



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년01월07일
(11) 등록번호 10-0791334
(24) 등록일자 2007년12월27일

(51) Int. Cl.

C23C 16/40 (2006.01) C23C 16/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0070371

(22) 출원일자 2006년07월26일

심사청구일자 2006년07월26일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020020065245 A

(뒷면에 계속)

(73) 특허권자

삼성전자주식회사

경기도 수원시 영통구 매탄동 416

(72) 발명자

원석준

서울 관악구 봉천7동 1603-25 1/8

김주연

경기 수원시 영통구 영통동 985-2 304호

박정민

경기 안산시 상록구 본오3동 872번지 월드아파트 117동 304호

(74) 대리인

정상빈, 특허법인가산

전체 청구항 수 : 총 18 항

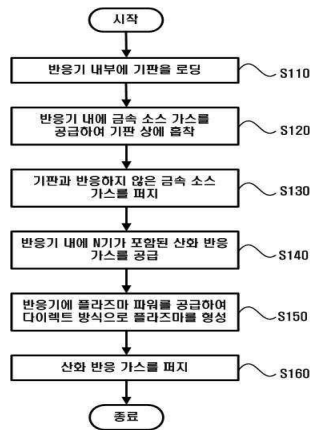
심사관 : 이성준

(54) 원자층 증착법을 이용한 금속 산화막 형성 방법

(57) 요약

원자층 증착법을 이용한 금속 산화막 형성 방법이 제공된다. 원자층 증착법을 이용한 금속 산화막 형성 방법은 반응기에 기판을 로딩하고, 반응기에 금속 소스 가스를 공급하여 기판 상에 흡착시키고, 흡착되지 않은 금속 소스 가스를 퍼지하고, 반응기 내에 N기가 포함된 산화 반응 가스를 공급하고, 반응기 내에 산화 반응 가스를 공급한 후에 반응기 내에 플라즈마 파워를 공급하여 N기가 포함된 산화 반응 가스의 플라즈마를 반응기 내에서 다이렉트 방식으로 형성하고, 반응기 내의 N기가 포함된 산화 반응 가스를 퍼지하는 것을 포함한다.

대표도 - 도1



(56) 선행기술조사문헌
KR1020040048618A
JP2002371359 A
KR1020030002022 A
KR1020060032923 A
KR1020070002579 A

특허청구의 범위

청구항 1

반응기에 기판을 로딩하고,
 상기 반응기에 금속 소스 가스를 공급하여 상기 기판 상에 흡착시키고,
 흡착되지 않은 상기 금속 소스 가스를 퍼지하고,
 상기 반응기 내에 N기가 포함된 산화 반응 가스를 공급하고,
 상기 반응기 내에 산화 반응 가스를 공급한 후에 상기 반응기 내에 플라즈마 파워를 공급하여 상기 N기가 포함된 산화 반응 가스의 플라즈마를 상기 반응기 내에서 직접 방식으로 형성하고,
 상기 반응기 내의 N기가 포함된 산화 반응 가스를 퍼지하는 것을 포함하는 원자층 증착법을 이용한 금속 산화막 형성 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,
 상기 N기가 포함된 산화 반응 가스는 NO, NO, NO₂인 원자층 증착법을 이용한 금속 산화막 형성 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,
 상기 플라즈마를 형성할 때에 N기가 포함된 산화 반응 가스와 함께 N기가 포함되지 않은 산화 반응 가스를 공급하는 원자층 증착법을 이용한 금속 산화막 형성 방법.

청구항 4

제 3항에 있어서,
 상기 N기가 포함되지 않은 산화 반응 가스는 O₂, O₃, H₂O 또는 이들의 조합인 원자층 증착법을 이용한 금속 산화막 형성 방법.

청구항 5

제 3항에 있어서,
 상기 N기가 포함된 산화 반응 가스와 N기가 포함되지 않은 산화 반응 가스의 비는 1/8 이상인 원자층 증착법을 이용한 금속 산화막 형성 방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,
 상기 금속 소스 가스와 함께 비활성 가스를 공급하는 원자층 증착법을 이용한 금속 산화막 형성 방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

제 1항에 있어서,

상기 금속 소스 가스 공급, 상기 금속 소스 가스 퍼지, 상기 산화 반응 가스의 공급, 상기 산화 반응 가스의 플라즈마 형성 및 상기 산화 반응 가스를 퍼지하는 것은 복수회 반복 수행되는 원자층 증착법을 이용한 금속 산화막 형성 방법.

청구항 13

제 1항에 있어서,

상기 금속 산화막은 하프늄 산화막(Hafnium Oxide), 지르코늄 산화막(Zirconium Oxide), 알루미늄 산화막(Aluminum Oxide), 티타늄 산화막(Titanium Oxide), 탄탈륨 산화막(Tantalum Oxide), 란탄 산화막(Lanthanum Oxide), Praseodymium Oxide, 텅스텐 산화막(Tungsten Oxide), Niobium Oxide, Molybdenum Oxide, 스트론튬 산화막(Strontium Oxide), 바륨 산화막(Barium Oxide) 또는 이들의 조합인 원자층 증착법을 이용한 금속 산화막 형성 방법.

청구항 14

제 1항에 있어서,

상기 금속 산화막은 루테튬 산화막(Ruthenium Oxide), 이리듐 산화막(Iridium Oxide) 또는 이들의 조합인 원자층 증착법을 이용한 금속 산화막 형성 방법.

청구항 15

제 1항에 있어서,

상기 반응기는 내부 챔버 및 외부 챔버를 포함하며, 상기 기관은 상기 내부 챔버 상에 구비되는 원자층 증착법을 이용한 금속 산화막 형성 방법.

