



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0054222
(43) 공개일자 2024년04월25일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 16/455 (2006.01) C23C 16/38 (2006.01)
C23C 16/40 (2006.01) C23C 16/44 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C23C 16/45553 (2013.01)
C23C 16/38 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2023-7033294
- (22) 출원일자(국제) 2023년03월01일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2023년09월26일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2022/018330
- (87) 국제공개번호 WO 2022/187238
국제공개일자 2022년09월09일
- (30) 우선권주장
63/155,567 2021년03월02일 미국(US)

- (71) 출원인
버슈머트리얼즈 유에스, 엘엘씨
미국 아리조나 템피 사우스 리버 파크웨이 8555
(우: 85284)
삼성전자주식회사
경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)
- (72) 발명자
찬드라 하리핀
미국 아리조나 템피 사우스 리버 파크웨이 8555
(우: 85284) 버슈머트리얼즈 유에스, 엘엘씨 내
리 밍
미국 아리조나 템피 사우스 리버 파크웨이 8555
(우: 85284) 버슈머트리얼즈 유에스, 엘엘씨 내
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 실리콘 및 붕소를 포함하는 필름을 위한 조성물 및 이의 사용 방법

(57) 요약

특히 저유전 상수(< 6.0) 및 높은 산소 애쉬 내성을 갖는 실리콘 및 붕소를 포함하는 필름을 증착시키기 위한 조성물, 및 전자 소자의 제작에 있어서 상기 조성물을 사용하는 방법. 상기 필름은 실리콘 및 붕소를 포함하고, 이는, 제한 없이, 실리콘 보로카복사이드, 실리콘 보로카보니트라이드, 실리콘 보록사이드, 또는 실리콘 보로카복 시니트라이드일 수 있다.

(52) CPC특허분류

C23C 16/401 (2013.01)

C23C 16/4408 (2013.01)

C23C 16/45527 (2013.01)

(72) 발명자

시아오 만차오

미국 아리조나 템피 사우스 리버 파크웨이 8555 (우: 85284) 버슈머트리얼즈 유에스, 엘엘씨 내

레이 신지안

미국 아리조나 템피 사우스 리버 파크웨이 8555 (우: 85284) 버슈머트리얼즈 유에스, 엘엘씨 내

김 현우

경기도 화성시 삼성전자로 1-1 (반월동) 삼성전자 주식회사

황 병근

경기도 화성시 삼성전자로 1-1 (반월동) 삼성전자 주식회사

황 선혜

경기도 화성시 삼성전자로 1-1 (반월동) 삼성전자 주식회사

조 영중

경기도 화성시 삼성전자로 1-1 (반월동) 삼성전자 주식회사

명세서

청구범위

청구항 1

실리콘 및 붕소를 포함하는 필름의 ALD 증착을 위한 조성물로서,

(a) 트리클로로실릴(디클로로보릴)메탄, 1-(트리클로로실릴)-1-(디클로로보릴)에탄, 2-(트리클로로실릴)-2-(디클로로보릴)프로판, 및 (디클로로메틸실릴)(디클로로보릴)메탄으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 하나의 Si-C-B 연결을 갖는 적어도 하나의 전구체 화합물; 및

(b) 적어도 하나의 용매

를 포함하는, 실리콘 및 붕소를 포함하는 필름의 ALD 증착을 위한 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 용매는 에테르, 3차 아민, 실록산, 알킬 탄화수소, 방향족 탄화수소, 및 3차 아미노에테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 구성원을 포함하는 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 적어도 하나의 전구체의 비점과 적어도 하나의 용매의 비점의 차이는 약 40°C 또는 그 미만인 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, ICP-MS에 의해 측정하는 경우, Al, Li, Ca, Fe, Ni, 및 Cr 이온으로 이루어진 군으로부터 선택되는 5 ppm 미만의 적어도 하나의 금속 이온을 더 포함하는 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 적어도 하나의 용매는 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸, 도데칸, 시클로옥탄, 시클로노난, 시클로데칸, 톨루엔, 및 메시틸렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 구성원을 포함하는 조성물.

청구항 6

ALD 공정을 통해, XPS에 의해 측정하는 경우 10 원자% 내지 40 원자% 범위의 붕소 함량을 갖는 실리콘 및 붕소를 포함하는 필름을 형성하는 방법으로서,

a) ALD 반응기에 표면 피치를 포함하는 하나 이상의 기판을 배치하는 단계;

b) 주위 온도 내지 약 700°C 범위의 하나 이상의 온도로 반응기를 가열하고, 선택적으로 100 torr 또는 그 미만의 압력에서 반응기를 유지시키는 단계;

c) Si-C-B 연결을 갖는 적어도 하나의 전구체를 반응기에 주입하는 단계;

d) 비활성 가스를 사용하여 반응기를 퍼징하는 단계;

e) 질소 또는 산소 공급원을 반응기에 제공하여 적어도 적어도 하나의 전구체와 반응시키고, 이에 의해 실리콘 및 붕소를 포함하는 필름을 형성하는 단계;

f) 비활성 가스로 반응기를 퍼징하는 단계;

g) 단계 c 내지 f를 반복하여 원하는 두께의 실리콘 및 붕소를 포함하는 필름을 제공하는 단계;

h) 선택적으로 약 주위 온도 내지 1000°C, 또는 약 100°C 내지 400°C 범위의 하나 이상의 온도에서 산소 공급원으로 실리콘 및 붕소를 포함하는 필름을 처리하여 실리콘 및 붕소를 포함하는 필름을 실리콘 보로카복시니트라이드(silicon borocarboxynitride) 또는 실리콘 보록시니트라이드(silicon boroxynitride) 필름으로 전환시키는 단계; 및

i) 선택적으로 실리콘 및 붕소를 포함하는 필름을 수소를 포함하는 플라즈마에 노출시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 7

약 6 미만 또는 그 미만의 k, 및 적어도 약 10 내지 45 원자%의 붕소 함량을 갖는, 제6항의 방법에 따라 형성된 실리콘 및 붕소를 포함하는 필름.

청구항 8

열 실리콘 산화물의 것보다 적어도 30% 더 낮은 에칭 속도를 갖는, 제6항의 방법에 따라 형성된 실리콘 및 붕소를 포함하는 필름.

청구항 9

열 실리콘 산화물의 것보다 적어도 50% 더 낮은 에칭 속도를 갖는, 제6항의 방법에 따라 형성된 실리콘 및 붕소를 포함하는 필름.

청구항 10

열 실리콘 산화물의 것보다 적어도 70% 더 낮은 에칭 속도를 갖는, 제6항의 방법에 따라 형성된 실리콘 및 붕소를 포함하는 필름.

청구항 11

열 실리콘 산화물의 것보다 적어도 90% 더 낮은 에칭 속도를 갖는, 제6항의 방법에 따라 형성된 실리콘 및 붕소를 포함하는 필름.

청구항 12

제6항에 있어서, 적어도 하나의 전구체는 (트리클로로실릴)(디클로로보틸)메탄, 1-(트리클로로실릴)-1-(디클로로보틸)에탄, 2-(트리클로로실릴)-2-(디클로로보틸)프로판, 및 (디클로로메틸실릴)(디클로로보틸)메탄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 13

제1항의 조성물을 수용하는 스테인레스 강 컨테이너.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 전자 소자의 제작을 위한 조성물 및 방법이 본원에 기재된다. 보다 구체적으로, 원자층 증착을 통한, 제한 없이, 실리콘 보로카복사이드(silicon borocarboxide), 실리콘 보로카보니트라이드(silicon borocarbonitride), 실리콘 보록사이드(silicon boroxide), 및 실리콘 보로카복시니트라이드(silicon borocarboxynitride)와 같은 실리콘 및 붕소를 포함하는 낮은 유전 상수(< 6.0) 및 높은 산소 애쉬 내성(oxygen ash resistance) 필름의 증착을 위한 화합물, 및 조성물 및 이를 포함하는 방법이 본원에 기재된다.

배경 기술

[0002] 전자 산업에서 특정 응용분야를 위한 높은 붕소 함량(예를 들어, X-선 광전자 분광법(XPS)에 의해 측정하는 경우 약 10 원자% 또는 그 초과)의 붕소 함량을 갖는 실리콘 및 붕소를 포함하는 필름을 증착시키기 위한 조성물 및 이의 사용 방법을 제공하기 위한 본 기술분야에서의 필요성이 존재한다.

[0003] US6093840은 일반 화학식 $I R^1 R^2 R^3 Si C(R^4) C(R^5 R^6 H) B R^7 R^8$ 을 갖는 실릴알킬보란을 개시하며, 상기 식에서 R^{1-3} = C1-6-알킬, 비닐, Ph, H, 또는 할로겐이고; R^{4-6} = C1-6-알킬, 비닐, Ph, 및/또는 H이고; R^7, R^8 = 염화물 및/또는 브롬화물이고), 각각의 Si 원자 및 각각의 B 원자는 3 및 2 R 모이어티와 각각 배위결합되며, Si 및 B는

C(CR⁵R⁶H)(R⁴) 가교를 통해 연결된다. 실리콘보로카보니트라이드 세라믹은 -200 내지 2000℃에서 NH₃ 또는 비활성 가스 분위기 중에서 ≥1 올리고- 및 폴리보로카보실라잔을 열분해하고, 800-2000℃에서 상기 물질을 하소하여 제조된다.

