



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년07월15일

(11) 등록번호 10-2684628

(24) 등록일자 2024년07월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 16/455 (2006.01) **C23C 16/04** (2006.01)
C23C 16/30 (2006.01) **C23C 16/56** (2006.01)
H01L 21/02 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C23C 16/4554 (2013.01)
C23C 16/045 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-7033614

(22) 출원일자(국제) 2018년05월03일

심사청구일자 2021년04월20일

(85) 번역문제출일자 2019년11월14일

(65) 공개번호 10-2020-0007823

(43) 공개일자 2020년01월22일

(86) 국제출원번호 PCT/US2018/030979

(87) 국제공개번호 WO 2018/213018

국제공개일자 2018년11월22일

(30) 우선권주장

62/507,078 2017년05월16일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020150092022 A*

KR1020160002391 A*

KR1020150048084 A

JP2015088562 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

에이에스엠 아이피 홀딩 비.브이.

네덜란드 에이피 알메르 1322 베르스테르케르스트
라아트 8

(72) 발명자

토이스 에바

네덜란드 1322 에이피 알메르 베르스테르케르스트
라아트 8

포어 빌자미 제이.

네덜란드 1322 에이피 알메르 베르스테르케르스트
라아트 8

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

윤앤리특허법인(유한)

전체 청구항 수 : 총 23 항

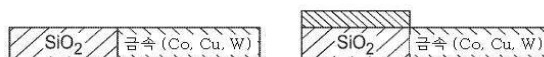
심사관 : 전형태

(54) 발명의 명칭 유전체 상에 옥사이드의 선택적 PEALD

(57) 요약

금속 표면에 대해 기판의 유전체 표면 상에 옥사이드 박막을 선택적으로 증착하는 방법을 제공한다. 방법은, 산소와 금속 또는 실리콘과 같이 옥사이드에 포함될 중을 포함하는 제1 전구체, 및 제2 플라즈마 반응물과 기판을 교대 순차적으로 접촉시키는 단계를 포함하는 적어도 하나의 플라즈마 강화 원자층 증착(PEALD) 사이클을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제2 플라즈마 반응물은, 산소를 포함하지 않는 반응물 가스에서 형성된 플라즈마를 포함한다. 일부 구현예에서, 제2 플라즈마 반응물은, 수소를 포함하는 가스에서 생성된 플라즈마를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C23C 16/30 (2013.01)

C23C 16/56 (2013.01)

H01L 21/02126 (2013.01)

H01L 21/02274 (2013.01)

(72) 발명자

하우카 수비

네덜란드 1322 에이피 알메르 베르스테르케르스트
라아트 8

스즈키 토시아

네덜란드 1322 에이피 알메르 베르스테르케르스트
라아트 8

지아 링원

네덜란드 1322 에이피 알메르 베르스테르케르스트
라아트 8

김 선자

네덜란드 1322 에이피 알메르 베르스테르케르스트
라아트 8

마디아 오레스테

네덜란드 1322 에이피 알메르 베르스테르케르스트
라아트 8

명세서

청구범위

청구항 1

기판의 유전체 표면 상에 옥사이드를 선택적으로 증착하기 위한 플라즈마 강화 원자층 증착(PEALD) 공정을 위한 방법으로서,

제1 유전체 표면 및 제2 금속 표면을 포함하는 기판을 제공하는 단계;

산소를 포함하는 제1 실리콘 전구체와, 그리고 수소는 포함하고 산소는 포함하지 않는 가스에서 생성된 플라즈마로부터 반응성 종을 포함하는 제2 반응물과, 상기 기판을 교대 순차적으로 접촉시키는 단계를 포함하는 적어도 하나의 증착 사이클을 수행하는 단계를 포함하되,

상기 제1 실리콘 전구체는 상기 제1 유전체 표면 상에 흡착하고, 상기 제2 반응물은 상기 흡착된 제1 실리콘 전구체와 반응하여, 상기 제2 금속 표면에 대해 상기 제1 유전체 표면 상에 옥사이드를 선택적으로 형성하고,

상기 제2 반응물은 또한 상기 제2 금속 표면과 반응하여 상기 제2 금속 표면 상의 존재할 수 있는 금속 옥사이드를 감소시키는, 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 제2 반응물은 상기 금속 표면과 또한 반응하여 상기 금속 표면으로부터 산소를 제거하는, 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 금속 표면으로부터 산소를 제거하는 단계는, 상기 금속 표면으로부터 OH-기 또는 산소 가교를 제거하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 유전체 표면은 SiO_2 를 포함하는, 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 유전체 표면은 저 유전율 재료를 포함하는, 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 금속 표면은 Ru, Co, Cu, 또는 W를 포함하는, 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 금속 표면은 TiN을 포함하는, 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 옥사이드는 SiO_2 , SiOC , 또는 SiOCN 인, 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 옥사이드는 금속 옥사이드인, 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 옥사이드는 금속과 실리콘을 포함하는, 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 제1 실리콘 전구체는 3-메톡시프로필트리메톡시실란(MPTMS)을 포함하는, 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 증착 사이클은 상기 제2 반응물과 상기 기판을 접촉시키는 단계로 시작하는, 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 증착 사이클을 시작하기 전에 제3 플라즈마 반응물과 상기 기판을 접촉시키는 단계를 더 포함하는, 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 증착 사이클은 2회 이상 반복되어 상기 유전체 표면 상에 원하는 두께의 옥사이드 막을 형성하는 방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 상기 금속 표면은 패시베이션 층을 포함하는, 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 패시베이션 층은 유기 패시베이션 층인, 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 적어도 하나의 증착 사이클을 시작하기 이전에, 상기 유전체 표면에 대해 상기 금속 표면 상에 상기 유기 패시베이션 층을 선택적으로 증착하는, 방법.

청구항 18

제15항에 있어서, 각각의 증착 사이클 중에 상기 패시베이션 층을 상기 제2 반응물로 식각하는 방법.

청구항 19

기판의 금속 표면에 대해 상기 기판의 유전체 표면 상에 SiOC 박막을 플라즈마 강화 원자층 증착(PEALD) 공정에 의해 선택적으로 증착하는 방법은, 실리콘과 산소를 포함하는 제1 반응물, 및 산소가 아니라 수소를 포함하는 가스에서 생성된 플라즈마를 포함하는 제2 반응물과 상기 기판을 교대 순차적으로 접촉시키는 단계를 포함하고, 상기 제1 반응물은 상기 유전체 표면 상에 흡착하고, 상기 제2 반응물은 상기 흡착된 제1 반응물과 반응하여, 상기 금속 표면에 대해 상기 유전체 표면 상에 상기 SiOC 박막을 선택적으로 형성하고, 상기 제2 반응물은 또한 상기 금속 표면과 반응하여 상기 금속 표면 상의 존재할 수 있는 금속 옥사이드를 감소시키는, 방법.

청구항 20

제19항에 있어서, H₂와 Ar을 포함하는 가스에서 플라즈마를 생성함으로써 상기 제2 반응물을 형성하는, 방법.

청구항 21

제20항에 있어서, 30 내지 200 W의 전력을 사용하여 상기 플라즈마를 생성하는, 방법.

청구항 22

제19항에 있어서, 50 내지 300℃의 증착 온도에서 상기 PEALD 공정을 수행하는, 방법.

청구항 23

제19항에 있어서, 상기 금속 표면은 Co, Ru, Ni, W, TiN, Cu, 또는 Ta를 포함하는, 방법.

청구항 24

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시는 일반적으로 반도체 소자 제조 분야에 관한 것으로, 보다 상세하게는 옥사이드 막의 선택적 플라즈마 강화 원자층(PEALD) 증착에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 반도체 산업에서, 선택적 공정에 대한 필요성이 증가하고 있다. 예를 들어, 막 성장은 하나의 표면 상에 원할 수 있지만 상이한 제2 표면 상에는 원하지 않을 수 있다. 이러한 상이한 두 표면은 상이한 재료, 예를 들어 금속과 유전체를 포함할 수 있다. 양호한 선택적 공정은 공정 단계의 수를 감소시켜 시간과 비용을 절약할 수 있다.

발명의 내용

[0003] 본 출원은 플라즈마 강화 원자층 증착(PEALD)에 의해 기판 상에 옥사이드를 선택적으로 증착하는 것에 관한 것이다. 옥사이드는, 예를 들어 SiO_2 , SiOC , SiOCN 또는 금속 옥사이드를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 옥사이드는 금속과 실리콘을 모두 포함한다. 일부 구현예에서, 옥사이드는 기판의 유전체 표면 상에 선택적으로 증착된다. 일부 구현예에서, PEALD 공정은 산소 플라즈마 또는 다른 반응성 산소 종을 이용하지 않는다. 따라서, 일부 구현예에서, 반응물 중 하나는 산소를 포함하지 않는 가스에서 생성된 플라즈마로부터의 반응성 종을 포함한다.

[0004] 일부 구현예에서, 기판의 유전체 표면 상에 옥사이드를 선택적으로 증착하기 위한 PEALD 공정은, 제1 유전체 표면, 및 금속 표면과 같이 상이한 제2 표면을 포함하는 기판을 제공하는 단계를 포함한다. 산소 및 실리콘 또는 금속과 같이 옥사이드의 성분을 포함하는 제1 전구체 그리고 제2 전구체와 기판을 교대 순차적으로 접촉시키는 단계를 포함하는 적어도 하나의 증착 사이클을 수행한다. 일부 구현예에서, 제2 반응물은, 산소를 포함하지 않는 가스에서 생성된 플라즈마로부터의 반응성 종을 포함한다. 예를 들어, 제2 반응물은 수소 플라즈마를 포함할 수 있다. 수소 플라즈마는 H_2 를 포함하는 가스에서 생성될 수 있다. 제2 반응물은 기판 표면 상에 흡착된 제1 전구체와 반응하여 제2 금속 표면에 대해 제1 유전체 표면 상에 옥사이드를 선택적으로 형성한다. 일부 구현예에서, 제2 반응물 또한 금속 표면과 반응하여 금속 표면 상에 존재할 수 있는 금속 옥사이드를 환원시킨다. 제2 반응물은 또한 금속 표면 상에 존재할 수 있는 OH 기를 제거할 수 있다. 증착 사이클은 유전체 표면 상에 원하는 두께의 옥사이드를 형성하기 위해 2회 이상 반복될 수 있다. 일부 구현예에서, 제2 반응물은 먼저 제공되어 기판 표면과 반응하며, 후속 증착을 위해 표면을 조건화하도록 작용할 수 있는 유전체 표면과 반응하도록 하거나 이전의 증착 사이클로부터 흡착된 제1 반응물과 반응하도록 한다.

[0005] 일부 구현예에서, 유전체 표면은 SiO_2 를 포함한다. 일부 구현예에서, 유전체 표면은 저 유전율 재료를 포함한다. 금속 표면은, 예를 들어 Co, W, TiN, Cu, 또는 Ta를 포함할 수 있다.

[0006] 일부 구현예에서, 선택적으로 증착된 옥사이드는 SiO_2 , SiOC 또는 SiOCN 를 포함한다. 일부 구현예에서, 옥사이드는 티타늄 옥사이드와 같은 금속 옥사이드이다. 일부 구현예에서, 옥사이드는 산소 함유 전구체로부터 증착될 수 있는 임의의 금속 옥사이드이다. 일부 구현예에서, 선택적으로 증착된 옥사이드는 둘 이상의 옥사이드의 혼합물을 포함한다. 일부 구현예에서, 증착된 옥사이드는 둘 이상의 금속 옥사이드의 혼합물을 포함한다. 일부 구현예에서, 증착된 옥사이드는 실리콘 옥사이드와 하나 이상의 금속 옥사이드의 혼합물을 포함한다. 일부 구현예에서, SiTiO_x 와 같이, 금속과 실리콘을 포함하는 옥사이드가 증착된다. 일부 구현예에서, 실리케이트가 증착된다.

[0007] 일부 구현예에서, 제1 전구체는 3-메톡시프로필트리메톡시실란(MPTMS)과 같은 실리콘 전구체이다. 일부 구현예에서, 제1 전구체는 MPTMS이고 제2 반응물은 수소 플라즈마를 포함한다. 일부 구현예에서, 제1 전구체는 금속 전구체이다.

[0008] 일부 구현예에서, 금속 표면은 유기 재료와 같은 패시베이션 층을 포함한다. 선택적 옥사이드 증착을 시작하기 전에 유전체 표면에 대해 금속 표면 상에 유기 패시베이션 층을 선택적으로 증착할 수 있다. 일부 구현예에서,

금속 표면 상의 패시베이션 층은 옥사이드 증착 사이클에서 제2 반응물에 의해 식각된다.

[0009] 일부 구현예에서, 금속 표면에 대해 기관의 유전체 표면 상에 실리콘 옥사이드 막을 선택적으로 증착하기 위한 방법을 제공한다. 방법은, 실리콘 및 산소를 포함하는 제1 반응물, 및 산소 종을 포함하지 않는 제2 플라즈마 반응물과 기관을 교대 순차적으로 접촉시키는 증착 사이클을 포함하는 PEALD 방법일 수 있다. 일부 구현예에서, 제2 플라즈마 반응물은, 산소를 포함하지 않는 가스에서 생성된 플라즈마를 포함한다. 일부 구현예에서, 제2 플라즈마 반응물은, 산소가 아닌 수소를 포함하는 가스에서 생성된 플라즈마를 포함한다. 실리콘 및 산소를 포함한 제1 반응물 종은 유전체 표면 상에 흡착되고 제2 플라즈마 반응물과 반응하여 실리콘 옥사이드를 형성한다. 일부 구현예에서, 제2 플라즈마 반응물은 수소 플라즈마를 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 옥사이드 막을 금속 표면에 대해 SiO_2 상에 선택적으로 증착하는 일부 구현예의 개략도이다. 금속 표면은 SiO_2 상에 SiOC 를 증착하는 중에 동시에 환원될 수 있다. SiOC 는 MPTMS와 수소 플라즈마에 의해 증착될 수 있다.

도 2a 및 2b는 125 및 200°C에서 W 및 Cu 사이의 MPTMS 공정의 선택도를 도시한다. Y 축은 원자%이다.

도 3은 67 W의 전력에서 생성된 H_2 플라즈마를 사용하는 PEALD 공정에 의해, Cu 표면에 대해 저 유전율 표면 상에 SiOC 를 선택적으로 증착하는 것을 도시한다.

도 4는 300 W의 전력에서 생성된 H_2 플라즈마를 사용하는 PEALD 공정에 의해, Cu 표면에 대해 저 유전율 표면 상에 SiOC 를 선택적으로 증착하는 것을 도시한다.

도 5a는 상이한 플라즈마 반응물을 사용하여 티타늄 이소프로폭시드(IV)를 사용하여 증착된 $\text{TiO}(\text{CN})$ 막의 굴절률(R.I.)을 나타내는 그래프이다.

도 5b는 상이한 플라즈마 반응물을 사용하여 티타늄 이소프로폭시드(IV)를 사용하여 증착된 $\text{TiO}(\text{CN})$ 막의 사이클 당 성장 속도를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 실리콘 옥사카바이드(SiOC)막과 같은 옥사이드 막은, 예를 들어 집적 회로 제조 분야와 같이 당업자에게 명백할 정도로 광범위하게 다양한 응용을 갖는다.

[0012] 본 개시의 일부 구현예에 따라, 다양한 유전체 막, 특히 옥사이드 막, 전구체, 및 이러한 막을 증착하기 위한 방법이 제공된다.

[0013] 일부 구현예에서, 예를 들어 SiO_2 , SiOC 또는 다른 SiO 계 유전체 막, 또는 금속 옥사이드 막과 같은 옥사이드 박막은, 플라즈마 강화 원자층 증착(PEALD) 공정에 의해 기관 상에 선택적으로 증착된다. 일부 구현예에서, 기관의 제2 상이한 금속 또는 금속성 표면에 대해 기관의 제1 유전체 표면 상에 PEALD 공정에 의해 옥사이드 막을 선택적으로 형성한다. 예를 들어 SiO_2 는 금속 표면에 대해 SiO_2 표면 상에 PEALD에 의해 선택적으로 증착될 수 있다. 도 1은 옥사이드 막을 금속 표면에 대해 SiO_2 상에 선택적으로 증착하는 일부 구현예의 개략도이다.

