



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년12월06일  
(11) 등록번호 10-2740088  
(24) 등록일자 2024년12월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01L 21/768 (2006.01) H01L 21/02 (2006.01)  
H01L 21/324 (2017.01)  
(52) CPC특허분류  
H01L 21/7682 (2013.01)  
H01L 21/02186 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2020-7032197  
(22) 출원일자(국제) 2019년04월09일  
심사청구일자 2021년12월24일  
(85) 번역문제출일자 2020년11월06일  
(65) 공개번호 10-2020-0130497  
(43) 공개일자 2020년11월18일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2019/026590  
(87) 국제공개번호 WO 2019/199834  
국제공개일자 2019년10월17일  
(30) 우선권주장  
62/654,760 2018년04월09일 미국(US)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2004241687 A  
(뒷면에 계속)  
전체 청구항 수 : 총 20 항

(73) 특허권자  
도쿄엘렉트론가부시키가이샤  
일본 도쿄도 미나토구 아카사카 5초메 3반 1고  
(72) 발명자  
타펠리 칸다바라  
미국 뉴욕주 12203 올버니 스위트 214 풀러 로드  
255 사우스 나노랩 300  
(74) 대리인  
김태홍, 김진희

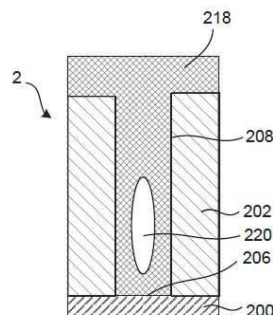
심사관 : 김학규

(54) 발명의 명칭 저 커패시턴스 상호연결을 위한 에어 갭을 가진 반도체 디바이스를 형성하는 방법

(57) 요약

기관 처리 방법은, 상단 영역과 측벽을 가진 상승된 특징부, 및 상승된 특징부 사이의 하단 영역을 포함하는 기관을 제공하는 단계 및 기관을 가스 펄스 시퀀스에 노출시켜서 상승된 특징부 사이에 에어 갭을 형성하는 물질을 증착시키는 단계를 포함하되, 가스 펄스 시퀀스는, 임의의 순서로: a) 순차적으로, 첫 번째로, 기관을 제1 전구체 가스에 노출시켜서 제1 전구체층을 상단 영역 상에 그리고 측벽의 상부 부분 상에 컨포멀하지 않게 형성하고, 두 번째로, 기관을 제1 전구체층과 반응하는 제2 전구체 가스에 노출시켜서 물질의 제1 층을 상기 기관 상에 형성하는 것, 및 b) 순차적으로, 첫 번째로, 기관을 제1 전구체 가스에 노출시켜서 제2 전구체층을 상단 영역 상에, 측벽 상에 그리고 하단 영역 상에 컨포멀하게 형성하고, 두 번째로, 기관을 제2 전구체층과 반응하는 제2 전구체 가스에 노출시켜서 물질의 제2 층을 기관 상에 형성하는 것을 포함한다.

대표도



(52) CPC특허분류

*H01L 21/02205* (2013.01)  
*H01L 21/02312* (2013.01)  
*H01L 21/324* (2013.01)  
*H01L 21/76846* (2013.01)  
*H01L 2924/01022* (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020130075695 A  
KR1020170093732 A  
US20140070293 A1  
US20180061628 A1

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

기관 처리 방법으로서,

상단 영역과 측벽을 가진 상승된 특징부(raised feature), 및 상기 상승된 특징부 사이의 하단 영역을 포함하는 기관을 제공하는 단계; 및

상기 기관을 가스 펄스 시퀀스에 노출시켜서 상기 상승된 특징부들 사이에 에어 갭을 형성하는 물질을 증착시키는 단계를 포함하되, 상기 가스 펄스 시퀀스는, 임의의 순서로:

a) 순차적으로, 첫 번째로, 상기 기관을 제1 전구체 가스에 노출시켜서 제1 전구체층을 상기 측벽의 하부 부분 및 상기 하단 영역이 아닌 상기 상단 영역 상에 그리고 상기 측벽의 상부 부분 상에 컨포멀하지 않게(non-conformally) 형성하고, 두 번째로, 상기 기관을 상기 제1 전구체층과 반응하는 제2 전구체 가스에 노출시켜서 상기 물질의 제1 층을 상기 기관 상에 형성하는 단계, 및

b) 순차적으로, 첫 번째로, 상기 기관을 상기 제1 전구체 가스에 노출시켜서 제2 전구체층을 상기 상단 영역 상에, 상기 측벽 상에 그리고 상기 하단 영역 상에 컨포멀하게(conformally) 형성하고, 두 번째로, 상기 기관을 상기 제2 전구체층과 반응하는 상기 제2 전구체 가스에 노출시켜서 상기 물질의 제2 층을 상기 기관 상에 형성하는 단계를 포함하는, 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 에어 갭이 형성될 때까지 단계 a), 단계 b), 또는 단계 a)와 단계 b)를 적어도 1회 반복하는 단계를 더 포함하는, 방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 제1 전구체 가스는 금속-함유 전구체를 포함하는, 방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 제1 전구체 가스는 알루미늄, 티타늄, 또는 이들의 조합물을 포함하는, 방법.

#### 청구항 5

제3항에 있어서, 상기 제1 전구체층과 상기 제2 전구체층은 Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlN, AlON, Al-함유 전구체, Al-합금, CuAl, TiAlN, TaAlN, Ti, TiAlC, TiO<sub>2</sub>, TiON, TiN, Ti-함유 전구체, Ti-합금 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방법.

#### 청구항 6

제1항에 있어서, 상기 물질의 상기 제1 층과 상기 제2 층은 SiO<sub>2</sub>를 포함하는, 방법.

#### 청구항 7

제1항에 있어서, 상기 제2 전구체 가스는 실라놀 가스를 포함하는, 방법.

#### 청구항 8

제7항에 있어서, 상기 실라놀 가스는 트리스(tert-펜톡시) 실라놀, 트리스(tert-부톡시) 실라놀 및 비스(tert-부톡시)(이소프로폭시) 실라놀로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방법.

