



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0116210  
(43) 공개일자 2013년10월23일

(51) 국제특허분류(Int. C1.)  
*C23C 16/448* (2006.01) *C23C 16/44* (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2013-0040559  
(22) 출원일자 2013년04월12일  
심사청구일자 2013년04월12일  
(30) 우선권주장  
13/857,507 2013년04월05일 미국(US)  
61/623,217 2012년04월12일 미국(US)

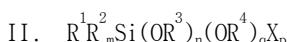
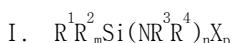
(71) 출원인  
에어 프로덕츠 앤드 케미칼스, 인코오포레이티드  
미합중국 펜실베니아주 18195-1501 알렌타운시 해  
밀턴 블라바아드 7201  
(72) 발명자  
챈드라, 하리핀  
미국 92081 캘리포니아 비스타 앤도라 코트 1415  
왕, 메일리앙  
중국 201210 상하이 푸동 뉴 디스트릭트 인 준 로  
드 레인 58 빌딩 97 룸 1001  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
특허법인 남엔드남

전체 청구항 수 : 총 24 항

(54) 발명의 명칭 실리콘 옥사이드 박막의 고온 원자층 증착

### (57) 요 약

500°C 초과의 온도에 의한 실리콘 옥사이드의 원자층 증착(ALD) 공정 형성이 개시된다. 사용된 실리콘 전구체는 하기 화학식 I 및 화학식 II를 지닌다:



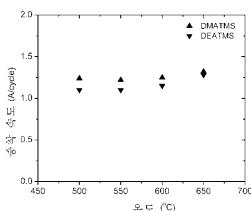
화학식 I에서,

$R^1$ ,  $R^2$ , 및  $R^3$ 은 각각 독립적으로 수소, 선형 또는 분지형  $C_1$  내지  $C_{10}$  알킬기, 및  $C_6$  내지  $C_{10}$  아릴기로부터 선택되고;  $R^4$ 는 선형 또는 분지형  $C_1$  내지  $C_{10}$  알킬기, 및  $C_6$  내지  $C_{10}$  아릴기,  $C_3$  내지  $C_{10}$  알킬실릴기로부터 선택되고;  $R^3$ 과  $R^4$ 는 환형 고리구조를 형성하도록 연결되거나,  $R^3$ 과  $R^4$ 는 연결되지 않아서 환형 고리구조를 형성하지 않고;  $X$ 는  $Cl$ ,  $Br$  및  $I$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 할라이드이고;  $m$ 은 0 내지 3이고;  $n$ 은 0 내지 2이고;  $p$ 는 0 내지 2이고,  $m+n+p = 3$ 이며;

화학식 II에서,

$R^1$  및  $R^2$ 는 각각 독립적으로 수소, 선형 또는 분지형  $C_1$  내지  $C_{10}$  알킬기, 및  $C_6$  내지  $C_{10}$  아릴기로부터 선택되고;  $R^3$  및  $R^4$ 는 각각 독립적으로 선형 또는 분지형  $C_1$  내지  $C_{10}$  알킬기, 및  $C_6$  내지  $C_{10}$  아릴기로부터 선택되고;  $R^3$ 과  $R^4$ 는 환형 고리구조를 형성하도록 연결되거나,  $R^3$ 과  $R^4$ 는 연결되지 않아서 환형 고리구조를 형성하지 않고;  $X$ 는  $Cl$ ,  $Br$  및  $I$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 할라이드 원자이고;  $m$ 은 0 내지 3이고;  $n$ 은 0 내지 2이고;  $q$ 는 0 내지 2이고;  $p$ 는 0 내지 2이고,  $m+n+q+p = 3$ 이다.

### 대 표 도 - 도1



(72) 발명자

**시아오, 만차오**

미국 92130 캘리포니아 샌디에고 카발로스 플레이스 5534

**례이, 신지안**

미국 92081 캘리포니아 비스타 체리우드 1928

**웰스타인, 로날드 마틴**

미국 92078 캘리포니아 산 마르코스 글렌 엘렌 플레이스 1156

**오'네일 마크 레오나르드**

미국 92078 캘리포니아 산 마르코스 홀름그로브 드라이브 1296

**한, 빙**

중국 100020 베이징 차오양 디스트릭트 공티시루 구양카이 인터네셔널 만션 타워 4 유닛 12에이

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

기판상에 실리콘 옥사이드 필름을 증착시키는 방법으로서,

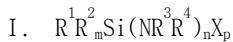
- 기판을 반응기에 제공하는 단계;
- 반응기 내로 하나 이상의 실리콘 전구체를 도입하는 단계;
- 반응기를 퍼지 가스(purge gas)로 퍼징하는 단계;
- 산소 공급원을 반응기 내로 도입하는 단계; 및
- 반응기를 퍼지 가스로 퍼징하는 단계를 포함하며;

요망되는 두께의 실리콘 옥사이드가 증착될 때까지 단계 b 내지 단계 e가 반복되고;

방법이 500 내지 800°C 범위 중의 하나 이상의 온도 및 50 mTorr 내지 760 Torr 범위 중의 하나 이상의 압력에서 수행되는 방법.

### 청구항 2

제 1항에 있어서, 하나 이상의 실리콘 전구체가 화학식 I 및 화학식 II로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식을 지니는 방법:



화학식 I에서,

$R^1$ ,  $R^2$ , 및  $R^3$ 은 각각 독립적으로 수소, 선형 또는 분지형  $C_1$  내지  $C_{10}$  알킬기, 및  $C_6$  내지  $C_{10}$  아릴기로부터 선택되고;  $R^4$ 는 선형 또는 분지형  $C_1$  내지  $C_{10}$  알킬기, 및  $C_6$  내지  $C_{10}$  아릴기,  $C_3$  내지  $C_{10}$  알킬실릴기로부터 선택되고;  $R^3$ 과  $R^4$ 는 환형 고리구조를 형성하도록 연결되거나,  $R^3$ 과  $R^4$ 는 연결되지 않아서 환형 고리구조를 형성하지 않고;  $X$ 는  $Cl$ ,  $Br$  및  $I$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 할라이드이고;  $m$ 은 0 내지 3이고;  $n$ 은 0 내지 2이고;  $p$ 는 0 내지 2이고,  $m+n+p = 3$ 이며;

화학식 II에서,

$R^1$  및  $R^2$ 는 각각 독립적으로 수소, 선형 또는 분지형  $C_1$  내지  $C_{10}$  알킬기, 및  $C_6$  내지  $C_{10}$  아릴기로부터 선택되고;  $R^3$  및  $R^4$ 는 각각 독립적으로 선형 또는 분지형  $C_1$  내지  $C_{10}$  알킬기, 및  $C_6$  내지  $C_{10}$  아릴기로부터 선택되고;  $R^3$ 과  $R^4$ 는 환형 고리구조를 형성하도록 연결되거나,  $R^3$ 과  $R^4$ 는 연결되지 않아서 환형 고리구조를 형성하지 않고;  $X$ 는  $Cl$ ,  $Br$  및  $I$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 할라이드 원자이고;  $m$ 은 0 내지 3이고;  $n$ 은 0 내지 2이고;  $q$ 는 0 내지 2이고;  $p$ 는 0 내지 2이고,  $m+n+q+p = 3$ 이다.

### 청구항 3

제 1항에 있어서, 하나 이상의 실리콘 전구체가 디에틸아미노트리에틸실란, 디메틸아미노트리에틸실란, 에틸메틸아미노트리에틸실란, t-부틸아미노트리에틸실란, 이소-프로필아미노트리에틸실란, 디-이소프로필아미노트리에틸실란, 피롤리도노트리에틸실란, 디에틸아미노트리메틸실란, 디메틸아미노트리메틸실란, 에틸메틸아미노트리메틸실란, t-부틸아미노트리메틸실란, 이소-프로필아미노트리메틸실란, 디-이소프로필아미노트리메틸실란, 피롤리도노트리메틸실란, 디에틸아미노디메틸실란, 디메틸아미노디메틸실란, 에틸메틸아미노디메틸실란, t-부틸아미노디메틸실란, 이소-프로필아미노디메틸실란, 디-이소프로필아미노디메틸실란, 피롤리디노디메틸실란, 디에틸아미

노디에틸실란, 디메틸아미노디에틸실란, 에틸메틸아미노디에틸실란, t-부틸아미노디에틸실란, 이소-프로필아미노디에틸실란, 디-이소프로필아미노디에틸실란, 피롤리도노디에틸실란, 비스(디에틸아미노)디메틸실란, 비스(디-이소프로필아미노)디메틸실란, 비스(에틸메틸아미노)디메틸실란, 비스(디-이소프로필아미노)디메틸실란, 비스(이소-프로필아미노)디메틸실란, 비스(3차-부틸아미노)디메틸실란, 디피롤리디노디메틸실란, 비스(디에틸아미노)디에틸실란, 비스(디메틸아미노)디에틸실란, 비스(에틸메틸아미노)디에틸실란, 비스(디-이소프로필아미노)디에틸실란, 비스(3차-부틸아미노)디에틸실란, 디피롤리디노디에틸실란, 비스(디에틸아미노)메틸비닐실란, 비스(디메틸아미노)메틸비닐실란, 비스(에틸메틸아미노)메틸비닐실란, 비스(디-이소프로필아미노)메틸비닐실란, 비스(이소-프로필아미노)메틸비닐실란, 비스(3차-부틸아미노)메틸비닐실란, 디피롤리디노 메틸비닐실란, 2,6-디메틸페리디노메틸실란, 2,6-디메틸페리디노디메틸실란, 2,6-디메틸페리디노트리메틸실란, 트리스(디메틸아미노)페닐실란, 트리스(디메틸아미노)메틸실란, 트리스(디메틸아미노)에틸실란, 트리스(디메틸아미노)클로로실란, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

#### 청구항 4

제 1항에 있어서, 하나 이상의 실리콘 전구체가 메톡시트리메틸실란, 에톡시트리메틸실란, 이소-프로폭시트리메틸실란, 3차-부톡시트리메틸실란, 3차-펜톡시트리메틸실란, 폐녹시트리메틸실란, 아세톡시트리메틸실란, 메톡시트리에틸실란, 에톡시트리에틸실란, 이소-프로폭시트리에틸실란, 3차-부톡시트리에틸실란, 3차-펜톡시트리에틸실란, 폐녹시트리에틸실란, 아세톡시트리에틸실란, 메톡시디메틸실란, 에톡시디메틸실란, 이소-프로폭시디메틸실란, 3차-부톡시디메틸실란, 3차-펜톡시디메틸실란, 폐녹시디메틸실란, 아세톡시디메틸실란, 디메톡시디메틸실란, 디에톡시디메틸실란, 디-이소프로폭시디메틸실란, 디-t-부톡시디메틸실란, 디아세톡시디메틸실란, 디메톡시디에틸실란, 디에톡시디에틸실란, 디-이소프로폭시디에틸실란, 디-t-부톡시디에틸실란, 디아세톡시디에틸실란, 디메톡시디-이소프로필실란, 디에톡시디-이소프로필실란, 디-이소프로폭시디-이소프로필실란, 디-t-부톡시디-이소프로필실란, 디아세톡시디-이소프로필실란, 디메톡시메틸비닐실란, 디에톡시메틸비닐실란, 디-이소프로폭시메틸비닐실란, 디-t-부톡시메틸비닐실란, 디아세톡시메틸비닐실란, 1,1,3,4-테트라메틸-1-실라-2,5-디옥사사이클로펜탄, 1,1,3,3,4,4-헥사메틸-1-실라-2,5-디옥사사이클로펜탄, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

#### 청구항 5

제 1항에 있어서, 하나 이상의 실리콘 전구체가 1,1,1,3,3,3-헥사메틸디실라잔, 1,1,1,3,3,3-헥사에틸디실라잔, 1,1,3,3-테트라메틸디실라잔, 1,1,3,3-테트라에틸디실라잔, 1,1,1,2,3,3,3-헵타메틸디실라잔, 1,1,1,3,3,3-헥사에틸-2-메틸디실라잔, 1,1,2,3,3-펜타메틸디실라잔, 1,1,3,3-헵타에틸-2-메틸디실라잔, 1,1,1,3,3,3-헥사메틸-2-에틸디실라잔, 1,1,1,2,3,3,3-헵타에틸디실라잔, 1,1,3,3-헵타에틸-2-에틸디실라잔, 1,1,2,3,3-펜타에틸디실라잔, 1,1,1,3,3,3-헥사메틸-2-이소프로필디실라잔, 1,1,1,3,3,3-헥사에틸-2-이소프로필디실라잔, 1,1,3,3-테트라메틸-2-이소프로필디실라잔, 1,1,3,3-테트라에틸-2-이소프로필디실라잔, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

#### 청구항 6

제 1항에 있어서, 퍼지 가스가 질소, 헬륨 및 아르곤으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

#### 청구항 7

제 1항에 있어서, 산소 공급원이 산소, 퍼옥사이드, 산소 플라즈마, 수증기, 수증기 플라즈마, 과산화수소, 및 오존 공급원으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

#### 청구항 8

제 1항에 있어서, 단계 g 후에,

- f. 수증기 또는 하이드록실 공급원을 반응기 내로 도입하는 단계;
- g. 반응기를 퍼지 가스로 퍼징하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

## 청구항 9

실리콘 옥사이드를 증착시키는 방법으로서,

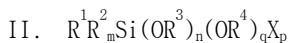
- 기판을 반응기에 제공하는 단계;
- 반응기 내로 하나 이상의 실리콘 전구체를 도입하는 단계;
- 반응기를 퍼지 가스로 퍼징하는 단계;
- 산소 공급원을 반응기 내로 도입하는 단계;
- 반응기를 퍼지 가스로 퍼징하는 단계;
- 수증기 또는 OH 공급원을 반응기 내로 도입하는 단계; 및
- 반응기를 퍼지 가스로 퍼징하는 단계를 포함하며;

요망되는 두께가 증착될 때까지 단계 b 내지 단계 g가 반복되고;

공정 온도가 500 내지 800°C 범위이고, 압력이 50 mTorr 내지 760 Torr 범위인 방법.

