



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2014년08월07일  
 (11) 등록번호 10-1427142  
 (24) 등록일자 2014년07월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 H01L 21/205 (2006.01) C23C 16/00 (2006.01)  
 C23C 16/40 (2006.01) C23C 16/455 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2009-7009189  
 (22) 출원일자(국제) 2007년10월03일  
 심사청구일자 2012년06월07일  
 (85) 번역문제출일자 2009년05월04일  
 (65) 공개번호 10-2009-0101437  
 (43) 공개일자 2009년09월28일  
 (86) 국제출원번호 PCT/US2007/080342  
 (87) 국제공개번호 WO 2008/042981  
 국제공개일자 2008년04월10일  
 (30) 우선권주장  
 60/850,082 2006년10월05일 미국(US)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 US20050271813 A1\*  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
**에이에스엠 아메리카, 인코포레이티드**  
 미국 85034-7200 아리조나 피닉스 이스트 유니버  
 시티 드라이브 3440  
 (72) 발명자  
**왕 창-공**  
 미국 애리조나 85429 찬들러 라크 드라이브 3120  
**쉬로 에릭**  
 미국 애리조나 85028 피닉스 이스트 루파인 애버  
 뉴 2548  
**윌크 글렌**  
 미국 애리조나 85255 스콧대일 이스트 레인트리  
 드라이브 10844  
 (74) 대리인  
**리엔목특허법인**

전체 청구항 수 : 총 16 항

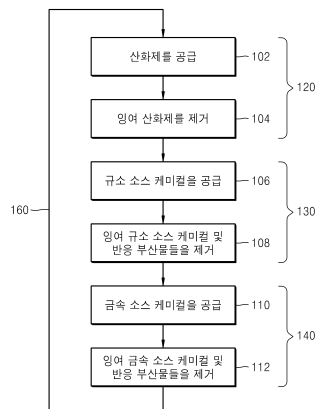
심사관 : 이상돈

(54) 발명의 명칭 **금속 규산염 막의 원자층 증착**

**(57) 요약**

금속 규산염 막의 형성 방법들이 제공된다. 상기 방법들은 기판을 규소 소스 케미컬, 금속 소스 케미컬 및 산화제의 교번하면서 순차적인 기상 펄스들에 접촉시키는 단계를 포함하며, 상기 금속 소스 케미컬은 상기 규소 소스 케미컬 이후에 제공되는 다음 반응물이다. 일부 실시예들에 따르면, 본 발명은 기판 표면 상에 실질적으로 균일한 막 커버리지를 갖는 규소 과잉의(silicon-rich) 하프늄 규산염 및 지르코늄 규산염 막들을 형성하기 위해 사용될 수 있다.

**대표도 - 도1**



**특허청구의 범위**

**청구항 1**

금속 규산염 막을 형성하기 위한 원자층 증착 방법으로서,

복수의 증착 사이클들을 포함하고,

상기 각 사이클은 반응 공간 내에서, 기판에 규소 할로겐화물 소스 케미컬, 금속 소스 케미컬 및 산화제의 공간적 및 시간적으로 분리된 기상 펄스들을 접촉시키는 단계를 포함하며,

상기 금속 소스 케미컬이 상기 규소 할로겐화물 소스 케미컬 이후에 제공되는 다음 반응물이고,

상기 금속 규산염 막은 65 원자%보다 큰 규소 함량을 갖는 원자층 증착 방법.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서,

상기 기상 펄스들 각각의 사이에, 상기 반응 공간을 퍼지하는 단계를 더 포함하는 원자층 증착 방법.

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

제 1 항에 있어서,

상기 규소 할로겐화물 소스 케미컬은  $\text{SiCl}_4$ 인 원자층 증착 방법.

**청구항 5**

제 1 항에 있어서,

상기 금속 소스 케미컬은 금속 할로겐화물 소스 케미컬인 원자층 증착 방법.

**청구항 6**

제 5 항에 있어서,

상기 금속 소스 케미컬은 하프늄(Hf) 또는 지르코늄(Zr)을 포함하는 원자층 증착 방법.

**청구항 7**

제 5 항에 있어서,

상기 금속 소스 케미컬은  $\text{HfCl}_4$ 인 원자층 증착 방법.

**청구항 8**

제 1 항에 있어서,

상기 산화제는 이소프로필 알코올, 메탄올, 에탄올, 저분자량 알코올,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ , 산소 함유 라디칼들,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{D}_2\text{O}$  및  $\text{D}_2\text{O}_2$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 작용제를 포함하는 원자층 증착 방법.

**청구항 9**

제 1 항에 있어서,

상기 금속 규산염 막은 150 °C 내지 500 °C의 기판 온도에서 형성되는 원자층 증착 방법.

**청구항 10**

제 9 항에 있어서,

상기 금속 규산염 막은 200 °C 내지 450 °C 의 기판 온도에서 형성되는 원자층 증착 방법.

**청구항 11**

제 1 항에 있어서,

상기 금속 규산염 막은 다이내믹 랜덤 액세스 메모리(디램) 장치에서 이용되는 원자층 증착 방법.

**청구항 12**

제 1 항에 있어서,

상기 금속 규산염 막은 상보형 금속 산화물 반도체(Complementary Metal Oxide Semiconductor; CMOS) 장치 내의 게이트 절연체로서 이용되는 원자층 증착 방법.

**청구항 13**

반응 공간 내에서 기판 상에 하프늄 규산염 막을 형성하기 위한 원자층 증착 방법으로서,

(a) 상기 기판에 산화제의 기상 펄스를 접촉시키는 단계;

(b) 잉여 산화제 및 반응 부산물들이 존재하는 경우, 상기 반응 공간으로부터 상기 잉여 산화제 및 상기 반응 부산물들을 제거하는 단계;

(c) 상기 기판에 규소 할로겐화물의 기상 펄스를 접촉시키는 단계;

(d) 잉여 규소 할로겐화물 및 반응 부산물들이 존재하는 경우, 상기 반응 공간으로부터 상기 잉여 규소 할로겐화물 및 상기 반응 부산물들을 제거하는 단계;

(e) 상기 기판에 금속 할로겐화물의 기상 펄스를 접촉시키는 단계;

(f) 잉여 금속 할로겐화물 및 반응 부산물들이 존재하는 경우, 상기 반응 공간으로부터 상기 잉여 금속 할로겐화물 및 상기 반응 부산물들을 제거하는 단계; 및

(g) 상기 기판 상에 소정의 두께를 갖는 금속 규산염 막이 형성될 때까지, 상기 (a) 단계 내지 상기 (f) 단계를 반복하는 단계를 순차대로 포함하고,

상기 (c) 단계와 상기 (e) 단계 사이에는 반응물이 공급되지 않고, 상기 금속 규산염 막은 65 원자%보다 큰 규소 함량을 갖는 원자층 증착 방법.

**청구항 14**

제 13 항에 있어서, 상기 기판을 상기 금속 소스 케미컬의 상기 기상 펄스에 접촉시키는 단계 이전에,

상기 기판 상에 초기 표면 터미네이션을 제공하는 단계를 더 포함하는 원자층 증착 방법.

**청구항 15**

제 13 항에 있어서, 상기 (f) 단계 이후 그리고 상기 (g) 단계 이전에 이차적 사이클을 더 포함하며,

상기 이차적 사이클은 규소 할로겐화물의 기상 펄스 및 산화제의 기상 펄스를 교번하여 그리고 순차적으로 공급하는 단계를 포함하는 원자층 증착 방법.

**청구항 16**

제 15 항에 있어서, 상기 (g) 단계 이전에,

상기 이차적 사이클은 5 회 반복되는 원자층 증착 방법.

