



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.
C23C 16/00 (2006.01)
C23C 16/06 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0037492
(43) 공개일자 2007년04월04일

(21) 출원번호 10-2007-7001032
(22) 출원일자 2007년01월15일
심사청구일자 없음
번역문 제출일자 2007년01월15일
(86) 국제출원번호 PCT/US2005/021291 (87) 국제공개번호 WO 2005/124849
국제출원일자 2005년06월15일 국제공개일자 2005년12월29일

(30) 우선권주장 10/869,779 2004년06월15일 미국(US)

(71) 출원인 에비자 테크놀로지, 인크.
미국 캘리포니아 스코츠 밸리 킹스 빌리지 로드 440 (우:95066)

(72) 발명자 센자키, 요시히데
미국 78741 텍사스 오스틴 #1024 올토르프 스트리트 4900 이.

(74) 대리인 남상선

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 다성분 유전체 필름을 형성하기 위한 시스템 및 방법

(57) 요약

본 발명은 전구체를 혼합하기 위한 시스템 및 방법을 제공하고, 이에 의해 전구체의 혼합물이 원자층 증착(ALD) 공정에서 단일 펄스 단계 동안 챔버 내에 함께 존재하며, 이로써 다성분 필름을 형성한다. 전구체는 적어도 하나의 서로 다른 화학 성분으로 이루어지고, 이러한 서로 다른 성분은 단일층을 형성할 것이고 이에 의해 다성분 필름을 만든다. 본 발명의 추가적인 태양에서, 조성 기울기를 갖는 유전체 필름이 제공된다.

대표도

도 18

특허청구의 범위

청구항 1.

기판 표면 위에 다성분(multi-component) 필름을 형성하기 위한 방법으로서,

하나 이상의 증발 챔버로 원하는 양의 둘 이상의 전구체(precursor)들을 주입하는 단계 - 상기 전구체의 각각이 하나 이상의 금속 또는 반금속(metalloid) 성분을 함유함 -;

상기 둘 이상의 전구체들을 상기 증발 챔버로 증발시키는 단계;

상기 둘 이상의 전구체들을 공정 챔버로 수송하는 단계 - 상기 전구체들은 상기 공정 챔버에 함께 존재하고 상기 공정 챔버는 다수의 기관을 수용하도록 구성됨 -;

상기 기관 표면 위에 단일층(monolayer)을 형성하는 단계 - 상기 단일층이 상기 금속 또는 반금속 성분의 각각을 함유함 -; 및

상기 공정 챔버를 세정하는 단계를 포함하는,

기관 표면 위에 다성분 필름을 형성하기 위한 방법.

청구항 2.

기관 표면 위에 다성분 필름을 형성하기 위한 방법으로서,

원하는 양의 둘 이상의 전구체들로부터 에어로졸(aerosol)을 형성하는 단계와 상기 에어로졸을 하나 이상의 증발 챔버로 수송하는 단계 - 상기 전구체의 각각은 하나 이상의 금속 또는 반금속 성분을 함유함 -;

상기 둘 이상의 전구체들을 상기 증발 챔버로 증발시키는 단계;

상기 둘 이상의 전구체들을 공정 챔버로 수송하는 단계 - 상기 전구체들은 상기 공정 챔버에서 함께 존재하고 상기 공정 챔버는 다수의 기관을 수용하도록 구성됨 -;

상기 기관 표면 위에 단일층을 형성하는 단계 - 상기 단일층은 상기 금속 또는 반금속 성분의 각각을 함유함 -; 및

상기 공정 챔버를 세정하는 단계를 포함하는,

기관 표면 위에 다성분 필름을 형성하기 위한 방법.

청구항 3.

제 1 항에 있어서,

상기 전구체가 $M(L)_x$ 의 식을 가지고,

M은 Ti, Zr, Hf, Ta, W, Mo, Ni, Si, Cr, Y, La, C, Nb, Zn, Fe, Cu, Al, Sn, Ce, Pr, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ga, In, Ru, Mn, Sr, Ba, Ca, V, Co, Os, Rh, Ir, Pd, Pt, Bi, Sn, Pb, Tl, Ge 및 이의 혼합물의 그룹으로부터 선택된 금속이고,

L은 아민, 아미드, 알콕사이드, 할로젠, 하이드리드, 알킬, 아지드, 니트레이트, 니트리트, 시클로펜타디에닐, 카르보닐, 카르복실레이트, 디케토네이트, 알켄, 알킨, 이의 치환된 유사체(analog), 및 이의 조합물로 구성된 그룹으로부터 선택된 리간드이며,

x는 M에 대한 원자가수(valence number)와 동일하거나 또는 이보다 작은 정수인,

기관 표면 위에 다성분 필름을 형성하기 위한 방법.

청구항 4.

제 2 항에 있어서,

상기 전구체가 $M(L)_x$ 의 식을 가지고,

M은 Ti, Zr, Hf, Ta, W, Mo, Ni, Si, Cr, Y, La, C, Nb, Zn, Fe, Cu, Al, Sn, Ce, Pr, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ga, In, Ru, Mn, Sr, Ba, Ca, V, Co, Os, Rh, Ir, Pd, Pt, Bi, Sn, Pb, Tl, Ge 및 이의 혼합물의 그룹으로부터 선택된 금속이고,

L은 아민, 아미드, 알콕사이드, 할로겐, 하이드리드, 알킬, 아지드, 니트레이트, 니트리트, 시클로펜타디에닐, 카르보닐, 카르복실레이트, 디케토네이트, 알켄, 알킨, 이의 치환된 유사체, 및 이의 조합물로 구성된 그룹으로부터 선택된 리간드이며,

x는 M에 대한 원자가수와 동일하거나 또는 이보다 작은 정수인,

기관 표면 위에 다성분 필름을 형성하기 위한 방법.

청구항 5.

원자층 증착을 위한 시스템으로서,

증착을 위해 제 1 증착 전구체를 함유한 적어도 하나의 제 1 증발기;

증착을 위해 제 2 증착 전구체를 함유한 적어도 하나의 제 2 증발기;

1 내지 200개의 범위의 다수의 기관을 수용하는 공정 챔버 - 상기 공정 챔버는 원자층 증착 공정을 수행하도록 이루어짐 -; 및

상기 제 1 증발기 및 상기 제 2 증발기 그리고 상기 공정 챔버에 결합된 다기관 -상기 다기관은 상기 제 1 증착 전구체 및 상기 제 2 증착 전구체를 혼합하고 상기 공정 챔버로 수송하도록 이루어짐 -을 포함하는,

원자층 증착을 위한 시스템.

청구항 6.

제 5 항에 있어서,

상기 다수의 기관의 수가 1 내지 150개인,

원자층 증착을 위한 시스템.

청구항 7.

제 5 항에 있어서,

상기 다수의 기관의 수가 1 내지 100개인,

원자층 증착을 위한 시스템.

청구항 8.

제 5 항에 있어서,

상기 다수의 기관의 수가 1 내지 50개인,

원자층 증착을 위한 시스템.

청구항 9.

제 5 항에 있어서,

상기 다수의 기관의 수가 1 내지 25개인,

원자층 증착을 위한 시스템.

청구항 10.

원자층 증착을 위한 시스템으로서,

하나 이상의 증착 전구체를 제 1 증발 챔버로 주입하도록 구성된 제 1 직접 액체 주입 시스템;

하나 이상의 증착 전구체를 제 2 증발 챔버로 주입하도록 구성된 제 2 직접 액체 주입 시스템; 및

상기 제 1 증발 챔버 및 상기 제 2 증발 챔버에 결합된 공정 챔버 - 상기 공정 챔버는 다수의 기관을 수용하도록 구성되고 상기 증발 챔버로부터 상기 증착 전구체를 받도록 구성되며 원자층 증착 공정을 수행하도록 이루어짐 -를 포함하는,

원자층 증착을 위한 시스템.

청구항 11.

원자층 증착을 위한 시스템으로서,

하나 이상의 증착 전구체의 에어로졸을 형성하고 제 1 증발 챔버로 상기 에어로졸을 수송하도록 구성된 제 1 에어로졸 시스템;

하나 이상의 증착 전구체의 에어로졸을 형성하고 제 2 증발 챔버로 상기 에어로졸을 수송하도록 구성된 제 2 에어로졸 시스템; 및

상기 제 1 증발 챔버 및 상기 제 2 증발 챔버에 결합된 공정 챔버 -상기 공정 챔버는 다수의 기관을 수용하도록 구성되고 상기 증발 챔버로부터 상기 증착 전구체를 받도록 구성되며 원자층 증착 공정을 수행하도록 이루어짐 -를 포함하는,

원자층 증착을 위한 시스템.

청구항 12.

기관 표면 위에 다성분 필름을 형성하기 위한 방법으로서,

하나 이상의 증발 챔버로 원하는 양의 둘 이상의 전구체들을 주입하는 단계 - 상기 전구체들의 각각이 하나 이상의 금속 또는 반금속 성분을 함유함 -;

상기 둘 이상의 전구체들을 상기 증발 챔버로 증발시키는 단계;

상기 둘 이상의 전구체들을 공정 챔버로 수송하는 단계 - 상기 전구체들은 상기 공정 챔버에 함께 존재하고 상기 공정 챔버는 하나의 기관을 수용하도록 구성됨 -;

상기 기관 표면 위에 단일층을 형성하는 단계 - 상기 단일층이 상기 금속 또는 반금속 성분의 각각을 함유함 -; 및

상기 공정 챔버를 세정하는 단계를 포함하는,

기관 표면 위에 다성분 필름을 형성하기 위한 방법.

청구항 13.

기관 표면 위에 다성분 필름을 형성하기 위한 방법으로서,

원하는 양의 둘 이상의 전구체들로부터 에어로졸(aerosol)을 형성하는 단계와 상기 에어로졸을 하나 이상의 증발 챔버로 수송하는 단계 - 상기 전구체들의 각각은 하나 이상의 금속 또는 반금속 성분을 함유함 -;

상기 둘 이상의 전구체들을 상기 증발 챔버로 증발시키는 단계;

상기 둘 이상의 전구체들을 공정 챔버로 수송하는 단계 - 상기 전구체들은 상기 공정 챔버에서 함께 존재하고 상기 공정 챔버는 하나의 기관을 수용하도록 구성됨 -;

상기 기관 표면 위에 단일층을 형성하는 단계 - 상기 단일층은 상기 금속 또는 반금속 성분의 각각을 함유함 -; 및

상기 공정 챔버를 세정하는 단계를 포함하는,

기관 표면 위에 다성분 필름을 형성하기 위한 방법.

청구항 14.

제 12 항에 있어서,

상기 전구체가 $M(L)_x$ 의 식을 가지고,

M은 Ti, Zr, Hf, Ta, W, Mo, Ni, Si, Cr, Y, La, C, Nb, Zn, Fe, Cu, Al, Sn, Ce, Pr, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ga, In, Ru, Mn, Sr, Ba, Ca, V, Co, Os, Rh, Ir, Pd, Pt, Bi, Sn, Pb, Tl, Ge 및 이의 혼합물의 그룹으로부터 선택된 금속이고,

L은 아민, 아미드, 알콕사이드, 할로젠, 하이드리드, 알킬, 아지드, 니트레이트, 니트리트, 시클로펜타디에닐, 카르보닐, 카르복실레이트, 디케토네이트, 알켄, 알킨, 이의 치환된 유사체, 및 이의 조합물로 구성된 그룹으로부터 선택된 리간드이며,

x는 M에 대한 원자가수와 동일하거나 또는 이보다 작은 정수인,

기관 표면 위에 다성분 필름을 형성하기 위한 방법.

청구항 15.

제 13 항에 있어서,

상기 전구체가 $M(L)_x$ 의 식을 가지고,

M은 Ti, Zr, Hf, Ta, W, Mo, Ni, Si, Cr, Y, La, C, Nb, Zn, Fe, Cu, Al, Sn, Ce, Pr, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ga, In, Ru, Mn, Sr, Ba, Ca, V, Co, Os, Rh, Ir, Pd, Pt, Bi, Sn, Pb, Tl, Ge 및 이의 혼합물의 그룹으로부터 선택된 금속이고,

L은 아민, 아미드, 알콕사이드, 할로겐, 하이드리드, 알킬, 아지드, 니트레이트, 니트리트, 시클로펜타디에닐, 카르보닐, 카르복실레이트, 디케토네이트, 알켄, 알킨, 이의 치환된 유사체, 및 이의 조합물로 구성된 그룹으로부터 선택된 리간드이며,

x는 M에 대한 원자가수와 동일하거나 또는 이보다 작은 정수인,

기관 표면 위에 다성분 필름을 형성하기 위한 방법.

청구항 16.

원자층 증착을 위한 시스템으로서,

증착을 위해 제 1 증착 전구체를 함유한 적어도 제 1 증발기;

증착을 위해 제 2 증착 전구체를 함유한 적어도 제 2 증발기;

하나의 기관을 수용하고 원자층 증착 공정을 수행하도록 이루어진 공정 챔버; 및

상기 제 1 증발기 및 상기 제 2 증발기 그리고 상기 공정 챔버에 결합된 대기관 -상기 대기관은 상기 제 1 증착 전구체 및 상기 제 2 증착 전구체를 혼합하고 상기 공정 챔버로 수송하도록 이루어짐 -을 포함하는,

원자층 증착을 위한 시스템.

청구항 17.

원자층 증착을 위한 시스템으로서,

하나 이상의 증착 전구체를 제 1 증발 챔버로 주입하도록 구성된 제 1 직접 액체 주입 시스템;

하나 이상의 증착 전구체를 제 2 증발 챔버로 주입하도록 구성된 제 2 직접 액체 주입 시스템; 및

상기 제 1 증발 챔버 및 상기 제 2 증발 챔버에 결합된 공정 챔버 - 상기 공정 챔버는 하나의 기관을 수용하도록 구성되고 상기 증발 챔버로부터 상기 증착 전구체를 받도록 구성되며 원자층 증착 공정을 수행하도록 이루어짐 -를 포함하는,

원자층 증착을 위한 시스템.

청구항 18.

원자층 증착을 위한 시스템으로서,

하나 이상의 증착 전구체의 에어로졸을 형성하고 제 1 증발 챔버로 상기 에어로졸을 수송하도록 구성된 제 1 에어로졸 시스템;

하나 이상의 증착 전구체의 에어로졸을 형성하고 제 2 증발 챔버로 상기 에어로졸을 수송하도록 구성된 제 2 에어로졸 시스템; 및

상기 제 1 증발 챔버 및 상기 제 2 증발 챔버에 결합된 공정 챔버 -상기 공정 챔버는 하나의 기관을 수용하도록 구성되고 상기 증발 챔버들로부터 상기 증착 전구체를 받도록 구성되며 원자층 증착 공정을 수행하도록 이루어짐 -를 포함하는, 원자층 증착을 위한 시스템.