## 청구항 10

제 9항에 있어서, 하나 이상의 실리콘 전구체가 화학식 I 및 화학식 II로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식을 지니는 방법:



화학식 I에서,

$R^1$ ,  $R^2$ , 및  $R^3$ 은 각각 독립적으로 수소, 선형 또는 분지형  $C_1$  내지  $C_{10}$  알킬기, 및  $C_6$  내지  $C_{10}$  아릴기로부터 선택되고;  $R^4$ 는 선형 또는 분지형  $C_1$  내지  $C_{10}$  알킬기, 및  $C_6$  내지  $C_{10}$  아릴기,  $C_3$  내지  $C_{10}$  알킬실릴기로부터 선택되고;  $R^3$ 과  $R^4$ 는 환형 고리구조를 형성하도록 연결되거나,  $R^3$ 과  $R^4$ 는 연결되지 않아서 환형 고리구조를 형성하지 않고;  $X$ 는  $Cl$ ,  $Br$  및  $I$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 할라이드이고;  $m$ 은 0 내지 3이고;  $n$ 은 0 내지 2이고;  $p$ 는 0 내지 2이고,  $m+n+p = 3$ 이며;

화학식 II에서,

$R^1$  및  $R^2$ 는 각각 독립적으로 수소, 선형 또는 분지형  $C_1$  내지  $C_{10}$  알킬기, 및  $C_6$  내지  $C_{10}$  아릴기로부터 선택되고;  $R^3$  및  $R^4$ 는 각각 독립적으로 선형 또는 분지형  $C_1$  내지  $C_{10}$  알킬기, 및  $C_6$  내지  $C_{10}$  아릴기로부터 선택되고;  $R^3$ 과  $R^4$ 는 환형 고리구조를 형성하도록 연결되거나,  $R^3$ 과  $R^4$ 는 연결되지 않아서 환형 고리구조를 형성하지 않고;  $X$ 는  $Cl$ ,  $Br$  및  $I$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 할라이드 원자이고;  $m$ 은 0 내지 3이고;  $n$ 은 0 내지 2이고;  $q$ 는 0 내지 2이고;  $p$ 는 0 내지 2이고,  $m+n+q+p = 3$ 이다.

## 청구항 11

제 9항에 있어서, 하나 이상의 실리콘 전구체가 디에틸아미노트리에틸실란, 디메틸아미노트리에틸실란, 에틸메틸아미노트리에틸실란, t-부틸아미노트리에틸실란, 이소-프로필아미노트리에틸실란, 디-이소프로필아미노트리에틸실란, 피롤리도노트리에틸실란, 디에틸아미노트리메틸실란, 디메틸아미노트리메틸실란, 에틸메틸아미노트리메틸실란, t-부틸아미노트리메틸실란, 이소-프로필아미노트리메틸실란, 디-이소프로필아미노트리메틸실란, 피롤리도노트리메틸실란, 디에틸아미노디메틸실란, 디메틸아미노디메틸실란, 에틸메틸아미노디메틸실란, t-부틸아미노디메틸실란, 이소-프로필아미노디메틸실란, 디-이소프로필아미노디메틸실란, 피롤리디노디메틸실란, 디에틸아미노디에틸실란, 디메틸아미노디에틸실란, 에틸메틸아미노디에틸실란, t-부틸아미노디에틸실란, 이소-프로필아미노디에틸실란, 디-이소프로필아미노디에틸실란, 피롤리디노디에틸실란, 비스(디에틸아미노)디메틸실란, 비스(디

메틸아미노)디메틸실란, 비스(에틸메틸아미노)디메틸실란, 비스(디-이소프로필아미노)디메틸실란, 비스(이소-프로필아미노)디메틸실란, 비스(3차-부틸아미노)디메틸실란, 디파롤리디노디메틸실란, 비스(디에틸아미노)디에틸실란, 비스(디메틸아미노)디에틸실란, 비스(에틸메틸아미노)디에틸실란, 비스(디-이소프로필아미노)디에틸실란, 비스(이소-프로필아미노)디에틸실란, 비스(3차-부틸아미노)디에틸실란, 디파롤리디노디에틸실란, 비스(디에틸아미노)메틸비닐실란, 비스(디메틸아미노)메틸비닐실란 비스(에틸메틸아미노)메틸비닐실란, 비스(디-이소프로필아미노) 메틸비닐실란, 비스(이소-프로필아미노)메틸비닐실란, 비스(3차-부틸아미노)메틸비닐실란, 디파롤리디노메틸비닐실란, 2,6-디메틸페페리디노메틸실란, 2,6-디메틸페페리디노디메틸실란, 2,6-디메틸페페리디노트리메틸실란, 트리스(디메틸아미노)페닐실란, 트리스(디메틸아미노)메틸실란, 트리스(디메틸아미노)에틸실란, 트리스(디메틸아미노)클로로실란, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

#### 청구항 12

제 9항에 있어서, 하나 이상의 실리콘 전구체가 메톡시트리메틸실란, 에톡시트리메틸실란, 이소-프로폭시트리메틸실란, 3차-부톡시트리메틸실란, 3차-펜톡시트리메틸실란, 폐녹시트리메틸실란, 아세톡시트리메틸실란, 메톡시트리에틸실란, 에톡시트리에틸실란, 이소-프로폭시트리에틸실란, 3차-부톡시트리에틸실란, 3차-펜톡시트리에틸실란, 폐녹시트리에틸실란, 아세톡시트리에틸실란, 메톡시디메틸실란, 에톡시디메틸실란, 이소-프로폭시디메틸실란, 3차-부톡시디메틸실란, 3차-펜톡시디메틸실란, 폐녹시디메틸실란, 아세톡시디메틸실란, 디메톡시디메틸실란, 디에톡시디메틸실란, 디-이소프로폭시디메틸실란, 디-t-부톡시디메틸실란, 디아세톡시디메틸실란, 디메톡시디에틸실란, 디에톡시디에틸실란, 디-이소프로폭시디에틸실란, 디-t-부톡시디에틸실란, 디아세톡시디에틸실란, 디메톡시디-이소프로필실란, 디에톡시디-이소프로필실란, 디-이소프로폭시메틸비닐실란, 디에톡시메틸비닐실란, 디-이소프로폭시메틸비닐실란, 디-t-부톡시메틸비닐실란, 디아세톡시메틸비닐실란, 1,1,3,4-테트라메틸-1-실라-2,5-디옥사사이클로펜탄, 1,1,3,3,4,4-헥사메틸-1-실라-2,5-디옥사사이클로펜탄, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

#### 청구항 13

제 9항에 있어서, 하나 이상의 실리콘 전구체가 1,1,1,3,3,3-헥사메틸디실라잔, 1,1,1,3,3,3-헥사에틸디실라잔, 1,1,3,3-테트라메틸디실라잔, 1,1,3,3-테트라에틸디실라잔, 1,1,1,2,3,3-헵타메틸디실라잔, 1,1,1,3,3,3-헥사에틸-2-메틸디실라잔, 1,1,2,3,3-펜타메틸디실라잔, 1,1,3,3-테트라에틸-2-메틸디실라잔, 1,1,1,3,3,3-헥사메틸-2-에틸디실라잔, 1,1,1,2,3,3-헵타에틸디실라잔, 1,1,3,3-테트라메틸-2-에틸디실라잔, 1,1,2,3,3-펜타에틸디실라잔, 1,1,1,3,3,3-헥사메틸-2-이소프로필디실라잔, 1,1,1,3,3,3-헥사에틸-2-이소프로필디실라잔, 1,1,3,3-테트라메틸-2-이소프로필디실라잔, 1,1,3,3-테트라에틸-2-이소프로필디실라잔, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

#### 청구항 14

제 9항에 있어서, 퍼지 가스가 질소, 헬륨 및 아르곤으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

#### 청구항 15

제 9항에 있어서, 산소 공급원이 산소, 산소 플라즈마, 아산화질소, 수증기, 수증기 플라즈마, 과산화수소, 및 오존 공급원으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

#### 청구항 16

실리콘 옥사이드를 증착시키는 방법으로서,

- 기판을 반응기에 제공하는 단계;
- 반응기 내로 하나 이상의 실리콘 전구체를 도입하는 단계;
- 반응기를 퍼지 가스로 퍼징하는 단계;
- 산소 공급원을 반응기 내로 도입하는 단계; 및

e) 반응기를 폐지 가스로 폐징하는 단계를 포함하며;

요망되는 두께가 증착될 때까지 단계 b 내지 단계 e가 반복되고;

공정 온도가 500 내지 800°C 범위이고, 압력이 50 mTorr 내지 760 Torr 범위이며, 실리콘 전구체가 Si-Me기를 포함하는 부동태화 작용기(passivating functionality) 및 하나 이상의 고정화 작용기(anchoring functionality)를 포함하는 방법.

#### 청구항 17

제 16항에 있어서, 산소 공급원이 산소, 퍼옥사이드, 산소 플라즈마, 아산화질소, 수증기, 수증기 플라즈마, 과산화수소, 및 오존 공급원으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

#### 청구항 18

제 16항에 있어서, 공정 온도가 550 내지 750°C 범위인 방법.

#### 청구항 19

제 16항에 있어서, 압력이 50 mTorr 내지 100 Torr 범위인 방법.

#### 청구항 20

제 16항에 있어서, 고정화 작용기가 아미노기인 방법.

#### 청구항 21

제 16항에 있어서, 고정화 작용기가 Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 선택된 할라이드인 방법.

#### 청구항 22

제 16항에 있어서, 고정화 작용기가 알콕시기인 방법.

#### 청구항 23

제 16항에 있어서, 하나 이상의 실리콘 전구체가 이소-프로필아미노트리메틸실란, 3차-부틸아미노트리메틸실란, 이소-부틸아미노트리메틸실란, 사이클로헥사미노트리메틸실란, 피롤리디노트리메틸실란, 2-메틸피롤리디노트리메틸실란, 2,5-디메틸피롤리디노트리메틸실란, 피페리디노트리메틸실란, 2,6-디메틸피페리디노트리메틸실란, 1-메틸피페라지노트리메틸실란, 피롤릴트리메틸실란, 2,5-디메틸피롤릴트리메틸실란, 이미다졸릴트리메틸실란, 1,1,1,3,3,3-헥사메틸디실라잔, 메톡시트리메틸실란, 에톡시트리메틸실란, 및 클로로실란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

#### 청구항 24

2,6-디메틸피페리디노트리메틸실란, 2,5-디메틸피롤리디노트리메틸실란, 및 2-메틸피롤리디노트리메틸실란으로 이루어진 군으로부터 선택된 실리콘-함유 전구체.

### 명세서

#### 기술분야

[0001]

관련 출원의 상호 참조

[0002]

본 특허 출원은 2012년 4월 12일 출원된 종래의 미국 가특허출원 일련 번호61/623,217호의 우선권 이익을 주장한다.

