(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년08월13일
(11) 등록번호 10-1968966
(24) 등록일자 2019년04월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 16/448 (2006.01) *C23C 16/34* (2006.01)
C23C 16/455 (2006.01) *C23C 16/458* (2006.01)
C23C 16/54 (2006.01) *C23C 16/56* (2006.01)
C23C 8/36 (2018.01)
(52) CPC특허분류
C23C 16/448 (2013.01)
C23C 16/345 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0056450
(22) 출원일자 2017년05월02일
심사청구일자 2017년05월02일
(65) 공개번호 10-2017-0124108
(43) 공개일자 2017년11월09일
(30) 우선권주장
1020160053561 2016년04월29일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020120098448 A*
KR1020160046192 A*
KR100443085 B1
J. W. Klaus et al. Surface Science. 1998, Vol. 27, pp. L14-L19
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
이원준
서울특별시 마포구 독막로42길 2, 108동 704호 (염리동, 마포자이)
박재민
울산광역시 남구 대학로47번길 5, 401호 (무거동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

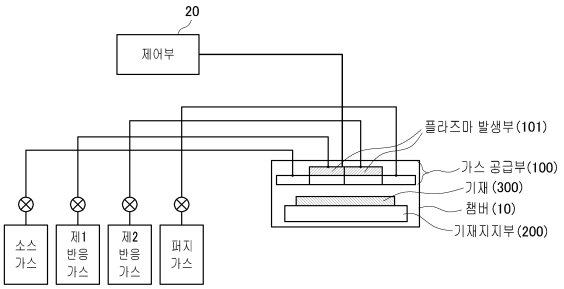
전체 청구항 수 : 총 6 항 심사관 : 정승두

(54) 발명의 명칭 **실리콘 질화막의 증착 방법 및 상기 실리콘 질화막의 증착 장치**

(57) 요 약

질소-함유 반응 물질 또는 그의 플라즈마 및 질소 플라즈마 처리를 이용한 실리콘 질화막의 증착 방법 및 상기 실리콘 질화막의 제조 장치에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C23C 16/4401 (2013.01)
C23C 16/4408 (2013.01)
C23C 16/45574 (2013.01)
C23C 16/45585 (2013.01)
C23C 16/4584 (2013.01)
C23C 16/54 (2013.01)
C23C 16/56 (2013.01)
C23C 8/36 (2018.01)
(72) 발명자
유슙 루차나 라미에르자
서울특별시 광진구 동일로30길 26, 202호 (화양동)
노용호
경기도 성남시 분당구 벌말로30번길 32, 916동 403호 (야탑동, 매화마을건영빌라)

명 세 서

청구범위

청구항 1

(a) 기재 상에 실리콘 전구체를 공급하여 상기 실리콘 전구체를 상기 기재 상에 흡착시키는 단계;

(b) 상기 기재 상에 질소-함유 반응 물질을 공급하여 상기 기재 상에 수소 함유-실리콘 질화막을 형성하는 단계; 및,

(c) 상기 수소 함유-실리콘 질화막 상에 질소 플라즈마 처리를 수행하여 상기 수소 함유-실리콘 질화막 표면의 수소 함량을 감소시킴으로써 실리콘 질화막을 형성하는 단계

를 포함하는, 실리콘 질화막의 증착 방법으로서,

상기 실리콘 전구체는 클로라이드계 실리콘 전구체, 아미드(amide)계 실리콘 전구체 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로 선택되는 것을 포함하며,

상기 클로라이드계 실리콘 전구체는 수소를 포함하지 않거나, 수소를 포함하는 경우 클로라이드의 개수가 수소의 개수와 동일하거나 더 많은 것이고,

상기 질소-함유 반응 물질은 NH_3, R_xNH_{3-x}, N_2H_4, $R_xN_2H_{4-x}$, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것이며, 이때 상기 R은 C_{1-20}의 알킬기를 포함하는 것이고, x는 0 내지 4의 정수인 것이고,

상기 수소 함유-실리콘 질화막의 표면은 NH/SiH 또는 $NH/SiNH_2$으로 이루어지는 것이고,

상기 수소 함유-실리콘 질화막의 표면의 NH/SiH 또는 $NH/SiNH_2$은 상기 질소 플라즈마 처리에 의해 >Si=N으로 전환되어 실리콘 질화막이 형성되는 것이고,

단, 상기 (a) 단계와 상기 (b) 단계 사이에 플라즈마 처리된 수소 가스를 공급하지 않는 것인,

실리콘 질화막의 증착 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 각 단계를 반복 수행하는 것을 포함하는 것인, 실리콘 질화막의 증착 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 각 단계의 전 또는 후에 증착 챔버를 퍼지하는 것을 추가 포함하는, 실리콘 질화막의 증착 방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 실리콘 전구체는 SiH_2Cl_2, $SiHCl_3$, $SiCl_4$, Si_2Cl_6, Si_3Cl_8, Si_4Cl_{10}, R_xSiCl_{4-x}(0<x<4인 정수), $R_xSi_2Cl_{6-}$

$_x$(0<x<6인 정수), $R_xSi_3Cl_{8-x}$(0<x<8인 정수), $R_xSi_4Cl_{10-x}$(0<x<10인 정수), $H_2Si[N(C_2H_5)_2]_2$(BTBAS), $SiH_2[N(C_2H_5)_2]_2$(BDEAS), $SiH[N(CH_3)_2]_3$(TDMAS), $SiH_3[N(C_3H_7)_2]$(DIPAS), $SiH_3[N(CH_3)_2]$(DMAS), $SiH_3[N(CH_3C_2H_5)]$(EMAS), $SiH_3[N(C_2H_5)_2]$(DEAS), $(R_1R_2N)_nSiH_{4-n}$(0<n<4인 정수), $(R_1R_2R_3Si)_nNH_{3-n}$(0<n<3인 정수), $(R_1R_2R_3Si)_nN_xH_y$(n>0, x>0, 및 y>0인 정수), $((CH_3)_3Si)_2N(SiH(CH_3)N(CH_3)_2)$ [(dimethylaminomethylsilyl)bis(trimethylsilyl)amine], $(CH_3)_3SiN(SiH(CH_3)N(CH_3)_2)_2$ [bis(dimethylaminomethylsilyl)(trimethylsilyl)amine], $C_4H_{17}NSi_3$[Bis(dimethylsilyl)silylamine], $(((CH_3)_2N)SiH(CH_3))_3N)$ [tris(dimethylamino)(methylsilyl)amine], $C_7H_{25}N_3Si_3$ [Bis(dimethylaminomethylsilyl)(methylsilyl)amine], 링구조를 가지는 $C_8H_{22}N_2Si_2$ (1,3-di-isopropylamino-2,4-dimethylcyclosilazane), $C_6H_{18}N_2Si_2$(1,2,2,3,4,4-hexamethyl-1,3,2,4-diazadisiletidine), 알콕사이드, $Si(C_2H_5O)_4$, $Si(NCO)_4$, SiH_4, 및 Si(II) 전구체로서 1,4-다이-아이소프로필-1,3-다이아자부타디엔 실리콘(1,4-di-isopropyl-1,3-diazabutadiene silicon), 1,4-다이-메틸-1,3-다이아자부타디엔 실리콘(1,4-di-methyl-1,3-diazabutadiene silicon), 1,4-다이-에틸-1,3-다이아자부타디엔 실리콘(1,4-di-ethyl-1,3-diazabutadiene silicon), 1,4-다이-아이소프로필-1,3-다이다이아자부타디엔 실리콘(1,4-di-isopropyl-1,3-didiazabutadiene silicon), 1,4-다이-부틸-1,3-다이아자부타디엔 실리콘(1,4-di-butyl-1,3-diazabutadiene silicon), 1,4-다이-아자-부탄-1,4-다이-터트-부틸-2,2-다이-메틸 실리콘(1,4-di-aza-butane-1,4-di-tert-butyl-2,2-di-methyl silicon), 4-터트-부틸-1,4-다이-아자-부탄-3,3-다이-메틸-1-에틸 실리콘(4-tert-butyl-1,4-di-aza-butane-3,3-di-methyl-1-ethyl silicon), $(R_1NCH{=}CHNR_2)Si(II)$, $(R_1NR_2NR_3)Si(II)$, 및 이들의 조합들로 이루어진 군로 이루어진 군으로부터 선택되는 실리콘 전구체이며, 여기서 상기 R은 각각 독립적으로 수소, C_{1-20}의 선형 또는 분지형의 알킬기, C_{3-20}의 불포화 또는 방향족 고리기인 것인, 실리콘 질화막의 증착 방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 질소-함유 반응 물질은 플라즈마 상(phase)으로 주입되는 것인, 실리콘 질화막의 증착 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 질소 플라즈마는 0.05 W/cm^2 내지 5 W/cm^2의 단위면적당 파워를 가지는 것인, 실리콘 질화막의 증착 방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본원은, 질소 플라즈마 처리를 이용한 실리콘 질화막의 증착 방법 및 상기 실리콘 질화막의 증착 장치에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 실리콘 질화막은 반도체 소자의 다양한 분야에 사용되고 있다. 구체적인 예로서, 반도체의 LOCOS(local oxidation of silicon) 공정에서 산화 방지 마스크로서 사용되고 있으며, 수분이나 Na^+와 같이 반도체 특성을 저하시키는 오염물질로부터 소자를 보호하는 최종 보호막으로서도 사용되고 있다. 산화 방지 마스크로 사용되는 실리콘 질화막은 배선공정 전에 이루어지므로 주로 700℃ 이상의 온도에서 저압 화학 기상 증착(low-pressure chemical vapor deposition, LPCVD)에 의해 증착되고, 저온공정이 요구되는 최종 보호막이나 배선공정의 경우에는 주로 플라즈마를 이용한 화학 기상 증착(plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD)에 의해 증착된다. 그러나, 저압 화학 기상 증착의 경우에는 공정 온도가 차세대 반도체 소자에서 요구하는 낮은 열적 처리량(low thermal budget) 조건을 만족하기 어렵다. 플라즈마 화학 기상 증착의 경우에는 증착된 박막의 특성이

우수하지 못하여 차세대 초고집적 소자의 적용에는 한계가 있다.

[0003] 차세대 반도체 소자에서는 낮은 열적 처리량을 가지면서 우수한 특성의 박막 증착법이 요구되고 있다. 이를 해결하기 위해 많은 연구가 수행되고 있으며, 원자층 증착(Atomic Layer Deposition; ALD) 방법을 사용하여 저온에서 증착된 우수한 특성의 실리콘 질화막은 차세대 반도체 소자의 절연박막으로서 적용 가능할 것으로 기대된다. ALD 공정을 이용한 SiN 박막의 증착에 관한 연구는 열적 ALD(thermal ALD)가 연구되고 있다.

[0004] 일반적인 ALD의 원리는 다음과 같다. 소스 가스가 증기 상태로 반응기 내로 공급되면 기판 표면과의 반응을 통해 단원자층이 화학 흡착이 된다. 표면이 포화되면 단원자층 이상의 소스 가스는 동일한 리간드 간의 비반응성으로 인해 물리 흡착 상태에 있게 된다. 이 물리 흡착 상태의 소스 가스는 퍼지 가스에 의해서 제거된다. 이 첫 번째 층은 반응 가스가 공급되면 리간드 상호간 치환반응을 통해 두 번째 층이 성장하고 첫 번째 층과 반응하지 못한 반응 가스는 물리 흡착 상태에 있게 되어 퍼지 가스에 의해 제거된다. 그리고 이 두 번째 층의 표면은 소스 가스와 반응할 수 있는 상태에 있게 된다. 이것이 한 사이클을 이루고 여러 사이클의 반복에 의해 박막이 증착되는 것이다.