- [0004] US 6815350 및 US6962876은 (a) 반도체 기판 상에 사전결정된 배선 패턴(interconnection pattern)을 형성하는 단계, (b) 그 안에 기판을 갖는 챔버에 제1 및 제2 반응성 물질을 공급하고, 이에 의해 제1 및 제2 반응성 물질을 기판의 표면 상에 흡착시키는 단계, (c) 챔버에 제1 가스를 공급하여 반응하지 않고 남아 있는 제1 및 제2 반응성 물질을 퍼징하는 단계, (d) 챔버에 제3 반응성 물질을 공급하고, 이에 의해 제1 및 제2 물질과 제3 반응성 물질 간에 반응을 야기하여 단층을 형성하는 단계, (e) 제2 가스를 챔버에 공급하여 챔버 내에 반응하지 않고 남아 있는 제3 반응성 물질 및 부산물을 퍼징하는 단계; 및 (f) 사전결정된 히트수로 (b) 내지 (e)를 반복하여 기판 상에 사전결정된 두께를 갖는 SiBN 삼원 층(ternary layer)을 형성하는 단계를 포함하는, ALD 공정을 사용하여 반도체 소자를 위한 저-k 유전체 층을 형성하는 방법을 개시한다.
- [0005] US9293557 B 및 US9590054 B는 평판형 FET 또는 FinFET의 게이트 스택과 같은 게이트 스택 상에 붕소 질화물(BN) 스페이서를 포함하는 반도체 구조체 및 이의 제조 방법을 개시한다. 붕소 질화물 스페이서는 실리콘(Si), 실리콘 게르마늄(SiGe), 게르마늄(Ge), 및/또는 III-V 화합물과 같은 물질로 제조되는 소자에 대해 전도성인 붕소 질화물 스페이서를 상대적으로 저온에서 생성하기 위해 원자층 증착(ALD) 및/또는 플라즈마 강화 원자층 증착(PEALD) 기술을 사용하여 제작된다. 또한, 붕소 질화물 스페이서는 육각형 텍스처링된 구조를 포함하는 다양한 바람직한 특성을 갖도록 제작될 수 있다.
- [0006] US9520282는 반도체 소자의 제조 방법을 개시하며, 이는 사전결정된 원소 및 할로젠기를 포함하는 제1 전구체를 기판에 공급하여 기판 상에 형성된 절연 필름의 표면을 처리하는 단계; 및 사전결정된 히트수로 사이클을 수행하여 절연 필름의 처리된 표면 상에 사전결정된 원소를 포함하는 박형 필름을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 사이클은 다음을 포함한다: 사전결정된 원소 및 할로젠기를 포함하는 제2 전구체를 기판에 공급하는 단계; 및 제3 전구체를 기판에 공급하는 단계.
- [0007] US 20140170858 A는 사전결정된 히트수로 사이클을 수행하여 사전결정된 원소, 산소; 및 질소, 탄소 및 붕소로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함하는 필름을 형성하는 단계를 포함하는 방법을 개시하며, 상기 사이클은 공급된 가스를 기판에 공급하는 단계로서, 여기서 공급된 가스는 사전결정된 원소, 염소 및 산소를 포함하고 사전결정된 원소와 산소의 화학 결합을 갖는 것인 단계, 및 기판에 반응성 가스를 공급하는 단계로서, 여기서 반응성 가스는 질소, 탄소 및 붕소로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함하는 것인 단계를 포함한다.
- [0008] US2013052836A는 규정된 히트수로 다음의 단계들을 교대로 수행하여 기판 상에 규정된 조성 및 규정된 필름 두께를 갖는 절연 필름을 형성하는 단계를 포함하는, 반도체 소자의 제조 방법을 개시한다: 처리 챔버 내의 기판에 클로로실란계 공급원 및 아미노실란계 공급원의 공급원 중 하나를 공급하고, 그리고 이후 다른 공급원을 공급하여 기판 상에 실리콘, 질소, 및 탄소를 포함하는 제1 층을 형성하는 단계; 및 처리 챔버 내의 기판에 상기 공급원 각각과 상이한 반응성 가스를 공급하여 제1 층을 변형시키고 제2 층을 형성하는 단계.
- [0009] US 20140273507A는 반도체 소자의 제조 방법을 개시한다. 상기 방법은 사전결정된 히트수로 사이클을 수행하여 보라진 고리 골격을 가지고, 사전결정된 원소, 붕소, 탄소, 및 질소를 포함하는 박형 필름을 형성하는 단계를 포함한다. 상기 사이클은 사전결정된 원소 및 할로젠 원소를 포함하는 전구체 가스를 기판에 공급하는 단계; 유기 보라진 화합물을 포함하는 반응 가스를 기판에 공급하는 단계; 및 탄소-함유 가스를 기판에 공급하는 단계를 포함한다. 상기 사이클은 유기 보라진 화합물의 보라진 고리 골격이 유지되는 조건하에 수행되었다.
- [0010] 문헌[R. Southwick et al (2015). A Novel ALD SiBCN Low-k Spacer for Parasitic Capacitance Reduction in FinFETs, 2015 Symposium on VLSI Technology. Kyoto Japan]은 신규한 저온 ALD-기반 SiBCN이 확인되었고, 최적화된 스페이서 RIE 공정이 저-k 값을 보존하고 다운-스트림 공정과의 호환성을 제공하기 위해 개발되었음을 개시한다. 상기 물질은 제조 가능한 14nm 대체-금속-게이트(RMG) FinFET 베이스라인에 통합되었고, 기술 요건을 충족시키는 신뢰성과 함께 RO 지연에 있어서 입증된 ~8% 성능 개선이 이루어졌다. 10nm 노드 및 그 초과에 대한 스페이서 설계 고려사항을 위한 지침이 또한 종합적인 재료 특성 및 신뢰성 평가에 기반하여 제공된다.
- [0011] US9472391 B는 반도체 소자 제조 방법을 개시하며, 이는 사전결정된 히트수로 사이클을 수행하여 실리콘, 산소, 탄소 및 특정 III족 또는 V족 원소를 포함하는 박형 필름을 기판 상에 형성하는 단계를 포함한다. 상기 사이클은 다음을 포함한다: 실리콘, 탄소 및 할로젠 원소를 포함하고, Si-C 결합을 갖는 전구체 가스 및 제1 촉매 가

스를 기관에 공급하는 단계; 산화 가스 및 제2 촉매 가스를 기관에 공급하는 단계; 및 특정 III족 또는 V족 원소를 포함하는 개질 가스를 기관에 공급하는 단계.

[0012] 문헌[Yang, S. R., et al. (2006) Low k SiBN (Silicon Boron Nitride) Film Synthesized by a Plasma-Assisted Atomic Layer Deposition. *ECS Transactions*, 1, 79]은 SiBN 필름이 공급된 가스로서 디클로로실란, 삼염화붕소 및 암모니아를 사용하여 플라즈마 지원 원자층 증착(PAALD)에 의해 제조되었음을 기재한다. 이 물질 시스템에서, 붕소, 실리콘 및 질소의 반응 제어가 중요한 문제이고, 그 이유는 질소가 규소보다 붕소와 보다 쉽게 반응하기 때문이다. 다른 한편, PAALD 동안 원격 플라즈마에 의해 생성된 암모니아 라디칼은 실리콘과 질소 간의 반응을 향상시킨다. 따라서, PAALD는 실리콘 및 붕소 함량의 제어 가능성을 향상시킬 수 있다. 4.45 내지 5.47의 유전 상수를 갖는 SiBN 필름은 70 nm DRAM 소자에서의 SiN 필름 대신 매몰형-접촉(BC) 스페이서에 적용되었고, 비트-라인 부하 용량(CBL)의 12 - 24% 감소를 얻었다. PAALD를 사용하여 증착된 저-k SiBN 필름은 장래의 70 nm 이하 DRAM 소자를 위한 Si3N4 스페이서와 같은 절연 간층에 대한 유망한 재료이다.

[0013] 앞서 확인된 특허, 특허 출원 및 공보의 개시내용은 본원에 참조로 편입된다.

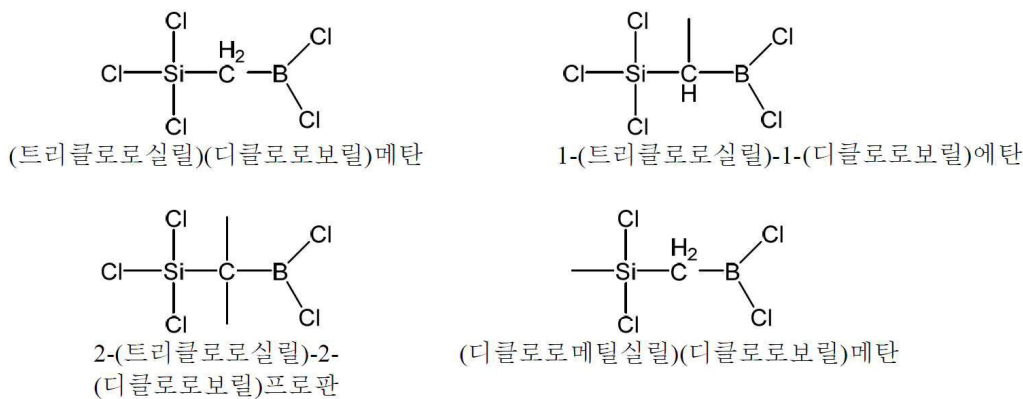
발명의 내용

[0014] 발명의 간략한 요약

[0015] 본원에 기재된 조성물 및 방법은 다음의 특성 중 하나 이상을 갖는, 실리콘 및 붕소를 포함하는 컨포멀 필름(conformal film)을 증착시키기 위한 조성물 또는 배합물을 제공하여 선행 기술의 문제점을 극복한다: i) 희석 불화수소산에서 측정하는 경우 열 실리콘 산화물의 에칭 속도(예를 들어, 1:99 희석 HF 중 0.45 Å/s)의 0.5배 이하의 에칭 속도 및 X-선 광전자 분광법(XPS)에 의해 측정하는 경우 약 5 내지 45 원자 중량 백분율(원자%)의 붕소 함량; ii) 6 또는 그 미만의 유전 상수 및 산소 애싱 공정(oxygen ashing process) 동안의 손상 또는 산소 플라즈마에 대한 노출에 덜 민감한 희석 HF(dHF) 중의 습식 에칭 속도, 산소 애쉬 내성은 dHF 침적에 의해 측정되는 < 50 Å의 O₂ 애싱 후 손상 두께뿐만 아니라 4.0보다 더 낮은 O₂ 애쉬 후 필름 유전 상수로 정량화될 수 있음; iii) 6.0 미만, 바람직하게는 5 미만, 가장 바람직하게는 4 미만의 유전 상수; 및 (iv) 2.0 원자% 미만, 바람직하게는 1.0 원자% 미만, 가장 바람직하게는 0.5 원자% 미만의 생성된 필름에서의 염소 불순물. 본 발명에 의해 달성될 수 있는 바람직한 특성은 하기 실시예에서 보다 상세하게 예시된다.

[0016] 하나의 특정 실시양태에서, 본원에 기재된 조성물은 표 1에 열거된 하나의 Si-C-B 연결을 갖는 전구체를 이용하고 원자층 증착(ALD)을 사용하여 실리콘 및 붕소를 포함하는 필름을 증착시키는 방법에 사용될 수 있다.