[0003]

실리콘 옥사이드 필름을 형성하기 위한 조성물 및 방법이 본원에 기재된다. 보다 구체적으로, 약 500°C 또는 그 초과의 하나 이상의 증착 온도에서 원자층 증착 (ALD) 공정을 이용하여 실리콘 옥사이드 필름을 형성하기 위한 조성물 및 방법이 본원에 기재된다.

#### 배경기술

[0004] 열적 산화는 반도체 산업에서 실리콘 디옥사이드 ( $\text{SiO}_2$ )와 같은 고순도 및 높은 컨포멀(highly conformal) 실리콘 옥사이드 필름을 증착시키는데 일반적으로 이용되는 공정이다. 그러나, 열적 산화 공정은  $700^\circ\text{C}$ 에서, 예컨대  $0.03 \text{ \AA/s}$  보다도 매우 낮은 증착 속도를 지니며, 이로 인해 상기 공정은 고용적 제조 공정의 경우 비실용적이다 (참고: 예를 들어, Wolf, S., "Silicon Processing for the VLSI Era Vol. 1 - Process Technology", Lattice Press, CA, 1986).

[0005] 원자층 증착 (ALD) 및 플라즈마 강화된 원자층 증착(PEALD)은 저온에서 ( $<500^\circ\text{C}$ ) 실리콘 디옥사이드 ( $\text{SiO}_2$ ) 컨포멀 필름을 증착시키는데 이용되는 공정이다. ALD 및 PEALD 공정 둘 모두에서, 전구체 및 반응 가스 (예컨대, 산소 또는 오존)는 일정 수의 사이클에서 별도로 펼성되어 각각의 사이클에서 실리콘 디옥사이드 ( $\text{SiO}_2$ )의 단층을 형성한다. 그러나, 이러한 공정을 이용하여 저온에서 증착된 실리콘 디옥사이드 ( $\text{SiO}_2$ )는 반도체 산업에 유해한 탄소 (C), 질소 (N), 또는 둘 모두와 같은 일정 수준의 불순물을 함유할 수 있다. 이를 개선하기 위한 한 가지 가능한 해결책은  $500^\circ\text{C}$  또는 그 초과와 같이 증착 온도를 증가시키는 것일 것이다. 그러나, 이러한 고온에서는 반도체 산업에 이용된 통상적인 전구체가 자가-반응하고, 열적으로 분해되고, ALD 방식보다는 CVD 방식으로 증착되기 쉽다. CVD 방식 증착은 특히 반도체 산업에서의 높은 종횡비(aspect ratio) 구조에서 ALD 증착에 비해 감소된 등각성을 갖는다. 또한, CVD 방식 증착은 ALD 방식 증착보다 필름 또는 재료 두께에 대한 제어력이 약하다.

[0006] JP2010275602호 및 JP2010225663호는  $300\text{--}500^\circ\text{C}$ 의 온도 범위에서 화학적 기상 증착 (CVD) 공정에 의해 실리콘 옥사이드와 같은 Si 함유 박막을 형성하기 위한 원재료의 이용을 기재한다. 원재료는 화학식 (a)  $\text{HSi}(\text{CH}_3)(\text{R}^1)(\text{NR}^2\text{R}^3)$  (상기 식에서,  $\text{R}^1$ 은  $\text{NR}^4\text{R}^5$  또는  $1\text{C-}5\text{C}$  알킬기를 나타내고;  $\text{R}^2$  및  $\text{R}^4$ 는 각각  $1\text{C-}5\text{C}$  알킬기 또는 수소 원자를 나타내며;  $\text{R}^3$  및  $\text{R}^5$ 는 각각  $1\text{C-}5\text{C}$  알킬기를 나타낸다); 또는 (b)  $\text{HSiCl}(\text{NR}^1\text{R}^2)(\text{NR}^3\text{R}^4)$  (상기 식에서,  $\text{R}^1$  및  $\text{R}^3$ 은 독립적으로 탄소 원자가 1 내지 4개인 알킬기 또는 수소 원자를 나타내고;  $\text{R}^2$  및  $\text{R}^4$ 는 독립적으로 탄소 원자가 1 내지 4개인 알킬기를 나타낸다)로 표시되는 유기 실리콘 화합물이다. 유기 실리콘 화합물은 H-Si 결합을 함유하였다.

[0007] 미국특허 7,084,076호 "(076 특허)"는 실리콘 디옥사이드를 형성하기 위해  $500^\circ\text{C}$  미만에서 ALD 증착을 위한 촉매로서 페리딘과 함께 이용되는 헥사클로로디실록산 (HCDSO)과 같은 할로겐화된 실록산을 개시하고 있다.

[0008] 미국특허 6,992,019호 "(019 특허)"는 관련 페징 방법 및 시퀀싱과 더불어, 2개 이상의 실리콘 원자를 지니는 실리콘 화합물로 이루어지는 첫 번째 반응물 성분을 이용하거나, 3차 지방족 아민을 촉매 성분으로서 이용하거나, 상기 둘 모두를 조합하여 이용함에 의해 반도체 기판 상에 양호한 특성을 갖는 실리콘 디옥사이드 층을 형성하는 촉매-보조 원자층 증착 (ALD) 방법을 개시하고 있다. 이용된 전구체는 헥사클로로디실란이다. 증착 온도는 25 내지  $150^\circ\text{C}$ 이다.

[0009] 따라서, 열-기반 증착 공정을 대신하기 위해, 원자층 증착 (ALD) 공정 또는, 비제한적으로, 사이클릭 화학적 기상 증착 공정과 같은 ALD-유사 공정을 이용하여 고품질, 저 불순물, 고도의 컨포멀 실리콘 옥사이드 필름을 형성하는 방법을 개발할 필요가 있었다. 추가로, ALD 또는 ALD-유사 공정에서 순도 및/또는 밀도와 같은 하나 이상의 필름 특성을 향상시키기 위해 고온 증착 (예컨대,  $500^\circ\text{C}$ 의 하나 이상의 온도에서 증착)을 개발하는 것이 바람직할 수 있다.

## 발명의 내용

[0010] 본 발명의 개요

[0011] 본원에는 실리콘 옥사이드 재료 또는 필름을 고온에서, 예컨대  $500^\circ\text{C}$  또는 그 초과 온도 중의 하나 이상의 온도에서, 원자층 증착 (ALD) 또는 ALD-유사 공정으로 증착시키는 방법이 기재된다.

[0012] 일 구체예는,

[0013] a. 기판을 반응기에 제공하는 단계;

[0014] b. 하나 이상의 실리콘 전구체를 반응기에 도입하는 단계;

[0015] c. 반응기를 퍼지 가스(purge gas)로 퍼징하는 단계;

[0016] d. 산소 공급원을 반응기 내로 도입하는 단계; 및

[0017] e. 반응기를 펴지 가스로 펴징하는 단계를 포함하는, 실리콘 옥사이드를 증착시키는 방법으로서, 요망되는 두께의 실리콘 옥사이드가 증착될 때까지 상기 단계 b 내지 단계 e를 반복하고; 상기 방법이 500 내지 800°C 범위 중의 하나 이상의 온도 및 50 miliTorr(mT) 내지 760 Torr 범위 중의 하나 이상의 압력에서 수행되는, 실리콘 옥사이드를 증착시키는 방법을 제공한다.

[0018] 또 다른 구체예는,

[0019] a. 기판을 반응기에 제공하는 단계;

[0020] b. 하나 이상의 실리콘 전구체를 반응기에 도입하는 단계;

[0021] c. 반응기를 펴지 가스로 펴징하는 단계;

[0022] d. 산소 공급원을 반응기 내로 도입하는 단계;

[0023] e. 반응기를 펴지 가스로 펴징하는 단계;

[0024] f. 수증기 또는 하이드록실 공급원을 반응기 내로 도입하는 단계; 및

[0025] g. 반응기를 펴지 가스로 펴징하는 단계를 포함하는, 실리콘 옥사이드를 증착시키는 방법으로서, 요망되는 두께의 실리콘 옥사이드가 증착될 때까지 상기 단계 b 내지 단계 g를 반복하고; 상기 방법이 500 내지 800°C 범위 중의 하나 이상의 온도 및 50 miliTorr(mT) 내지 760 Torr 범위 중의 하나 이상의 압력에서 수행되는, 실리콘 옥사이드를 증착시키는 방법을 제공한다. 상기 또는 그 밖의 구체예에서, 산소 공급원은 산소, 산소 플라즈마, 수증기, 수증기 플라즈마, 과산화수소, 질소 옥사이드, 및 오존으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0026] 본원에 기재된 하나 이상의 실리콘 전구체는 하기 화학식 I 및 화학식 II로 이루어진 군으로부터 선택된다;

[0027] I.  $R^1 R^2_m Si(NR^3 R^4)_n X_p$

[0028] II.  $R^1 R^2_m Si(OR^3)_n (OR^4)_q X_p$

[0029] 화학식 I에서,  $R^1$ ,  $R^2$ , 및  $R^3$ 은 각각 독립적으로 수소, 선형 또는 분지형  $C_1$  내지  $C_{10}$  알킬기, 및  $C_6$  내지  $C_{10}$  아릴기로부터 선택되고;  $R^4$ 는 수소, 선형 또는 분지형  $C_1$  내지  $C_{10}$  알킬기,  $C_6$  내지  $C_{10}$  아릴기, 및  $C_3$  내지  $C_{10}$  알킬실릴기로부터 선택되고;  $R^3$ 과  $R^4$ 는 환형 고리구조를 형성하도록 연결되거나,  $R^3$ 과  $R^4$ 는 연결되지 않아서 환형 고리구조를 형성하지 않고;  $X$ 는  $Cl$ ,  $Br$  및  $I$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 할라이드이고;  $m$ 은 0 내지 3이고;  $n$ 은 0 내지 2이고;  $p$ 는 0 내지 2이고,  $m+n+p = 3$ 이며;

[0030] 화학식 II에서,  $R^1$  및  $R^2$ 는 각각 독립적으로 수소, 선형 또는 분지형  $C_1$  내지  $C_{10}$  알킬기, 및  $C_6$  내지  $C_{10}$  아릴기로부터 선택되고;  $R^3$  및  $R^4$ 는 각각 독립적으로 선형 또는 분지형  $C_1$  내지  $C_{10}$  알킬기, 및  $C_6$  내지  $C_{10}$  아릴기로부터 선택되고;  $R^3$ 과  $R^4$ 는 환형 고리구조를 형성하도록 연결되거나,  $R^3$ 과  $R^4$ 는 연결되지 않아서 환형 고리구조를 형성하지 않고;  $X$ 는  $Cl$ ,  $Br$  및  $I$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 할라이드 원자이고;  $m$ 은 0 내지 3이고;  $n$ 은 0 내지 2이고;  $p$ 는 0 내지 2이고,  $m+n+p = 3$ 이다.

[0031] 상기 기재된 하나 이상의 구체예에서, 펴지 가스는 질소, 헬륨 및 아르곤으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0032] 상기 기재된 하나 이상의 구체예에서, 산소 공급원은 산소, 산소 플라즈마, 수증기, 수증기 플라즈마, 과산화수소, 아산화질소, 및 오존 그리고 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

### 도면의 간단한 설명

[0033] 도 1은 온도의 함수로서 디메틸아미노트리메틸실란 (DMATMS) 및 디에틸아미노트리메틸실란 (DEAMTS)의 증착 속도를 도시하며, 이는 두 개의 전구체 모두가 650°C 이하의 ALD 영역을 지닐 수 있음을 시사한다.

도 2는 2,6-디메틸페리디노트리메틸실란의 질량 스펙트럼을 제공한다.

도 3은 DMATMS vs. 열산화물을 이용하여 650°C에서 증착된  $\text{SiO}_2$  필름에 대한 전류 vs. 전기장을 제공한다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 본원에는 500°C 또는 그 초과 온도 중의 하나 이상의 온도를 이용한 원자층 증착 (ALD) 또는 비제한적으로 사이클릭 화학적 기상 증착 공정 (CCVD)과 같은 ALD-유사 공정에서의 실리콘 옥시니트라이드 필름, 화학량론적 또는 비화학량론적 실리콘 옥사이드 필름, 실리콘 옥사이드 필름 또는 이들의 조합물과 같은 실리콘 옥사이드 함유 필름의 형성과 관련된 조성물 또는 방법이 기재된다.

