



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년01월14일  
(11) 등록번호 10-1585578  
(24) 등록일자 2016년01월08일

- |   |   |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/>H01L 21/205 (2006.01) H01L 21/20 (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2012-7007429</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2010년08월11일<br/>심사청구일자 2015년08월10일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2012년03월22일</p> <p>(65) 공개번호 10-2012-0059574</p> <p>(43) 공개일자 2012년06월08일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2010/045166</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2011/028377<br/>국제공개일자 2011년03월10일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>12/547,911 2009년08월26일 미국(US)</p> <p>(56) 선행기술조사문헌<br/>US20080248263 A1<br/>US20010024387 A1<br/>US20062552279 A1<br/>US20090195967 A1</p> | <p>(73) 특허권자<br/>에이에스엠 아메리카, 인코포레이티드<br/>미국 85034-7200 아리조나 피닉스 이스트 유니버시티 드라이브 3440</p> <p>(72) 발명자<br/>세로 에릭 제이.<br/>미국 애리조나 85028 피닉스 이스트 루핀 애비뉴 2548<br/>베르게스 모하즈<br/>미국 애리조나 85048 피닉스 사우쓰 폭스테일 라인 15219<br/>매스 안 빌렘<br/>벨기에 26100 빌릭 아벨렌프리에엘 5</p> <p>(74) 대리인<br/>리앤목특허법인</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 20 항

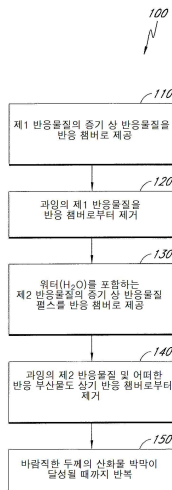
심사관 : 박부식

(54) 발명의 명칭 원자 층 증착을 위한 고 농도 워터(water) 펄스

(57) 요약

산소 층 증착에 의해 산소를 포함하는 박막을 형성하기 위한 방법이 제공된다. 산소를 포함하는 이 같은 박막은 높은 농도 워터 펄스, 반응 공간에서 워터 높은 부분압, 및/또는 반응 공간에서 기관으로 높은 워터 유량을 제공하여 증착될 수 있다. 산소를 포함하는 박막은 가령 트랜지스터, 커패시터, 집적 회로, 그리고 다른 반도체 응용에서 유전체 산화물로서 사용될 수 있다.

대표도 - 도1



**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

원자 층 증착에 의해 반응 공간에서 기판상에 산소를 포함하는 박막 형성 방법으로서, 상기 방법은,  
 상기 기판 표면에 제1 반응 물질의 단일 층만을 형성하도록 상기 반응 공간으로 하프늄 및 지르코늄 중의 적어도 하나를 포함하는 제1 반응 물질의 증기상(vapor phase) 반응물질 펄스를 제공하는 단계;  
 상기 반응 공간으로부터 과잉의 제1 반응 물질을 제거하는 단계;  
 상기 반응 공간에서의 워터(water)의 부분압이 1000 mTorr보다 크도록, 상기 반응 공간으로 워터를 포함하는 제2 반응물질의 증기상 반응물질 펄스를 제공하는 단계로서, 상기 제2 반응 물질의 증기상 반응물질 펄스는 상기 기판 표면을 포화시키는데 요구되는 것보다 적어도 한 자릿수(an order of magnitude) 큰 워터의 양을 포함하는, 상기 제2 반응물질의 증기상 반응물질 펄스를 제공하는 단계; 및  
 상기 반응 공간으로부터 과잉의 제2 반응 물질 및 어떠한 반응 부산물들을 제거하는 단계;를 포함하는 증착 사이클을 포함하며,  
 그리하여 하프늄 및 지르코늄 중의 적어도 하나, 및 산소를 포함하며, 그리고 증착 상태에서(as deposited) 0.5 원자 퍼센트보다 작은 염소를 포함하는 증착된 박막을 형성하는 것을 특징으로 하는 박막 형성 방법.

**청구항 2**

제1 항에 있어서, 원하는(desired) 두께의 박막이 얻어질 때까지 상기 증착 사이클이 반복되는 것을 특징으로 하는 박막 형성 방법.

**청구항 3**

제1 항에 있어서, 상기 제1 반응물질이 Ti, Al, 및 Si 로 구성된 그룹으로부터의 하나의 원소를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 박막 형성 방법.

**청구항 4**

제3 항에 있어서, 상기 제1 반응물질이 염화물을 포함하는 것을 특징으로 박막 형성 방법.

**청구항 5**

제4 항에 있어서, 제1 반응물질이 HfCl<sub>4</sub> 또는 ZrCl<sub>4</sub> 를 포함하는 것을 특징으로 하는 박막 형성 방법.

**청구항 6**

제5 항에 있어서, 제1 반응물질이 HfCl<sub>4</sub>이고, HfO<sub>2</sub>가 증착되는 것을 특징으로 하는 박막 형성 방법.

**청구항 7**

제1 항에 있어서, 상기 반응 공간 내 워터의 부분압이 1000 mTorr 보다 큰 것을 특징으로 하는 박막 형성 방법.

**청구항 8**

제1 항에 있어서, 상기 증착 사이클이 사이클 마다 단일 층의 20% 보다 크게 증착되는 것을 특징으로 하는 박막 형성 방법.

**청구항 9**

제1 항에 있어서, 상기 증착 사이클 동안 기판 온도가 250℃ 보다 높은 것을 특징으로 하는 박막 형성 방법.

**청구항 10**

제1 항에 있어서, 워터의 증기상 펄스를 제공하는 단계는 100 ms 이상의 펄스 길이를 포함하는 것을 특징으로 하는 박막 형성 방법.

**청구항 11**

원자 층 증착에 의해 기판상에 산소를 포함하는 박막 형성 방법으로서, 상기 방법은, 교대적으로 그리고 순서적으로 상기 기판을,

    염소와 하프늄; 염소와 지르코늄; 또는 염소와 하프늄 및 지르코늄을 포함하는 프리커서를 포함하는 증기 상 반응물질; 및

    워터를 포함하는 증기 상 반응물질;과 접촉시키는 단계;를 포함하며;

원하는 두께의 박막이 얻어질 때까지 상기 증기 상 반응물질들이 교대로 그리고 반복적으로 제공되며, 상기 막은 증착 상태에서 0.5 원자%보다 많지 않은 염소를 포함하며,

반응 공간 내 워터의 부분압이 500 mTorr보다 크도록 워터를 포함하는 상기 증기 상 반응물질이 제공되며, 그리고

상기 기판을 워터를 포함하는 상기 증기 상 반응물질과 접촉시키는 단계는, 상기 기판을 상기 기판 표면을 포화시키는 데 요구되는 것보다 적어도 한 자릿수(an order of magnitude) 큰 워터의 양과 접촉시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 박막 형성 방법.

**청구항 12**

제11 항에 있어서, 상기 반응 공간 내 워터의 부분압이 1500 mTorr보다 큰 것을 특징으로 하는 박막 형성 방법.

**청구항 13**

제12 항에 있어서, 상기 반응 공간 내 워터의 부분압이 2500 mTorr보다 큰 것을 특징으로 하는 박막 형성 방법.

**청구항 14**

원자 층 증착에 의해 반응 공간에서 기판상에 박막을 형성하기 위한 방법으로서, 상기 방법은,

교대적으로 그리고 순서적으로 기판을 하프늄 및 지르코늄 중의 적어도 하나를 포함하는 제1 프리커서를 포함하는 증기 상 반응물질 펄스, 및 워터를 포함하는 증기 상 반응물질 펄스와 접촉시키는 단계로서, 상기 반응공간 내에 워터의 부분압이 1000 mTorr보다 크도록 상기 워터가 제공되며, 워터를 포함하는 증기 상 반응물질 펄스는 상기 기판 표면을 포화시키는 데 요구되는 것보다 적어도 한 자릿수(an order of magnitude) 큰 워터의 양을 포함하는, 상기 접촉시키는 단계; 및

원하는 두께의 박막이 얻어질 때까지 상기 교대적 그리고 순서적 펄스들을 반복하는 단계로서, 상기 막은 증착 상태에서 0.5 원자%보다 많지 않은 염소를 포함하는, 상기 반복하는 단계;를 포함하는 박막 형성 방법.

**청구항 15**

제14 항에 있어서, 상기 반응 공간내 워터 부분압이 2000 mTorr보다 큰 것을 특징으로 하는 박막 형성 방법.

**청구항 16**

제11 항에 있어서, 산소를 포함하는 상기 박막이 HfO<sub>2</sub> 또는 ZrO<sub>2</sub>를 포함하는 것을 특징으로 하는 박막 형성 방법.