**청구항 17**

삭제

**청구항 18**

삭제

**청구항 19**

삭제

**청구항 20**

삭제

**청구항 21**

삭제

**청구항 22**

반응 공간 내에서 기판 상에 하프늄 규산염 막을 형성하기 위한 원자층 증착 방법으로서,

(a) 상기 기판에 산화제의 기상 펄스를 접촉시키는 단계;

(b) 잉여 산화제 및 반응 부산물들이 존재하는 경우, 상기 반응 공간으로부터 상기 잉여 산화제 및 상기 반응 부산물들을 제거하는 단계;

(c) 상기 기판에 규소 할로겐화물의 기상 펄스 및 금속 할로겐화물의 기상 펄스를 접촉시키는 단계;

(d) 잉여 규소 할로겐화물, 금속 할로겐화물 및 반응 부산물들이 존재하는 경우, 상기 반응 공간으로부터 상기 잉여 규소 할로겐화물, 상기 금속 할로겐화물 및 상기 반응 부산물들을 제거하는 단계; 및

(e) 상기 기판 상에 소정의 두께를 갖는 금속 규산염 막이 형성될 때까지, 상기 (a) 단계 내지 상기 (d) 단계를 반복하는 단계를 순차대로 포함하고,

상기 금속 규산염 막은 65 원자%보다 큰 규소 함량을 갖는 원자층 증착 방법.

**청구항 23**

삭제

**명세서**

**기술분야**

[0001] <관련 출원>

[0002] 본 출원은 2006년 10월 5일자로 출원된 미국 임시특허 출원 제60/850,082호에 대한 이익을 주장한다. 본 출원은 2002년 5월 31일자로 출원된 토이스(Tois) 등의 미국 특허 출원 제10/148,525호, 2003년 10월 3일자로 출원된 토이스 등의 미국 특허 출원 제10/678,766호 및 2006년 7월 21일자로 출원된 왕(Wang) 등의 미국 특허 출원 제11/490,875호의 관련 출원이다. 상기 출원들의 개시 사항 전체는 참조에 의해 본 명세서에 포함되며, 본 명세서의 일부를 구성한다.

[0003] <기술 분야>

[0004] 본 발명은 금속 규산염 막에 관한 것이다. 본 발명은, 더욱 상세하게는, 원자층 증착(ALD)에 의한 규소 과잉의 금속 규산염 막의 형성 방법과 상기 방법으로 형성된 규소 과잉의 금속 규산염 막에 관한 것이다.

**배경기술**

[0005] 집적 회로 내 부품들의 집적도는 증가하고 있으며, 이에 따라 집적 회로 부품들 및 배선들의 크기 감소에 대한 요구가 급격히 증가하고 있다. 디자인 룰은 형상의 크기를 0.2 μm 이하로 설정하고 있으며, 이로 인하여, 종래의 방법을 이용하여서는 깊은 바닥들 및 비아들 상에 완벽한 막 커버리지를 얻는 것이 어렵다. 또한, 형상의

크기가 감소되면서, 양자 역학적 터널링("터널링")에 의해 누설 전류, 즉, 소자 형상, 예를 들면, 게이트 산화막들을 가로질러 누설되는 전류가 초래되며, 이는 소자 성능에 악영향을 미친다. 이러한 이유로, 실질적으로 얇은 SiO<sub>2</sub> 막들은, 예를 들면, 모스펫(metal-oxide-semiconductor field-effect transistor; MOSFET)의 게이트 절연막(게이트 산화막)으로서 신뢰성이 없다. 따라서, 높은 유전 상수를 갖는 유전체 재료("하이-k 유전체")가 바람직하다.

[0006] 적어도 일부의 하이-k 유전체 재료들은 규소 표면 상에 증착되고, 열적 어닐링 공정 하에서 안정할 수 있다. 게이트 절연체의 응용에 있어서, 규소 웨이퍼와 하이-k 유전체 사이의 계면에서 전기적으로 활성화된 결합들이 형성되는 것은 최소화되거나 방지되어야 한다. 디램(dynamic random access memory; DRAM)과 같은 메모리 장치에서, 유전체의 구조는 높은 활성화 온도에서도 실질적으로 안정할 수 있다. 규소 산화물(SiO<sub>x</sub>이고, 'x'=1 또는 2)을 금속 산화물과 혼합하는 것에 의해, 바람직한 특성을 갖는 하이-k 유전체로서 사용될 수 있는 안정한 금속 규산염이 형성되는 것이 관측되었다.

[0007] 상보형 금속 산화물 반도체(complementary metal oxide semiconductor; CMOS)의 응용 장치와 같은 일부 응용 장치에서, 하프늄 규산염(HfSiO<sub>x</sub>) 및 지르코늄 규산염(ZrSiO<sub>x</sub>)은 약 65 nm 이하의 소자 형상의 크기를 갖는 집적 회로에서 우수한 열적 안정성과 소자 성능을 제공할 수 있기 때문에, 일부 응용 장치에서, 이들은 실리콘 산화물을 대체하기 위해 사용되어 왔다. 그러나, 형상의 크기가 감소함에 따라, 현재 그리고 차세대 집적 회로에 적합한 조성과 두께 균일도를 갖는 하프늄 규산염 막을 증착하는 것은 점차적으로 어려워지고 있다.

[0008] 종래에, 금속 규산염 막은, 기판의 표면을 먼저 수분과 접촉시켜 초기 OH 표면 터미네이션들을 형성하는 단계, 그리고, 이후, 상기 기판을 금속 소스 케미컬(예를 들면, HfCl<sub>4</sub>)의 펄스에 접촉시켜 상기 기판 상에 할로겐 리간드들(예를 들면, Si-O-HfCl<sub>3</sub>)을 갖는 금속들을 포함하는 금속 막을 형성하는 단계에 의해 증착된다. 후속하여, 상기 금속들을 수분에 접촉시켜 상기 할로겐 리간드들을 OH 리간드들로 치환한다. 다음으로, OH 터미네이션화된 상기 금속들에 규소 소스 케미컬(예를 들면, SiCH<sub>4</sub>)을 접촉시켜, 상기 금속들과 공유결합된 할로겐 터미네이션화된 규소 원자들(예를 들면, Si-O-Hf-O-SiCl<sub>3</sub>)을 형성한다. 후속하여 수분에 노출시켜, 상기 할로겐 리간드들을 OH 기로 치환한다(예를 들면, Si-O-Hf-O-Si(OH)<sub>3</sub>). 이러한 공정은 금속 규산염 막을 형성하도록 반복될 수 있다. 장치의 크기가 감소됨에 따라, 유전체를 가로지르는 양자역학적 터널링을 최소화할 수 있는 높은 유전 상수를 갖는 금속 규산염 막들이 바람직하다. 증가된 규소 함량을 갖는 금속 규산염 막들은 우수한 열적 내구성 및 양호한 계면 특성을 갖기 때문에 바람직하다. 그러나, 전술한 종래의 공정들에서는 얻을 수 있는 최대 규소 함량이 약 65 %이므로, 65% 보다 큰 규소 함량을 갖는 금속 규산염 막들이 요구되는 응용에 이들 공정은 부적합하다.

**발명의 상세한 설명**

[0009] 본 발명의 일 태양에 따르면, 금속 규산염 막을 형성하기 위한 원자층 증착 방법이 제공된다. 상기 방법은, 반응 공간 내에서, 기판에 규소 소스 케미컬, 금속 소스 케미컬 및 산화제의 공간적 및 시간적으로 분리된 기상 펄스를 접촉시키는 단계를 포함하며, 상기 금속 소스 케미컬은 상기 규소 소스 케미컬 이후에 제공되는 다음 반응물이다. 상기 금속 규산염 막은 실리콘 과잉의 막일 수 있다. 일부 실시예들에서, 상기 금속 소스 케미컬은 HfCl<sub>4</sub>이고, 상기 규소 소스 케미컬은 SiCl<sub>4</sub>이며, 상기 산화제는 H<sub>2</sub>O이다.

