



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년04월16일
(11) 등록번호 10-2796184
(24) 등록일자 2025년04월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 21/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 21/0228 (2013.01)
H01L 21/02181 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0016711
(22) 출원일자 2020년02월12일
심사청구일자 2023년01월27일
(65) 공개번호 10-2020-0099986
(43) 공개일자 2020년08월25일
(30) 우선권주장
62/805,345 2019년02월14일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2007247689 A*
JP2013165189 A*
KR1020050067548 A*
US20100270626 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
에이에스엠 아이피 홀딩 비.브이.
네덜란드 에이피 알메르 1322 베르스테르케르스트
라아트 8
(72) 발명자
이바노바 타티아나
네덜란드 에이피 알메르 1322 베르스테르케르스트
라아트 8 에이에스엠 아이피 홀딩 비.브이.
시폴라 페르투
네덜란드 에이피 알메르 1322 베르스테르케르스트
라아트 8 에이에스엠 아이피 홀딩 비.브이.
기븐스 마이클 유진
네덜란드 에이피 알메르 1322 베르스테르케르스트
라아트 8 에이에스엠 아이피 홀딩 비.브이.
(74) 대리인
윤앤리특허법인(유한)

전체 청구항 수 : 총 28 항

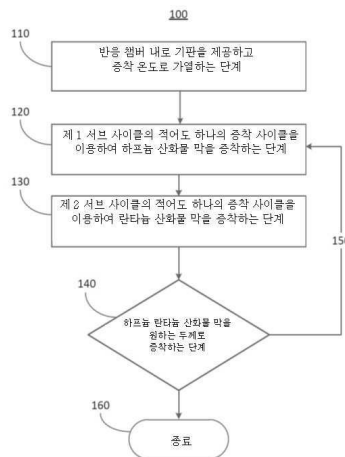
심사관 : 강명희

(54) 발명의 명칭 반응 챔버에서 주기적 증착 공정에 의해 기판 상에 하프늄 란타넘 산화물 막을 증착하는 방법

(57) 요약

반응 챔버에서 주기적 증착 공정에 의해 기판 상에 하프늄 란타넘 산화물 막을 증착하는 방법이 개시된다. 방법은, 주기적 증착 공정의 제1 서브 사이클을 이용하여 기판 상에 하프늄 산화물 막을 증착하는 단계; 및 주기적 증착 공정의 제2 서브 사이클을 이용하여 란타넘 산화물 막을 증착하는 단계를 포함할 수 있다.

대표도



(52) CPC특허분류

H01L 21/02192 (2013.01)

H01L 21/02356 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

반응 챔버에서 주기적 증착 공정에 의해 기판 상에 하프늄 란타늄 산화물 막을 증착하기 위한 방법으로서, 상기 방법은,

상기 주기적 증착 공정의 제1 서브 사이클의 적어도 하나의 증착 사이클을 이용하여, 상기 기판 상에 하프늄 산화물 막을 증착하는 단계로서, 상기 제1 서브 사이클의 상기 적어도 하나의 증착 사이클은,

하프늄 기상 전구체와 상기 기판을 접촉시키는 단계, 및

물(H₂O)을 포함하는 제1 산화제 전구체와 상기 기판을 접촉시키는 단계를 포함하고;

상기 주기적 증착 공정의 제2 서브 사이클의 적어도 하나의 증착 사이클을 이용하여, 상기 기판 상에 란타늄 산화물 막을 증착하는 단계로서, 상기 제2 서브 사이클의 상기 적어도 하나의 증착 사이클은,

란타늄 기상 전구체와 상기 기판을 접촉시키는 단계; 및

산소 분자(O₂)를 포함하는 제2 산화제 전구체와 상기 기판을 접촉시키는 단계를 포함하고,

상기 주기적 증착 공정은, 수행된 다수의 제2 서브 사이클에 대해 수행된 다수의 제1 서브 사이클의 비를 가변하는 단계를 포함하되, 슈퍼 사이클당 수행된 제1 서브 사이클에 대해 수행된 제2 서브 사이클의 비는 0.1 미만인, 방법

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 하프늄 기상 전구체는 하프늄 할라이드 전구체 또는 하프늄 금속유기 전구체 중 적어도 하나를 포함하는, 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 하프늄 할라이드 전구체는 하프늄 테트라클로라이드(HfCl₄), 하프늄 테트라요오드(HfI₄), 또는 하프늄 테트라브로마이드(HfBr₄) 중 적어도 하나를 포함하는, 방법.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 하프늄 금속유기 전구체는 테트라키스(에틸메틸아미도)하프늄(Hf(NEtMe)₄), 테트라키스(디메틸아미도)하프늄(Hf(NMe₂)₄), 테트라키스(디에틸아미도)하프늄(Hf(NEt₂)₄), 트리스(디메틸아미도)시클로펜타디에닐하프늄(HfCp(NMe₂)₃), 또는 비스(메틸시클로펜타디에닐)메톡시메틸 하프늄((MeCp)₂Hf(CH)₃(OCH₃)) 중 적어도 하나를 포함하는, 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 란타늄 기상 전구체는 란타늄 아미디네이트 또는 란타늄 시클로펜타디에닐 화합물 중 적어도 하나를 포함하는, 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 하프늄 산화물 막을 상기 기판 상에 증착하기 전에, 상기 기판을 100° C 내지 400° C의 온도로 가열하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 하프늄 란타늄 산화물 막에서 란타늄 조성의 균일성은 2 원자%(1 시그마) 미만인, 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 하프늄 란타늄 산화물 막은 10 원자% 미만의 란타늄 조성을 갖는, 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 하프늄 란타늄 산화물 막은 1 원자% 이하의 란타늄 조성을 갖는, 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 하프늄 란타늄 산화물 막은 20 나노미터 미만의 두께를 갖는, 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 하프늄 란타늄 산화물 막은 3 나노미터 내지 10 나노미터의 두께를 갖는, 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 제2 산화제 전구체는 99.999% 초과 순도를 갖는 산소 분자(O₂)를 포함하는, 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 제1 산화제 전구체는 5 MΩ-cm 초과 전기 비저항을 갖는 물을 포함하는, 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 하프늄 산화물 막은 3 나노미터 미만의 두께로 증착되는, 방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 상기 란타늄 산화물 막은 3 나노미터 미만의 두께로 증착되는, 방법.

청구항 16

제1항에 있어서, 상기 하프늄 란타늄 산화물 막은 삼원 하프늄 란타늄 산화물 막을 포함하는, 방법.

청구항 17

제1항에 있어서, 상기 하프늄 란타늄 산화물 막은 나노 적층체를 포함하는, 방법.

청구항 18

반응 챔버에서 주기적 증착 공정에 의해 기판 상에 하프늄 란타늄 산화물 막을 증착하기 위한 방법으로서, 상기 방법은,

상기 주기적 증착 공정의 제1 서브 사이클의 적어도 하나의 증착 사이클을 이용하여, 상기 기판 상에 하프늄 산화물 막을 증착하는 단계로서, 상기 제1 서브 사이클의 상기 적어도 하나의 증착 사이클은,

하프늄 기상 전구체와 상기 기판을 접촉시키는 단계, 및

물(H₂O)을 포함하는 제1 산화제 전구체와 상기 기판을 접촉시키는 단계를 포함하고;

상기 주기적 증착 공정의 제2 서브 사이클의 적어도 하나의 증착 사이클을 이용하여, 상기 기판 상에 란타늄 산화물 막을 증착하는 단계로서, 상기 제2 서브 사이클의 상기 적어도 하나의 증착 사이클은,

란타늄 기상 전구체와 상기 기판을 접촉시키는 단계; 및

산소 분자(O₂)를 포함하는 제2 산화제 전구체와 상기 기판을 접촉시키는 단계를 포함하고,

상기 하프늄 란타늄 산화물 막은 1 원자% 이하의 란타늄 조성을 갖는, 방법.

청구항 19

삭제

청구항 20

제1항에 있어서, 상기 하프늄 란타늄 산화물 막은 2 원자% 미만의 탄소 조성을 포함하는, 방법.

청구항 21

제1항에 있어서, 상기 하프늄 란타늄 산화물 막의 증착에 이어서 상기 하프늄 란타늄 산화물 막을 열적으로 어닐링하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 22

제21항에 있어서, 상기 하프늄 란타늄 산화물 막은 800° C 미만의 온도에서 열적으로 어닐링되는, 방법.

청구항 23

제21항에 있어서, 상기 하프늄 란타늄 산화물 막을 열적으로 어닐링하는 단계는, 상기 하프늄 란타늄 산화물 막을 적어도 부분적으로 결정화하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 24

제23항에 있어서, 상기 하프늄 란타늄 산화물 막은 600° C 미만의 결정화 온도를 갖는 1 원자% 이하의 란타늄의 조성을 포함하는, 방법.

청구항 25

제23항에 있어서, 상기 하프늄 란타늄 산화물 막은 450° C 미만의 결정화 온도를 갖는 1 원자% 이하의 란타늄의 조성을 포함하는, 방법.

청구항 26

제23항에 있어서, 상기 적어도 부분적으로 결정화된 하프늄 란타늄 산화물 막은 사방정계 결정 구조를 포함하는, 방법.

청구항 27

제1항에 있어서, 상기 제1 서브 사이클 및 상기 제2 서브 사이클은 원자층 증착 공정을 포함하는, 방법.

청구항 28

제1항에 있어서, 상기 주기적 증착 공정은 하나 이상의 반복된 슈퍼 사이클을 포함하되, 각각의 슈퍼 사이클은 상기 기판 상에 상기 하프늄 산화물 막을 증착하는 단계 및 상기 기판 상에 상기 란타늄 산화물 막을 증착하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 29

제28항에 있어서, 상기 제2 서브 사이클은 단위 슈퍼 사이클 내의 상기 제1 서브 사이클 이전에 수행되는, 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시는 일반적으로 주기적 증착 공정에 의해 산화물 막을 증착하는 방법, 및 특히 제1 서브 사이클 및 제2 서브 사이클을 포함하는 주기적인 증착 공정에 의해 하프늄 란타늄 산화물 막을 증착하기 위한 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 수 년간, 이산화 실리콘(SiO₂)은 트랜지스터 게이트 유전체 및 커패시터 유전체와 같은 구성 요소를 위해 반도체 기판에 사용되어 왔다. 그러나, 회로 구성 요소의 크기가 감소함에 따라, SiO₂의 전기 성능 특성은 누설 전류가

증가하는 것과 같이 원하지 않는 영향을 초래한다. SiO₂와 같은 구세대 유전체를 차세대 집적 회로의 기하 구조의 제조에 사용하는 경우, 고속 및 저 전력 성능을 유지하기 위해 누설 전류를 제어하는 것은 도전 과제를 제공한다.

[0003] 새로운 공정, 특히 65 nm 미만의 제조 기하 구조를 사용하는 것들은, 반도체 제조에 높은 유전 상수("high-k") 절연체를 포함하는 것을 시작하고 있다. 일부 칩 업체는 특히 45 nm 미만의 공정 기하 구조의 경우, 현재 high-k 유전체에 의존한다. SiO₂ 게이트 유전체를 high-k 유전체로 대체하는 것은, 누설 및 다른 전기적 성능 기준을 제어하면서 소형 소자의 기하 구조를 달성하는 데 중요하다.

[0004] high-k 유전체의 사용은 트랜지스터 게이트 유전체와 같은 집적 회로 구성 요소의 스케일링을 더 작게 허용하지만, 새로운 성능 문제가 그들의 사용을 통해 발생한다. 예를 들어, 종래의 게이트 전극이 HfO₂와 같은 high-k 유전체와 쌍을 이루는 경우, 낮은 수율 및 불량한 임계 전압(V_{th}) 제어와 같은 문제점이 해결되어야 한다.

[0005] high-k 유전체 응용분야에서 삼원 산화물을 사용하는 이점에 관하여 연구가 수행되었다. 구체적으로, 하프늄 란타넘 산화물(HfLaO_x)는 HfO₂와 같은 다른 high-k 유전체와 비교하여 높은 유전 상수 값, 감소된 결정화 온도, 개선된 수율, 및 보다 양호한 임계 전압(V_{th})제어를 제공하는데 장래성을 나타낸다. 또한, HfSiO_x 또는 HfAlO_x와 같은 다른 Hf계 비정질 재료와는 달리, HfLaO_x의 유전율은 높은 값(20 초과)을 보유한다. 따라서 HfLaO_x 유전체는 전기적 성능 기준에서 바람직하지만, 기관 상에 HfLaO_x 유전체의 시간 및 비용 효과적인 제조는 도전 과제를 만든다.

[0006] 따라서, 기관 상에 high-k 하프늄 란타넘 산화물 막을 증착하는 방법이 매우 바람직할 것이다.