**청구항 17**

제14 항에 있어서, 산소를 포함하는 상기 박막이 HfO<sub>2</sub> 또는 ZrO<sub>2</sub>를 포함하는 것을 특징으로 하는 박막 형성

방법.

**청구항 18**

제1 항에 있어서, 산소를 포함하는 상기 박막이 La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Er, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu, Ba, 및 Sr 로 구성된 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 원소들을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 박막 형성 방법.

**청구항 19**

제11 항에 있어서, 산소를 포함하는 상기 박막이 La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Er, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu, Ba, 및 Sr 로 구성된 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 원소들을 더 포함하는 것을 특징으로 박막 형성 방법.

**청구항 20**

제14 항에 있어서, 산소를 포함하는 상기 박막이 La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Er, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu, Ba, 및 Sr 로 구성된 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 원소들을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 박막 형성 방법.

**청구항 21**

삭제

**청구항 22**

삭제

**청구항 23**

삭제

**발명의 설명**

**기술분야**

[0001] 본원 발명은 반응물질로서 워터(water)를 사용하여 원자 층 증착에 의해 원자를 포함하는 박막을 형성시키기 위한 방법에 대한 것이다. 이 같은 박막은 예를 들면 집적 회로에서 사용될 수 있다.

**배경 기술**

[0002] 원자 층 증착(ALD)은 자기 제어방식의(self-limiting) 공정으로서, 이에 의해 반응물질의 교대하는 펄스들이 기판 표면을 포화시키며 사이클 마다 하나의 단일 층 물질을 남기게 된다. 이 같은 증착 조건들 그리고 반응물질들은 자체 포화(self-saturating) 반응을 보장하도록 선택되며, 한 펄스에서 흡수된 한 층이 동일한 펄스의 가스 상 반응물질과 반응하지 않는 표면 종료를 남기도록 한다. 다른 반응물질의 뒤이은 펄스는 이전의 종료와 반응하여서 계속된 증착을 가능하도록 한다.

[0003] 따라서, 교대하는 펄스들의 사이클 각각이 전형적으로 바람직한 물질의 대략 단일 분자 층만을 또는 그 이하인 층을 남긴다. ALD 타입 공정의 원리는 가령 크리스탈 그로스 3 핸드북( Handbook of Crystal Growth 3), 박막과 에피택시(Thin Films and Epitaxy), Part B: 성장 메커니즘과 다이네믹(Growth Mechanisms and Dynamics), Chapter 14, 원자 층 에피택시(Atomic Layer Epitaxy), pp. 601-663, Elsevier Science B.V. 1994에서 T. Suntola,에 의해 소개되었으며, 본원 명세서에서 참고로 인용된다. ALD의 변형이 제안되었으며 이는 성장 속도 조절을 가능하게 한다. 그러나, 높은 순응과 두께 균일을 제공하기 위해, 이들 반응은 아직 다소 자체-포화 방식이다.

**발명의 내용**

**과제의 해결 수단**

[0004] 본 발명 일정 실시 예에 따라, 원자 층 증착에 의해 반응 공간에서 기판상에 원자를 포함하는 박막 층을 형성하

기 위한 방법이 제공된다. 이 같은 방법은 상기 기판 표면에 제1 반응 물질의 단일 층 만을 형성하도록 상기 반응 공간으로 제1 반응 물질 증기상 반응물질 펄스를 제공하고; 상기 반응 공간으로부터 과잉의 제1 반응 물질을 제거하며; 워터를 포함하는 제2반응물질의 증기상 반응물질 펄스를 상기 반응 공간으로 제공하여, 반응 공간에서의 워터 부분압이 약 100 mTorr 이상이도록 하고; 그리고 상기 반응 공간으로부터 과잉의 제2 반응 물질 그리고 어떠한 반응 부산물도 제거함을 포함하는 증착 사이클을 포함한다.

[0005] 본 발명 일정 실시 예에 따라, 원자 층 증착에 의해 반응 공간에서 기판상에 원자를 포함하는 박막 층을 형성하기 위한 방법이 제공된다. 상기 방법은 교대로 그리고 순서적으로 염소를 포함하는 프리커서를 포함하는 증기상 반응물질 펄스 그리고 워터를 포함하는 증기 상 반응물질 펄스를 상기 반응 공간으로 제공함을 포함하며; 바람직한 두께의 박막이 얻어질 때까지 상기 증기 상 반응물질 펄스들이 반복되고, 워터를 포함하는 증기 상 반응물질 펄스가 제공되어, 상기 반응 공간내 워터의 부분압이 약 200 mTorr 이상이도록 한다.

[0006] 본 발명 일정 실시 예에 따라, 원자 층 증착에 의해 반응 공간에서 기판상에 박막 층을 형성하기 위한 공정이 제공된다. 이 같은 공정은 교대로 그리고 순서적으로 제 1 프리커서를 포함하는 증기 상 반응물질 펄스 그리고 워터를 포함하는 증기 상 반응물질 펄스를 기판에 접촉시키고, 상기 워터가 제공되어 상기 반응 공간 내 워터의 부분압이 약 250 mTorr 이상이도록 하고; 그리고 바람직한 두께의 박막이 얻어질 때까지 상기 교대의 그리고 순차적 펄스들을 반복함을 포함한다.

[0007] 본 발명 그리고 종래기술과 비교하여 달성된 장점 일부를 요약할 목적으로, 본 발명의 목적과 장점이 상기에서 설명되었다. 물론, 본 발명의 실시 예에 따라 그와 같은 모든 목적과 장점이 달성될 수 있는 것은 아님을 이해하여야 한다. 따라서, 가령, 당업자라면 본 명세서에서 설명되거나 제안되는 다른 목적들 또는 장점들을 모두 충족시키지 않는 대신 한 가지 장점 또는 일정 그룹의 장점을 달성하거나 적합하게 하는 식으로 본 발명이 실시되거나 실행될 수 있다는 것을 이해할 것이다.

[0008] 이들 모든 실시 예들은 본 명세서에서 개시된 본 발명의 범위에 속하는 것이다. 본 발명의 이들 그리고 다른 실시 예들은 첨부도면을 참고로 설명되는 바람직한 실시예에 대한 다음의 상세한 설명으로부터 당업자에게 용이하게 이해될 것이며, 본 발명은 그와 같이 개시된 특정된 바람직한 실시 예들로 제한되는 것이 아니다.

**도면의 간단한 설명**

- [0009] 도 1은 본 발명 일정 실시 예에 따라 산소를 포함하는 박막을 형성하기 위한 방법을 설명하는 흐름도;
- 도 2는 다른 온도로 가열된 HfCl<sub>4</sub> 그리고 워터를 사용하여 ALD에 의해 증착된 HfO<sub>2</sub>박막에 대한 박막 두께를 설명하는 그래프;
- 도 3은 75°C 용기 온도에서의 HfCl<sub>4</sub>과 워터를 사용하여 ALD에 의해 증착된 HfO<sub>2</sub>박막에 대한 중앙 박막 두께 대 증착 사이클 수를 설명하는 그래프;
- 도 4는 75°C 용기 온도의 워터로 ALD에 의해 증착된 HfO<sub>2</sub>박막에 대한 Hf 원자 표면 밀도 대 증착 사이클 수를 설명하는 그래프;
- 도 5는 75°C 용기 온도의 워터로 ALD에 의해 증착된 HfO<sub>2</sub>박막에 대한 터널 전압 대 등가 산화물 두께(EOT)를 설명하는 그래프;
- 도 6은 다양한 소스 온도로 HfCl<sub>4</sub>와 워터를 사용하여 ALD에 의해 증착된 HfO<sub>2</sub>박막의 염소와 실리콘 함량에 대한 이차 이온 질량 분석계(SIMS) 영상을 도시한 도면.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0010] 산소를 포함하는 박막이 본원 명세서에서 설명되는 방법 및 장치를 사용하여 원자 층 증착(ALD) 타입 공정에 의해 기판 상에 증착될 수 있다. 집적회로, 유전체 산화물, 커패시터, 트랜지스터, 또는 다른 반도체 장치의 일부로서 산소를 포함하는 박막을 형성하는 것과 관련하여 설명되는 것이나, 당업자라면 본 발명 명세서에서 설명된 원리 및 장점의 응용을 쉽게 이해할 것이며 산소를 포함하는 박막이 사용될 수 있는 다른 다양한 경우가 적용될 수 있음을 이해할 것이다.

