



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년03월15일  
(11) 등록번호 10-2510722  
(24) 등록일자 2023년03월13일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C23C 16/34 (2006.01) C23C 16/36 (2006.01)  
C23C 16/40 (2006.01) C23C 16/455 (2006.01)  
C23C 16/56 (2006.01) H01L 21/02 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
C23C 16/345 (2013.01)  
C23C 16/36 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2021-7042716(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2017년07월26일  
심사청구일자 2022년01월24일
- (85) 번역문제출일자 2021년12월27일
- (65) 공개번호 10-2022-0000992
- (43) 공개일자 2022년01월04일
- (62) 원출원 특허 10-2021-7026923  
원출원일자(국제) 2017년07월26일  
심사청구일자 2021년09월23일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2017/043890
- (87) 국제공개번호 WO 2018/022719  
국제공개일자 2018년02월01일
- (30) 우선권주장  
62/367,260 2016년07월27일 미국(US)  
15/654,426 2017년07월19일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌  
KR1020100130612 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자  
버슈머트리얼즈 유에스, 엘엘씨  
미국 아리조나 템피 사우스 리버 파크웨이 8555  
(우: 85284)
- (72) 발명자  
찬드라 하리핀  
미국 92078 캘리포니아주 샌 마르코스 솔리 웨이 1702  
레이 신지안  
미국 92081 캘리포니아주 비스타 체리우드 스트리트 1928  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 4 항

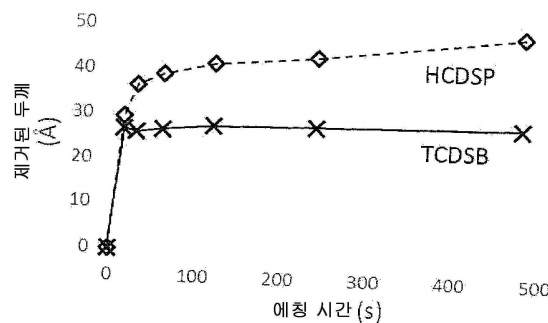
심사관 : 송호근

(54) 발명의 명칭 탄소 도핑된 규소 함유 필름을 위한 조성물 및 이 조성물을 사용하는 방법

(57) 요약

본 명세서에는 전자 장치를 제조하기 위한 조성물 및 이 조성물을 사용하는 방법이 기술되어 있다. 보다 구체적으로, 본 명세서에는, 낮은 유전 상수(< 4.0) 및 높은 산소 애칭 저항성을 갖는 규소 함유 필름, 예컨대 탄소 도핑된 산화규소(이에 국한되지 않음)의 증착을 위한 화합물, 및 그 화합물을 포함하는 조성물 및 방법이 기술되어 있다.

대표도



(52) CPC특허분류

*C23C 16/401* (2013.01)

*C23C 16/45536* (2013.01)

*C23C 16/45553* (2013.01)

*C23C 16/56* (2013.01)

*H01L 21/02126* (2013.01)

*H01L 21/02326* (2013.01)

(72) 발명자

**말리카주난 아누파마**

미국 92078 캘리포니아주 샌 마르코스 윈드미어 드  
라이브 1640

**김 무성**

대한민국 13602 경기도 성남시 분당구 불정로 119  
아파트 805-1404

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

1,1,1,3,3,3-헥사클로로-2,2-디메틸-1,3-디실라프로판, 1,1,1,3,3,3-헥사클로로-2-에틸-1,3-디실라프로판, 1-클로로-1,3-디실라시클로부탄, 1-브로모-1,3-디실라시클로부탄, 1,3-디클로로-1,3-1,3-디실라시클로부탄, 1,3-디브로모-1,3-디실라시클로부탄, 1,1,3-트리클로로-1,3-디실라시클로부탄, 1,1,3-트리브로모-1,3-디실라시클로부탄, 1,1,3,3-테트라브로모-1,3-디실라시클로부탄, 1,3-브로모-1,3-디메틸-1,3-디실라시클로부탄, 1,1,3,3,5,5-헥사클로로-1,5-디메틸-1,3,5-트리실라펜탄, 1,1,1,5,5,5-헥사클로로-3,3-디메틸-1,3,5-트리실라펜탄, 1,1,3,5,5-펜타클로로-1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리실라펜탄, 1,1,1,5,5,5-헥사클로로-1,3,5-트리실라펜탄, 및 1,1,5,5-테트라클로로-1,3,5-트리실라펜탄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1개의 Si-C-Si 또는 2개의 Si-C-Si 연결부를 갖는 규소 전구체 화합물.

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

열적 ALD 공정을 통해 15 원자% 내지 30 원자%의 범위에 있는 탄소 함량을 갖는 탄소 도핑된 산화규소 필름을 형성시키는 방법으로서,

(a) 표면 피처를 포함하는 하나 이상의 기판을 반응기 내에 배치하는 단계;

(b) 반응기를 25°C 내지 150°C의 범위에 있는 하나 이상의 온도로 가열하고, 임의로 반응기를 100 torr 이하의 압력으로 유지하는 단계;

(c) 1,1,1,3,3,3-헥사클로로-2-메틸-1,3-디실라프로판, 1,1,1,3,3,3-헥사클로로-2,2-디메틸-1,3-디실라프로판, 1,1,1,3,3,3-헥사클로로-2-에틸-1,3-디실라프로판, 1-클로로-1,3-디실라시클로부탄, 1-브로모-1,3-디실라시클로부탄, 1,3-디클로로-1,3-1,3-디실라시클로부탄, 1,3-디브로모-1,3-디실라시클로부탄, 1,1,3-트리클로로-1,3-디실라시클로부탄, 1,1,3-트리브로모-1,3-디실라시클로부탄, 1,1,3,3-테트라브로모-1,3-디실라시클로부탄, 1,3-브로모-1,3-디메틸-1,3-디실라시클로부탄, 1,1,3,3,5,5-헥사클로로-1,5-디메틸-1,3,5-트리실라펜탄, 1,1,1,5,5,5-헥사클로로-3,3-디메틸-1,3,5-트리실라펜탄, 1,1,3,5,5-펜타클로로-1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리실라펜탄, 1,1,1,5,5,5-헥사클로로-1,3,5-트리실라펜탄, 및 1,1,5,5-테트라클로로-1,3,5-트리실라펜탄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 전구체 및 촉매를 반응기 내로 도입하는 단계;

(d) 비활성 가스로 퍼지하는 단계;

(e) 반응기 내로 수증기를 제공하여 전구체뿐만 아니라 촉매와 반응시켜 증착된 그대로의 탄소 도핑된 산화규소 필름을 형성시키는 단계;

(f) 비활성 가스로 퍼지하여 반응 부산물을 제거하는 단계;

(g) 단계 (c) 내지 단계 (f)를 반복하여 원하는 두께의 탄소 도핑된 산화규소를 제공하는 단계

를 포함하는 방법.

**청구항 4**

제3항에 있어서, 300°C 내지 700°C의 온도에서 열적 어닐링에 의한 탄소 도핑된 산화규소 필름의 증착후 처리를 수행하는 단계를 더 포함하는 방법.

**청구항 5**

제3항에 있어서, 수소 함유 플라즈마에 의한 탄소 도핑된 산화규소 필름의 수소 플라즈마 처리를 수행하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

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

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] **관련 출원에 대한 교차 참조**

[0002] 본 출원은 2017년 7월 19일자 출원된 미국 출원 번호 15/654,426 및 2016년 7월 27일자로 출원된 미국 가출원 번호 62/367,260의 이익을 우선권 주장한 것이다. 미국 출원 번호 15/654,426 및 미국 가출원 번호 62/367,260의 개시내용은 그 전체가 본 명세서에 참고 인용된다.

[0003] 본 개시내용의 주제는 2016년 2월 4일자로 출원된 PCT 출원 번호 PCT/US2016/016514에 관한 것이다. PCT 출원 번호 PCT/US2016/016514의 개시내용은 본 명세서에 참고 인용된다.

[0004] **발명의 기술분야**

[0005] 본 명세서에는 전자 장치를 제조하기 위한 조성물 및 방법이 기술되어 있다. 보다 구체적으로, 본 명세서에는, 낮은 유전 상수(< 4.0) 및 높은 산소 애싱 저항성을 갖는 규소 함유 필름, 예컨대 탄소 도핑된 산화규소, 탄소 도핑된 질화규소, 탄소 도핑된 옥시질화규소(이들에 국한되지 않음)의 증착을 위한 화합물, 및 그 화합물을 포함하는 조성물 및 방법이 기술되어 있다.

**배경 기술**

[0006] 전자 산업 내에 속하는 특정 적용예에 있어서 높은 탄소 함량(예를 들면, 서X선 광전자 분광법(XPS: X-ray photoelectron spectroscopy)에 의해 측정된 바와 같이 약 10 원자% 이상의 탄소 함량) 도핑된 규소 함유 필름을 증착시키기 위한 조성물 및 이 조성물을 사용하는 방법을 제공하는 것이 해당 기술 분야에서 요구되고 있다.

[0007] 미국 특허 번호 8,575,033에는 기판 표면 상에 탄화규소 필름을 증착시키기 위한 방법이 기술되어 있다. 이 방법은 증기 상 카르보실란 전구체의 사용을 포함하고, 플라즈마 강화 원자 층 증착 공정을 이용할 수 있다.

[0008] 미국 공개 번호 2013/022496에는 원자 층 증착(ALD: atomic layer deposition)에 의해 반도체 기판 상에 Si-C 결합을 갖는 유전체 필름을 형성시키는 방법이 교시되어 있으며, 이 방법은 (i) 기판의 표면 상에 전구체를 흡착시키는 단계, (ii) 기판 상에서 그 흡착된 전구체 및 반응물 가스를 반응시키는 단계, 및 (iii) 단계 (i) 및 단계 (ii)를 반복하여 기판 상에 적어도 Si-C 결합을 갖는 유전체 필름을 형성시키는 단계를 포함한다.

[0009] PCT 출원 번호 W014134476 A1에는 SiCN 및 SiOCN을 포함하는 필름을 증착하기 위한 방법이 기술되어 있다. 특정 방법은 기판 표면을 제1 및 제2 전구체를 노출시키는 단계로서, 제1 전구체는 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 가지며, 여기서 x는 할로젠이고, y는 1 내지 3의 값을 갖고, z는 1 내지 3의 값을 가지며, p는 0 내지 2의 값을 갖고, n은 2 내지 5의 값을 가지며, 제2 전구체는 환원성 아민을 포함하는 것인 단계를 포함한다. 특정 방법은 또한 기판 표면을 산소 공급원에 노출시켜 탄소 도핑된 산화규소를 포함하는 필름을 제공하는 단계도 포함한다.

[0010] 미국 출원 번호 2014287596 A[Hirose, Y., Mizuno, K., Mizuno, N., Okubo, S., Okubo, S., Yanagida, K. and Yanagita, K.(2014), "method of manufacturing semiconductor device, substrate processing apparatus, and recording medium"]에는 사이클을 예정된 회수로 수행함으로써 기판 상에 규소, 산소 및 탄소를 함유하는 얇은 필름을 형성시키는 단계를 포함하는 반도체 장치의 제조 방법이 기술되어 있으며, 상기 사이클은 규소, 탄소 및 할로젠 원소를 함유하고 Si-C 결합을 갖는 전구체 가스, 및 제1 촉매 가스를 기판에 공급하는 것, 및 산화 가스 및 제2 촉매 가스를 기판에 공급하는 것을 포함한다.

[0011] 미국 특허 번호 9,343,290 B[Hirose, Y., Mizuno, N., Yanagita, K. and Okubo, S.(2014), "Method of manufacturing semiconductor device, substrate processing apparatus, and recording medium"]에는 사이클을 예정된 회수로 수행함으로써 기판 상에 산화물 필름을 형성시키는 단계를 포함하는 반도체 장치의 제조 방법이 기술되어 있다. 상기 사이클은 전구체 가스를 기판에 공급하는 것, 및 오존 가스를 기판에 공급하는 것을 포함한다. 전구체 가스를 공급하는 작용에 있어서, 전구체 가스는 촉매 가스가 기판에 공급되지 않는 상태로 기판에 공급되고, 오존 가스를 공급하는 작용에서, 오존 가스는 아민계 촉매 가스가 기판에 공급되는 상태로 기판에 공급된다.

[0012] 미국 특허 번호 9,349,586 B에는 바람직한 애싱 저항성 및 낮은 유전 상수를 갖는 얇은 필름이 개시되어 있다.

[0013] 미국 공개 번호 2015/0044881 A에는 고 농도로 첨가된 탄소를 함유하는 필름을 형성시키는 방법으로서, 상기 필름이 높은 제어성으로 형성되는 것인 방법이 기술되어 있다. 반도체 장치를 제조하는 방법은 사이클을 예정된 회수로 수행함으로써 기판 상에 규소, 탄소 및 선결정된 원소를 함유하는 필름을 형성시키는 단계를 포함한다.

그 선결정된 원소는 질소 및 산소 중 하나이다. 상기 사이클은 1 몰당 적어도 1개의 규소 원자, 탄소 및 할로젠 원자를 함유하고 Si-C 결합을 갖는 전구체 가스를 기관에 공급하는 것, 및 선결정된 원소를 함유하는 개질 가스를 기관에 공급하는 것을 포함한다.

- [0014] 문헌["Highly Stable Ultrathin Carbosiloxane films by Molecular Layer Deposition", Han, Z. et al., Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117, 19967]에는 1,2-비스[(디메틸아미노)디메틸실릴]에탄 및 오존을 사용하여 카르보실록산 필름을 성장시키는 방법이 교시되어 있다. 열적 안정성은 필름이 60°C에서 약간의 두께 손실을 가지면서 40°C 이하에서 안정하다는 것을 보여준다.
- [0015] 문헌[Liu et al, Jpn. J. Appl. Phys., 1999, Vol. 38, 3482-3486]에는 스핀-온 기법에 의해 증착된 폴리실세스퀴녹산 상에서의 H<sub>2</sub> 플라즈마 용도가 교시되어 있다. 그 H<sub>2</sub> 플라즈마는 안정한 유전 상수를 제공하며, 필름 열적 안정성 및 O<sub>2</sub> 애싱(플라즈마) 처리를 개선시킨다.
- [0016] 문헌[Kim et al, Journal of the Korean Physical Society, 2002, Vol. 40, 94]에서는 PECVD 탄소 도핑된 산화규소 필름 상에서의 H<sub>2</sub> 플라즈마 처리가 누설 전류 밀도(4-5의 크기 자리수)를 개선시키고, 동시에 유전 상수를 2.2에서 2.5로 증가시킨다는 점을 교시하고 있다. H<sub>2</sub> 플라즈마 후 탄소 도핑된 산화규소 필름은 산소 애싱 공정 동안 보다 적은 손상을 갖는다.
- [0017] 문헌[Posseme et al, Solid State Phenomena, 2005, Vol. 103-104, 337]에는 탄소 도핑된 산화규소 PECVD 필름 상에서의 상이한 H<sub>2</sub>/비활성 플라즈마 처리가 교시되어 있다. k는 H<sub>2</sub> 플라즈마 처리 후 개선되지 않는데, 이는 벌크 변형(bulk modification)이 없다는 것을 나타낸다.
- [0018] 앞서 확인된 특허, 특허 출원 및 공개물의 개시내용은 본 명세서에서 참고 인용된다.