[0014] 일부 구현예에 따라, 제1 전구체, 및 수소를 포함하는 가스에서 생성된 플라즈마와 같은 플라즈마 반응물과 기관을 접촉시키는 단계를 포함하는 PEALD 공정을 사용하여 옥사이드 막을 증착한다. 예를 들어, PEALD 공정은, 실리콘 및 산소를 포함하는 제1 전구체, 및 산소가 아니라 Ar 및 H_2 (본원에서는 Ar/ H_2 로 지칭됨)를 포함하는 가스 내에 생성된 플라즈마를 포함하는 제2 전구체와 기관을 접촉시키는 단계를 포함할 수 있다. 제1 전구체는 산소, 및 금속 또는 실리콘과 같이 옥사이드에 포함될 하나 이상의 원소 모두를 함유할 수 있다. 옥사이드 막은 유전체 표면과 같은 제1 표면 상에서 성장한다. 성장은, 금속 또는 금속성 표면과 같은 제2 표면 상에서 더 적거나 발생하지 않는다. PEALD 공정에서의 플라즈마 반응물은 두 가지 기능을 수행할 수 있다. 첫째, 그것은 증착 공정에서 반응물로서 기능할 수 있어서, 그 표면 상에 원하는 옥사이드를 형성하도록 유전체 표면 상에 이전 흡착된 전구체와 반응한다. 둘째, 플라즈마는 금속 표면 상에 작용하여 그 표면 상의 옥사이드의 형성을 억제하거나 감소시킨다. 예를 들어, 금속 표면 상의 금속 옥사이드를 환원시키고/거나, 금속 표면으로부터 OH 기 및/또는 금속-산소 가교를 제거하는 것과 같이, 산소가 있다면 금속 표면으로부터 산소를 제거함으로써, 제2 금속

표면 상의 성장을 억제할 수 있다. 플라즈마는 실리콘 옥사이드 유전체 표면과 같은 제1 유전체 표면으로부터 쉽게 (OH 기 및/또는 금속-산소 가교와 같은) 산소를 제거하지 않는다. 따라서, 제1 전구체는, 감소된 OH-기를 갖는 금속 환원 표면에 대해 더 큰 농도의 OH-기를 우선적으로 함유하는 유전체 표면에 반응하고 화학 흡착한다. 결과적으로, 제2 금속 표면에 대해 제1 유전체 표면 상에 옥사이드를 선택적으로 증착한다.

[0015] 일부 구현예에서, 유전체 표면과 같이 위에 유전체 재료의 증착이 요구되는 제1 표면, 및 금속 표면과 같이 위에 증착이 요구되지 않는 제2 표면을 갖는 기판은, 산소와 증착될 재료에 포함될 하나 이상의 원소를 포함하는 전구체, 및 플라즈마 반응물과 교대 순차적으로 접촉된다. 일부 구현예에서, 플라즈마 반응물은, 산소를 포함하지 않는 가스에서 생성된 플라즈마를 포함한다. 일부 구현예에서, 플라즈마 반응물은 산소 종을 포함하지 않는다. 일부 구현예에서, 산소 종을 포함하는 반응물은 제1 반응물에만 사용된다. 일부 구현예에서, 플라즈마 반응물은, 수소를 포함하는 가스에서 생성된 플라즈마를 포함한다. 과량의 반응물과 반응 부산물(존재하면)을 반응 공간으로부터 제거하는 퍼지에 의해 분리된 펄스로 산소를 포함하는 전구체와 플라즈마를 제공할 수 있다.

[0016] 일부 구현예에서, 플라즈마 펄스, 및 반응 시퀀스, 또는 증착 사이클로 시작하는 증착 공정을, 원하는 횟수(A)로 반복할 수 있다:

[0017] $A \times (RF / \text{퍼지} / \text{전구체} / \text{퍼지})$

[0018] 일부 구현예에서, 증착 사이클은 전구체 펄스로 시작하고 다음에 플라즈마 펄스가 따른다.

[0019] 일부 구현예에서, 증착 사이클을 시작하기 전에 환원 플라즈마 단계를 제공할 수 있다. 환원 플라즈마 단계는, 증착 사이클에서 플라즈마 반응물에 대한 노출보다 길 수 있다. 일부 구현예에서, 환원 플라즈마 단계는 하나 이상의 간격으로 증착 공정에 포함된다. 일부 구현예에서, 2회 이상의 증착 사이클 이전에 환원 플라즈마 단계를 포함한다. 일부 구현예에서, 각각의 증착 사이클 이전에 환원 플라즈마 단계를 포함한다.

[0020] 더 긴 환원 단계의 플라즈마는 증착 사이클에서 사용된 플라즈마와 동일할 수 있거나, 상이할 수 있다. 이러한 환원 플라즈마 단계는 금속 표면으로부터 실질적으로 모든 금속 옥사이드를 환원시킬 수 있고 실질적으로 모든 OH 기 또는 금속 옥사이드 가교를 금속 표면으로부터 제거하는 것을 보장할 수 있다:

[0021] $(\text{긴 펄스} / \text{고 전력 RF}) + A \times (RF / \text{퍼지} / \text{전구체} / \text{퍼지})$

[0022] 플라즈마 및 다른 공정 조건을 최적화함으로써, 원하는 레벨의 선택도를 얻도록 전력 감소를 미세 조정할 수 있다. 일부 구현예에서, 플라즈마 전력과 같은 공정 조건은 성장이 금속 표면 상에서 또는 심지어 전혀 일어나지 않도록 미세 조정될 수 있다. 일부 구현예에서, 증착된 옥사이드 막의 k 값 및 습식 식각 저항성을 미세 조정하는 데 플라즈마 전력을 또한 사용할 수 있다.

[0023] 일부 구현예에서, 증착 사이클에서 및/또는 환원 플라즈마 단계에 사용되는 플라즈마는 수소 계열이다. 예를 들어, H_2 가스, H_2 와 Ar 같은 귀가스의 혼합물, 또는 H_2 를 포함하는 다른 gas와 같이, 수소를 포함하는 가스에서 플라즈마를 생성할 수 있다. 일부 구현예에서, 플라즈마는 질소 계열이거나 질소 종을 포함한다. 예를 들어, N_2 , 또는 N_2 와 Ar 같은 귀가스의 혼합물을 포함하는 gas와 같이, 질소를 포함하는 가스에서 플라즈마를 생성할 수 있다. 일부 구현예에서, 플라즈마는 산소 종을 포함하지 않는다. 일부 구현예에서, 플라즈마는 산소를 포함하지 않는 가스 또는 가스 혼합물에서 생성된다. 그러나 일부 구현예에서, 플라즈마는 산소를 포함하는 가스에서 생성될 수 있거나, 달리 여기된 산소 종을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 플라즈마는 질소 종을 포함하지 않는다. 일부 구현예에서, 더 많이 감소된 전력을 갖는 플라즈마 가스가 바람직하다. 일부 구현예에서, 귀가스 단독으로 플라즈마를 생성하기 위해 사용될 수 있다. 따라서 일부 구현예에서, 플라즈마는 다른 임의의 성분 없이 Ar gas와 같은 귀가스에서 플라즈마를 생성한다.

[0024] 일부 구현예에서, 플라즈마, 예를 들어 수소 함유 플라즈마는 약 5 W 내지 약 5000 W, 10W 내지 약 2000 W, 약 20 W 내지 약 1000 W, 약 30 W 내지 500 W 또는 약 50 W 내지 약 200 W의 RF 전력을 인가함으로써 생성될 수 있다. 일부 구현예에서, RF 전력 밀도는 약 0.02 W/cm^2 내지 약 2.0 W/cm^2 , 또는 약 0.05 W/cm^2 약 1.5 W/cm^2 일 수 있다. RF 전력은, 플라즈마 접촉 시간 동안 유동하고, 반응 챔버를 통해 연속적으로 유동하고/하거나 원격식 플라즈마 생성기를 통해 유동하는 제2 반응물에 인가될 수 있다. 따라서, 일부 구현예에서 플라즈마는 인 시츄로 생성되는 반면, 다른 구현예에서 플라즈마는 원격식으로 생성된다. 일부 구현예에서, 샤워헤드 반응기가 활용되고, 플라즈마는 서셉터(그 상부에 기판이 위치함)와 샤워헤드 플레이트 사이에서 생성된다.

[0025] 일부 구현예에서, SiOC 막이 증착된다. 일부 구현예에서, SiOC 이외의 옥사이드가 증착된다. 일부 구현예에서,

옥사이드는 호산소 원소를 포함한다. 예를 들어, 본원에 개시된 방법에 의해 증착될 수 있는 옥사이드는 SiOCN , SiOSC , TiO_2 , Al_2O_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 및 SiO_2 를 포함한다. 재차, 일부 구현예에서, 이용된 전구체는 산소, 및 금속 또는 실리콘과 같이 옥사이드에 원하는 제2 원소 모두를 함유한다.

[0026] 달리 표시하지 않으면, 표면이 본원에서 금속 표면으로서 지칭된 경우에는 금속 표면 또는 금속성 표면일 수 있다. 일부 구현예에서, 금속 또는 금속성 표면은 금속, 금속 옥사이드, 및/또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 금속 또는 금속성 표면은 표면 산화를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 금속 또는 금속성 표면의 금속 또는 금속성 재료는 표면 산화 유무에 상관없이 전기적으로 전도성이다. 일부 구현예에서, 금속 또는 금속성 표면은 하나 이상의 전이금속을 포함한다. 일부 구현예에서, 금속 또는 금속성 표면은 Al, Cu, Co, Ni, W, Nb, Fe 중 하나 이상을 포함한다. 일부 구현예에서, 금속 또는 금속성 표면은 구리(Cu)를 포함한다. 일부 구현예에서, 금속 또는 금속성 표면은 Ru와 같은 하나 이상의 귀금속을 포함한다. 일부 구현예에서, 금속 또는 금속성 표면은 전도성 금속 옥사이드, 나이트라이드, 카바이드, 보라이드, 또는 이들의 조합을 포함한다. 예를 들어, 금속 또는 금속성 표면은 RuO_x , NbC_x , NbB_x , NiO_x , CoO_x , NbO_x , WNC_x 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 기판은 TiN 및/또는 TaN을 포함하나 이에 제한되지 않는 금속 나이트라이드를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 금속 표면은 TiC 및/또는 TaC를 포함하나 이에 제한되지 않는 금속 카바이드를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 금속 표면은 MoS_2 , Sb_2Te_3 및/또는 GeTe를 포함하나 이에 제한되지 않는 금속 칼코지나이드를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 금속 표면은 TiN 표면이다. 일부 구현예에서, 금속 표면은 W 표면이다.

[0027] 일부 구현예에서, 금속 표면은 Zn, Fe, Mn, 또는 Mo를 포함할 수 있다.

[0028] 일부 구현예에서, 금속 표면은 Co, W, TiN, Ta, 또는 Cu를 포함한다.

[0029] 일부 구현예에서, 유전체 표면은, 예를 들어 SiO_2 표면과 같은 실리콘 옥사이드 표면일 수 있다. 일부 구현예에서, 유전체 표면은 저 유전율 표면일 수 있다.

[0030] 일부 구현예에서, 유기 층과 같은 패시베이션 층은 증착 전에 기판 상에, 예를 들어 금속 표면 상에 존재할 수 있다. 일부 구현예에서, 패시베이션 층은 금속 표면 상에 존재하지만 유전체 표면 상에 존재하지 않는다.

[0031] 일부 구현예에서, 유전체 표면 상에 옥사이드를 선택적으로 증착하기 전에 금속 표면 상에 패시베이션 층을 선택적으로 증착할 수 있다. 예를 들어, 일부 구현예에서, 패시베이션 층은 금속 층 상에 선택적으로 증착될 수 있다. 패시베이션 층의 선택적 증착은, 예를 들어 후술하는 바와 같이 미국 특허 출원 번호 15/170,769 또는 미국 특허 출원 번호 15/486,124에 기술된 바와 같이 수행될 수 있고, 이들 문헌 각각의 전체 개시가 본원에 참조로 포함된다.

[0032] 일부 구현예에서, 증착하기 전에 금속 표면 및 유전체 표면 상에 모두 패시베이션 층이 존재할 수 있다. 일부 구현예에서, 패시베이션 층은 유전체 표면 위보다 금속 표면 위에 더 두껍다.

[0033] 증착 공정에 또는 증착 공정 전의 플라즈마 처리에 사용되는 플라즈마 반응물은, 패시베이션 층을 식각할 수 있어서, 증착을 위에 원하는 유전체 표면으로부터 패시베이션 층이 완전히 식각되어 없어지는 반면, 일부 패시베이션 층은 금속 표면 상에 남아 있도록 한다. 따라서, (패시베이션 층을 포함하는) 금속 표면에 대해 유전체 표면 상의 증착 공정의 선택도를 달성하거나 향상시킬 수 있다. 일부 구현예에서, 패시베이션 층의 식각은, 플라즈마 반응물의 활성을 통해서와 같이 옥사이드의 선택적 증착 동안에 발생한다.

[0034] 일부 구현예에서, 금속 표면 위의 패시베이션 층은 더 두꺼운 막이 증착되는 경우에 더 양호한 선택도를 달성하도록 증착 공정 동안 보충될 수 있다.

[0035] 패시베이션 층이 존재하지 않거나 패시베이션 층이 완전히 제거되는 경우, 플라즈마는 금속을 금속성으로 유지하고, OH-기 및/또는 금속 옥사이드를 제거하여, 금속 또는 금속성 표면에 대해 SiO_2 또는 저 유전율 표면과 같은 유전체 표면 상에 옥사이드를 선택적으로 증착하도록 한다.

[0036] 진술한 바와 같이, 일부 구현예에서, 기판은 유기 패시베이션 층을 포함할 수 있다. 기판이 유기 재료를 포함하는 일부 구현예에서, PEALD 공정의 반응 온도는 약 200°C 미만일 수 있다. 일부 이런 구현예에서, 반응 온도는 약 150°C 미만, 약 100°C 미만, 약 75°C 미만, 또는 약 50°C 미만일 수 있다. 패시베이션 층이 없는 경우의 증착 온도를 후술한다.