- [0011] 원자층 증착(ALD)
- [0012] ALD 타입 공정은 자기 제어방식의(self-limiting) 표면 반응에 기반을 둔 것이다. 가스 상 반응이 교대로 그리고 순차적으로 반응 공간내로 프리커서들을 공급함에 의해 피하여 진다. 가령 과잉의 반응물질 및/또는 반응 부산물들을 반응 펄스들 사이에 반응 공간으로부터 제거시킴으로써, 증기 상 반응물질들이 반응 공간에서 서로로부터 분리된다.
- [0013] ALD 공정들은 ALD 공정의 자기 제어방식 특성이 박막 성장을 더욱 잘 제어할 수 있기 때문에 일정 응용에서는 화학적 증기 증착 공정(CVD)보다 선호된다. ALD 공정은 또한 일정 CVD 공정 보다 더욱 균일한 박막을 생산할 수 있기도 하다.
- [0014] 간단히 설명하면, ALD 공정에서는 기관이 반응 공간내로 적재되며 낮은 압력에서 적절한 증착 온도로 가열된다. 증착 온도가 대개 반응물질의 열 분해 온도 이하로 유지되며 그러나 반응물질이 응축되는 것을 피할 정도로는 충분히 높은 온도로 유지되어, 바람직한 표면 반응을 위한 활성 에너지를 제공하도록 한다. 물론, 상기 일정 ALD 반응을 위한 적절한 온도 윈도우는 표면 종료(surface termination) 그리고 반응물질 종(reactant species)에 따라 결정된다. 여기서, 상기 온도는 약 600℃ 이하 인 것이 바람직하고, 약 500℃ 이하 인 것이 더욱 바람직하며, 400℃ 이하인 것이 더욱 더 바람직하고, 그리고 약 300℃ 인 것이 가장 바람직하다. 몇 가지 특정 실시 예에 대한 특정 증착 온도가 하기에 제공된다.
- [0015] 제 1 반응물질이 증기 상 펄스 형태로 반응 공간내로 제공되거나 펄스되고, 상기 기관 표면과 접촉하도록 된다. 하나의 단일 층 제1 반응물질이 자기 제어방식으로 상기 기관 표면에서 흡수되도록 하는 조건들이 선택되는 것이 바람직하다. 과다한 제1 반응물질 및 반응 부산물이 만약 존재한다면 이들은 가령 불활성 가스로 정화시킴에 의해 반응 공간으로부터 제거된다. 적절한 펄싱 타임(pulsing time)이 특정 환경에 기초하여 당업자에 의해 용이하게 결정될 수 있다.
- [0016] 상기 반응 공간을 정화하는 것은 증기 상 프리커서 및/또는 증기 상 부산물들이 반응 공간으로부터 제거됨을 의미하며, 이는 진공 펌프로 반응 공간을 비우도록 하거나 반응기 내의 가스를 아르곤 또는 니트로젠과 같은 불활성 가스로 대체시킴에 의해 가능하게 된다. 대표적인 정화 시간은 약 0.05 내지 20 초이고, 바람직하게는 0.25 내지 10초이며, 더욱 바람직하게는 약 0.5 내지 2초이다. 그러나, 극도로 높은 가로세로 비 구조 또는 다른 복잡한 표면 형태학을 갖는 구조에 대한 높은 정각 단계 커버리지가 필요한 때에는 다른 정화 시간이 사용될 수 있다. 또한, 배치 ALD 반응기(batch ALD reactors)는 증가된 체적 및 표면적 때문에 더욱 긴 정화 시간을 사용할 수 있다. 상기 정화 시간은 특정 환경에 기초하여 당업자에 의해 결정될 수 있다.
- [0017] 제 2 가스 반응물질은, 이 가온 반응물질이 상기 표면으로 향하는 제1 반응물질과 반응하는 반응 공간 내로 펄스 된다. 과잉의 제2 반응물질 및 표면 반응의 가스 부산물이 불활성 가스의 도움으로 정화 및/또는 비우기에 의해 반응 공간으로부터 제거된다. 상기 펄싱(pulsing) 및 정화 단계들은 각 사이클이 분자 단일 층 이하 또는 분자 단일 층 만큼 남기도록 하여 바람직한 두께 박막이 기관에 형성될 때까지 반복된다.
- [0018] 상기 설명된 바와 같이, 펄스 각각 또는 사이클 각각의 단계는 자기 제어방식인 것이 바람직하다. 과잉의 반응물질이 영향 받기 쉬운 구조 표면을 이상적으로 포화하도록 각 위상에서 공급된다. 표면 포화는 모든 이용가능 반응 장소들(가령 물리적 크기에 따라 또는 " 입체 장애(steric hindrance)" 제한에 따라) 에서 반응물질이 확실히 점유될 수 있도록 하며 따라서 우수한 스텝 커버리지(step coverage)를 보장한다. 실제에서, 완전한 표면 포화는 달성하기 곤란할 수 있다.
- [0019] 줄어든 수의 사이클 및 더욱 짧은 사이클 시간으로 계속되는 연속의 박막을 형성하는 것이 바람직하다. 반응물질의 더욱 긴 펄스들은 사이클 각각에 대한 단계 커버리지를 개선할 수 있으며 사이클 마다 더욱 높은 성장 속도를 발생시킨다. 그러나, 더욱 긴 펄스 시간들은 더욱 긴 펄스 시간에 의해 발생된 사이클 마다의 박막 두께 성장 증가 보다 큰 크기로 사이클 시간과 전체 웨이퍼 처리 시간을 증가 시킬 수 있다. 따라서, 각 사이클이 상대적으로 짧은 시간으로 최 적합하게 되어 적은 수의 사이클이 있는 후에 높은 품질의 연속된 막이 달성될 수 있도록 펄스 시간과 반응 조건들을 최 적합하게 하는 것이 바람직하다. 결과적으로 긴 펄스 길이 요구없이 사이클 당(per cycle) 작은 성장 증가 그리고 증착된 막의 품질이 워터 처리 시간과 비용을 크게 줄일 수 있게 된다.
- [0020] 상기 설명된 실시 예에서, ALD 공정에서 전형적인 자기 제어방식의 특성을 가지면서, 긴 워터 펄스 길이를 사용하지 않고, 워터 분자의 개선된 표면 포화 그리고 증가된 박막 성장을 발생시키는, 반응기 내 워터의 워터 농도를 증가시키는 방법이 설명된다. 종전에는 반응기 내 워터의 높은 농도는 효율적으로 정화하기가 거의 불가능

하거나 곤란한 것으로 판단되었으며, 이전 펄스로부터 상기 반응기 내에 남은 잔류 워터가 ALD 공정의 가기 제어방식 특성을 해치는 것으로 판단되었다. 본원 발명의 공정에서, 금속 산화물 박막의 결과로 발생하는 전기적 특성은 동일한 EOT(등가 산화물 두께)에 대하여 더욱 적은 누설 전류(leakage current)를 포함하여, 낮은 도스(dose) 워터 펄스들 보다 훨씬 월등하다. 이들 개선된 결과가 또한 더욱 짧은 반응물질 펄스들로 인해 달성될 수 있다.