**발명의 내용**

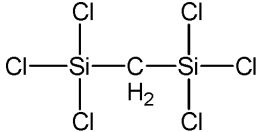
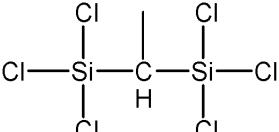
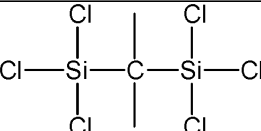
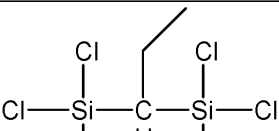
**[0019] 발명의 개요**

[0020] 본 명세서에 기술된 조성물 및 방법은, 다음의 특성들: (i) 회석된 플루오르화수소산 중에서 측정된 바와 같이 열적 산화규소보다 적어도 0.5배 더 적은 에칭율(예를 들면, 1:99 회석된 HF 중에서 0.45Å/s) 및 XPS에 의해 측정된 바와 같이 약 10 원자 중량%(원자%) 이상의 탄소 함량; (ii) 산소 애싱 공정 또는 산소 플라즈마에 대한 노출 동안 보다 덜 민감한 회석된 HF(dHF) 중에서의 유전 상수 및 습식 에칭율(여기서, 산소 애싱 저항성은 dHF 침지에 의해 측정되는 O<sub>2</sub> 애싱 후 손상 두께 < 50Å 뿐만 아니라 O<sub>2</sub> 애싱 후 필름 유전 상수 4.0 미만에 의해 정량화될 수 있다); (iii) 4.0 미만의 유전 상수; 및 (iv) 결과로 얻어지는 필름 내의 염소 불순물 2.0 원자% 미만, 바람직하게는 1.0 원자% 미만, 가장 바람직하게는 0.5 원자% 미만 중 하나 이상을 갖는 것으로 형성되는 컨포멀(conformal) 규소 함유 필름을 증착시키기 위한 조성물 또는 체제를 제공함으로써, 종래 기술의 문제들을 해소하고 있다. 본 발명에 의해 달성될 수 있는 바람직한 특성들은 후술하는 실시예에서 보다 상세히 예시되어 있다.

[0021] 하나의 구체적인 실시양태에서, 본 명세서에 기술된 조성물은 열적 원자 층 증착(ALD)을 이용하여 탄소 도핑된 산화규소 필름을 증착시키는 방법에서 사용될 수 있다.

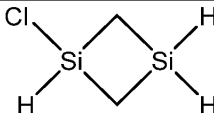
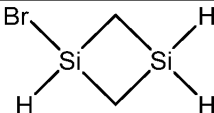
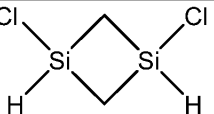
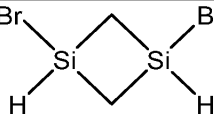
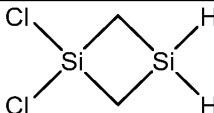
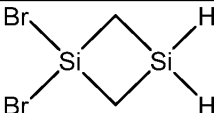
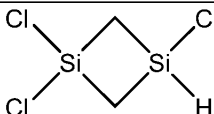
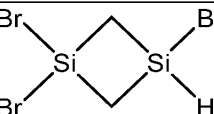
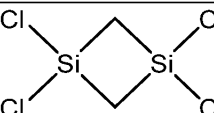
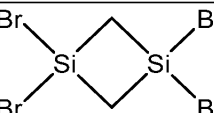
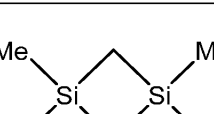
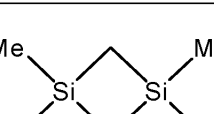
[0022] 한 양태에서, 규소 함유 필름을 증착시키기 위한 조성물은, (a) 표 1 및 2에 열거되어 있는, 1개의 Si-C-Si 또는 2개의 Si-C-Si 연결부를 갖는 하나 이상의 선형 또는 환형 규소 전구체 화합물을 포함한다.

표 1. 1 개의 Si-C-Si 연결부를 갖는 규소 전구체

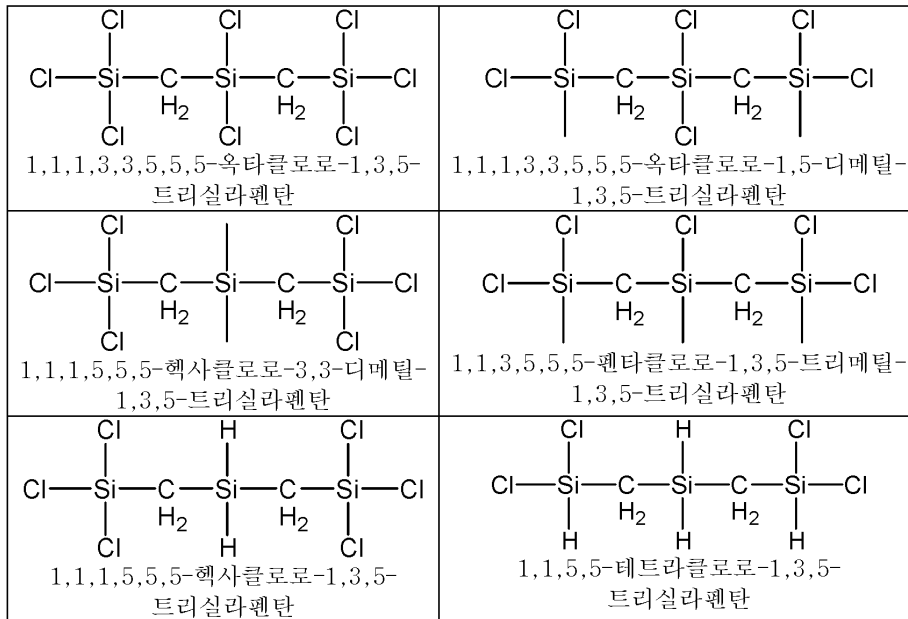
 <p>1,1,1,3,3,3-헥사클로로-1,3- 디실라프로판</p>	 <p>1,1,1,3,3,3-헥사클로로-2-메틸-1,3- 디실라프로판</p>
 <p>1,1,1,3,3,3-헥사클로로-2,2-디메틸- 1,3-디실라프로판</p>	 <p>1,1,1,3,3,3-헥사클로로-2-에틸-1,3- 디실라프로판</p>

[0023]

표 2. 2 개의 Si-C-Si 연결부를 갖는 규소 전구체

 <p>1-클로로-1,3-디실라시클로부탄</p>	 <p>1-브로모-1,3-디실라시클로부탄</p>
 <p>1,3-디클로로- 1,3-디실라시클로부탄</p>	 <p>1,3-디브로모- 1,3-디실라시클로부탄</p>
 <p>1,1-디클로로- 1,3-디실라시클로부탄</p>	 <p>1,1-디브로모- 1,3-디실라시클로부탄</p>
 <p>1,1,3-트리클로로- 1,3-디실라시클로부탄</p>	 <p>1,1,3-트리브로모- 1,3-디실라시클로부탄</p>
 <p>1,1,3,3-테트라클로로- 1,3-디실라시클로부탄</p>	 <p>1,1,3,3-테트라브로모- 1,3-디실라시클로부탄</p>
 <p>1,3-디클로로-1,3-디메틸- 1,3-디실라시클로부탄</p>	 <p>1,3-브로모-1,3-디메틸- 1,3-디실라시클로부탄</p>

[0024]



[0025]

[0026]

본 발명의 적어도 하나의 양태에서, 상기 조성물은 (b) 하나 이상의 용매를 포함한다. 본 명세서에 기술된 특정 실시양태에서, 예시적인 용매로는 에테르, tert-아민, 알킬 탄화수소, 방향족 탄화수소, 실록산, tert-아미노에테르, 및 이들의 조합이 포함될 수 있지만, 이에 국한되는 것은 아니다. 특정 실시양태에서, 규소 화합물의 비점과 용매의 비점 사이의 차이는 40℃ 이하, 약 30℃ 미만이고, 일부 사례에서 약 20℃ 미만, 바람직하게는 10℃ 미만이다.

[0027]

또다른 양태에서는, 기판의 적어도 표면 상에 탄소 도핑된 산화규소 필름 및 탄소 도핑된 옥시질화규소 필름으로부터 선택된 필름을 증착시키는 방법으로서,

[0028]

- 기판을 반응기 내에 배치하는 단계;

[0029]

- 반응기를 약 25℃ 내지 약 550℃의 범위에 있는 하나 이상의 온도로 가열하는 단계;

[0030]

- 표 1 및 2에 열거된 규소 전구체로부터 선택되는 하나 이상의 화합물 및 이들의 조합을 포함하는 전구체를 반응기 내로 도입하는 단계;

[0031]

- 반응기 내로 질소 공급원을 도입하여 전구체의 적어도 일부와 반응시켜 탄소 도핑된 질화규소 필름을 형성시키는 단계; 및

[0032]

- 탄소 도핑된 질화규소 필름을 탄소 도핑된 산화규소 필름으로 전환시키기에 충분한 조건 하에 약 25℃ 내지 1000℃ 또는 약 100℃ 내지 약 400℃의 범위에 있는 하나 이상의 온도에서 탄소 도핑된 질화규소 필름을 산소 공급원으로 처리하는 단계

[0033]

를 포함하는 방법이 제공된다. 특정 실시양태에서, 탄소 도핑된 산화규소 필름 또는 탄소 도핑된 옥시질화규소 필름은 XPS에 의해 측정된 바와 같이 약 10 원자 중량%(원자%) 이상의 탄소 함량 및 희석된 플루오르화수소산 중에서 측정된 바와 같이 열적 산화규소보다 적어도 0.5배 더 적은 에칭율을 갖는다.

[0034]

필요한 경우, 본 발명은 탄소 도핑된 규소 함유 필름을 25℃ 내지 600℃에서 수소 또는 수소/비활성 플라즈마로 처리하는 단계를 추가로 포함한다.

[0035]

본 발명의 한 양태는

[0036]

(a) 1,1,1,3,3,3-헥사클로로-1,3-디실라프로판, 1,1,1,3,3,3-헥사클로로-2-메틸-1,3-디실라프로판, 1,1,1,3,3,3-헥사클로로-2,2-디메틸-1,3-디실라프로판, 1,1,1,3,3,3-헥사클로로-2-에틸-1,3-디실라프로판, 1-클로로-1,3-디실라시클로부탄, 1-브로모-1,3-디실라시클로부탄, 1,3-디클로로-1,3-1,3-디실라시클로부탄, 1,3-디브로모-1,3-디실라시클로부탄, 1,1,3-트리클로로-1,3-디실라시클로부탄, 1,1,3-트리브로모-1,3-디실라시클로부탄, 1,1,3,3-테트라클로로-1,3-디실라시클로부탄, 1,1,3,3-테트라브로모-1,3-디실라시클로부탄, 1,3-디클로로-1,3-디메틸-1,3-디실라시클로부탄, 1,3-브로모-1,3-디메틸-1,3-디실라시클로부탄, 1,1,1,3,3,5,5,5-옥타클로로-1,3,5-트리실라펜탄, 1,1,1,3,3,5,5,5-옥타클로로-1,3,5-트리실라펜탄, 1,1,1,3,3,5,5,5-옥타클로로-1,5-디메



틸-1,3,5-트리실라펜탄, 1,1,1,5,5,5-헥사클로로-3,3-디메틸-1,3,5-트리실라펜탄, 1,1,3,5,5,5-펜타클로로-1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리실라펜탄, 1,1,1,5,5,5-헥사클로로-1,3,5-트리실라펜탄, 1,1,5,5-테트라클로로-1,3,5-트리실라펜탄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1개의 Si-C-Si 또는 2개의 Si-C-Si 연결부를 갖는 하나 이상의 선형 또는 환형 규소 전구체 화합물; 및

- [0037] (b) 하나 이상의 용매
- [0038] 를 포함하는 조성물에 관한 것이다.
- [0039] 본 발명의 또다른 양태는, 열적 ALD 공정을 통해 15 원자% 내지 30 원자%의 범위에 있는 탄소 함량을 갖는 탄소 도핑된 산화규소 필름을 형성시키는 방법에 관한 것이며, 상기 방법은
- [0040] (a) 표면 피처를 포함하는 하나 이상의 기판을 반응기 내에 배치하는 단계;
- [0041] (b) 반응기를 주위 온도 내지 약 550°C의 범위에 있는 하나 이상의 온도로 가열하고, 임의로 반응기를 100 torr 이하의 압력으로 유지하는 단계;
- [0042] (c) 1-클로로-1,3-디실라시클로부탄, 1-브로모-1,3-디실라시클로부탄, 1,3-디클로로-1,3-1,3-디실라시클로부탄, 1,3-디브로모-1,3-디실라시클로부탄, 1,1,3-트리클로로-1,3-디실라시클로부탄, 1,1,3-트리브로모-1,3-디실라시클로부탄, 1,1,3,3-테트라클로로-1,3-디실라시클로부탄, 1,1,3,3-테트라브로모-1,3-디실라시클로부탄, 1,3-디클로로-1,3-디메틸-1,3-디실라시클로부탄, 1,3-브로모-1,3-디메틸-1,3-디실라시클로부탄, 1,1,1,3,3,5,5,5-옥타클로로-1,3,5-트리실라펜탄, 1,1,1,3,3,5,5,5-옥타클로로-1,3,5-트리실라펜탄, 1,1,1,3,3,5,5,5-옥타클로로-1,5-디메틸-1,3,5-트리실라펜탄, 1,1,1,5,5,5,5-헥사클로로-3,3-디메틸-1,3,5-트리실라펜탄, 1,1,3,5,5,5-펜타클로로-1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리실라펜탄, 1,1,1,5,5,5-헥사클로로-1,3,5-트리실라펜탄, 1,1,5,5-테트라클로로-1,3,5-트리실라펜탄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 2개의 Si-C-Si 연결부를 갖는 하나 이상의 규소 전구체를 반응기 내로 도입하는 단계;
- [0043] (d) 비활성 가스로 퍼지하는 단계;
- [0044] (e) 반응기 내로 질소 공급원을 제공하여 표면과 반응시킴으로써 탄소 도핑된 질화규소 필름을 형성시키는 단계;
- [0045] (f) 비활성 가스로 퍼지하여 반응 부산물을 제거하는 단계;
- [0046] (g) 단계 (c) 내지 단계 (f)를 반복하여 원하는 두께의 탄소 도핑된 질화규소를 제공하는 단계;
- [0047] (h) 결과로 얻어지는 탄소 도핑된 질화규소 필름을 약 주위 온도 내지 1000°C 또는 약 100°C 내지 약 400°C의 범위에 있는 하나 이상의 온도에서 산소 공급원으로 처리하여 탄소 도핑된 질화규소 필름을 탄소 도핑된 산화규소 필름으로 전환시키는 단계; 및
- [0048] (i) 수소를 포함하는 플라즈마에 대한 탄소 도핑된 산화규소 필름의 증착후 노출을 제공하는 단계
- [0049] 를 포함한다.
- [0050] 본 발명의 한 양태에서, 기판은 규소 또는 게르마늄 도핑된 규소 또는 붕소 도핑된 규소 또는 고 k 재료를 포함하며, 본 발명의 탄소 도핑된 산화규소 필름의 증착 후에는 질화규소 또는 산화규소를 포함하는 필름이 증착된다.
- [0051] 본 발명의 추가 양태는 약 4. 미만의 k, XPS 측정에 기초한 약 10 원자% 이상, 바람직하게는 15 원자% 이상, 가장 바람직하게는 20 원자% 이상의 탄소 함량을 갖는 필름에 관한 것이며, 또다른 양태에서, 본 발명의 필름은 본 발명의 방법 중 임의의 것에 따라 형성될 수 있다. 탄소 함량이 습식 에칭율을 감소시킬 뿐만 아니라 애싱 저항성을 증가시키기 위한 중요 인자이기 때문에, 본 발명에 있어서 탄소 함량은 XPS에 의해 측정된 바와 같이 10 원자% 내지 40 원자%, 바람직하게는 15 원자% 내지 30 원자%, 가장 바람직하게는 20 원자% 내지 35 원자%의 범위를 갖는다.
- [0052] 본 발명의 또다른 양태는 본 발명의 조성물을 수용하는(housing) 스테인레스강 용기에 관한 것이다.
- [0053] 본 발명의 실시양태들은 단독으로 사용될 수 있거나, 또는 서로 간의 다양한 조합으로 사용될 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0054] 도면의 간단한 설명

