가스 또는 질소 함유 반응물은 또한, 반응물을 이 의 라디칼 형태로 분해하기 위해 플라즈마에 의해 처리될 수 있다. N_2 는 또한, 플라즈마로 처리될 때 환원 가스 로서 사용될 수 있으며, N_2 와 H_2 의 블렌드는 원격 플라즈마 공정에서 사용될 수 있다. 플라즈마는 상기에서 더 상세히 기술된 바와 같이, 인 시튜로 또는 원격으로 발생될 수 있다.

[0284] 예를 들어, 실시예에서 예시되는 바와 같이, 질화규소 막은 ALD 또는 CVD 공정에서 펜타클로로디실란 및 N-함유 가스를 사용하여 중간 범위 온도에서 증착될 수 있다. 압력은 대략 0.1 Torr 내지 대략 100 Torr, 바람직하게, 대략 4.75 Torr 내지 대략 5.25 Torr의 범위일 수 있다. 온도는 대략 350℃ 내지 대략 650℃, 바람직하게, 대략 450℃ 내지 대략 650℃, 및 더욱 바람직하게, 대략 550℃ 내지 대략 600℃의 범위일 수 있다. 하부 기판이 손상 을 입지 않으면서 보다 높은 공정 온도를 견딜 수 없을 수도 있기 때문에, 질화규소 증착 공정에서 이러한 중간 범위 온도는 중요하다. 실제로, 실시예 8에 나타난 바와 같이, 펜타클로로디실란 및 암모니아 반응물을 사용한 열적 ALD 증착은 대략 0.3 옹스트롬/사이클 내지 대략 2 옹스트롬/사이클, 바람직하게, 대략 1 옹스트롬/사이클 내지 대략 2 옹스트롬/사이클 범위의 성장률에서, 대략 1.7 내지 대략 2.2, 바람직하게, 대략 1.8 내지 대략 2.1, 및 더욱 바람직하게, 대략 2.0 내지 대략 2.1 범위의 굴절률을 갖는 질화규소 막을 생성하였다. 순수한 질 화규소의 굴절률은 2.0이다. 산소의 도입 또는 다공성 막의 증착은 굴절률을 낮출 것이며, 과량의 규소는 굴절 률을 증가시킬 것이다. 실시예 8 및 도 14에 나타난 바와 같이, 얻어진 막은 탄소 및 미량의 산소 및 염소 오염 이 거의 없거나 전혀 없다. 질화규소 막은 대략 0 원자% 내지 대략 5 원자% 탄소, 바람직하게, 대략 0 원자% 내 지 대략 2.5 원자% 탄소; 및 더욱 바람직하게, 대략 0 원자% 내지 대략 1 원자% 탄소를 함유할 수 있다. 질화규 소 막은 또한 대략 0.1 원자% 내지 대략 1 원자% 산소를 함유할 수 있다. 마지막으로, 질화규소 막은 대략 0.1 원자% 내지 대략 1 원자% 염소를 함유할 수 있다. 출원인은 또한, 공정 조건의 최적화가 대략 10:1 내지 대략 100:1 범위의 종횡비를 갖는 홀 또는 트렌치를 갖는 기판 상에 대략 80% 내지 대략 100% 단차 피복을 갖는 질화 규소 막의 증착을 생성시킬 것으로 여긴다.

[0285] 개시된 펜타-치환된 디실란 및 질소-함유 반응물을 사용하여 생성된 질화규소 막은 핀 이중 패터닝 공정(fin double patterning process)을 위한 스페이서(spacer)로서, 이중 Epi 측벽을 위한 스페이서로서, 접촉 에칭 정 지 층(contact etch stop layer)으로서, 또는 FinFET에서 자가 정렬 콘택트(self aligned contact)를 위한 캡 평 층(capping layer)으로서 사용될 수 있다. 핀 이중 패터닝 공정을 위한 스페이서로서 사용될 때, 질화규소 성장률은 패턴 로딩 효과(pattern loading effect)(성장률은 기판의 평평한 구역과 비교하여 조밀한 피쳐 (feature) 상에서 낮아짐)를 나타내지 않는다. 이중 Epi 측벽을 위한 스페이서로서 또는 접촉 에칭 정지 층으로 서 사용될 때, 질화규소 막은 낮은 유전 상수(대략 3 내지 대략 6, 바람직하게, 대략 4.5 내지 대략 5.5), 및 낮은 HF 습식 에칭률(실온에서 1% HF에 대하여 0 Ang/초 내지 10 Ang/초)을 갖는다.

[0286] 개시된 펜타-치환된 디실란 및 질소-함유 반응물을 사용하여 생성된 질화규소 막은 또한 DRAM 제작에서 사용될

수 있다. 보다 구체적으로, 질화규소 층은 DRAM 스페이서, 매립형 워드 라인(Buried Word Line, BWL) 니트라이드 캡, 비트 라인 스페이서(bit line spacer), 또는 커패시터를 위한 저-k 에칭 정지 층(ESL)으로서 역할을 할 수 있다.

- [0287] 개시된 펜타-치환된 디실란 및 질소-함유 반응물을 사용하여 생성된 질화규소 층은 또한 3D NAND 제작에서 니트라이드 트랩 층(nitride trap layer)으로서 사용될 수 있다. 니트라이드 트랩 층은 시임(seam)을 가지지 않고 낮은 유전 상수(대략 3 내지 대략 6, 바람직하게, 대략 4.5 내지 대략 5.5)를 가져야 한다.
- [0288] 개시된 펜타-치환된 디실란 및 질소-함유 반응물을 사용하여 생성된 질화규소 층은 또한 MRAM 제작에서 캡슐화(encapsulation)를 위해 사용될 수 있다. 막은 저온(대략 200℃ 내지 대략 500℃, 바람직하게, 대략 275℃ 내지 대략 350℃)에서 증착될 필요가 있고, 할라이드가 없어야 한다(대략 0.1 원자% 내지 대략 1 원자% 할라이드를 함유함). PEALD는 이러한 적용에 특히 적합하다.
- [0289] 개시된 펜타-치환된 디실란 및 질소-함유 반응물을 사용하여 생성된 질화규소 층은 또한 발전된 인터커넥트(advanced interconnect) 제작에서 에어 갭 라인(air gap line)으로서 사용될 수 있다. 에어 갭 라인은 저온(대략 200℃ 내지 대략 500℃, 바람직하게, 대략 275℃ 내지 대략 350℃)에서 증착되고, 낮은 유전 상수(대략 3 내지 대략 6, 바람직하게, 대략 4.5 내지 대략 5.5)를 가지고, 낮은 습식 에칭률(실온에서 1% HF에 대해 0 Ang/초 내지 10 Ang/초)을 가지고, 할라이드를 포함하지 않을(대략 0.1 원자% 내지 대략 1 원자% 할라이드를 함유함) 필요가 있다.
- [0290] 실시예 10에 나타난 바와 같이, 탄소 도핑된 질화규소는 또한, 저온 플라즈마 강화 ALD 공정에서 펜타-치환된 디실란, 예를 들어, 펜타키스(디메틸아미노)디실란, 및 질소 함유 반응물을 사용하여 증착될 수 있다. 바람직하게, 질소 함유 반응물은 NH_3 , N_2 , 또는 N_2 와 H_2 의 조합이다. N_2 와 H_2 의 조합에서 H_2 농도는 대략 0% vol/vol 내지 대략 70% vol/vol의 범위일 수 있다. 예를 들어, $\text{N}_2:\text{H}_2$ 비는 1:1일 수 있다. 공정 온도는 대략 100℃ 내지 대략 350℃의 범위일 수 있다. 탄소 도핑된 질화규소 막에서 탄소 농도는 대략 1 원자% 내지 대략 15 원자%의 범위일 수 있다.
- [0291] 다른 대안으로, 탄소 도핑된 질화규소 막을 생성하기 위해, 반응물은 아민, 알킬아미노실란, 또는 디실라잔일 수 있다. 예시적인 아민은 암모니아를 포함한다. 예시적인 알킬아미노실란은 비스(디에틸아미노)실란 또는 트리스(디메틸아미노)실란을 포함한다. 예시적인 디실라잔은 헥사메틸디실라잔을 포함한다. 탄소 도핑된 질화규소 막은 바람직하게, 대략 2 원자% 내지 대략 15 원자% 범위의 탄소 농도, 대략 10 원자% 내지 대략 50 원자% 범위의 질소 농도, 및 대략 0 원자% 내지 대략 5 원자% 범위의 산소 농도를 갖는다.
- [0292] 다른 대안으로, 반응물은 알킬 치환된 금속 또는 메탈로이드일 수 있다. 알킬 치환된 금속 또는 메탈로이드는 화학식 AlR_3 을 가질 수 있으며, 여기서, 각 R은 독립적으로, H, Me, Et, nPr, iPr, nBu, iBu, 또는 NR_2 이며, 단, R_3 이 H_3 일 때, 분자에는 아민 또는 보로하이드라이드가 부가될 수 있다. 예를 들어, 알킬 치환된 금속 또는 메탈로이드는 트리에틸 알루미늄, 트리메틸 알루미늄, 또는 $\text{AlH}_3 \cdot \text{NH}_3$ 이다. 대안적으로, 알킬 치환된 금속 또는 메탈로이드는 화학식 BR_3 을 가질 수 있으며, 여기서, 각 R은 독립적으로, 알킬 또는 알릴 기이다. 예를 들어, 알킬 치환된 금속 또는 메탈로이드는 트리에틸 보론 또는 트리메틸 보론일 수 있다. 대안적으로, 알킬 치환된 금속 또는 메탈로이드는 화학식 AlClR_2 를 가질 수 있으며, 여기서, 각 R은 독립적으로, H, Me, Et, nPr, iPr, nBu, 또는 iBu, 또는 NR_2 이다. 다른 대안으로, 알킬 치환된 금속 또는 메탈로이드는 화학식 BXR_2 를 가질 수 있으며, 여기서, X는 Cl, Br, 또는 I이며, 각 R은 독립적으로, 알킬 또는 알릴 기이다. 또 다른 대안으로, 알킬 치환된 금속 또는 메탈로이드는 화학식 ZnR_2 를 가지며, 여기서, 각 R은 독립적으로, Me, Et, nPr, iPr, nBu, 또는 iBu이다. 다른 대안으로, 알킬 치환된 금속 또는 메탈로이드는 화학식 GaR_3 을 가지며, 여기서, 각 R은 독립적으로, Me, Et, nPr, iPr, nBu, iBu, 또는 NR_2 이다. 예를 들어, 알킬 치환된 금속 또는 메탈로이드는 트리메틸 갈륨이다. 또 다른 대안으로, 알킬 치환된 금속 또는 메탈로이드는 화학식 InR_3 을 가지며, 여기서, 각 R은 독립적으로, Me, Et, nPr, iPr, nBu, iBu, 또는 NR_2 이다.
- [0293] 실시예 9에 나타난 바와 같이, 펜타-치환된 디실란 및 알킬 치환된 금속 또는 메탈로이드는 ALD 공정을 이용하여 탄화규소 막을 증착시키기 위해 사용될 수 있다. 그러나, 개시된 펜타-치환된 디실란에 추가하여, 본 출원인은 임의의 규소 할라이드 전구체가 이러한 공정에서 유용할 수 있으며, 단, 할라이드가 금속 또는 메탈로이드와

반응하여 휘발성 할라이드를 형성하기 때문에, 전구체는 적어도 하나의 할라이드를 함유할 것으로 여긴다.

