



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년05월12일
(11) 등록번호 10-2251774
(24) 등록일자 2021년05월07일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 16/34 (2006.01) C23C 16/30 (2006.01)
C23C 16/36 (2006.01) C23C 16/44 (2006.01)
C23C 16/455 (2006.01) C23C 16/50 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C23C 16/345 (2013.01)
C23C 16/303 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-7034629(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2016년09월09일
심사청구일자 2020년12월11일
- (85) 번역문제출일자 2020년12월01일
- (65) 공개번호 10-2020-0137053
- (43) 공개일자 2020년12월08일
- (62) 원출원 특허 10-2018-7010145
원출원일자(국제) 2016년09월09일
심사청구일자 2018년04월10일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2016/050874
- (87) 국제공개번호 WO 2017/044690
국제공개일자 2017년03월16일
- (30) 우선권주장
62/237,899 2015년10월06일 미국(US)
62/217,296 2015년09월11일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
KR1020130034001 A
KR1020130135793 A
KR1020150091296 A

- (73) 특허권자
버슈머트리얼즈 유에스, 엘엘씨
미국 아리조나 템피 사우스 리버 파크웨이 8555
(우: 85284)
- (72) 발명자
레이, 신지안
미국 92011-1316 캘리포니아 칼즈배드 파로마 오
크스 웨이 1969 빌딩 에이
김, 무성
대한민국 15601 경기도 안성시 단원구 장자골로
82
리, 지안행
미국 95051 캘리포니아 산타 클라라 카이저 드라
이브 2870 아파트먼트 105
- (74) 대리인
특허법인 남앤남

전체 청구항 수 : 총 8 항

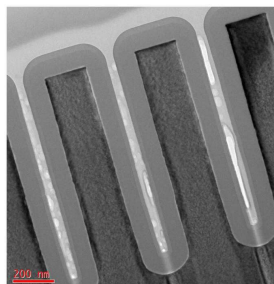
심사관 : 김재중

(54) 발명의 명칭 **콘포말한 금속 또는 메탈로이드 실리콘 니트라이드 막을 증착시키는 방법 및 얻어진 막**

(57) 요약

본원에는 콘포말한 막, 및 콘포말한 4, 5, 6, 13족 금속 또는 메탈로이드 도핑된 실리콘 니트라이드 유전체 막을 형성시키는 방법이 기술된다. 일 양태에서, 알루미늄 실리콘 니트라이드 막을 형성시키는 방법으로서, 반응기에 기판을 제공하는 단계; 화학흡착된 층을 제공하기 위해 기판 표면의 적어도 일부 상에서 반응하는 적어도 하나의 (뒷면에 계속)

대표도 - 도1



금속 전구체를 반응기에 도입하는 단계; 반응기를 퍼지 가스로 퍼징시키는 단계; 화학흡착된 층을 제공하도록 기판 표면의 적어도 일부 상에서 반응시키기 위해 반응기에 오가노아미노실란 전구체를 도입하는 단계; 화학흡착된 층의 적어도 일부와 반응시키고 적어도 하나의 반응성 사이트를 제공하기 위해 반응기에 질소 및 불활성 가스를 포함하는 플라즈마를 도입하는 단계로서, 플라즈마가 약 0.01 내지 약 1.5 W/cm² 범위의 출력 밀도에서 발생하는 단계; 및 임의적으로 반응기를 불활성 가스로 퍼징시키는 단계를 포함하며, 이러한 단계들은 알루미늄 니트라이드 막의 요망되는 두께가 수득될 때까지 반복되는, 방법이 제공된다.

(52) CPC특허분류

C23C 16/36 (2013.01)

C23C 16/4408 (2013.01)

C23C 16/45531 (2013.01)

C23C 16/45542 (2013.01)

C23C 16/45553 (2013.01)

C23C 16/50 (2013.01)

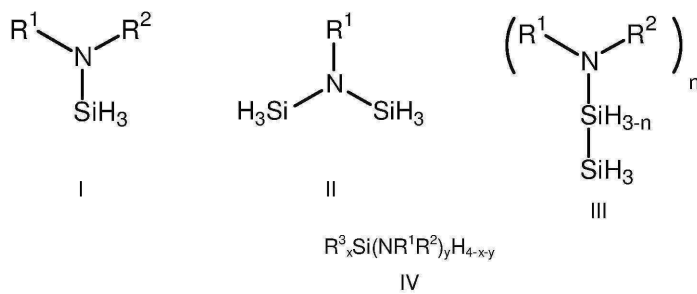
명세서

청구범위

청구항 1

증기 증착 방법에서 알루미늄 또는 갈륨-도핑된 실리콘 니트라이드 막을 증착시키는 방법에 따라 형성된 막으로서, 상기 알루미늄 또는 갈륨-도핑된 실리콘 니트라이드 막을 증착시키는 방법이

- a. 반응기에 기판을 제공하는 단계;
 - b. 반응기에 금속 전구체를 기판과 상호작용시키기에 충분한 공정 조건 하에서 $AlCl_3$, 메틸알루미늄 클로라이드, 트리메틸알루미늄(TMA), 트리에틸알루미늄, 트리스(디메틸아미노)알루미늄(TDMAA), 트리스(디에틸아미노)알루미늄(TDEAA), 갈륨 클로라이드, 트리메틸갈륨, 트리에틸갈륨, 트리스(디메틸아미노)갈륨, 트리스(디에틸아미노)갈륨, 트리스(에틸메틸아미노)갈륨, 및 다른 휘발성 알루미늄 또는 갈륨 전구체로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 전구체를 도입하는 단계;
 - c. 미반응된 금속 전구체를 제거하기 위해 퍼징시키는 단계;
 - d. 기판의 적어도 일부와 상호작용하고 적어도 하나의 반응성 사이트를 제공하기 위해 플라즈마 함유 소스를 반응기에 도입하는 단계로서, 플라즈마가 0.01 내지 1.5 W/cm² 범위의 출력 밀도에서 발생하는 단계;
 - e. 반응기를 퍼지 가스로 퍼징시키는 단계;
 - f. 반응기에 하기 화학식 I 내지 화학식 IV에 의해 표현되는 적어도 하나의 오가노아미노실란 전구체를 도입하는 단계로서, 오가노아미노실란 전구체가 화학흡착된 층을 제공하기 위해 기판 표면의 적어도 일부와 상호작용하는 단계;
 - g. 반응기를 퍼지 가스로 퍼징시키는 단계;
 - h. 화학흡착된 층의 적어도 일부와 반응하고 적어도 하나의 반응성 사이트를 제공하기 위해 플라즈마 함유 소스를 반응기에 도입하는 단계로서, 플라즈마가 0.01 내지 1.5 W/cm² 범위의 출력 밀도에서 발생하는 단계; 및
 - i. 임의적으로 반응기를 불활성 가스로 퍼징시키는 단계를 포함하며,
- 단계 b 내지 단계 i가 요망되는 막 두께가 얻어질 때까지 반복되는, 막:



상기 식에서, R^1 은 선형 C_1 내지 C_{10} 알킬 기, 분지형 C_3 내지 C_{10} 알킬 기, 선형 또는 분지형 C_3 내지 C_{10} 알케닐 기, 선형 또는 분지형 C_3 내지 C_{10} 알키닐 기, C_1 내지 C_6 디알킬아미노 기, 전자 끄는 기, C_6 내지 C_{10} 아릴 기, C_1 내지 C_{10} 알킬 실릴 기, 및 실릴 기로부터 선택되며; R^2 은 수소, 선형 C_2 내지 C_{10} 알킬 기, 분지형 C_3 내지 C_{10} 알킬 기, 선형 또는 분지형 C_3 내지 C_6 알케닐 기, 선형 또는 분지형 C_3 내지 C_6 알키닐 기, C_1 내지 C_6 디알킬아미노 기, 전자 끄는 기, 및 C_4 내지 C_{10} 아릴 기로부터 선택되며; $n=1$ 또는 2; $x=0, 1, 2$; $y=2, 3$; 임의적으로 화학식 I, 화학식 III 및 화학식 IV에서 R^1 및 R^2 는 함께 연결되어 치환되거나 비치환된 방향족 고리 또는 치환되거나 비치환된 지방족 고리로부터 선택된 고리를 형성하며; R^3 은 선형 C_1 내지 C_{10} 알킬 기, 분지형 C_3 내지

C₁₀ 알킬 기, 선형 또는 분지형 C₂ 내지 C₁₀ 알케닐 기, 선형 또는 분지형 C₂ 내지 C₁₀ 알키닐 기로부터 선택된다.

청구항 2

제 1항의 방법에 따라 형성된 막으로서, 상기 막이 입방 센티미터 당 2.0 그램(g/cc) 이상의 밀도, 20 원자중량 퍼센트% 미만의 수소 함량, 1.80 이상의 반사 지수, 및 이들의 조합의 특징 중 하나 이상을 갖는, 알루미늄-도핑된 실리콘 니트라이드 또는 알루미늄-도핑된 실리콘 카보니트라이드 막인 막.

청구항 3

제 1항의 방법에 따라 형성된 막으로서, 상기 막이 입방 센티미터 당 2.0 그램(g/cc) 이상의 밀도, 20 원자중량 퍼센트% 미만의 수소 함량, 1.80 이상의 반사 지수, 및 이들의 조합의 특징 중 하나 이상을 갖는, 갈륨-도핑된 실리콘 니트라이드 또는 갈륨-도핑된 실리콘 카보니트라이드 막인 막.