[0005] 열적 ALD의 경우 대부분 $SiCl_4$, Si_2Cl_6, 또는 Si_3Cl_8 과 같은 클로라이드계 리간드를 갖는 실리콘 전구체와 NH_3를 사용하여 ALD 공정 연구가 이루어져왔다. 상기 $SiCl_4$, Si_2Cl_6, 및 Si_3Cl_8 실리콘 전구체의 포화량(saturation dose)은 각각 2 x 10^{10} L, 2 x 10^{8} L, 및 6 x 10^{7} L이며, 증착 온도의 범위는 대략 400℃ 내지 550℃이다. 이는 차세대 반도체 소자의 절연박막 공정으로는 조금 높은 온도 범위이다.

[0006] 이와 관련하여, Atomic layer controlled deposition of silicon nitride with self-limiting mechanism [American Institute of Physics, S0003-6951~(96)03023-9, 1996]은 NH_3 및 SiH_2Cl_2 열적 반응에 의한 Si 증착을 이용한 Si의 반복적 질화 처리에 의해 성장된 실리콘 질화 박막에 대해 개시하고 있다. 또한, Role of Surface Termination in Atomic Layer Deposition of Silicon Nitride[J. Phys. Chem. Lett. 2015, 6, 3610-3614, (2015)]는 실리콘 전구체로서 비스(터셔리-부틸아미노)실란 [bis(tertiary-butylamino)silane]을 사용하여 플라즈마 ALD 방법에 의해 제조된 SiN_x 박막에 대해 개시하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본원은, 질소 플라즈마 처리를 이용한 실리콘 질화막의 증착 방법 및 상기 실리콘 질화막의 증착 장치를 제공하고자 한다.

[0008] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본원의 제 1 측면은, 기재 상에 실리콘 전구체를 공급하여 상기 실리콘 전구체를 상기 기재 상에 흡착시키는 단계; 상기 기재 상에 질소-함유 반응 물질을 공급하여 상기 기재 상에 수소 함유-실리콘 질화막을 형성하는 단계; 및, 상기 수소 함유-실리콘 질화막 상에 질소 플라즈마 처리를 수행하여 실리콘 질화막을 형성하는 단계를 포함하는, 실리콘 질화막의 증착 방법을 제공한다.

[0010] 본원의 제 2 측면은, 챔버; 상기 챔버 내에 구비되며, 하나 이상의 기재가 안착되는 기재 지지부; 및 상기 챔버 내에 소스 가스 및 서로 다른 둘 이상의 반응 가스를 각각 공급하는 가스 공급부; 및 상기 가스 공급부의 제어를 통해 박막 증착 공정을 제어하는 제어부를 더 포함하는, 박막 증착 장치를 제공한다.

발명의 효과

[0011] 종래 열적 ALD 공정을 이용하여 실리콘 질화막을 증착할 경우, 저온 공정이 어렵고 원료 물질의 주입량이 많았다. 또한, 저온에서 증착을 수행할 경우, 증착된 실리콘 질화막의 특성이 나쁘다는 단점이 있었다.

[0012] 그러나, 본원의 일 구현예에 의하면, 실리콘 전구체, 질소-함유 반응물질 공급 및 질소 플라즈마 처리를 반복 수행하여 실리콘 질화막을 형성함으로써, 실리콘 전구체를 적은 양만 공급하더라도 빠른 속도로 우수한 막질을 갖는 실리콘 질화막을 형성할 수 있다. 상기 질소 플라즈마 처리에 의해 수소 함유-실리콘 질화막의 표면에 존

재하던 수소의 함량을 감소시킬 수 있어, I-V, C-V 등 전기적 특성을 향상시킬 수 있다. 또한, 열적 ALD의 우수한 단차 피복 특성과 질소 플라즈마 처리의 저온 증착 특성을 포함하는 물성이 향상된 실리콘 질화막을 증착할 수 있다.

[0013] 본원의 일 구현예에 따른 실리콘 질화막의 증착 장치 및 방법에 의해 실리콘 전구체를 적은 양만 공급하여도 포화(saturation)가 가능하므로 공정시간을 단축할 수 있다.

[0014] 본원의 일 구현예에 따른 실리콘 질화막의 증착 장치는 본원의 실리콘 질화막의 증착 방법을 용이하게 실현할 수 있도록 하며 본원의 증착 방법에 따른 효과를 극대화 할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 본원의 일 구현예에 따른 박막 증착 장치의 개략도이다.

도 2는 본원의 일 구현예에 있어서, (a) NH_3 또는 NH_3 플라즈마에 의해 형성되는 $NH/SiNH_2$ 표면 형상을 나타내는 이미지 및 (b) N_2 플라즈마에 의해 형성되는 >Si=N 표면 형상을 나타내는 이미지이다.

도 3a 내지 도 3c는 본원의 일 구현예에 따른 박막 증착 장치의 개략도(a), 상기 장치에서 가스 공급부의 하부 바닥면(b), 및 장치의 A-B 단변도(c)를 나타내는 도면이다.

도 4a 및 도 4b는 본원의 다른 구현예에 따른 박막 증착 장치의 가스공급부의 예시를 도시한 개략도이다.

도 5는 본원의 또 다른 구현예에 따른 박막 증착 장치의 유닛을 도시한 개략도이다.

도 6은 각각 비교예 및 본원의 일 구현예에 따른 실시예의 박막 증착 프로세스를 나타낸 것이다.

도 7은 비교예 1 및 실시예 1에 따라 Si_2Cl_6 전구체의 양에 따라 증착된 박막의 두께 변화를 도시한 그래프이다.

도 8은 비교예 2 및 실시예 2에 따른 박막 증착 프로세스를 나타낸 것이다.

도 9는 비교예 2 및 실시예 2에 따라 Si_2Cl_6 전구체의 양에 따라 증착된 박막의 두께 변화를 도시한 그래프이다.

도 10은 비교예 3 및 실시예 4 내지 6에 따라 증착된 박막 두께를 보여주는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0017] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 “연결”되어 있다고 할 때, 이는 “직접적으로 연결”되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 “전기적으로 연결”되어 있는 경우도 포함한다.

[0018] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 “상에” 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0019] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 “포함” 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “약”, “실질적으로” 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~(하는) 단계” 또는 “~의 단계”는 “~ 를 위한 단계”를 의미하지 않는다.

[0020] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 “이들의 조합(들)”의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

[0021] 본원 명세서 전체에서, “A 및/또는 B”의 기재는 “A 또는 B, 또는 A 및 B”를 의미한다.

[0023] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이러한 구현예, 실시예 또는 도면에 제한되지 않을 수 있다.

[0025] 본원의 제 1 측면은, 기재 상에 실리콘 전구체를 공급하여 상기 실리콘 전구체를 상기 기재 상에 흡착시키는 단계; 상기 기재 상에 질소-함유 반응 물질을 공급하여 상기 기재 상에 수소 함유-실리콘 질화막을 형성하는 단계; 및, 상기 수소-함유 실리콘 질화막 상에 질소 플라즈마 처리를 수행하여 실리콘 질화막을 형성하는 단계를 포함하는, 실리콘 질화막의 증착 방법을 제공한다.

[0026] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수소 함유-실리콘 질화막은 상기 기재 상에 흡착된 실리콘 전구체와 상기 질소-함유 반응 물질이 반응하여 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0027] 본원의 일 구현예예 있어서, 상기 각 단계를 반복 수행하는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0028] 예를 들어, 상기 증착 챔버 내에 상기 실리콘 전구체를 주입하여 상기 클로라이드 실리콘 전구체를 상기 기재 표면과 반응시켜 상기 기재 상에 흡착시키고, 상기 증착 챔버 내에 질소-함유 반응 물질을 주입하여 상기 질소-함유 반응 물질이 상기 실리콘 전구체가 흡착된 기재 상에서 반응하여 상기 기재 상에 우수한 막질을 갖는 실리콘 질화막을 증착하는 것일 수 있다. 상기와 같이 반복 공정에 의해 실리콘 질화막을 증착할 경우, 종래의 실리콘 전구체와 반응 물질을 반응시켜 증착되는 실리콘 질화막에 비해, 소량의 실리콘 전구체를 주입하여도 우수한 막질을 갖는 실리콘 질화막이 증착될 수 있다.

[0029] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 실리콘 질화막은 ALD에 의해 증착되는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 ALD를 이용한 증착 방법은 표면의 화학 반응을 이용한 것으로서, 표면 화학종에 따라 전구체의 반응성이 달라질 수 있다. 상기 ALD에 의해 증착된 상기 수소 함유-실리콘 질화막의 표면은 NH/SiH, $NH/SiNH_2$를 포함하고, 상기 실리콘 질화막의 표면은 Si=N을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 실리콘 질화막의 표면이 Si=N일 경우, 표면이 불안정하여 다음 사이클의 전구체와의 반응이 용이할 수 있다.

[0030] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 증착 방법은 플라즈마-강화 ALD(plasma-enhanced ALD, PEALD)인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 PEALD는 불완전한 반응을 최소화하고, 이에 따라, 증착 속도를 높이고 퍼지 시간을 줄여 최종적으로 공정시간을 단축시킬 수 있는 효과가 있다.

[0031] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 각 단계의 전 또는 후에 상기 증착 챔버를 퍼지하는 것을 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 퍼지 가스는 불활성 기제로서 Ar 또는 N_2를 포함하며, 상기 퍼지는 표면과 원료 물질 간의 화학 결합에서 생성된 부산물과 물리 흡착된 전구체를 제거해 주어 표면에 화학 흡착된 반응물만 남도록 하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0032] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 실리콘 전구체는 클로라이드계 실리콘 전구체, 아미드(amide)계 실리콘 전구체, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0033] 예를 들어, 상기 실리콘 전구체는 SiH_2Cl_2, $SiHCl_3$, SiH_3Cl, $SiCl_4$, Si_2Cl_6, Si_3Cl_8, Si_4Cl_{10}, R_xSiCl_{4-x}($0<x<4$인 정수), $R_xSi_2Cl_{6-x}$($0<x<6$인 정수), $R_xSi_3Cl_{8-x}$($0<x<8$인 정수), $R_xSi_4Cl_{10-x}$($0<x<10$인 정수), $H_2Si[N(C_2H_5)_2]_2$(BTBAS), $SiH_2[N(C_2H_5)_2]_2$(BDEAS), $SiH[N(CH_3)_2]_3$(TDMAS), $SiH_3[N(C_3H_7)_2]$(DIPAS), $SiH_3[N(CH_3)_2]$(DMAS), $SiH_3[N(CH_3C_2H_5)]$(EMAS), $SiH_3[N(C_2H_5)_2]$(DEAS), $(R_1R_2N)_nSiH_{4-n}$($0<n<4$인 정수), $(R_1R_2R_3Si)_nNH_{3-n}$($0<n<3$인 정수), $(R_1R_2R_3Si)_nN_xH_y$($n>0$, $x>0$, 및 $y>0$인 정수), $((CH_3)_3Si)_2N(SiH(CH_3)N(CH_3)_2)$[dimethyl amino methyl silyl)bis(trimethyl silyl)amine], $(CH_3)_3SiN(SiH(CH_3)N(CH_3)_2)_2$[Bis(dimethyl amino methyl silyl)(trimethyl silyl)amine], $C_4H_{17}NSi_3$[Bis(dimethylsilyl)silylamine], $((CH_3)_2N)SiH(CH_3))_3N$[Tris(dimethyl amino)(methyl silyl)amine], $C_7H_{25}N_3Si_3$[Bis(dimethyl amino methyl silyl)(methyl silyl)amine], 링구조를 가지는 $C_8H_{22}N_2Si_2$[1,3-di-isopropyl amino-2,4-dimethyl cyclosilazane], $C_6H_{18}N_2Si_2$ [1,2,2,3,4,4-hexamethyl-1,3,2,4-diazadisiletidine], 알콕사이드, $Si(C_2H_5O)_4$, $Si(NCO)_4$, SiH_4, 및 Si(II) 전구체로서 1,4-다이-아이소프로필-1,3-다이아자부타디엔 실리콘(1,4-di-isopropyl-1,3-diazabutadiene silicon), 1,4-다이-메틸-1,3-다이아자부타디엔 실리콘 (1,4-di-methyl-1,3-diazabutadiene silicon), 1,4-다이-에틸-1,3-다이아자부타디엔 실리콘 (1,4-di-ethyl-1,3-diazabutadiene silicon), 1,4-다이-아이소프로필-1,3-다이다이아자부타디엔 실리콘(1,4-