[0035] 종래 기술에서의 전형적인 ALD 공정은 25 내지 500°C 범위의 공정 온도에서  $\text{SiO}_2$ 를 직접 형성시키는 산소 공급원, 또는 산소, 산소 플라즈마, 수증기, 수증기 플라즈마, 과산화수소, 또는 오존 공급원과 같은 산화제를 이용한다. 증착 단계는,

[0036] a. 기판을 반응기에 제공하는 단계;

[0037] b. 실리콘 전구체를 반응기에 도입하는 단계;

[0038] c. 반응기를 펴지 가스로 펴징하는 단계;

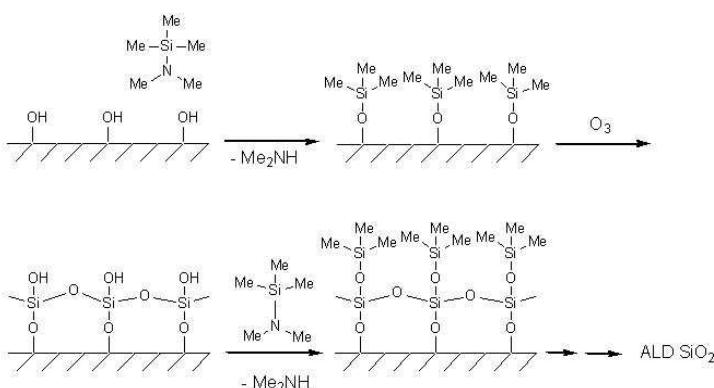
[0039] d. 산소 공급원을 반응기 내로 도입하는 단계; 및

[0040] e. 반응기를 펴지 가스로 펴징하는 단계를 포함한다.

[0041] 종래 기술의 공정에서, 단계 b 내지 단계 e는 요망되는 두께의 필름이 증착될 때까지 반복된다.

[0042] 500°C 초과의 고온 공정은 필름 순도 및 밀도의 관점에서 보다 나은 필름 품질을 산출할 수 있을 것으로 여겨진다. ALD 공정은 양호한 필름 단차 피복(step coverage)을 제공한다. 그러나, ALD 및 PEALD에 이용되는 전형적인 오가노실리콘 전구체는 특정 온도 범위 내에서만 ALD 방식으로 필름을 증착시킨다. 온도가 이러한 범위보다 높으면, 전구체의 열분해가 발생하는데, 이러한 열분해는 증착 공정을 요망되는 ALD 방식이 아닌 CVD 방식으로 변화시키는 가스상 반응 또는 연속적인 기판 표면 반응을 일으킨다.

[0043] 이론에 구속시키고자 하는 것은 아니지만, 500°C 초과 온도 중의 하나 이상의 온도에서의 ALD 또는 ALD-유사 증착 공정의 경우, 본원에 기재된 실리콘 전구체 분자는 하나 이상의 고정화 작용기(anchor functionality)를 지녀야 하고, 이러한 작용기는 기판 표면 상의 특정 반응 부위와 반응하여 실리콘 종의 단분자층을 고정시킨다. 고정화 작용기는 할라이드(Cl, Br, I)기, 아미노기, 또는 알콕시기로부터 선택될 수 있고, 바람직하게는 디메틸아미노기 또는 디에틸아미노기와 같은 아미노기이다. 실리콘 전구체는 또한 이것이 추가의 표면 반응을 억제할 정도로 화학적으로 안정하여 자기-제한적 공정을 유도한다는 점에서 부동태화 작용기(pассивating functionality)를 지녀야 한다. 부동태화(passivating) 작용기는 메틸기, 에틸기, 페닐기와 같은 상이한 알킬기로부터 선택되고, 바람직하게는 메틸기이다. 이어서 표면 상에 남아 있는 기들이 산화되어 Si-O-Si 연결 뿐 아니라 하이드록실기를 형성할 수 있다. 또한,  $\text{H}_2\text{O}$  또는 물 플라즈마와 같은 하이드록실 공급원도 반응기 내에 도입시킴에 의해 하기 반응식 1에 제시된 대로 다음 ALD 사이클을 위한 반응 부위로서 더 많은 하이드록실기를 형성할 수 있다.



반응식 1

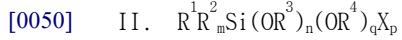
[0044] 일 구체예에서, 본원에 기재된 하나 이상의 실리콘 전구체는 하기 화학식 I을 지니는 화합물이다:



[0047] 상기 식에서,  $R^1$ ,  $R^2$ , 및  $R^3$ 은 각각 독립적으로 수소, 선형 또는 분지형  $C_1$  내지  $C_{10}$  알킬기, 및  $C_6$  내지  $C_{10}$  아릴기로부터 선택되고;  $R^4$ 는 선형 또는 분지형  $C_1$  내지  $C_{10}$  알킬기,  $C_6$  내지  $C_{10}$  아릴기, 및  $C_3$  내지  $C_{10}$  알킬실릴기로부터 선택되고;  $R^3$ 과  $R^4$ 는 환형 고리구조를 형성하도록 연결되거나,  $R^3$ 과  $R^4$ 는 연결되지 않아서 환형 고리구조를 형성하지 않고;  $X$ 는 Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 선택된 할라이드이고;  $m$ 은 0 내지 3이고;  $n$ 은 0 내지 2이고;  $p$ 는 0 내지 2이고,  $m+n+p = 3$ 이다. 화학식 I을 지니는 전구체의 예는 디에틸아미노트리메틸실란, 디메틸아미노트리메틸실란, 에틸메틸아미노트리메틸실란, 디에틸아미노트리에틸실란, 디메틸아미노트리에틸실란, 에틸메틸아미노트리에틸실란, t-부틸아미노트리에틸실란, 이소-프로필아미노트리에틸실란, 디-이소프로필아미노트리에틸실란, 피롤리디노트리에틸실란, t-부틸아미노트리메틸실란, 이소-프로필아미노트리메틸실란, 디-이소프로필아미노트리메틸실란, 피롤리디노트리메틸실란, 디에틸아미노디메틸실란, 디메틸아미노디메틸실란, 에틸메틸아미노디메틸실란, t-부틸아미노디메틸실란, 이소-프로필아미노디메틸실란, 디-이소프로필아미노디메틸실란, 피롤리디노디메틸실란, 디에틸아미노디에틸실란, 디메틸아미노디에틸실란, 에틸메틸아미노디에틸실란, t-부틸아미노디에틸실란, 이소-프로필아미노디에틸실란, 디-이소프로필아미노디에틸실란, 피롤리도노디에틸실란, 비스(디에틸아미노)디메틸실란, 비스(디메틸아미노)디메틸실란, 비스(에틸메틸아미노)디메틸실란, 비스(디-이소프로필아미노)디메틸실란, 비스(이소-프로필아미노)디메틸실란, 비스(3차-부틸아미노)디메틸실란, 디피롤리디노디메틸실란, 비스(디에틸아미노)디에틸실란, 비스(디메틸아미노)디에틸실란, 비스(에틸메틸아미노)디에틸실란, 비스(디-이소프로필아미노)디에틸실란, 비스(이소-프로필아미노)디에틸실란, 비스(3차-부틸아미노)디에틸실란, 디피롤리디노디에틸실란, 비스(디에틸아미노)메틸비닐실란, 비스(디메틸아미노)메틸비닐실란, 비스(에틸메틸아미노)메틸비닐실란, 비스(디-이소프로필아미노)메틸비닐실란, 비스(이소-프로필아미노)메틸비닐실란, 비스(3차-부틸아미노)메틸비닐실란, 디피롤리디노메틸비닐실란, 2,6-디메틸피페리디노메틸실란, 2,6-디메틸피페리디노디메틸실란, 2,6-디메틸피페리디노트리메틸실란, 트리스(디메틸아미노)페닐실란, 트리스(디메틸아미노)메틸실란, 트리스(디메틸아미노)에틸실란, 및 트리스(디메틸아미노)클로로실란을 포함하나 이에 제한되지 않는다.

[0048] 화학식 I에서의  $R^4$ 가  $C_3$  내지  $C_{10}$  알킬실릴기인 그룹 I 실리콘 전구체의 추가의 예는 1,1,1,3,3,3-헥사메틸디실라잔, 1,1,1,3,3,3-헥사에틸디실라잔, 1,1,3,3-테트라메틸디실라잔, 1,1,1,2,3,3,3-헵타메틸디실라잔, 1,1,1,3,3,3-헥사에틸-2-메틸디실라잔, 1,1,2,3,3-펜타메틸디실라잔, 1,1,3,3-테트라에틸-2-메틸디실라잔, 1,1,1,3,3,3-헥사메틸-2-에틸디실라잔, 1,1,1,2,3,3,3-헵타에틸디실라잔, 1,1,3,3-테트라메틸-2-에틸디실라잔, 1,1,1,3,3,3-헥사메틸-2-이소프로필디실라잔, 1,1,1,3,3,3-헥사에틸-2-이소프로필디실라잔, 1,1,3,3-테트라메틸-2-이소프로필디실라잔, 및 1,1,3,3-테트라에틸-2-이소프로필디실라잔을 포함하나 이에 제한되지 않는다.

[0049] 추가의 구체예에서, 본원에 기재된 하나 이상의 실리콘 전구체는 하기 화학식 II를 지니는 화합물이다:



[0051] 상기 식에서,  $R^1$  및  $R^2$ 는 각각 독립적으로 수소, 선형 또는 분지형  $C_1$  내지  $C_{10}$  알킬기로부터 선택되고;  $R^3$  및  $R^4$ 는 각각 독립적으로 선형 또는 분지형  $C_1$  내지  $C_{10}$  알킬기, 및  $C_6$  내지  $C_{10}$  아릴기로부터 선택되고;  $R^3$ 과  $R^4$ 는 환형 고리구조를 형성하도록 연결되거나,  $R^3$ 과  $R^4$ 는 연결되지 않아서 환형 고리구조를 형성하지 않고;  $X$ 는 Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 선택된 할라이드 원자이고;  $m$ 은 0 내지 3이고;  $n$ 은 0 내지 2이고;  $q$ 는 0 내지 2이고;  $p$ 는 0 내지 2이고,  $m+n+q+p = 3$ 이다. 그러한 그룹 II 실리콘 전구체의 예는 메톡시트리메틸실란, 에톡시트리메틸실란, 이소-프로포시트리메틸실란, 3차-부톡시트리메틸실란, 3차-펜톡시트리메틸실란, 페녹시트리메틸실란, 아세톡시트리메틸실란, 메톡시트리에틸실란, 에톡시트리에틸실란, 이소-프로포시트리에틸실란, 3차-부톡시트리에틸실란, 3차-펜톡시트리에틸실란, 페녹시트리에틸실란, 아세톡시트리에틸실란, 메톡시디메틸실란, 에톡시디메틸실란, 이소-프로포시디메틸실란, 3차-부톡시디메틸실란, 3차-펜톡시디메틸실란, 페녹시디메틸실란, 아세톡시디메틸실란, 메톡시디메틸페닐실란, 에톡시디메틸페닐실란, 이소-프로포시디메틸페닐실란, 3차-부톡시디메틸페닐실란, 3차-펜톡시디메틸페닐실란, 페녹시디메틸페닐실란, 아세톡시디메틸페닐실란, 디메톡시디메틸실란, 디에톡시디메틸실란, 디-이소프로포시디메틸실란, 디- $t$ -부톡시디

메틸실란, 디아세톡시디메틸실란, 디메톡시디에틸실란, 디에톡시디에틸실란, 디-이소프로폭시디에틸실란, 디-t-부톡시디에틸실란, 디아세톡시디에틸실란, 디메톡시디-이소프로필실란, 디에톡시디-이소프로필실란, 디-이소프로폭시디-이소프로필실란, 디-t-부톡시디-이소프로필실란, 디아세톡시디-이소프로필실란, 디메톡시메틸비닐실란, 디에톡시메틸비닐실란, 디-이소프로폭시메틸비닐실란, 디-t-부톡시메틸비닐실란, 디아세톡시메틸비닐실란, 1,1,3,4-테트라메틸-1-실라-2,5-디옥사사이클로펜탄, 및 1,1,3,3,4,4-헥사메틸-1-실라-2,5-디옥사사이클로펜탄을 포함하나 이에 제한되지 않는다.

[0052] 상기 화학식에서 그리고 본 설명을 통틀어, 용어 "알킬"은 탄소 원자가 1 내지 10개, 3 내지 10개, 또는 1 내지 6개인 선형 또는 분지형 작용기를 나타낸다. 예시적인 선형 알킬기는 비제한적으로 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 및 헥실 기를 포함한다. 예시적인 분지형 알킬기는 비제한적으로 이소프로필, 이소부틸, 2차-부틸, 3차-부틸, 이소-펜틸, 3차-펜틸, 이소헥실, 및 네오헥실을 포함한다. 특정의 구체예에서, 알킬기는 여기에 부착된, 비제한적으로 알콕시기, 디알킬아미노기 또는 이들의 조합과 같은 하나 이상의 작용기를 지닐 수 있다. 다른 구체예에서, 알킬기는 여기에 부착된 하나 이상의 작용기를 갖지 않는다. 알킬기는 포화되거나, 대안적으로 불포화될 수 있다.