청구항 4

제 1항의 방법에 따라 형성된 막으로서, 상기 막이 입방 센티미터 당 2.0 그램(g/cc) 이상의 밀도, 20 원자중량 퍼센트% 미만의 수소 함량, 1.80 이상의 반사 지수, 및 이들의 조합의 특징 중 하나 이상을 갖는, 티탄-도핑된 실리콘 니트라이드 또는 티탄-도핑된 실리콘 카보니트라이드 막인 막.

청구항 5

제 1항의 방법에 따라 형성된 막으로서, 상기 막이 입방 센티미터 당 2.0 그램(g/cc) 이상의 밀도, 20 원자중량 퍼센트% 미만의 수소 함량, 1.80 이상의 반사 지수, 및 이들의 조합의 특징 중 하나 이상을 갖는, 지르코늄-도핑된 실리콘 니트라이드 또는 지르코늄-도핑된 실리콘 카보니트라이드 막인 막.

청구항 6

제 1항의 방법에 따라 형성된 막으로서, 상기 막이 입방 센티미터 당 2.0 그램(g/cc) 이상의 밀도, 20 원자중량 퍼센트% 미만의 수소 함량, 1.80 이상의 반사 지수, 및 이들의 조합의 특징 중 하나 이상을 갖는, 하프늄-도핑된 실리콘 니트라이드 또는 하프늄-도핑된 실리콘 카보니트라이드 막인 막.

청구항 7

제 1항의 방법에 따라 형성된 막으로서, 상기 막이 입방 센티미터 당 2.0 그램(g/cc) 이상의 밀도, 20 원자중량 퍼센트% 미만의 수소 함량, 1.80 이상의 반사 지수, 및 이들의 조합의 특징 중 하나 이상을 갖는, 탄탈-도핑된 실리콘 니트라이드 또는 탄탈-도핑된 실리콘 카보니트라이드 막인 막.

청구항 8

제 1항의 방법에 따라 형성된 막으로서, 상기 막이 입방 센티미터 당 2.0 그램(g/cc) 이상의 밀도, 20 원자중량 퍼센트% 미만의 수소 함량, 1.80 이상의 반사 지수, 및 이들의 조합의 특징 중 하나 이상을 갖는, 텅스텐-도핑된 실리콘 니트라이드 또는 텅스텐-도핑된 실리콘 카보니트라이드 막인 막.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

발명의 설명

기술분야

[0001] 관련 특허 출원에 대한 상호 참조문헌

[0002] 본 출원은 2015년 9월 11일에 출원된 미국출원번호 제62/217296호, 및 2015년 10월 6일에 출원된 미국출원번호 제62/237899호의 이익을 주장한다. 출원번호 제62/217296호 및 제62/237899호의 개시내용은 본원에 참고로 포함된다.

[0003] 본원에는 하나 이상의 4, 5, 6, 또는 13족 금속 또는 메탈로이드 전구체를 사용하여 하나 이상의 주기율표의 4, 5, 6, 또는 13족 금속 또는 메탈로이드로 도핑된 화학양론적 또는 비-화학양론적 실리콘 니트라이드 막을 증착시키는 방법이 기술된다. 더욱 상세하게, 본원에는 예를 들어, 집적회로 소자의 제작에서 사용될 수 있는 4, 5, 6, 및/또는 13족 도핑된 금속 또는 메탈로이드 유전체 막, 예를 들어, 알루미늄, 갈륨, 인듐, 탈륨, 붕소, 또는 이들의 조합의 실리콘 니트라이드 막을 증착시키기 위해 사용되는 플라즈마 강화 원자층 증착("PEALD"), 플라즈마 강화 사이클릭 화학적 증기 증착("PECCVD") 방법을 포함하지만 이로 제한되지 않는 플라즈마-기반, 사이클릭 방법이 기술된다.

배경기술

[0004] 이의 독특한 성질들의 조합으로 인하여, 4, 5, 6, 13족 함유 금속 또는 메탈로이드 유전체 막, 예를 들어, 비제한적으로, 알루미늄 니트라이드(AIN) 또는 붕소 니트라이드(BN) 막은 다양한 전자 적용을 위해 사용될 수 있다.

종래 기술은 13족 도핑된 금속 또는 메탈로이드 유전체 막, 예를 들어, AlSiN 막을 제조하고 사용하기 위한 상이한 방법들을 제공한다. 예를 들어, 미국특허번호 제3,974,003호에는 Al, N을 함유한 층을 증착시키기 위한 화학적 증기 증착(CVD) 방법으로서, 코팅될 기관, 운반 가스, 및 질소 소스 화합물, 알루미늄 소스 화합물 및 실리콘 소스 물질의 가스상 혼합물을 제공하고, 기관을 약 500 내지 1300°C 범위의 온도까지 가열하여 Al, N 및 Si를 함유한 층을 형성시키는 것을 포함하는 방법이 기재되어 있다. 반응물, NH₃, AlCl₃, 및 SiH₄가 사용될 수 있다.

[0005] 미국공개번호 제2015/0221495호에는 제1 원소를 함유한 가스를 공급함으로써 기관 상에 제1 원소를 포함하는 제1 층을 형성시키고; 제1 층을 개질시키기 위해 제2 원소를 함유한 가스를 공급함으로써 제1 원소 및 제2 원소를 포함하는 제2 층을 형성시키고; 제1 층의 형성 및 제2 층의 형성을 1 사이클로 설정함으로써 사전결정된 두께를 갖는 박막을 형성시키고; 이러한 사이클을 적어도 1회 반복하는 것을 포함하는, 막을 형성시키기 위한 사이클릭 증착 공정이 기재되어 있다.

[0006] 미국특허번호 제8,791,034호에는 기관 상에 알루미늄-실리콘 니트라이드 층을 증착시키기 위한 CVD 조건 하에서 금속 전구체, 실리콘 전구체 및 질소 전구체를 사용하여 기관 상에 알루미늄-실리콘 니트라이드 층을 형성시키기 위한 CVD 방법이 기재되어 있다.

[0007] 상기에서 확인된 특허 및 특허출원은 본원에 참고로 포함된다.

[0008] 이에 따라, 당해 분야에서는 콘포말한, 고품질의 4, 5, 6, 13족 원소 도핑된, 예를 들어, 비제한적으로, 알루미늄-도핑된 실리콘 니트라이드 또는 알루미늄-도핑된 실리콘 카보니트라이드 막을 증착시키기 위한 저온(예를 들어, 약 500°C 이하의 가공 온도) 방법으로서, 막이 입방 센티미터 당 2.0 그램(g/cc) 이상의 밀도, (물은 불화수소산(0.5 중량% HF)에서 측정하는 경우) 낮은 습식 에칭률, 20 원자중량 퍼센트% 미만의 수소 함량, 1.80 이상의 반사 지수, 및 이들의 조합의 특징 중 하나 이상을 갖는 방법을 제공하는 것이 요구되고 있다.

발명의 내용

[0009] 본 발명의 간단한 요약

[0010] 본원에는 기관의 적어도 일부 상에 화학양론적 또는 비-화학양론적 4, 5, 6, 13족 금속 또는 메탈로이드 도핑된 실리콘 니트라이드 막, 예를 들어, 알루미늄, 갈륨, 인듐, 탈륨, 붕소, 또는 이들의 조합 도핑된, 실리콘 니트라이드 막을 형성시키는 방법이 기술된다. 더욱 상세하게, 본원에는 알루미늄-도핑된 실리콘 니트라이드 또는 알루미늄-도핑된 실리콘 카보니트라이드 막을 증착시키기 위한 원자층 증착(ALD) 또는 사이클릭 CVD 방법이 기술된다.

[0011] 일 양태에서, 알루미늄 도핑된 실리콘 니트라이드 막을 증착시키는 방법으로서,

[0012] a. 반응기에 기관을 제공하는 단계;

[0013] b. 반응기에, 금속 전구체를 반응시키고 화학흡착된 층을 제공하기에 충분한 공정 조건 하에서, AlCl₃, 트리메틸알루미늄(TMA), 트리에틸알루미늄, 트리스(디메틸아미노)알루미늄(TDMAA), 트리스(디메틸아미노)알루미늄(TDMAA), 및 트리스(디에틸아미노)알루미늄(TDEAA)으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 전구체를 도입하는 단계;

[0014] c. 미반응된 금속 전구체를 제거하기 위해 퍼징시키는 단계;

[0015] d. 화학흡착된 층의 적어도 일부와 반응하고 적어도 하나의 반응성 사이트를 제공하기 위해 플라즈마 함유 소스를 반응기에 도입하는 단계로서, 플라즈마가 약 0.01 내지 약 1.5 W/cm² 범위의 출력 밀도에서 발생하는 단계;

[0016] e. 반응기를 퍼지 가스로 퍼징시키는 단계;