청구항 16

제 15항에 있어서,

상기 내부 챔버는 2000cc 이하인 원자층 증착법을 이용한 금속 산화막 형성 방법.

청구항 17

제 16항에 있어서,

상기 내부 챔버는 1000cc 이하인 원자층 증착법을 이용한 금속 산화막 형성 방법.

청구항 18

제 1항에 있어서,

상기 반응기는 래터럴 플로우 타입(lateral flow type)인 원자층 증착법을 이용한 금속 산화막 형성 방법.

청구항 19

반응기 내에 기관을 로딩하고,

상기 반응기에 TEMAH(Tetrakis EthylMethylAmino Hafnium), TDEAH(Tetrakis DiEthylAmino Hafnium) 및

TDMAH(Tetrakis DiMethylAmino Hafnium)를 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 조합인 하프늄 소스 가스, TEMAZ(Tetrakis EthylMethylAmino Zirconium), TDEAZ(Tetrakis DiEthylAmino Zirconium) 및 TDMAZ(Tetrakis DiMethylAmino Zirconium)를 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 조합인 지르코늄 소스 가스, TMA(Tri Methyl Aluminum), DMAH(Di Methyl Aluminum Hydride) 및 DMAH-EPP(DiMethyl Aluminum Hydride Ethyl PiPeridine)를 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 조합인 알루미늄 소스 가스 중 하나의 소스 가스를 공급하여 상기 기관 상에 흡착시키고,

흡착하지 않은 상기 소스 가스를 퍼지하고,

상기 반응기 내에 N_2O 를 공급하고,

상기 반응기 내에 플라즈마 파워를 공급하여 상기 N_2O 의 플라즈마를 상기 반응기 내에서 다이렉트 방식으로 형성하여 상기 기관 상에 상기 소스 가스의 종류에 따라 하프늄 산화막, 지르코늄 산화막 및 알루미늄 산화막을 포함하는 그룹에서 선택된 하나를 형성하고,

상기 N_2O 를 퍼지하는 것을 포함하는 원자층 증착법을 이용한 금속 산화막 형성 방법.

청구항 20

반응기에 기관을 로딩하고,

상기 반응기에 TEMAH(Tetrakis EthylMethylAmino Hafnium), TDEAH(Tetrakis DiEthylAmino Hafnium) 및 TDMAH(Tetrakis DiMethylAmino Hafnium)를 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 조합인 하프늄 소스 가스, TEMAZ(Tetrakis EthylMethylAmino Zirconium), TDEAZ(Tetrakis DiEthylAmino Zirconium) 및 TDMAZ(Tetrakis DiMethylAmino Zirconium)를 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 조합인 지르코늄 소스 가스, TMA(Tri Methyl Aluminum), DMAH(Di Methyl Aluminum Hydride) 및 DMAH-EPP(DiMethyl Aluminum Hydride Ethyl PiPeridine)를 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 조합인 알루미늄 소스 가스 중 하나의 소스 가스를 공급하여 상기 기관 상에 흡착시키고,

상기 기관에 흡착하지 않은 상기 소스 가스를 퍼지하고,

N기가 포함된 산화 반응 gas와 함께 N기가 포함되지 않은 산화 반응 gas를 공급하고 플라즈마를 형성하여 상기 소스 가스의 종류에 따라 하프늄 산화막, 지르코늄 산화막 및 알루미늄 산화막을 포함하는 그룹에서 선택된 하나를 형성하는 것을 포함하되,

상기 플라즈마는 상기 반응기 내에서 다이렉트 방식으로 형성하고,

상기 N기가 포함된 산화 반응 gas와 N기가 포함되지 않은 산화 반응 gas의 비는 1/8 이상 1 미만인 원자층 증착법을 이용한 금속 산화막 형성 방법.

청구항 21

제 20항에 있어서,

상기 N기가 포함된 산화 반응 gas는 N_2O , NO, NO_2 인 원자층 증착법을 이용한 금속 산화막 형성 방법.

청구항 22

제 20항에 있어서,

상기 N기가 포함되지 않은 산화 반응 gas는 O_2 , O_3 , H_2O 또는 이들의 조합인 원자층 증착법을 이용한 금속 산화막 형성 방법.