[0294] 탄화규소 막의 ALD 증착에서 사용하기에 적합할 수 있는 추가적인 규소 할라이드는 화학식 SiX_4 를 갖는 규소 할라이드를 포함하며, 각 X는 독립적으로 Cl, Br, I, H, 또는 R이며, R은 지방족 기이다. 예시적인 규소 할라이드는 SiCl_3H , SiH_2Cl_2 , SiH_3Cl , SiI_2H_2 , SiHMeI_2 , 또는 SiMe_2I_2 를 포함한다. 다른 대안으로, 규소 할라이드는 화학식 Si_2X_6 을 가질 수 있으며, 여기서, 각 X는 독립적으로, Cl, Br, I, 또는 H이다. 예시적인 규소 할라이드는 펜타클로로디실란, 헥사클로로디실란, 헥사요오도디실란, 모노클로로디실란, 모노브로모디실란, 모노요오도디실란, 디클로로디실란 [$\text{H}_2\text{ClSi-SiClH}_2$], 디브로모디실란 [$\text{H}_2\text{BrSi-SiBrH}_2$], 디요오도디실란 [$\text{H}_2\text{ISi-SiIH}_2$], 디클로로디실란 [$\text{H}_3\text{Si-SiHCl}_2$], 디브로모디실란 [$\text{H}_3\text{Si-SiHBr}_2$], 또는 디요오도디실란 [$\text{H}_3\text{Si-SiHI}_2$]을 포함한다. 다른 대안으로, 규소 할라이드는 화학식 $\text{X}_3\text{Si-CH}_2\text{-SiX}_3$ (여기서, 각 X는 독립적으로, Cl, Br, I, 또는 H임), 예를 들어, 비스(트리클로로실릴)메탄 [$\text{Cl}_3\text{Si-CH}_2\text{-SiCl}_3$] 또는 비스(디클로로실릴)메탄 [$(\text{SiClH}_2)_2\text{CH}_2$]을 가질 수 있다. 다른 대안으로, 규소 할라이드는 화학식 $\text{X}_3\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SiX}_3$ (여기서, 각 X는 독립적으로, Cl, Br, I, 또는 H임), 예를 들어, $\text{Cl}_3\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SiCl}_3$ 을 가질 수 있다. 다른 대안으로, 규소 할라이드는 화학식 $\text{X}_3\text{Si-CH}_2\text{-SiX}_2\text{-CH}_2\text{-SiX}_3$ 을 가질 수 있으며, 여기서, 각 X는 독립적으로, Cl 또는 H이며, 단, 적어도 하나의 말단 X는 Cl이다. 예시적인 규소 할라이드는 $\text{Cl}_3\text{Si-CH}_2\text{-SiCl}_2\text{-CH}_2\text{-SiCl}_3$ 또는 $\text{H}_3\text{Si-CH}_2\text{-SiH}_2\text{-CH}_2\text{-SiClH}_2$ 를 포함한다. 또 다른 대안으로, 규소 할라이드는 환형 화학식 $(\text{-SiX}_2\text{-CH}_2\text{-})_3$ (여기서, 각 X는 독립적으로, Cl, Br, 또는 I임), 예를 들어, $(\text{-SiCl}_2\text{-CH}_2\text{-})_3$ 을 가질 수 있다. 또 다른 대안으로, 규소 할라이드는 환형 화학식 $(\text{-SiHX-CH}_2\text{-})_3$ (여기서, 각 X는 독립적으로, Cl, Br, 또는 I임), 예를 들어, $(\text{-SiHCl-CH}_2\text{-})_3$ 을 가질 수 있다. 규소 할라이드는 또한 옥타클로로트리실란(OCTS 또는 Si_3Cl_8), 데카클로로테트라실란($\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$) 또는 도데카클로로펜타실란(DCPS 또는 $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$)일 수 있다. 이러한 규소 할라이드는 상업적으로 입수 가능하거나, 당해 분야에 공지된 방법에 의해 합성될 수 있다.

[0295] 챔버 내의 증기 증착 조건은 개시된 전구체 및 반응물을 반응시키고 기판 상에 규소-함유 막을 형성하게 한다. 일부 구현예에서, 본 출원인은, 반응물을 플라즈마-처리하는 것이 개시된 전구체와 반응하기 위해 요구되는 에너지를 반응물에 제공할 수 있는 것으로 여긴다.

[0296] 어떠한 타입의 막이 증착되기를 원하는지에 따라, 추가적인 전구체 화합물이 반응기내로 도입될 수 있다. 전구체는 규소-함유 막에 추가적인 원소를 제공하기 위해 사용될 수 있다. 추가적인 원소는 란타늄 원소(이터븀, 에르븀, 디스프로슘, 가돌리늄, 프라세오디뮴, 세륨, 란탄, 이트륨), 게르마늄, 규소, 티탄, 망간, 루테튬, 비스무트, 납, 마그네슘, 알루미늄, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 추가적인 전구체 화합물이 사용될 때, 기판 상에 증착된 얻어진 막은 적어도 하나의 추가적인 원소와 함께 규소를 함유한다.

[0297] Si-함유 막 형성 조성물 및 반응물은 반응기내로 동시에(화학적 증기 증착), 순차적으로(원자층 증착) 또는 이의 상이한 조합으로 도입될 수 있다. 반응기는 조성물의 도입과 반응물의 도입 사이에 불활성 가스로 퍼징될 수 있다. 대안적으로, 반응물 및 조성물은 반응물/조성물 혼합물을 형성하기 위해 함께 혼합될 수 있고, 이후에 반응기에 혼합물 형태로 도입될 수 있다. 다른 예는 반응물을 연속적으로 도입하고 펄스 식으로 Si-함유 막 형성 조성물을 도입하는 것이다(펄스 화학적 증기 증착).

[0298] 증기화된 Si-함유 막 형성 조성물 및 반응물은 반응기내로 순차적으로 또는 동시(예를 들어, 펄스 CVD)에 펄스 화될 수 있다. 조성물의 각 펄스는 약 0.01초 내지 약 10초, 대안적으로, 약 0.3초 내지 약 3초, 대안적으로, 약 0.5초 내지 약 2초 범위의 시간 동안 지속할 수 있다. 다른 구현예에서, 반응물은 또한, 반응기내로 펄스화될 수 있다. 이러한 구현예에서, 각 가스의 펄스는 약 0.01초 내지 약 10초, 대안적으로, 약 0.3초 내지 약 3초, 대안적으로, 약 0.5초 내지 약 2초 범위의 시간 동안 지속할 수 있다. 다른 대안으로, 증기화된 조성물 및 하나 이상의 반응물은 수 개의 웨이퍼를 보유하는 서셉터가 회전되는 샤워 헤드로부터 동시에 분무될 수 있다(공간적 ALD).

[0299] 특정 공정 파라미터에 따라, 증착은 다양한 시간 길이 동안 일어날 수 있다. 일반적으로, 증착은 필요한 성질을 갖는 막을 생성시키기 위해 요망되거나 필요한 만큼 길게 지속할 수 있다. 통상적인 막 두께는 특정 증착 공정에 따라, 수 옴스트롱 내지 수백 마이크론으로 다양할 수 있다. 증착 공정은 또한, 요망되는 막을 얻기 위해 필요한 만큼 여러 번 수행될 수 있다.

[0300] 하나의 비-제한적인 예시적인 CVD 타입 공정에서, 개시된 Si-함유 막 형성 조성물의 증기 상 및 반응물은 반응

기내로 동시에 도입된다. 이러한 두 물질은 반응하여 얻어진 규소-함유 막을 형성한다. 이러한 예시적인 CVD 공정에서 반응물이 플라즈마로 처리될 때, 예시적인 CVD 공정은 예시적인 PECVD 공정이 된다. 반응물은 챔버로 도입 전 또는 후에 플라즈마로 처리될 수 있다.

[0301] 하나의 비-제한적인 예시적인 ALD 타입 공정에서, 개시된 Si-함유 막 형성 조성물의 증기 상은 반응기내로 도입되며, 여기서, 이는 적합한 기관과 접촉된다. 과량의 조성물은 이후에, 반응기를 퍼징하고/거나 배기시킴으로써 반응기로부터 제거될 수 있다. 요망되는 가스(예를 들어, H_2)가 반응기내로 도입되며, 여기서, 이는 자기-제한 방식으로 화학흡착된 또는 물리흡착된 전구체와 반응한다. 임의의 과량의 환원 가스는 반응기를 퍼징하고/거나 배기시킴으로써 반응기로부터 제거된다. 요망되는 막이 Si 막인 경우에, 이러한 2-단계 공정은 요망되는 막 두께를 제공할 수 있거나, 필요한 두께를 갖는 막이 얻어질 때까지 반복될 수 있다.

[0302] 대안적으로, 요망되는 막이 규소 및 제2 원소를 함유하는 경우에, 상기 2-단계 공정 이후에, 반응기내로 추가적인 전구체 화합물의 증기의 도입이 이어질 수 있다. 추가적인 전구체 화합물은 증착되는 규소-함유 막의 성질을 기초로 하여 선택될 것이다. 반응기내로 도입 후에, 추가적인 전구체 화합물은 기관과 접촉된다. 임의의 과량의 전구체 화합물은 반응기를 퍼징하고/거나 배기시킴으로써 반응기로부터 제거된다. 다시 한번, 요망되는 가스는 물리흡착된 또는 화학흡착된 전구체 화합물과 반응하기 위해 반응기내로 도입될 수 있다. 과량의 가스는 반응기를 퍼징하고/거나 배기시킴으로써 반응기로부터 제거된다. 요망되는 막 두께가 달성된 경우에, 본 공정이 종결될 수 있다. 그러나, 보다 두꺼운 막이 요망되는 경우에, 전체 4-단계 공정이 반복될 수 있다. Si-함유 막 형성 조성물, 추가적인 전구체 화합물, 및 반응물의 제공을 교번함으로써, 요망되는 조성 및 두께의 막이 증착될 수 있다.