[0017] [표 1] 하나의 Si-C-B 연결을 갖는 전구체



[0018]

[0019] 하나의 양태에서, 실리콘 및 붕소를 포함하는 필름을 증착시키기 위한 조성물을 다음을 포함한다: (a) 표 1에 열거된 그리고 본 발명의 적어도 하나의 양태에서의 하나의 Si-C-B 연결을 갖는 적어도 하나의 전구체 화합물, (b) 적어도 하나의 용매. 본원에 기재된 조성물의 특정 실시양태에서, 예시적인 용매는, 제한 없이, 에테르, 3차 아민, 알킬 탄화수소, 방향족 탄화수소, 실록산, 3차 아미노에테르, 및 이들의 조합을 포함할 수 있다. 특정 실시양태에서, 실리콘 화합물의 비점과 용매의 비점 사이의 차이는 40°C 또는 그 미만, 30°C 미만, 일부 경우에, 약 20°C 미만, 바람직하게는 10°C 미만이다.

- [0020] 다른 양태에서, 다음 단계를 포함하는 기관의 적어도 표면 상에 실리콘 및 붕소를 포함하는 필름을 증착시키기 위한 방법이 제공된다:
- [0021] ALD 반응기에 기관을 배치하는 단계;
- [0022] 약 25°C 내지 약 700°C 범위의 하나 이상의 온도로 반응기를 가열하는 단계;
- [0023] 표 1에 열거된 전구체를 포함하는 조성물로부터 선택되는 적어도 하나의 화합물 및 이들의 조합을 포함하는 전구체를 반응기에 주입하는 단계;
- [0024] 질소 또는 산소 공급원을 반응기에 주입하여 전구체의 적어도 일부와 반응시켜 실리콘 및 붕소를 포함하는 필름을 형성하는 단계; 및
- [0025] 선택적으로 실리콘 보로카보니트라이드 또는 실리콘 보로카복시니트라이드 필름으로 전화시키는 데 충분한 조건 하에 약 25°C 내지 1000°C 또는 약 100°C 내지 400°C 범위의 하나 이상의 온도에서 산소 공급원으로 실리콘 및 붕소를 포함하는 생성된 필름을 처리하는 단계.
- [0026] 특정 실시양태에서, 실리콘 및 붕소를 포함하는 필름은 XPS에 의해 측정하는 경우 약 10 원자 중량 백분율(원자%) 또는 그 초과인 붕소 함량; XPS에 의해 측정하는 경우 약 5 원자 중량 백분율(원자%) 또는 그 초과인 탄소 함량; 및 희석 불화수소산에서 측정되는 경우 열 실리콘 산화물보다 적어도 0.5배 더 낮은 에칭 속도를 갖는다. 일부 실시양태에서, 실리콘 및 붕소를 포함하는 필름은 실리콘 보로카보니트라이드이다. 다른 실시양태에서, 실리콘 및 붕소를 포함하는 필름은 실리콘 보로카복시니트라이드, 또는 실리콘 보로카복시니트라이드이다.
- [0027] 요망되는 경우, 본 발명은 생성된 필름을 치밀화할 뿐만 아니라 유전 상수를 감소시키기 위해 25°C 내지 700°C에서 수소 플라즈마 또는 수소/비활성 플라즈마로 실리콘 및 붕소를 포함하는 필름을 처리하는 단계를 추가로 포함한다.
- [0028] 본 발명의 다른 양태는 다음을 포함하는 조성물에 관한 것이다:
- [0029] (a) 하나의 Si-C-B 연결을 갖고, (트리클로로실릴)(디클로로보틸)메탄, 1-(트리클로로실릴)-1-(디클로로보틸)에탄, 2-(트리클로로실릴)-2-(디클로로보틸)프로판, 및 (디클로로메틸실릴)(디클로로보틸)메탄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 전구체 화합물; 및
- [0030] (b) 적어도 하나의 용매.
- [0031] 본 발명의 추가의 양태는 약 6 또는 그 미만, 바람직하게는 약 5 또는 그 미만, 가장 바람직하게는 약 4 또는 그 미만의 k; 적어도 약 10 원자%의 붕소 함량을 갖는, 실리콘 및 붕소를 포함하는 필름에 관한 것이다. 본 발명의 추가의 양태는 약 6 또는 그 미만, 바람직하게는 약 5 또는 그 미만, 가장 바람직하게는 약 4 또는 그 미만의 k; XPS 측정에 기초하여 적어도 약 10 원자%, 바람직하게는 적어도 약 15 원자%, 가장 바람직하게는 적어도 약 20 원자%의 붕소 함량을 갖는, 실리콘 및 붕소를 포함하는 필름에 관한 것이다. 다른 양태에서, 본 발명의 필름은 본 발명의 방법 중 어느 하나에 따라 형성될 수 있다. 탄소 함량이 습식 에칭 속도의 감소뿐만 아니라 애쉬 내성의 증가를 위한 중요한 요인이므로, 본 발명에 대한 탄소 함량은 XPS에 의해 측정하는 경우 5 원자% 내지 30 원자%, 바람직하게는 10 원자% 내지 30 원자%, 가장 바람직하게는 20 원자% 내지 30 원자%의 범위이다.
- [0032] 본 발명의 다른 양태는 본 발명의 조성물을 수용하는 스테인레스 강 컨테이너에 관한 것이다.
- [0033] 본 발명의 실시양태는 단독으로 또는 서로 간의 다양한 조합으로 사용될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 발명의 상세한 설명
- [0035] 증착 공정 예컨대, 제한 없이, 열 원자층 증착 공정을 통해 실리콘 및 붕소(예를 들어, XPS에 의해 측정하는 경우 약 10 원자% 또는 그 초과인 붕소 함량을 가짐)를 포함하는 탄소 도핑된 필름을 증착시키기 위한 전구체 화합물, 및 조성물 및 이를 포함하는 방법이 본원에 기재된다. 본원에 기재된 조성물 및 방법을 사용하여 증착된 필름은 극히 낮은 에칭 속도 예컨대 희석 불화수소산에서 측정하는 경우 열 실리콘 산화물의 에칭 속도의 0.5배 이하(예를 들어, 희석 HF(0.5 중량%)에서 약 0.20 Å/s 또는 그 미만 또는 약 0.15 Å/s 또는 그 미만), 또는 열 실리콘 산화물의 에칭 속도의 0.1배 이하, 또는 열 실리콘 산화물의 에칭 속도의 0.05배 이하, 또는 열 실리콘 산화물의 에칭 속도의 0.01배 이하의 에칭 속도를 나타내며, 동시에 다른 조정 가능한 특성 예컨대, 제한 없

이, 밀도, 유전 상수, 굴절률 및 원소 조성에 있어서 가변성을 나타낸다.

- [0036] 특정 실시양태에서, 본원에 기재된 전구체, 및 이의 사용 방법은 하기 방식으로 하기 특징 중 하나 이상을 부여한다. 첫 번째로, 증착된 상태의 반응성 탄소 도핑된 실리콘 질화물 필름은 Si-C-B 연결을 포함하는 전구체, 및 질소 공급원을 사용하여 형성된다. 임의의 이론 또는 설명에 구속되는 것으로 의도하지 않고, 전구체로부터의 Si-C-B 연결은 생성된 증착된 상태의 필름에서 유지되어, XPS에 의해 측정하는 경우 적어도 10 원자% 또는 그 초과 높은 붕소 함량(예를 들어, 약 20 내지 약 45 원자%, 약 20 내지 약 40 원자%, 일부 경우에, 약 15 내지 약 40 원자% 붕소)을 제공하는 것으로 여겨진다. 두 번째로, 증착된 상태의 필름이 간헐적으로 증착 공정 동안, 증착 후 처리시, 또는 이들의 조합에서, 산소 공급원, 예컨대 물에 노출될 때, 필름에서의 질소 함량의 적어도 일부 또는 전부가 산소로 전환되어 실리콘 보로카복사이드, 또는 실리콘 보로카복시니트라이드 필름으로부터 선택되는 필름을 제공한다. 증착된 상태의 필름에서의 질소는 하나 이상의 질소-함유 부산물 예컨대 암모니아 또는 아민기로서 방출된다.
- [0037] 하나의 양태에서, 실리콘 및 붕소를 포함하는 필름을 증착시키기 위한 조성물은 다음을 포함한다: (a) (트리클로로실릴)(디클로로보틸)메탄, 1-(트리클로로실릴)-1-(디클로로보틸)에탄, 2-(트리클로로실릴)-2-(디클로로보틸)프로판, 및 (디클로로메틸실릴)(디클로로보틸)메탄으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 하나의 Si-C-B 연결을 갖는 적어도 하나의 전구체 화합물; 및 (b) 적어도 하나의 용매. 본원에 기재된 조성물의 특정 실시양태에서, 예시적인 용매는, 제한 없이, 에테르, 3차 아민, 알킬 탄화수소, 방향족 탄화수소, 3차 아미노에테르, 실록산, 및 이들의 조합을 포함할 수 있다. 특정 실시양태에서, 하나의 Si-C-B 연결을 갖는 화합물의 비점과 용매의 비점 사이의 차이는 40°C 또는 그 미만이다. 용매에서의 전구체 화합물의 증량 %는 1 내지 99 증량%, 또는 10 내지 90 증량%, 또는 20 내지 80 증량%, 또는 30 내지 70 증량%, 또는 40 내지 60 증량%, 또는 50 증량%에서 변화될 수 있다. 일부 실시양태에서, 조성물은 종래의 직접 액체 주입 장비 및 방법을 사용하여 실리콘 및 붕소를 포함하는 필름을 위해 반응기 챔버로의 직접 액체 주입을 통해 전달될 수 있다.
- [0038] 본원에 기재된 방법의 하나의 실시양태에서, 10 원자% 내지 45 원자% 범위의 붕소 함량을 갖는 실리콘 및 붕소를 포함하는 필름은 필름 특성을 개선하기 위해 수소를 포함하는 플라즈마 및 ALD 또는 ALD-유사 공정을 사용하여 증착된다. 이러한 실시양태에서, 상기 방법은 하기 단계를 포함한다:
- [0039] a. ALD 반응기에 표면 피처를 포함하는 하나 이상의 기판을 배치하는 단계;
- [0040] b. 주위 온도 내지 약 700°C의 범위의 하나 이상의 온도로 반응기를 가열하고, 선택적으로 100 torr 또는 그 미만의 압력에서 반응기를 유지시키는 단계;
- [0041] c. (트리클로로실릴)(디클로로보틸)메탄, 1-(트리클로로실릴)-1-(디클로로보틸)에탄, 2-(트리클로로실릴)-2-(디클로로보틸)프로판, 및 (디클로로메틸실릴)(디클로로보틸)메탄으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 하나의 Si-C-B 연결을 갖는 적어도 하나의 전구체를 반응기에 주입하는 단계;
- [0042] d. 비활성 가스로 퍼징하고, 이에 의해 임의의 미반응된 전구체를 제거하는 단계;
- [0043] e. 질소 공급원을 반응기에 공급하여 전구체와 반응시켜 실리콘 보로카보니트라이드 또는 실리콘 보로카복시니트라이드 필름을 형성하는 단계;
- [0044] f. 비활성 가스로 퍼징하여 임의의 반응 부산물을 제거하는 단계;
- [0045] g. 단계 c 내지 f를 반복하여 실리콘 보로카보니트라이드 또는 실리콘 보로카복시니트라이드 필름이 원하는 두께가 되게 하는 단계;
- [0046] h. 선택적으로 약 주위 온도 내지 1000°C, 또는 약 100°C 내지 400°C 범위의 하나 이상의 온도에서 실리콘 보로카보니트라이드 또는 실리콘 보로카복시니트라이드 필름을 산소 공급원으로 처리하여, 원위치에서 또는 다른 챔버에서 실리콘 보로카보니트라이드 또는 실리콘 보로카복시니트라이드로 전환시키는 단계;
- [0047] i. 선택적으로 증착 후 실리콘 및 붕소를 포함하는 필름을 수소를 포함하는 플라즈마에 노출시켜 필름 특성을 개선하여 필름의 특성 중 하나 이상을 개선하는 단계;
- [0048] j. 선택적으로 증착 후 400 내지 1000°C의 온도에서의 스파이크 어닐링 또는 UV 광 공급원을 사용하여 실리콘 및 붕소를 포함하는 필름을 처리하는 단계. 이러한 또는 다른 실시양태에서, UV 노출 단계는 필름 증착 동안, 또는 증착이 완료된 경우에 실시될 수 있다.