청구항 23

반응기에 기관을 로딩하고,

상기 반응기에 금속 소스 가스를 공급하여 상기 기관 상에 흡착시키고,

흡착되지 않은 상기 금속 소스 가스를 퍼지하고,

상기 반응기 내에 N₂ 및 O₂를 1/8 이상의 비로 포함하는 산화 반응 가스를 공급하고,

상기 반응기 내에 플라즈마 파워를 공급하여 상기 산화 반응 가스의 플라즈마를 상기 반응기 내에서 다이렉트 방식으로 형성하고,

상기 반응기 내의 산화 반응 가스를 퍼지하는 것을 포함하는 원자층 증착법을 이용한 금속 산화막 형성 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <7> 본 발명은 원자층 증착법을 이용한 금속 산화막 형성 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 생산성이 향상된 원자층 증착법을 이용한 금속 산화막 형성 방법에 관한 것이다.
- <8> 일반적으로, 반도체 소자 제조 공정시 반도체 기판 상에 박막을 형성하기 위해 물리적 기상 증착(PVD: Physical vapor deposition), 화학 기상 증착(CVD: Chemical Vapor Deposition) 및 원자층 증착(ALD: Atomic Layer Deposition) 등과 같은 박막 형성 방법이 이용되고 있다.
- <9> 이 중, 원자층 증착 방법(ALD)은 박막을 형성하기 위한 가스들을 동시에 공급하지 않고 시분할하여 독립적인 펄스 형태로 공급하여 박막을 형성하는 방법이다. 즉, 소스 가스(source gas)와 퍼지 가스(purge gas), 반응 가스(reactant gas)와 퍼지 가스를 교대로 공급하여 원자층 두께로 박막을 형성한다. 이러한 원자층 증착 방법은 스텝 커버리지(step coverage)가 우수하고, 대면적을 기판에 균일한 두께의 박막을 형성할 수 있다. 그리고 반복 실시 회수를 조절하여 박막의 두께를 미세하게 조절할 수 있다.
- <10> 한편, 일반적인 원자층 증착법에서 더 나아가 반응 가스를 플라즈마 상태로 형성하여 박막을 형성하는 플라즈마 원자층 증착법(PEALD: Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition)이 사용되고 있다. 이러한 플라즈마 원자층 증착법은 증착율이 뛰어나고 전기적 특성이 우수하며, 여러가지 물질이 증착 가능하다는 점 등의 장점이 있다.
- <11> 그러나, 원자층 증착법은 화학 기상 증착 등과 비교하여, 증착 속도가 느려 사용할 수 있는 범위가 한정되어 있다. 따라서, 원자층 증착법의 증착 속도를 개선하여 보다 광범위하게 원자층 증착법을 활용할 수 있는 방안이 요구된다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <12> 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는, 생산성이 향상된 원자층 증착법을 이용한 금속 산화막 형성 방법을 제공하는 것이다.
- <13> 본 발명의 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

발명의 구성 및 작용

- <14> 상기 기술적 과제들을 달성하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 원자층 증착법을 이용한 금속 산화막 형성 방법은 반응기에 기판을 로딩하고, 상기 반응기에 금속 소스 가스를 공급하여 상기 기판 상에 흡착시키고, 흡착되지 않은 상기 금속 소스 가스를 퍼지하고, 상기 반응기 내에 N₂가 포함된 산화 반응 가스를 공급하고, 상기 반응기 내에 산화 반응 가스를 공급한 후에 상기 반응기 내에 플라즈마 파워를 공급하여 상기 N₂가 포함된 산화 반응 가스의 플라즈마를 상기 반응기 내에서 다이렉트 방식으로 형성하고, 상기 반응기 내의 N₂가 포함된 산화 반응 가스를 퍼지하는 것을 포함한다.
- <15> 본 발명의 기타 구체적인 사항들은 상세한 설명 및 도면들에 포함되어 있다.
- <16> 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은

청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성 요소를 지칭한다.

- <17> 이하 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성 요소를 지칭한다. 및/또는 은 언급된 아이템들의 각각 및 하나 이상의 모든 조합을 포함한다.
- <18> 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 포함한다 (comprises) 및/또는 포함하는(comprising)은 언급된 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.
- <19> 이하, 도 1을 참조하여 본 발명의 일 실시예에 따른 원자층 증착법을 이용한 금속 산화막 형성 방법을 설명한다. 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 원자층 증착법을 이용한 금속 산화막 형성 방법을 설명하기 위한 흐름도이다.
- <20> 이하 제조 방법 설명 시, 본 발명의 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 널리 알려진 공정 단계들에 따라 형성될 수 있는 공정에 대해서는 본 발명이 모호하게 해석되는 것을 피하기 위하여 개략적으로 설명한다.
- <21> 도 1을 참조하면, 우선 반응기 내부에 기판을 로딩한다(S110).
- <22> 기판은 3차원 구조체를 가지고 있으며, 예를 들어 실린더형 캐패시터의 하부 전극과 같이 깊은 홈을 갖는 구조체일 수 있다. 또한, 기판이 로딩되는 반응기로는 이중 챔버가 사용될 수 있는데, 이중 챔버는 외부 공기를 차단하여 반응기 내의 진공도를 높이기 위한 외부 챔버 및 외부 챔버 내에 구비되며 반응이 실질적으로 일어나는 내부 챔버를 포함한다. 이러한 반응기는 실질적으로 반응이 일어나는 반응 공간이 작아 반응 효율을 높일 수 있다. 반응기의 내부 챔버의 반응 공간은 예를 들어, 2000cc 이하, 보다 바람직하게는 1000cc 이하일 수 있다. 한편, 반응기 내에 금속 소스 가스 및 금속 반응 가스를 공급하는 방법으로써, 래터럴 플로우 타입(lateral flow type)을 사용할 수 있다.
- <23> 이어서, 반응기 내에 금속 소스 가스를 공급하여 기판 상에 흡착시킨다(S120).
- <24> 이때, 공급하는 금속 소스 가스는 형성하려는 금속 산화막의 종류에 따라 달라지는데, 형성하고자 하는 금속 산화막의 금속을 포함하는 화합물을 금속 소스 가스로 사용할 수 있다. 형성하려는 금속 산화막은 예를 들어, hafnium 산화막(Hafnium Oxide), zirconium 산화막(Zirconium Oxide), aluminum 산화막(Aluminum Oxide), titanium 산화막(Titanium Oxide), tantalum 산화막(Tantalum Oxide), lanthanum 산화막(Lanthanum Oxide), praseodymium 산화막(Praseodymium Oxide), tungsten 산화막(Tungsten Oxide), niobium 산화막(Niobium Oxide), molybdenum 산화막(Molybdenum Oxide), strontium 산화막(Strontium Oxide), barium 산화막(Barium Oxide) 또는 이들의 조합일 수 있다. 또는, ruthenium 산화막(Ruthenium Oxide), iridium 산화막(Iridium Oxide) 또는 이들의 조합일 수 있다.
- <25> 이때, 공급하는 금속 소스 가스는 예를 들어, aluminum 산화막을 형성하려는 경우, TMA(Tri Methyl Aluminum), DMAH(Di Methyl Aluminum Hydride), DMAH-EPP(DiMethyl Aluminum Hydride Ethyl PiPeridine) 등일 수 있다. hafnium 산화막을 형성하려는 경우, 예를 들어, TEMAH(Tetrakis EthylMethylAmino Hafnium), TDEAH(Tetrakis DiEthylAmino Hafnium), TDMAH(Tetrakis DiMethylAmino Hafnium) 등이 사용될 수 있다. 또한, zirconium 산화막을 형성하려는 경우, 예를 들어, TEMAZ(Tetrakis EthylMethylAmino Zirconium), TDEAZ(Tetrakis DiEthylAmino Zirconium), TDMAZ(Tetrakis DiMethylAmino Zirconium) 등이 사용될 수 있다.
- <26> 반응기 내로, 금속 소스 가스를 소정의 시간 동안 공급하면, 기판 표면에 금속 소스 가스가 반응 또는 화학 흡착되고, 나머지는 반응 또는 화학 흡착된 금속 소스 가스 표면에 물리적으로 흡착되거나, 반응기 내부에 머물게 된다.
- <27> 여기서, 금속 소스 가스와 함께 비활성 가스가 공급될 수도 있다. 비활성 가스는 예를 들어, Ar, He, Kr, Xe 또는 이들의 조합일 수 있다.
- <28> 이어서, 기판과 반응하지 않은 금속 소스 가스를 퍼지한다(S130). 이때, 금속 소스 가스를 퍼지하는 것은 퍼지 가스를 공급하여 수행하는데, 퍼지 가스로는 비활성 가스가 사용될 수 있다.
- <29> 이어서, 반응기 내에 N기가 포함된 산화 반응 가스를 공급한다(S140). 여기서, N기가 포함된 산화 반응 가스는 예를 들어, N₂O, NO, NO₂일 수 있다. 이때, 공정 조건으로는 50~500℃, 100mTorr~10Torr에서 N₂O를 5~2000scm 공급할 수 있다. 보다 바람직하게는 200~400℃, 1~5Torr에서 NO를 10~1000scm 공급할 수 있다.