[0303] 이러한 예시적인 ALD 공정에서 반응물이 플라즈마로 처리될 때, 예시적인 ALD 공정은 예시적인 PEALD 공정이 된다. 반응물은 챔버로 도입 전 또는 후에 플라즈마로 처리될 수 있다.

[0304] 상기 논의된 공정으로부터 얻어진 규소-함유 막은 규소, 산화규소, 질화규소, 탄화규소, 및 탄소 도핑된 질화규소 막을 포함할 수 있다. 당업자는 적절한 Si-함유 막 형성 조성물, 선택적 전구체 화합물, 및 반응물 종의 공평한 선택에 의해, 요망되는 막 조성물이 얻어질 수 있다는 것을 인식할 것이다.

[0305] 요망되는 막 두께를 얻을 시에, 막은 열적 어닐링, 로-어닐링, 고속 열적 어닐링, UV 또는 e-빔 경화, 및/또는 플라즈마 가스 노출과 같은 추가 가공으로 처리될 수 있다. 당업자는 이러한 추가적인 가공 단계를 수행하기 위해 사용되는 시스템 및 방법을 인식한다. 예를 들어, 규소-함유 막은 불활성 대기, H-함유 대기, N-함유 대기, O-함유 대기, 또는 이들의 조합 하에서 대략 0.1초 내지 대략 7200초 범위의 시간 동안 대략 200℃ 내지 대략 1000℃ 범위의 온도에 노출될 수 있다. 가장 바람직하게, 온도는 H-함유 대기 또는 O-함유 대기 하에서 3600초 동안 400℃이다. 대안적으로, 어닐링은 Si-함유 대기 하에서 수행될 수 있으며, 단, 본 공정은 규소-함유 화합물의 분해 온도 미만의 온도에서 수행된다. 규소-함유 대기를 형성하기 위해 사용될 수 있는 예시적인 규소-함유 분자는 SiH_4 , Si_2H_6 , $MeSiH_3$, Me_2SiH_2 , 아미노실란, 이소시아네이트 실란(R-Si-NCO), 예를 들어, 테트라(이소시아네이트)실란(TICS)을 포함한다. 얻어진 막은 보다 적은 불순물을 함유할 수 있고, 이에 따라, 개선된 밀도를 가져서 누설 전류를 개선시킬 수 있다. 어닐링 단계는 증착 공정이 수행되는 동일한 반응 챔버에서 수행될 수 있다. 대안적으로, 기관은 반응 챔버로부터 제거될 수 있으며, 어닐링/플래시 어닐링 공정이 별도의 장비에서 수행된다. 임의의 상기 후-처리 방법, 특히 열적 어닐링은 막을 조밀화하고 습식 에칭물을 감소시키는 데 효과적인 것임을 발견하였다. 이는 결국 막의 저항률을 개선시키는 경향이 있다.

[0306] 실시예

[0307] 하기 실시예는 본원의 개시내용과 함께 수행되는 실험을 예시한다. 실시예는 모든 것을 포함하고자 하는 것은 아니고, 본원에 기술된 본 발명의 범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0308] 실시예 1: 펜타클로로디실란[PCDS 또는 Si_2HCl_5]의 열분해 시험

[0309] 도 3은 하기 시험을 위해 사용되는 증착 장비의 개략도이다. 장비는 기관 쿠펜(105)을 포함한 고온벽 튜브 반응기(100)를 포함한다. 펌프(110)는 고온벽 튜브 반응기(100)로부터 함유물을 제거한다.

[0310] 개시된 Si-함유 막 형성 조성물의 증기는 라인(201)을 통해 전달 장치(200)로부터 고온벽 튜브 반응기(100)에 도입된다. 불활성 가스(205), 예를 들어, N_2 는 라인(206)을 통해 전달 장치(200)에 전달된다. 불활성 가스(205)는 또한, 라인(207)을 통해 반응기(100)에 전달될 수 있다.

- [0311] 산화 가스는 라인(301)을 통해 전달 장치(300)로부터 고온벽 튜브 반응기(100)에 도입될 수 있다. 산화 가스가 오존일 때, 라인(301)은 오존 발생기(303) 및 오존 모니터(304)를 포함할 수 있다. 산화 가스는 또한, 배기관(311)으로 전달될 수 있다.
- [0312] 질소 함유 가스는 라인(401)을 통해 전달 장치(400)로부터 고온벽 튜브 반응기(100)에 도입될 수 있다.
- [0313] 당업자는 라인(201, 206, 207, 301, 및 401)이 여러 압력 게이지, 체크 밸브, 밸브, 및 압력 조절기를 포함할 수 있으며 압력 조절 또는 우회 흐름을 위한 추가적인 라인이 도면을 단순하게 하기 위해 포함되지 않는다는 것을 인식할 것이다.
- [0314] PCDS의 열 분해 거동을 시험하기 위해, 열분해 시험을 도 3의 증착 장비에서 SiO₂ 기판 또는 쿠폰 상에서 4개의 상이한 온도(400, 500, 600 및 700℃)에서 30분 동안 수행하였다. 고온벽 튜브 반응기를, 운반 가스로서 50 sccm의 N₂를 사용하여 반응 챔버로 4 sccm의 PCDS의 연속 흐름과 함께, 1 Torr에서 유지시켰다. 열 분해는 반응물 없이 화학적 증기 증착을 모방하고, 전구체가 자가 분해하는 온도를 예시한다.
- [0315] 도 4(a), 도 4(b), 도 4(c), 및 도 4(d)는 얻어진 Si 막의 X-선 광전자 분광법(XPS) 깊이 프로파일이다. 도 4(a) 및 도 4(b)에 도시된 바와 같이, 규소 층이 형성되지 않기 때문에, PCDS의 열 분해가 일어나지 않았으며, 이러한 시험은 본래 SiO₂ 기판을 나타낸다. 도 4(c)는 600℃에서 Si-풍부 SiO₂ 층을 야기시키는 PCDS의 부분 분해를 나타낸다. 도 4(d)에 도시된 바와 같이, O, Cl 또는 C가 거의 포함되지 않거나 전혀 포함되지 않은 거의 100% Si 층을 600 내지 700℃에서 PCDS 단독의 분해로부터 SiO₂ 기판 상에 형성하였다. 이러한 막은 비정질 막 또는 다결정질 막 중 어느 하나이다. 당업자는 기판이 어떤 형태의 규소가 증착되었는지를 결정할 것이라는 점을 인식할 것이다.
- [0316] **비교예 1**
- [0317] 헥사클로로디실란(HCDS 또는 Si₂Cl₆)의 비교 열분해 시험을 도 3의 증착 장비에서 SiO₂ 기판 상에서 4개의 상이한 온도(400, 500, 600 및 700℃)에서 30분 동안 수행하였다. 고온벽 튜브 반응기를, 운반 가스로서 50 sccm의 N₂를 사용하여 반응 챔버로 4 sccm의 HCDS의 연속 흐름과 함께, 1 Torr에서 유지시켰다.
- [0318] 도 5(a), 도 5(b), 도 5(c), 및 도 5(d)는 얻어진 Si-함유 막의 X-선 광전자 분광법(XPS) 깊이 프로파일을 도시한 것이다. 알 수 있는 바와 같이, 임의의 온도에서 HCDS 분해에 의해 순수한 Si 층이 형성되지 않았다.
- [0319] **실시예 2** PCDS 또는 HCDS 및 O₃/O₂를 사용한 SiO₂ ALD
- [0320] SiO₂ ALD를 Si 기판 상에서 500 내지 700℃의 온도 범위에서 산화제로서 O₃과 함께 PCDS를 사용하여 수행하였다. 도 3의 반응로(reaction furnace)를 1 Torr에서 조절하고, 50 sccm의 N₂를 연속적으로 흘려 보내었다. ALD 공정은 하기 단계를 포함하였다: 1) 10초 동안 반응 챔버에 1 펄스의 4 sccm의 PCDS를 공급하는 단계, 2) 90초 동안 50 sccm의 N₂에 의해 과량의 전구체를 퍼징하는 단계, 3) 10초 동안 챔버에 약 7.2%의 O₃/O₂(O₂: 100 sccm)를 공급하는 단계, 4) 30초 동안 50 sccm의 N₂에 의해 과량의 O₃/O₂를 퍼징하는 단계. 1)에서 4)까지의 순서를, 증착된 층이 막 특징분석을 위한 적합한 두께를 달성할 때까지(즉, 100 Å 이상), 200회 사이클 동안 반복하였다. 본 방법은 PCDS와 동일한 ALD 공정 조건으로 PCDS를 HCDS로 대체하여 반복되었다. PCDS(원형)를 사용하여 4개의 별도의 쿠폰 기판 위치 및 HCDS(삼각형)를 사용하여 4개의 별도의 쿠폰 위치로부터의 평균 증착률은 도 6에 도시되어 있다.
- [0321] PCDS의 증착률은 500℃에서 600℃로 증가하였고, 600℃ 내지 650℃에서 안정기(plateau)를 나타내었고, 이후에, 다시 최대 700℃까지 증가하였다. ALD 공정에서 PCDS의 증착률의 이러한 온도 의존성으로부터, ALD 윈도우는 600℃ 내지 650℃에서 관찰될 수 있다. 그러나, 동일한 도면에서, HCDS의 증착률은 500℃ 내지 700℃의 온도 범위에서 연속적으로 증가하였다. 결과적으로, 고려 가능한 ALD 윈도우가 HCDS에 대해 관찰되지 않았다. 본 출원인은 PCDS로부터 얻어진 SiO₂ ALD 윈도우(즉, 600 내지 650℃)가 모노클로로실란 또는 헥사클로로디실란과 같은, 클로로실란 기반 Si 전구체를 사용하여 가장 높은 온도 ALD 윈도우를 제공할 것으로 여긴다. 당업자는 온도 및 압력이 이러한 ALD 증착 윈도우를 변경하도록 조작될 수 있다는 것을 인식할 것이다.
- [0322] **실시예 3** PCDS 및 O₃의 SiO₂ ALD 포화 거동