di-isopropyl-1,3-didiazabutadiene silicon), 1,4-다이-부틸-1,3-다이아자부타디엔 실리콘(1,4-di-butyl-1,3-diazabutadiene silicon), 1,4-다이-아자-부탄-1,4-다이-*tert*-부틸-2,2-다이-메틸 실리콘(1,4-di-aza-butane-1,4-di-*tert*-butyl-2,2-di-methyl silicon), 4-*tert*-부틸-1,4-다이-아자-부탄-3,3-다이-메틸-1-에틸 실리콘(4-*tert*-butyl-1,4-di-aza-butane-3,3-di-methyl-1-ethyl silicon), $(R_1NCH=CHNR_2)Si(II)$, $(R_1NR_2NR_3)Si(II)$, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 이때, 상기 실리콘 전구체 각각에 포함되는 상기 R은 각각 독립적으로 수소, C_{1-20}의 선형 또는 분지형의 알킬기, C_{3-20}의 불포화 또는 방향족 고리기이다. 예를 들어, 상기 R은 각각 독립적으로 C_{1-20}, C_{1-15}, C_{1-10}, C_{1-6}, C_{1-5}, 또는 C_{1-3}의 선형 또는 분지형의 알킬기를 포함하는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 R은 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵실, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 노나데실, 에이코실, 또는 이들의 가능한 모든 이성질체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0034] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 질소-함유 반응 물질은 N_2, NH_3, R_xNH_{3-x}, N_2H_4, $R_xN_2H_{4-x}$, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 이때, 상기 질소-함유 반응 물질 각각에 포함되는 상기 R은 C_{1-20}의 선형 또는 분지형의 알킬기이다. 예를 들어, 상기 R은 각각 독립적으로 C_{1-20}, C_{1-15}, C_{1-10}, C_{1-6}, C_{1-5}, 또는 C_{1-3}의 선형 또는 분지형의 알킬기를 포함하는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 R은 각각 독립적으로 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵실, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 노나데실, 에이코실, 또는 이들의 가능한 모든 이성질체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0035] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 질소-함유 반응 물질은 플라즈마 상(phase)으로 주입되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 실리콘 질화막의 증착 방법은, 기재가 위치하는 증착 챔버 내에 실리콘 전구체를 주입하여 상기 실리콘 전구체를 상기 기재 표면과 반응시켜 상기 기재 상에 흡착시키는 단계; 상기 증착 챔버를 퍼지하는 단계; 상기 증착 챔버 내에 질소-함유 반응 물질의 플라즈마를 주입하여 상기 기재 상에 수소 함유-실리콘 질화막을 형성하는 단계; 상기 증착 챔버를 퍼지하는 단계; 상기 수소-함유 실리콘 질화막에 질소 플라즈마 처리를 수행하여 실리콘 질화막을 형성하는 단계; 및 상기 증착 챔버를 퍼지하는 단계를 포함할 수 있다.

[0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 실리콘 전구체로서 클로라이드계 실리콘 전구체를 사용할 경우, 실리콘 전구체 내의 염소(Cl)를 제거하기 위해 질소-함유 반응 물질이 필요하다. 이때, 상기 질소-함유 반응 물질로서 NH_3를 사용할 경우, 증착되는 수소 함유-실리콘 질화막의 표면은 $NH/SiNH_2$일 수 있다. 상기 $NH/SiNH_2$ 표면은 SiN 증착시, 박막 내의 수소 함량이 높아질 수 있다. 상기와 같이 박막 내 수소의 밀도가 높아질 경우, 박막 밀도가 감소될 수 있다.

[0038] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 질소 플라즈마 처리를 수행함으로써 수소 및 질소가 존재하는 수소-함유 실리콘 질화막의 표면($NH/SiNH_2$)이 수소가 제거된 수소-비함유 실리콘 질화막의 표면(>Si=N)으로 전환되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0039] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 질소 플라즈마 처리에 의해 실리콘 질화막의 질소/실리콘의 비율을 화학양론적 수치에 가깝게 높일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 질소 플라즈마 처리에 의해 상기 실리콘 질화막의 $NH/SiNH_2$ 표면이 Si=N로 전환될 수 있다. 상기 표면이 Si=N일 경우, 배어(bare) 실리콘 질화막일 수 있다. 더불어, 상기 표면에 존재하는 =N의 우수한 반응성으로 인해 적은 양의 실리콘 전구체로도 표면 포화상태를 형성할 수 있어, 실리콘 전구체의 주입량을 현저히 낮출 수 있다. 이에 따라, 저온에서 우수한 막질을 갖는 실리콘 질화막의 증착이 가능하고, 종래의 ALD 공정만을 이용하거나 또는 종래의 PEALD 공정을 이용하는 경우보다 전구체 주입량을 현저히 낮출 수 있고, 증착 속도 또한 향상시킬 수 있다.

[0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 질소 플라즈마는 약 0.05 W/cm^2 내지 약 5 W/cm^2의 단위면적당 파워를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 질소 플라즈마는 약 0.05 W/cm^2 내지 약 5 W/cm^2, 약 0.1 W/cm^2 내지 약 5 W/cm^2, 약 0.5 W/cm^2 내지 약 5 W/cm^2, 약 1 W/cm^2 내지 약 5 W/cm^2, 약 2 W/cm^2

내지 약 5 W/cm^2, 약 3 W/cm^2 내지 약 5 W/cm^2, 약 4 W/cm^2 내지 약 5 W/cm^2, 약 0.05 W/cm^2 내지 약 4 W/cm^2, 약 0.05 W/cm^2 내지 약 3 W/cm^2, 약 0.05 W/cm^2 내지 약 2 W/cm^2, 약 0.05 W/cm^2 내지 약 1 W/cm^2, 약 0.05 W/cm^2 내지 약 0.5 W/cm^2, 또는 약 0.05 W/cm^2 내지 약 0.1 W/cm^{2}의 단위면적당 파워를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 질소 플라즈마의 파워가 상기 범위보다 낮을 경우, 충분한 에너지를 수득하지 못해 박막 증착 속도가 느려지고, 증착된 박막 내 불순물의 함량이 높아질 수 있다. 예를 들어, 상기 질소 플라즈마의 파워가 상기 범위보다 높을 경우, 증착되는 박막이 플라즈마 손상을 받아 박막의 질이 저하될 수 있다.

[0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 질소-함유 반응 물질이 플라즈마 상(phase)으로 주입되는 경우, 상기 플라즈마는 약 0.05 W/cm^2 내지 약 5 W/cm^{2}의 단위면적당 파워를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 플라즈마는 약 0.05 W/cm^2 내지 약 5 W/cm^2, 약 0.1 W/cm^2 내지 약 5 W/cm^2, 약 0.5 W/cm^2 내지 약 5 W/cm^2, 약 1 W/cm^2 내지 약 5 W/cm^2, 약 2 W/cm^2 내지 약 5 W/cm^2, 약 3 W/cm^2 내지 약 5 W/cm^2, 약 4 W/cm^2 내지 약 5 W/cm^2, 약 0.05 W/cm^2 내지 약 4 W/cm^2, 약 0.05 W/cm^2 내지 약 3 W/cm^2, 약 0.05 W/cm^2 내지 약 2 W/cm^2, 약 0.05 W/cm^2 내지 약 1 W/cm^2, 약 0.05 W/cm^2 내지 약 0.5 W/cm^2, 또는 약 0.05 W/cm^2 내지 약 0.1 W/cm^{2}의 단위면적당 파워를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 질소-함유 반응 물질의 플라즈마의 파워가 상기 범위보다 낮을 경우, 충분한 에너지를 수득하지 못해 박막 증착 속도가 느려지고, 증착된 박막 내 불순물의 함량이 높아질 수 있다. 예를 들어, 상기 질소-함유 반응 물질의 플라즈마의 파워가 상기 범위보다 높을 경우, 증착되는 박막이 플라즈마 손상을 받아 박막의 질이 저하될 수 있다.

[0042] 본원의 일 구현예에 따른 실리콘 질화막(Silicon Nitride; SiN)은 열적 ALD 또는 플라즈마-강화 ALD(plasma-enhanced ALD; PEALD)에 의하여 형성될 수 있다. 상기 PEALD는 불완전한 반응을 최소화하여 증착 속도를 높이고 퍼지 시간을 줄여 최종적으로 공정시간을 단축시킬 수 있는 효과가 있다.

[0044] 본원의 제 2 측면은, 챔버; 상기 챔버 내에 구비되며, 하나 이상의 기재가 안착되는 기재 지지부; 및 상기 챔버 내에 소스 가스 및 서로 다른 둘 이상의 반응 가스를 각각 공급하는 가스 공급부; 및 상기 가스 공급부의 제어를 통해 박막 증착 공정을 제어하는 제어부를 더 포함하는, 박막 증착 장치를 제공한다.

[0045] 본원의 일 구현예예 있어서, 상기 가스 공급부는 상기 소스 가스를 공급하는 소스 가스 공급부, 상기 반응 가스를 각각 공급하는 복수의 반응 가스 공급부, 및 상기 소스 가스 또는 반응 가스의 공급 전 퍼지 가스를 공급하는 하나 이상의 퍼지 가스 공급부를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0046] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 가스 공급부는 각각의 가스 원료와 연결된 가스 주입부들을 통하여 가스들을 공급받는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0047] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 박막 증착 장치는 플라즈마 발생부를 추가 포함하며, 상기 하나 이상의 반응 가스를 상기 기재 상에 플라즈마 상태로 공급하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0048] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 반응 가스는 상기 플라즈마 발생부로 직접 연결되어 공급될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0049] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제어부는 상기 기재 지지부 또는 상기 가스 공급부를 회전 또는 이동시켜 상기 기재 지지부와 상기 가스 공급부의 상대적 배치 상태를 제어하여, 각 기재에 대하여 소스 가스 공급, 반응 가스 공급 및 퍼지 가스 공급을 순차적으로 수행하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0050] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 가스 공급부는 평면 상에 공간적으로 분할되어 배치된 상기 소스 가스 공급부, 제 1 반응 가스 공급부, 제 2 반응 가스 공급부, 및 이들 사이에 위치한 퍼지 가스 공급부들을 포함하고, 상기 제어부는 상기 챔버 내에 소스 가스 공급, 제 1 및 제 2 반응 가스 공급, 퍼지 가스 공급을 동시에 수행하면서, 상기 기재 지지부를 회전 또는 이동시켜 각 기재에 대하여 소스 가스 공급, 퍼지 가스 공급, 제 1 반응 가스 공급, 퍼지 가스 공급, 제 2 반응 가스 공급, 및 퍼지 가스 공급을 순차적으로 수행하도록 하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0051] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제어부는 각 기재에 대하여 소스 가스 공급 또는 반응 가스 공급을 각각 수행한 후, 전체 기재에 대하여 퍼지 가스 공급 처리를 수행하도록 하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있

다.