- <30> 이어서, 반응기에 플라즈마 파워를 공급하여 다이렉트 방식으로 플라즈마를 형성한다(S150).
- <31> 즉, 반응기 내에 직접 플라즈마 파워를 공급하여 플라즈마를 형성하는 다이렉트 방식으로 플라즈마를 형성한다. 플라즈마 파워는 예를 들어, 약 50~2000W를 공급할 수 있는데, 보다 바람직하게는 약 100~1000W를 공급할 수 있다. 한편, 플라즈마를 이용한 원자층 증착법에서는 플라즈마의 매칭 컨트롤(matching control)이 중요하다. 이러한 매칭값은 금속 산화막의 종류에 따라 O₂ 플라즈마와 N₂O 플라즈마를 형성할 때에 값의 차이가 없기도 하고, 큰 차이가 나기도 한다. 따라서, 여러 가지 물질의 복합막일 경우에 있어서, 각각 N기가 포함된 금속 반응 가스를 사용하기도 하고, N기가 포함되지 않은 금속 반응 가스를 사용하기도 하는 경우, 매칭값을 다르게 컨트롤하여 플라즈마를 발생시키는 것이 필요하다.
- <32> N기가 포함된 산화 반응 가스의 플라즈마를 형성하여 금속 산화막을 형성하면 N기가 포함되지 않은 산화 반응 가스의 플라즈마를 형성하여 금속 산화막을 형성하는 것보다 금속 산화막의 증착 속도가 빨라진다. 예를 들어, N₂O의 플라즈마를 공급하면서 금속 산화막을 형성하면 O₂ 플라즈마를 공급하면서 금속 산화막을 형성하는 것보다 약 1.7배 이상 증착 속도가 빨라지게 된다.
- <33> 이어서, 산화 반응 가스를 퍼지한다(S160). 이때, 산화 반응 가스를 퍼지하는 것은 퍼지 가스를 공급하여 수행하는데, 퍼지 가스로는 비활성 가스가 사용될 수 있다.
- <34> 본 발명의 일 실시예에 따른 원자층 증착법을 이용한 금속 산화막 형성 방법에서, 금속 소스 가스 공급, 금속 소스 가스 퍼지, N기를 포함한 산화 반응 가스의 플라즈마를 다이렉트 방식으로 형성 및 산화 반응 가스를 퍼지하는 것은 복수회 반복 수행될 수 있다.
- <35> 본 발명의 일 실시예에 따른 원자층 증착법을 이용한 금속 산화막 형성 방법에 따르면, N기가 포함된 산화 반응 가스의 플라즈마를 형성하여 금속 산화막을 형성한다. N기가 포함된 산화 반응 가스의 플라즈마를 형성하여 금속 산화막을 형성하면 N기가 포함되지 않은 산화 반응 가스의 플라즈마를 형성하여 금속 산화막을 형성하는 것보다 금속 산화막의 증착 속도를 빠르게 할 수 있다. 따라서, 공정 진행이 빨라지고 시간이 절약되어 생산성이 증가할 수 있다.
- <36> 이하, 도 2를 참조하여, 본 발명의 다른 실시예에 따른 원자층 증착법을 이용한 금속 산화막 형성 방법을 설명한다. 도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 원자층 증착법을 이용한 금속 산화막 형성 방법을 설명하기 위한 흐름도이다.
- <37> 도 2를 참조하면, 반응기 내부에 기판을 로딩하고, 금속 소스 가스를 공급하여 기판 상에 흡착시킨 후, 기판과 반응하지 않은 금속 소스 가스를 퍼지하는 것은 본 발명의 일 실시예에 따른 원자층 증착법을 이용한 금속 산화막 형성 방법과 동일하다. 즉, S130 단계 이전까지의 단계는 본 발명의 일 실시예와 동일하므로, 그 이후의 단계만을 설명한다.
- <38> 이어서, 반응기 내에 N기가 포함된 산화 반응 가스 및 N기가 포함되지 않은 산화 반응 가스를 공급한다(S142).
- <39> 이때, N기가 포함된 산화 반응 가스는 예를 들어, N₂O, NO, NO₂ 등일 수 있고, N기가 포함되지 않은 산화 반응 가스는 예를 들어, O₂, O₃, H₂O 또는 이들의 조합일 수 있다. N기가 포함된 산화 반응 가스와 N기가 포함되지 않은 산화 반응 가스를 같이 공급하면, 금속 산화막의 증착 속도가 빨라진다. 즉, N기가 포함된 산화 반응 가스만을 공급할 때뿐만 아니라, N기가 포함된 산화 반응 가스와 N기가 포함되지 않은 산화 반응 가스를 같이 공급하여도, N기가 포함된 산화 반응 가스가 소정 비 이상 공급되기만 하면 금속 산화막의 증착 속도가 빨라지게 된다. 여기서, N기가 포함된 산화 반응 가스와 N기가 포함되지 않은 산화 반응 가스의 비는 약 1/8 이상일 수 있다.
- <40> 이어서, 반응기에 플라즈마 파워를 공급하여 다이렉트 방식으로 플라즈마를 형성하고, 산화 반응 가스를 퍼지하는 것은 본 발명의 일 실시예에 따른 원자층 증착법을 이용한 금속 산화막 형성 방법과 동일하다.
- <41> 본 발명의 다른 실시예에 따른 원자층 증착법을 이용한 금속 산화막 형성 방법에서도, 금속 소스 가스 공급, 금속 소스 가스 퍼지, N기가 포함된 산화 반응 가스 및 N기가 포함되지 않은 산화 반응 가스의 플라즈마를 다이렉트 방식으로 형성 및 산화 반응 가스를 퍼지하는 것은 복수회 반복 수행될 수 있다.
- <42> 이하, 도 3을 참조하여, 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 원자층 증착법을 이용한 금속 산화막 형성 방법을 설명한다. 도 3은 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 원자층 증착법을 이용한 금속 산화막 형성 방법을 설명하기