- [0323] 실시예 2로부터의 결과를 기초로 하여, SiO₂ ALD 성장 거동의 PCDS 펄스 시간 의존성은 두 개의 온도, 550℃ 및 600℃에서 시험되며, 결과는 도 7에 제공된다. 실시예 2에서 온도 의존성 시험을 위해 사용되는 동일한 공정 조건을, PCDS의 펄스 시간이 550℃(다이아몬드) 및 600℃(사각형) 둘 모두에서 달라지는 것을 제외하고, 이러한 평가에 적용하였다. 두 온도 모두에서, 안정한 평균 증착률은 쿠폰 상의 3 내지 5개의 위치로부터 10 내지 15초의 PCDS의 펄스 시간에서 관찰된다: 600℃에서 0.91 내지 0.94 Å/사이클, 및 550℃에서 0.50 내지 0.52 Å/사이클. 일정한 증착률은 ALD 포화의 특성으로 간주된다.
- [0324] **실시예 4** XPS에 의한 SiO₂ ALD 막 조성
- [0325] XPS 분석을 막 조성을 시험하기 위해 550, 600, 650, 및 700℃에서 Si 기판 상에 PCDS로부터 실시예 2에서 증착된 SiO₂ ALD 막에 대해 수행하였다. 도 8(a) 내지 도 8(d)는 5개의 원소, 즉, Si, Cl, C, N 및 O의 XPS 깊이 프로파일의 결과를 도시한 것이다. Cl, C 및 N이 막에서 검출되지 않았다. XPS 스퍼터 에너지를 550℃ 및 600℃에서 증착된 필름보다, 650℃ 및 700℃에서 증착된 막에 대해 더욱 높게 설정하였다. 결과적으로, 650℃ 및 700℃에서 증착된 막의 에칭 시간에 대한 분석 결과는 550℃ 및 600℃에서 증착된 막의 등가 에칭 시간보다 더욱 깊게 막으로 침투한다.
- [0326] **실시예 5** PCDS를 사용한 SiO₂ ALD 막의 단차 피복
- [0327] ALD에 의해 증착된 SiO₂ 막의 단차 피복을 600℃에서 8 마이크로미터 깊이를 갖는 종횡비(AR)=40을 갖는 홀을 갖는 패턴 웨이퍼 상에서 시험하였다. 도 3의 반응로를 1 Torr에서 조절하였고, 50 sccm의 N₂를 연속적으로 흘려 보내었다. ALD 공정은 하기 단계를 포함하였다: 1) 10초 동안 반응 챔버에 1 펄스의 4 sccm의 PCDS를 공급하는 단계, 2) 90초 동안 50 sccm의 N₂에 의해 과량의 전구체를 퍼징하는 단계, 3) 10초 동안 챔버에 약 7.2%의 O₃/O₂(O₂: 100 sccm)를 공급하는 단계, 4) 10초 동안 50 sccm의 N₂에 의해 과량의 O₃/O₂를 퍼징하는 단계. 1)에서 4)까지의 순서를 350회 사이클 동안 반복하였다. 도 9 및 도 9(a) 내지 도 9(c)는 전체 홀(도 9) 및 도 9 내의 3개의 상이한 위치에서의 얻어진 단차 피복을 나타낸 주사 전자 현미경 사진이다: (도 9(a)) 상부 단차 피복 = 93%, (도 9(b)) 중간(상부로부터 대략 2 마이크로미터 깊이) 단차 피복 = 77% 및 (도 9(c)) 하부 단차 피복 = 73%.
- [0328] **실시예 6** 촉매적 저온 SiO₂ ALD
- [0329] SiO₂ 막을 ALD를 이용하여 PCDS, 산화제로서 H₂O, 및 촉매로서 트리에틸아민(TEA)으로 증착하였다. 도 3의 반응로를 50 내지 100℃의 온도 범위에서, 5 Torr에서 조절하고, 200 sccm의 Ar을 연속적으로 흘려 보내었다. 증착 공정은 하기 단계를 포함하였다: 1) 10초 동안 반응로에 1 펄스의 1 sccm의 PCDS 및 50 sccm의 TEA를 도입하는 단계, 2) 10초 동안 1 slm의 Ar에 의해 반응로로부터 과량의 PCDS 및 TEA를 퍼징하는 단계, 3) 20초 동안 로에 15 sccm의 H₂O 및 50 sccm의 TEA 및 1 slm의 Ar을 도입하는 단계, 4) 20초 동안 1 slm의 Ar에 의해 과량의 H₂O 및 TEA를 퍼징하는 단계. 1)에서 4)까지의 순서를 300회 사이클 동안 반복하였다.
- [0330] 도 10은 증착률(빈 다이아몬드) 및 굴절률(채워진 사각형)의 공정 온도 의존성을 나타낸 그래프이다. 약 1.4 Å/사이클의 증착률 및 약 1.39의 굴절률은 70℃에서 얻어졌는데, 이는 회생적 사용을 위해 적합할 수 있는 저밀도 막을 나타낸다. 도 11은 70℃에서 증착된 SiO₂ 막의 XPS 깊이 프로파일을 나타낸 그래프이며, 이는 얻어진 막이 불순물을 함유하지 않는 것을 나타낸다.
- [0331] **실시예 7** SiN의 저온 CVD
- [0332] SiN 막을 CVD를 통해 Si 공급원으로서 PCDS(원형) 또는 HCDS(사각형), 및 니트라이드화 공급원으로서 암모니아(NH₃)를 사용하여 증착하였다. 도 3의 반응로를 1 Torr에서 조절하였고, 온도를 450℃ 내지 600℃에서 변경하였고, 100 sccm의 Ar을 연속적으로 흘려 보내었다. 1 sccm의 Si 공급원 및 25 sccm의 NH₃의 혼합된 가스 흐름을, 증착된 층이 적합한 두께를 달성할 때까지, 60 내지 120분 동안 반응로에 공급하였다. 도 12는 HCDS + NH₃에 의한 것보다 PCDS + NH₃에 의한 증착률(빈 도형) 및 굴절률(채워진 도형)을 예시한 그래프이다.
- [0333] **실시예 8** SiN의 중간 온도 ALD
- [0334] SiN 막을 ALD를 통해 Si 공급원으로서 PCDS(원형), HCDS(사각형), 또는 OCTS(옥타클로로트리실란)(삼각형) 및

니트라이드화 공급원으로서 암모니아(NH_3)를 사용하여 증착하였다. 도 3의 반응로에서의 압력은 5 Torr에서 조절되며, 온도는 350℃ 내지 600℃에서 변경되었으며, 100 sccm의 Ar을 연속적으로 흘려 보내었다. 증착 공정은 하기 단계를 포함한다: 1) 10초 동안 반응로에 1 펄스의 1 sccm의 Si 공급원을 도입하는 단계, 2) 10초 동안 1 slm의 Ar에 의해 반응로로부터 과량의 Si 공급원을 퍼징하는 단계, 3) 반응로에 50 sccm의 NH_3 을 도입하는 단계, 및 4) 20초 동안 1 slm의 Ar에 의해 반응로로부터 과량의 NH_3 을 퍼징하는 단계. 1)에서 4)까지의 순서를, 증착된 층이 100 Å 이상의 적합한 두께를 달성할 때까지, 200 내지 400회 사이클 동안 반복하였다.

[0335] 도 13은 본 공정으로부터의 PCDS (원형), HCDS(사각형), 및 OCTS(삼각형) 증착물(빈 도형) 및 굴절률(채워진 도형)의 온도 의존성을 나타낸 그래프이다.

[0336] PCDS는 HCDS의 굴절률 값이 400℃ 및 550℃에서 더욱 높은 것을 제외하고, HCDS 또는 OCTS와 비교하여 더 높은 증착률 및 굴절률을 나타내었다. PCDS 및 HCDS의 증착률은 550℃ 내지 600℃에서 안정기를 나타내는데, 이는 자가-제한 ALD 거동을 나타내는 것이며, OCTS로부터 안정기가 관찰되지 않는다.

[0337] 도 14는 600℃에서 PCDS 및 NH_3 으로 증착된 SiN 막의 XPS 깊이 프로파일을 나타낸 그래프이며, 이는 54%의 Si, 45%의 N, 및 미량의 O, C, 및 Cl 불순물을 포함한다.

[0338] 도 13에 도시된 바와 같이, 반도체 소자의 제작에서 사용하기 위해 허용 가능할 수 있는 굴절률을 갖는 질화규소 막은 450℃ 내지 600℃ 범위의 기판 온도에서 PCDS를 사용하여, 그리고 500℃ 내지 600℃ 범위의 기판 온도에서 HCDS를 사용하여 증착된다. 단지 OCTS로부터 증착된 질화규소 막의 굴절률은 600℃에서 상업적으로 실행 가능하게 된다. 또한, PCDS로부터의 질화규소 막의 증착률은 이러한 온도 범위 내에서 HCDS로부터의 것보다 실질적으로 더 높다(즉, 40% 내지 100% 더 높음). 이에 따라, PCDS를 사용하는 것은 보다 낮은 온도에서 그리고 놀랍게도 높은 증착률로 고품질의 질화규소 막의 형성을 가능하게 한다. HCDS와 비교하여 PCDS를 위한 순수한 질화규소의 굴절률에 근접한 굴절률을 생성하는 온도 범위 확장은 또한, 반도체 소자를 생산하는 데 있어서 놀랍고 유익한 것이다. 요망되는 질화규소 막은 산업 표준 물질 HCDS를 사용하여 가능한 것보다 50℃ 더 낮은 기판 온도에서 얻어질 수 있다. 보다 낮은 온도는 가공에서 보다 낮은 열처리 경비(thermal budget)를 허용하는데, 이는 후속 가공 단계를 위한 더욱 큰 유연성 및 선택을 허용한다.

