



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0070221
(43) 공개일자 2023년05월22일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C23C 8/24 (2006.01) C23C 10/02 (2006.01)
 C23C 10/08 (2006.01) C23C 16/02 (2006.01)
 C23C 16/04 (2006.01) C23C 16/34 (2006.01)
 C23C 16/455 (2006.01) C23C 8/02 (2006.01)
 C23C 8/20 (2006.01) C23C 8/36 (2018.01)
 H01L 21/02 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
 C23C 8/24 (2013.01)
 C23C 10/02 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2023-7010054
- (22) 출원일자(국제) 2021년09월15일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2023년03월23일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2021/050516
- (87) 국제공개번호 WO 2022/060875
 국제공개일자 2022년03월24일
- (30) 우선권주장
 17/026,168 2020년09월19일 미국(US)
- (71) 출원인
 도쿄엘렉트론가부시키키가이사
 일본 도쿄도 미나토쿠 아카사카 5초메 3반 1고
 도쿄 일렉트론 유.에스. 홀딩스, 인크.
 미국, 텍사스 78741, 오스틴, 2400 그로브 블러바드
- (72) 발명자
 차오 지안핑
 미국 텍사스주 78741 오스틴 그로브 블러바드 2400
 벤트젠 피터
 미국 텍사스주 78741 오스틴 그로브 블러바드 2400
 이와오 도시히코
 미국 텍사스주 78741 오스틴 그로브 블러바드 2400
- (74) 대리인
 김태홍, 김진희

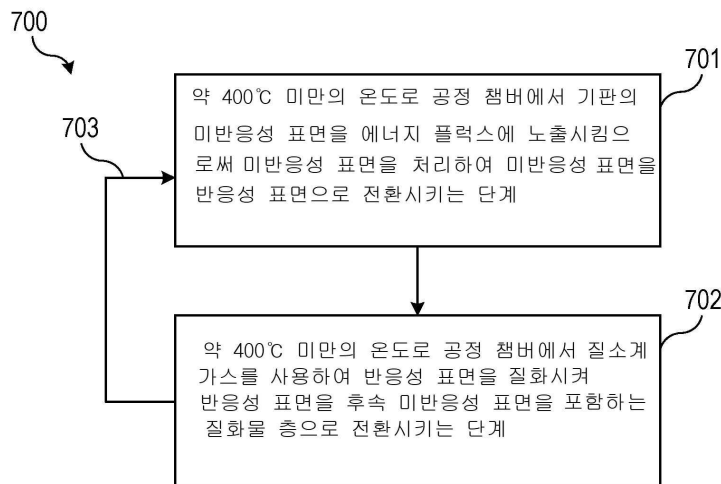
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 주기적인 저온 필름 성장 공정

(57) 요약

질화 방법은 약 400℃ 미만의 온도에서 공정 챔버 내에 동일계에서 다음의 단계를 주기적으로 수행하는 것을 포함한다: 공정 챔버에서 기판의 미반응성 표면을 에너지 플럭스에 노출시킴으로써 미반응성 표면을 처리하여 미반응성 표면을 반응성 표면으로 전환시키는 단계, 및 질소계 가스를 사용하여 반응성 표면을 질화시켜 반응성 표면을 후속 미반응성 표면을 포함하는 질화물 층으로 전환시키는 단계.

대표도 - 도7



(52) CPC특허분류

C23C 10/08 (2013.01)

C23C 16/02 (2013.01)

C23C 16/34 (2013.01)

C23C 16/45527 (2013.01)

C23C 8/02 (2013.01)

C23C 8/20 (2013.01)

C23C 8/36 (2018.01)

H01L 21/0217 (2013.01)

H01L 21/02247 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

약 400℃ 미만의 온도에서 공정 챔버 내에 동일계에서 다음의 단계를 주기적으로 수행하는 것을 포함하는, 질화 방법:

상기 공정 챔버에서 기판의 미반응성 표면을 에너지 플럭스에 노출시킴으로써 상기 미반응성 표면을 처리하여 상기 미반응성 표면을 반응성 표면으로 전환시키는 단계; 및

질소계 가스를 사용하여 상기 반응성 표면을 질화시켜 상기 반응성 표면을 후속 미반응성 표면을 포함하는 질화물 층으로 전환시키는 단계.

청구항 2

제1항에 있어서,

미반응성 표면의 각각의 처리를 약 5초 미만 동안 수행하고,

반응성 표면의 각각의 질화를 약 5초 미만 동안 수행하는 것을 추가로 포함하는, 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 질소계 가스는 암모니아 (NH₃)를 포함하는, 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 미반응성 표면을 처리하는 단계는 상기 공정 챔버에서 발생된 플라즈마를 사용하여 상기 에너지 플럭스를 제공하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 미반응성 표면을 처리하는 단계는 이온 빔 공급원, 전자 빔 공급원, 광자 공급원, 라디칼 공급원 또는 열 플래싱 공급원을 사용하여 상기 에너지 플럭스를 제공하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 미반응성 표면을 처리하는 단계는

공급 전력을 적용하여 상기 에너지 플럭스를 발생시키는 단계, 및

상기 질소계 가스의 상기 공정 챔버로의 전파를 방지하는 단계를 동시에 포함하고;

상기 반응성 표면을 질화시키는 단계는

상기 공급 전력을 제거하는 단계, 및

상기 질소계 가스를 상기 공정 챔버로 공급하는 단계를 동시에 포함하는, 방법.

청구항 7

약 400℃ 미만의 온도에서 플라즈마 공정 챔버 내에 동일계에서 다음의 단계를 주기적으로 수행하는 것을 포함

하는, 질화 방법:

상기 플라즈마 공정 챔버에서 발생된 플라즈마로부터의 이온 및 광자로 규소 기판에 충격을 줌으로써 상기 규소 기판의 미반응성 영역으로부터 수소를 제거하여 상기 미반응성 영역을 반응성 영역으로 전환시키는 단계; 및
 히드로질소 가스를 사용하여 상기 반응성 영역을 질화시켜 상기 반응성 영역을 후속 미반응성 영역을 포함하는 질화물 영역으로 전환시키는 단계.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 이온 및 광자는 약 4.06 eV 초과와 평균 에너지를 포함하는, 방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 미반응성 영역으로부터 상기 수소를 제거하는 단계 및 상기 반응성 영역을 질화시키는 단계를 동시에 수행하는, 방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 히드로질소 가스는 암모니아(NH₃)를 포함하는, 방법.

청구항 11

제7항에 있어서,

상기 플라즈마 공정 챔버에서 발생된 플라즈마는 헬륨 플라즈마인, 방법.

청구항 12

제7항에 있어서,

상기 온도는 약 30℃ 미만인, 방법.

청구항 13

약 400℃ 미만의 온도에서 공정 챔버 내에 동일계에서 다음의 단계를 주기적으로 수행하는 것을 포함하는, 필름 성장 방법:

상기 공정 챔버에서 제1 재료를 포함하는 기판의 수소화된 표면 상에 입사한 에너지 플럭스를 사용하여 상기 수소화된 표면으로부터 수소를 제거함으로써 상기 수소화된 표면을 처리하여 상기 수소화된 표면을 반응성 표면으로 전환시키는 단계, 및

상기 반응성 표면을 제2 재료를 포함하는 수소계 가스에 노출시켜 상기 반응성 표면을 후속 수소화된 표면 및 상기 제1 재료 및 상기 제2 재료를 포함하는 화합물을 포함하는 필름으로 전환시키는 단계.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 단계들을 주기적으로 반복하기 전에, 상기 기판을 약 250℃의 온도로 가열하는 단계를 추가로 포함하고, 상기 단계들을 주기적으로 반복하는 동안 상기 온도를 유지시키는, 방법.

청구항 15

제13항에 있어서,

상기 단계들을 주기적으로 반복하기 전에, 상기 공정 챔버 내에서 상기 기판을 플라즈마 공정으로 처리하는 단계를 추가로 포함하고, 상기 기판을 상기 플라즈마 공정과 상기 단계들을 주기적으로 수행하는 것 사이에서 상

기 공정 챔버로부터 제거하지 않는, 방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 기관의 상기 수소화된 표면을 처리하는 단계는 상기 수소화된 표면을 열 플래싱하여 상기 수소화된 표면의 온도를 국소적으로 증가시키는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 17

제13항에 있어서,

상기 수소화된 표면을 처리하는 단계는 상기 공정 챔버에서 발생된 플라즈마를 사용하여 상기 수소화된 표면을 처리하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 18

제13항에 있어서,

상기 제1 재료는 질소이고, 상기 제2 재료는 규소이고, 상기 화합물은 질화규소인, 방법.

청구항 19

제13항에 있어서,

상기 제1 재료는 질소이고, 상기 제2 재료는 산화규소이고, 상기 화합물은 옥시질화규소인, 방법.

청구항 20

제13항에 있어서,

상기 제1 재료는 탄소이고, 상기 제2 재료는 규소이고, 상기 화합물은 탄화규소인, 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] **관련 특허 및 출원에 대한 상호 참조**

[0002] 본 출원은 2020년 9월 19일자로 출원된 미국 가특허 출원 제17/026,168호의 출원일의 이익 및 우선권을 주장하고, 이 출원은 그 전체가 본원에 참조로 포함된다.

[0003] **기술분야**

[0004] 본 발명은 일반적으로 저온 필름 성장 공정에 관한 것이며, 특정 실시형태에서, 저온에서 주기적으로 수행되는 필름 성장 공정 방법 및 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0005] 마이크로전자 워크피스 내의 디바이스 형성은 기관 상의 다수의 재료 층의 형성, 패터닝 및 제거를 포함하는 일련의 제조 기술을 수반할 수 있다. 필름 형성 공정은 디바이스 형성 과정에 필수적이며, 기관 표면 상에 증착 및/또는 성장될 수 있다. 예를 들어, 필름 성장 공정은 통상적으로 필름의 구성 요소 및/또는 결정 성장을 위한 시드(seed) 영역으로서 기관(예를 들어, 노출된 표면)의 재료를 이용한다.

[0006] 질화물 재료가 마이크로전자 디바이스의 제조에서 장벽 층, 패시베이션 층, 유전체 층, 마스크 층으로서, 그리고 기관으로서 사용될 수 있다. 마이크로전자 디바이스에 유용한 질화물의 몇 가지 예에는 질화규소, 옥시질화규소, 질화알루미늄 및 질화갈륨이 있다. 통상적으로, 기관으로부터의 재료를 구성 요소로서 포함하는 질화물 필름을 형성하기 위해 열 질화 및 플라즈마 질화와 같은 질화 공정이 사용된다.