- [0037] 일부 구현예에서 반도체 피가공물과 같이, 증착을 원하는 기관이 반응 공간 또는 반응기 내로 로딩된다. 반응기는 집적 회로의 형성에 있어 다양하게 상이한 공정이 수행되는 클러스터 툴의 일부일 수 있다. 일부 구현예에서, 유동형 ALD 반응기가 사용된다. 일부 구현예에서, 샤워헤드형 ALD 반응기가 사용된다. 일부 구현예에서, 공간 분할 반응기가 사용된다. 일부 구현예에서, 대량 생산 가능 단일 웨이퍼 ALD 반응기가 사용된다. 다른 구현예에서, 다수의 기관을 포함하는 배치식 반응기가 사용된다. 배치식 ALD 반응기가 사용되는 구현예에서, 기관의 수는 10 내지 200개, 50 내지 150개, 100 내지 130개 범위이다.
- [0038] 사용될 수 있는 적합한 반응기의 예는 상업적으로 이용 가능한 장비들, 예컨대 ASM America Inc.(피닉스, 애리조나) 및 ASM Europe B.V.(알메르, 네덜란드)의 F-120[®] 반응기, F-450[®] 반응기, Pulsar[®] 반응기(예컨대, Pulsar[®] 2000 및 Pulsar[®] 3000), EmerALD[®] 반응기 및 Advance[®] 400 시리즈를 포함한다. 다른 상업적으로 이용 가능한 반응기는 Eagle[®] XP 및 XP8의 상표명을 가진 ASM Japan K.K.(일본, 동경)사의 제품들을 포함한다.
- [0039] 일부 구현예에서, 필요한 경우, 피가공물의 노출 표면은 ALD 공정의 제1 페이스와 반응하기 위한 반응성 부위를 제공하기 위해 전처리될 수 있다. 일부 구현예에서, 별도의 전처리 단계가 요구되지 않는다. 일부 구현예에서, 기관은 요구되는 표면 종결을 제공하기 위해 전처리된다. 일부 구현예에서, 기관은 플라즈마로 전처리된다.
- [0040] 선택도
- [0041] 선택도는 [(제1 표면 상의 증착)-(제2 표면 상의 증착)]/(제1 표면 상의 증착)에 의해 계산되는 백분율로서 주어질 수 있다. 증착은 임의의 다양한 방식으로 측정될 수 있다. 일부 구현예에서, 증착은 증착된 재료의 측정된 두께로서 제공될 수 있다. 일부 구현예에서, 증착은 증착된 재료의 측정된 양으로서 제공될 수 있다.
- [0042] 일부 구현예에서, 선택도는 약 10 % 초과, 약 50 % 초과, 약 75 % 초과, 약 85 % 초과, 약 90 % 초과, 약 93 % 초과, 약 95 % 초과, 약 98 % 초과, 약 99 % 초과하거나 심지어 약 99.5 %를 초과한다. 본원에 기술된 구현예에서, 선택도는 증착 지속 시간 또는 두께에 따라 변할 수 있다.
- [0043] 일부 구현예에서, 옥사이드의 증착은 제1 유전체 표면 상에서만 일어나고 제2 금속 표면 상에서는 일어나지 않는다. 일부 구현예에서, 기관의 제2 표면에 대해 기관의 제1 표면 상의 증착은 적어도 약 80 % 선택적인데, 이는 일부 특별한 응용에서 충분히 선택적일 수 있다. 일부 구현예에서, 기관의 제2 표면에 대해 기관의 제1 표면 상의 증착은 적어도 50 % 선택적인데, 이는 일부 특별한 응용에서 충분히 선택적일 수 있다. 일부 구현예에서, 기관의 제2 표면에 대해 기관의 제1 표면 상의 증착은 적어도 10 % 선택적인데, 이는 일부 특별한 응용에서 충분히 선택적일 수 있다.
- [0044] 패시베이션 층의 선택적 증착
- [0045] 일부 구현예에서, 본원에 기술된 바와 같이, 금속 표면에 대해 유전체 표면 상에 옥사이드의 후속 선택적 증착을 촉진하거나 향상시키기 위해, 제2 유전체 표면에 대해 기관의 제1 금속 또는 금속성 표면 상에 패시베이션 층을 선택적으로 증착한다. 패시베이션 층의 선택적 증착의 일부 구현예에서, 제1 유기 반응물은 기화되어 제1 반응물 증기를 형성한다. 기화된 반응물은 표준 온도 및 압력 조건(실온 및 대기압) 하에서 액체 또는 고체일 수 있다. 일부 구현예에서, 기화되는 반응물은 아민, 예를 들어 1,6-디아미노헥산(DAH)과 같은 디아민과 같은 유기 전구체, 또는 이무수물, 예를 들어 피로멜리트산 이무수물(PMDA)와 같은 다른 유기 전구체를 포함한다. 그 다음, 기관을 제1 반응물 증기에 노출시키고, 유기 막을 선택적으로 증착한다. 방법은 추가적인 단계를 포함할 수 있고, 반복될 수 있다. 예를 들어, 아래에 설명된 바와 같이 일부 구현예에서, 유전체 표면에 대해 금속 표면 상에 패시베이션 층을 선택적으로 증착하기 위해, 2개의 반응물을 사용한다.
- [0046] 일부 구현예에서, 유기 막은 고분자를 포함한다. 일부 구현예에서, 증착된 고분자는 폴리이미드이다. 일부 구현예에서, 증착된 고분자는 폴리아미드이다. 증착된 고분자의 다른 예는 다이머, 트리머, 폴리우레탄, 폴리티오우레아, 폴리에스테르, 폴리이민, 다른 고분자 형태 또는 상기 재료의 혼합물을 포함한다.
- [0047] 일부 구현예에서, 제1 전도성 표면, 예를 들어 금속 또는 금속성 표면, 및 제2 유전체 표면을 포함하는 기관은 증착 사이클 내 제1 기상 반응물 및 제2 기상 반응물에 제공되고 교대 순차적으로 노출된다.
- [0048] 일부 구현예에서, 제1 전구체 노출 시간은 약 0.01 초 내지 약 60 초, 약 0.05 초 내지 약 30 초, 약 0.1 초 내지 약 10 초 또는 약 0.2 초 내지 약 5 초이다. 최적 노출 시간은 구체적인 환경에 따라 당업자에 의해 쉽게 결정될 수 있다. 배치식 반응기가 사용될 수 있는 일부 구현예에서, 60 초보다 긴 노출 시간을 사용할 수 있다.
- [0049] 일부 구현예에서, 제2 전구체 노출 시간은 약 0.01 초 내지 약 60 초, 약 0.05 초 내지 약 30 초, 약 0.1 초 내

지 약 10 초 또는 약 0.2 초 내지 약 5 초이다. 최적 노출 시간은 구체적인 환경에 따라 당업자에 의해 쉽게 결정될 수 있다. 배치식 반응기가 사용될 수 있는 일부 구현예에서, 60 초보다 긴 노출 시간을 사용할 수 있다.

[0050] 일부 구현예에서, 증착 사이클은 금속 표면 상에 원하는 두께의 유기 막을 선택적으로 증착할 때까지 반복될 수 있다.

[0051] 다양한 반응물을 전술한 공정을 위해 사용할 수 있다. 예를 들어, 일부 구현예에서, 제1 전구체 또는 반응물은 디아민, 예를 들어 1,6-디아미노헥산(DAH)과 같은 유기 반응물이거나, 두 개의 반응성 기를 갖는 임의의 다른 모노머이다.

[0052] 일부 구현예에서, 제2 반응물 또는 전구체는 또한 증착 조건 하에서 제1 반응물의 흡착 종과 반응할 수 있는 유기 반응물이다. 예를 들어, 제2 반응물은 푸란-2,5-디온 (말레산 무수물), 또는 보다 구체적으로는 이무수물, 예를 들어 피로멜리트산 이무수물 (PMDA), 또는 제1 반응물과 반응할 2개의 반응성 기를 갖는 임의의 다른 모노머일 수 있다.

[0053] 일부 구현예에서, 기판은 제2 전구체와 접촉되기 전에 제1 전구체와 접촉된다. 따라서, 일부 구현예에서, 기판은 다른 전구체와 접촉되기 전에 디아민과 같은 아민, 예를 들어 1,6-디아미노헥산(DAH)과 접촉된다. 그러나, 일부 구현예에서, 기판은 제1 전구체와 접촉되기 전에 제2 전구체와 접촉될 수 있다. 따라서, 일부 구현예에서, 기판은 다른 전구체와 접촉되기 전에 푸란-2,5-디온(말레산 무수물)과 같은 무수물이나, 더 구체적으로는 예를 들어 피로멜리트산 이무수물(PMDA)과 같은 이무수물과 접촉된다.

[0054] 전술한 공정이 기판을 제1 기상 전구체와 접촉시키는 것으로 시작하지만, 다른 구현예에서, 공정은 기판을 제2 기상 전구체와 접촉시키는 것으로 시작될 수 있다. 제1 전구체 및 제2 전구체와 기판을 접촉시키는 것이 본원에서 설명된 공정에서 상호 교환 가능하다는 것을 당업자는 이해할 것이다.

[0055] 일부 구현예에서, 막 특성을 미세 조정하는데 상이한 반응물을 사용할 수 있다. 예를 들어, 방향성이 강화되고 견식 식각 저항성이 강화된 보다 단단한 구조를 얻기 위해, 1,6-디아미노헥산 대신에 4,4'-옥시디아닐린 또는 1,4-디아미노벤젠을 사용하여 폴리이미드 막을 증착할 수 있었다.

[0056] 일부 구현예에서, 반응물은 금속 원자를 함유하지 않는다. 일부 구현예에서, 반응물은 반금속 원자를 함유하지 않는다. 일부 구현예에서, 반응물 중 하나는 금속 원자 또는 반금속 원자를 포함한다. 일부 구현예에서, 반응물은 탄소, 수소 및 다음 중 하나 이상을 포함한다: N, O, S, P 또는 Cl이나 F와 같은 할라이드. 일부 구현예에서, 제1 반응물은, 예를 들어 아디포일 클로라이드(AC)를 포함할 수 있다.

[0057] 패시베이션용 증착 조건은 선택된 반응물에 따라 달라질 수 있고, 선택에 따라 최적화될 수 있다. 일부 구현예에서, 반응 온도는 약 80℃ 내지 약 250℃의 범위에서 선택될 수 있다. 예를 들어 선택적으로 증착된 유기 막이 폴리이미드를 포함하는 일부 구현예에서, 반응 온도는 약 170℃ 내지 약 210℃의 범위에서 선택될 수 있다. 예를 들어 선택적으로 증착된 유기 막이 폴리아미드를 포함하는 일부 구현예에서, 반응 온도는 약 80℃ 내지 약 150℃의 범위에서 선택될 수 있다. 선택적으로 증착된 유기 막이 폴리이미드를 포함하는 일부 구현예에서, 반응 온도는 약 160℃, 180℃, 190℃, 200℃, 또는 210℃보다 더 높을 수 있다. 선택적으로 증착된 유기 막이 폴리아미드를 포함하는 일부 구현예에서, 반응 온도는 약 80℃, 90℃, 100℃, 110℃, 120℃, 130℃, 140℃, 또는 150℃보다 더 높을 수 있다.

[0058] 일부 구현예에서, 선택적으로 증착되거나 형성된 유기 막은 금속 원자를 함유하지 않는다. 일부 구현예에서, 선택적으로 증착되거나 형성된 유기 막은 반금속 원자를 함유하지 않는다. 일부 구현예에서, 선택적으로 증착되거나 형성된 유기 막은 금속 또는 반금속 원자를 함유한다. 일부 구현예에서, 선택적으로 증착되거나 형성된 유기 막은 탄소 및 수소 및 다음 요소 중 하나 이상을 포함한다: N, O, S, 또는 P.

[0059] 일부 구현예에서, 유기 패시베이션 층을 형성하기 위한 선택적 증착에 사용하기 위한 반응물은 하기 일반 조성식을 가질 수 있다:

[0060] (1) $R^1(NH_2)_2$

[0061] 여기서, R^1 은 1개 내지 5개의 탄소 원자, 2개 내지 5개의 탄소 원자, 2개 내지 4개의 탄소 원자, 5개 이하의 탄소 원자, 4개 이하의 탄소 원자, 3개 이하의 탄소 원자, 또는 2개의 탄소 원자를 포함하는 지방족 탄소 사슬일 수 있다. 일부 구현예에서, 반응물이나 전구체 중의 탄소 원자들 간의 결합은 단일 결합, 이중 결합, 삼중 결합, 또는 이들의 일부 조합일 수 있다. 따라서, 일부 구현예에서, 반응물은 두 개의 아미노기를 포함할 수 있

다. 일부 구현예에서, 반응물의 아미노기는 지방족 탄소 사슬 상의 하나의 종결 위치 또는 두 종결 위치 모두를 차지할 수 있다. 그러나, 일부 구현예에서, 반응물의 아미노기는 지방족 탄소 사슬 상의 어느 종결 위치도 차지하지 않을 수 있다. 일부 구현예에서, 반응물은 디아민을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 반응물은 1,2-디아미노에탄(1), 1,3-디아미노프로판(1), 1,4-디아미노부탄(1), 1,5-디아미노펜탄(1), 1,2-디아미노프로판(1), 2,3-부탄디아민, 2,2-디메틸-1,3-프로판디아민(1)으로 이루어진 군으로부터 선택된 유기 전구체를 포함할 수 있다.

[0062] 일부 구현예에서, 유기 패시베이션 층을 형성하기 위한 선택적 증착 공정에 사용하기 위한 반응물은 하기 일반 조성식을 가질 수 있다:

[0063] (2) $R^2(COC1)_2$

[0064] 여기서, R^2 는 1개 내지 3개의 탄소 원자, 2개 내지 3개의 탄소 원자, 또는 3개 이하의 탄소 원자를 포함하는 지방족 탄소 사슬일 수 있다. 일부 구현예에서, 반응물이나 전구체 중의 탄소 원자들 간의 결합은 단일 결합, 이중 결합, 삼중 결합, 또는 이들의 일부 조합일 수 있다. 일부 구현예에서, 반응물은 클로라이드를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 반응물은 디아실 클로라이드를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 반응물은 옥살릴 클로라이드(I), 말로닐 클로라이드, 및 푸마릴 클로라이드의 군으로부터 선택된 유기 전구체를 포함할 수 있다.

[0065] 일부 구현예에서, 반응물은 1,4-디이소시아나토부탄 또는 1,4-디이소시아나토벤젠의 군으로부터 선택된 유기 전구체를 포함한다. 일부 구현예에서, 반응물은 테레프탈로일 디클로라이드, 헥산디올 디클로라이드, 옥탄디올 디클로라이드, 노난디올 디클로라이드, 데칸디올 디클로라이드, 또는 테레프탈로일 디클로라이드와 같은 알킬디올 디클로라이드의 군으로부터 선택된 유기 전구체를 포함한다. 일부 구현예에서, 반응물은 1,4-디이소티오시아나토벤젠 또는 테레프탈알데히드의 군으로부터 선택된 유기 전구체를 포함한다. 일부 구현예에서, 기화되는 반응물은 1,4-디아미노벤젠, 데칸-1,10-디아민, 4-니트로벤젠-1,3-디아민, 4,4'-옥시디아닐린, 또는 에틸렌 디아민과 같은 디아민일 수도 있다. 일부 구현예에서, 반응물은 테레프탈산 비스(2-하이드록시에틸) 에스테르일 수 있다. 일부 구현예에서, 반응물은 카르복시산, 예를 들어 알킬-, 알케닐-, 알카디에닐-디카르복시산 또는 트리카르복시산, 예컨대 옥살산(ethanedioic acid), 말론산(propanedioic acid), 석신산(butanedioic acid), 글루타르산(pentanedioic acid) 또는 프로판-1,2,3-트리카르복시산일 수 있다. 일부 구현예에서, 반응물은 벤조산, 벤젠-1,2-디카르복시산, 벤젠-1,4-디카르복시산 또는 벤젠-1,3-디카르복시산과 같은 방향족 카르복시산 또는 디카르복시산일 수 있다. 일부 구현예에서, 반응물은 탄화수소에 결합된 하나 이상의 OH-기를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 반응물은 디올, 트리올, 4-아미노페놀과 같은 아미노페놀, 벤젠-1,4-디올 또는 벤젠-1,3,5-트리올의 군으로부터 선택될 수 있다. 일부 구현예에서, 반응물은 8-퀴놀리놀일 수 있다. 일부 구현예에서, 반응물은 알케닐트리클로로실란과 같은 알케닐클로로실란, 예컨대 7-옥테닐트리클로로실란을 포함할 수 있다.

[0066] 금속 표면 상에 유기 패시베이션 층의 선택적 증착 후에, 본원에 기술된 바와 같이 금속 표면에 대해 유전체 표면 상에 옥사이드를 선택적으로 증착할 수 있다.

[0067] SiOC 및 SiOCN의 증착

[0068] 전술한 바와 같이, 일부 구현예에서, 금속 또는 금속성 표면에 대해 유전체 표면 상에 SiOC를 선택적으로 증착한다. SiOC는, 예를 들어 본원에 기술된 바와 같이 또는 미국 특허 출원 제15/588,026호에 기술된 바와 같이 증착될 수 있고, 이는 본원에 참조로 포함된다.

[0069] 일부 구현예에서, 금속 또는 금속성 표면에 대해 유전체 표면 상에 SiOCN을 선택적으로 증착한다. SiOCN은, 예를 들어 본원에 기술된 바와 같이 또는 미국 특허 출원 제14/939,984호 또는 제15/342,943호에 기술된 바와 같이 증착될 수 있고, 이는 본원에 참조로 포함된다.

[0070] 일부 구현예에서, 금속 또는 금속성 표면에 대해 유전체 표면 상에 SiOSC를 선택적으로 증착한다. SiOSC는, 예를 들어 본원에 기술된 바와 같이 또는 미국 특허 출원 제62/502,118호에 기술된 바와 같이 증착될 수 있고, 이는 본원에 참조로 포함된다.

[0071] 실리콘 옥시카바이드 막의 조성식은 편의상 및 간략화를 위해 본원에서 일반적으로 SiOC로서 지칭된다. 본원에서 사용되는 바와 같이 SiOC는, 예를 들어 임의의 Si, O, C 및/또는 막 내의 임의의 다른 원소의 산화 상태와 같은 화학 상태 또는 결합을 제한, 제약 또는 정의하려고 의도하지 않는다. 또한, 일부 구현예에서 SiOC 박막은 Si, O 및 C에 더하여 하나 이상의 원소를 포함할 수 있다. 예를 들어, 일부 구현예에서, 원자 기준(at%)으로 약 0 % 내지 약 10 %의 질소를 포함하는 SiOCN 막을 증착할 수 있다. 일부 구현예에서, 원자 기준으로 약 0 내지

약 20 %의 황을 포함하는 SiOSC 막을 증착할 수 있다.

