(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년01월13일
(11) 등록번호 10-2065483
(24) 등록일자 2020년01월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 21/02 (2006.01) *H01L 21/30* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 21/02238 (2013.01)
H01L 21/02252 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-7004902
(22) 출원일자(국제) 2013년07월25일
심사청구일자 2018년03월15일
(85) 번역문제출일자 2015년02월25일
(65) 공개번호 10-2015-0036768
(43) 공개일자 2015년04월07일
(86) 국제출원번호 PCT/US2013/051985
(87) 국제공개번호 WO 2014/022184
국제공개일자 2014년02월06일
(30) 우선권주장
61/678,452 2012년08월01일 미국(US)
13/869,208 2013년04월24일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2012054475 A*
JP2012516577 A*
KR1020080020964 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
어플라이드 머티어리얼스, 인코포레이티드
미국 95054 캘리포니아 산타 클라라 바우어스 애브뉴 3050
(72) 발명자
판, 헹
미국 95050 캘리포니아주 산타 클라라 루스 카브랄 웨이 2420
로저스, 메튜 스캇
미국 95134 캘리포니아주 산 호세 넘버11 카밀 써클 417
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 백만기

전체 청구항 수 : 총 15 항 심사관 : 양진석

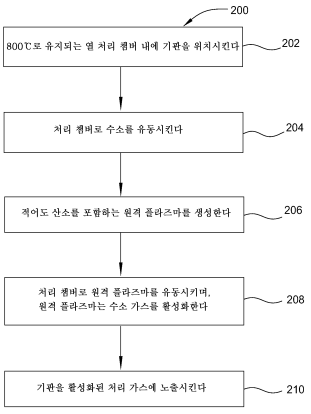
(54) 발명의 명칭 **원격 플라즈마 소스를 이용한 저온에서의 선택적 산화를 위한 장치 및 방법**

(57) 요 약

실리콘을 선택적으로 산화하기 위한 디바이스 및 방법이 설명된다. 노출된 실리콘 표면들의 선택적 산화를 위한 장치는, 복수의 벽, 제1 유입구 접속부 및 제2 유입구 접속부를 구비한 열 처리 챔버 - 벽들은 처리 챔버 내의 처리 영역을 정의함 -; 처리 챔버 내의 기판 지지체; 제1 유입구 접속부와 접속되는 수소 소스; 수소 소스와 접

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도2



속되는 열원; 및 제2 유입구 접속부 및 산소 소스와 접속되는 원격 플라즈마 소스를 포함한다. 비금속 표면들의 선택적 산화를 위한 방법은 800℃ 미만의 온도의 처리 챔버 내에 기판을 위치시키는 단계; 수소를 처리 챔버로 유동시키는 단계; 산소를 포함하는 원격 플라즈마를 생성하는 단계; 처리 챔버 내에서 원격 플라즈마를 수소 가스와 혼합하여, 활성화된 처리 가스를 생성하는 단계; 및 기판을 활성화된 가스에 노출시키는 단계를 포함할 수 있다.

(52) CPC특허분류
H01L 21/3003 (2013.01)

(72) 발명자
티잔드라, 아구스 에스.
미국 95131 캘리포니아주 산 호세 쉐리 안 써클 1842

올센, 크리스토퍼 에스.
미국 94536 캘리포니아주 프레몬트 무어 드라이브 38642

명 세 서

청구범위

청구항 1

노출된 실리콘 표면들의 선택적 산화를 위한 장치로서,

제1 유입구 접속부(inlet connection) 및 제2 유입구 접속부를 갖는 복수의 벽을 구비한 열 처리 챔버 - 상기 복수의 벽은 상기 처리 챔버 내의 처리 영역을 정의함 -;

상기 처리 영역으로 복사 에너지를 전달하기 위해 배치된 에너지 소스;

상기 처리 챔버 내의 기판 지지체;

상기 처리 챔버의 상기 제1 유입구 접속부와 유체 접속하는(in fluid connection) 수소 소스;

상기 수소 소스 및 상기 처리 영역과 유체 접속하는 열원 - 상기 열원은 상기 수소 소스와 상기 처리 영역 사이에 배치되고, 플라즈마를 형성하지 않으면서 수소를 활성화함 -;

상기 처리 챔버의 상기 제2 유입구 접속부와 유체 접속하는 원격 플라즈마 소스; 및

상기 원격 플라즈마 소스와 유체 접속하는 산소 소스

를 포함하는 장치.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 열원은 상기 처리 챔버의 상기 제1 유입구 접속부에 상기 수소 소스를 접속시키는, 장치.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 열원은 핫 와이어 장치(hot wire apparatus)인, 장치.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 수소 소스와의 유체 접속은 불활성 재료를 포함하는 튜빙(tubing)을 포함하는, 장치.

청구항 5

비금속 표면들의 선택적 산화를 위한 방법으로서,

처리 챔버 내에 기판을 위치시키는 단계 - 상기 처리 챔버는 800℃ 미만의 온도로 유지됨 -;

열원에 의해 활성화된 수소 가스를 상기 처리 챔버로 유동시키는 단계 - 상기 열원은 플라즈마를 형성하지 않으면서 수소 가스를 활성화함 -;

산소를 포함하는 원격 플라즈마를 생성하는 단계;

상기 원격 플라즈마를 상기 처리 챔버로 유동시키는 단계 - 상기 원격 플라즈마는 상기 활성화된 수소 가스와 혼합되어, 활성화된 처리 가스를 생성함 -; 및

상기 기판을 상기 활성화된 처리 가스에 노출시켜 원하는 양의 실리콘을 산화하는 단계

를 포함하는 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 활성화된 수소 가스는 산소와 비교하여 적어도 70 원자 퍼센트를 구성하는, 방법.

청구항 7

제5항에 있어서, 산소를 포함하는 원격 플라즈마를 생성하는 단계 전에, 수소 가스 내에 상기 기판을 침지(soaking)하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 침지 단계는 적어도 45초 동안 600℃와 800℃ 사이의 온도로 유지되는, 방법.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 수소 가스의 유량은 3.33 sccm/㎠ 내지 33.33 sccm/㎠인, 방법.