[0007] 질화와 같은 열 및 플라즈마 보조된 필름 성장 공정은 몇 가지 단점을 가질 수 있다. 예를 들어, 열 질화 공정은 많은 마이크로전자 공작물의 열 이력(thermal budget)을 초과할 수 있다(예를 들어, 디바이스가 이미 형성된 경우). 추가적으로, 플라즈마 질화와 같은 플라즈마 보조된 공정은 바람직하지 않게 기관의 표면을 손상시킬 수

있다. 따라서, 기관 손상을 최소화하면서 저온에서 수행되는 필름 성장 공정이 바람직할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명의 실시형태에 따라, 질화 방법은 약 400°C 미만의 온도에서 공정 챔버 내에 동일계에서 다음의 단계를 주기적으로 수행하는 것을 포함한다: 공정 챔버에서 기관의 미반응성 표면을 에너지 플럭스(flux)에 노출시킴으로써 미반응성 표면을 처리하여 미반응성 표면을 반응성 표면으로 전환시키는 단계, 및 질소계 가스를 사용하여 반응성 표면을 질화시켜 반응성 표면을 후속 미반응성 표면을 포함하는 질화물 층으로 전환시키는 단계.
- [0009] 본 발명의 다른 실시형태에 따라, 질화 방법은 약 400°C 미만의 온도에서 플라즈마 공정 챔버 내에 동일계에서 다음의 단계를 주기적으로 수행하는 것을 포함한다: 플라즈마 공정 챔버에서 발생된 플라즈마로부터의 이온 및 광자로 규소 기관에 충격을 줌으로써 규소 기관의 미반응성 영역으로부터 수소를 제거하여 미반응성 영역을 반응성 영역으로 전환시키는 단계; 및 히드로질소 가스를 사용하여 반응성 영역을 질화시켜 반응성 영역을 후속 미반응성 영역을 포함하는 질화물 영역으로 전환시키는 단계.
- [0010] 본 발명의 또 다른 실시형태에 따라, 필름 성장 방법은 약 400°C 미만의 온도에서 공정 챔버 내에 동일계에서 다음의 단계를 주기적으로 수행하는 것을 포함한다: 공정 챔버에서 제1 재료를 포함하는 기관의 수소화된 표면에 입사한 에너지 플럭스를 사용하여 수소화된 표면으로부터 수소를 제거함으로써 수소화된 표면을 처리하여 수소화된 표면을 반응성 표면으로 전환시키는 단계, 및 반응성 표면을 제2 재료를 포함하는 수소계 가스에 노출시켜 반응성 표면을 후속 수소화된 표면 및 제1 재료 및 제2 재료를 포함하는 화합물을 포함하는 필름으로 전환시키는 단계.

도면의 간단한 설명

- [0011] 본 발명 및 본 발명의 이점에 대한 보다 완전한 이해를 위해, 첨부 도면과 함께 이루어지는 이하의 설명을 이제 참조한다:
- 도 1a, 1b, 1c, 1d, 1e, 1f, 1g 및 1h는 본 발명의 실시형태에 따라 약 400°C 미만의 온도에서 공정 챔버 내에 동일계에서 주기적으로 수행되는 예시적인 질화 공정을 예시하며, 도 1a는 미반응성 표면을 포함하는 기관의 초기 상태를 나타내고, 도 1b는 제1 처리 단계를 나타내고, 도 1c는 질화물 필름을 형성하는 제1 질화 단계를 나타내고, 도 1d는 질화물 필름 상에 형성된 후속 미반응성 표면을 나타내고, 도 1e는 제2 처리 단계를 나타내고, 도 1f는 제2 질화 단계를 나타내고, 도 1g는 질화물 필름 상에 형성된 또 다른 후속 미반응성 표면을 나타내고, 도 1h는 제3 처리 단계를 나타낸다;
- 도 2는 본 발명의 실시형태에 따라 약 400°C 미만의 온도에서 옥시질화규소를 형성하는 데 사용되는 또 다른 예시적인 질화 공정을 예시한다;
- 도 3은 본 발명의 실시형태에 따라 약 400°C 미만의 온도에서 탄화규소를 형성하는 데 사용되는 예시적인 탄화 공정을 예시한다;
- 도 4는 본 발명의 실시형태에 따라 약 400°C 미만의 온도에서 수행되는 예시적인 필름 성장 공정을 예시한다;
- 도 5는 본 발명의 실시형태에 따른 예시적인 필름 성장 장치를 예시한다;
- 도 6은 본 발명의 실시형태에 따른 예시적인 플라즈마 공정 장치를 예시한다;
- 도 7은 본 발명의 실시형태에 따른 예시적인 질화 방법을 예시한다;
- 도 8은 본 발명의 실시형태에 따른 예시적인 필름 성장 방법을 예시한다.
- 상이한 도면에서 대응하는 숫자와 부호는 일반적으로 달리 표시되지 않는 한 대응하는 부분을 나타낸다. 도면은 실시형태의 관련 양태를 명확하게 예시하기 위해 도시되며, 반드시 일정한 비율로 도시된 것은 아니다. 도면에 도시된 특징부의 예지는 반드시 특징부의 범위의 끝을 나타내는 것은 아니다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0012] 다양한 실시형태의 제조 및 사용이 이하에서 상세히 논의된다. 그러나, 본원에 기재된 다양한 실시형태는 매우 다양한 특정 상황에서 적용 가능한 것으로 이해되어야 한다. 논의된 특정 실시형태는 단지 다양한 실시형태를 만들고 사용하기 위한 특정 방식을 예시하는 것일 뿐이며, 제한된 범위로 해석되어서는 안 된다.
- [0013] 질화(또한 "질화되는"으로도 불림)는 기관의 노출된 표면에 질화물을 형성하는 방법이다. 질화물은 질소를 기관의 재료와 반응시킴으로써 형성된다. 열 질화(또한 "가스 질화"로도 지칭됨)는 보통 고온(예를 들어, 적어도 600°C 및 전형적으로 > 900°C)에서 수행된다. 열 질화 공정의 질화 효율은 온도가 낮아질수록 감소하고, 많은 경우 400°C 미만에서 완전히 중단된다. 질소 공급원은 보통 암모니아(NH₃)이고, 이는 NH₃ 주변에 기관을 배치시킴으로써 기관에 제공된다.
- [0014] 열 질화 공정은 여러 가지 단점을 갖는다. 요구되는 고온은 전형적으로 마이크로전자 기관의 열 이력에 비해 매우 높아서, 허용될 수 없는 높은 기관 온도를 초래한다. 예를 들어, 상승된 기관 온도는 제어되지 않는 도판트의 재확산을 유발하여 바람직하지 않은 도판트 재분배를 초래할 수 있다. 디바이스 열화 및 재료 변형과 같은 기관 재료에 대한 다른 부작용이 또한 일어날 수 있다. 따라서, 열 질화 공정은 종종 디바이스 제작 공정과 상용될 수 없다(예를 들어, 진보된 노드(node)의 경우).
- [0015] 기관의 노출된 표면에 질화물을 형성하는 방법으로서 플라즈마 질화가 또한 사용된다. 플라즈마 질화는 잠재적으로 더 낮은 온도로 인해 열 질화에 대한 대안으로 고려되지만, 여전히 전형적으로 대략 400°C에서 수행된다. 400°C의 플라즈마 질화 온도는 600°C 미만일지라도, 보다 정확하게는 마이크로전자 기관의 열 이력에 비해 중간 정도의 온도로서 여겨질 수 있다(예를 들어, 디바이스 관점에서 낮은 온도가 아님). 추가로, 플라즈마 질화는 기관에 대한 손상 및 비등각 질화를 유도한다는 잠재적인 추가 단점을 갖는다.
- [0016] 열 질화 및 플라즈마 질화 외에 또는 그 대신에 다른 기술을 사용할 수 있다. 예를 들어, 정교한 반응 화학이 사용될 수 있다. 그러나, 이는 비용 및 복잡성을 상승시킬 수 있다. 원자층 증착(ALD)과 같은 기술이 또한 사용될 수 있다. 그러나, ALD는 느리고(예를 들어, 1 내지 2 nm/min), 값비싸고, 민감하여, 매우 순수한 재료와 정밀한 작동 조건을 필요로 하고, 전처리 표면 준비를 수반한다. 또한, ALD는, 예컨대 열 ALD 및 플라즈마 향상 ALD에서 높은 기관 온도를 필요로 할 수 있다.
- [0017] 통상적인 질화 공정은 불리하게는 고온(예를 들어, 기관의 열 이력보다 높음) 및 여러 장비(예를 들어, 복잡성을 증가시키고, 처리량을 감소시키고, 오염물에 대한 노출 가능성을 증가시킴)를 필요로 한다. 또한, 질화 공정 온도를 저하시키기 위한 통상적인 메커니즘은 값비싸며, 복잡하고, 기관 손상과 같은 다른 바람직하지 않은 효과를 초래한다. 이러한 통상적인 질화 공정의 단점은 또한 다양한 다른 통상적인 필름 성장 공정에도 적용된다. 따라서, 저온에서 수행될 수 있고, 기관 손상을 최소화하며, 추가의 특수 장비 없이 수행될 수 있는 필름 성장 공정이 바람직할 수 있다.
- [0018] 본 발명자들은 400°C 미만의 암모니아(NH₃) 주변에서 규소(Si) 질화가 발생하지 않음을 확인하였다. 그러나, 더 낮은 온도(예를 들어, 400°C 미만)에서 질화에 대한 반응 장벽은 Si 표면 상에 화학흡착된 NH₃으로부터 해리된 수소(H) 원자에 의한 Si 표면의 패시베이션 때문일 수 있다. 본 발명자들은 H 제거에 의해 생성된 단결링(dangling) 결합이 더 낮은 온도에서의 질화를 촉진함을 발견하였다. 결과적으로, 실온 또는 400°C 미만의 임의의 저온에서 질화물 형성을 달성하기 위해 완전히 상이한 체제를 모색할 수 있다.
- [0019] 추가로, 표면으로부터 말단 종을 제거함으로써 다른 필름 성장 공정의 반응 장벽을 또한 극복하거나 감소시킬 수 있다. 예를 들어, 이러한 개념은 Si 질화뿐만 아니라 임의의 반도체 및 금속성 표면 질화로 확장될 수 있다. 추가적으로, 질화물 성장, 영역 선택적 증착(ASD), 탄화물 형성, 산화물 형성 등과 같은 다른 필름 성장 공정에 잠재적으로 유용하다.
- [0020] 다양한 실시형태에서, 필름 성장 공정은 약 400°C 미만의 온도에서 공정 챔버 내에 동일계에서 처리 단계 및 표면 노출 단계를 주기적으로 수행하는 것을 포함한다. 처리 단계는 미반응성 표면에 입사한 에너지 플럭스를 발생시켜 공정 챔버에서 기관의 미반응성 표면을 반응성 표면으로 전환시키는 단계를 포함한다. 예를 들어, 미반응성 표면은 수소화된(즉, 수소 말단) 표면일 수 있고, 에너지 플럭스는 수소의 일부 또는 전부를 제거하여 반응성 표면(예를 들어, 단결링 결합을 가짐)을 생성시킬 수 있다.
- [0021] 표면 노출 단계는 반응성 표면을 반응성 재료를 포함하는 전구체 가스(예를 들어, 수소계 가스)에 노출시키는