도 1은 플라즈마 처리와 이어서 산소 애싱 후 1,1,1,3,3,3-헥사클로로-1,3-디실라프로판(HCDSP) 및 1,1,3,3-테트라클로로-1,3-디실라시클로부탄(TCDSB) 탄소 도핑된 산화규소 필름에 대한 에칭 프로파일 비교를 도시한 것이며, 이는 TCDSB로부터의 탄소 도핑된 산화규소 필름이 HCDSP의 것보다 더 많은 애싱 저항성을 제공한다는 것을 입증해 보여준다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0055] 발명의 상세한 설명

[0056] 본 명세서에서는, 증착 공정, 예컨대 열적 원자 층 증착 공정(이에 국한되는 것은 아님)을 통해 탄소 도핑된 (예를 들면, XPS에 의해 측정된 바와 같이 약 10 원자% 이상의 탄소 함량을 갖는) 규소 함유 필름을 증착시키는 규소 전구체 화합물, 및 이 화합물을 포함하는 조성물 및 방법이 기술되어 있다. 본 명세서에 기술된 조성물 및 방법을 이용하여 증착된 필름은 극히 낮은 에칭율, 예컨대 희석된 플루오르화수소산 중에서 측정된 바와 같이 열적 산화규소보다 적어도 0.5배 더 작은 에칭율(예를 들면, 희석된 HF(0.5 중량%) 중에서 약 0.20Å 이하 또는 약 0.15Å 이하), 또는 열적 산화규소보다 적어도 0.005배 더 작은 에칭율 또는 열적 산화규소보다 적어도 0.01 배 더 작은 에칭율을 나타내고, 동시에 다른 조정 가능한 특성, 예컨대 밀도, 유전 상수, 굴절률 및 원소 조성 (이들에 국한되는 것이 아님)에서의 다양성을 나타낸다.

[0057] 특정 실시양태에서, 본 명세서에 기술된 규소 전구체 또는 전구체들, 및 이 전구체를 사용하는 방법은 하기 특성 중 하나 이상을 하기 방식으로 부여한다. 첫째, 증착된 그대로의 반응성 탄소 도핑된 질화규소 필름은 Si-C-Si 연결부 및 질소 공급원을 포함하는 규소 전구체 또는 전구체들을 사용하여 형성된다. 임의의 이론이나 설명에 의해 제한하고자 하는 것은 아니지만, 규소 전구체로부터의 Si-C-Si 연결부는 결과로 얻어지는 증착된 그대로의 필름에서 유지되고, XPS에 의해 측정된 바와 같이 10 원자% 이상의 고 탄소 함량(예를 들면, 약 20 내지 약 30 원자%, 약 10 내지 약 20 원자%, 일부 사례에서 약 10 내지 약 15 원자%의 탄소)을 제공하는 것으로 생각된다. 둘째, 증착된 그대로의 필름을 산소 공급원, 예컨대 물에, 증착 공정, 증착후 처리 또는 이의 조합 동안 간헐적으로 노출시킬 때, 필름 내의 질소 함량의 적어도 일부 또는 전부가 산소로 전환되어 탄소 도핑된 산화규소 또는 탄소 도핑된 옥시질화규소 필름으로부터 선택된 필름을 제공하게 된다. 증착된 그대로의 필름 내의 질소는 하나 이상의 질소 함유 부산물, 예컨대 암모니아 또는 아민 기로서 방출된다.

[0058] 이 실시양태 또는 다른 실시양태에서, 최종 필름은 다공성이고, 약 1.7 g/입방 센티미터(g/cc) 이하의 밀도 및 0.5 중량% 희석된 플루오르화수소 중에서 0.20 이하의 에칭율을 갖는다.

[0059] 하나의 양태에서, 규소 함유 필름을 증착시키기 위한 조성물은 (a) 1,1,1,3,3,3-헥사클로로-1,3-디실라프로판, 1,1,1,3,3,3-헥사클로로-2-메틸-1,3-디실라프로판, 1,1,1,3,3,3-헥사클로로-2,2-디메틸-1,3-디실라프로판, 1,1,1,3,3,3-헥사클로로-2-에틸-1,3-디실라프로판, 1-클로로-1,3-디실라시클로부탄, 1-브로모-1,3-디실라시클로부탄, 1,3-디클로로-1,3-1,3-디실라시클로부탄, 1,3-디브로모-1,3-디실라시클로부탄, 1,1,3-트리클로로-1,3-디실라시클로부탄, 1,1,3-트리브로모-1,3-디실라시클로부탄, 1,1,3,3-테트라클로로-1,3-디실라시클로부탄, 1,1,3,3-테트라브로모-1,3-디실라시클로부탄, 1,3-디클로로-1,3-디메틸-1,3-디실라시클로부탄, 1,3-브로모-1,3-디메틸-1,3-디실라시클로부탄, 1,1,1,3,3,3,5,5,5-옥타클로로-1,3,5-트리실라펜탄, 1,1,1,3,3,3,5,5,5-옥타클로로-1,3,5-트리실라펜탄, 1,1,1,3,3,3,5,5,5-옥타클로로-1,5-디메틸-1,3,5-트리실라펜탄, 1,1,1,5,5,5,5-헥사클로로-3,3-디메틸-1,3,5-트리실라펜탄, 1,1,3,5,5,5-펜타클로로-1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리실라펜탄, 1,1,1,5,5,5-헥사클로로-1,3,5-트리실라펜탄, 1,1,5,5-테트라클로로-1,3,5-트리실라펜탄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 개의 Si-C-Si 또는 2개의 Si-C-Si 연결부를 갖는 하나 이상의 규소 전구체 화합물; 및 (b) 하나 이상의 용매를 포함한다. 본 명세서에 기술된 조성물의 특정 실시양태에서, 예시적인 용매로는 에테르, tert-아민, 알킬 탄화수소, 방향족 탄화수소, tert-아미노에테르, 실록산 및 이들의 조합이 포함될 수 있지만, 이에 국한되는 것은 아니다. 특정 실시양태에서, 1개의 Si-C-Si 또는 2개의 Si-C-Si 연결부를 갖는 화합물의 비점과 용매의 비점 사이의 차이는 40°C 이하이다. 용매 중의 규소 전구체 화합물의 중량%는 1 내지 99 중량%, 또는 10 내지 90 중량%, 또는 20 내지 80 중량%, 또는 30 내지 70 중량%, 또는 40 내지 60 중량%, 50 내지 50 중량%로 다양할 수 있다. 일부 실시양태에서, 조성물은 종래의 직접 액체 주입 장치 및 방법을 이용하여 규소 함유 필름에 대하여 반응기 챔버 내로 직접 액체 주입을 통해 전달될 수 있다.

[0060] 본 명세서에 기술된 방법의 한 실시양태에서, 5 원자% 내지 20 원자%의 범위에 있는 탄소 함량을 갖는 탄소 도핑된 산화규소 필름은 열적 ALD 공정 및 수소 함유 플라즈마를 사용하여 증착되어 필름 특성을 개선하게 된다.

이 실시양태에서, 방법은

- [0061] (a) 표면 피처를 포함하는 하나 이상의 기관을 반응기 내에 배치하는 단계;
- [0062] (b) 반응기를 주위 온도 내지 약 550°C의 범위에 있는 하나 이상의 온도로 가열하고, 임의로 반응기를 100 torr 이하의 압력으로 유지하는 단계;
- [0063] (c) 1,1,1,3,3,3-헥사클로로-1,3-디실라프로판, 1,1,1,3,3,3-헥사클로로-2-메틸-1,3-디실라프로판, 1,1,1,3,3,3-헥사클로로-2,2-디메틸-1,3-디실라프로판, 1,1,1,3,3,3-헥사클로로-2-에틸-1,3-디실라프로판으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1개의 Si-C-Si 연결부를 갖는 하나 이상의 규소 전구체를 반응기 내로 도입하는 단계;
- [0064] (d) 비활성 가스로 퍼지하여 미반응된 규소 전구체를 제거하고 퍼지 가스 및 규소 전구체를 포함하는 조성물을 형성시키는 단계;
- [0065] (e) 반응기 내로 질소 공급원을 제공하여 표면과 반응시켜 규소 함유 질화탄소 필름을 형성시키는 단계;
- [0066] (f) 비활성 가스로 퍼지하여 부산물을 제거하는 단계;
- [0067] (g) 단계 (c) 내지 단계 (f)를 반복하여 원하는 두께의 탄소 도핑된 질화규소를 제공하는 단계;
- [0068] (h) 탄소 도핑된 질화규소 필름을 약 주위 온도 내지 약 1000°C, 또는 약 100°C 내지 약 400°C의 범위에 있는 하나 이상의 온도에서 산소 공급원으로 증착후 처리하여 탄소 도핑된 질화규소 필름을 탄소 도핑된 산화규소 필름으로 계내에서 또는 다른 챔버에서 전환시키는 단계; 및
- [0069] (i) 수소를 포함하는 플라즈마에 대한 탄소 도핑된 산화규소 필름의 증착후 노출을 제공하여 필름 특성을 개선함으로써 필름 특성 중 하나 이상을 개선하는 단계;
- [0070] (j) 임의로, 탄소 도핑된 산화규소 필름을 400°C 내지 1000°C의 온도 또는 UV 광원에서 스파이크 어닐링으로 증착후 처리하는 단계
- [0071] 를 포함한다. 이 실시양태 또는 다른 실시양태에서, UV 노출 단계는 필름 증착 중에 또는 일단 증착을 종료한 후에 수행될 수 있다.
- [0072] 한 실시양태에서, 기관은 하나 이상의 피처를 포함하고, 여기서 피처는 1:9의 종횡비, 및 180 nm의 개구를 지닌 패턴 트렌치를 포함한다.
- [0073] 본 명세서에 기술된 방법의 한 실시양태에서, 15 원자% 내지 30 원자%의 범위에 있는 탄소 함량을 갖는 탄소 도핑된 산화규소 필름은 열적 ALD 공정 및 수소 함유 플라즈마를 이용하여 증착되어 필름 특성을 개선하게 된다. 이 실시양태에서, 방법은
- [0074] (a) 표면 피처를 포함하는 하나 이상의 기관을 반응기(예를 들면, 종래의 ALD 반응기) 내에 배치하는 단계;
- [0075] (b) 반응기를 주위 온도 내지 약 550°C의 범위에 있는 하나 이상의 온도로 가열하고, 임의로 반응기를 100 torr 이하의 압력으로 유지하는 단계;
- [0076] (c) 1-클로로-1,3-디실라시클로부탄, 1-브로모-1,3-디실라시클로부탄, 1,3-디클로로-1,3-1,3-디실라시클로부탄, 1,3-디브로모-1,3-디실라시클로부탄, 1,1,3-트리클로로-1,3-디실라시클로부탄, 1,1,3-트리브로모-1,3-디실라시클로부탄, 1,1,3,3-테트라클로로-1,3-디실라시클로부탄, 1,1,3,3-테트라브로모-1,3-디실라시클로부탄, 1,3-디클로로-1,3-디메틸-1,3-디실라시클로부탄, 1,3-브로모-1,3-디메틸-1,3-디실라시클로부탄, 1,1,1,3,3,5,5,5-옥타클로로-1,3,5-트리실라펜탄, 1,1,1,3,3,5,5,5-옥타클로로-1,3,5-트리실라펜탄, 1,1,1,3,3,5,5,5-옥타클로로-1,5-디메틸-1,3,5-트리실라펜탄, 1,1,1,5,5,5,5-헥사클로로-3,3-디메틸-1,3,5-트리실라펜탄, 1,1,3,5,5,5-펜타클로로-1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리실라펜탄, 1,1,1,5,5,5-헥사클로로-1,3,5-트리실라펜탄, 1,1,5,5-테트라클로로-1,3,5-트리실라펜탄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 2개의 Si-C-Si 연결부를 갖는 하나 이상의 규소 전구체를 반응기 내로 도입하는 단계;
- [0077] (d) 비활성 가스로 퍼지하는 단계;
- [0078] (e) 반응기 내로 질소 공급원을 제공하여 표면과 반응시켜 탄소 도핑된 질화규소 필름을 형성시키는 단계;
- [0079] (f) 비활성 가스로 퍼지하여 반응 부산물을 제거하는 단계;