#### 청구항 9

제1항에 있어서, 상기 제1 전구체 가스는  $\text{AlMe}_3$ 를 포함하고 상기 제2 전구체 가스는 트리스(tert-펜톡시) 실라놀을 포함하는, 방법.

#### 청구항 10

제1항에 있어서, 상기 기판을 상기 제2 전구체 가스에 노출시키는 것은,

임의의 산화 및 가수분해 작용제의 부재 시, 상기 기판을  $150^\circ\text{C}$  이하의 기판 온도에서 실라놀을 포함하는 공정 가스에 노출시키는 것을 포함하는, 방법.

#### 청구항 11

기판 처리 방법으로서,

상단 영역과 측벽을 가진 상승된 특징부, 및 상기 상승된 특징부 사이의 하단 영역을 포함하는 기판을 제공하는 단계; 및

상기 기판을 가스 펄스 시퀀스에 노출시켜서 상기 상승된 특징부 사이에 에어 갭을 형성하는 물질을 증착시키는 단계를 포함하되, 상기 가스 펄스 시퀀스는, 임의의 순서로:

a) 순차적으로, 첫 번째로, 상기 기판을 제1 전구체 가스에 노출시켜서 제1 전구체층을 상기 상단 영역 상에, 상기 측벽 상에 그리고 상기 하단 영역 상에 컨포멀하게 형성하고, 두 번째로, 상기 기판을 플라즈마-여기된 할로젠-함유 가스에 노출시켜서 상기 상단 영역 및 상기 하단 영역의 상기 제1 전구체층을 비활성화시키거나 또는 적어도 부분적으로 제거하는 것, 및 세 번째로, 상기 기판을 상기 제1 전구체층과 반응하는 제2 전구체 가스에 노출시켜서 상기 물질의 제1 층을 상기 측벽 상에 형성하는 단계, 및

b) 순차적으로, 첫 번째로, 상기 기판을 상기 제1 전구체 가스에 노출시켜서 제2 전구체층을 상기 상단 영역 상에, 상기 측벽 상에 그리고 상기 하단 영역 상에 컨포멀하게 형성하고, 두 번째로, 상기 기판을 상기 제2 전구체층과 반응하는 상기 제2 전구체 가스에 노출시켜서 상기 물질의 제2 층을 상기 기판 상에 형성하는 단계를 포함하는, 방법.

#### 청구항 12

제11항에 있어서,

상기 에어 갭이 형성될 때까지 단계 a), 단계 b), 또는 단계 a)와 단계 b)를 적어도 1회 반복하는 단계를 더 포함하는, 방법.

#### 청구항 13

제11항에 있어서, 상기 제1 전구체 가스는 금속-함유 전구체를 포함하는, 방법.

#### 청구항 14

제11항에 있어서, 상기 제1 전구체 가스는 알루미늄, 티타늄, 또는 이들의 조합물을 포함하는, 방법.

#### 청구항 15

제14항에 있어서, 상기 제1 전구체층과 상기 제2 전구체층은  $\text{Al}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{AlON}$ ,  $\text{Al}$ -함유 전구체,  $\text{Al}$ -합금,  $\text{CuAl}$ ,  $\text{TiAlN}$ ,  $\text{TaAlN}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{TiAlC}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiON}$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{Ti}$ -함유 전구체,  $\text{Ti}$ -합금 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방법.

#### 청구항 16

제11항에 있어서, 상기 물질의 상기 제1 층과 상기 제2 층은  $\text{SiO}_2$ 를 포함하는, 방법.

#### 청구항 17

제11항에 있어서, 상기 제2 전구체 가스는 실라놀 가스를 포함하는, 방법.

#### 청구항 18

제17항에 있어서, 상기 실라놀 가스는 트리스(tert-펜톡시) 실라놀, 트리스(tert-부톡시) 실라놀 및 비스(tert-부톡시)(이소프로폭시) 실라놀로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방법.

#### 청구항 19

제11항에 있어서, 상기 기판을 상기 제2 전구체 가스에 노출시키는 것은,

임의의 산화 및 가수분해 작용제의 부재 시, 상기 기판을 150℃ 이하의 기판 온도에서 실라놀을 포함하는 공정 가스에 노출시키는 것을 포함하는, 방법.

#### 청구항 20

제11항에 있어서, 상기 플라즈마-여기된 할로젠-함유 가스는  $Cl_2$ ,  $BCl_3$ ,  $CCl_4$ ,  $HCl$ ,  $HBr$  또는  $TiCl_4$ , 또는 이들의 조합물을 포함하는, 방법.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001]

관련 출원에 대한 상호-참조

[0002]

본 출원은 미국 특허 가출원 일련번호 제62/654,760호(출원일: 2018년 4월 9일)에 관한 것이고 이에 대한 우선권을 주장하며, 상기 기초출원의 전문은 참조에 의해 본 명세서에 원용된다.

[0003]

본 발명의 분야

[0004]

본 발명은 반도체 제작 및 반도체 디바이스의 분야, 더 구체적으로, 저 커패시턴스 상호연결을 위한 에어 갭을 가진 반도체 디바이스를 형성하는 방법에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0005]

디바이스 특징부 크기가 스케일링될 때, 상호연결은 성능 개선에서 상당한 문제가 된다. 이것은 점점 감소되는 디바이스 특징부 크기에 따른 전기 저항률( $R_s$ )의 증가 및 인접한 특징부 사이의 유해 커패시턴스에 부분적으로 기인한다. 커패시턴스를 감소시키는 하나의 방식은 초저- $k$  유전 물질을 사용하는 것이지만, 에어 갭은 대략 1의 가장 낮은 유전 상수( $k$ ) 값을 제공한다. 결과적으로, 디바이스 제작사들은 진보된 금속화 방식으로 에어 갭을 임계층에 추가하고 있다.

