



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0121217  
(43) 공개일자 2015년10월28일

- |  |   |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/>C23C 16/455 (2006.01) C23C 16/30 (2006.01)<br/>C23C 16/36 (2006.01) C23C 16/448 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류<br/>C23C 16/45553 (2013.01)<br/>C23C 16/308 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2015-7026894</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2014년02월28일<br/>심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2015년09월30일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2014/019481</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2014/134476<br/>국제공개일자 2014년09월04일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>61/771,445 2013년03월01일 미국(US)<br/>61/896,956 2013년10월29일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인<br/>어플라이드 머티어리얼스, 인코포레이티드<br/>미국 95054 캘리포니아 산타 클라라 바우어스 애브뉴 3050</p> <p>(72) 발명자<br/>톰슨, 데이비드<br/>미국 95138 캘리포니아 새너제이 벤틀리 리지 드라이브 2193</p> <p>(74) 대리인<br/>특허법인 남앤드남</p> |
|--|---|

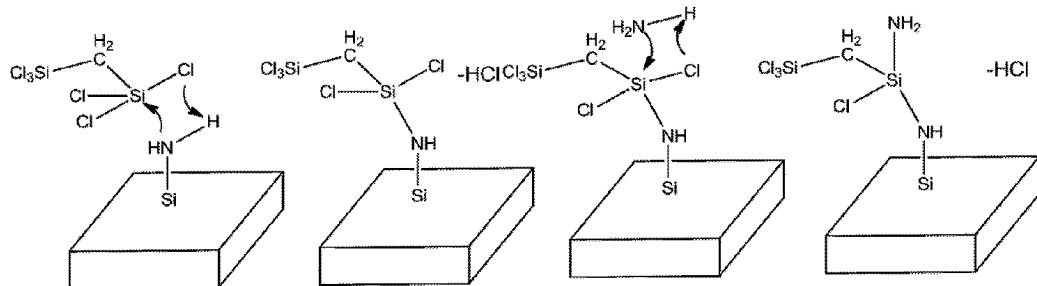
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 SiCN 또는 SiCON을 포함하는 필름의 저온 원자층 증착

(57) 요약

본원에서는 SiCN 및 SiCON을 포함하는 막의 증착을 위한 방법이 제공된다. 특정의 방법은 기판 표면을 화학식  $(X_yH_{3-y}Si)_zCH_{4-z}$ ,  $(X_yH_{3-y}Si)(CH_2)(SiX_pH_{2-p})(CH_2)(SiX_nH_{3-y})$ , 또는  $(X_yH_{3-y}Si)(CH_2)_n(SiX_nH_{3-y})$ 를 지니는 첫 번째 전구체와 환원성 아민을 포함하는 두 번째 전구체에 노출시킴을 포함하며, 상기 화학식에서, X가 할로젠이고, y가 1 내지 3의 값을 지니고, z가 1 내지 3의 값을 지니고, p가 0 내지 2의 값을 지니고, n이 2 내지 5의 값을 지닌다. 특정의 방법은 또한 기판 표면을 산소 공급원에 노출시켜 SiCON을 포함하는 막을 제공함을 포함한다.

대표도



(52) CPC특허분류

*C23C 16/36* (2013.01)

*C23C 16/448* (2013.01)

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

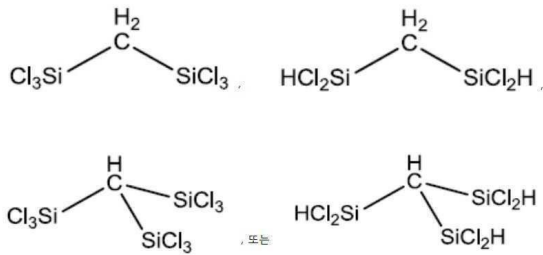
기판 표면을 화학식  $(X_yH_{3-y}Si)_zCH_{4-z}$ ,  $(X_yH_{3-y}Si)(CH_2)(SiX_pH_{2-p})(CH_2)(SiX_yH_{3-y})$ , 또는  $(X_yH_{3-y}Si)(CH_2)_n(SiX_yH_{3-y})$ 를 지니는 첫 번째 전구체와 환원성 아민을 포함하는 두 번째 전구체에 노출시킴을 포함하여 막을 증착시키는 방법으로서, 상기 화학식에서, X가 할로겐이고, y가 1 내지 3의 값을 지니고, z가 1 내지 3의 값을 지니고, p가 0 내지 2의 값을 지니고, n이 2 내지 5의 값을 지니는 방법.

**청구항 2**

제 1항에 있어서, 첫 번째 전구체가 화학식  $(X_yH_{3-y}Si)_zCH_{4-z}$ 를 지니는 방법.

**청구항 3**

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 첫 번째 전구체가 하기 구조식으로 표현되는 구조식을 지니는 방법:



**청구항 4**

제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항에 있어서, 첫 번째 전구체가 화학식  $(X_yH_{3-y}Si)(CH_2)_n(SiX_yH_{3-y})$ 을 지니는 방법.

**청구항 5**

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 있어서, 두 번째 전구체가 아민, 암모니아 또는 하이드라진을 포함하는 방법.

**청구항 6**

제 1항 내지 제 5항 중 어느 한 항에 있어서, SiCN을 포함하는 막이 제공되며, 방법이 SiCN을 포함하는 막을 자외선 처리에 노출시킴을 추가로 포함하는 방법.

**청구항 7**

제 1항 내지 제 6항 중 어느 한 항에 있어서, 기판 표면을 헥사클로로디실란을 포함하는 세 번째 전구체에 노출시킴을 추가로 포함하는 방법.

**청구항 8**

기판 표면을 화학식  $(X_yH_{3-y}Si)_zCH_{4-z}$ ,  $(X_yH_{3-y}Si)(CH_2)(SiX_pH_{2-p})(CH_2)(SiX_yH_{3-y})$ , 또는  $(X_yH_{3-y}Si)(CH_2)_n(SiX_yH_{3-y})$ 을 지니는 첫 번째 전구체에 노출시키고;

기판 표면을 환원성 아민을 포함하는 두 번째 전구체에 노출시켜 SiCN을 포함하는 막을 증착시키고;

SiCN을 포함하는 막을 자외선 처리에 노출시킴을 포함하여 막을 증착시키는 방법으로서,

상기 화학식에서, X가 할로젠이고, y가 1 내지 3의 값을 지니고, z가 1 내지 3의 값을 지니고, p가 0 내지 2의 값을 지니고, n이 2 내지 5의 값을 지니는 방법.

**청구항 9**

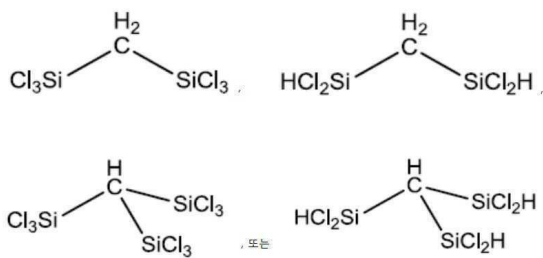
제 8항에 있어서, SiCN을 포함하는 막을 자외선 처리에 노출시키기 전에, 첫 번째 전구체 및 두 번째 전구체에 대한 기관의 노출이 반복되는 방법.

**청구항 10**

제 8항 또는 제 9항에 있어서, 첫 번째 전구체가 화학식  $(X_yH_{3-y}Si)_zCH_{4-z}$ 를 지니는 방법.