[0339] **실시예 9** SiC의 저온 ALD

[0340] SiC 막을 ALD를 통해 Si 공급원으로서 PCDS 또는 HCDS, 및 탄소 공급원으로서 트리메틸알루미늄(TMA)을 사용하여 증착하였다. 도 3의 반응로에서의 압력을 8 Torr에서 조절하였으며, 온도를 350℃ 내지 400℃에서 변경시켰으며, 10 sccm의 N_2 를 연속적으로 흘려 보내었다. 증착 공정은 하기 단계를 포함한다: 1) 15초 동안 반응로에 1 펄스의 0.8 sccm의 Si 공급원을 도입하는 단계, 2) 30초 동안 25 sccm의 N_2 에 의해 반응로로부터 과량의 Si 공급원을 퍼징하는 단계, 3) 반응로에 1.8 sccm의 TMA를 도입하는 단계, 및 4) 60초 동안 25 sccm의 N_2 에 의해 반응로로부터 과량의 TMA를 퍼징하는 단계. 1)에서 4)까지의 순서를, 증착된 층이 100 Å 이상의 적합한 층 두께를 달성할 때까지 290회 사이클 반복하였다. 도 15는 O, Al, Cl 불순물을 포함하는, 400℃에서 PCDS를 사용하여 증착된 SiC 막의 XPS 깊이 프로파일을 도시한 것이다. 도 16은 측정 위치를 기초로 한 막 두께(빈 도형) 및 굴절률(채워진 도형)을 도시한 것이다. 그래프는 HCDS(삼각형) + TMA로 얻어진 것보다 높은 PCDS(사각형) + TMA로 얻어진 굴절률을 예시한다. 보다 높은 굴절률을 갖는 막(즉, PCDS + TMA로부터)은 보다 낮은 굴절률(즉, HCDS + TMA로부터)을 갖는 것보다 더욱 조밀할 수 있으며, 이는 습식 에칭 저항률을 향상시킬 수 있다.

[0341] **실시예 10** Si(C)N의 저-T PEALD

[0342] 도 17은 실시예 10의 시험을 위해 사용되는 증착 장비의 개략도이다. 장비는 웨이퍼 스테이지(101)를 포함한 반응기(100)를 포함한다. 웨이퍼는 펌프(108)에 연결된, 로드 록 챔버(load lock chamber)(102)에 의해 웨이퍼 스테이지(101)로 전달된다. 샤워 헤드(103)는 반응기(100)의 상부에 위치되며, 플라즈마는 RF 발생기(106)에 의해 발생될 수 있다. 드라이 펌프(105)는 반응기(100)의 내용물을 제거한다.

[0343] 개시된 Si-함유 전구체는 라인(201)을 통해 전달 장치(200)로부터 반응기(100)에 도입된다. 불활성 가스(300), 예를 들어, Ar은 라인(301)을 통해 전달 장치(200)에 전달된다. 불활성 가스(300)는 또한, 라인(302)을 통해 반응기(100)에 전달될 수 있다.

[0344] 니트라이드화 가스(400), 예를 들어, N_2 는 라인(401)을 통해 반응기(100)에 도입된다. 불활성 가스(300)는 또한

라인(303)을 통해 니트라이드화 가스(400)에 전달될 수 있다.

[0345] 당업자는 라인(201, 301, 302, 303, 및 401)이 여러 압력 게이지, 체크 밸브, 밸브, 및 압력 조절기를 포함할 수 있으며 압력 조절 또는 우회 흐름을 위한 추가적인 라인이 도면을 단순화하기 위해 포함되지 않는다는 것을 인식할 것이다.

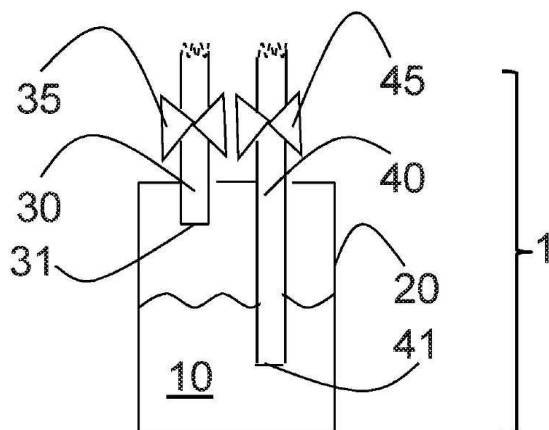
[0346] Si(C)N 막을 저온에서 도 17의 증착 장비를 이용하여 플라즈마 강화 ALD 공정을 통해 Si 공급원으로서 펜타키스(디메틸아미노)디실란($\text{Si}_2\text{H}(\text{NMe}_2)_5$) 및 질소 함유 반응물을 사용하여 증착하였다. 공정을 6" Si 웨이퍼 상에서, 직접 플라즈마 모드 하에서 수행하였다. 도 17의 반응로에서의 압력은 1 Torr에서 조절되며, 온도는 200℃ 내지 400℃에서 변화했고, 500 sccm의 Ar을 연속적으로 흘려 보내었다. 증착 공정은 하기 단계를 포함한다: 1) 7초 동안 반응로에 100 sccm의 N_2 의 N_2 플라즈마 펄스(100 W)를 도입하는 단계, 2) 3초 동안 500 sccm의 N_2 에 의해 반응로를 퍼징하는 단계, 3) 5초 동안 반응로에 1 sccm의 펜타키스(디메틸아미노)디실란을 도입하는 단계, 및 4) 5초 동안 500 sccm의 N_2 에 의해 반응로로부터 과량의 Si 전구체를 퍼징하는 단계. 1)에서 4)까지의 순서를, 증착된 층이 100 Å 이상의 적합한 층 두께를 달성할 때까지 500회 사이클 반복하였다.

[0347] 도 18은 275℃에서 증착된 Si(C)N 막의 XPS 깊이 프로파일을 도시한 것으로서, 막에 약 11% C 및 약 2% O와 함께 SiN이 형성된 것을 나타내었다. 도 19는 10초(채워진 도형) 및 20초(빈 도형) 퍼지 시간에 증착물(사각형) 및 굴절률(원형)의 Si 노출 시간을 도시한 것이다. 그래프는, 10초 퍼지 시간의 경우에, 증착물이 Si 노출 시간에 상응하여 증가하였지만, 굴절률이 Si 노출 시간에 대해 약 1.8에서 안정하게 유지됨을 예시한다. 그러나, Si 퍼지 시간이 10초에서 20초까지 증가하였을 때, 20초 Si 노출 시간의 경우에 대하여, 증착물은 0.5 Å/사이클에서 0.42 Å/사이클까지 감소하였으며, RI는 1.78에서 1.81까지 증가하였으며, 이는 보다 긴 펄스 공정 동안 비효율적인 퍼지 시간을 나타낼 수 있다.

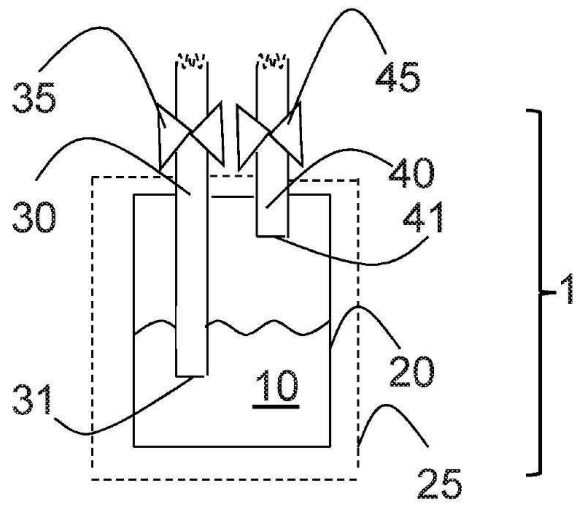
[0348] 본 발명의 본질을 설명하기 위해 본원에 기술되고 예시된, 세부사항, 물질, 단계, 및 부품의 배열에서의 많은 추가적인 변화가 첨부된 청구범위에서 표현되는 바와 같이, 당업자에 의해 본 발명의 원리 및 범위 내에서 이루어질 수 있는 것으로 이해될 것이다. 이에 따라, 본 발명은 전술한 실시예 및/또는 첨부된 도면에서의 특정 구현예로 한정되도록 의도되지 않는다.