청구항 10

비금속 표면들의 선택적 산화를 위한 방법으로서,

처리 챔버 내에 기판을 위치시키는 단계 - 상기 처리 챔버는 800℃ 미만의 온도로 유지됨 -;

핫 와이어 장치에 근접하여 수소를 유동시켜, 플라즈마를 형성하지 않으면서 활성화된 수소를 생성하는 단계;

상기 활성화된 수소를 상기 처리 챔버로 유동시키는 단계;

산소를 포함하는 원격 플라즈마를 생성하는 단계;

상기 처리 챔버 내에서 상기 원격 플라즈마를 상기 수소와 혼합하여, 활성화된 처리 가스를 생성하는 단계;

상기 기판을 상기 활성화된 가스에 노출시켜, 원하는 양의 실리콘을 산화하는 단계 - 상기 활성화된 가스는 실리콘 표면들을 산화하며 금속 표면들을 환원함 -; 및

상기 기판을 냉각하는 단계

를 포함하는 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 수소는 산소와 비교하여 적어도 70 원자 퍼센트를 구성하는, 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 수소는 상기 활성화된 처리 가스의 최대 95 원자 퍼센트를 구성하는, 방법.

청구항 13

제10항에 있어서, 산소를 포함하는 원격 플라즈마를 생성하는 단계 전에, 수소 내에 상기 기판을 침지하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 침지 단계는 적어도 45초 동안 600℃와 800℃ 사이의 온도로 유지되는, 방법.

청구항 15

제10항에 있어서, 수소의 유량은 3.33 sccm/㎠ 내지 33.33 sccm/㎠인, 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명의 실시예들은 일반적으로 실리콘을 선택적으로 산화하기 위한 장치 및 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 실리콘의 산화는, 집적 회로의 시초로까지 거슬러 올라가서, CMOS 제조의 기본 기술이다. 실리콘의 산화를 위한 가장 흔한 방법들은 O_2, H_2O/H_2, H_2O/O_2, O_2/H_2 또는 그들의 조합의 분위기(ambient)에서의 열 프로세스들에 의존한다. IC 제조에서 실리콘 산화 프로세스를 제공하기 위해 이용되는 하드웨어는 배치 써멀 퍼니스(batch

thermal furnaces) 및 RTP이다. 종래의 산화 시스템 및 프로세스에서, 실리콘 또는 폴리실리콘 상의 산화물 성장을 위한 활성화 에너지를 제공하기 위해 (700℃를 초과하는) 높은 온도가 요구된다.

[0003] 진보한 집적 회로 제조는 실리콘 산화물의 박막들이 실리콘 또는 폴리실리콘 구조물 상에 성장되는 다수의 프로세스 단계를 필요로 한다. 일부 응용들에 있어서, 텅스텐을 포함한 다른 재료들이 산화되지 않도록, 산화 프로세스는 선택적이어야 한다. 현재, 이러한 산화 프로세스를 수행하기 위해 (700℃를 초과하는) 높은 온도에서의 O_2, H_2O/H_2 또는 H_2O/O_2의 분위기에서 열 처리가 이용된다.

[0004] 높은 온도는 프로세스를 유용하게 하기 위한 산화물 성장 속도를 얻는데 필요하고, 일부 경우들에서는 산화물 품질을 위해 요구된다. 그러나, 차세대 디바이스들 중 다수는, 높은 온도와 산화 환경의 조합에 노출되는 경우, 프로세스 흐름 중 산화물 성장이 요구되는 시점에서 심각한 손상을 겪을 것이다. 따라서, 본 기술분야에서는, 다른 표면 재료들은 산화하지 않으면서도 실리콘의 저온에서의 선택적 산화를 허용하는 방법 및 장치가 필요하다.

발명의 내용

[0005] 본 발명의 실시예들은 일반적으로 실리콘의 선택적 산화 방법에 관한 것이다. 일 실시예에서, 노출된 실리콘 표면들의 선택적 산화를 위한 장치는, 제1 유입구 접속부(inlet connection) 및 제2 유입구 접속부를 갖는 복수의 벽을 구비한 열 처리 챔버 - 복수의 벽은 처리 챔버 내의 처리 영역을 정의함 -; 처리 챔버 내의 기판 지지체; 처리 챔버의 제1 유입구 접속부와 유체 접속하는(in fluid connection) 수소 소스; 수소 소스와 접속하는 열원; 처리 챔버의 제2 유입구 접속부와 유체 접속하는 원격 플라즈마 소스; 및 원격 플라즈마 소스와 유체 접속하는 산소 소스를 포함할 수 있다. 일부 실시예들에서, 유체 접속은 불활성 재료를 포함하는 튜빙(tubing)을 포함할 수 있다.

[0006] 다른 실시예에서, 비금속 표면들의 선택적 산화를 위한 방법은 처리 챔버 내에 기판을 위치시키는 단계 - 처리 챔버는 800℃ 미만의 온도로 유지됨 -; 수소를 처리 챔버로 유동시키는 단계; 산소를 포함하는 원격 플라즈마를 생성하는 단계; 원격 플라즈마를 처리 챔버로 유동시키는 단계 - 원격 플라즈마는 수소 가스와 혼합되어, 활성화된 처리 가스를 생성함 -; 및 기판을 활성화된 가스에 노출시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0007] 다른 실시예에서, 비금속 표면들의 선택적 산화를 위한 방법은, 처리 챔버 내에 기판을 위치시키는 단계 - 처리 챔버는 800℃ 미만의 온도로 유지됨 -; 핫 와이어 장치(hot wire apparatus)에 근접하여 수소를 유동시켜, 활성화된 수소를 생성하는 단계; 활성화된 수소를 처리 챔버로 유동시키는 단계; 산소를 포함하는 원격 플라즈마를 생성하는 단계; 처리 챔버 내에서 원격 플라즈마를 수소 가스와 혼합하여, 활성화된 처리 가스를 생성하는 단계; 기판을 활성화된 가스에 노출시켜, 원하는 양의 실리콘을 산화하는 단계 - 활성화된 가스는 실리콘 표면들을 산화하며 금속 표면들을 환원함 -; 및 기판을 냉각하는 단계를 포함할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0008] 위에서 언급된 본 발명의 특징들이 상세하게 이해될 수 있도록, 위에 간략하게 요약된 본 발명의 더 구체적인 설명은 실시예들을 참조할 수 있으며, 그들 중 일부는 첨부 도면들에 도시되어 있다. 그러나, 본 발명은 동등한 효과의 다른 실시예들을 허용할 수 있으므로, 첨부 도면들은 본 발명의 전형적인 실시예들만을 도시하며, 따라서 그것의 범위를 제한하는 것으로 간주되어서는 안 된다는 점에 주목해야 한다.