- [0080] (g) 단계 (c) 내지 단계 (f)를 반복하여 원하는 두께의 탄소 도핑된 질화규소를 제공하는 단계;
- [0081] (h) 탄소 도핑된 질화규소 필름을 약 주위 온도 내지 약 1000℃, 또는 약 100℃ 내지 약 400℃의 범위에 있는 하나 이상의 온도에서 증착후 처리하여 계내에서 또는 다른 챔버에서 탄소 도핑된 질화규소 필름을 탄소 도핑된 산화규소 필름으로 전환시키는 단계;
- [0082] (i) 수소를 포함하는 플라즈마에 대한 탄소 도핑된 산화규소 필름의 증착후 노출을 제공하여 필름의 물리적 특성 중 하나 이상을 개선하는 단계;
- [0083] (j) 임의로, 탄소 도핑된 산화규소 필름을 열적 어닐링으로 300℃ 내지 700℃ 또는 400℃ 내지 1000℃의 온도, 또는 UV 광원에서 증착후 처리하는 단계
- [0084] 를 포함한다. 이 실시양태 또는 다른 실시양태에서, UV 노출 단계는 필름 증착 중에, 또는 증착을 완료한 후에 수행할 수 있다.
- [0085] 본 명세서에 기술된 방법의 또 다른 추가 실시양태에서, 규소 함유 필름은 암모니아 또는 유기 아민을 포함하는 촉매와 함께 열적 ALD 공정을 이용하여 증착된다. 이 실시양태에서, 방법은
- [0086] (a) 표면 피처를 포함하는 하나 이상의 기판을 반응기 내에 배치하는 단계;
- [0087] (b) 반응기를 주위 온도 내지 약 150℃의 범위에 있는 하나 이상의 온도로 가열하고, 임의로 반응기를 100 torr 이하의 압력으로 유지하는 단계;
- [0088] (c) 1,1,1,3,3,3-헥사클로로-1,3-디실라프로판, 1,1,1,3,3,3-헥사클로로-2-메틸-1,3-디실라프로판, 1,1,1,3,3,3-헥사클로로-2,2-디메틸-1,3-디실라프로판, 1,1,1,3,3,3-헥사클로로-2-에틸-1,3-디실라프로판, 1-클로로-1,3-디실라시클로부탄, 1-브로모-1,3-디실라시클로부탄, 1,3-디클로로-1,3-1,3-디실라시클로부탄, 1,3-디브로모-1,3-디실라시클로부탄, 1,1,3-트리클로로-1,3-디실라시클로부탄, 1,1,3-트리브로모-1,3-디실라시클로부탄, 1,1,3,3-테트라클로로-1,3-디실라시클로부탄, 1,1,3,3-테트라브로모-1,3-디실라시클로부탄, 1,3-디클로로-1,3-디메틸-1,3-디실라시클로부탄, 1,3-브로모-1,3-디메틸-1,3-디실라시클로부탄, 1,1,1,3,3,5,5,5-옥타클로로-1,3,5-트리실라펜탄, 1,1,1,3,3,5,5,5-옥타클로로-1,3,5-트리실라펜탄, 1,1,1,3,3,5,5,5-옥타클로로-1,5-디메틸-1,3,5-트리실라펜탄, 1,1,1,5,5,5-헥사클로로-3,3-디메틸-1,3,5-트리실라펜탄, 1,1,3,5,5,5-펜타클로로-1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리실라펜탄, 1,1,1,5,5,5-헥사클로로-1,3,5-트리실라펜탄, 1,1,5,5-테트라클로로-1,3,5-트리실라펜탄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1개 또는 2개의 Si-C-Si 연결부를 갖는 하나 이상의 규소 전구체 및 촉매를 반응기 내로 도입하는 단계;
- [0089] (d) 비활성 가스로 퍼지하는 단계;
- [0090] (e) 반응기 내로 수증기를 제공하여 전구체뿐만 아니라 촉매와 반응시켜 증착된 그대로의 탄소 도핑된 산화규소 필름을 형성시키는 단계;
- [0091] (f) 비활성 가스로 퍼지하여 반응 부산물을 제거하는 단계;
- [0092] (g) 단계 (c) 내지 단계 (f)를 반복하여 원하는 두께의 탄소 도핑된 산화규소를 제공하는 단계;
- [0093] (h) 수소를 포함하는 플라즈마에 대한 그 처리된 필름의 증착후 노출을 제공하여 필름 특성을 개선함으로써 필름 특성 중 하나 이상을 개선하는 단계;
- [0094] (i) 임의로, 탄소 도핑된 산화규소 필름을 400℃ 내지 1000℃의 온도 또는 UV 광원에서 스파이크 어닐링으로 증착후 처리하는 단계
- [0095] 를 포함한다. 이 실시양태 또는 다른 실시양태에서, UV 노출 단계는 필름 증착 중에 또는 증착을 완료한 후에 수행될 수 있다.
- [0096] 이 실시양태 또는 다른 실시양태에서, 촉매는 루이스 염기, 예컨대 피리딘, 피페라진, 암모니아, 트리에틸아민, 또는 다른 유기 아민으로부터 선택된다. 루이스 염기 증기의 양은 단계 (c) 동안 규소 전구체 증기의 양에 대하여 1 당량 이상이다.
- [0097] 특정 실시양태에서, 결과로 얻어지는 탄소 도핑된 산화규소 필름은 Si-Me 또는 Si-H 또는 둘다를 갖는 오가노아미노실란 또는 클로로실란에 노출되어, 수소 플라즈마 처리에 노출하기 전에 소수성 얇은 층을 형성하게 된다. 적합한 오가노아미노실란으로는 디에틸아미노트리메틸실란, 디메틸아미노트리메틸실란, 에틸메틸아미노트리메틸

실란, t-부틸아미노트리메틸실란, iso-프로필아미노트리메틸실란, 디-이소프로필아미노트리메틸실란, 피롤리디노트리메틸실란, 디에틸아미노디메틸실란, 디메틸아미노디메틸실란, 에틸메틸아미노디메틸실란, t-부틸아미노디메틸실란, iso-프로필아미노디메틸실란, 디-이소프로필아미노디메틸실란, 피롤리디노디메틸실란, 비스(디에틸아미노)디메틸실란, 비스(디메틸아미노)디메틸실란, 비스(에틸메틸아미노)디메틸실란, 비스(디-이소프로필아미노)디메틸실란, 비스(iso-프로필아미노)디메틸실란, 비스(tert-부틸아미노)디메틸실란, 디피롤리디노디메틸실란, 비스(디에틸아미노)디메틸실란, 비스(디에틸아미노)메틸비닐실란, 비스(디메틸아미노)메틸비닐실란, 비스(에틸메틸아미노)메틸비닐실란, 비스(디-이소프로필아미노)메틸비닐실란, 비스(iso-프로필아미노)메틸비닐실란, 비스(tert-부틸아미노)메틸비닐실란, 디피롤리디노메틸비닐실란, 2,6-디메틸피페리디노메틸실란, 2,6-디메틸피페리디노디메틸실란, 2,6-디메틸피페리디노트리메틸실란, 트리스(디메틸아미노)페닐실란, 트리스(디메틸아미노)메틸실란, 디-iso-프로필아미노실란, 디-sec-부틸아미노실란, 클로로디메틸실란, 클로로트리메틸실란, 디클로로메틸실란, 및 디클로로디메틸실란이 포함될 수 있지만, 이들에 국한되는 것은 아니다.

[0098] 또다른 실시양태에서, 결과로 얻어지는 탄소 도핑된 산화규소 필름은 Si-Me 또는 Si-H 또는 둘다를 갖는 알콕시실란 또는 환형 알콕시실란에 노출되어, 수소 플라즈마 처리에 노출하기 전에, 소수성 얇은 층을 형성하게 된다. 적합한 알콕시실란 또는 환형 알콕시실란으로는 디에톡시메틸실란, 디메톡시메틸실란, 디에톡시디메틸실란, 디메톡시디메틸실란, 2,4,6,8-테트라메틸시클로테트라실록산, 또는 옥타메틸시클로테트라실록산이 포함될 수 있지만, 이에 국한되는 것은 아니다. 임의의 이론 또는 설명에 의해 국한되는 것은 아니지만, 오가노아미노실란 또는 알콕시실란 또는 환형 알콕시실란에 의해 형성된 얇은 층은 플라즈마 애싱 공정 동안 조밀한 탄소 도핑된 산화규소로 전환될 수 있고, 추가로 애싱 저항성을 향상시키는 것으로 생각된다.

[0099] 또다른 실시양태에서는, 본 명세서에 기술된 하나 이상의 전구체 화합물을 포함하는 규소 함유 필름을 증착시키기 위한 용기가 기술되어 있다. 하나의 구체적인 실시양태에서, 상기 용기는 하나 이상의 가압성 용기(바람직하게는, 미국 특허 번호 US7334595; US6077356; US5069244; 및 US5465766에 개시되어 있는 바와 같은 디자인을 갖는 스테인레스강으로 된 것, 이들 미국 특허의 개시내용은 본 명세서에 참고 인용됨)를 포함한다. 상기 용기는, CVD 또는 ALD 공정을 위해 반응기로의 하나이상의 전구체의 전달을 허용하는 적당한 밸브 및 부품을 장착한, 유리(보로실리케이트 또는 석영 유리) 또는 유형 316, 316L, 304 또는 304L 스테인레스강 합금(UNS 등록명 S31600, S31603, S30400, S30403)을 포함할 수 있다. 이 실시양태 또는 다른 실시양태에서, 규소 전구체는 스테인레스강으로 구성된 가압성 용기 내에 제공되며, 전구체의 순도는 반도체 적용예에 적합한 98 중량% 이상 또는 99.5 중량% 이상이다. 규소 전구체 화합물은 금속 이온, 예컨대 Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup> 이온을 실질적으로 함유하지 않는 것이 바람직하다, 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "실질적으로 함유하지 않는"이란 그것이 Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup> 이온이 5 ppm(중량 기준) 미만, 바람직하게는 약 3 ppm 미만, 보다 바람직하게는 약 1 ppm 미만, 가장 바람직하게는 약 0.1 ppm 미만과 관련되어 있다는 것을 의미한다. 특정 실시양태에서, 그러한 용기는 또한 전구체를 필요한 경우 하나 이상의 추가 전구체와 혼합하기 위한 수단을 가질 수도 있다. 이 실시양태 또는 다른 실시양태에서, 용기(들)의 내용물은 추가 전구체와 예비 혼합될 수 있다. 대안으로, 규소 전구체 및/또는 다른 전구체는 별도의 용기 내에 유지될 수 있거나, 또는 규소 전구체를 유지하기 위한 별도의 수단을 갖는 단일 용기 내에 유지될 수 있으며, 다른 전구체는 보관 동안 분리된다.

[0100] 규소 함유 필름은 기판, 예컨대 반도체 기판의 적어도 표면 상에 증착된다. 본 명세서에 기술된 방법에서, 기판은 규소, 예컨대 결정질 규소 또는 비결정질 규소, 산화규소, 질화규소, 비결정질 탄소, 옥시탄화규소, 옥시질화규소, 탄화규소, 게르마늄, 게르마늄 도핑된 규소, 붕소 도핑된 규소, 금속, 예컨대 구리, 텅스텐, 알루미늄, 코발트, 니켈, 탄탈, 금속 질화물, 예컨대 질화티탄, 질화탄탈, 금속 산화물, III/V족 금속 또는 준금속, 예컨대 GaAs, InP, GaP 및 GaN, 및 이들의 조합의 필름을 포함하는 기술 분야에서 공지된 다양한 재료로 구성될 수 있고/있거나, 그 재료로 코팅될 수 있다. 이러한 코팅은 반도체 기판을 완전 코팅할 수 있으며, 다양한 재료의 다층 내에 존재할 수 있고, 부분 예칭되어 재료의 하면 층을 노출시키게 될 수 있다. 그 표면은 또한 그 위에 포토레지스트 재료를 가질 수도 있으며, 그 포토레지스트는 일정 패턴으로 노출되고 현상되어 기판을 부분 코팅하게 된다. 특정 실시양태에서, 반도체 기판은 포어, 바이어스, 트렌치 및 이들의 조합으로 구성되는 균으로부터 선택되는 하나 이상의 표면 피처를 포함한다. 규소 함유 필름의 잠재적 적용예로는 FinFET 또는 나노시트를 위한 저 k 스페이서, 자가 정렬된 패터닝 공정(예컨대, SADP, SAQP, 또는 SAOP)을 위한 희생적 하드 마스크가 포포함되지만, 이에 국한되는 것은 아니다.

[0101] 규소 함유 필름 또는 코팅을 형성시키는데 이용된 증착 방법은 증착 공정이다. 본 명세서에 개시된 방법을 위한



적합한 증착 공정의 예로는 화학 증착 공정 또는 원자 층 증착 공정이 포함되지만, 이에 국한되는 것은 아니다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "화학 증착 공정"이란 기판이 하나 이상의 휘발성 전구체에 노출되는 임의의 공정을 의미하고, 그 휘발성 전구체는 기판 표면 상에서 반응 및/또는 분해되어 원하는 증착을 생성하게 된다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "원자 층 증착 공정"이란 다양한 조성의 기판 상에서 재료의 필름을 증착시키는 자가 제한적(예를 들면, 각 반응 사이클에서 증착된 재료의 필름의 양이 일정한 것), 순차적 표면 화학을 의미한다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "열적 원자 층 증착 공정"이란 실온 내지 600°C의 범위에 있는 기판 온도에서, 계내 또는 원거리 플라즈마를 사용하는 일 없이, 수행되는 원자 층 증착 공정을 의미한다. 본 명세서에서 사용된 전구체, 시약 및 공급원이 경우에 따라 "가스"로서 기술될지라도, 전구체는 비활성 가스의 사용 유무 하에 반응기 내로 직접 기화, 버블링 또는 승화를 통해 수송되는 액체 또는 고체일 수 있는 것으로 이해된다. 일부 사례에서, 기화된 전구체는 플라즈마 발생기를 통과할 수 있다.

[0102] 하나의 실시양태에서, 규소 함유 필름은 ALD 공정을 이용하여 증착된다. 또다른 실시양태에서, 규소 함유 필름은 CCVD 공정을 이용하여 증착된다. 추가 실시양태에서, 규소 함유 필름은 열적 ALD 공정을 이용하여 증착된다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "반응기"란 반응 챔버 또는 증착 챔버가 포함되지만, 이에 국한되지 않는다.

[0103] 특정 실시양태에서, 본 명세서에서 개시된 방법은 반응기로의 도입 전에 및/또는 중에 전구체(들)을 분리하는 ALD 또는 CCVD 방법을 이용함으로써 전구체(들)의 예비 반응을 회피한다. 이와 관련하여, 증착 기법, 예컨대 ALD 또는 CCVD 공정은 규소 함유 필름을 증착시키는데 이용된다. 하나의 실시양태에서, 필름은, 기판 표면을 교대로 하나 이상의 규소 함유 전구체, 산소 공급원, 질소 함유 공급원, 또는 다른 전구체 또는 시약에 노출시킴으로써, 전형적인 단일 웨이퍼 ALD 반응기, 반-배치 ALD 반응기, 또는 배치 퍼니스 ALD 반응기에서 ALD 공정을 통해 증착된다. 필름 성장은 표면 반응, 각 전구체 또는 시약의 펄스 길이, 증착 온도의 자가 제한 제어에 의해 진행된다. 그러나, 일단 기판의 표면이 포화된 후에, 필름 성장은 중단한다. 또다른 실시양태에서, 규소 전구체 및 반응성 가스를 포함하는 각 반응물은 기판을 반응기의 상이한 섹션에 이동 또는 회전시킴으로써 기판에 노출되며, 각 섹션은 비활성 가스 커튼, 즉 공간적 ALD 반응기 또는 롤 ALD 반응기에 의해 분리된다.

[0104] 특정 실시양태에서, 증착 방법에 따라, 본 명세서에 기술된 규소 전구체 및 임의로 다른 규소 함유 전구체는 반응기 내로 선결정된 물 부피, 또는 약 0.1 내지 약 1000 마이크로몰로 도입될 수 있다. 이 실시양태 또는 다른 실시양태에서, 전구체는 반응기 내로 선결정된 시간 동안 도입될 수 있다. 특정 실시양태에서, 시간 범위는 약 0.001 내지 약 500 s이다.

[0105] 특정 실시양태에서, 본 명세서에 기술된 방법을 이용하여 증착된 규소 함유 필름은 산소 공급원, 시약 또는 산소 함유 전구체, 즉 수증기와 조합으로 촉매의 존재 하에 형성된다. 산소 공급원은 하나 이상의 산소 공급원의 형태로 반응기 내로 도입될 수 있고/있거나, 증착 공정에서 사용된 다른 전구체 내에 우연히 존재할 수 있다. 적합한 산소 공급원 가스로는, 예를 들면 물(H<sub>2</sub>O)(예를 들면 탈이온수, 정제수, 증류수, 수증기, 수증기 플라즈마, 산소화 물, 공기, 물과 다른 유기 액체를 포함하는 조성물), 산소(O<sub>2</sub>), 산소 플라즈마, 오존(O<sub>3</sub>), 일산화질소(NO), 이산화질소(NO<sub>2</sub>), 일산화탄소(CO), 물을 포함하는 플라즈마, 물 및 아르곤을 포함하는 플라즈마, 과산화수소, 수소를 포함하는 조성물, 수소 및 산소를 포함하는 조성물, 이산화탄소(CO<sub>2</sub>), 공기 및 이들의 조합이 포함될 수 있지만, 이에 국한되는 것은 아니다. 특정 실시양태에서, 산소 공급원은 약 1 내지 약 1000 sccm(square cubic centimeter) 또는 약 1 내지 약 1000 sccm의 범위에 있는 유량으로 반응기 내로 도입되는 산소 공급원 가스를 포함한다. 산소 공급원은 약 0.1 내지 약 100 s의 범위에 있는 시간 동안 도입될 수 있다. 촉매는 루이스 염기, 예컨대 피리딘, 피페라진, 트리메틸아민, tert-부틸아민, 디에틸아민, 트리메틸아민, 에틸렌디아민, 암모니아, 또는 다른 유기 아민으로부터 선택된다.

