



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0027573  
(43) 공개일자 2013년03월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C23C 16/40 (2006.01) C23C 16/42 (2006.01)  
C23C 16/455 (2006.01) H01L 21/316 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2013-7004043(분할)  
(22) 출원일자(국제) 2006년03월17일  
심사청구일자 없음  
(62) 원출원 특허 10-2012-7002046  
원출원일자(국제) 2006년03월17일  
심사청구일자 2012년02월24일  
(85) 번역문제출일자 2013년02월18일  
(86) 국제출원번호 PCT/EP2006/060829  
(87) 국제공개번호 WO 2006/097525  
국제공개일자 2006년09월21일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2005-077608 2005년03월17일 일본(JP)

(71) 출원인  
레르 리키드 쏘시에떼 아노님 뿌르 레뒤투드 에렉  
스펠라파시옹 데 프로세데 조르즈 클로드  
프랑스 파리 (우편번호 75007) 게 도르세 75번지  
(72) 발명자  
듀썬라트, 크리스찬  
일본 이바라키 305-0035 이바라키 츠쿠바시 마츠  
시로 4-15-2 츠쿠바-마츠시로 4-2-1 #204  
가티네우, 줄리엔  
일본 이바라키 300-3261 이바라키 츠쿠바시 하나  
바타케 3-19-9 메무로 #301  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
김영, 양영준

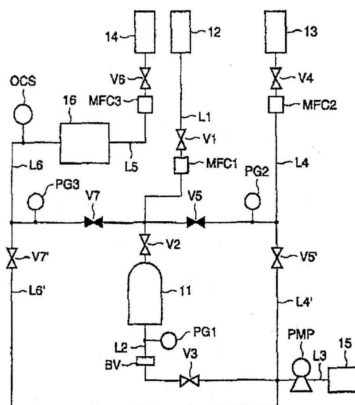
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 산화규소 함유 필름의 형성 방법

(57) 요약

산화규소 필름의 형성 방법은, 반응 챔버 내에 처리 기판을 마련하는 단계와, 50 내지 400℃의 기판 온도로 감압 상태에서 불활성 가스를 반응 챔버 내에 공급함으로써 반응 챔버 내의 가스를 퍼지하는 단계와, 동일한 온도 및 감압 상태에서, 반응 챔버 내로 기상 규소 화합물의 펄스 도입에 의해 처리 기판 상의 규소 화합물을 흡착하는 단계와, 동일 온도 및 감압 상태에서 반응 챔버 내의 흡착되지 않은 규소 화합물을 불활성 가스로 퍼지하는 단계와, 동일 온도 및 감압 상태에서 오존 함유 혼합 가스의 펄스를 반응 챔버 내로 도입하고 처리 기판 상에 흡착된 규소 화합물과의 산화 반응에 의해 산화규소를 생성하는 단계와, 필요에 따라 기판 상에 원하는 두께를 얻기 위하여 상기 단계들을 반복하는 단계를 포함한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

**야나기타, 가즈타카**

일본 이바라키 300-2622 이바라키 츠쿠바시 가나메  
187-4

**츠카다, 에리**

일본 이바라키 305-0035 이바라키 츠쿠바 마츠시로  
2-13-3 306 아무어 리베르테 18

**스즈키, 이쿠오**

일본 이바라키 300-3264 이바라키 츠쿠바시 시노자  
키 567-3

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

- a) 반응 챔버, 및 반응 챔버 내에 배치된 적어도 하나의 기판을 마련하는 단계;
  - b) 비스(디에틸아미노)실란을 반응 챔버 내로 도입하는 단계;
  - c) 산소 및 오존으로부터 선택된 적어도 하나의 산소 함유 가스의 형태로 산소 소스를 반응 챔버 내로 도입하는 단계; 및
  - d) 50℃ 이상 100℃ 미만의 온도로 유지된 기판 상에 산화규소 함유 필름을 증착하는 단계
- 를 포함하며,

산화규소 함유 필름을 원자층 증착(ALD) 타입의 공정 또는 펄스된 화학 기상 증착(pulsed-CVD) 공정을 통해 기판 상에 증착시키는, 기판 상의 산화규소 함유 필름의 형성 방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 산소 소스가 PECVD 리액터를 이용한 산소를 포함하는 것인 산화규소 함유 필름의 형성 방법.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 산소 소스가 산소 및 오존 발생기에 의해 생성된 오존의 혼합 가스인 산화규소 함유 필름의 형성 방법.

### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 비스(디에틸아미노)실란의 도입과 산소 함유 가스의 도입 사이에 반응 챔버를 불활성 가스로 퍼지하는 단계를 추가로 포함하는, 산화규소 함유 필름의 형성 방법.

### 청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 산소 함유 가스의 도입 후에 반응 챔버를 불활성 가스로 퍼지하는 단계를 추가로 포함하는, 산화규소 함유 필름의 형성 방법.

### 청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 증착된 산화규소 함유 필름은 평균  $8 \times 10^{21}$  원자/cc 미만의 수소원자를 포함하는 것인, 산화규소 함유 필름의 형성 방법.

### 청구항 7

제4항에 있어서, 산소 함유 가스의 도입 후에 반응 챔버를 불활성 가스로 퍼지하는 단계를 추가로 포함하는, 산화규소 함유 필름의 형성 방법.

### 청구항 8

제4항에 있어서, 증착된 산화규소 함유 필름은 평균  $8 \times 10^{21}$  원자/cc 미만의 수소원자를 포함하는 것인, 산화규소 함유 필름의 형성 방법.

### 청구항 9

제5항에 있어서, 증착된 산화규소 함유 필름은 평균  $8 \times 10^{21}$  원자/cc 미만의 수소원자를 포함하는 것인, 산화규소 함유 필름의 형성 방법.

### 청구항 10

제1항에 있어서, 원하는 필름 두께를 얻을 때까지 단계 b) 내지 d)를 추가로 반복하는 것인 산화규소 함유 필름의 형성 방법.

## 명세서

### 기술분야

[0001] 본 발명은 규소 전구체 및 산화제 가스를 이용하여 산화규소 함유 필름을 형성하는 방법에 관한 것이다.

### 배경기술

[0002] CMOS 반도체 장치의 전단부 제조에 있어서는, 각 MOS 트랜지스터의 게이트 전극 상에 SiN 등의 패시베이션 필름이 형성된다. 이 SiN 필름은 각 트랜지스터의 파괴 전압을 증가시키기 위하여 (다결정질 규소 또는 금속 층들 등의) 게이트 전극의 상단면 및 측면에 증착된다.

[0003] 400℃ 이하인 온도에 도달하기 위하여 그러한 SiN의 증착 온도를 감소시키는 시도가 이루어졌다.