도 1은 일 실시예에 따른 원격 플라즈마 소스를 갖는 열 처리 챔버의 개략적인 표현이다.

도 2는 일 실시예에 따른 선택적 산화 방법의 블록도이다.

도 3a 및 도 3b는 프리-베이킹(pre-baking)을 이용하여 그리고 프리-베이킹을 이용하지 않고 달성되는 선택적 산화 및 환원의 그래픽 표현이다.

이해를 쉽게 하기 위해, 가능한 경우에는 도면들에 공통인 동일한 구성요소를 지칭하는 데에 동일한 참조 번호들이 이용되었다. 일 실시예에 개시된 구성요소들은 구체적인 언급 없이도 다른 실시예들에서 유리하게 이용될 수 있을 것으로 생각된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0009] 본 발명의 실시예들은 일반적으로 실리콘의 선택적 산화 방법에 관한 것이다. 더 구체적으로, 실시예들은 자연

산화물들(native oxides)을 제거하기 위한 텅스텐의 선택적 환원 및 실리콘의 선택적 산화에 관한 것이다.

[0010] 텅스텐에 우선하는 Si의 선택적 산화는 진보된 CMOS 디바이스들에서 SiO_2 유전체 상의 텅스텐 게이트 전극들 주위의 이온 주입 또는 반응성 이온 에칭(RIE: reactive ion etching)에 의해 유발되는 실리콘 산화물 손상을 복구하기 위한 중요한 프로세스이다. 여기에 설명되는 실시예들은, 원격 플라즈마와 열 처리의 조합을 이용함으로써 급속 열 처리(RTP: rapid thermal processing) 챔버 또는 써멀 퍼니스 내에서 비금속들에 우선하여 실리콘을 선택적으로 산화하기 위해 이용될 수 있다.

[0011] 이론에 속박되는 것을 의도하지 않고서, 실리콘의 산화 동안 유도되는 깁스 자유 에너지(Gibbs free energy) 변화는 텅스텐의 산화 동안의 것보다 크고, 따라서 텅스텐에 우선하는 실리콘의 선택적 산화를 야기한다. 관련 기술의 산화 프로세스에서, 반응은 높은 온도 및 압력에서 기판에 전달되는 수소 및 산소의 연소(combustion) 또는 수증기를 수반한다. 높은 온도는 텅스텐 위스커링(tungsten whiskering)을 야기할 수 있고, 이 텅스텐 위스커링은 텅스텐으로부터 긴 결정질 구조물을 형성하는 것인데, 이는 디바이스 성능에 해로울 수 있다. 텅스텐 위스커링을 고려하면, 더 낮은 온도에서의 선택적 산화를 이용하는 것이 전체 디바이스 성능에 더 유리할 것이다.

[0012] 이하에서는, 본 발명의 실시예들이 도면을 참조하여 더 명확하게 설명된다.

[0013] 도 1은 일 실시예에 따른 원격 플라즈마 소스를 구비한 RTP 챔버이다. 본 발명의 실시예들에서 이용되는 RTP 챔버는, 캘리포니아주 산타클라라에 위치한 Applied Materials, Inc.로부터 입수가능한 Centura 열 처리 시스템 또는 Vantage RTP 시스템과 같이, 기판 주위의 분위기 조건(atmospheric conditions)을 유지하면서 기판을 가열 및 냉각할 수 있는 임의의 유형의 것일 수 있다. 다른 제조자로부터의 챔버들을 포함하는 다른 열 처리 챔버들도 본 발명의 범위로부터 벗어나지 않고서 본 발명의 실시예들에서 이용될 수 있을 것으로 예상된다.

[0014] RTP 챔버는 기판 지지체에 형성된 저항 가열 소자로부터의 것과 같은 저항 열로부터의 가열, 가열 램프로부터의 것과 같은 복사 열로부터의 가열, 또는 레이저 어닐링 시스템으로부터의 것과 같은 복사 에너지로부터의 가열을 이용할 수 있다.

[0015] 처리 챔버(100)는, 기판(102)이 열 처리될 수 있는 처리 영역(110)을 정의하는 챔버 바디(101)를 일반적으로 포함한다. 기판(102)은 처리 영역(110)을 정의하는 데에 도움이 될 수 있는 기판 지지체(112) 상에 위치된다. 에너지 소스(103)는 복사 에너지(105)를 처리 영역(110)을 향해 지향시키도록 구성된다. 센서(108)는 챔버 바디(101) 내부의 컴포넌트들의 속성을 측정하기 위한 위치에 배치된다. 일 실시예에서, 센서(108)는 기판(102)으로부터의 복사 에너지를 획득 및 측정함으로써 기판(102)의 온도를 측정하도록 구성된다. 센서(108)는 시스템 제어기(109)에 접속될 수 있고, 이 시스템 제어기는 센서(108)로부터의 측정치에 따라 에너지 소스(103)를 조절하기 위해 이용될 수 있다.

[0016] 원격 플라즈마 소스(120)가 처리 챔버(100)와 접속된다. 본 발명의 실시예들에서 이용되는 원격 플라즈마 소스는, 메사추세츠주 앤도버에 위치한 MKS Instruments로부터 입수가능한 R*evolution III 원격 RF 플라즈마 소스와 같이, 적어도 산소를 포함하는 원격 플라즈마를 형성하기 위해 이용될 수 있는 임의의 유형의 것일 수 있다. 다른 제조자로부터의 챔버들을 포함하는 다른 원격 플라즈마 챔버들도 본 발명의 범위로부터 벗어나지 않고서 본 발명의 실시예들에서 이용될 수 있을 것으로 예상된다.