**청구항 11**

제 8항 내지 제 10항 중 어느 한 항에 있어서, 첫 번째 전구체가 하기 구조식으로 표현되는 구조식을 지니는 방법:



**청구항 12**

제 8항 내지 제 11항 중 어느 한 항에 있어서, 첫 번째 전구체가 화학식  $(X_yH_{3-y}Si)(CH_2)_n(SiX_yH_{3-y})$ 을 지니며, n이 2 또는 3의 값을 지니는 방법.

**청구항 13**

제 8항 내지 제 12항 중 어느 한 항에 있어서, 두 번째 전구체가 암모니아 또는 하이드라진을 포함하는 방법.

**청구항 14**

제 1항 내지 제 13항 중 어느 한 항에 있어서, 기관 표면을  $O_3$ ,  $H_2O_2$ , 산소 플라즈마,  $O_2$  및  $H_2O$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 산소 전구체에 노출시킴을 추가로 포함하는 방법.

**청구항 15**

제 1항 내지 제 14항 중 어느 한 항에 있어서, 기관 표면이 환원성 아민과 동시에 산소 전구체에 노출되는 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 일반적으로 박막을 증착시키는 방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 SiCN 또는 SiCON 막의 증착을 위한 원자층 증착 프로세스에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 기관 표면상의 박막의 증착은 반도체 프로세싱, 확산 배리어 코팅 및 자성 관독/기록 헤드를 위한 유전체를 포함한 다양한 산업에서 중요한 프로세스(process)이다. 반도체 산업에서, 특히, 소형화는 고도의 가로세로 구조물 상에 컨포멀 코팅(conformal coating)을 생성시키기 위한 원자 수준 제어의 박막 증착을 필요로 한다. 제어 및 컨포멀 증착에 의한 박막의 증착을 위한 한 가지 방법은 순차적인 표면 반응을 이용하여 정밀한 두께의 층을

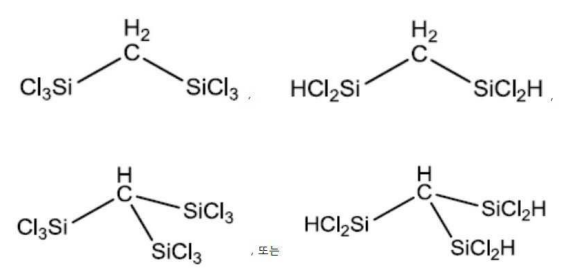
형성시키는 원자층 증착(atomic layer deposition: ALD)이다. 대부분의 ALD 프로세스는 이원 화합물 막을 증착시키는 이원 반응 시퀀스(binary reaction sequence)를 기반으로 한다. 표면 반응이 순차적이기 때문에, 두 가지의 가스 상 반응물이 접촉되지 않으며, 입자를 형성시키고 증착시킬 수 있는 가능한 가스 상 반응이 제한된다.

[0003] ALD는 기판 표면 상에 금속 및 금속 화합물을 증착시키기 위해서 사용되고 있다.  $Al_2O_3$  증착이 ALD의 순차적 및 자기-제한 반응 특성을 예시하는 전형적인 ALD 프로세스의 예이다.  $Al_2O_3$  ALD는 통상적으로는 트리메틸알루미늄(TMA, 종종, 반응 "A" 또는 "A" 전구체로서 일컬어짐)와  $H_2O$ (종종, "B" 반응 또는 "B" 전구체로서 일컬어짐)를 사용한다. 이원 반응의 단계 A에서, 하이드록실 표면 종이 증기 상 TMA와 반응하여 표면-결합된  $AlOAl(CH_3)_2$  및 가스 상의  $CH_4$ 를 생성시킨다. 이러한 반응은 표면상의 반응성 부위의 수에 의해서 자기-제한된다. 이원 반응의 단계 B에서, 표면-결합된 화합물의  $AlCH_3$ 가 증기 상  $H_2O$ 와 반응하여 표면에 결합된  $AlOH$  및 가스 상의  $CH_4$ 를 생성시킨다. 이러한 반응은 표면-결합된  $AlOAl(CH_3)_2$ 상의 유한한 수의 이용 가능한 반응성 부위에 의해서 자기-제한된다. A 및 B의 사이클 후에, 반응들 사이 및 반응 사이클들 사이에 가스 상 반응 생성물 및 미반응된 증기 상 전구체를 피척하는 것은 본질적으로 전형 양상으로  $Al_2O_3$  성장을 생성시켜서 요망되는 막 두께를 얻는다. ALD 프로세스의 유용성 때문에, 새로운 ALD 화학에 대한 계속된 요구가 존재한다.

[0004] 실리콘 니트라이드는 반도체 산업 전체에 걸쳐서 일반적으로 사용되는 유전체이다. 그러나, 더 낮은 유전 상수(k) 값 및 더 낮은 에치율(etch rate)을 지니는 유전체에 대한 증가된 요구가 존재한다. 따라서, 개선된 유전체의 ALD 화학이 요구되고 있다.

**발명의 내용**

[0005] 본 발명의 한 가지 양태는 막을 증착시키는 방법에 관한 것이다. 하나 이상의 구체예에서, 그러한 방법은 기판 표면을 화학식  $(X_yH_{3-y}Si)_zCH_{4-z}$ ,  $(X_yH_{3-y}Si)(CH_2)(SiX_pH_{2-p})(CH_2)(SiX_yH_{3-y})$ , 또는  $(X_yH_{3-y}Si)(CH_2)_n(SiX_yH_{3-y})$ 를 지니는 첫 번째 전구체와 환원성 아민을 포함하는 두 번째 전구체에 노출시킴을 포함하며, 상기 화학식에서, X는 할로젠이고, y는 1 내지 3의 값을 지니고, z는 1 내지 3의 값을 지니고, p는 0 내지 2의 값을 지니고, n은 2 내지 5의 값을 지닌다. 일부 구체예에서, 각각의 X는 독립적으로 Cl, Br 및 I로부터 선택된다. 하나 이상의 구체예에서, 첫 번째 전구체는 화학식  $(X_yH_{3-y}Si)_zCH_{4-z}$ 를 지닌다. 일부 구체예에서, 첫 번째 전구체는 하기 구조식으로 표현되는 구조식을 지닌다:

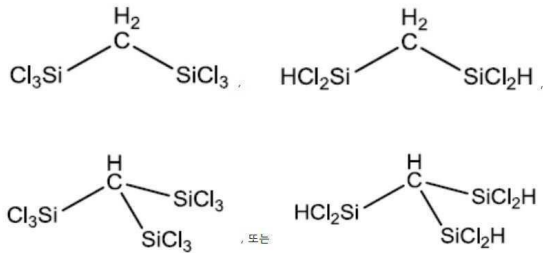


[0006] 하나 이상의 구체예에서, 첫 번째 전구체는 비스(트리클로로실릴)메탄을 포함한다. 일부 구체예에서, 첫 번째 전구체는 화학식  $(X_yH_{3-y}Si)(CH_2)_n(SiX_yH_{3-y})$ 를 포함한다. 추가의 구체예에서, n은 2 또는 3의 값을 지닌다. 하나 이상의 구체예에서, 두 번째 전구체는 암모니아 또는 하이드라진을 포함한다. 일부 구체예에서, SiCN을 포함하는 막이 제공된다. 하나 이상의 구체예에서, 방법은 SiCN을 포함하는 막을 자외선 처리에 노출시킴을 추가로 포함한다. 일부 구체예에서, 방법은 기판 표면을 헥사클로로디실란을 포함하는 세 번째 전구체에 노출시킴을 포함한다.