[0004] 그러나, 400℃ 미만의 온도에서 증착된 SiN 필름은 일반적으로 필름 품질이 좋지 않다. 이 문제를 극복하기 위하여, SiO<sub>2</sub> 필름을 사용하여 SiN 필름 특성("듀얼 스페이서")을 보강함으로써, 효율적인 전기 장벽층이 장치의 성능을 상당히 개선하게 하는 것이 제안되었다. 또한, SiO<sub>2</sub> 필름을 STI(shallow trench insulation), ILD(inter layer dielectric)층, 패시베이션층, 에치 정지층으로서 사용하고, 저온에서, 즉 400℃ 미만에서 이 SiO<sub>2</sub> 층의 증착 공정을 추구하는 시도가 이루어졌다. 듀얼 스페이서 용례의 특별한 경우에, 낮은 증착 온도(최대 300℃)에서 수행되는 매우 얇은(20-50 Å 두께의) 필름의 증착이 금속 전극의 산화의 원인되어서는 안되며, 게이트를 따른 모든 곳에서 완벽하게 균일해야 하고, 그러한 요건에는 원자층 증착 공정이 가장 적합하다. STI 용례에 관한 한, 등각 필름이 500℃ 미만에서 높은 증착 속도(분당 수백 Å)로 증착되어야 한다.

[0005] PECVD 리액터를 이용하여 저온에서 실란과 산소로부터 제조된 산화규소 필름의 증착은 얻어진 SiO<sub>x</sub> 필름에 Si-H 결합이 편입되기 때문에 상기 용례에 대해서 지금까지는 실패하였는데, 이는 전구체 가스로서 도입된 실란 가스에 수소가 존재하여 비롯된 것일 수 있다. 이후에, 이 Si-H 결합은 Si-OH 결합을 생성하는 환경에서 산소 소스와 필경 쉽게 반응하게 된다.

[0006] 그러한 Si-H 결합의 존재는 트랜지스터에 누설 전류가 증가되는 우려를 증가시키고, 이에 따라 관련 트랜지스터의 파괴 전압을 감소시킨다.

[0007] 본 발명자들은 Si 전구체 내의 규소 원자에 결합된 다수의 수소 원자의 존재와 SiO<sub>2</sub> 필름을 생성시키는 산소 또는 산소 함유 가스의 존재가 또한 Si와 반응하여 SiOH를 만드는 수분(H<sub>2</sub>O) 형성물을 필경 발생시킨다고 생각한다.

[0008] 본 발명자들은 또한 규소 함유 화합물이 H<sub>2</sub>O 발생을 제한하도록 수소 함유 잔류물에 관하여 높은 순도를 갖는 것이 바람직하고, H<sub>2</sub> 또는 H 함유 화합물의 100 ppm 미만을 함유하는 것이 바람직하다고 생각한다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 주목적은 SiO<sub>2</sub> 필름 형성 중에 OH 결합의 형성을 방지 또는 제한하도록 400℃ 이하의 온도에서 기판 상에 산화규소를 형성하는 방법을 제공하는 것이다.

#### 과제의 해결 수단

[0010] 본 발명에 따르면, 산화규소 함유 필름의 형성 방법으로서,

[0011] a) 기판을 반응 챔버 내에 마련하는 단계와,

[0012] b) -화합식 (R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>N)<sub>x</sub>SiH<sub>4-x</sub>를 갖는 아미노실란(여기서, R<sub>1</sub>과 R<sub>2</sub>는 독립적으로 H, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 선형, 분지형 또는 환형 탄

소 사슬이고 x는 1 내지 4임)

- [0013] -화학식  $\text{Si}(\text{OR}^1)(\text{OR}^2)(\text{OR}^3)(\text{OR}^4)$  또는
- [0014]  $(\text{OR}^1)(\text{OR}^2)(\text{OR}^3)\text{SiSi}(\text{OR}^4)(\text{OR}^5)(\text{OR}^6)$  또는
- [0015]  $(\text{OR}^1)(\text{OR}^2)(\text{OR}^3)\text{SiRSi}(\text{OR}^4)(\text{OR}^5)(\text{OR}^6)$  또는
- [0016]  $\text{Si}(\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^1)(\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^2)(\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^3)(\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^4)$ ,
- [0017] 바람직하게는 테트라(아세톡시)실란  $\text{Si}(\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{Me})_4$ (여기서, R,  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ 은 독립적으로 H, O,  $\text{C}_1-\text{C}_6$  선형, 분지형 또는 환형 탄소 사슬)를 갖는 알콕시실란 또는 아세톡시실란
- [0018] -화학식  $(\text{SiH}_3)_n\text{R}$ (여기서, n은 1 내지 4이고, R은 H, N, O,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2-\text{CH}_2$ ,  $\text{SiH}_2$ ,  $\text{SiH}$ , Si로 이루어지는 군에서 선택됨)을 갖는 실란
- [0019] -화학식  $\text{Si}(\text{NCO})_4$ 를 갖는 테트라(이소시아나토)실란
- [0020] 으로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 하나의 규소 함유 화합물을 반응 챔버 내로 주입하는 단계와,
- [0021] c) 바람직하게는 오존, 산소 및/또는 수분(물)으로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 하나의 산소 함유 가스를 반응 챔버 내로 주입하는 단계와,
- [0022] d) 반응 챔버 내에서 규소 함유 화합물 중 적어도 하나와 오존 함유 가스 중 적어도 하나를  $500^\circ\text{C}$  미만의 온도에서 반응시켜 기판 상에 증착된 산화규소 함유 필름을 얻는 단계와,
- [0023] e) 원하는  $\text{SiO}_2$  필름 두께를 얻을 때까지 단계 b) 내지 d)를 반복하는 단계
- [0024] 를 포함하는 산화규소 함유 필름의 형성 방법이 제공된다.
- [0025] 바람직하게는, 상기 기판은 도입 후에 반응 챔버 내에서 단계 b), c), d) 및/또는 e)를 수행하기 전에 바람직하게는 반응 챔버 온도까지 가열된다.
- [0026] 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 단계 b) 및 c) 중 하나 이상은 상기 화합물 및 가스 중 하나 이상의 불연속적인 주입에 의해 수행된다. 예컨대, 반응 챔버 내에서는 펄스된 CVD 또는 ALD가 수행된다.
- [0027] 상기 반응 챔버 내에는 적어도 하나의 화합물과 적어도 하나의 산소 함유 가스의 동시 주입이 수행되고, 상기 반응 챔버 내에는 적어도 하나의 화합물과 적어도 하나의 산소 함유 가스의 교호 주입을 제공하는 것이 바람직하다.
- [0028] 다른 실시예에 따르면, 다른 화합물 및/또는 적어도 하나의 산소 함유 가스의 주입 전에 기판의 표면 상에 적어도 하나의 화합물 또는 적어도 하나의 산소 함유 가스가 흡착된다.
- [0029] 바람직하게는, 각 화합물 및/또는 산소 함유 가스의 주입 후에 반응 챔버 내에 불활성 가스 주입 등의 퍼지 가스 주입이 수행되고, 보다 바람직하게는, 화합물 및/또는 가스 주입은 원하는  $\text{SiO}_2$  함유 필름의 두께가 얻어질 때까지 반복된다. 반응 챔버 내의 압력은 바람직하게는 100 torr 이하, 보다 바람직하게는 5 torr 이하이다. 바람직하게는,  $\text{SiO}_2$  함유 필름 내에 H 결합 함량은  $8 \cdot 10^{21}$  원자/cc 미만이다.
- [0030] 다른 실시예에 따르면, 오존 함유 가스는 오존( $\text{O}_3$ ) 대 산소( $\text{O}_2$ )의 비율이 30 용적% 미만, 바람직하게는 5 내지 20 용적%인 산소와 오존을 포함하는 가스 혼합물이다.
- [0031] 산소와 오존 가스 혼합물은 불활성 가스, 바람직하게는 질소로 희석되는 것이 바람직하다.
- [0032] 규소 함유 화합물은 100 ppm 미만의  $\text{H}_2$ 를 포함하고, 이하의 군에서 선택되는 것이 바람직하다.
- [0033] (TSA) 트리실릴아민  $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$
- [0034] DSO 디실록산  $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$