도면

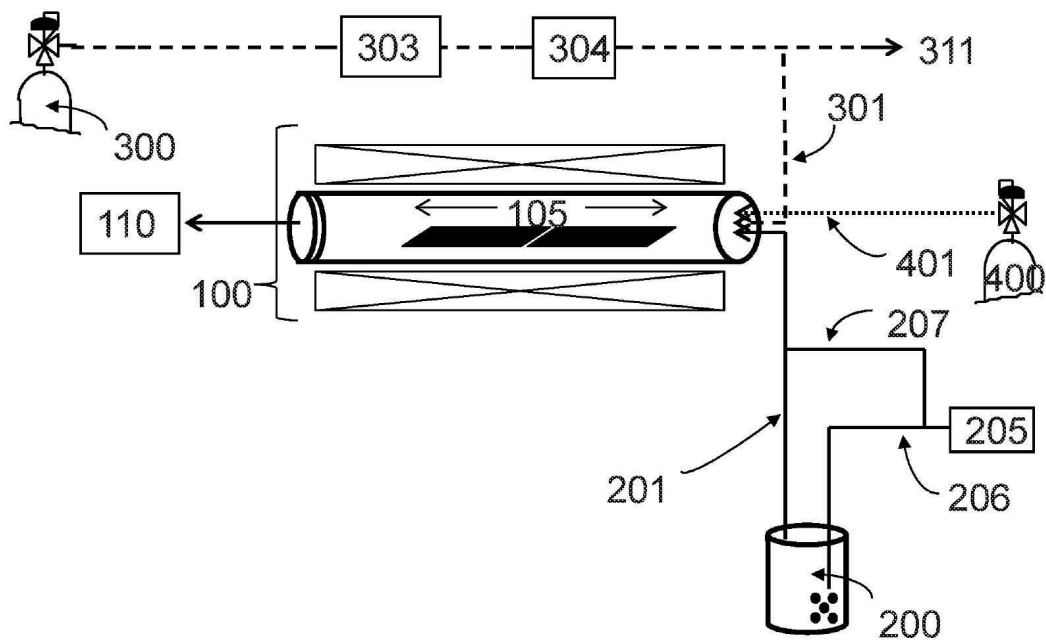
도면1



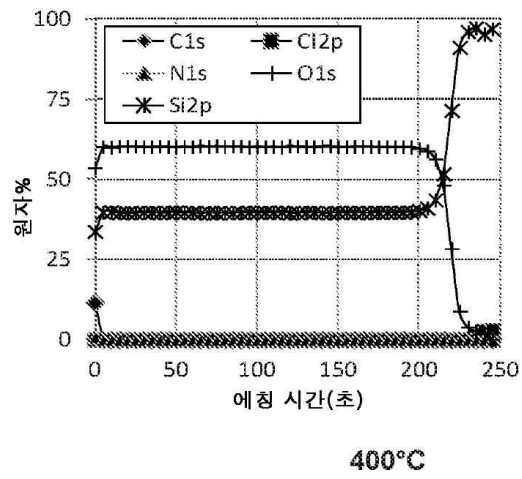
도면2



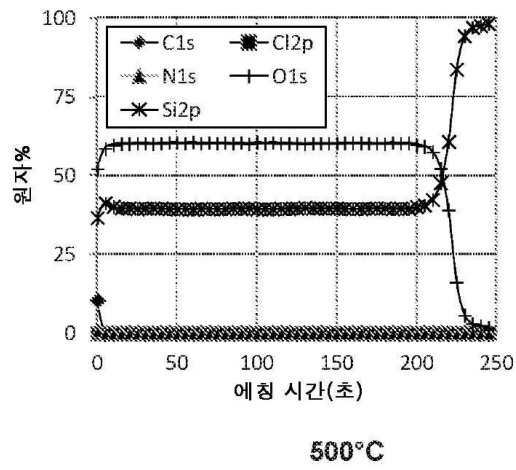
도면3



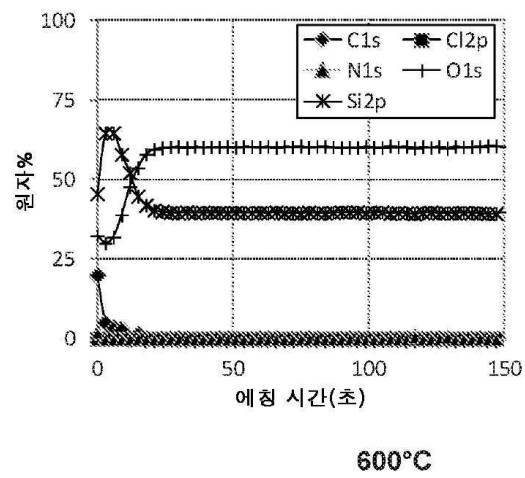
도면4a



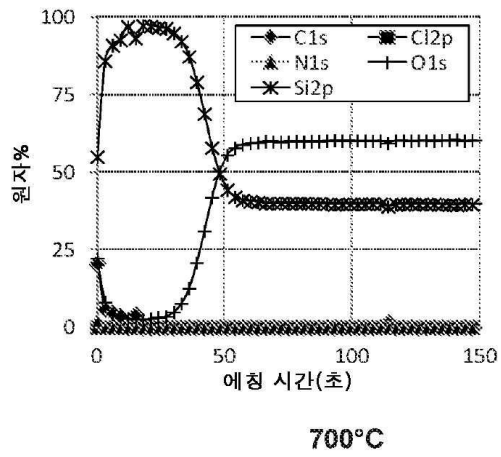
도면4b



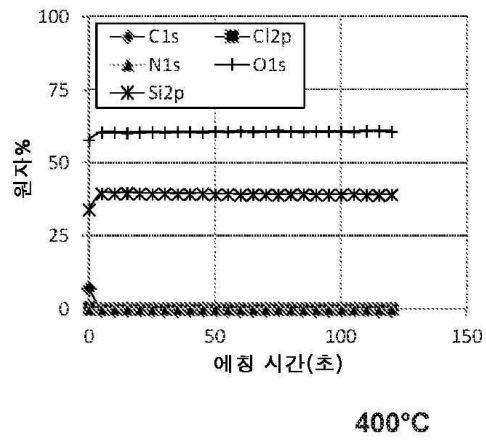
도면4c



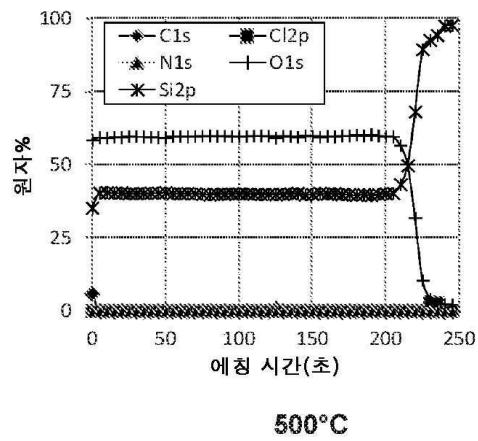
도면4d



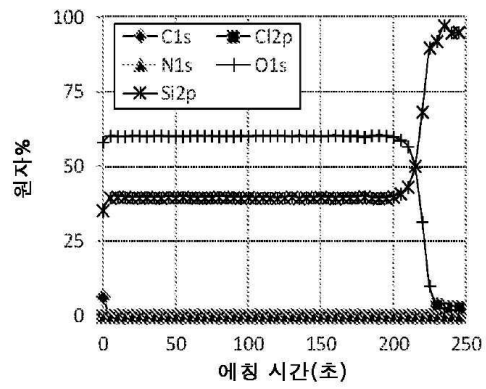
도면5a



도면5b

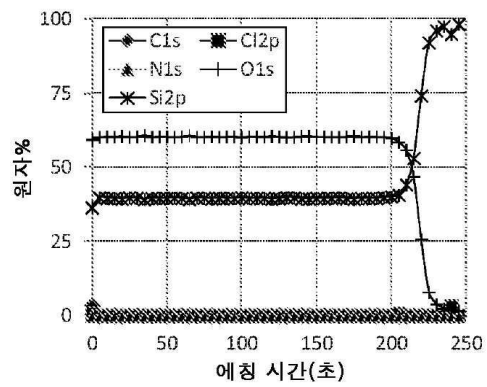


도면5c



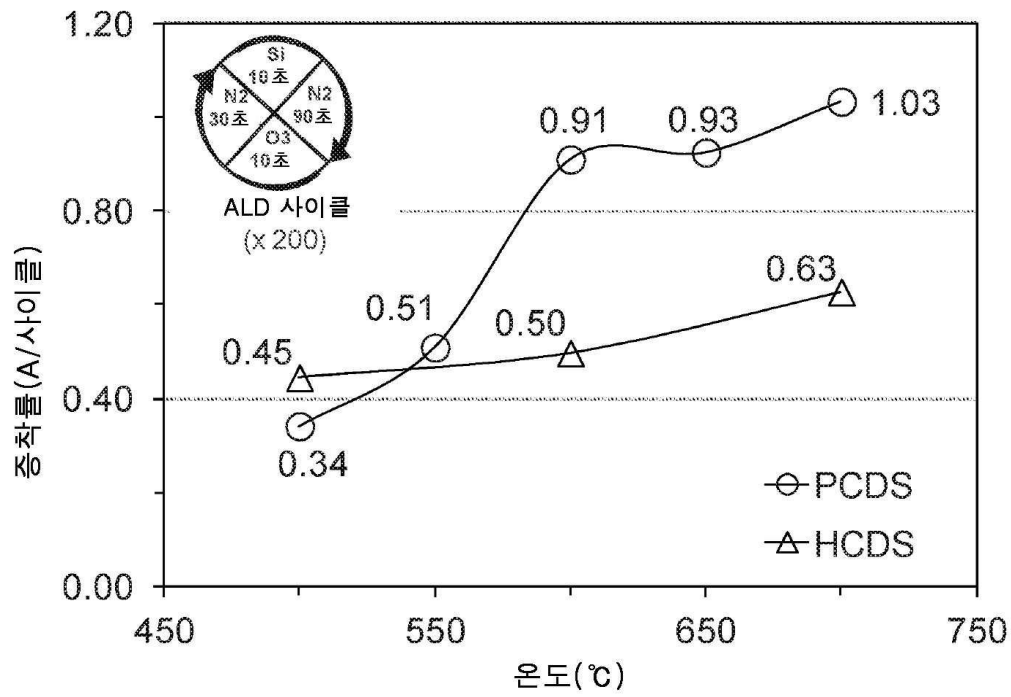