[0010] 일부 실시예들에서, 금속 규산염 막은, (a) 상기 기판에 산화제의 기상 펄스를 접촉시키는 단계; (b) 잉여 산화제 및 반응 부산물들이 존재하는 경우, 상기 반응 공간으로부터 상기 잉여 산화제 및 상기 반응 부산물들을 제거하는 단계; (c) 상기 기판에 금속 소스 케미컬의 기상 펄스를 접촉시키는 단계; (d) 잉여 금속 소스 케미컬을 제거하는 단계; (e) 기판에 산화제의 기상 펄스를 접촉시키는 단계; (f) 잉여 산화제 및 반응 부산물들이 존재하는 경우, 상기 반응 공간으로부터 상기 잉여 산화제 및 반응 부산물들을 제거하는 단계; 및 (g) 상기 기판 상에 소정의 두께를 갖는 금속 규산염 막이 형성될 때까지, 상기 (a) 단계 내지 상기 (f) 단계를 반복하는 단계를 포함하는 원자층 증착 방법에 의해 증착된다. 상기 원자층 증착 방법은 상기 (a) 단계로 시작될 수 있다. 그러나, 일부 실시예에서는, 상기 단계는 상기 (c) 단계 또는 상기 (e) 단계와 같은 다른 단계로 시작될 수도 있다. 일부 실시예에서, 상기 금속 소스 케미컬은 상기 규소 소스 케미컬 이후에 제공되는 다음 반응물이다. 일부 실시예들에서, 상기 (a) 단계 및 상기 (c) 단계는, 상기 반응 공간 내로 규소 소스 케미컬과 금속 소스 케미

컬이 동시에 인입되는 하나의 단계로 결합될 수 있다. 또한, 상기 기판은, 적절한 터미네이션을 제공하기 위하여, 상기 제 1 ALD 사이클을 시작하기 전에 처리될 수 있다. 예를 들면, 상기 기판은 상기 ALD 공정을 시작하기 전에 OH기로 터미네이션될 수 있다.

[0011] 일부 실시예들에서, 규소 과잉의 막은, 상기 (f) 단계 이후 그리고 상기 주된 ALD 사이클을 다시 시작하기 이전에, 상기 기판에  $\text{SiCl}_4$ 와 같은 규소 소스 케미컬 및 예를 들면, 수분과 같은 산화제를 수회 교번하여 접촉시킴으로써 증착된다.

[0012] 본 발명의 다른 태양에 따르면, 규소 과잉의 금속 규산염 막이 제공된다. 일부 실시예들에서, 상기 규소 과잉의 금속 규산염 막은 약 65 % 보다 큰, 약 75 % 보다 큰, 또는 약 80 % 보다 큰 규소 함량을 갖는다.

[0013] 이들 태양들 모두는 본 명세서에 개시된 본 발명의 범위 내에 속하는 것이다. 당업자에게 있어서, 일부 실시예들에 관한 하기의 상세한 설명 및 첨부된 도면들의 참조로부터 본 발명의 다른 실시예들도 자명해질 것이며, 본 발명이 개시된 임의의 특정 실시예들에 한정되는 것은 아니다.

### 실시예

[0016] 종래의 원자층 증착(ALD)에 의한 금속 산화막들의 증착 방법에서, 규소 산화막 및 금속 산화막을 증착하는 사이클들은 서로 교번된다. 화학양론(stoichiometry)은 규소 산화물을 증착하는 사이클들에 대한 하프늄 산화물과 같은 금속 산화물을 증착하는 사이클들의 비율을 조절함으로써, 가능한 많이 조절된다. 그러나, 일반적으로 이용되는 규소 할로겐화물 전구체들은 매우 높은 전구체 분압 하에서 또는 장시간의 노출을 수반하여서만  $\text{SiO}_2$ 의 추가적 성장을 개시시킬 수 있다. 그 결과, 상업적으로 적용가능한 반응 조건들 하에서 금속 산화물 증착 사이클들에 대한 규소 산화물 증착 사이클들의 비율이 높은 경우에도, 규산염 막 내에 포함될 수 있는 규소의 양은 제한된다. 특히, 양산을 위해 적용 가능한 시간 범위 내에서, 규소 산화물 층들 상에 이들 층들이 추가적으로 성장할 수 없기 때문에, 일반적인 반응 조건 하에서, 규소 함량은 65 % 부근에서 포화된다. 상기 금속 규산염 막에 더 많은 규소를 포함시키기 위하여 규소 할로겐화물 전구체들에 장시간 노출시키는 방법이 이용될 수 있지만, 요구되는 노출 시간은 공정의 속도를 저하시키고, 처리량을 수용할 수 없는 정도로 감소시킨다. 이러한 문제를 피하기 위하여, 유기 규소 전구체들과 같이 반응성이 더 큰 다른 전구체들이 주목을 받아 왔다. 그러나, 이러한 전구체들의 사용은 탄소 오염 및 전기적 성질의 열화를 포함하는 많은 문제점들을 수반한다.

[0017] 본 명세서에 개시된 방법들은 각 사이클에서 성장하는 막 내에 포함되는 하프늄(Hf)의 양을 제한함으로써 더 많은 규소를 포함시키는 것이 가능한 규소 과잉의 금속 규산염 막들을 형성할 수 있도록 한다. 이것은 각 ALD 사이클에서 규소 전구체 펄스에 뒤 이은 다음 반응물로서 금속 전구체 펄스를 제공함으로써 달성될 수 있다. 일부 실시예들에서는, 상기 방법들은 65 % 보다 큰, 75% 이상인, 또는 80% 이상인 규소 함량을 갖는 금속 규산염 막의 형성을 가능하게 한다. 본 명세서에는 주로 하프늄을 포함하는 규산염 막들의 증착에 관하여 개시하였지만, 당업자라면, 본 명세서에 개시된 방법들이 다른 금속들을 포함하는 규산염 막들의 형성에도 적용될 수 있음을 인식할 수 있을 것이다.

[0018] 본 명세서에서 사용된 "원자층 증착 공정(ALD process)"은, 일반적으로, 자가-포화(self-saturating) 화학 반응들을 이용하여 기판 상에 분자층 단위로 박막들을 형성하기 위한 공정을 지칭한다. 원자층 증착의 일반적인 원리들은, 예를 들면, 미국 특허 제4,058,430호 및 제5,711,811호 및 선톨라(Suntola) 등의 결정 성장 핸드북(Handbook of Crystal Growth) 3권, 박막 및 에피택시 편의 파트 B의 성장 기구 및 다이내믹스(Growth Mechanisms and Dynamics), 1994년 출판된 Elsevier Science B.V.의 601-663쪽, 14장의 원자층 에피택시(Atomic Layer Epitaxy)에 개시되어 있으며, 이들의 개시 사항 전체는 참조에 의해 본 명세서에 포함된다. 일반적인 원자층 증착 공정에서, 기체 반응물들은 원자층 증착 반응로의 반응 공간 내부로 개별적으로(통상적으로, 교번하고 순차적으로) 전달되어, 상기 원자층 증착 반응로에서, 상기 기체 반응물들은 상기 공간 내에 위치하는 기판과 접촉하여 표면 반응을 제공한다. 상기 반응 공간의 압력 및 온도는 물리적 흡착(physisorption), 즉, 기체들의 응축) 및 전구체의 열적 분해가 회피될 수 있는 범위로 조절된다. 또한, 자가 반응하지 않는 반응물들이 선택된다. 결과적으로, 각 펄스 사이클 동안 어떤 재료로 이루어진 한 개의 단일층(즉, 하나의 원자층 또는 하나의 분자층)까지만 증착된다. 일반적으로 Å/펄스 사이클로 표시되는 박막의 실제 성장 속도는, 예를 들면, 이용가능한 반응 표면 사이트들의 개수 및 반응물 분자들의 거대한 크기(bulkiness)에 의존한다. 즉, 모든 이용가능한 결합 사이트들이 채워지면, 추가적인 표면 반응들은 불가능하다. 반응물 펄스들은 시간 및/또는 공간적으로 서로 분리되기 때문에, 전구체들과 원하지 않는 반응



부산물들 사이의 기상 반응들이 억제된다. 일반적으로, 반응 공간은, 반응물 펄스들 사이에서, 비활성 가스(예를 들면, 질소, 아르곤, 헬륨 또는 수소)로 퍼지되고, 또는 예를 들면, 진공 펌프를 사용하여 진공화되어, 잉여 기상 반응물들 및 반응 생산물이 존재하는 경우, 이를 제거한다.