- [0021] 도 1은 한 실시 예에 따라 산소를 포함하는 박막을 형성시키기 위한 방법을 설명하는 흐름도이다. 본 발명의 바람직한 한 실시 예에 따라, 산소를 포함하는 박막이 다수의 증착 사이클들을 포함하는 ALD 타입 공정(100)에 의해 반응 공간에서 기판상에 형성되며, 증착 사이클 각각은:
- [0022] 상기 기판 표면에 제1 반응 물질의 단일 층 만을 형성하도록 상기 반응 공간으로 제1 반응물질 증기상 반응물질 펄스를 제공하고;
- [0023] 상기 반응 공간으로부터 과잉의 제1 반응 물질을 제거하며;
- [0024] 워터를 포함하는 제2반응물질의 증기상 반응물질 펄스를 상기 반응 공간으로 제공하고; 그리고
- [0025] 상기 반응 공간으로부터 과잉의 제2 반응 물질 그리고 어떠한 반응 부산물도 제거함을 포함한다.
- [0026] 이는 산화물 증착 사이클로서 언급된다. 상기 사이클은 바람직한 두께 및 조성의 박막이 얻어질 때까지 반복된다.
- [0027] 첫 번째로, 제1 반응물질을 포함하는 증기 상 반응물질 펄스가 기판 및 반응 공간으로 제공된다(110).
- [0028] 상기 제1 반응 물질은 가령, 제한 없이, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Er, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Sb, Te, Be, Bi, B, C, Al, Si, P, In, Ga, Ge, 및 Sn 로 구성된 그룹으로부터 선택된 한 원소를 포함할 수 있다. 바람직하게는 첫 번째 반응물질은 Ti, Al, Hf, Si, 및 Zr 가운데 하나 또는 둘 이상을 포함한다. 일정 실시 예에서, 제 1 반응 물질은 Hf를 포함하며 HfO<sub>2</sub> 박막이 증착된다.
- [0029] 일정 실시 예에서, HfO<sub>2</sub> 또는 ZrO<sub>2</sub> 을 포함하는 박막이 증착될 수 있다. 일정 실시 예에서, HfO<sub>2</sub> 또는 ZrO<sub>2</sub> 박막은 가령 La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Er, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu와 같은 희토류 원소로 도핑될 수 있다. 일정 실시 예에서, 상기 증착된 박막은 HfTiO<sub>2</sub>, ErHfO<sub>2</sub>, LaZrO, SrBaTiO<sub>3</sub>, 및 SrTiO<sub>3</sub> 을 포함한다.
- [0030] 일정 실시 예에서, 상기 증착 공정은 워터의 펄스로 시작되고 그리고 종료된다. 예를 들어 최초 워터 펄스가 있는 후에, 제 1 반응물질 펄스 그리고 워터 펄스를 포함하는 다수 증착 사이클들이 수행되어 바람직한 두께를 갖는 박막을 증착시키도록 한다.
- [0031] 일정 실시 예에서, 제 1 반응물질은 할로젠 화합물인 것이 바람직하다. 일정 실시 예에서, 상기 할로젠 화합물은 염소 화합물이며 적어도 하나의 염소 원자를 포함한다. 일정 실시 예에서, 금속 할로젠 화합물이 사용되며, 화합물은 가령 화학식 MX<sub>n</sub>을 가지며, 여기서 M은 금속이고, X는 할로젠 원소이며, n는 M의 원자와 동일하다. 가령 M가 Ti 인때, TiCl<sub>4</sub>, TiBr<sub>4</sub>, 및 TiI<sub>4</sub> 등이 있다. 바람직한 실시 예에서, 금속 할로젠 화합물 프리커서가 AlCl<sub>3</sub>, HfCl<sub>4</sub>, SiCl<sub>4</sub>, 및 ZrCl<sub>4</sub> 로부터 선택된다.
- [0032] 일정 실시 예에서, 상기 제1 반응물질은 치환되거나 치환되지 않은 알킬-, 알킬아미드-, 알콕시드-, 아미드네이트-, 아릴-, 베타디케토네이트(beta-diketonate)-, 이미도-아미도-, 및 사이클로펜타디에닐(cyclopentadienyl)- 화합물 그룹으로부터 선택된 하나 또는 둘 이상의 리간드를 포함한다. 일정 실시 예에서, 금속 유기 화합물은 트리메틸알루미늄, 테트라키스(에틸메틸)아미노하프늄, 테트라키스(디메틸)아미노하프늄, 테트라키스(디에틸)아미노하프늄, 테트라키스(에틸메틸)아미노지르코늄, 테트라키스(디메틸)아미노지르코늄, 그리고 테트라키스(디에틸)아미노지르코늄 그룹으로부터 선택된다.
- [0033] 바람직하게는, 제 1 반응물질이 단지 단일 분자 층만을 기판 상에 형성시킨다. 필요하다면, 어떠한 과잉의 반응물질도 반응 공간으로부터 정화되거나 제거될 수 있다(120). 일정 실시 예에서, 상기 정화 단계는 니트로겐이나 아르곤과 같은 불활성 캐리어 가스 흐름을 계속하는 동안, 제1반응물질 흐름을 정지시킴을 포함한다.
- [0034] 다음에, 워터(H<sub>2</sub>O)를 포함하는 제2 반응물질의 증기 상 반응물질 펄스가 기판 및 반응 공간으로 제공된다(130). 일정 실시 예에서, 워터는 워터와 니트로젠 또는 아르곤과 같은 불활성 가스의 혼합물로서 제공될 수 있다.

- [0035] 위터는 강한 수소 결합력을 갖는 극성 분자이다. 이들 물리적 특성은 위터 펄스가 있을 후에 반응 공간으로부터 위터의 느린 가스불출도(outgassing)에 대한 우려를 일으킨다. ALD 공정은 CVD 타입 가스 상 반응들을 피하거나 최소화하도록 디자인된다. 제1 반응물질의 펄스 동안 반응 공간에 남아 있는 기판 표면에서 흡수되지 않은 잔류 위터는 결국 ALD 공정의 자기 제어방식의 특성을 막을 수 있는 가스 상 또는 CVD 타입 반응을 만들 수 있다.
- [0036] 예상치 않게, 반응 공간 내 위터의 부분압을 증가시키고, 반응 공간으로 위터의 유량을 증가시키며, 또는 위터 용기 내 증기 압을 증가시키는 것은 증착된 박막의 품질에 문제를 일으키지 않았다. 놀랍게도, 상기 증착된 박막은 낮은 불순물 함량, 개선된 전기적 특성, 높은 성장 속도 및/또는 좋은 핵 생성을 나타내었다.
- [0037] 일정 실시 예에서, 위터는 반응 공간으로 제공되어 반응 공간내 위터의 부분압이 상기 반응 공간 내 위터의 대표적인 부분압력인 약 10 mTorr 보다 크도록 한다. 더욱 바람직하게는, 위터 농도 또는 부분압은 처리 중 반응 공간 내 위터 농도 또는 부분압보다 큰 크기이다.
- [0038] 상기 반응 공간 내 위터 부분압은 위터 소스 온도, 캐리어 가스 유량, 위터 , 위터 소스 압력 등을 제어하여 일정 실시 예에서 조정될 수 있다.
- [0039] 일정 실시 예에서, 위터는 반응 공간으로 제공되어 반응 공간 내 위터의 부분압이 약 100 mTorr 보다 크도록 한다. 일정 실시 예에서, 위터는 상기 반응 공간으로 제공되어 상기 반응 공간 내 위터 부분압이 약 200 mTorr보다 크거나 약 250 mTorr 보다 크도록 한다.
- [0040] 일정 실시 예에서, 위터는 가령 500 mTorr 보다 더욱 큰 부분압과 같은 더욱 큰 부분압에서도 반응 공간으로 제공된다. 일정 실시 예에서, 반응 공간 내 위터의 부분압은 약 1000 mTorr보다 크며, 어떤 경우에는 약 1500 mTorr보다 크다. 일정 실시 예에서, 반응 공간 내 위터의 부분압은 약 2000 mTorr보다 크며, 어떤 실시 예에서는 약 2500 mTorr 보다 크다.
- [0041] 일정 실시 예에서, 상기 위터는 실온 이상의 온도로 유지되는 위터 소스 용기로부터 공급된다. 바람직하게 상기 위터 소스 용기 내 위터의 온도는 약 37℃ 이상이며, 더욱 바람직하게 약 50℃ 이상이고, 가장 바람직하게는 75℃ 이상이다. 상기 위터 소스 용기를 실온 이상의 온도로 유지시키는 것은 더욱 높은 위터 증기압을 발생시킬 수 있다. 가령, 약 50℃ 에서 위터 증기 압은 약 92 Torr이다. 일정 실시 예에서, 상기 위터 소스 용기 조건들은 약 500 sccm 이상의 위터 유량이 상기 반응 공간으로 공급되도록 한다.
- [0042] 산화물 증착 사이클 각각은 산화물의 대략 단일 분자 층만을 형성한다. 필요하다면, 어떠한 과잉의 반응 부산물 또는 위터도 상기 반응 공간으로부터 제거될 수 있다(140). 일정 실시 예에서, 정화 단계는 니트로겐 또는 아르곤과 같은 불활성 캐리어 가스 흐름을 계속하면서 위터 흐름을 정지시킴을 포함할 수 있다.
- [0043] 상기 산화물 증착 사이클은 정해진 회수로 반복되어서 바람직한 두께의 산화물을 형성하도록 한다(150). 일정 실시 예에서, 산화물의 다수 분자 층들이 다수 증착 사이클에 의해 형성된다. 다른 실시 예에서, 금속 산화물의 단일 또는 그 이하의 분자 층이 형성된다.
- [0044] 과잉의 반응 물질을 제거함은 상기 반응 공간 내용물 일부를 비우거나 헬륨, 니트로겐 또는 다른 불활성 기체로 상기 반응 공간을 정화하는 것을 포함할 수 있다. 일정 실시 예에서, 정화는 상기 반응 공간으로 불활성 캐리어 가스를 계속해서 흘려보내면서 반응 가스의 흐름을 차단함을 포함할 수 있다.
- [0045] 상기 ALD 타입 공정에서 사용된 프리커서들 또는 반응물질들은 표준 상태(실온 및 대기압)하 에서 고체, 액체 또는 가스 물질일 수 있다. 단, 상기 프리커서들 또는 반응물질들은 상기 반응 공간 내로 안내되고 상기 기판 표면과 접촉하기 전에는 증기 상태이다. 증기 프리커서 또는 반응물질을 상기 기판으로 "펄싱(pulsing)" 하는 것은 상기 프리커서 또는 반응물질 증기가 상기 반응 공간내로 일정 한정 시간 동안 안내된다는 것을 의미한다. 대개 이 같은 펄싱 시간은 약 0.05 내지 10초이다. 그러나 기판 타입 그리고 그 표면적에 따라, 상기 펄싱 시간이 10초 이상이 될 수 있기도 하다.
- [0046] 바람직하게는, 단일 웨이퍼 ALD 반응기 내 300 mm 웨이퍼의 경우, 제1 반응물질이 0.05 내지 10 초, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 5 초 그리고 가장 바람직하게는 약 0.3 내지 3.0초동안 펄스된다. 위터를 포함하는 제2 반응물질은 0.05 내지 10 초, 바람직하게는0.1 내지 5 초, 더욱 바람직하게는약0.2 내지 3.0 초, 그리고 가장 바람직하게는 약 0.1 내지 0.5 초 동안 펄스된다. 그러나, 펄싱 시간은 일정 경우에 수 분에 이르기도 한다. 가장 적합한 펄싱 시간은 특정 환경을 바탕으로 하여 당업자에 의해 쉽게 결정될 수 있다.
- [0047] 상기 반응물질의 유량률(mass flow rate)은 당업자에 의해 결정될 수 있다. 한 실시 예에서, 300mm 웨이퍼에 용착하기 위해, 제1 반응물질의 유량은, 제한 없이, 약 1과 10,000 sccm 사이 인 것이 바람직하다. 상기 제1 반



