

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
H01L 21/203

(45) 공고일자 2005년05월03일  
(11) 등록번호 10-0486637  
(24) 등록일자 2005년04월22일

(21) 출원번호 10-2002-0046449  
(22) 출원일자 2002년08월07일

(65) 공개번호 10-2004-0013494  
(43) 공개일자 2004년02월14일

(73) 특허권자 학교법인 포항공과대학교  
경북 포항시 남구 효자동 산31번지

(72) 발명자 이시우  
경상북도포항시남구지곡동756번지교수아파트9-1301  
강상우  
서울특별시용산구후암동254-40

(74) 대리인 오규환  
장성구

심사관 : 이윤직

(54) 원자층 화학증착법을 이용한 다성분 박막의 증착

요약

본 발명은 원자층 화학증착법(ALCVD)을 이용한 다성분 박막의 증착에 관한 것으로서, ALCVD의 원료 주입 단계에서, 서로 반응성이 없는 2종 이상의 원료기체를 동시에 주입하고, 이때 상기 원료기체는 증착시키고자 하는 조성비에 해당하는 각각의 양으로 조절하여 주입됨을 특징으로 하며, 본 발명의 방법에 의하면, 목적하는 조성의 다성분 박막을 용이하고 신속하게 증착시킬 수 있다.

대표도

도 1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 하나의 실시양태로서 2가지 원료를 동시에 주입하는 ALCVD법에 사용되는 장치의 개략도이고,

도 2는 본 발명에 따른 실시예 1에서 증착된 지르코늄 실리케이트 박막의 증착 온도에 따른 박막 조성(Zr/(Zr+ Si))의 변화 그래프이고,

도 3은 본 발명에 따른 실시예 1에서 증착된 지르코늄 실리케이트 박막의 증착 온도에 따른 박막 증착속도(A/cycle)의 변화 그래프이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 원자층 화학증착법을 이용한 다성분 박막의 증착에 관한 것으로, 구체적으로는 선별된 2종 이상의 원료를 동시에 주입함으로써 목적하는 바에 따라 다양하게 조절된 조성의 다성분 박막을 용이하고 신속하게 증착시킬 수 있는 원자층 화학증착법에 관한 것이다.

반도체 소자용 다성분 단층 또는 다층 극초박막은 단일 조성의 박막으로는 불가능한 특성을 나타낼 수 있다는 장점 때문에 다양한 분야에서 응용되고 있으며, 이 경우 극초박막의 제조에 유리한 원자층 화학증착법(ALCVD, Atomic Layer Chemical Vapor Deposition)이 주로 사용된다.

그러나, 일반적으로, ALCVD는 원자층 한층을 증착하는데 기본적으로 4단계의 공정(원료기체 주입→원료기체 퍼지→반응기체 주입→반응기체 퍼지)을 필요로 하기 때문에 공정시간이 길다는 단점을 갖는다.

특히, ALCVD를 이용하여 다성분 박막을 증착시키는 경우에는, 원료들의 예비기상반응에 의한 부산물의 생성 가능성 및 목적하는 조성비로의 성분 조절의 어려움 때문에 원료 각각을 별도로 주입한 후 퍼지시키고 있어서, 기본적인 4단계에 추가로 2단계 이상을 필요로 하여 공정시간이 더욱 길어진다는 문제가 있었다.

이에 본 발명자들은 예의 연구한 결과, 원자층 화학증착법의 원료 주입 단계에서, 선별된 2종 이상의 원료를 동시에 주입함으로써 목적하는 조성의 다성분 박막을 용이하고 신속하게 증착시킬 수 있음을 발견하고 본 발명을 완성하게 되었다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 목적하는 바에 따라 다양하게 조성을 조절하면서 신속하게 다성분 박막을 증착시킬 수 있는 원자층 화학증착법을 제공하는 것이다.

### 발명의 구성 및 작용

상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명에서는, 원자층 화학증착법을 이용하여 다성분 박막을 제조함에 있어서, 원료 주입 단계에서, 서로 반응성이 없는 2종 이상의 원료기체를 동시에 주입하고, 이때 상기 원료기체는 증착시키고자 하는 조성비에 해당하는 각각의 양으로 조절하여 주입됨을 특징으로 하는 방법을 제공한다.

이하 본 발명에 대하여 보다 상세히 설명한다.

본 발명에 따른 다성분 박막은 다성분 단층, 다성분 및 단성분 다층, 또는 다성분 다층의 형태일 수 있다. 다성분 단층 박막 제조시에는, 서로 반응성이 없는 2종 이상의 원료기체를 동시에 주입한 다음 반응기체를 주입하는데, 증착시키고자 하는 조성비에 해당하는 원료기체 각각의 주입량은 운반기체의 양, 원료 증기압(버블러의 온도), 밸브의 온/오프(on/off) 펄스주입시간 등에 의해 조절할 수 있다. 이때, 원료기체의 주입량을 잘 조절하기 위해서는 원료(전구체) 자체의 기화특성 및 분해특성의 평가가 선행되어야 한다.