- [0072] 일부 구현예에서 SiOC는 원자 기반으로 약 0 % 내지 약 30 %의 탄소를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서 SiOC막은 원자 기반으로 약 0 % 내지 약 70 %의 산소를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서 SiOC막은 원자 기반으로 약 0 % 내지 약 50 %의 실리콘을 포함할 수 있다.
- [0073] 본원에서 제시되는 모든 원자 백분율(즉, 원자%) 값은 단순화를 위해 수소를 배제하는데, 달리 표시하지 않는 한, 이는 수소를 정확하게 양론적으로 분석하기가 어렵기 때문이다. 그러나, 일부 구현예에서, 유의미한 정확도로 수소를 분석하는 것이 가능하면, 막의 수소 함량은 약 20 원자% 미만, 약 10 원자% 미만 또는 약 5 원자% 미만이다. 일부 구현예에서, 증착된 SiOC 박막은 원자 기준(원자%)으로 최대 약 70 %의 산소를 함유할 수 있다. 일부 구현예에서, SiOC 막은 원자 기준으로 약 10 % 내지 약 70 %, 약 15 % 내지 약 50 %, 약 20 % 내지 약 40 %의 산소를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, SiOC 막은 원자 기준으로 적어도 약 20 %, 약 40 % 또는 약 50 %의 산소를 포함할 수 있다.
- [0074] 일부 구현예에서, 증착된 SiOC 박막은 원자 기준(원자%)으로 최대 약 40 %의 탄소를 함유할 수 있다. 일부 구현예에서, SiOC 막은 원자 기준으로 약 0.1 % 내지 약 40 %, 약 0.5 % 내지 약 40 %, 약 1 % 내지 약 30 %, 또는 약 5 % 내지 약 20 %의 탄소를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, SiOC 막은 원자 기준으로 적어도 약 1 %, 약 10 % 또는 약 20 %의 탄소를 포함할 수 있다.
- [0075] 일부 구현예에서, 증착된 SiOC 박막은 원자 기준(원자%)으로 최대 약 50 %의 실리콘을 함유할 수 있다. 일부 구현예에서, SiOC 막은 원자 기준으로 약 10 % 내지 약 50 %, 약 15 % 내지 약 40 %, 또는 약 20 % 내지 약 35 %의 실리콘을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, SiOC 막은 원자 기준으로 적어도 약 15 %, 약 20 %, 약 25 %, 또는 약 30 %의 실리콘을 포함할 수 있다.
- [0076] 일부 구현예에서, 증착된 SiOC 박막은 원자 기준(원자%)으로 최대 약 40 %의 황을 함유할 수 있다. 일부 구현예에서, SiOC 막은 원자 기준으로 약 0.01 % 내지 약 40 %, 약 0.1 % 내지 약 40 %, 약 0.5 % 내지 약 30 %, 또는 약 1 % 내지 약 20 %의 황을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, SiOC 막은 원자 기준으로 적어도 약 1 %, 약 10 % 또는 약 20 %의 황을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 증착된 SiOC 막은 상당한 양의 질소를 포함하지 않는다. 그러나, 일부 구현예에서, 질소를 포함하는 SiOC 막이 증착된다. 일부 구현예에서, 증착된 SiOC 막은 약 30 원자% 미만, 약 20 원자% 미만, 약 15 원자% 미만, 약 10 원자% 미만, 약 5 원자% 미만, 약 1 원자% 미만, 또는 약 0.1 원자% 미만의 질소를 포함한다. 일부 구현예에서, SiOC 박막은 질소를 포함하지 않는다.
- [0077] 전술한 바와 같이, 일부 구현예에서, SiOC 막은 Si-C 결합 및/또는 Si-O 결합을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, SiOC 막은 Si-N 결합을 추가로 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, SiOC 막은 Si-S 결합을 추가로 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, SiOC 막은 Si-C 결합 및 Si-O 결합을 포함할 수 있고, Si-N 결합을 포함하지 않을 수 있다. 일부 구현예에서, SiOC 막은 Si-N 결합 및 Si-O 결합을 포함할 수 있고, Si-C 결합을 포함하지 않을 수 있다. 일부 구현예에서, SiOC 막은 Si-N 결합 및 Si-C 결합을 포함할 수 있고, Si-O 결합을 포함하지 않을 수 있다. 일부 구현예에서, SiOC 막은 Si-S 결합, Si-C 결합, 및 Si-O 결합을 포함할 수 있고, Si-N 결합을 포함하지 않을 수 있다. 일부 구현예에서, SiOC 막은 Si-S 결합 및 Si-C 결합을 포함할 수 있고, Si-O 결합을 포함하지 않을 수 있다. 일부 구현예에서, SiOC 막은 Si-S 결합 및 Si-O 결합을 포함할 수 있고, Si-C 결합을 포함하지 않을 수 있다. 일부 구현예에서, SiOC 막은 Si-C 결합보다 많은 Si-O 결합을 포함할 수 있고, 예를 들어 Si-O 대 Si-C 결합의 비율은 약 1:1 내지 약 10:1일 수 있다. 일부 구현예에서, 증착된 SiOC 막은 하나 이상의 SiN, SiO, SiC, SiCN, SiON, SiOSC, SiSC, SiOS, 및/또는 SiOC를 포함할 수 있다.
- [0078] 일부 구현예에서, 플라즈마 강화 ALD(PEALD) 공정이 SiOC 막을 증착하는 데 사용된다. 전술한 바와 같이, 일부 구현예에서 PEALD 공정은 산소 플라즈마 또는 산소 종을 포함하는 플라즈마를 포함하지 않는다. 간단히 말해, 기판이나 피가공물은 반응 챔버 내에 놓여져 교대 반복되는 표면 반응을 거친다. 일부 구현예에서, SiOC 박막은 자기 제어 ALD 사이클의 반복에 의해 형성된다. 일부 구현예에서 SiOC 막을 형성하는 데 있어서, ALD 사이클 각각은 적어도 2개의 상이한 페이지를 포함한다. 기판으로부터 반응물을 접촉시키고 제거하는 단계는 하나의 페이지로 간주될 수 있다.
- [0079] 제1 페이지에서, 실리콘을 포함하는 제1 기상 반응물은 기판과 접촉하여 유전체 표면 상에 약 하나의 단일층만을 형성한다. 이 반응물은 본원에서 "실리콘 전구체", "실리콘 함유 전구체", 또는 "실리콘 반응물"로도 지칭되며, 예를 들어 (3-아미노프로필)트리메톡시실란(APTMS), 비스(트리에톡시실릴)에탄(BTESE), 또는 3-메톡시프로필트리메톡시실란(MPTMS)일 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 반응물은 실리콘 및 산소를 포함한다.

- [0080] 제2 페이지에서, 반응성 종을 포함하는 제2 반응물은 기관과 접촉하여, 유전체 표면 상에서 흡착된 실리콘을 SiOC로 전환시킬 수 있다. 전술한 바와 같이, 일부 구현예에서 제2 반응물은 H₂/Ar 플라즈마와 같은 수소 플라즈마, 질소 플라즈마, 및/또는 귀가스에서 생성된 플라즈마를 포함한다.
- [0081] 일부 구현예에서, 제2 반응물은 수소 라디칼, 수소 원자, 및/또는 수소 플라즈마를 포함한다. 제2 반응물은 수소 전구체가 아닌 다른 종을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제2 반응물은 질소의 플라즈마, 질소의 라디칼, 또는 원자 수소를 한 가지 형태 또는 다른 형태로 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제2 반응물은 He, Ne, Ar, Kr 또는 Xe와 같은 불활성 가스 유래의 종, 예를 들어 라디칼로서, 플라즈마 형태 또는 원소 형태로 포함할 수 있다. 귀가스 유래의 이들 반응성 종은 재료를 증착된 막에 반드시 제공하지는 않지만, 일부 경우에 따라 막의 성장뿐만 아니라 플라즈마의 형성 및 점화에 도움을 줄 수 있다.
- [0082] 일부 구현예에서 플라즈마 형성에 사용된 가스는, 증착 공정 전체에 걸쳐 일정하게 흐를 수 있지만 간헐적으로만 활성화될 수 있다.
- [0083] 일부 구현예에서, 플라즈마 형성에 사용된 가스는 산소를 포함하지 않는다. 일부 구현예에서, 흡착된 실리콘 전구체는 산소 플라즈마에 의해 생성된 반응성 종과 접촉하지 않는다. 일부 구현예에서, 반응성 종을 포함하는 제2 반응물은 산소를 포함하지 않는 가스에서 생성된다. 예를 들어 일부 구현예에서 제2 반응물은, 산소를 포함하지 않는 가스에서 생성된 플라즈마를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서 제2 반응물은, 약 1 원자%(at%) 미만의 산소, 약 0.1 원자% 미만의 산소, 약 0.01 원자% 미만의 산소, 또는 심지어 약 0.001 원자% 미만의 산소를 포함하는 가스에서 생성될 수 있다.
- [0084] 일부 구현예에서, 플라즈마 형성에 사용된 가스는 질소를 포함하지 않는다. 일부 구현예에서, 흡착된 실리콘 전구체는 질소 플라즈마에 의해 생성된 반응성 종과 접촉하지 않는다. 일부 구현예에서, 반응성 종을 포함하는 제2 반응물은 질소를 포함하지 않는 가스에서 생성된다. 예를 들어 일부 구현예에서 제2 반응물은, 질소를 포함하지 않는 가스에서 생성된 플라즈마를 포함할 수 있다.
- [0085] 그러나 일부 구현예에서, 플라즈마 형성에 사용된 가스는 질소를 포함할 수 있다. 일부 다른 구현예에서, 제2 반응물은 질소 라디칼, 질소 원자 및/또는 질소 플라즈마를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제2 반응물은 약 25 원자%(at%) 미만의 질소, 약 20 원자% 미만의 질소, 약 15 원자% 미만의 질소, 약 10 원자% 미만의 질소, 약 5 원자% 미만의 질소, 약 1 원자% 미만의 질소, 약 0.1 원자% 미만의 질소, 약 0.01 원자% 미만의 질소를 포함하는 가스, 또는 약 0.001 원자% 미만의 질소를 포함하는 가스 내에서 생성될 수 있다. 일부 구현예에서, 제2 반응물은 수소 및 질소를 포함하는 가스 내에서 생성될 수 있고, 예를 들어 제2 반응물은 H₂ 및 N₂를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제2 반응물은 N₂ 대 H₂의 비율(N₂/H₂)이 약 20 % 미만, 약 10 % 미만, 또는 약 5 % 미만인 가스에서 생성될 수 있다.
- [0086] 일부 구현예에서, 플라즈마 형성에 사용된 가스는 질소 또는 산소를 포함하지 않는다. 일부 구현예에서, 흡착된 실리콘 전구체는 질소 또는 산소 플라즈마에 의해 생성된 반응성 종과 접촉하지 않는다. 일부 구현예에서, 반응성 종을 포함하는 제2 반응물은, 질소 또는 산소를 포함하지 않는 가스에서 생성된다. 예를 들어 일부 구현예에서 제2 반응물은, 질소 또는 산소를 포함하지 않는 가스에서 생성된 플라즈마를 포함할 수 있다.
- [0087] 유전체 표면 상에 선택적으로 증착된 최종 막의 조성을 조정하기를 원할 때에, 추가적인 페이지가 추가될 수 있고 제거될 수 있다.
- [0088] SiOC 막을 증착하기 위한 일부 구현예에서, 하나 이상의 증착 사이클은, 실리콘 전구체와 기관을 접촉시키는 것으로 시작한 다음 제2 플라즈마 반응물과 접촉시킨다. 다른 구현예에서, 증착은 제2 플라즈마 반응물과 기관을 접촉시키는 것으로 시작한 다음 실리콘 전구체와 접촉시킨다.
- [0089] 과량의 반응물 및 반응 부산물은(존재하면), 반응물 접촉 페이지 사이에서 기관 근방으로부터 특히, 기관 표면으로부터 제거된다. 일부 구현예에서 과량의 반응물 및 반응 부산물은(존재하면), 예를 들어 반응물 접촉 페이지 사이에서의 반응 챔버를, 불활성 가스로 퍼지하는 것과 같이, 퍼지에 의해서 기관 표면으로부터 제거된다. 각 반응물의 유속과 접촉 시간은, 제거 단계와 마찬가지로 조정 가능하여, 막의 품질과 다양한 특성을 제어할 수 있다.
- [0090] 일부 구현예에서, 가스는 각각의 증착 사이클 동안 또는 전체 PEALD 공정 동안에 연속적으로 반응 챔버에 제공되며, 반응성 종은 반응 챔버 내에서 또는 반응 챔버의 상류에서 플라즈마를 가스 내에 생성시킴으로써 제공된다. 일부 구현예에서, 가스는 수소를 포함한다. 일부 구현예에서, 가스는 질소를 포함한다. 일부 구현예에서,

가스는 헬륨 또는 아르곤과 같은 귀가스를 포함할 수 있다. 유동 가스는 제1 및/또는 제2 전구체(또는 반응성 중)에 대한 퍼지 가스로서 작용할 수도 있다.

- [0091] 증착 사이클은, 원하는 두께의 SiOC막이 유전체 표면 상에 얻어질 때까지 반복된다. 일부 구현예에서 전구체 유속, 접촉 시간, 제거 시간 및/또는 반응물 자체와 같은 증착 파라미터는, 원하는 특징을 갖는 막을 얻기 위해서, PEALD 공정 중에 하나 이상의 증착 사이클에서 변화할 수 있다.
- [0092] 일부 구현예에서, 기관의 표면은 반응물과 접촉된다. 일부 구현예에서, 반응물의 펄스가 기관을 함유한 반응 공간에 제공된다. 용어 "펄스"는 소정의 시간 동안 반응물을 반응 챔버 내로 공급하는 것을 포함하는 것으로 이해될 수 있다. 용어 "펄스"는 펄스의 길이 또는 지속 시간을 제한하지 않으며, 펄스는 임의의 길이의 시간일 수 있다. 일부 구현예에서, 기관은 반응물을 함유하는 반응 공간으로 이동된다. 일부 구현예에서, 기관은 이후에 제1 반응물을 함유하는 반응 공간으로부터 제2 반응물을 함유하는 상이한 제2 반응 공간으로 이동된다.
- [0093] 일부 구현예에서, 기관은 실리콘 반응물과 먼저 접촉된다. 최초의 표면 종결 이후, 필요하거나 원하는 경우, 기관은 제1 실리콘 반응물과 접촉된다. 일부 구현예에 따라, 제1 반응물 펄스는, 캐리어 가스 흐름, 및 APTMS 또는 MPTMS와 같고 유전체 표면과 반응성인 휘발성 실리콘 중을 포함한다. 따라서, 실리콘 중은 유전체 표면 상에 흡착된다.
- [0094] 일부 구현예에서, 실리콘 반응물은 약 0.05 초 내지 약 5.0 초, 약 0.1 초 내지 약 3 초 또는 약 0.2 초 내지 약 1.0 초로 표면과 접촉한다. 당업자는 특정 환경에 기반하여 최적의 접촉 시간을 쉽게 결정할 수 있다.
- [0095] 실리콘 함유 종의 분자 층이 기관 표면 상에 흡착하기에 충분한 시간이 지난 후, 과량의 제1 실리콘 반응물과 반응 부산물은(존재하면) 기관 표면으로부터 제거된다. 일부 구현예에서, 과량의 반응물 및 반응 부산물이 있는 경우, 이들을 제거하는 단계는 반응 챔버를 퍼지하는 단계를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 반응 챔버는 과량의 반응물 및 반응 부산물이 있는 경우 이들을 반응 공간으로부터 확산시키거나 퍼지시키기에 충분한 시간 동안 캐리어 가스 또는 퍼지 가스를 계속 흐르게 하면서 제1 반응물의 흐름을 정지시킴으로써 퍼지될 수 있다. 일부 구현예에서, 과량의 제1 전구체는 질소 또는 아르곤과 같은 불활성 가스의 도움으로 퍼지된다. 일부 구현예에서, 기관은 제1 반응물을 포함한 반응 공간으로부터 제2의 상이한 반응 공간으로 이동될 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 반응물은 약 0.1 초 내지 약 10 초, 약 0.3 초 내지 약 5 초 또는 약 0.3 초 내지 약 1 초 동안 제거된다. 실리콘 반응물의 접촉 및 제거는 PEALD 사이클의 제1 또는 실리콘 페이지로 간주될 수 있다.
- [0096] 제2 페이지에서, 수소 플라즈마와 같은 반응성 중을 포함하는 제2 반응물이 피가공물에 제공된다. 플라즈마는 반응 챔버 또는 원격식 플라즈마 생성기에서 생성되어 반응 챔버에 제공될 수 있다. 예를 들어, 수소 플라즈마는, 예를 들어 원격식 플라즈마 생성기를 통해 수소(H_2)를 유동시킴으로써 반응 챔버 내에 또는 반응 챔버의 상류에서 수소 중에 플라즈마를 생성시킴으로써 형성될 수 있다.
- [0097] 일부 구현예에서, 플라즈마는 유동하는 H_2 가스에서 생성된다. 일부 구현예에서 H_2 흐름은 약 0.1 내지 약 0.4 slpm일 수 있다. 전술한 바와 같이, 일부 구현예에서, Ar과 같은 귀가스가 또한 포함될 수 있다. Ar과 같이 흐름은, 예를 들어 일부 구현예에서 약 2 slpm일 수 있다.
- [0098] 일부 구현예에서, 플라즈마가 점화되거나 수소 원자 또는 라디칼이 형성되기 전에, H_2 를 반응 챔버에 제공한다. 일부 구현예에서, H_2 는 반응 챔버에 연속적으로 제공되고, 수소 함유 플라즈마, 원자 또는 라디칼은 필요 시 생성되거나 공급된다.
- [0099] 일부 구현예에서, 플라즈마는 유동하는 N_2 가스에서 생성된다. 일부 구현예에서 N_2 흐름은 약 0.1 내지 약 0.4 slpm일 수 있다. 전술한 바와 같이, 일부 구현예에서, Ar과 같은 귀가스가 또한 포함될 수 있다. Ar과 같이 흐름은, 예를 들어 일부 구현예에서 약 2 slpm일 수 있다.
- [0100] 일부 구현예에서, 플라즈마가 점화되거나 수소 원자 또는 라디칼이 형성되기 전에, N_2 를 반응 챔버에 제공한다. 일부 구현예에서, N_2 는 반응 챔버에 연속적으로 제공되고, 질소 함유 플라즈마, 원자 또는 라디칼은 필요 시 생성되거나 공급된다.
- [0101] 일반적으로, 예를 들어 수소 플라즈마를 포함하는 제2 반응물은 약 0.1 초 내지 약 10 초 동안 기관과 접촉한다. 일부 구현예에서, 수소 함유 플라즈마와 같은 제2 반응물은 약 0.1 초 내지 약 10 초, 0.5 초 내지 약 5 초 또는 0.5 초 내지 약 2.0 초 동안 기관과 접촉한다. 그러나, 반응기 유형, 기관 유형 및 그 표면 면적