응물질의 유량률은 워터를 포함하는 제2 반응물질 유량률 보다 낮으며, 이는 보통, 제한 없이, 약 10과 10,000 sccm 사이이다.

- [0048] 대개, 상기 반응 공간으로 워터 유량은 최초로 되어 다음 증기 상 반응물질 펄스 동안 워터의 가스분출도를 피하도록 하며, 이는 결국 바람직하지 않은 CVD 반응을 발생시킨다. 당해 기술 분야에서 공지된 ALD 방법의 경우, 상기 반응 공간으로의 워터 유량은 약 15 sccm 또는 그 이하 이다. 대부분의 생산 장비의 경우, 대표적인 워터 유량은 약 10-100 sccm이다.
- [0049] 일정 실시 예에서, 상기 반응 공간으로 상기 워터의 유량은 종래 알려진 방법 보다 훨씬 크다. 반응 공간으로의 워터의 유량은 바람직하게 약 100 sccm 이상이다. 더욱 바람직하게 반응 공간으로의 워터의 유량은 약 500 sccm 이상이다. 더욱 더 바람직하게 반응 공간으로의 워터의 유량은 약 750 sccm 이상이다. 가장 바람직하게는 반응 공간으로의 워터의 유량은 약 1000 sccm 이상이다. 일정 실시 예에서, 상기 워터 유량은 2000 sccm 이상이거나 2500 sccm 이상이기도 하다. 상기 워터 유량은 워터의 유량률에 상응하며 어떠한 캐리어 가스 흐름도 배제한다.
- [0050] 상기 반응 공간 내 압력은 대개 약 0.01 (.0075 Torr) 내지 약 20 mbar (15 Torr)이며, 바람직하게는, 약 0.5 Torr 내지 약 5 Torr이다. 그러나, 일정 경우에는, 상기 압력은 당업자가 알 수 있는 바와 같이 이 같은 레인지보다 높거나 낮다.
- [0051] 박막의 증착을 시작하기 전에, 상기 기판은 적절한 성장 온도로 가열된다. 바람직하게, 산소를 포함하는 상기 박막 성장 온도는 약 600°C 이하이며, 바람직하게는 약 500°C 이하이고, 더욱 바람직하게는 약 400°C 이하이며, 가장 바람직하게는 약 300°C 이하이다. 일정 실시 예에서, 상기 기판 성장온도는 250°C 내지 300°C 사이 인 것이 바람직하다. 일정 실시 예에서, 상기 기판 온도는 약 250°C 이하 인 것이 바람직하며 약 200°C 이하인 것이 더욱 바람직하다. 일정 실시 예에서, 제공 및 제거 단계들 중에 기판 온도는 100°C 이하 일 수 있으며 실온 또는 약 15°C 내지 25°C 이하 일 수 있다.
- [0052] 상기 증착 사이클은 정해진 수의 회수로 반복될 수 있으며 혹은 바람직한 두께가 도달될 때 까지 반복 될 수 있다. 바람직하게, 상기 박막들은 수 옹스트롬(Å) 그리고 바람직하게는 약 3 Å 내지 200 nm 사이 인 것이 바람직하다.
- [0053] 일정 실시 예에서, 상기 박막은 증착된 결정질이다. 일정 실시 예에서, 상기 박막은 증착된 비결정질이다. 일정 실시 예에서, 상기 기판은 박막의 결정질을 증가시키도록 어닐링될 수 있다.
- [0054] 일정 실시 예에서, 제1 반응물질 펄스 마다 상기 단일 층 커버리지는 약 20% 이상이다. 러더퍼드 백스캐터링 분광학(Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS))은 사이클 마다 표면 커버리지를 먼저 결정하도록 사용될 수 있다. 다음에 이 같은 단일 층 커버리지가 제1 반응물질을 포함하는 산화물 벌크(bulk) 비결정질 밀도로 사이클 마다 상기 RBS 표면 커버리지를 나눔으로써 계산될 수 있다. 바람직하게, 제1 반응물질 펄스 마다 상기 단일 층 커버리지는 약 21% 이상이며, 더욱 바람직하게는 22% 이상이다.
- [0055] 본원 명세서에서 설명된 방법은 종래 기술 방법과 비교하여 많은 장점을 제공할 수 있다. 본원 명세서에서 설명된 방법은 박막 핵생성을 개선할 수 있다. 개선된 박막 핵생성은 사이클 마다 단일층 커버리지를 증가시킬 수 있다. 개선된 박막 핵생성 그리고 사이클 마다 증가된 단일 층 커버리지는 결국 사이클 마다 더욱 높은 성장 속도를 발생시킨다. 예를 들면, 사이클 마다 증가된 단일층 커버리지는 몇 사이클 지나지 않아서 "폐쇄되는" ALD 박막을 발생시킨다(표적이 된 타입의 연속된 ALD 박막에서 완전히 아래에 놓인 물질을 커버하는). 상기 개선된 박막 폐쇄는 결국 개선된 EOT 스케일링을 발생시키며, 연속 ALD 박막이 몇 사이클 지나지 않아서 형성되기 때문에 EOT가 감소함에 따라 가령 누설(leakage) 대 EOT 라인과 같은 개선된 EOT 스케일링이 유지된다.
- [0056] 본원 명세서에서 설명된 방법은 개선된 물리적 스케일링, 개선된 누설 성능, 그리고 상기 증착된 박막의 정해진 두께에 대한 낮은 EOT을 나타내는 고품질 박막을 생성한다. 또한, 이 같은 실시 예에서 사용된 온도의 경우 어떠한 반대 영향의 입자 충격이 관찰되지 않는다.
- [0057] 본원 명세서에서 설명된 방법은 염소를 포함하는 프리커서가 사용될 때 낮은 불순물 상태, 특히 낮은 염소 불순물 상태를 갖는 박막을 생성시킬 수 있다.
- [0058] 본원 명세서에서 설명된 방법은 또한 더욱 긴 펄스 시간을 요구하지 않고 펄스 당 개선된 반응물질 포화를 생성할 수 있다.