[0052] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 가스 공급부는 길이 방향으로 순차적으로 배치된 제 1 퍼지 가스 공급부, 소스 가스 공급부, 제 2 퍼지 가스 공급부, 제 1 반응 가스 공급부, 제 3 퍼지 가스 공급부 및 제 2 반응 가스 공급부를 포함하고, 상기 제어부는 상기 기재 지지부를 이동시켜 상기 가스 공급부와 상기 기재의 상대적 배치 상태를 제어하여, 상기 기재 안착부에 안착된 기재에 대하여 소스 가스 공급 처리, 반응 가스 공급 처리 및 퍼지 가스 공급 처리를 순차적으로 수행하도록 하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0053] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제어부는 상기 소스 가스 공급부를 구동하여 상기 챔버 내에 실리콘 전구체를 주입하여 상기 실리콘 전구체를 상기 기재상에 흡착시키는 단계; 상기 퍼지 가스 공급부를 구동하여 제 1 퍼지 동작을 수행하는 단계; 제 1 반응 가스 공급부 및 플라즈마 발생부의 구동을 통해 상기 챔버 내에 제 1 반응 가스를 플라즈마 상태로 제공하여 상기 기재 상에 수소 함유-실리콘 질화막을 형성하는 단계; 상기 퍼지 가스 공급부를 구동하여 제 2 퍼지 동작을 수행하는 단계; 및 제 2 반응 가스 공급부 및 플라즈마 발생부의 구동을 통해 상기 챔버 내에 제 2 반응가스를 플라즈마 상태로 제공하여 상기 기재상에 실리콘 질화막을 형성하는 단계를 순차적으로 수행하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0054] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 복수의 반응 가스 공급부는 질소-함유 물질을 공급하는 제 1 반응 가스 공급부 및 질소 가스를 공급하는 제 2 반응 가스 공급부를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0055] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 가스 공급부는 불활성 기체를 상기 퍼지 가스로서 공급하는 것일 수 있으나, 이에 제하되지 않을 수 있다.

[0056] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 박막 증착 장치는 원자층 증착(ALD)을 이용하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0057] 본원의 일 구현예에 따른 실리콘 질화막의 증착 장치에 의해 실리콘 전구체를 적은 양만 공급하여도 포화(saturation)가 가능하므로 공정시간을 단축할 수 있다.

[0059] 이하에서는, 본원에 따른 구현예를 도면을 참조하여 설명한다. 그러나 본원은 첨부 도면에 제한되지 않는다.

[0061] 도 1은, 본원에 따른 박막 증착 장치를 개략적으로 나타낸 것으로서, 상기 장치는 챔버(10), 상기 챔버(10) 내에 위치하는 가스 공급부(100), 상기 가스 공급부(100)와 대향하는 기재 지지부(200)를 포함한다. 상기 기재 지지부(200) 상에는 하나 이상의 기재(300)가 위치할 수 있다. 또한 상기 장치는 플라즈마 발생부(101) 및 상기 가스 공급부(100) 등을 구동시켜 박막 증착 공정을 제어하는 제어부(20)를 포함할 수 있다.

[0063] 먼저, 상기 챔버(10)내로 상기 기재 지지부(200) 상에 위치한 상기 기재(300)를 로딩시킨 후, 상기 챔버(10) 내에 상기 가스 공급부(100)를 통하여 소스 가스로서 실리콘 전구체를 주입한다. 상기 실리콘 전구체는 상기 기재(300)의 표면과 반응하여 상기 기재 상에 흡착된다.

[0064] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 가스 공급부는 클로라이드계 실리콘 전구체, 아미드(amide)계 실리콘 전구체, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 실리콘 전구체를 상기 소스 가스로서 공급하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0065] 예를 들면, 상기 소스 가스는 SiH_2Cl_2, $SiHCl_3$, SiH_3Cl, $SiCl_4$, Si_2Cl_6, Si_3Cl_8, Si_4Cl_{10}, R_xSiCl_{4-x}($0<x<4$인 정수), $R_xSi_2Cl_{6-x}$($0<x<6$인 정수), $R_xSi_3Cl_{8-x}$($0<x<8$인 정수), $R_xSi_4Cl_{10-x}$($0<x<10$인 정수), $H_2Si[N(C_2H_5)_2]_2$(BTBAS), $SiH_2[N(C_2H_5)_2]_2$(BDEAS), $SiH[N(CH_3)_2]_3$(TDMAS), $SiH_3[N(C_3H_7)_2]$(DIPAS), $SiH_3[N(CH_3)_2]$(DMAS), $SiH_3[N(CH_3C_2H_5)]$(EMAS), $SiH_3[N(C_2H_5)_2]$(DEAS), $(R_1R_2N)_nSiH_{4-n}$($0<n<4$인 정수), $(R_1R_2R_3Si)_nNH_{3-n}$($0<n<3$인 정수), $(R_1R_2R_3Si)_nN_xH_y$($n>0$, $x>0$, 및 $y>0$인 정수), $((CH_3)_3Si)_2N(SiH(CH_3)N(CH_3)_2)$[(dimethylaminomethylsilyl)bis(trimethylsilyl)amine], $(CH_3)_3SiN(SiH(CH_3)N(CH_3)_2)_2$[bis(dimethylaminomethylsilyl)(trimethylsilyl)amine], $C_4H_{17}NSi_3$[Bis(dimethylsilyl)silylamine], $(((CH_3)_2N)SiH(CH_3))_3N$)[tris(dimethylamino)(methylsilyl)amine], $C_7H_{25}N_3Si_3$[Bis(dimethylaminomethylsilyl)(methylsilyl)amine], 링구조를 가지는 $C_8H_{22}N_2Si_2$ (1,3-di-isopropylamino-2,4-dimethylcyclosilazane) , $C_6H_{18}N_2Si_2$ (1,2,2,3,4,4-hexamethyl-1,3,2,4-diazadisiletidine), 알콕사이드, $Si(C_2H_5O)_4$, $Si(NCO)_4$, SiH_4, 및 Si(II) 전구체로서 1,4-다이-아이소프로필-1,3-다이아자부타디엔 실리콘(1,4-di-isopropyl-1,3-

diazabutadiene silicon), 1,4-다이-메틸-1,3-다이아자부타디엔 실리콘(1,4-di-methyl-1,3-diazabutadiene silicon), 1,4-다이-에틸-1,3-다이아자부타디엔 실리콘(1,4-di-ethyl-1,3-diazabutadiene silicon), 1,4-다이-아이소프로필-1,3-다이다이아자부타디엔 실리콘(1,4-di-isopropyl-1,3-didiazabutadiene silicon), 1,4-다이-부틸-1,3-다이아자부타디엔 실리콘(1,4-di-butyl-1,3-diazabutadiene silicon), 1,4-다이-아자-부탄-1,4-다이-터트-부틸-2,2-다이-메틸 실리콘(1,4-di-aza-butane-1,4-di-tert-butyl-2,2-di-methyl silicon), 4-터트-부틸-1,4-다이-아자-부탄-3,3-다이-메틸-1-에틸 실리콘(4-tert-butyl-1,4-di-aza-butane-3,3-di-methyl-1-ethyl silicon), ($R_1NCH=CHNR_2$)Si(II), ($R_1NR_2NR_3$)Si(II), 및 이들의 조합들로 이루어진 군로 이루어진 군으로부터 선택되는 실리콘 전구체이며, 여기서 상기 R은 각각 독립적으로 수소, C_{1-20}의 선형 또는 분지형의 알킬기, C_{3-20}의 불포화 또는 방향족 고리기인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0066] 다음으로, 상기 챔버(10) 내에 상기 가스 공급부(100)를 통하여 제1반응가스를 주입하여, 상기 기재(300) 상에 수소 함유-실리콘 질화막을 형성한다. 여기서 상기 제1 반응가스는 질소-함유 반응 물질일 수 있으며 상기 수소 함유-실리콘 질화막은 상기 기재 상에 흡착된 실리콘 전구체와 상기 질소-함유 반응 물질이 반응하여 형성되는 것일 수 있다.

[0067] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 질소-함유 반응 물질은 N_2, NH_3, R_xNH_{3-x}, N_2H_4, $R_xN_2H_{4-x}$, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있다. 이때, 상기 질소-함유 반응 물질 각각에 포함되는 상기 R은 C_{1-20}의 선형 또는 분지형의 알킬기를 포함하며, x는 0 내지 4의 정수이다. 예를 들어, 상기 R은 각각 독립적으로 C_{1-20}, C_{1-15}, C_{1-10}, C_{1-6}, C_{1-5}, 또는 C_{1-3}의 선형 또는 분지형의 알킬기를 포함하는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 R은 각각 독립적으로 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵실, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 노나데실, 에이코실, 또는 이들의 가능한 모든 이성질체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0068] 상기 가스 공급부(100)의 일부 상측에는 각 반응 가스 공급시 RF 신호를 인가하는 플라즈마 발생부(101)가 위치할 수 있다. 여기서 제 1 반응가스인 질소-함유 반응 물질은 상기 플라즈마 발생부(101)에 의하여 상기 챔버(10) 내의 상기 기재 상에 플라즈마 상(phase)으로 공급될 수도 있다. 상기 질소-함유 반응 물질이 플라즈마 상(phase)으로 주입되는 경우, 상기 플라즈마는 약 0.05 W/cm^2 내지 약 5 W/cm^2의 단위면적당 파워를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 플라즈마는 약 0.05 W/cm^2 내지 약 5 W/cm^2, 약 0.1 W/cm^2 내지 약 5 W/cm^2, 약 0.5 W/cm^2 내지 약 5 W/cm^2, 약 1 W/cm^2 내지 약 5 W/cm^2, 약 2 W/cm^2 내지 약 5 W/cm^2, 약 3 W/cm^2 내지 약 5 W/cm^2, 약 4 W/cm^2 내지 약 5 W/cm^2, 약 0.05 W/cm^2 내지 약 4 W/cm^2, 약 0.05 W/cm^2 내지 약 3 W/cm^2, 약 0.05 W/cm^2 내지 약 2 W/cm^2, 약 0.05 W/cm^2 내지 약 1 W/cm^2, 약 0.05 W/cm^2 내지 약 0.5 W/cm^2, 또는 약 0.05 W/cm^2 내지 약 0.1 W/cm^2의 단위면적당 파워를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 질소-함유 반응 물질의 플라즈마의 파워가 상기 범위보다 낮을 경우, 충분한 에너지를 수득하지 못해 박막 증착 속도가 느려지고, 증착된 박막 내 불순물의 함량이 높아질 수 있다. 예를 들어, 상기 질소-함유 반응 물질의 플라즈마의 파워가 상기 범위보다 높을 경우, 증착되는 박막이 플라즈마 손상을 받아 박막의 질이 저하될 수 있다.

[0069] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 실리콘 전구체로서 클로라이드계 실리콘 전구체를 사용할 경우, 실리콘 전구체 내의 염소(Cl)를 제거하기 위해 질소-함유 반응 물질이 필요하다. 이때, 상기 질소-함유 반응 물질로서 NH_3를 사용할 경우, 증착되는 실리콘 질화막의 표면은 $NH/SiNH_2$ 일 수 있는데, 상기 $NH/SiNH_2$ 표면은 SiN 증착시, 박막 내의 수소 함량이 높아서 박막 밀도가 감소될 수 있다.

[0070] 그런 다음, 상기 챔버(10) 내로 상기 가스 공급부(100)를 통해 제2반응가스를 공급한다. 여기서 제2반응가스는 질소일 수 있으며 상기 플라즈마 발생부(101)에 의하여 상기 챔버(10) 내의 상기 기재(300) 상에 질소 플라즈마 상태로 공급될 수 있다. 본 단계에서는 상기 수소-함유 실리콘 질화막에 질소 플라즈마 처리가 되어 실리콘 질화막이 형성된다.