600°C

도면5d

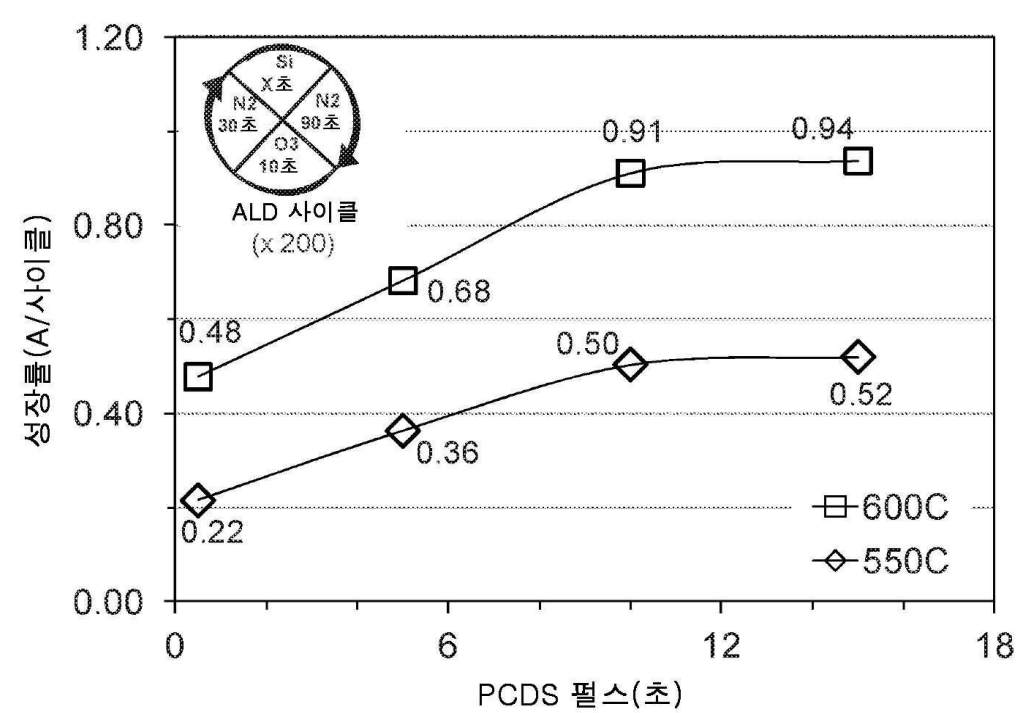


700°C

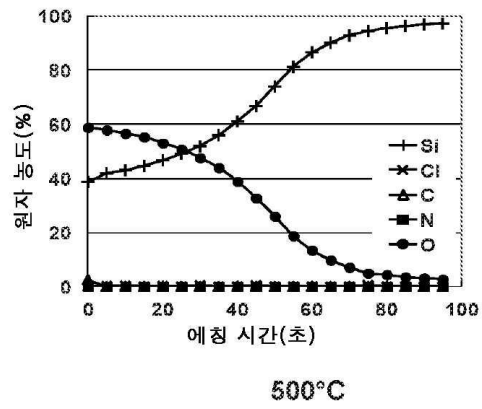
도면6



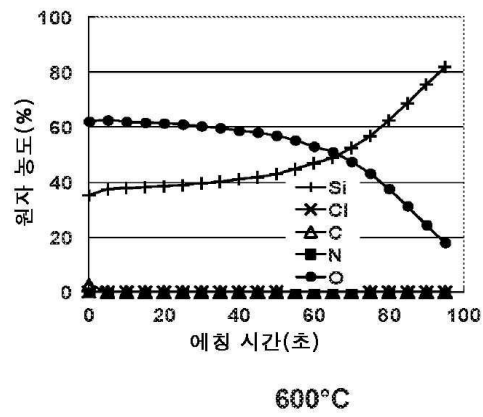
도면7



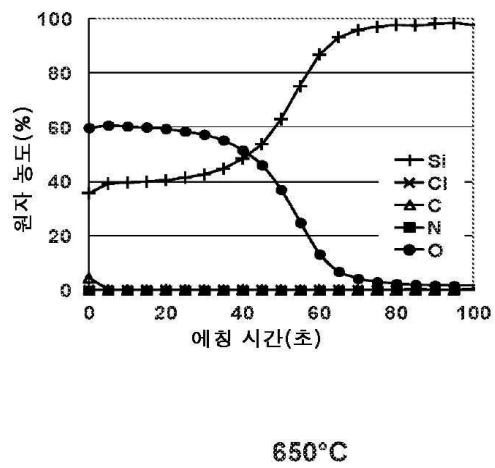
도면8a



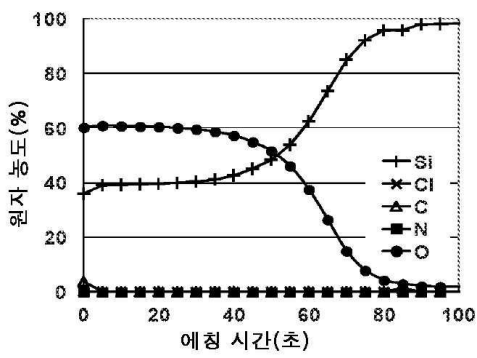
도면8b



도면8c

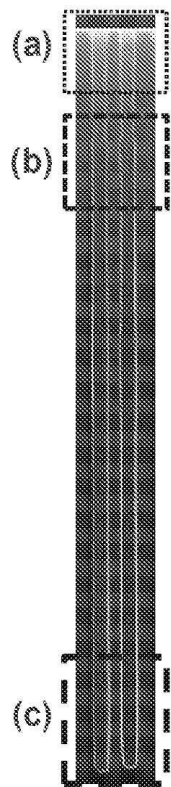


도면8d

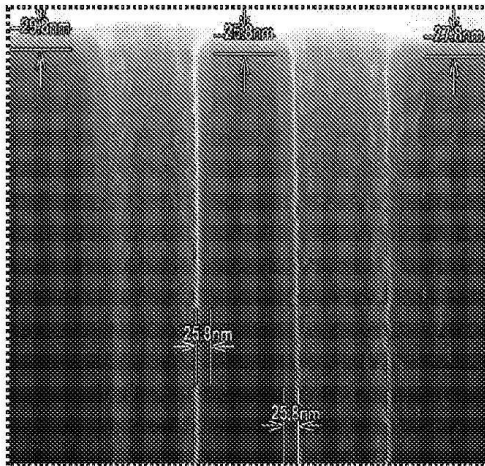


700°C

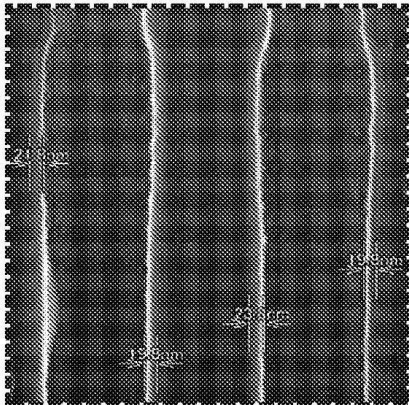
도면9



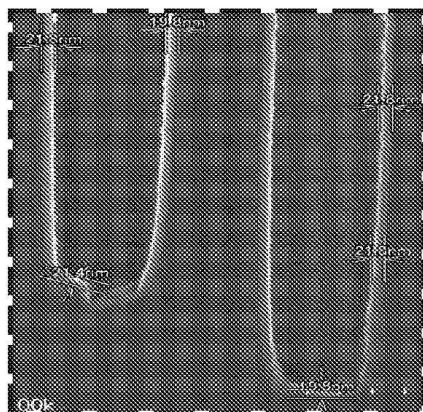