[0053] 상기 화학식에서 그리고 본 설명을 통틀어, 용어 "아릴"은 탄소 원자가 3 내지 10개이거나, 탄소 원자가 5 내지 10개이거나, 탄소 원자가 6 내지 10개인 방향족 환형 작용기를 나타낸다. 예시적인 아릴기는 비제한적으로 페닐, 벤질, 클로로벤질, 툴릴, 및 o-크실릴을 포함한다.

[0054] 상기 화학식에서 그리고 본 설명을 통틀어, 용어 "알콕시"는 산소 원자에 결합된 알킬기로서 (예컨대, R-O) 1 내지 12개 또는 1 내지 6개의 탄소 원자를 지닐 수 있는 알킬기를 나타낸다. 예시적인 알콕시기는 비제한적으로 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소프로폭시, 부톡시, 이소부톡시, 2차-부톡시, 3차-부톡시, 펜톡시, 3차-펜톡시, 이소펜톡시, 네오-펜톡시, 헥속시, 및 2-에틸헥속시를 포함한다. 상기 화학식에서 그리고 본 설명을 통틀어, 용어 "아미노"는 질소 원자에 결합된 알킬기 또는 방향족기로서 (예컨대, 상기 정의된  $NR^3R^4$ ) 1 내지 12개 또는 1 내지 6개의 탄소 원자를 지닐 수 있는 알킬기 또는 방향족기를 나타낸다. 예시적인 아미노기는 비제한적으로 디메틸아미노, 디에틸아미노, 3차-부틸아미노, 사이클로헥실아미노, 피페리디노, 알킬 치환된 피페리디노 (예를 들어, 2,6-디메틸피페리디노), 피롤리디노, 알킬 치환된 피롤리디노 (예를 들어, 2,5-디메틸피롤리디노), 피롤릴, 알킬-치환된 피롤릴, 이미다졸릴, 및 알킬 치환된 이미다졸릴 기를 포함한다.

[0055] 상기 화학식에서 그리고 본 설명을 통틀어, 본원에 사용된 용어 "불포화된"은 작용기, 치환기, 고리 또는 다리가 하나 이상의 탄소 이중 또는 삼중 결합을 지님을 의미한다. 불포화된 고리의 예는, 제한 없이, 페닐 고리와 같은 방향족 고리일 수 있다. 용어 "포화된"은 작용기, 치환기, 고리 또는 다리가 하나 이상의 이중 또는 삼중 결합을 지니지 않음을 의미한다.

[0056] 상기 화학식에서 그리고 본 설명을 통틀어, 용어 "알킬실릴"은 3 내지 10개를 갖는 선형 또는 분지형 작용기를 나타낸다. 예시적인 알킬실릴기는 비제한적으로 트리메틸실릴, 트리에틸실릴, 디메틸실릴, 디에틸실릴, 및 디메틸에틸실릴을 포함한다.

[0057] 특정의 구체예에서, 화학식 I 또는 화학식 II에서의 치환기  $R^3$  및  $R^4$ 는 고리구조를 형성하도록 서로 연결될 수 있다. 당업자가 이해하는 바와 같이,  $R^3$  및  $R^4$ 가 서로 연결되어 고리를 형성하는 경우,  $R^3$ 은  $R^4$ 에 연결되기 위한 결합을 포함할 것이고 역으로도 가능하다. 이러한 구체예에서, 고리 구조는, 예를 들어, 환형 알킬 고리와 같이 불포화될 수 있거나, 예를 들어, 아릴 고리와 같이 포화될 수 있다. 추가로 이러한 구체예에서, 고리 구조는 또한 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 예시적인 환형 고리 구조는 비제한적으로 피롤리디노, 피페리디노, 및 2,6-디메틸피페리디노 기를 포함한다. 그러나, 다른 구체예에서, 치환기  $R^3$  및  $R^4$ 는 연결되지 않는다.

[0058] 특정의 구체예에서, 본원에서 기술된 방법을 사용하여 증착된 실리콘 필름이 산소 공급원, 시약, 또는 산소를 함유하는 전구체를 사용하여 산소의 존재 하에서 형성된다. 산소 공급원은 하나 이상의 산소 공급원의 형태로 반응기에 도입될 수 있고/거나, 증착 공정에 사용된 다른 전구체 중에 부수적으로 존재할 수 있다. 적합한 산소 공급원 가스는 예를 들어, 물( $H_2O$ )(예를 들어, 탈이온수, 정제수, 및/또는 증류수), 산소( $O_2$ ), 산소 플라즈마, 오존( $O_3$ ),  $N_2O$ ,  $NO_2$ , 일산화탄소( $CO$ ), 이산화탄소( $CO_2$ ) 및 이들의 조합물을 포함할 수 있다. 특정의 구체예에서, 산소 공급원은 약 1 내지 약 2000 표준 입방 센티미터(standard cubic centimeter)(scm) 또는 약 1 내지 약 1000 scm 범위의 유량으로 반응기에 도입되는 산소 공급원 가스를 포함한다. 산소 공급원은 약 0.1 내지 약 100 초 범위의 시간 동안 도입될 수 있다. 어느 한 특정의 구체예에서, 산소 공급원은 10°C 또는 그

초파의 온도를 지닌 물을 포함한다. 필름이 ALD 또는 사이클릭 CVD 공정에 의해 증착되는 구체예에서, 전구체 펄스는 0.01 초 초파의 펄스 폭(pulse duration)을 지닐 수 있고, 산소 공급원은 0.01 초 미만의 펄스 폭을 지닐 수 있고, 물 펄스 폭은 0.01 초 미만인 펄스 폭을 지닐 수 있다. 또 다른 구체예에서, 펄스들 사이의 펴지 폭은 0초 정도로 작을 수 있거나, 중간에 펴지 없이 연속적으로 펼성된다. 산소 공급원 또는 시약은 실리콘 전구체에 대해 1:1 비보다 낮은 분자량으로 제공되고, 이로써 적어도 일부 탄소가 증착된 그대로의 유전 필름에 보유된다.

[0059] 특정의 구체예에서, 실리콘 옥사이드 필름은 질소를 추가로 포함한다. 이들 구체예에서, 필름은 본원에서 기술된 방법을 사용하여 증착되며, 질소 함유 공급원의 존재 하에서 형성된다. 질소 함유 공급원은 하나 이상의 질소 공급원의 형태로 반응기에 도입될 수 있고/거나 증착 공정에 사용된 다른 전구체 중에 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. 특정의 구체예에서, 질소 함유 공급원은 약 1 내지 약 2000 표준 입방 센티미터 (scm) 또는 약 1 내지 약 1000 scm 범위의 유량으로 반응기에 도입되는, 암모니아 플라즈마 또는 수소/질소 플라즈마 공급원 가스를 포함한다. 질소 함유 공급원은 약 0.1 내지 약 100 초 범위의 시간 동안 도입될 수 있다. 필름이 ALD 또는 사이클릭 CVD 공정에 의해 증착되는 구체예에서, 전구체 펄스는 0.01 초 초파의 펄스 폭을 지닐 수 있고, 질소 함유 산소 공급원은 0.01 초 미만의 펄스 폭을 지닐 수 있고, 물 펄스 폭은 0.01 초 미만인 펄스 폭을 지닐 수 있다. 또 다른 구체예에서, 펄스들 사이의 펴지 폭은 0초 정도로 낮을 수 있거나, 중간에 펴지 없이 연속적으로 펼성된다.

[0060] 본원에서 기술된 증착 방법은 하나 이상의 펴지 가스를 포함할 수 있다. 소비되지 않은 반응물 및/또는 반응 부산물을 펴징시키기 위해 사용되는 펴지 가스는 전구체와 반응하지 않는 불활성 가스이다. 예시적인 펴지 가스로는 아르곤(Ar), 질소(N<sub>2</sub>), 헬륨(He), 네온, 수소(H<sub>2</sub>), 및 이들의 혼합물을 포함하나, 이로 제한되는 것은 아니다. 특정의 구체예에서, Ar과 같은 펴지 가스가 약 0.1 내지 1000 초 동안 10 내지 약 2000 scm 범위의 유량으로 반응기에 공급되고, 이로써 반응기내 남아있을 수 있는 미반응 물질 및 어떠한 부산물을 펴징한다.

[0061] 전구체, 산소 공급원, 질소 함유 공급원, 및/또는 그 밖의 전구체, 공급원 가스, 및/또는 시약을 공급하는 각각의 단계는 형성되는 유전 필름의 화학량론적 조성을 변경시키도록 상기 물질들을 공급하는 시간을 변경시킴으로써 수행될 수 있다.

[0062] 반응을 유발하고, 기판 상에 유전 필름 또는 코팅을 형성하기 위해 실리콘 전구체, 산소 함유 공급원 또는 이들의 조합물 중 하나 이상에 에너지가 가해진다. 이러한 에너지는 열, 플라즈마, 펄스식 플라즈마, 헬리콘 플라즈마, 고밀도 플라즈마, 유도 결합 플라즈마, X-선, e-빔, 포톤(photon), 원격 플라즈마 방법 및 이들의 조합에 의해 제공될 수 있으나, 이로 제한되는 것은 아니다. 특정의 구체예에서, 이차 RF 주파수 소스(source)가 기판 표면에서 플라즈마 특징을 변형시키기 위해 사용될 수 있다. 증착이 플라즈마를 포함하는 구체예에서, 플라즈마-생성 공정은 플라즈마가 반응기에서 직접 생성되는 직접 플라즈마 생성 공정, 또는 다르게는 플라즈마가 반응기 외부에서 생성되어 반응기에 제공되는 원격 플라즈마 생성 공정을 포함할 수 있다.

[0063] 상기 하나 이상의 전구체는 반응 챔버, 예컨대 사이클릭 CVD 또는 ALD 반응기에 다양한 방식으로 전달될 수 있다. 어느 한 구체예에서, 액체 전달 시스템이 이용될 수 있다. 대안의 구체예에서, 저휘발성 물질을 용량 측정방식으로 전달되게 할 수 있도록 조합된 액체 전달 및 플래시 기화 공정 유닛, 예를 들어, MSP 코포레이션 (MSP Corporation, Shoreview, MN)에 의해 제조된 터보(turbo) 기화기가 사용될 수 있으며, 이는 재현가능한 운송 및 전구체의 열 분해 없는 증착을 유도한다. 액체 전달 포뮬레이션(formulation)에 있어서, 본원에서 기술된 전구체는 순수 액체 형태로 전달될 수 있거나, 대안적으로 용매 포뮬레이션, 또는 이를 포함하는 조성물로 사용될 수 있다. 따라서, 특정의 구체예에서, 기판 상에 필름을 형성시키기 위한 소정의 최종 용도 적용에 바람직하고 유리할 수 있음으로 인해 전구체 포뮬레이션은 적합한 특정의 용매 성분(들)을 포함할 수 있다.

[0064] 화학식(I) 또는 (II)를 갖는 하나 이상의 실리콘 전구체(들)가, 용매 및 본원에서 기술된 화학식(I) 또는 (II)를 갖는 하나 이상의 실리콘 전구체를 포함하는 조성물에 사용되는 그러한 구체예에서, 선택된 용매 또는 이들의 혼합물은 실리콘 전구체와 반응하지 않는다. 조성물 중 용매의 중량 % 양은 0.5 중량% 내지 99.5 중량% 또는 10 중량% 내지 75 중량% 범위이다. 이러한 또는 그 밖의 구체예에서, 용매는 화학식(I) 또는 화학식(II)의 하나 이상의 실리콘 전구체의 비점(b.p.)과 유사한 b.p.을 가지거나, 용매의 b.p.와 화학식(I) 또는 화학식(II)의 하나 이상의 실리콘 전구체의 b.p. 간의 차이는 40°C 또는 그 미만, 30°C 또는 그 미만, 또는 20°C 또는 그 미만, 또는 10°C 또는 그 미만이다. 다르게는, 비점 간의 차이는 하기 종말점의 어느 하나 이상의

범위이다: 0, 10, 20, 30, 또는 40°C. b.p. 차이의 적합한 범위에 대한 예는 비제한적으로 0 내지 40°C, 20°C 내지 30°C, 또는 10°C 내지 30°C를 포함한다. 조성물 중의 적합한 용매의 예는 에테르(예컨대, 1,4-디옥산, 디부틸 에테르), 3차 아민(예컨대, 피리딘, 1-메틸피페리딘, 1-에틸피페리딘, N,N'-디메틸피페라진, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민), 니트릴(예컨대, 벤조니트릴), 알칸(예컨대, 옥탄, 노난, 도데칸, 에틸사이클로헥산), 방향족 탄화수소(예컨대, 툴루엔, 메시틸렌), 3차 아미노에테르(예컨대 비스(2-디메틸아미노에틸) 에테르), 또는 이들의 혼합물을 포함하나, 이로 제한되는 것은 아니다.