에 따라, 제2 반응물 접촉 시간은 약 10 초보다 훨씬 더 길 수 있다. 일부 구현예에서, 접촉 시간은 분 단위일 수 있다. 당업자는 특정 환경에 기반하여 최적의 접촉 시간을 쉽게 결정할 수 있다.

[0102] 일부 구현예에서, 제2 반응물은 둘 이상의 구분되는 펄스로 제공되며, 둘 이상의 펄스 중 임의의 펄스 사이에 또 다른 반응물을 도입하지 않는다. 예를 들어 일부 구현예에서, 수소 함유 플라즈마와 같은 플라즈마는, 두 개의 순차적인 펄스로 제공되며, 상기 순차적인 펄스 사이에 Si 전구체를 도입하지 않는다. 일부 구현예에서 플라즈마를 제공하는 동안에 둘 이상의 순차적인 플라즈마 펄스는, 제1 기간 동안 플라즈마 방전을 제공하고, 제2 기간 동안, 예를 들어 약 0.1 초 내지 약 10 초, 약 0.5 초 내지 약 5 초, 또는 약 1.0 초 내지 약 4.0 초 동안 플라즈마 방전을 소멸시키고, Si 전구체의 도입 또는 퍼지 단계 이전과 같이 다른 전구체의 도입 또는 제거 단계 이전의 제3 기간 동안 이를 다시 여기시킴으로써 생성된다. 플라즈마의 추가적인 펄스가 동일한 방식으로 도입될 수 있다. 일부 구현예에서, 플라즈마는 펄스 각각에서 동등한 시간 동안 점화된다.

[0103] 일부 구현예에서, 플라즈마, 예를 들어 수소 또는 질소를 함유하는 플라즈마는 약 10 W 내지 약 5000 W, 약 10 W 내지 약 2000 W, 약 50 W 내지 약 1000 W, 약 300 W 내지 약 500 W, 약 100 W 내지 약 500 W, 또는 일부 구현예에서 약 30 W 내지 100 W의 RF 전력을 인가함으로써 생성될 수 있다. 일부 구현예에서, 질소를 함유한 플라즈마를 생성하기 위해 사용된 플라즈마 전력은 약 10 W 내지 약 5000 W, 약 50 W 내지 약 1,500 W, 약 70 W 내지 약 1200 W, 약 80 W 내지 약 1,000 W, 약 10 W 내지 약 500 W, 약 300 W 내지 500 W일 수 있다. 일부 구현예에서, RF 전력 밀도는 약 0.02 W/cm^2 내지 약 2.0 W/cm^2 , 또는 약 0.05 W/cm^2 내지 약 1.5 W/cm^2 일 수 있다. RF 전력은, 플라즈마 접촉 시간 동안 유동하고, 반응 챔버를 통해 연속적으로 유동하고/하거나 원격식 플라즈마 생성기를 통해 유동하는 제2 반응물에 인가될 수 있다. 따라서, 일부 구현예에서 플라즈마는 인 시츄로 생성되는 반면, 다른 구현예에서 플라즈마는 원격식으로 생성된다. 일부 구현예에서, 샤워헤드 반응기가 활용되고, 플라즈마는 서셉터(그 상부에 기판이 위치함)와 샤워헤드 플레이트 사이에서 생성된다. 일부 구현예에서, 서셉터와 샤워헤드 플레이트 사이의 간격은 약 0.1 cm 내지 약 20 cm, 약 0.5 cm 내지 약 5 cm, 또는 약 0.8 cm 내지 약 3.0 cm이다.

[0104] 이전에 흡착된 분자 층을 플라즈마 펄스로 완전히 포화시키고 반응시키기에 충분한 시간이 지난 후, 과량의 임의의 전구체 및 반응 부산물은 기판 표면으로부터 제거된다.

[0105] 일부 구현예에서, 과량의 반응물 및 반응 부산물(존재하면)을 제거하는 단계는 반응 챔버를 퍼지하는 단계를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서 반응 챔버는, 과량의 반응물 및 반응 부산물(존재하면)을 반응 공간으로부터 확산시키거나 퍼지시키기에 충분한 시간 동안 캐리어 가스 또는 퍼지 가스를 계속 흐르게 하면서 제2 반응물의 흐름을 정지시킴으로써 퍼지될 수 있다. 일부 구현예에서, 과량의 제2 전구체는 PEALD 사이클 전체에 걸쳐 흐르는 질소 또는 아르곤과 같은 불활성 가스의 도움으로 퍼지된다. 일부 구현예에서, 기판은 제2 반응물이 포함된 반응 공간으로부터 다른 반응 공간으로 이동될 수 있다. 일부 구현예에서, 제거는 약 0.1 초 내지 10 초, 약 0.1 초 내지 약 4 초 또는 약 0.1 초 내지 약 0.5 초일 수 있다. 반응성 종의 접촉 및 제거는, 함께 SiOCN 원자층 증착 사이클에서 제2의 반응성 종 페이즈를 나타낸다.

[0106] 2개의 페이즈는 함께 하나의 ALD 사이클을 나타내며, 이는 원하는 두께의 SiOC 박막을 형성하도록 반복된다.

[0107] 일부 구현예에 따라, PEALD 사이클은 약 25℃ 내지 약 700℃, 약 50℃ 내지 약 600℃, 약 20℃ 내지 약 200℃, 약 75℃ 내지 약 450℃, 또는 약 90℃ 내지 약 300℃ 범위의 온도에서 수행될 수 있다. 일부 구현예에서, 증착 온도는 약 100℃ 내지 약 200℃이다. 일부 구현예에서, 최적 반응기 온도는 최대 허용 열적 부담에 의해 제한될 수 있다. 따라서 일부 구현예에서, 반응 온도는 약 300℃ 내지 약 400℃이다. 일부 응용 분야에서, 최대 온도는 약 400℃이고, 따라서 PEALD 공정은 그 반응 온도에서 실행된다.

[0108] 본 개시의 일부 구현예에 따라, 공정 처리 동안의 반응 챔버 압력은 약 0.01 토르 내지 약 50 토르, 또는 약 0.1 토르 내지 약 10 토르로 유지된다. 일부 구현예에서, 반응 챔버의 압력은 약 6 토르 또는 약 20 토르를 초과한다. 일부 구현예에서, SiOCN 증착 공정은 약 1 토르 내지 약 500 토르, 약 1 토르 내지 약 20 토르, 약 2 토르 내지 약 10 토르, 약 20 토르 내지 약 50 토르, 또는 약 20 토르 내지 약 30 토르의 압력으로 수행될 수 있다.

[0109] 일부 구현예에서, 옥사이드 증착은 약 0.1 토르 이상, 또는 1 토르 이상의 압력으로 수행된다. 일부 구현예에서, 압력은 최대 약 760 토르, 최대 약 500 토르, 또는 최대 약 50 토르일 수 있다.

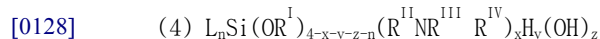
[0110] 일부 구현예에 따라 SiOC 또는 SiOCN 박막은, 반응 공간에서 기판의 유전체 표면 상에, 적어도 하나의 사이클을

포함하는 PEALD 증착 공정에 의해서 선택적으로 증착되며, 상기 적어도 하나의 사이클은,

- [0111] 실리콘 종이 기판 표면 상으로 흡착되도록 실리콘 반응물과 기판을 접촉시키는 단계;
- [0112] 과량의 실리콘 반응물 및 반응 부산물(존재하면)을 기판 표면으로부터 제거하는 단계;
- [0113] 수소 또는 질소를 포함하는 반응성 종과 같은 플라즈마에 의해 생성된 반응성 종을 포함하는 제2 반응물과 기판을 접촉시키는 단계;
- [0114] 과량의 제2 반응물 및 반응 부산물(존재하면)을 기판 표면으로부터 제거하는 단계; 및
- [0115] 원하는 두께와 조성의 SiOC 또는 SiOCN 박막을 형성하기 위해 접촉 및 제거 단계를 선택적으로 반복하는 단계를 포함한다.
- [0116] SiOC와 SiOCN을 형성하기 위해 다수의 상이하고 적절한 Si 전구체를 현재 개시된 PEALD 공정에 사용할 수 있다.
- [0117] 일부 구현예에서, PEALD 공정에 의한 SiOCN의 증착에 적합한 적어도 일부 Si 전구체는, 질소를 포함하고 하기 일반 조성식을 갖는다:
- [0118] (1) $\text{Si}(\text{OR}^{\text{I}})_{4-x}(\text{R}^{\text{II}}\text{NR}^{\text{III}}\text{R}^{\text{IV}})_x$
- [0119] 여기서, $x=1$ 내지 4이고, R^{I} 은 독립적으로 선택된 알킬기이고, R^{II} 는 독립적으로 선택된 탄화수소기이고, R^{III} 및 R^{IV} 는 독립적으로 선택된 알킬기 및/또는 수소일 수 있다. 일부 구현예에서, R^{I} 및 R^{II} 는 메틸, 에틸, n-프로필, 또는 이소프로필과 같이 $\text{C}_1 - \text{C}_3$ 알킬 리간드이다. 일부 구현예에서, R^{I} 은 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, 또는 터트부틸과 같이 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ 알킬 리간드일 수 있다. 일부 구현예에서, R^{II} 는 C_3 탄화수소가 아니다. 일부 구현예에서, R^{II} 는 $\text{C}_1\text{-C}_2$ 탄화수소 또는 $\text{C}_4\text{-C}_6$ 탄화수소이다. 일부 구현예에서, R^{II} 는 하나 이상의 이중 결합을 함유한 탄화수소와 같은 불포화 탄화수소일 수 있다. 일부 구현예에서, R^{II} 는 수소 중 하나가 제거되는 알킬기일 수 있다. 일부 구현예에서, R^{III} 와 R^{IV} 는 수소이다. 일부 구현예에서, R^{I} 은 메틸이고, R^{II} 는 n-프로필이고, R^{III} 는 수소이고, R^{IV} 는 수소이고, $x=1$ 이다.
- [0120] 예를 들어, Si 전구체는 (결합을 나타내기 위해 보다 상세한 방식으로 기술되는) 조성식을 가질 수 있다: $(\text{R}^{\text{I}}\text{O})_{4-x}\text{Si}(-\text{R}^{\text{II}}-\text{NR}^{\text{III}}\text{R}^{\text{IV}})_x$, 여기서 $x=1$ 내지 4이고, R^{I} 은 독립적으로 선택된 알킬기이고, R^{II} 는 독립적으로 선택된 탄화수소이고, R^{III} 및 R^{IV} 는 독립적으로 선택된 알킬기 및/또는 수소일 수 있다.
- [0121] 일부 구현예에 따라, 일부 Si 전구체는 하기 일반 조성식을 가질 수 있다:
- [0122] (2) $\text{Si}(\text{OR}^{\text{I}})_{4-x-y-z}(\text{R}^{\text{II}}\text{NR}^{\text{III}}\text{R}^{\text{IV}})_x\text{H}_y(\text{OH})_z$
- [0123] 여기서, $x=1$ 내지 4이고, $y=0$ 내지 3이고, $z=0$ 내지 3이고, R^{I} 및 R^{II} 는 독립적으로 선택된 알킬기이고, R^{III} 는 독립적으로 선택된 탄화수소기이고, R^{III} 및 R^{IV} 는 독립적으로 선택된 알킬기 및/또는 수소일 수 있다. 일부 구현예에서, R^{II} 는 하나 이상의 이중 결합을 함유한 탄화수소와 같은 불포화 탄화수소일 수 있다. 일부 구현예에서, R^{II} 는 수소 중 하나가 제거되는 알킬기일 수 있다.
- [0124] 일부 구현예에 따라, 일부 Si 전구체는 다음의 일반 조성식을 가질 수 있다:
- [0125] (3) $\text{L}_n\text{Si}(\text{OR}^{\text{I}})_{4-x-n}(\text{R}^{\text{II}}\text{NR}^{\text{III}}\text{R}^{\text{IV}})_x$
- [0126] 여기서, $n=1$ 내지 3이고, $x=0$ 내지 3이고, R^{I} 은 독립적으로 선택된 알킬기이고, R^{II} 는 독립적으로 선택된 탄화수소이고, R^{III} 및 R^{IV} 는 독립적으로 선택된 알킬기 및/또는 수소이고, L은 독립적으로 선택된 알킬기 또는 할로젠일 수 있다. 일부 구현예에서, R^{II} 는 하나 이상의 이중 결합을 함유한 탄화수소와 같은 불포화 탄화수소일 수 있다.

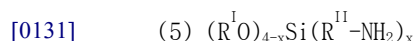
다. 일부 구현예에서, R^{II} 는 수소 중 하나가 제거되는 알킬기일 수 있다.

[0127] 일부 구현예에 따라, 일부 Si 전구체는 다음의 일반 조성식을 가질 수 있다:



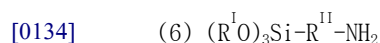
[0129] 여기서, $n=0$ 내지 3이고, $x=1$ 내지 4이고, $y=0$ 내지 3이고, $z=0$ 내지 3이고, R^I 는 독립적으로 선택된 알킬기이고, R^{II} 는 독립적으로 선택된 탄화수소이고, R^{III} 및 R^{IV} 는 독립적으로 선택된 알킬기 및/또는 수소이고, L 은 독립적으로 선택된 알킬기 또는 할로젠일 수 있다. 일부 구현예에서, R^{II} 는 하나 이상의 이중 결합을 함유한 탄화수소와 같은 불포화 탄화수소일 수 있다. 일부 구현예에서, R^{II} 는 수소 중 하나가 제거되는 알킬기일 수 있다.