[0071] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 질소 플라즈마 처리를 수행함으로써 상기 도 2(a)에 도시된 바와 같은 수소 및 질소가 존재하는 수소-함유 실리콘 질화막의 표면($NH/SiNH_2$)이 도 2(b)에 도시된 바와 같이 상기 수소가 제거된 수소-비함유 실리콘 질화막의 표면(>Si=N)으로 전환된다. 즉, 질소 플라즈마 처리에 의해 실리콘 질화막의

질소/실리콘의 비율을 화학양론적 수치에 가깝게 높일 수 있다. 또는, 상기 질소 플라즈마 처리에 의해 상기 실리콘 질화막의 $NH/SiNH_2$ 표면이 Si=N로 전환될 수 있다. 질소 플라즈마 처리에 의하여 막의 표면에 =N이 존재하게 되면 반응성이 우수해져 적은 양의 실리콘 전구체로 표면 포화상태를 형성할 수 있다. 이에 따라, 저온에서 우수한 막질을 갖는 실리콘 질화막의 증착이 가능하고, 종래의 ALD 공정만을 이용하거나 또는 종래의 PEALD 공정을 이용하는 경우보다 전구체 주입량을 현저히 낮출 수 있고, 증착 속도 또한 향상시킬 수 있다.

[0072] 상기 질소 플라즈마는 약 0.05 W/cm^2 내지 약 5 W/cm^2의 단위면적당 파워를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 질소 플라즈마는 약 0.05 W/cm^2 내지 약 5 W/cm^2, 약 0.1 W/cm^2 내지 약 5 W/cm^2, 약 0.5 W/cm^2 내지 약 5 W/cm^2, 약 1 W/cm^2 내지 약 5 W/cm^2, 약 2 W/cm^2 내지 약 5 W/cm^2, 약 3 W/cm^2 내지 약 5 W/cm^2, 약 4 W/cm^2 내지 약 5 W/cm^2, 약 0.05 W/cm^2 내지 약 4 W/cm^2, 약 0.05 W/cm^2 내지 약 3 W/cm^2, 약 0.05 W/cm^2 내지 약 2 W/cm^2, 약 0.05 W/cm^2 내지 약 1 W/cm^2, 약 0.05 W/cm^2 내지 약 0.5 W/cm^2, 또는 약 0.05 W/cm^2 내지 약 0.1 W/cm^2의 단위면적당 파워를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 질소 플라즈마의 파워가 상기 범위보다 낮을 경우, 충분한 에너지를 수득하지 못해 박막 증착 속도가 느려지고, 증착된 박막 내 불순물의 함량이 높아질 수 있다. 예를 들어, 상기 질소 플라즈마의 파워가 상기 범위보다 높을 경우, 증착되는 박막이 플라즈마 손상을 받아 박막의 질이 저하될 수 있다.

[0073] 본원의 일 구현예에 있어서, 상술한 상기 각 단계의 전 또는 후에 상기 챔버(10)를 퍼지하는 것을 추가로 포함할 수 있다. 예를 들면, 실리콘 전구체를 주입하여 실리콘 전구체를 상기 기재(300) 표면과 반응시켜 상기 기재 상에 흡착시키는 단계 후 상기 챔버(10)를 퍼지하여 반응 부산물을 제거한 다음, 상기 질소-함유 반응 물질의 플라즈마를 주입하여 상기 기재(300) 상에 수소 함유-실리콘 질화막을 형성하는 단계 후 다시 상기 챔버(10)를 퍼지할 수 있다. 그런 다음, 상기 수소-함유 실리콘 질화막에 질소 플라즈마 처리를 수행하여 실리콘 질화막을 형성한 다음 다시 챔버(10)를 퍼지하는 단계를 수행할 수 있다.

[0074] 상기 퍼지 가스는 불활성 기제로서 Ar 또는 N_2를 포함할 수 있다. 상기 각 단계의 전 또는 후에 퍼지를 수행하는 경우, 표면과 원료 물질 간의 화학 결합에서 생성된 부산물과 물리 흡착된 전구체를 제거해 주어 표면에 화학 흡착된 반응물만 남도록 할 수 있다.

[0075] 본원의 일 구현예에 있어서, 상술한 각 단계를 순차적으로 반복 수행하여 상기 기재(300) 상에 실리콘 질화막을 증착할 수 있다. 원하는 두께의 실리콘 질화막을 얻을 때까지 상술한 단계는 반복할 수 있으며, 본원의 일 구현예에 따라 반복 공정에 의해 실리콘 질화막을 증착할 경우, 소량의 실리콘 전구체를 주입하여도 우수한 막질을 갖는 실리콘 질화막을 증착할 수 있고 증착 속도도 높일 수 있다.

[0077] 이하에서는 본원의 일 구현예에 따른 증착 장치의 구조를 자세히 설명한다. 그러나 본원은 하기 도면에 제한되지 않는다.

[0078] 도 1, 도 3a 내지 도 3c, 도 4a, 도 4b 및 도 5를 참조하면, 본 발명의 일 구현예에 따른 박막 증착 장치는 챔버(10), 상기 챔버(10) 내에 위치하는 가스 공급부(100), 기재 지지부(200), 및 상기 기재 지지부(200) 상에 구비된 하나 이상의 기재(300)를 포함한다. 상기 박막 증착 장치는 상기 반응 가스에 기반하여 플라즈마를 발생시키는 플라즈마 발생부(101) 및 상기 가스 공급부(100)의 제어를 통해 박막 증착 공정을 제어하는 제어부(20)를 더 포함할 수 있다.

[0079] 또한, 상기 플라즈마 발생을 위한 RF 제어부(미도시)와 연결될 수 있는 연결부(21,22)를 포함할 수 있다. 또한, 상기 반응 가스는 상기 연결부(21,22)를 통하여 상기 플라즈마 발생부로 직접 연결되어 공급될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0080] 상기 가스 공급부(100)는 가스 주입부(30)를 통해 주입되는 소스 가스 및 퍼지 가스를 각각 소스 가스 공급부(110), 및 하나 이상의 퍼지 가스 공급부(P)로 나누어 공급할 수 있다. 제 1 및 제 2 반응 가스는 플라즈마 발생부(101)와 연결될 수 있으며 제 1 반응 가스 공급부(120), 제 2 반응 가스 공급부(130)로 나누어 공급할 수 있다. 여기서, 상기 제 1 반응 가스 공급부(120) 및 제 2 반응 가스 공급부(130)는 상기 플라즈마 발생부(101)와 연결되어 장치 구동 시 제 1 및 제 2 반응가스를 플라즈마 상태로 공급할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0081] 상기 기재 지지부(200) 상에는 하나 이상의 기재(300)가 안착될 수 있으며, 제어부(20)는 상기 기재(300)에 대

하여 소스 가스, 제 1 및 제 2 반응 가스 및 퍼지 가스가 공급될 수 있도록 상기 기재 지지부(200) 또는 상기 가스 공급부(100)의 상대적 회전 상태를 제어하여 그 위치를 얼라인할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0082] 상기 가스 공급부(100)는 평면 상에서 공간적으로 분할 배치된 소스 가스 공급부(110), 제 1 반응 가스 공급부(120), 제 2 반응 가스 공급부(130) 및 이들 사이에 위치하는 퍼지 가스 공급부(P)들을 포함할 수 있다. 가스 공급부의 형상은 이에 한정되지 않으며, 도 4a 또는 도 4b에 도시한 바와 같이 가스 공급부는 소스 가스 공급부(111, 112), 제 1 반응 가스 공급부(121, 122) 및 제 2 반응 가스 공급부(131, 132) 및 이들의 중앙에 또는 외곽에 위치하는 퍼지 가스 공급부(P)를 포함할 수 있으며, 이에 제한되지 않는다.

[0083] 상기 제어부(20)는 가스 공급부(100)를 제어하여 상기 기재(300)에 대하여 소스 가스, 제 1 및 제2 반응 가스를 순차적으로 공급할 수 있다. 또한 제어부(200)는 상기 기재(300) 상에 소스 가스 또는 제 1 및 제2 반응 가스의 공급하기 전에 선택적으로 퍼지 가스를 공급할 수도 있다. 상기 제어부는 상기 기재 지지부(200) 또는 상기 가스 공급부(100)의 회전 또는 위치 제어를 통하여 각 기재에 대하여 소스 가스 공급 처리, 반응 가스 공급 처리 및 퍼지 가스 공급 처리를 수행하도록 할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0084] 도 3a 내지 도 3c를 참조하여 예를 들어 설명하면, 제어부(20)는 상기 가스 주입부(30)와 연결된 상기 가스 공급부(100)를 통하여 소스 가스, 제 1 및 제 2반응 가스, 퍼지 가스를 동시에 상기 챔버(10) 내에 공급한다. 그리고, 상기 기재 지지부(200)를 회전시켜 복수의 기재(300) 상에 순차적으로 소스 가스, 제 1 반응 가스 및 제2 반응 가스가 공급되도록 위치를 제어할 수 있다. 즉, 소스 가스, 퍼지 가스 및 복수의 반응 가스를 동시에 서로 상이한 영역에 각각 공급하되, 기재 지지부(200)를 회전시키면서 각각의 기재에 대한 소스 가스 공급 처리, 제 1 퍼지 가스 공급 처리, 제 1 반응 가스 공급 처리, 제 2 퍼지 가스 공급 처리 및 제 2 반응 가스 공급 처리가 순차적으로 수행되도록 제어할 수 있다. 여기서는 기재 지지부(200)가 회전하는 것으로 도시하였으나 이에 제한되지 않으며 가스 공급부(100) 또는 가스 공급부(100) 및 기재 지지부(200) 모두가 회전 또는 이동할 수도 있다. 여기서 상기 각각의 모든 가스들은 상기 가스 주입부(30)를 통과하여 가스 공급부(100)로 공급될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0085] 도 3c는 도 3a의 A-B 단면도를 나타내는 것으로서, 가스 주입부(30)를 통하여 주입된 제 1 반응 가스가 제 1 반응 가스 공급부(120) 상에 연결된 플라즈마 발생부(101)에 의해 플라즈마 상으로 가스 공급부(100, 120)를 통하여 기재 상에 공급되는 것을 나타낸다.