위한 흐름도이다.

- <43> 도 3을 참조하면, 반응기 내부에 기관을 로딩하고, 금속 소스 가스를 공급하여 기관 상에 흡착시키는 것은 본 발명의 일 실시예에 따른 원자층 증착법을 이용한 금속 산화막 형성 방법과 동일하다. 즉, S120 단계 이전까지의 단계는 본 발명의 일 실시예와 동일하므로, 그 이후의 단계만을 설명한다.
- <44> 이어서, 금속 소스 가스와 플라즈마 없이는 반응하지 않는 N기가 포함된 산화 반응 가스를 퍼지 가스로 사용하여 금속 소스 가스를 퍼지한다(S132).
- <45> 이때, N기가 포함된 산화 반응 가스만을 공급할 수도 있고, N기가 포함된 산화 반응 가스와 N기가 포함되지 않은 산화 반응 가스를 함께 공급할 수도 있다. 다만, 금속 소스 가스와 플라즈마 없이 반응하지 않는 산화 반응 가스를 퍼지 가스로 사용한다. 여기서, N기가 포함된 산화 반응 가스는 예를 들어, N₂O, NO, NO₂ 등일 수 있다. 또한, N기가 포함되지 않은 산화 반응 가스는 예를 들어, O₃, H₂O 또는 이들의 조합일 수 있다.
- <46> 이어서, 반응기 내에 플라즈마 파워를 공급하여 다이렉트 방식으로 플라즈마를 형성한다(S150).
- <47> 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 원자층 증착법을 이용한 금속 산화막 형성 방법에서도, 금속 소스 가스 공급, 금속 소스 가스와 플라즈마 없이는 반응하지 않는 N기가 포함된 산화 반응 가스를 퍼지 가스로 사용하여 금속 소스 가스를 퍼지, 산화 반응 가스의 플라즈마를 다이렉트 방식으로 형성 및 산화 반응 가스를 퍼지하는 것은 복수회 반복 수행될 수 있다.
- <48> 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 원자층 증착법을 이용한 금속 산화막 형성 방법에 따르면, N기가 포함된 산화 반응 가스의 플라즈마를 형성하여 금속 산화막을 형성함으로써, N기가 포함되지 않은 산화 반응 가스의 플라즈마를 형성하여 금속 산화막을 형성하는 것보다 금속 산화막의 증착 속도를 빠르게 할 수 있다. 따라서, 공정 진행이 빨라지고 시간이 절약되어 생산성이 증가할 수 있다.
- <49> 또한, 산화 반응 가스를 퍼지 가스로 사용하고, 퍼지 가스에 플라즈마 파워를 공급하여 플라즈마를 형성함으로써, 퍼지를 한 후에 반응기 내에 다시 산화 반응 가스를 공급하는 공정을 생략할 수 있다. 따라서, 공정 진행 시간이 단축되어 생산성을 증가시킬 수 있다. 또한, 퍼지 가스와 산화 반응 가스를 따로 사용하지 않고, 하나의 가스를 사용함으로써 비용이 절약되어 생산 단가가 저렴해 질 수 있다.
- <50> 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 원자층 증착법을 이용한 금속 산화막 형성 방법에서 플라즈마를 형성하는 금속 반응 가스의 종류에 따른 금속 소스 가스의 흡착율 및 탈착율의 분석 결과를 나타내는 그래프이다.
- <51> 도 4는 하프늄 산화막을 형성하는 경우에 있어서, 하프늄의 흡착율 및 탈착율의 분석 결과를 나타낸 그래프이다. 하프늄 산화막의 원자층 증착에서, 서로 다른 공정 조건에서 흡착된 하프늄의 양을 비교하기 위해서 하프늄의 양을 직접 분석하는 것은 어려움이 있다. 원자층 증착시 흡착되는 하프늄의 양이 많고, 흡착되는 하프늄의 양에 비하여 서로 다른 공정 조건에서 흡착된 각각의 하프늄 양이 차이가 크게 나지 않기 때문이다. 따라서, 하프늄 내에 미세하게 포함되어 있는 지르코늄(Zr)의 양을 분석하여 흡착된 하프늄의 양을 추정한다. 하프늄과 지르코늄은 같은 광물에서 추출되므로, 하프늄 내에는 미세하게 지르코늄이 포함되어 있다. 따라서, 지르코늄의 양을 분석함에 따라 하프늄의 양을 추정할 수 있다.
- <52> (A)는 하프늄의 금속 소스 가스인 TEMAH를 공급하고, 퍼지한 후, O₂ 플라즈마를 공급한 1 사이클(cycle)의 단위 면적당 지르코늄의 원자수와, TEMAH를 공급하고, 퍼지한 후, N₂O 플라즈마를 공급한 1 사이클의 단위 면적당 지르코늄의 원자수를 측정한 것이다.
- <53> 도 4의 (A)를 참조하면, N₂O 플라즈마를 공급한 경우가 O₂ 플라즈마를 공급한 경우에 비해, 단위 면적당 지르코늄의 원자수가 약 1.53배 가량 많이 검출되었다. 따라서, 하프늄도 N₂O 플라즈마를 공급한 경우가 O₂ 플라즈마를 공급한 경우에 비해 더 많이 검출될 것으로 추정된다. 금속 소스 가스를 공급하여 기관에 흡착시킨 후, 금속 반응 가스의 플라즈마를 형성하면 흡착된 금속 소스 가스의 일부가 기관에서 탈착된다. N₂O 플라즈마를 공급한 경우, O₂ 플라즈마를 공급한 경우보다 탈착율이 감소하여 더 많은 수의 하프늄이 흡착되어 있는 것으로 추정된다.