단계를 포함한다. 전구체 가스의 반응성 재료는 벌크 재료를 포함하는 기관의 표면 및 서브표면과 반응하여, 반응성 재료 및 벌크 재료로부터 형성된 화합물을 포함하는 필름을 형성한다. 상기 반응으로부터 형성된 필름은 또한 후속 미반응성 표면을 포함한다. 즉, 전구체 가스에 노출된 필름의 표면은 시간 경과에 따라 반응성이 약해져서 다음 주기의 후속 처리 단계에서 처리에 이용가능한 또 다른 미반응성 표면을 생성한다(예를 들어, 공정은 자가-제한적임).

- [0022] 다양한 실시형태에서, 필름 성장 공정은 질화 공정이다. 온도는 400°C보다 상당히 더 낮을 수 있다(예를 들어, < 약 250°C 또는 실온). 에너지 플러시는 에너지 입자, 열 플래싱(thermal flashing) 또는 적합한 다른 수단을 사용하여 제공될 수 있다. 일부 실시형태에서, 공정 챔버는 플라즈마 공정 챔버이고, 에너지 플러시는 플라즈마 공정 챔버에서 발생한 플라즈마를 사용하여 제공된다. 기관은 임의의 적합한 기관일 수 있고, 일부 실시형태에서 Si를 포함한다. 일 실시형태에서, 전구체 가스는 NH₃ 가스이다.
- [0023] 본원에 기재된 필름 성장 공정은 유리하게는 약 400°C 미만의 저온, 예컨대 약 250°C 미만에서 또는 약 실온에서 필름 성장(예를 들어, Si 또는 다른 표면의 열 질화)을 가능하게 할 수 있다. 실온/저온에서 질화 또는 질화물 성장은 공정 통합 및 새로운 자본 설비 개발에 상당히 유리할 수 있다. 예를 들어, 필름 성장 공정은 공정 윈도우를 확장시키면서 현재의 설비에 가치를 더할 수 있다.
- [0024] 필름 성장 공정 실시형태는 로직 및 메모리 디바이스 및 프로세스 둘 모두에 유리할 수 있다. 필름 성장 공정(예를 들어, 질화 및/또는 질화물 성장 공정)은 유리하게는 고온(예를 들어, 열 공정에서), 중간 정도의 온도(예를 들어, 플라즈마 공정에서)의 요건을 피할 수 있고, 이는 디바이스 특성 및 공정 통합에 유리할 수 있다.
- [0025] 추가적으로, 층별 자가-제한 필름 성장 공정은 유리하게는 약 400°C 미만의 저온/실온에서 달성될 수 있다. 추가의 이점은 Si 표면의 여러 영역에서 영역 선택된 필름 성장(예를 들어, ASD)을 가능하게 한다는 것일 수 있다. 메커니즘은 유리하게는 Si 표면으로부터 다른 적합한 표면, 예컨대 다른 반도체 표면, 금속성 표면 및 유전체 표면까지 확장될 수 있다.
- [0026] 하기 제공된 실시형태는 필름 성장 공정, 특히 저온에서 주기적으로 수행되는 필름 성장 공정을 위한 다양한 방법 및 장치를 설명한다. 다음의 설명은 실시형태를 설명한다. 도 1a 내지 1h는 예시적인 질화 공정을 설명하기 위해 사용된다. 또 다른 예시적인 질화 공정은 도 2를 사용하여 설명되고 있다. 도 3 및 4는 각각 예시적인 탄화 공정 및 예시적인 필름 성장 공정을 설명하기 위해 사용된다. 2개의 예시적인 장치가 도 5 및 6을 사용하여 설명되고 있는 한편, 예시적인 질화 방법은 도 7을 사용하여 설명되고 있고, 예시적인 필름 성장 방법은 도 8을 사용하여 설명되고 있다.
- [0027] 도 1a, 1b, 1c, 1d, 1e, 1f, 1g 및 1h는 본 발명의 실시형태에 따라 약 400°C 미만의 온도에서 공정 챔버 내에 동일계에서 주기적으로 수행되는 예시적인 질화 공정을 예시한다. 도 1a는 미반응성 표면을 포함하는 기관의 초기 상태를 나타내고, 도 1b는 제1 처리 단계를 나타내고, 도 1c는 질화물 필름을 형성하는 제1 질화 단계를 나타내고, 도 1d는 질화물 필름 상에 형성된 후속 미반응성 표면을 나타내고, 도 1e는 제2 처리 단계를 나타내고, 도 1f는 제2 질화 단계를 나타내고, 도 1g는 질화물 필름 상에 형성된 또 다른 후속 미반응성 표면을 나타내고, 도 1h는 제3 처리 단계를 나타낸다.
- [0028] 도 1a를 참조하면, 질화 공정(100)은 벌크 영역(118) 및 미반응성 표면(111)을 포함하는 기관(110)의 초기 상태를 포함한다. 미반응성 표면(111)은 말단 결합에 의해 패시베이션되는 패시베이션된 표면일 수 있다. 예를 들어, 미반응성 표면(111)은 도식된 바와 같이 수소화된 표면일 수 있다. 대안적으로, 미반응성 표면(111)은 다른 종(즉, 질소와 반응하여 질화물을 형성하는 기관(110)의 재료와 상이한 종)으로 말단화될 수 있다.
- [0029] 다양한 실시형태에서 기관(110)은 반도체 기관이고, 일 실시형태에서 규소 기관이다. 다른 실시형태에서, 반도체 기관은 게르마늄(Ge)일 수 있거나, 갈륨(Ga), 비소(As), 질소(N) 등을 포함한 반도체 화합물일 수 있다. 대안적으로, 기관(110)은 금속성 기관 또는 유전체 기관일 수 있다. 예를 들어, 기관(110)은 알루미늄, 탄소(예를 들어, 그래핀) 또는 산화규소(SiO₂)일 수 있다. 추가적으로, 기관(110)은 다수의 상이한 재료 층을 포함할 수 있고, 다층 기관의 상부 층일 수 있다. 예를 들어, 기관(110)은 다른 재료의 상부에 형성된 SiO₂일 수 있다.
- [0030] 기관(110)은 공정 챔버(102) 내에 배치된다. 공정 챔버(102)는 임의의 적합한 공정 챔버(102)일 수 있다. 그러나, 공정 챔버(102)는 단지 저온 공정 챔버이면 된다(예를 들어, 기관을 약 400°C 초과로 가열할 필요는 없다). 다양한 실시형태에서 공정 챔버(102)는 다목적 공정 챔버이고, 일 실시형태에서 플라즈마 공정 챔버이다.
- [0031] 이제 도 1b를 참조하면, 질화 공정(100)은 공정 챔버(102)에서 동일계로 수행되는 제1 처리 단계를 추가로 포함

하며, 여기서 에너지 플럭스(120)가 기판(110)의 미반응성 표면(111)에 제공된다. 에너지 플럭스(120)는 미반응성 표면(111)을 반응성 표면(112)으로 전환시킨다. 예를 들어, 미반응성 표면(111)이 수소화된 표면인 경우(도시된 바와 같음), 에너지 플럭스(120)는 충분한 에너지를 미반응성 표면(111)에 제공함으로써 수소를 제거하여 반응성 표면(112)을 떠나게 한다. 도시된 바와 같이, 반응성 표면(112)은 표면에 생성된 단결립 결합으로 인해 반응성일 수 있다(예를 들어, 반응성 표면(112)과의 반응은 에너지적으로 유리할 수 있다).

[0032] 일부 경우, 에너지 플럭스(120) 또는 처리 시간은 미반응성 표면의 영역만이 반응성이 되게 할 수 있다. 예를 들어, 미반응성 영역(예를 들어, 미반응성 영역(131)으로 정성적으로 표시됨)은 반응성 영역(예를 들어, 반응성 영역(132))으로 전환될 수 있지만, 미반응성 표면(111)의 다른 부분은 미반응성으로 남아 있다(예를 들어, 수소 말단화). 즉, 처리는 각 주기 동안 모든 수소를 제거할 수 없다.

[0033] 에너지 플럭스(120)는 반응성 표면(112)에서 기판(110)의 벌크 재료(140)를 노출시킬 수 있다. 예를 들어, 기판(110)의 벌크 영역(118)은 벌크 재료(140)를 포함할 수 있다. 이러한 특정 예에서, 벌크 재료(140)는 Si이지만, 다른 벌크 재료도 가능하다. 본 개시내용의 목적을 위해, 용어 "벌크"는 기판(110)의 대부분을 구성하는 재료를 지칭한다(이는 다층 기판의 상부 층일 수 있다).

[0034] 에너지 플럭스(120)는 기판 온도를 400°C 초과로 상승시키지 않거나, 기판(110)의 기저 구조를 손상시키지 않는 임의의 적합한 방법을 사용하여 기판에 제공될 수 있다. 예를 들어, 에너지 플럭스(120)는 에너지 입자(예를 들어, 이온, 전자, 라디칼, 광자)를 사용하여 기판(110)에 제공될 수 있다. 다양한 실시형태에서 에너지 플럭스(120)는 에너지 입자의 빔(beam)이고, 일부 실시형태에서 플라즈마에 의해 발생된 에너지 입자의 혼합물이다. 예를 들어, 에너지 플럭스(120)는 전자 빔 조사, 이온 빔 조사(예를 들어, 불활성 이온, 예컨대 Ar⁺, He⁺ 등), 자외선(UV) 조사(즉, < 400 nm 파장), 불활성 라디칼 빔 조사, 불활성 가스 플라즈마(예를 들어, He 플라즈마, Ar 플라즈마 등), 또는 400°C 초과 후 빠르게 저온으로 복귀하는 미반응성 표면의 열 플래싱을 포함할 수 있다.