[0008] 일부 구체예에서, SiCON을 포함하는 막이 증착될 수 있다. 상기 기재된 방법이 이어질 수 있고, 기판 표면을 산소 전구체에 노출시킴을 추가로 포함한다. 일부 구체예에서, 기판 표면은 환원성 아민과 동시에 산소 전구체에 노출된다. 하나 이상의 구체예에서, 산소 전구체는  $O_3$ ,  $H_2O_2$ , 산소 플라즈마,  $O_2$  또는  $H_2O$ 를 포함한다.

[0009] 본 발명의 또 다른 양태는 또한 막을 증착시키는 방법에 관한 것이다. 그러한 방법은 기판 표면을 화학식

$(X_yH_{3-y}Si)_2CH_{4-z}$ ,  $(X_yH_{3-y}Si)(CH_2)(SiX_pH_{2-p})(CH_2)(SiX_yH_{3-y})$ , 또는  $(X_yH_{3-y}Si)(CH_2)_n(SiX_yH_{3-y})$ 를 지니는 첫 번째 전구체에 노출시키고; 기관 표면을 환원성 아민을 포함하는 두 번째 전구체에 노출시켜 SiCN을 포함하는 필름을 증착시키고; SiCN을 포함하는 필름을 자외선 처리에 노출시킴을 포함하며, 상기 화학식에서, X는 할로젠이고, y는 1 내지 3의 값을 지니고, z는 1 내지 3의 값을 지니고, p는 0 내지 2의 값을 지니고, n은 2 내지 5의 값을 지닌다. 하나 이상의 구체예에서, SiCN을 포함하는 막을 자외선 처리에 노출시키기 전에, 첫 번째 및 두 번째 전구체에 대한 기관의 노출이 반복된다. 일부 구체예에서, 첫 번째 전구체는 화학식  $(X_yH_{3-y}Si)_2CH_{4-z}$ 을 지닌다. 하나 이상의 구체예에서, 첫 번째 전구체는 하기 구조식으로 표현되는 구조식을 지닌다:



[0010]

[0011]

하나 이상의 구체예에서, 첫 번째 전구체는 비스(트리클로로실릴)메탄을 포함한다. 일부 구체예에서, 첫 번째 전구체는 화학식  $(X_yH_{3-y}Si)(CH_2)_n(SiX_yH_{3-y})$ 을 지니며, n은 2 또는 3의 값을 지닌다. 하나 이상의 구체예에서, 두 번째 전구체는 암모니아 또는 하이드라진을 포함한다.

[0012]

첫 번째 양태와 관련하여, 일부 구체예에서, SiCON을 포함하는 막이 증착될 수 있다. 상기 기재된 방법이 이어질 수 있고, 기관 표면을 산소 전구체에 노출시킴을 추가로 포함한다. 일부 구체예에서, 기관 표면은 환원성 아민과 동시에 산소 전구체에 노출된다. 하나 이상의 구체예에서, 산소 전구체는  $O_3$ ,  $H_2O_2$ , 산소 플라즈마,  $O_2$  또는  $H_2O$ 를 포함한다.

[0013]

본 발명의 세 번째 양태는 기관 표면을 비스(트리클로로실릴)메탄을 포함하는 첫 번째 전구체와  $NH_3$ 를 포함하는 두 번째 전구체에 노출시켜 SiCN을 포함하는 막을 증착시킴을 포함하여 막을 증착시키는 방법에 관한 것이다. 하나 이상의 구체예에서, 그러한 방법은 SiCN을 포함하는 막을 자외선 처리에 노출시킴을 추가로 포함한다.

**도면의 간단한 설명**

[0014]

본 발명의 상기 열거된 특징들이 상세히 이해될 수 있는 방식으로, 상기 간단히 요약된 본 발명의 더욱 특정한 설명이 구체예를 참조로 하여 이루어질 수 있으며, 이들 구체예 중 일부는 첨부된 도면에 예시되어 있다. 그러나, 첨부된 도면은 단지 본 발명의 전형적인 구체예를 예시하는 것이고, 그에 따라서, 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 여겨지지 않아야 하는데, 그 이유는 본 발명이 다른 동일한 효과의 구체예도 인정할 수 있기 때문임이 주지되어야 한다.

도 1은 본 발명의 하나 이상의 구체예에 따른 방법의 개략도를 도시하고 있다.

도 2는 본 발명의 하나 이상의 구체예에 따라서 증착된 막의 원소 함량의 깊이 프로파일을 도시하고 있다.

도 3은 평평한 기관 상에 증착된 본 발명의 하나 이상의 구체예에 따라서 증착된 막의 투과 전자 현미경 이미지(transmission electron microscope image)를 도시하고 있다.

도 4는 피처를 지닌 기관상의 본 발명의 하나 이상의 구체예에 따라서 증착된 막의 투과 전자 현미경 이미지를 도시하고 있다.

도 5는 본 발명의 하나 이상의 구체예에 따라서 증착된 막의 원소 함량의 깊이 프로파일을 도시하고 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0015]

상세한 설명

[0016]

본 발명의 몇 가지 예시적인 구체예를 설명하기 전에, 본 발명이 이하 설명에 기재된 구성 또는 프로세스 단계들의 상세사항으로 한정되지 않음이 이해되어야 한다. 본 발명은 다른 구체예가 가능할 수 있고, 다양한 방식

으로 실시되거나 수행될 수 있다. 또한, 본 발명에서의 착화합물 및 리간드가 특정의 입체 화학을 지니는 구조적 일반식을 이용하여 본원에서 예시될 수 있음이 이해되어야 한다. 이들 예시는 단지 예를 들기 위한 것이며 개시된 구조를 어떠한 특정의 입체 화학으로 제한하는 것으로 구성되는 것이 아니다. 오히려, 예시된 구조는 표시된 화학식을 지니는 그러한 모든 착화합물 및 리간드를 포함시키기 위한 것이다.

[0017] SiCN 막은 암모니아로부터 선택된 두 번째 전구체와 할로젠을 함유하는 특정의 규소 전구체를 사용하여 증착될 수 있음이 발견되었다. 규소 전구체는 탄소를 함유함에 따라서, 생성되는 막이 또한 탄소를 함유한다. 그러한 SiCN 막은 통상의 SiN 막 보다 더 우수한 유전상수를 나타낼 수 있다. 특히, 탄소 함량은 유전상수를 낮출 수 있으며, 이는 트랜지스터 수준에서의 누출을 낮춘다.

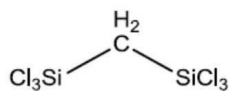
[0018] 따라서, 본 발명의 한 가지 양태는 막을 증착시키는 방법에 관한 것이다. 그러한 방법은 기관을 화학식  $(X_yH_{3-y}Si)_zCH_{4-z}$ ,  $(X_yH_{3-y}Si)(CH_2)(SiX_pH_{2-p})(CH_2)(SiX_yH_{3-y})$ , 또는  $(X_yH_{3-y}Si)(CH_2)_n(SiX_yH_{3-y})$ 을 지니는 첫 번째 전구체 및 환원성 아민을 포함하는 두 번째 전구체에 노출시킴을 포함하고, 상기 화학식에서, X는 할로젠이고, y는 1 내지 3의 값을 지니고, z는 1 내지 3의 값을 지니고, p는 0 내지 2의 값을 지니고, n은 2 내지 5의 값을 지닌다. 하나 이상의 구체예에서, SiCN을 포함하는 막이 제공된다.