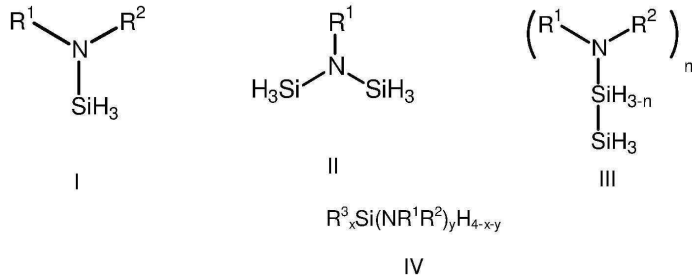
[0017] f. 반응기에 하기 화학식 I 내지 화학식 IV에 의해 표현되는 오가노아미노실란 전구체를 도입하는 단계로서, 오가노아미노실란 전구체가 화학흡착된 층을 제공하기 위해 기관 표면의 적어도 일부 상에서 반응하는 단계;

[0018] g. 반응기를 퍼지 가스로 퍼징시키는 단계;

[0019] h. 화학흡착된 층의 적어도 일부와 반응하고 적어도 하나의 반응성 사이트를 제공하기 위해 플라즈마 함유 소스를 반응기에 도입하는 단계로서, 플라즈마가 약 0.01 내지 약 1.5 W/cm² 범위의 출력 밀도에서 발생하는 단계; 및

[0020] i. 임의적으로 반응기를 불활성 가스로 퍼징시키는 단계를 포함하며,

[0021] 단계 b 내지 단계 i가 요망되는 막 두께가 얻어질 때까지 반복되는, 방법이 제공된다:



[0022]

[0023] 상기 식에서, R¹은 선형 C₁ 내지 C₁₀ 알킬 기, 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알킬 기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알케닐 기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알키닐 기, C₁ 내지 C₆ 디알킬아미노 기, 전자 끄는 기, C₆ 내지 C₁₀ 아릴 기, C₁ 내지 C₁₀ 알킬 실릴 기, 및 실릴 기로부터 선택되며; R²는 수소, 선형 C₂ 내지 C₁₀ 알킬 기, 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알킬 기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₆ 알케닐 기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₆ 알키닐 기, C₁ 내지 C₆ 디알킬아미노 기, C₆ 내지 C₁₀ 아릴 기, 전자 끄는 기, 및 C₄ 내지 C₁₀ 아릴 기로부터 선택되며; n=1 또는 2; x=0, 1, 2; y=2, 3; 임의적으로 화학식 I, 화학식 III 및 화학식 IV에서 R¹ 및 R²는 함께 연결되어 치환되거나 비치환된 방향족 고리 또는 치환되거나 비치환된 지방족 고리로부터 선택된 고리를 형성한다. 화학식 I, 화학식 III, 및 화학식 IV의 특정 구체예에서, R¹ 및 R²는 동일하다. 화학식 I, 화학식 III 및 화학식 IV의 다른 구체예에서, R¹ 및 R²는 상이하다. 화학식 I 및 화학식 IV의 상기 구체예 또는 다른 구체예에서, R¹ 및 R²는 고리를 형성하기 위해 함께 연결될 수 있다. 이러한 구체예에서, 고리는 치환되거나 비치환된 방향족 또는 지방족 고리일 수 있다. 또 다른 구체예에서, R¹ 및 R²는 고리를 형성하도록 함께 연결되지 않는다. 다른 구체예에서, 플라즈마 함유 소스는 질소 및 아르곤 플라즈마, 질소 및 네온 플라즈마, 암모니아 플라즈마, 질소 및 암모니아 플라즈마, 암모니아 및 헬륨 플라즈마, 암모니아 및 아르곤 플라즈마, 암모니아 및 질소 플라즈마, NF₃ 함유 플라즈마, 오가노아민 함유 플라즈마, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 또 다른 구체예에서, 플라즈마 함유 소스는 질소 플라즈마; 질소 및 헬륨을 포함하는 플라즈마; 질소 및 아르곤 플라즈마를 포함하는 플라즈마; 질소 및 아르곤 플라즈마를 포함하는 플라즈마, 및 질소 및 네온을 포함하는 플라즈마로 이루어진 군으로부터 선택된 비-수소 함유 플라즈마를 포함한다.

[0024] 일 구체예에서, 본원에는 질소 및 임의적으로 희가스(noble gas)를 포함하는 플라즈마 공정에서 본원에 기술된 화학식 I 내지 화학식 IV를 갖는 오가노아미노실란 전구체 및 4, 5, 6, 13족 금속 또는 메탈로이드 전구체를 사용하여, 저온에서 또는 약 25°C 내지 약 500°C 범위의 하나 이상의 증착 온도에서, 콘포말한 4, 5, 6, 13족 금속 또는 메탈로이드 실리콘 니트라이드 또는 카보니트라이드 막을 증착시키기 위한 플라즈마 강화 원자층 증착(ALD) 또는 플라즈마 강화 ALD-유사 방법이 기술된다.

[0025] 본 발명의 다른 양태는 실리콘 함유 막, 콘포말한 막 및 본 발명의 공정에 의해 얻어진 막에 관한 것이다. 본 발명의 일 양태는 입방 센티미터 당 2.0 그램(g/cc) 이상의 밀도, (물은 불화수소산(HF)에서 측정하는 경우) 낮은 습식 에칭율, 20 원자중량 퍼센트 미만의 수소 함량, 1.80 이상의 반사 지수, 및 이들의 조합의 특징들 중 하나 이상을 갖는, 알루미늄-도핑된 실리콘 니트라이드 또는 알루미늄-도핑된 실리콘 카보니트라이드 막에 관한 것이다.

[0026] 본 발명의 다른 양태는 입방 센티미터 당 2.0 그램(g/cc) 이상의 밀도, 20 원자중량 퍼센트 미만의 수소 함량, 1.80 이상의 반사 지수, 및 이들의 조합의 특징 중 하나 이상을 갖는, 갈륨-도핑된 실리콘 니트라이드 또는 갈륨-도핑된 실리콘 카보니트라이드 막에 관한 것이다.

[0027] 본 발명의 다른 양태는 입방 센티미터 당 2.0 그램(g/cc) 이상의 밀도, 20 원자중량 퍼센트 미만의 수소 함량, 1.80 이상의 반사 지수, 및 이들의 조합의 특징 중 하나 이상을 갖는, 티탄-도핑된 실리콘 니트라이드 또는 티탄-도핑된 실리콘 카보니트라이드 막에 관한 것이다.

- [0028] 본 발명의 다른 양태는 입방 센티미터 당 2.0 그램(g/cc) 이상의 밀도, 20 원자중량 퍼센트% 미만의 수소 함량, 1.80 이상의 반사 지수, 및 이들의 조합의 특징 중 하나 이상을 갖는, 지르코늄-도핑된 실리콘 니트라이드 또는 지르코늄-도핑된 실리콘 카보니트라이드 막에 관한 것이다.
- [0029] 본 발명의 추가 양태는 입방 센티미터 당 2.0 그램(g/cc) 이상의 밀도, 20 원자중량 퍼센트% 미만의 수소 함량, 1.80 이상의 반사 지수, 및 이들의 조합의 특징 중 하나 이상을 갖는, hafnium-도핑된 실리콘 니트라이드 또는 hafnium-도핑된 실리콘 카보니트라이드 막에 관한 것이다.
- [0030] 본 발명의 다른 양태는 입방 센티미터 당 2.0 그램(g/cc) 이상의 밀도, 20 원자중량 퍼센트% 미만의 수소 함량, 1.80 이상의 반사 지수, 및 이들의 조합의 특징 중 하나 이상을 갖는, tantalum-도핑된 실리콘 니트라이드 또는 tantalum-도핑된 실리콘 카보니트라이드 막에 관한 것이다.
- [0031] 본 발명의 다양한 양태 및 구체예는 단독으로, 또는 서로 조합하여 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0032] 도면의 다양한 도에 대한 간단한 설명

도 1은 실시예 4에 기술된 바와 같이 트리스(디메틸아미노)알루미늄, 디-이소-프로필아미노실란 및 질소 플라즈마를 사용하여 증착된 AlSiN 막의 투과 전자 현미경(TEM) 이미지를 제공하며, 이는 하기 단차 피복을 나타낸다: 중간 69% 및 하부 78%.

도 2는 실시예 6에 기술된 바와 같이 트리메틸알루미늄, 비스(3차-부틸아미노)실란 및 질소 플라즈마를 사용하여 증착된 AlSiN 막의 투과 전자 현미경(TEM) 이미지를 제공하며, 이는 하기 단차 피복을 나타낸다: 중간 81% 및 하부 94%.