[0017] 원격 플라즈마 소스(120)는 시선(line of sight) 튜빙일 수 있는 제1 튜빙(122)을 통해 처리 챔버(100)에 유체 연결된다. 또한, 유도 결합된 원격 플라즈마 소스와 같은 원격 플라즈마 소스(120)에 산소 가스 소스(126)가 유체 연결된다. 다른 실시예들은, 처리 챔버(100)의 처리 영역(110)에 전달될 수 있는 산소/불활성 가스 플라즈마를 생성하기 위해, 원격 플라즈마 소스(120)와 연결된 불활성 가스 소스(128)를 포함할 수 있다.

[0018] 제1 튜빙(122)은 원격 플라즈마 소스(120)를 처리 챔버(100)에 유체 연결한다. 여기에서 이용되는 "시선"이라는 용어는 튜빙의 표면에의 라디칼 재결합 또는 흡수의 가능성을 최소화하기 위해 원격 플라즈마 소스(120)와 처리 챔버(100) 사이의 짧은 거리를 전달하도록 의도된 것이다. 제1 튜빙(122)은, 원격 플라즈마 소스(120)에 의해 제공되는 산소 라디칼들의 흡수 및/또는 재결합을 방지하기 위해, 사파이어, 석영, 또는 다른 세라믹 재료와 같은 불활성 재료를 포함할 수 있다. 제1 튜빙(122)은 원격 플라즈마 소스(120)에서 발생되는 산소 라디칼들에 대해 처리 챔버(100)로의 짧은 직접 경로를 제공하도록 구성될 수 있다.

[0019] 수소 가스 소스(124)는 처리 챔버(100)에 접속된다. 수소 가스 소스(124)는 수소 가스를 처리 영역(110)에 전달하고, 거기에서 수소 가스는 원격 플라즈마 소스(120)로부터 전달되는 산소를 포함하는 원격 플라즈마에 의해

활성화될 것이다. 핫 와이어 장치(130)는 수소 가스 소스(124)와 처리 챔버(100) 사이에 선택적으로 위치될 수 있다. 핫 와이어 장치(130)를 구비한 실시예들에서, 수소 가스는 핫 와이어 장치(130)의 핫 필라멘트 위에 유동될 수 있고, 이 핫 와이어 장치는 수소를 챔버에 전달하기 전에 수소를 활성화한다. 또한, 핫 와이어 장치(130)는 시선 튜빙과 같은 제2 튜빙(132)을 이용하여 처리 챔버에 접속될 수 있다. 제1 튜빙(122)을 위한 구성 및 파라미터들이 제2 튜빙(132)을 위해 이용될 수 있다.

[0020] 텅스텐 상에 위스커 구조물을 동시에 형성하지 않으면서 실리콘 산화물을 형성하는 데에 있어서, 온도 제어가 중요하다. 그러한 것으로서, 여기에 설명되는 실시예들에서 이용되는 RTP 챔버는 챔버 내의 기판의 고속 가열 및 냉각을 이용하여 500℃와 1100℃ 사이의 범위에서 온도를 제어할 수 있어야 한다. 그러한 가열 및 냉각은 기판 지지체에서의 가열 소자들 및/또는 냉각제 포트들과 같은 구조물들을 이용하여 수행될 수 있다.

[0021] 도 2는 일 실시예에 따른 선택적 산화 방법의 블록도이다. 단계(202)에서와 같이, 방법(200)은 열 처리 챔버 내에 기판을 위치시키는 단계를 포함할 수 있고, 여기에서 기판은 800℃ 미만의 온도로 유지된다. 800℃를 초과하는 온도들에서는, 기판의 표면에 퇴적된 텅스텐 피쳐들 상에 텅스텐 위스커들이 형성될 수 있다. 텅스텐 위스커들이 성장함에 따라, 그것들은 기판의 불균일한 표면을 생성할 뿐만 아니라 근처의 피쳐들에 접촉할 수 있다. 또한, 약 800℃ 미만으로 온도를 유지하는 것은 낮은 열 버짓(thermal budget)을 갖는 응용들에 이롭다. 그러므로, 약 800℃ 미만, 바람직하게는 약 700℃ 이하의 온도로 기판을 유지하는 것은 반도체 디바이스의 전체 기능성에 이로울 수 있다.

[0022] 단계(204)에서와 같이, 방법(200)은 처리 챔버로 수소를 유동시키는 단계를 더 포함할 수 있다. 실리콘은, 매우 높은 온도와 긴 시간을 통상적으로 필요로 하는 O_2 또는 H_2O 내에서의 종래의 열 산화에 의해서는 산화하기가 어렵다. 산소 플라즈마에 의해 발생되는 종들(species)을 포함하는 원자 산소(atomic oxygen) 내에서 산화하는 것이 알려져 있다. 또한, 플라즈마에 의해 활성화된 O_2를 포함하는 O_2와 H_2 혼합물의 사용은 실리콘 및 다른 재료들, 예컨대 텅스텐의 산화의 속도 및/또는 상대 속도를 또한 변화시키면서 실리콘의 산화를 허용할 수 있다.

[0023] 적절한 크기의 챔버 내의 300㎜ 기판에 대하여, H_2의 유량은 약 1 slm 내지 약 10 slm(약 3.33 sccm/㎠ 내지 약 33.33 sccm/㎠)일 수 있다. 수소는 1 Torr와 2 Torr 사이, 예컨대 1.5 Torr의 전체 챔버 압력을 유지하도록 챔버로 유동될 수 있다. 기판의 온도는, 약 600℃까지 하강된 기판과 같이, 약 550℃와 약 650℃ 사이로 하강될 수 있다. 일부 실시예들에서, 챔버는 기판과 동일한 온도로 유지될 수 있다.

[0024] 다른 실시예는 사전-침지(pre-soak)/프리-베이킹 프로세스를 포함할 수 있다. 일 실시예에서, 수소(H_2)는 기판이 내부에 위치되어 있는 처리 챔버로 유동된다. 다음으로, 기판을 약 700℃로 유지하면서, 약 450 Torr와 약 550 Torr 사이, 예컨대 530 Torr의 H_2 내에 기판이 침지된다. 다음으로, 기판은 약 45초와 약 75초 사이, 예컨대 60초의 짧은 기간 동안 H_2 침지로 유지된다. 관련 데이터는, H_2 내의 사전-침지가 텅스텐의 표면 상에 형성된 자연 산화물을 환원하는 동시에 실리콘 산화물을 형성하는 데에 이로울 수 있음을 보여준다.