발명의 내용

[0007] 본 발명의 내용은 선정된 개념을 단순화된 형태로 소개하기 위해 제공된다. 이들 개념은 하기 본 개시의 예시적 구현예의 상세한 설명에 더 상세하게 설명되어 있다. 본 발명의 내용은 청구된 요지의 주된 특징 또는 필수적인 특징을 구분하려는 의도가 아니며 청구된 요지의 범주를 제한하기 위해 사용하려는 의도 또한 아니다.

[0008] 일부 구현예에서, 반응 챔버에서 주기적 증착 공정에 의해 기관 상에 하프늄 란타넘 산화물 막을 증착하는 방법이 제공된다. 상기 방법은, 주기적 증착 공정의 제1 서브 사이클의 적어도 하나의 증착 사이클을 이용하여 기관 상에 하프늄 산화물 막을 증착하는 단계를 포함할 수 있되, 상기 제1 서브 사이클의 하나의 증착 사이클은, 상기 기관을 하프늄 기상 전구체와 접촉시키는 단계; 및 물(H₂O)을 포함하는 제1 산화제 전구체와 상기 기관을 접촉시키는 단계를 포함한다. 상기 방법은, 또한 상기 주기적 증착 공정의 제2 서브 사이클의 적어도 하나의 증착 사이클을 이용하여 상기 기관 상에 란타넘 산화물 막을 증착하는 단계를 포함할 수 있되, 상기 제2 서브 사이클의 하나의 증착 사이클은, 상기 기관을 란타넘 기상 전구체와 접촉시키는 단계; 및 산소 분자(O₂)를 포함하는 제2 산화제 전구체와 상기 기관을 접촉시키는 단계를 포함한다.

[0009] 선행 기술에 비해 달성되는 장점 및 본 발명을 요약하기 위해, 본 발명의 특정 목적 및 장점이 앞서 본원에 기술되었다. 물론, 모든 목적 및 장점들이 본 발명의 임의의 특별한 구현예에 따라 반드시 달성되는 것이 아니라는 것을 이해하여야 한다. 따라서, 예들 들어 당업자는, 본 발명이, 본원에 교시 또는 제안될 수 있는 다른 목적들 또는 장점들을 반드시 달성하지 않고서, 본원에 교시되거나 제시된 바와 같은 하나의 장점 또는 여러 장점들을 달성하거나 최적화하는 방식으로 구현되거나 수행될 수 있다는 것을 인식할 것이다.

[0010] 이들 구현예 모두는 본원에 개시된 본 발명의 범주 내에 있는 것으로 의도된다. 본 발명은 개시된 임의의 특정 구현예(들)에 한정되지 않으며, 이들 및 다른 구현예들은 첨부된 도면들을 참조하는 특정 구현예들의 다음의 상세한 설명으로부터 당업자에게 용이하게 분명할 것이다.

도면의 간단한 설명

[0011] 본 명세서는 본 발명의 구현예로 간주되는 것을 특별히 지적하고 명백하게 주장하는 청구범위로 결론을 내지만, 본 개시의 구현예들의 장점들은 첨부한 도면들과 관련하여 읽을 때 본 개시의 구현예들의 특정 예의 설명으로부터 더욱 쉽게 확인될 수 있고, 도면들 중:

도 1은 본 개시의 구현예에 따라 주기적 증착 공정의 전체 슈퍼 사이클을 설명하는 공정 흐름을 나타낸다.

도 2는 본 개시의 구현예에 따라 주기적 증착 공정의 제1 서브 사이클을 설명하는 공정을 나타낸다.

도 3은 본 개시의 구현예에 따라 주기적 증착 공정의 제2 서브 사이클을 설명하는 공정을 나타낸다.

도 4는, 본 개시의 구현예에 따라 하프늄 산화물 증착 서브 사이클에 대한 란타넘 산화물 증착 서브 사이클의 비와 관련하여, 다수의 예시적인 하프늄 란타넘 산화물 막에 대한 란타넘 조성의 변화를 보여주는 x 선 광전자 분광학(XPS) 데이터를 나타낸다.

도 5는, 본 개시의 구현예에 따라 란타넘 조성이 증가하는 다수의 예시적인 하프늄 란타넘 산화물 막에 대한 결정화 온도를 나타낸 데이터를 나타낸다.

도 6은, 본 개시의 구현예에 따라 다양한 막 두께에서 란타넘 조성(원자%)이 증가하는 다수의 예시적인 하프늄 란타넘 산화물 막에 대한 결정화 온도를 나타낸 데이터를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0012] 특정 구현예 및 실시예가 아래에 개시되었지만, 당업자는 본 발명이 구체적으로 개시된 구현예 및/또는 본 발명의 용도 및 이들의 명백한 변형 및 균등물을 넘어 확장된다는 것을 이해할 것이다. 따라서, 개시된 발명의 범주는 후술되는 구체적인 개시된 구현예에 의해 제한되지 않도록 의도된다.
- [0013] 본원에 제시된 예시는 임의의 특정한 재료, 구조, 또는 소자의 실제 뷰를 의도하려 하는 것은 아니며, 단지 본 발명의 구현예를 설명하기 위해 사용되는 이상화된 표현이다.
- [0014] 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "주기적 증착"은 반응 챔버 내로 전구체(반응물)를 순차적으로 도입시켜 기판 위에 막을 증착하는 것을 지칭할 수 있으며 원자층 증착 및 주기적 화학 기상 증착과 같은 증착 기술을 포함한다.
- [0015] 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "주기적 화학 기상 증착"은 원하는 증착을 생성시키기 위해 기판 상에서 반응 및/또는 분해되는 둘 이상의 휘발성 전구체에 기판이 순차적으로 노출되는 임의의 공정을 지칭할 수 있다.
- [0016] 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "기판"은, 사용될 수 있는, 또는 그 위에 소자, 회로, 또는 막이 형성될 수 있는, 임의의 하부 재료 또는 재료들을 지칭할 수 있다.
- [0017] 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "원자층 증착"(ALD)은 증착 사이클, 바람직하게는, 복수의 연속 증착 사이클이 반응 챔버에서 수행되는 기상 증착 공정을 지칭할 수 있다. 일반적으로, 각각의 사이클 중에 전구체는 증착 표면(예, 기판 표면, 또는 이전 ALD 사이클로부터의 재료와 같이 이전에 증착된 하부 표면)에 화학 흡착되고, 추가적인 전구체와 쉽게 반응하지 않는(즉, 자기 제한적 반응) 단층 또는 서브 단층을 형성한다. 그 후 필요한 경우, 증착 표면 상에서 화학 흡착된 전구체를 원하는 재료로 전환시키는 용도로, 반응물(예를 들어, 다른 전구체 또는 반응 가스)이 후속해서 공정 챔버에 유입될 수 있다. 일반적으로, 이러한 반응물은 전구체와 더 반응할 수 있다. 각각의 사이클 중에 공정 챔버로부터 과잉의 전구체를 제거하고/하거나, 화학 흡착된 전구체의 변환 후 공정 챔버로부터 과잉의 반응물 및/또는 반응 부산물을 제거하기 위해 퍼지 단계들이 더 활용될 수도 있다. 추가로, 본원에서 사용된 용어 "원자층 증착"은 전구체 조성물(들), 반응 가스, 및 퍼지(예, 불활성 캐리어) 가스의 교번 펄스로 수행되는 경우, "화학 기상 원자층 증착", "원자층 에피택시" (ALE), 분자 빔 에피택시(MBE), 가스 공급원 MBE, 또는 유기금속 MBE, 및 화학적 빔 에피택시와 같은 관련 용어들에 의해 지정된 공정을 포함하는 것을 또한 의미한다.
- [0018] 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "막"은 본원에 개시된 방법에 의해 증착된 임의의 연속적인 또는 비연속적인 구조 및 재료 또는 재료들을 지칭할 수 있다. 예를 들어, "막"은 2D 재료, 나노막대, 나노튜브, 나노라미네이트 또는 나노입자 또는 심지어는 부분 또는 전체 분자층 또는 부분 또는 전체 원자층 또는 원자 및/또는 분자 클러스터를 포함할 수 있다. "막"은 핀홀을 포함하는 재료(들) 또는 층(들)을 또한 포함할 수 있지만 여전히 적어도 부분적으로 연속적일 수 있다.
- [0019] 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "하프늄 란타넘 산화물 막"은 하프늄 성분, 란타넘 성분 및 산소 성분을 포함하는 막을 지칭할 수 있다.
- [0020] 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "서브 사이클"은 소정 횟수로 반복되는 단위 사이클을 하나 이상 포함하는 주기적 증착 공정을 지칭할 수 있다. 두 개 이상의 서브 사이클의 조합은 전체 주기적 증착 공정을 구성할 수 있다. 두 개 이상의 서브 사이클의 이러한 조합은 주기적 증착 슈퍼 사이클로 지칭될 수 있다.

- [0021] 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "금속유기" 또는 "유기금속"은 상호 교환해서 사용되고, 금속 중을 함유하는 유기 화합물을 지칭할 수 있다. 유기금속 화합물은 금속-탄소의 직접 결합을 갖는 금속유기 화합물의 하위 클래스로 간주될 수 있다.
- [0022] 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "접촉" 또는 "노출"은 상호 교환해서 사용되며, 기관의 표면(및 임의의 증착된 막) 및 하나 이상의 전구체 또는 반응물 사이의 상호 작용을 지칭할 수 있다.
- [0023] 다수의 예시적인 물질들은 본 개시의 구현예를 통해 주어지고, 예시적인 물질들 각각에 주어진 화학식들을 제한적인 것으로 이해해서는 안되고, 주어진 비제한적 예시적인 물질들이 주어진 예시적 화학량론에 의해 한정되어서는 아니 되는 점을 주목해야 한다.
- [0024] 광범위한 방법 및 관련 장치가 반도체 같은 기관 상에 높은 유전 상수 막을 증착하기 위해 존재한다. 일부 방법은, 진공 증발 증착, 분자선 에피택시, 화학 기상 증착(CVD)의 다양한 변형(저압 및 유기금속 CVD 및 플라즈마 강화 CVD 포함) 및 원자층 증착(ALD)과 같이 반도체 상에 표면 반응을 활용하여 기관 상에 박막을 형성한다.
- [0025] ALD는, 다양한 전구체 종의 순차적 도입을 통해 기관의 표면 상에 막을 증착하는 방법이다. 종래의 ALD 장치는, 반응기 챔버, 기관 홀더, 전구체 및 반응물을 기관 표면에 제공하기 위한 가스 유입구를 포함하는 가스 흐름 시스템, 및 사용된 가스를 제거하기 위한 배기 시스템을 포함할 수 있다. 성장 메커니즘은 기관 활성 부위 상의 전구체의 흡착에 의존하고, 단층 이하가 기관 상에 형성되도록 조건을 바람직하게 유지함으로써 상기 공정을 자가 종결한다. 기관을 제1 전구체에 노출시키는 단계 다음에, 일반적으로 퍼지 단계 또는 다른 제거 공정(예, 배기 또는 "펌프 다운")이되, 임의의 반응 부산물뿐만 아니라 제1 전구체의 과량은 반응 챔버로부터 제거된다. 그 다음 제2 반응물 또는 전구체가 반응 챔버 내에 도입되고, 이 때 제1 전구체와 반응하며, 이러한 반응은 기관 상에 원하는 막을 생성한다. 기관 상에 흡착된 이용 가능한 제1 전구체 중 모두가 제2 전구체와 반응되었을 경우, 상기 반응은 종결된다. 그 다음, 임의의 잔여 제2 전구체 및 가능한 반응 부산물을 반응 챔버에서 제거하는, 제2 퍼지 또는 다른 제거 단계를 수행한다. 이 사이클은 막을 원하는 두께로 성장시키기 위해 반복될 수 있다.
- [0026] 다른 증착 공정에 대해 ALD의 인식된 장점 중 하나는, 온도가 ALD 윈도우(응축 온도 위이고 전구체의 열 분해 온도 미만임) 내에 있고 충분한 반응물 용량이 제공되어 각 펄스에서 표면을 포화시키기만 하면, 자가 포화하고 균일하다는 것이다. 따라서, 균일한 증착을 얻기 위해 온도 및 가스 공급은 완벽하게 균일할 필요가 없을 수 있다.
- [0027] ALD 공정을 사용하여 상이한 유전체 막이 증착되었다. ALD 공정을 이용하여 증착된 공지된 유전체 막은, 예를 들어 Al_2O_3 , HfO_2 , ZrO_2 , La_2O_3 , 및 Ta_2O_5 와 같은 이원 산화물을 포함할 수 있다. 삼원 산화물은 또한 ALD에 의해 증착될 수 있는 재료이고, 예를 들어 $HfZrO$, $HfAlO$ 및 $HfLaO$ 를 포함할 수 있다. high-k 유전체 응용에서 사용하기 위한 적당한 재료의 선택은, 특정 기관 및 회로 환경에 대한 증착된 재료의 충격을 고려해야 한다.
- [0028] 하프늄 란타넘 산화물의 ALD인 경우, 하프늄 기상 전구체는, 예를 들어 하프늄 테트라클로라이드($HfCl_4$)를 포함할 수 있고, 란타넘 기상 전구체는 $La(THD)_3$ 를 포함할 수 있다. La_2O_3 의 흡습성으로 인해, 종래 기술의 공정에서 산화제로서 오존(O_3)이 자주 H_2O 대신에 사용되지만, 불행하게도, $HfCl_4/O_3$ 공정 및 $La(THD)_3/O_3$ 공정 모두가, 존재하는 오존 양의 작은 변화에 매우 민감하다. 따라서, 이전의 ALD 공정에서 반복 가능한 공정을 달성하는 것이 어렵다.
- [0029] 따라서, 본 개시는, 주기적 증착 공정에 의해 하프늄 란타넘 산화물 막의 증착을 위해 사용될 수 있는 방법을 포함한다. 주기적 증착 공정은, 하프늄 산화물 막의 증착을 위해 이용되는 제1 서브 사이클, 및 란타넘 산화물 막의 증착을 위해 이용되는 제2 서브 사이클을 적어도 포함하는 주기적 증착 슈퍼 사이클을 포함할 수 있다. 하프늄 란타넘 산화물 막은 주기적 증착 슈퍼 사이클을 1회 이상 반복함으로써 증착될 수 있어서 하프늄 산화물과 란타넘 산화물의 교대 막이 기관 상에 증착되도록 한다. 일부 응용예에서, 하프늄 산화물과 란타넘 산화물의 교대 막은, 최종 생성 막이 실질적으로 조성 균일한 하프늄 란타넘 산화물 막, 또는 대안적으로 하프늄 산화물 및 란타넘 산화물의 식별 가능한 교대 층을 포함하는 하프늄 란타넘 산화물 막을 포함하는 나노 적층체 구조를 포함하도록 하는 두께로 증착될 수 있다.
- [0030] 본 개시는, 혼합 산화제 전구체를 사용함으로써, 즉 하프늄 산화물 막을 증착하기 위한 제1 서브 사이클 중에 제1 산화제 전구체를 사용할 수 있고, 란타넘 산화물 막을 증착하기 위한 제2 서브 사이클 중에 (제1 산화제 전구체와 다른) 제2 산화제 전구체를 사용할 수 있어서, 하프늄 란타넘 산화물 막의 ALD에서 종래 기술의 한계를