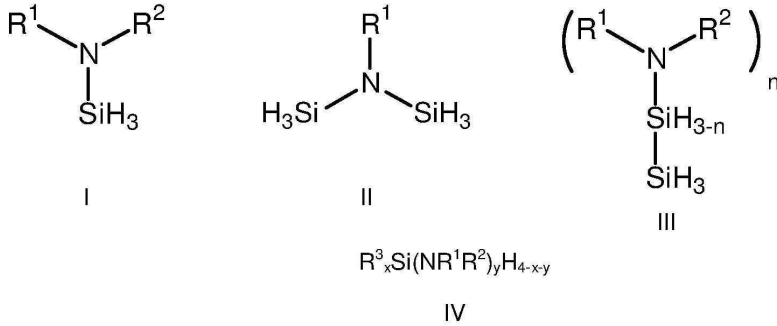
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0033] 고품질의 막으로 여겨지는 하나 이상의 기준을 충족시키는, 저온, 예를 들어, 500°C 이하, 약 200°C 내지 약 400°C 및 일부 경우에 약 250°C 내지 약 450°C의 온도에서, 콘포말한, 화학양론적 또는 비-화학양론적 4, 5, 6, 13 족 금속 또는 메탈로이드 도핑된 실리콘 니트라이드 또는 실리콘 카보니트라이드 유전체 막, 예를 들어, 비제한적으로, 알루미늄 또는 붕소 또는 갈륨 도핑된 실리콘 니트라이드 막의 증착은 오래된 산업 문제이었다. 알루미늄 도핑된 실리콘 니트라이드 막은 X-선-반사측정(XRR; X-ray-reflectometry)에 의해 측정하는 경우 입방 센티미터 당 2.2 그램(g/cc) 이상(예를 들어, 약 2.2 내지 약 3.0 g/cc, 약 2.4 내지 약 2.9 g/cc 및 일부 경우에 약 2.4 내지 약 2.8 g/cc)의 밀도, 낮은 습식 에칭율(물은 불화수소산(DI수 중 0.5 중량% HF)에서 측정하는 경우), 이차 이온 질량 분광법(SIMS; secondary ion mass spectrometry)에 의해 측정하는 경우 20 원자(at.%) 이하(예를 들어, 약 1 원자% 내지 약 20 원자%, 약 5 원자% 내지 약 20 원자% 및 일부 경우에 약 1 원자% 내지 약 10 원자%)의 수소 함량, 1.80 이상(예를 들어, 약 1.8 내지 약 2.8, 약 2.0 내지 약 2.6 및 일부 경우에 약 2.2 내지 약 2.4)의 반사 지수, 수은 프로브에 의해 측정하는 경우 1E-7 A/cm² 이하(예를 들어, 약 1E-8 A/cm² 내지 약 9E-7 A/cm², 약 1E-8 A/cm² 내지 약 1E-9 A/cm² 및 일부 경우에 약 1E-7 A/cm² 내지 약 1E-9 A/cm²)의 낮은 누설 전류, 수은 프로브에 의해 측정하는 경우 6 MV/cm 이상(예를 들어, 약 6 MV/cm 내지 약 10 MV/cm, 약 6 MV/cm 내지 약 8 MV/cm 및 일부 경우에 약 7 MV/cm 내지 약 9 MV/cm)의 높은 파괴 전압, 및 이들의 조합의 특징 중 하나 이상을 갖는 경우에, "고품질" 막으로 여겨진다.
- [0034] 본원에는 기관의 적어도 일부 상에 화학양론적 또는 비-화학양론적 4, 5, 6, 또는 13족 원소 도핑된 실리콘 니트라이드 막, 예를 들어, 알루미늄 도핑된 실리콘 니트라이드, 붕소 도핑된 실리콘 니트라이드, 갈륨 도핑된 실리콘 니트라이드, 인듐 도핑된 실리콘 니트라이드, 탈륨 도핑된 니트라이드 및 이들의 조합을 형성시키는 방법이 기술된다. 4, 5, 6, 또는 13족 원소, 예를 들어, 티탄, hafnium, 지르코늄, tantalum, 텅스텐, 알루미늄, 갈륨, 인듐의 함량은 1 내지 20 원자%, 1 원자% 내지 15 원자%, 및 일부 경우에 약 1 원자% 내지 10 원자%에서 달라질 수 있다.
- [0035] 또한, 본원에는 기관의 적어도 일부 상에 실리콘 및 질소를 포함하는 화학양론적 또는 비-화학양론적 알루미늄 또는 갈륨 도핑된 실리콘 니트라이드 막을 형성시키는 방법이 기술된다. 특정 구체예에서, 알루미늄 도핑된 실리콘 니트라이드 막은 탄소 또는 알루미늄, 예를 들어, 실리콘 카보니트라이드 또는 실리콘 알루미늄 니트라이드 막을 추가로 포함한다. 특정 구체예에서, 알루미늄 도핑된 실리콘 니트라이드 막은 산소, 예를 들어, 실리콘 옥시니트라이드 막을 추가로 포함한다. 이러한 또는 다른 구체예에서, 알루미늄 도핑된 실리콘 니트라이드 막은

산소 및 탄소, 예를 들어, 실리콘 카복시니트라이드 막을 포함한다. 설명 전반에 걸쳐, 본원에서 사용되는 용어 "알루미늄 도핑된 실리콘 니트라이드"는 화학양론적 또는 비-화학양론적 알루미늄 실리콘 니트라이드, 알루미늄 실리콘 카보니트라이드, 알루미늄 실리콘 카복시니트라이드, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 알루미늄, 실리콘 및 질소를 포함하는 막을 지칭한다. 알루미늄 또는 갈륨의 함량은 1 내지 20 원자%, 1 원자% 내지 15 원자%, 및 일부 경우에 약 1 원자% 내지 10 원자%에서 달라질 수 있다.

[0036]

상술된 바와 같이, 막은 4, 5, 6, 13족 금속 또는 메탈로이드 전구체, 예를 들어, 금속 전구체, 및 하기 화학식 I 내지 화학식 IV에 의해 표현되는 적어도 하나인 오가노아미노실란을 사용하여 증착된다:



[0037]

[0038]

상기 식에서, R¹은 선형 C₁ 내지 C₁₀ 알킬 기, 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알킬 기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알케닐 기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알키닐 기, C₁ 내지 C₆ 디알킬아미노 기, 전자 끄는 기, C₆ 내지 C₁₀ 아릴 기, C₁ 내지 C₁₀ 알킬 실릴 기, 실릴 기, 오가노아미노실릴 기, 할리도실릴 기로부터 선택되며; R²는 수소, 선형 C₂ 내지 C₁₀ 알킬 기, 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알킬 기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₆ 알케닐 기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₆ 알키닐 기, C₁ 내지 C₆ 디알킬아미노 기, C₆ 내지 C₁₀ 아릴 기, 전자 끄는 기, 및 C₄ 내지 C₁₀ 아릴 기로부터 선택되며; n=1 또는 2; x=0, 1, 2; y=2, 3; 임의적으로 화학식 I, 화학식 III 및 화학식 IV에서 R¹ 및 R²는 함께 연결되어 치환되거나 비치환된 방향족 고리 또는 치환되거나 비치환된 지방족 고리로부터 선택된 고리를 형성하며; R³은 선형 C₁ 내지 C₁₀ 알킬 기, 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알킬 기, 선형 또는 분지형 C₂ 내지 C₁₀ 알케닐 기, 선형 또는 분지형 C₂ 내지 C₁₀ 알키닐 기로부터 선택된다. 화학식 I, 화학식 II, 화학식 III 및 화학식 IV를 갖는 예시적인 오가노아미노실란은 디-이소-프로필아미노실란, 디-2차-부틸아미노실란, 페닐메틸아미노실란, 2,6-디메틸피페리디노실란, N-메틸사이클로헥실아미노실란, N-에틸사이클로헥실아미노실란, N-이소프로필사이클로헥실아미노실란, 2-메틸피페리디노실란, N-실릴테카하이드로퀴놀린, 2,2,6,6-테트라틸피페리디노실란, 2-(N-실릴메틸아미노)피리딘, N-t-부틸디실라잔, N-t-펜틸디실라잔, N-(3-메틸-2-피리딜)디실라잔, N-(2-메틸페닐)디실라잔, N-(2-에틸페닐)디실라잔, N-(2,4,6-트리메틸페닐)디실라잔, N-(2,6-디-이소-프릴페닐)디실라잔, 디-이소-프로필아미노디실란, 디-이소-부틸아미노디실란, 디-2차-부틸아미노디실란, 2,6-디메틸피페리디노실란, N-메틸사이클로헥실아미노디실란, N-에틸사이클로헥실아미노디실란, 페닐메틸아미노디실란, 2-(N-디실릴메틸아미노)피리딘, N-페닐에틸디실란, N-이소프로필사이클로헥실아미노디실란, 1,1-(N,N'-디-3차-부틸에틸렌디아미노)디실란, 비스(이소-프로필아미노)메틸실란, 비스(이소-부틸아미노)메틸실란, 비스(2차-부틸아미노)메틸실란, 비스(3차-부틸아미노)메틸실란, 비스(3차-펜틸아미노)메틸실란, 비스(사이클로헥실아미노)메틸실란, 비스(이소-프로필아미노)디메틸실란, 비스(이소-부틸아미노)디메틸실란, 비스(2차-부틸아미노)디메틸실란, 비스(3차-부틸아미노)디메틸실란, 비스(3차-펜틸아미노)디메틸실란, 및 비스(사이클로헥실아미노)디메틸실란, 비스(디메틸아미노)실란, 비스(디에틸아미노)실란, 비스(에틸메틸아미노)실란, 비스(3차-부틸아미노)실란, 트리스(디메틸아미노)실란, 트리스(이소-프로필아미노)실란을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 일부 구체예에서, R¹은 화학식 II에서 실릴 기, 오가노아미노실릴 기, 할리도실릴 기이며, 화학식 II의 오가노아미노실란은 트리실릴아민(TSA, R¹ = SiH₃), 또는 TSA 유도체, 예를 들어, 모노클로로-TSA(R¹ = ClSiH₂), 모노브로모-TSA(R¹ = BrSiH₂), 모노오가노아미노-TSA(R¹ = NR⁴R⁵, 여기서, R⁴ 및 R⁵는 독립적으로 수소, 선형 C₁ 내지 C₁₀ 알킬 기, 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알킬 기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지

C₁₀ 알케닐 기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알킬닐 기로 이루어진 군으로부터 선택됨)가 된다.