[0019] 반응 공간은 반응 장치 내에 원자층 증착 공정에 의한 막 성장에 영향을 줄 수 있도록 조건의 조절이 가능한 일부를 포함한다. 상기 반응 공간은 모든 반응 가스 펄스들을 겪는 표면들을 포함할 수 있으며, 일반적인 동작 동안, 상기 반응 가스 펄스들로부터 파생되는 가스들 및 입자들은, 반출되는 흐름 또는 확산에 의해 상기 기판으로 흐를 수 있다. 예를 들면, 상기 반응 공간은 단일 웨이퍼 원자층 증착 반응로 또는 복수의 기판들 상에서 동시에 증착이 일어나는 배치형 원자층 증착 반응로 내의 반응 챔버일 수 있다. 또한, 화학적 기상 증착(CVD) 반응로도 본 발명에서 사용되기에 적합할 수 있다. 상기 반응로는 인시츄 또는 원격의 플라즈마 발생을 위한 구성을 가질 수 있다. 예시적인 반응로로서, 애리조나주 피닉스 소재의 ASM 아메리카사(ASM America, Inc.)에 의해 상용화된 펄사(Pulsar™) 반응로이다.

[0020] 금속 규산염 막은 규소, (규소 외의) 하나 이상의 금속들 및 산소를 포함한다. 일반적으로, 금속 규산염 막은  $M_xSi_yO_z$  으로 나타낼 수 있고, "M"은 하나 이상의 금속을 나타내고, 상기 "x", "y" 및 "z"는 0 보다 큰 수들이다. 금속 규산염 막은 층별로 교번하는 규소 산화물(예를 들면, SiO, SiO<sub>2</sub>)의 층 및 금속 산화물의 층을 증착함으로써 형성될 수 있다. 예를 들어, 하프늄 규산염 막은 이산화하프늄(HfO<sub>2</sub>) 및 이산화규소(SiO<sub>2</sub>)의 교번하는 층들로부터 형성될 수 있다. 규소 과잉의 금속 규산염 막은 각 층이 금속 산화물 및 규소 산화물을 포함하는 층층으로 된 층들(본 명세서에서는 "혼합층(mixed layer)"라고도 지칭됨)에 의해 형성될 수 있다. 증가된 규소 함량을 갖는 금속 규산염 막들은 소정의 전기적인 성질들을 갖기 위하여 규소 표면 상에 바로 증착될 수 있다.

[0021] 막 내의 규소 함량은, 금속 규소막 내의 규소 원자들의 총 개수를 규소 및 금속 원자들의 총 개수로 나눔으로써(예를 들면, 규소/규소 + 금속), 결정될 수 있다. 따라서, 상기 규소 함량은 금속 규산염 막에 걸친 평균값이다.

[0022] 본 명세서에 개시된 방법들은 기판 표면 상에, 예를 들면, 규소 과잉의 금속 규산염 막들과 같은 균일하게 증착되는(conformal) 금속 규산염 막들을 위한 제어된 증착을 가능하게 한다. 상기 기판은 증착이 요구되는 피처리체(workpiece)이며, 이는 규소, 실리카, 코팅된 규소, 구리 금속, 유전체 재료들, 절화물 및/또는 재료들의 조합들을 포함할 수 있다. 상기 기판의 표면은 반응 공간과 기판의 형상 사이의 경계이다. 큰 종횡비를 갖는 형상(예를 들면, 비아들 및 트렌치들)과 같은 기하학적으로 어려움이 있는 응용은 본 명세서에 개시된 케미스트리를 이용한 표면 반응들의 자가-제한적인 속성으로 인하여 가능하다.

[0023] 일부 실시예들에 따르면, ALD는 집적회로(IC) 피처리체와 같은 기판 상에 규소 과잉의 금속 규산염 막들을 형성하기 위하여 이용된다. 상기 기판 또는 피처리체가 반응 공간 내에 배치되고, 규소 소스 케미컬, 금속 소스 케미컬 및 산화제의 교번하여 반복되는 표면 반응들에 노출되며, 상기 금속 소스 케미컬은 상기 규소 소스 케미컬 이후에 제공되는 다음 반응물이다. 일부 원자층 증착 방법들은 "열적" 원자층 증착 공정들로서, 상기 기판은 증착 공정 동안 가열된다. 선택적으로는, 일부 실시예들에서는, 플라즈마-강화 원자층 증착 공정들이 이용될 수 있다.

[0024] 일부 실시예에서, 각각의 원자층 증착 사이클은 적어도 3 개의 증착 단계들 또는 위상들(phases)을 포함하고, 적어도 3 개의 다른 반응물들을 사용한다. "제 1", "제 2" 및 "제 3" 반응물로 지칭되지만, 이러한 지칭에 의해 상기 반응물들이 이 순서대로 인입되는 것을 암시하는 것은 아니다. 그러므로, 일부 실시예들에서, 원자층 증착 사이클은 제 3 반응물로 시작될 수도 있다. 유사하게, 제 1, 제 2 및 제 3 위상들로 지칭되더라도, 이들이 반드시 이 순서로 수행되는 것은 아니다. 예를 들면, 어떤 경우에는, 증착 공정은 상기 제 3 위상으로 시작될 수도 있다. 또한, 각각의 위상들은 후속하는 위상보다 먼저 반복될 수도 있다. 규소 증착 위상과 같은 추가적인 위상들도 전체적인 원자층 증착 공정에 포함될 수 있다.

[0025] 일부 실시예에서, 제 1 반응물(본 명세서에서는 "규소 반응물"로도 지칭됨)은 기상 규소 소스 케미컬(본 명세서에서, "규소 소스 재료" 또는 "규소 할로겐화물 소스 케미컬"로도 지칭됨)이고, 적합한 터미네이션 및/또는 결합(bonding) 구성을 포함하는 기판 표면과 자가-제한적인 방법으로 반응하여, 약 하나 정도의 규소 단일층을 형성한다.

[0026] 일부 실시예에서, 상기 규소 소스 케미컬은, 예를 들면, Si<sub>x</sub>W<sub>y</sub>H<sub>z</sub> 과 같은 규소 할로겐 화합물이고, 상기 "W"는

불소(F), 염소(Cl), 브롬(Br) 및 요오드(I)로 구성된 군으로부터 선택된 할로겐화물이며, 상기 "x" 및 상기 "y"는 0 보다 큰 정수이고, 상기 "z"는 0 이상인 정수이다. 규소 할로겐화물 소스 케미컬은 규소 불화물들(예를 들면, SiF<sub>4</sub>), 규소 염화물들(예를 들면, SiCl<sub>4</sub>), 규소 브롬화물들(예를 들면, SiBr<sub>4</sub>) 및 규소 요오드화물들(예를 들면, SiI<sub>4</sub>)로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 일부 실시예에서, 상기 규소 할로겐화물들은 SiCl<sub>4</sub>이다.