명세서

기술분야

관련 출원의 교차 참조

이 출원은, 다성분 유전체 필름을 형성하기 위한 시스템 및 방법이라는 명칭으로 2004년 4월 21일에 출원된 미국 특허출원 제 10/829,781호의 부분적 연속 출원이고, 이의 전체는 여기서 참조로서 채택되었다.

일반적으로 본 발명은 반도체 응용에서 유전체 필름을 형성하기 위한 시스템 및 방법에 관련이 있다. 더욱 특별하게, 본 발명은 혼합된 증발 전구체를 이용하여 기관 위에 다성분 유전체 필름을 제조하기 위한 시스템 및 방법에 관한 것이다.

배경기술

마이크로 전자공학의 축소화를 향한 의도 및 복잡성의 증가와 동시에, 직접회로 당 트랜지스터의 숫자가 급격하게 증가하였고, 더 빠르고 더 작으며 더 강력한 전자 시스템에 대한 요구를 충족하도록 성장하고 있다. 그러나, 전통적인 실리콘계 트랜지스터 기하학은 정점에 이르르고 있고, 이 경우 실리콘 다이옥사이드 게이트 유전체가 약간의 두꺼운 원자층이 되며 전자의 터널링이 더욱 우세하게 될 것이고 이에 의해 전력 소산을 증가시키고 전류 누수를 일으킨다. 따라서 실리콘 다이옥사이드보다 높은 유전률 또는 유전 상수를 가지고 전류 터널링 또는 누수를 막을 수 있는 대안적인 유전체가 매우 요구된다. 실리콘 다이옥사이드를 대체하는 가장 유력한 유전체 후보는 하프늄 옥사이드, 지르코늄 옥사이드, 탄탈륨 옥사이드를 포함한다.

불행하게, 이러한 물질은 실리콘 다이옥사이드와 다르게, 실리콘 위에서 화학적으로 그리고 열적으로 불안정하고, 이는 금속 유전체 및 실리콘 기관 사이의 계면에서 결합 및 전하 트랩을 형성한다. 전하 트랩 및 결합은 게이트에 가해진 전압을 흡수하고 트랜지스터의 성능 및 신뢰성을 교란시킨다. 계면 전하 트랩 및 결합의 형성을 제한하기 위해, 실리콘 다이옥사이드의 계면층이 유전체 및 실리콘 기관 사이에 증착된다. 실리콘 다이옥사이드 계면은 유전체로부터 실리콘 기관을 버퍼시키고(buffer), 실리콘 다이옥사이드 계면은 유전체의 표면 성질과 융합성(compatibility)을 가질 수 없다. 따라서, 동등한 물리적 옥사이드 두께를 최소화하면서, 유전체 및 실리콘 기관의 화학성질 및 표면 성질을 개선시킬 수 있는 계면이 매우 얇은 높은 k 유전체를 제조하는데 필요하다.

화학 기상 증착(CVD)과 같은 필름을 제조하기 위한 종래 증착 기술은 진보된 박막의 요구를 맞출 수 없다. CVD 공정이 향상된 단계 범위로 등각의 필름을 제공하도록 맞추어질 수 있고, CVD 공정은 높은 공정 온도를 요구한다. 예를 들면, 높은 k 게이트 유전체를 제조하는 데 있어서 하나의 장애물은 CVD 공정 동안 계면적 실리콘 옥사이드 층의 형성이다. CVD에서 가스상 반응은 입자 생성을 유도한다. 다른 장애물은 실리콘 기관 위에 높은 k 게이트 유전체를 위한 초박막을 증착하는데 있어서 종래 기술 CVD 공정의 제한이다.

증착을 위한 전통적인 CVD 공정에 대한 대안은 원자층 증착(ALD)이다. ALD은 전통적인 CVD에 비해 여러가지 장점을 갖는다. ALD는 낮은 온도로 향하는 산업의 경향과 호환될 수 있는 상대적으로 낮은 온도에서 수행될 수 있고 등각의 박막층을 만들 수 있다. ALD 공정을 이용하여 $Hf_xSi_yO_2(x+y=1)$ 필름과 같은 다성분 필름을 증착하기 위한 존재하는 방법은, 순차적인 증기 증착 방법을 이용하여 HfO_2 및 SiO_2 필름의 라미네이트(laminate) 필름을 증착하는 것이다. 전구체 화학물질은 혼합되지 아니하고, 대신 전구체를 함유한 Hf 및 전구체를 함유한 Si가 챔버 안으로 순차적으로 독립적으로 펄스되고

이에 의해 개별적으로 HfO_2 및 SiO_2 의 라미네이트 층을 형성한다. 어떠한 전구체 혼합이 금지되고 챔버는 제 2 전구체가 펄스되기 전에 하나의 전구체로 세정된다. 라미네이트 필름이 요구되는 두께로 형성되면, 필름은 어닐링되고 필름을 통해 더욱 연속적인 조성에 이른다. 서로 다른 라미네이트 층을 쌓는 이러한 접근은, 트랩을 고정시키는데 높은 열처리 어닐링이 필요한 다수의 계면 때문에, 필름에서 많은 전자 트랩을 유도한다. 높은 온도 열적 어닐링 단계의 추가는 반도체의 제작에 대해 시간 및 비용을 증가시키고 웨이퍼 위에 이미 형성된 층으로부터 요소의 원하지 않는 이동을 초래할 수 있다. 또한, 라미네이트 방법에서 다성분 필름의 화학량적 조성을 제어하는 것은 어렵다. HfSiOx 필름의 유전 상수(k), 결정 온도 및 굴절률은 전통의 하나의 화학적 순차적 전구체 펄스 방법(라미네이트 방법과 같은)에 의해 쉽게 제어될 수 없다. 또한, 한번에 종래의 하나의 화학적 전구체의 세정 및 순차적인 펄스를 이용하여 원하는 두께의 필름을 형성하는데 필요한 사이클 시간은 비현실적이고 미래의 IC 제작에 있어서 더 많은 시간을 필요로 한다.

혼합된 전구체를 이용하여 다성분 필름을 제조하기 위한 시도는 전통적인 CVD 방법에 제한되었다. 예를 들면, 센자키 등에게의 미국 특허 제 6,537,613호 및 제 6,238,734호(이하 '613, '734 특허)는, 직접 액체 주입에 의해 금속 및 반금속(metalloid) 화합물을 포함하는 조성적 기울기를 생성하기 위한 시스템 및 방법을 일반적으로 개시한다. 직접 액체 주입(DLI)에서, 금속 및 반금속 전구체는 서로 혼합되어 증착 시스템으로의 혼합물의 주입 이전에 용매없는 액체 혼합물을 형성한다.

613' 및 734' 특허에서 개시된 방법에 따르면 여러가지 단점이 있다. 특히, 주입되는 액체 혼합물이다. 액체 혼합물이 완전히 혼합되지 않으면, 균질이 아닌 조성 및 기울기를 갖는 필름이 기판 위에 형성될 것이다. 또한, 샘플의 적절한 부피가 제공된다면, 각각의 전구체가 유일한 끓는점, 증기 압력, 및 휘발성을 가지기 때문에, 혼합물이 균일하게 증발할 것이라는 것을 보장하지 못한다. 또한, 전구체 사이의 끓는점에서의 불일치가 상당하다면, 한 전구체는 제 2 미립자 및 오염물질을 형성하는 끓는점에서 분해될 수 있다. 일반적으로, 전구체는 적절하게 혼합되지 않았고 결과적으로 비균일 필름 조성에 이르렀고, 또는 두 증기의 혼합은 가스 상에서의 예비 반응을 일으켜 웨이퍼에 증착되는 입자 또는 오염물질의 형성을 초래하였다.

따라서, 다성분 필름을 제조하는 방법에서의 추가적인 발전에 대한 요구가 있다. ALD 공정을 이용하여, 다성분 필름을 제조하기 위한 방법에 대한 요구가 특히 그러하다. 이 방법은 다성분 필름의 화학량적 조성 또는 기울기의 제어를 제공하는 것이 요구된다.

발명의 상세한 설명

일반적으로, 발명자는 증발된 전구체를 혼합하기 위해 제공하는 방법을 발견하였고, 이에 의해 증발된 전구체의 혼합물이 다성분 필름을 형성하기 위한 원자층 증착(ALD) 공정에서 단일의 증착 또는 펄스 단계 동안 챔버에서 함께 존재한다. 증발된 전구체는 각각 적어도 하나의 서로 다른 화학적 성분으로 이루어지고 이러한 서로 다른 성분은 단일층을 형성할 것이며 이에 의해 다성분 필름을 만든다. 발명자는 이러한 방법을 "동시 주입 ALD"이라고 지칭한다. 이러한 방법은 종래 기술과 다르고 증발된 전구체는 ALD 공정에서 챔버 안으로 분리적으로 펄스되며 이에 의해 오직 한 성분을 함유한 분리된 단일층을 형성한다.

본 발명의 일 태양은, 함께 증발된 전구체를 혼합하고 이후 증발된 전구체를 주입하거나 또는 동시 주입함에 의해 다성분 유전체 필름을 제조하기 위한 시스템 및 방법을 제공하고, 이에 의해 전구체의 혼합물이 ALD 챔버에 존재한다. 여기서 사용되는 "다성분" 필름이란 용어는 필름이 둘 이상의 금속 또는 반금속 요소를 함유한다는 것을 의미한다. 다양한 다성분 필름이 본 발명에 의해 형성될 수 있고, 이는 금속, 합금, 혼합 금속 옥사이드, 실리케이트, 니트리드, 옥시니트리드, 및 이의 혼합물을 포함하나 이에 제한되지 아니한다.

본 발명의 일 실시예에서, 원자층 증착에 의해 기판의 표면 위에 박막을 형성하는 방법이 제공되고 이는 전구체의 각각이 적어도 하나의 서로 다른 화학적 성분(일반적으로 금속 또는 반금속 요소)를 함유하는 둘 이상의 증발된 전구체가 함께 공정 챔버 안으로 수송되며 이에 의해 기판의 표면 위에 단일층을 형성하고, 상기 단일층은 분리된 화학 성분의 각각을 함유한다. 일반적으로 동시 주입이란 용어는 하나 이상의 서로 다른 화학적 성분을 갖는 둘 이상의 전구체가 챔버 안에서 존재하는 것을 의미하는데 사용되고, 이에 의해 필름은 다중 성분을 갖도록 생산된다. 이는 공정 챔버 안으로 증기 또는 액체 상태로 함께 전구체를 수송 또는 주입함에 의해 수행될 수 있고, 또는 공정 챔버 안에서 전구체를 혼합함에 의해 수행될 수 있다. 공정 챔버로의 유입 이전에 전구체의 혼합은 바람직하나 필요한 것은 아니다.

다른 태양에서, 본 발명은 다성분 필름을 형성하기 위한 시스템을 제공한다. 일 실시예에서, 시스템은 각각의 증발기가 다 기판에 결합되는 하나 이상의 증발기를 일반적으로 포함한다. 다기관은 증발기에 의해 발생된 증발된 전구체를 혼합하고

록 구성된다. 대기관은 공정 챔버로의 입구에 결합되고 혼합된 전구체는 입구를 통해 챔버 안으로 주입된다. 일 실시예에서, 입구는 샤워헤드 주입기와 같은 주입기로 이루어진다. 전구체는 주입기에서 혼합될 수 있고 대기관에서는 그러하지 아니하다.

본 발명의 또 다른 태양에서, 시스템 및 방법이 제공되고 이 경우 공정 챔버는 단일 기관 위에서 증착 방법을 실행하도록 구성된다. 대안적으로, 시스템 및 방법이 제공되고, 이 경우 공정 챔버는 다수의 기관, 일반적으로 1 내지 200 개의 기관 상에서 증착 방법을 수행하도록 구성된다. 일례에서, 배치(batch) 공정 챔버는 1 내지 200개의 기관을 함유하고, 이때 기관은 200mm 지름을 갖는 실리콘 웨이퍼이다. 일반적으로, 공정 챔버는 약 1 내지 150 개의 기관을 함유하고, 이때 기관은 2000mm의 지름을 갖는 실리콘 웨이퍼이다. 기관이 300mm의 지름을 갖는 실리콘 웨이퍼라면, 공정 챔버가 1 내지 100 개의 기관을 함유하는 것이 일반적일 것이다. 최근에, "미니-배치 반응기가 개발되었고, 이 경우 1 내지 50 개의 숫자의 기관의 배치가 공정 챔버에 수용된다. 이 경우에 기관은 일반적으로 200mm 또는 300mm의 지름을 갖는 일반적인 실리콘 웨이퍼이다. 대안적으로 미니-배치 공정 챔버는 1 내지 25 개의 기관을 처리하도록 구성된다. 기관은 200mm 또는 300mm의 지름을 구비한 일반적인 실리콘 웨이퍼이다. 미니-배치 시스템의 일례는 열처리 시스템 및 구성가능한 수직 챔버의 명칭의 PCT 특허출원 제 PCT/US03/21575호에서 설명되고, 이의 전체는 여기서 참조로서 채택된다.

본 발명의 또 다른 태양에서, 시스템 및 방법은 조성 기울기를 갖는 다성분 필름을 형성하기 위해 제공된다. 일 실시예에서 다성분 필름을 제조하는 방법이 제공되고, 이는 각각의 전구체가 적어도 하나의 서로 다른 화학 성분을 함유하는, 둘 이상의 증발된 전구체가 함께 공정 챔버로 주입되는 것이 특징이고 이에 의해 기관의 표면 위에 단일층을 형성하며, 챔버 안으로 주입되는 증발된 전구체의 각각의 가스 유동률이 선택적으로 제어되고 이에 의해 하나 이상의 서로 다른 화학적 성분의 바라는 조성 기울기가 필름에서 형성된다.