[0035] 일 실시형태에서, 에너지 플럭스(120)는 헬륨(He) 플라즈마에 의해 발생된다. 불활성 가스 플라즈마, 예컨대 He 플라즈마가 다음의 에너지 입자 빔의 조합인 에너지 플럭스 공급원으로서 작용할 수 있다: 이온, 전자, 라디칼 및 광자. He 플라즈마는 기판(110)의 표면을 달리 손상시키지 않으면서 말단 종의 결합을 파괴하기에 충분한 에너지를 갖는 이온(He⁺) 및 광자를 발생시킬 수 있다. 예를 들어, S-H 결합(도시된 바와 같음)의 특정 예에서, 에너지 플럭스(120)는 미반응성 표면(111)의 S-H 결합에 적어도 약 4.06 eV를 제공할 수 있다. 즉, 이온 및 광자의 평균 에너지는 적어도 약 4.06 eV일 수 있다. 그러나, 일부 경우, 더 낮은 에너지가 또한 표면으로부터 H를 제거하기에 충분할 수 있다(예를 들어, 모두 합하여 필요한 에너지를 제공함). 예를 들어, 이온 및 광자의 평균 에너지는 4.06 eV 미만일 수 있다(예를 들어, 1.114 eV 이하만큼 낮다).

[0036] He 플라즈마에 의해 발생된 에너지 입자에는, 예를 들어 에너지 이온, 라디칼, 전자 및 광자가 포함될 수 있다. He 플라즈마의 특정 예에 대해서, 방출된 광자(예를 들어, UV 광자)는 유리한 에너지(예를 들어, 약 24 eV)를 가질 수 있다. 특히, He는 가벼워서 기판 표면(예를 들어, Si/SiN 표면)에 대한 충격이 최소이거나 손상을 주지 않고, 유리하게는 또한 표면으로부터 말단 종(예를 들어, H)을 효율적으로 제거할 수 있는 고 에너지 광자(약 24 eV), 이온 및 라디칼이라는 두 가지 장점을 제공할 수 있다.

[0037] 효율적으로 표면 결합을 파괴하는 데 필요한 에너지는 미반응성 표면(111)에 의해 에너지가 흡수되는 방법에 따라 달라질 수 있음을 유의해야 한다. 예를 들어, 입사 입자로부터의 에너지는 몇몇 국소 표면 원자들 중에 분산되어 필요한 입자 에너지를 증가시킬 수 있다. 추가적으로, 말단 종의 탈착 단면은 에너지 의존적일 수 있고, 단면을 최대화하면 유리하게는 효율이 향상될 수 있다. 기판에 대한 에너지 플럭스(120)의 균일성은 공정의 자가-제한적 특성으로 인해 대부분의 경우 중요하지 않지만, 바람직할 수 있다.

[0038] 다른 실시형태에서, 에너지 플럭스(120)는 열 플래싱(예를 들어, 밀리초 플래싱) 또는 집속 입자 빔(예를 들어, 이온 빔 공급원, 전자 빔 공급원, 예컨대 e⁻건, 광자 공급원, 예컨대 UV 램프, 라디칼 공급원, 예컨대 라디칼 발생기 등)과 같은 기술을 사용하여 부분적으로 또는 전체적으로 발생될 수 있다. 예를 들어, 열 플래싱 및/또는 집속 입자 빔은 유리하게는 에너지가 영역 선택적 필름 성장(예를 들어, ASD)을 허용하는 미반응성 표면(111)의 국소 영역(예를 들어, 미반응성 영역(131))으로 향하게 할 수 있다. 에너지 공급원(들)의 특정 선택은 구현 용이성, 에너지 이력, 균일성, 효율 및 디바이스 공정 상용성을 포함한 다양한 인자에 따라 좌우될 수 있다.

[0039] 도 1c를 참조하면, 질화 공정(100)은 공정 챔버(102)에서 전구체 가스(122)를 제공하는 단계를 포함하는 질화 단계를 추가로 포함한다. 전구체 가스(122)는 기판(110)으로부터의 벌크 재료(140)(예를 들어, Si)와 반응하는

반응성 재료(141)(예를 들어, N)를 포함한다. 예를 들어, 전구체 가스(122)는 처리 단계 후 공정 챔버(102)로 도입될 수 있거나, 질화 공정(100) 동안 존재할 수 있다. 다양한 실시형태에서 전구체 가스(122)는 수소계 가스이고, 일부 실시형태에서 히드로질소 가스(N_mH_n , 또한 수소화질소로도 지칭됨)이다.

[0040] 예를 들어, 전구체 가스(122)는 아잔(N_mH_{m+2}), 예컨대 히드라진(N_2H_4) 또는 시클로아잔(N_mH_m)일 수 있고, 질소계 이온, 예컨대 암모늄(NH_4^+)을 포함할 수 있다. 일 실시형태에서, 전구체 가스(122)는 도시된 바와 같이 암모니아(NH_3)이다. 전구체 가스(122)는 불활성 gas와 같은 다른 가스(예를 들어, 담체 가스)와 함께 제공될 수 있다. 일 실시형태에서, 전구체 가스(122)는 NH_3 이고, 1:4의 비($NH_3:Ar$)로 아르곤(Ar)과 함께 제공된다.

[0041] 그러나, 다른 작용기 및 N 및 H 이외의 원소가 또한 포함될 수 있다. 또한, 전구체 가스(122)는 질소를 포함할 수 없다. 일부 실시형태에서 전구체 가스(122)는 탄화수소 가스이고, 다른 실시형태에서 전구체 가스(122)는 또 다른 수소계 가스이다. 전구체 가스에 수소를 포함시키는 것은 기판 유형에 의해 영향을 받을 수 있다. 예를 들어, 미반응성 표면(111)이 매 주기마다 수소로 말단화되는 경우 수소가 전구체 가스에 포함될 수 있지만, 다른 경우에는 또 다른 원소 또는 작용기일 수 있다.

[0042] NH_3 (뿐만 아니라, 예를 들어, 다른 히드로질소 전구체)은 기판을 전혀 가열시키지 않으면서 질화 동안 용이하게 $NH_x(x = 1, 2)$ 및 H(+H)로 해리된다는 장점을 가질 수 있다. 또한, 반응성 표면(112)(예를 들어, 표면 Si 원자로부터 단글링 결합을 가짐)의 존재 하에, 질화는 유리하게는 임의의 기판 온도에서 열역학적으로 유리할 수 있다(즉, 단글링 결합이 이용가능한 경우 질화에 대한 반응 장벽이 거의 없음). 도 1c 및 다른 유사한 도면에서, 질화된 표면 부위는 명확성을 위해 N으로 예시되었지만, 예를 들어, $NH_x(x = 1, 2)$ 와 같은 다른 질소-함유 종일 수도 있음을 유의해야 한다. 유사한 개념이 N 이외의 다른 반응성 종에도 적용된다.

[0043] 처리 단계는 진공(예를 들어, 중간 진공 또는 고 진공) 하에 수행될 수 있다. 추가적으로, 처리 단계는 비수소 환경(예를 들어, NH_3 과 같은 주변 수소계 가스의 존재 없이)에서 수행될 수 있고, 이어서 처리 공정(예를 들어, H 제거 공정) 중단과 동시에(또는 중단 후 시간을 두고) 전구체 가스(122)가 도입될 수 있다. 예를 들어, 에너지 플럭스(120)를 제공하는 에너지 공급원의 공급 전력이 제거(즉, 중단)될 수 있고, 전구체 가스(122)가 공정 챔버(102)로 도입되어 질화 단계가 시작될 수 있다.

[0044] 대안적으로, 처리 단계 및 질화 단계는 동시에 수행될 수 있다. 즉, 에너지 플럭스(120)(예를 들어, He 플라즈마와 같은 불활성 플라즈마)가 전구체 가스(122)(예를 들어, NH_3)와 동시에 공정 챔버(102)에 제공될 수 있다. 이러한 시나리오에서, H 원자는 기판(110)의 노출된 표면에서 연속적으로 축적되고 제거되어 심지어 H가 표면의 영역을 패시베이션하는 경우에도 열역학적으로(즉, 에너지적으로) 유리한 부위가 일정하게 발생될 수 있다. 그러한 시나리오는 전체 표면 또는 표면의 상당 부분이 임의의 주어진 시간에서 미반응성 또는 반응성인 것이 아니라 오히려 미반응성 영역(131) 및 반응성 영역(132)을 형성시키는 상황의 예일 수 있다.

[0045] 이제 도 1d를 참조하면, 질화 공정(100)의 질화 단계는 전구체 가스(122)의 반응성 재료(141)가 계속해서 기판(110)의 벌크 재료(140)와 결합을 형성하여 질화물 화합물(144)을 포함하는 질화물 층(142)을 계속 형성한다. 도시된 바와 같이, 질화물 화합물(144)은 반응성 재료(141)와 벌크 재료(140)의 결합(Si-N)을 포함한다. 일 실시형태에서, 질화물 화합물(144)은 Si_3N_4 이다.

[0046] 그러나, 전구체 가스(122)는 또한 반응성 표면(112)을 후속 미반응성 표면(111)으로 전환시켜 질화 단계가 자가-제한되게 한다. 즉, 기판(110)의 표면에서 질화 반응은 반응 부위(예를 들어, 단글링 결합)를 말단 종(예를 들어, H)이 차지함에 따라 지연되거나 중단될 수 있다. 예를 들어, Si 단글링 결합은 질화를 촉진시킬 수 있지만, 질화는 도시된 바와 같이 H 원자에 의해 패시베이션되는 것처럼 단글링 결합이 이용가능하지 않는 경우 진행될 수 없다.

[0047] 결과적으로, 처리 및 질화 단계는 유리하게는 층별(또는 실질적으로 층별) 공정에서 질화물 층을 형성하도록 주기적으로 반복될 수 있다. 그러한 층별 제어는 높은 균일성 및/또는 정확한 두께 제어를 가능하게 할 수 있다.