- [0035] BDEAS 비스(디에틸아미노)실란  $\text{SiH}_2(\text{NEt}_2)_2$
- [0036] BDMAS 비스(디메틸아미노)실란  $\text{SiH}_2(\text{NMe}_2)_2$
- [0037] TriDMAS 트리스(디메틸아미노)실란  $\text{SiH}(\text{NMe}_2)_3$
- [0038] 비스(트리메틸실릴아미노)실란  $\text{SiH}_2(\text{NHSiMe}_3)_2$
- [0039] TICS 테트라(이소시아나토)실란  $\text{Si}(\text{NCO})_4$
- [0040] TEAS 테트라키스(에틸아미노)실란  $\text{Si}(\text{NHEt})_4$
- [0041] TEOS 테트라키스(에톡시)실란  $\text{Si}(\text{OEt})_4$
- [0042] BTESE 비스(트리에톡시실릴)에탄  $(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OEt})_3$
- [0043] TAS 테트라(아세톡시)실란  $\text{Si}(-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{Me})_4$
- [0044] 본 발명은 또한 500℃ 이하의 저온에서 필름 형성 중에 OH 결합을 억제하거나 방지하는 산화규소 필름의 형성 방법을 제공하며, 여기서 산화규소 필름의 두께는 쉽게 제어되고, 산화규소 필름은 신뢰성이 높아서, 예컨대 게이트 전극 측면에 인가될 때에 누설 전류를 감소시킨다.
- [0045] 본 발명의 방법은 또한 특히 각 주입 사이에 질소 퍼지를 갖는 ALD 공정을 이용하여 증착될 때에 간극 충전 용례 또는 DRAM용 캐패시터 전극에 유용한 매우 높은 정합성을 갖는  $\text{SiO}_2$  필름, 즉 표면 상의 공동을 모두 메꿔서 균일한  $\text{SiO}_2$  층을 제공하는 필름을 제공한다.
- [0046] 바람직한 실시예:
- [0047] 본 발명에 따른 산화규소 필름의 형성 방법을 이하에 상세히 설명한다. 상기 방법은 이하를 포함한다.
- [0048] - 산소 소스와 일반식  $(\text{R}^1\text{R}^2\text{N})_x\text{SiH}_{4-x}$ 를 갖는 아미노실란의 사용, 여기서, x는 1 내지 4이고,  $\text{R}^1$ 과  $\text{R}^2$ 는 독립적으로 H,  $\text{C}_1\text{-C}_6$  선형, 분지형 또는 환형 탄소 사슬이고 리액터 내에 연속적으로 또는 펄스에 의해 독립적으로 도입되고, 바람직하게는 ALD 공정을 통해 주입된다.
- [0049] 바람직하게는, 알킬아미노실란은 비스(디에틸아미노)실란(BDEAS), 비스(디메틸아미노)실란(BDMAS) 또는 트리스(디메틸아민)실란(TriDMAS)이다. 알킬아미노실란은 기판의 표면 상에 흡착된다(초기 스테이지에서, 이 단계는 산소 소스의 도입 중에 아래에 위치한 금속 전극의 가능한 산화를 방지한다). 불활성 가스를 이용하여 리액터로부터 아미노실란을 배출하는 퍼지 시간 후에, 산소/오존 가스 혼합물(통상, 산소 중에 5-20 용적%의 오존)로 이루어질 수 있는 산소 소스, 산소, 수분 및/또는 과산화수소( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 또는 그 조합이 펄스에 의해 도입된다. 이어서, 사이클은 아미노실란의 한 펄스, 퍼지 가스의 한 펄스, 산소 함유 가스의 한 펄스, 퍼지 가스의 한 펄스로 이루어진다. 사이클의 수는 소정의 실험 조건에서 얻어진 사이클 당 증착 속도를 고려하여 목표로 한 두께에 의해 결정된다. 증착 온도는 0.1 내지 100 torr(13 내지 13300 Pa)의 작동 압력에서 실온만큼 낮고 최대 500℃일 수 있다. 바람직하게는, 0.1 내지 10 torr(13 내지 1330 Pa)의 압력, 200 내지 400℃에서 탄소와 수소 함량이 매우 낮은 고품질의 필름이 증착된다.
- [0050] -화학식  $\text{Si}(\text{OR}^1)(\text{OR}^2)(\text{OR}^3)(\text{OR}^4)$  또는
- [0051]  $(\text{OR}^1)(\text{OR}^2)(\text{OR}^3)\text{SiSi}(\text{OR}^4)(\text{OR}^5)(\text{OR}^6)$  또는
- [0052]  $(\text{OR}^1)(\text{OR}^2)(\text{OR}^3)\text{SiRSi}(\text{OR}^4)(\text{OR}^5)(\text{OR}^6)$  또는
- [0053]  $\text{Si}(\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^1)(\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^2)(\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^3)(\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^4)$ ,
- [0054] 바람직하게는 테트라(아세톡시)실란  $\text{Si}(\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{Me})_4$ (여기서, R,  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ 은 독립적으로 H, O,  $\text{C}_1\text{-C}_6$  선형, 분지형 또는 환형 탄소 사슬)를 갖는 알콕시실란 또는 아세톡시실란과 산소 소스의 사용, 이들은 독립

적으로 리액터 내에 연속적으로 또는 펄스에 의해 도입되고, 바람직하게는 ALD 공정을 통해 주입된다. 알콕시실란은  $(EtO)_3Si-CH_2-CH_2-Si(OEt)_3$ 인 것이 바람직하다. 알콕시실란은 기판의 표면 상에 흡착된다(초기 스테이지에서, 이 단계는 산소 소스의 도입 중에 아래에 위치한 금속 전극의 가능한 산화를 방지한다). 불활성 가스를 이용하여 리액터로부터 아미노실란을 배출하는 퍼지 시간 후에, 산소/오존 가스 혼합물(통상, 산소 중에 5-20 용적%의 오존)로 이루어질 수 있는 산소 소스, 산소, 수분 및/또는 과산화수소( $H_2O_2$ ) 또는 그 조합이 펄스에 의해 도입된다. 이어서, 사이클은 알콕시실란의 한 펄스, 퍼지 가스의 한 펄스, 산소 함유 가스의 한 펄스, 퍼지 가스의 한 펄스로 이루어진다. 사이클의 수는 소정의 실험 조건에서 얻어진 사이클 당 증착 속도를 고려하여 목표로 한 두께에 의해 결정된다. 증착 온도는 0.1 내지 100 torr(13 내지 13300 Pa)의 작동 압력에서 실온만큼 낮고 최대 500°C일 수 있다. 바람직하게는, 0.1 내지 10 torr(13 내지 1330 Pa)의 압력, 200 내지 400°C에서 탄소와 수소 함량이 매우 낮은 고품질의 필름이 증착된다.