극복한다.

- [0031] 따라서 본원에 개시된 주기적 증착 공정은, 이전의 증착 공정에 의해 증착된 막보다 우수한 특성을 갖는 하프늄 란타넘 산화물 막을 증착할 수 있다. 또한, 본원에 개시된 주기적 증착 공정은, 하프늄 란타넘 산화물 막을 HfLaO_x 막의 조성에 대한 정밀한 제어뿐만 아니라 HfLaO_x 막의 조성의 향상된 균일성으로 증착할 수 있다.
- [0032] 따라서 본 개시의 구현예는, 반응 챔버에서 주기적 증착 공정에 의해 기판 상에 하프늄 란타넘 산화물 막을 증착하는 방법을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 주기적 증착 공정은, 주기적 증착 공정의 제1 서브 사이클의 적어도 하나의 증착 사이클을 이용하여 기판 상에 하프늄 산화물 막을 증착하는 단계를 포함할 수 있되, 상기 제1 서브 사이클의 하나의 증착 사이클은, 상기 기판을 하프늄 기상 전구체와 접촉시키는 단계; 및 물(H₂O)을 포함하는 제1 산화제 전구체와 상기 기판을 접촉시키는 단계를 포함한다. 상본 개시의 방법은, 또한 상기 주기적 증착 공정의 제2 서브 사이클의 적어도 하나의 증착 사이클을 이용하여 상기 기판 상에 란타넘 산화물 막을 증착하는 단계를 포함할 수 있되, 상기 제2 서브 사이클의 하나의 증착 사이클은, 상기 기판을 란타넘 기상 전구체와 접촉시키는 단계; 및 산소 분자(O₂)를 포함하는 제2 산화제 전구체와 상기 기판을 접촉시키는 단계를 포함한다.
- [0033] 주기적 증착 공정의 비제한적이고 예시적인 구현예는 원자층 증착(ALD)을 포함할 수 있고, ALD는 일반적으로 자기 제한적 반응에 기반하며, 이에 의해 교대 순차적인 반응물 펄스가 증착 사이클당 약 하나의 원자(또는 분자) 단층을 증착하기 위해 사용된다. 증착 조건 및 전구체는 통상적으로 자기 포화 반응을 제공하도록 선택되어, 하나의 반응물의 흡착된 층이 동일한 반응물의 기상 반응물과 비반응성인 표면 종결부를 남긴다. 후속적으로 기판은 이전의 종결부와 반응하는 상이한 전구체와 접촉되어, 연속된 증착을 가능하게 한다. 따라서, 교번 펄스의 각각의 사이클은 통상적으로 원하는 재료를 약 단일층 이하로 남긴다. 그러나 전술된 바와 같이, 당업자는 하나 이상의 ALD 사이클에서 예를 들면, 공정의 교번 특성에도 불구하고 일부 기상 반응이 발생하는 경우, 단일층보다 많은 재료가 증착될 수 있음을 인식할 것이다.
- [0034] 하프늄 란타넘 산화물 막을 증착하기 위한 주기적 증착 공정은, 두 개 이상의 서브 사이클을 포함할 수 있으며, 각각의 서브 사이클은, 예를 들어 하프늄 산화물 막 및 란타넘 산화물 막과 같은 두 개 이상의 막을 증착하기 위한 ALD형 공정을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 서브 사이클은 하프늄 산화물 막의 증착을 위한 ALD형 공정을 포함할 수 있고, 하나의 증착 사이클, 즉 단위 증착 사이클은 기판을 먼저 제1 전구체에 노출시키는 단계, 임의의 미반응된 제1 전구체 및 반응 부산물을 반응 공간으로부터 제거하는 단계, 및 기판을 제2 전구체에 노출시키는 단계, 및 이어서 제2 제거 단계를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 서브 사이클의 제1 전구체는 하프늄 기상 전구체("하프늄 전구체")를 포함할 수 있고 제1 서브 사이클의 제2 전구체는 제1 산화제 전구체를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제2 서브 사이클은 란타넘 산화물 막의 증착을 위한 ALD형 공정을 또한 포함할 수 있고, 하나의 증착 사이클, 즉 단위 증착 사이클은 기판을 먼저 제1 전구체에 노출시키는 단계, 임의의 미반응된 제1 전구체 및 반응 부산물을 반응 공간으로부터 제거하는 단계, 기판을 제2 전구체에 노출시키는 단계, 및 이어서 제2 제거 단계를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제2 서브 사이클의 제1 전구체는 란타넘 기상 전구체를 포함할 수 있고("란타넘 전구체") 제2 서브 사이클의 제2 전구체는 제2 산화제 전구체를 포함할 수 있다.
- [0035] 전구체 사이의 기상 반응을 방지하고 자기 포화 표면 반응을 가능하게 하도록, 전구체는 아르곤(Ar) 또는 질소(N₂)와 같은 불활성 가스에 의해 분리될 수 있다. 그러나, 일부 구현예에서, 기판은 제1 전구체 및 제2 전구체와 별도로 접촉하도록 이동될 수 있다. 반응은 자기 포화되기 때문에, 기판의 엄격한 온도 제어 및 전구체의 정확한 주입량 제어는 요구되지 않을 수 있다. 그러나, 기판 온도는 입사 가스 종이 단층으로 응축되지 않거나 표면에서 분해되지 않도록 하는 것이 바람직하다. 잉여 화학 물질 및 반응 부산물이 존재하는 경우, 기판이 다음 반응 화학 물질과 접촉하기 전에 이들은, 예를 들어 반응 공간을 퍼지하거나 기판을 이동함으로써 기판 표면으로부터 제거된다. 원하지 않는 가스 분자들은 불활성 퍼지 가스의 도움으로 반응 공간으로부터 효과적으로 방출될 수 있다. 진공 펌프는 퍼지를 돕는 데 사용될 수 있다.
- [0036] 하프늄 란타넘 산화물 막을 증착하기 위해 사용될 수 있는 반응기가, 본원에 설명된 증착 공정을 위해 사용될 수 있다. 이러한 반응기는, 전구체를 제공하도록 구성된 ALD 반응기뿐만 아니라 CVD 반응기를 포함한다. 일부 구현예에 따라, 샤워헤드 반응기가 사용될 수 있다. 일부 구현예에 따라, 크로스 플로우, 배치, 미니배치 또는 공간 ALD 반응기가 사용될 수 있다.
- [0037] 본 개시의 일부 구현예에서, 배치식 반응기가 사용될 수 있다. 일부 구현예에서, 수직형 배치식 반응기가 사용

될 수 있다. 다른 구현예에서, 배치식 반응기는 10개 이하의 웨이퍼, 8개 이하의 웨이퍼, 6개 이하의 웨이퍼, 4개 이하의 웨이퍼 또는 2개의 웨이퍼를 수용하도록 구성된 소형 배치식 반응기를 포함한다. 배치식 반응기가 사용되는 일부 구현예에서, 웨이퍼 대 웨이퍼 비-균일도는 3%(1 시그마) 미만, 2% 미만, 1% 미만 또는 심지어 0.5% 미만이다.

[0038] 본원에서 설명되는 증착 공정은 클러스터 툴에 연결된 반응기 또는 반응 챔버에서 선택적으로 수행될 수 있다. 클러스터 툴에서, 각각의 반응 챔버는 한 유형의 공정에 전용되기 때문에, 각각의 모듈 내 반응 챔버의 온도는 일정하게 유지될 수 있으며, 이로부터 각각의 공정이 실행되기 전에 기판이 공정 온도로 가열되는 반응기에 비해 처리량이 향상된다. 추가적으로 클러스터 툴에서는, 기판들 사이의 원하는 공정 압력 레벨까지 반응 챔버를 펌핑하는 시간이 줄어들 수 있다. 본 개시의 일부 구현예에서, 증착 공정은 다수의 반응 챔버를 포함하는 클러스터 툴에서 수행될 수 있으며, 각각의 개별 반응 챔버는 기판을 개별적인 전구체 가스에 노출시키는 데 사용될 수 있으며, 기판은 다수의 전구체 가스에 노출시키기 위해 상이한 반응 챔버 사이에서 이송될 수 있으며, 기판의 이송은 기판의 산화/오염을 방지하기 위해 제어된 분위기 하에서 수행된다. 본 개시의 일부 구현예에서, 증착 공정은 다수의 반응 챔버를 포함하는 클러스터 툴에서 수행될 수 있으며, 각각의 개별 반응 챔버는 전체 주기적 증착 사이클, 즉 주기적 증착 슈퍼 사이클의 상이한 서브 사이클을 수행하도록 구성될 수 있다. 예를 들어, 클러스터 툴의 제1 반응 챔버는 제1 서브 사이클을 수행하도록 구성될 수 있고, 클러스터 툴의 제2 반응 챔버는 제2 서브 사이클을 수행하도록 구성될 수 있고, 기판은 기판의 원치 않는 오염과 그 위에 산화물 막을 방지하기 위해 제어된 환경 하에서 제1 반응 챔버 및 제2 반응 챔버 사이에서 이송될 수 있다.

[0039] 특정 구현예에서, 반응기 또는 반응 챔버는 로드록이 장착된 독립형 반응기를 포함할 수 있다. 이러한 경우, 각각의 공정 실행 사이에 반응 챔버를 냉각할 필요가 없다. 일부 구현예에서, 하프늄 란타넘 산화물 막을 증착하기 위한 증착 공정은, 복수의 증착 사이클, 즉 복수의 단위 사이클, 예를 들어 복수의 ALD 사이클 또는 복수의 주기적 CVD 사이클을 포함할 수 있다.

[0040] 일부 구현예에서, 하나 이상의 주기적 증착 공정을 사용하여 기판 상에 본 개시의 HfAlO_x 막을 증착할 수 있다. 일부 구현예에서, 주기적 증착 공정은 하나 이상의 ALD 유형 공정을 포함할 수 있다. 특정 구현예에서, 주기적 증착 공정은 하나 이상의 하이브리드 ALD/CVD 또는 하나 이상의 주기적 CVD 공정을 포함할 수 있다. 예를 들어 일부 구현예에서, ALD 공정의 성장 속도는 CVD 공정에 비해 낮을 수 있다. 성장 속도를 증가시키는 하나의 접근법은, ALD 공정에서 통상적으로 사용되는 것보다 높은 기판 온도에서 작동시켜, 증착의 적어도 일부분이 화학 기상 증착형 공정에 의해 제공되는 결과를 가지나, 여전히 전구체의 순차적 도입의 장점을 이용할 수 있다. 이러한 공정은 주기적 CVD 공정으로 지칭될 수 있다. 일부 구현예에서, 주기적 CVD 공정은 2개 이상의 전구체를 반응 챔버에 도입하는 단계를 포함할 수 있으며, 반응 챔버 내 2개 이상의 전구체 사이의 중첩 시간은 증착의 ALD 성분 및 증착의 CVD 성분 양쪽을 초래한다. 예를 들어, 주기적 CVD 공정은, 전구체 하나의 연속적인 흐름 및 제2 전구체의 반응 챔버 내로의 주기적 펄스화를 포함할 수 있다.