- <54> (B)는 O₂ 플라즈마를 공급하고 퍼지한 후, 하프늄의 금속 소스 가스인 TEMAH를 공급한 1 사이클(cycle)의 단위 면적당 지르코늄의 원자수와, N₂O 플라즈마를 공급하고 퍼지한 후, 하프늄의 금속 소스 가스인 TEMAH를 공급한 1 사이클의 단위 면적당 지르코늄의 원자수를 측정한 것이다.

- <55> 도 4의 (B)를 참조하면, N₂O 플라즈마를 공급한 경우가 O₂ 플라즈마를 공급한 경우에 비해, 단위 면적당 지르코늄의 원자수가 약 1.3배 가량 많이 검출되었다. 따라서, 하프늄도 N₂O 플라즈마를 공급한 경우가 O₂ 플라즈마를 공급한 경우에 비해 더 많이 검출될 것으로 추정된다. 원자층 증착법에서 섀도우 효과(shadow effect) 등에 의해 금속 소스 가스의 흡착율이 차이가 나게 된다. N₂O 플라즈마를 공급한 경우, O₂ 플라즈마를 공급한 경우보다 흡착율 증가하여 더 많은 수의 하프늄이 흡착되어 있는 것으로 추정된다.
- <56> 도 5 및 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 원자층 증착법을 이용한 금속 산화막 형성 방법에서 플라즈마를 형성하는 금속 반응 가스의 종류에 따른 금속 산화막의 증착 두께를 나타내는 그래프이다.
- <57> 도 5의 C는 300℃, 3Torr의 공정 분위기에서 TEMAH를 공급하고, 퍼지한 후, O₂ 플라즈마를 형성하고, 퍼지하는 1 사이클을 반복함에 따른 하프늄 산화막의 두께를 분석한 것이다. D는 300℃, 3Torr의 공정 분위기에서 TEMAH를 공급하고, 퍼지한 후, N₂O 플라즈마를 형성하고, 퍼지하는 1 사이클을 반복함에 따른 하프늄 산화막의 두께를 분석한 것이다.
- <58> 도 5를 참조하면, C의 기울기는 약 0.84이고, D의 기울기는 약 1.60이 된다. 즉, O₂ 플라즈마를 공급하여 하프늄 산화막을 형성한 경우에 비해 N₂O 플라즈마를 공급하고 하프늄 산화막을 형성한 경우, 약 1.9배 정도 하프늄 산화막의 두께가 두꺼워짐을 확인할 수 있다.
- <59> 도 6의 E는 300℃, 3Torr의 공정 분위기에서 TEMAZ를 공급하고, 퍼지한 후, O₂ 플라즈마를 형성하고, 퍼지하는 1 사이클을 반복함에 따른 지르코늄 산화막의 두께를 분석한 것이다. F는 300℃, 3Torr의 공정 분위기에서 TEMAZ를 공급하고, 퍼지한 후, N₂O 플라즈마를 형성하고, 퍼지하는 1 사이클을 반복함에 따른 지르코늄 산화막의 두께를 분석한 것이다.
- <60> 도 6을 참조하면, E의 기울기는 약 0.69이고, F의 기울기는 약 1.34가 된다. 즉, O₂ 플라즈마를 공급하여 지르코늄 산화막을 형성한 경우에 비해 N₂O 플라즈마를 공급하고 지르코늄 산화막을 형성한 경우, 약 2.3배 정도 지르코늄 산화막의 두께가 두꺼워짐을 확인할 수 있다.
- <61> 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 원자층 증착법을 이용한 금속 산화막 형성 방법에서 플라즈마를 형성하는 금속 반응 가스의 종류에 따른 금속 산화막의 증착율의 분석 결과를 나타내는 그래프이다.
- <62> 300℃, 3Torr의 공정 분위기에서 TEMAH를 공급하고, 퍼지한 후, 플라즈마를 형성하는 금속 반응 가스를 다르게 하였다. O₂를 150sccm 공급하고 플라즈마를 형성한 경우의 1 사이클당 증착율을 1로 비교하면, O₂를 150sccm 공급하고, N₂O를 20sccm 공급한 경우에는 증착율이 약 1.72배 정도 증가한 것을 확인할 수 있다. O₂를 150sccm 공급하고, N₂O를 30sccm 공급한 경우에는 증착율이 약 1.79배 정도 증가하였다. 한편, N₂O를 150sccm 공급하고 플라즈마를 형성한 경우에는 증착율이 약 1.81배 정도로 증가하였다.
- <63> 따라서, N기가 포함된 산화 반응 가스로 플라즈마를 형성하여 금속 산화막을 형성할 때뿐 아니라, N기가 포함된 산화 반응 가스와 N기가 포함되지 않은 산화 반응 가스를 함께 공급하고 플라즈마를 형성한 경우에도 N기가 포함되지 않은 산화 반응 가스로 플라즈마를 형성하는 것보다 증착률이 증가함을 확인할 수 있다.
- <64> 이상 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