- [0059] 워터 딜리버리
- [0060] 워터가 다양한 방법에 의해 반응 공간으로 제공될 수 있다. 대표적으로, 워터가 캐리어 가스와 함께 실온 및 저압에서 반응 공간으로 공급된다. 본원 명세서에서 설명된 방법에 따라, 워터가 반응기에서 높은 부분압으로 및/또는 다양한 변경에 의해 더욱 큰 유량으로 반응 공간으로 제공될 수 있다.
- [0061] 일정 실시 예에서, 워터가 고체 소스 오븐에서 가열되어 상기 반응 공간으로 제공될 수 있다. 예를 들면, Shero 등에게 허여된 미국 특허 제 7,122,085호는 본 발명 방법에서 사용될 수 있는 고체 소스 오븐 구성을 개시한다. 미국 특허 제 7,122,085호 고체 소스 오븐 구성 개시내용은 본원 명세서에서 참고로 인용한다.
- [0062] 본 발명 일정 실시 예에 따라, 워터가 스팀 발생기 또는 디렉트 액체 인젝터 (DLI) 시스템에 의해 반응 공간으로 공급될 수 있다. 높은 순도 스팀 발생기 그리고 디렉트 액체 인젝터 시스템의 상업적으로 이용되는 예가 RASIRC™에 의해 만들어지는 것들을 포함한다. 가령, 높은 순도 스팀 발생기가 RASIRC™에 의해 만들어진다. 일정 실시 예에서, 상기 스팀 발생기, DLI 시스템, 또는 다른 RASIRC™ 시스템이 수정되어서 바람직한 워터 유량 조건을 발생시키도록 한다.
- [0063] 워터 소스 용기
- [0064] Shero 등의 미국 특허 공개공보 제 2005/0000428호는 다양한 반응 소스 용기를 공개한다. 일정 실시 예에서, 워터 소스 용기는 미국 특허 공개공보 제 2005/0000428호에서 개시된 반응물질 용기를 포함한다.
- [0065] 일정 실시 예에서, 상기 워터 소스 용기는 약 37°C 이상의 온도로 가열된다. 일정 실시 예에서, 워터의 증가된 증기 압이 사용되어 바람직한 유량으로 워터를 공급하도록 하며 반응기 내에서 바람직한 부분압을 달성하도록 한다. 일정 실시 예에서, 워터가 상기 캐리어 가스의 도움 없이 반응기로 공급될 수 있다.
- [0066] 한 실시 예에서, Peltier 장치 또는 열전 온도계 냉각기 동작이 리버스되어서 워터 소스 용기를 가열하도록 사용될 수 있다.
- [0067] 일정 실시 예에서, 상기 워터 펄스는 니트로젠과 같은 캐리어 가스에 의해 동반될 수 있다. 일정 실시 예에서, 상기 캐리어 가스의 유량이 조정되어서 반응기 내 워터의 바람직한 부분압을 달성할 수 있도록 한다.
- [0068] 일정 실시 예에서, 캐리어 가스가 워터 소스 용기 및 그 내용물을 통해 흐르거나 버블될 수 있다. 캐리어 가스를 상기 워터를 통해 흐르도록 하여 상기 캐리어 가스 스트림내에 워터 및 워터 증기를 포함시킬 수 있다. 다음에 상기 캐리어 가스 및 워터가 반응 공간으로 흐를 수 있다. 일정 실시 예에서, 워터는 상기 워터 소스 용기 내용물을 통해 캐리어 가스를 흐르도록 하여 상기 반응 공간으로 제공할 수 있다.
- [0069] 다른 실시 예에서, 캐리어 가스가 워터 소스 용기 유출구를 통과하여 흐를 수 있다. 상기 워터 소스 용기 유출구를 통과하는 캐리어 가스의 흐름은 워터 및 워터 증기가 상기 워터 소스 용기로부터 흐르도록 하여 캐리어 가스와 혼합되도록 한다. 다음에 상기 캐리어 가스 및 워터가 상기 반응 공간으로 제공될 수 있다. 일정 실시 예에서, 상기 워터는 캐리어 가스가 워터 소스 용기의 유출구를 통과하여 흐르도록 하여 상기 반응 공간으로 제공될 수 있다.
- [0070] 일정 실시 예에서, 상기 워터 소스 용기는 가령 약 55°C 이상의 온도와 같은 높은 온도로 가열될 수 있다. 일정 실시 예에서, 상기 워터 소스 용기는 약 65°C 이상의 온도로 가열될 수 있다. 다른 실시 예에서, 상기 워터 소스 용기는 약 75°C 이상의 온도로 가열될 수 있다. 더욱 높은 온도는 상기 워터 소스 용기 내 워터의 증기 압을 상승시킨다. 더욱 높은 워터 압력은 반응 공간에서 더욱 높은 워터 유량 및/또는 더욱 높은 워터 부분압을 발생시킨다. 이 같은 워터 유량은 흐름 제어 밸브를 스톱을 조정하고, 워터 공급 라인에서 제한적인 오리피스를 사용하며, 또 다른 종류의 흐름 제어 밸브를 사용하여 제어될 수 있으며, 혹은 증기 유량을 제어하기 위한 종래 기술의 공지 방법을 사용하여 제어될 수 있기도 하다.
- [0071] 일정 실시 예에서, 반응 공간으로의 워터 유량이 조정되어 반응 공간 내 부분압이 약 200 mTorr 또는 약 250 mTorr 보다 크도록 한다. 일정 실시 예에서, 워터가 가령 500 mTorr 보다 큰 부분압인 더욱 높은 부분압으로 반응 공간으로 제공된다. 일정 실시 예에서, 상기 반응 공간 내 워터의 부분압은 약 1000 mTorr 보다 크며, 경우에 따라서 약 1500 mTorr 보다 크다. 일정 실시 예에서, 상기 반응 공간 내 워터의 부분압은 약 2000 mTorr 보다 크며, 일정 실시 예에서는 약 2500 mTorr 보다 크다.
- [0072] 일정 실시 예에서, 워터 소스 내 워터는 약 92 Torr 또는 그 이상의 증기 압을 갖는다. 일정 실시 예에서, 워터

소스 용기 컨디션들이 조정되어 약 500 sccm 이상의 워터 유량이 상기 반응 공간으로 공급되도록 한다.

- [0073]        반응 공간으로의 워터 흐름을 측정
- [0074]        상기 워터 유량은 워터 소스 용기 내 워터 증기압, 반응기로 전달된 워터 유량, 그리고 반응 챔버 내 부분압을 측정함을 포함하는 여러 다른 방법에 의해 그 양이 정해 질 수 있다.
- [0075]        일정 실시 예에서, 상기 워터 유량은 워터 소스 용기 내 워터의 증기압에 의해 측정된다. 이 같은 압력은 워터 소스 용기 내 워터의 온도에 기초하여 용이하게 결정될 수 있다. 이와 같이 하여 발생하는 반응 공간으로의 워터 유량은 가령 캐리어 가스 흐름, 반응 공간 압력, 워터 공급 라인에서의 어떠한 흐름 또는 압력 제어 장치와 같은 반응 시스템의 특정 특징에 기초하여 측정될 수 있다.
- [0076]        일정 실시 예에서, 상기 워터 유량은 반응기로 전달된 워터의 유량을 측정하여 그 양이 정해진다. 예를 들면, 유량 미터가 사용되어 반응기로의 워터 증기의 흐름을 측정할 수 있다.
- [0077]        일정 실시 예에서, 상기 워터 유량은 반응 챔버 내 워터의 부분압 또는 워터 농도 에 의해 그 양이 정해 질 수 있다.
- [0078]        다음 실시 예는 Phoenix, Arizona의 ASM America, Inc. 그리고 Almere, Netherlands 의 ASM Europe B.V.에서 구입할 수 있는, Pulsar® P3000 Reactor 에서 수행되었다.
- [0079]        실시 예 1
- [0080]        HfO<sub>2</sub> 에 대하여 0.50 Å/사이클 성장 속도가 HfCl<sub>4</sub> 와 워터의 교대하는 순서적인 펄스를 사용하여 ALD에 의해 달성되었으며, 워터 펄스 길이는 지속시간이 500 ms이하이고, 워터 소스는 실온(15°C) 조금 아래이다. 이들 공정 조건들은 대표적으로 사이클 마다 약 15% 단일 층 커버리지 그리고 저가 수산기(- OH) 표면 커버리지를 발생시킨다.
- [0081]        실시 예 2
- [0082]        HfO<sub>2</sub>박막이 다양한 반응기 및 반응물질 처리 조건들 하에서 반응 공간으로 HfCl<sub>4</sub> 와 워터를 교대로 그리고 순차적으로 제공하여 기관상에 증착된다. 기관 온도는 300°C이다. 도 2는 증착된 HfO<sub>2</sub> 박막 두께에 대한 상기 워터 펄스 시간 그리고 워터 소스 온도의 영향을 설명한다. 워터 펄스 시간을 250 ms 로부터 5초로 증가시키면, 모든 온도에서 박막 성장 속도가 증가되었다. 워터 소스 온도를 55°C 에서 75°C 로 증가시키면 박막 성장 속도를 증가시켰다. 정해진 펄스 시간에, 상기 워터 소스 용기의 온도를 증가시키면, HfO<sub>2</sub>박막 성장 속도를 증가시켰다. 니트로젠은 캐리어 가스로서 사용되었다.
- [0083]        실시예 3
- [0084]        HfO<sub>2</sub> 박막의 경우 사이클당(per cycle) 박막 성장이 15°C, 37°C, 55°C, 65°C, 그리고 75°C의 워터 소스 용기 온도에서 연구되었다. HfO<sub>2</sub> 을 증착하기 위해 워터와 HfCl<sub>4</sub> 가 사용되었다. 워터 펄스 시간은 1 초 이하 이었다. HfO<sub>2</sub>박막 두께가 다양한 증착 사이클 주기에서 측정되었다.
- [0085]        워터 소스 용기 소스 온도가 15°C인 때 사이클당(per cycle) 평균 성장 속도는 0.50 Å/사이클이었다. 워터 소스 용기 소스 온도가 37°C일 때 사이클당(per cycle) 평균 성장 속도는 역시 0.50 Å/사이클이었다. 따라서, 15°C 와 37°C 의 워터 소스 용기 소스 온도에서 성장 속도는 거의 동일하였다.
- [0086]        약 55°C 및 그 이상의 워터 소스 용기 온도에서 더욱 높은 성장 속도가 관찰되었다. 워터 소스 용기 소스 온도가 55°C인 때 사이클당(per cycle) 평균 성장 속도는 0.54 Å/사이클이었다. 워터 소스 용기 소스 온도가 75°C인 때 사이클당(per cycle) 평균 성장 속도는 0.55 Å/사이클이었다. 워터 소스 용기 소스 온도가 65°C인 때 사이클당(per cycle) 평균 성장 속도는 역시 0.55 Å/사이클이었다.