[0025] 또 다른 실시예들은 H_2를 챔버로 유동시키기 전에 H_2의 핫 와이어 활성화를 이용하는 것을 포함할 수 있다. 이러한 실시예에서, H_2는 핫 필라멘트 위에 유동된다. 필라멘트는 텅스텐 또는 루테늄-텅스텐과 같은 내부식성 금속 또는 합금으로 구성될 수 있다. 핫 필라멘트는 플라즈마를 형성하지 않으면서 수소를 활성화할 수 있고, 그에 의해, 플라즈마로서 수소를 이용할 때 나타날 수 있는 더 유해한 영향들 중 일부를 방지한다. H_2 및 이온화된 수소를 포함할 활성화된 수소는 처리 챔버로 유동되고, 거기에서 활성화된 수소는 텅스텐과 같은 노출된 금속의 표면 상에 형성된 자연 산화물들로부터 산소를 추출하고, 실리콘 상에 산소를 퇴적할 수 있다. 텅스텐의 환원은 70 원자% 내지 95 원자%의 수소에서 나타났다.

[0026] 단계(206)에서와 같이, 방법(200)은 산소를 포함하는 원격 플라즈마를 생성하는 단계를 더 포함할 수 있다. 원격 플라즈마로서의 H_2의 형성에 관하여 다수의 이슈가 있다. 다른 무엇보다도 먼저, 플라즈마로 변환된 때의 H_2는 소스 및 다른 챔버 컴포넌트들, 예컨대 양극 산화된(anodized) 알루미늄, 석영 및 사파이어로 구성된 컴포넌트들을 공격할 수 있다. 이러한 반응은 너무 이른 소스 고장(source failure)을 초래할 수 있다. 또한, H_2와의 반응은 기판 상에 퇴적될 수 있는 금속 수소화물과 같은 퇴적 프리커서들(deposition precursors)을 생성할 수 있다. 산소 단독의 원격 플라즈마를 형성함으로써, 기판에 최소한의 손상을 주면서, 그리고 챔버의 다른 부분들과 접촉할 때의 수소 플라즈마의 유해한 영향들을 갖지 않으면서, 산소의 활성화된 종들이 형성될 수 있다. 또한, 활성화된 산소는, 기판에 대한 이온화된/라디칼화된 수소의 영향을 제한하기 위해서 기판의 존재 하에 수

소를 활성화하는데 이용될 수 있다.

[0027] 산소 가스는 300㎠ 기판에 대해 약 1 slm 내지 약 5 slm(약 3.33 sccm/㎠ 내지 약 16.67 sccm/㎠)으로 원격 플라즈마 소스로 유동된다. 산소 가스는 불활성 가스와 혼합되어, 산소 가스 혼합물을 형성할 수 있다. 불활성 가스는 아르곤, 헬륨 또는 크립톤과 같은 가스들을 포함할 수 있다. 다음으로, 산소 가스 또는 혼합물은 에너지 소스를 이용하여 플라즈마로 변환될 수 있다. 에너지 소스는 용량성, 유도성, 또는 극초단파 에너지 소스일 수 있다.

[0028] 단계(208)에서와 같이, 방법(200)은 원격 플라즈마를 처리 챔버로 유동시키는 단계를 더 포함할 수 있고, 여기에서 원격 플라즈마는 수소 가스와 혼합되어, 활성화된 처리 가스를 생성한다. 플라즈마는 유동 전에 냉각(quench)되도록 허용되거나, 또는 시선 튜브를 통해 챔버로 플라즈마로서 유동될 수 있다. 플라즈마는 기판 위에서 수소와 혼합되어, H, O 및 OH 분자를 생성한다. 기판의 온도는 실리콘 산화물들의 형성을 유리하게 하기 위해 550℃와 650℃ 사이, 예컨대 600℃로 유지된다.

[0029] 일 실시예에서, 프리-베이킹 단계에서 챔버로 유동된 수소는 활성화된 처리 가스를 위한 수소 가스로서 재사용될 수 있다. 다른 실시예들은, 활성화된 가스를 생성하기 위해 수소를 유동시키기 전에, 불활성 가스 또는 수소 가스로 챔버를 세정하는 단계를 포함할 수 있다. 이러한 단계들은 산소 플라즈마의 형성과 동시에 일어날 수 있다. 또한, 수소는, 산소 플라즈마가 원격 플라즈마 소스로부터 유동되기 전에 챔버로 유동될 수 있거나, 또는 동시에 유동되어 기판 위에서 산소 플라즈마와 혼합될 수 있다.

[0030] 단계(210)에서와 같이, 방법(200)은, 실리콘을 산화하며 텅스텐과 같은 노출된 금속들을 환원하기 위해, 기판을 활성화된 가스에 노출시키는 단계를 더 포함할 수 있다. 일반적으로 실리콘의 플라즈마 산화는 온도를 포함하는, 그러나 플라즈마 내에 형성된 산소 라디칼들의 존재로 인해 열 산화보다 훨씬 더 낮은 활성화 에너지를 포함하는 아레니우스형 종속(Arrhenius-like dependence)을 따른다. 산소의 활성화, 및 후속하거나 동시적인 수소의 활성화로 인해, 실리콘이 산화된다. 또한, 수소 및 산소의 활성화된 종들은 동일한 조건들 하에서 텅스텐의 환원을 초래할 수 있다.

[0031] 도 3a는 실리콘 기판들 상의 증가된 실리콘 산화물 성장을 보여주는 실험 데이터이다. 모든 데이터는 300mm 베어(bare) 실리콘 기판들로부터 수집되었다. 기판들은 처음에 700℃로 가열되었고, 선택적인 프리-베이킹 단계가 후속했다. 선택적인 프리-베이킹 단계는 530 Torr의 압력에서 60초 동안 H_2 내에 침지하는 것을 포함한다. 프리-베이킹 단계 후에, 온도는 600℃까지 하강되었고, 압력은 1.5 Torr로 변화되었다. 선택적인 산화 부분 동안, 온도는 600℃로 유지되었다. 원격 플라즈마는 60초 동안 3000W로 고정된 소스 전력을 이용하여 산소로부터 생성되었고, 다음으로 챔버로 유동되었으며, 거기에서 챔버 내에 별도로 유동되는 H_2와 혼합되었다. 챔버 내의 H_2 및 O_2의 총 압력은 1.5 Torr였다.