[0055] - 독립적으로 리액터 내에 연속적으로 또는 펄스에 의해 도입되고, 바람직하게는 펄스 CVD 공정을 통해 주입되는 화학식  $Si(NCO)_4$ 를 갖는 테트라(이소시아나토)실란과 산소 소스의 사용. 이소시아나토실란은 기판의 표면 상에 흡착된다(초기 스테이지에서, 이 단계는 산소 소스의 도입 중에 아래에 위치한 금속 전극의 가능한 산화를 방지한다). 불활성 가스를 이용하여 리액터로부터 실란 화합물을 배출하는 퍼지 시간 후에, 산소/오존 가스 혼합물(통상, 산소 중에 5-20 용적%의 오존)로 이루어질 수 있는 산소 소스, 산소, 수분 및/또는 과산화수소( $H_2O_2$ ) 또는 그 조합이 펄스에 의해 도입된다. 이어서, 사이클은 이소시아나토실란의 한 펄스, 퍼지 가스의 한 펄스, 산소 함유 가스의 한 펄스, 퍼지 가스의 한 펄스로 이루어진다. 사이클의 수는 소정의 실험 조건에서 얻어진 사이클 당 증착 속도를 고려하여 목표로 한 두께에 의해 결정된다. 증착 온도는 0.1 내지 100 torr(13 내지 13300 Pa)의 작동 압력에서 실온만큼 낮고 최대 500°C일 수 있다. 바람직하게는, 0.1 내지 10 torr(13 내지 1330 Pa)의 압력, 200 내지 400°C에서 탄소와 수소 함량이 매우 낮은 고품질의 필름이 증착된다.

[0056] - 산소 소스와, 일반식  $(SiH_3)_xR$ (여기서, x는 1 내지 4일 수 있고, R은 ALD 체제에서 촉매의 사용이 가능한 H, N, O,  $CH_2$ ,  $CH_2-CH_2$ ,  $SiH_2$ ,  $SiH$ , Si를 포함하는 군에서 선택됨)을 갖는 실란(실란, 디실란, 트리실란, 트리실릴아민)의 사용. 실란은 C가 없는 실란인 것이 바람직하다. 실란은 트리실릴아민인 것이 가장 바람직하다. 리액터 내에는 매우 작은 양(1% 미만)의 촉매가 도입될 수 있다. 전술한 실란은 실리콘 웨이퍼 상에 실란의 흡착이 좋지 않기 때문에 ALD 조건에 사용하기 어렵다. 촉매의 사용은 기판 또는 기저층 상에 실란의 흡착에 일조한다. 불활성 가스를 이용하여 리액터로부터 실란을 배출하는 퍼지 시간 후에, 산소/오존 가스 혼합물(통상, 산소 중에 5-20 용적%의 오존)로 이루어질 수 있는 산소 소스, 산소, 수분 및/또는 과산화수소( $H_2O_2$ ) 또는 그 조합이 펄스에 의해 도입된다. 이어서, 사이클은 촉매의 한 펄스, 퍼지 가스의 한 펄스, 실란의 한 펄스, 퍼지 가스의 한 펄스, 산소 소스의 한 펄스, 추가 일회의 퍼지 시간으로 이루어진다. 촉매의 도입은 실란과 동시에 수행되는 것이 가능하며, 이에 따라 사이클 중에 단계의 수와 그 기간을 감소시킬 수 있다. 촉매는 아민 또는 금속 함유 분자, 바람직하게는 초기 층이 금속을 함유하는 분자, 가장 바람직하게는  $Hf(NEt_2)_4$  등의 하프늄 함유 분자이다. 몇몇 용례의 경우, 촉매에는 C가 없다. 따라서, 할로젠 화합물 또는 질산염, 예컨대  $HfCl_4$  또는  $Hf(NO_3)_4$ 가 제안된다. 사이클의 수는 소정의 실험 조건에서 얻어진 사이클 당 증착 속도를 고려하여 목표로 한 두께에 의해 결정된다. 증착 온도는 0.1 내지 100 torr(13 내지 13300 Pa)의 작동 압력에서 실온만큼 낮고 최대 400°C일 수 있다. 바람직하게는, 0.1 내지 10 torr(13 내지 1330 Pa)의 압력, 200 내지 500°C의 온도에서 탄소와 수소 함량이 매우 낮은 고품질의 필름이 증착된다.

[0057] 본 발명에 따른 방법은 다음과 같이 수행되는 것이 바람직하다.

[0058] 기판을 반응 챔버 내에 도입한 후에, 반응 챔버 내의 가스는 먼저 50 내지 400°C의 기판 온도 및 감압 상태에서 불활성 가스를 반응 챔버 내로 공급함으로써 퍼지된다. 이어서, 동일한 온도 및 감압 상태에서, 기상 규소 화합물의 펄스가 반응 챔버 내로 운반되어 매우 얇은 층의 규소 화합물이 흡착에 의해 처리 기판 상에 형성된다. 이후에, 반응 챔버 내에 불활성 가스를 공급하여 반응 챔버로부터 반응되지 않은(흡착되지 않은) 규소 화합물을 퍼지하고, 그 후에 산소 함유 가스의 펄스가 반응 챔버 내로 운반된다. 오존 함유 가스는 기판 상에 흡착된 매우 얇은 층의 규소 화합물을 산화시킴으로써, 매우 얇은 층의 산화규소를 형성하고, 반응되지 않은 부산물을 퍼지하도록 불활성 가스가 반응 챔버 내로 주입된다. 이 불활성 가스 퍼지, 기상 규소 화합물 펄스, 불활성 가스 퍼지 및 산소 함유 혼합 가스 펄스의 순서를 반복함으로써, 기판 상에 원하는 두께로 산화규소 필름이 형성된다.