[0048] 동일계에서의 주기적 공정은 유리하게는 통상적인 층별 공정(예컨대, 대략 분 단위의 단계를 갖는 ALD)과 비교할 경우 훨씬 더 높은 속도로 수행될 수 있다. 예를 들어, 처리 단계 및 질화 단계 둘 모두는 대략 초 단위로 발생할 수 있다. 일 실시형태에서, 처리 단계는 약 5초 미만 내에 수행된다. 일 실시형태에서, 질화 단계는 약 5초 미만 내에 수행된다. 처리 및 질화 단계의 기간은 에너지 플럭스, 주기 효율, 가스 유량, 펌핑 속도 및/또

는 온도(예를 들어, 더 높은 온도에서 더 빠름)에 따라 좌우될 수 있다. 처리 단계 및 질화 단계 각각의 기간은 질화 공정의 주어진 구현예의 특정한 상세 사항에 따라 유사하거나 상이할 수 있다.

- [0049] 추가로, 질화 공정의 동일계 성능은 또한 유익하게는 공정 챔버로부터 기관을 제거하지 않으면서 다른 제작 공정 후에 질화물 형성을 가능하게 할 수 있다. 예를 들어, 공정 챔버는 질화 공정을 위한 질화 공정 챔버로서 사용되기 전에 및/또는 그 후에 플라즈마 공정 챔버로서 사용되는 다목적 공정 챔버일 수 있다.
- [0050] 이제 도 1e, 1f, 1g 및 1h를 참조하면, 처리 단계 및 질화 단계는 주기적인 방식으로 반복되어, 기관(110)에서 증가된 두께의 질화물 층(142)이 계속 형성되는 것으로 예시된다. 제2 처리 단계는 이전 질화 단계의 자가-제한적 특성의 결과로서 형성된 후속 미반응성 표면(111)이 반응성 표면(112)으로 전환되도록 수행되고(도 1e), 이는 결국 질화물 층(142)의 두께가 증가한 후 제2 질화 단계(도 1f) 동안 다시 미반응성 표면(111)으로 전환된다(도 1g). 에너지 플럭스(120)가 다시 제3 처리 단계(도 1h) 등에 적용된다.
- [0051] 상기 단계 각각은 약 400°C 미만의 온도에서 수행된다. 예를 들어, 온도는 약 250°C 미만일 수 있고, 실온일 수도 있다. 실온은 일반적으로 저온인 것으로 정의될 수 있고(예를 들어, 약 20°C 내지 약 40°C, 예컨대 25°C, 22°C 등), 공정 챔버 내에서의 주변 온도를 지칭할 수 있다. 그러나, "실온"은 또한 공정 중에 추가 챔버 또는 기관 가열이 제공되지 않는 상황을 지칭할 수 있다(예를 들어, 에너지 플럭스는 국소 표면 가열을 초래할 수 있다). 추가적으로, 상기 단계는 또한 실온 미만의 온도에서 수행될 수 있다(예를 들어, 0°C 이하).
- [0052] 중요하게는, 기관 전체는 약 400°C 초과로 상승되지 않고, 많은 경우 훨씬 더 낮다. 예를 들어, 추가 챔버 또는 기관 가열은 특정 목적에 바람직하지 않다면 회피될 수 있다(예를 들어, 특정 상황에서 유용할 수 있는 Si-NH_x 결합된 필름). 예를 들어, 챔버 온도는 일부 실시형태에서 Si, N 및 H를 포함한 3원 화합물(규소 질소수화물)을 형성하도록 약 250°C에서 유지될 수 있다. 즉, 온도(약 400°C 미만이고, 약 250°C 미만일 수도 있음)는 질화물 층의 수소 함량을 제어하는 데 유용할 수 있다.
- [0053] 열 플래싱의 경우, 기관 표면의 온도는 미반응성 표면에 필요한 에너지를 제공하지만 기관의 다른 영역이 손상되는 것을 방지하도록 대략 밀리초 단위로 국소 증가할 수 있다.
- [0054] 도 2는 본 발명의 실시형태에 따라 약 400°C 미만의 온도에서 옥시질화규소를 형성하는 데 사용되는 또 다른 예시적인 질화 공정을 예시한다. 예로서, 도 2의 질화 공정은 도 1a 내지 1h의 질화 공정 또는 도 4의 필름 성장 공정과 같은 본원에 기재된 다른 필름 성장 공정의 특정 구현예일 수 있다(예를 들어, 질화 공정). 유사하게 표기된 요소는 이전에 설명된 바와 같을 수 있다.
- [0055] 도 2를 참조하면, 질화 공정(200)은 벌크 영역(218) 및 질화물 층(242)을 포함하는 기관(210)을 포함한다. 여기서 그리고 이하에서, 패턴 [x10]이 뒤따르는 요소는 다양한 실시형태에서 플라즈마 공정 챔버의 관련 구현예일 수 있다는 규정이 간결성 및 명확성을 위해 채택되었음을 유의해야 한다. 예를 들어, 기관(210)은 달리 언급된 것을 제외하고는 기관(110)과 유사할 수 있다. 전술한 세 자리 숫자 넘버링 체계와 함께 유사한 용어를 사용함으로써 명확해지는 바와 같은, 유사한 규정이 다른 요소에 대해서도 채택되었다.
- [0056] 질화 공정(200)은 또한 간결성 및 명확성을 위해, 질화 단계의 대표적인 자가-제한된 단계에 의해서만 예시되었고, 나머지 단계들은 도 1a 내지 1h의 것과 유사하지만, 약간의 차이가 있고, 그 중 일부가 하기에 기재된다. 질화 공정(200)에서, 기관(210)은 산화물이다(예를 들어, 전체 층 또는 다층 기관 상의 산화물 층). 기관(210)의 벌크 영역(218)은 도식된 바와 같이 SiO₂를 포함하여, Si 및 O 둘 모두를 포함하는 벌크 재료(240)를 생성한다.
- [0057] 전구체 가스(222)는 에너지 플럭스를 기관(210)의 미반응성 표면(211)으로 전달하는 처리 단계 동안 또는 그 후 질화 단계 동안 제공된다. 전구체 가스(222)는 반응성 재료(241)(도식된 바와 같은 N)를 포함하는 히드로질소 가스이지만, 상기 기재된 바와 같은 다른 가스일 수도 있다. 일 실시형태에서, 전구체 가스(222)는 NH₃이다.
- [0058] 생성된 질화물 층(242)은 반응성 재료(241)(N)와 벌크 재료(240)(Si 및 산소, O)의 반응으로부터 형성된 옥시질화물 화합물(244)을 포함한다. 하나의 특정 예에서, 옥시질화물 화합물(244)은 옥시질화규소(예를 들어, Si₂N₂O, 또는 SiO₂와 Si₃N₄ 사이에서 국소 변형이 있는 어느 정도의 무정형 상태)이지만, 질화 공정(200)은 다른 옥시질화물의 형성으로 일반화될 수 있다.
- [0059] 도 3은 본 발명의 실시형태에 따라 약 400°C 미만의 온도에서 탄화규소를 형성하는 데 사용되는 예시적인 탄화 공정을 예시한다. 도 3의 탄화 공정은, 예를 들어 도 4의 필름 성장 공정과 같은 본원에 기재된 다른 필름 성장

공정의 특정 구현예일 수 있다. 유사하게 표기된 요소는 이전에 설명된 바와 같을 수 있다.

- [0060] 도 3을 참조하면, 탄화 공정(300)은 벌크 영역(318) 및 탄화물 층(342)을 포함하는 기관(310)을 포함한다. 도 2에서와 같이, 탄화 공정(300)은 간결성 및 명확성을 위해 탄화 단계(이는 질화 단계와 유사함)의 대표적인 자가-제한된 단계에 의해서만 예시된다. 나머지 단계들은 도 1a 내지 1h의 것과 유사하지만, 약간의 차이가 있고, 그 중 일부가 하기에 기재된다.
- [0061] 탄화 공정(300)에서, 기관(310)은 반도체이고, 일부 실시형태에서 Si이다(예를 들어, 전체 층 또는 다층 기관상의 Si 층). 기관(310)의 벌크 영역(318)은 도시된 바와 같이 Si를 갖는 벌크 재료(340)를 포함한다. 전구체 가스(322)는 에너지 플럭스를 기관(310)의 미반응성 표면(311)으로 전달하는 처리 단계 동안 또는 그 후 탄화 단계 동안 제공된다.
- [0062] 상기 기재된 전구체와 반대로, 전구체 가스(322)는 반응성 재료(341)(도시된 바와 같은 탄소, C)를 포함하는 탄화수소 가스이지만, C를 포함한 다른 가스일 수도 있다. 다양한 실시형태에서, 전구체 가스(322)는 알칸이다. 대안적으로 또는 추가적으로, 전구체 가스(322)는 다른 탄화수소 가스, 예컨대 알켄, 알킨, 및/또는 환형 및 치환된 버전을 포함한다. 일 실시형태에서, 전구체 가스(322)는 메탄(CH₄)을 포함한다. 일 실시형태에서, 전구체 가스(322)는 에틸렌(C₂H₄)을 포함한다.
- [0063] 생성된 탄화물 층(342)은 반응성 재료(341)(C)와 벌크 재료(340)(Si)의 반응으로부터 형성된 탄화물 화합물(344)을 포함한다. 하나의 특정 예에서, 탄화물 화합물(344)은 탄화규소(SiC)이지만, 탄화 공정(300)은 다른 탄화물의 형성으로 일반화될 수 있다.
- [0064] 도 4는 본 발명의 실시형태에 따라 약 400°C 미만의 온도에서 수행되는 예시적인 필름 성장 공정을 예시한다. 예로서, 도 4의 필름 성장 공정은 도 1a 내지 1h 및 2의 질화 공정 또는 도 3의 탄화 공정과 같은 본원에 기재된 다른 필름 성장 공정(예를 들어, 질화 공정, 탄화 공정 등)의 일반적인 구현예일 수 있다. 유사하게 표기된 요소는 이전에 설명된 바와 같을 수 있다.
- [0065] 도 4를 참조하면, 필름 성장 공정(400)은 벌크 영역(418) 및 필름(442)을 포함하는 기관(410)을 포함한다. 도 2에서와 같이, 필름 성장 공정(400)은 간결성 및 명확성을 위해 필름 성장 단계(이는 질화 단계의 일반화임)의 대표적인 자가-제한된 단계에 의해서만 예시된다. 나머지 단계들은 도 1a 내지 1h의 것과 유사하지만, 약간의 차이가 있고, 그 중 일부가 하기에 기재된다.
- [0066] 필름(442)은 필름 성장 단계 동안 형성되며, 여기서 전구체 가스(422)는 에너지 플럭스를 기관(410)의 미반응성 표면(411)으로 전달하는 처리 단계 동안 또는 그 후에 제공된다. 필름(442)은 전구체 가스(422)의 반응성 재료(441)와 기관(410)의 벌크 재료(440)의 반응 결과이다.
- [0067] 이러한 일반화된 시나리오에서, 반응성 재료(441)는 일부 중 Z(구체적인 예는 N 및 C임)로서 예시되지만, 벌크 재료(440)는 일부 중 X(구체적으로 Si 및 Si, O를 포함하는 예가 제공됨)로서 예시된다. 이어서, 필름(442)은 X 및 Z를 포함하는(예를 들어, X-Z 결합) 화합물(444)을 포함한다. 예를 들어, X는 C(예를 들어, 기관(410)이 그래핀인 경우), 알루미늄(Al) 및 구체적으로 기재되지 않은 다른 것일 수 있다. 마찬가지로, Z는 O, 반응성 작용기 등일 수 있다.
- [0068] 도 5는 본 발명의 실시형태에 따른 예시적인 필름 성장 장치를 예시한다. 도 5의 필름 성장 장치는 도 1a 내지 1h 및 2 내지 4의 필름 성장 공정과 같은 본원에 기재된 임의의 필름 성장 공정을 수행하는 데 사용될 수 있다. 도 5의 필름 성장 장치는 또한 도 7 및 8에서 후속적으로 기재되는 바와 같은 필름 성장 방법을 수행하는 데 사용될 수 있다. 유사하게 표기된 요소는 이전에 설명된 바와 같을 수 있다.
- [0069] 도 5를 참조하면, 필름 성장 장치(500)는 공정 챔버(502) 내에서 기관(510)을 지지하는 기관 홀더(504)를 포함한다. 예를 들어, 공정 챔버(502)는 다목적 공정 챔버일 수 있다. 전구체 가스(522)와 같은 다양한 가스(여기서는 NH₃으로서 도시됨)가 하나 이상의 가스 주입구(506)를 통해 공정 챔버(502)로 제공될 수 있다. 압력(예를 들어, 중간 진공, 고 진공 등)은 펌프(508)를 사용하여 공정 챔버(502) 내에서 조절될 수 있으며, 펌프는 전구체 가스(522)뿐만 아니라 다른 가스를 하나 이상의 가스 출구(507)를 통해 공정 챔버(502) 밖으로 배출시킨다.
- [0070] 에너지 공급원(514)은 기관(510)의 표면(512)에 에너지 플럭스(520)를 제공한다. 상기 기재된 바와 같이, 에너지 플럭스(520)는 전구체 가스(522) 후에 또는 그 동안에 제공될 수 있다. 에너지 공급원(514)은 플라즈마 공급원, 이온 빔 공급원, 전자 빔 공급원, 광자 공급원(예를 들어, UV 광 공급원), 라디칼 빔 공급원, 열 플래싱 공