#### 발명의 내용

[0006]

본 개시내용은 진보된 반도체 디바이스에서 에어 갭을 제작하는 새로운 방법을 설명한다. 하나의 실시형태에 따르면, 방법은 상단 영역과 측벽을 가진 상승된 특징부(raised feature), 및 상승된 특징부 사이의 하단 영역을 포함하는 기판을 제공하는 단계; 및 기판을 가스 펄스 시퀀스에 노출시켜서 상승된 특징부 사이에 에어 갭을 형성하는 물질을 증착시키는 단계를 포함하되, 가스 펄스 시퀀스는, 임의의 순서로: a) 순차적으로, 첫 번째로, 기판을 제1 전구체 가스에 노출시켜서 제1 전구체층을 측벽의 하부 부분 및 하단 영역이 아닌 상단 영역 상에 그리고 측벽의 상부 부분 상에 컨포멀하지 않게(non-conformally) 형성하고, 두 번째로, 기판을 제1 전구체층과 반응하는 제2 전구체 가스에 노출시켜서 물질의 층을 기판 상에 형성하는 단계, 및 b) 순차적으로, 첫 번째로, 기판을 제1 전구체 가스에 노출시켜서 제2 전구체층을 상단 영역 상에, 측벽 상에 그리고 하단 영역 상에 컨포멀하게(conformally) 형성하고, 두 번째로, 기판을 제2 전구체층과 반응하는 제2 전구체 가스에 노출시켜서 물질의 제2 층을 기판 상에 형성하는 단계를 포함한다. 단계 a), 단계 b), 또는 단계 a)와 단계 b)는 에어 갭이 형성될 때까지 적어도 1회 반복될 수 있다.

[0007]

또 다른 실시형태에 따르면, 방법은 상단 영역과 측벽을 가진 상승된 특징부, 및 상승된 특징부 사이의 하단 영역을 포함하는 기판을 제공하는 단계; 및 기판을 가스 펄스 시퀀스에 노출시켜서 상승된 특징부 사이에 에어 갭을 형성하는 물질을 증착시키는 단계를 포함하되, 가스 펄스 시퀀스는, 임의의 순서로: a) 순차적으로, 첫 번째

로, 기판을 제1 전구체 가스에 노출시켜서 제1 전구체층을 상단 영역 상에, 측벽 상에 그리고 하단 영역 상에 컨포멀하게 형성하고, 두 번째로, 기판을 플라스마-여기된 할로젠-함유 가스에 노출시켜서 상단 영역 및 하단 영역의 제1 전구체층을 비활성화시키거나 또는 적어도 부분적으로 제거하고, 세 번째로, 기판을 제1 전구체층과 반응하는 제2 전구체 가스에 노출시켜서 물질의 층을 측벽 상에 형성하는 단계, 및 b) 순차적으로, 첫 번째로, 기판을 제1 전구체 가스에 노출시켜서 제2 전구체층을 상단 영역 상에, 측벽 상에 그리고 하단 영역 상에 컨포멀하게 형성하고, 두 번째로, 기판을 제2 전구체층과 반응하는 제2 전구체 가스에 노출시켜서 물질의 제2 층을 기판 상에 형성하는 단계를 포함한다. 단계 a), 단계 b), 또는 단계 a)와 단계 b)는 에어 갭이 형성될 때까지 적어도 1회 반복될 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0008]

본 발명의 더 완전한 이해 및 이의 수반되는 많은 이점은 첨부된 도면과 관련하여 고려될 때 이하의 상세한 설명을 참조하여 더 잘 이해됨에 따라 용이하게 달성될 것이며, 첨부된 도면에서:

도 1은 본 발명의 실시형태에 따라 기판을 처리하기 위한 공정 흐름도이다;

도 2a 내지 도 2f는 본 발명의 실시형태에 따라 기판을 처리하는 방법을 단면도를 통해 개략적으로 도시한다;

도 3은 본 발명의 실시형태에 따라 기판을 처리하기 위한 공정 흐름도이다;

도 4a 내지 도 4g는 본 발명의 실시형태에 따라 기판을 처리하는 방법을 단면도를 통해 개략적으로 도시한다; 그리고

도 5는 본 발명의 실시형태에 따라 SiO<sub>2</sub> 물질에 형성된 에어 갭의 단면 주사 전자 현미경 사진(scanning electron micrograph: SEM) 이미지를 나타낸다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0009]

진보된 반도체 디바이스에서 에어 갭을 제작하는 방법이 설명된다. 도 1은 본 발명의 실시형태에 따라 기판을 처리하기 위한 공정 흐름도이고, 도 2a 내지 도 2f는 본 발명의 실시형태에 따라 기판을 처리하는 방법을 단면도를 통해 개략적으로 도시한다.

[0010]

도 1의 공정 흐름(1)은 (100)에서, 기저막(200) 및 상단 영역(201)과 측벽(208)을 가진 상승된 특징부(202), 및 상승된 특징부(202) 사이의 하단 영역(206)을 포함하는 기판(2)을 제공하는 단계를 포함한다. 상승된 특징부(202)는 상승된 특징부(202) 사이에 함몰된 특징부(204)를 획정한다. 함몰된 특징부(204)는 예를 들어, 200nm 미만, 100nm 미만, 50nm 미만, 25nm 미만, 20nm 미만 또는 10nm 미만인 폭(207)을 가질 수 있다. 다른 실시예에서, 함몰된 특징부(204)는 5nm 내지 10nm, 10nm 내지 20nm, 20nm 내지 50nm, 50nm 내지 100nm, 100nm 내지 200nm, 10nm 내지 50nm 또는 10nm 내지 100nm인 폭(207)을 가질 수 있다. 폭(207)은 또한 임계 치수(critical dimension: CD)로서 지칭될 수 있다. 함몰된 특징부(204)는 예를 들어, 25nm, 50nm, 100nm, 200nm 또는 그 이상의 깊이를 가질 수 있다.

[0011]

일부 실시예에서, 기저막(200) 및 상승된 특징부(202)는 동일한 물질을 포함할 수 있거나 또는 동일한 물질로 이루어질 수 있다. 하나의 실시예에서, 기저막(200) 및 상승된 특징부(202)는 Si를 포함할 수 있거나 또는 Si로 이루어질 수 있다. 일부 실시예에서, 상승된 특징부(202)는 유전 물질, 예를 들어, SiO<sub>2</sub>, SiON, SiN, 고-k 물질, 저-k 물질 또는 초저-k 물질을 포함할 수 있다. 함몰된 특징부(204)는 잘 알려진 리소그래피 공정 및 에칭 공정을 사용하여 형성될 수 있다.