- [0059] 기판은 반도체 장치의 제조에 사용되는 규소 웨이퍼(또는 SOI), 웨이퍼 상에 증착된 층, 액정 디스플레이 장치의 제조에 사용되는 유리 기판, 또는 유리 기판 상에 증착된 층인 것이 바람직하다. 특히 산화규소 필름이 게이트 파괴 전압을 개선하기 위해 사용되는 경우에, 게이트 전극이 상부에 형성된 반도체 기판이 기판으로서 사용된다.
- [0060] 반응 챔버 내의 감압은 바람직하게는 0.1 내지 1000 torr(13 내지 1330 kPa), 보다 바람직하게는 1 내지 10 torr(133 내지 1330 Pa)이다.
- [0061] 기판의 온도는 바람직하게는 적어도 50℃이고 최대 500℃이며, 보다 바람직하게는 200 내지 400℃이지만, 250 내지 350℃가 더 더욱 바람직하다.
- [0062] 본 발명의 방법에 사용된 불활성 가스는 바람직하게는, 질소, 아르곤 및/또는 헬륨이다.
- [0063] 전술한 규소 화합물의 예는 실란[SiH<sub>4</sub>], 디실란[(SiH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 트리실란[(SiH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub>], 알킬실란[(SiH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>R, 여기서 R은 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>6</sub> 직선형 사슬, 분지형 또는 환형 알칸], 트리실릴아민[(SiH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N] 및 이실록산[(SiH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O] 등의 규소 수산화물과; TEOS[Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], TMOS[Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], 비스트리에톡시실릴에탄 및 트리알킬실릴알칸[(RO)<sub>3</sub>Si-Alk-Si(OR)<sub>3</sub>, 여기서 R은 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>6</sub> 알칸] 등의 규소 알콕사이드; 이소시아나토실란 Si(NCO)<sub>4</sub>, 아세톡시실란(Si(-O-C(=O)-CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) 및 BDEAS(SiH<sub>2</sub>(NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)일 수 있다.
- [0064] 규소 화합물은, 예컨대 대기 온도에서 기상일 때에 실린더로부터 반응 챔버 내로 펄스되는 것이 바람직하다. 규소 화합물이 TEOS의 경우와 같이 대기 온도에서 액체인 경우에는 버블러 기술을 이용하여 챔버 내로 펄스될 수 있다. 구체적으로, 규소 화합물을 용기 내에 배치하고 필요에 따라 가열하며, 용기 내에 배치된 불활성 가스 버블러 튜브를 이용하여 불활성 가스(예컨대, 질소, 아르곤, 헬륨)를 규소 화합물을 통해 발포시킴으로써 불활성 가스 중에 포획한 다음 챔버 내로 도입한다. 액체 질량 유동 제어기와 증발기의 조합이 또한 이용될 수 있다.
- [0065] 산소 함유 혼합 가스는 규소 화합물을 산화시켜 규소 산화물로 전환시킨다. 이 혼합 가스의 예로는 오존과 산소의 혼합 가스와, 오존 + 산소 + 불활성 가스(예컨대, 질소, 아르곤 또는 헬륨)의 혼합 가스일 수 있다. 이 혼합 가스 중에 오존의 농도는 0.1 내지 20 용적%가 바람직하다. 0.1 용적% 미만의 오존 농도는 저온에서 규소 화합물의 단위자층의 전반적인 산화에 영향을 미치는 문제의 가능성을 유발한다. 한편, 20 용적%를 초과하는 오존 농도는 오존의 관련 독성, 불안정성 및 위험성으로 인해 취급 문제의 가능성을 유발한다.
- [0066] 기상 규소 화합물의 펄스는 반응 챔버 내로, 예컨대 1.0 내지 100 sccm의 유량으로 0.1 내지 10초 동안 운반될 수 있다. 산소 함유 가스의 펄스는 반응 챔버 내로, 예컨대 10 내지 1000 sccm의 유량으로 0.1 내지 10초 동안 운반될 수 있다.
- [0067] 이하, 본 발명을 이하의 도면을 참조하여 상세히 설명한다.
- [0068] 도 1에 있어서, 필름 형성 장치에는 반응 챔버(11)와, 불활성 가스(예컨대, 질소 가스)의 공급 소스인 질소 가스 실린더(12)와, 기상 Si 화합물의 공급 소스인 Si 화합물 가스 실린더(13)와, 산소 가스의 공급 소스인 산소 실린더(14)가 마련되어 있다. 단일 웨이퍼 장치의 경우에, 반응 챔버(11) 내에는 서셉터(도시 생략)가 배치되고, 하나의 반도체 기판(도시 생략), 예컨대 규소 기판이 서셉터 위에 실장된다. 서셉터 내에는 반도체 기판을 특정한 반응 온도로 가열하기 위하여 히터가 마련된다. 배치형(batch-type) 장치의 경우에, 반응 챔버(11) 내에는 5 내지 200개의 반도체 기판이 유지된다. 배치형 장치의 히터는 단일 웨이퍼 장치에서의 히터와 상이한 구조를 가질 수 있다.
- [0069] 질소 가스 실린더(12)는 라인(L1)을 통해 반응 챔버(11)에 연결된다. 라인(L1)에는 상류측으로부터 고려하여 제공된 순서로 차단 밸브(V1)와 유량 제어기, 예컨대 질량 유동 제어기(MFC1)가 마련된다. 반응 챔버(11) 근처에서 라인(L1)에는 또한 차단 밸브(V2)가 마련된다.
- [0070] 반응 챔버(11)의 바닥에는 진공 펌프(PMP)로 연장되는 배출 라인(L2)이 마련된다. 라인(L2)에는 상류측으로부터 고려하여 제공된 순서로 압력 게이지(PG1)와, 배압 제어용 버터플라이 밸브(BV)와, 차단 밸브(V3)가 마련된다. 진공 펌프(PMP)는 라인(L3)을 통해 해독 장치(15)에 연결된다. 이 해독 장치(15)는, 예컨대 가스 종류와 그 레벨에 따라 연소형 해독 장치나 건식형 해독 장치일 수 있다.
- [0071] Si 화합물 가스 실린더(13)는 라인(L4)을 통해 [차단 밸브(V2)와 질량 유동 제어기(MFC1) 사이에서] 차단 밸브(V2)의 상류측의 라인(L1)에 연결된다. 차단 밸브(V4)와, 질량 유동 제어기(MFC2)와, 압력 게이지(PG2)와, 차단



밸브(V5)는 상류측으로부터 고려하여 제공된 순서로 라인(L4)에 배치된다. 라인(L4)은 압력 게이지(PG2)의 상류측에서 분기되며, 그 결과로 생긴 분기 라인(L4')은 [진공 펌프(PMP)와 차단 밸브(V3) 사이에서] 진공 펌프(PMP)의 상류측의 배출 라인(L2)에 연결된다. 차단 밸브(V5')는 분기 라인(L4')에 마련된다. 차단 밸브(V5와 V5')의 상태는 하나가 개방될 때에 다른 하나가 폐쇄되는 방식으로 동기화된다.

[0072] 산소 실린더(14)에는 오존 발생기(16)로 연장되는 라인(L5)이 마련된다. 이 라인(L5)에는 상류측으로부터 고려하여 제공되는 순서로 차단 밸브(V6)와 질량 유동 제어기(MFC3)가 마련된다. 오존 발생기(16)는 라인(L6)을 통해 [차단 밸브(V2)와 질량 유동 제어기(MFC1) 사이에서] 차단 밸브(V2)의 상류측의 라인(L1)에 연결된다. 오존 농도 센서(OCS)와, 압력 게이지(PG3)와, 차단 밸브(V7)는 상류측으로부터 고려하여 제공되는 순서로 라인(L6)에 마련된다. 라인(L6)은 또한 압력 게이지(PG3)의 상류측에서 분기되며, 그 결과로 생긴 분기 라인(L6')은 [진공 펌프(PMP)와 차단 밸브(V3) 사이에서] 진공 펌프(PMP)의 상류측의 배출 라인(L2)에 연결된다. 차단 밸브(V7')는 분기 라인(L6')에 마련된다. 차단 밸브(V7과 V7')의 상태는 하나가 개방될 때에 다른 하나가 폐쇄되는 방식으로 동기화된다.

[0073] 오존 발생기(16)에 의해 생성된 오존과 산소의 혼합 가스는 라인(L6)으로 유동한다. 일정한 산소 가스 공급 유량과 혼합 가스에서의 오존 농도의 제어는 주로 오존 발생기에 인가된 압력 및 전력에 따라 좌우된다. 그 결과, 오존의 농도는 라인(L6)에 배치된 오존 농도 센서(OCS)로 오존의 레벨을 측정하고 오존 발생기(16)의 인가된 전력 및 용기 압력을 상기 측정된 값을 기초로 하여 피드백 제어함으로써 제어된다.

[0074] 이하, 산화규소 필름을 형성하는 방법의 실시예를 도 1 내지 도 3에 도시된 필름 형성 장치를 이용하여 설명한다.