- [0087] 반응기 압력이 워터 소스 반응기 유입구에서 스로틀 밸브를 조정하여 약 4 Torr로 일정하게 고정되었다. 다음에 워터 유량이 상기 스로틀 밸브 위치에 따라 계산되었다. 한 오리피스, 니들 밸브 또는 다른 조정 제한이 사용될 수 있기도 하다. 상기 유량은 상기 스로틀 밸브 % 개방과 상관 관계를 가졌다. 다음에 스로틀 밸브 응답이 워터 펄스들 중에 분석되었다. 그 다음 워터 유량이 상기 상관관계를 사용하여 계산되었다. 다음 단계에서 상기 반응기에서 워터의 부분압이 상기 반응기 압력, 캐리어 가스의 유량, 그리고 워터 유량에 기초하여 계산되었다.
- [0088] 15°C 워터 소스 용기 온도를 갖는 반응기에서 워터의 부분압이 45 mTorr로 계산되었다. 55°C 워터 소스 용기 온도를 갖는 반응기에서 워터의 부분압이 약 1500 mTorr로 계산되었다. 65°C 워터 소스 용기 온도를 갖는 반응기에서 워터의 부분압이 약 1800 mTorr 내지 2000 mTorr 로 계산되었다. 약 75°C 워터 소스 용기 온도를 갖는 반응기에서 워터의 부분압이 약 2000 mTorr 내지 2500 mTorr 로 계산되었다. 기판 온도는 약 300°C로 유지되었다.
- [0089] 달성된 가장 높은 평균 성장 속도는 75°C의 워터 소스 용기 온도로 0.58 Å/사이클이었다.
- [0090] 실시 예 4
- [0091] 도 3은 HfO<sub>2</sub>박막 두께 대 증착 사이클 수를 도시한다. HfO<sub>2</sub>가 HfCl<sub>4</sub>와 워터를 사용하여 증착되었다. 워터 소스 용기 온도는 약 75°C이었다. 사이클 당 평균 성장 속도는 사이클 당 약 0.56 Å 이었다. 상기 선형 관계는 5 내지 40 사이클 사이 일정한 핵생성 및 박막 성장을 나타낸다. 뒤이은 증착 사이클동안에 어떠한 성장 감소 또는 중단도 관찰되지 않았다.
- [0092] 러더퍼드 백스캐터링 분광학(Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS))이 또한 증착된 HfO<sub>2</sub>박막을 연구하기 위해 사용되었다. 도 4는 기판 표면에서의 Hf 원자 밀도 대 증착 사이클 회수를 도시한다.
- [0093] 상기 RBS 데이터는 사이클 마다 약  $2 \times 10^{14}$  Hf 원자/cm<sup>2</sup>가 증착되어, 증착 사이클 마다 약 21.8%의 단일 층 커버리지를 만들었음을 나타낸다. 사이클 당 RBS 표면 커버리지를 약  $9.15 \times 10^{14}$  Hf atoms/cm<sup>2</sup> 인 HfO<sub>2</sub>벌크 비결정 질 밀도로 나눔으로써 21.8%인 사이클 당 단일 층 커버리지가 계산되었다.
- [0094] 비교에 의하면, 규칙적인 워터 농도 펄스를 사용하여 이 같은 공정에 대한 대표적인 단일 층 커버리지는 약 15%이었다. 따라서 워터의 증가된 부분압과 반응 공간에서 증가된 워터 농도가 각각의 사이클에서 단일 층 커버리지를 개선하며, 이에 의해 적은 수의 증착 사이클로 연속 박막을 형성한다.
- [0095] RBS는 또한 상기 증착된 HfO<sub>2</sub> 박막에 존재하는 염소의 양을 측정하도록 사용된다. 염소를 포함하는 프리커서 사용은 불순물이 상기 증착된 박막내에 존재하게 할 수 있으며, 예를 들면, 잔류 염소가 상기 막막 내로 포함될 수 있다. 예기치 않게, 상기 증착된 HfO<sub>2</sub>박막에 존재하는 염소가 0.5%의 RBS 하측 탐지가능 한계 이하였다. 본원 명세서에서 설명된 방법에 의해 생성된 HfO<sub>2</sub> 박막이 당업계에서 알려진 다른 생성 방법 보다 염소 불순물이 낮은 박막을 생성하였다.
- [0096] 도 6은 증착된 HfO<sub>2</sub>박막의 염소 함량을 갖는 이차 이온 질량 분광계(SIMS) 영상이다. 상기 SIMS 스펙트럼은 스퍼터링 시간(샘플 내로 들어가는 깊이) 대 임의 유닛 내 종(species) 세기(밀도)를 나타낸다. 55°C, 65°C, 및 75°C 각각의 소스 온도에서 워터를 사용하여 증착된 HfO<sub>2</sub> 박막에 대해 염소 함량이 측정되었다. 그 곡선들은 워터 소스 온도가 증가됨에 따라 상기 증착된 HfO<sub>2</sub> 박막에서 염소 함량이 줄어들었음을 도시한다. 워터 소스 온도가 증가함에 따라 수소 불순물(도시되지 않음) 감소에 대한 유사한 데이터가 존재한다. 이 같은 데이터는 높은 농도 워터 펄스들이 박막 순도를 개선함을 암시한다. 도 6은 HfO<sub>2</sub>박막이 정지하고 실리콘 기판이 Si 카운트에서 업-턴(up-turn)을 통하여 시작됨을 도시한다.
- [0097] 실시 예 5
- [0098] 상기 증착된 HfO<sub>2</sub>박막의 전기적 작용이 또한 연구되었다. 도 5는 증착된 HfO<sub>2</sub>박막에 대한 터널 전압 대 등가 산화물 두께(EOT)를 도시한다. 상기 HfO<sub>2</sub>박막이 HfCl<sub>4</sub>와 워터를 사용하여 증착되었다. 워터 소스 용기 온도는 75°C 이었다. 워터 펄스는 도스 A 그룹의 경우 250 ms의 지속시간을 가졌으며, 도 B 그룹의 경우 1000 ms의 지속시간

을 가졌다.