[0032] 그래픽 표현은 80 원자% 내지 100 원자% H_2의 실리콘 산화물 두께를 보여준다. 실리콘 성장은 80 원자%와 90 원자% 수소 사이(각각 20 원자%와 10 원자% 산소)에서 더 높았다. 다른 유사한 실험(여기에는 나타나지 않음)에서 발견된 바와 같이, 70 원자%와 95 원자% 수소 사이(각각 30 원자%와 5 원자% 산소)에서 실리콘 상에서의 최적의 산화물 성장을 제공한다. 실리콘 산화물 두께는 베이킹되지 않은 실리콘 기판에 비해 프리-베이킹된 실리콘 기판들에 대해 일관되게 더 높아서, 증가된 온도를 필요로 하지 않으면서 0.2A와 0.8A 사이의 증가된 두께를 제공한다. 프리-베이킹된 실리콘 산화물은, 자연 산화물의 존재 하에서 수소에 의해 재분포되는 격리된 산소(sequestered oxygen)로부터의 산화물 성장일 수 있는 100% H_2 샘플에서 현저히 더 높다.

[0033] 도 3b는 자연 텅스텐 산화물의 환원을 보여주는 실험 데이터이다. 모든 데이터는 CVD 프로세스들에 의해 퇴적된 텅스텐을 갖는 300mm 실리콘 기판들로부터 수집되었다. 기판들은 처음에 700℃로 가열되었고, 선택적인 프리-베이킹 단계가 후속되었다. 선택적인 프리-베이킹 단계는 530 Torr의 압력에서 60초 동안 H_2 내에 침지하는 것을 포함한다. 프리-베이킹 단계 후에, 온도는 600℃까지 하강되었고, 압력은 1.5 Torr로 변화되었다. 선택적인 산화 부분 동안, 온도는 600℃로 유지되었다. 원격 플라즈마는 60초 동안 3000W로 고정된 소스 전력을 이용하여 산소로부터 생성되었고, 다음으로 챔버로 유동되었으며, 거기에서 챔버 내에 별도로 유동되는 H_2와 혼합되었다. 챔버 내의 H_2 및 O_2의 총 압력은 1.5 Torr였다.

[0034] 그래픽 표현은, 산소가 없을 때와 비교하여, 수소 및 산소 둘 다가 존재할 때의 자연 텅스텐 산화물 두께의 일반적인 감소를 보여준다. 산화물 농도는 X선 광전자 분광법(XPS: X-ray photoelectron spectroscopy)을 이용

하여 측정되었다. XPS 측정은 퇴적된 대로의(as-deposited) 텅스텐(자연 WO_x)에서의 38-39% 산소%를 보여준다. 자연 WO_x 함량에서의 감소는 80 원자%와 90 원자% 수소 사이(각각 20 원자%와 10 원자% 산소)에서 더 높았다. 다른 유사한 실험(여기에 나타내지 않음)에서 발견된 바와 같이, 자연 WO_x의 환원을 위해 70 원자%와 95 원자% 수소 사이(각각 30 원자%와 5 원자% 산소)가 이용될 수 있다. 실리콘 산화물 두께에 관련하여, 자연 WO_x는 베이킹되지 않은 텅스텐 코팅된 기판들에 비해 프리-베이킹된 텅스텐 코팅 기판들에 대해 일관되게 더 낮아서, 증가된 온도를 필요로 하지 않으면서 2%와 3% 사이의 산화물 환원을 제공한다. 프리-베이킹된 자연 WO_x는 100% H_2 샘플에서 더 낮고, 이는 전체적인 자연 WO_x 환원에 있어서 산소 처리와 상승적으로(synergistically) 작용하는 프리-베이킹 프로세스에 대한 이로움을 입증한다.

[0035] 앞에서 논의되었지만, 텅스텐은 챔버들 간에서의 이송 동안과 같이 분위기(atmosphere)와의 접촉에 의해 산화물을 형성할 수 있다. 이러한 산화물은 기판 상에 형성된 텅스텐 피쳐들의 수명을 단축하고 기능성을 저하시킬 수 있다. 이와 같이, 이들 결함들을 제거하는 것이 중요하다. 그러므로, 감소된 자연 WO_x 형성의 이로움들은 저온에서의 실리콘 산화물 생성에 대해 교시된 것과 동일한 프로세스 및 조건들을 이용하여 달성될 수 있다. 또한, 동일한 프로세스에 의해 실리콘을 산화하는 것과 텅스텐을 환원하는 것의 조합은, 자연 WO_x 층으로부터 산소를 격리하고, 노출된 실리콘 상에 실리콘 산화물을 형성하는 것에 의해 더 상승적으로 작용할 수 있다.