[0027] 제 2 반응물(본 명세서에서 "금속 반응물"로도 지칭됨)은 금속 소스 케미컬이고, 상기 기판 표면 상의 점유되지 않은 결합 사이트들과 반응할 수 있다. 일반적으로, 이러한 점유되지 않은 사이트들은 열역학적(thermodynamic) 또는 역학적(kinetic) 고려로부터 이전의 규소 소스 케미컬 펄스와 반응할 수 없는 사이트들이다. 단지 하나의 금속(또는 복수의 금속들을 포함하는 소스 케미컬이 사용되거나 복수의 금속 소스 케미컬들이 사용된 경우, 복수의 금속들)의 단일층은 상기 기판 표면 상에 흡착된다. 흡착은 표면과의 화학 결합(chemical bond) 또는 화학 흡착(chemisorption)을 형성하거나, 표면 상에 약하게 결합된 응축 상(condensed phase) 또는 물리 흡착(physisorption)을 포함할 수 있다. 금속 반응물은 증착되는 금속 규산염 막 내에 적합한 전이 금속들을 포함할 수 있다. 일부 실시예에서는, 상기 금속 반응물이 하프늄(Hf) 및 지르코늄(Zr) 중 어느 하나 또는 이들 모두를 포함하는 기상 종이다.

[0028] 상기 금속 반응물은, 일반적으로, 반응성, 증기압 및 규소 반응물과의 양립성에 기초하여 선택된다. 일부 실시예에서, 상기 금속 반응물은 금속 할로겐화물 소스 케미컬이다. 일부 실시예에서는, 상기 금속 반응물이 MX<sub>4</sub>이고, 상기 "M"은 하프늄(Hf) 또는 지르코늄(Zr)과 같은 금속이며, 상기 X는 불소(F), 염소(Cl), 브롬(Br) 및 요오드(I)로 이루어진 군으로부터 선택된다. 예시적인 반응물은 HfCl<sub>4</sub>이다.

[0029] 제 3 반응물(본 명세서에서 "산화제" 또는 "수산화기(OH-) 공여제"로도 지칭됨)은 산소를 포함하고, 일부 실시예에서는 수산화기를 포함한다. 일부 실시예에서, 상기 산화제는 기판 표면상의 규소 및/또는 금속에 수산화기를 공여할 수 있다. 일반적으로, 상기 산화제는, 예를 들어, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, D<sub>2</sub>O, D<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NO, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및 산소의 플라즈마 활성화 종의 기상 종들이다. 또한, 상기 산화제는, 예를 들면, 이소프로필 알코올, 메탄올, 에탄올, 저분자량 알코올 또는 수산화기를 갖는 다른 적합한 유기 화합물과 같은 알코올일 수도 있다. 일부 실시예에서, 상기 산화제는 NO<sub>x</sub>-타입의 중성종 또는 산소 함유 라디칼이다. 일부 실시예에서, 상기 산화제는 기판 표면 상의 규소 및/또는 금속과 반응하여, 규소/금속 수산화물을 형성한다.

[0030] 금속 규산염 막의 증착 이전에, 상기 기판에 초기 표면 터미네이션을 제공하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 규소 기판은 수분과 접촉하여, 상기 규소 상에 OH 표면 터미네이션을 형성한다. 예를 들면, 표면 터미네이션은 표면을 금속 또는 규소 반응물들 중 어느 하나에 대하여 반응성을 갖도록 한다.

[0031] 본 명세서에서, "제 1 위상(the first phase)"이라고 지칭되는 원자층 증착 사이클의 일 위상에서, 필요하다면 초기 터미네이션 이후에, 상기 반응 공간으로 규소 반응물(즉, 규소 소스 케미컬)의 펄스가 공급된다. 상기 표면 상에 흡착될 수 있는 규소 소스 케미컬의 양은, 상기 표면 상의 이용가능한 결합 사이트들의 개수에 의하여 그리고 입체구조상의 제약들(steric constraints)에 의하여 적어도 부분적으로 결정된다. 상기 반응 조건 하에서 리간드 교환 반응을 위한 에너지 장벽이 극복될 수 있는 경우, 상기 규소 반응물은 상기 기판 표면 상의 수산화기(-OH) 터미네이션된 표면 사이트들과 반응할 것이다. 그러나, 증착 온도에서 그리고 실질적이고 상업적으로 가능한 펄스 지속시간 동안, 규소 반응물은, 열역학적 및 키네틱적 고려로 인하여 상기 기판 상의 모든 수산화기 터미네이션된 사이트들과 반응하지 않을 것이다. 그 결과, 여전히 특정한 결합 구조를 갖고 점유되지 않은 표면 사이트들이 존재할 것이다.

[0032] 일부 실시예에서 규소 할로겐화물 소스 케미컬(예를 들면, SiCl<sub>4</sub>)인 규소 소스 케미컬은 비활성 운반 가스(예를 들면, N<sub>2</sub>, He, Ar)의 도움으로 또는 그 스스로에 의해(소위, 증기 끌어당김 방식; vapor draw scheme) 공급될 수 있다. 종들의 크기 및 반응 사이트들의 개수에 기인하여, 일반적으로 단일층(ML) 보다 작은 층이 규소 소스 케미컬의 각 펄스 동안 증착된다. 상기 규소 소스 케미컬의 펄스에 의해 잔류된 화학 흡착층은 그 펄스의 잔여 화학종들과 반응하지 않는 표면으로 자가-터미네이션된다. 본 명세서에서 이러한 현상은 "자가-포화(self-saturation)"라고 지칭되며, 그에 따른 규소 반응물의 흡착은 자가-제한된다.

[0033] 잉여 규소 소스 케미컬 및 반응 부산물들이 존재하는 경우, 이들은 예를 들면, 퍼지 가스(예를 들면, N<sub>2</sub>, He, Ar)의 도움으로 및/또는 펌프 시스템에 의해 생성된 진공의 도움으로 반응 공간으로부터 제거된다. 상기 규소 소스 케미컬이 운반 가스의 도움으로 공급되는 경우, 잉여 규소 소스 케미컬 및 반응 부산물들은 상기 규소 소



스 케미컬의 흐름을 종료시키고, 운반 가스를 계속적으로 공급함으로써 제거될 수 있다. 이러한 점에서, 상기 운반 가스는 퍼지 가스로서 역할한다.