급원 등과 같은 임의의 적합한 에너지 공급원 또는 에너지 공급원들의 조합일 수 있다.

- [0071] 온도 제어(즉, 약 400°C 미만)가 바람직한 경우, 선택적인 온도 제어기(516)가 기판 홀더(504) 및/또는 기판(510)의 온도를 제어하도록 포함될 수 있다. 선택적인 온도 제어기(516)는 또한 일부 구현예에서 열 플래싱 공급원과 같은 에너지 공급원을 포함할 수 있다.
- [0072] 도 6은 본 발명의 실시형태에 따른 예시적인 플라즈마 공정 장치를 예시한다. 도 6의 플라즈마 공정 장치는 도 1a 내지 1h 및 2 내지 4의 필름 성장 공정과 같은 본원에 기재된 임의의 필름 성장 공정을 수행하는 데 사용될 수 있다. 추가적으로, 도 6의 플라즈마 공정 장치는 도 7 및 8에서 후속적으로 기재되는 바와 같은 필름 성장 방법을 수행하는 데 사용될 수 있다. 유사하게 표기된 요소는 이전에 설명된 바와 같을 수 있다.
- [0073] 도 6을 참조하면, 플라즈마 공정 장치(600)는 플라즈마 공정 챔버(602) 내에서 기판(610)을 지지하는 기판 홀더(604)를 포함한다. 도 6의 플라즈마 공정 장치는 도 5의 필름 성장 장치의 특정 구현예일 수 있고, 여기서 에너지 공급원은 플라즈마 공급원(614)이고, 플라즈마 공정 챔버(602)에서 발생된 플라즈마(620)에 의해 기판(610)의 표면(612)으로 에너지 플럭스가 제공된다. 예를 들어, 플라즈마(620)는 하나 이상의 가스 주입구(606)를 통해 공급된 불활성 가스(624)(예를 들어, He)를 사용하여 발생된 불활성 플라즈마(예를 들어, He 플라즈마)일 수 있다.
- [0074] 전구체 가스(622)는 또한 가스 주입구(606)(예를 들어, 불활성 가스(624)와 동일한 가스 주입구 또는 전용 가스 주입구)를 통해 제공될 수 있다. 펌프(608)는 하나 이상의 가스 출구(607)를 통해 플라즈마 공정 챔버(602)로부터 전구체 가스(622), 불활성 가스(624) 및 임의의 다른 가스를 배출한다. 상기와 같이, 선택적인 온도 제어기(616)가 기판 온도 제어가 바람직한 경우 포함될 수 있다.
- [0075] 도 7은 본 발명의 실시형태에 따른 예시적인 질화 방법을 예시한다. 도 7의 방법은 다른 방법 및 공정과 조합될 수 있고, 예로서 도 5의 필름 성장 장치 또는 도 6의 플라즈마 공정 장치와 같은 본원에 기재된 임의의 필름 성장 장치를 사용하여 수행될 수 있다. 또한, 도 7의 방법은, 예로서 도 1a 내지 1h의 질화 공정 또는 도 4의 필름 성장 공정과 같은 본원에 기재된 임의의 공정 실시형태의 일부 또는 모든 단계를 적용할 수 있다. 도 7의 단계의 배열 및 넘버링은 논리적 순서로 나타내었지만, 제한되지는 않는다. 도 7의 방법 단계는 당업자에게 명백할 수 있는 바와 같은 임의의 적합한 순서로 또는 서로 동시에 수행될 수 있다.
- [0076] 도 7을 참조하면, 질화 방법(700)의 단계(701)는 기판의 미반응성 표면을 에너지 플럭스에 노출시킴으로써 미반응성 표면을 처리하여 미반응성 표면을 반응성 표면으로 전환시키는 단계를 포함한다. 질화 방법(700)의 단계(702)는 질소계 가스를 사용하여 반응성 표면을 질화시켜 반응성 표면을 후속 미반응성 표면을 포함하는 질화물 층으로 전환시키는 단계를 포함한다. 단계(701) 및 단계(702)는 약 400°C 미만의 온도로 공정 챔버에서(즉, 공정 챔버로부터 기판을 제거하지 않으면서 동일계에서) 수행된다.
- [0077] 단계(703)는 단계(701) 및 단계(702)를 주기적으로 수행하는 것이다. 구체적으로, 단계(702)는 후속적으로 수행되는 처리 단계(단계(701))에 의해 제거될 수 있는 후속 미반응성 표면에 의해 자가-제한될 수 있다. 질화 방법(700)은 질화물 필름의 원하는 균일성 및/또는 두께가 달성될 때까지 계속될 수 있다. 일부 경우, 방법론(예를 들어, 동일계)은 공정 조건이 조절될 수 있거나 주기가 적시에 종결될 수 있도록 질화물 층의 상태를 동력학적으로 결정하기 위해 이용될 수 있다. 예를 들어, 동일계 타원편광법이 사용될 수 있다. 추가적으로, 에너지 플럭스(예를 들어, 플라즈마 발생) 동안 종들의 비(예를 들어, N/H 신호 비)가 통찰력을 부여할 수 있다.
- [0078] 도 8은 본 발명의 실시형태에 따른 예시적인 필름 성장 방법을 예시한다. 도 8의 방법은 다른 방법 및 공정과 조합될 수 있고, 예로서 도 5의 필름 성장 장치 또는 도 6의 플라즈마 공정 장치와 같은 본원에 기재된 임의의 필름 성장 장치를 사용하여 수행될 수 있다. 추가적으로, 도 8의 방법은, 예로서 도 1a 내지 1h의 질화 공정 또는 도 4의 필름 성장 공정과 같은 본원에 기재된 임의의 공정 실시형태의 일부 또는 모든 단계를 적용할 수 있다. 도 8의 단계의 배열 및 넘버링은 논리적 순서로 나타내었지만, 제한되지는 않는다. 도 8의 방법 단계는 당업자에게 명백할 수 있는 바와 같은 임의의 적합한 순서로 또는 서로 동시에 수행될 수 있다.
- [0079] 도 8을 참조하면, 필름 성장 방법(800)의 단계(801)는 기판의 수소화된 표면 상에 입사한 에너지 플럭스를 사용하여 수소화된 표면으로부터 수소를 제거함으로써 수소화된 표면을 처리하여 수소화된 표면을 반응성 표면으로 전환시키는 단계를 포함한다. 기판은 제1 재료를 포함한다. 반응성 표면은 단계(802)에서 제2 재료를 포함하는 수소계 가스에 노출되어 반응성 표면이 필름으로 전환된다. 필름은 후속 수소화된 표면, 및 제1 재료 및 제2 재료를 포함하는 화합물을 포함한다. 단계(801 및 802)는 약 400°C 미만의 온도로 공정 챔버에서 수행된다. 단계(803)는 단계(801) 및 단계(802)를 주기적으로 수행하는 것이다.