[0019] 본원에서 사용된 용어 "기관"은 제조 프로세스 동안에 그 위에 막 프로세싱이 수행되는 어떠한 기관 또는 기관 상에 형성된 물질 표면을 나타낸다. 예를 들어, 프로세싱이 수행될 수 있는 기관 표면은, 적용에 따라서, 규소, 실리콘 옥사이드(silicon oxide), 스트레인드 실리콘(strained silicon), 실리콘 온 인슐레이터(silicon on insulator: SOI), 탄소 도핑된 실리콘 옥사이드, 실리콘 니트라이드, 도핑된 실리콘, 게르마늄, 갈륨 아르세나이드, 유리, 사파이어, 및 그 밖의 물질, 예컨대, 금속, 금속 니트라이드, 금속 합금, 및 그 밖의 전도성 물질과 같은 물질을 포함한다. 기관은, 이로 한정되는 것은 아니지만, 반도체 웨이퍼를 포함한다. 기관은 기관 표면을 연마, 에칭, 환원, 산화, 하이드록실화, 어닐링 및/또는 베이킹하기 위한 전처리 프로세스에 노출될 수 있다. 기관 자체의 표면 상의 직접적인 막 프로세싱에 추가로, 본 발명에서는, 개시된 막 프로세싱 단계 중 어떠한 단계가 이하 더욱 상세히 개시된 바와 같이 기관상에 형성된 하부층에 대해서 또한 수행될 수 있고, 용어 "기관 표면"은 본 문맥에서 나타낸 바와 같은 하부층을 포함하는 것으로 의도된다. 따라서, 예를 들어, 막/층 또는 부분적인 막/층이 기관 표면에 증착되고, 새롭게 증착된 막/층의 노출된 표면이 기관 표면이 된다.

[0020] 일부 구체예에서, 다양한 전구체에 노출되게 될 기관 표면은 첫 번째 또는 두 번째 전구체의 반응을 허용하는 층을 포함한다. 그러한 예는 반응성 -OH 또는 -NH 모이어티 또는 핸들을 함유하는 층을 포함한다.

[0021] 첫 번째 전구체는 규소 전구체이고, 규소 및 탄소 공급원 둘 모두로서 작용한다. 특히, 규소 전구체는 둘 이상의 규소 원자의 각각에 결합된 하나 이상의 할로젠을 함유한다. 이는 전구체가 기관에 결합되게 하면서, 후속 반응을 위한 반응성 모이어티 또는 핸들을 여전히 제공한다.

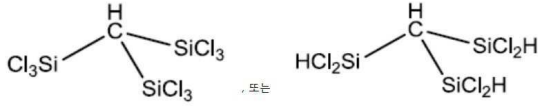
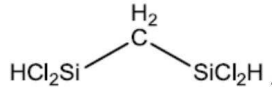
[0022] 일부 구체예에서, 첫 번째 전구체는 화학식  $(X_yH_{3-y}Si)_zCH_{4-z}$ 을 지닌다. 하나 이상의 구체예에서, 각각의 X는 독립적으로 Cl, Br 및 I로부터 선택된다. 추가의 구체예에서, X 기중 하나 이상은 Cl이다. 또 다른 추가의 구체예에서, 모든 X 기가 Cl이다. 그러한 화합물은 비스(트리클로로실릴)메탄(BTCM), 헥사클로로디실릴메틸렌(HDCSM), 1,1'-메틸렌비스(1,1-트리클로로실란), 또는 메틸렌비스(트리클로로실란)으로서 알려져 있으며, 다음 구조식으로 표현되는 구조식을 지닌다:



[0023]

[0024] 적합한 전구체의 다른 예는, 이로 한정되는 것은 아니지만, 하기 구조식으로 표현되는 구조식을 지니는 것들을 포함한다:





[0025]

[0026]

다른 구체예에서, 첫 번째 전구체는 화학식  $(X_yH_{3-y}Si)(CH_2)_n(SiX_yH_{3-y})$ 을 지닌다. 추가의 구체예에서, n은 2 또는 3의 값을 지니거나, 또 다른 추가의 구체예에서는 2의 값을 지닌다. 이러한 화학식의 화합물은, 출발 C:Si 비가 더 높아짐에 따라서, 탄소 함량을 추가로 증가시키기 위해서 사용될 수 있다. 하나 이상의 구체예에서, 각각의 X는 독립적으로 Cl, Br 및 I로부터 선택된다. 추가의 구체예에서, X 기 중 하나 이상은 Cl이다. 또 다른 추가의 구체예에서, 모든 X 기가 Cl이다.

[0027]

또 다른 구체예에서, 첫 번째 전구체는  $(X_yH_{3-y}Si)(CH_2)(SiX_pH_{2-p})(CH_2)(SiX_yH_{3-y})$ 를 포함하며, 여기서, X는 할로젠이고, y는 1 내지 3의 값을 지니고, p는 0 내지 2의 값을 지닌다. 하나 이상의 구체예에서, 각각의 X는 독립적으로 Cl, Br 및 I로부터 선택된다. 추가의 구체예에서, X 기 중 하나 이상이 Cl이다. 또 다른 추가의 구체예에서 모든 X 기가 Cl이다. 그러한 전구체의 예는, 이로 한정되지는 않지만,  $(ClSiH_2)(CH_2)(SiH_2)(CH_2)(SiH_2Cl)$  및  $(Cl_2SiH)(CH_2)(SiClH)(CH_2)(SiHCl_2)$ 를 포함한다.

[0028]

본원에 기재된 규소/탄소 전구체는, 그러한 전구체가 Si-C 결합을 이미 함유함에 따라서, 다른 탄소 포함 수단에 비해서 더 우수하게 SiCN 막을 증착시킬 수 있다. 그러므로, 막에서의 Si-C 결합이 보장될 수 있다.

[0029]

비록, 첫 번째 전구체에 일부 Si-H 결합이 있을 수 있지만, 더 많은 할로젠-규소 결합을 지니는 것이 일부 구체예에서 유리할 수 있다. 그러한 상황은 막의 응력을 증가시키기를 원하는 상황을 포함한다. 즉, 막에서의 응력은 막에 존재하는 Si-H 결합의 양을 조정함으로써 조정될 수 있다. 출발 전구체에서 Si-H 결합이 더 적으면 적을수록 생성되는 막에서 Si-H 결합이 더 적어서, 증가된 응력을 지닌다.

[0030]

전구체는 증착된 막에서의 탄소의 양을 조정하도록 선택될 수 있다. 전구체의 탄소:규소 비가 더 높으면 높을수록 생성되는 SiOC 막에서 비가 더 높을 것이다. 예를 들어, 첫 번째 전구체가 화학식  $(X_yH_{3-y}Si)(CH_2)_n(SiX_yH_{3-y})$ 를 지니는 구체예에서는, 증착된 막에서 더 높은 탄소 함량을 얻도록 더 긴 탄소 사슬이 선택될 수 있다. 요망되는 양의 탄소가 단지 한개의 탄소원자를 지니는 전구체가 사용되는 때보다 더 적으면, 실란-기반 전구체를 사용함으로써 더 높은 비율의 규소가 증착될 수 있다. 그러한 전구체는 헥사클로로디실란 ( $Cl_3Si-SiCl_3$ )을 포함한다. 따라서, 일부 구체예에서, 방법은 추가로 기관 표면을 헥사클로로디실란을 포함할 수 있는 세 번째 전구체에 노출시킴을 추가로 포함한다. 이는 달리 단지 탄소-함유 전구체에 의해서 제공될 비율보다 더 높은 비율로 규소가 증착되게 한다. 예시적인 시퀀스는 다음:  $(X_yH_{3-y}Si)_zCH_{4-z}$ ,  $NH_3$ ,  $Cl_3Si-SiCl_3$ , 및  $NH_3$ 을 포함할 수 있다.

[0031]

하나 이상의 구체예에서, 막의 탄소 함량은 약 30, 25 또는 20% 미만이다. 일부 구체예에서, 막의 탄소 함량은 약 5% 내지 약 15%의 범위이다.