[0012]

공정 흐름(1)은 기판(2)을 가스 펄스 시퀀스에 노출시켜서 기판(2) 상에 에어 갭을 형성하는 물질을 증착하는 단계를 더 포함하고, 가스 펄스 시퀀스는, 임의의 순서로: (102)에서, 순차적으로, 첫 번째로, 기판을 제1 전구체 가스에 노출시켜서 제1 전구체층을 측벽의 하부 부분 및 하단 영역이 아닌 상단 영역 상에 그리고 측벽의 상부 부분 상에 컨포멀하지 않게 형성하고(도 2b), 두 번째로, 기판을 제1 전구체층과 반응하는 제2 전구체 가스에 노출시켜서 물질의 제1 층을 기판 상에 형성하는 단계(도 2c), 및 (104)에서, 순차적으로, 첫 번째로, 기판을 제1 전구체 가스에 노출시켜서 제2 전구체층을 상단 영역 상에, 측벽 상에 그리고 하단 영역 상에 컨포멀하게 형성하고(도 2d), 두 번째로, 기판을 제2 전구체층과 반응하는 제2 전구체 가스에 노출시켜서 물질의 제2 층을 기판 상에 형성하는 단계(도 2e)를 포함한다.

[0013]

도 2b는, 측벽(208)의 하부 부분 및 하단 영역(206)이 아닌, 상단 영역(201) 상에 그리고 측벽(208)의 상부 부

본 상에 컨포멀하지 않게 형성되는 제1 전구체층(210)을 개략적으로 도시한다. 본 발명의 실시형태에 따르면, 제1 전구체층(210)은 a) 함몰된 특징부(204)에서 제1 전구체 가스의 고갈을 발생시키는 제1 전구체 가스의 불포화 노출을 사용하여 기관에서의 포화 방식을 제어하는 것, b) 하단 영역(206)으로의 제1 전구체 가스의 확산을 제어하기 위한 기관에서의 압력 제어, c) 원자층 증착(atomic layer deposition: ALD) 공정 동안 제1 전구체 가스를 분배하는 가스 유입부 아래에서의 회전하는 기관의 공간 신속 수평 이동, 또는 d) 상단 영역(201) 상 그리고 측벽(208)의 상부 부분 상의 컨포멀한 전구체층의 플라즈마 치밀화, 후속하여 측벽(208)의 하부 부분 상의 그리고 하단 영역(206) 상의 컨포멀한 전구체층의 에칭을 포함하는 다양한 방법에 의해 증착될 수 있거나 또는 형성될 수 있다.

[0014] 도 2c는 도 2b에서 제1 전구체층(210)과 반응하는 제2 전구체 가스의 노출로부터의 물질(212)의 제1 층의 형성을 도시한다.

[0015] 도 2d는 상단 영역(201) 상에, 측벽(208) 상에 그리고 하단 영역(206) 상에 컨포멀하게 형성되는 제2 전구체층(214)을 도시한다. 제2 전구체층(214)은 상승된 특징부(202) 사이의 하단 영역(206)에 도달하고 하단 영역을 포화시키는 제1 전구체 가스의 포화 노출을 사용하여 증착될 수 있다.

[0016] 도 2e는 도 2d에서 제2 전구체층(214)과 반응하는 제2 전구체 가스의 노출로부터의 물질(216)의 제2 층의 형성을 도시한다.

[0017] 단계 (102), 단계 (104) 또는 단계 (102)와 단계 (104) 둘 다는 일단 에어 갭이 기관(2) 상에 형성될 때까지 적어도 1회 반복될 수 있다. 단계 (102) 및 (104)는 임의의 순서로, 즉, 단계 (104) 전에 단계 (102) 또는 단계 (102) 전에 단계 (104)로 수행될 수 있다. 도 2f는 함몰된 특징부(204)가 상단부 근방에서 핀치 오프될 때까지 부가적인 물질의 증착 후 물질(218) 내 에어 갭(220)의 형성을 도시한다. 에어 갭(220)을 포함하는 물질(218)은 물질(212)의 제1 층, 물질(216)의 제2 층 및 함몰된 특징부(204)의 상단부 근방의 개구를 폐쇄하는 데 필요한 임의의 추가의 물질을 포함한다.

[0018] 하나의 실시예에서, 제1 전구체 가스는 금속-함유 전구체를 포함할 수 있고 제1 및 제2 전구체층(210 및 214)은 대략 1 원자층 두께인 제1 전구체의 흡착층을 형성할 수 있다.

[0019] 일부 실시예에서, 금속-함유 전구체는 알루미늄, 티타늄, 또는 이들의 조합물을 포함한다. 금속-함유 전구체의 예는 알루미늄(Al), 티타늄(Ti), 또는 알루미늄과 티타늄 둘 다를 포함한다. 하나의 실시형태에 따르면, 제1 및 제2 전구체층(210 및 214)은 Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlN, AlON, Al-함유 전구체, Al-합금, CuAl, TiAlN, TaAlN, Ti, TiAlC, TiO<sub>2</sub>, TiON, TiN, Ti-함유 전구체, Ti-합금 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0020] 본 발명의 실시형태는 매우 다양한 Al-함유 전구체를 활용할 수 있다. 예를 들어, 많은 알루미늄 전구체는 화학식, 즉, AlL<sub>1</sub>L<sub>2</sub>L<sub>3</sub>D<sub>x</sub>(L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>는 개별적인 음이온 리간드이고, D는 중성 도너 리간드이고 x는 0, 1 또는 2일 수 있음)를 갖는다. 각각의 L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub> 리간드는 알콕시드, 할라이드, 아릴옥시드, 아미드, 시클로펜타디에닐, 알킬, 실릴, 아미디네이트, β-디케토네이트, 케토이미네이트, 실라노에이트 및 카르복실레이트의 군으로부터 개별적으로 선택될 수 있다. D 리간드는 에테르, 푸란, 피리딘, 피롤, 피롤리딘, 아민, 크라운 에테르, 글림(glyme) 및 니트릴의 군으로부터 선택될 수 있다.