[0041] 일부 구현예에서, 주기적 증착 공정은 하프늄 란타넘 산화물 막을 증착하기 위해 활용될 수 있고, 이러한 주기적 증착 공정의 비제한적인 예는 도 1 내지 도 3을 참조하여 이해될 수 있으며, 도 1은 주기적 증착 슈퍼 사이클을 포함하는 전체적인 주기적 증착 공정의 예를 나타내고, 도 2는 하프늄 산화물 막을 증착하기 위한 예시적인 제1 서브 사이클을 나타내며, 도 3은 란타넘 산화물 막을 증착하기 위한 예시적인 제2 서브 사이클을 나타낸다.

[0042] 보다 상세하게, 도 1은 HfLaO_x 막의 증착을 위해 활용되는 제1 서브 사이클(120) 및 제2 서브 사이클(130)을 포함하는 주기적 증착 슈퍼 사이클(150)을 포함하는, 예시적인 전체 주기적 증착 공정(100)을 나타낸다. 보다 상세하게, 전체 주기적 증착 공정(100)은, 기판을 반응 챔버 내에 제공하는 단계 및 상기 기판을 원하는 증착 온도로 가열하는 단계를 포함하는 공정(110)에 의해 시작할 수 있다.

[0043] 본 개시의 일부 구현예에서, 기판은 예를 들어 트렌치 구조 및/또는 핀 구조와 같은 고 종횡비 피처를 포함하는 평면 기판 또는 패터닝된 기판을 포함할 수 있다. 기판은, 실리콘(Si), 게르마늄(Ge), 게르마늄 주석(GeSn), 실리콘 게르마늄(SiGe), 실리콘 게르마늄 주석(SiGeSn), 실리콘 카바이드(SiC), 또는 예를 들어 갈륨 아세나이드(GaAs), 갈륨 포스파이드(GaP), 또는 갈륨 나이트라이드(GaN)와 같은 III-V족 반도체 물질을 포함하나 이에 제한되지 않는 하나 이상의 물질을 포함할 수 있다. 본 개시의 일부 구현예에서, 기판은 표면 반도체층이 그 사이에 배치된 중간 매립 산화물(BOX)을 갖는 벌크 지지체 위에 배치되는 엔지니어링된 기판을 포함할 수 있다.

[0044] 패터닝된 기판은 기판의 표면 내로 또는 표면 위로 형성된 반도체 소자 구조를 포함할 수 있는 기판을 포함할

수 있고, 예를 들어 패터닝된 기판은 트랜지스터 및/또는 메모리 요소와 같이 부분적으로 제조된 반도체 소자 구조를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 기판은 단결정질 표면 및/또는 하나 이상의 이차 표면을 포함할 수 있고, 상기 이차 표면은 비단결정질 표면, 예를 들어 다결정질 표면 및/또는 비정질 표면을 포함할 수 있다. 단결정질 표면은, 예를 들어, 하나 이상의 실리콘(Si), 실리콘게르마늄(SiGe), 게르마늄주석(GeSn), 게르마늄(Ge)을 포함할 수 있다. 다결정질 또는 비정질 표면은, 예를 들어 실리콘 산화물 및 실리콘 질화물과 같은 산화물, 산질화물 또는 질화물과 같이 유전체 재료를 포함할 수 있다.

[0045] 증착용 반응 챔버는 원자층 증착 반응 챔버 또는 화학 기상 증착 챔버 또는 본원에서 진술한 임의의 반응 챔버일 수 있다. 본 개시의 일부 구현예에서, 기판은 주기적 증착 공정 중에 원하는 증착 온도로 가열될 수 있다. 예를 들어, 기판은 약 750°C 미만, 또는 약 650°C 미만, 또는 약 550°C 미만, 또는 약 450°C 미만, 또는 약 350°C 미만, 또는 약 300°C 미만, 또는 약 250°C 미만, 또는 심지어 약 150°C 미만의 기판 온도로 가열될 수 있다. 본 개시의 일부 구현예에서, 주기적 증착 공정 중의 기판 온도는 100°C 내지 400°C, 또는 150°C 내지 350°C, 또는 200°C 내지 300°C일 수 있다.

[0046] 기판을 원하는 증착 온도로 가열할 때, 도 1의 예시적인 주기적 증착 공정(100)은, 제1 서브 사이클의 적어도 하나의 증착 사이클을 활용하여 하프늄 산화물 막을 증착하는 단계와 제2 서브 사이클의 적어도 하나의 증착 사이클을 활용하여 란타넘 산화물 막을 증착하는 단계를 하나 이상 반복하는 것을 포함하는 주기적 증착 슈퍼 사이클(150)로 계속할 수 있다. 주기적 증착 슈퍼 사이클(150)은, 제1 서브 사이클의 적어도 하나의 증착 사이클을 이용하여 하프늄 산화물 막을 증착하는 단계를 포함하는 공정 블록(120)에 의해 시작할 수 있다.

[0047] 도 2는, 제1 서브 사이클(120) 및 그의 구성 서브 공정을 더 상세히 나타낸다. 예를 들어, 제1 서브 사이클(120)은, 기판을 하프늄 기상 반응물("하프늄 전구체")과 접촉 또는 노출시키는 단계를 포함하는 서브 공정 블록(210)에 의해 시작할 수 있다.

[0048] 일부 구현예에서, 하프늄 전구체는 하프늄 할라이드 전구체, 하프늄 금속유기 전구체, 또는 유기금속 하프늄 전구체 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0049] 일부 구현예에서, 하프늄 할라이드 전구체는 적어도 하나의 할라이드 리간드를 포함할 수 있는 반면, 나머지 리간드는 본원에서 후술하는 바와 같이 금속유기 또는 유기금속 리간드와 같이 상이하다. 일부 구현예에서, 하프늄 할라이드 전구체는 클로라이드 리간드와 같이 1개, 2개, 3개 또는 4개의 할라이드 리간드를 포함할 수 있다.

[0050] 일부 구현예에서, 하프늄 할라이드 전구체는 적어도 하나의 하프늄 클로라이드, 하프늄 요오드, 또는 하프늄 브로마이드를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 하프늄 클로라이드는 하프늄 테트라클로라이드(HfCl₄)를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 하프늄 요오드는 하프늄 테트라요오드(HfI₄)를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 하프늄 브로마이드는 하프늄 테트라브로마이드(HfBr₄)를 포함할 수 있다.

[0051] 일부 구현예에서, 하프늄 금속유기 전구체는, 하프늄 알킬아미드 전구체, 하프늄 시클로펜타디에닐 리간드 함유 전구체, 또는 다른 금속유기 하프늄 전구체 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0052] 일부 구현예에서, 하프늄 알킬아미드 전구체는 테트라키스(에틸메틸아미도)하프늄(Hf(NEtMe)₄), 테트라키스(디메틸아미도)하프늄(Hf(NMe₂)₄), 또는 테트라키스(디에틸아미도)하프늄(Hf(NEt₂)₄)을 포함하는 군으로부터 선택될 수 있다.

[0053] 본 개시의 일부 구현예에서, 하프늄 시클로펜타디에닐 리간드 함유 전구체는, 트리스(알킬아미도)시클로펜타디에닐하프늄, 예를 들어 트리스(디메틸아미도)시클로펜타디에닐하프늄(HfCp(NMe₂)₃), 또는 비스(메틸시클로펜타디에닐)메톡시메틸 하프늄((MeCp)₂Hf(CH)₃(OCH₃)), 또는 이들의 유도체로, 예컨대 알킬과 같이 하나 이상의 탄화수소가 이들 전구체의 시클로펜타디에닐 리간드 또는 알킬아미도 리간드의 다른 알킬기에 부착되는 것들을 포함하는 군으로부터 선택될 수 있다.

[0054] 일부 구현예에서, 하프늄 전구체는 다음 조성식을 가질 수 있다:



[0056] 여기서, L1~L4에 걸쳐 L 리간드 각각은 아래의 것을 독립적으로 선택할 수 있다:

[0057] a) 클로라이드, 브로마이드 또는 요오드와 같은 할라이드;

- [0058] b) 디메틸아미도(-NMe₂), 디에틸아미도(-NEt₂), 에틸메틸아미도(-NEtMe)와 같은 알킬아미도;
- [0059] c) N,N'-디메틸포름아미디네이트와 같은 아미디네이트;
- [0060] d) N,N'-디이소프로필-2-에틸메틸아미도구아니디네이트와 같은 구아니디네이트;
- [0061] e) 시클로헥타디에닐 또는 메틸시클로헥타디에닐 또는 기타 알킬 치환 시클로헥타디에닐 리간드와 같은 시클로헥타디에닐 또는 이들의 유도체;
- [0062] f) 시클로헥타트리에닐 또는 시클로헥타디에닐 같은 시클로헥타디닐 또는 -트리페닐계;
- [0063] g) C1~C5 알킬, 예를 들어 헤테로헵틱 전구체의 경우에 대부분 메틸과 같은 알킬;
- [0064] h) 메톡시드(-OMe), 에톡시드(-OEt), 이소프로폭시드(-OⁱPr), n-부톡시드(-OBu) 또는 3차-부톡시드(-O^tBu)와 같은 알콕시드;
- [0065] i) (2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디오나토)(thd)와 같은 베타디케토네이트; 및/또는
- [0066] j) 디메틸에탄올아민과 같은 도너로 관능화된 알콕시드.
- [0067] 본 개시의 일부 구현예에서, 하프늄 전구체는 하나 이상의 두자리 리간드를 포함하며, 이는 질소 및/또는 산소 원자를 통해 Hf에 결합된다. 일부 구현예에서, 하프늄 전구체는 하나 이상의 리간드를 포함하며, 이는 질소, 산소, 및/또는 탄소 원자를 통해 Hf에 결합된다.
- [0068] 본 개시의 일부 구현예에서, 하프늄 전구체는 플라즈마 여기된 전구체를 포함하지 않으며, 즉 하프늄 산화물 막은 전구체의 플라즈마 여기 없이 증착되고, 즉 하프늄 산화물 막은 플라즈마 없는 환경에서 증착된다.
- [0069] 본 개시의 일부 구현예에서, 기관을 하프늄 기상 전구체와 접촉시키는 단계는, 하프늄 전구체를 반응 챔버 내에 펄스화하는 단계 및 후속으로 하프늄 전구체를 약 0.01초 내지 약 60초, 약 0.05초 내지 약 10초, 또는 약 0.1초 내지 약 5.0초의 시간 동안 기관에 접촉시키는 단계를 포함할 수 있다. 또한, 하프늄 전구체의 펄스화 중에 하프늄 전구체의 유량은 2000 sccm 미만, 또는 500 sccm 미만, 또는 심지어 100 sccm 미만일 수 있다. 또한, 기관 위로 하프늄 전구체를 펄스화하는 중에 하프늄 전구체의 유량은 약 1 내지 2000 sccm, 또는 약 5 내지 1000 sccm, 또는 약 10 내지 약 500 sccm 범위일 수 있다.
- [0070] 도 2의 예시적인 서브 사이클(120)은 반응 챔버를 퍼지함으로써 계속될 수 있다. 예를 들어, 과잉의 하프늄 전구체 및 반응 부산물이 있다면, 예를 들어 불활성 가스로 펌핑함으로써 기관의 표면으로부터 제거될 수 있다. 본 개시의 일부 구현예에서, 퍼지 공정은, 기관 표면이 약 5.0초 미만, 또는 약 3.0초 미만, 또는 심지어 약 2.0초 미만의 시간 동안 퍼지되는 퍼지 사이클을 포함할 수 있다. 과잉의 하프늄 기상 반응물 및 임의의 가능한 반응 부산물은, 반응 챔버와 유체 연통하는 펌핑 시스템에 의해 생성된 진공의 도움으로 제거될 수 있다.
- [0071] 퍼지 사이클로 반응 챔버를 퍼지할 때, 예시적인 주기적 증착 서브 사이클(120)은, 기관을 제1 산화제 전구체와 접촉 또는 노출시키는 단계, 및 물(H₂O)을 포함하는 제1 산화제 전구체와 기관을 특히 접촉시키는 단계를 포함하는 서브 공정 블록(220)으로 계속될 수 있다. 대안적인 구현예에서, 제1 산화제 전구체는, 과산화수소(H₂O₂), 오존(O₃) 또는 예를 들어 일산화질소(NO), 아산화질소(N₂O) 또는 이산화질소(NO₂)와 같은 질소의 산화물 중 적어도 하나를 포함한다. 본 개시의 일부 구현예에서, 산화제 전구체는 예를 들어 이소프로필 알코올과 같은 유기 알코올을 포함할 수 있다.
- [0072] 본 개시의 일부 구현예에서, 제1 산화제 전구체는 플라즈마 여기된 전구체를 포함하지 않으며, 즉, 하프늄 산화물 막은 전구체의 플라즈마 여기 없이 증착된다. 즉, 특정 구현예에서, 하프늄 산화물 막은 플라즈마 없는 환경에서 증착된다.
- [0073] 본 개시의 일부 구현예에서, 기관을 제1 산화제 전구체와 접촉시키는 단계는, 제1 산화제 전구체, 예를 들어 물(H₂O)을 반응 챔버 내에 펄스화하는 단계 및 후속으로 기관을 약 0.01초 내지 약 60초, 또는 약 0.05초 내지 약 10초, 또는 약 0.1초 내지 약 5.0초의 시간 동안 제1 산화제 전구체에 접촉시키는 단계를 포함할 수 있다. 또한, 제1 산화제 전구체의 펄스화 중에 제1 산화제 전구체의 유량은 2000 sccm 미만, 또는 500 sccm 미만, 또는 심지어 100 sccm 미만일 수 있다. 또한, 기관 위로 제1 산화제 전구체를 펄스화하는 중에 제1 산화제 전구체의 유량은 약 1 내지 2000 sccm, 약 5 내지 1000 sccm, 또는 약 10 내지 약 500 sccm 범위일 수 있다.