- [0049] 하나의 실시양태에서, 기판은 적어도 하나의 피처를 포함하고 여기서 피처는 1:9의 중형비, 180 nm의 개구를 갖는 패턴 트렌치를 포함한다. 일부 실시양태에서, 실리콘 및 붕소를 포함하는 필름은 실리콘 보로카보니트라이드이다. 다른 실시양태에서, 실리콘 및 붕소를 포함하는 필름은 실리콘 보로카보니트라이드 및/또는 실리콘 보로카복시니트라이드이다.
- [0050] 본원에 기재된 방법의 또 다른 추가의 실시양태에서, 실리콘 및 붕소를 포함하는 필름은 암모니아 또는 유기 아민을 포함하는 촉매와 함께 열 ALD 공정을 사용하여 증착된다. 이 실시양태에서, 상기 방법은 하기 단계를 포함한다:
- [0051] a. ALD 반응기에 표면 피처를 포함하는 하나 이상의 기판을 배치하는 단계;
- [0052] b. 주위 온도 내지 약 150°C 또는 그 미만의 범위의 하나 이상의 온도로 반응기를 가열하고, 선택적으로 100 torr 또는 그 미만의 압력에서 반응기를 유지시키는 단계;
- [0053] c. (트리클로로실릴)(디클로로보틸)메탄, 1-(트리클로로실릴)-1-(디클로로보틸)에탄, 2-(트리클로로실릴)-2-(디클로로보틸)프로판, 및 (디클로로메틸실릴)(디클로로보틸)메탄으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 하나의 Si-C-B 연결을 갖는 적어도 하나의 전구체, 및 선택적으로 촉매를 반응기에 주입하는 단계;
- [0054] d. 비활성 가스로 반응기를 퍼징하는 단계;
- [0055] e. 반응기에 산소 공급원을 제공하여 전구체뿐만 아니라 촉매와 반응시켜 실리콘 및 붕소를 포함하는 필름을 형성하는 단계;
- [0056] f. 반응기를 비활성 가스로 퍼징하여 임의의 반응 부산물을 제거하는 단계;
- [0057] g. 단계 c 내지 f를 반복하여 원하는 두께의 실리콘 및 붕소를 포함하는 필름을 제공하는 단계;
- [0058] h. 선택적으로 증착 후 처리를 제공하여, 실리콘 및 붕소를 포함하는 처리된 필름을 수소를 포함하는 플라즈마에 노출시켜 필름의 특성 중 적어도 하나를 개선하는 단계;
- [0059] i. 선택적으로 증착 후 400 내지 1000°C 범위의 온도에서의 스파이크 어닐링 또는 UV 광 공급원을 사용하여 실리콘 및 붕소를 포함하는 필름을 처리하는 단계. 이러한 또는 다른 실시양태에서, UV 노출 단계는 필름 증착 동안, 또는 증착이 완료된 경우에 실시될 수 있다.
- [0060] 이러한 또는 다른 실시양태에서, 촉매는 루이스 염기 예컨대 피리딘, 피페라진, 암모니아, 트리에틸아민 또는 다른 유기 아민으로부터 선택된다. 루이스 염기 증기의 양은 단계 c 동안 전구체 증기의 양에 대해 적어도 1 당량이다. 산소 공급원은 물을 포함하는 증기이다. 일부 실시양태에서, 실리콘 및 붕소를 포함하는 필름은 실리콘 보로카복사이드이다. 다른 실시양태에서, 산소 공급원이 증착 후 처리 동안 실리콘 및 붕소를 포함하는 증착된 상태의 필름으로부터 모든 탄소를 제거할 수 있기 때문에, 실리콘 및 붕소를 포함하는 필름은 실리콘 보로사이드이다.
- [0061] 특정 실시양태에서, 실리콘 및 붕소를 포함하는 생성된 필름은 Si-Me 또는 Si-H 또는 둘 모두를 갖는 유기아미노실란 또는 클로로실란에 노출되어 수소 플라즈마 처리에 노출되기 전에 소수성 박층을 형성한다. 적합한 유기아미노실란은, 비제한적으로, 디에틸아미노트리메틸실란, 디메틸아미노트리메틸실란, 에틸메틸아미노트리메틸실란, t-부틸아미노트리메틸실란, 이소-프로필아미노트리메틸실란, 디-이소프로필아미노트리메틸실란, 피롤리디노트리메틸실란, 디에틸아미노디메틸실란, 디메틸아미노디메틸실란, 에틸메틸아미노디메틸실란, t-부틸아미노디메틸실란, 이소-프로필아미노디메틸실란, 디-이소프로필아미노디메틸실란, 피롤리디노디메틸실란, 비스(디에틸아미노)디메틸실란, 비스(디메틸아미노)디메틸실란, 비스(에틸메틸아미노)디메틸실란, 비스(디-이소프로필아미노)디메틸실란, 비스(이소-프로필아미노)디메틸실란, 비스(tert-부틸아미노)디메틸실란, 디피롤리디노디메틸실란, 비스(디에틸아미노)디메틸실란, 비스(디에틸아미노)메틸비닐실란, 비스(디메틸아미노)메틸비닐실란 비스(에틸메틸아미노)메틸비닐실란, 비스(디-이소프로필아미노)메틸비닐실란, 비스(이소-프로필아미노)메틸비닐실란, 비스(tert-부틸아미노)메틸비닐실란, 디피롤리디노메틸비닐실란, 2,6-디메틸피페리디노메틸실란, 2,6-디메틸피페리디노디메틸실란, 2,6-디메틸피페리디노트리메틸실란, 트리스(디메틸아미노)페닐실란, 트리스(디메틸아미노)메틸실란, 디-이소-프로필아미노실란, 디-sec-부틸아미노실란, 클로로디메틸실란, 클로로트리메틸실란, 디클로로메틸실란, 및 디클로로디메틸실란을 포함한다.
- [0062] 다른 실시양태에서, 실리콘 및 붕소를 포함하는 생성된 필름은 Si-Me 또는 Si-H 또는 둘 모두를 갖는 알콕시실란 또는 환형 알콕시실란에 노출되어 수소 플라즈마 처리에 노출되기 전에 소수성 박층을 형성한다. 적합한 알

콕시실란 또는 환형 알콕시실란은, 비제한적으로, 디에톡시메틸실란, 디메톡시메틸실란, 디에톡시디메틸실란, 디메톡시디메틸실란, 2,4,6,8-테트라메틸시클로테트라실록산, 또는 옥타메틸시클로테트라실록산을 포함한다. 임의의 이론 또는 설명에 구속되는 것으로 의도하지 않고, 유기아미노실란 또는 알콕시실란 또는 환형 알콕시실란에 의해 형성되는 박층은 플라즈마 애싱 공정 동안 치밀한 탄소 도핑된 실리콘 산화물로 전환되어 추가로 애싱 내성을 증강시킬 수 있는 것으로 여겨진다.

[0063] 다른 실시양태에서, 실리콘 및 붕소를 포함하는 필름을 증착시키기 위한 용기는 본원에 기재된 하나 이상의 전구체 화합물을 포함한다. 하나의 특정 실시양태에서, 용기는 적어도 하나의 가압 가능한 용기(바람직하게는 그 개시내용이 본원에 참조로 편입된 미국특허 제US7334595; US6077356; US5069244; 및 US5465766에 개시된 것과 같은 설계를 갖는 스테인레스 강의 용기)를 포함한다. 컨테이너는 CVD 또는 ALD 공정을 위한 반응기에 하나 이상의 전구체를 전달할 수 있도록 적절한 밸브 및 피팅(fitting)이 구비되는 유리(붕규산염 또는 석영 유리) 또는 316, 316L, 304 또는 304L 유형 스테인레스 강 합금(UNS 명칭 S31600, S31603, S30400 S30403)을 포함할 수 있다. 이러한 또는 다른 실시양태에서, 전구체는 스테인레스 강으로 이루어지는 가압 가능한 용기에 제공되며, 전구체의 순도는 98.0 중량% 또는 그 초과, 또는 99.0 중량% 또는 그 초과, 또는 99.5 중량% 또는 그 초과이고, 이는 반도체 응용분야에 적합하다. 전구체 화합물은 바람직하게는 금속 이온 예컨대 Al^{3+} , Li^{1+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} 를 실질적으로 함유하지 않는다. 본원에 사용되는 바와 같이, Al, Li, Ca, Fe, Ni, Cr과 관련되는 용어 "실질적으로 함유하지 않는다"는 ICP-MS에 의해 측정하는 경우 약 5 ppm (중량 기준) 미만, 바람직하게는 약 3 ppm 미만, 보다 바람직하게는 약 1 ppm 미만, 가장 바람직하게는 약 0.1 ppm을 의미한다. 특정 실시양태에서, 이러한 용기는 또한 원하는 경우 하나 이상의 추가적인 전구체와 상기 전구체를 혼합하기 위한 수단을 가질 수 있다. 이러한 또는 다른 실시양태에서, 용기(들)의 내용물은 추가적인 전구체와 사전혼합될 수 있다. 대안적으로, 전구체 및/또는 다른 전구체는 별개의 용기에서 보관되거나 또는 저장 동안 전구체 및 다른 전구체를 별도로 보관하기 위한 분리 수단을 갖는 단일 용기에 보관될 수 있다.