[0086] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 제어부(20)는 소스 가스, 반응 가스 또는 퍼지 가스 각각을 순차적으로 상기 챔버(10) 내에 공급하여 상기 복수의 기재(300) 상에 실리콘 질화막을 증착할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0087] 상기 제어부(20)는 상기 기재 지지부(200)에 배치된 기재(300)가 소스 가스, 제 1 반응 가스, 제 2 반응 가스를 순차적으로 공급받을 수 있도록 가스 공급부(100)와 기재 지지부(200)의 위치를 제어하면서, 상기 기재(300) 상에 원하는 두께의 실리콘 질화막이 생성될 때까지 계속적으로 챔버(10) 내에 가스를 공급할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0088] 도 3a 내지 도 3c에서는 세미-배치(semi-batch) 타입의 박막 증착 장치로 설명하였으나, 이에 제한되지 않으며 본 발명은 도 5와 같이 인-라인 타입의 박막 증착 장치에도 적용될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0089] 도 5는 인-라인 타입의 박막 증착 장치의 유닛을 도시한 개략도이다. 도 5를 참조하면, 인-라인 타입 장치의 유닛의 가스공급부(100)는 길이 방향으로 순차적으로 배치된 소스 가스 공급부(113), 퍼지 가스 공급부(P), 잔류 가스 배기부(E), 제 1 반응 가스 공급부(123), 제 2 반응 가스 공급부(133)를 포함할 수 있다. 퍼지 가스 공급부(P) 및 잔류 가스 배기부(E)의 경우에는 각 가스 공급부의 사이에 위치에 구비될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0090] 상기 가스공급부(100)의 하부에 기재 지지부(200)가 위치한다. 기재 상에는 하나 이상의 기재(300)가 안착되며, 상기 기재 지지부(200)의 이동에 의해 상기 기재(300)가 각각 순서대로 인-라인 타입의 박막 증착 장치 유닛을 통과할 수 있다. 따라서, 상기 기재(300) 상에 소스 가스, 제 1 반응 가스, 제 2 반응 가스가 순차적으로 공급되어 실리콘 질화막이 형성될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0091] 상기 기재 지지부(200)를 계속적으로 회전시켜 상기 기재(300)가 상기 유닛을 1 회 이상 통과하도록 하여 원하는 두께의 박막을 형성할 수 있다. 본 발명의 다른 구현예에 따른 박막 증착 장치는 도 5에 도시한 유닛을 n개 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0092] 본원의 일 구현예에 있어서, 인-라인 타입의 박막 증착 장치에도 마찬가지로, 플라즈마 발생부가 제 1 반응 가스 공급부(123), 제 2 반응 가스 공급부(133)에 구비되어 기재(300) 상에 제 1 플라즈마 및 제 2 플라즈마로서 공급될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0094] 이하, 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0096] **박막의 제조 및 특성 평가**

[0098] **[비교예 1] 열적ALD방법에 의한 실리콘 질화막의 증착**

[0099] 실리콘 전구체로서 Si_2Cl_6 (hexachloro disilane, HCD)를 사용하였고, 상기 실리콘 전구체의 주입량은 1 x 10^6 L 부터 5 x 10^7 L까지 변경하여 사용하였다. 질소-함유 반응 물질로서 NH_3를 사용하였으며, 상기 질소-함유 반응 물질의 주입량은 1 x 10^9 L로 고정하였다. 300℃에서 도 6(a)에 도시한 프로세스를 수행하여 50 사이클 동안 Si_2Cl_6 및 NH_3를 교대로 노출함으로써 실리콘 질화 박막을 증착하였다.

[0101] **[실시예 1] 열적 ALD 방법 및 N_2 플라즈마 처리에 의한 실리콘 질화막의 증착**

[0102] 질소 플라즈마 처리를 수행한 것 이외에 비교예와 동일하게 실리콘 질화막을 증착하였다. 상기 질소 플라즈마 처리는 1.5 Torr, 100 W, 50 s의 조건으로 도 6(b)에 도시한 프로세스를 각 싸이클 마다 수행하였다.

[0103] 상기 질소 플라즈마 처리는 열적 ALD에 의해 증착된 실리콘 질화 박막의 $SiNH_2$ 표면을 Si=N로 바꾸기 위하여 실리콘 전구체(Si_2Cl_6)를 주입하기 전에 수행하였다. 상기 질소 플라즈마 처리의 효과를 관찰하기 위하여 Si_2Cl_6 전구체의 포화 주입량(saturation dose)의 변화를 분석하였다.

[0104] 도 7은 비교예 1과 실험예 1에 따라 Si_2Cl_6 전구체의 양에 따라 증착된 박막의 두께 변화를 도시한 그래프이다.

[0105] 도 7에 도시한 바와 같이, 실시예 1에 따라 질소 플라즈마 처리를 수행하여 증착한 경우, 질소 플라즈마 처리를 수행하지 않은 비교예 1과 비교하여 적은 양의 실리콘 전구체를 사용하여 SiN을 증착할 수 있음을 알 수 있다.

[0106] 종래에 알려진 Si_2Cl_6와 NH_3의 ALD 온도 구간은 515℃ 내지 557℃이며, 이때 증착 속도는 약 0.2 nm/cycle[K.park et al., Thin Solid Films, 517, 3975-3978, 2009]인데, 비교예 1에 따라 300℃의 증착 온도에서 질소 플라즈마의 처리 없이 열적 ALD공정만 사용할 경우, Si_2Cl_6 전구체가 1 x 10^7 L까지 증가함에 따라 박막의 증착 속도는 0.034 nm/cycle에서 0.059 nm/cycle까지 증가하였으며, 이때 Si_2Cl_6 전구체의 포화 주입량은 1 x 10^7 L이였다. 따라서 비교예 1에 따른 공정은 저온에서 SiN 박막 증착이 잘 되지 않았음을 알 수 있었다.

[0107] 이와는 달리, 실시예 1에 따라 질소 플라즈마 처리 단계를 사용할 경우, 실리콘 질화 박막의 증착 속도는 0.1 nm/cycle 내지 0.11 nm/cycle으로 비교예 1 보다 약 2배 높은 값을 보였으며, Si_2Cl_6 전구체의 포화 주입량이 1 x 10^6 L까지 줄어들었다. 이를 통해 열적 ALD 공정에 질소 플라즈마 처리를 도입함으로써 저온에서 ALD에 의해 SiN 증착 반응을 향상시킬 수 있는 것임을 확인할 수 있었다.

[0109] **[비교예 2] 플라즈마 ALD방법에 의한 SiN의 증착**

[0110] 열적 ALD 방법을 대신하여 도 8(a)에 도시한 바와 같은 PEALD 방법을 이용한 것을 제외하고 비교예 1과 동일한 방법으로 SiN을 증착하였다.

[0112] **[실시예 2] 플라즈마 ALD 방법 및 질소 플라즈마에 의한 SiN의 증착**

[0113] 열적 ALD 방법을 대신하여 도 8(b)에 도시한 PEALD 방법을 이용한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 SiN을 증착하였다.

[0114] 도 9는 비교예 2 및 실시예 2에 따라 Si_2Cl_6 전구체의 양에 따라 증착된 박막의 두께 변화를 도시한 그래프이다.

[0115] 비교예 2와 같이 PEALD 공정만 사용한 경우, Si_2Cl_6 전구체가 2 x 10^7 L까지 증가함에 따라 박막의 증착 속도는

0.05 nm/cycle에서 0.93 nm/cycle까지 증가하였으며, 이때 Si_2Cl_6 전구체의 포화 주입량은 2 x 10^7 L 이였다.

[0116] 그러나, 실시예 2와 같이 질소 플라즈마 처리 단계를 사용할 경우, Si_2Cl_6 전구체의 포화 주입량이 1 x 10^7 L까지 줄어 들었다. 이를 통해 PEALD 공정 또한 질소 플라즈마 처리를 도입함으로써 저온에서 Si_2Cl_6 전구체 주입 시간을 단축 시킬 수 있는 것임을 확인할 수 있었다.

[0118] **[비교예 3] $SiH_2[N(C_2H_5)_2]_2$ 를 이용한PEALD에 의한 SiN 증착**

[0119] $SiH_2[N(C_2H_5)_2]_2$ (bisdiethyl amino silane, BEDAS)를 실리콘 전구체로 사용한 것을 제외하고는 비교예 2와 동일한 방법으로 실리콘 질화막을 증착하였다.

[0121] **[실시예 3] $SiH_2[N(C_2H_5)_2]_2$ 를 이용한PEALD + N_2 플라즈마 처리에 의한 SiN 증착**

[0122] $SiH_2[N(C_2H_5)_2]_2$ (bisdiethyl amino silane, BEDAS)를 실리콘 전구체로 사용한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 실리콘 질화막을 증착하였으며, N_2 플라즈마 처리는 7초 동안 수행하였다.

[0124] **[실시예 4] $SiH_2[N(C_2H_5)_2]_2$ 를 이용한PEALD + N_2 플라즈마 처리에 의한 SiN 증착**

[0125] N_2 플라즈마 처리를 21초 동안 수행한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 실리콘 질화막을 증착하였다.

[0127] **[실시예 5] $SiH_2[N(C_2H_5)_2]_2$ 를 이용한PEALD + N_2 플라즈마 처리에 의한 SiN 증착**

[0128] N_2 플라즈마 처리를 49초 동안 수행한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 실리콘 질화막을 증착하였다.

[0129] 도 10은 비교예 3 및 실시예 4 내지 6에 따라 증착된 박막 두께를 보여주는 그래프이다.

[0130] 도 10을 참조하면, 비교예 3과 같이 NH_3 플라즈마만 처리한 경우에는 박막 증착이 거의 이루어지지 않았으며, 실시예 4 내지 6과 같이 N_2 플라즈마 처리를 수행한 경우 증착 속도가 증가한 것을 알 수 있다. 이는 NH_3 플라즈마에 의해 형성된 NH-말단(NH-terminated) 표면은 처음 중간 반응(first half reaction)에서 H 및 NH 로 피막(passivation) 된 표면에 의해 $SiH_2[N(C_2H_5)_2]_2$의 흡착이 되지 않아 증착되지 않은 것으로 예상된다.

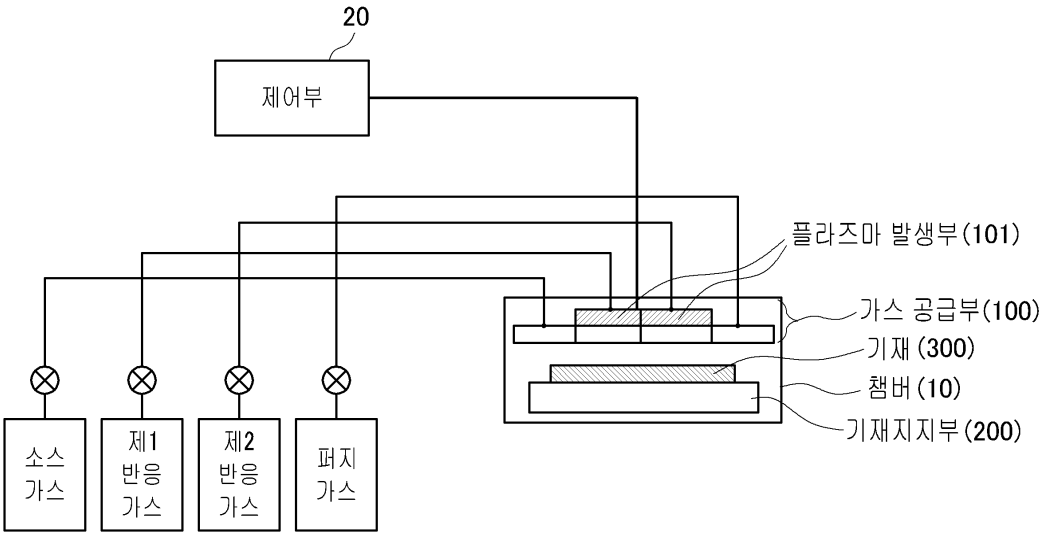
[0131] 그리고, 실시예 4 내지 6과 같이 N_2 플라즈마를 처리한 경우 N_2 플라즈마에 의해 형성된 배위 결합 없는(under-coordinated) 표면에 처음 중간 반응에서 $SiH_2[N(C_2H_5)_2]_2$ 의 흡착이 잘 되고 두 번째 중간 반응(second half reaction)에서 전구체의 리간드를 제거하여 다시 초기의 표면 상태인 배위 결합 없는 표면을 형성하여 증착 반응이 잘 이루어 진 것으로 예상되었다. N_2 플라즈마 처리 시간을 증가시켰을 때 증착 속도가 점차 증가되는 것으로 보아 NH-말단 표면이 배위 결합 안된 표면으로 변한 것으로 판단되었다.