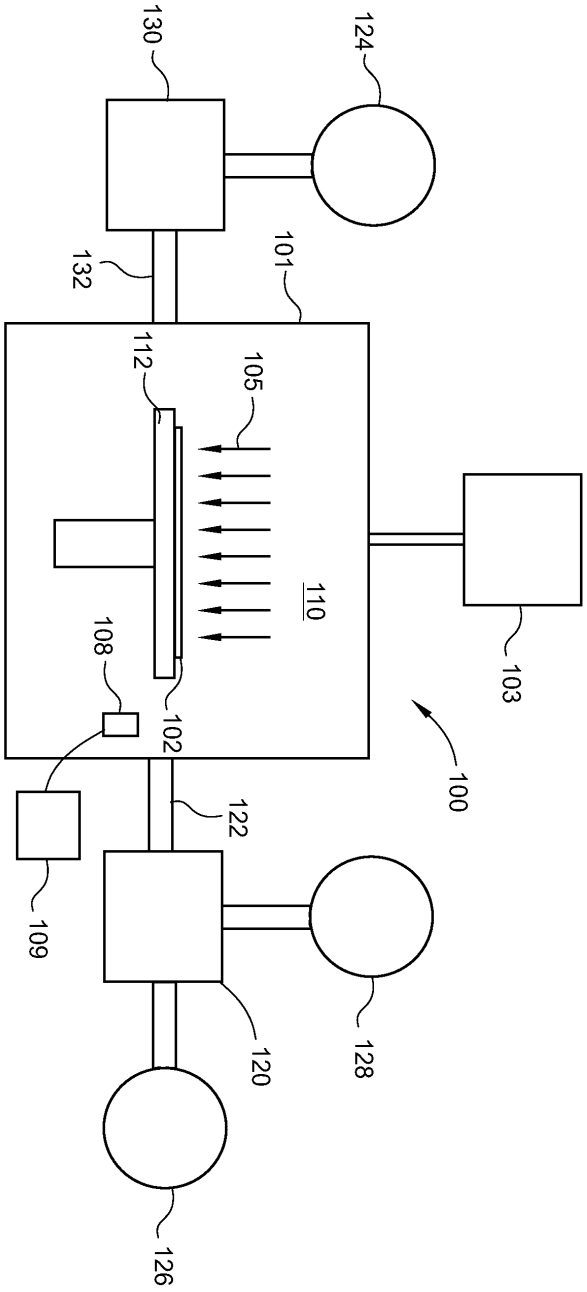
[0036] 80%보다 높은 수소 농도를 이용하면, 텅스텐 필름 내의 XPS 측정 O%는 온도, 프리-베이킹 조건 및 RP 전력에 의존하는 환원의 결과로서 31% 내지 33%로 저하되었다. 그러므로, 600℃에서 적어도 80 원자%의 챔버 내 수소 농도를 이용하여 선택적 산화가 실현될 수 있다고 결론지어진다. 위에 설명된 것과는 다른 온도들, 압력들, 유량들 및 디바이스 파라미터들이 여기에 개시된 것과 동일한 이로움을 제공할 수 있으므로, 여기에 설명되는 실험 파라미터들은 제한으로서 의도되지는 않는다.

[0037] 여기에 설명되는 실시예들은, 자연 WO_x를 환원시키면서, 노출된 실리콘을 선택적으로 산화하는 장치 및 방법에 관한 것이다. NAND 플래시 디바이스의 형성 동안과 같은 기판의 처리 동안, 실리콘 산화물 층은 에칭과 같은 프로세스들에 의해 손상될 수 있다. 또한, 위에 설명된 바와 같이, 텅스텐과 같은 퇴적된 대로의 금속들은 디바이스 성능에 해로울 수 있는 자연 산화물들을 포함한다. 위에서 설명된 장치 및 방법은, 800℃가 넘는 온도 없이, 노출된 실리콘으로부터 실리콘 산화물을 형성하는 동시에 퇴적된 금속들 상의 자연 산화물을 환원할 수 있다.

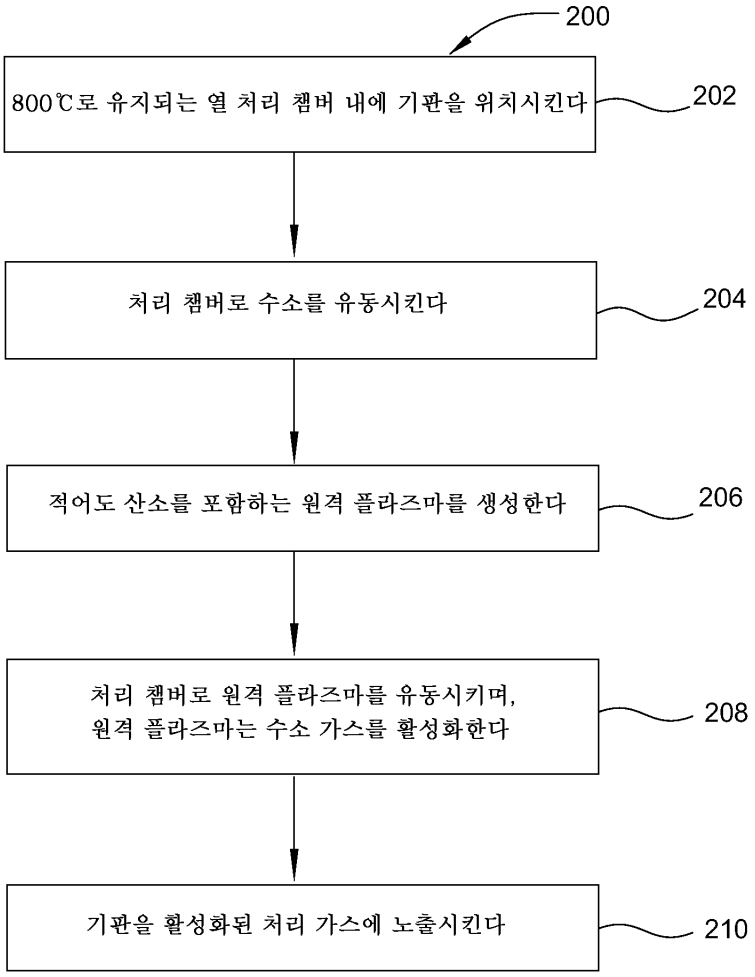
[0038] 상술한 것은 본 발명의 실시예들에 관한 것이지만, 본 발명의 다른 실시예들 및 추가의 실시예들은 그것의 기본 범위로부터 벗어나지 않고서 고안될 수 있으며, 그것의 범위는 이하의 청구항들에 의해 결정된다.