[0065] 앞서 언급된 바와 같이, 화학식(I) 또는 화학식(II)의 하나 이상의 실리콘 전구체의 순도 수준은 신뢰성있는 반도체 제조에 허용되도록 충분히 높다. 특정의 구체예에서, 본원에서 기술된 화학식(I) 또는 화학식(II)의 하나 이상의 실리콘 전구체는 2중량 % 미만, 또는 1중량 % 미만, 또는 0.5중량 % 미만의 하기 불순물 중 하나 이상을 포함한다: 유리 아민, 유리 할라이드 또는 할로겐 이온, 및 고분자량 화학종. 본원에서 기술되는 실리콘 전구체의 보다 높은 순도 수준은 하기 공정 중 하나 이상을 통해 얻어질 수 있다: 정제, 흡착 및/또는 증류.

[0066] 본원에서 기술된 방법의 어느 한 구체예에서, 증착이 화학식(I) 또는 화학식(II)의 하나 이상의 실리콘 전구체 및 산소 공급원을 사용하여 수행되는, 사이클릭 증착, 예컨대 ALD-유사, ALD, 또는 PEALD 공정이 사용될 수 있다. ALD-유사 공정은 사이클릭 CVD 공정으로서 정의되나 여전히 높은 컨포멀 실리콘 옥사이드 필름을 제공한다.

[0067] 특정의 구체예에서, 전구체 캐니스터(canister)로부터 반응 챔버로 연결되는 가스 라인은 공정 요건에 의거한 하나 이상의 온도로 가열되며, 화학식(I) 또는 화학식(II)의 하나 이상의 실리콘 전구체의 용기는 베블링을 위한 하나 이상의 온도로 유지된다. 다른 구체예에서, 화학식(I) 또는 화학식(II)의 하나 이상의 실리콘 전구체를 포함하는 용액은 직접 액체 주입을 위한 하나 이상의 온도로 유지된 기화기로 주입된다.

[0068] 전구체 필름 동안에 화학식(I) 또는 화학식(II)의 하나 이상의 실리콘 전구체의 증기를 반응 챔버에 전달하는 것을 돋기 위해 아르곤 및/또는 그 밖의 가스의 흐름이 캐리어 가스로서 사용될 수 있다. 특정의 구체예에서, 반응 챔버의 공정 압력은 약 1 Torr이다.

[0069] 전형적인 ALD 또는 CCVD 공정과 같은 ALD-유사 공정에서, 실리콘 옥사이드 기판과 같은 기판은 착화합물이 기판의 표면 상에 초기에 화학적으로 흡착하도록 실리콘 전구체에 노출되는 반응 챔버에서 가열기단(heater stage) 상에서 가열된다.

[0070] 아르곤과 같은 퍼지 가스는 공정 챔버로부터 흡수되지 않은 과잉의 착화합물을 퍼징한다. 충분히 퍼징한 후, 산소 공급원이 흡수된 표면과 반응하도록 반응 챔버로 도입된 후, 또 다른 퍼지 가스에 의해 챔버로부터 반응 부산물을 제거할 수 있다. 공정 사이클은 요망하는 필름 두께를 달성하도록 반복될 수 있다. 몇몇 경우에, 펌핑이 불활성 가스에 의한 퍼지를 대신할 수 있거나, 둘 모두가 미반응 실리콘 전구체를 제거하기 위해 사용될 수 있다.

[0071] 상기 또는 그 밖의 구체예에서, 본원에서 기술된 방법의 단계는 다양한 순서로 수행될 수 있고, 순차적으로 수행될 수 있고, 동시에 수행될 수 있고(예를 들어, 또 다른 단계의 적어도 일부 동안), 및 이들의 어떠한 조합으로 수행될 수 있다. 전구체 및 산소 공급원 가스를 공급하는 각각의 단계는 형성되는 유전 필름의 화학량론적 조성을 변경시키도록 상기 물질들을 공급하는 시간을 변경시킴으로써 수행될 수 있다.

[0072] 기판 상에 실리콘 옥사이드 필름을 증착시키기 위한 본원에서 기술되는 방법의 어느 한 특정의 구체예는

[0073] a. 반응기에 기판을 제공하는 단계,

[0074] b. 반응기에 화학식(I), (II) 또는 둘 모두를 갖는 본원에서 기술된 하나 이상의 실리콘 전구체를 도입하는 단계,

[0075] c. 반응기를 퍼지 가스로 퍼징하는 단계,

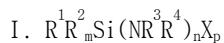
[0076] d. 산소 공급원을 반응기에 도입하는 단계 및

[0077] e. 반응기를 퍼지 가스로 퍼징하는 단계

[0078] 를 포함하며, 단계 b 내지 e는 요망하는 두께의 실리콘 옥사이드 필름이 증착될 때까지 반복된다.

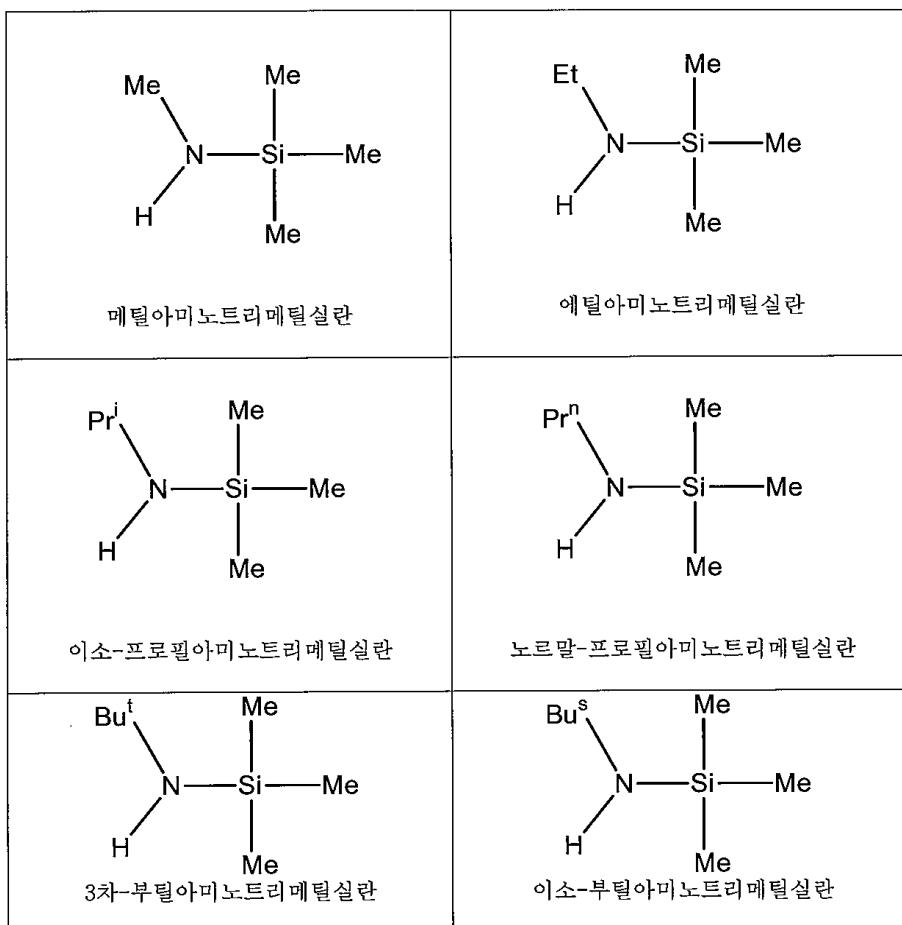
[0079] 본원에서 기술된 방법 및 조성물의 어느 한 특정의 구체예에서, 실리콘 전구체는 하기 화학식(I)을 갖는 화합물이다:

[0080]



[0081] 상기 식에서,  $\text{R}^1$ 은 메틸(Me)기이고,  $\text{R}^2$ 는 Me기이고,  $m=2$ 이고,  $n=1$ 이고,  $p=0$ 이고,  $\text{R}^3$ 는 수소, 선형 또는 분지형  $\text{C}_1$  내지  $\text{C}_{10}$  알킬기, 및  $\text{C}_6$  내지  $\text{C}_{10}$  아릴기로부터 선택되며,  $\text{R}^4$ 는 선형 또는 분지형  $\text{C}_1$  내지  $\text{C}_{10}$  알킬기,  $\text{C}_6$  내지  $\text{C}_{10}$  아릴기, 및  $\text{C}_3$  내지  $\text{C}_{10}$  알킬실릴기로부터 선택되며,  $\text{R}^3$  및  $\text{R}^4$ 는 사이클릭 고리 구조를 형성하도록 결합되거나,  $\text{R}^3$  및  $\text{R}^4$ 는 사이클릭 고리 구조를 형성하지 않도록 결합되지 않는다. 하기 표 1은 할라이드 원자, 아민기, 또는 알콕시기로부터 선택된 고정화 작용기를 가지며, 알킬기, 바람직하게는 메틸 또는 Me기로부터 선택된 부동태화 작용기를 갖는, 예시적 실리콘 전구체의 구조를 보여준다. 이론에 결부되는 것은 아니지만, Si-Me기는  $500^\circ\text{C}$  초과의 온도에서 안정하며, 추가의 표면 반응을 막는 부동태화 작용기를 제공하고, 이것이 자기 제한적(self-limiting) ALD 또는 ALD-유사 공정을 유도한다.

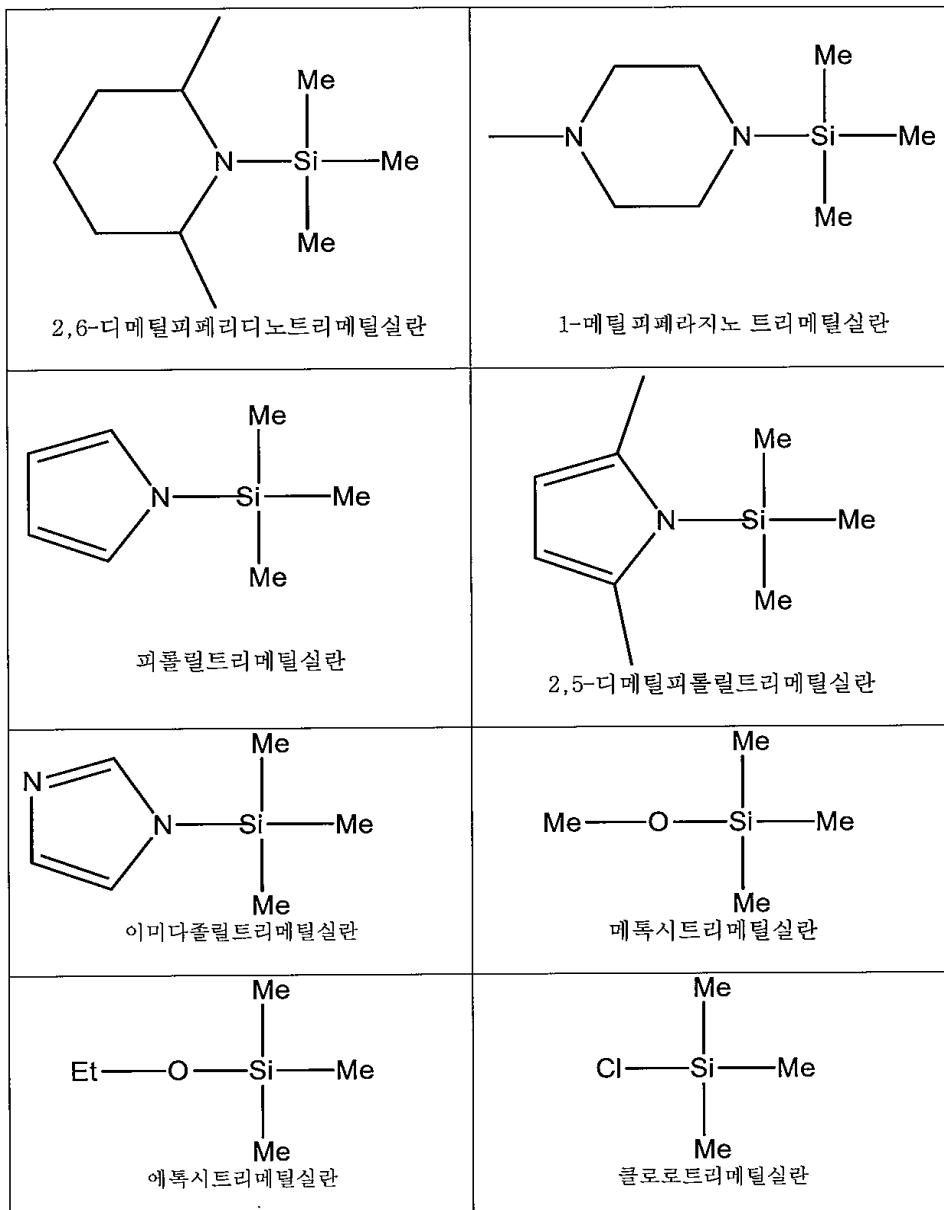
[0082] 표 1. 하나 이상의 고정화 작용기 및 하나 이상의 부동태화 작용기(예, 3개의 메틸 기)를 지니는 실리콘 전구체