[0064] 실리콘 및 붕소를 포함하는 필름은 기판 예컨대 반도체 기판의 적어도 표면 상에 증착된다. 본원에 기재된 방법에서, 기판은 실리콘 예컨대 결정질 실리콘 또는 비정질 실리콘, 실리콘 산화물, 실리콘 질화물, 비정질 탄소, 실리콘 산탄화물, 실리콘 산질화물, 실리콘 탄화물, 게르마늄, 게르마늄 도핑된 실리콘, 붕소 도핑된 실리콘, 금속 예컨대 구리, 텅스텐, 알루미늄, 코발트, 니켈, 탄탈럼), 금속 질화물 예컨대 티탄 질화물, 탄탈럼 질화물, 금속 산화물, III/V족 금속 또는 메탈로이드 예컨대 GaAs, InP, GaP 및 GaN, 및 이들의 조합의 필름을 포함하는 본 기술분야에 잘 알려진 다양한 물질로 이루어지고 및/또는 코팅될 수 있다. 이러한 코팅은 완전하게 반도체 기판을 코팅할 수 있고, 다양한 물질의 복수의 층으로 존재할 수 있고, 물질의 기저층을 노출시키기 위해 부분적으로 에칭될 수 있다. 표면은 또한 패턴으로 노출되고 기판을 부분적으로 코팅하기 위해 현상되어진 포토레지스트 물질을 그 위에 가질 수 있다. 특정 실시양태에서, 반도체 기판은 기공, 비아, 트렌치, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 표면 피처를 포함한다. 실리콘-함유 및 붕소-함유 필름의 잠재적인 응용분야는 비제한적으로 FinFET 또는 나노시트를 위한 저 k 스페이서, 자기 정렬된 패턴화 공정(예컨대 SADP, SAQP, 또는 SAOP)를 위한 희생 하드 마스크(sacrificial hard mask)를 포함한다.

[0065] 실리콘 및 붕소를 포함하는 필름 또는 코팅을 형성하기 위해 사용되는 증착 방법은 증착 공정이다. 본원에 개시된 방법을 위한 적합한 증착 공정의 예는, 비제한적으로, 화학 기상 증착 또는 원자층 증착 공정을 포함한다. 본원에 사용되는 바와 같이, 용어 "화학 기상 증착 공정"은 기판 표면 상에서 반응하고 및/또는 분해되어 원하는 증착을 생성하는 하나 이상의 휘발성 전구체에 기판이 노출되는 임의의 공정을 지칭한다. 본원에 사용되는 바와 같이, 용어 "원자층 증착 공정"은 다양한 조성의 기판 상에 물질의 필름을 증착시키는, 자기 제한적이고(예를 들어, 각 반응 사이클에서 증착되는 필름 물질의 양이 일정함), 순차적인 표면 화학을 지칭한다. 본원에 사용되는 바와 같이, 용어 "열 원자층 증착 공정"은 원위치 또는 원격 플라즈마를 사용하지 않고 실온 내지 700 °C, 또는 100 내지 650 °C, 또는 200 내지 650 °C, 또는 300 내지 600 °C 범위의 기판 온도에서의 원자층 증착 공정을 지칭한다. 다른 실시양태에서, 본원에 기재된 전구체는 예를 들어 촉매가 약 20 °C 내지 약 150 °C, 또는 약 50 °C 내지 약 150 °C 범위의 온도에서 이용될 경우에 저온 증착에서 사용될 수 있다. 본원에 사용되는 전구체, 시약 및 공급원은 때때로 "가스"인 것으로 기재될 수 있지만, 전구체는 직접 기화, 버블링 또는 승화를 통해 반응기로 비활성 가스를 사용하거나 사용하지 않고 수송되는 액체 또는 고체일 수 있는 것으로 이해된다. 일부 경우에, 기화된 전구체는 플라즈마 발생기를 통과할 수 있다.

[0066] 하나의 실시양태에서, 실리콘 및 붕소를 포함하는 필름은 ALD 공정을 사용하여 증착된다. 다른 실시양태에서, 실리콘 및 붕소를 포함하는 필름은 CCVD 공정을 사용하여 증착된다. 추가의 실시양태에서, 실리콘 및 붕소를 포

합하는 필름은 열 ALD 공정을 사용하여 증착된다. 본원에 사용되는 바와 같은 용어 "반응기"는, 제한 없이, 반응 챔버 또는 증착 챔버를 포함한다.

[0067] 특정 실시양태에서, 본원에 개시된 방법은 반응기로의 주입 이전 및/또는 그 과정에서 전구체(들)을 분리하는 ALD 또는 CCVD 방법을 사용하여 전구체(들)의 사전-반응을 회피한다. 이와 관련하여, 증착 기술 예컨대 ALD 또는 CCVD 공정은 실리콘-함유 및 붕소-함유 필름을 증착시키기 위해 사용된다. 하나의 실시양태에서, 필름은 기관 표면을 대안적으로 하나 이상의 실리콘-함유 및 붕소-함유 전구체, 산소 공급원, 질소-함유 공급원, 또는 다른 전구체 또는 시약에 노출시킴으로써 통상적인 단일 웨이퍼 ALD 반응기, 반-회분식 ALD 반응기, 또는 회분식(batch furnace) ALD 반응기에서 ALD 공정을 통해 증착된다. 필름 성장은 표면 반응의 자기-제한적 제어, 각 전구체 또는 시약의 펄스 길이, 및 증착 온도에 의해 진행된다. 그러나, 기관의 표면이 포화되는 경우, 필름 성장은 중지된다. 다른 실시양태에서, 전구체 및 반응성 가스를 포함하는 각 반응물은 반응기의 상이한 섹션으로 기관을 이동시키거나 또는 회전시킴으로써 기관에 노출되고, 각 섹션은, 즉, 공간 ALD 반응기 또는 톨툴 ALD 반응기와 같이 비활성 가스 커튼(inert gas curtain)에 의해 분리된다.

[0068] 증착 방법에 따라, 특정 실시양태에서, 본원에 기재된 실리콘 전구체 및 선택적으로 다른 실리콘-함유 및 붕소-함유 전구체는 사전결정된 물 부피로, 또는 약 0.1 내지 약 1000 마이크로몰로 반응기에 주입될 수 있다. 이러한 또는 다른 실시양태에서, 전구체는 사전결정된 기간 동안 반응기에 주입될 수 있다. 특정 실시양태에서, 상기 기간은 약 0.001 내지 약 500초의 범위이다.

[0069] 특정 실시양태에서, 본원에 기재된 방법을 사용하여 증착된 실리콘 및 붕소를 포함하는 필름은 산소 공급원, 산소를 포함하는 시약 또는 전구체, 즉, 수증기와 조합하여 촉매의 존재하에 형성된다. 산소 공급원은 적어도 하나의 산소 공급원의 형태로 반응기에 주입될 수 있고 및/또는 증착 공정에서 사용되는 다른 전구체에 우연히 존재할 수 있다. 적합한 산소 공급원 가스는, 예를 들어, 물(H₂O)(예를 들어, 탈이온수, 정제수, 증류수, 수증기, 수증기 플라즈마, 산소수, 공기, 물을 포함하는 조성물 및 다른 유기 액체), 산소(O₂), 산소 플라즈마, 오존(O₃), 산화질소(NO), 이산화질소(NO₂), 일산화탄소(CO), 물을 포함하는 플라즈마, 물 및 아르곤을 포함하는 플라즈마, 과산화수소, 수소를 포함하는 조성물, 수소 및 산소를 포함하는 조성물, 이산화탄소(CO₂), 공기, 및 이들의 조합을 포함할 수 있다. 특정 실시양태에서, 산소 공급원은 약 1 내지 약 10000 제곱 인치당 분(SCCM) 또는 약 1 내지 약 1000 SCCM 범위의 유량으로 반응기에 주입되는 산소 공급원 가스를 포함한다. 산소 공급원은 약 0.1 내지 약 100초 범위의 시간 동안 주입될 수 있다. 촉매는 루이스 염기 예컨대 피리딘, 피페라진, 트리메틸아민, tert-부틸아민, 디에틸아민, 트리메틸아민, 에틸렌디아민, 암모니아, 또는 다른 유기 아민으로부터 선택된다.

[0070] 실리콘 및 붕소를 포함하는 필름이 ALD 또는 시클릭 CVD 공정에 의해 증착되는 실시양태에서, 전구체 펄스는 0.01초 초과 펄스 지속시간을 가질 수 있고, 질소 또는 산소 공급원은 0.01초 미만의 펄스 지속시간을 가질 수 있고, 한편 물 펄스 지속시간은 0.01초 미만의 펄스 지속시간을 가질 수 있다.

[0071] 특정 실시양태에서, 질소 또는 산소 공급원은 반응기로 연속적으로 유동하며, 한편 전구체 펄스 및 플라즈마는 차례대로 주입된다. 전구체 펄스는 0.01초 초과 펄스 지속시간을 가질 수 있고, 한편 플라즈마 지속시간은 0.01초 내지 100초의 범위일 수 있다.

[0072] 특정 실시양태에서, 필름(들)은 실리콘, 질소, 및 붕소를 포함한다. 이러한 실시양태에서, 본원에 기재된 방법을 사용하여 증착된 필름은 질소-함유 공급원의 존재하에 형성된다. 질소-함유 공급원은 적어도 하나의 질소 공급원의 형태로 반응기에 주입될 수 있고 및/또는 증착 공정에서 사용되는 다른 전구체에 우연히 존재할 수 있다.

[0073] 적합한 질소-함유 또는 질소 공급원 가스는, 예를 들어, 암모니아, 히드라진, 모노알킬히드라진, 대칭형 또는 비대칭형 디알킬히드라진, 유기아민 예컨대 메틸아민, 에틸아민, 에틸렌디아민, 에탄올아민, 피페라진, N,N'-디메틸에틸렌디아민, 이미다졸리딘, 시클로트리메틸렌트리아민, 및 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0074] 특정 실시양태에서, 질소 공급원은 약 1 내지 약 10000 제곱 인치당 분(SCCM) 또는 약 1 내지 약 1000 SCCM 범위의 유량으로 반응기에 주입된다. 질소 공급원은 약 0.1 내지 약 100초 범위의 시간 동안 주입될 수 있다. 필름이 질소 및 산소 공급원 둘 모두를 사용하여 ALD 또는 시클릭 CVD 공정에 의해 증착되는 실시양태에서, 전구체 펄스는 0.01초 초과 펄스 지속시간을 가질 수 있고, 질소 공급원은 0.01초 미만의 펄스 지속시간을 가질 수 있고, 한편 물 펄스 지속시간은 0.01초 미만의 펄스 지속시간을 가질 수 있다. 또 다른 실시양태에서, 펄스

들 사이의 퍼지 지속기간은 0초 정도로 짧을 수 있거나 또는 그 사이의 퍼지 없이 연속적으로 펼친다.