#### [0075] 1) 질소 가스 퍼지

[0076] 처리 기판, 예컨대 반도체 웨이퍼(도시 생략)를 반응 챔버(11) 내에서 서셉터 상에 실장하고 반도체 웨이퍼를 서셉터에 통합된 온도 조절기에 의해 50 내지 400℃로 가열한다. 도 1에 도시된 바와 같이, 차단 밸브(V5와 V7)가 폐쇄되고, 다른 차단 밸브(V1 내지 V4, V6, V5', V7')는 모두 개방된다. 폐쇄된 제어 밸브는 도 1에 흑색으로 도시되고, 개방된 제어 밸브는 백색으로 도시되어 있다. 이하의 설명에서 차단 밸브들의 상태는 동일한 방식으로 도시된다.

[0077] 진공 펌프(PMP)의 작동에 의해 배출 라인(L2)을 통해 반응 챔버(11) 내의 가스를 배출하면서, 질소 가스 실린더(12)로부터 라인(L1)을 통해 질량 유동 제어기(MFC1)에 의한 공급 원료 유량 제어하에 반응 챔버(11) 내로 질소 가스가 도입된다. 이에 의해, 질소 가스 퍼지는 반응 챔버(11) 내의 가스를 배출하고 반응 챔버(11) 내로 질소 가스를 공급하여 반응 챔버(11)의 내부를 질소 가스로 대체함으로써 원하는 진공(예컨대, 0.1 내지 1000 torr)으로 수행된다.

[0078] 진술한 질소 가스 퍼지 단계를 개시하여 계속하면, Si 화합물은 질량 유동 제어기(MFC2)에 의한 공급 유량 제어하에 Si 화합물 가스 실린더(13)로부터 라인(L4)으로 계속 공급된다. 그러나, 진술한 질소 가스 퍼지 단계 중에, 반응 챔버(11)로 연장되는 라인(L1)에 연결되는 라인(L4)에 존재하는 차단 밸브(V5)가 폐쇄되고, 배출 라인(L2)에 연결되는 분기 라인(L4')에 존재하는 차단 밸브(V5')가 개방되며, 그 결과 Si 화합물 가스는 질소 가스 퍼지 단계 중에 반응 챔버(11) 내로 공급되지 않고, 오히려 라인(L4와 L4')을 통한 공급에 의해 배출 라인(L2)으로 배출된다.

[0079] 또한, 진술한 질소 가스 퍼지 단계를 개시하여 계속하면, 산소 가스는 질량 유동 제어기(MFC3)에 의한 공급 유량 제어하에 산소 가스 실린더(14)로부터 라인(L5)을 통해 오존 발생기(16)로 계속 공급된다. 원하는 전력 레벨이 오존 발생기(16)에 인가되고, 오존과 산소의 혼합 가스가 통과하는 라인(L6)에 마련된 오존 농도 센서(OCS)에 의해 오존 레벨을 측정하며, 그 결과적인 측정된 값을 기초로 하여 오존 발생기(16)의 인가된 전력 및 용기 압력의 피드백 제어를 실행하면서 원하는 농도의 산화 함유 오존(혼합 가스)이 오존 발생기(16)로부터 라인(L6)으로 공급된다. 그러나, 진술한 질소 가스 퍼지 단계 중에, 반응 챔버(11)로 연장되는 라인(L1)에 연결되는 라인(L6)에 존재하는 차단 밸브(V7)가 폐쇄되고, 배출 라인(L2)에 연결되는 분기 라인(L6')에 존재하는 차단 밸브(V7')가 개방되며, 그 결과 이 오존 + 산소의 혼합 가스는 질소 가스 퍼지 단계 중에 반응 챔버(11) 내로 공급되지 않고, 오히려 라인(L6과 L6')을 통한 공급에 의해 배출 라인(L2)으로 배출된다.

#### [0080] 2) Si 화합물 가스 펄스

[0081] 도 1에 도시된 상태로부터 계속하여, 도 2에 도시된 바와 같이, 분기 라인(L4')의 차단 밸브(V5')가 폐쇄되고, 이 작동과 동기하여, 라인(L4)의 차단 밸브(V5)가 개방된다. 원하는 시간의 주기 후에, 이들 차단 밸브(V5와

V5')의 각각의 상태가 역전된다. 차단 밸브(V5)가 개방되는 간격 중에, Si 화합물 가스 실린더(13)로부터의 Si 화합물 가스는 유량 제어하에 라인(L4)으로부터 라인(L1)으로 공급되어 질소 gas와 함께 반응 챔버(11) 내로 펌스된다. 이 펌스로 인해 반응 챔버(11) 내의 서셉터 상에 실장된 반도체 웨이퍼의 가열된 표면 상에 Si 화합물의 대략 단분자층이 흡착된다.

### [0082] 3) 질소 가스 퍼지

Si 화합물 가스 펌스가 운반된 후에, 라인(L4)과 분기 라인(L4')의 차단 밸브(V5와 V5')의 상태를 도 2의 상태에서 역전시킴으로써 도 1에서와 같이 질소 가스 퍼지가 수행된다. 이 질소 가스 퍼지가 수행되면, 반응 챔버(11) 내에 잔류하는 반응하지 않은 Si 화합물이 질소 gas에 의해 배출되어 반응 챔버(11)의 내부가 다시 질소 gas로 대체된다.

### [0084] 4) 오존 + 산소 혼합 가스 펌스

도 1에 도시된 상태에서부터 계속하여, 도 3에 도시된 바와 같이, 분기 라인(L6')의 차단 밸브(V7')가 폐쇄되고, 이 작동에 동기하여 라인(L6)의 차단 밸브(V7)가 개방된다. 원하는 시간의 주기 후에, 이들 차단 밸브(V7과 V7')의 각각의 상태가 역전된다. 차단 밸브(V7)가 개방되는 간격 중에, 위의 오존과 산소의 혼합 gas가 라인(L6)으로부터 라인(L1)으로 공급되어 질소 gas와 함께 반응 챔버(11) 내로 펌스된다. 이 펌스의 결과로서, 반응 챔버(11) 내의 서셉터 상에 실장된 반도체 웨이퍼의 가열된 표면에 흡착된 Si 화합물이 오존 + 산소 혼합 gas에 의해 산화되고, 그 결과 산화규소 필름이 대략 단분자층의 형태로 반도체 웨이퍼의 표면 상에 형성된다.

원하는 두께의 산화규소 필름은 이들 단계들, 즉 1)질소 가스 퍼지, 2)Si 화합물 가스 펌스, 3)질소 가스 퍼지, 4)오존 + 산소 혼합 가스 펌스를 반복함으로써 반도체 웨이퍼의 표면 상에 형성된다. 4)오존 + 산소 혼합 가스 펌스의 운반 후에, 라인(L6)과 분기 라인(L6')에 있는 차단 밸브(V7)의 상태를 도 3의 상태에서부터 역전시킴으로써 질소 가스 퍼지가 도 1에서와 같이 수행된다. 이 질소 가스 퍼지가 수행되면, 반응 챔버(11) 내에 잔류하는 반응 부산물과 반응하지 않은 오존 + 산소 혼합 gas가 질소 gas에 의해 배출되어 반응 챔버(11)의 내부가 질소 gas로 다시 대체된다.