다성분 및 단성분 다층 박막 제조시에는, 상기한 바와 같이 다성분 단층 박막을 제조한 다음 단일 성분 원료기체만을 주입하여서 다성분 박막과 단성분 박막을 번갈아 증착시킬 수 있으며, 다른 조성의 다성분 박막을 번갈아 증착시켜 다성분 다층 박막도 제조할 수 있다.

본 발명에서 증착가능한 다성분 박막의 예로는 지르코늄 실리케이트, hafnium 실리케이트, 란타넘 실리케이트, 란타넘 알루미늄네이트, 스트론튬 티타네이트 및 비스머스 란타넘 티타네이트 박막 등을 들 수 있다.

이러한 다성분 단층 및 다층 박막은 원자층 화학증착 장치에 설치된 원료 용기(버블러)의 수에 따라 다양한 조합으로 증착 가능하며, 2개의 버블러를 가진 ALCVD 장치의 개략도를 도 1에 나타내었다.

또한, 상기한 ALCVD가 응용된 직접 액체 주입 원자층 화학증착법(Direct Liquid Injection(DLI) ALCVD)에서도, 목적하는 다성분 단층 및 다층 박막의 구성성분에 해당하는 종류의 원료(서로 반응하지 않는) 각각을 용매에 용해시켜 용액을 제조한 다음 각각의 용액을 기화기에 주입하여 기화된 원료를 반응기로 동시에 공급함으로써 다성분 박막을 증착시킬 수 있다.

본 발명에 따른 원료로는 화학증착가능한 모든 전구체를 사용할 수 있고, 반응기체로는 물, 과산화수소, 오존, 산소 및 산소라디칼과 같은 산화력을 갖는 것이면 모두 가능하다.

이와 같은 본 발명의 ALCVD에 의하면, 박막 특성이 우수한 다성분 박막을 목적하는 바에 따라 다양하게 조성을 조절하면서 신속하게(단성분 박막 제조시와 동일한 시간동안) 증착시킬 수 있다. 본 발명의 ALCVD에 의해 형성된 다성분 박막은 금속막, 산화막, 질화막 등 모든 박막을 포함하며, 단층 또는 다층 박막의 형태로 반도체 소자에 유용하게 사용될 수 있다.

이하, 본 발명을 하기 실시예에 의거하여 좀더 상세하게 설명하고자 한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐 한정하지는 않는다.

### 실시예 1 : 다성분 단층 박막의 증착

도 1에 도시된 본 발명에 따른 ALCVD 장치를 사용하여 Si 기판 위에 지르코늄 실리케이트 막을 성장시켰다. 원료로서 서로 반응성이 없는  $\text{Si}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_4$  및  $\text{Zr}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_4$  을 사용하였고, 반응기체로는  $\text{H}_2\text{O}$  를, 퍼지기체로는 아르곤을 사용하였다. 1 Torr의 반응기 압력 하에서, 상기 두 원료의 기체를 동시에 싸이클 당 2초 동안 반응기에 주입하고, 퍼지기체를 500sccm의 유량으로 싸이클 당 2초 동안 주입하였다. 이때, 원료  $\text{Si}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_4$  를 담은 버블러의 온도는  $80^\circ\text{C}$  로, 원료  $\text{Zr}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_4$  을 담은 버블러의 온도는  $60^\circ\text{C}$  로 유지하였다. 또한, 운반기체 아르곤의 주입량은 20sccm이었고, 반응기체  $\text{H}_2\text{O}$  의 주입시간 및 버블러의 온도는 각각 싸이클 당 2초 및  $30^\circ\text{C}$  이었다. 이때, 기판의 온도를 200 내지  $400^\circ\text{C}$  내에서 변화시켰다.

형성된 지르코늄 실리케이트 박막에 대해, XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 분석을 수행하여 증착 온도에 따른 박막 내 조성의 변화를 측정하여 도 2에 나타내었다. 도 2로부터, 증착 온도가 증가할수록 실리콘 원소의 함량이 증가하는 것을 알 수 있다. 또한, 증착된 지르코늄 실리케이트 박막의 증착 온도에 따른 박막 증착속도( $\text{\AA}/\text{cycle}$ )의 변화를 측정하여 도 3에 나타내었다. 도 3으로부터, 본 발명에 따르면 다성분 박막을 빠른 속도로 용이하게 증착시킬 수 있음을 알 수 있다.

또한, 기판 온도  $250^\circ\text{C}$  에서 증착된 지르코늄 실리케이트 박막의 유전상수가 8인 것으로 미루어 볼 때, 본 발명에 의해 박막 특성이 우수한 박막이 증착되었음을 알 수 있다.