[0021] 알루미늄 전구체의 다른 예는 AlMe<sub>3</sub>, AlEt<sub>3</sub>, AlMe<sub>2</sub>H, [Al(O<sup>i</sup>Bu)<sub>3</sub>]<sub>4</sub>, Al(CH<sub>3</sub>COCHCOCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, AlBr<sub>3</sub>, AlI<sub>3</sub>, Al(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>, [Al(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, Al(<sup>i</sup>Bu)<sub>2</sub>Cl, Al(<sup>i</sup>Bu)<sub>3</sub>, Al(<sup>i</sup>Bu)<sub>2</sub>H, AlEt<sub>2</sub>Cl, Et<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(O<sup>i</sup>Bu)<sub>3</sub> 및 Al(THD)<sub>3</sub>을 포함한다.

[0022] 본 발명의 실시형태는 매우 다양한 Ti-함유 전구체를 활용할 수 있다. 예는 "Ti-N" 분자 내 결합을 가진 Ti-함유 전구체를 포함하고, Ti(NEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(TDEAT), Ti(NMeEt)<sub>4</sub>(TEMAT), Ti(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(TDMAT)를 포함한다. 다른 예는 "Ti-C" 분자 내 결합을 포함하는 Ti-함유 전구체를 포함하고, Ti(COCH<sub>3</sub>)( $\eta$ -5-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl, Ti( $\eta$ -5-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Cl<sub>2</sub>, Ti( $\eta$ -5-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Cl<sub>3</sub>, Ti( $\eta$ -5-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Ti( $\eta$ -5-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>)Cl<sub>3</sub>, Ti(CH<sub>3</sub>)( $\eta$ -5-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl, Ti( $\eta$ -5-C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Ti(( $\eta$ -5-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl, Ti(( $\eta$ -5-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Ti( $\eta$ -5-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>, Ti( $\eta$ -5-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>, Ti(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>( $\eta$ -5-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), Ti(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>( $\eta$ -5-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, Ti(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Ti( $\eta$ -5-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)( $\eta$ -7-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>), Ti( $\eta$ -5-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)( $\eta$ -8-C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>), Ti(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>( $\eta$ -5-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, Ti((C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>( $\eta$ -H)<sub>2</sub>, Ti( $\eta$ -5-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, Ti( $\eta$ -5-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(H)<sub>2</sub> 및 Ti(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>( $\eta$ -5-C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>)<sub>2</sub>를 포함한다. TiCl<sub>4</sub>는 "Ti-할로젠" 결합을 포함하는 티타늄 할라이드 전구체의 예이다.



- [0023] 일부 실시형태에 따르면, 제2 전구체 가스는 실라놀 가스를 포함할 수 있고 기판 상에 증착된 물질은  $\text{SiO}_2$ 를 포함할 수 있다. 일부 실시예에서, 실라놀 가스는 트리스(tert-펜톡시) 실라놀(TPSOL), 트리스(tert-부톡시) 실라놀 및 비스(tert-부톡시)(이소프로폭시) 실라놀로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0024] 임의의 산화 및 가수분해 작용제의 부재 시, 기판은  $\text{SiO}_2$  막을 증착시키기 위해 대략  $150^\circ\text{C}$  이하의 기판 온도에서 실라놀 가스를 포함하는 공정 가스에 노출될 수 있다.  $\text{SiO}_2$  막의 두께는 전구체층 상의 실라놀 가스의 자가-제한 흡착에 의해 제어된다. 측매 효과는  $\text{SiO}_2$  막이 약 3nm 두께가 될 때까지 관찰되었고, 그 후  $\text{SiO}_2$  증착이 중지된다. 또 다른 실시형태에서, 기판 온도는 대략  $120^\circ\text{C}$  이하일 수 있다. 추가의 또 다른 실시형태에서, 기판 온도는 대략  $100^\circ\text{C}$  이하일 수 있다.
- [0025] 도 5는 본 발명의 실시형태에 따라  $\text{SiO}_2$  물질(500)에 형성된 에어 갭(502)의 단면 주사 전자 현미경 사진(SEM) 이미지를 나타낸다.  $\text{SiO}_2$  물질(500)은 도 1 및 도 2a 내지 도 2f에 설명된 실시형태에 따라 상승된 특징부 위에 증착되었다. 제1 전구체는  $\text{AlMe}_3$ 를 포함하고 제2 전구체는 트리스(tert-펜톡시) 실라놀을 포함한다.
- [0026] 도 3은 본 발명의 실시형태에 따라 기판을 처리하기 위한 공정 흐름도이고, 도 4a 내지 도 4g는 본 발명의 실시형태에 따라 기판을 처리하는 방법을 단면도를 통해 개략적으로 도시한다.
- [0027] 공정 흐름(3)은 300에서, 기저막(400) 및 상단 영역(401)과 측벽(408)을 가진 상승된 특징부(402), 및 상승된 특징부(402) 사이의 하단 영역(406)을 포함하는 기판(4)을 제공하는 단계를 포함한다. 도 4a에 도시된 바와 같이, 상승된 특징부(402)는 상승된 특징부(402) 사이에 폭(407)을 가진 함몰된 특징부(404)를 확정한다.
- [0028] 공정 흐름(3)은 기판(4)을 가스 펄스 시퀀스에 노출시켜서 기판(4) 상에 에어 갭을 형성하는 물질을 증착시키는 단계를 더 포함하고, 가스 펄스 시퀀스는, 임의의 순서로: (302)에서, 순차적으로, 첫 번째로, 기판을 제1 전구체 가스에 노출시켜서 제1 전구체층을 상단 영역 상에, 측벽 상에 그리고 하단 영역 상에 컨포멀하게 형성하고(도 4b), 두 번째로, 기판을 플라즈마-여기된 할로젠-함유 가스에 노출시켜서 상단 영역 및 하단 영역의 제1 전구체층을 비활성화시키거나 또는 적어도 부분적으로 제거하고(도 4c), 세 번째로, 기판을 제1 전구체층과 반응하는 제2 전구체 가스에 노출시켜서 물질의 제1 층을 측벽 상에 형성하는 단계(도 4d), 및 (304)에서, 순차적으로, 첫 번째로, 기판을 제1 전구체 가스에 노출시켜서 제2 전구체층을 상단 영역 상에, 측벽 상에 그리고 하단 영역 상에 컨포멀하게 형성하고(도 4e), 두 번째로, 기판을 제2 전구체층과 반응하는 제2 전구체 가스에 노출시켜서 물질의 부가적인 층을 기판 상에 형성하는 단계(도 4f)를 포함한다. 단계 a), 단계 b) 또는 단계 a)와 단계 b)는 제1 및 제2 물질 층의 두께를 증가시키기 위해 적어도 1회 반복될 수 있다.
- [0029] 도 4b는 상단 영역(401) 상에, 측벽(408) 상에 그리고 하단 영역(406) 상에 컨포멀하게 형성되는 제1 전구체층(410)을 도시한다. 하나의 실시형태에 따르면, 제1 전구체층(410)은 제1 전구체 가스의 포화 노출을 사용하여 증착될 수 있다.
- [0030] 도 4c는 기판(4)을 플라즈마-여기된 할로젠-함유 가스에 노출시킨 후의 제1 전구체층(410)을 도시한다. 플라즈마-여기된 할로젠-함유 가스에 대한 노출은 상단 영역(401) 및 하단 영역(406)으로부터 제1 전구체층(410)을 제거한다. 할로젠-함유 가스의 비제한적인 예는  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{TiCl}_4$  또는 이들의 조합물을 포함한다. 할로젠-함유 가스는 불활성 가스, 예컨대, 아르곤(Ar)을 더 포함할 수 있다. 일부 실시예에서, 플라즈마 여기는 고밀도 플라즈마 공급원, 예를 들어, 유도성 결합 플라즈마(inductively coupled plasma: ICP) 공급원 또는 마이크로파 플라즈마 공급원을 사용하여 수행될 수 있다. 기판(4)은 플라즈마 노출의 이방성 특성을 더 강화하기 위해 기판 홀더를 통해 편향될 수 있다. 또한, 공정 조건, 예컨대, 기판 온도, 가스 압력 및 플라즈마 전력은 제1 전구체 층(410)의 제거를 제어하고 기판(4)의 손상을 최소화하도록 선택될 수 있다.
- [0031] 도 4d는 측벽(408) 상에서 도 4c에서 제1 전구체층(410)과 반응하는 제2 전구체 가스의 노출로부터의 물질(412)의 제1 층의 형성을 도시한다.
- [0032] 도 4e는 상단 영역(401) 상에, 측벽(408) 상에 그리고 하단 영역(406) 상에 컨포멀하게 형성되는 제2 전구체층(414)을 도시한다. 제2 전구체층(414)은 상승된 특징부(402) 사이의 하단 영역(406)에 도달하고 하단 영역을 포화시키는 제1 전구체 가스의 포화 노출을 사용하여 증착될 수 있다.
- [0033] 도 4f는 도 4e에서 제2 전구체층(414)과 반응하는 제2 전구체 가스의 노출로부터의 물질(416)의 제2 층의 형성을 도시한다.