발명의 효과

- <65> 상기한 바와 같은 원자층 증착법을 이용한 금속 산화막 형성 방법에 따르면 다음과 같은 효과가 하나 혹은 그 이상 있다.
- <66> 첫째, N기가 포함된 산화 반응 가스의 플라즈마를 형성하여 금속 산화막을 형성하면 금속 산화막의 증착 속도를 보다 빠르게 할 수 있다.
- <67> 둘째, 금속 산화막의 증착 속도가 보다 빨라짐으로써, 공정 진행이 빨라지고 시간이 절약되어 생산성이 증가할

수 있다.

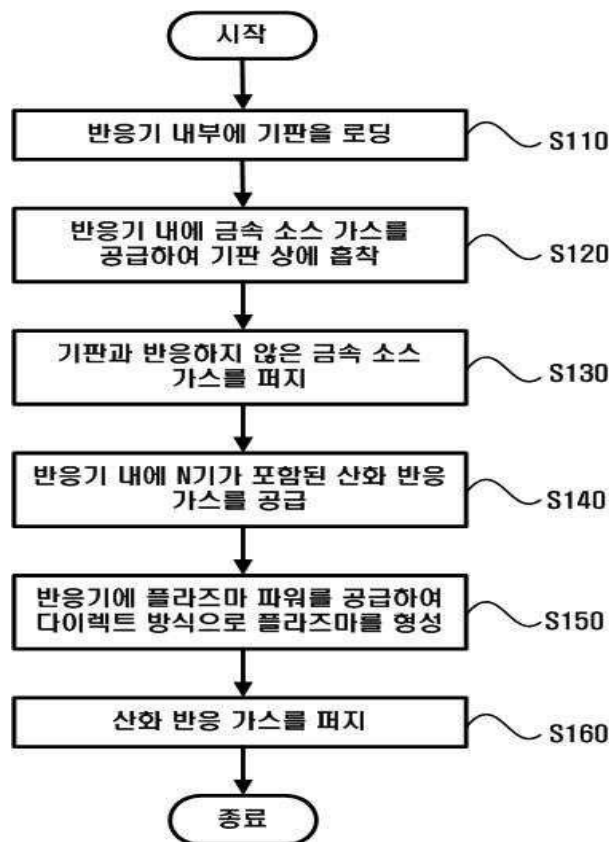
<68> 셋째, 퍼지 가스에 플라즈마 파워를 공급하여 플라즈마를 형성함으로써, 공정 진행 시간이 단축되고, 비용이 절 약될 수 있다.