도면

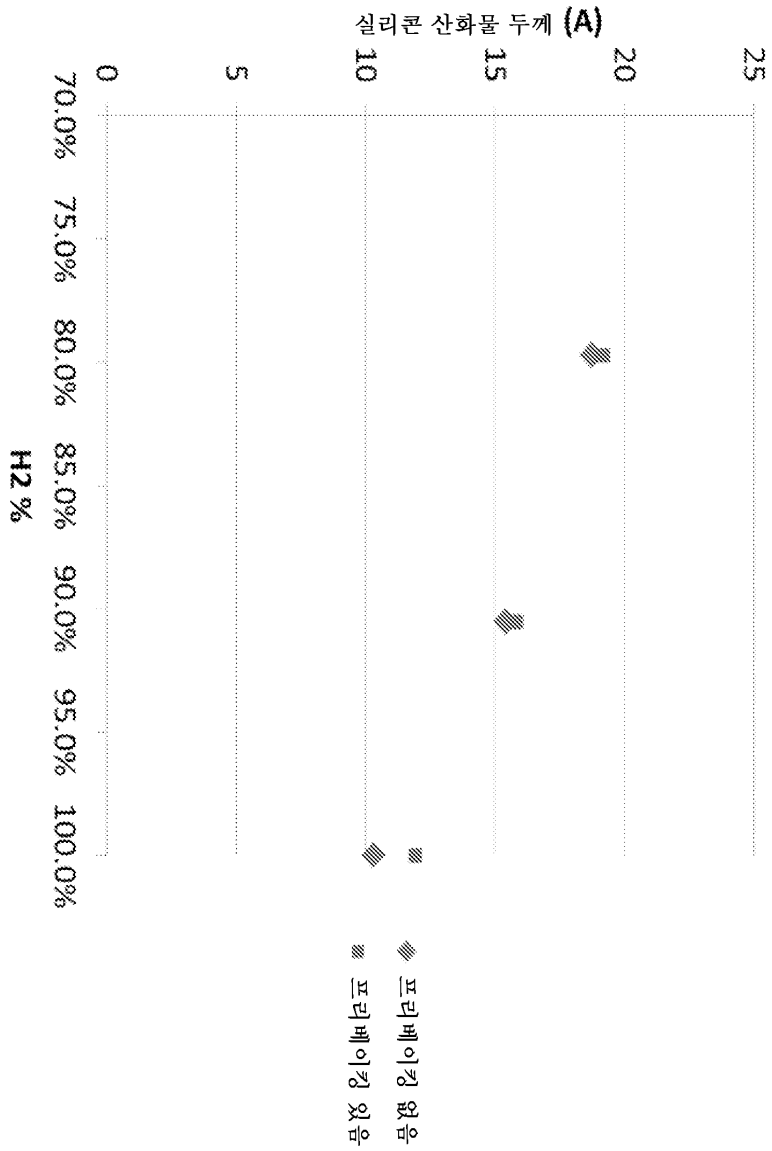
도면1



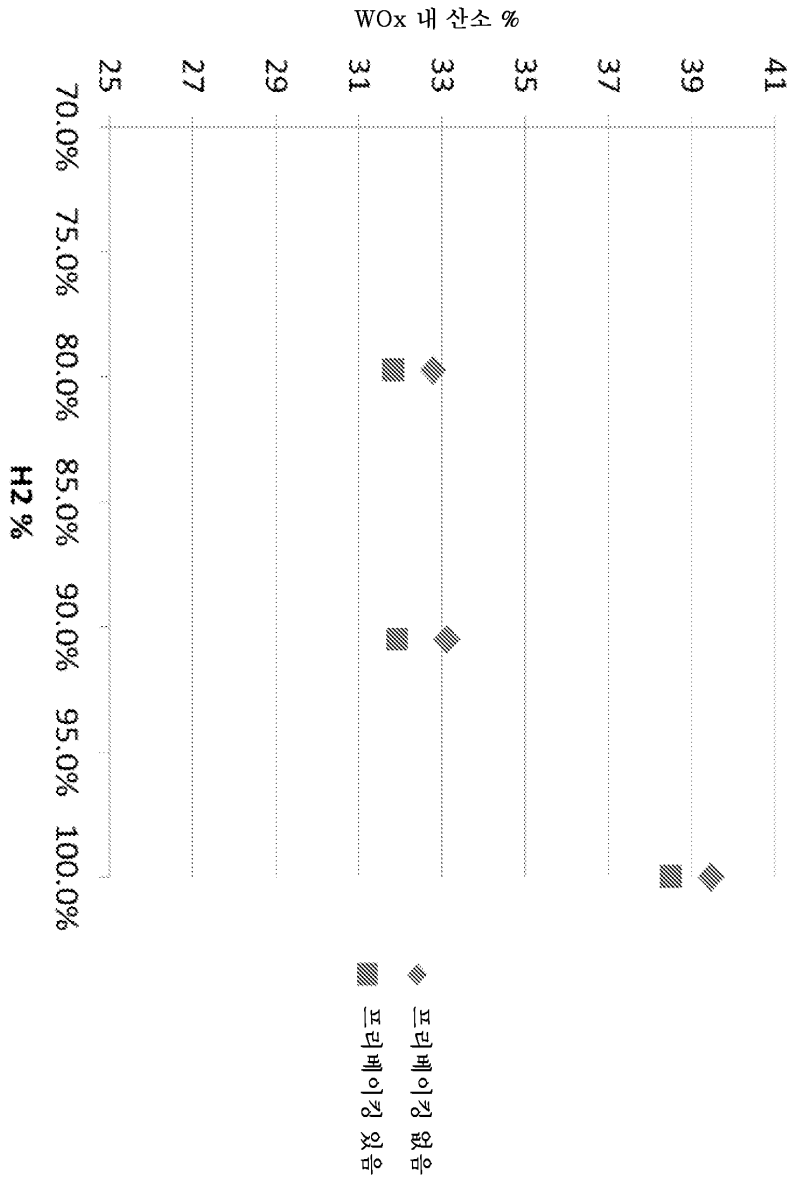
도면2


200
800℃로 유지되는 열 처리 챔버 내에 기판을 위치시킨다
202
처리 챔버로 수소를 유동시킨다
204
적어도 산소를 포함하는 원격 플라즈마를 생성한다
206
처리 챔버로 원격 플라즈마를 유동시키며,
원격 플라즈마는 수소 가스를 활성화한다
208
기판을 활성화된 처리 가스에 노출시킨다
210

도면3a


실리콘 산화물 두께 (A)
25
20
15
10
5
0
70.0%
75.0%
80.0%
85.0%
90.0%
95.0%
100.0%
H2 %
프리베이킹 없음
프리베이킹 있음

도면3b


WOx 내 산소 %
41
39
37
35
33
31
29
27
25
70.0%
75.0%
80.0%
85.0%
90.0%
95.0%
100.0%
H2 %
프리베이킹 없음
프리베이킹 있음