본 발명의 추가적인 태양에서, 조성 기울기를 갖는 유전체 필름이 제공되고, 이는 실리콘-풍부 바닥층, 질소-풍부 상부층, 및 상기 상부층 및 바닥층 사이에 하나 이상의 하프늄-풍부 층을 포함한다. 일 실시예에서 질소는 실리콘 기관-유전체 계면 위에 또는 근처에 선택적으로 증착되고, 이에 의해 보론 확산을 저지한다. 추가적인 실시예에서, 보론의 확산을 저지하기 위한 시스템 및 방법을 제공하고, 이 경우 실리콘 및 니트ريد 유전체 사이의 계면의 품질 및 유전체의 동등한 물리적 옥사이드 두께에 영향을 주지 아니하며, 이로써 높은 트랩 밀도에 이른다. 일 실시예에서 조성 기울기는 유전체 및 기관을 "버퍼하는"데 사용될 수 있다. 예를 들면, 기관이 실리콘일 때, 제 1 층은 실리콘이 풍부하게 증착되고, 유전체를 조직하는 제 2 증착 금속의 양은 거의 없다. 제 1 층의 꼭대기에, 유전체를 조직하는 증착 금속을 주로 포함하는 제 2 층이 실리콘의 거의 적은 양으로 증착된다. 일정한 실시예에서, 추가적인 층이 인접 층의 화학성질 및 표면 성질을 융합시키도록 추가될 수 있다. 다양한 실시예에서, 각각의 층은 산화, 환원, 질화 또는 이의 조합이 인시츄로 이루어질 수 있다.

또한, 본 발명은 다성분 옥시니트ريد 필름을 제조하기 위한 시스템 및 방법을 제공하고, 이 경우 다성분 필름이 상기에서 설명된 방법에 의해 형성되며, 이후 필름은 오존, 산소, 페록사이드, 워터, 에어, 니트로스 옥사이드, 니트릭 옥사이드, N-옥사이드, 및 이의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택된 산화 반응물로 상승된 온도에서 산화된다. 특별한 장점은 산화 단계가 인시츄로 수행될 수 있다는 것이다. 산화 이후, 활성화된 질소 소스가 순차적으로 공정 챔버로 수송되고, 옥시니트ريد를 생성하기 위해 상승 온도에서 산화된 층과 반응하는 것을 허용한다.

바람직한 실시예에서, 본 발명은 챔버 안으로 질화 반응물을 함유하는 전구체를 혼합함에 의해 그리고 상대적으로 낮은 온도에서 ALD 공정을 수행함에 의해, 다성분 옥시니트ريد를 제조하기 위한 시스템 및 방법을 제공한다. 적절한 질화제는 암모니아, 중수소화된 암모니아, ¹⁵N-암모니아, 아민 또는 아미드, 히드라진, 알킬 히드라진, 질소 가스, 니트릭 옥사이드, 니트로스 옥사이드, 질소 래디컬, N-옥사이드, 및 이의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택될 수 있다.

실시예

일반적으로 발명자는 전구체를 혼합하도록 제공하는 방법을 발견하였고, 이에 의해 전구체의 혼합물이 원자층 증착 공정(ALD)에서 한 펄스 단계 동안 챔버에 존재하며, 이에 의해 기관의 표면 위에 복합 화학적 화합물을 갖는 단일층을 형성한다. 전구체는 서로 다른 화학적 화합물로 이루어지고 이러한 화합물은 다성분 필름을 형성할 것이다. 발명자는 이 방법을 "동시 주입 ALD"라고 지칭한다. 이러한 방법은 종래 기술과 다르고, 증발된 전구체는 ALD 공정에서 챔버 안으로 분리되어 운반되거나 또는 펄스된다. 다양한 다성분 필름은 본 발명에 의해 형성될 수 있고, 이는 금속, 합금, 혼합 금속 옥사이드, 실리케이트, 니트ريد, 옥시니트ريد 및 이의 혼합물을 포함하나 이에 제한되지 아니한다.

일 태양에서, 본 발명은 다성분 필름의 화학량적 조성을 재현할 수 있고 거의 균일하게 제어하기 위한 시스템 및 방법을 제공한다.

일련의 실시예에서, 본 발명은 누설 또는 터널링(tunneling)을 막을 수 있고 실리콘 다이옥사이드 보다 높은 유전률 또는 유전 상수를 갖는 유전체를 제조하는 시스템 및 방법을 제공한다. 본 발명의 다른 태양에서 계면을 제조하기 위한 시스템 및 방법을 제공하고, 이 계면은 유전체 및 실리콘 기판의 화학적 성질 및 표면 성질을 개선할 수 있으며, 동등한 물리적 산화층을 최소화한다.

본 발명의 일 실시예 및 태양에서, 본 발명은 실리콘 기판-유전체 계면 위로 또는 근처에서 선택적으로 질소를 증착하기 위한 시스템 및 방법을 제공하고, 이에 의해 보론 확산을 막고 높은 k 층의 결정 온도를 증가시킨다. 추가적인 실시예에서, 보론 확산을 막기 위한 시스템 및 방법을 제공하고, 이 경우 유전체의 동등한 물리적 옥사이드 두께와 실리콘 및 니트ريد 유전체 사이의 계면의 품질에 영향을 미치지 아니하고, 이로써 예를 들어 높은 트랩(trap) 밀도에 이른다.

본 발명의 일반적인 실시예에서, 필름의 낮은 온도 질화를 수행하기 위한 시스템 및 방법을 제공하고, 본 발명의 다른 실시예에서, 본 발명은 순차적으로, 인시츄 질소 반응물을 전달하기 위한 시스템 및 방법을 제공하고, 이로써 외부 플라즈마 소스에 대한 필요를 없게 하고 더 적은 공정 단계 및 시간의 이익을 갖는다.

본 발명의 다른 태양에서, 다성분 필름을 형성하기 위한 시스템을 제공한다. 도 1A에서 도시된 일 실시예에서, 시스템은 일반적으로 하나 이상의 증발기를 포함하고, 각각의 증발기는 다기관에 결합된다. 다기관은 반응 또는 증착 챔버로의 입구에 결합되고, 상기 입구는 샤워헤드 및 이와 유사한 것과 같은 주입기로 이루어진다.

각각의 증발기는 하나 이상의 증착 금속을 이루는 하나의 증착 전구체를 보유한다. 각각의 증발기는 질량 유동 제어기 및 온도 제어 유닛에 연결된다. 질량 유동 제어기 및 온도 유닛은 선택적으로 제어되어 공정 챔버에 존재하는 증착 전구체의 농도를 완화한다. 일 실시예에서, 각각의 질량 유동 제어기는 시스템을 통한 캐리어 가스의 유동을 완화하고, 차례로 캐리어 가스는 다기관 또는 공정 챔버로 증착 전구체를 수송하고 희석한다.

일련의 실시예에서, 증발기는 버블러(bubbler)이고, 이는 적어도 하나의 증착 금속을 이루는 하나의 증착 전구체를 증발시킨다. 캐리어 가스를 포함하는 압축된 가스는 증착 전구체로 버블된다. 압축된 가스의 유동률은 선택적으로 제어될 수 있고, 이에 의해 공정 챔버 내에 존재하는 증착 전구체의 농도를 조정한다.

일 실시예에서, 다기관은 공정 챔버로의 전달 이전에 증착 전구체의 혼합을 촉진시킨다. 일 실시예에서, 다기관은 T-접합 공동을 함유하고, 이는 공정 챔버로의 전달 이전에 증착 전구체를 수용하고 혼합한다. 다기관은 가열될 수 있고 이에 의해 다기관에서 응축을 막기 위해 공정 챔버 안으로 증착 전구체의 유동을 촉진한다. 대안적으로 전구체의 혼합은 공정 챔버에서 일어날 수 있고 다기관은 제거될 수 있다.

증착 전구체는 가스 입구를 통해 일반적으로 공정 챔버로 전달되고, 증착 전구체의 단일층은 기판 또는 표면 위에서 화학적 및/또는 물리적 흡수된다. 기판은 실리콘, 금속, 합금, 글라스 또는 폴리머릭, 플라스틱, 유기 또는 비유기 공작물(work piece)일 수 있다. 가스 입구는 다양한 형태를 가질 수 있다. 일례에서, 가스 입구는 샤워헤드 주입기 및 이와 유사한 것과 같은 주입기로 이루어진다. 대안적으로 증착 전구체는 복합 주입기에 의해 기판 표면으로 전달된다.

일반적으로 기판은, 단일 웨이퍼 챔버가 사용될 때 증착 동안 정전기 또는 진공 처크(chuck)와 같은 웨이퍼 지지대 상에서 지지된다. 일 실시예에서 처크는 전도, 대류, 복사 또는 비복사 공정 또는 이의 혼합에 의해 기판을 가열하거나 냉각시킬 수 있다. 대안적으로 웨이퍼 지지대는 보트 또는 카세트일 수 있고, 이는 도 1B에서 도시된 것처럼 배치 처리(batch processing)를 위해 복합 기판을 지지한다. 복합 기판은 일반적으로 1 내지 200 개의 기판의 수를 가지고 바람직하게는 1 내지 150개의 기판이며, 대안적으로 1 내지 100개의 기판이고, 대안적으로 1 내지 50개의 기판이며, 선택적으로 1 내지 25개의 기판의 수를 가진다.

입구 포트는 스위치 가능하게(adjustably) 인시츄로 공정 챔버 안으로 산화, 환원 또는 질화 반응물을 제공하고, 이에 의해 기판 표면 또는 단일층의 순차적인 산화, 환원 질화를 활성화한다.

본 발명의 다른 태양에서, 조성 기울기를 갖는 유전체 필름이 제공되고, 이는 상부 및 바닥 층 사이에 적어도 하나의 하프 높이가 풍부한 층, 질소가 풍부한 상부층, 실리콘이 풍부한 바닥층을 이룬다. 일 실시예에서, 질소는 실리콘 기판-유전체 계면 위로 또는 근처에서 선택적으로 증착되고 이에 의해 보론 확산을 저지한다. 추가적인 실시예에서, 실리콘 및 니트ريد 유전체 사이의 계면의 품질 및 유전체의 동등한 물리적 옥사이드 두께에 영향 없이 보론 확산을 저지하기 위한 시스템 및 방법을 제공하고, 이에 의해 높은 트랩 밀도에 이른다.

또한, 본 발명은 다성분 옥시니트ريد 필름을 제조하기 위한 시스템 및 방법을 제공하고, 이 경우 다성분 필름은 상기에서 설명된 방법에 의해 형성되며, 이후 필름은, 오존, 산소, 페록사이드, 워터, 에어, 니트로스 옥사이드, 니트릭 옥사이드, H₂O₂, N-옥사이드, 및 이의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택된 산화 반응물과 상응 온도에서 산화된다. 특별한 장점으로, 산화 단계는 인시츄로 수행될 수 있다. 산화를 따라서, 활성화된 질소 입자가 순차적으로 공정 챔버로 수송되고 상응된 온도에서 옥시니트ريد를 형성하기 위해 산화된 층과 반응하는 것을 가능하게 한다. 또한, 이 단계도 인시츄로 수행된다.

본 발명은 상대적으로 낮은 온도에서 ALD 공정을 수행하고 챔버 안으로 질화 반응물을 함유하는 전구체를 혼합함에 의해 다성분 옥시니트ريد 필름을 제조하기 위한 시스템 및 방법을 제공한다. 적절한 질화 요소는 암모니아, 중수소화된 암모니아, ¹⁵N-암모니아, 아민, 아마이드, 히드라진, 알킬 히드라진, 질소 가스, 니트릭 옥사이드, 니트로스 옥사이드, 질소 래디컬, N 옥사이드, 원자 질소, 또는 이의 혼합물로 구성되는 그룹으로부터 선택될 수 있다.

특별한 장점으로, 본 발명의 다성분 필름은 조성 기울기를 가진 채 형성된다. 조성 기울기는 유전체 및 기판을 "버퍼"하는데 사용될 수 있다. 예를 들면, 기판이 실리콘일 때, 제 1 층은 실리콘이 풍부하게 증착되고, 유전체를 형성하는 제 2 증착 금속의 양이 거의 없이 증착된다. 제 1 층의 꼭대기에 유전체를 형성하는 증착 금속을 주로 이루는 제 2 층이 증착되고, 이는 실리콘을 함유하지 않는다. 일 실시예에서 추가적인 층이 첨가될 수 있고, 이에 의해 인접한 층의 화학적 성질 및 표면 성질을 혼합한다. 다양한 실시예에서, 각각의 층은 산화되거나, 환원되거나, 질화되거나, 또는 이의 조합으로 인시츄로 될 수 있다. 조성 기울기는 필름에서 굴절률 기울기를 제공하고, 이는 필름의 유일한 광학적 성질을 제공한다.

도 1A는 본 발명의 실시예에 따라 다성분 필름을 제조하기 위한 시스템의 일 실시예를 도시하는 단순화된 개략도이다. 도 1A를 참고하면, 일반적으로 시스템(100)은 공정 챔버(102)를 포함하고, 이는 웨이퍼 또는 기판(112)을 지지하기 위한 웨이퍼 지지대(110)를 수용한다. 가스 입구(114)는 챔버(102) 안으로 증착 전구체 및 다른 가스(103)(예를 들어, 희석 가스 또는 산화 가스 및 이와 유사한 것과 같은 반응물 가스)를 수송하기 위해 제공되고, 이에 의해 기판의 표면 위에 다양한 층 또는 필름을 형성한다. 도시된 실시예에서, 가스 다기관(104)은 하나 이상의 증발기(107, 109)를 공정 챔버(102)와 연결한다. 도시된 실시예는 두 개의 증발기를 도시하고, 어떠한 수의 증발기도 사용될 수 있다. 각각의 증발기는 저장소(reservoir, 116, 118)를 포함하고, 이는 개별적으로 증착 전구체(124, 126)의 혼합 또는 증착 전구체, 그리고 증발기 요소(120, 122)를 보유하며, 이를 통해 캐리어 가스가 저장소(116, 118)의 내용물을 증발시키는 것을 돕도록 유동된다. 증발기로서의 캐리어 가스의 유동은 질량 유동 제어기(미도시)를 이용하여 조정될 수 있고, 이에 의해 증발된 증착 전구체의 농도 및 비율을 제어한다. 선택적으로, 각각의 증발기는 가열 요소(미도시)를 구비할 수 있고, 이에 의해 저장소(116, 118)에 보유된 증착 전구체(124, 126)의 증발을 촉진한다. 증착 전구체(124, 126)의 물리적 특성에 의존하여, 캐리어 가스의 조합 및 가열이 필요할 수 있고 이에 의해 저장소(116, 118)에서 증착 전구체를 증발시킨다.