도면의 간단한 설명

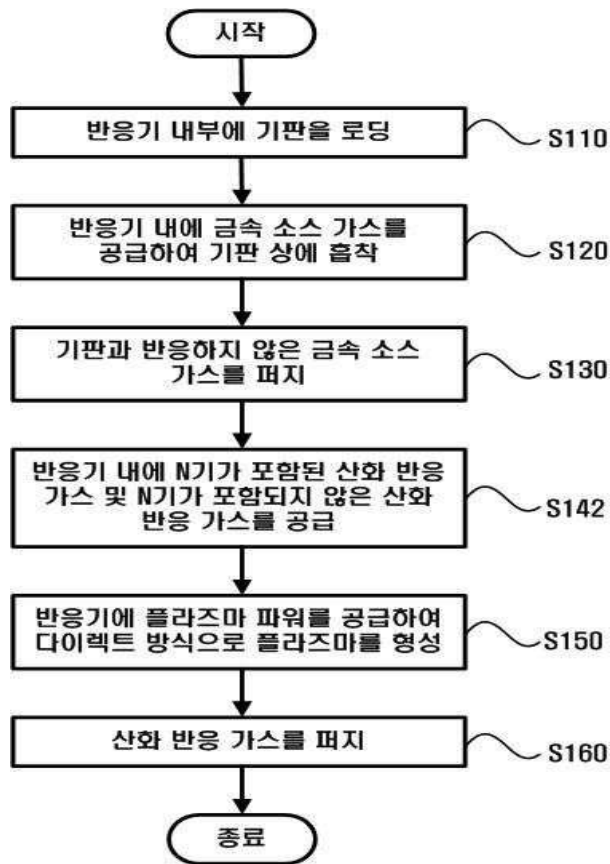
- <1> 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 원자층 증착법을 이용한 금속 산화막 형성 방법을 설명하기 위한 흐름도이다.
- <2> 도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 원자층 증착법을 이용한 금속 산화막 형성 방법을 설명하기 위한 흐름도이다.
- <3> 도 3은 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 원자층 증착법을 이용한 금속 산화막 형성 방법을 설명하기 위한 흐름도이다.
- <4> 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 원자층 증착법을 이용한 금속 산화막 형성 방법에서 플라즈마를 형성하는 금속 반응 가스의 종류에 따른 금속 소스 가스의 흡착율 및 탈착율의 분석 결과를 나타내는 그래프이다.
- <5> 도 5 및 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 원자층 증착법을 이용한 금속 산화막 형성 방법에서 플라즈마를 형성하는 금속 반응 가스의 종류에 따른 금속 산화막의 증착 두께를 나타내는 그래프이다.
- <6> 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 원자층 증착법을 이용한 금속 산화막 형성 방법에서 플라즈마를 형성하는 금속 반응 가스의 종류에 따른 금속 산화막의 증착율의 분석 결과를 나타내는 그래프이다.

도면

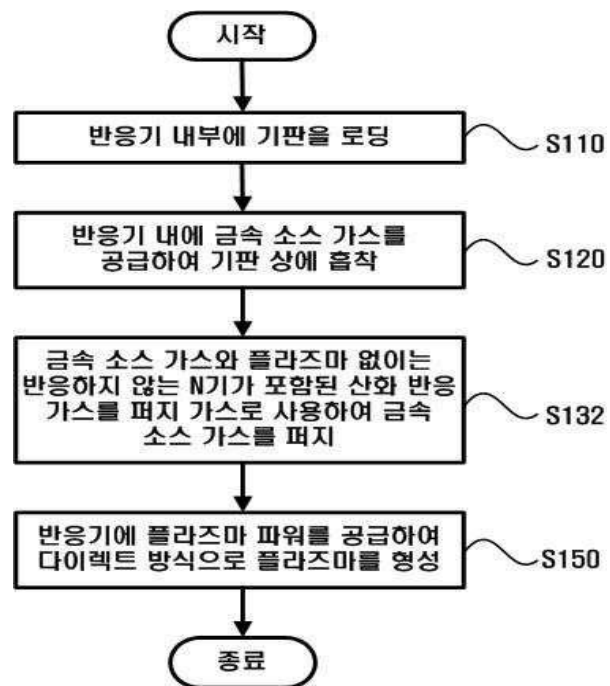
도면1



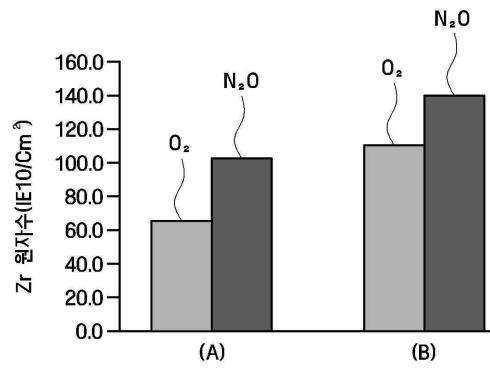
도면2



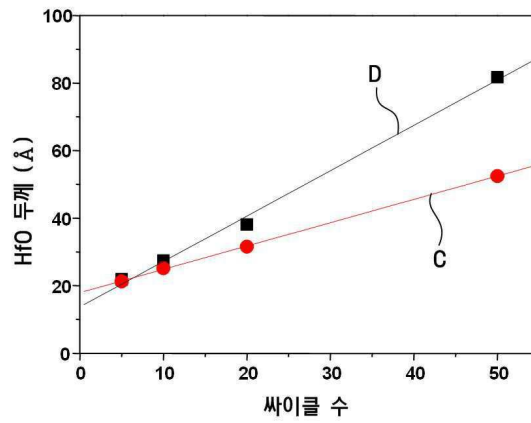
도면3



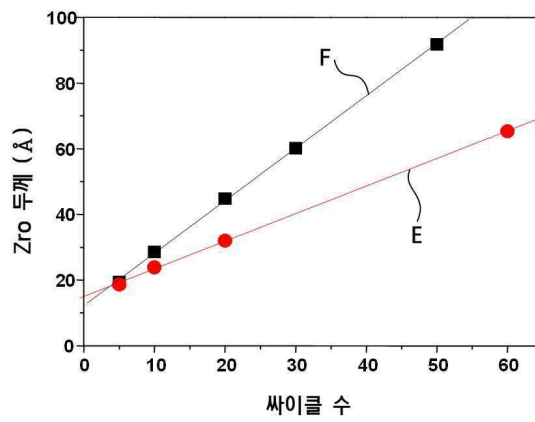
도면4



도면5



도면6



도면7