- [0034] 본 명세서에서, 제 2 위상(the second phase)"이라고 지칭되는 원자층 증착의 다음 위상에서, 상기 반응 공간 내로 금속 반응물(즉, 금속 소스 케미컬)이 공급된다. 일부 실시예에서 할로겐 함유 금속 소스 케미컬(예를 들면,  $\text{HfCl}_4$ )인 금속 소스 케미컬은 비활성 운반 가스의 도움으로 공급될 수 있다. 상기 금속 소스 케미컬은 적합한 기능을 포함하는 기관 표면 상의 점유되지 않은 결합 사이트들에서 반응할 수 있다. 이러한 결합 사이트들은 열역학적 또는 키네틱적 이유에서 이전의 규소 소스 케미컬과 반응할 수 없기 때문에, 상기 금속 소스 케미컬과의 반응을 위하여 이용될 수 있다. 그러므로, 상기 표면에 흡착될 수 있는 상기 금속 소스 케미컬의 양은, 기관 상의 이용가능하고 적합한 결합 사이트들의 개수에 의해서 그리고 입체구조상의 제약들에 의하여 적어도 부분적으로 결정된다. 예를 들면, 이전에 흡착된 규소 할로겐화물은 상기 금속 반응물이 모든 가능한 결합 사이트와 반응하는 것을 입체구조적으로 방지할 수 있다.
- [0035] 다시, 화학흡착된 종들의 크기 및 반응 사이트들의 개수에 기인하여, 일반적으로, 단일층(ML)보다 적은 층이 금속 소스 케미컬의 각 펄스 동안 증착된다. 상기 규소 소스 케미컬의 경우와 같이, 금속 소스 케미컬의 펄스에 의하여 잔류된 화학흡착된 층은 상기 펄스의 잔존하는 화학종들과 반응하지 않는 표면으로 자가-터미네이션된다. 따라서, 금속 반응물의 흡착도 자가-제한적이다. 2 이상의 종류의 금속을 갖는 막은 추가적인 금속 위상들을 더함으로써 형성될 수 있다.
- [0036] 잉여 금속 반응물 및 반응 부산물들은 존재하는 경우, 이들은 반응 공간으로부터 제거된다. 이 단계는 상기 금속 반응물의 펄스를 종결시키는 단계 및 비활성 가스(예를 들면,  $\text{N}_2$ , He, Ar)로 상기 반응 공간을 퍼지시키는 단계 및/또는 펌핑 시스템의 도움으로 반응 공간을 펌핑하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 금속 반응물이 운반 가스를 이용하여 공급되는 경우, 잉여 금속 반응물 및 반응 부산물들이 존재하는 경우, 이들은 상기 금속 반응물의 흐름이 종결시키고 계속하여 운반 가스를 공급함으로써 제거될 수 있다.
- [0037] 본 명세서에서, 제 3 위상(the third phase)" 또는 "산화 위상(oxidizing phase)"이라고 지칭되는 원자층 증착의 다음 위상에서, 상기 반응 공간 내로 제 3 반응물의 펄스, 산화제가 공급된다. 상기 산화제는 그 스스로에 의해서 또는 운반 가스의 도움에 의해 인입될 수 있다. 상기 산화제는 기관 표면 상의 이용가능한 금속 및/또는 규소와 반응하여 상기 기관 표면 상에 금속 및/또는 규소 산화물을 형성한다.
- [0038] 잉여 산화제 및 반응 부산물들이 존재하는 경우, 이들은, 예를 들면, 산화제의 흐름을 종료시킨 이후에 비활성 가스로 퍼지하는 것에 의하여 및/또는 펌핑 시스템의 도움으로 반응 공간을 펌핑하는 것에 의해, 상기 반응 공간으로부터 제거된다.
- [0039] 전술한 바와 같이, 위에서 언급된 위상들의 순서에 대한 변형이 가능하다는 것은 명백하다. 예를 들면, 상기 사이클은 제 3 위상(상기 산화제의 공급) 또는 제 2 위상(상기 금속 반응물의 공급)으로 시작할 수 있다. 그러나, 일부 실시예에서, 상기 금속 반응물은 규소 반응물 이후에 공급되는 다음 반응물이다. 따라서, 일부 실시예에서, 펄스 시퀀스는 반응물 펄스들의 시퀀스, 즉, 규소 반응물 펄스/금속 반응물 펄스/산화제 펄스를 포함할 수 있다. 다른 실시예에서는, 상기 반응물 펄스가 상기 산화제 펄스로 시작될 수 있다. 예를 들면, 상기 반응물 펄스들은 이하의 반응물 펄스들의 시퀀스, 즉, 산화제 펄스/규소 반응물 펄스/금속 반응물 펄스를 포함한다. 상기 공정의 주기적인 속성 때문에 이들 사이클들이 원자층 증착 공정의 제 1 사이클과 기본적으로 다르다는 것은 당업자에게 자명하다.
- [0040] 일부 실시예에서는, 상기 반응 펄스들은 제거 단계에 의해 분리되고, 잉여 반응물들 및/또는 반응 부산물들이 존재하는 경우, 이들은 상기 반응 공간으로부터 제거된다. 예를 들면, 전술한 바와 같이, 잉여 반응물들 및/또는 반응 부산물들은 퍼지 가스 및/또는 펌핑 시스템의 도움으로 제거될 수 있다.
- [0041] (다른 위상들과의 조합하여 또는 개별적으로) 각 위상은 다른 위상들로 진행하기 전에 소정의 회수만큼 반복될 수 있다. 이에 의해 형성될 금속 규산염 막의 화학량론을 조절하는 것이 가능하게 된다. 예를 들면, 금속 과잉의 금속 규산염 막이 요구되는 경우, 상기 규소 산화물 위상 이전에 제 2 (금속) 및 제 3 (산화) 위상은 수회 반복될 수 있다. 한편, 금속 과잉의 금속 규산염 막이 요구되는 경우에는, 정규의 사이클(제 1 내지 제 3 위상들)을 계속하여 진행하기 이전에 제 1 (규소) 및 제 2 (산화) 단계들이 수회 반복될 수 있다.
- [0042] 일부 실시예에서, 주된 펄스 시퀀스는 산화제/규소 반응물/금속 반응물이다. 이러한 펄스 시퀀스는 약 60 at%의 규소 함량을 갖는 금속 규산염 막을 형성하기 위하여 반복될 수 있다.