[0106] 필름이 ALD 또는 순환형 CVD 공정에 의해 증착되는 실시양태에서, 전구체 펄스는 0.01 s 초과인 펄스 지속시간을 가질 수 있으며, 산소 공급원은 0.01 s 미만인 펄스 지속시간을 가질 수 있고, 반면에 물 펄스 지속시간은 0.01 s 미만인 펄스 지속시간을 가질 수 있다.

[0107] 특정 실시양태에서, 산소 공급원은 반응기 내로 연속적으로 흐르게 되고, 반면에 전구체 펄스 및 플라즈마는 순차적으로 도입된다. 전구체 펄스는 0.01 s 초과인 펄스 지속시간을 가질 수 있고, 반면에 플라즈마 지속시간은 0.01 s 내지 100 s의 범위일 수 있다.

[0108] 특정 실시양태에서, 규소 함유 필름은 규소 및 질소를 포함한다. 이들 실시양태에서, 본 명세서에 기술된 방법을 이용하여 증착된 규소 함유 필름은 질소 함유 공급원의 존재 하에 형성된다. 질소 함유 공급원은 하나 이상

의 질소 공급원의 형태로 반응기 내로 도입될 수 있고/있거나, 증착 공정에 사용된 다른 전구체 내에 우연히 존재할 수 있다.

- [0109] 적합한 질소 함유 공급원 또는 질소 공급원 가스로는, 예를 들면 암모니아, 히드라진, 모노알킬히드라진, 대칭성 또는 비대칭성 디알킬히드라진, 오가노아민, 예컨대 메틸아민, 에틸아민, 에틸렌디아민, 에탄올아민, 피페라진, N,N'-디메틸에틸렌디아민, 이미다졸리딘, 시클로트리메틸렌트리아민 및 이들의 조합이 포함될 수 있지만, 이에 국한되는 것은 아니다.
- [0110] 특정 실시양태에서, 질소 공급원은 약 1 내지 약 10000 sccm 또는 약 1 내지 약 1000 sccm의 범위에 있는 유량으로 반응기 내로 도입된다. 질소 함유 공급원은 0.1 내지 약 100 s의 범위에 있는 시간 동안 도입될 수 있다. 필름이 질소 및 산소 공급원 둘다를 사용하여 ALD 또는 순환형 CVD 공정에 의해 증착되는 실시양태에서, 전구체 펄스는 0.01 s 초과인 펄스 지속시간을 가질 수 있으며, 질소 공급원은 0.01 s 미만인 펄스 지속시간을 가질 수 있고, 반면에 물 펄스 지속시간은 0.01 s 미만인 펄스 지속시간을 가질 수 있다. 또다른 실시양태에서, 펄스 간의 펄스 지속시간은 0 s만큼 낮을 수 있거나 중간 퍼지를 사용하는 일 없이 연속적으로 펄스화된다.
- [0111] 본 명세서에 개시된 증착 방법은 하나 이상의 퍼지 가스를 포함할 수 있다. 미소모된 반응물 및/또는 반응 부산물을 퍼지하는데 사용되는 퍼지 가스는 전구체와 반응하지 않은 비활성 가스이다. 퍼지 가스의 예로는 아르곤(Ar), 질소(N<sub>2</sub>), 헬륨(He), 네온, 수소(H<sub>2</sub>), 및 이들의 조합이 포함되지만, 이에 국한되는 것은 아니다. 특정 실시양태에서, 퍼지 가스, 예컨대 Ar가 약 10 내지 약 10000 sccm의 범위에 있는 유량으로 약 0.1 내지 1000 s 동안 반응기 내로 공급됨으로써, 미반응된 물질 및 반응기 내에 잔류할 수 있는 미반응된 물질 및 임의의 부산물을 퍼지하게 된다.
- [0112] 전구체, 산소 공급원, 질소 함유 공급원 및/또는 다른 전구체, 공급원 가스 및/또는 시약을 공급하는 각 단계는 이들을 공급하는 시간을 변경함으로써 수행될 수 있어, 결과로 얻어지는 필름의 화학양론적 조성을 변경하게 된다.
- [0113] 에너지가 전구체, 질소 함유 공급원, 환원제, 다른 전구체 또는 이들의 조합에 인가되어, 반응을 유도하고 기판 상에 필름 또는 코팅을 형성하게 된다. 그러한 에너지는 열적, 플라즈마, 펄스화 플라즈마, 헬리콘 플라즈마, 고 밀도 플라즈마, 유도성 커플링 플라즈마, X선, 전자빔, 광자, 원격 플라즈마 방법, 및 이들의 조합에 의해 제공될 수 있지만, 이에 국한되는 것이 아니다.
- [0114] 특정 실시양태에서, RF 주파수 공급원이 기판 표면에서 플라즈마 특징을 변형시키는데 사용될 수 있다. 증착이 플라즈마를 포함하는 실시양태에서, 플라즈마 발생된 공정은 플라즈마가 반응기 내에서 직접 발생하는 직접 플라즈마 발생 공정, 또는 대안적으로 플라즈마가 반응기의 외부에서 발생되어 반응기 내로 공급되는 원격 플라즈마 발생 공정을 포함할 수 있다.
- [0115] 명세서 전반에 걸쳐, "ALD" 또는 "ALD 유사"라는 용어는 다음의 공정: (a) 규소 전구체 및 반응성 가스를 포함하는 각 반응물이 반응기, 예컨대 단일 웨이퍼 ALD 반응기, 세미-배치 ALD 반응기, 또는 배치 퍼니스 ALD 반응기 내로 순차적으로 도입되는 공정; (b) 규소 전구체 및 반응성 가스를 포함하는 각 반응물이 기판을 반응기의 상이한 섹션으로 이동 또는 회전시킴으로써 기판에 노출되고, 각 섹션이 비활성 가스 커튼, 즉 공간적 ALD 반응기 또는 롤 투 롤 ALD 반응기에 의해 분리되는 공정(이들에 국한되는 것은 아님)을 포함하는 공정을 의미한다.
- [0116] 규소 전구체 및/또는 다른 규소 함유 전구체는 반응 챔버, 예컨대 CVD 또는 ALD 반응기에 다양한 방식으로 전달될 수 있다. 하나의 실시양태에서는, 액체 전달 시스템이 이용될 수 있다. 대안적인 실시양태에서는, 낮은 휘발성 물질이 부피적으로 전달되는 것이 가능하도록 하고, 이로써 이것이 전구체의 열적 분해 없이 재현가능한 수송 및 증착을 유도하도록 하기 위해서, 액체 전달과 플래시 기화 공정 유닛, 예를 들면 터보 기화기(미네소타주 쇼어뷰에 소재하는 MSP 코포레이션에 의해 제조된 것과 같은 플래시 기화 공정 유닛과의 조합이 이용될 수 있다. 액체 전달 체제에서, 본 명세서에 기술된 전구체는 순수 액체 형태로 전달될 수 있거나, 대안으로 그 전구체를 포함하는 용매 체제 또는 조성물 내에 사용될 수 있다. 이로써, 특정 실시양태에서, 전구체 체제는 기판 상에 필름을 형성시키는 주어진 최종 사용 적용예에서 바람직하고 유리할 수 있기 때문에 적합한 특징의 용매 성분(들)을 포함할 수 있다.
- [0117] 이 실시양태 또는 다른 실시양태에서, 본 명세서에 기술된 방법의 단계들은 다양한 순서로 수행될 수 있으며 순차적으로 또는 동시에(예를 들면, 또다른 단계의 적어도 일부 동안) 수행될 수 있으며, 이들의 임의의 조합으로 수행될 수 있는 것으로 생각된다. 전구체 및 질소 함유 공급원 가스를 공급하는 각 단계는 이들을 공급하는 시간의 지속시간을 다양하게 함으로써 수행될 수 있어, 결과로 얻어지는 규소 함유 필름의 화학양론적 조성

을 변경하게 된다.

- [0118] 본 명세서에 기술된 또다른 추가 실시양태에서, 필름 또는 증착된 그대로의 필름은 처리 단계에 의해 수행될 수 있다. 처리 단계는 증착 단계의 적어도 일부 중에, 증착 단계 후에 그리고 이들의 조합에 수행될 수 있다. 필름의 하나 이상의 특성에 영향을 미치도록 하기 위해서, 예시적인 처리 단계로는 고온 열적 어닐링을 통한 처리; 플라즈마 처리; 자외선(UV) 처리; 레이저; 전자 빔 처리; 및 이들의 조합이 포함되지만, 이에 국한되는 것은 아니다. 본 명세서에 기술된 1개 또는 2개의 Si-C-Si 연결부를 갖는 규소 전구체에 의해 증착된 필름은, 동일 조건 하에 종래 개시된 규소 전구체에 의해 증착된 필름과 비교할 때, 개선된 특성, 예컨대 처리 단계 전 필름의 습식 에칭율보다 더 낮은 습식 에칭율 또는 처리 단계 전 밀도보다 더 높은 밀도(이들에 국한되는 것은 아님)을 갖는다. 하나의 구체적인 실시양태에서, 증착 공정 동안, 증착된 그대로의 필름은 간헐적으로 처리된다. 이러한 간헐적 처리 또는 증착 중 처리는, 예를 들면 각 ALD 사이클 후에, 특정 회수의 ALD 사이클 후에, 예를 들어 1회(1번) ALD 사이클, 2회(2번) ALD 사이클, 5회(5번) 사이클(이들에 국한되는 것은 아님) 후에, 매 10회(10번) 이상의 사이클 후에 수행될 수 있다.
- [0119] 필름이 고온 어닐링 단계에 의해 처리되는 실시양태에서, 어닐링 온도는 증착 온도보다 적어도 100°C 이상 더 높다. 이 실시양태 또는 다른 실시양태에서, 어닐링 온도는 약 400°C 내지 약 1000°C의 범위에 있다. 이 실시양태 또는 다른 실시양태에서, 어닐링 처리는 진공(< 760 Torr), 비활성 환경 또는 산소 함유 환경(예를 들면, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub> 또는 O<sub>2</sub>) 중에서 수행될 수 있다.
- [0120] 필름이 UV 처리에 의해 처리되는 실시양태에서, 필름은 넓은 밴드 UV에, 또는 대안으로 약 150 나노미터(nm) 내지 약 400 nm의 범위에 있는 파장을 갖는 UV 공급원에 노출된다. 하나의 구체적인 실시양태에서, 증착된 그대로의 필름은 원하는 필름 두께가 도달된 후에 증착 챔버와는 상이한 챔버에서 UV에 노출된다.
- [0121] 필름이 플라즈마에 의해 처리되는 실시양태에서, 후속 플라즈마 처리에서 염소 및 질소 오염물이 필름을 침투하는 것을 방지하도록, SiO<sub>2</sub> 또는 탄소 도핑된 SiO<sub>2</sub>와 같은 부동태화 층이 증착된다. 그 부동태화 층은 원자 층 증착 또는 순환식 화학 증착을 이용하여 증착될 수 있다.
- [0122] 필름이 플라즈마에 의해 처리되는 실시양태에서, 플라즈마 공급원은 수소 플라즈마, 수소 및 헬륨을 포함하는 플라즈마, 수소 및 아르곤을 포함하는 플라즈마로 이루어진 군으로부터 선택된다. 수소 플라즈마는 유전 상수를 저하시키고, 벌크 내의 탄소 함량을 거의 변경되지 않는 상태로 계속 유지하면서, 이어지는 플라즈마 애싱 공정에 대한 손상 저항성을 향상시킨다.
- [0123] 명세서 전반에 걸쳐, "ALD" 또는 "ALD 유사"라는 용어는 다음의 공정: (a) 규소 전구체 및 반응성 가스를 포함하는 각 반응물이 반응기, 예컨대 단일 웨이퍼 ALD 반응기, 세미-배치 ALD 반응기, 또는 배치 퍼니스 ALD 반응기 내로 순차적으로 도입되는 공정; (b) 규소 전구체 및 반응성 가스를 포함하는 각 반응물이 기판을 반응기의 상이한 섹션으로 이동 또는 회전시킴으로써 기판에 노출되고, 각 섹션이 비활성 가스 커튼, 즉 공간적 ALD 반응기 또는 롤 투 롤 ALD 반응기에 의해 분리되는 공정(이들에 국한되는 것은 아님)을 포함하는 공정을 의미한다.
- [0124] 명세서 전반에 걸쳐, "애싱"이라는 용어는 산소 공급원을 포함하는 플라즈마, 예컨대 O<sub>2</sub>/비활성 가스 플라즈마, O<sub>2</sub> 플라즈마, CO<sub>2</sub> 플라즈마, CO 플라즈마, H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 플라즈마 또는 이들의 조합을 사용하여 반도체 제조 공정에서의 포토레지스트 또는 탄소 하드 마스크를 제거하는 공정을 의미한다.
- [0125] 명세서 전반에 걸쳐, "손상 저항성"이라는 용어는 산소 애싱 공정 후 필름 특성을 의미한다. 우수하거나 높은 손상 저항성은 다음의 산소 애싱 후 필름 특성: 4.5 미만의 필름 유전 상수; 애싱 전에 5 원자% 내에 있는 벌크 내(필름 내로 50Å 초과 깊이) 탄소 함량; 필름 순수 표면(50Å 깊이 미만)과 벌크(50Å 초과 깊이) 사이의 희석된 HF 에칭율의 차이로 관찰되는 50Å 미만의 손상된 필름으로서 정의된다.
- [0126] 명세서 전반에 걸쳐, "알킬 탄화수소"라는 용어는 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 탄화수소, 환형 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 탄화수소를 의미한다. 예시적인 탄화수소로는 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸, 도데칸, 시클로옥탄, 시클로부탄, 시클로데칸이 포함되지만, 이에 국한되는 것은 아니다.
- [0127] 명세서 전반에 걸쳐, "방향족 탄화수소"라는 용어는 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 방향족 탄화수소를 의미한다. 예시적인 방향족 탄화수소의 예로는 톨루엔, 메시틸렌이 포함되지만, 이에 국한되는 것은 아니다.
- [0128] 명세서 전반에 걸쳐, "촉매"라는 용어는 열적 ALD 공정 동안 히드록실 기와 Si-Cl 결합 사이의 표면 반응을 촉



진할 수 있는 증기 상에서의 루이스 염기를 의미한다. 예시적인 촉매로는 환형 아민계 가스, 에컨대 아미노피리딘, 피콜린, 루티딘, 피페라진, 피페리딘, 피리딘 또는 유기 아민계 가스, 메틸아민, 디메틸아민, 트리메틸아민, 에틸아민, 디에틸아민, 트리에틸아민, 프로필아민, iso-프로필아민, 디-프로필아민, 디-iso-프로필아민, tert-부틸아민 중 하나 이상이 포함되지만, 이에 국한되는 것은 아니다.

[0129] 명세서 전반에 걸쳐, "유기 아민"이라는 용어는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 탄화수소를 갖는 1차 아민, 2차 아민, 3차 아민, 환형 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 탄화수소를 의미한다. 예시적인 유기 아민으로는 메틸아민, 디메틸아민, 트리메틸아민, 에틸아민, 디에틸아민, 트리에틸아민, 프로필아민, iso-프로필아민, 디-프로필아민, 디-iso-프로필아민, tert-부틸아민이되지만, 이에 국한되는 것은 아니다.