- [0039] 본원에 기술된 화학식 I, 화학식 II, 화학식 III, 및 화학식 IV를 갖는 오가노아미노실란 전구체는 반도체 소자 제작 공정을 위해 PEALD 또는 PECCVD 전구체로서 이상적으로 적합하게 만드는 반응성 및 안정성의 균형을 나타낸다. 반응성과 관련하여, 특정 전구체는 증기화되고 기판 상에 막으로서 증착되도록 반응기에 전달되기에 너무 높은 비등점을 가질 수 있다. 비교적 더 높은 비등점(예를 들어, 약 250°C 초과)을 갖는 전구체는 전달 용기 및 라인이 용기, 라인, 또는 둘 모두에서 응축 또는 입자 형성을 방지하기 위해 제공된 진공 하에서 전구체의 비등점 이상에서 가열되어야 할 필요가 있다. 임의의 이론 또는 설명에 의해 제한하고자 하는 것은 아니지만, 화학식 I, 화학식 II, 화학식 III, 또는 화학식 IV를 갖는 오가노아미노실란 전구체가 종래 기술에 개시된 것들 보다 더 많은 Si-H 기를 지니고, 이에 의해 Si-N-Si 연결을 형성하기 위해 흡착된 금속 전구체에 의해 촉매화된 Si-NH와 Si-H의 반응을 통해 고품질의 알루미늄 도핑된 실리콘 니트라이드의 증착을 잠재적으로 가능하게 하는 것으로 여겨진다. 또한, 특정 구체예에서, Si-NH 기를 갖는 화학식 IV의 오가노아미노실란 전구체, 예를 들어, 비스(3차-부틸아미노)실란(BTBAS) 또는 비스(2차-부틸아미노)메틸실란 또는 비스(이소-프로필아미노)메틸실란이 Al-N-Si 결합을 형성하기 위해 흡착된 Al-Me 기와 반응할 수 있고, 이후에, 구조화된 기판 상에 더 많은 실리콘 분절을 고정시킬 수 있고 고도로 콘포말한 알루미늄 도핑된 실리콘 니트라이드 또는 실리콘 카본니트라이드의 형성을 증진시킬 것으로 여겨진다. 특정 구체예에서, 본원에 기술된 화학식 I 내지 화학식 IV를 갖는 오가노아미노실란 전구체는 (6개월 이상, 또는 1년 이상의 시간 동안 저장된 후, 이는 저장 안정성을 나타냄) 2 중량% 이하, 또는 1 중량% 이하, 또는 0.5 중량% 이하의 부산물을 포함한다. 상기 장점들 이외에, 특정 구체예에서, 예를 들어, PEALD, 또는 PECCVD 증착 방법을 이용하여 알루미늄 도핑된 실리콘 니트라이드 막을 증착시키기 위해, 본원에 기술된 오가노아미노실란 전구체는 하나 이상의 증착 온도, 예를 들어, 400°C 이하, 350°C 이하, 300°C 이하, 또는 250°C 이하, 200°C 이하, 150°C 이하, 100°C 이하, 또는 50°C 이하에서 고밀도 물질을 증착시킬 수 있다.
- [0040] 본원의 화학식에서 그리고 명세서 전반에 걸쳐서, 용어 "알킬"은 1개의 수소 원자가 제공되고, 1 내지 10개 또는 3 내지 6개 또는 3 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알칸으로부터 유래된 기를 나타낸다. 예시적인 선형 알킬 기는 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, 및 n-펜틸을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 예시적인 분지형 알킬 기는 이소-프로필, 3차-부틸, 및 2차-부틸을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.
- [0041] 본원의 화학식에서 그리고 명세서 전반에 걸쳐서, 용어 "환형 알킬"은 3 내지 10개 또는 4 내지 10개의 탄소 원자 또는 5 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 환형 작용기를 나타낸다. 예시적인 환형 알킬 기는 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 및 사이클로옥틸 기를 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.
- [0042] 본원의 화학식에서 그리고 명세서 전반에 걸쳐서, 용어 "아릴"은 5 내지 12개의 탄소 원자 또는 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 방향족 환형 작용기를 나타낸다. 예시적인 아릴 기는 페닐, 벤질, 클로로벤질, 톨릴, 및 o-자일릴을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.
- [0043] 본원의 화학식에서 그리고 명세서 전반에 걸쳐서, 용어 "알케닐 기"는 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 가지고 3 내지 10개 또는 3 내지 6개 또는 3 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 기를 나타낸다.
- [0044] 본원의 화학식에서 그리고 명세서 전반에 걸쳐서, 용어 "알킬닐 기"는 하나 이상의 탄소-탄소 삼중 결합을 가지고 3 내지 10개 또는 3 내지 6개 또는 3 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 기를 나타낸다.
- [0045] 본원의 화학식에서 그리고 명세서 전반에 걸쳐서, 용어 "디아alkyl아미노 기"는 질소 원자에 부착된 두 개의 알킬 기를 가지고 1 내지 10개, 또는 2 내지 6개, 또는 2 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 기를 나타낸다. 예시적인 아릴 기는 디메틸아미노, 디에틸아미노, 및 에틸메틸아미노를 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.
- [0046] 본원의 화학식에서 그리고 명세서 전반에 걸쳐서, 용어 "알킬실릴 기"는 적어도 하나의 실리콘 원자, 뿐만 아니라, 1 내지 10개, 또는 2 내지 6개, 또는 2 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 기를 나타낸다. 예시적인 알킬실릴 기는 메틸실릴(MeSiH₂-), 디메틸실릴(Me₂SiH-), 트리메틸실릴(Me₃Si-)을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 실릴 기는 H₃Si- 또는 (H₃Si)₂NSiH₂-를 지칭한다.
- [0047] 본원의 화학식에서 그리고 명세서 전반에 걸쳐서, 용어 "전자 끄는 기"는 M-N 결합으로부터 전자를 끌어당기도록 작용하는 원자 또는 이들의 그룹(group)을 나타낸다. 적합한 전자 끄는 기 또는 치환체의 예는 니트릴(CN)을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 특정 구체예에서, 전자 끄는 치환체는 화학식 I 내지 화학식 III 중 어느 하나에서 N에 인접하거나 근위일 수 있다. 전자 끄는 기의 추가의 비-제한적인 예는 F, Cl, Br, I, CN, NO₂,

RSO, 및/또는 RSO₂를 포함하며, 여기서, R은 C₁ 내지 C₁₀ 알킬 기, 예를 들어, 비제한적으로, 메틸 기 또는 다른 기일 수 있다.

[0048] 본원의 화학식에서 그리고 명세서 전반에 걸쳐서, 용어 "트리실릴아민 유도체"는 트리실릴아민으로부터 유래된 화합물을 나타낸다. 예시적인 트리실릴아민 유도체는 (ClSiH₂)N(SiH₃)₂의 화학식을 갖는 (클로로실릴)비스(실릴)아민, (BrSiH₂)N(SiH₃)₂의 화학식을 갖는 (브로모실릴)비스(실릴)아민, (iPr₂NSiH₂)N(SiH₃)₂의 화학식을 갖는 (디-이소프로필아미노실릴)비스(실릴)아민, (Et₂NSiH₂)N(SiH₃)₂의 화학식을 갖는 (디에틸아미노실릴)비스(실릴)아민, (Me₂NSiH₂)N(SiH₃)₂의 화학식을 갖는 (디메틸아미노실릴)비스(실릴)아민, (EtMeNSiH₂)N(SiH₃)₂의 화학식을 갖는 (에틸메틸아미노실릴)비스(실릴)아민, N(H₂SiMe₂)₃의 화학식을 갖는 트리스(디메틸아미노실릴)아민, N(H₂SiNEt₂)₃의 화학식을 갖는 트리스(디에틸아미노실릴)아민을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

[0049] 설명 전반에 걸쳐서, 용어 "휘발성 알루미늄 전구체"는 증기를 갖는 적어도 하나의 Al-C 결합, Al-N 결합, Al-할리도 결합 또는 이들의 조합을 갖는 알루미늄 화합물을 나타낸다.

[0050] 설명 전반에 걸쳐서, 용어 "휘발성 갈륨 전구체"는 50°C 이상의 온도에서 0.5 torr 이상의 증기압을 갖는 적어도 하나의 Ga-C 결합, Ga-N 결합, Ga-할리도 결합 또는 이들의 조합을 갖는 갈륨 화합물을 나타낸다.

[0051] 특정 구체예에서, 화학식 I 내지 화학식 IV에서 알킬 기, 알케닐 기, 알킬닐 기, 알콕시 기, 디알킬아미노 기, 아릴 기, 및/또는 전자 끄는 기 중 하나 이상은 치환될 수 있거나, 예를 들어, 수소 원자 대신에 치환된 하나 이상의 원자 또는 원자들의 그룹을 가질 수 있다. 예시적인 치환체는 산소, 황, 할로젠 원자(예를 들어, F, Cl, I, 또는 Br), 질소, 및 인을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 예를 들어, 용어 "플루오르화된 알킬 기"는 알킬 기가 수소 원자와 같은 이의 원자들 중 하나 이상이 불소 원자로 치환된 기를 나타낸다.