- [0075] 본원에 개시된 증착 방법은 하나 이상의 퍼지 가스를 포함할 수 있다. 소모되지 않은 반응물 및/또는 반응 부산물을 퍼징하기 위해 사용되는 퍼지 가스는 전구체와 반응하지 않는 비활성 가스이다. 예시적인 퍼지 가스는, 비제한적으로, 아르곤(Ar), 질소(N₂), 헬륨(He), 네온, 수소(H₂), 및 이들의 조합을 포함한다. 특정 실시양태에서, 퍼지 가스 예컨대 Ar은 약 0.1 내지 1000초 동안 약 10 내지 약 10000 sccm 범위의 유량으로 반응기로 공급되고, 이에 의해 반응기에 잔존할 수 있는 미반응된 물질 및 임의의 부산물을 퍼징한다.
- [0076] 전구체, 산소 공급원, 질소-함유 공급원, 및/또는 다른 전구체, 공급원 가스, 및/또는 시약을 공급하는 각각의 단계는 이를 공급하기 위한 시간을 변화시켜 생성된 필름의 화학양론적 조성을 변화시킴으로써 수행될 수 있다.
- [0077] 에너지는 전구체, 질소 공급원 또는 질소-함유 공급원, 산소 공급원, 환원제, 다른 전구체 또는 이들의 조합 중 적어도 하나에 인가되어 반응을 유도하여 기판 상에 필름 또는 코팅을 형성한다. 이러한 에너지는 비제한적으로, 열, 플라즈마, 펼친 플라즈마, 헬리콘 플라즈마, 고밀도 플라즈마, 유도 결합 플라즈마, X-선, 전자빔, 광자, 원격 플라즈마 방법, 및 이들의 조합에 의해 제공될 수 있다.
- [0078] 특정 실시양태에서, 2차 RF 주파수 공급원은 기판 표면에서의 플라즈마 특성을 변형시키기 위해 사용될 수 있다. 증착이 플라즈마를 포함하는 실시양태에서, 플라즈마-발생 공정은 플라즈마가 반응기에서 직접적으로 발생하는 직접 플라즈마-발생 공정, 또는 대안적으로 플라즈마가 반응기 외부에서 발생되어 반응기로 공급되는 원격 플라즈마-발생 공정을 포함할 수 있다.
- [0079] 실리콘 전구체 및/또는 다른 실리콘-함유 및 붕소-함유 전구체는 다양한 방식으로 반응 챔버, 예컨대 CVD 또는 ALD 반응기에 전달될 수 있다. 하나의 실시양태에서, 액체 전달 시스템이 이용될 수 있다. 대안적인 실시양태에서, 예를 들어, 저휘발성 물질이 부피 측정 방식으로 전달되는 것을 가능하게 하여, 전구체의 열분해 없이 재현 가능한 수송 및 증착이 이루어지는, 미네소타주 쇼어뷰 소재의 MSP Corporation에 의해 제조된 터보 기화기와 같은 조합된 액체 전달 및 급속 기화 공정 유닛이 이용될 수 있다. 액체 전달 배합물에서, 본원에 기재된 전구체는 순수 액체 형태로 전달될 수 있거나, 또는 대안적으로, 이를 포함하는 용매 배합물 또는 조성물로 이용될 수 있다. 따라서, 특정 실시양태에서 전구체 배합물은 기판 상에 필름을 형성하는 주어진 최종 용도 응용분야에서 바람직하고 유리할 수 있는 적합한 특성의 용매 성분(들)을 포함할 수 있다.
- [0080] 이러한 또는 다른 실시양태에서, 본원에 기재된 방법의 단계는 다양한 순서로 수행될 수 있고, 순차적으로 또는 동시에 (예를 들어, 다른 단계의 적어도 일부 동안), 및 이들의 임의의 조합으로 수행될 수 있다. 전구체 및 질소-함유 공급원 가스를 공급하는 각각의 단계는 이들을 공급하기 위한 시간의 기간을 변화시켜 생성된 실리콘-함유 및 붕소-함유 필름의 화학양론적 조성을 변화시킴으로써 수행될 수 있다.
- [0081] 본원에 기재된 방법의 다른 추가의 실시양태에서, 필름 또는 증착된 상태의 필름은 처리 단계에 적용된다. 처리 단계는 증착 단계의 적어도 일부 동안, 증착 단계 후, 및 이들의 조합으로 실시될 수 있다. 예시적인 처리는, 제한 없이, 필름의 하나 이상의 특성에 영향을 미치기 위한, 고온 열 어닐링을 통한 처리; 플라즈마 처리; 자외선(UV) 광 처리; 레이저; 전자빔 처리 및 이들의 조합을 포함한다. 본원에 기재된 1 또는 2개의 Si-C-B 연결을 갖는 실리콘 전구체를 사용하여 증착된 필름은 동일한 조건하에 선행하여 개시된 실리콘 전구체를 사용하여 증착된 필름과 비교할 때, 개선된 특성, 예컨대, 제한 없이, 처리 단계 이전의 필름 습식 에칭 속도보다 더 낮은 습식 에칭 속도 또는 처리 단계 이전의 밀도보다 더 높은 밀도를 갖는다. 하나의 특정 실시양태에서, 증착 공정 동안, 증착된 상태의 필름은 간헐적으로 처리된다. 이러한 간헐적 또는 중간 증착 처리는 예를 들어 각 ALD 사이클 후, 특정 수의 ALD, 예컨대, 제한 없이, 일 (1) ALD 사이클, 이 (2) ALD 사이클, 다섯 (5) ALD 사이클 후, 또는 매 십 (10) 또는 그 초과 ALD 사이클 후 수행될 수 있다.
- [0082] 필름이 고온 어닐링 단계로 처리되는 실시양태에서, 어닐링 온도는 적어도 100°C이거나 증착 온도보다 더 높다. 이러한 또는 다른 실시양태에서, 어닐링 온도는 약 400°C 내지 약 1000°C의 범위이다. 이러한 또는 다른 실시양태에서, 어닐링 처리는 진공(< 760 Torr), 비활성 환경에서 또는 산소 함유 환경(예컨대 H₂O, N₂O, NO₂ 또는 O₂)에서 실시될 수 있다.
- [0083] 필름이 UV 처리로 처리되는 실시양태에서, 필름은 광대역 UV, 또는 대안적으로, 약 150 나노미터(nm) 내지 약 400 nm 범위의 파장을 갖는 UV 공급원에 노출된다. 하나의 특정 실시양태에서, 증착된 상태의 필름은 원하는 필름 두께가 달성된 후 증착 챔버와 상이한 챔버에서 UV에 노출된다.
- [0084] 필름이 플라즈마로 처리되는 실시양태에서, 패시베이션 층 예컨대 SiO₂ 또는 탄소 도핑된 SiO₂는 후속 플라즈마

처리에서 염소 및 질소 오염이 필름에 침투하는 것을 방지하기 위해 증착된다. 패시베이션 층은 원자층 증착 또는 시클릭 화학 기상 증착을 사용하여 증착될 수 있다.