[0130] 명세서 전반에 걸쳐, "실록산"이라는 용어는 1개 이상의 Si-O-Si 연결부 및 C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> 탄소 원자를 갖는 선형, 분지형 또는 환형 화합물을 의미한다. 예시적인 실록산으로는 테트라메틸디실록산, 헥사메틸디실록산(HMDSO), 1,1,1,3,3,5,5,5-옥타메틸트리실록산, 옥타메틸시클로테트라실록산(OMCTS)이 포함되지만, 이에 국한되는 것은 아니다.

[0131] 명세서 전반에 걸쳐, 본 명세서에 기술된 바와 같이 "단차 피복성(step coverage)"이라는 용어는 바이어스 또는 트렌치 또는 둘 다를 갖는 구조화 또는 피처화 기관 내에 증착된 필름의 2가지 두께의 백분율로서 정의되며, 여기서 저부 단차 피복성은 비율(%): 피처의 저부에서의 두께를 피처의 정상부에서의 두께로 나눈 것이고, 중간 단차 피복성은 비율(%): 피처의 측벽 상의 두께를 피처의 정상부에서의 두께로 나눈 것이다. 본 명세서에 기술된 방법을 이용하여 증착된 필름은 약 80% 초과 또는 약 90% 초과 단차 피복성을 나타내며, 이는 필름이 정합성을 갖는다는 것을 제시하여 보여준다.

[0132] 후술하는 실시예는 본 발명의 특정 양태를 예시한 것이고, 부가된 청구범위의 영역을 한정하기 위한 것이 아니다.

[0133] **실시예**

[0134] 일반적인 필름 증착

[0135] 필름 증착은 규소 전구체 및 질소 공급원으로서 암모니아를 사용하여 실험실 규모의 원자 층 증착(ALD) 반응기에서 수행하였다. ALD 사이클 단계들 및 공정 조건은 하기 표 3에 제공하였다.

표 3. ALD 사이클 단계 및 공정 조건

단계	설명	시간	비고
1	Si 기판을 반응기 내로 삽입한다.		
2	기판을 원하는 온도로 가열한다.	~1-2 h	T = 300-500℃
3	스로틀 밸브를 닫는다.	2 s	스로틀 밸브는 체류 시간이 증가하도록 닫는다.
4	규소 전구체 용량을 전달한다.	2 s	증기를 배기한다; 증기압은 14-18 Torr 이다.
5	규소 전구체 용량을 전달한다.	2 s	
6	규소 전구체 용량을 전달한다.	2 s	Si 전구체의 3회 용량 후
7	스로틀 밸브를 연다.	2 s	
8	N <sub>2</sub> 를 흐르게 하여 반응기를 퍼지한다.	6 s	N <sub>2</sub> 유량은 5 lpm 이다.
9	반응기를 비워 기본 압력으로 만든다.	6 s	기본 압력은 < 1 mTorr 이다.
10	NH <sub>3</sub> 을 흐르게 한다.	24 s	압력은 5 Torr 로 설정되고; NH <sub>3</sub> 유량은 100 sccm 이다.
9	N <sub>2</sub> 를 흐르게 하여 반응기를 퍼지한다.	6 s	N <sub>2</sub> 유량은 5 lpm 이다.
10	반응기를 비워 기본 압력으로 만든다.	6 s	기본 압력은 <1 mTorr 이다.
11	반응기로부터 Si 샘플을 제거한다.		

[0136]

[0137]

증착 동안, 단계 3 내지 단계 10을 최대 2000회의 사이클 회수로 반복하여 원하는 두께의 증착된 그대로의 탄소 도핑된 질화규소 필름을 생성하였다. 결과로 얻어지는 증착된 그대로의 필름을, 계내 어닐링(증착된 그대로의 필름 상에서의 반응기 내부에서 수행된 어닐링) 또는 계외 어닐링(외부에서 또는 별도의 챔버에서 수행된 어닐링)으로 처리하여 그 필름을 탄소 도핑된 산화규소 필름으로 전환시켰다. 수행된 전형적인 어닐링 조건은 다음과 같이 하였다: 수분 어닐링은 30 Torr에서 진공 하에 수행하였고, 공기 어닐링은 주위 온도 (예를 들면, 25℃) 또는 약 300℃에서 핫 플레이트 상에서 수행하였다.

[0138]

표준의 수소 함유 플라즈마를 사용하여 탄소 도핑된 산화규소 필름을 처리하였다. H<sub>2</sub> 플라즈마 처리 파라미터는 다음과 같았다:

[0139]

a. H<sub>2</sub> 플라즈 단독:

[0140]

플라즈마 주파수 = 13.56 MHz

[0141]

H<sub>2</sub> 유량 = 135 sccm

[0142]

챔버 압력 = 2 Torr

[0143]

시간 = 5 min

[0144]

b. H<sub>2</sub>/Ar 플라즈마

[0145]

플라즈마 주파수 = 13.56 MHz

[0146]

H<sub>2</sub> 유량 = 65 sccm

- [0147] Ar 유량 = 65 sccm
- [0148] 챔버 압력 = 2 Torr
- [0149] 시간 = 5 min
- [0150] 굴절률 및 두께는 632.8 nm에서 타원계를 사용하여 증착후 직접 측정하였다. 벌크 필름 조성은 부정성 탄소 (adventitious carbon)의 효과를 제거하기 위해서 표면으로부터 아래 수 나노미터(2-5 nm)에서 X선 광전자 분광법(XPS)를 이용하여 특성화하였다. 필름 밀도는 X선 반사광도계(XRR)를 사용하여 특성화하였다.
- [0151] 습식 에칭을 공정은 회석된 플루오르화수소산(dHF)의 2개의 상이한 농도( 1:199 49% HF 및 DI 수, 그리고 1:99 49% HF 및 DI 수) 하에 수행하였다. 보다 많은 회석된 HF 농도는 손상된 층에 대한 측정 정밀도를 증가시킨다. 그 공정 동안, 열적 산화규소 필름은 에칭하고 동시에 에칭 용액 컨시스턴스(consistency)를 보장하는데 사용하였다.
- [0152] 산소 애싱 공정은 상업적인 플라즈마 애셔(asher) PVA TePLA M4L을 사용하여 실온에서 수행하였다. 그 공정 파라미터는 다음과 같았다: 전력 = 100 - 200W; He/O<sub>2</sub> = 1:3; 압력 = 600 mTorr. 필름 유전 상수(k)는 HP4284 LCR 미터에 연결된 MDC 802b 머큐리 프로브를 사용하여 측정된 C-V 곡선으로부터 계산하였다. 측정은 프런트-컨택트 모드로 수행하였으며, 여기서 액체 금속(수은)을 사용하여 2개의 전기 전도성 컨택트를 형성시켰다.
- [0153] 실시예 1: 열적 ALD 증착을 통한 탄소 도핑된 산화규소 필름의 낮은 유전 상수 및 높은 산소 애싱 저항성
- [0154] 탄소 도핑된 산화규소 필름은 하기 표 3에 기술되어 있는 바와 같이 1,1,3,3-테트라클로로디실라시클로부탄 (TCDSB) 및 1,1,1,3,3,3-헥사클로로-1,3-디실라프로판(HCDSP) 및 암모니아를 사용하고 열적 ALD 공정을 이용하여 300°C에서 증착시켰다.
- [0155] 증착 후, 추가로 필름은 공기 중에서 3 h 동안 300°C에서 계외 처리하였다.

표 4. XPS에 의해 측정된, 1,1,3,3-테트라클로로-1,3-디실라시클로부탄 및 암모니아로부터 증착되고 이어서 어닐링되는 탄소 도핑된 산화규소 필름에 대한 필름 조성

Si 전구체	C	N	O	Si	Cl
1,1,1,3,3,3-헥사클로로-1,3-디실라프로판(HCDSP)	9.5%	1.1%	56.8%	32.6%	ND
1,1,3,3-테트라클로로디실라시클로부탄 (TCDSB)	27.5%	1.2%	39.2%	40.3%	ND

- [0156]
- [0157] 표 4는 HCDSP 및 TCDSB로부터 증착된 필름 간의 필름 조성 비교를 나타낸 것이다. TCDSB 필름은 HCDSP에 비하여 비교적 높은 탄소 함량을 가지며, 이는 TCDSM이 HCDSP보다 더 많은 탄소를 도입하는데 우수한 규소 전구체임을 입증해 보여준다.
- [0158] 열적 산화규소의 기준 에칭율에 있어서 dHF 에칭율은 0.48 ± 0.02 Å/s이었다. HCDSP 및 TCDSB 필름에 대한 에칭율은 연속적으로 0.10 Å/s 및 < 0.02 Å/s이었다.
- [0159] TDCSB 필름 에칭율은 측정의 검사 한계 미만이었다. 보다 낮은 TDCSB 필름의 회석된 HF 에칭율(> 5 x 낮은 것)은 필름내 보다 높은 탄소 함량과 부합하였다.
- [0160] HCDSP 또는 TCDSB로부터 증착되는 탄소 도핑된 산화규소 필름에 대한 필름의 유전 상수는 5 초과이었다.
- [0161] HCDSP 또는 TCDSB 필름으로부터 증착되는, 결과로 얻어지는 탄소 도핑된 산화규소 필름은 상기 언급된 바와 같은 조건을 사용하고 H<sub>2</sub>/Ar 플라즈마를 사용하며 300 mm 시판용 PEALD 도구를 사용하여 수소 플라즈마에 의해 추가 처리하였다. HCDSP 및 TCDSB 필름 둘다는 플라즈마 처리 후 각각 3.5 및 3.4로 감소된 유전 상수를 가졌으며, 이는 수소를 포함하는 플라즈마가 유전 상수를 감소시키는데 효과적인 방식임을 입증해 보여준다.

[0162] 이어서, 필름을 표준 산소 애싱과 이어서 희석된 HF 침지에 노출하여 손상을 측정하였다. 도 1을 다시 참조하면, 도 1은 희석된 HF 중에서의 침지시간의 함수로서 제거된 필름의 두께를 도시한 것이다.

[0163] HCDSF 및 TCDSB 필름 둘 다는 느려지기 전에 초반에서 급속한 에칭을 나타내었는데, 이는 산소 애싱으로부터의 표면 손상이 있다는 점을 보여준다. 산소 애싱은 필름으로부터의 탄소를 산화시켰는데, 이는 이로 인하여 급속한 에칭율을 야기하였다. 에칭율 프로파일은 TCDSB 필름의 경우 27Å의 손상된 층 및 HCDSF 필름의 경우 39Å의 손상된 층을 제시하였는데, 이는 TCDSB 필름이 동일 에칭 조건 하에서 HCDSF 필름보다 더 큰 산소 애싱 저항성을 갖는다는 점을 입증해 보여준다.

[0164] 실시예 2: 1,1,3,3-테트라클로로-1,3-디실라시클로부탄으로부터의 탄소 도핑된 산화규소 필름의 단차 피복성

[0165] 패턴 구조 상에서의 탄소 도핑된 산화규소 필름은 표 3에 기술된 바와 같이 300°C에서 1,1,3,3-테트라클로로-1,3-디실라시클로부탄 및 암모니아로부터 증착하고, 이어서 공기 환경에서 3 h 동안 300°C에서 계외 처리를 수행하였다.

[0166] 1:9의 중형비 및 180 nm의 트렌치 개구를 지닌 트렌치 구조 상에서 주사 전자 현미경(SEM)을 수행하였다.

표 5. 1,1,3,3-테트라클로로-1,3-디실라시클로부탄으로부터 증착되는 탄소 도핑된 산화규소 필름의 표면 커버력

	정상부	정상부로부터 ¼	중간부	정상부로부터 ¾	저부
두께 (Å)	456 Å	476 Å	473 Å	456 Å	476 Å

[0167] 1,1,3,3-테트라클로로-1,3-디실라시클로부탄으로부터 증착되는 탄소 도핑된 산화규소 필름에 대하여, 표 5에 제시된 단차 피복성은 > 99%이었다.

[0169] 실시예 3. 1,1,3,3-테트라클로로-1,3-디실라시클로부탄을 사용하여 열적 ALD 증착을 통한 규소 함유 필름의 증착

[0170] 규소 함유 필름은 표 3에 기술된 공정 단계들을 사용하여 500°C의 기관 온도에서 1,1,3,3-테트라클로로-1,3-디실라시클로부탄 및 암모니아로부터 증착시키고, 주위에서 보관하였다.

[0171] 필름 특성, 예컨대 XPS 및 희석된 HF 중에서의 습식 에칭율은 필름 증착 후 대략 1주일에서 얻었다. 이들 시험의 결과들을 표 6에 제공하였다.

표 6. ADS 필름에서의 필름 조성 및 WER

온도 (°C)	%O	%N	%C	%Cl	%Si	열적 산화물에 상대적인 dHF WER
500	20.1	18.1	23.9	0.4	37.6	0.12

[0172] 표 6을 참조하면, XPS 데이터는 탄소 도핑된 산화규소가 약간의 염소 함량(예를 들면, 0.5 원자% 미만)을 갖는 것으로 나타났다. 500°C에서 증착된 필름은 300°C와 비교시 더 많은 질소 함량을 가졌고, 동시에 필름 내에 유사한 양의 탄소를 유지하였다. 300°C의 보다 낮은 증착 온도에서, 그 공정은 산화되기 쉬운 보다 많은 Si-NH<sub>2</sub> 또는 Si-NH-Si 단편을 제공할 수 있는 것으로 생각된다. 다른 한편으로는, 보다 높은 500°C의 온도에서의 증착은 산화에 대하여 보다 큰 저항성을 갖는 보다 강한 Si-N<sub>x</sub> 네트워크를 형성하기에 충분한 에너지를 제공할 수 있었다.

[0174] 실시예 4. 1,1,3,3-테트라클로로-1,3-디실라시클로부탄으로부터 증착되는 탄소 도핑된 산화규소 필름의 계내 어닐링

[0175] 탄소 도핑된 산화규소 필름은 표 3에서 기술된 바와 같이 1,1,3,3-테트라클로로-1,3-디실라시클로부탄 및 암모니아를 사용하여 300°C에서 증착시켰다. 그 필름 상에서 다음의 파라미터를 사용하여 계내 H<sub>2</sub>O 증기 처리를 수행

하였다:

- [0176] H<sub>2</sub>O 증기 배기;
- [0177] H<sub>2</sub>O 캐니스터 온도 = 50℃;
- [0178] 챔버 압력 = 30 Torr;
- [0179] T = 300℃.
- [0180] 사이클당 필름 성장은 0.48Å/사이클이었다. 결과로 얻어지는 필름은 1.55의 굴절율 및 1.55 g/cc의 밀도를 보유했다. XPS에 의해 측정된 필름 조성은 다음과 같았다: O = 39.0%, N = 2.6%, C = 25.1% 및 Si = 33.2%. 필름 내에서는 염소가 검출되지 않았다.
- [0181] 실시예 5. 1,1,3,3-테트라클로로-1,3-디실라시클로부탄 및 암모니아를 사용하여 열적 ALD 증착과 이어서 열적 어닐링 및 플라즈마 처리를 통해 증착되는 탄소 도핑된 산화규소 필름의 산소 애싱 저항성
- [0182] 탄소 도핑된 산화규소 필름은 표 3에 기술된 바와 같이 1,1,3,3-테트라클로로-1,3-디실라시클로부탄 및 암모니아를 사용하여 300℃에서 증착시키고, 이어서 공기 중에서 300℃의 열적 처리를 수행하였다. 탄소 도핑된 산화규소 필름은 앞에 기술된 H<sub>2</sub>/Ar 플라즈마 처리 전에 1 h 동안 200-400℃, 5 Torr에서 질소 중에서 추가 가열하였다.
- [0183] 이어서, 필름을 산소 애싱에 노출시키고, 이어서 희석된 HF 에칭에 노출시켜 손상 두께를 측정하였다.
- [0184] 표 7에는 필름 유전 상수를 제시하였고, 동시에 표 8에는 O<sub>2</sub> 애싱 후 손상 두께를 제시하였다.