[0032]

일부 구체예에서, 두 번째 전구체는 환원성 아민을 포함한다. 일부 구체예에서, 두 번째 전구체는 암모니아 또는 하이드라진을 포함한다.

[0033]

SiCN을 포함하는 막이 증착되면, 막은 자외선 처리에 추가로 노출될 수 있다. 어떠한 특성의 이론으로 한정하고자 하는 것은 아니지만, 자외선 처리는 막 내의 Si-H 및 N-H 결합을 파괴하여 Si-N 결합이 형성되게 하는 것으로 생각된다. 상기 논의된 바와 같이, Si-H 결합의 감소는 강도 성능(strength capability)의 증가를 가능하게 한다.

[0034]

일부 구체예에서, SiCON을 포함하는 막이 증착될 수 있다. 상기 기재된 방법이 이어질 수 있으며, 기관 표면을 산소 전구체에 노출시킴을 추가로 포함한다. 적합한 산소 전구체의 예는, 이로 한정되는 것은 아니지만, 산소 가스( $O_2$ ), 및 수증기( $H_2O$ )를 포함한다.

[0035]

일부 구체예에서, 기관 표면은 환원성 아민과 동시에 산소 전구체에 노출된다. 이는 환원성 아민과 산소 전구



체의 "동시-흐름"으로 일컬어질 수 있다. 용어 "동시-흐름"은 정확히 동시-대규모 흐름이 아닌 단지 일부의 중첩이 있는 경우를 포함한다.

[0036] 하나 이상의 구체예에서, 기관 표면은 환원성 아민(즉, 세 번째 전구체로서)과는 별도로 산소 전구체에 노출된다. 그러한 구체예에서, 첫 번째 전구체(즉, 탄소/규소 공급원)와 두 번째 전구체(즉, 환원성 아민)에 대한 기관 표면의 노출은 산소 공급원(예, 산소 가스 또는 수증기)에 대한 노출 전에 발생한다. 첫 번째 전구체와 두 번째 전구체에 대한 기관 표면의 노출은 산소 공급원에 대한 노출 전에 여러회 발생할 수 있다. 즉, SiCN을 포함하는 막은 산소의 증착 전에 여러 사이클의 증착에 걸쳐서 형성될 수 있다.

[0037] 따라서, BTCSM와 암모니아를 사용한 SiCON을 포함하는 막의 증착을 위한 예시적인 방안은  $X[Y[\text{BTCSM 펄스/불활성 퍼지}/\text{NH}_3 \text{ 펄스/불활성 퍼지}]/[\text{O}_2 \text{ 또는 H}_2\text{O} \text{ 펄스/불활성 퍼지}]$ 이며, 여기서, X는 전체 프로세스를 위한 사이클의 전체 수를 나타내고, Y는 BTCSM + NH<sub>3</sub> 프로세스를 위한 루프의 수를 나타낸다.

[0038] 퍼지(purge)는 첫 번째 전구체, 두 번째 전구체 및/또는 세 번째 전구체가 증착 챔버내로 흐른 후에 이용될 수 있다. 즉, 기관과 챔버는 주어진 전구체 가스의 흐름의 중단 후에 퍼지 단계에 노출될 수 있다. 퍼지 가스는 약 10 sccm 내지 약 2,000 sccm, 예를 들어, 약 50 sccm 내지 약 1,000 sccm의 범위, 및 특정의 예에서, 약 100 sccm 내지 약 500 sccm의 범위, 예를 들어, 약 200 sccm의 유량으로 프로세싱 챔버 내로 투입될 수 있다. 퍼지 단계는 프로세싱 챔버 내의 어떠한 과량의 전구체, 부산물 및 다른 오염물을 제거한다. 퍼지 단계는 약 0.1 초 내지 약 8 초, 예를 들어, 약 1 초 내지 약 5 초의 범위, 및 특정의 예에서, 약 4 초의 기간 동안 수행될 수 있다. 캐리어 가스, 퍼지 가스, 증착 가스 또는 다른 프로세스 가스는 질소, 수소, 아르곤, 네온, 헬륨, 또는 이들의 조합물을 함유할 수 있다. 한 가지 예로, 캐리어 가스는 질소를 포함할 수 있다.

[0039] 자외선 처리는 막 증착 동안에 수행되거나 증착이 완료되면 수행될 수 있다. 즉, 하나 이상의 구체예에서, 프로세스는 첫 번째 전구체, 이어지는 두 번째 전구체, 다음으로, 자외선 처리에 대한 기관 표면의 노출을 포함할 수 있고, 이어서, 전체 프로세스가 반복된다. 다른 구체예에서, 첫 번째 전구체 및 두 번째 전구체에 대한 노출이 요망되는 막 두께가 달성될 때까지 반복될 수 있고, 이어서, 자외선 처리가 수행될 수 있다. 다른 구체예에서, 상기 프로세스의 다양한 조합이 이용된다. 따라서, 예를 들어, 첫 번째 전구체 및 두 번째 전구체에 대한 노출이 반복될 수 있고, 이어서, 자외선 처리에 대한 노출, 이어지는, 첫 번째 전구체 및 두 번째 전구체에 대한 노출 등으로 수행될 수 있다.

[0040] 도 1은 본 발명의 예시적인 구체예를 도시하고 있다. 도면에 도시된 바와 같이, 기관 표면은 -NH<sub>2</sub> 기를 함유한다. 첫 번째 전구체, 본 경우에, 비스(트리클로로실릴)메탄이 흐르고, 기관 표면이 이에 노출된다. 기관 표면과 첫 번째 전구체가 반응하여, 부산물로서 HCl을 생성시키면서 비스(트리클로로실릴)메탄을 표면에 결합시킨다. 이어서, 암모니아가 흐르고, 잔류 염소 원자의 각각을 대체하면서 다시 HCl 부산물을 생성시킨다. 따라서, 생성되는 막은 SiCN을 포함한다. 특히, 암모니아에 대한 노출은 반응의 다음 사이클을 위한 노출된 -NH<sub>2</sub> 기를 남겨서, 다음 사이클을 위한 또 다른 -NH<sub>2</sub> 기가 항상 존재하도록 하는 첫 번째 전구체에서 둘 이상의 할로젠을 지닌 중요성을 나타내고 있다. 하나 이상의 구체예에서, 방법은 추가로 SiCN을 포함하는 막을 자외선 처리에 노출시켜서(도시되지 않음) 잔류하는 및 바람직하지 않은 Si-H 및 N-H 결합을 파괴시킴으로써 막을 조밀하게 하는 것을 도움을 추가로 포함한다.

[0041] 전구체는 순차적으로 또는 실질적으로 동시에 기관 표면으로 흐르고/거나 그에 노출될 수 있다. 기관이 전구체에 순차적으로 노출되는 구체예에서, 프로세스는 요망되는 막 두께가 달성될 때까지 반복될 수 있다. 본원에서 사용된 용어 "실질적으로 동시에"는 동시-흐름을 나타내거나, 전구체들의 노출 사이에 단지 중첩이 있는 경우를 나타낸다. 하나 이상의 구체예에서, 촉매가 반응물들 중 어떠한 하나 이상의 반응물과 함께 첨가된다.