- [0043] 규소 농도를 더 증가시키기 위하여, 규소 반응물/산화제의 이차적인 반응물 펄스 사이클들이 규소 반응물/금속 반응물/산화제의 주된 사이클을 반복하기 이전에 한 번 이상 반복될 수 있다. 상기 이차적인 펄스 사이클은 상기 주된 사이클이 반복되기 이전에 임의의 회수만큼 반복될 수 있다. 일부 실시예에서는, 상기 주된 사이클을 다시 시작하기 이전에 상기 이차적인 사이클을 1회 이상, 5회 이상, 또는 다른 적합한 회수만큼 반복될 수 있다. 이러한 식으로, 60 at% 보다 큰 농도를 갖는 규소 과잉의 금속 규산염 막이 생성될 수 있다. 일부 실시예에서, 80 at% 를 넘는 규소 농도를 갖는 상기 규소 과잉의 금속 규산염 막을 생성하기 위하여, 상기 이차적인 사이클은 매 주된 사이클마다 5회씩 반복할 수 있다. 다른 실시예들에서는, 상기 주된 사이클들이 매 이차적인 사이클마다 복수회만큼 반복될 수 있다.
- [0044] 당업자는 다양한 전자 응용장치들에 적합한 화학량론들을 갖는 막들을 생성하기 위하여 상기 다양한 위상들의 비율을 조절할 수 있을 것이다.
- [0045] 퍼지 단계 또는 다른 반응물 제거 단계가 개재되는 경우라면, 반응물은 다른 반응물에 이어 바로 후속하는 것으로 여겨진다.
- [0046] 일 실시예에서, 기관상에 금속 규산염을 형성하기 위한 주된 원자층 증착 사이클은 하기의 단계들을 포함한다:
- [0047] 1. 반응 공간으로, 예를 들면, H<sub>2</sub>O와 같은 산화제의 기상 펄스를 공급하는 단계;
- [0048] 2. 상기 반응 공간으로부터 잉여 산화제 및 반응 부산물들을 퍼지 및/또는 제거하는 단계;
- [0049] 3. 상기 반응 공간으로, 예를 들면, SiCl<sub>4</sub>와 같은 규소 할로겐화물 소스 케미컬의 기상 펄스를 공급하는 단계;
- [0050] 4. 상기 반응 공간으로부터 잉여 규소 소스 케미컬 및 반응 부산물들을 퍼지 및/또는 제거하는 단계;
- [0051] 5. 상기 반응 공간으로, 예를 들면, HfCl<sub>4</sub>와 같은 금속 소스 케미컬의 기상 펄스를 공급하는 단계; 및
- [0052] 6. 상기 반응 공간으로부터 잉여 금속 소스 케미컬 및 반응 부산물들을 퍼지 및/또는 제거하는 단계.
- [0053] 따라서, 규소 기관상에 금속 규산염 막을 증착하기 위한 하나의 완성된, 주된 원자층 증착 사이클에서, 상기 금속 규산염 막의 형성은 기관 상에 -OH 터미네이션된 규소 층의 형성을 통하여 진행된다. 그러나, 증착 온도에서 SiCl<sub>4</sub>가 -OH 터미네이션된 표면기들과 강하게 반응하지 않기 때문에, 제 1 규소 할로겐화물 반응물 펄스 단계(단계 3) 동안 상기 기관 상의 규소 흡착은 제한적이다. 후속하는 펄스 단계(단계 5)에서 공급되는 금속 소스 케미컬은 점유되지 않은 결합 사이트들에서 상기 표면 기능기와 반응할 수 있고, 금속 층은 기관 상에 흡착된다.
- [0054] 상기 사이클은, 산화제가 다시 공급되고(단계 1), 상기 흡착된 금속과 상기 산화제가 반응하여 산화물 또는, 일부 실시예에서는, OH- 터미네이션된 금속층을 형성하도록, 반복될 수 있다. 상기 규소 할로겐화물 반응물(단계 2)은 이용가능한 결합 사이트들(예를 들면, OH- 터미네이션된 사이트들)과 반응하여 (예를 들면, 할로겐화물 터미네이션되고 OH- 터미네이션 되지 않은) 규소 및 일부의 점유되지 않은 표면기들을 포함하는 표면을 남길 수 있다. 상기 금속 할로겐화물 펄스(단계 3)는 이용가능한 표면기들과 반응하지만, (-OH 터미네이션을 갖지 않는) 할로겐화물 터미네이션된 규소와 반응할 수는 없다. 마지막으로, 상기 산화제는 흡착된 규소 할로겐화물 및 흡착된 금속 할로겐화물과 반응할 수 있다. 상기 사이클은 소정의 두께를 갖는 금속 규산염 막을 형성하기 위해 반복된다.
- [0055] 전술한 바와 같이, 규소 할로겐화물과 수분의 교번하면서 연속적인 공급을 포함하는 추가적인 이차적인 사이클을 부가함으로써, 부가된 규소가 성장하는 막 내에 인입될 수 있다. 일부 실시예에서는, 이차적인 사이클들이 매 주된 사이클마다 1회 내지 10회 이상의 회수로 반복된다. 일부 실시예에서는 상기 이차적인 사이클이 매 주된 사이클마다 5회 반복된다.
- [0056] 기관 온도 및/또는 반응 공간 압력은 상기 금속 규산염 막의 성장을 최적화하도록 선택될 수 있다. 일부 실시예에서는, 약 150 °C 내지 500 °C 사이, 약 250 °C 내지 350 °C 사이, 또는 다른 적합한 기관 온도에서 막들이 형성될 수 있다. 일부 실시예에서는, 상기 금속 규산염 막이 형성되는 동안 상기 반응 공간의 압력이 약 0.1 내지 100 Torr, 약 0.5 내지 10 Torr, 또는 다른 적합한 압력이다.
- [0057] 도 1은 일부 실시예들의 방법들에 따른 예시적인 펄스 시퀀스를 도시한다. 도시된 실시예에서, 형성된 금속 규산염 막은 하프늄 규산염이다. 그러나, 이러한 방법들은 지르코늄과 같은 다른 금속들을 포함하는 금속 규산염 막들을 형성하기 위하여 적용될 수 있다는 것은 명백하며, 이러한 경우에 사용되는 상기 금속 소스 케미컬은 전

술한 바에 따라 선택될 수 있다.

- [0058] 도 1을 참조하면, 초기 표면 터미네이션 이후에 필요하다면, 산화제 또는 소스 재료가 기판을 포함하는 반응 공간 내로 공급된다(단계 102). 도시된 실시예에서, 상기 반응물은 H<sub>2</sub>O이다. 상기 H<sub>2</sub>O는 운반 가스의 도움 또는 그 스스로에 의해 공급될 수 있다.
- [0059] 후속하여, 잉여 산화 반응물이 상기 반응 공간으로부터 제거된다(단계 104). 상기 단계 104는 반응물들의 흐름이 정지시키면서, 충분한 시간 동안 운반 가스를 계속하여 흐르게 함으로써 상기 반응 공간으로부터 잉여 반응물들 및 반응 부산물들을 확산 또는 퍼지할 수 있다. 다른 실시예의 경우, 상기 퍼지 가스는 운반 가스와 다르다. 이러한 경우, 운반 가스가 반응물 제거 단계(단계 104) 동안 퍼지 가스로서 역할한다. 일부 실시예에서, 상기 제거 단계(단계 104)는 상기 금속 반응물 펄스의 흐름을 정지시킨 후에 약 0.1 내지 0.2 초 동안 퍼지 가스를 흘리는 단계를 포함한다. 펄스간 퍼지는, 예를 들면, 1999년 9월 8일자로 출원되고, "박막의 성장을 위한 장치 및 그 방법(Apparatus and Method for Growth of a Thin Film)"이란 제하의 미국 특허 제6,511,539 호에 개시되어 있으며, 이의 전체 개시사항은 본 명세서에 참조에 의해 포함된다. 일부 구성에 있어서, 상기 반응 공간은 교번하는 화학종들 사이에서 진공화(pumping down)될 수 있다. 예를 들면, 1996년 6월 6일자로 공개되고, "박막 성장을 위한 방법 및 장치(Method and Apparatus for Growing Thin Film)"이란 제하의 국제특허출원(PCT) 공개 제WO 96/17107호를 참조할 수 있으며 이의 개시사항은 참조에 의해 본 명세서에 포함된다. 그러므로, 상기 제거 단계(단계 104)는 동시에 상기 반응 공간을 퍼징하고 펌핑하는 것을 수반할 수 있다. 이와 함께, 상기 수분의 공급 단계(단계 102) 및 상기 제거 단계(단계 104)는 도시된 원자층 증착 사이클의 제 1 위상(단계 120)을 나타낸다.
- [0060] 후속하여, 상기 기판으로 SiCl<sub>4</sub>가 펄스된다(단계 106). (적합한 터미네이션이 존재하는 경우) 상기 기판과 반응할 충분한 기간이 도과한 후에, 상기 SiCl<sub>4</sub> 펄스는 종결되고 잉여 반응물 및 다른 반응 부산물들은, 예를 들면, 퍼지 가스 펄스 및/또는 펌핑 시스템에 의해 생성된 진공의 도움으로, 상기 반응 공간으로부터 제거된다(단계 108). 상기 제거 단계(단계 108)는 상기 104 단계에 관하여 개시한 바와 같다. 이와 함께, 상기 단계 106 및 상기 단계 108은 도시된 원자층 증착 공정의 제 2 위상(단계 130)을 나타낸다.
- [0061] 후속하여, HfCl<sub>4</sub>이 기판으로 공급된다(단계 110). 일부 실시예에 따르면, HfCl<sub>4</sub> 펄스(단계 110)는 SiCl<sub>4</sub> 펄스(단계 106)에 후속하는 다음 반응물 펄스이다. 상기 HfCl<sub>4</sub> 반응물 펄스(단계 110)는 임의의 이용가능한 결합 사이트들과 반응하고 상기 기판 상에 하프늄-함유 막의 단일층만을 남긴다.
- [0062] 잉여 하프늄 반응물 및 반응 부산물들이 존재하는 경우, 이들은 상기 반응 공간으로부터 제거된다(단계 112). 상기 제거 단계(단계 104)와 같이, 상기 단계 112는 제 3 화학종(HfCl<sub>4</sub>)의 흐름을 중단시키는 단계 및 상기 반응 공간으로부터 잉여 반응물들 및 임의의 반응 부산물들이 제거하기 위하여 충분한 시간 동안 운반 가스를 지속적으로 흘리는 단계를 포함할 수 있다. 이와 함께, 하프늄 반응물 펄스(단계 110) 및 제거 단계(단계 112)는 도시된 원자층 증착 공정의 제 3 위상(단계 140)을 나타낸다.
- [0063] 제 1 위상(단계 120), 제 2 위상(단계 130) 및 제 3 위상(단계 140)은 상기 기판 상에 소정의 두께의 하프늄 규산염 막이 형성될 때까지 반복된다(단계 160). 예를 들면, 상기 3 개의 위상들은 10회, 100회, 1000회 이상 반복되어 균일한 조성을 갖는 하프늄 규산염 막을 형성할 수 있다.
- [0064] 다른 선택적인 실시예(미도시)에서, 도 1에 도시된 원자층 증착 시퀀스는 제 2 위상(단계 130)로 시작되고, 후속하여 제 3 위상(단계 140) 및 제 1 위상(단계 120)이 수행된다. 이러한 경우, 상기 시퀀스는, 규소 소스 케미컬 펄스/반응물 제거/금속 소스 케미컬 펄스/반응물 제거/산화제 펄스/반응물 제거를 포함한다. 상기 시퀀스는 상기 기판 상에 소정의 두께를 갖는 하프늄 규소 막이 형성될 때까지 반복될 수 있다. 일부 실시예로서, 하프늄 규산염 막은 후속하는 기상 펄스 시퀀스, 즉, SiCl<sub>4</sub>/비활성 가스/HfCl<sub>4</sub>/비활성 가스/H<sub>2</sub>O/비활성 가스를 포함하는 원자층 증착 사이클에 의해 형성될 수 있다.
- [0065] 또 다른 선택적인 실시예(미도시)에서, 도 1에 도시된 원자층 증착 시퀀스는 제 1 위상(단계 120)로 시작되고 후속하여 적어도 일부의 제 2 위상(단계 130) 및 제 3 단계(단계 140)를 포함하는 위상이 수행될 수 있다. 예를 들면, 잉여 산화제의 제거 단계(단계 104) 이후에, 규소 소스 케미컬 및 금속 소스 케미컬이 동시에 인입될 수 있다. 잉여 규소 소스 케미컬, 금속 소스 케미컬 및 반응 부산물들이 후속하여 상기 반응 공간으로부터 제거될 수 있다. 일부 실시예에서는, 하프늄 규산염 막이 H<sub>2</sub>O/비활성 가스/SiCl<sub>4</sub> 및 HfCl<sub>4</sub>/비활성 가스의 기상 펄