[0052] 설명 전반에 걸쳐서, 본원에서 사용되는 용어 "오가노아민"은 적어도 하나의 질소 원자를 갖는 유기 화합물을 기술한다. 오가노아민의 예는 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 이소-프로필아민, 3차-부틸아민, 2차-부틸아민, 3차-아밀아민, 에틸렌디아민, 디메틸아민, 트리메틸아민, 디에틸아민, 피롤, 2,6-디메틸피페리딘, 디-n-프로필아민, 디-이소-프로필아민, 에틸메틸아민, N-메틸아닐린, 피리딘, 및 트리에틸아민을 포함하며, 이로 제한되지 않는다. 유사하게, 설명 전반에 걸쳐서, 본원에서 사용되는 용어 "오가노아미노 기"는 상술된 바와 같이 2차 또는 1차 오가노아민으로부터 유래된 적어도 하나의 질소 원자로 이루어진 유기 기를 지칭한다. "오가노아미노 기"는 -NH₂ 기를 포함하지 않는다.

[0053] 설명 전반에 걸쳐서, 본원에서 사용되는 용어 "단차 피복(step coverage)"은 비아(via) 또는 트렌치(trench) 중 어느 하나 또는 둘 모두를 갖는 구조화되거나 피처를 갖는 기판(featured substrate)에서 증착된 금속 도핑된 실리콘 니트라이드 유전체 막의 두 개의 두께의 백분율로서 규정되며, 하부 단차 피복은 비율(% 단위)로 나타내며, 피처(feature)의 측면 상의 두께는 피처의 상부에서의 두께에 의해 나누어진다. 본원에 기술된 방법을 이용하여 증착된 막은 약 60% 이상, 약 70% 이상, 약 80% 이상, 또는 약 90% 이상의 단차 피복을 나타내며, 이는 막이 콘포말(conformal)하다는 것을 나타낸다.

[0054] 설명 전반에 걸쳐서, 본원에서 사용되는 용어 "유전체 막"은 수은 프로브에 의해 측정하는 경우, 20 이하, 10 이하, 7 이하, 6 이하, 5 이하, 4 이하의 유전 상수를 갖는 물질로서 규정된다.

[0055] 본 방법은 또한, 4, 5, 6, 13족 금속 또는 메탈로이드 전구체를 포함한다. 예시적인 4, 5, 6, 13족 금속 또는 메탈로이드 전구체는 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리스(디메틸아미노)알루미늄, 트리스(에틸메틸아미노)알루미늄, 알킬알루미늄 클로라이드(예를 들어, 메틸알루미늄 클로라이드, DMACl), 트리메틸보란, 트리에틸보란, 트리스(디메틸아미노)보란, 트리스(에틸메틸아미노)보란, 트리스(디에틸아미노)보란, 갈륨 클로라이드, 트리메틸갈륨, 트리에틸갈륨, 트리스(디메틸아미노)갈륨, 트리스(에틸메틸아미노)갈륨, 지르코늄 클로라이드 (ZrCl₄), 테트라키스(디메틸아미노)지르코늄(TDMAZ), 테트라키스(디에틸아미노)지르코늄(TDEAZ), 테트라키스(에틸메틸아미노)지르코늄(TEMAZ), 트리스(디메틸아미노)(사이클로펜타디에닐)지르코늄, 트리스(디메틸아미노)(메틸사이클로펜타디에닐)지르코늄, 트리스(디메틸아미노)(에틸사이클로펜타디에닐)지르코늄, 트리스(디에틸아미노)(사이클로펜타디에닐)지르코늄, 트리스(디에틸아미노)(메틸사이클로펜타디에닐)지르코늄, 트리스(디에틸아미노)(에틸사이클로펜타디에닐)지르코늄, 트리스(에틸메틸아미노)(사이클로펜타디에닐)지르코늄, 트리스(에틸메틸아미노)(메틸사이클로펜타디에닐)지르코늄, 트리스(에틸메틸아미노)(에틸사이클로펜타디에닐)지르코늄, 테트라키스(디메틸아미노)하프늄(TDMAH), 테트

라키스(디에틸아미노)하프늄(TDEAH), 테트라키스(에틸메틸아미노)하프늄(TEMAH), 트리스(디메틸아미노)(사이클로펜타디에닐)하프늄, 트리스(디메틸아미노)(메틸사이클로펜타디에닐)하프늄, 트리스(디메틸아미노)(에틸사이클로펜타디에닐)하프늄, 트리스(디에틸아미노)(사이클로펜타디에닐)하프늄, 트리스(디에틸아미노)(메틸사이클로펜타디에닐)하프늄, 트리스(에틸메틸아미노)(사이클로펜타디에닐)하프늄, 트리스(에틸메틸아미노)(메틸사이클로펜타디에닐)하프늄, 트리스(에틸메틸아미노)(에틸사이클로펜타디에닐)하프늄, 티탄 클로라이드(TiCl₄), 테트라키스(디메틸아미노)티탄(TDMAT), 테트라키스(디에틸아미노)티탄(TDEAT), 테트라키스(에틸메틸아미노)티탄(TEMAT), 탄탈 클로라이드(TaCl₅), 3차-부틸이미노 트리(디에틸아미노)탄탈(TBTDDET), 3차-부틸이미노 트리(디메틸아미노)탄탈(TBTDMT), 3차-부틸이미노 트리(에틸메틸아미노)탄탈(TBTEMT), 에틸이미노 트리(디에틸아미노)탄탈(EITDET), 에틸이미노 트리(디메틸아미노)탄탈(EITDMT), 에틸이미노 트리(에틸메틸아미노)탄탈(EITEMT), 3차-아밀이미노 트리(디메틸아미노)탄탈(TAIMAT), 3차-아밀이미노 트리(디에틸아미노)탄탈, 펜타키스(디메틸아미노)탄탈, 3차-아밀이미노 트리(에틸메틸아미노)탄탈, 텅스텐 헥사클로라이드, 텅스텐 펜타클로라이드, 비스(3차-부틸이미노)비스(디메틸아미노)텅스텐(BTBMW), 비스(3차-부틸이미노)비스(디에틸아미노)텅스텐, 비스(3차-부틸이미노)비스(에틸메틸아미노)텅스텐, 및 이들의 조합을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 추가의 예시적인 4, 5, 6, 13족 금속 또는 메탈로이드 전구체는 "보란 오가노아민 착물"을 포함한다. "보란 오가노아민 착물"은 보란 또는 디보란을 오가노아민과 반응 시킴으로써 형성된 안정하고 휘발성의 보란 착물을 나타낸다. 예시적인 오가노아민 보란 착물은 보란 트리메틸아민 착물, 보란 트리에틸아민 착물, 디메틸아민 보란, 보란 피리딘 착물, 보란 모르폴린 착물, 보란 3차-부틸아민 착물, 보란 4-메틸모르폴린 착물, 보란 *N,N*-디이소프로필에틸아민 착물, 보란 에틸렌디아민 착물, 2-메틸피리딘 보란 착물을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

[0056] 특정 구체예에서, 4, 5, 6, 13족 금속은 알루미늄을 포함한다. 이러한 구체예에서, 전구체는 AlCl₃, 트리메틸알루미늄(TMA), 트리에틸알루미늄, 메틸알루미늄 클로라이드(MeAlCl₂), 트리스(디메틸아미노)알루미늄(TDMAA), 트리스(디메틸아미노)알루미늄(TDMAA), 및 트리스(디에틸아미노)알루미늄(TDEAA)으로 이루어진 군으로부터 선택된 알루미늄 전구체이다.

[0057] 4, 5, 6, 13족 금속 또는 메탈로이드 니트라이드 막, 예를 들어, 비제한적으로, 알루미늄 또는 붕소 니트라이드 막 또는 코팅을 형성시키기 위해 사용되는 방법은 증착 공정이다. 본원에 개시된 방법을 위한 적합한 증착 공정의 예는 당해 분야에 공지된 장비를 사용하는 플라즈마 강화 ALD(PEALD) 또는 플라즈마 강화 사이클릭 CVD(PECCVD) 공정을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 본원에서 사용되는 용어 "화학적 증기 증착 공정"은 기관이 하나 이상의 휘발성 전구체에 노출되어, 기관 표면 상에서 반응하고/거나 분해하여 요망되는 증착을 생성시키는 임의의 공정을 지칭한다. 본원에서 사용되는 용어 "원자층 증착 공정"은 다양한 조성의 기관 상에 물질막을 증착시키는 자가-제한(예를 들어, 각 반응 사이클에 증착된 막 물질의 양이 일정함), 순차적 표면 화학을 지칭한다. 본원에서 사용되는 전구체, 시약 및 소스가 때때로 "가스상"으로서 기술될 수 있지만, 전구체가 직접 기화, 버블링 또는 승화를 통해 불활성 가스와 함께 또는 이의 없이 반응기로 수송되는 액체 또는 고체 중 어느 하나일 수 있는 것으로 이해된다. 일부 경우에, 증기화된 전구체는 플라즈마 발생기로 통과할 수 있다. 일 구체예에서, 알루미늄 니트라이드 막은 ALD 공정을 이용하여 증착된다. 다른 구체예에서, 알루미늄 니트라이드 막은 CCVD 공정을 이용하여 증착된다. 추가 구체예에서, 알루미늄 니트라이드 막은 열적 CVD 공정을 이용하여 증착된다. 본원에서 사용되는 용어 "반응기"는 비제한적으로, 당해 분야에 공지된 설계 및 운용을 갖는 반응 챔버 또는 증착 챔버를 포함한다. ALD-유사 공정은 본원에서 엘립소미터에 의해 측정하는 경우 약 5% 이하의 불균일성의 백분율, 사이클 당 0.1Å 이상의 증착율, 또는 이들의 조합 중 적어도 하나를 갖는 것으로 나타나는 바와 같이 기관 상에 높은 콘포말한 알루미늄 니트라이드 막을 제공하는 사이클릭 CVD 공정으로서 규정된다.