[0042] ALD 반응을 위한 반응 조건은 막 전구체, 기관 표면 및 촉매의 성질을 기초로 하여 선택될 것이다. 증착은 대기압에서 수행될 수 있지만, 또한, 감소된 압력에서도 수행될 수 있다. 촉매의 증기압은 그러한 적용에서 실현 가능하도록 충분히 낮아야 한다. 기관 온도는 기관 표면의 결합을 온전하게 유지시키고 가스성 반응물의 열 분해를 방지하기에 충분히 낮아야 한다. 그러나, 기관 온도는 또한 막 전구체가 가스 상으로 유지되고 표면 반응에 충분한 에너지를 제공하기에 충분히 높아야 한다. 특정의 온도는 특정의 기관, 막 전구체 및 사용되는 촉매 및 압력에 좌우된다. 특정의 기관, 막 전구체 및 촉매의 성질이 본 기술분야에 공지된 방법을 이용하여 평가되어서, 반응에 적절한 온도 및 압력을 선택하게 할 수 있다.

[0043] 하나 이상의 구체예에서, 증착은 약 400, 350, 300, 250, 200, 150, 125, 또는 100°C 미만의 온도에서 수행된

다. 일부 구체예에서, 증착은 약 70 내지 약 100°C, 약 70 내지 약 125°C 또는 약 70 내지 약 125°C의 범위의 온도에서 수행된다.

[0044] 하나 이상의 구체예에 따르면, 기판은 층을 형성시키기 전에 및/또는 그 후에 프로세싱에 주어진다. 이러한 프로세싱은 동일한 챔버에서 수행될 수 있거나 하나 이상의 별도의 프로세싱 챔버에서 수행될 있다. 일부 구체예에서, 기판은 추가의 프로세싱을 위해서 첫 번째 챔버에서 별도의 두 번째 챔버로 이동된다. 기판은 첫 번째 챔버에서 별도의 프로세싱 챔버로 직접 이동될 수 있거나, 이는 첫 번째 챔버에서 하나 이상의 이송 챔버로 이동되고, 이어서, 요망되는 별도의 프로세싱 챔버로 이동될 수 있다. 따라서, 프로세싱 장치는 이송 스테이션과 소통되는 복수의 챔버를 포함할 수 있다. 이러한 부류의 장치는 "클러스터 툴(cluster tool)" 또는 "클러스터드 시스템(clustered system)" 등으로 일컬어질 수 있다.

[0045] 일반적으로, 클러스터 툴은 기판 중심-찾기 및 배향, 탈가스(degassing), 어닐링, 증착 및/또는 에칭을 포함한 다양한 기능을 수행하는 복수의 챔버를 포함하는 모듈러 시스템(modular system)이다. 하나 이상의 구체예에 따르면, 클러스터 툴은 적어도 첫 번째 챔버 및 중앙 이송 챔버를 포함한다. 중앙 이송 챔버는 프로세싱 챔버들과 로드 락 챔버(load lock chamber)들 사이 및 그들 중에서 기판을 왕복시킬 수 있는 로봇을 수용할 수 있다. 이송 챔버는 전형적으로는 진공 상태에서 유지되며, 하나의 챔버에서 또 다른 챔버로 및/또는 클러스터 툴의 전단부에 위치한 로드 락 챔버로 기판을 왕복시키기 위한 중간 스테이지를 제공한다. 본 발명을 위해서 개조될 수 있는 두 가지의 공지된 클러스터 툴은 미국 캘리포니아 산타 클라라 소재의 Applied Materials, Inc.로부터 구입 가능한 Centura® 및 Endura®이다. 한 가지 그러한 단계식-진공 기판 프로세싱 장치에 대한 상세사항이 1993년 2월 16일자 허여된 Tepman 등의 명칭 "Staged-Vacuum Wafer Processing Apparatus and Method"의 미국 특허 제5,186,718호에 개시되어 있다. 그러나, 챔버의 정확한 배열 및 조합은 본원에 기재된 바와 같이 프로세스의 특정의 단계를 수행할 목적으로 변경될 수 있다. 사용될 수 있는 다른 프로세싱 챔버는, 이로 한정되는 것은 아니지만, 사이클릭 층 증착(cyclical layer deposition: CLD), 원자층 증착(atomic layer deposition: ALD), 화학적 기상 증착(chemical vapor deposition: CVD), 물리적 기상 증착(physical vapor deposition: PVD), 에칭, 사전-세정(pre-clean), 화학적 세정(chemical clean), 열적 처리(thermal treatment), 에컨대, RTP, 플라즈마 질화(plasma nitridation), 탈가스, 배향(orientation), 하이드록실화 및 그 밖의 기판 프로세스를 포함한다. 클러스터 툴 상의 챔버에서 프로세스를 수행시킴으로써, 대기 불순물에 의한 기판의 표면 오염이 후속 막을 증착시키기 전의 산화 없이 회피될 수 있다.

[0046] 하나 이상의 구체예에 따르면, 기판은 연속적으로 진공 하에 또는 "로드 락" 조건 하에 있고, 한 챔버에서 다음 챔버로 이동되는 때에 주위 공기에 노출되지 않는다. 따라서, 이송 챔버는 진공 하에 있고 진공 압력 하에 "펌프 다운(pumped down)"된다. 불활성 가스가 프로세싱 챔버 또는 이송 챔버에 존재할 수 있다. 일부 구체예에서, 불활성 가스가 퍼지 가스로 사용되어 반응물의 일부 또는 전부를 제거한다. 하나 이상의 구체예에 따르면, 퍼지 가스는 증착 챔버의 출구에서 주입되어 반응물이 증착 챔버에서 이송 챔버 및/또는 추가의 프로세싱 챔버로 이동하는 것을 방지한다. 따라서, 불활성 가스의 흐름은 챔버의 출구에서 커튼을 형성한다.

[0047] 기판은 또 다른 기판이 프로세싱되기 전에 단일의 기판이 로딩되고, 프로세싱되며, 언로딩(unloading)되는 단일 기판 증착 챔버에서 프로세싱될 수 있다. 기판은 또한 복수의 기판이 챔버의 첫 번째 부분에 개별적으로 로딩되고, 챔버를 통해서 이동하고, 챔버의 두 번째 부분으로부터 언로딩되는, 컨베이어 시스템(conveyer system)과 유사하게, 연속적인 방식으로 프로세싱될 수 있다. 챔버 및 관련된 컨베이어 시스템의 모양은 직선 경로 또는 굽은 경로를 형성할 수 있다. 추가로, 프로세싱 챔버는 캐러셀(carousel)일 수 있고, 그러한 캐러셀에서, 복수의 기판이 중심 축에 대해서 이동하고, 증착, 에칭, 어닐링, 세정 등, 캐러셀 경로 전체의 프로세스에 노출된다.

[0048] 프로세싱 동안에, 기판은 가열되거나 냉각될 수 있다. 그러한 가열 또는 냉각은, 이로 한정되는 것은 아니지만, 기판 지지체의 온도를 변화시키고 가열 또는 냉각 가스를 기판 표면으로 흘려보냄을 포함한 어떠한 적합한 수단에 의해서 수행될 수 있다. 일부 구체예에서, 기판 지지체는 기판의 온도를 전도 방식으로 변화시키기 위해서 조절될 수 있는 히터(heater)/냉각기를 포함한다. 하나 이상의 구체예에서, 사용되는 가스(반응성 가스 또는 불활성 가스)가 가열되거나 냉각되어 기판 온도를 국소적으로 변화시킨다. 일부 구체예에서, 히터/냉각기는 기판 표면 주위의 챔버 내에 위치하여 대류 방식으로 기판 온도를 변화시킨다.