본 발명의 일 실시예에서, 적어도 하나의 금속을 포함하는 증착 전구체는 다음과 같은 식을 가지고 사용된다:

M(L)_x

여기서 M은 Ti, Zr, Hf, Ta, W, Mo, Ni, Si, Cr, Y, La, C, Nb, Zn, Fe, Cu, Al, Sn, Ce, Pr, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ga, In, Ru, Mn, Sr, Ba, Ca, V, Co, Os, Rh, Ir, Pd, Pt, Bi, Sn, Pb, Tl, Ge 또는 이의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택된 금속이고, 여기서 L은 아민, 아마이드, 알콕사이드, 할로젠, 항드ريد, 알킬, 아지드, 니트레이트, 니트리트, 시클로펜타디에닐, 카르보닐, 카르복실레이트, 디케토네이트, 알킨, 알켄, 알킨, 또는 이의 치환된 유사체(analog), 및 이의 조합으로 구성된 그룹으로 선택된 리간드이며, x는 M에 대한 원자가수와 동일하거나 이보다 작은 정수이다.

리간드(L)는 증착 전구체의 각각에서 동일하게 선택되는 것이 유리하고, 이에 의해 각각의 전구체가 증발 형태로 혼합될 때 리간드 교환이 일어나는 것을 피한다. 리간드 교환은 미립자의 형성을 초래할 수 있고, 이는 증착된 필름의 품질에 나쁜 영향을 미친다. 증발 형태에서 리간드 교환이 일어나지 않는 리간드가 적절하다.

바람직한 실시예에서, 두 증착된 전구체가 선택되고, 제 1 증착 전구체는 M이 하프늄이고 제 2 증착 전구체는 M이 실리콘이다. 제 1 및 제 2 증착 전구체는 동일한 리간드(L)를 가지고, 이에 의해 제 1 및 제 2 증착 전구체가 혼합될 때 리간드 교환이 일어나는 것을 피한다. 적절한 리간드는 디메틸아민, 디에틸아민, 디에틸 메틸 아민 또는 테르트-부톡사이드를 포함하나 이에 제한되지 아니한다.

하프늄 소스는 하프늄 디알킬 아마이드, 하프늄 알콕사이드, 하프늄 디에케토네이트, 하프늄 클로라이드(HfCl₄), 테트라키스(에틸메틸아미노) 하프늄(TEMA-Hf), 및 이와 유사한 것 중 하나 또는 조합을 포함할 수 있다. 실리콘 소스는 아미노실란,

실리콘 알콕사이드, 실리콘 디알킬 아미드, 실란, 실리콘 클로라이드, 테트라메틸디실로자엔(TMDSO), 테트라키스(에틸 메틸아미노) 실리콘(TEMA-Si), 및 이와 유사한 것 중 하나 또는 조합을 포함할 수 있다. 바람직한 실시예에서, 유체 전구체(124, 126)는 개별적으로 TEMA-Hf 및 TEMA Si로 이루어진다.

증착 전구체는 일반적으로 증발기로 증발된다. 각각의 증발기는 단일 증착 전구체를 보유한다. 각각의 증발기는 질량 유동 제어기 및 가열 메커니즘에 연결된다. 본 발명의 일 실시예에 따라 설명된 것처럼, 증착된 필름에서 하나 이상의 화학 구성 요소의 조성 기울기가 제공된다. 일례에서, 조성의 선택적 제어는 증발된 전구체의 양을 제어함에 의해 이루어진다. 증발된 전구체의 양은 가스 유동 제어기 및/또는 온도 유닛을 조정함에 의해 일반적으로 제어되고, 온도 유닛은 증발된 것을 가열하여 선택된 전구체의 바람직한 농도를 증발시킨다. 추가적으로 또는 대안적으로, 희석 가스는 주입기(114) 또는 다기관(104)(미도시)으로 수송될 수 있고, 희석 가스의 유동률은 선택적으로 제어될 수 있으며 이에 의해 챔버(102)로 수송되는 증착 전구체의 양을 희석시킨다.

증발기는 적어도 하나의 증착 금속을 포함하는 증착 전구체를 증발시키는 버블러로 이루어질 수 있다. 증발기가 버블러일 때, 캐리어 가스와 같은 압축된 가스는 증착 전구체 저장소(116, 118) 안으로 버블된다. 유용한 캐리어 가스는 질소, 아르곤, 또는 헬륨 가스를 포함한다. 압축된 가스는 개별적인 증착 전구체 도관(106, 108) 안으로 증착 전구체를 희석시키고 운반하고, 증착 전구체의 혼합을 촉진시킨다. 선택적으로, 필름에서 조성 기울기를 제공하기 위해, 증착 전구체의 하나 이상의 농도가 버블러의 온도를 변화시킴에 의해 기능적으로 제어될 수 있으며, 이에 의해 선택적으로 증발된 증착 전구체의 양을 증가시키거나 감소시킨다. 온도 제어는 독립적으로 수행될 수 있거나 또는 캐리어 가스의 유동률과 함께 및/또는 질량 유동 제어기의 제어와 함께 나란히 수행될 수 있다. 따라서, 다양한 제어 메커니즘의 각각은 독립적으로 또는 다양한 조합으로 이용될 수 있다.

다른 실시예에서, 증착 전구체의 성질 때문에, 증착 전구체는 광분해 또는 효소 또는 화학적 촉매 작용에 의해 저장소(107, 109)에서 휘발될 수 있다.

다른 실시예에서, 전구체 저장소(116, 118)는 전구체 화학물질의 혼합물을 함유할 수 있다. 혼합물은 일반적으로 적어도 하나의 금속 화합물을 함유한다. 전구체 화학물질의 리간드는 동일한 리간드로 선택되고, 이에 의해 리간드 교환시 혼합물의 화학적 성질에서는 변화가 없다. 대안적으로, 리간드는 화학물질이 서로에 대해 안정되고 리간드 교환이 일어나지 않도록 선택된다. 이후, 혼합물은 직접 액체 주입(Direct Liquid Injection, DLI)을 이용하여 "혼합된 액체"로서 전달될 수 있다. 이러한 실시예의 특별한 장점은, 다성분 요소의 넓은 범위에서 물질의 형성을 가능하게 하고, 이 경우 각각의 유일한 화학적 전구체를 전달하는데 필요한 개별적인 하드웨어를 중복시키지 아니한다. 본 발명을 이용하여 증착될 수 있는 물질의 예는, $HfSiO_x$, $HfSiON$, $HfSiN$, $TiAlN$, $TiSiN$, $TaAlN$, $TaSiN$, $HfTiO_x$, Ta-Ru 합금, $A_xB_yC_zO$ 와 같은 식을 갖는 4원소 금속 옥사이드, $A_xB_yC_zN$ 과 같은 식을 갖는 4원소 금속 니트ريد, 및 이와 유사한 것을 포함하나 이에 제한되지 아니한다.

다른 실시예에서, 전구체 저장소(116, 118)는 전구체 화학물질의 혼합물을 함유할 수 있다. 혼합물은 적어도 하나의 금속 화합물을 일반적으로 함유한다. 전구체 화학물질의 리간드는 동일한 리간드로 선택되고, 이에 의해 리간드 교환시 혼합물의 화학적 성질에서 변화가 없다. 대안적으로, 리간드는 화학물질이 서로에 대해 안정되고 리간드 교환이 일어나지 않도록 선택된다. 이후 혼합물은 공지된 시스템을 이용하여 "에어로졸(aerosol)"로서 전달될 수 있고 적절한 증발기 장치에서 증발될 수 있으며 전구체의 가스 혼합물로서 도관(106, 108)으로 전달될 수 있다. 또한, 이러한 실시예는 복합 요소의 넓은 범위에서, 각각의 고유한 화학적 전구체를 전달하는데 필요한 개별적인 하드웨어를 중복시킴 없이, 물질의 형성을 가능하게 한다. 본 발명을 이용하여 증착될 수 있는 물질의 예는 $HfSiO_x$, $HfSiON$, $HfSiN$, $TiAlN$, $TiSiN$, $TaAlN$, $HfTiO_x$, Ta-Ru 합금, 식 $A_xB_yC_zO$ 와 같은 4원소 금속 옥사이드, 식 $A_xB_yC_zN$ 과 같은 4원소 금속 질화물 및 이와 유사한 것을 포함하나 이에 제한되지 아니한다.

도 1A를 참고하면, 증착 전구체(124, 126)가 증발된 후, 증착 전구체(124, 126)는 증착 전구체 도관(106, 108)을 통해 다기관(104)으로 수송된다. 증착 전구체 도관(106, 108)은 어떠한 형태, 크기, 및 길이일 수 있다. 도관(106, 108)은 절연되거나 또는 가열될 수 있고, 이에 의해 증발을 촉진시킨다. 선택적으로, 도관(106, 108) 및 다기관(104)은 분광적으로 또는 분광계적으로 증발 농도 및 조성을 측정하기 위한 샘플링 영역을 함유한다.

전구체의 혼합은 중력 또는 압축된 가스에 의해 촉진될 수 있다. 또한, 혼합은 플런저(plunger)와 같은 물리적 수단에 의해 이루어질 수 있고, 이에 의해 도관(106, 108)을 통해 다기관(104)으로 전구체(124, 126)를 강제로 주입하며, 이 경우 전구체(124, 126)는 균질 증착 혼합물로 혼합되도록 한다. 일 실시예에서, 도관(106, 108)은 다기관(104)에서 T-접합(130)에서 수렴되고 끝나고, 이 경우 전구체(124, 126)는 공정 챔버(102) 안으로 전달 이전에 혼합된다.

대안적으로, 도관(106, 108)은 개별적인 전구체를 직접 혼합 영역 또는 챔버(102)로의 입구 또는 근처의 공동으로 전달하고 수렴시킬 수 있다. 일 실시예에서, 필터가 다기관(104)에 삽입되고 부착될 수 있으며, 이에 의해 원하지 않은 것을 제거하거나 또는 특정한 불순물 및 가스를 고립시킨다.

선택적으로, 다기관(104) 및 도관(106, 108)을 다시 참고하면, 내부적으로 끼워지거나 또는 외부적으로 위치하는 가열 또는 냉각 요소가 이용될 수 있으며, 이에 의해 필름에서 미립자 및 불순물 형성을 최소화하고 혼합을 균일한다.

다기관(104)은, 전구체를 챔버(102)로 수송하기 전에 전구체의 혼합을 위해 적절한 다양한 형태를 가질 수 있다. 다기관(104)은 T-접합(130)과 같은 접합을 통해 증발기로 결합된 단일 도관일 수 있다. 다기관(104)은 공동 또는 저장소를 포함할 수 있고, 이에 의해 전구체가 혼합하는 일정한 체류 시간(residence time)을 제공한다. 대안적인 실시예에서, 다기관은 완전히 제거될 수 있고, 증착 전구체는 이들이 챔버(102) 안으로 수송됨에 따라 가스 입구(114)로 직접 수송되고 가스 입구(114)에서 혼합된다(가스 입구는 주입기로 이루어진 때와 같음).

도 1A를 참고하면, 전구체(124, 126)가 증발되면, 증착 전구체(124, 126)는 하나 이상의 가스 입구(114)를 통해 챔버(102)로 수송된다. 가스 입구는, 챔버로 가스의 전달을 위해 다양한 형태를 가질 수 있다. 일 실시예에서, 가스 입구는 샤워헤드와 같은 주입기로 이루어진다. 또한, 본 발명의 범위 내에서, 샤워헤드를 통합하고, 이는 공정 챔버(102) 안으로 조정 가능한 다수의 주입기를 이용하여 원하는 필름을 제공한다. 도 1A에서 도시된 실시예는 한 가스 입구(114)를 갖는 단일 웨이퍼 챔버를 도시하고, 본 발명은 배치 공정 챔버 내에서 채택될 수 있으며, 미니-배치(mini-batch) 챔버로 채택될 수 있고, 이는 일반적으로 도 1B에서 도시된 것과 같다. 배치 또는 미니-배치 챔버에서, 다수의 가스 입구(114)가 채택되고 가스는 일반적으로 평행하거나 수직인 유동 방법으로 각각의 기관에 걸쳐 수송된다. 미니-배치 챔버의 예는 열처리 시스템 및 구성 가능한 수직 챔버의 타이틀을 가지는 PCT 특허 제 PCT/US03/21575호에서 설명되고, 이는 여기서 참조로서 채택된 명세서이다.

전구체(124, 126)를 포함하는 증착 혼합물의 증은 기관(112) 상에 증착된다. 적절한 기관은 금속, 합금, 글라스, 폴리머릭, 플라스틱, 유기 또는 비유기 공작물을 포함한다. 증착의 모드에 의존하여, 증착 혼합물의 단일층 또는 단일층이 기관(112) 상에 형성될 것이다. 증착을 위한 바람직한 방법은 원자층 증착이다. 그러나, 본 발명의 시스템 및 방법은 다른 증착 기술로 채택될 수 있다.

도 1A를 참고하면, 증착 혼합물의 증착 이후, 과도한 혼합물이 진공 펌프에 연결된 배출 포트를 통해 시스템으로부터 세척되고, 이는 시스템 압력, 가스 유동을 제어하며 각각의 증착 공정 후 공정 챔버(102)의 재빠른 세척을 보장한다. 웨이퍼 지지대(110)는 증착 또는 어닐링 단계 동안 기관을 가열하고 지지하는데 사용된다. 웨이퍼 지지대는 일반적으로 거기에 형성된 가열 및 냉각 요소를 함유한다. 외부 가열기(미도시)는 또한 공정 챔버의 온도를 제어하는데 사용될 수 있다. 바람직하게, 웨이퍼 지지대(110)는 진공 또는 정전기 척크이다.

공정 챔버(102)는, 챔버의 세정에서 또는 처리에서 사용되는 다른 가스를 스위치 가능하게 그리고 순차적으로 제공할 수 있는 입구(103)를 갖는다. 반응물 가스는 입구(103)를 통해 챔버 안으로 수송될 수 있다. 적절한 반응물 가스는 산화 가스, 환원 가스, 질화 가스, 또는 이의 혼합물을 포함한다. 입구(103)를 통해 수송될 수 있는 다른 가스는 캐리어 또는 비활성 가스, 또는 이의 혼합물을 포함한다.