[0083]

<p>노르말-부틸아미노트리메틸실란</p>	<p>사이클로헥사미노트리메틸실란</p>
<p>파롤리디노트리메틸실란</p>	<p>2-메틸파롤리디노트리메틸실란</p>
<p>2,5-디메틸파롤리디노트리메틸실란</p>	<p>파페리디노트리메틸실란</p>

[0084]



[0085]

[0086] 본원에 기재된 방법의 또 다른 구체예는 산화 단계 후에 하이드록실 또는 OH 공급원, 예컨대, H<sub>2</sub>O 증기를 도입 한다. 이러한 구체예에서 목표는 단분자층(monolayer)을 형성시키기 위해서 표면 상에 고정시키는 실리콘 전구체에 대한 고정화 작용기 또는 반응 부위를 재생시키는 것이다. 증착 단계는 하기 단계들로 구성되며, 요망되는 두께의 실리콘 옥사이드가 증착될 때까지 하기 단계 b 내지 단계 g가 반복된다:

- [0087] a. 기판을 반응기에 제공하는 단계;
- [0088] b. 반응기 내로 상기 기재된 하나 이상의 실리콘 전구체를 도입하는 단계;
- [0089] c. 반응기를 폐지 가스로 페징하는 단계;
- [0090] d. 산화제를 반응기 내로 도입하는 단계;
- [0091] e. 반응기를 폐지 가스로 페징하는 단계;
- [0092] f. 수증기 또는 하이드록실 공급원을 반응기 내로 도입하는 단계; 및
- [0093] g. 반응기를 폐지 가스로 페징하는 단계.

[0094] 본원에 기재된 방법의 대안적인 구체예에서, 증착 단계는 하기 단계들로 구성되며, 요망되는 두께가 증착될 때 까지 하기 단계 b 내지 단계 g가 반복된다:

[0095] a. 기판을 반응기에 제공하는 단계;

[0096] b. 반응기 내로 상기 기재된 하나 이상의 실리콘 전구체를 도입하는 단계;

[0097] c. 반응기를 퍼지 가스로 퍼징하는 단계;

[0098] d. 산소 공급원을 반응기 내로 도입하는 단계;

[0099] e. 반응기를 퍼지 가스로 퍼징하는 단계;

[0100] f. 수증기 또는 OH 공급원을 반응기 내로 도입하는 단계; 및

[0101] g. 반응기를 퍼지 가스로 퍼징하는 단계.

[0102] 추가의 또 다른 구체예는 부동태화 작용기 또는 메틸과 같은 기를 제거하기 위해서 과산화수소 또는 산소 플라즈마를 사용한다. 증착 단계는 하기와 같으며, 요망되는 두께가 증착될 때까지 하기 단계 b 내지 단계 g가 반복된다:

[0103] a) 기판을 반응기에 제공하는 단계;

[0104] b) 반응기 내로 상기 기재된 하나 이상의 실리콘 전구체를 도입하는 단계;

[0105] c) 반응기를 퍼지 가스로 퍼징하는 단계;

[0106] d) 오존, 과산화수소 또는 산소 플라즈마를 반응기 내로 도입하는 단계; 및

[0107] e) 반응기를 퍼지 가스로 퍼징하는 단계.

[0108] 본원에 기재된 방법을 위한 공정 온도는 500°C 내지 1000°C; 또는 500°C 내지 750°C; 또는 600°C 내지 750°C; 또는 600°C 내지 800°C 범위의 하나 이상의 온도이다.

[0109] 증착 압력 범위는 50 mT(밀리토르) 내지 760 Torr, 또는 500 mT 내지 100 Torr 범위의 하나 이상의 압력이다. 퍼지 가스는 불활성 가스, 예컨대, 질소, 헬륨 또는 아르곤으로부터 선택될 수 있다. 산화체는 산소, 과산화물, 오존 또는 플라즈마 공정으로부터 분자 산소로부터 선택된다.

[0110] 실시예

[0111] 실시예 1: 디메틸아미노트리메틸실란에 의한 실리콘 옥사이드 필름의 원자층 증착

[0112] 다음 전구체를 사용하여 실리콘 옥사이드 필름의 원자층 증착을 실시하였다: 디메틸아미노트리메틸실란(DMATMS). 실험실 규모 ALD 공정 기기 상에서 증착을 수행하였다. 실리콘 전구체를 증기 유도(vapor draw)에 의해 챔버에 전달하였다. 모든 가스(예, 퍼지 및 반응 가스 또는 전구체 및 산소 공급원)를 증착 영역에 진입하기 전에 100°C로 예열하였다. 가스 및 전구체 유속을 고속 작동으로 ALD 다이아프램 밸브에 의해 제어하였다. 증착에 사용된 기판은 12 인치 길이의 실리콘 스트립이었다. 기판 온도를 확인하기 위해서 샘플 흘더 상에 열전대(thermocouple)를 부착하였다. 산소 공급원 가스로서 오존을 사용하여 증착을 수행하였다. 증착 파라미터는 표 I에 제공되어 있다.

[0113] 표 I: DMATMS를 사용하여 오존으로 실리콘 옥사이드 필름의 원자층 증착을 위한 공정

단계 1	6 초	반응기 진공화	<100mT
단계 2	가변적	실리콘 전구체 투입	반응기 압력 전형적으로 < 2 Torr
단계 3	6 초	질소로 반응기 퍼징	유속 1.5 slpm N <sub>2</sub>
단계 4	6 초	반응기 진공화	<100 mT
단계 5	4 초	오존 투입, 16 내지 20 중량%	
단계 6	6 초	질소로 반응기 퍼징	유속 1.5 slpm N <sub>2</sub>

[0114]

[0115] 요망되는 두께에 도달할 때까지 단계 2 내지 6을 반복하였다. 필름에서부터 미리 설정된 물리적 모델(예, 로렌

츠 오실레이터 모델(Lorentz Oscillator model))까지의 반사 데이터를 피팅함으로써 FilmTek 2000SE 엘립소미터를 사용하여 필름의 두께 및 굴절 지수를 측정하였다. 탈이온수 중의 49% 플루오린화수소 (HF) 산의 1% 용액을 사용하여 습식 엣치 속도(wet etch rate)를 시험하였다. 용액 농도를 확인하기 위하여 열산화물 웨이퍼를 각각의 배치에 대한 참조로서 사용하였다.  $H_2O$  중의 1% HF 용액에 대한 전형적인 열산화물 웨이퍼 습식 엣치 속도는  $0.5\text{ \AA/s}$ 이다. 엣칭 전 및 후의 필름 두께를 이용하여 습식 엣치 속도를 계산하였다. 필름 중 탄소 및 질소 농도를 다이나믹 이차 이온 질량 분석기(Secondary Ions Mass Spectrometry: SIMS) 기술로 분석하였다. 6개 지점의 측정으로부터 % 불균일율(non-uniformity)을 다음 식을 이용하여 계산하였다:  $\% \text{ 불균일율} = ((\text{최대치} - \text{최소치}) / (2 * \text{평균치}))$ . 필름 밀도는 X-선 반사법(X-ray reflectometry :XRR)에 의해 특성화되었다. 표 II는 500 내지  $650^\circ\text{C}$  범위의 웨이퍼 온도에서 DMATMS 전구체의 고정 투입량(8초)으로 증착된  $SiO_2$  필름 특성을 요약한 것이다.

[0116] 표 II. DMATMS로 증착된 실리콘 옥사이드 필름의 특성

웨이퍼 온도 (섭씨)	증착 속도 ( $\text{\AA/사이클}$ )	불균일율 (%)	WER ( $\text{\AA/s}$ )	C 농도 (원자의 #/cc)	N 농도 (원자의 #/cc)
500	1.24	1.5	3.08	$2.90\text{E}+19$	$1.68\text{E}+18$
550	1.22	1.4	NA	$3.82\text{E}+19$	$1.73\text{E}+18$
600	1.25	0.8	NA	$3.49\text{E}+19$	$2.49\text{E}+18$
650	1.32	1.0	2.07	$2.25\text{E}+19$	$2.51\text{E}+18$

[0117]

[0118] 2.08 내지  $2.23\text{ g/cc}$  범위의 DMATMS로부터 증착된 실리콘 옥사이드에 대한 필름 밀도.

[0119]

도 3은  $650^\circ\text{C}$ 에서 DMATMS로 증착된 열산화물과  $SiO_2$  사이의 누설 전류 및 항복점 비교를 나타낸 것이고, 이는 DMATMS를 사용한 실리콘 옥사이드가 열산화물에 필적하는 전기 특성을 지님을 입증하고 있다. 1 내지  $5\text{ MV/cm}$ 에서 누설 전류, 전형적인 동작 전압은 열산화물의 전형적인 장치의 동작 전압의 10배 내이다.

[0120]

ALD 방식의 증착을 확인하기 위해서, 오존을 도입하기 전에 다중 전구체 투입량을 이용하여 증착이 자기 제한적임을 확인하였다. 증착 단계는 하기에 표 III에서 열거된다.

[0121]

표 III. DMATMS를 사용한 ALD 방식을 확인하기 위한 ALD 조건

단계 1	6 초	반응기 진공화	<100mT
단계 2a	2 초	실리콘 전구체 투입	반응기 압력 전형적으로 < 2 Torr
단계 2b	2 초	반응기 진공화	< 100 mT
단계 3	6 초	질소로 반응기 페징	유속 1.5 slpm $N_2$
단계 4	6 초	반응기 진공화	<100mT
단계 5	4 초	오존 투입, 16 내지 20 총량%	
단계 6	6 초	질소로 반응기 페징	유속 1.5 slpm $N_2$

[0122]

[0123] 다중 투입량의 실리콘 전구체를 도입하기 위해서 단계 2a 및 2b를 반복하였다. 증착 속도 및 불균일율 둘 모두는 표 IV에 기재되어 있다.

[0124] 표 IV. 다중 DMATMS 투입량으로 증착된  $\text{SiO}_2$  필름의 증착 속도 및 필름 불균일율

웨이퍼 온도 (섭씨)	DMATMS 투입 (초)	증착 속도 ( $\text{\AA}/\text{사이클}$ )	불균일율 (%)
650	2	1.17	2.0
650	2+2	1.30	1.3
650	2+2+2	1.36	1.2

[0125]

[0126] 증착 속도가 전구체 투입을 증가시킴에 따라 자기 제한적인 거동 및 포화를 나타냈는데, 이는  $650^\circ\text{C}$ 에서의 ALD 방식 증착을 확인시켜 주는 것이다.

[0127] 실시예 2: 디에틸아미노트리메틸실란에 의한 실리콘 옥사이드 필름의 원자층 증착

[0128] 실시예 1의 표 I에 열거된 단계를 이용하여 디에틸아미노트리메틸실란 (DEATMS)으로 실리콘 옥사이드 필름의 원자층 증착을 실시하였다. 고정 전구체 투입량(8초)으로 500 내지  $650^\circ\text{C}$ 에서 DEATMS로 증착된  $\text{SiO}_2$  필름의 증착 속도 및 필름 불균일율은 표 IV에 나타내고 있다.

[0129] 표 IV. 고정된 DEATMS 투입량으로 증착된  $\text{SiO}_2$  필름의 증착 속도 및 필름 불균일율

웨이퍼 온도 (섭씨)	증착 속도 ( $\text{\AA}/\text{사이클}$ )	불균일율 (%)
500	1.10	1.3
550	1.10	1.0
600	1.16	0.5
650	1.27	2.5

[0130]

[0131] ALD 방식 증착을 확인하기 위해서, 오존 증착 단계 전에 다중 전구체 투입량을 이용하여 증착이 자기 제한적임을 확인하였다. 증착 단계는 하기에 표 V에서 열거된다.