대기 온도에서 기상인 Si 화합물은 도 1 내지 도 3에 도시되고 전술한 필름 형성 장치를 이용한 산화 규소 필름의 형성시에 기상 Si 화합물의 일례로서 사용된다. 그러나, TEOS와 같이 대기 온도에서 액상인 Si 화합물이 사용되는 경우에, 기상 Si 화합물은 버블러 절차를 이용하여 반응 챔버(11) 내로 여전히 도입될 수 있다. 특정한 용례에 있어서, 버블러는 도 1 내지 도 3에 도시된 Si 화합물 가스 실린더(13) 대신에 마련되고, 이 버블러는 질소 가스 운반 라인(L1)에서 차단 밸브(V1)의 상류측에서 분기되는 분기 라인에 연결되어, 1)질소 가스 퍼지, 2)Si 화합물 가스 펌스, 3)질소 가스 퍼지, 4)오존 + 산소 혼합 가스 펌스의 단계들을 반복할 수 있게 한다.

하나의 반응 물질이 연속적으로 도입되면서 다른 하나가 펌스에 의해 도입될 수 있다(펌스된 CVD 체제).

상기 실시예에 따르면, Si 화합물 가스의 펌스의 운반과 400℃ 이하의 비교적 낮은 온도로 가열된 처리 기관의 표면 상에 Si 화합물의 대략 단분자층의 운반을 통해 흡착을 유도한 다음, 불활성 가스(예컨대, 질소 가스)의 퍼지 후에, 오존 함유 혼합 가스(예컨대, 오존 + 산소 혼합 가스)의 펌스를 운반함으로써, 혼합 가스 중의 오존의 강한 산화 작용에 의해 처리 기관의 표면 상에 흡착된 Si 화합물의 충분한 산화가 대략 단분자층의 형태로 산화규소 필름의 형성을 가능하게 한다. 또한, 산화 반응 후에 불활성 가스(예컨대, 질소 가스) 퍼지의 실시는 형성된 산화규소 필름에 의한 반응 챔버 내의 수분 흡착을 방지할 수 있게 한다. 이로 인해, OH 결합의 도입이 억제되거나 방지된 우수한 산화규소 필름의 형성이 가능해진다. 그러한 산화규소 필름은, 예컨대 낮은 누설 전류와 관련하여 우수한 성능을 갖는다.

더욱이, 처리 기관의 표면 상에 흡착된 Si 화합물은 적절한 양의 오존(예컨대, 5 내지 20%의 농도)을 함유하는 혼합 가스의 펌스에 의해 산화되기 때문에, CVD법에 의해 오존 함유 혼합 가스의 사용에 대해 확인된 처리 기관의 표면에 대한 산화가 방지될 수 있다. 이 오존 함유 혼합 gas는 요구되는 양이 저온에서 펌스로서 도입되기 때문에 처리 기관에 미치는 영향이 거의 없다. 이로 인해, 높은 온도에 견딜 수 없는 필름을 지탱하는 처리 기관을 제공하거나 본 실시예에 따른 산화규소 필름의 형성에 대해 쉽게 산화 가능한 금속 필름 또는 금속 규화물 필름을 제공할 수 있게 된다.

도 4에는 본 발명에 따른 SiO<sub>2</sub>층을 구비하는 MOS 트랜지스터의 단면도가 도시되어 있다. 웨이퍼(100)에는 각 드레인(105)과 소스(106) 위에 게이트 유전체 재료의 게이트(101)가 배치되어 있고, 금속 전극(102)은 게이트(101) 위에 증착된다. 보호 산화규소 필름(103)은 게이트(101)와 금속 게이트 전극(102)의 측방향 단부 상에 측

방향으로 배치된다.

[0092] SiO<sub>2</sub> 필름(103)은 또한 소스(106)와 드레인(105)의 상단부 상에 증착된다.

### 발명의 효과

[0093] 본 발명은 SiO<sub>2</sub> 필름 형성 중에 OH 결합의 형성을 방지 또는 제한하도록 400℃ 이하의 온도에서 기판 상에 산화 규소를 형성하는 방법을 제공하며, 여기서 산화규소 필름의 두께는 쉽게 제어되고, 산화규소 필름은 신뢰성이 높아서, 예컨대 게이트 전극 측면에 인가될 때에 누설 전류를 감소시킨다.

### 도면의 간단한 설명

[0094] 도 1은 (불활성 가스 퍼지 주입 중에) 본 발명의 실시예에 따른 필름 형성 방법에 사용되는 필름 형성 장치의 개략도.

도 2는 Si 화합물 가스 주입 중에 도 1의 필름 형성 장치의 개략도.

도 3은 오존/산소 가스 펄스의 주입 중에 도 1의 필름 형성 장치의 개략도.

도 4는 본 발명에 따라 증착된 SiO<sub>2</sub> 필름을 갖는 MOS 트랜지스터의 금속 게이트의 도면.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0095] 이하, 본 발명의 실시예를 도 1 내지 도 4를 참조하여 설명한다.

[0096] 실시예 1

[0097] 전술한 도 1 내지 도 3에 도시된 필름 형성 장치를 사용하였다. 반응 챔버(11)의 서셉터 상에 규소 웨이퍼를 배치하고 웨이퍼를 100℃로 가열하였다. 산화규소 필름을 후술하는 조건을 이용하여 전술한 실시예에 따라 1)질소 가스 퍼지, 2)Si 화합물 가스 펄스, 3)질소 가스 퍼지, 4)오존 + 산소 혼합 가스 펄스의 단계를 반복하여 형성하였다.