실시예 2 : 다성분 및 단성분 다층 박막의 증착

상기 실시예 1과 동일한 방법으로 지르코늄 실리케이트 박막을 성장시킴에 있어서, 기판 온도  $250^\circ\text{C}$  에서 150 싸이클을 수행하여 약 10nm의 박막을 증착시켰다. 이어, 상기 지르코늄 실리케이트 박막 제조시와 동일한 조건하에서 실리콘 원료기체의 주입을 멈추고 지르코늄 원료기체만을 주입하였는데, 지르코늄 산화막의 경우 원자층 화학증착법을 통해  $250^\circ\text{C}$  에서  $0.6\text{\AA}/\text{cycle}$  의 증착속도 및 20 정도의 유전상수를 갖는다는 실험결과를 바탕으로 150 싸이클을 수행하여 두께 약 10nm의 지르코늄 산화막을 증착시켜, 지르코늄 실리케이트와 지르코늄 산화막으로 이루어진 다층 박막을 제조하였다.

형성된 다층 박막의 유전상수가 12인 것으로 미루어 볼 때, 본 발명에 의해 박막 특성이 우수한 박막이 증착되었음을 알 수 있다.

**발명의 효과**

상기한 바와 같이, 본 발명의 ALCVD에 의하면, 박막 특성이 우수한 다성분 박막을 목적하는 바에 따라 다양하게 조성을 조절하면서 용이하고 신속하게 증착시킬 수 있다.

**(57) 청구의 범위**

**청구항 1.**

원자층 화학증착법을 이용하여 지르코늄 실리케이트 박막을 제조하는 방법에 있어서, 원료기체로서 서로 반응성이 없는  $\text{Si}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_4$  기체와  $\text{Zr}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_4$  기체를 증착시키고자 하는 조성비에 해당하는 각각의 양으로 동시에 주입하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 2.**

삭제

**청구항 3.**

삭제

**청구항 4.**

삭제

**청구항 5.**

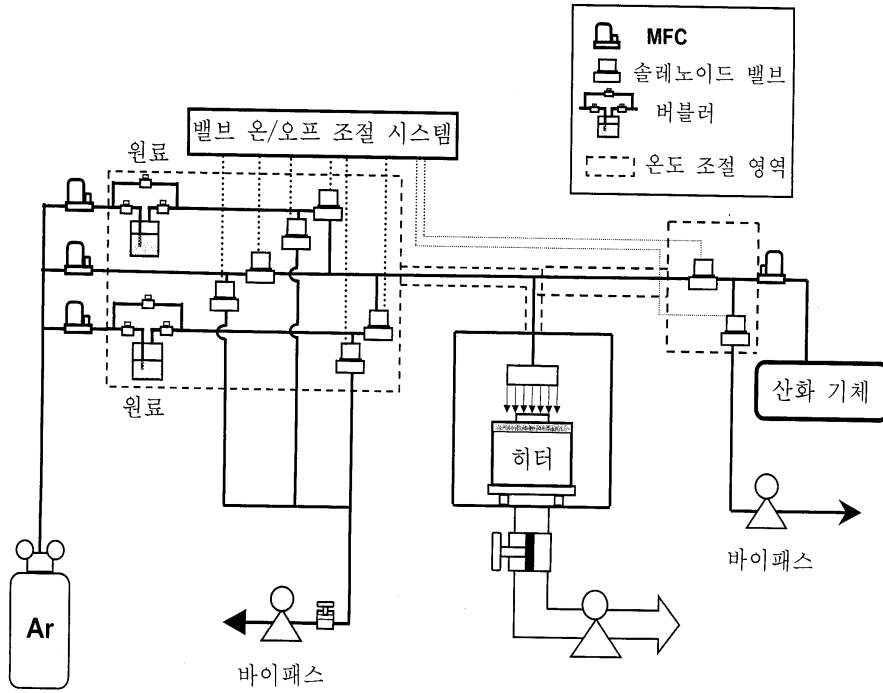
삭제

**청구항 6.**

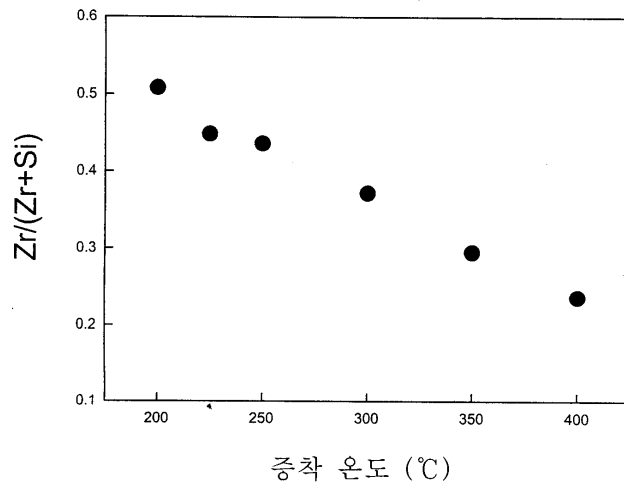
삭제

**도면**

도면1



도면2



도면3