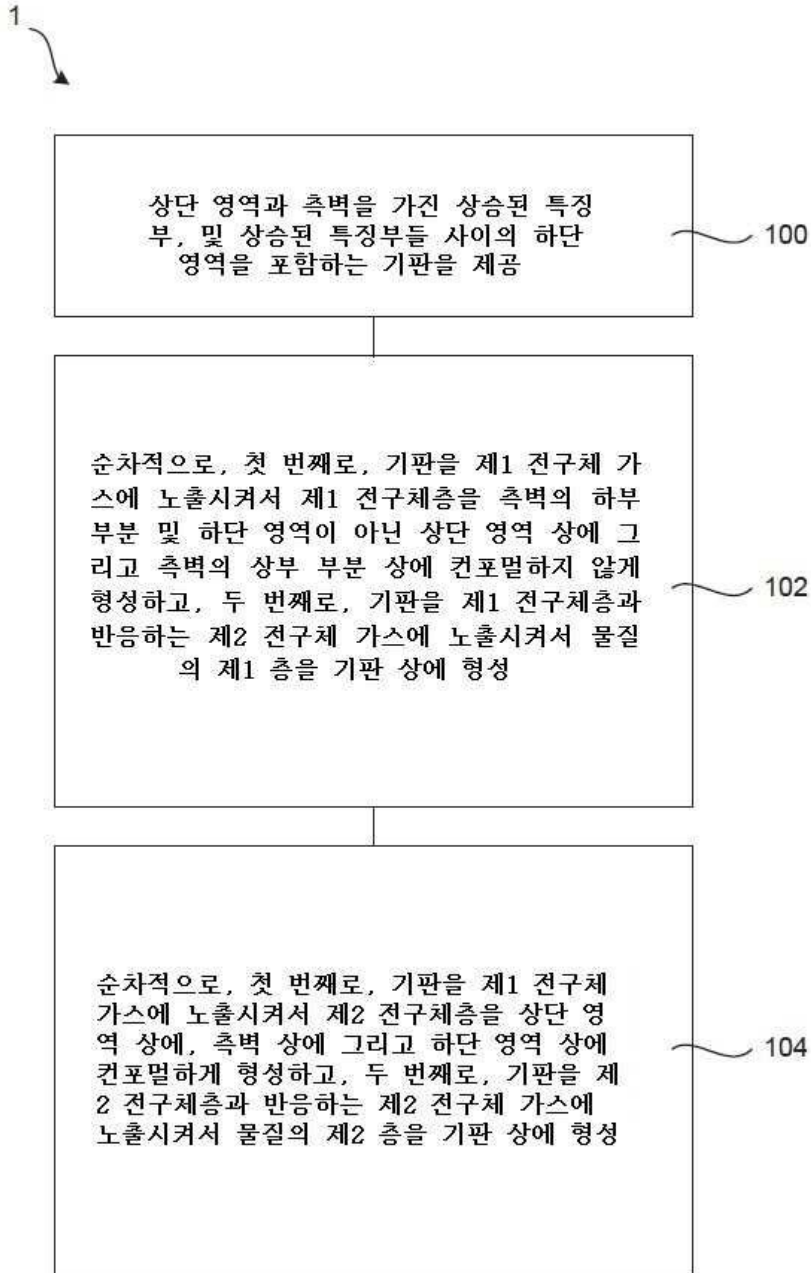


[0034] 단계 (302), (304) 또는 (302)와 (304) 둘 다는 일단 에어 갭이 기관(4) 상에 형성될 때까지 적어도 1회 반복될 수 있다. 단계 (302) 및 (304)는 임의의 순서로, 즉, 단계 (304) 전에 단계 (302) 또는 단계 (302) 전에 단계 (304)로 수행될 수 있다. 도 4g는 함몰된 특징부(404)가 상단부 근방에서 핀치 오프될 때까지 부가적인 물질의 증착 후 물질(418) 내 에어 갭(420)의 형성을 도시한다. 에어 갭(420)을 포함하는 물질(418)은 물질(412)의 제1 층, 물질(416)의 제2 층 및 함몰된 특징부(404)의 상단부 근방의 개구를 폐쇄하는 데 필요한 임의의 추가의 물질을 포함한다.