일 바람직한 실시예에서, 증발된 증착 전구체가 반응 챔버 안으로 유입 이전에 다기관에서 혼합되고, 이에 의해 더욱 균일한 필름을 제공하고 필름의 조성의 최대 제어를 가능하게 한다. 주입기 및 이와 유사한 것과 같이, 각각이 증발된 전구체를 가스 입구로 분리되어 수송 가능하고, 이는 이들이 챔버 안으로 주입됨에 따라 가스를 혼합하고, 따라서 분리된 다기관에 대한 필요를 제거한다. 다양한 기계적 실시예는 본 발명의 개시(teaching) 관점에서 적절하고, 본 발명은 어느 하나의 기계적 구성에 제한되지 아니한다. 본 발명의 개시는, 다양한 서로 다른 전구체의 적어도 일정한 혼합이 일어날 수 있도록 제공하는 것이고, 이에 의해 서로 다른 화학적 구성요소를 갖는 전구체의 혼합물은 공정 챔버 내에 존재하게 되며, 이로써 하나의 단일층에서 복합 구성요소를 갖는 필름을 형성한다.

반응물 가스는 입구(103)를 통해 공정 챔버(102) 안으로 유입될 수 있고, 이에 의해 기관(112)의 표면 상에서 증착 혼합물을 포함하는 단일층과 반응하고 및/또는 단일층을 처리한다. 반응물 가스는 공정 챔버(102) 안으로 직접 또는 가스 입구(114) 내의 증착 전구체와 순차적으로 또는 동시에 혼합되도록 공급될 수 있다.

다양한 반응물 가스가 응용에 따라 사용될 수 있다. 반응물 가스가 산화 가스라면, 단일층은 산화된다. 반응물 가스가 환원 가스라면, 단일층은 환원된다. 유사하게, 산화 가스가 오존, 산소, 단일항 산소(singlet oxygen), 삼중항 산소(triplet

oxygen), 워터, 페록사이드, 에어, 니트로스 옥사이드, 니트릭 옥사이드, H₂O₂, 및 이의 혼합물을 포함한다. 적절한 환원 가스는 수소를 포함한다. 적절한 질화 가스는 암모니아, 중수소화된 암모니아, ¹⁵N-암모니아, 히드라진, 알킬 히드라진, 니트로젠 디옥사이드, 니트로스 옥사이드, 질소 래디컬, 니트릭 옥사이드, N-옥사이드, 아미드, 아민, 및 이의 혼합물을 포함한다. 다른 실시예에서, 증착 전구체가 기판(112) 위에 증착된 후, 기판(112)은 진공에서, 기판(112) 위에서 단일층을 질화, 산화, 환원 또는 어닐링 할 수 있는 제 2 처리 유닛에 전달될 수 있다.

일례에서, ALD에 의해 HfSiN을 포함하는 다성분 필름을 형성하기 위해, 하프늄 및 실리콘 증착 전구체(예를 들면: 개별적으로 TEMA-HF 및 TEMA-Si)가, HfSiN을 형성하기 위한 NH₃와 같은 질소 함유 소스를 따라, 공정 챔버로 함께 증발되고 혼합되고 수송된다(또한 "펄스됨"으로 지칭됨). 이 공정은 Hf 및 Si 증착 전구체가 공정 챔버 안으로 함께 혼합되고 펄스되며 이후 세정되는 경우에 수행될 수 있다. 이러한 단계는 하나의 ALD 사이클을 형성하고 이에 의해 HfSiN 필름을 형성한다. 다른 실시예에서, 추가적인 펄스 및 세정 단계가, HfSiON 필름을 형성하기 위한 ALD 사이클에서 오존과 같은 산화제와 함께 수행된다.

일례에서 ALD 공정은 약 25 내지 800°C의 범위, 더욱 일반적으로는 약 50 내지 600°C의 범위, 가장 일반적인 경우 약 100 내지 500°C의 범위의 공정 온도에서 수행된다. 공정 챔버에서의 압력은 0.001mTorr 내지 600Torr, 더욱 일반적으로는 약 0.01mTorr 내지 100Torr, 가장 일반적으로는 약 0.1mTorr 내지 10Torr의 범위이다. 사용될 때 버블러에서의 캐리어 가스를 포함하여, 공정 챔버에서의 총 비활성 가스 유동률은 일반적으로 약 0 내지 20,000sccm, 더욱 일반적으로 약 0 내지 5,000sccm의 범위이다.

선택적으로, 증착 전구체가 기판(112) 위에 증착된 후, 기판(112)은 진공에서, 기판(112) 위의 단일층을 질화, 산화, 환원, 또는 어닐링 할 수 있는 제 2 공정 유닛으로 전달될 수 있다.

도 2는 본 발명의 다중-층 게이트 유전체의 단면도이다. 제 1 층(200)은 높은 이동성(더 빠른 트랜지스터 속도) 및 기판(112)에 대한 안정성 있는 계면의 바람직한 성질을 향상시키기 위해 선택된다. 적절하게, 제 1 층은 높은 유전 상수를 갖는 금속 실리케이트 또는 옥사이드이다. 바람직하게, 제 1 층은 실리콘-풍부 금속 실리케이트이다. 제 1 층의 금속 실리케이트에서 실리콘 요소는 계면 결함의 형성을 감소시키는데, 이는 기판(112) 위의 계면 실리콘 다이옥사이드 잔여물 및 금속 옥사이드 또는 순수 금속 사이의 비용합성(incompatibility)을 완화시킴에 의한다. 금속 실리케이트에서의 금속 요소는 제 1 층의 유전 성질을 향상시키는데 기여한다. 본 발명의 적절한 금속, 합금 또는 혼합 금속 옥사이드, 니트ريد, 실리케이트 또는 옥시니트ريد는 Ti, Zr, Hf, Ta, W, Mo, Ni, Si, Cr, Y, La, C, Nb, Zn, Fe, Cu, Al, Sn, Ce, Pr, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ga, In, Ru, Mn, Sr, Ba, Ca, V, Co, Os, Rh, Ir, Pd, Pt, Bi, Sn, Pb, Tl, Ge 또는 이의 혼합물을 포함하거나 이에 제한되지는 아니한다.

본 발명의 방법의 일 실시예가 도 3의 흐름도에서 도시된다. 이 예는 오직 예시 목적을 위해 도시된 것이고 어떤 방법으로도 발명을 제한할 의도는 아니다. 예시적 실시예에서, 제 1 전구체 증발기가 제공되고 이는 Hf를 포함하는 제 1 전구체를 갖는다(단계 150). Si를 포함하는 제 2 전구체를 갖는 제 2 전구체 증발기가 제공된다(단계 152). 기판 또는 웨이퍼는 반응 챔버에서 척 상에 위치하고(단계 154), 공정 챔버는 비워지며(단계 156), 기판은 예정된 공정 온도로 가열된다(단계 158). 상기에서 언급된 것처럼, 공정 온도는 바람직하게 약 50 내지 800°C, 더욱 바람직하게 약 100 내지 500°C이다. 제 1 및 제 2 전구체는 저장소를 통해 가스를 버블링 함에 의해 증발되고 이에 의해 제 1 및 제 2 증발된 전구체를 형성하고(단계 160), 혼합되며(단계 162), 반응 챔버로 유동된다(단계 164). 혼합된 제 1 및 제 2 증발 전구체는 샤워헤드 또는 주입 노즐과 같은 가스 입구를 통해 기판 위로 직접 유도된다(단계 166).

또한, 본 발명은 도 2에서 도시된 것과 같은 조성 기울기를 갖는 다성분 필름 또는 층을 제공한다. 도 1 및 2를 참고하면, 실리콘 기판(112) 위로의 제 1 층(200)의 증착은 공정 챔버(102)에서 일어난다. 일례에서, HfSiO의 필름이 형성되고, 이 경우 하프늄은 증발기(107)로 증발되며 실리콘은 증발기(109)에서 증발된다. 하프늄 및 실리콘 증착 전구체 증기가 캐리어 가스에 의해 대기관(104)으로 지나가게 된다. 대기관 내에서, 증착 전구체 증기는 혼합되고 증착 혼합물로서 가스 입구(114)로 전달된다. 가스 입구(114)는 증착 혼합물을 공정 챔버(102)로 수송하고 증착 혼합물은 기판(112)의 표면과 접촉하며 기판 위에서 흡수되어 기판(112) 위의 증착 혼합물의 단일층을 형성한다. 공정 챔버(102)가 비활성 가스로 세정되고 진공 하에서 비워진 후, 오존 가스가 순차적으로 입구(103)를 통해 공정 챔버(102)로 펄스된다. 반응 가스 가스는 기판(112) 위의 단일층을 포화시키고, 하프늄, 실리콘 및 산소를 포함하는 원자층을 형성하며, 이 경우 실리콘 양이 하프늄 보다 높다.

도 4는 증착 전구체(124, 126)의 유동을 변화시킴에 의해, 하프늄에 대한 실리콘의 농도가 맞추어져 다성분 필름을 만드는 것을 도시한다. 도 5는 실리콘 또는 하프늄 농도의 변화가 대부분 식 $Hf_xSi_{1-x}O_2$ 에 의해 지배된다는 것을 나타내며 여기서 $x=0-1$ 이다.

$Hf_xSi_{1-x}O_2$ 필름에 대한 XPS 연구는 필름에서 원자의 결합 배열에 빛을 비추었다. 도 6a는 필름에서 하프늄의 XPS 스펙트럼을 나타낸다. 결합 에너지의 크기 및 흡수 밴드의 강도에 기초하여, 하프늄은 주로 실리케이트 형태로 발견된다. 스펙트럼에서 HfO_2 와 같은 분순물의 양은 거의 없다. 하프늄 실리사이드 형태도 관찰되지 않는다. 도 6b를 참고하면, 실리콘의 XPS 스펙트럼은 실리콘이 SiO_2 형태를 갖지 않거나 또는 거의 없이 실리케이트로서 주로 존재한다는 것을 나타낸다. XPS 결과는 본 발명의 장점을 잘 나타낸다. 이는 패치가 없거나 최소인 또는 HfO_2 또는 SiO_2 의 함유물을 갖는 균일한 하프늄 실리케이트의 형성이거나 또는 하프늄 실리사이드이다.

이제 도 7을 참고하면, 본 발명의 유전체 필름의 굴절률은 실리콘 함유량이 증가함에 따라 감소한다. 도 7은 $900^\circ C$, N_2 분위기에서 필름을 가열하는 것이 열적 변경을 일으키는 것이 아니라는 것을 도시한다.

도 8은 증착물이 온도에 의존성이라는 것을 도시한다. $Hf_xSi_{1-x}O_2$ 의 선형 성장률은 온도에 따라 증가한다. $400^\circ C$ 이상에서, 증착물은 원자층 증착(ALD) 공정이 화학 기상 증착(CVD) 메커니즘을 채택함에 따라 거의 증가한다. HF로 마지막 처리된(HF-last) 실리콘 기판 상에서 $400^\circ C$ 에서 증착된 $Hf_{0.58}Si_{0.42}O_2$ 의 단면 투과 전자 현미경(TEM) 이미지는, 다양한 두께에서, 약 1nm로 측정되는 유사한 계면층 두께를 도시한다. 도 9a, 9b, 9c를 비교하면, 각각 2.3nm, 4.3nm, 6.5nm의 유전층 두께를 가지고, 계면 두께는 유전체 두께와 독립적이다. 이는, 오존이 ALD 공정에서 산화 반응제로서 사용될 때, 계면의 산화가 필름의 제조의 최초 단계 동안 일어날 수 있다는 것을 제시한다.

상승 온도로 가열하는 것이 유전체의 비결정 상태를 변경시키지 않지만, 어닐링은 계면 산화층을 감소시킨다. 도 10은 어닐링 후의 $Hf_{0.58}Si_{0.42}O_2$ 필름의 TEM 이미지를 도시한다. 도 9에 대해 계면 산화층의 두께를 비교하면, 어닐링은 0.3nm 만큼 계면층을 줄이는 것으로 보이고, 이는 증착된 물질의 커패시턴스-전압(CV) 또는 전류-전압(IV) 반응을 향상시킨다. 도 11은 필름이 열적 어닐링에 대해 전기적으로 안정하다는 것을 도시한다. 전기용량 등량 두께(CET) 및 낮은 누설 전류 밀도는 어닐링 단계에 의해 나빠지지(degraded) 아니한다.

50nm 두께의 $Hf_{0.34}Si_{0.66}O_2$ 필름에 대한 응력 이력(Stress hysteresis) 측정이 $900^\circ C$ 로의 어닐링 동안 모니터링 되었다. 도 12에서 도시된 것처럼, 가열 동안 불변하는 기울기는 증착된 $Hf_{0.34}Si_{0.66}O_2$ 필름 및 실리콘 기판 사이의 열팽창의 매우 안정된 차이를 나타낸다. 약 $700^\circ C$ 에서, 응력은 더욱 인장(tensile)이 되고, 이는 형태학적으로 마이크로결정 상태로의 변화를 나타낸다. $300^\circ C$ 에서 TEMA HF 및 O_3 로부터 ALD에 의해 증착되고 약 $450^\circ C$ 에서 응력 증가를 갖는 HfO_2 필름(미도시)에 대하여, $Hf_xSi_{1-x}O_2$ 에서의 필름 응력 전이 온도에서의 증가가 실리콘 함유량에서의 증가에 기여할 수 있다. 따라서 실리콘 함유량에서의 증가가 온도를 증가시키고, 이 온도에서 필름이 결정화된다.

하프늄의 적절한 소스는 하프늄 디알킬 아마이드, 하프늄 알콕사이드, 하프늄 디케토네이트 또는 하프늄 할라이드를 포함한다. 실리콘의 적절한 소스는 실리콘 할라이드, 시릴콘 디알킬 아마이드 또는 아민, 실리콘 알콕시, 실란, 디실란, 실로자엔, 아미노디실란 및 디실리콘 할라이드를 포함한다. 일반적으로 하프늄 및 실리콘 소스는 공통 리간드를 가지도록 선택되는데 이에 의해 리간드 교환으로부터 일어나는 복잡함을 막는다. 여기서 참조로 채택된, 혼합 성분을 구비한 박막의 분자층 증착이라고 명명되는 PCT 특허 출원 제 PCT/US03/22236호에서 개시된, 공유적으로 연결되어 혼합된 금속 및 비공유 결합 혼합 금속은 증착을 위한 전구체로서 사용될 수 있다. 비공유 결합의 형태는 수소 결합, 배위 결합, 금속-금속 결합, 금속- π , 금속- π^* , π - π 결합, 시그마-시그마 결합, 이온 결합, 반데르발스 상호작용, 소수성/친수성 상호작용, 극성 결합 또는 다이폴 모멘트 상호작용을 포함한다. 비활성 가스의 소스는 아르곤, 질소, 비활성 가스, 또는 이의 혼합물과 같은 캐리어 가스를 포함한다.