- [0074] 제1 산화제 전구체가 물(H₂O)을 포함하는 구현예에서, 물의 순도는 전기 비저항으로 특징지을 수 있으며, 예를 들어 물의 전기 비저항이 높을수록, 순도는 높아지고, 따라서 증착된 막에 원하지 않는 오염물의 혼입이 감소될 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 산화제 전구체는, 5 MΩ-cm 초과, 또는 10 MΩ-cm 초과, 또는 15 MΩ-cm 초과, 또는 심지어 20 MΩ-cm 초과인 전기 비저항을 갖는 물(H₂O)을 포함할 수 있다. 본 개시의 일부 구현예에서, 하프늄 산화물 막의 증착에 이용되는 물의 전기 비저항은 5 MΩ-cm 내지 20 MΩ-cm일 수 있다.
- [0075] 도 2의 예시적인 서브 사이클(120)은 반응 챔버를 퍼지함으로써 계속될 수 있다. 예를 들어, 과잉의 제1 산화제 전구체 및 반응 부산물이 있다면, 예를 들어, 불활성 가스로 펌핑함으로써 기판의 표면으로부터 제거될 수 있다. 본 개시의 일부 구현예에서, 퍼지 공정은, 기판 표면이 약 5.0초 미만, 또는 약 3.0초 미만, 또는 심지어 약 2.0초 미만의 시간 동안 퍼지되는 퍼지 사이클을 포함할 수 있다. 과잉의 제1 산화제 전구체, 예를 들어 물, 및 임의의 가능한 반응 부산물은 반응 챔버와 유체 연통하는 펌핑 시스템에 의해 생성된 진공의 도움으로 제거될 수 있다.
- [0076] 도 2의 서브 사이클(120)은 결정 게이트를 포함하는 서브 공정 블록(230)에 의해 계속될 수 있고, 결정 게이트는 예시적인 제1 서브 사이클(120)에 의해 증착될 하프늄 산화물 막의 두께에 의존한다. 증착된 하프늄 산화물 막이 후속하는 공정 단계에 대해 불충분한 두께에 있는 경우, 주기적 서브 사이클(120)은 서브 공정 블록(210)으로 복귀할 수 있고, 기판은 하프늄 기상 전구체와 접촉될 수 있고(서브 공정 블록(210)), 제1 산화제 전구체와 접촉될 수 있다(서브 공정 블록(220)). 예를 들어, 제1 서브 사이클(120)의 단일 증착 사이클, 즉 단위 증착 사이클은, 기판을 하프늄 전구체와 접촉시키는 단계, 반응 챔버를 퍼지하는 단계, 기판을 물과 접촉시키는 단계, 및 반응 챔버를 다시 퍼지하는 단계를 포함할 수 있다. 하프늄 산화물 막을 원하는 두께로 증착하기 위해, 하프늄 산화물 막의 희망 두께가 증착될 때까지 서브 사이클(120)은 1회 이상 반복될 수 있고, 그 지점에서 예시적인 제1 서브 사이클은 서브 공정 블록(240)을 통해 종료될 수 있다.
- [0077] 본 개시의 일부 구현예에서, 기판을 하프늄 전구체 및 제1 산화제 전구체와 접촉시키는 순서는, 기판이 먼저 제1 산화제 전구체와 이어서 하프늄 전구체를 접촉하도록 될 수 있는 점을 이해해야 한다. 또한, 일부 구현예에서, 주기적 증착 서브 사이클(120)은, 기판을 제1 산화제 전구체와 1회 이상 접촉시키기 이전에 기판을 하프늄 전구체와 1회 이상 접촉시키는 단계를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 주기적 증착 서브 사이클(120)은, 기판을 하프늄 전구체와 1회 이상 접촉시키기 이전에 기판을 제1 산화제 전구체와 1회 이상 접촉시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0078] 본 개시의 일부 구현예에서, 예시적인 주기적 제1 서브 사이클(120)은 기판을 하프늄 전구체 및 제1 산화제 전구체와 교대로 접촉하고, 하프늄 전구체 및 제1 산화제 전구체, 예를 들어 물 사이의 반응은 기판의 표면 위에 하프늄 산화물 막을 증착할 수 있다.
- [0079] 본 개시의 일부 구현예에서, 예시적인 주기적 증착 서브 사이클(120)은 반복되지 않을 수 있고, 증착 공정의 단일 단위 사이클, 즉 하나의 증착 사이클만이 수행될 수 있다. 예를 들어, 기판은 하프늄 전구체와 접촉하고 후속하여 제1 산화제 전구체와 접촉하여 하프늄 산화물 막의 단일층 또는 단일층보다 작게 증착할 수 있고, 즉 일부 구현예에서 하프늄 산화물 막은 단일층 또는 단일층 미만을 포함한다. 하프늄 산화물 막의 증착을 위해 하나의 증착 사이클이 이용되는 이러한 구현예에서, 하프늄 산화물 막은 5 옹스트롬 미만, 또는 2 옹스트롬 미만, 또는 심지어 1 옹스트롬 미만의 두께를 가질 수 있다. 일부 구현예에서, 하프늄 산화물 막은 연속적인 막을 포함하지 않을 수 있으나, 오히려 기판 위에 배치된 하프늄 산화물의 복수로 격리된 영역을 포함할 수 있다.
- [0080] 본 개시의 일부 구현예에서, 예시적인 주기적 증착 서브 사이클(120)은 하프늄 산화물 막을 원하는 두께로 증착하기 위해 1회 이상 반복될 수 있다. 본 개시의 일부 구현예에서, 제1 서브 사이클(120)의 단위 증착 사이클은, 기판을 하프늄 전구체와 접촉시키는 단계, 반응 챔버를 퍼지하는 단계, 기판을 제1 산화제 전구체와 접촉시키는 단계, 및 반응 챔버를 다시 퍼지하는 단계를 포함할 수 있다. 본 개시의 일부 구현예에서, 서브 사이클(120)의 단위 증착 사이클은, 2회 초과, 또는 4회 초과, 또는 6회 초과, 또는 8회 초과, 또는 10회 초과, 또는 15회 초과, 또는 20회 수행될 수 있다. 일부 구현예에서, 단위 증착 사이클은 하프늄 산화물 막을 3 나노미터 미만, 또는 2 나노미터 미만, 또는 1 나노미터 미만, 또는 5 옹스트롬 미만, 또는 심지어 2 옹스트롬 미만의 두께로 증착하기 위해 반복될 수 있다. 일부 구현예에서, 하프늄 산화물 막은 연속적인 막을 포함하지 않을 수 있으나, 오히려 기판 위에 배치된 하프늄 산화물의 복수로 격리된 영역을 포함할 수 있다.
- [0081] 공정 블록(120), 즉 제1 서브 사이클이 완료되면, 제2 서브 사이클의 적어도 하나의 증착 사이클을 활용하여 란타넘 산화물 막을 증착하는 단계를 포함하는 공정 블록(130)에 의해 주기적 증착 슈퍼 사이클(150)(도 1)은 계

속될 수 있다.

- [0082] 도 3은 제2 서브 사이클(130)과 구성 서브 공정을 더 상세히 나타내며, 제2 서브 사이클(130)은 기관을 란타늄 기상 전구체("란타늄 전구체")와 접촉 또는 노출시키는 단계를 포함하는 서브 공정 블록(310)에 의해 시작될 수 있다.
- [0083] 본 개시의 일부 구현예에서, 란타늄 전구체는 예를 들어 란타늄 포름아미디네이트(La(FAMD)₃) 또는 트리스(N,N'-디이소프로필아세트아미디나토)란타늄(La(iPrAMD)₃)과 같은 아미디네이트 계열의 전구체를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 란타늄 전구체는, 예를 들어, (La(THD)₃)와 같은 디케토네이트 전구체를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 란타늄 전구체는, 예를 들어 트리스(이소프로필-시클로펜타디에닐)란타늄(La(iPrCp)₃)와 같은 Cp(시클로펜타디에닐) 계열 전구체를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 란타늄 전구체는, 예를 들어 트리스(비스트리메틸실릴아미도)-란타늄(La[N(SiMe)₃]₂)₃)와 같은 아미도 계열 화학물질을 포함할 수 있다.
- [0084] 일부 구현예에서, 란타늄 전구체는 상기의 하이브리드 조합을 포함할 수 있다. 다른 구현예에서, 란타늄 전구체는, 예를 들어 란타늄 아미디네이트 같이 질소 사이에 결합을 갖는 란타늄 전구체를 포함할 수 있다. 아미디네이트 화합물은 질소와 란타늄 사이의 결합을 초래하는 비국재화된 전자를 포함할 수 있다. 다른 구현예에서, 란타늄 전구체는, 예를 들어 란타늄 시클로펜타디에닐과 같이 탄소와 결합하는 란타늄 전구체를 포함할 수 있다. 이러한 구현예에서, 란타늄 전구체는, 탄소와 란타늄 사이의 결합이 형성되는 화합물인 것으로 간주되는, 비국재화된 전자를 포함할 수 있다. 다른 구현예에서, 란타늄 전구체는, 예를 들어 란타늄 아미디네이트 및 란타늄 시클로펜타디에닐 화합물과 같이 질소 및 탄소 모두와 결합하는 란타늄 전구체를 포함할 수 있다.
- [0085] 본 개시의 일부 구현예에서, 란타늄 전구체는 플라즈마 여기된 전구체를 포함하지 않으며, 즉 란타늄 산화물 막은 전구체의 플라즈마 여기 없이 증착될 수 있고, 즉 란타늄 산화물 막은 플라즈마 없는 환경에서 증착될 수 있다.
- [0086] 일부 구현예에서, 기관을 란타늄 기상 반응물과 접촉시키는 단계는, 란타늄 전구체를 반응 챔버 내에 펄스화하는 단계 및 후속으로 기관과 약 0.01초 내지 약 60초, 약 0.05초 내지 약 10초, 또는 약 0.1초 내지 약 5.0초의 시간 동안 란타늄 전구체를 접촉시키는 단계를 포함할 수 있다. 또한, 란타늄 전구체를 반응 챔버에 펄스화하는 중에 란타늄 전구체의 유량은 2000 sccm 미만, 또는 500 sccm 미만, 또는 심지어 100 sccm 미만일 수 있다. 또한, 기관 위로 란타늄 전구체를 반응 챔버로 펄스화하는 중에 란타늄 전구체의 유량은 약 1 내지 2000 sccm, 약 5 내지 1000 sccm, 또는 약 10 내지 약 500 sccm 범위일 수 있다.
- [0087] 도 3의 예시적인 서브 사이클(130)은 반응 챔버를 퍼지함으로써 계속될 수 있다. 예를 들어, 과잉의 란타늄 기상 반응물 및 반응 부산물이 있다면, 예를 들어, 불활성 가스로 펌핑함으로써 기관의 표면으로부터 제거될 수 있다. 본 개시의 일부 구현예에서, 퍼지 공정은, 기관 표면이 약 5.0초 미만, 또는 약 3.0초 미만, 또는 심지어 약 2.0초 미만의 시간 동안 퍼지되는 퍼지 사이클을 포함할 수 있다. 과잉의 란타늄 전구체 및 임의의 가능한 반응 부산물은 반응 챔버와 유체 연통하는 펌핑 시스템에 의해 생성된 진공의 도움으로 제거될 수 있다.
- [0088] 퍼지 사이클로 반응 챔버를 퍼지할 때, 예시적인 주기적 증착 서브 사이클(130)은, 기관을 제2 산화제 전구체와, 특히 산소 분자(O₂)를 포함하는 제2 산화제 전구체와 기관을 접촉 또는 노출시키는 단계를 포함하는 서브 공정 블록(320)으로 계속될 수 있다. 대안적인 구현예에서, 제2 산화제 전구체는 물(H₂O), 과산화수소(H₂O₂), 오존(O₃) 또는 예를 들어 일산화질소(NO), 아산화질소(N₂O) 또는 이산화질소(NO₂)와 같은 질소의 산화물 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 본 개시의 일부 구현예에서, 산화제 전구체는, 예를 들어 이소프로필 알코올과 같은 유기 알코올을 포함할 수 있다.
- [0089] 본 개시의 일부 구현예에서, 제2 산화제 전구체, 예를 들어 산소 분자(O₂)는 플라즈마 여기된 전구체를 포함하지 않으며, 즉 란타늄 산화물 막은 전구체의 플라즈마 여기 없이 증착되고, 다시 말해 란타늄 산화물 막은 플라즈마 없는 환경에서 증착된다.
- [0090] 제2 산화제 전구체가 산소 분자(O₂)를 포함하는 구현예에서, 산소 분자(O₂)의 고순도 공급원은 증착된 란타늄 산화물 막의 원치 않는 오염을 실질적으로 방지하는 데 사용될 수 있다. 따라서, 일부 구현예에서, 산소 분자(O₂)는 99.99% 초과, 99.999% 초과, 99.9999% 초과, 또는 심지어 99.99999% 초과를 가질 수 있다.
- [0091] 본 개시의 일부 구현예에서, 기관을 제2 산화제 전구체, 예를 들어 산소 분자(O₂)와 접촉시키는 단계는, 반응