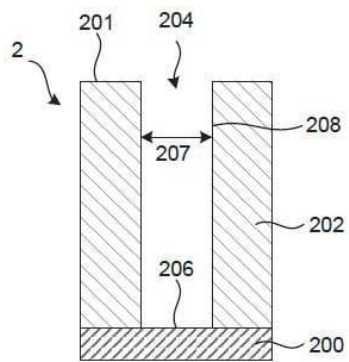
[0035] 진보된 반도체 디바이스에서 에어 갭을 제작하는 방법을 위한 복수의 실시형태가 설명되었다. 본 발명의 실시형태의 전술한 설명은 예시 및 설명의 목적을 위해 제시되었다. 본 발명을 개시된 정확한 형태로 한정하거나 총망라하려고 의도되지 않는다. 이러한 설명 및 이하의 청구범위는 설명을 위한 목적으로만 사용되고 한정적인 것으로 해석되어서는 안 되는 용어를 포함한다. 당업자라면 위의 교시내용을 고려하여 다수의 변형 및 변경이 가능하다는 것을 이해할 수 있다. 당업자라면 도면에 도시된 다양한 컴포넌트에 대한 다양한 동등한 조합 및 대체를 이해할 것이다. 따라서, 본 발명의 범위는 이러한 상세한 설명에 의해서 한정되는 것이 아니라, 오히려 본 명세서에 첨부된 청구범위에 의해 한정되는 것으로 의도된다.