다시 도 2를 참고하면, 제 2 층(202)은 제 1 층(200) 위에 증착되고, 제 2 층(202)은 실리콘보다 하프늄의 더 큰 농도를 가지며, 즉 하프늄>실리콘이다. 하프늄의 더 높은 농도는 유전체의 전체 조직(make-up)이 높은 k 하프늄 유전체와 같이 행동하는 것을 보장한다. 제 2 층(202)에서 실리콘의 존재는 제 1 층(200)으로부터 점진적인 화학량적 전이를 생성하고 이에 의해 개별적인 층 사이에 전기 누설 및 결함을 일으킬 수 있는 갑작스런(abrupt) 조성 계면이 없게 한다. 오존과 함께 이후의 산화는 제 2 층(202)을 허용한다.

본 발명의 다양한 실시예에서, 제 3 층(203)은 선택적으로 주로 하프늄을 포함하도록 증착되고, 즉 하프늄>>실리콘, 맨 위의 제 2 층(202)은 조성 기틀을 갖는 유전층의 스택(stack)을 형성한다. 산화 반응물로의 산화는 주로 하프늄 다이옥사이드를 생산한다. 이러한 접근을 이용하여, 어떠한 기틀, 두께 및 조성의 균일한 필름이 정확하고 제어되어 제조될 수 있다.

다른 태양에서, 제 3 층(203)은 질화 반응물로 질화될 수 있다. 질소 함유물은 유전체를 통해 보론과 같은 불순물의 확산을 막고 필름의 오랜 성능 및 신뢰성을 향상시킨다.

일 실시예에서, 제 3 층(203)은 후증착 어닐링 단계로서 암모니아 가스의 존재시 열적으로 질화될 수 있다. 다른 실시예에서, 제 3 층(203)은 공정 챔버(102)에 대해 떨어져서 발생된 높은 에너지 질소 입자를 이용하여 질화될 수 있다. 본 발명의 일 태양에 따르면, 도 13은 암모니아를 가진 예시적인 후-어닐링된 필름에 대한 XPS 스펙트럼을 도시한다. 도 13에서 도시된 HfSiO 참조에 대해, 400eV 근처의 질소 피크의 존재는 HfSiO 층으로의 질소의 합성을 나타낸다. 다양한 시료의 경사각(TOA)은 유전체의 표면에서만 아니라 필름 내 깊은 곳에서 HfSiON의 존재를 탐지한다.

선택적으로, 니트ريد 층을 형성하고 어닐링 하기 위해 열에 의존하는 것 대신, 질화는 빛, 열 및 화학적 기폭제(initiator)에 의해 촉진될 수 있다. 예를 들면, 일정한 실시예에서, 직접 플라즈마, 떨어진 플라즈마, 다운스트림(downstream) 플라즈마, 자외선 포톤(photon) 플라즈마, 또는 이의 조합이 질화를 촉진하기 위해 사용될 수 있다. 활성화 에너지 소스는 플라즈마, 빛, 레이저, 라디컬 및 마이크로웨이브 에너지 소스 및 이의 혼합물을 포함한다.

전에 언급된 것처럼 별도의 실시예에서, 적절한 질소 소스는 암모니아, 중수소화된 암모니아, ^{15}N 풍부 암모니아, 아민, 아미드, 질소 가스, 히드라진, 알킬 히드라진, 니트로스 옥사이드, 니트릭 옥사이드, 질소 라디컬, N-옥사이드, 또는 이의 혼합물을 포함한다.

본 발명의 또 다른 실시예에서, 필름의 질화와 관련되지만, 유전체를 질화시키는 대기 방법(ambient method)이 제공된다. 도 14는 HfO₂ 증착물을 도시하고, 이는 하프늄 디알킬 아미드 전구체 및 오존 사이의 반응으로부터 일어나고, 이 증착물은 반응 온도에서의 감소에 따라 놀랍게 증가한다. 하프늄 디알킬 아미드를 향한 오존의 반응성의 견지에서, HfSiO_x(300)은, 도 1의 개별적인 증발기(107, 109)에서 하프늄 및 실리콘을 증발시킴에 의해, 도 14에서 도시된 것처럼 기관 전구체(112) 위에 증착된다. 오존은 입구(103)를 통해 기관(112)을 수용하는 공정 챔버(102) 안으로 공급된다. 산화는 도 16a에서 처럼 상대적으로 낮은 온도에서 빠르게 일어나고, 이에 의해 하프늄 옥사이드(302)를 허용한다. 게이트 전극으로부터의 보론 확산으로부터 층(302)을 보호하기 위해, 옥시니트ريد 층(304)이 금속 산화층(302) 꼭대기에 있는 것이 바람직하다.

옥시니트ريد 층(304)을 증착하기 위한 두 가지 방법이 있다. 제 1 방법에서, 도 16a에서 도시된 것처럼, 증착 전구체 또는 전구체(124, 126)가 증발되고 공정 챔버(102) 안으로 주입되며, 이에 의해 기관(112) 위에 증착 혼합물의 단일층을 형성한다.

도 16a를 참고하면, 산화층(302)을 허용하는 낮은 온도 산화에 불구하고, 이후의 암모니아와 함께 800°C에서 열적 옥시니트레이션 어닐링이 허용될 수 있으나 공정 관점에서는 바람직하지 않다. 구조적으로, 이러한 높은 어닐링 온도는 큰 격정거리이다. 이는, 산화층(302)의 그레인 바운더리(grain boundary)에서 또는 그 안 깊은 곳에 내재하는 가능한 결함에 이르게 하는 산화층(302)의 결정화이다.

본 발명의 바람직한 실시예에서, 옥시니트ريد를 증착하기 위한 제 2 방법이 도 16b에서 도시된다. 도 16a에서의 방법에 대해 도 16b에서의 방법은, 옥시니트ريد(304)로의 더욱 경제적인 경로이다. 오존은 메탈 디알킬 아미드와 쉽게 반응하기 때문에, 증착 혼합물이 먼저 기관(112) 위에 증착되고 순차적으로 암모니아로 인시츄로 처리된다. 상대적으로 낮은 온도에서 니트ريد(303)의 형성을 따라서, 오존으로의 산화가 반응을 완성시키도록 구동시키고, 이는 옥시니트ريد(304)를 허용한다.

본 발명의 일 실시예에서, 중수소화된 암모니아 또는 ^{15}N -암모니아가 바람직하다.

도 17은 옥시니트ريد(304)의 표면 아래로 조성 프로파일을 도시한다. 질소 농도는 필름의 표면에서 가장 크고 HfO₂ 층이 도착할 때까지 표면 아래로 점진적으로 감소한다. 필름 안으로의 추가적인 침투로, HfO₂(302)의 농도는 HfSiO_x(300)에 대해 감소하고 이는 실리콘 기관(112)의 계면층에 이르기까지 그러하다.

또 다른 도시된 예에서, 제 1 전구체 증발기는 Hf를 포함하는 제 1 전구체를 가지고 제공된다(이 예에서 TEMA-HF). Si를 포함하는 제 2 전구체를 갖는 제 2 전구체 증발기(이 예에서는 TEMA-Si)가 또한 제공된다. 기판 또는 웨이퍼의 다수 또는 "배치"(이 예에서 50개의 기판의 배치가 테스트되었다)가 공정 챔버에서 기판 홀더 위에 위치한다. 이 예에서, 공정 챔버는 수직 퍼니스 시스템의 일부이다. 공정 챔버는 비워지고 기판은 예정된 공정 온도로 가열된다. 상기에서 언급된 것처럼, 공정 온도는 약 50 내지 800, 더욱 바람직하게 약 100 내지 500°C의 범위가 바람직하다. 이 예에 대해서 바람직한 온도는 275°C였다. 제 1 및 제 2 전구체는 저장소를 통해 가스를 버블링 함에 의해 증발되어 제 1 및 제 2 증발된 전구체를 형성하며, 증발된 전구체는 혼합되고 공정 챔버로 유동된다. 혼합된 제 1 및 제 2 전구체는 주입기와 같은 적절한 가스 입구를 통해 기판 위로 유도된다. 모든 전구체(예를 들어 Hf-화합물 및 Si-화합물)의 화학적 요소의 단일층이 기판의 표면 위에 형성된다. 혼합된 제 1 및 제 2 전구체의 초과량이 적절한 배출에 의해 제거되고 이후 오존의 펄스가 처리 챔버 안으로 유동되도록 되고 이에 의해 기판 표면 위의 혼합된 제 1 및 제 2 전구체의 단일층과 반응하며, 이로써 하프늄 실리케이트(예를 들어 $Hf_xSi_{1-x}O_2$)의 균일한 층을 형성한다. 특별한 장점으로, 본 발명은 층에서 HfO_2 및 SiO_2 의 혼합을 초래하지 아니하고, 대신 모든 구성물의 균일한 층을 형성한다. 이러한 과정은 원하는 필름 두께가 얻어질 때까지 반복된다. 이러한 방법으로, "동시-주입" 방법이 다수의 기판에 성공적으로 동시에 적용되었다. 아래의 표 1은 두께, 증착률 및 굴절률의 균일함을 도시하고, 이 예에 대해서는 300mm 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 유사한 HfO_2 두께($n=1.88$)에 대하여 1.76의 낮은 굴절률은 필름 안으로의 Si의 함성을 반영한다. 거의 100%의 단계 범위는 0.15um 두께 및 50:1 중량비로 관찰되었다. 아래의 표 2는 두꺼운 필름(200Å)을 만드는데 이용되는 동일한 방법의 조성적 분석을 도시하고, 이는 정확하게 조성을 결정하는 것을 돕는다. 이 결과는 산소에 대한 실리콘에 대한 하프늄의 기대 비율을 나타낸다. 조성 분석은 이 기술에서 공지된 RBS 및 NRA 기술에 의해 수행되었다.

표 1

	두께 (Å)	증착률 (Å/cy)	<i>n</i>
상부	37.88	0.84	1.762
중간부	35.99	0.80	1.761
바닥부	38.38	0.85	1.750
평균	37.42	0.83	1.758
± WTW 범위 %	3.20%		

표 2

	225° C	275° C
Hf	28.2	25.6
Si	4.60	7.20
O	64.4	66.9
Si:Hf	0.16	0.28
M = (Hf+Si)	32.8	32.8
O/M	1.96	2.04
식	$Hf_{0.29}Si_{0.05}O_{0.66}$	$Hf_{0.26}Si_{0.07}O_{0.67}$

본 발명에 따르면, 서로 다른 두께와 질소 또는 산소 농도를 갖는 HfSiON의 다수의 층이 증착될 수 있다. SiO_2 , HfO_2 , $HfSiO_2$, HfN, SiN, SiON 및 HfSiON의 형성을 설명하는 특별한 예가 여기서 도시되고, 진보적인 방법 및 ALD 시스템이 박막의 어떠한 두께, 조성 또는 형태를 생성하도록 채택될 수 있음은 당업자에게 명백할 것이고, 이 박막은 금속, 합금, 또는 혼합 금속 옥사이드, 실리케이트, 니트ريد, 옥시니트ريد, 또는 이의 조합이다.

본 발명의 다른 태양에서, 대안적인 화학적 전달 시스템이 이용될 수 있다. 도 18은 본 발명의 화학적 전달 시스템의 일 실시예를 도시한다. 전구체(500, 501)는 액체 상태에서 용기에 저장된다. 전구체는 순수 화학물질로 이루어질 수 있고 하나

이상의 화학물질의 혼합물로 이루어질 수 있다. 전구체(500, 501)는 직접 액체 주입기(DLI) 시스템(502, 503)으로 수송된다. DLI 시스템(502, 503)은 공정 챔버(506)로 전달되는 전구체(500, 501)의 양을 제어한다. DLI 시스템(502, 503)은 전구체(500, 501)의 제어된 양을 증발 챔버(504, 505)로 전달한다. 이 기술에서 공지된 적절한 DLI 시스템이 이용될 수 있다. 증발 챔버(504, 505)는 전구체(500, 501)를 액체 상태에서부터 가스 상태로 변환시킨다. 이후 가스는 챔버(506)로 수송되고 필름은 기판 지지대(508) 상에서 지지되는 기판(507) 위에 증착된다. 이러한 개략도에서, 전구체는 이들이 챔버(506)로 들어가기 전에 혼합된다. 이는 본 발명에서 필요하지 아니하다. 각각의 전구체(500, 501)는 분리된 화학 전달 경로를 통해 챔버(506)로 들어갈 수 있고 이들은 챔버에 있을 때까지 혼합되지 않을 것이다.

도 19는 본 발명의 화학적 전달 시스템의 다른 실시예를 도시한다. 전구체(600, 601)는 액체 상태에서 용기에 보유된다. 전구체는 순수 화학물질로 구성될 수 있고 하나 이상의 화학물질의 혼합물로 구성될 수 있다. 전구체(600, 601)는 에어로졸 시스템(602, 603)으로 수송되고, 이는 액체 전구체를 에어로졸로 변환시킨다. 이 기술에서 공지된 적절한 에어로졸 시스템이 사용될 수 있다. 에어로졸 시스템(602, 603)은 공정 챔버(606)로 전달되는 전구체(600, 601)의 양을 제어한다. 에어로졸(602, 603)은 전구체(600, 601)의 제어된 양을 증발 챔버(604, 605)를 전달한다. 증발 챔버(604, 605)는 전구체(600, 601)를 액체 상태에서 기체 상태로 변환시킨다. 이후 가스는 챔버(606)로 수송되고 필름은 기판 지지대(608) 상에서 지지되는 기판(607) 위에 증착된다. 이러한 개략도에서, 전구체는 이들이 챔버(606)로 들어가기 전에 혼합된다. 그러나, 이는 본 발명에서 필요하지 아니하다. 각각의 전구체(600, 601)는 분리된 화학 전달 경로를 통해 챔버(606)로 들어갈 수 있으며 이는 이들이 챔버 안에 있을 때까지 혼합되지 않을 것이다.

본 발명의 특징의 실시예의 이전의 설명은 예시 및 설명을 위해 존재하였다. 이는 본 발명을 제한할 의도가 아니고 정확한 형태를 개시하기 위함이며, 다수의 개조, 실시예, 변경이 개시 위의 관점에서 가능할 수 있다. 본 발명의 범위는 여기에 첨부된 청구항 및 이의 동등물에 의해 형성된다.

도면의 간단한 설명

본 발명의 다른 태양, 실시예 및 장점은 이하에서 제공되는 첨부된 청구항 및 본 발명의 상세한 설명을 읽고 도면을 참조함으로써 분명해질 것이다.