챔버 내에 제2 산화제 전구체를 펄스화하는 단계 및 후속으로 기관을 약 0.01초 내지 약 60초, 또는 약 0.05초 내지 약 10초, 또는 약 0.1초 내지 약 5.0초의 시간 동안 제2 산화제 전구체와 접촉시키는 단계를 포함할 수 있다. 또한, 제2 산화제 전구체를 반응 챔버에 펄스화하는 중에 제2 산화제 전구체의 유량은 2000 sccm 미만, 또는 500 sccm 미만, 또는 심지어 100 sccm 미만일 수 있다. 또한, 기관 위로 제2 산화제 전구체를 펄스화하는 중에 제2 산화제 전구체의 유량은 약 1 내지 2000 sccm, 약 5 내지 1000 sccm, 또는 약 10 내지 약 500 sccm 범위일 수 있다.

[0092] 도 3의 예시적인 서브 사이클(130)은 반응 챔버를 퍼지함으로써 계속될 수 있다. 예를 들어, 과잉의 제2 산화제 전구체 및 반응 부산물이 있다면, 예를 들어 불활성 가스로 펌핑함으로써 기관의 표면으로부터 제거될 수 있다. 본 개시의 일부 구현예에서, 퍼지 공정은, 기관 표면이 약 5.0초 미만, 또는 약 3.0초 미만, 또는 심지어 약 2.0초 미만의 시간 동안 퍼지되는 퍼지 사이클을 포함할 수 있다. 과잉의 제2 산화제 전구체 및 임의의 가능한 반응 부산물은, 반응 챔버와 유체 연통하는 펌핑 시스템에 의해 생성된 진공의 도움으로 제거될 수 있다.

[0093] 도 3의 서브 사이클(130)은 결정 게이트를 포함하는 서브 공정 블록(330)에 의해 계속될 수 있고, 결정 게이트는 예시적인 제2 서브 사이클(130)에 의해 증착된 란타넘 산화물 막의 두께에 의존한다. 증착된 란타넘 산화물 막이 후속하는 공정 단계에 대해 불충분한 두께에 있는 경우, 주기적 서브 사이클(130)은 서브 공정 블록(310)으로 복귀할 수 있고, 기관은 란타넘 전구체와 접촉될 수 있고(서브 공정 블록(310)), 제2 산화제 전구체, 예를 들어 산소 분자(O₂)와 접촉될 수 있다(서브 공정 블록(320)). 예를 들어, 제2 서브 사이클(130)의 단일 증착 사이클, 즉 단위 증착 사이클은, 기관을 란타넘 기상 반응물과 접촉시키는 단계, 반응 챔버를 퍼지하는 단계, 기관을 제2 산화제 전구체와 접촉시키는 단계, 및 반응 챔버를 다시 퍼지하는 단계를 포함할 수 있다. 란타넘 산화물 막을 원하는 두께로 증착하기 위해, 기관 상에 란타넘 산화물 막의 원하는 두께가 증착될 때까지 서브 사이클(130)은 1회 이상 반복될 수 있고, 그 지점에서 예시적인 제2 서브 사이클(130)은 서브 공정 블록(340)을 통해 종료될 수 있다.

[0094] 본 개시의 일부 구현예에서, 기관을 란타넘 전구체 및 제2 산화제 전구체와 접촉시키는 순서는, 기관이 먼저 제2 산화제 전구체와 이어서 란타넘 전구체를 접촉하도록 될 수 있는 점을 이해해야 한다. 또한, 일부 구현예에서, 주기적 증착 제2 서브 사이클(130)은, 기관을 제2 산화제 전구체와 1회 이상 접촉시키기 이전에 기관을 란타넘 전구체와 1회 이상 접촉시키는 단계를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 주기적 증착 제2 서브 사이클(130)은, 기관을 란타넘 전구체와 1회 이상 접촉시키기 이전에 기관을 제2 산화제 전구체와 1회 이상 접촉시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0095] 본 개시의 일부 구현예에서, 예시적인 주기적 서브 사이클(130)은 기관을 란타넘 전구체 및 제2 산화제 전구체와 교대로 접촉하고, 란타넘 전구체 및 제2 산화제 전구체 사이의 반응은 기관 위에 란타넘 산화물 막을 증착할 수 있다.

[0096] 본 개시의 일부 구현예에서, 예시적인 주기적 증착 서브 사이클(130)은 반복되지 않을 수 있고, 증착 공정의 단일 단위 사이클, 즉 하나의 증착 사이클만이 수행될 수 있다. 예를 들어, 기관은 란타넘 전구체와 접촉하고 후속하여 제2 산화제 전구체와 접촉하여 란타넘 산화물 막의 단일층 또는 단일층보다 작게 증착할 수 있고, 즉 일부 구현예에서 란타넘 산화물 막은 단일층 또는 단일층 미만을 포함한다. 란타넘 산화물 막의 증착을 위해 하나의 증착 사이클이 이용되는 이러한 구현예에서, 란타넘 산화물 막은 5 옹스트롬 미만, 또는 2 옹스트롬 미만, 또는 심지어 1 옹스트롬 미만의 두께를 가질 수 있다. 일부 구현예에서, 란타넘 산화물 막은 연속적인 막을 포함하지 않을 수 있으나, 오히려 기관 위에 배치된 란타넘 산화물의 복수로 격리된 영역을 포함할 수 있다.

[0097] 본 개시의 일부 구현예에서, 예시적인 주기적 증착 서브 사이클(130)은 란타넘 산화물 막을 원하는 두께로 증착하기 위해 1회 이상 반복될 수 있다. 본 개시의 일부 구현예에서, 제2서브 사이클(130)의 단위 증착 사이클은, 기관을 란타넘 전구체와 접촉시키는 단계, 반응 챔버를 퍼지하는 단계, 기관을 제2 산화제 전구체와 접촉시키는 단계, 및 반응 챔버를 다시 퍼지하는 단계를 포함할 수 있다. 본 개시의 일부 구현예에서, 서브 사이클(130)의 단위 증착 사이클은, 2회 초과, 또는 4회 초과, 또는 6회 초과, 또는 8회 초과, 또는 10회 초과, 또는 15회 초과, 또는 20회 초과, 또는 심지어 그 이상 수행될 수 있다. 일부 구현예에서, 단위 증착 사이클은 란타넘 산화물 막을 3 나노미터 미만, 또는 2 나노미터 미만, 또는 1 나노미터 미만, 또는 5 옹스트롬 미만, 또는 심지어 2 옹스트롬 미만의 두께로 증착하기 위해 반복될 수 있다. 일부 구현예에서, 란타넘 산화물 막은 연속적인 막을 포함하지 않을 수 있으나, 오히려 기관 위에 배치된 란타넘 산화물의 복수로 격리된 영역을 포함할 수 있다.

[0098] 제2 서브 사이클(130)이 완료되면, 도 1의 예시적인 주기적 증착 공정(100)은 결정 게이트를 포함하는 공정 블록(140)에 의해 계속될 수 있고, 결정 게이트는 제1 서브 사이클 및 제2 서브 사이클에 의해 증착된 하프늄 란

타늄 산화물 막의 총 두께에 의존한다. 하프늄 란타늄 산화물 막의 총 두께가 원하는 반도체 소자 응용을 위해 불충분할 경우에 주기적 증착 슈퍼 사이클(150)은, 공정 블록(120)으로 복귀하고, 제1 서브 사이클의 적어도 하나의 증착 사이클을 활용하여 하프늄 산화물 막을 증착하고, 후속하여 제2 서브 사이클의 적어도 하나의 증착 사이클을 활용하여 란타늄 산화물 막을 증착하는 공정 블록(130)을 활용함으로써, 하프늄 산화물과 란타늄 산화물의 교번 층을 증착하는 것에 의해 반복될 수 있다. 따라서, 주기적 증착 슈퍼 사이클(150)은, 하프늄 란타늄 산화물 막의 원하는 두께가 기판 위에 증착될 때까지 1회 이상 반복될 수 있다. 일단 하프늄 란타늄 산화물 막의 원하는 두께가 달성되면, 예시적인 주기적 증착 공정(100)은 공정 블록(160)을 통해 빠져나갈 수 있고, 위에 배치된 하프늄 란타늄 산화물 막을 갖는 기판은 추가적인 반도체 소자 제조 공정을 거칠 수 있다.

[0099] 본 개시의 일부 구현예에서, 하프늄 산화물 막 및 란타늄 산화물 막을 기판 상에 증착하는 단계의 순서는, 주기적 증착 슈퍼 사이클(150)이 란타늄 산화물 막을 먼저 증착하고 난 후 하프늄 산화물 막을 증착하는 단계 다음에, 필요하면 란타늄 산화물 증착 및 하프늄 산화물 증착의 단계를 반복하여 하프늄 란타늄 산화물 막의 증착을 최종 생성하는 단계를 포함할 수 있도록 해야 함을 이해해야 한다.

[0100] 본 개시의 일부 구현예에서, 하프늄 란타늄 산화물 막을 증착하는 방법은, 하프늄 산화물 막 또는 조성을 증착하기 위한 증착 공정(예, 하나 이상의 제1 서브 사이클)과 란타늄 산화물 막 또는 조성을 증착하기 위한 증착 공정(예, 하나 이상의 제2 서브 사이클) 모두를 포함한다. 예를 들어, 본 개시에 의해 포함된 하프늄 란타늄 산화물 막을 증착하기 위한 방법은, 하나 이상의 하프늄 산화물(HfO_x) 증착 서브 사이클 및 하나 이상의 란타늄 산화물(LaO_x) 증착 서브 사이클을 포함하는 다수의 슈퍼 사이클(150)을 포함할 수 있다.

[0101] 일부 구현예에서, 증착된 하프늄 란타늄 산화물 막의 특정 특성은, 개별 슈퍼 사이클 내에서 수행된 제2 서브 사이클(LaO_x 서브 사이클)에 대해 수행된 제1 서브 사이클(HfO_x 서브 사이클)의 비를 다르게 함으로써 제어될 수 있다. 즉, 예시적인 주기적 증착 공정(100)은, 단위 슈퍼 사이클당 수행된 제2 서브 사이클에 대해 수행된 제1 서브 사이클의 비를 포함할 수 있다. 대안적으로, 예시적인 주기적 증착 공정(100)은, 단위 슈퍼 사이클당 수행된 제1 서브 사이클에 대해 수행된 제2 서브 사이클의 비를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 슈퍼 사이클당 수행된 제1 서브 사이클(HfO_x 서브 사이클)에 대해 수행된 제2 서브 사이클(LaO_x 서브 사이클)의 비는, 0.50 미만, 또는 0.40 미만, 또는 0.30 미만, 또는 0.20 미만, 또는 0.15 미만, 또는 0.10 미만, 또는 심지어 0.05 미만이다.

[0102] 일부 구현예에서, 제1 서브 사이클(LaO_x 서브 사이클)의 하나 이상의 증착 변수는, 주어진 슈퍼 사이클 또는 연속적인 슈퍼 사이클 사이에서 다른 제1 서브 사이클(LaO_x 서브 사이클)의 것과 상이할 수 있다. 일부 구현예에서, 제2 서브 사이클(HfO_x 서브 사이클)의 하나 이상의 증착 변수는, 주어진 슈퍼 사이클 또는 연속적인 슈퍼 사이클 사이에서 다른 제2 서브 사이클(HfO_x 서브 사이클)의 것과 상이할 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 서브 사이클 또는 제2 서브 사이클의 증착 변수는 증착 공정 전체에 걸쳐, 즉 하나 이상의 연속적인 슈퍼 사이클에 걸쳐 실질적으로 동일할 수 있다.