도면9a



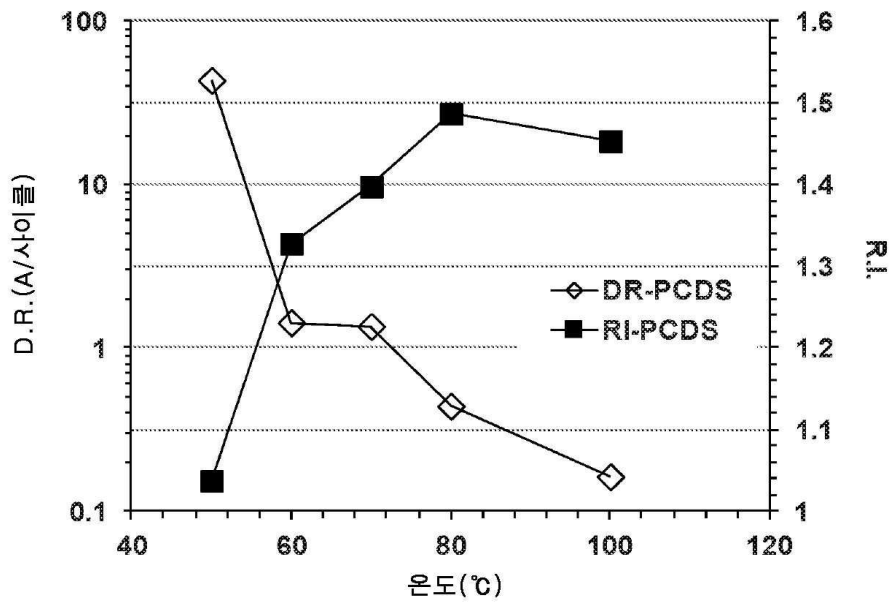
도면9b



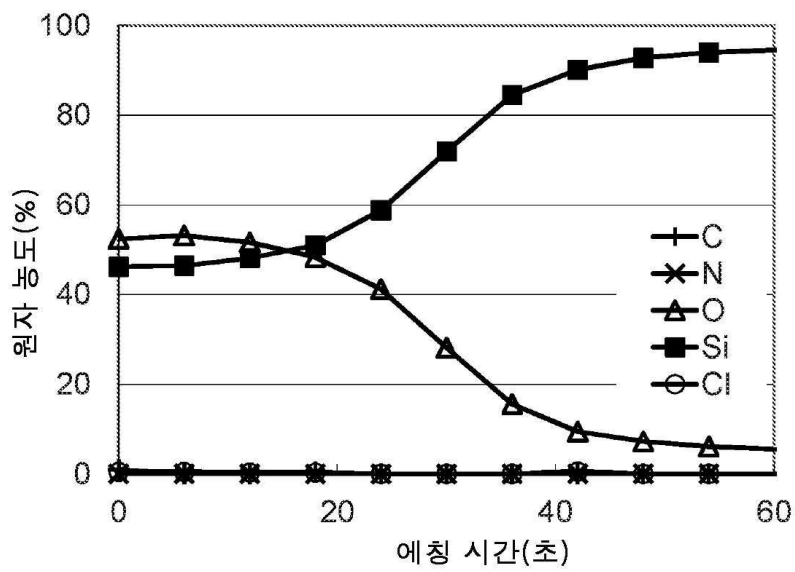
도면9c



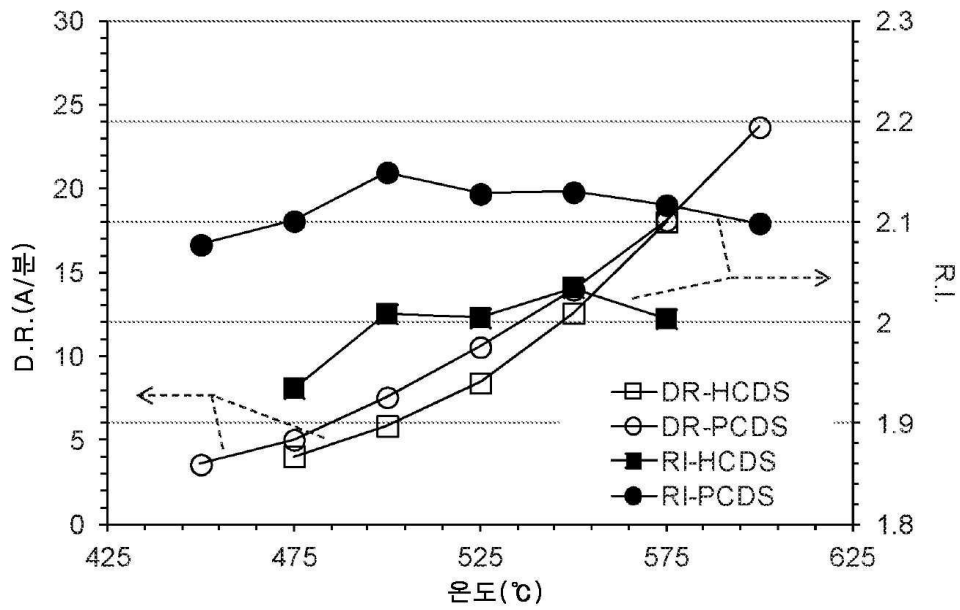
도면10



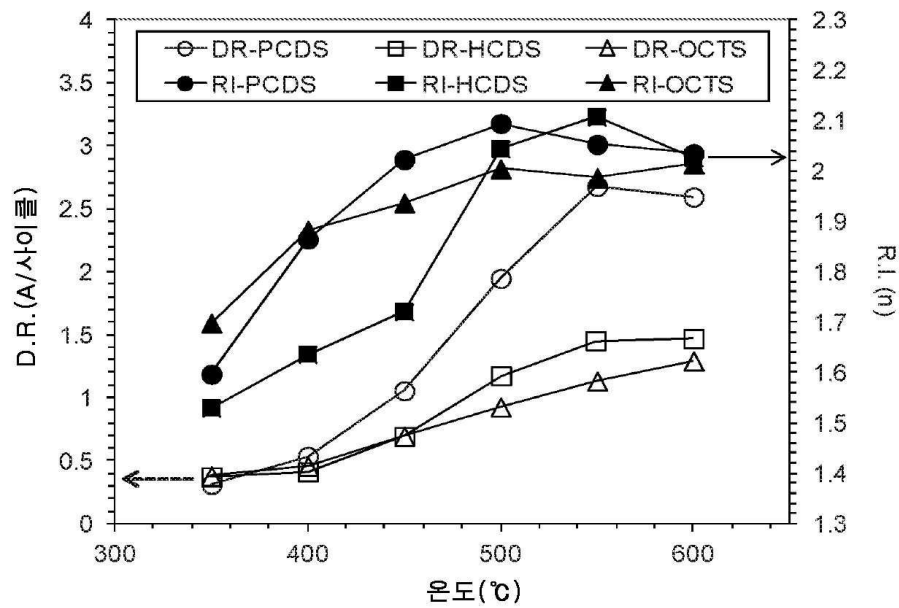
도면11



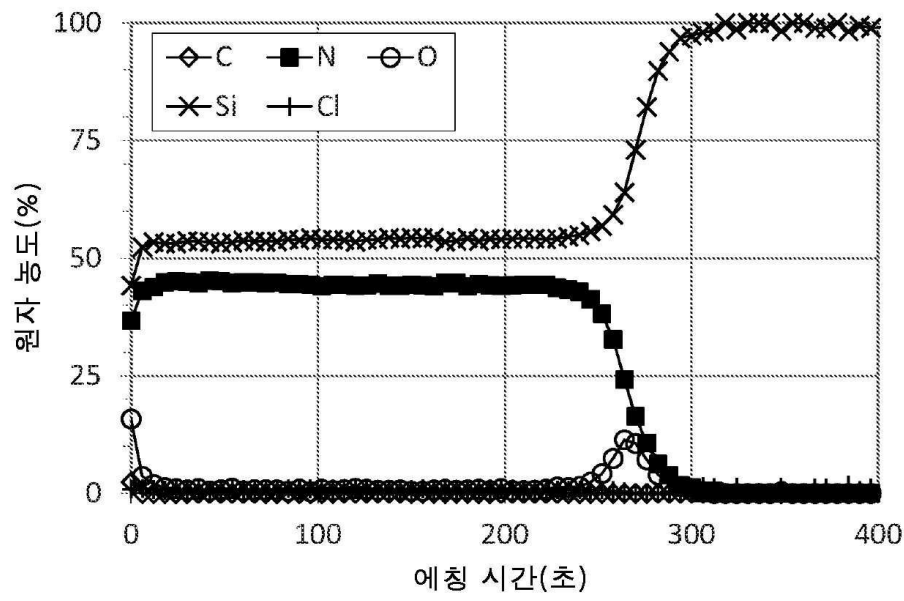
도면12



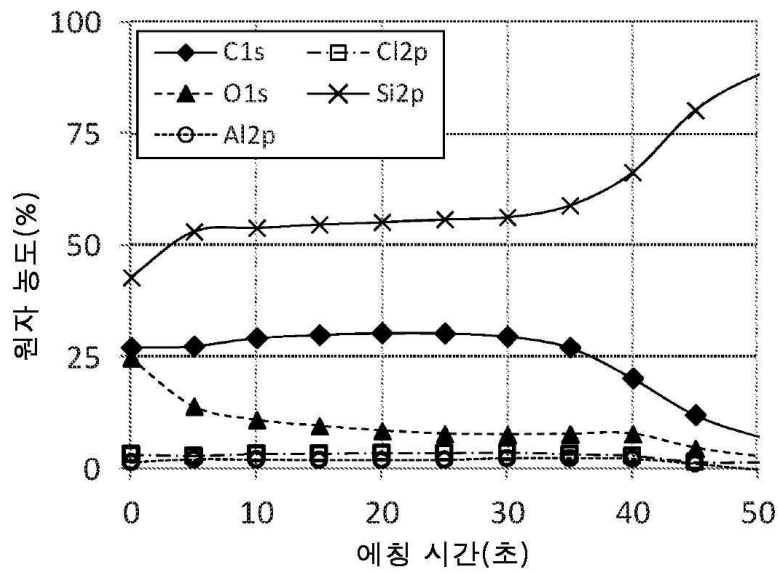
도면13



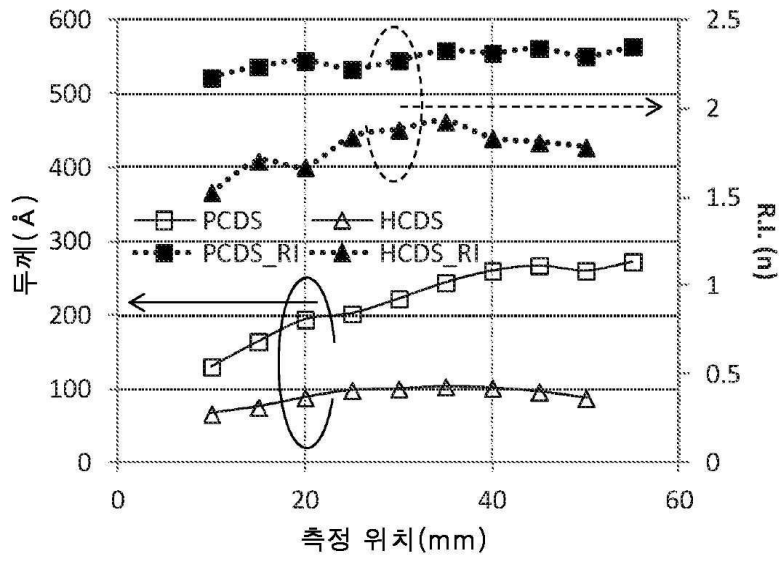
도면14



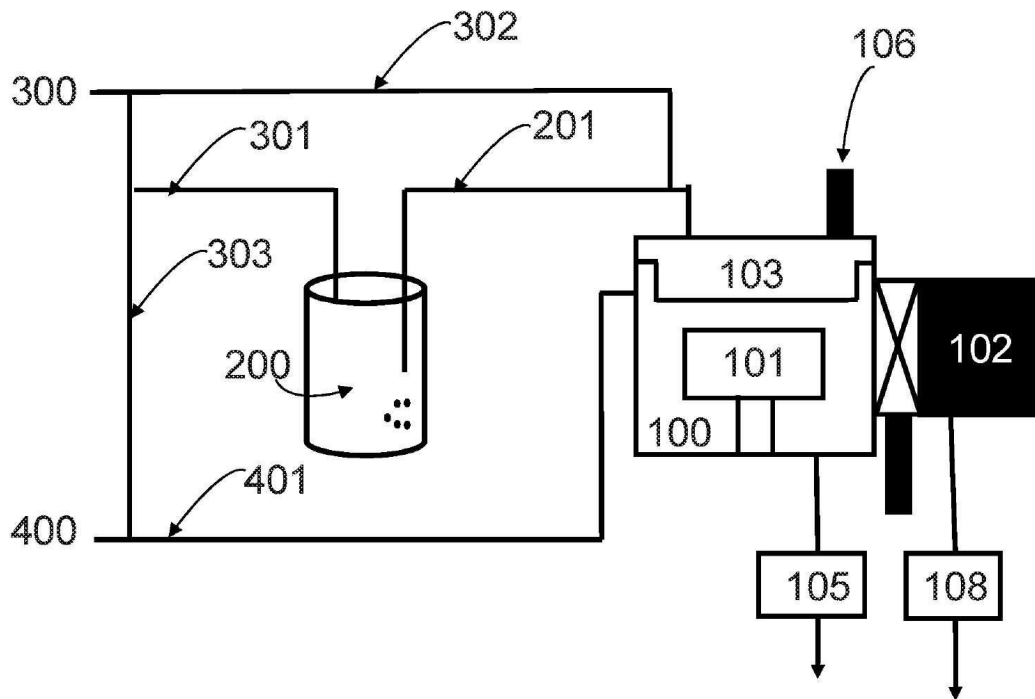
도면15



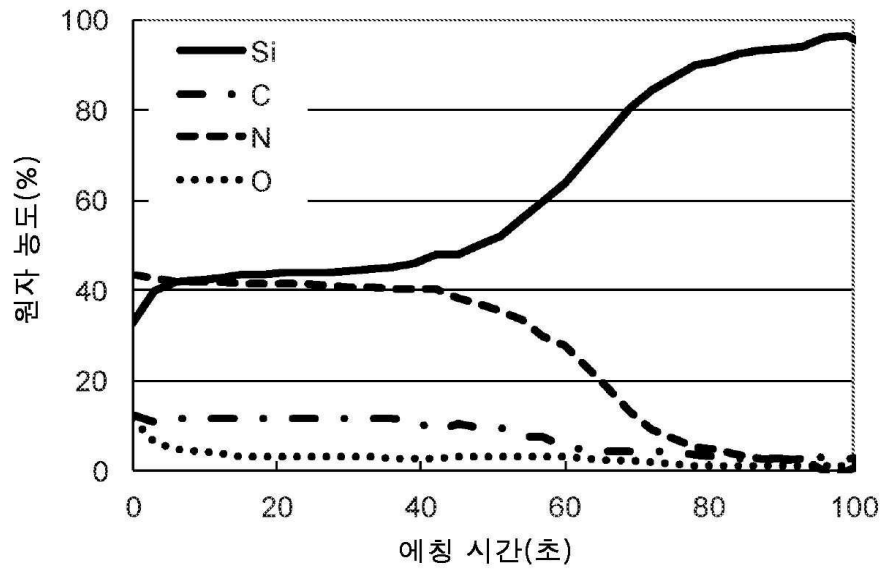
도면16



도면17



도면18



도면19