도 1A는 본 발명의 일 실시예에 따른 다중 층 필름, 다중 구성요소를 제조하기 위한 시스템의 블록 개략도이다.

도 1B는 본 발명의 대안적인 실시예에 따른 철 챔버의 부분적인 블록 개략도이다.

도 2는 본 발명의 시스템 및 방법을 이용하여 형성된 높은 k 유전성 게이트 물질의 단면도이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 조성 변화 필름의 제조를 위한 방법을 도시하는 흐름도이다.

도 4는 증착 전구체 가스 유동률 및 필름 조성 사이의 관계를 도시한다. 이 특별한 예에서, 하프늄-실리콘 필름의 증착 및 조성은 하프늄 및 실리콘 증착 가스 유동률을 제어함에 의해 수정될 수 있다.

도 5는 본 발명의 시스템 및 방법에 의해 제조된 다양한 HfSiO_x 필름의 원자 성분 분석의 결과를 표로 만든 것이다. 이 결과는, 주어진 하프늄 및 실리콘 내용물 농도에 대해, 하프늄 및 실리콘 원자에 대한 산소 원자의 비가 약 2임을 나타낸다. 이 결과는, 특정한 범위에 걸쳐, 본 발명의 시스템 및 방법에 따라 제조된 HfSiO 필름이 구조식 Hf_xSi_{1-x}O₂를 갖는 필름을 제공한다는 것을 나타낸다. 탄소, 수소 및 질소의 퍼센트는 미량으로만 발견된다.

도 6a 및 6b는 본 발명의 시스템 및 방법에 의해 생성된 식 Hf_{0.5}Si_{0.5}O₂을 갖는 필름의 엑스선 빛전자 분광법(x-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 스펙트럼을 도시한다. 특히, 도 6a는 필름에서 하프늄의 4f 영역의 XPS 스펙트럼을 밝게 나타낸다. 도 6b는 필름에서 발견된 실리콘의 2p 영역의 XPS 스펙트럼을 밝게 나타낸다. 두 스펙트럼에서, 불순물은 매우 소량이거나 없다.

도 7은 Hf/(Hf+ Si) 비의 작용으로서 측정된 실리콘 웨이퍼 위의 다양한 50nm 두께의 Hf_xSi_{1-x}O₂의 굴절률을 나타낸다. 그래프는 바로 증착된(as-deposited) 필름 및 후증착 어닐된(post-deposition annealed) 필름에 대해 굴절률을 비교한다.

도 8은 $\text{Hf}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$ 에 대한 증착물의 변화를 도시하고, 이는 증착 온도에 대해 오존을 구비한 하프늄-실리콘 필름의 산화로부터 초래된다.

도 9a-9c는 HF로 마지막 처리된 실리콘 기판 위에서 400°C에서 증착된 $\text{Hf}_{0.58}\text{Si}_{0.42}\text{O}_2$ 필름의 다양한 TEM 단면 이미지를 도시한다. 도 9a, 9b, 9c는 각각 2.3nm, 4.3nm, 6.5nm의 유전층 두께를 갖는 $\text{Hf}_{0.58}\text{Si}_{0.42}\text{O}_2$ 필름의 TEM 이미지를 도시한다. 각각의 경우에 계면의 두께는 약 1nm로 측정된다.

도 10은 N_2 에서 700°C에서 어닐링 후의 폴리실리콘 캡 층을 구비한 $\text{Hf}_{0.58}\text{Si}_{0.42}\text{O}_2$ 의 TEM 단면 이미지이다.

도 11은 HF로 마지막 처리된 실리콘 웨이퍼 상에서 다양한 $\text{Hf}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$ 에 대한 하프늄 양에 의한 누설전류 밀도 및 전기용량 등량 두께(capacitance equivalent thickness, CET)를 측정한다.

도 12는 50nm의 두께의 $\text{Hf}_{0.34}\text{Si}_{0.66}\text{O}_2$ 필름에 대해 온도에 의한 필름 인장 응력을 측정한다.

도 13은 후증착 어닐링 단계에서 암모니아를 구비한 질화된 HfSiO_x 필름에 대한 질소 1s 및 하프늄 4p_{3/2}에 대한 엑스선 빛전자 분광법(XPS) 스펙트럼을 도시한다. HfSiO_x 에 대하여, 다양한 시료의 경사각(take-off angle, TOA)에서 HfSiON 필름의 XPS 스펙트럼이 필름에서의 질소의 존재를 나타낸다.

도 14는 증착 온도에 의해, 오존을 구비한 하프늄 디알킬 아마이드의 산화로부터 발생된 HfO_2 의 증착물의 그래프이다.

도 15는 본 발명의 동시 주입(co-injection) 시스템 및 방법에 의해 형성된 조성 기울기를 갖는 박막의 단면도이다. 도 15는 HfSiO_x , HfO_2 및 HfO_xN_y 또는 HfSiON 층을 포함하는, 순차적인 그리고 인시츄(in-situ)로 제조된 박막을 도시한다.

도 16a 및 16b는 반응 개요를 나타내는데, 이는 본 발명의 금속, 합금 또는 혼합 금속 옥시니트리드를 만드는 두 가지 서로 다른 방법을 설명한다. 도 16a는 옥시니트리드를 생성하기 위한 상대적으로 고온의 공정을 도시하고, 산화 단계는 질화 단계를 선행한다. 도 16b에서, 산화 단계는 필름이 상대적으로 저온에서 질화되기 전까지 유보된다.

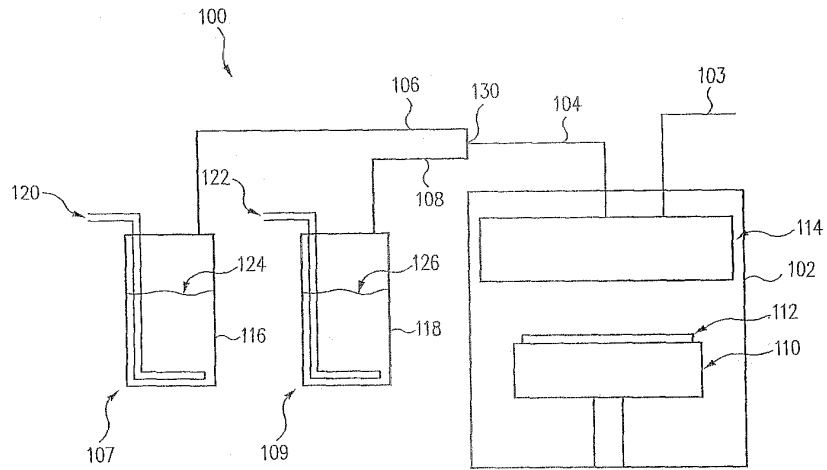
도 17은 일반적인 옥시니트리드 필름의 표면 아래의 조성 프로파일을 도시한다. 질소 농도는 필름의 표면 상에서 가장 높고, HfO_2 층에 도달 할때까지 표면 아래에서 점차적으로 감소된다. 필름 안으로 추가적인 침투로, HfO_2 의 농도가 HfSiO_x 에 대해 감소되며, 실리콘 기판의 계면층에 도달할 때까지 그러하다.

도 18은 본 발명의 화학 전달 시스템의 일 실시예의 단순화된 블록도를 도시한다.

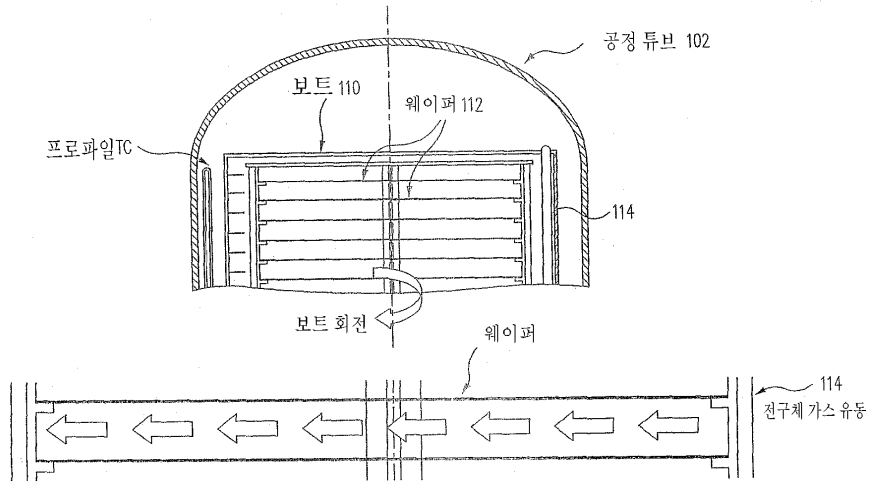
도 19는 본 발명의 다른 실시예에 따른 화학 전달 시스템의 단순화된 블록도이다.

도면

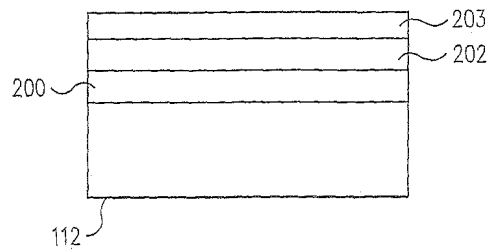
도면1A



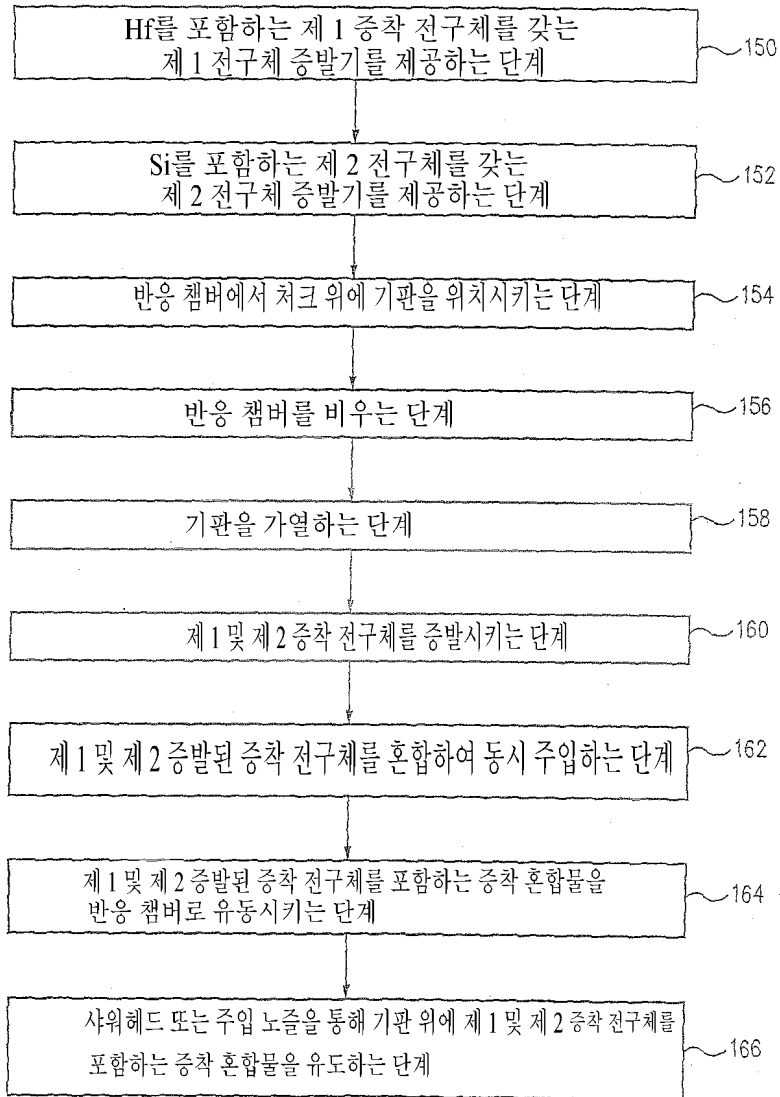
도면1B



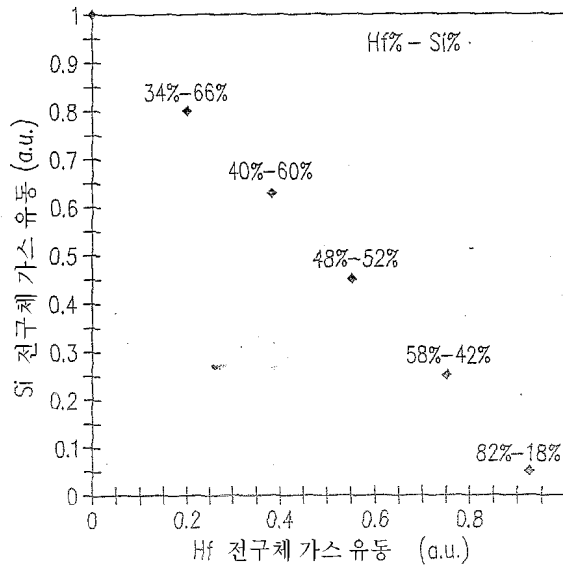
도면2



도면3



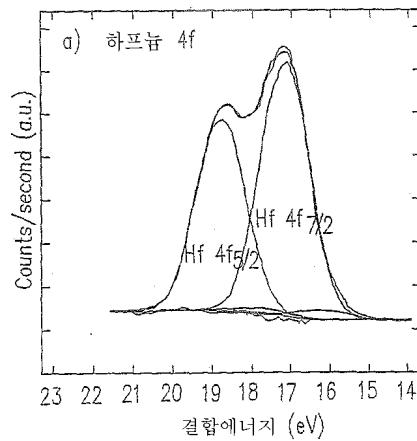
도면4



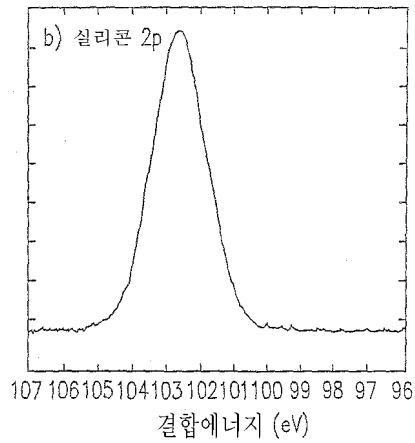
도면5

필름	Hf	Si	O	O/(Hf+Si) 비율	C	H	N
Hf _{0.34} Si _{0.66} O ₂	11.0%	21.8%	65.0%	1.98	0.8%	1.2%	0.2%
Hf _{0.40} Si _{0.60} O ₂	13.0%	19.2%	66.0%	2.05	0.9%	0.8%	0.1%
Hf _{0.48} Si _{0.52} O ₂	15.6%	16.7%	66.2%	2.05	0.9%	0.2%	0.4%
Hf _{0.58} Si _{0.42} O ₂	18.5%	13.5%	66.3%	2.07	1.0%	0.6%	0.1%
Hf _{0.82} Si _{0.18} O ₂	27.0%	5.8%	66.4%	2.02	0.2%	0.6%	0.0%