- [0085] 필름이 플라즈마로 처리되는 실시양태에서, 플라즈마 공급원은 수소 플라즈마, 수소 및 헬륨을 포함하는 플라즈마, 수소 및 아르곤을 포함하는 플라즈마로 이루어진 군으로부터 선택된다. 수소 플라즈마는 벌크에서 붕소 함량이 거의 변화되지 않게 여전히 유지하면서, 필름 유전 상수를 낮추고, 후속 플라즈마 애싱 공정에 대한 손상 내성을 증강시킨다.
- [0086] 설명 전반에서, 용어 "ALD 또는 ALD-유사"는 비제한적으로, 다음 공정을 포함하는 공정을 지칭한다: a) 전구체 및 반응성 가스를 포함하는 각각의 반응물은 반응기 예컨대 단일 웨이퍼 ALD 반응기, 반-회분식 ALD 반응기, 또는 회분식로 ALD 반응기에 순차적으로 주입되고; b) 전구체 및 반응성 가스를 포함하는 각각의 반응물은 반응기의 상이한 섹션으로 기판을 이동시키거나 또는 회전시켜 기판에 노출되고, 각 섹션은, 즉, 공간 ALD 반응기 또는 볼투롤 ALD 반응기와 같이 비활성 가스 커튼에 의해 분리된다.
- [0087] 설명 전반에서, 용어 "애싱"은 산소 공급원을 포함하는 플라즈마 예컨대 O₂/비활성 가스 플라즈마, O₂ 플라즈마, CO₂ 플라즈마, CO 플라즈마, H₂/O₂ 플라즈마 또는 이들의 조합을 사용하는 반도체 제조 공정에서 포토레지스트 또는 탄소 하드 마스크를 제거하기 위한 공정을 지칭한다.
- [0088] 설명 전반에서, 용어 "손상 내성"은 산소 애싱 공정 후의 필름 특성을 지칭한다. 양호한 또는 높은 손상 내성은 산소 애싱 후 하기 필름 특성으로 정의된다: 4.5 미만의 필름 유전 상수; 벌크에서의 (필름 내의 50Å 초과인 깊이에서의) 붕소 함량은 애싱 전 5 원자% 이내임; 필름의 50Å 미만이 손상되고, 이는 표면 근처 필름(50 Å 미만의 깊이)과 벌크(50 Å 초과인 깊이) 간의 회석 HF 에칭 속도의 차이에 의해 관찰됨.
- [0089] 설명 전반에서, 용어 "알킬 탄화수소"는 선형 또는 분지형 C₁ 내지 C₂₀ 탄화수소, 환형 C₆ 내지 C₂₀ 탄화수소를 지칭한다. 예시적인 탄화수소는 비제한적으로, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸, 도데칸, 시클로옥탄, 시클로노난, 시클로데칸을 포함한다.
- [0090] 설명 전반에서, 용어 "방향족 탄화수소"는 C₆ 내지 C₂₀ 방향족 탄화수소를 지칭한다. 예시적인 방향족 탄화수소는 비제한적으로, 톨루엔, 메시틸렌을 포함한다.
- [0091] 설명 전반에서, 용어 "촉매"는 열 ALD 공정 동안 히드록실기와 Si-Cl 결합 사이의 표면 반응을 촉매작용시킬 수 있는 기상의 루이스 염기를 지칭한다. 예시적인 촉매는, 비제한적으로, 환형 아민계 가스 예컨대 아미노피리딘, 피롤린, 루티딘, 피페라진, 피페리딘, 피리딘 또는 유기 아민계 가스 메틸아민, 디메틸아민, 트리메틸아민, 에틸아민, 디에틸아민, 트리에틸아민, 프로필아민, 이소-프로필아민, 디-프로필아민, 디-이소-프로필아민, tert-부틸아민 중 적어도 하나를 포함한다.
- [0092] 설명 전반에서, 용어 "유기 아민"은 1차 아민, 2차 아민, 3차 아민을 지칭하며 이는 C₁ 내지 C₂₀ 탄화수소, 환형 C₆ 내지 C₂₀ 탄화수소를 갖는다. 예시적인 유기 아민은 비제한적으로, 메틸아민, 디메틸아민, 트리메틸아민, 에틸아민, 디에틸아민, 트리에틸아민, 프로필아민, 이소-프로필아민, 디-프로필아민, 디-이소-프로필아민, tert-부틸아민을 포함한다.
- [0093] 설명 전반에서, 용어 "실록산"은 적어도 하나의 Si-O-Si 연결 및 C₄ 내지 C₂₀ 탄소 원자를 갖는 선형, 분지형, 또는 환형 액체 화합물을 지칭한다. 예시적인 실록산은 비제한적으로, 테트라메틸디실록산, 헥사메틸디실록산(HMDSO), 1,1,1,3,3,5,5,5-옥타메틸트리실록산, 옥타메틸시클로테트라실록산(OMCTS)을 포함한다.
- [0094] 설명 전반에서, 본원에 사용되는 바와 같은 용어 "단차 피복성"은 비아 또는 트렌치 또는 둘 모두를 갖는 구조화된 또는 피쳐링된 기판에서 증착된 필름의 2개의 두께의 백분율로서 정의되며, 저부 단차 피복성(bottom step coverage)은, 피쳐의 저부에서의 두께를 피쳐의 정상부에서의 두께로 나눈 비율(% 단위)이고, 중간 단차 피복성은, 피쳐의 측벽의 두께를 피쳐의 정상부의 두께로 나눈 비율(% 단위)이다. 본원에 기재된 방법을 사용하여 증착된 필름은 약 80% 또는 그 초과, 또는 약 90% 또는 그 초과인 단차 피복성을 나타내고, 이는 필름이 균일하다는 것을 나타낸다.
- [0095] 설명 전반에서, 용어 "비활성 가스(들)"은 질소, 헬륨, 아르곤, 네온, 및 그것의 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 비반응성 가스(들)을 지칭한다. 비활성 가스(들)은 실리콘 전구체를 전달하거나, 반응기를 퍼징하거나, 반응기의 챔버 압력을 유지하기 위해 이용될 수 있다.

- [0096] 설명 전반에서, 용어 "실리콘 및 붕소를 포함하는 필름(들)"은 실리콘 보로카복사이드, 실리콘 보로카보니트라이드, 실리콘 보록사이드, 및 실리콘 보로카복시니트라이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 필름(들)을 지칭한다. 실리콘 보록사이드는 > 1 원자%의 실리콘, > 1 원자%의 붕소 및 > 1 원자% 산소를 갖고, 한편 다른 원소는 1 원자% 미만인 필름을 지칭한다. 실리콘 보로카복사이드는 > 1 원자%의 실리콘, > 1 원자%의 붕소, > 1 원자%의 탄소 및 > 1 원자%의 산소를 갖고, 한편 다른 원소는 1 원자% 미만인 필름을 지칭한다. 실리콘 보로카보니트라이드는 > 1 원자%의 실리콘, > 1 원자%의 붕소, > 1 원자%의 탄소 및 > 1 원자% 질소를 갖고, 한편 다른 원소는 1 원자% 미만인 필름을 지칭한다. 실리콘 보로카복시니트라이드는 > 1 원자%의 실리콘, > 1 원자%의 붕소, > 1 원자%의 탄소, > 1 원자%의 산소 및 > 1 원자% 질소를 갖고, 한편 다른 원소는 1 원자% 미만인 필름을 지칭한다.
- [0097] 하기 실시예는 본 발명의 특정 양태를 예시하며, 첨부된 청구항의 범위를 제한하지 않는다.
- [0098] 실시예
- [0099] 일반 필름 증착
- [0100] 전구체 및 질소 공급원 암모니아로서의 암모니아를 사용하여 스크리닝 원자층 증착(ALD) 반응기에서 필름 증착을 수행하였다. ALD 사이클 단계 및 공정 조건은 하기 표 2에 제공된다.

[0101] [표 2] ALD 사이클 단계 및 공정 조건

단계	설명	시간	주석
1	반응기에 Si 기판을 삽입한다		
2	원하는 온도로 기판을 가열한다	~1-2 시간	T = 300 °C 및 600°C
3	스로틀 밸브를 폐쇄한다	2 초 (s)	스로틀 밸브를 폐쇄하여 체류 시간을 증가시킨다
4	전구체 용량을 전달한다	2 s	증기 유도; 챔버 압력은 0.2-0.3 Torr 이었다
5	대기한다	10 s	가스의 유입 또는 유출 없이 반응기에 전구체를 담아둔다
6	전구체 용량을 전달한다	2 s	
7	대기한다	10 s	가스의 유입 또는 유출 없이 반응기에 전구체를 담아둔다
8	전구체 용량을 전달한다	2 s	
9	대기한다	10 s	가스의 유입 또는 유출 없이

[0102]

			반응기에 전구체를 담아둔다
10	스로틀 밸브를 개방한다	2 s	
11	N ₂ 를 유동시켜 반응기를 퍼징한다	6 s	N ₂ 흐름은 5 lpm 이다
12	반응기를 베이스 압력까지 배기시킨다	6 s	베이스 압력은 <1 mTorr 이다
13	NH ₃ 를 유동시킨다	24 s	압력을 5 Torr 로 설정하며; NH ₃ 흐름은 100 sccm 이다
14	N ₂ 를 유동시켜 반응기를 퍼징한다	6 s	N ₂ 흐름은 5 lpm 이다
15	반응기를 베이스 압력까지 배기시킨다	6 s	베이스 압력은 <1 mTorr 이다
16	반응기로부터 Si 샘플을 제거한다		

[0103]

[0104]

증착 동안, 최대 2000회까지의 다수의 사이클 동안 단계 3 내지 14를 반복하여 원하는 두께의 탄소 함유 필름을 얻는다. 632.8 nm에서 타원계(ellipsometer)를 사용하여 증착 직후 굴절률 및 두께를 측정하였다. 외래 탄소의 영향을 제거하기 위해 표면으로부터 수 나노미터(~5 nm) 아래에서 X-선 광전자 분광법(XPS)을 사용하여 벌크 필름 조성을 특성화하였다.

[0105]

시판되는 애셔(asher)(PVA Tepla Metroline 4L)에서 산소 애쉬를 수행하였다. 공정 파라미터는 다음과 같았다: 100 sccm 헬륨, 300 sccm 산소, 600 torr 압력, 200 W로 설정된 플라즈마 전력. 실온에서 애싱을 수행하였다. 손상 깊이를 희석 HF 에칭을 사용하여 측정하였다.

[0106]

49% HF 대 탈이온수의 1:99 비율의 농도를 갖는 희석 불화수소산(dHF)의 2개의 상이한 농도하에 습식 에칭 속도 공정을 수행하였다. 공정 동안, 열 실리콘 산화물 필름을 동시에 에칭하여 에칭 용액의 일관성을 보장하기 위해 사용되었다.

[0107]

필름 상에 금속 전극을 증착시켜 금속-절연체-반도체 캐퍼시터(MISCAP) 구조를 형성함으로써 유전 상수(k) 및 누설 전류를 측정하였다. 누설 전류 밀도를 1 MV/cm 바이어스 전압에서 기록하였다.

[0108]

실시예 1: 1-(트리클로로실릴)-1-(디클로로보릴)에탄 및 암모니아를 사용하여 증착된 실리콘 및 붕소를 포함하는 필름

[0109]

300°C 내지 600°C에서 ALD 스크리닝 반응기에서 1-(트리클로로실릴)-1-(디클로로보릴)에탄 및 암모니아를 사용하여 실리콘 및 붕소를 포함하는 필름을 증착시켰다. 공정 파라미터 및 ALD 사이클은 표 2에 열거되어 있다. 총 전구체 노출은 2-3 Torr.s이었고, 한편 총 NH₃ 노출은 125 Torr.s이었다. 계속 측정 이전 적어도 24시간 동안 증착 후 주변의 미량 수분에 필름을 노출시켰다.

[0110] [표 3] 1-(트리클로로실릴)-1-(디클로로보릴)에탄 및 암모니아로부터 증착된 필름의 필름 특성

기판 온도 (°C)	GPC (Å/사이클)	XPS B (원자%)	XPS C (원자%)	XPS Cl (원자%)	XPS N (원자%)	XPS O (원자%)	XPS Si (원자%)
300	0.5	20.2	19.6	0.9	6.3	34.4	18.5
400	0.5	21.7	19.5	0.9	6.1	32.1	19.84
500	0.9	32.6	14.7	0.9	26.7	9.2	15.9
600	1.1	39.0	9.7	ND	35.3	3.5	12.5

[0111]

[0112] 필름에 존재하는 산소는 증착 후 공기 노출로부터 유래된 것으로 여겨졌다. 이는 필름을 산화제에 노출시켜 실리콘 보로니트라이드를 실리콘 보론옥시니트라이드(silicon boronoxynitride)로 전환시키는 것에 의해 필름 조성 조정 가능성의 개념 증거를 입증하였다.

[0113] 600°C에서 증착된 필름은 4.1의 k 값 및 $9E-8 A/cm^2$ 의 누설 전류 밀도를 갖는다. 필름 회석 HF 에칭 속도는 열 실리콘 산화물의 것보다 60% 더 낮다.

[0114] 실시예 1에서 입증된 바와 같이 600°C에서 증착된 필름은 1.9의 중형비를 갖는 패턴화된 구조 상에 증착되었다. 구조 개구는 130 nm이었다. 트렌치의 상이한 위치에서 필름 두께를 분석하기 위해 단면 TEM을 사용하였다. 표 4에 나타나는 바와 같이, 필름은 > 97%의 컨포멀리티(conformality)를 나타낸다.