[0130] 일부 구현예에 따라, 일부 Si 전구체는 하기 일반 조성식을 가질 수 있다:



[0132] 여기서, $x=1$ 내지 4이고, R^I 는 독립적으로 선택된 알킬기이고, R^{II} 는 독립적으로 선택된 탄화수소일 수 있다. 일부 구현예에서, R^I 및 R^{II} 는 메틸, 에틸, n -프로필, 또는 이소프로필과 같이 $C_1 - C_3$ 알킬 리간드이다. 일부 구현예에서, R^I 는 메틸이고, R^{II} 는 n -프로필이고, $x=1$ 이다. 일부 구현예에서, R^{II} 는 하나 이상의 이중 결합을 함유한 탄화수소와 같은 불포화 탄화수소일 수 있다. 일부 구현예에서, R^{II} 는 수소 중 하나가 제거되는 알킬기일 수 있다.

[0133] 일부 구현예에 따라, 일부 Si 전구체는 하기 일반 조성식을 가질 수 있다:



[0135] 여기서, R^I 는 독립적으로 선택된 알킬기이고 R^{II} 는 독립적으로 선택된 탄화수소일 수 있다. 일부 구현예에서, R^I 및 R^{II} 는 메틸, 에틸, n -프로필, 또는 이소프로필과 같이 $C_1 - C_3$ 알킬 리간드이다. 일부 구현예에서, R^{II} 는 하나 이상의 이중 결합을 함유한 탄화수소와 같은 불포화 탄화수소일 수 있다. 일부 구현예에서, R^{II} 는 수소 중 하나가 제거되는 알킬기일 수 있다.

[0136] 일부 구현예에 따라, 일부 Si 전구체는 하기 일반 조성식을 가질 수 있다:



[0138] 여기서, $x=1$ 내지 4이고, $n=1$ 내지 5이고, R^I 는 독립적으로 선택된 알킬기일 수 있다. 일부 구현예에서, R^I 는 메틸, 에틸, n -프로필, 또는 이소프로필과 같이 $C_1 - C_4$ 알킬 리간드이다. 일부 구현예에서, R^I 는 메틸이고, $x=1$ 이다.

[0139] 일부 구현예에서, 실리콘 전구체는 할로젠을 포함하지 않는다. 일부 구현예에서, 실리콘 전구체는 적어도 하나의 아미노알킬 리간드를 포함할 수 있다.

[0140] 일부 구현예에 따라, 적합한 실리콘 전구체는, 탄소를 통해 실리콘에 결합되고 탄소 사슬에 부착된 적어도 하나의 NH_2 -기, 예를 들어 아미노알킬 리간드를 함유하는 적어도 하나의 리간드를 포함할 수 있다. 일부 구현예에 따라, 적합한 실리콘 전구체는 탄소를 통해 실리콘에 결합되고 탄소 사슬에 부착된 NH_2 -기, 예를 들어 아미노알킬 리간드를 함유하는 적어도 하나의 리간드를 포함할 수 있고, 또한 산소 원자를 통해 실리콘에 결합되고 산소에 결합되는 알킬기, 예를 들어 알콕시드 리간드를 포함할 수도 있다. 일부 구현예에 따라, 적합한 실리콘 전구체는, 탄소를 통해 실리콘에 결합되고 적어도 하나의 $NR^{III}R^{IV}$ -기를 함유하는 적어도 하나의 리간드를 포함할 수 있고, R^{III} 및 R^{IV} 는 독립적으로 선택된 알킬기 및/또는 수소이고 탄소 사슬에 부착되며, 예를 들어 아미노알킬 리간드일 수 있다. 일부 구현예에 따라, 적합한 실리콘 전구체는, 탄소를 통해 실리콘에 결합되고 적어도 하나의 질

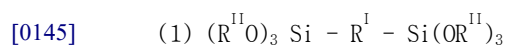
소가 탄소에 결합되는 적어도 하나의 리간드를 포함할 수 있다. 또한, 탄소를 통해 실리콘에 결합되고 적어도 하나의 질소가 탄소에 결합되는 하나의 리간드는, 질소에 결합된 수소를 포함할 수 있다. 일부 구현예에 따라, 탄소를 통해 실리콘에 결합되는 리간드 이외에, 적합한 실리콘 전구체는 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, i-프로폭시 또는 tert부톡시 리간드와 같은 알콕시 리간드를 또한 포함할 수 있다. 상기 조성식의 일부를 포함하는 일부 구현예에 따라, 적합한 실리콘 전구체는, 탄소를 통해 실리콘에 결합되는 탄소 사슬을 포함하고, 탄소 사슬에 부착되는 알킬아미노 또는 $-NH_2$ 기와 같은 아미노기가 있고, 탄소 사슬은 탄소와 수소만을 함유하는 C1-C6 탄화수소, C2-C6 탄화수소 또는 C2-C4 탄화수소의 선형, 분지형 또는 환형이다. 일부 구현예에서, 탄소 사슬은 불포화될 수 있고 탄소-탄소 이중 결합을 함유할 수 있다. 일부 다른 구현예에서, 탄소 사슬은 탄소 및 수소 이외 다른 원자를 함유할 수 있다.

[0141] SiOC를 형성하기 위해 다수의 상이하고 적절한 Si 전구체를 현재 개시된 PEALD 공정에 사용할 수 있다. 일부 구현예에서, 적합한 실리콘 전구체는 질소를 포함하지 않을 수 있다. 일부 구현예에서, 적합한 Si 전구체는 실란을 포함할 수 있다.

[0142] 일부 구현예에서, SiOC를 형성하기 적합한 Si 전구체는 적어도 하나의 탄화수소기에 의해 연결되거나 이에 결합된 2개의 Si 원자를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 적합한 Si 전구체는 적어도 하나의 알킬기에 의해 연결되거나 이에 결합된 2개의 Si 원자를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 적합한 Si 전구체는 적어도 하나의 알콕시기에 의해 연결되거나 이에 결합된 2개의 Si 원자를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 적합한 Si 전구체는 적어도 하나의 실릴기에 의해 연결되거나 이에 결합된 2개의 Si 원자를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 적합한 Si 전구체는 적어도 하나의 실릴 에테르기에 의해 연결되거나 이에 결합된 2개의 Si 원자를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 적합한 Si 전구체는 적어도 하나의 $-SH$ 기를 포함할 수 있되, $-SH$ 는 알킬 사슬 또는 실리콘 원자에 결합될 수 있다. 일부 구현예에서, 적합한 Si 전구체는 적어도 하나의 메르캅토기를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 적합한 Si 전구체는 적어도 하나의 $-R-SH$ 구조를 포함할 수 있되, R은 C_1-C_5 알킬기일 수 있다. 일부 구현예에서, 적합한 Si 전구체는 실리콘 원자에 결합된 하나 이상의 알콕시기 및 알킬 사슬 상에 적어도 하나의 $-SH$ 기를 포함할 수 있다.

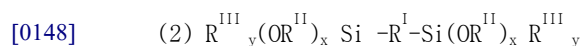
[0143] 일부 구현예에서, 적합한 Si 전구체는 하나 이상의 알콕시기에 의해 연결되거나 이에 결합된 적어도 하나의 Si 원자를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 적합한 Si 전구체는 하나 이상의 알킬기에 부착되거나 결합된 적어도 하나의 Si 원자를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 적합한 Si 전구체는 적어도 알콕시기 및 알콕시기에 부착되거나 결합된 적어도 하나의 Si 원자를 포함할 수 있다.

[0144] 일부 구현예에서, PEALD 공정에 의한 SiOC의 증착에 적합한 적어도 일부 Si 전구체는, 하기 일반 조성식을 갖는 가교형 알콕시실란을 포함할 수 있다:



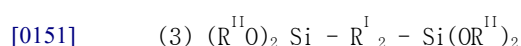
[0146] 여기서, R^I 및 R^{II} 각각은 독립적으로 선택된 알킬기일 수 있다. 일부 구현예에서, R^I 및 R^{II} 각각은 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, tert부틸, 또는 펜틸과 같이 독립적으로 선택된 $C_1 - C_5$ 알킬 리간드이다.

[0147] 일부 구현예에 따라, 일부 Si 전구체는 하기 일반 조성식을 갖는 가교형 알콕시알킬실란을 포함할 수 있다:

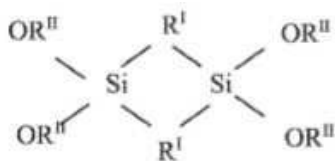


[0149] 여기서, R^I , R^{II} , 및 R^{III} 각각은 독립적으로 선택된 알킬기이고 $x + y = 3$ 일 수 있다. 일부 구현예에서, R^I 및 R^{II} 각각은 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, tert부틸, 또는 펜틸과 같이 독립적으로 선택된 $C_1 - C_5$ 알킬 리간드이다. 일부 구현예에서, R^{III} 는 독립적으로 선택된 C_1-C_8 알킬 리간드일 수 있다.

[0150] 일부 구현예에 따라, 일부 Si 전구체는 하기 일반 조성식을 갖는 환형 알콕시실란을 포함할 수 있다:



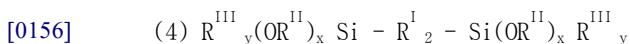
[0152] 대안적으로 조성식 (3)은 구조식으로 표시할 수 있다:



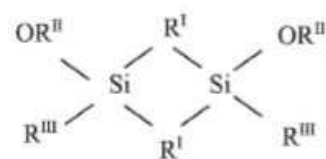
[0153]

[0154] 여기서, R^I 및 R^{II} 각각은 독립적으로 선택된 알킬기일 수 있다. 일부 구현예에서, R^I 및 R^{II} 각각은 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, tert부틸, 또는 펜틸과 같이 독립적으로 선택된 C₁ - C₅ 알킬 리간드이다.

[0155] 일부 구현예에 따라, 일부 Si 전구체는 하기 일반 조성식을 갖는 환형 알콕시알킬실란을 포함할 수 있다:



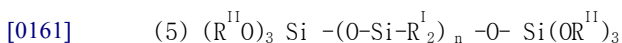
[0157] 대안적으로 조성식 (4)은 구조식으로 표시할 수 있다:



[0158]

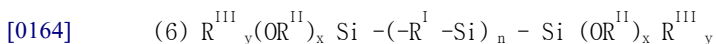
[0159] 여기서, R^I, R^{II}, 및 R^{III} 각각은 독립적으로 선택된 알킬기이고 x + y = 2일 수 있다. 일부 구현예에서, R^I 및 R^{II} 각각은 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, tert부틸, 또는 펜틸과 같이 독립적으로 선택된 C₁ - C₅ 알킬 리간드이다. 일부 구현예에서, R^{III}는 독립적으로 선택된 C₁-C₈ 알킬 리간드일 수 있다.

[0160] 일부 구현예에 따라, 일부 Si 전구체는 하기 일반 조성식을 갖는 선형 알콕시실란을 포함할 수 있다:



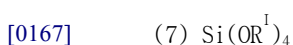
[0162] 여기서, R^I는 독립적으로 선택된 알킬기 또는 수소이고, R^{II}는 독립적으로 선택된 알킬기이고, n = 1 내지 4일 수 있다. 일부 구현예에서, R^I 및 R^{II} 각각은 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, tert부틸, 또는 펜틸과 같이 독립적으로 선택된 C₁ - C₅ 알킬 리간드이다. 일부 구현예에서, R^I는 수소이고, R^{II}는 독립적으로 선택된 C₁-C₅ 알킬 리간드일 수 있다.

[0163] 일부 구현예에 따라, 일부 Si 전구체는 하기 일반 조성식을 갖는 선형 알콕시실란을 포함할 수 있다:



[0165] 여기서, R^I, R^{II}, 및 R^{III} 각각은 독립적으로 선택된 알킬기이고 x + y = 2이고, n은 1 이상일 수 있다. 일부 구현예에서, R^I 및 R^{II}는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, tert부틸, 또는 펜틸과 같이 독립적으로 선택된 C₁-C₅ 알킬 리간드이다. 일부 구현예에서, R^{III}는 독립적으로 선택된 C₁-C₈ 알킬 리간드일 수 있다.

[0166] 일부 구현예에 따라, 일부 Si 전구체는 하기 일반 조성식을 갖는 알콕시실란을 포함할 수 있다:



[0168] 여기서, R^I는 독립적으로 선택된 알킬기일 수 있다. 일부 구현예에서, R^I는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, tert부틸, 또는 펜틸과 같이 독립적으로 선택된 C₁-C₅ 알킬 리간드일 수 있다.

[0169] 일부 구현예에 따라, 일부 Si 전구체는 하기 일반 조성식을 갖는 알콕시알킬실란을 포함할 수 있다:

- [0170] (8) $\text{Si}(\text{OR}^{\text{I}})_{4-x}\text{R}^{\text{II}}_x$
- [0171] 여기서, R^{I} 및 R^{II} 각각은 독립적으로 선택된 알킬기이고 $x = 1$ 내지 3일 수 있다. 일부 구현예에서, R^{I} 은 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, tert부틸, 또는 펜틸과 같이 독립적으로 선택된 $\text{C}_1\text{-C}_5$ 알킬 리간드일 수 있다. 일부 구현예에서, R^{II} 는 독립적으로 선택된 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 알킬 리간드일 수 있다.
- [0172] 일부 구현예에 따라, 일부 Si 전구체는 질소를 포함하지 않고 하기 일반 조성식을 갖는 알콕시실란을 포함할 수 있다:
- [0173] (9) $\text{Si}(\text{OR}^{\text{I}})_{4-x}\text{R}^{\text{II}}_x$
- [0174] 여기서, R^{I} 은 독립적으로 선택된 알킬기이고, R^{II} 는 질소를 포함하지 않고 탄소, 수소, 및/또는 산소를 포함하는 임의의 리간드이고, $x = 1$ 내지 3일 수 있다. 일부 구현예에서, R^{I} 은 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, tert부틸, 또는 펜틸과 같이 독립적으로 선택된 $\text{C}_1\text{-C}_5$ 알킬 리간드일 수 있다. 일부 구현예에서, R^{II} 는 예를 들어 알케닐, 알키닐, 페닐, 카르보닐, 알데히드, 에스테르, 에테르, 카르복실, 페록시, 히드로페록시, 티올, 아크릴레이트, 또는 메타크릴레이트 리간드를 포함할 수 있다.
- [0175] 일부 구현예에 따라, 일부 Si 전구체는 하기 일반 조성식을 가질 수 있다:
- [0176] (10) $\text{Si}(\text{OR}^{\text{I}})_{4-x}\text{R}^{\text{II}}_x$
- [0177] 여기서, $x = 0$ 내지 3이고, R^{I} 은 독립적으로 선택된 $\text{C}_1\text{-C}_7$ 또는 $\text{C}_1\text{-C}_5$ 알킬 리간드이고, R^{II} 는 탄소 및/또는 수소, 및/또는 산소로 이루어진 독립적으로 선택된 리간드일 수 있다. 예를 들어, 일부 구현예에서 R^{II} 는 알콕시 알킬기일 수 있다. 일부 구현예에서, R^{II} 는, 예를 들어 알케닐, 알키닐, 페닐, 카르보닐, 알데히드, 에스테르, 에테르, 카르복실, 페록시 또는 히드로페록시기일 수 있다. 일부 구현예에서, 예를 들어, R^{I} 는 메틸 기이고, R^{II} 는 3-메톡시프로필 리간드이고, x 는 1이다.
- [0178] 일부 구현예에 따라, 일부 Si 전구체는 하기 일반 조성식을 가질 수 있다:
- [0179] (11) $(\text{R}^{\text{I}}\text{O})_{4-x}\text{Si}-(\text{R}^{\text{II}}\text{-O-R}^{\text{III}})_x$
- [0180] 여기서, $x = 0$ 내지 3이고, R^{I} 과 R^{II} 각각은 독립적으로 선택된 $\text{C}_1\text{-C}_7$ 또는 $\text{C}_1\text{-C}_5$ 알킬 리간드이고, R^{III} 는 탄소 및/또는 수소, 및/또는 산소로 이루어진 독립적으로 선택된 리간드일 수 있다. 예를 들어 일부 구현예에서, R^{III} 는, 예를 들어 알케닐, 알키닐, 페닐, 카르보닐, 알데히드, 에스테르, 에테르, 카르복실, 페록시 또는 히드로페록시기일 수 있다. 일부 구현예에서, 예를 들어 R^{I} , R^{II} , 및 R^{III} 각각은 메틸, 에틸, i-프로필, n-프로필, n-부틸, i-부틸, 및 t-부틸로부터 독립적으로 선택된 기일 수 있다.
- [0181] 일부 구현예에 따라, 일부 Si 전구체는 하기 일반 조성식을 가질 수 있다:
- [0182] (12) $\text{Si}(\text{R}^{\text{I}})_{4-x-y}\text{R}^{\text{II}}_x\text{R}^{\text{III}}_y$
- [0183] 여기서, $x+y = 0$ 내지 4이고, R^{I} 은 1 내지 5개의 탄소 원자, 또는 할라이드를 갖는 알콕시드 리간드이고, R^{II} 는 황을 포함한 임의의 리간드이고, R^{III} 는 설프하이드릴, 설파이드, 디설파이드, 술피닐, 술피노, 술피노, 술피노, 티오시아네이트, 이소티오시아네이트, 또는 카르보노티오일 작용기 중 하나로 이루어진다. 일부 구현예에서, R^{I} , R^{II} , 및 R^{III} 각각은 독립적으로 선택될 수 있다. 일부 구현예에서, R^{I} 은 메톡시 리간드를 포함할 수 있고, R^{II} 는 3-메르캅토프로필을 포함할 수 있고, $x=1$, 및 $y=0$ 이다. 즉, 일부 구현예에서, 일부 Si 전구체는 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\text{C}_3\text{H}_6\text{SH}$ 를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, Si 전구체는 메르캅토메틸메틸디메톡시실란, 3-메르캅토프로필메틸디메톡

시실란 및/또는 3-메르캅토프로필트리메톡시실란을 포함할 수 있다.