[0099]

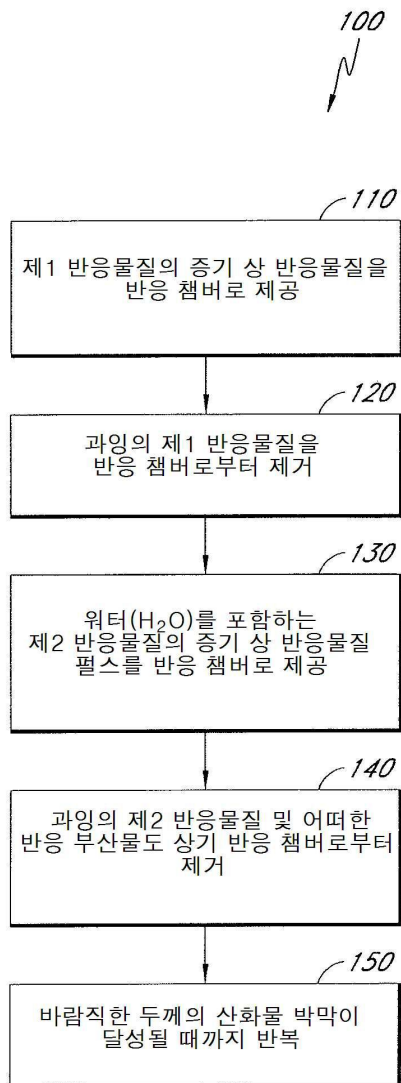
상기 터널 전압과 누설 전류는 역 관계를 갖는다. 더욱 높은 터널 전압은 더욱 낮은 누설 전류를 의미한다. 도 5에서 도시된 바와 같이, 반응기 내 높은 워터 부분압으로 증착된 HfO<sub>2</sub>박막은 당업계에서 공지된 ALD 방법에 의해 증착된 HfO<sub>2</sub>박막에 기초한 예기된 작용과 비교하여 더욱 얇은 EOT 값에서 개선된 누설(더욱 높은 터널 전압)을 나타내었다. 이와 같이 개선된 누설 작용(leakage performance)은 증착된 박막에서 개선된 화학량론을 발생시키며, 더욱 빠른 박막 폐쇄(closure)는 증착된 박막에서 사이클 당 증가된 단일 층 커버리지, 더욱 높은 박막 밀도, 그리고 더욱 낮은 불순도로부터 기인한다.

[0100]

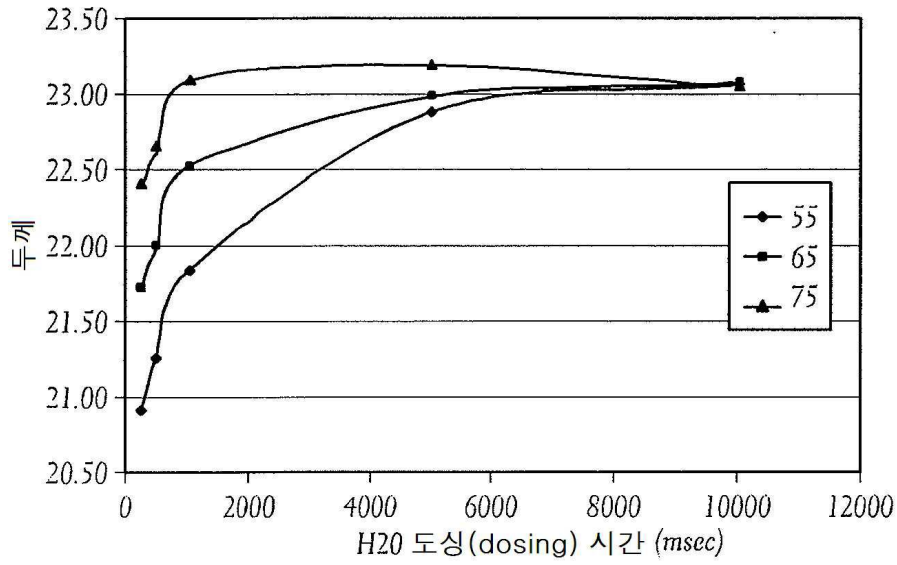
본 발명의 범위를 벗어남이 없이 다양한 수정 및 변경이 만들어질 수 있음이 당업자에게 명백하다. 유사한 다른 수정 및 변경은 본 발명의 범위에 속하는 것이며, 첨부된 청구범위에서 정하는 바와 같다.

**도면**

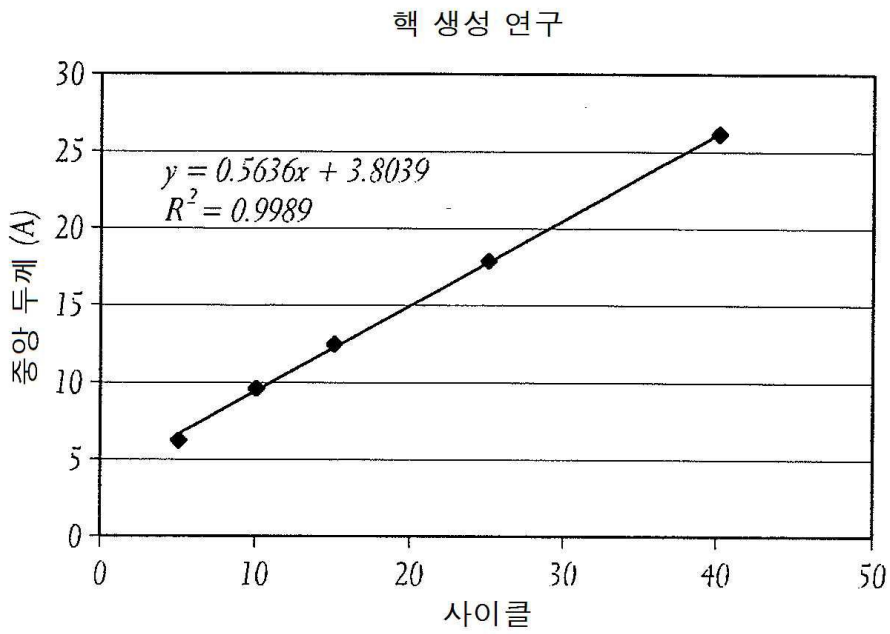
**도면1**



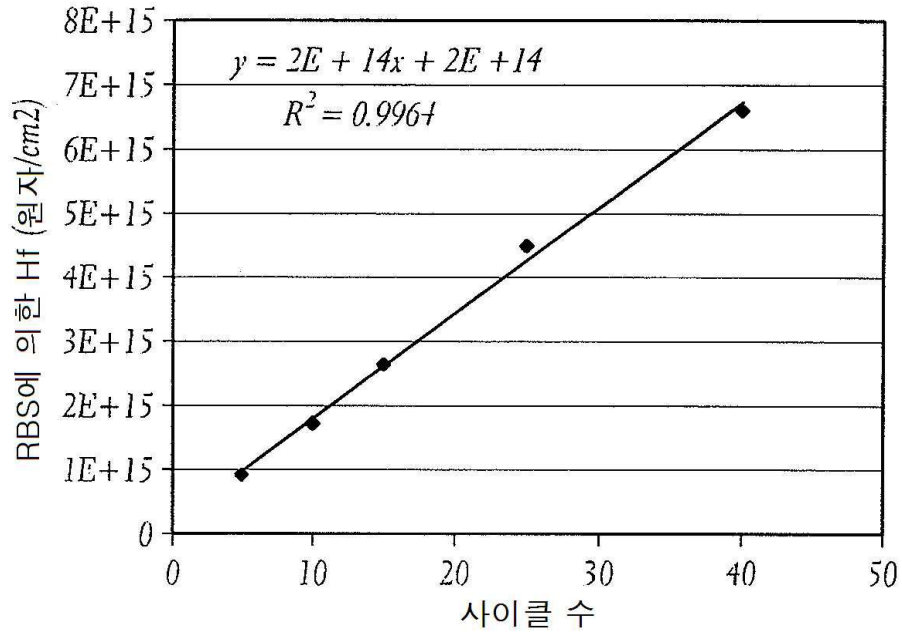
도면2



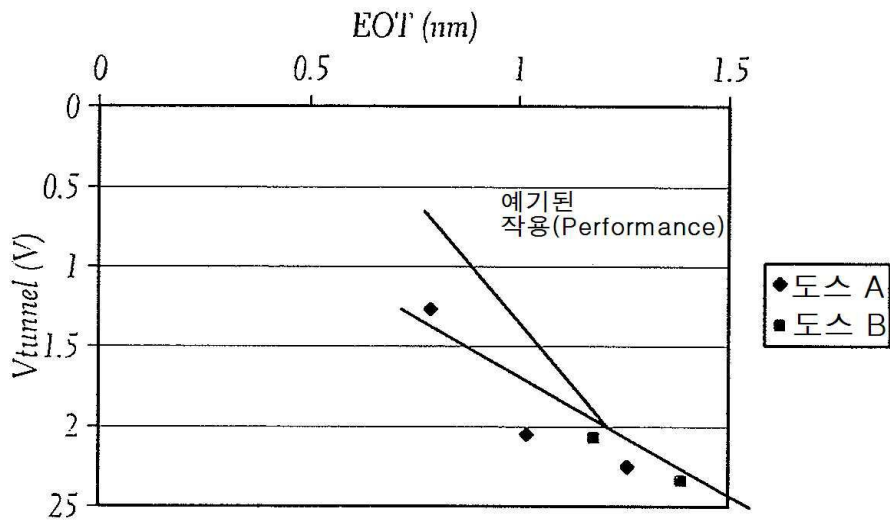
도면3



도면4



도면5



도면6