[0115] [표 4] 트렌치의 상이한 위치에서의 필름 두께

측정 위치	필름 두께 (nm)
정상부	10.1
정상부 절반	10.3
저부 절반	10.4
저부	10.3

[0116]

[0117] 실시예 2: 1-(트리클로로실릴)-1-(디클로로보릴)에탄, 암모니아 및 수증기를 사용하여 증착된 실리콘 및 붕소를 포함하는 필름

[0118] 표 5에 기재된 단계를 사용하고 1-(트리클로로실릴)-1-(디클로로보릴)에탄, 암모니아 및 수증기를 사용하여 실리콘 및 붕소 함유 필름을 증착시켰다.

[0119] [표 5] 필름 증착에 사용되는 ALD 단계 및 공정 파라미터

단계	설명	시간	주석
1	반응기에 Si 기판을 삽입한다		
2	원하는 온도로 기판을 가열한다	~1-2 시간	T = 400°C 및 600°C
3	스로틀 밸브를 폐쇄한다	2 초 (s)	스로틀 밸브를 폐쇄하여 체류 시간을 증가시킨다
4	전구체 용량을 전달한다	3 s	증기 유도; 챔버 압력은 0.2 torr 이었다
5	대기한다	5 s	가스의 유입 또는 유출 없이 반응기에 전구체를 담아둔다
6	전구체 용량을 전달한다	3 s	증기 유도; 챔버 압력은 0.2 torr 이었다
7	대기한다	5 s	가스의 유입 또는 유출 없이 반응기에 전구체를 담아둔다

[0120]

8	전구체 용량을 전달한다	3 s	증기 유도; 챔버 압력은 0.2 torr 이었다
9	대기한다	5 s	가스의 유입 또는 유출 없이 반응기에 전구체를 담아둔다
10	스로틀 밸브를 개방한다	2 s	
11	N ₂ 를 유동시켜 반응기를 퍼징한다	30 s	N ₂ 흐름은 1 lpm 이다
12	NH ₃ 를 유동시킨다	24 s	압력을 5 Torr 로 설정하며; NH ₃ 흐름은 100 sccm 이다
13	N ₂ 를 유동시켜 반응기를 퍼징한다	30 s	N ₂ 흐름은 5 lpm 이다
14	H ₂ O 증기를 유동시킨다	30 s	증기 유도; 챔버 압력을 5 Torr 로 설정한다;
15	N ₂ 를 유동시켜 반응기를 퍼징한다	6 s	N ₂ 흐름은 5 lpm 이다
16	반응기를 베이스 압력까지 배기시킨다	6 s	베이스 압력은 <1 mTorr 이다
17	반응기로부터 Si 샘플을 제거한다		

[0121]

[0122] 원하는 필름 두께를 얻기 위해 단계 3 내지 16을 복수회 반복하였다.

[0123] [표 6] 1-(트리클로로실릴)-1-(디클로로보릴)에탄, 암모니아, 및 수증기로부터 증착된 필름의 특성

기판 온도 (°C)	GPC (Å/사이클)	XPS B (원자%)	XPS C (원자%)	XPS Cl (원자%)	XPS N (원자%)	XPS O (원자%)	XPS Si (원자%)
400	1.4	16.8	21.6	ND	2.5	40.9	18.2
600	1.0	36.1	6.5	ND	29.1	18.0	10.4

[0124]

[0125] 표 6은 증착된 필름 GPC 및 필름 조성을 요약한다. 필름 조성은 증착 온도뿐만 아니라 공반응물을 변화시켜 조정될 수 있다.

[0126] 실시예 3: (트리클로로실릴)(디클로로보릴)에탄 및 암모니아를 사용하여 증착된 실리콘 및 붕소를 포함하는 필름

[0127] 표 7에 개략된 단계들에 따라 (트리클로로실릴)(디클로로보릴)메탄 및 암모니아를 사용하여 실리콘 및 붕소 함유 필름을 증착시켰다.

[0128] [표 7] 필름 증착에 사용되는 ALD 단계 및 공정 파라미터

단계	설명	시간	주석
1	반응기에 Si 기판을 삽입한다		
2	원하는 온도로 기판을 가열한다	~1-2 시간	T = 400°C 및 600°C
3	스로틀 밸브를 폐쇄한다	2 초 (s)	스로틀 밸브를 폐쇄하여 체류 시간을 증가시킨다
4	전구체 용량을 전달한다	3 s	증기 유도; 챔버 압력은 0.2 torr 이었다
5	대기한다	5 s	가스의 유입 또는 유출 없이 반응기에 전구체를 담아둔다
6	전구체 용량을 전달한다	3 s	증기 유도; 챔버 압력은 0.2 torr 이었다
7	대기한다	5 s	가스의 유입 또는 유출 없이 반응기에 전구체를 담아둔다

[0129]

8	전구체 용량을 전달한다	3 s	증기 유도; 챔버 압력은 0.2 torr 이었다
9	대기한다	5 s	가스의 유입 또는 유출 없이 반응기에 전구체를 담아둔다
10	스로틀 밸브를 개방한다	2 s	
11	N ₂ 를 유동시켜 반응기를 퍼징한다	30 s	N ₂ 흐름은 1 lpm 이다
12	NH ₃ 를 유동시킨다	24 s	압력을 5 Torr 로 설정하며; NH ₃ 흐름은 100 sccm 이다
13	N ₂ 를 유동시켜 반응기를 퍼징한다	30 s	N ₂ 흐름은 5 lpm 이다
14	반응기를 베이스 압력까지 배기시킨다	6 s	베이스 압력은 <1 mTorr 이다
15	반응기로부터 Si 샘플을 제거한다		

[0130]

[0131] 원하는 필름 두께를 얻기 위해 단계 3 내지 13을 복수회 반복하였다.

[0132] [표 8] (트리클로로실릴)(디클로로보릴)메탄 및 암모니아로부터 증착된 필름의 필름 특성

기판 온도 (°C)	GPC (Å/사이클)	XPS B (원자%)	XPS C (원자%)	XPS Cl (원자%)	XPS N (원자%)	XPS O (원자%)	XPS Si (원자%)
400	0.9	17.9	13.4	ND	2.0	47.5	19.2
600	0.8	21.6	9.8	ND	28.3	19.7	20.6

[0133]

[0134] 표 8은 GPC 및 필름 조성을 요약한다. 필름 조성은 증착 온도를 변화시킴으로써 조정 가능하다.

[0135] 600°C에서 증착된 필름은 4.2의 k 값 및 1 MV/cm 바이어스 전압에서의 1.0E-8 A/cm²의 누설 전류 밀도를 갖는다. 600°C 필름에 대한 희석 HF 습식 에칭 속도는 열 실리콘 산화물의 것보다 60% 더 낮고, 이는 실리콘 및 붕소 함유 필름이 열 실리콘 산화물보다 더 양호하다는 것을 입증한다.

[0136] 실시예 4: (트리클로로실릴)(디클로로보릴)메탄, 암모니아 및 수증기를 사용하여 증착된 실리콘 및 붕소를 포함하는 필름

[0137] 표 9에 기재된 단계들을 사용하고 (트리클로로실릴)(디클로로보릴)메탄, 암모니아 및 수증기를 사용하여 실리콘 및 붕소 함유 필름을 증착시켰다.

[0138] [표 9] 필름 증착에 사용되는 ALD 단계 및 공정 파라미터

단계	설명	시간	주석
1	반응기에 Si 기판을 삽입한다		
2	원하는 온도로 기판을 가열한다	~1-2 시간	T = 400°C 및 600°C
3	스로틀 밸브를 폐쇄한다	2 초 (s)	스로틀 밸브를 폐쇄하여 체류 시간을 증가시킨다
4	전구체 용량을 전달한다	3 s	증기 유도; 챔버 압력은 0.2 torr 이었다
5	대기한다	5 s	가스의 유입 또는 유출 없이 반응기에 전구체를 담아둔다
6	전구체 용량을 전달한다	3 s	증기 유도; 챔버 압력은 0.2 torr 이었다
7	대기한다	5 s	가스의 유입 또는 유출 없이 반응기에 전구체를 담아둔다

[0139]

8	전구체 용량을 전달한다	3 s	증기 유도; 챔버 압력은 0.2 torr 이었다
9	대기한다	5 s	가스의 유입 또는 유출 없이 반응기에 전구체를 담아둔다
10	스로틀 밸브를 개방한다	2 s	
11	N ₂ 를 유동시켜 반응기를 퍼징한다	30 s	N ₂ 흐름은 1 lpm 이다
12	NH ₃ 를 유동시킨다	24 s	압력을 5 Torr 로 설정하며; NH ₃ 흐름은 100 sccm 이다
13	N ₂ 를 유동시켜 반응기를 퍼징한다	30 s	N ₂ 흐름은 5 lpm 이다
14	H ₂ O 증기를 유동시킨다	30 s	증기 유도; 챔버 압력을 5 Torr 로 설정한다;
15	N ₂ 를 유동시켜 반응기를 퍼징한다	6 s	N ₂ 흐름은 5 lpm 이다
16	반응기를 베이스 압력까지 배기시킨다	6 s	베이스 압력은 <1 mTorr 이다
17	반응기로부터 Si 샘플을 제거한다		

[0140]

[0141] 원하는 필름 두께를 얻기 위해 단계 3 내지 16을 복수회 반복하였다.

[0142] [표 10] (트리클로로실릴)(디클로로보릴)메탄, 암모니아 및 수증기로부터 증착된 필름의 필름 특성

기판 온도 (°C)	GPC (Å/사이클)	XPS B (원자%)	XPS C (원자%)	XPS Cl (원자%)	XPS N (원자%)	XPS O (원자%)	XPS Si (원자%)
400	0.5	18.0	13.5	ND	1.8	47.4	19.3
600	0.5	18.2	9.0	ND	19.0	32.1	21.7

[0143]

[0144] 표 10은 GPC 및 필름 조성을 요약한다. 필름 조성은 공정 증착 온도를 변화시켜 조정 가능하다.

[0145] 600°C에서 증착된 필름은 4.5의 k 값 및 1 MV/cm 바이어스 전압에서의 1.0E-8 A/cm²의 누설 전류 밀도를 갖는다. 600°C에서 증착된 필름에 대한 희석 HF 습식 에칭 속도는 열 실리콘 산화물의 것보다 30% 더 낮다.