[0103] 본 개시의 일부 구현예에서, 슈퍼 사이클당 수행된 제1 서브 사이클(HfO_x 서브 사이클)에 대해 수행된 제2 서브 사이클(LaO_x 서브 사이클)의 비는, 예를 들어, 하프늄 란타늄 산화물 막 내의 란타늄 조성(원자%)과 같이 하프늄 란타늄 산화물 막의 조성을 제어하는 데 이용될 수 있다. 보다 상세하게, 도 4는, 본 개시의 구현예에 따라 하프늄 산화물 증착 서브 사이클에 대한 란타늄 산화물 증착 서브 사이클의 비와 관련하여, 다수의 예시적인 하프늄 란타늄 산화물 막에 대한 란타늄 조성(원자%)의 변화를 보여주는 x선 광전자 분광학(XPS) 데이터를 나타낸다. 도 4를 자세히 보면, $LaO_x:HfO_x$ 서브 사이클의 비와 예시적인 $HfLaO_x$ 막 내에 존재하는 란타늄 조성(원자%) 사이의 명백한 상관 관계를 나타낸다. 예를 들어, $LaO_x:HfO_x$ 서브 사이클의 비가 감소함에 따라, 예시적인 $HfLaO_x$ 막 내의 란타늄 조성은 또한 감소한다. 따라서, 본 개시의 구현예는, 증착된 하프늄 란타늄 산화물 막의 조성을 세밀하게 제어하는 방법을 제공할 수 있다. 예를 들어, 본 개시의 구현예에 따라 증착된 하프늄 란타늄 산화물 막은 10 원자% 미만, 또는 7 원자% 미만, 또는 5 원자% 미만, 또는 3 원자% 미만, 또는 2 원자% 미만, 또는 심지어 1 원자% 이하의 란타늄 조성을 가질 수 있다. 일부 구현예에서, 본 개시의 구현예에 따라 증착된 하프늄 란타늄 산화물 막 내의 란타늄 조성은, 0.5 원자% 내지 3 원자%, 또는 1.0 원자% 내지 2.5 원자%일 수 있다.

[0104] 본 개시의 일부 구현예에서, 하프늄 란타늄 산화물 막은 낮은 농도의 불순물로 증착될 수 있다. 예를 들어, 하

프늄 란타늄 산화물 막은 10 원자% 미만, 또는 5 원자% 미만, 또는 2 원자% 미만, 또는 1 원자% 미만, 또는 0.5 원자% 미만, 또는 심지어 0.2 원자% 미만의 불순물 농도를 가지고 증착될 수 있다. 일부 구현예에서, 하프늄 란타늄 산화물 막 내의 불순물은 탄소를 포함할 수 있지만 이에 제한되지 않는다. 예를 들어, 하프늄 란타늄 산화물 막은 10 원자% 미만, 또는 5 원자% 미만, 또는 2 원자% 미만, 또는 1 원자% 미만, 또는 0.5 원자% 미만, 또는 심지어 0.2 원자% 미만의 탄소 농도를 가지고 증착될 수 있다.

[0105] 일부 구현예에서, 본 개시의 방법은, 하프늄 산화물 증착 서브 사이클 및 란타늄 산화물 증착 서브 사이클을 위해 2개의 상이한 산화제 전구체를 활용함으로써 가능해진 증착 공정에서 흡습성의 감소로 인해, 더 큰 조성 균일성을 갖는 하프늄 란타늄 산화물 막을 증착할 수 있다. 본 개시의 일부 구현예에서, 본 개시의 구현예에 따라 증착된 하프늄 란타늄 산화물 막에서의 란타늄 조성 균일성은, 2 원자%(1 시그마) 미만, 또는 0.5 원자%(1 시그마) 미만, 또는 0.2 원자%(1 시그마) 미만, 또는 0.1 원자%(1 시그마) 미만일 수 있다. 본 개시의 일부 구현예에서, 본 개시의 구현예에 따라 증착된 하프늄 란타늄 산화물 막에서의 란타늄 조성 균일성은, 2 원자%(1 시그마) 내지 0.1 원자%(1 시그마)일 수 있다. 본원에 개시된 구현예에서, 원소의 원자 농도는 러더퍼드 후방 산란 (RBS) 또는 x선 광전자 분광법(XPS)을 활용하여 결정될 수 있다.

[0106] 일부 구현예에서, 본원에 개시된 방법에 따라 증착된 하프늄 란타늄 산화물은 나노 적층체 막을 포함할 수 있다. 즉, 일부 구현예에서, 별개의 명확한 층이 하프늄 란타늄 산화물 막에서 보일 수 있다. 예를 들어, 하프늄 란타늄 산화물 막은 하프늄 산화물 및 란타늄 산화물의 교번 층을 포함하는 나노 적층체를 포함할 수 있다.

[0107] 일부 구현예에서, 본원에 개시된 방법에 따라 증착된 하프늄 란타늄 산화물은 나노 적층체 막이 아니다. 즉, 일부 구현예에서, 별개의 명확한 층이 본 개시의 구현예에 따라 증착된 하프늄 란타늄 산화물 막에서 보이지 않을 수 있다. 예를 들어, 균일하거나 실질적으로 조성 균일한 하프늄 란타늄 막은 본원에 개시된 방법에 의해 증착될 수 있다. 일부 구현예에서, 하프늄 란타늄 산화물 막은 실질적으로 조성 균일한 삼원 하프늄 란타늄 산화물 막을 포함한다.

[0108] 보다 상세하게, 본 개시의 일부 구현예에서, 본원에 기술된 주기적 증착 공정에 의해 증착된 하프늄 란타늄 산화물 막은, 실질적으로 조성 균일한 하프늄 란타늄 산화물 막을 포함할 수 있다. 예를 들어, 본원에 기술된 주기적 증착 공정은, 하프늄 산화물 막 및 란타늄 산화물 막을 교대로 증착할 수 있다(또는 그 반대). 그러나, 일부 구현예에서, 하프늄 산화물 및 란타늄 산화물 막은 5 오스트롬 미만의 두께로 증착될 수 있기 때문에, 교번 층은 내부 확산되어 실질적으로 조성 균일한 하프늄 란타늄 산화물 막을 생성할 수 있고, 즉 하프늄 산화물 영역과 란타늄 산화물 영역 사이에 존재하는 하프늄 란타늄 산화물 막에서 명확한 구별이 없다.

[0109] 일부 구현예에서, 본 개시의 하프늄 란타늄 산화물 막은, 20 나노미터 내지 0.5 나노미터, 또는 15 나노미터 내지 약 1 나노미터, 또는 약 10 나노미터 내지 약 1.5 나노미터의 두께로 증착될 수 있다. 일부 구현예에서, 본 개시의 하프늄 란타늄 산화물 막은, 20 나노미터 미만, 또는 15 나노미터 미만, 또는 10 나노미터 미만, 또는 8 나노미터 미만, 또는 심지어 5 나노미터 미만의 두께로 증착될 수 있다.

[0110] 본 개시의 일부 구현예에서, 하프늄 란타늄 산화물 막의 성장 속도는 약 0.1 Å/사이클 내지 약 5 Å/사이클, 약 0.2 Å/사이클 내지 약 3 Å/사이클, 또는 0.3 Å/사이클 내지 약 2.0 Å/사이클일 수 있다. 일부 구현예에서, 하프늄 란타늄 산화물 막의 성장 속도는 약 0.3 Å/사이클 초과, 약 0.5 Å/사이클 초과, 약 0.8 Å/사이클 초과, 약 1.0 Å/사이클 초과, 또는 약 1.2 Å/사이클 초과이다. 일부 구현예에서, 하프늄 란타늄 산화물 막의 성장 속도는 약 1.5 Å/사이클 미만, 또는 약 1.0 Å/사이클 미만, 또는 약 0.5 Å/사이클 미만, 또는 약 0.3 Å/사이클 미만, 또는 약 0.2 Å/사이클 미만이다. 본원에서 인용된 성장 속도는, HfO_x 및 LaO_x 서브 사이클 둘 모두의 조합된 수에 기반하고, 즉 사이클은 HfO_x 또는 LaO_x 서브 사이클 중 하나를 의미한다.

[0111] 본원에 개시된 주기적 증착 공정에 의해 증착된 하프늄 란타늄 산화물 막은, 연속적인 막일 수 있다. 일부 구현예에서, 하프늄 란타늄 산화물 막은 100 nm 미만, 또는 60 nm 미만, 또는 50 nm 미만, 또는 40 nm 미만, 또는 30 nm 미만, 또는 20 nm 미만, 또는 10 nm 미만, 또는 5 nm 미만, 또는 2 nm 미만, 또는 1 nm 미만, 또는 심지어 0.5 nm 미만인 두께로 연속될 수 있다. 본원에서 지칭하는 연속성은 물리적으로 연속적이거나 전기적으로 연속적일 수 있다. 본 개시의 일부 구현예에서, 하프늄 란타늄 산화물 막이 물리적으로 연속될 수 있는 두께는, 막이 전기적으로 연속하는 두께와 동일하지 않을 수 있으며, 그 반대일 수도 있다.

[0112] 본 개시의 일부 구현예에서, 하프늄 란타늄 산화물 막은 고 종횡비 피처를 포함하는 기관 상에, 예를 들어 3차원의 비평탄 기관 상에 증착될 수 있다. 일부 구현예에서, 하프늄 란타늄 산화물 막은 10:1 초과, 또는 20:1 초과, 또는 30:1 초과, 또는 심지어 50:1 초과의 종횡비(높이/폭)를 갖는, 하나 이상의 트렌치 구조 및/또는 핀

구조를 포함하는 기관 위에 증착될 수 있다. 하프늄 란타늄 산화물 막이 고 증황비 피처를 포함하는 기관 위에 증착되는 이러한 구현예에서, 증착된 막의 스택 커버리지는 약 90%보다 크거나, 약 95%보다 크거나, 약 99%보다 크거나, 심지어 실질적으로 100%와 같을 수 있다.

[0113] 본 개시의 일부 구현예에서, 본 개시의 구현예에 따라 증착된 하프늄 란타늄 산화물 막은, 막의 품질을 더욱 향상시키기 위해, 예를 들어 결정도를 향상시키거나 막을 치밀화하기 위해, 하나 이상의 증착 후 공정을 거칠 수 있다. 따라서, 일부 구현예에서, 본 개시의 방법은, 증착 후 하프늄 란타늄 산화물 막을 열적으로 어닐링하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 예를 들어, 하프늄 란타늄 산화물 막은 800°C 미만, 또는 700°C 미만, 또는 600°C 미만, 또는 500°C 미만, 또는 400°C 미만, 또는 심지어 300°C 미만, 또는 300°C 내지 800°C, 또는 350°C 내지 750°C, 또는 400°C 내지 600°C의 온도에서 열적으로 어닐링될 수 있다.

[0114] 본 개시의 일부 구현예에서, 하프늄 란타늄 산화물 막의 증착 후 열적 어닐링은 제어된 환경 하에서 반응 챔버 내에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 하프늄 란타늄 산화물 막의 열적 어닐링은, 예를 들어 귀가스(예, Ar, He 등) 또는 질소와 같은 불활성 가스 분위기에서 수행될 수 있다. 추가적인 실시예에서, 하프늄 란타늄 산화물 막의 열적 어닐링은, 예를 들어 포밍 가스(H₂/N₂)와 같은 수소 함유 분위기에서 수행될 수 있다. 추가적인 실시예에서, 하프늄 란타늄 산화물 막의 열적 어닐링은, 예를 들어, 산소 분자(O₂), 물(H₂O), 오존(O₃), 또는 과산화수소(H₂O₂)와 같은 산소 함유 분위기에서 수행될 수 있다.

[0115] 본 개시의 일부 구현예에서, 증착 후 하프늄 란타늄 산화물 막을 열적으로 어닐링하는 단계는, 하프늄 란타늄 산화물 막을 적어도 부분적으로 결정화하는 단계를 추가로 포함한다. 일부 구현예에서, 증착 후 하프늄 란타늄 산화물 막을 열적으로 어닐링하는 단계는, 주로 사방정계 결정 구조를 포함하는 하프늄 란타늄 산화물 막을 형성할 수 있다. 일부 구현예에서, 증착 후 하프늄 란타늄 산화물 막을 열적으로 어닐링하는 단계는, 실질적으로 단결정질 하프늄 란타늄 산화물 막을 형성하는 단계를 추가로 포함한다. 일부 구현예에서, 실질적으로 단결정질 하프늄 란타늄 산화물 막은, 주로 사방정계 결정 구조를 포함한다. 본 개시의 일부 구현예에서, 하프늄 란타늄 산화물 막은 비정질 상태로 증착될 수 있고, 하프늄 란타늄 산화물 막을 열적으로 어닐링하면 LaHfO_x 막의 제어된 결정화를 제공할 수 있다.