[0133] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

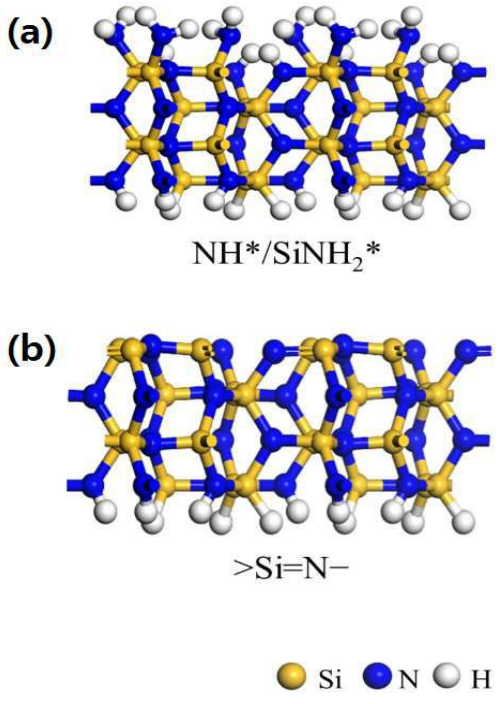
[0134] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

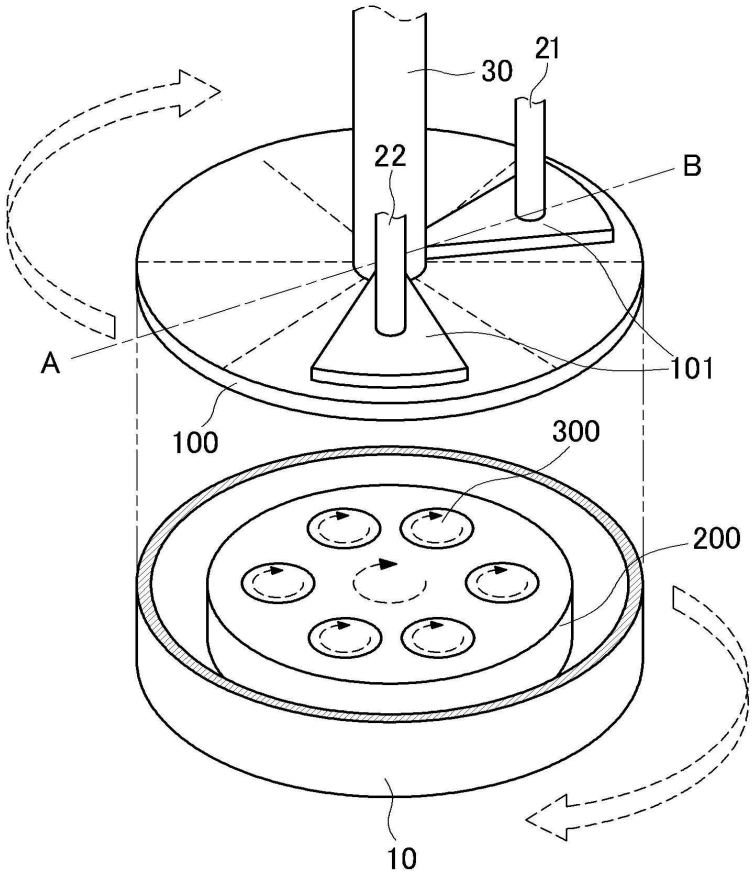
도면1


20
제어부
플라즈마 발생부(101)
가스 공급부(100)
기재(300)
챔버(10)
기재지지부(200)
소스 가스
제1 반응 가스
제2 반응 가스
퍼지 가스