도면

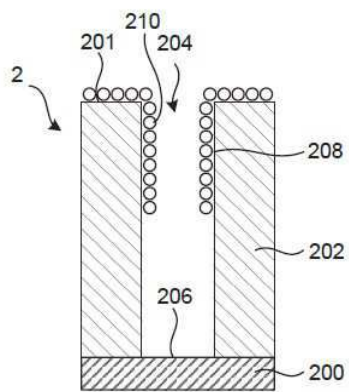
도면1



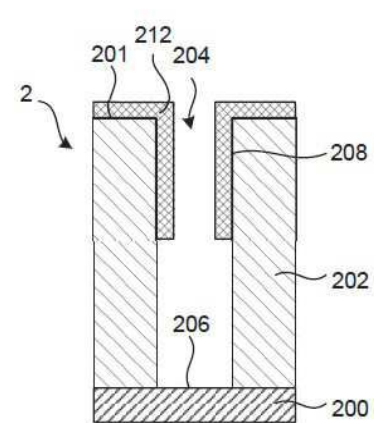
도면2a



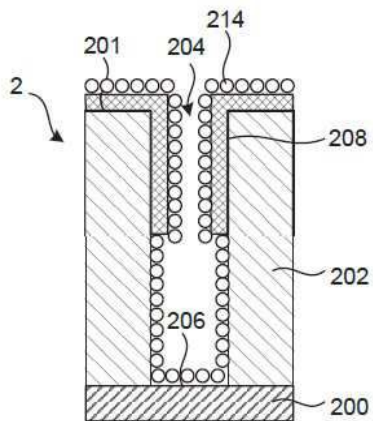
도면2b



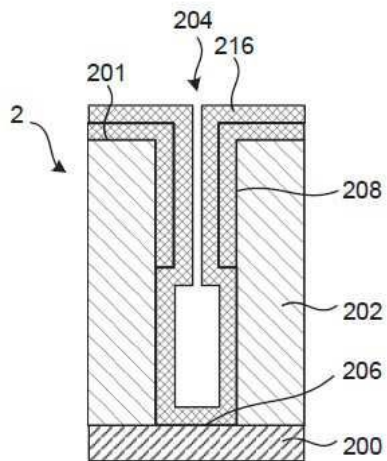
도면2c



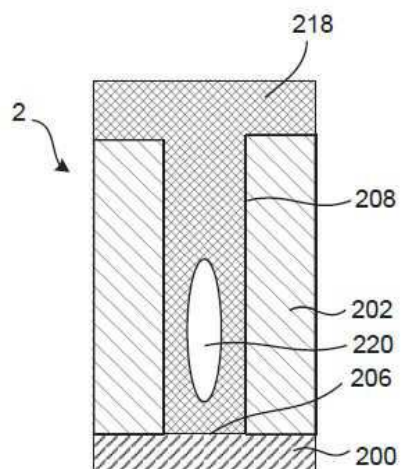
도면2d



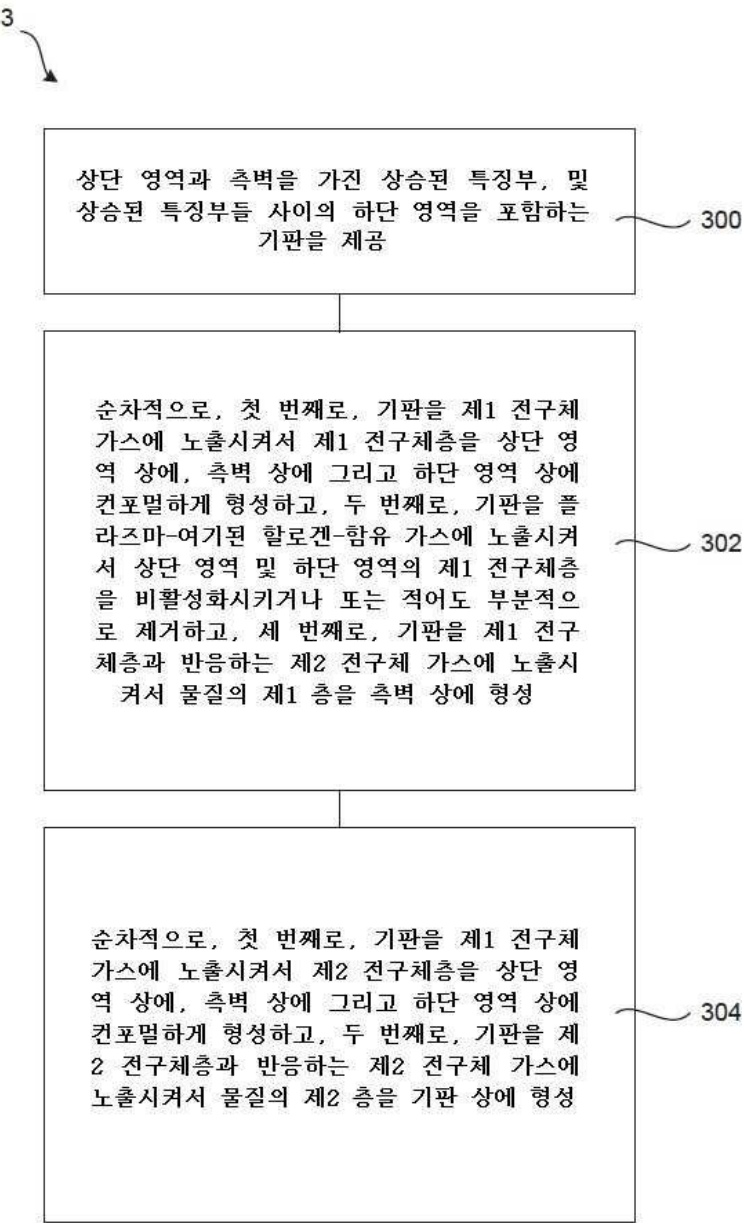
도면2e



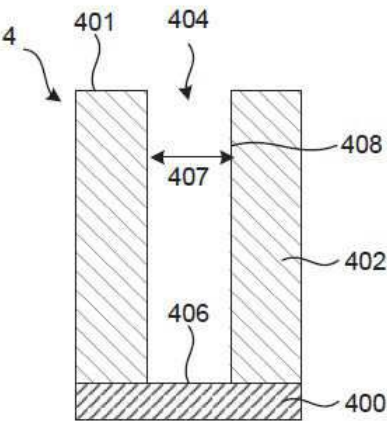
도면2f



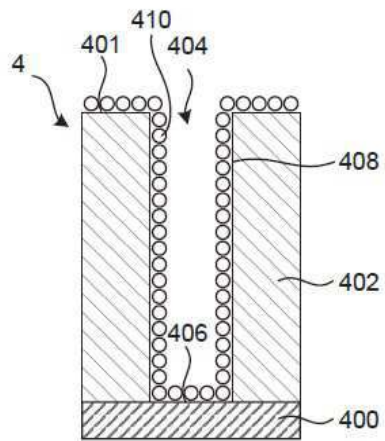
도면3



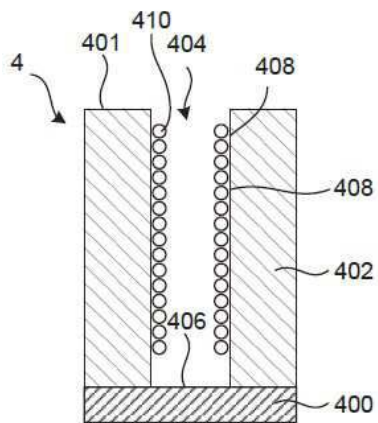
도면4a



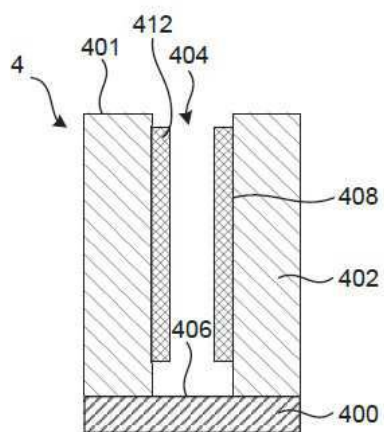
도면4b



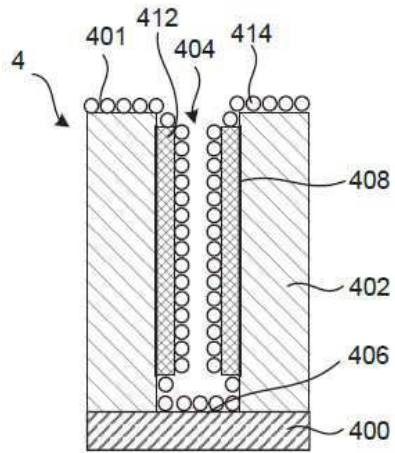
도면4c



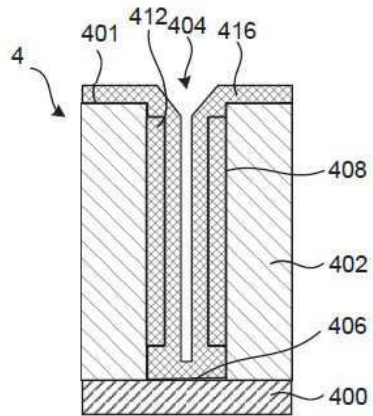
도면4d



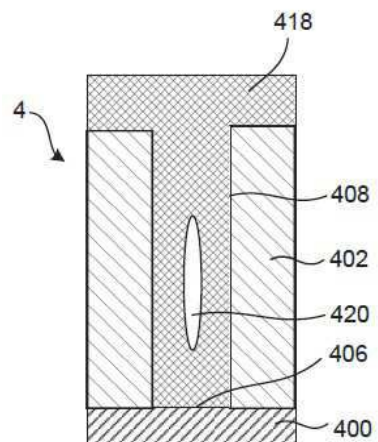
도면4e



도면4f



도면4g





도면5