[0116] 도 5는, 본 개시의 구현예에 따라 증착된 다수의 예시적인 하프늄 란타늄 산화물 막에 대해 다양한 증착 온도에서 란타늄 조성(원자%)이 증가하는 경우의 결정화 온도를 나타낸 데이터를 나타낸다. 도 5를 자세히 보면, 예시적인 하프늄 란타늄 산화물 막에서 란타늄 조성(원자%)이 감소함에 따라 예시적인 하프늄 란타늄 산화물 막의 결정화 온도가 감소함을 나타낸다. 비제한적인 예로서, 하프늄 란타늄 산화물 막은 600°C 미만의 결정화 온도를 갖는 1 원자% 이하의 란타늄의 조성을 포함할 수 있다. 추가의 비제한적인 예로서, 하프늄 란타늄 산화물 막은 약 450°C 미만의 결정화 온도를 갖는 1 원자% 이하의 란타늄의 조성을 포함할 수 있다.

[0117] 도 5를 더 자세히 보면, 예시적인 하프늄 란타늄 산화물 막의 결정화 온도는, 하프늄 란타늄 산화물 막의 증착 온도가 증가함에 따라 일반적으로 감소함을 나타낸다. 비제한적인 예로서, 하프늄 란타늄 산화물 막은 200°C 미만의 증착 온도에서 증착된 1 원자% 이하의 란타늄 조성 및 650°C 미만, 또는 600°C 미만, 또는 550°C 미만, 또는 550°C 내지 650°C의 온도 사이의 해당하는 결정화 온도를 포함할 수 있다. 비제한적인 추가 예로서, 하프늄 란타늄 산화물 막은 300°C 미만의 증착 온도에서 증착된 1 원자% 이하의 란타늄 조성 및 550°C 미만, 또는 500°C 미만, 또는 450°C 미만, 또는 450°C 내지 550°C의 온도 사이의 해당하는 결정화 온도를 포함할 수 있다.

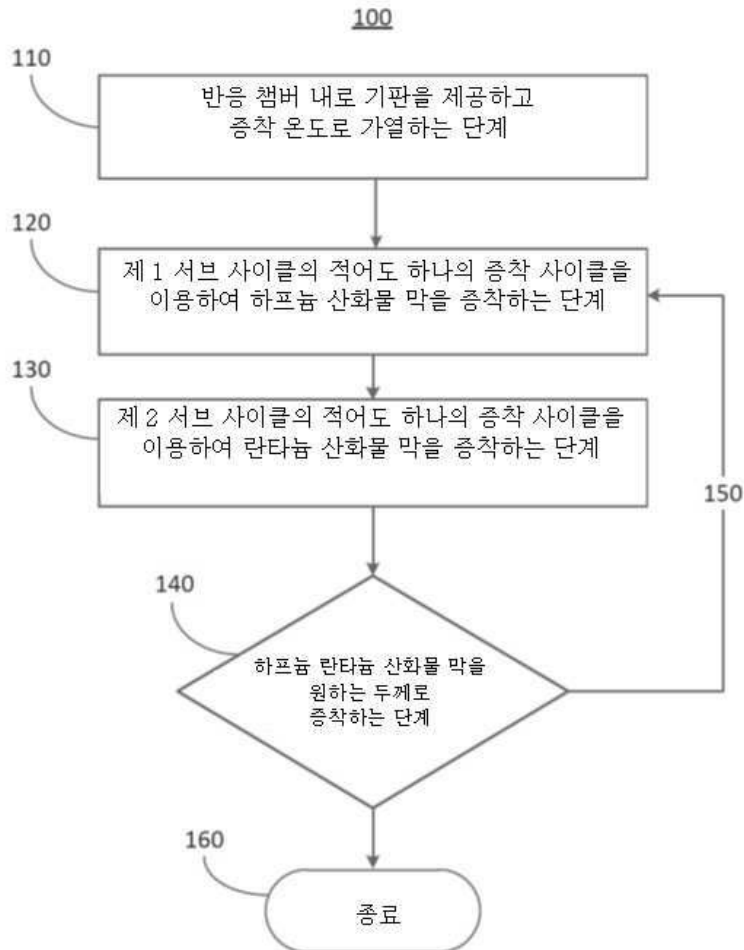
[0118] 도 6은, 다양한 막 두께에서 란타늄 조성(원자%)이 증가하는 다수의 예시적인 하프늄 란타늄 산화물 막에 대한 결정화 온도를 나타낸 예시적인 데이터를 나타낸다. 도 6을 자세히 보면, 일반적으로 결정화 온도는, 전술한 바와 같이, 하프늄 란타늄 산화물 막에서 란타늄 함량을 감소시킴에 따라 감소함을 나타낸다. 도 6을 더 자세히 보면, 하프늄 란타늄 산화물 막의 두께가 증가함에 따라 결정화 온도는 또한 감소함을 나타낸다. 예를 들어, 일부 구현예에서, 하프늄 란타늄 산화물 막은 약 1.5 원자% 내지 3 원자%의 란타늄 조성과 약 540°C 내지 680°C의 해당하는 결정화 온도를 가질 수 있다. 일부 구현예에서, 하프늄 란타늄 산화물 막은, 1.5 원자% 미만의 란타늄 조성, 3 나노미터 미만의 막 두께, 및 650°C 미만의 결정화 온도를 가질 수 있다. 일부 구현예에서, 하프늄 란타늄 산화물 막은 1.5 원자% 미만의 란타늄 조성, 5 나노미터 미만의 막 두께, 600°C 미만의 결정화 온도를 가질 수 있다. 일부 구현예에서, 하프늄 란타늄 산화물 막은 1.5 원자% 미만의 란타늄 조성, 7 나노미터 미만의 막 두께, 560°C 미만의 결정화 온도를 가질 수 있다. 일부 구현예에서, 하프늄 란타늄 산화물 막은 1.5 원자% 미만의 란타늄 조성, 10 나노미터 미만의 막 두께, 550°C 미만의 결정화 온도를 가질 수 있다.

[0119] 위에 설명된 본 개시의 예시적 구현예는 본 발명의 범주를 제한하지 않는데, 그 이유는 이들 구현예는 본 발명

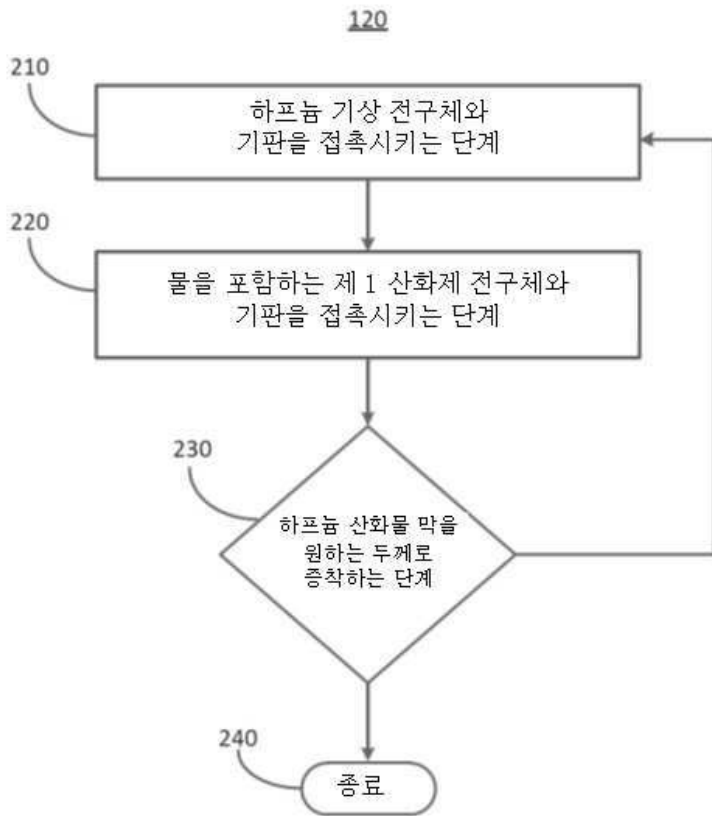
의 구현예의 예시일 뿐이기 때문이며, 본 발명의 구현예는 첨부된 청구범위 및 그의 법적 균등물에 의해 정의된다. 임의의 균등한 구현예는 본 발명의 범주 내에 있도록 의도된다. 확실하게, 본원에 나타내고 설명된 것 외에도, 설명된 요소의 대안적인 유용한 조합과 같은 본 발명의 다양한 변경은 설명으로부터 당업자에게 분명할 수 있다. 이러한 변경 및 구현예도 첨부된 청구범위의 범주 내에 있는 것으로 의도된다.

도면

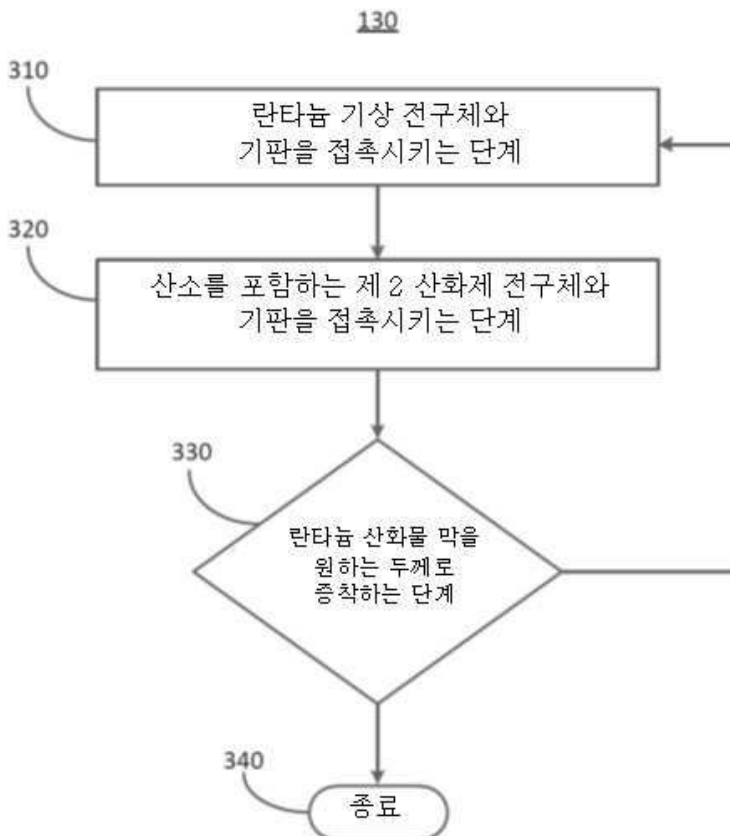
도면1



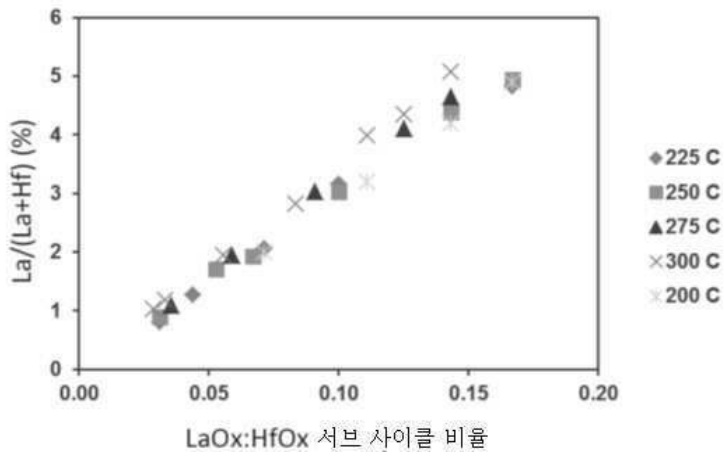
도면2



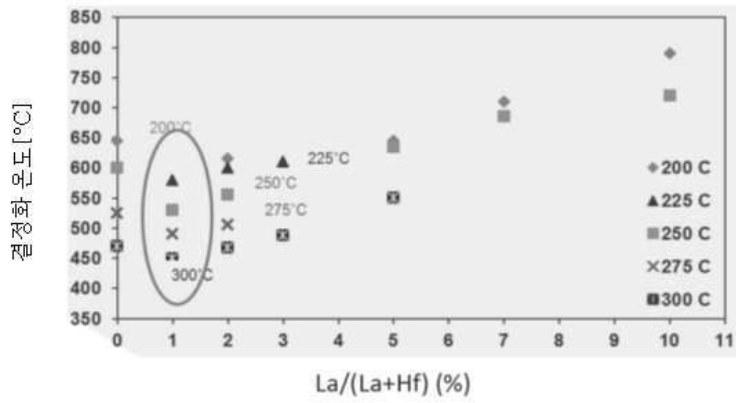
도면3



도면4



도면5



도면6