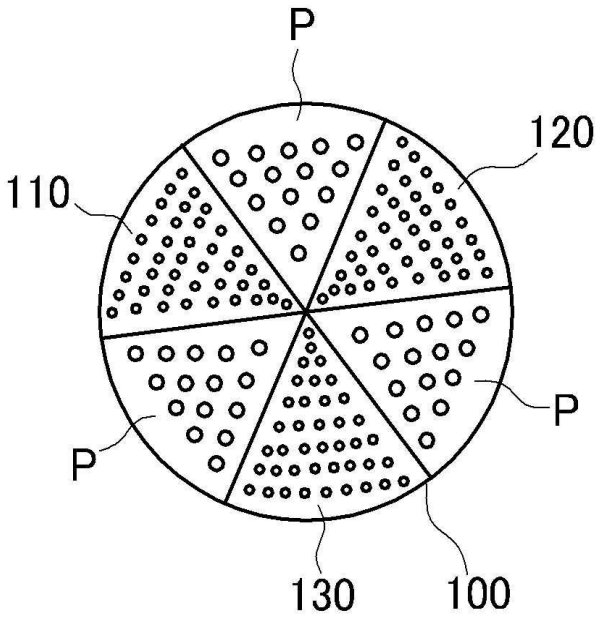
도면2


(a)
NH*/SiNH2*
(b)
>Si=N−
Si
N
H

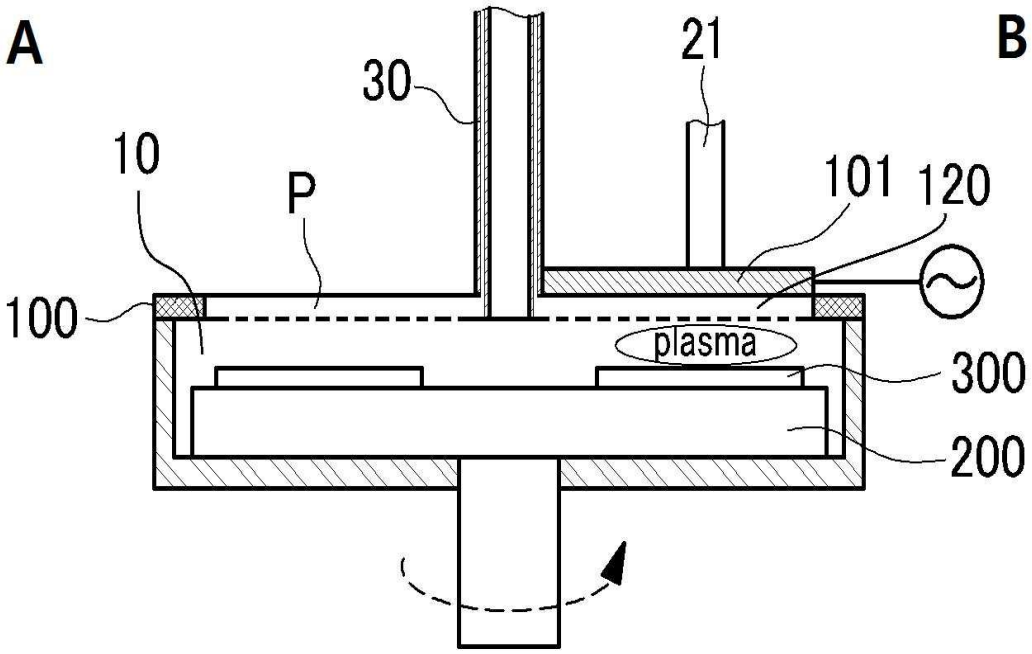
도면3a



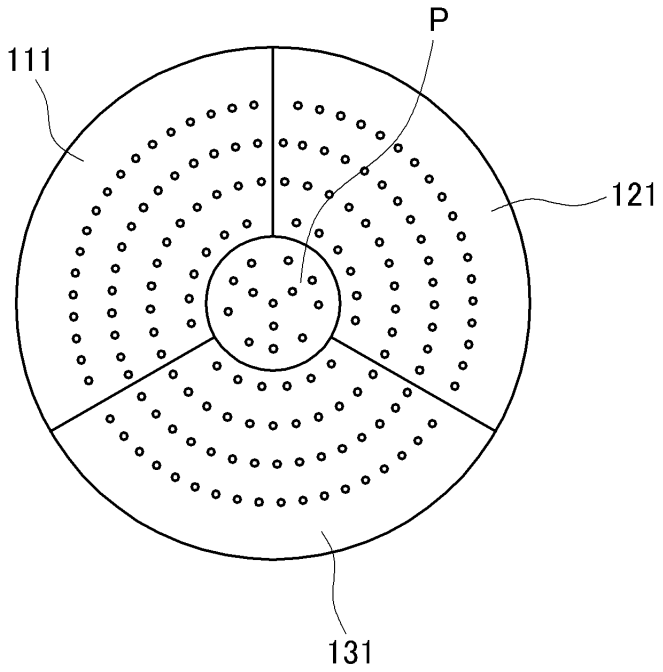
도면3b



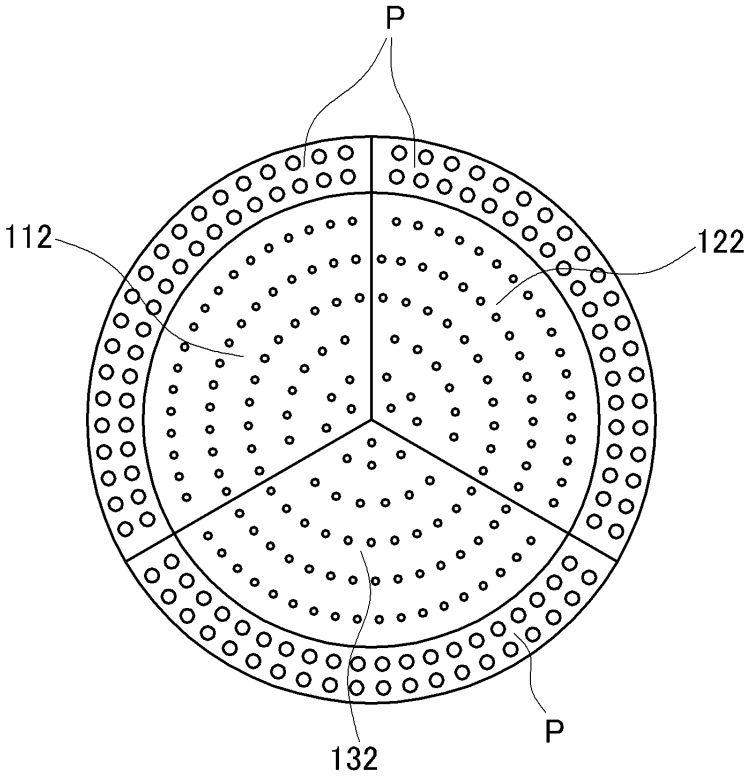
도면3c



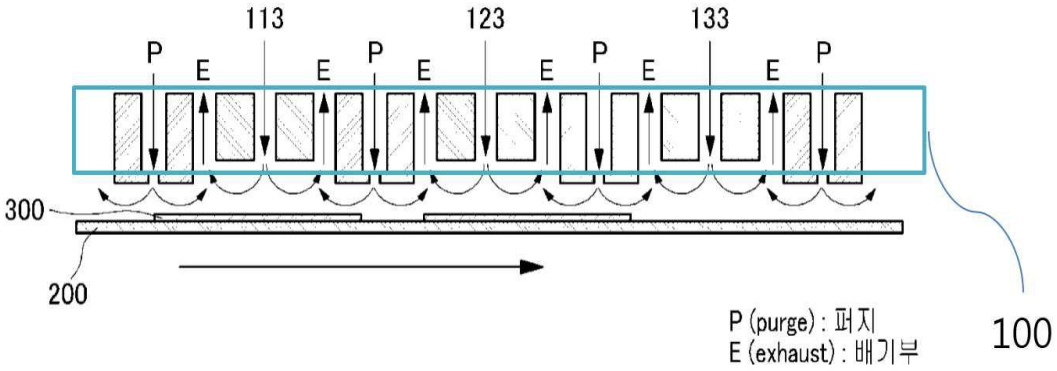
도면4a



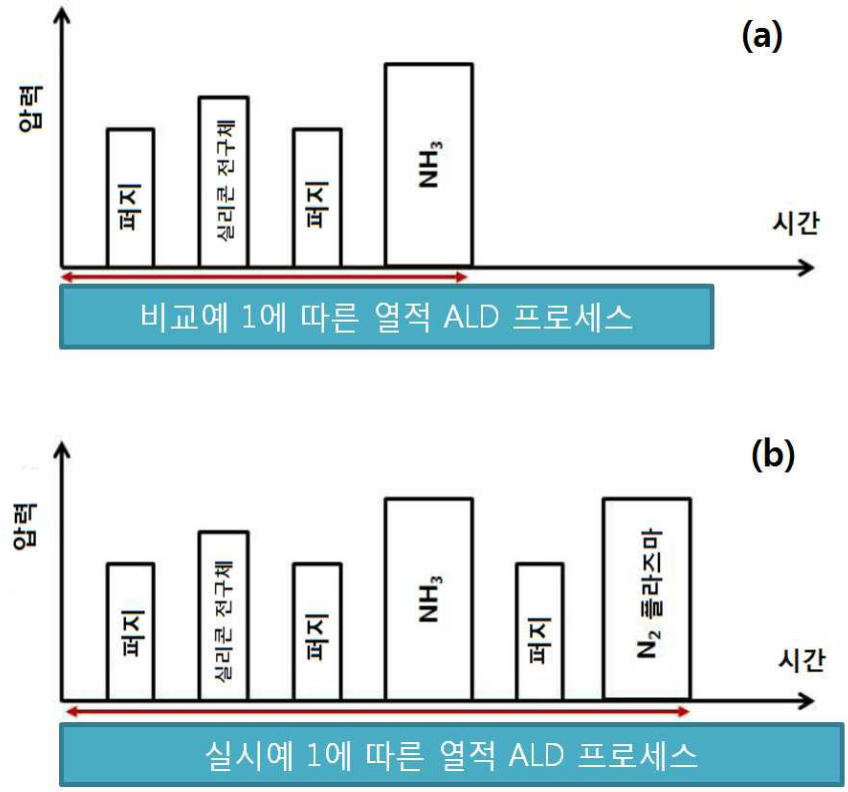
도면4b


P
112
122
P
132

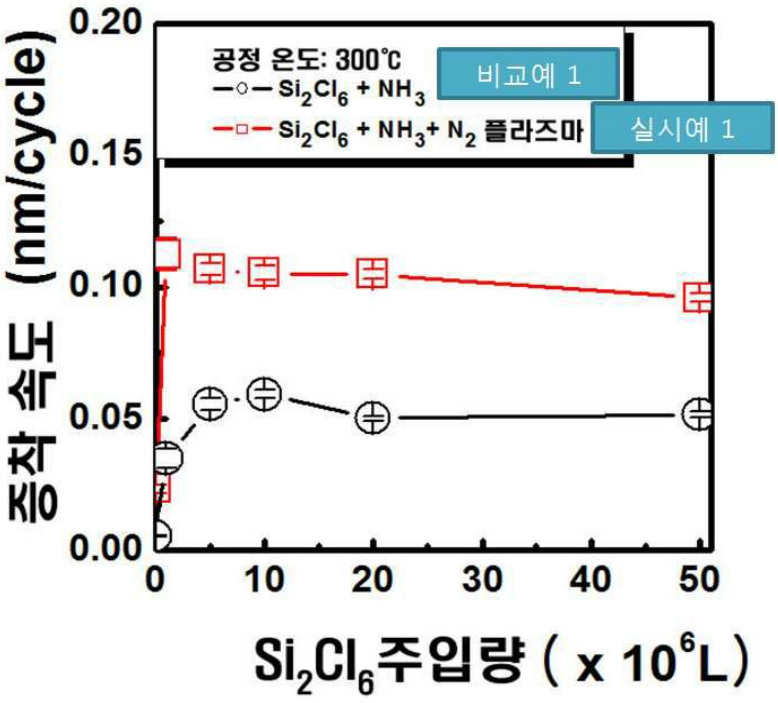
도면5


113
123
133
P
E
E
P
E
E
P
E
E
P
300
200
P (purge) : 퍼지
E (exhaust) : 배기부
100

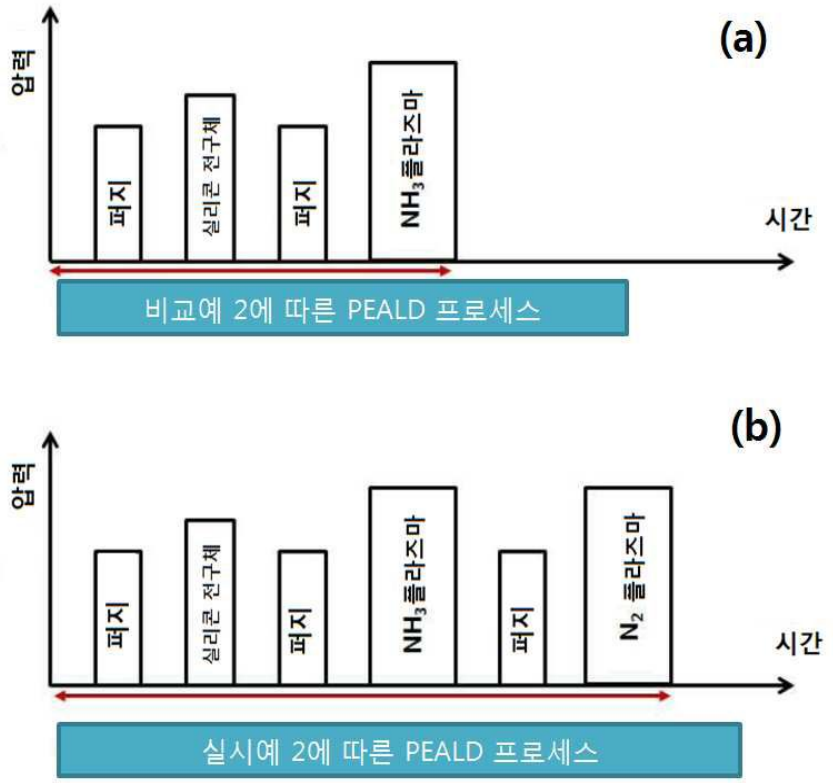
도면6


(a)
압력
퍼지
실리콘 전구체
퍼지
NH_3
시간
비교예 1에 따른 열적 ALD 프로세스
(b)
압력
퍼지
실리콘 전구체
퍼지
NH_3
퍼지
N_2 플라즈마
시간
실시예 1에 따른 열적 ALD 프로세스

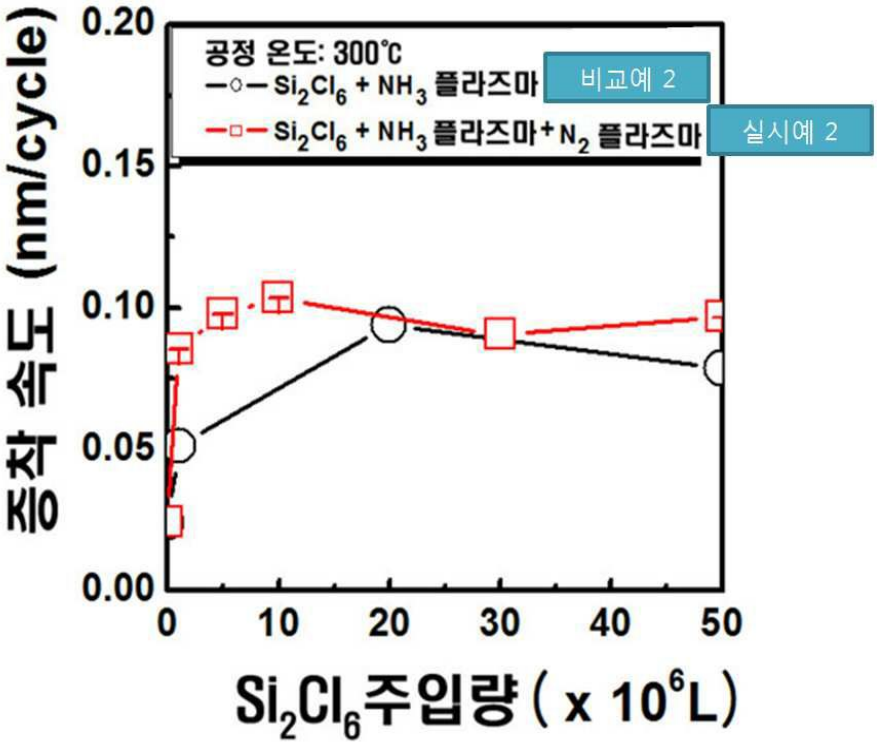
도면7


공정 온도: 300℃
$Si_2Cl_6 + NH_3$
$Si_2Cl_6 + NH_3 + N_2$ 플라즈마
비교예 1
실시예 1
증착 속도 (nm/cycle)
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
0
10
20
30
40
50
Si_2Cl_6주입량 (x 10^6L)

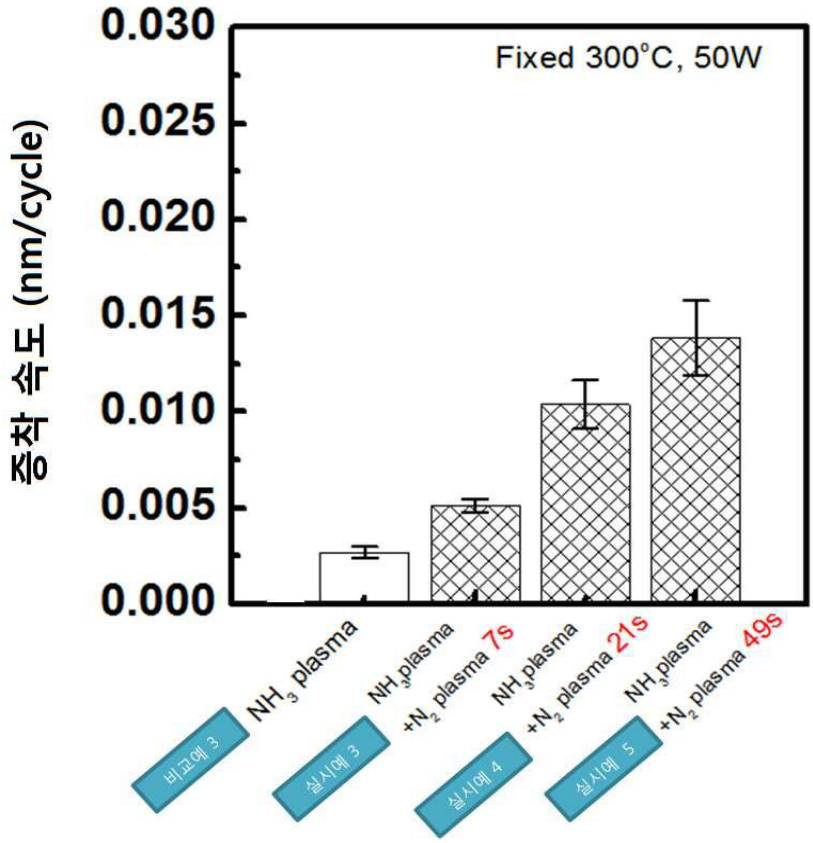
도면8


(a)
압력
퍼지
실리콘 전구체
퍼지
NH_3플라즈마
시간
비교예 2에 따른 PEALD 프로세스
(b)
압력
퍼지
실리콘 전구체
퍼지
NH_3플라즈마
퍼지
N_2 플라즈마
시간
실시예 2에 따른 PEALD 프로세스

도면9


공정 온도: 300℃
$Si_2Cl_6 + NH_3$ 플라즈마
비교예 2
$Si_2Cl_6 + NH_3$ 플라즈마 + N_2 플라즈마
실시예 2
증착 속도 (nm/cycle)
0.00
0.05
0.10
0.15
0.20
0
10
20
30
40
50
Si_2Cl_6주입량 (x 10^6L)

도면10



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 제3항

【변경전】

상기 증착 챔버

【변경후】

증착 챔버