- [0184] 일부 구현예에서, 실리콘 전구체는 할로젠을 포함하지 않는다. 일부 구현예에서, 실리콘 전구체는 질소를 포함하지 않는다. 일부 구현예에서, 탄소 사슬은 불포화될 수 있고 탄소-탄소 이중 결합을 함유할 수 있다. 일부 다른 구현예에서, 탄소 사슬은 탄소 및 수소 이외 다른 원자를 함유할 수 있다.
- [0185] 일부 구현예에서, 실리콘 전구체는 비스(트리메톡시실릴)에탄(BTESE)을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 실리콘 전구체는 3-메톡시프로필트리메톡시실란(MPTMS 또는 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\text{C}_3\text{H}_6\text{OCH}_3$)을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 실리콘 전구체는 (3-메르캅토프로필)트리메톡시실란을 포함할 수 있다.
- [0186] 일부 구현예에서, 하나 이상의 실리콘 전구체는 ALD 페이스 동안 기판 표면과 동시에 접촉할 수 있다. 일부 구현예에서, 실리콘 전구체는 본원에 기술된 실리콘 전구체를 하나 이상 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 실리콘 전구체는 제1 ALD 사이클에서 사용되고, 제2의 상이한 ALD 전구체는 후속 ALD 사이클에서 사용된다. 일부 구현예에서, 다수의 실리콘 전구체는, 예를 들어 증착 막의 특정한 특성을 최적화하기 위해, 단일 ALD 페이스 동안 사용될 수 있다. 일부 구현예에서, 하나의 실리콘 전구체만이 증착 동안 기판과 접촉할 수 있다. 일부 구현예에서, 증착 공정에서 하나의 실리콘 전구체, 및 하나의 제2 반응물 또는 제2 반응물의 조성만이 존재할 수 있다. 일부 구현예에서, 증착 공정에는 금속 전구체가 없다. 일부 구현예에서, 실리콘 전구체는 실릴화체로서 사용되지 않는다. 일부 구현예에서, 증착 온도 및/또는 실리콘 전구체 접촉 단계의 지속 시간은 실리콘 전구체가 분해되지 않도록 선택된다. 일부 구현예에서, 실리콘 전구체는 실리콘 전구체 접촉 단계 동안 분해될 수 있다. 일부 구현예에서, 실리콘 전구체는 염소 또는 불소와 같은 할로젠을 포함하지 않는다.
- [0187] 일부 구현예에서, 제2 반응물은, NH_3 및 N_2H_4 , N_2/H_2 의 혼합물 또는 N-H 결합을 갖는 다른 전구체와 같이 N과 H 모두를 갖는 화합물로부터 형성되는 반응성 종을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 제2 반응물은 적어도 부분적으로 N_2 로부터 형성될 수 있다. 일부 구현예에서, 제2 반응물은 H_2 및 N_2 로부터 적어도 부분적으로 형성될 수 있으며, 여기서 H_2 및 N_2 는 약 100:1 내지 약 1:100, 약 20:1 내지 약 1:20, 약 10:1 내지 약 1:10, 약 5:1 내지 약 1:5, 및/또는 약 2:1 내지 약 4:1, 그리고 일부 경우에 1:1의 흐름 비율(H_2/N_2)로 제공된다. 예를 들어, SiOCN 을 증착하기 위한 수소 함유 플라즈마는, 본원에 설명된 하나 이상의 비율에서 N_2 및 H_2 모두를 사용하여 생성될 수 있다.
- [0188] 일부 구현예에서 제2 반응물은, 약 1 원자%(at%) 미만의 질소, 약 0.1 원자% 미만의 질소, 약 0.01 원자% 미만의 질소, 또는 심지어 약 0.001 원자% 미만의 질소를 함유하는 가스에서 생성될 수 있다. 일부 구현예에서, 제2 반응물은 N_2 , NH_3 또는 N_2H_4 를 포함하지 않는다.
- [0189] 금속 옥사이드의 증착
- [0190] 전술한 바와 같이, 일부 구현예에서, 금속 또는 금속성 표면에 대해 유전체 표면 상에 금속 옥사이드를 선택적으로 증착한다. 금속 옥사이드는, 예를 들어 본원에 기술된 바와 같이 또는 미국 특허 출원 제62/502,118호에 기술된 바와 같이 증착될 수 있고, 이는 본원에 참조로 포함된다.
- [0191] 일부 구현예에서, SiOC 이외의 재료를 포함하는 박막은, 본원에 기술된 공정에 의해 선택적으로 증착될 수 있다. 예를 들어, 일부 구현예에서, 금속 옥사이드 막은 본질적으로 SiOC 및 SiOCN 에 대해 전술된 바와 같으나 상이한 제1 전구체를 사용하여, 산소 플라즈마 또는 여기된 산소 종을 포함하지 않는 PEALD 공정에 의해 선택적으로 증착될 수 있다. 이들 구현예에서, 본원에 기술된 공정에서 실리콘 전구체를 대신하여 상이한 금속 전구체를 사용한다. 일부 구현예에서, 티타늄 옥사이드, 니오븀 옥사이드, 탄탈륨 옥사이드, 텅스텐 옥사이드, 알루미늄 옥사이드 또는 다른 금속 옥사이드 박막은 본원에 기술된 PEALD 공정에 의해 선택적으로 증착될 수 있다.
- [0192] 일부 구현예에서, 금속 옥사이드 막은 하나보다 많은 금속 옥사이드를 포함할 수 있다. 상이한 금속은 동일한 전구체에 의해, 또는 하나 이상의 증착 사이클에 제공되는 둘 이상의 상이한 금속 전구체에 의해 제공될 수 있다.
- [0193] 일부 구현예에서, 실리콘 및 금속 모두를 포함하는 옥사이드 막은, 산소 플라즈마 또는 여기된 산소 종을 포함하지 않는 PEALD 공정에 의해 본원에 기술된 바와 같이 선택적으로 증착될 수 있다. 일부 구현예에서, 금속과 실리콘을 모두 포함하는 옥사이드가 선택적으로 증착된다. 일부 구현예에서, 옥사이드 막은 금속 옥사이드 및 실리콘 옥사이드의 혼합물을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 옥사이드 막은 금속 실리케이트 막을 포함할 수

있다. 예를 들어, 막은 실리콘 옥사이드 및 예를 들어, ZrO_2 , HfO_2 , 또는 TiO_2 , Al_2O_3 , 란타나이드 (+Sc+Y) 옥사이드, Ta_2O_5 , 또는 Nb_2O_5 와 같은 하나 이상의 전이 금속 옥사이드를 포함할 수 있다.

[0194] 일부 구현예에서, 본원에 기술된 공정에서 실리콘 전구체와 함께 금속 전구체를 사용한다. 일부 구현예에서, 금속 옥사이드를 증착하기 위한 증착 사이클과 실리콘 옥사이드를 증착하기 위한 증착 사이클은, 원하는 조성을 갖는 막을 선택적으로 증착하기 위해 증착 공정에서 선택된 비율로 제공될 수 있다.

[0195] 일부 구현예에서, 선택적 증착 공정은, 제1 금속 전구체, 제2 실리콘 전구체, 및 제3 플라즈마 반응물과 기판을 교대 순차적으로 접촉시키는 단계를 포함하는 단일 증착 사이클을 포함할 수 있다. 금속 및 실리콘 전구체 및 제3 반응물은 금속 옥사이드 및 실리콘 옥사이드의 증착을 위해 본원에 기술된 바와 같을 수 있다. 증착 사이클은, 금속 반응물의 제공, 실리콘 반응물의 제공 또는 제3 반응물의 제공으로 시작될 수 있다. 본원에 기술된 바와 같이, 각각의 반응물의 제공은, 과량의 반응물 및 반응 부산물이 반응 공간으로부터 제거되는 퍼지 단계에 의해 분리될 수 있다. 일부 구현예에서, 금속 전구체 및 실리콘 전구체의 비는, 원하는 조성을 갖는 혼합 금속 옥사이드 막을 제공하도록 선택되고/되거나 조정된다.

[0196] 일부 구현예에서, 본원에 기술된 공정으로 금속을 포함하는 옥사이드 막을 증착하기 위해 사용되는 금속 전구체는, 원하는 금속 및 산소를 포함하는 휘발성 화합물을 포함할 수 있다. 본원에 기술된 산소 플라즈마 또는 산소 여기 종을 포함하지 않는 PEALD 공정으로 금속 옥사이드 막을 증착하기 위해 사용될 수 있는 예시적인 금속 전구체의 목록이 표 1에 제공되어 있다.

전구체 화합물	막 재료
알루미늄(III) 에톡사이드	Al_2O_3
니오븀(V) 에톡사이드	Nb_2O_5
탄탈륨(V) 에톡사이드	Ta_2O_5
티타늄(IV) 에톡사이드	TiO_2
티타늄(IV) 메톡사이드	TiO_2
티타늄(IV) 이소프로폭사이드(TTIP)	$TiO(CN)$
펜타메틸시클로펜타디에닐티타늄 트리메톡사이드	TiO_2
$W(thd)_4$	WO_x

[0197]

표 1: 금속 옥사이드 박막의 증착을 위한 전구체

[0198]

[0199] 일부 구현예에서, 본원에 기술된 공정으로 금속 옥사이드 막을 증착하기 위해 사용되는 금속 전구체는, 아래 조성식의 휘발성 화합물을 포함할 수 있다:



[0201] 여기서, R^I 은 독립적으로 선택된 탄화수소기일 수 있고, M은 금속 또는 Ge, 예를 들어 전이 금속 또는 Ge, Al, Ga, In, Sn, Pb, Bi, Sb이고, x+y는 산화 상태, 또는 금속 원자의 결합 수, 예를 들어 3, 4, 5 또는 6이다. 금속 원자의 이중 또는 삼중 결합이 있는 일부 구현예에서, x+y의 값을 결정하는 경우에 각각의 이중 또는 삼중 결합은 2회 또는 3회 계수될 수 있다.

[0202] 일부 구현예에서, R^{II} 는 탄소, 수소, 질소, 할로젠 및/또는 산소를 포함하는 임의의 리간드일 수 있다. 일부 구현예에서, M은 하기 군으로부터 선택된 전이 금속이다: Ti, V, Cr, Mn, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Au, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir 및 Pt.

[0203] 일부 구현예에서, M은 하기 군으로부터 선택된 전이 금속이다: Cu, Fe, Co, Ni. 일부 구현예에서, M은 하기 군으로부터 선택된 전이 금속이다: Au, Pt, Ir, Pd, Os, Ag, Re, Rh, 및 Ru.

[0204] 일부 구현예에서, R^I 은 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, tert부틸, 또는 펜틸 리간드와 같이 독립적으로 선

택된 C1-C5 알킬 리간드일 수 있다. 일부 구현예에서, R^I 은 산소 또는 질소 또는 다른 헤테로원자를 포함할 수 있다.

[0205] 일부 구현예에서, R^{II} 는 예를 들어 알케닐, 알키닐, 환형 탄화수소, 아민, 알키아민, 페닐, 카르보닐, 알데히드, 에스테르, 에테르, 카르복실, 페록시, 히드로페록시, 티올, 아크릴레이트, 또는 메타크릴레이트 리간드를 포함할 수 있다.

[0206] 일부 구현예에서, 상기 조성식의 리간드 중 적어도 하나는 산소를 포함한다. 일부 구현예에서, M은 또한 1족 또는 2족 금속 원소일 수 있다.

[0207] 일부 구현예에서, 본원에 기술된 공정으로 금속 옥사이드 막을 증착하기 위해 사용되는 금속 전구체는, 아래 조성식의 휘발성 화합물을 포함할 수 있다:

[0208] $M(OR^I)_x$

[0209] 여기서, R^I 은 독립적으로 선택된 알킬기 일 수 있고, M은 금속 또는 Ge, 예를 들어 전이 금속 또는 Ge, Al, Ga, In, Sn, Pb, Bi, Sb이고, x+y는 산화 상태, 또는 금속 원자의 결합 수, 예를 들어 3, 4, 5 또는 6이다.

[0210] 금속 원자의 이중 또는 삼중 결합이 있는 일부 구현예에서, x의 값을 결정하는 경우에 각각의 이중 또는 삼중 결합은 2회 또는 3회 계수될 수 있다.

[0211] 일부 구현예에서, R^I 은 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, 터트부틸, 또는 펜틸 리간드와 같이 독립적으로 선택된 C1-C5 알킬 리간드일 수 있다.

[0212] 일부 구현예에서, M은 하기 군으로부터 선택된 전이 금속이다: Ti, V, Cr, Mn, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Au, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir 및 Pt. 일부 구현예에서, M은 하기 군으로부터 선택된 전이 금속이다: Cu, Fe, Co, Ni. 일부 구현예에서, M은 하기 군으로부터 선택된 전이 금속이다: Au, Pt, Ir, Pd, Os, Ag, Re, Rh, 및 Ru. 일부 구현예에서, M은 희토류 원소, 예를 들어 Sc, Y, La, Ce, 또는 Nd일 수 있다.

[0213] 일부 구현예에서, 본원에 기술된 공정으로 금속 옥사이드 막을 증착하기 위해 사용되는 금속 전구체는, 예를 들어 베타디케토네이트 리간드(acac, thd)와 같은 두자리 리간드 또는 적어도 하나의 산소를 통해 금속 원자에 결합되는 다른 다중자리/두자리 리간드와 같이, 적어도 하나의 다중자리 리간드를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 본원에 기술된 공정으로 금속 옥사이드 막을 증착하기 위해 사용되는 금속 전구체는, 시클로펜타디에닐 리간드와 같은 환형 리간드를 포함할 수 있다.

[0214] 일부 구현예에서, 본원에 기술된 공정으로 금속 옥사이드 막을 증착하기 위해 사용되는 금속 전구체는, 알콕시드 전구체 또는 알콕시드 리간드를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 본원에 기술된 공정으로 금속 옥사이드 막을 증착하기 위해 사용되는 금속 전구체는, 적어도 하나의 금속-산소 결합을 포함한다. 일부 구현예에서, 본원에 기술된 공정으로 금속 옥사이드 막을 증착하기 위해 사용되는 금속 전구체는, 금속-산소 결합을 포함하지 않으나, 리간드에 산소를 포함한다. 일부 구현예에서, 금속 전구체는 금속 또는 Ge, 예를 들어 전이금속 또는 Ge, Al, Ga, In, Sn, Pb, Bi, Sb를 포함한다. 일부 구현예에서, 금속 전구체는 1족 또는 2족 금속 원소를 포함한다. 일부 구현예에서, M은 희토류 원소, 예를 들어 Sc, Y, La, Ce, 또는 Nd일 수 있다.

[0215] 일부 구현예에서, 금속 옥사이드 막은 본원에 기술된 공정에 따라 포토레지스트 또는 다른 유기 재료를 포함하는 기판 상에 증착될 수 있다. 일부 구현예에서, 산소 플라즈마를 포함하는 PEALD 공정에 의해 달리 파괴될 수 있는 금속 옥사이드 막을 기판 상에 증착시킬 수 있다.