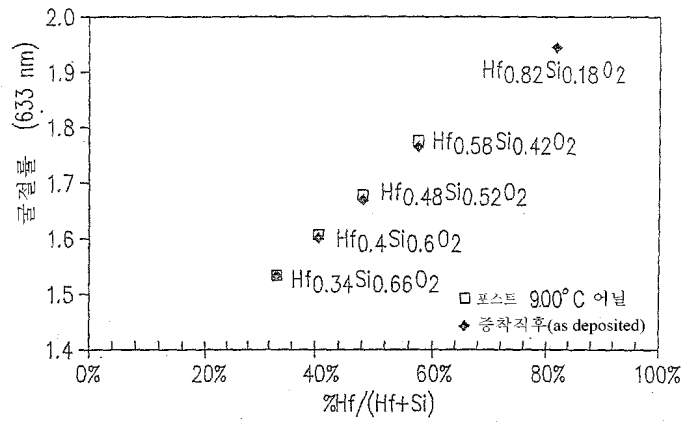
도면6A



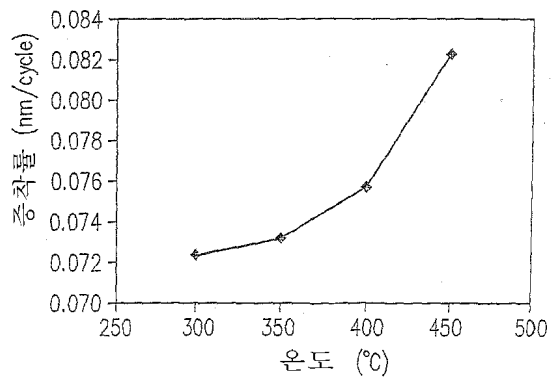
도면6B



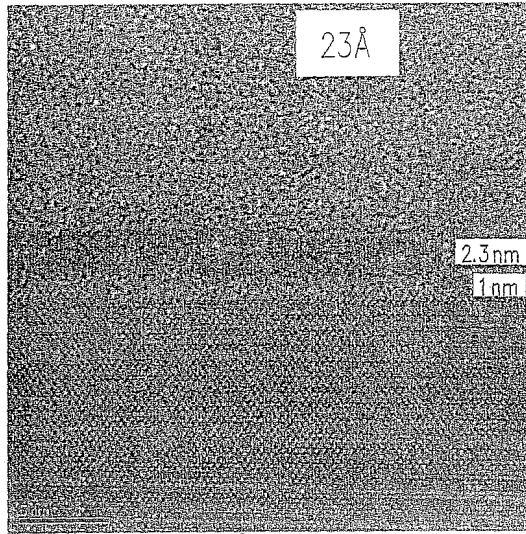
도면7



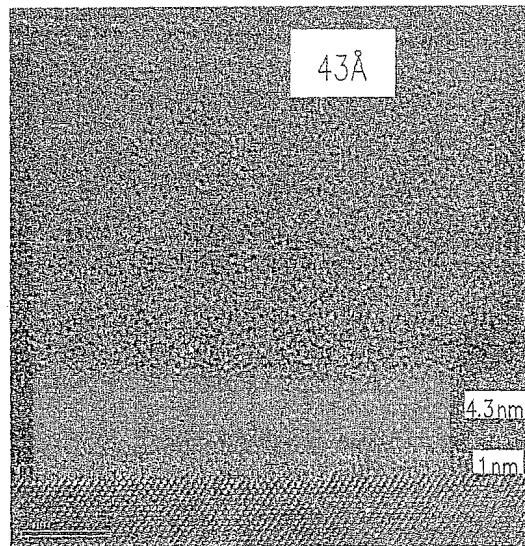
도면8



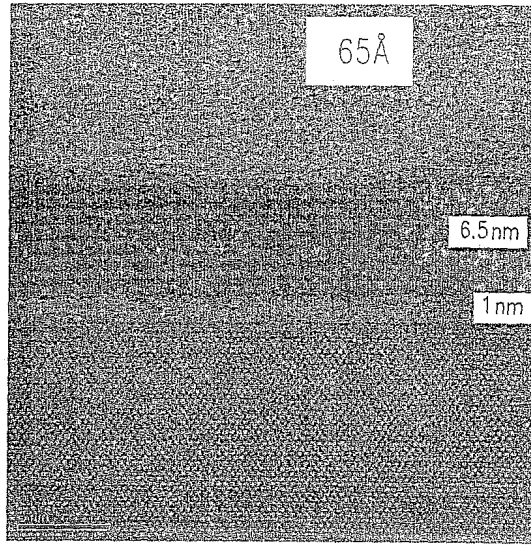
도면9A



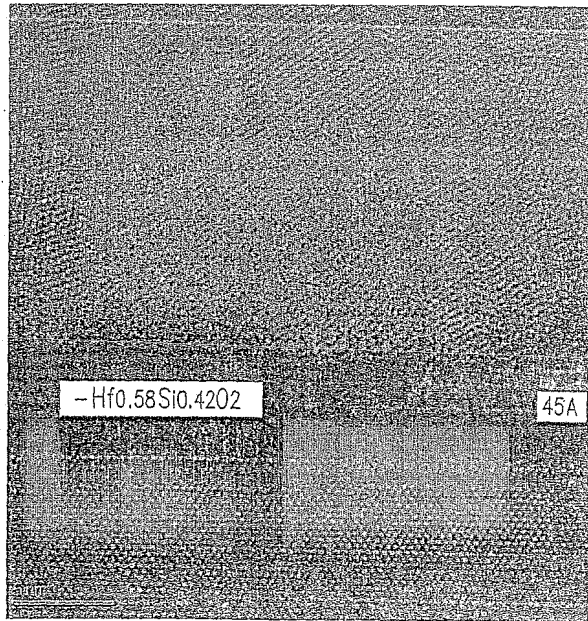
도면9B



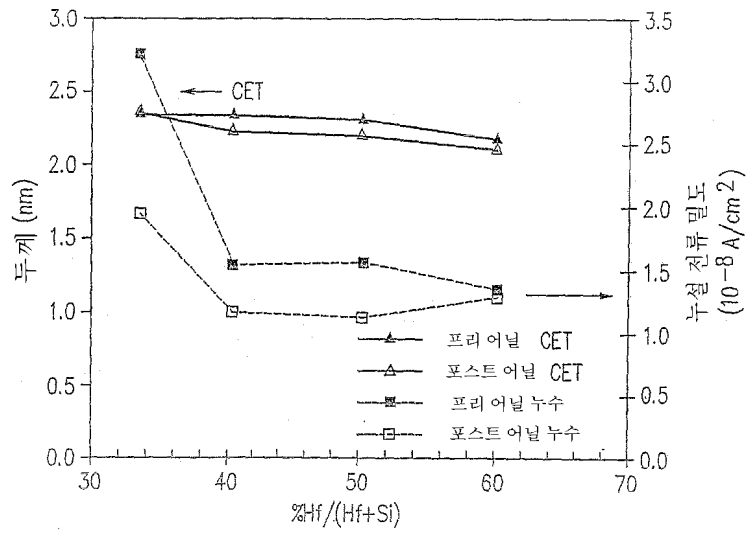
도면9C



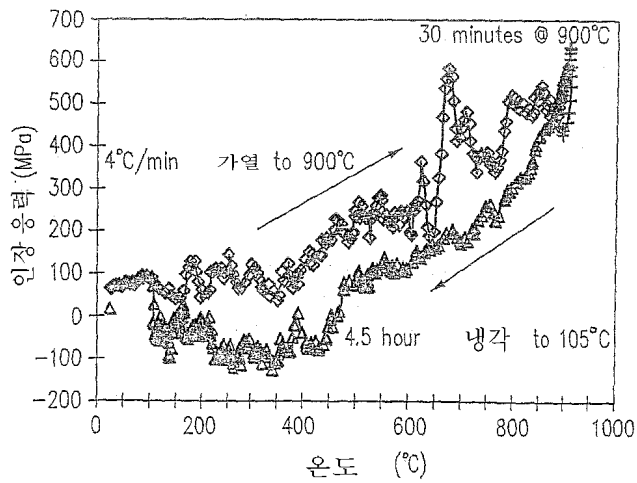
도면10



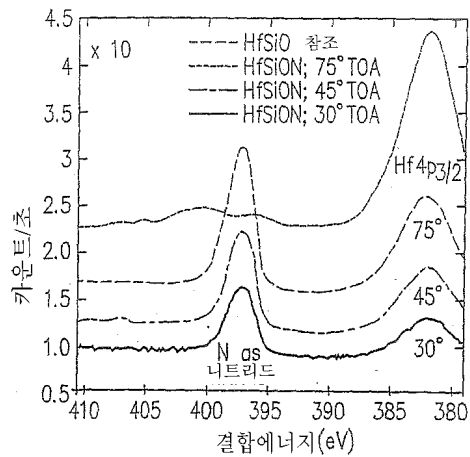
도면11



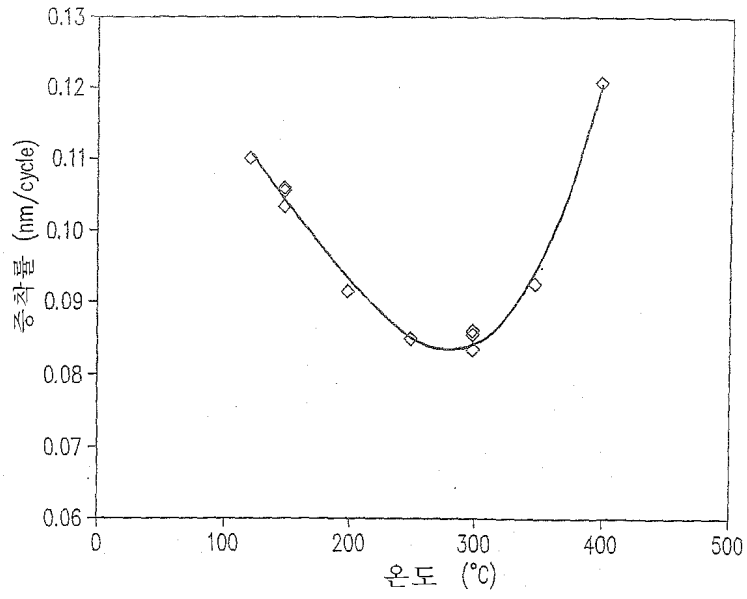
도면12



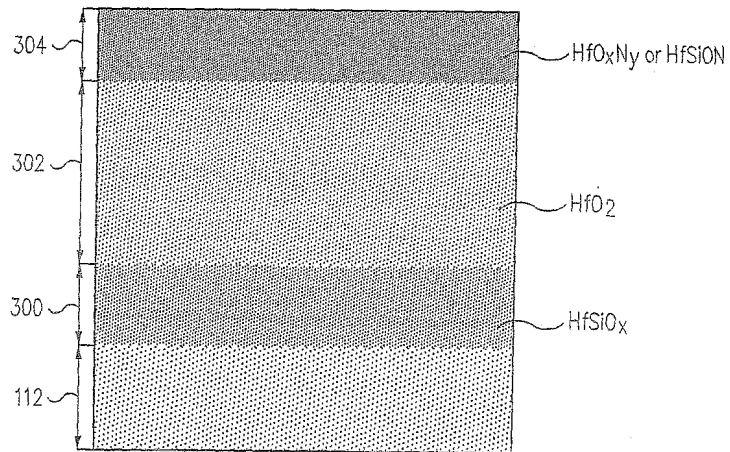
도면13



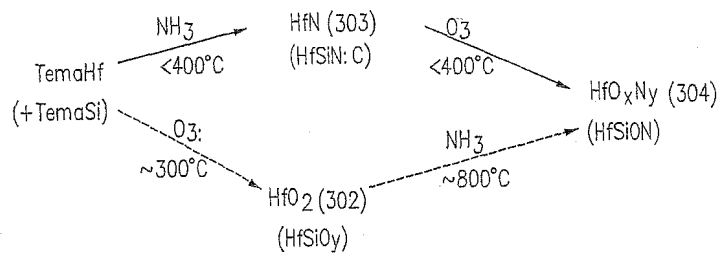
도면14



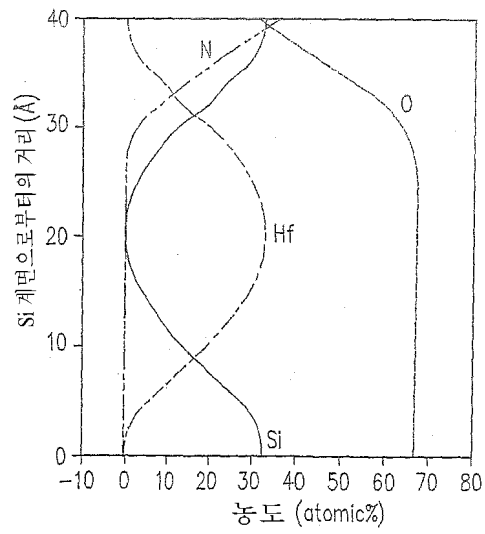
도면15



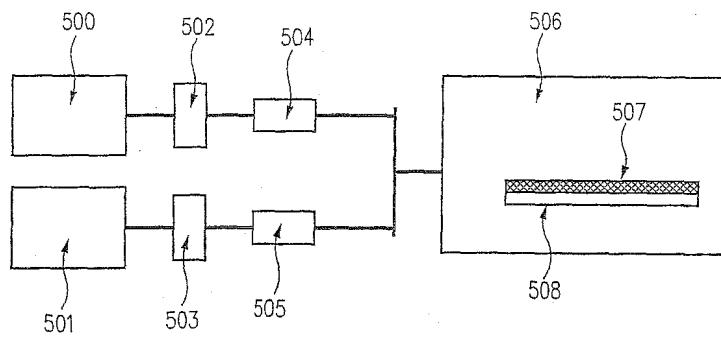
도면16A,16B



도면17



도면18



도면19