[0098] 1) 질소 가스 퍼지

[0099] 반응 챔버 내의 압력: 3 torr

[0100] 질소 가스 공급 유량: 130 sccm

[0101] 질소 가스 퍼지 시간: 6 초

[0102] 2) Si 화합물 가스 펄스

[0103] 반응 챔버 내의 압력: 3 torr

[0104] Si 화합물 가스: 트리실릴아민(TSA) 가스

[0105] TSA 가스 공급 유량: 2 sccm

[0106] TSA 펄스 시간: 1 초

[0107] 3) 질소 가스 퍼지

[0108] 반응 챔버 내의 압력: 3 torr

[0109] 질소 가스 공급 유량: 130 sccm

[0110] 질소 가스 퍼지 시간: 6초

[0111] 4) 오존 + 산소 혼합 가스 펄스

[0112] 반응 챔버 내의 압력: 3 torr

[0113] 오존 + 산소 혼합 가스(5% 오존 농도)의 공급 유량: 20 sccm

[0114] 혼합 가스 펄스 시간: 2 초

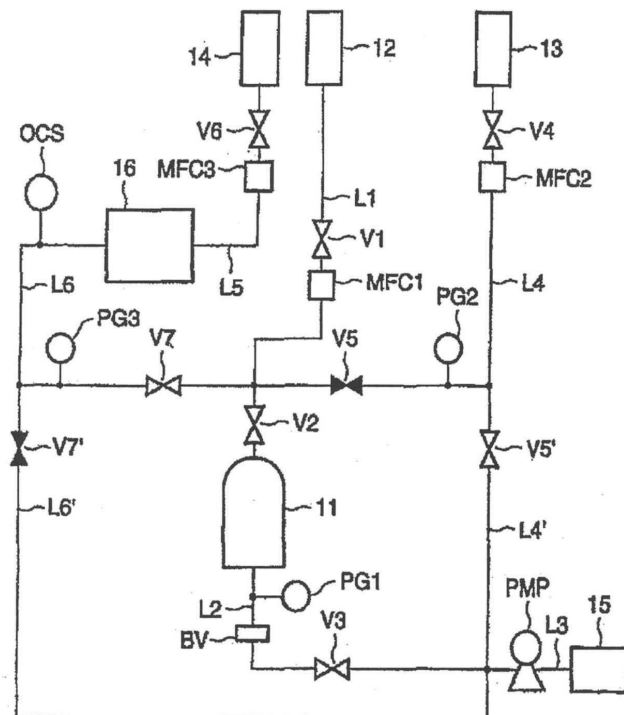
- [0115] 실시예 2
- [0116] 산화규소 필름을 실시예 1과 동일한 방법으로 형성하였지만, 이 경우에 반응 챔버(11) 내의 서셉터 상에 배치된 규소 웨이퍼를 200℃로 가열하였다.
- [0117] 실시예 3
- [0118] 산화규소 필름을 실시예 1과 동일한 방법으로 형성하였지만, 이 경우에 반응 챔버(11) 내의 서셉터 상에 배치된 규소 웨이퍼를 300℃로 가열하였다.
- [0119] 산화규소 필름의 두께를 실시예 1 내지 3(실시예 1을 50 사이클을 통해 행하였다)에서의 순간적인 필름 형성 절차의 매 사이클에서 측정하였다. 산화규소 필름을 약 1.2 내지 1.7 Å/사이클의 속도로 잠복기 없이 두께를 양호하게 제어하면서 형성할 수 있었다.
- [0120] 또한, 실시예 3에서 생성된 산화규소 필름에 대해 200 사이클(웨이퍼 온도: 300℃) 후에 FT-IR 분석을 수행하였다. 300℃의 저온에서의 필름 제조는 OH 결합이 방지되는 우수한 산화규소 필름을 제공할 수 있다는 것을 확인하였다.
- [0121] 샘플로서 표면 상에 얇은 몰리브덴 필름을 지탱하는 규소 웨이퍼를 이용하여, 실시예 1 내지 3(100 사이클)과 동일한 방법을 이용하여 얇은 몰리브덴 필름의 표면 상에 산화규소 필름을 형성하였다. 이어서, 산화규소 필름을 위해 하층에 형성된 얇은 몰리브덴 필름의 상태를 검사하였다. 오존 + 산소 혼합 가스(오존 농도=5%)를 산화 가스로서 사용하였지만 얇은 몰리브덴 필름의 산화는 관찰되지 않았다.
- [0122] 실시예 4
- [0123] BDEAS와 오존을 이용한 SiO<sub>2</sub> 필름의 ALD 증착:
- [0124] 도 1 내지 도 3의 셋업을 이용하여 BDEAS 및 오존/산소의 혼합물을 이용하여 ALD에 의해 규소 및 이리듐 상에 필름을 성공적으로 형성하였다.
- [0125] 챔버는 종래의 히터에 의해 가열되는 고온벽 리액터이었다. 오존 발생기가 오존을 생성하였고 그 농도는 -0.01 MPaG에서 대략 150 g/m<sup>3</sup>이었다. 액체 아미노실란으로 불활성 가스(질소)의 발포에 의해 반응 챔버(11)로 SiH<sub>2</sub>(NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>를 도입하였다. 실험 조건은 다음과 같다.
- [0126] - 7.0 sccm O<sub>3</sub>
- [0127] - 93 sccm O<sub>2</sub>
- [0128] - BDEAS: 1 sccm [1 내지 7 sccm의 범위]
- [0129] - N<sub>2</sub>: 50 sccm
- [0130] - 200 내지 400℃ 범위의 온도
- [0131] - 작동 압력: 1 torr [0.1 내지 5 torr의 범위]
- [0132] - 퍼지 및 펄스 시간은 통상 각각 5 초로 설정하였다.
- [0133] - 사이클의 수는 통상 600 사이클로 설정하였다.
- [0134] 증착 속도, 증착 온도, 필름 품질 및 필름 조성 등의 필름 특성을 결정하기 위하여 실험을 수행하였다.
- [0135] Si 웨이퍼 상에 SiO<sub>2</sub> 필름을 얻었다. 200, 250, 300, 350 및 400℃에서 증착을 수행하였다. 증착된 필름은 오제(Auger)에 의한 심층 분석에 따른 질소나 탄소를 포함하지 않았다.
- [0136] 사이클의 수를 변경한(350, 600 및 900 사이클 증착 시험) SiO<sub>2</sub> 필름을 증착하고, 잠복기가 없거나 무시할 정도로 있는 것을 검사하도록 SiO<sub>2</sub> 필름을 증착하였다.
- [0137] 금속 전극의 가능한 산화를 관찰하기 위하여 이리듐 상에 증착을 수행하였다. 오제 프로파일은 ALD SiO<sub>2</sub>와 이리듐 기판 사이의 날카로운 계면을 보여주며, 이에 따라 금속 산화는 관찰되지 않았다.

- [0138] 실시예 5
- [0139] BDMAS와 오존을 이용한  $\text{SiO}_2$  필름의 ALD 증착:
- [0140] 실시예 4와 동일한 조건에서 유사한 실험을 수행하였다. 250 내지 300℃, 1 torr, 0.3 A/사이클의 증착 속도에서 고품질의 필름을 얻었다.
- [0141] 실시예 6
- [0142] TriDMAS와 오존을 이용한  $\text{SiO}_2$  필름의 ALD 증착:
- [0143] 실시예 4와 동일한 조건에서 유사한 실험을 수행하였다. 250 내지 300℃, 1 torr, 0.2 A/사이클의 증착 속도에서 고품질의 필름을 얻었다.
- [0144] 실시예 7
- [0145] TSA, 오존 및 촉매  $[\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4]$ 를 이용한  $\text{SiO}_2$  필름의 ALD 증착:
- [0146] 질소,  $\text{N}_2$ , TSA,  $\text{N}_2$  및 오존/산소  $\text{O}_3/\text{O}_2$  혼합물에 희석한  $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$ 를 번갈아 도입함으로써 ALD에 의해 규소 상에 필름을 성공적으로 증착하였다[질량 유동 제어를 통한  $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$ 로의 질소 발포는 리액터(11) 내로 동일한 방식으로 번갈아 도입되는 촉매와  $\text{N}_2$ 의 혼합물을 제공한다].
- [0147] 챔버는 종래의 히터에 의해 가열되는 고온벽 관형 리액터이다. 액체 아미노실란으로 불활성 가스(질소)의 발포에 의해 BDEAS를 노로 도입하였다. 통상적인 실험 조건을 다음과 같다.
- [0148] - 4 sccm  $\text{O}_3$
- [0149] - 96 sccm  $\text{O}_2$
- [0150] - TSA: 1 sccm [1 내지 7 sccm 범위]
- [0151] -  $\text{N}_2$ : 100 sccm
- [0152] - 온도: 400℃
- [0153] - 작동 압력: 5 torr
- [0154] - 펄스 기간은 통상적으로 매 경우에 5초로 설정되었고 펄스 기간은 10초였다.
- [0155] - 사이클의 수는 44 사이클이었다.
- [0156] 오제 분광학에 의해 하프늄의 레벨이 검출될 수 없는 얇은 산화규소 필름이 관찰되었다.





도면3



도면4