스 시퀀스를 포함하는 원자층 증착에 의해 형성될 수 있다.

[0066] 일부 실시예에 따라 형성된 금속 규산염 막들은 약 0.5 nm 내지 40 nm, 약 1 nm 내지 15 nm 또는 다른 적합한 두께를 가진다. 응용에 따라 이들 두께가 변할 수 있음은 자명하다. 예를 들면, CMOS 장치의 게이트 절연막에서, 상기 금속 규산염 막은 약 1 nm 내지 5 nm의 두께를 가질 수 있다. 다른 예로서, 디램 장치에서, 상기 금속 규산염 막들은 약 3 nm 내지 15 nm의 두께를 가질 수 있다. 당업자라면, 특정 응용을 위하여 두께를 적절히 선택할 수 있을 것이다.

[0067] 따라서, 전술한 실시예들에 따르면, 기판 상에 금속 규산염 막이 형성될 수 있다. 그 응용에 따라, 금속 규산염 막들은, 예를 들면, 약 4 내지 50, 약 8 내지 30, 또는 다른 적합한 유전율을 갖도록 형성될 수 있다. 본 명세서에 개시된 방법에 따른 금속 규산염 막은 약 20,000 ppm 이하의, 약 10,000 ppm 이하의, 약 5,000 ppm 이하의, 또는 약 2,000 ppm 이하의 할로겐(예를 들면, 염소) 불순물 농도를 가질 수 있다.

[0068] 또한, 본 명세서에 개시된 방법에 따른 금속 규산염 막들은 "웨이퍼 내(within wafer; WIW)" 약 1% 미만의 표면 균일도(1 sigma)를 가질 수 있다. 일부 실시예들에서, 누설 전류 밀도는 약 1.5 nm의 등가산화막 두께(EOT)에서 약  $1 \times 10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup> 이하이거나, 약 1.5 nm의 EOT에서 약  $1 \times 10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup> 이하이거나, 약 1.5 nm의 등가산화막 두께(EOT)에서 약  $1 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup> 이하이다. 본 명세서에 개시된 방법에 따라 형성된 금속 규산염 막들은 약 10%의 금속/90%의 Si 내지 약 90%의 금속/10%의 Si의 금속 및 규소 농도를 가질 수 있다.

[0069] 전술한 실시예는 아래의 실험예로부터 부연될 수 있으며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것은 아니다.

[0070] 실험예 1

[0071] ASM 아메리카사에 의해 제조된 Pulsar<sup>TM</sup> 반응로를 이용하여, 300 mm 규소 웨이퍼 상에 하프늄 규산염 막이 증착되었다. 상기 증착은 약 300 °C 내지 350 °C 범위 내의 기판 온도에서 수행되었다. 공정 단계의 시퀀스는 하기의 단계들을 포함한다:

[0072] (1) H<sub>2</sub>O 펄스;

[0073] (2) N<sub>2</sub> 퍼지;

[0074] (3) SiCl<sub>4</sub> 펄스;

[0075] (4) N<sub>2</sub> 퍼지

[0076] (5) HfCl<sub>4</sub> 펄스; 및

[0077] (6) N<sub>2</sub> 퍼지.

[0078] 단계 (1)-(6)은 규소 웨이퍼 상에 약 40 Å 두께를 갖는 하프늄 규산염 막이 형성될 때까지 반복되었다.

[0079] 전술한 실시예들 중 적어도 일부의 실시예에서, 일 실시예에서 사용된 임의의 부재는 그 치환이 가능한 한 다른 실시예에서도 상호 호환적으로 사용될 수 있다.

[0080] 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서, 전술한 방법들 및 구조에 대하여 여러가지 생략, 부가 및 변형이 가능하다는 것은, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어 명백할 것이다. 이러한 모든 변형 및 변경은 첨부된 특허청구범위에 의해 정의된 바에 따라 본 발명의 범위 내에 속한다.

**산업상 이용 가능성**

[0081] 본 명세서에 개시된 방법들은 각 사이클에서 성장하는 막 내에 포함되는 하프늄(Hf)의 양을 제한함으로써 더 많은 규소를 포함시키는 것이 가능한 규소 과잉의 금속 규소염 막들을 형성할 수 있도록 한다. 이것은 각 ALD 사이클에서 규소 전구체 펄스에 뒤 이은 다음 반응물로서 금속 전구체 펄스를 제공함으로써 달성될 수 있다. 일부 실시예들에서는, 상기 방법들은 65% 보다 큰, 75% 이상인, 또는 80% 이상인 규소 함량을 갖는 금속 규산염

막의 형성을 가능하게 한다.

**도면의 간단한 설명**

[0014] 본 발명은 상세한 설명 및 첨부된 도면으로부터 더 잘 이해될 것이며, 이들은 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명을 제한하는 것이 아니다.

[0015] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 펄스 순서를 나타내는 블록도이다.

**도면**

**도면1**