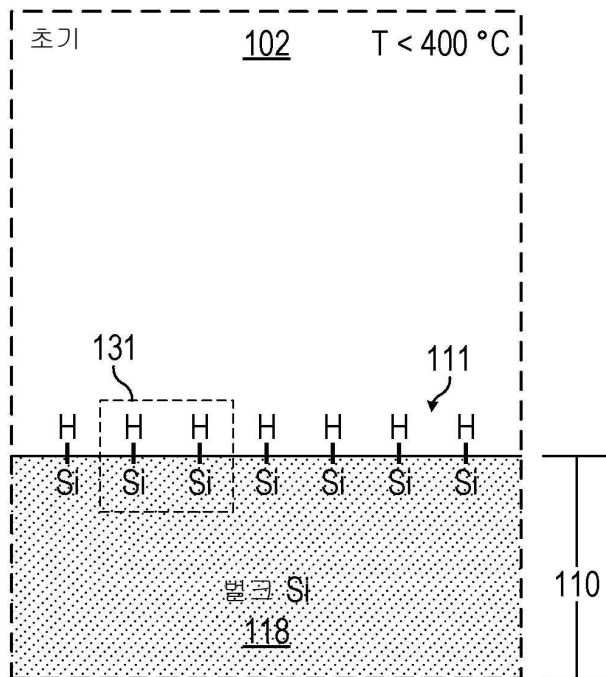
- [0080] 본 발명의 예시적인 실시형태가 여기에 요약되어 있다. 본원에 제출된 청구범위뿐만 아니라 명세서 전체로부터 다른 실시형태가 또한 이해될 수 있다.
- [0081] 실시예 1. 약 400°C 미만의 온도에서 공정 챔버 내에 동일계에서 다음의 단계를 주기적으로 수행하는 것을 포함하는, 질화 방법: 공정 챔버에서 기판의 미반응성 표면을 에너지 플럭스에 노출시킴으로써 미반응성 표면을 처리하여 미반응성 표면을 반응성 표면으로 전환시키는 단계; 및 질소계 가스를 사용하여 반응성 표면을 질화시켜 반응성 표면을 후속 미반응성 표면을 포함하는 질화물 층으로 전환시키는 단계.
- [0082] 실시예 2. 실시예 1에 있어서, 미반응성 표면의 각각의 처리를 약 5초 미만 동안 수행하고, 반응성 표면의 각각의 질화를 약 5초 미만 동안 수행하는, 방법.
- [0083] 실시예 3. 실시예 1 및 2 중 하나에 있어서, 질소계 가스는 암모니아(NH₃)를 포함하는, 방법.
- [0084] 실시예 4. 실시예 1 내지 3 중 하나에 있어서, 미반응성 표면을 처리하는 단계는 공정 챔버에서 발생된 플라즈마를 사용하여 에너지 플럭스를 제공하는 단계를 포함하는, 방법.
- [0085] 실시예 5. 실시예 1 내지 4 중 하나에 있어서, 미반응성 표면을 처리하는 단계는 이온 빔 공급원, 전자 빔 공급원, 광자 공급원, 라디칼 공급원 또는 열 플래싱 공급원을 사용하여 에너지 플럭스를 제공하는 단계를 포함하는, 방법.
- [0086] 실시예 6. 실시예 1 내지 5 중 하나에 있어서, 미반응성 표면을 처리하는 단계는 공급 전력을 적용하여 에너지 플럭스를 발생시키는 단계, 및 질소계 가스의 공정 챔버로의 전과를 방지하는 단계를 동시에 포함하며, 반응성 표면을 질화시키는 단계는 공급 전력을 제거하는 단계, 및 질소계 가스를 공정 챔버로 공급하는 단계를 동시에 포함하는, 방법.
- [0087] 실시예 7. 약 400°C 미만의 온도에서 플라즈마 공정 챔버 내에 동일계에서 다음의 단계를 주기적으로 수행하는 것을 포함하는, 질화 방법: 플라즈마 공정 챔버에서 발생된 플라즈마로부터의 이온 및 광자로 규소 기판에 충격을 줌으로써 규소 기판의 미반응성 영역으로부터 수소를 제거하여 미반응성 영역을 반응성 영역으로 전환시키는 단계; 및 히드로질소 가스를 사용하여 반응성 영역을 질화시켜 반응성 영역을 후속 미반응성 영역을 포함하는 질화물 영역으로 전환시키는 단계.
- [0088] 실시예 8. 실시예 7에 있어서, 이온 및 광자는 약 4.06 eV 초과와 평균 에너지를 포함하는, 방법.
- [0089] 실시예 9. 실시예 7 및 8 중 하나에 있어서, 미반응성 영역으로부터 수소를 제거하는 단계 및 반응성 영역을 질화시키는 단계를 동시에 수행하는, 방법.
- [0090] 실시예 10. 실시예 7 내지 9 중 하나에 있어서, 히드로질소 가스는 암모니아(NH₃)를 포함하는, 방법.
- [0091] 실시예 11. 실시예 7 내지 10 중 하나에 있어서, 플라즈마 공정 챔버에서 발생된 플라즈마는 헬륨 플라즈마인, 방법.
- [0092] 실시예 12. 실시예 7 내지 11 중 하나에 있어서, 온도는 약 30°C 미만인, 방법.
- [0093] 실시예 13. 약 400°C 미만의 온도에서 공정 챔버 내에 동일계에서 다음의 단계를 주기적으로 수행하는 것을 포함하는, 필름 성장 방법: 공정 챔버에서 제1 재료를 포함하는 기판의 수소화된 표면 상에 입사한 에너지 플럭스를 사용하여 수소화된 표면으로부터 수소를 제거함으로써 수소화된 표면을 처리하여 수소화된 표면을 반응성 표면으로 전환시키는 단계, 및 반응성 표면을 제2 재료를 포함하는 수소계 가스에 노출시켜 반응성 표면을 후속 수소화된 표면 및 제1 재료 및 제2 재료를 포함하는 화합물을 포함하는 필름으로 전환시키는 단계.
- [0094] 실시예 14. 실시예 13에 있어서, 단계들을 주기적으로 반복하기 전에, 기판을 약 250°C의 온도로 가열하는 단계를 추가로 포함하고, 단계들을 주기적으로 반복하는 동안 상기 온도를 유지시키는, 방법.
- [0095] 실시예 15. 실시예 13 및 14 중 하나에 있어서, 단계들을 주기적으로 반복하기 전에, 공정 챔버 내에서 기판을 플라즈마 공정으로 처리하는 단계를 추가로 포함하고, 상기 기판을 플라즈마 공정과 단계들을 주기적으로 수행하는 것 사이에서 공정 챔버로부터 제거하지 않는, 방법.
- [0096] 실시예 16. 실시예 15에 있어서, 기판의 수소화된 표면을 처리하는 단계는 수소화된 표면을 열 플래싱하여 수소화된 표면의 온도를 국소적으로 증가시키는 단계를 포함하는, 방법.
- [0097] 실시예 17. 실시예 13 내지 16 중 하나에 있어서, 수소화된 표면을 처리하는 단계는 공정 챔버에서 발생된 플라

즈마를 사용하여 수소화된 표면을 처리하는 단계를 포함하는, 방법.

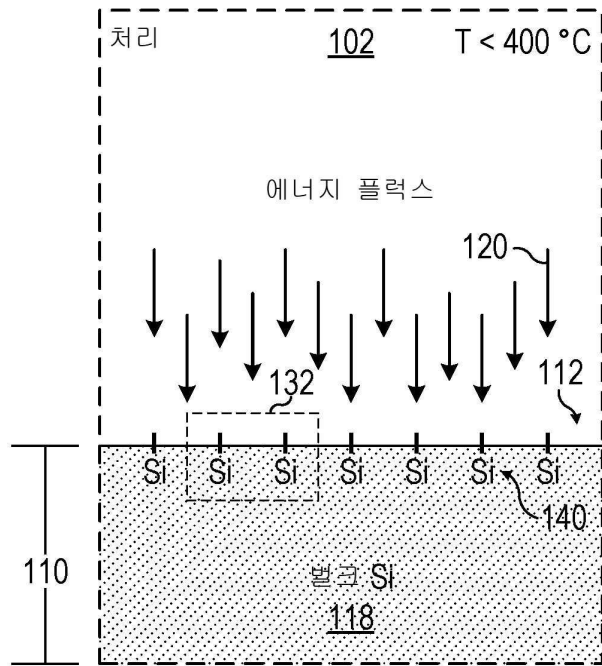
- [0098] 실시예 18. 실시예 13 내지 17 중 하나에 있어서, 제1 재료는 질소이고, 제2 재료는 규소이고, 화합물은 질화규소인, 방법.
- [0099] 실시예 19. 실시예 13 내지 17 중 하나에 있어서, 제1 재료는 질소이고, 제2 재료는 산화규소이고, 화합물은 옥시질화규소인, 방법.
- [0100] 실시예 20. 실시예 13 내지 17 중 하나에 있어서, 제1 재료는 탄소이고, 제2 재료는 규소이고, 화합물은 탄화규소인, 방법.
- [0101] 본 발명이 예시적인 실시형태를 참조하여 설명되었지만, 이 설명이 제한된 의미로 해석되는 것은 아니다. 본 발명의 다른 실시형태뿐만 아니라, 예시적인 실시형태의 다양한 수정 및 조합이, 상세한 설명을 참조할 경우, 당업자에게 명백할 것이다. 따라서, 첨부된 청구범위는 임의의 그러한 변경 또는 실시형태를 포함하는 것으로 의도된다.