[0058] 특정 구체예에서, 본원에 기술된 방법은 반응기에 도입하기 전 및/또는 동안에 전구체들을 분리하는 PEALD 또는 PECCVD 방법을 이용함으로써 전구체의 사전-반응을 방지한다. 이와 관련하여, PEALD 또는 PECCVD 공정과 같은 증착 기술은 4, 5, 6, 13족 금속 또는 메탈로이드 니트라이드 막을 증착시키기 위해 사용된다. 일 구체예에서, 막은 알루미늄 니트라이드 전구체, 질소-함유 소스, 또는 다른 전구체 또는 시약에 교대로, 기관 표면을 노출 시킴으로써 PEALD 공정을 통해 증착된다. 막 성장은 표면 반응의 자가-제한 제어, 각 전구체 또는 시약의 펄스 길이, 및 증착 온도에 의해 진행된다. 그러나, 기관의 표면이 포화된 직후에, 막 성장은 멈춘다.

[0059] 특정 구체예에서, 4, 5, 6, 13족 금속 또는 메탈로이드 니트라이드 막은 알루미늄 및 질소 또는 붕소 및 질소 또는 갈륨 및 질소 또는 티탄 및 니트라이드를 포함한다. 이러한 구체예에서, 본원에 기술된 방법을 이용하여 증착된 알루미늄 또는 붕소 또는 갈륨 니트라이드 막은 질소-함유 소스의 존재 하에 형성된다. 질소-함유 소스

는 적어도 하나의 질소-함유 소스 형태로 반응기에 도입될 수 있고/거나 증착 공정에서 사용되는 다른 전구체에 부수적으로 존재할 수 있다. 적합한 질소-함유 소스 가스는 예를 들어, 질소/아르곤 플라즈마를 포함할 수 있다. 특정 구체예에서, 질소-함유 소스는 반응기에 약 1 내지 약 2000 표준 입방 센티미터(sccm) 또는 약 1 내지 약 1000 sccm 범위의 유량으로 도입되는 질소/아르곤 플라즈마 소스를 포함한다. 질소-함유 소스는 약 0.1 내지 약 100초 범위의 시간 동안 도입될 수 있다. 막이 ALD 또는 사이클릭 CVD 공정에 의해 증착되는 구체예에서, 전구체 펄스는 0.01초 이상의 펄스 시간을 가질 수 있으며, 질소-함유 소스는 0.01초 미만의 펄스 시간을 가질 수 있으며, 워터 펄스(water pulse) 시간은 0.01초 미만의 펄스 시간을 가질 수 있다. 또 다른 구체예에서, 펄스들 사이의 퍼지 시간은 0초 정도로 낮을 수 있거나, 중간 퍼지 없이 연속적으로 펄스화된다.

[0060] 본원에 기술된 방법에서, 질소 함유 가스, 예를 들어, 비제한적으로, 질소 및 임의적으로 희가스, 바람직하게, 질소 원자량(즉, 28 amu) 보다 더 큰 원자량을 갖는 희가스를 포함하는 질소-함유 플라즈마는 인시튜로 또는 원격으로 발생될 수 있다. 임의의 이론 또는 설명에 의해 제한하고자 하는 것은 아니지만, 질소 원자량 보다 큰 원자량을 갖는 희가스의 존재는 보다 큰 원자 질소 라디칼을 생성시키는 것으로 여겨진다. 질소 플라즈마 소스 가스는 반응기에 약 1 내지 약 2000 제곱 입방 센티미터(sccm) 또는 약 1 내지 약 1000 sccm 이상의 범위의 유량으로 도입된다. 질소 함유 플라즈마는 약 0.01 내지 약 100초 이상 범위의 시간 동안 도입될 수 있다. 구체예에서, 전구체 펄스는 0.01초 이상의 펄스 시간을 가질 수 있으며, 질소-함유 플라즈마는 0.01초 미만의 펄스 시간을 가질 수 있으며, 워터 펄스 시간은 0.01초 미만의 펄스 시간을 가질 수 있다. 또 다른 구체예에서, 전구체 펄스와 질소 플라즈마 사이의 퍼지 시간은 0초 정도로 낮을 수 있다. 또 다른 구체예에서, 수소 플라즈마는 수소 플라즈마가 사용될 수 있을 때 희가스와 혼합된 순수한 수소(H₂)를 사용하여 인시튜로 또는 원격으로 발생될 수 있다. 질소 및 희가스 둘 모두를 함유한 플라즈마에서 희가스의 중량 백분율은 1 중량% 내지 99 중량%(예를 들어, 약 1 중량% 내지 약 50중량%, 약 10 중량% 내지 약 90 중량% 및 일부 경우에 약 5 중량% 내지 약 95 중량%)에서 달라질 수 있으며, 수소 및 희가스 둘 모두를 함유한 플라즈마에서 희가스의 중량 백분율은 또한, 1 중량% 내지 99 중량%에서 달라질 수 있다.

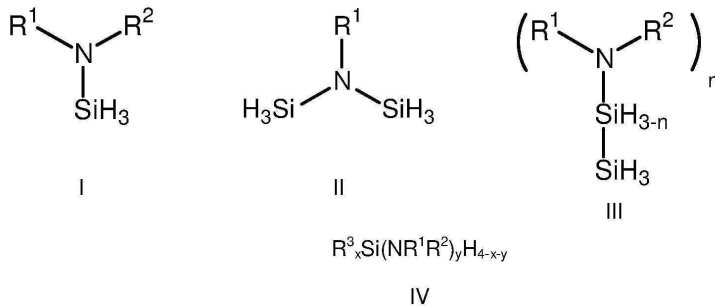
[0061] 이론으로 제한하고자 하는 것은 아니지만, 질소 및 아르곤과 같은 희가스 둘 모두를 함유한 플라즈마가 낮은 수소 함량을 갖는 알루미늄 니트라이드 막과 같은 4, 5, 6, 13족 금속 또는 메탈로이드 유전체 막의 형성을 촉진시킬 수 있을 뿐만 아니라, 화학흡착된 표면의 적어도 일부, 특히, 후속 증착 사이클에서 이러한 반응성 사이트 상에 실리콘 함유 분절을 고정시킬 수 있는, 화학흡착된 표면의 적어도 일부, 특히 구조화된 기관의 측면 상에 Al-Me 또는 Al-NMe₂와 같은 반응성 사이트를 제공할 수 있고, 이에 따라 비아 또는 트랜치의 측면 또는 하부 상에 실리콘 니트라이드의 증착을 신장시키고 이러한 단차 피복을 달성하기 매우 어렵기 때문에 60% 이상의 단차 피복을 가능하게 할 수 있는 것으로 사료된다. 또한, 전극 면적에 대한 플라즈마 출력에 의해 규정되는 플라즈마 밀도(예를 들어, 6" 웨이퍼 ALD 반응기에 대하여 450W의 플라즈마 출력, 플라즈마 밀도는 전극의 면적이 웨이퍼와 동일한 것으로 추정하여 약 약 2.5 W/cm²임), 및 바람직하게, 기관 상의 가능한 플라즈마 손상, 뿐만 아니라, 기관 상의 임의의 내장 구조(built-in structure)를 감소시키고, 또한 반도체 제작 공정에서 실행될 수 있는 고품질의 알루미늄 니트라이드 막을 생성시키기 위해 2 W/cm² 보다 낮은 것으로 사료된다. 본원에 기술된 방법의 플라즈마 밀도는 약 0.01 내지 약 2 W/cm², 또는 약 0.01 내지 약 1.5 W/cm², 또는 약 0.01 내지 1 W/cm²의 범위이다. 통상적인 플라즈마 주파수는 10 KHz 내지 2.4 GHz, 바람직하게, 10 kHz 내지 60 MHz의 범위이다. 일부 구체예에서, 이중 RF 플라즈마가 사용될 수 있으며, 하나의 저주파수는 10 kHz 내지 1 MHz의 범위이며, 다른 중간 주파수는 13.56 MHz 및 27.1 MHz로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0062] 본원에 기술된 증착 방법은 하나 이상의 퍼지 가스를 포함할 수 있다. 소비되지 않은 반응물 및/또는 반응 부산물을 퍼징 제거하기 위해 사용되는 퍼지 가스는 전구체와 반응하지 않는 불활성 가스이다. 예시적인 퍼지 가스는 아르곤(Ar), 질소(N₂), 헬륨(He), 네온(Ne), 수소(H₂), 및 이들의 혼합물을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 특정 구체예에서, 퍼지 가스로서 사용되는 불활성 가스는 희가스를 포함한다. 본원에서 사용되는 용어 "희가스"는 주기율표의 18족에서 확인되는 그러한 가스를 의미하고, 헬륨(He), 네온(Ne), 아르곤(Ar), 제논(Xe), 크립톤(Kr), 및 이들의 혼합물을 포함한다. 하나의 특정 구체예에서, 퍼지 가스로서 사용되는 희가스는 아르곤을 포함한다. 이러한 또는 다른 구체예에서, Ar을 포함하는 퍼지 가스는 약 0.1 내지 1000초 동안 약 10 내지 약 2000 sccm 범위의 유량으로 반응기에 공급되며, 이에 의해 반응기에 잔류할 수 있는 미반응된 전구체 물질 및 임의의 부산물을 퍼징시킨다.