[0132] 표 V. DMATMS를 사용하여 ALD 방식을 확인하기 위한 ALD 조건

단계 1	6 초	반응기 진공화	<100mT
단계 2a	2 초	실리콘 전구체 투입	반응기 압력 전형적으로 < 2 Torr
단계 2b	2 초	반응기 진공화	< 100 mT
단계 3	6 초	질소로 반응기 페징	유속 1.5 slpm $\text{N}_2$
단계 4	6 초	반응기 진공화	<100mT
단계 5	4 초	오존 투입, 16 내지 20증량%	
단계 6	6 초	질소로 반응기 페징	유속 1.5 slpm $\text{N}_2$

[0133]

[0134] 다중 투입량의 실리콘 전구체를 도입하기 위한 단계 2a 및 2b를 반복하였다. 증착 속도 및 불균일율 둘 모두는 표 VI에 기재되어 있다.

[0135] 표 VI. 다중 DMATMS 투입량으로 증착된  $\text{SiO}_2$  필름의 증착 속도 및 필름 불균일율

웨이퍼 온도 (섭씨)	전구체 투입 (초)	증착 속도 ( $\text{\AA}/\text{사이클}$ )	불균일율 (%)
650	2	1.01	2.3
650	2+2	1.20	2.8
650	2+2+2	1.30	2.5
650	2+2+2+2	1.35	2.5

[0136]

[0137] 증착 속도는 전구체 투입을 증가시킴에 따라 자기 제한적인 거동 및 포화를 나타냈는데, 이는 650°C에서의 ALD 방식 증착을 확인시켜 주는 것이다.

[0138] 실시예 3: DMATMS에 의한 패턴화된 실리콘 기판 상의 실리콘 옥사이드 필름의 원자층 증착

[0139] DMATMS로 패턴화된 실리콘 웨이퍼 상에  $\text{SiO}_2$  필름을 증착시켰다. 산소 공급원 가스로서 오존을 사용하고, 650 °C에서 8초의 전구체 이중 펠스를 이용하여 증착 공정을 수행하였다. 전계 방사형 주사 현미경(field emission scanning electron microscopy: FESEM) Hitachi S-4800 SEM을 사용하여 기판 상에 증착된 필름을 측정하였다. 샘플을 단면 홀더에 장착하고, 2 kv 가속 전압에서 작동되는 SEM을 사용하여 검사하였다. 트렌치의 상부, 측벽, 및 하부에서 샘플 단면의  $\text{SiO}_2$  두께 측정을 실시하였다.  $\text{SiO}_2$  필름의 SEM 단면의 검토 결과는 탁월한 단차 피복율(step coverage) (>96%)을 나타냈고, 공정은 실제로 ALD 공정인 것으로 확인되었다.

[0140] 실시예 4: 디에틸아미노트리에틸실릴란(DEATES)에 의한 실리콘 옥사이드 필름의 원자층 증착

[0141] 실리콘 전구체 디에틸아미노트리에틸실릴란(DEATES) 및 오존을 사용하여 실리콘 옥사이드 필름의 증착을 실시하였다. 이용된 증착 단계는 실시예 1의 표 I에 열거되어 있다. 표 VII은 DEATES을 이용하여 500 내지 650°C의 웨이퍼 온도에서 증착된  $\text{SiO}_2$  필름의 증착 속도 및 불균일율을 요약한 것이다.

[0142] 표 VII. 고정된 DEATES 투입량으로 증착된  $\text{SiO}_2$  필름의 증착 속도 및 필름 불균일율

웨이퍼 온도 (섭씨)	증착 속도 ( $\text{\AA}/\text{사이클}$ )	불균일율 (%)
500	0.91	1.44
550	0.97	1.1
600	1.18	7.8
650	2.53	24.8

[0143]

[0144] 표 VII를 참조하면, 600°C에서 증착 속도 및 필름 불균일율은 증가되었는데, 이는 600°C에서의 일부 CVD 반응 및 650°C에서 CVD 반응의 추가 증가를 나타낸다.

[0145] 실시예 5: 메톡시트리메틸실릴란에 의한 실리콘 옥사이드 필름의 원자층 증착

[0146] 실리콘 전구체 메톡시트리메틸실릴란을 사용하여 실리콘 옥사이드 필름의 원자층 증착을 실시하였다. 실시예 1의 표 I에 열거된 공정 단계로 650°C에서 오존을 사용하여 증착을 수행하였다. 기판 온도를 650°C로 설정하였다. 증착 속도는 0.3  $\text{\AA}/\text{사이클}$ 이었다.

[0147] 실시예 6: 클로로트리메틸실릴란에 의한 실리콘 옥사이드 필름의 원자층 증착

[0148] 실리콘 전구체 클로로트리메틸실릴란을 사용하여 실리콘 옥사이드 필름의 원자층 증착을 실시하였다. 산소 공급원 가스로서 오존을 사용하여 증착을 수행하였고, 증착의 공정 파라미터는 실시예 1의 표 I에서와 동일하다. 기판 온도를 650°C로 설정하였다. 증착 속도는 0.5  $\text{\AA}/\text{사이클}$ 이었다.

[0149] 실시예 7: 헥사메틸디실라잔에 의한 실리콘 옥사이드 필름의 원자층 증착

[0150] 실리콘 전구체 헥사메틸디실란을 사용하여 실리콘 옥사이드 필름의 원자층 증착을 실시하였다. 실시예 1의 표 I에 열거된 공정 단계로 650°C에서 오존을 사용하여 증착을 수행하였다. 증착 속도는 1.3 Å/사이클이었다.

[0151] 실시예 8: 비스(디메틸아미노)디메틸실란을 사용한 실리콘 옥사이드 필름의 ALD 증착

[0152] 실리콘 전구체로서 비스디메틸아미노디메틸실란(BDMADMS)을 사용하였다. BDMADMS은  $R^1R^2Si(NR^3R^4)_n$ (여기서,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ 는 메틸이고,  $n$ 은 2이고,  $m$ 은 1임)의 일반 구조식을 지닌다.

[0153] 실험실 규모 ALS 공정 기기 상에서 증착을 수행하였다. 산소 공급원 가스로서 오존을 사용하여 증착을 수행하였고, 증착의 파라미터는 표 I에서와 동일하다.

[0154] 500 내지 650°C에서 고정된 전구체 투입량(8초)으로 BDMADMS를 사용하여 증착된 실리콘 옥사이드 필름의 증착 속도 및 필름 불균일율은 표 VIII에 요약되어 있다.

[0155] 표 VIII. 고정된 BDMADMS 투입량으로 증착된  $SiO_2$  필름의 증착 속도 및 필름 불균일율

웨이퍼 온도 (섭씨)	증착 속도 (Å/사이클)	불균일율 (%)
300	0.67	2.1
500	0.96	2.1
650	1.72	5.0

[0156]

[0157] 이중 전구체 펄스 공정을 이용하여 ALD 방식을 추가로 확인하였다. 표 IX는 단일 8초 펄스 및 이중 8초 펄스에 의한 필름의 증착 속도 및 불균일율을 나타낸 것이다.

[0158] 표 IX. BDMADMS에 대한 공정 파라미터 및 결과의 요약

웨이퍼 온도 (섭씨)	전구체 펄스 (초)	증착 속도 (Å/사이클)	불균일율 (%)
650	8	1.72	5.0
650	8+8	2.05	7.8

[0159]

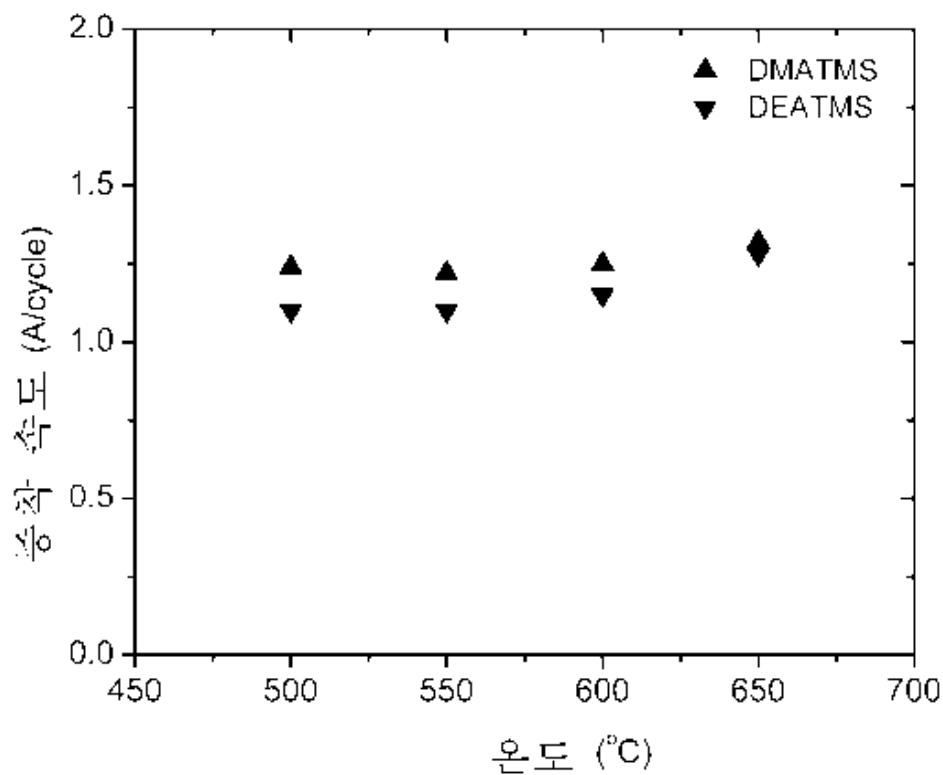
[0160] 표 IX가 보여주는 바와 같이, 이중 전구체 펄스를 이용하는 경우에 증착 속도는 현저히 증가하였으며 균일성이 감소하였는데, 이는 일부 CVD 방식 증착을 나타내는 것이다.

[0161] 실시예 9: 2,6-디메틸피페리디노트리메틸실란의 합성

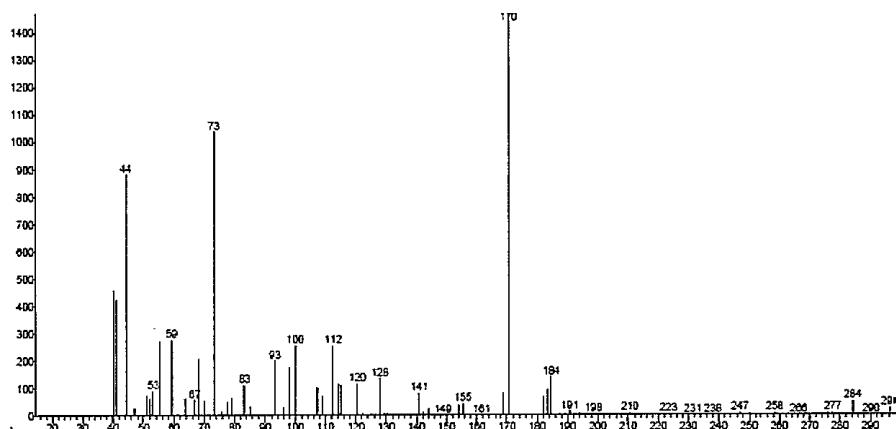
[0162] 첨가 깔때기, 응축기, 및 기계 교반기가 장착된 1000 ml 삼구 동근 바닥 플라스크에, 113 g (1.0 몰)의 2,6-디메틸피페리딘 및 500 ml의 헥сан을 첨가하였다. 교반하면서, 50.5g (0.5 mol)의 클로로트리메틸실란을 첨가 깔때기를 통해 적가하였다. 첨가가 완료된 후, 반응 혼합물을 6시간 동안 환류시켰다. 실온으로 냉각시키고, 혼합물을 여과하였다. 고형물을 헥сан으로 세척하고, 헥산 용액을 여과액과 합하였다. 용매 헥сан을 증류에 의해 제거하였다. 분별 증류에 의해 134g의 2,6-디메틸피페리디노트리메틸실란을 수득하였다. 수율은 75%였다. 표 2에 제공된 질량 스펙트럼에 의해 이것이 185 (M), 170 (M-15)에서 단편을 지니는 디메틸피페리디노트리메틸실란임이 확인되었다.

## 도면

## 도면1



## 도면2



## 도면3