[0216] 일부 구현예에서, 유기 패시베이션 층과 같은 패시베이션 층을 포함하는 제2 표면에 대해 제1 표면 상에 금속 옥사이드 막을 선택적으로 증착한다. 일부 구현예에서, 금속 옥사이드 증착은 또한 패시베이션 층의 일부 또는 전부를 제거하는 역할을 할 수 있다. 예를 들어, 금속 또는 금속성 표면에 대해 제1 유전체 표면 상에 선택적으로 금속 옥사이드 막을 증착할 수 있고, 금속 또는 금속성 표면은 유기 패시베이션 층과 같은 패시베이션 층을 포함할 수 있다.

[0217] 일부 구현예에서, 본원에 기술된 PEALD 공정에 따라 증착된 금속 옥사이드 막은, 산소 플라즈마 또는 여기된 산소 중을 포함하는 PEALD 공정에 의해 증착된 유사한 금속 옥사이드 막의 습식 식각 저항성보다 더 높은 습식 식각 저항성을 가질 수 있다. 본원에 기술된 바와 같이, 일부 구현예에서, 원하는 스텝 커버리지 및/또는 WERR을

달성하기 위해 PEALD 공정에서 SiOC의 증착에 관하여, 예를 들어 본원에 기술된 범위로부터 플라즈마 전력을 선택함으로써 금속 옥사이드 막의 형성을 제어할 수 있다. 즉, 일부 구현예에서, 본원에 기술된 SiOC 막의 형성을 제어하기 위해 사용되는 공정 조건을 사용하여 금속 옥사이드 막의 형성을 제어할 수 있다.

[0218] 일부 구현예에서, 금속 옥사이드 박막을 증착하기 위한 PEALD 공정에 사용된 제2 반응물은, SiOC의 증착에 관해 본원에 기술된 제2 반응물과 동일하다. 일부 구현예에서, 제2 반응물은 Ar과 같은 귀가스를 포함하는 가스 내에 생성된 플라즈마를 포함한다. 미리 언급한 대로, 일부 구현예에서 제2 반응물은, 산소를 포함하지 않는 가스에서 생성된 플라즈마이다. 일부 구현예에서, 제2 반응물은 Ar에서 생성된 플라즈마, Ar 및 N₂에서 생성된 플라즈마, 또는 Ar 및 H₂에서 생성된 플라즈마를 포함한다. 일부 구현예에서, 탄소 및/또는 질소와 같이, 금속 옥사이드 막의 특정 성분의 양을 제어하도록, 제2 반응물을 선택할 수 있다. 또한, 막의 조성을 조정하기 위해, 플라즈마 전력을 제어할 수 있다.

[0219] 일부 구현예에서, 산소 플라즈마 또는 다른 산소 반응물을 사용하지 않는 PEALD 공정으로 티타늄을 포함하는 금속 옥사이드를 증착한다. 예를 들어, 비산소 플라즈마와 조합된 티타늄 이소프로폭시드(IV)(TTIP)를 사용하여 PEALD 공정에 의해 티타늄 옥사이드 막을 증착할 수 있다. 일부 구현예에서, Ar에서 생성된 플라즈마, Ar 및 질소를 포함하는 가스 내에서 생성된 플라즈마, 또는 Ar 및 수소를 포함하는 가스에서 생성된 플라즈마와 조합된 PEALD 공정에서, TTIP를 사용한다. 일부 구현예에서, 탄소를 포함하는 티타늄 옥사이드 막은 PEALD 공정에 의해 증착되며, 여기서 TTIP와 같은 티타늄 반응물이 순수 Ar 가스와 같은 귀가스 내에서 생성된 플라즈마와 조합하여 활용된다. 탄소의 양은 플라즈마 전력을 변화시킴으로써 미세 조정될 수 있다. 일부 구현예에서, 탄소와 질소를 포함하는 티타늄 옥사이드 막(TiO(CN))은 PEALD 공정에 의해 증착되며, TTIP와 같은 티타늄 반응물을 Ar 및 N₂를 포함하는 가스와 같이 질소를 포함하는 가스 내에서 생성된 플라즈마와 조합하여 활용된다.

[0220] 실시예

[0221] SiOC PEALD 공정에서 3-메톡시프로필트리메톡시실란(MPTMS) 및 H₂/Ar 플라즈마를 200 및 125℃에서 사용하여 실험을 수행했다. Natox, W 및 Cu를 표면으로서 사용하여 선택도를 연구하였다. 25, 50 및 200 사이클을 인가한 후, XPS 스펙트럼을 기록하였다. 도 2는 두 온도에서 Cu 상에서보다 W 상에 더 많은 Si가 있음을 나타낸다. 200℃에서 100 사이클 후, Cu 상에 Si가 검출되지 않았다. 이러한 선택도는 natox 및 Cu 사이에서 실현될 수 있다.

[0222] Cu 및 저 유전율 표면을 포함하는 기판 상에 폴리이미드 패시베이션 층을 포함하는 기판 상에 SiOC를 또한 증착하였다. MPTMS와 H₂ 플라즈마로부터 SiOC를 증착하고, 10 원자% 미만의 탄소 농도를 갖는 SiOC 막을 형성하였다. 플라즈마는 67 또는 300 와트의 출력에서 0.5초 동안 제공되었다. 4.7 토르의 압력을 사용하였다. 도 3 및 도 4에 도시된 바와 같이, 두 전력 설정에서 저 유전율 표면 상에서 SiOC 성장을 관찰하였으나 Cu 표면 상에서는 관찰하지 못했다.

[0223] 다른 실험에서, (2 slpm의 Ar 동시 흐름에 걸쳐) 0.1 내지 0.4 slpm의 H₂ 유량과 30 내지 100 W의 플라즈마 전력으로, 200℃ 내지 300℃의 증착 온도에서 MPTMS와 H₂/Ar 플라즈마로부터 PEALD 공정에 의해 SiOC를 증착하였다. 화학적 옥사이드뿐만 아니라 TiN 및 W 표면을 포함하는 실리콘 기판 상에 SiOC 막을 증착하였다. 실리콘 옥사이드 상에, 매우 낮은 유전율 값(<3.5)과 매우 낮은 습식 식각 속도(dHF 0.7 %에서 <1 nm/min)를 갖는 SiOC 막을 생산하도록 공정 조건을 미세 조정할 수 있다. 약 300℃에서 0.2 slpm H₂ 흐름 및 70 W의 전력으로 최소 유전율 값 및 습식 식각 속도를 관찰하였다. 이러한 조건 하에서, 증착된 SiOC 층은 약 4의 유전율 값 및 1 nm/분의 습식 식각 속도를 갖는 것으로 밝혀졌다. SiOC의 증착은 W 및 TiN을 포함하는 다수의 재료에 선택적인 것으로 또한 관찰되었다. 공정은 500회 사이클 이후, W 상에서 1 nm 미만이나 SiO₂ 상에서 약 10.5 nm 미만의 막을 제조한다.

[0224] 아래 표 1에서 볼 수 있는 바와 같이, 더 낮은 온도는 TiN 상에 SiOC를 성장시키는 것을 향상시켰음을 또한 관찰하였다. 200℃에서 500 사이클로 TiN 상에 약 6.3 nm의 SiOC를 증착했지만, 300℃에서 500 사이클로 TiN 상에서는 거의 성장하지 않음을 보았다. 대조적으로 200℃에서 500 사이클로 약 10 nm의 SiOC를 SiO₂ 상에 증착했고, 300℃에서는 약 5.5 nm이었다.

증착 온도	TiN	자연 옥사이드
300° C	~1 nm/500 사이클	~5.5 nm/500 사이클
200° C	~6.5 nm/500 사이클	~10 nm/500 사이클

[0225]

[0226]

표 2

[0227]

티타늄 이소프로폭시드(IV)(TTIP)를 티타늄 전구체로서 사용하여 산소가 없는 PEALD 공정에 의해 직접식 플라즈마 PEALD 반응기에서 티타늄 옥사이드 박막을 증착하였다. 70℃에서 가열된 공급원 용기로부터 TTIP를 제공하였다. 3개의 상이한 플라즈마 반응물과 TTIP 반응물을 교대 순차적으로 제공하였다. 플라즈마는 Ar, Ar 및 N₂, 및 Ar 및 H₂에서 생성되었다. 200° C의 증착 온도에서 실험을 수행하였다. 도 5a는 최종 막의 굴절률을 도시한다. H₂를 함유한 플라즈마의 경우, 굴절률은 TiO₂의 것과 매우 근접하다. 그러나, N₂를 함유한 플라즈마 및 순수 Ar 플라즈마는, 가변적인 막 조성을 나타내는 상이한 굴절률을 나타냈다. 도 5b는 3개의 상이한 플라즈마 반응물을 사용하는 티타늄 옥사이드 막의 성장 속도를 도시한다.

[0228]

하기 표 3은 RBS와 XPS로부터 얻어진 조성 데이터를 나타낸다. XPS와 RBS 모두는 TiO₂ 막이 H₂를 함유한 플라즈마에 의해 증착됨을 나타낸다. XRD 측정에 의하면 결정질 구조를 보이지 않았다. 비정질 TiO₂가 증착되었음을 표시한다. 0.5% dHF 용액에서의 썬열 실리콘 산화물(TOX)에 대한 습식 식각 속도 비율(WERR)은 약 0.5였다. 이러한 낮은 WERR은 일부 패터닝 응용 예에서 막을 유용하게 한다. 4 포인트 프로브 비저항 측정법은 증착된 TiO₂ 막의 매우 높은 비저항을 나타냈다.

[0229]

순수한 Ar 플라즈마를 플라즈마 반응물로서 사용하는 경우, 최종 막은 탄소가 풍부한 TiOC 막이었다. 탄소 함량은 플라즈마 전력을 미세 조정함으로써 변형될 수 있다. 추가로, N₂를 함유한 플라즈마는 질소를 막 내에 도입시켜, TiOCN 막을 생성하였다.

TTIP + AR 플라즈마

	Ti (%)	O (%)	C (%)	N (%)
RBS	5.6	12.5	81.9	-
XPS	4.3	14.0	81.7	-

TTIP + AR 및 H 플라즈마

	Ti (%)	O (%)	C (%)	N (%)
RBS	35	65	-	-
XPS	33.9	66.1		

TTIP + AR 및 N 플라즈마

	Ti (%)	O (%)	C (%)	N (%)
RBS	9.6	21.5	34.2	34.7
XPS	9.2	20.8	28.9	36.1

[0230]

[0231]

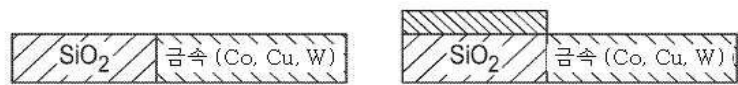
표 3

[0232]

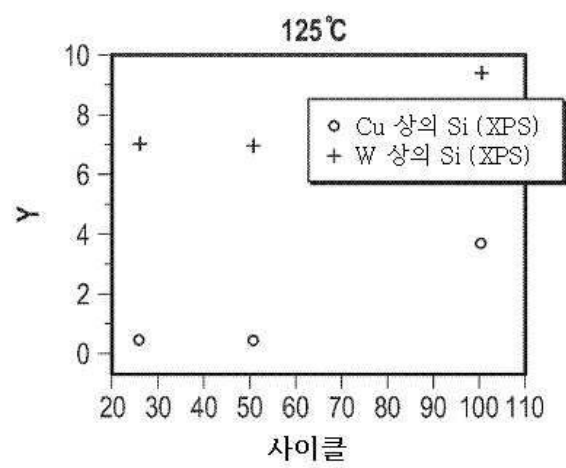
당업자는 본 발명의 사상을 벗어나지 않고, 다수의 그리고 다양한 변형이 이루어질 수 있음을 이해할 것이다. 설명된 형상, 구조물, 특징 및 전구체는 임의의 적합한 방식으로 결합될 수 있다. 따라서, 본 발명의 형태들은 단지 예시적인 것이며 본 발명의 범위를 한정하도록 의도된 것이 아니라는 것을 분명히 이해해야 한다. 모든 변형 및 변경은 첨부된 청구범위에 의해 정의된 본 발명의 범주에 속하는 것으로 의도된다.

도면

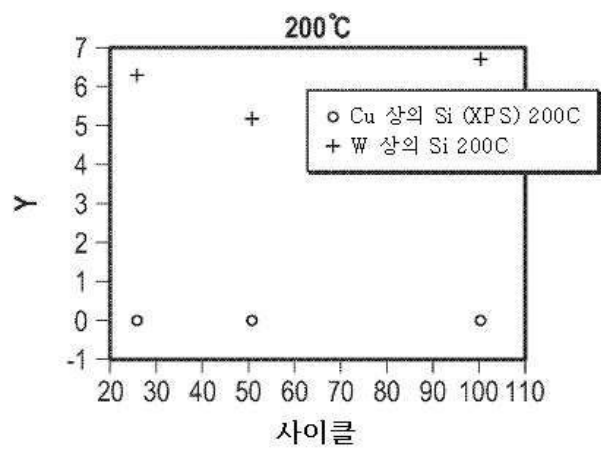
도면1



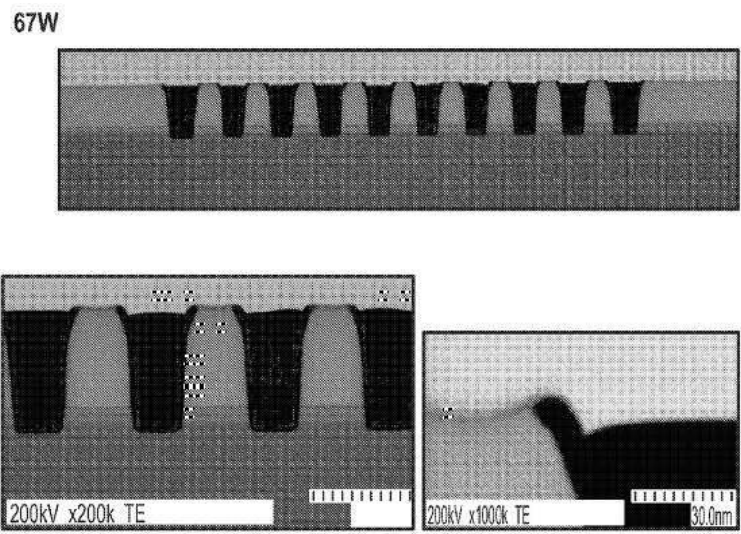
도면2a



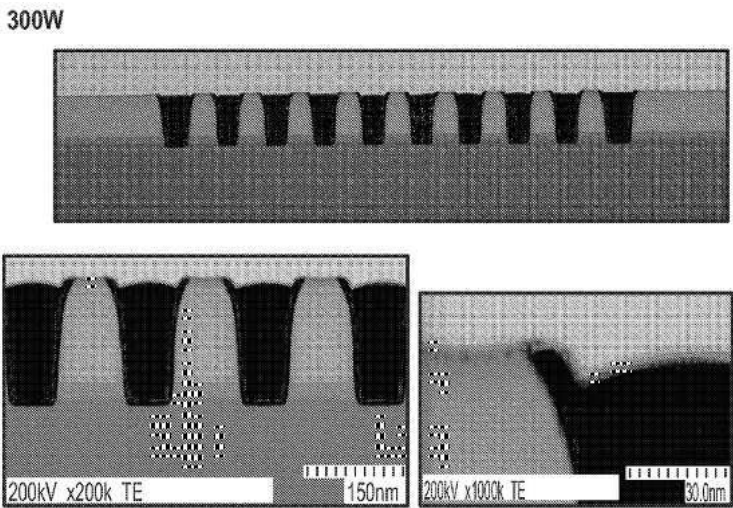
도면2b



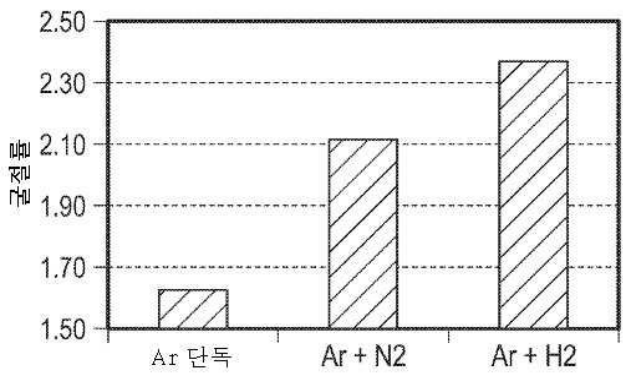
도면3



도면4



도면5a



도면5b