표 7. H<sub>2</sub>/Ar 플라즈마 처리에 의한 탄소 도핑된 산화규소 필름의 유전 상수

	(O <sub>2</sub> 애싱 전) H <sub>2</sub> /Ar 플라즈마 처리 후 유전 상수
H <sub>2</sub> /Ar 플라즈마 처리 단독	3.6
H <sub>2</sub> /Ar 플라즈마 처리 전 200℃에서의 어닐링	2.8
H <sub>2</sub> /Ar 플라즈마 처리 전 300℃에서의 어닐링	2.8
H <sub>2</sub> /Ar 플라즈마 처리 전 400℃에서의 어닐링	3.2

[0185]

표 8. O<sub>2</sub> 애싱에 대한 노출 후 탄소 도핑된 산화규소 필름의 손상 두께

	O <sub>2</sub> 애싱후 손상된 두께 (Å)
H <sub>2</sub> /Ar 플라즈마 처리 단독	30
H <sub>2</sub> /Ar 플라즈마 처리 전 200°C에서의 어닐링	32
H <sub>2</sub> /Ar 플라즈마 처리 전 300°C에서의 어닐링	27
H <sub>2</sub> /Ar 플라즈마 처리 전 400°C에서의 어닐링	31

[0186]

[0187]

H<sub>2</sub>/Ar 플라즈마 처리 전에 추가 어닐링은 H<sub>2</sub>/Ar 플라즈마 단독으로만 처리된 샘플의 유전 상수(k = 3.6)에 비하여 더 낮은 유전 상수(k = 2.8-3.2)를 나타내었다. 그 필름은 산소 애싱 후 손상된 두께 27-32Å를 보유하였다.

[0188]

실시예 6. 1,1,3,3-테트라클로로-1,3-디실라시클로부탄 및 암모니아를 사용하여 300°C에서의 증착과, 이어서 고온 어닐링 처리를 수행함으로써 얻어지는 탄소 도핑된 산화규소 필름

[0189]

탄소 도핑된 산화규소 필름은 규소 전구체로서 1,1,3,3-테트라클로로-1,3-디실라시클로부탄 및 암모니아를 사용하고 300 nm 상업용 교차 흐름 반응기를 사용하여 ALD 모드로 300°C에서 증착시켰다. 표 9에 제시된 ALD 단계 2 내지 8을 반복하여 원하는 두께를 생성하였다.

표 9. 탄소 도핑된 산화규소 필름 증착의 ALD 단계들

단계	설명	시간	비고
1	Si 기판을 반응기 내로 삽입한다.		
2	기판을 원하는 온도로 가열한다.	30 분	T = 300°C
3	규소 전구체를 흐르게 한다.	1 s	증기를 배기한다; 증기압은 14-18 Torr 이다. 내부 챔버 Ar = 300 sccm, 8 Torr; 외부 챔버 Ar = 500 sccm, 7.5 Torr
4	Si 전구체를 소킹한다.	3 s	Ar 가스 및 전구체 흐름은 중단한다. 스토틀 밸브는 챔버 압력을 유지하면서 닫는다.
5	Ar 를 흐르게 하여 전구체를 퍼지한다.	10 s	내부 챔버 Ar = 300 sccm, 8 Torr; 외부 챔버 Ar = 500 sccm, 7.5 Torr
6	NH <sub>3</sub> 을 흐르게 한다.	25 s	NH <sub>3</sub> = 100 sccm 내부 챔버 Ar = 300 sccm, 8 Torr; 외부 챔버 Ar = 500 sccm, 7.5 Torr
7	Ar 를 흐르게 하여 전구체를 퍼지한다.	10 s	내부 챔버 Ar = 300 sccm, 8 Torr; 외부 챔버 Ar = 500 sccm, 7.5 Torr
8	반응기로부터 Si 샘플을 제거한다.		

[0190]

[0191]

증착된 그대로의 샘플을 주위에서 방치하여 탄소 도핑된 산화규소 필름으로 전환시켰다. 그 필름의 사이클당 성장(GPC: growth per cycle)은 0.45Å/사이클이었다.

[0192]

탄소 도핑된 산화규소 필름을 질소 분위기 하에 300°C에서 1 h 동안 추가 처리하고, 이어서 앞서 기술된 바와 같이 수소 함유 플라즈마 처리(H<sub>2</sub> 플라즈마 단독 또는 H<sub>2</sub>/Ar 플라즈마)를 수행하였다.

[0193]

플라즈마 처리 후, 그 필름을 O<sub>2</sub> 애싱에, 이어서 희석된 HF에 노출시켜 손상된 두께를 측정하였다. O<sub>2</sub> 애싱 후에 유전 상수 및 손상된 두께를 표 10에 제시하였다.

표 10. 탄소 도핑된 산화규소 필름의 유전 상수 및 O<sub>2</sub> 애싱 후 손상 두께

처리	처리전 유전 상수 (k)	( O <sub>2</sub> 애싱 전) 플라즈마 후 유전 상수 (k)	O <sub>2</sub> 애싱 및 dHF 애칭 후 유전 상수 (k)	O <sub>2</sub> 애싱후 손상 두께 (Å)
H <sub>2</sub> 플라즈 단독	5.7	3.5	3.5	33 Å
H <sub>2</sub> /Ar 플라즈마	5.7	2.8	3.2	31 Å

[0194]

[0195]

공정은 탄소 도핑된 산화규소 필름이 산소 애칭 공정 전과 후에 높은 산소 저항성 및 낮은 k를 보유한다는 것을 입증해 보여주었다. 높은 산소 저항성은 산소 애싱 후 낮은 손상 두께 뿐만 아니라 낮은 k(k < 4.0)에 의해 나

타났다.

[0196] 실시예 7. 플라즈마 처리 후 규소 함유 필름의 단차 회복성

[0197] 탄소 도핑된 산화규소 필름은 1,1,3,3-테트라클로로-1,3-디실라시클로부탄 및 암모니아를 사용하고 300 mm 상업용 교차 흐름 반응기를 사용하여 300°C에서의 증착을 ALD 모드로 수행하고, 이어서 실시예 6에서 기술된 바와 같이 H<sub>2</sub>/Ar 플라즈마를 수행하였다. 사용된 기판은 1:9의 중형비 및 180 nm의 개구를 지닌 패턴화된 웨이퍼이었다.

[0198] 투과 전자 현미경(TEM)을 사용하여 표면 회복성을 측정하였다. 표 11에는 구조 내 다양한 위치에서 필름 두께를 제시하였다.

표 11. 1,1,3,3-테트라클로로-1,3-디실라시클로부탄으로부터 증착되고 이어서 H<sub>2</sub>/Ar 플라즈마 처리되는 탄소 도핑된 산화규소의 두께

정상부	정상부로부터 ¼	중간부	정상부로부터 ¾	저부
355 Å	353 Å	360 Å	362 Å	345 Å

[0199] 필름 단차 회복성은 > 97%이었다.

[0201] 실시예 8. 1,1,3,3-테트라클로로-1,3-디실라시클로부탄 및 암모니아로부터 증착된 탄소 함유 필름의 화학 처리

[0202] 표 9에 기술된 바와 같이 300°C에서 1,1,3,3-테트라클로로-1,3-디실라시클로부탄 및 암모니아로부터 증착되는 탄소 도핑된 산화규소 필름을 비활성 환경에서 1 h 동안 300°C에서 어닐링을 수행하고, 이어서 디에틸아미노트리메틸실란을 사용하는 화학 처리에 대한 노출을 수행하였다. 그 화학 처리 파라미터는 다음과 같았다:

[0203] T = 300°C;

[0204] 시간 = 5 min 및 25 min;

[0205] 챔버 압력 = 1 Torr

[0206] 대조군으로서, 그 필름은 임의의 화학 노출 없이 300°C에서 어닐링만을 수행하였다.

[0207] 처리 후, 필름의 유전 상수를 측정하고, 표 12에 제시하였다.

표 12. 디에틸아미노트리메틸실란 처리후 필름의 유전 상수

온도 (°C)	시간 (분)	유전 상수 (k)
비-화학적 처리, 300°C에서의 어닐링 단독	25	5.5
300	5	2.9
300	25	2.7

[0208] 화학 처리는 필름 유전 상수에서의 개선, 즉 5.5에서 3.0 미만으로의 개선을 나타내었다.

[0210] 실시예 9. 옥탄 중의 1,1,3,3-테트라클로로디실라시클로부탄 및 암모니아를 사용하는 탄소 함유 규소 필름의 증착

[0211] 옥탄 중의 1,1,3,3-테트라클로로-1,3-디실라시클로부탄의 20 중량% 용액을 필름 증착에 사용하였다. 그 화합물은 직접 액체 주입(캐니스터 온도 = 60°C, 기화기를 통한 Ar 유량 = 100 sccm, 액체 유량 = ~200 mg/min)을 이



용하여 전달하였다. 기화기 온도는 70°C이었다.

[0212] 증착 공정은 하기 단계들로 구성되었다:

표 13. 1,1,3,3-테트라클로로-1,3-디실라시클로부탄 용액을 사용하여 규소 함유 필름을 증착시키는데 이용된 단계들

단계	설명	시간	비고
1	Si 기판을 반응기 내로 삽입한다.		
2	기판을 원하는 온도로 가열한다.	5 분	T = 300°C
3	옥탄 중의 20% 1,1,3,3-테트라클로로-1,3-디실라시클로부탄을 흐르게 한다.	2 s	Ch P=8~10Torr
4	Si 전구체를 소킹한다.	5 s	Ar 가스 및 전구체 흐름은 중단한다. 스톱 밸브는 챔버 압력을 유지하면서 닫는다.
5	Ar 를 흐르게 하여 전구체를 퍼지한다.	10 s	
6	NH <sub>3</sub> 을 흐르게 한다.	15 s	NH <sub>3</sub> = 500 sccm, 챔버 압력 = 15Torr
7	NH <sub>3</sub> 을 소킹한다.	20 s	NH <sub>3</sub> 흐름은 중단한다. 스톱 밸브는 닫는다.
8	Ar 를 흐르게 하여 NH <sub>3</sub> 을 퍼지한다.	10 s	
9	H <sub>2</sub> O 증기를 흐르게 한다.	1 h	300°C, 챔버 압력 = ~30 Torr
10	반응기로부터 Si 기판을 제거한다		

[0213]

[0214] 단계 5로 이동하기 전에 단계 3 및 단계 4를 5회 반복하고, 단계 3 내지 단계 8을 복수 반복하여 원하는 두께를 생성하였다. XPS에 의해 측정된 필름 조성은 다음과 같았다: Si = 35.7%; O = 36.5%; C = 23.0%; N = 4.5%; Cl = 0.3%.

[0215] 증착된 필름은 비활성 환경에서 1 h 동안 300°C에서의 추가 어닐링을 수행하고, 이어서 H<sub>2</sub>/Ar 플라즈마 처리를 수행하였다.

[0216] 처리된 필름을 표준의 O<sub>2</sub> 애싱에 노출시키고, 희석된 HF 중에 침지하여 손상된 두께를 측정하였다. O<sub>2</sub> 애싱 후 손상된 두께는 H<sub>2</sub> 플라즈마 단독 및 H<sub>2</sub>/Ar 플라즈마에 의해 처리된 필름에 대하여 연속적으로 38Å 및 37Å이었다.

[0217] 실시예 10. 계내 처리로부터의 고 탄소 함량의 산화규소 필름

[0218] 옥탄 중의 1,1,3,3-테트라클로로-1,3-디실라시클로부탄의 20 중량%의 용액을 필름 증착에 사용하였다. 그 화합물은 직접 액체 주입(캐니스터 온도 = 60°C, 기화기를 통한 Ar 유량 = 100 sccm, 액체 유량 = ~200 mg/min)을

사용하여 전달하였다. 기화기 온도는 70℃이었다.

[0219]

증착 공정은 하기 단계들로 구성되었다:

표 14. 1,1,3,3-테트라클로로-1,3-디실라시클로부탄 용액을 사용하여 규소 함유 필름을 증착시키는데 이용된 단계들

단계	설명	시간	비고
1	Si 기판을 반응기 내로 삽입한다.		
2	기판을 원하는 온도로 가열한다.	5 분	T = 300℃
3	1,1,3,3-테트라클로로-1,3-디실라시클로부탄 및 피리딘을 공동 주입으로 흐르게 한다.	0.5 s	챔버 압력 = 5 Torr 전구체 온도 = 70℃, Ar 담체 가스 = 25 sccm 압력 제어를 위한 질소 = 200 sccm 압력 제어를 위한 Ar = 50 sccm
4	비활성 가스를 흐르게 하여 미반응된 전구체를 퍼지한다.	15 s	질소 = 200 sccm Ar = 50 sccm
5	H <sub>2</sub> O 및 피리딘을 공동 주입으로 흐르게 한다.	3 s	챔버 압력 = 5 Torr 수 압력 = 17 Torr 압력 제어를 위한 질소 = 200 sccm 압력 제어를 위한 Ar = 50 sccm
6	퍼지를 위해 비활성 가스를 흐르게 한다.	15 s	질소 = 200 sccm 아르곤 = 50 sccm
7	H <sub>2</sub> O 증기를 흐르게 한다.	1 h	300 °C, 챔버 압력 = ~30 Torr
8	건조를 위해 N <sub>2</sub> 를 흐르게 한다.	30 min	300 - 500℃, 챔버 압력 = 5 Torr
9	H <sub>2</sub> 플라즈 단독 작동시킨다.	5 min	H <sub>2</sub> = 200 sccm; Freq = 13.56 MHz, 챔버 압력 = 2 Torr; 전력 = 100 W
10	반응기로부터 Si 필름을 제거한다.		

[0220]

[0221]

단계 5로 이동하기 전에 단계 3 및 단계 4를 반복하고, 단계 3 내지 단계 8을 복수 반복하여 원하는 두께를 생성하였다. 단계 8, 9 및 10은 비교를 목적으로 임의적인 것이었다.

표 15. 1,1,3,3-테트라클로로-1,3-디실라시클로부탄을 사용하여 계내에서 처리되는 탄소 도핑된 산화규소 필름의 필름 특성

	WER (Å/s)	밀도 (g/cc)	Si 원자 %	O 원자 %	C 원자 %	N 원자 %	Cl 원자 %
비-추가 공정	0.08	1.34	36.04	33.17	28.69	0.6	1.5
N <sub>2</sub> 건조	<0.02	1.44	36.19	34.37	27.33	0.3	1.8
N <sub>2</sub> 건조 + H <sub>2</sub> 플라즈마	<0.02	1.58	36.39	35.43	25.68	0.54	1.9

[0222]

[0223]

결과로 얻어지는 필름은 표 15에서의 필름 특성들을 보유하였다. 필름 에칭율은 어닐링 없이 증착된 그대로의 필름에 대하여 매우 낮은 에칭율, 즉 열적 산화물에 0.12배인 에칭율이었다. 에칭율은 추가 처리(N<sub>2</sub> 건조 또는 N<sub>2</sub> 건조 및 플라즈마) 후 검출 한계 미만의 수준으로 강화되었다.