[0049] 기판은 또한 프로세싱 동안 고정되거나 회전될 수 있다. 회전 기판은 연속적으로 회전되거나 개별 단계들로 회전될 수 있다. 예를 들어, 기판은 전체 프로세스에 걸쳐서 회전될 수 있거나, 기판은 상이한 반응성 가스 또는 퍼지 가스에 대한 노출 사이에 조금씩 회전될 수 있다. 프로세싱 동안에 기판을 회전시키는 것은(연속적으로

로 또는 단계식으로), 예를 들어, 가스 흐름 기하구조에서의 국소적 변동성의 효과를 최소화시킴으로써 더욱 균일한 증착 또는 에칭을 생성시키는 것을 도울 수 있다.

[0050] 원자층 증착 유형의 챔버에서, 기관은 공간적으로 또는 시간적으로 분리된 프로세스로 다양한 전구체에 노출될 수 있다. 시간적 ALD는 첫 번째 전구체가 챔버 내로 흘러서 표면과 반응하는 전통적인 프로세스이다. 첫 번째 전구체는 두 번째 전구체가 흐르기 전에 챔버로부터 퍼진다. 공간적 ALD에서, 첫 번째 및 두 번째 전구체 둘 모두가 동시에 챔버로 흐르지만, 공간적으로 분리되어서 전구체들의 혼합을 방지하는 흐름들 사이의 영역이 존재하게 한다. 공간적 ALD에서, 기관이 가스 분배관에 대해서 이동되거나 그 반대이다. 용어 "기관 표면에 대한 노출" 및 용어 "흐름"의 사용은 두 프로세스 모두를 포함하는 것으로 의도된다.

[0051] 본 명세서 전체에 걸친 "한 가지 구체예", "특정의 구체예", "하나 이상의 구체예", "구체예"의 언급은 구체예와 관련되어 기재된 특성의 특징, 구조, 물질, 또는 특성이 본 발명의 하나 이상의 구체예에 포함됨을 의미한다. 따라서, "하나 이상의 구체예에서", "특정의 구체예에서", "한 가지 구체예에서" 또는 "구체예에서"와 같은 구의 표현은 반드시 본 발명의 동일한 구체예를 언급하는 것이 아니다. 추가로, 특성의 특징, 구조, 물질, 또는 특성은 하나 이상의 구체예에서 어떠한 적합한 방식으로 조합될 수 있다.

[0052] 비록, 본원에서의 본 발명이 특정의 구체예를 참조하여 기재되고 있지만, 이들 구체예는 본 발명의 원리 및 적용을 단지 예시함이 이해되어야 한다. 다양한 변화 및 변경이 본 발명의 사상 및 범위를 벗어나지 않으면서 본 발명의 방법 및 장치에 대해서 이루어질 수 있음이 당업자에게는 자명할 것이다. 따라서, 본 발명은 첨부된 청구범위 및 이들의 균등물의 범위 내에 있는 변화 및 변경을 포함하는 것으로 의도된다.

[0053] 실시예

[0054] 실시예 1 - SiCN 막 조성

[0055] SiCN을 포함하는 막을 원자층 증착 공정 동안 비스(트리클로로실릴)메탄 및 NH<sub>3</sub> 전구체를 사용하여 증착시켰다. 막 증착은 8 Torr의 챔버 압력과 함께 450°C의 기관 온도에서 수행하였다. 앰플 온도는 실온이었다. 캐리어 가스 흐름은 100 sccm이었고, 다양한 버블러(bubbler)가 있다. 비스(트리클로로실릴)메탄 펄스는 5 초 동안이었다.

[0056] 막의 원소 함량을 평가하였다. 평균화된 벌크 막에서의 정량화가 하기 표 1에 기재되어 있다:

[0057] 표 1

O1s	C1s	N1s	Si2p-O	Si2p
15.87	13.77	27.68	41.12	1.56

[0058] 깊이 프로파일을 또한 X-선 광전자 분광기를 사용하여 측정하였고, 이의 그래프가 도 2로서 도시되어 있다. 표 1 및 도 2에 나타난 바와 같이, SiCN 막이 형성되었다. 막에 존재하는 산소는 증착 후 공기 노출에 의해서 발생한 것으로 사료된다.

[0060] 실시예 2 - 블랭킷 증착(Blanket Deposition)

[0061] SiCN 막을 실시예 1에 기재된 조건 및 12초의 암모니아 펄스에 따라서 증착시켰다. 막을 평평한 기관상에 증착시켰다. 투과 전자 현미경 이미지를 막에서 취하고 도 3에 나타내고 있다. 도면에 도시된 바와 같이, 막은 고도로 컨포멀하다.

[0062] 실시예 3 - 단차 피복(Step Coverage)

[0063] SiCN 막을 실시예 1에 기재된 조건 및 12초의 암모니아 펄스에 따라서 증착시켰다. 막을 피쳐가 있는 기관상에 증착시켰다. 투과 전자 현미경 이미지를 막에서 취하고 도 4에 나타내고 있다. 도면에 도시된 바와 같이, 막은 고도로 컨포멀하다. 이는 방법이 높은 가로세로 비를 지니는 피쳐를 지닌 기관을 포함한 광범위하게 다양한 기관 상의 막 증착에 적합함을 입증하고 있다.

[0064] 실시예 4 - SiCON 막

[0065] SiCON을 포함하는 막을 원자층 증착 프로세스 동안 비스(트리클로로실릴)메탄, NH<sub>3</sub>, 및 H<sub>2</sub>O 전구체를 사용하여 증착시켰다. 전구체 펄싱 시퀀스는 다음과 같이 진행되었고: 1) BTCSM(2초) 2) 불활성 퍼지(10초) 3)

NH<sub>3</sub>(12초) 4) 불활성 퍼지(10초); 이러한 시퀀스를 9회 반복하였고, 이어서, 다음 펄스 시퀀스가 뒤따를 적이고; 5) H<sub>2</sub>O(0.3초) 6) 불활성 퍼지(10초); 단계 6 후에, 펄스 시퀀스는 단계 1에서 다시 시작할 것이다. 전체 루프는 50회 반복되었다. 막 증착은 8 Torr의 챔버 압력과 함께 500℃의 기판 온도에서 수행되었다. 앰플 온도는 실온에서 유지되었다. 캐리어 가스 흐름은 100sccm이었고, 다양한 버블러가 있다.

막의 원소 함량을 평가하였다. 평균화된 벌크 막에서의 정량화를 이하 표 2에 나타냈다:

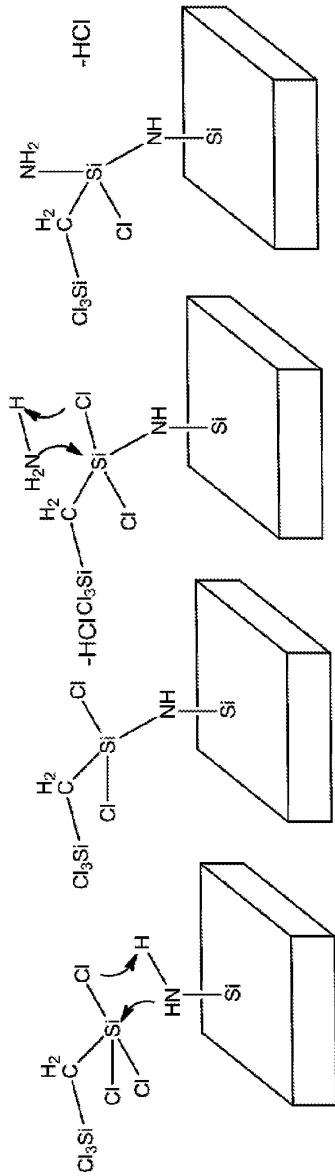
표 2

C1s	Cl2p	N1s	O1s	Si2p
8.4	0.0	17.3	30.8	43.5

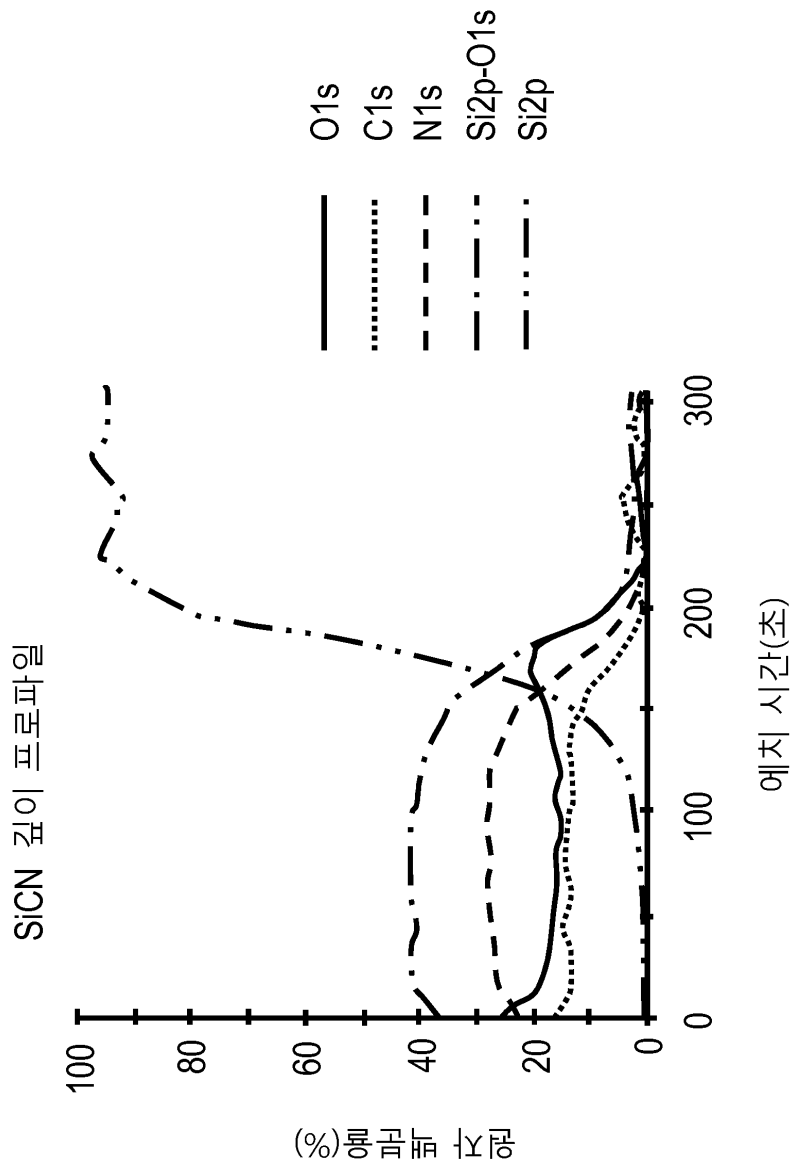
깊이 프로파일을 또한 X-선 광전자 분광기를 사용하여 측정하였고, 이의 그래프가 도 5로서 도시되어 있다. 표 2 및 도 5에 나타낸 바와 같이, SiCON 막이 형성되었다. 막에 존재하는 산소의 대부분은 펄싱 시퀀스 동안에 물에 의한 주기적인 처리로 인한 것이다.

도면

도면1

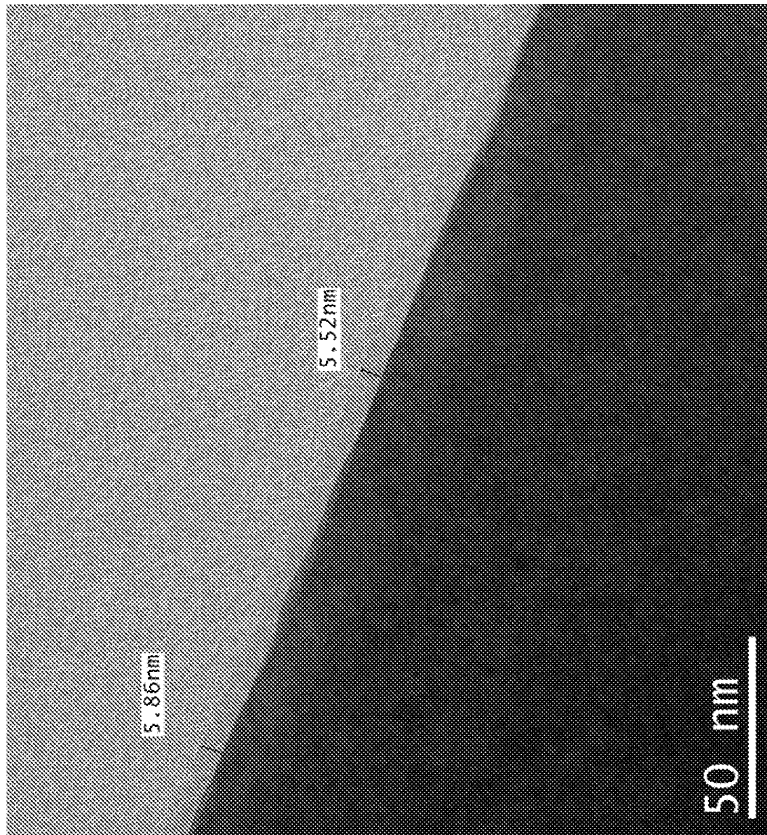


도면2



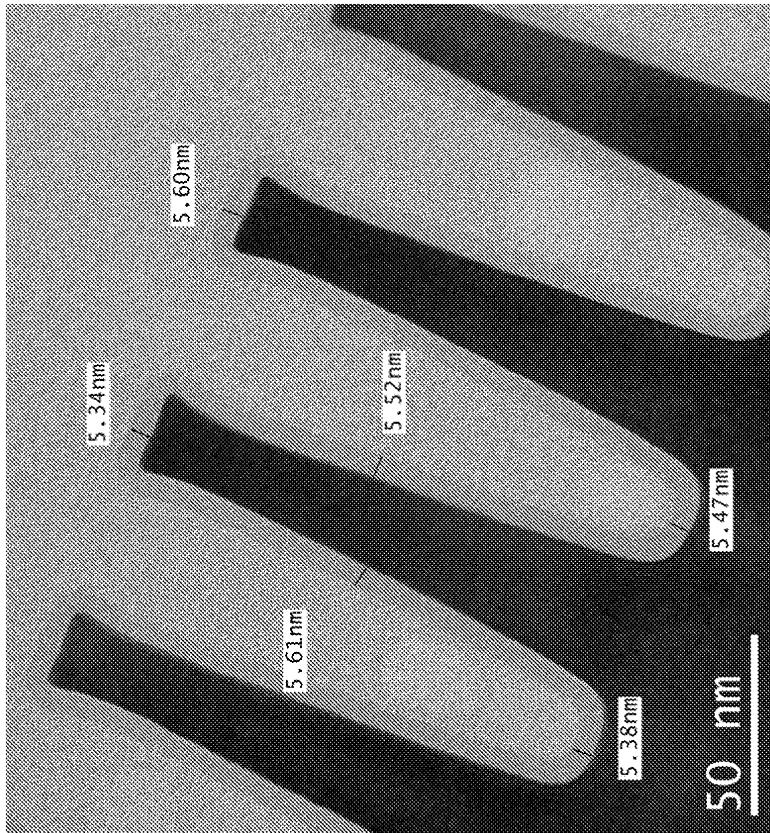


도면3





도면4



도면5