도면

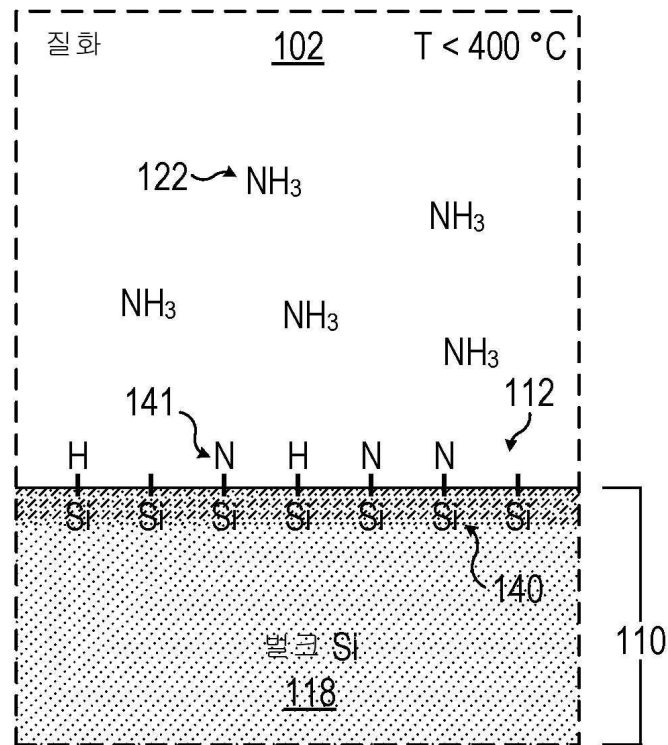
도면1a



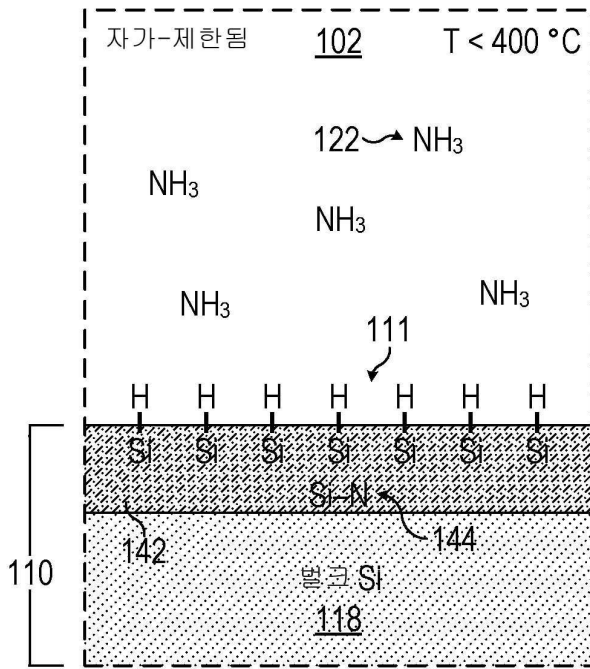
도면1b



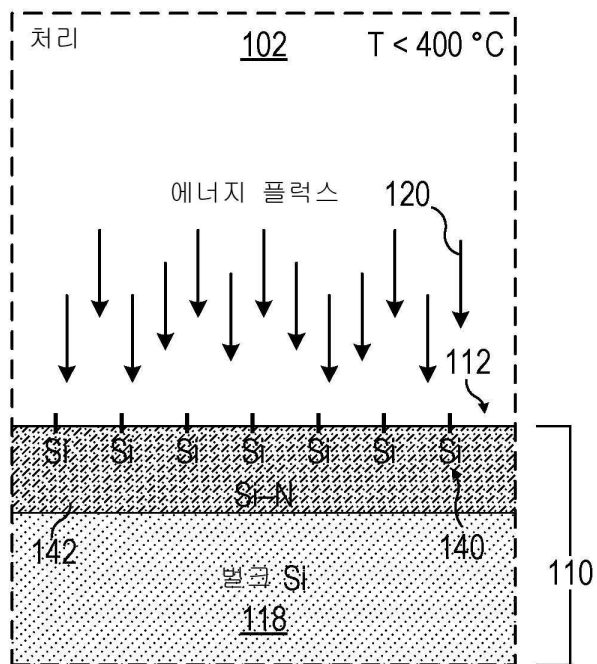
도면1c



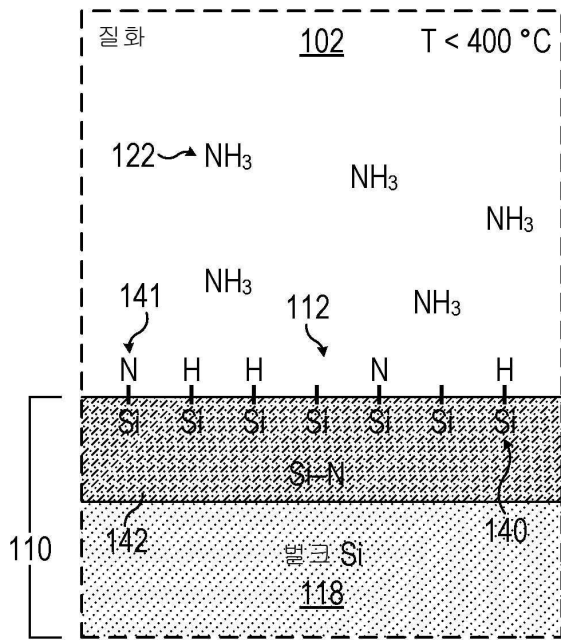
도면1d



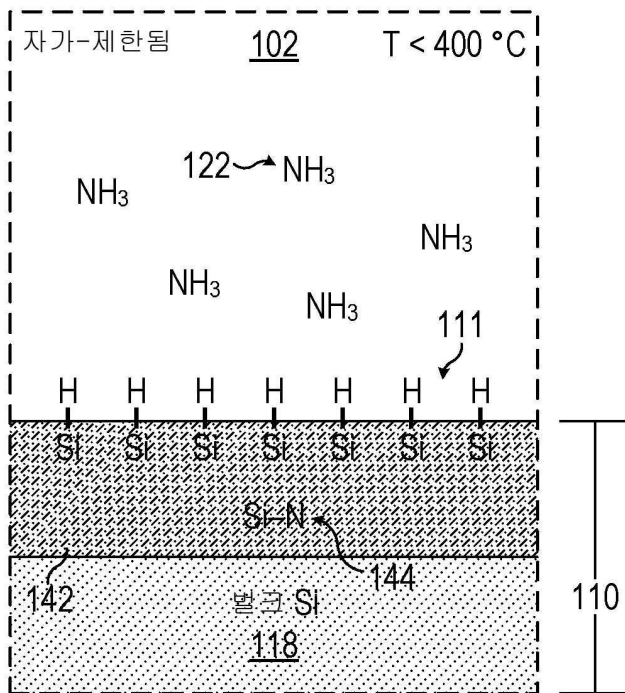
도면1e



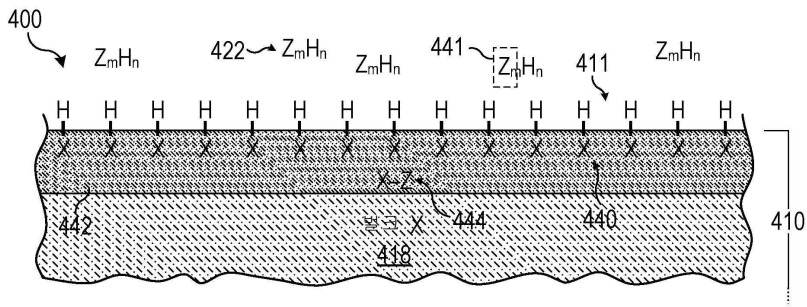
도면1f



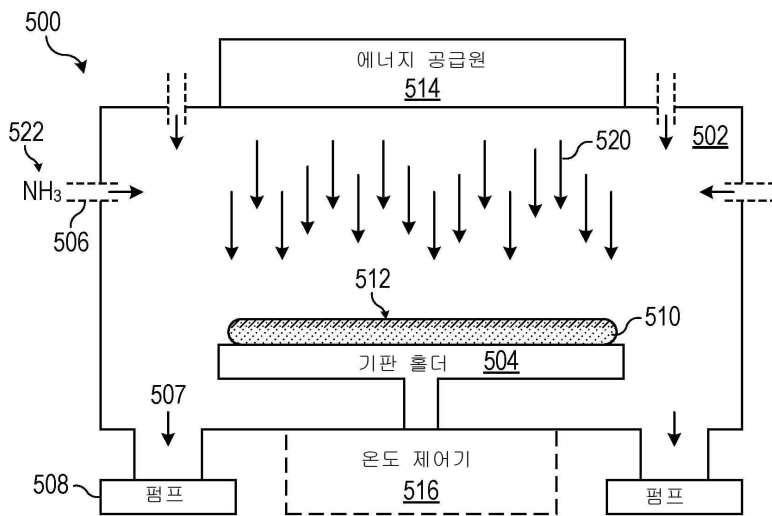
도면1g



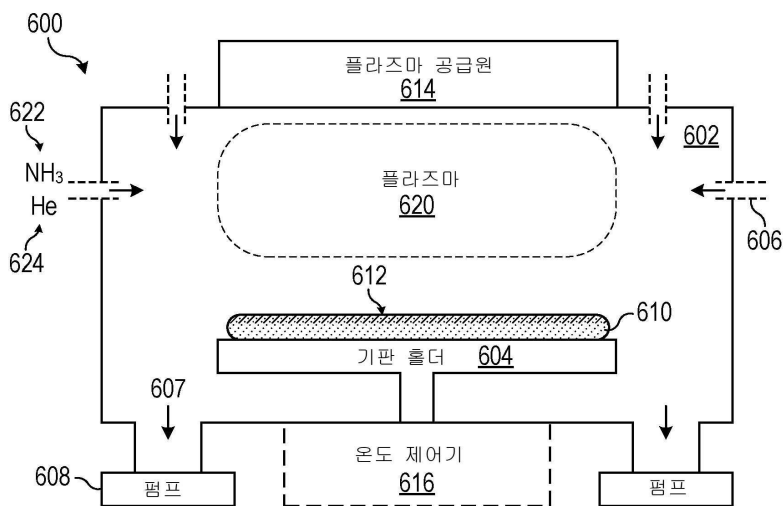
도면4



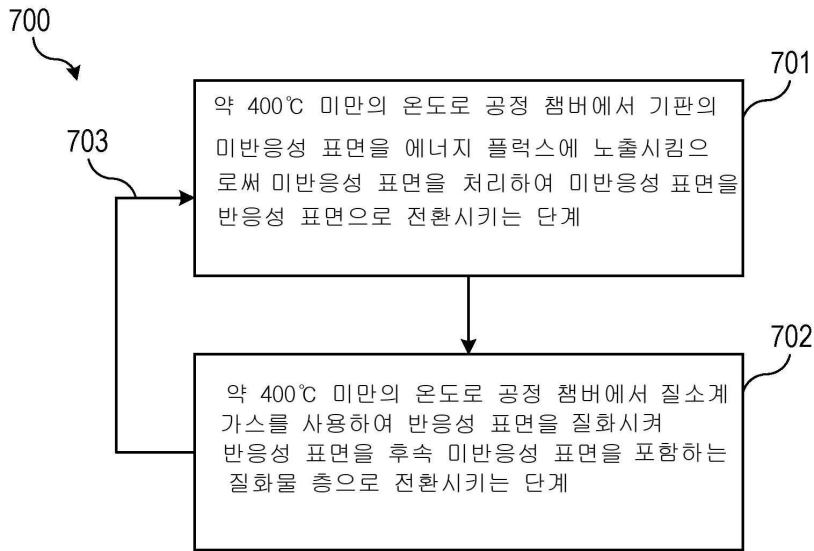
도면5



도면6



도면7



도면8