[0224]

증착된 그대로의 필름에 대한 필름 밀도는 추가의 N<sub>2</sub> 건조 또는 N<sub>2</sub> 건조 및 플라즈마 처리에 의해 약간의 치밀화를 지닌 1.34 g/cc이었다. 모든 사례에서, 그 필름은 높은 탄소 함량 25-29% 및 낮은 Cl 함량(< 2%)을 보유하였다.

[0225]

실시예 11. 1,1,3,3-테트라클로로-1,3-디실라시클로부탄 및 물/피리딘으로부터 증착되는 저 유전 상수의 탄소 도핑된 산화규소 필름

[0226]

1,1,3,3-테트라클로로-1,3-디실라시클로부탄 및 H<sub>2</sub>O를 필름 증착에 사용하였다. 피리딘을 촉매로서 사용하였다. 그 화합물(캐니스터 온도 = 70℃)은 전구체 캐니스터를 통과하는 Ar 스위핑에 의해 전달하였다. 물 온도는 17℃ (증기 압력 = 15 Torr)이었고, 수증기는 증기 배기에 의해 전달하고, 피리딘 온도는 25~35℃(증기 압력 = 15~25 Torr)이었고, 피리딘 증기는 증기 배기에 의해 전달하였다. 주요 N<sub>2</sub> 유량은 200 sccm이었고, Ar 유량은 50 sccm이었다.

[0227] 증착 공정은 표 16에 기술된 단계들로 구성되었다:

표 16. 1,1,3,3-테트라클로로-1,3-디실라시클로부탄 및 물/피리딘으로부터 Si 함유 필름을 증착시키는데 이용된 증착 단계들

단계	설명	시간	비고
1	Si 기판을 반응기 내로 삽입한다.		
2	기판을 원하는 온도로 가열한다.	5 분	T = 40°C
3	1,1,3,3-테트라클로로-1,3-디실라시클로부탄 및 피리딘을 공동 주입으로 흐르게 한다.	0.5 s	챔버 압력 = 5 Torr 전구체 온도 = 70°C, Ar 담체 가스 = 25 sccm 압력 제어를 위한 질소 = 200 sccm 압력 제어를 위한 Ar = 50 sccm
4	비활성 가스를 흐르게 하여 미반응된 전구체를 퍼지한다.	15 s	질소 = 200 sccm Ar = 50 sccm
5	H <sub>2</sub> O 및 피리딘을 공동 주입으로 흐르게 한다.	3 s	챔버 압력 = 5 Torr 수 압력 = 17 Torr 압력 제어를 위한 질소 = 200 sccm 압력 제어를 위한 Ar = 50 sccm
6	퍼지를 위해 비활성 가스를 흐르게 한다.	15 s	질소 = 200 sccm 아르곤 = 50 sccm
7	반응기로부터 Si 기판을 제거한다.		

[0228]

[0229] 단계 3 내지 단계 6을 500회 반복하여 원하는 두께를 생성하였다.

[0229]

[0230] 증착된 그대로의 필름은 1.53의 굴절율 및 0.8Å/사이클의 GPC를 보유하였다. XPS에 의해 측정된 필름 조성은 다음과 같았다: Si = 35.3%, O = 34.0%, C = 28.9%, N = 0.6% 및 Cl = 1.3%. 필름 밀도는 1.8 g/cc이었고, 회석된 에칭율은 0.08 Å/s이었다.

[0230]

[0231] 이어서, 필름은 앞서 기술된 바와 같이 표준의 계외 H<sub>2</sub>/Ar 플라즈마 처리를 300°C에서 수행하였다. 플라즈마 처리 전 및 후에 측정된 필름의 유전 상수는 3.6이었고, 이것은 증착 그대로의 필름(k = 6.1)로부터 개선되었다.

[0231]

[0232] 실시예 12. 계내 처리로부터의 고 탄소 함량의 산화규소 필름

[0232]

[0233] 옥탄 중의 1,1,3,3-테트라클로로-1,3-디실라시클로부탄의 20% 용액을 필름 증착에 사용하였다. 그 화합물은 직접 액체 주입(캐니스터 온도 = 60°C, 기화기를 통한 Ar 유량 = 100 sccm, 액체 유량 = ~200 mg/min)을 이용하여 전달하였다. 기화기 온도는 70°C이었다.

[0233]

[0234] 증착 공정은 하기 표 17에 기술된 단계들로 구성되었다.

표 17. 1,1,3,3-테트라클로로-1,3-디살라시클로부탄 용액을 사용하여 규소 함유 필름을 증착시키는데 이용된 증착 단계들

단계	설명	시간	비고
1	Si 기판을 반응기 내로 삽입한다.		
2	기판을 원하는 온도로 가열한다.	5 min.	T = 300 ° C
3	옥탄 중의 20% 1,1,3,3-테트라클로로-1,3-디살라시클로부탄을 흐르게 한다.	2 s	Ch P=8 Torr
4	Si 전구체를 소킹한다.	5 s	Ar 가스 및 전구체 흐름은 중단한다. 스토틀 밸브는 챔버 압력을 유지하면서 닫는다.
5	Ar 를 흐르게 하여 전구체를 퍼지한다.	10 s	
6	NH <sub>3</sub> 을 흐르게 한다.	15 s	NH <sub>3</sub> = 500 sccm, 챔버 압력 = 15Torr
7	NH <sub>3</sub> 을 소킹한다.	20 s	NH <sub>3</sub> 흐름은 중단한다. 스토틀 밸브는 닫는다.
8	Ar 를 흐르게 하여 NH <sub>3</sub> 을 퍼지한다.	10 s	
9	Flow H <sub>2</sub> O 증기를 흐르게 하여 SiO <sub>2</sub> 로 전환시킨다.	1 h	300 °C, 챔버 압력 = 5 Torr
10	반응기로부터 Si 필름을 제거한다.		

[0235]

[0236] 단계 5로 이동하기 전에, 단계 3 내지 단계 4를 반복하고, 단계 3 내지 단계 8을 복수회 반복하여 원하는 두께를 생성하였다. 단계 9는 계내 어닐링과 주위에서 전환 간의 비교를 얻기 위해서 일부 웨이퍼에 대하여 임의적인 것이었다.

[0237] 표 18은 주위에서 전환되는 탄소 도핑된 산화규소와 계내 H<sub>2</sub>O를 수행한 탄소 도핑된 산화규소 둘 다에 대하여 XPS에 의해 측정된 바와 같이 유사한 필름 조성을 나타내었다.

표 18. 탄소 도핑된 산화규소의 필름 조성의 비교

	Si	O	C	N	Cl
주위 전환	34.69	41.4	21.82	1.74	0.35
계내 H <sub>2</sub> O	35.2	38.22	23.49	2.82	0.27

[0238]

[0239] 실시예 13. 탄소 도핑된 산화규소 필름의 고온 어닐링

[0240] 탄소 도핑된 산화규소 필름은 1,1,3,3-테트라클로로-1,3-디실라시클로부탄 및 암모니아를 사용하고, 300 nm 상업용 교차 흐름 반응기를 사용하여 300°C에서 ALD 모드로 증착시켰다. 표 18에 제시된 ALD 단계들을 반복하여 원하는 두께를 생성하였다.

[0241] 증착된 그대로의 탄소 도핑된 산화규소 필름을 비활성 환경에서 1 h 동안 500°C 내지 800°C에서 어닐링하였다.

[0242] 표 19에는 필름 유전 상수를 나타내었다.

표 19. 열적 어닐링 후, 1,1,3,3-테트라클로로-1,3-디실라시클로부탄 및 암모니아를 사용하여 증착된 Si 함유 필름의 유전 상수

어닐링 온도 (°C)	(산소 애싱 전) 어닐링 처리후 유전 상수 (k)
비-어닐링(실온)	5.7
500°C	2.6
600°C	2.3
700°C	2.6
800°C	3.9

[0243]

[0244] 고온 어닐링은 필름 유전 상수를 감소시키는데 효과적이었다.

[0245] 비교예 1. 디에톡시메틸실란을 사용하여 PECVD에 의해 증착되는 탄소 도핑된 산화규소 필름에 미치는 수소 플라즈마 처리 및 산소 애싱의 효과

[0246] 탄소 도핑된 산화규소 필름은 300°C에서 200 nm 상업용 PECVD 도구를 사용하고 디에톡시메틸실란(DEMS)을 사용하여 증착시켰다. 공장 파라미터는 다음과 같았다: 전력 = 500W; 압력 = 9 Torr; Si 전구체 유량 = 500 sccm; He 유량 = 300 sccm; 필름 두께 = 500Å)

[0247] 증착된 그대로의 필름은 표 20에 제시된 조성을 보유하고 있었다.

표 20. XPS에 의해 측정된, DEMS PECVD 공정을 이용하여 탄소 도핑된 산화규소 필름의 필름 조성

측정 깊이 (Å)	C%	N	O	Si	Cl
0	21.8%	ND	44.8%	27.0%	ND
100	28.3%	ND	46.4%	32.7%	ND

[0248]

[0249] 필름 밀도는 1.48 g/cc이었다. (H<sub>2</sub> 플라즈마 전에) 증착된 그대로의 필름에 대하여 희석된 HF(1:99 49% HF 및 DI 물) 중에서의 WER를 하기 표 21에 제시하였다. 필름은 매우 높은 희석된 HF 에칭 저항성을 나타냈으며, 이는 그 필름이 낮은 에칭율을 갖는다는 것을 보여준다.

표 21. PECVD DEMS를 이용하여 증착된 그대로의 탄소 도핑된 산화규소 필름(H<sub>2</sub> 플라즈마 전)에 대한 희석된 HF(1:99, 0.5 중량%)에서의 WER. 열적 산화규소 기준 에칭 속도는 0.48 ± 0.02 Å/s이다.

에칭 시간 (s)	탄소 도핑된 산화규소 필름 두께 (Å)	에칭율 (Å/s)
0	515	N/A
15	513	0.16
195	512	0.03

[0250]

[0251] 이어서, 필름을 H<sub>2</sub> 플라즈마로 5 min 동안 300 W 및 300°C에서 처리하였다. H<sub>2</sub> 플라즈마 처리 후에, 샘플을 산소 애싱에 노출시켰다. 수소 플라즈마 처리 및 산소 애싱 공정은 앞서 기술된 바와 같이 동일하였다.

[0252] 표 22는 PECVD DEMS 샘플의 유전 상수 측정을 도시한 것이다.

표 22. H<sub>2</sub> 플라즈마 처리 후 및 H<sub>2</sub> 플라즈마 처리 + 산소 애싱 후 PECVD DEMS 유전 상수

유전 상수 (k)	H <sub>2</sub> 플라즈마 전	5 min H <sub>2</sub> 플라즈마 후	5 min H <sub>2</sub> 플라즈마 및 산소 애싱 후
PECVD DEMS	3.2	3.7	5.5

[0253]

[0254] H<sub>2</sub> 플라즈마 후 유전 상수는 3.2에서 3.7로 증가하였는데, 이는 손상된 두께가 더 크다는 것을 나타낸다. 산소 애싱은 필름 유전 상수를 5.5로 더 증가시켰다. H<sub>2</sub> 플라즈마와 이어서 산소 애싱 후 그 희석된 HF(1:99 49% HF 및 DI 물) 특성화를 표 17에 작성하였다.

표 23. H<sub>2</sub> 플라즈마 + 산소 애싱 후 PECVD DEMS로부터의 탄소 도핑된 산화규소에 대한 희석된 HF(1:99) 중에서의 WER. 열적 산화규소 기준 에칭율은 0.48 ± 0.02 Å/s이다.

에칭 시간 (s)	탄소 도핑된 산화규소 필름 두께 (Å)	에칭율 (Å/s)
0	484	N/A
15	435	3.29
195	377	0.32

[0255]

[0256] 탄소 도핑된 산화규소 필름은 100Å 초과인 손상된 층 두께를 명백히 나타내었다. 산소 애싱 후 필름에 대한 필름 에칭율은 증착된 그대로의 필름보다 훨씬 더 높았다(> 10배). 산소 애싱 공정에 대한 노출 후 높은 유전 상수는 산소 애싱으로부터의 두꺼운 손상된 층과 부합하였다.

[0257] 비교예 2. 증착후 처리 없이 규소 함유 필름 제어

[0258] 탄소 도핑된 산화규소 필름은 표 3에 기술되어 있는 바와 같이 1,1,3,3-테트라클로로-1,3-디실라시클로부탄 및

암모니아를 사용하고 열적 ALD 공정을 이용하여 300℃에서 증착시켰다. 이어서, 증착 후 필름을 공기 중에서 3 h 동안 실온 및 300℃에서 어닐링하였다. 그 탄소 도핑된 산화규소 필름 상에서 표준 산소 애싱을 수행하였다. 회석된 HF를 사용하여 손상된 두께를 측정하고, 표 24에 나타내었다.

표 24. 산소 애싱에 대한 노출 후 탄소 도핑된 산화규소 필름의 회석된 HF에서의 애칭율

애칭 시간 (s)	탄소 도핑된 산화규소 필름 두께 (Å)	애칭율 (Å/s)
0	626	-
15	586	2.67
30	533	3.56
60	413	3.99
120	364	0.81
240	350	0.12
480	343	0.06

[0259]

[0260]

표면으로부터의 제1 ~260Å의 애칭율은 증착된 그대로의 필름의 것(0.01Å/s)과 비교하여 매우 높은 애칭율을 나타내었는데, 이는 탄소가 제거된다는 점을 보여준다. 탄소 제거는 산소 애싱으로부터의 손상된 필름과 부합하였다.

[0261]

실시예 10. 1,1,3,3-테트라클로로-1,3-디실라시클로부탄의 제제

표 25은 1,1,3,3-테트라클로로-1,3-디실라시클로부탄이 실온에서 고체이기 때문에 직접 액체 주입을 통해 증기 전달하기 위한 잠재적 제제로서 다양한 용매 중의 1,1,3,3-테트라클로로-1,3-디실라시클로부탄의 용해도를 요약 기재한 것이다.

용매	용해도	
	중량%	mol% (총 몰 280 중의 몰)
OMCTS	23.0	20.6
도데칸	26.2	18.3
HMDSO	30.5	24.0
옥탄	47.3	31.2
시클로옥탄	51.2	34.2
톨루엔	57.7	35.7

[0262]

[0263]

본 발명이 특정 실시양태를 참조하여 기술되어 있긴 하지만, 해당 기술 분야의 당업자라면, 다양한 변경예가 이루어질 수 있으며, 균등물이 본 발명의 영역으로부터 벗어나는 일 없이 그의 요소에 대하여 대체될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 더구나, 수 많은 변형예가 본 발명의 기본 영역으로부터 벗어나는 일 없이 본 발명의 교시내용에 구체적인 상황 또는 물질을 채택하도록 이루어질 수 있다. 본 발명은 본 발명을 수행하기 위해 고려된 최고 모드로서 개시된 구체적인 실시양태에 국한되는 것이 아니라 부가된 청구범위의 영역 내에 속하는 모든 실시양태를 포함하는 것으로 의도된다.



도면

도면1