[0063] 전구체, 질소-함유 소스 및/또는 다른 전구체, 소스 가스, 및/또는 반응물을 공급하는 개개 단계는 얻어진 막의 화학양론적 조성을 변경시키기 위해 이를 공급하기 위한 시간을 변경시킴으로써 수행될 수 있다.

- [0064] 에너지는 반응을 유도하고 기판 상에 막 또는 코팅을 형성시키기 위해 전구체, 질소-함유 소스, 환원제, 다른 전구체, 또는 이들의 조합 중 적어도 하나에 적용된다. 이러한 에너지는 당해 분야에 공지된 장비를 이용함으로써, 비제한적으로, 열적, 플라즈마, 펄스화된 플라즈마, 헬리콘 플라즈마, 고밀도 플라즈마, 유도 결합 플라즈마, X-선, e-빔, 광자, 원격 플라즈마 방법, 및 이들의 조합에 의해 제공될 수 있다. 특정 구체예에서, 2차 RF 주파수 소스는 기판 표면에서 플라즈마 특징을 개선시키기 위해 사용될 수 있다. 증착이 플라즈마를 포함하는 구체예에서, 플라즈마-발생 공정은 플라즈마가 반응기에 직접적으로 발생하는 직접 플라즈마-발생 공정, 또는 플라즈마가 반응기의 외부에서 발생되고 반응기로 공급되는 원격 플라즈마-발생 공정을 포함할 수 있다.
- [0065] 4, 5, 6, 13족 금속 또는 메탈로이드 전구체, 화학식 I 내지 화학식 IV를 갖는 오가노아미노실란, 또는 둘 모두는 다양한 방식, 예를 들어, 버블링, 증기 드로우(vapor draw), 또는 직접 액체 주입(DLI)에서 단일 웨이퍼 또는 배치 중 어느 하나에서 PEALD 또는 PECCVD 반응기와 같은 반응 챔버로 전달될 수 있다. 일 구체예에서, 액체 전달 시스템이 사용될 수 있다. 대안적인 구체예에서, 결합된 액체 전달 및 플래시 기화 공정 유닛, 예를 들어, MSP Corporation(Shoreview, MN)에 의해 제작된 터보 기화기가 저휘발성 물질을 체적으로 전달하기 위해 사용될 수 있으며, 이는 전구체의 열적 분해 없이 재현 가능한 수송 및 증착을 야기시킨다. 액체 전달 포물레이션에서, 본원에 기술된 전구체는 순수한 액체 형태로 전달될 수 있거나, 대안적으로, 이를 포함하는 용매 포물레이션 또는 조성물에서 사용될 수 있다. 이에 따라, 특정 구체예에서, 전구체 포물레이션은 기판 상에 막을 형성시키기 위해 제공된 최종 용도 적용에서 요망되고 유리할 수 있기 때문에 적합한 특징의 용매 성분(들)을 포함할 수 있다. 본원에 기술된 조성물의 특정 구체예에서, 예시적인 용매는 비제한적으로, 에테르, 3차 아민, 알킬 탄화수소, 방향족 탄화수소, 3차 아미노에테르, 및 이들의 조합을 포함할 수 있다. 특정 구체예에서, 오가노아미노실란의 비등점과 용매의 비등점의 차이는 40°C 이하이다. 용매 중 실리콘 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%, 또는 50 내지 50 중량%에서 달라질 수 있다.
- [0066] 특정 구체예에서, 전구체 캐니스터에서 반응 챔버까지 연결하는 가스 라인은 공정 요건에 따라 하나 이상의 온도까지 가열되며, 본원에 기술된 화학식 I 내지 화학식 IV를 갖는 금속 전구체의 용기는 버블링을 위해 하나 이상의 온도에서 유지된다. 다른 구체예에서, 본원에 기술된 화학식을 갖는 적어도 하나의 알루미늄 니트라이드 전구체를 포함하는 용액은 직접 액체 주입을 위해 하나 이상의 온도에서 유지된 기화기에 주입된다.
- [0067] 아르곤 및/또는 다른 불활성 가스의 흐름은 전구체 펄싱 동안 반응 챔버로 적어도 하나의 금속 전구체의 증기를 전달하는데 도움을 주기 위해 운반 가스로서 사용될 수 있다. 특정 구체예에서, 반응 챔버 공정 압력은 약 2 Torr 이하이다. 다른 구체예에서, 반응 챔버 공정 압력은 약 10 Torr 이하이다.
- [0068] 통상적인 PEALD 또는 PECCVD 또는 PEALD-유사 공정에서, 기판, 예를 들어, 비제한적으로, 실리콘 옥사이드, 탄소 도핑된 실리콘 옥사이드 플렉서블 기판, 또는 금속 니트라이드 기판은 초기에 기판의 표면 상에 금속 전구체를 화학적으로 흡착시키기 위해 알루미늄 니트라이드 전구체에 노출되는 반응 챔버에서 가열기 스테이지 상에서 가열된다. 퍼지 가스, 예를 들어, 질소, 아르곤, 또는 다른 불활성 가스는 공정 챔버로부터 흡착되지 않은 과량의 알루미늄을 퍼지 제거한다. 충분한 퍼징 후에, 질소-함유 소스는 흡착된 표면과 반응시키기 위해 반응 챔버에 도입될 수 있고, 이후에, 챔버로부터 반응 부산물을 제거하기 위해 다른 가스 퍼징된다. 공정 사이클은 요망되는 막 두께를 달성하기 위해 반복될 수 있다. 다른 구체예에서, 진공 하에서의 펌핑은 공정 챔버로부터 흡착되지 않은 과량의 알루미늄을 제거하기 위해 사용될 수 있으며, 펌핑 하에서 충분한 배기 후에, 질소-함유 소스는 흡착된 표면과 반응하기 위해 반응 챔버에 도입될 수 있고, 이후에, 챔버로부터 반응 부산물을 제거하기 위해 다른 펌핑 다운 퍼징될 수 있다.
- [0069] 일 양태에서, 플라즈마 강화 원자층 증착 또는 플라즈마 강화 ALD-유사 증착을 통해 알루미늄 도핑된 실리콘 니트라이드 또는 갈륨 도핑된 실리콘 니트라이드 막을 증착시키는 방법으로서,
- [0070] a. 반응기에 기판을 제공하는 단계;
- [0071] b. 기판과 상호작용하기에(예를 들어, 알루미늄 전구체를 반응시키고 화학흡착된 층을 제공하기에) 충분한 공정 조건 하에서 AlCl_3 , 트리메틸알루미늄(TMA), 메틸알루미늄 클로라이드, 트리에틸알루미늄, 트리스(디메틸아미노)알루미늄(TDMAA), 트리스(디에틸아미노)알루미늄(TDEAA), 갈륨 클로라이드, 트리메틸갈륨, 트리에틸갈륨, 트리스(디메틸아미노)갈륨 트리스(에틸메틸아미노)갈륨, 트리스(디에틸아미노)갈륨으로 이루어진 군으로부터 선택된 알루미늄 또는 갈륨 전구체를 반응기에 도입하는 단계;

- [0072] c. 미반응된 알루미늄 전구체를 제거하기 위해 퍼징시키는 단계;
- [0073] d. 화학흡착된 층의 적어도 일부와 반응하고 적어도 하나의 반응성 사이트를 제공하기 위해 플라즈마 함유 소스를 반응기에 도입하는 단계로서, 플라즈마가 약 0.01 내지 약 1.5 W/cm² 범위의 출력 밀도에서 발생하는 단계;
- [0074] e. 반응기를 퍼지 가스로 퍼징시키는 단계;
- [0075] f. 반응기에 하기 화학식 I 내지 화학식 IV에 의해 표현되는 오가노아미노실란 전구체를 도입하는 단계로서, 오가노아미노실란 전구체가 기판과 상호작용하는(예를 들어, 화학흡착된 층을 제공하기 위해 기판 표면의 적어도 일부 상에서 반응하는) 단계;
- [0076] g. 반응기를 퍼지 가스로 퍼징시키는 단계;
- [0077] h. 화학흡착된 층의 적어도 일부와 상호작용(예를 들어, 반응)하고 적어도 하나의 반응성 사이트를 제공하기 위해 반응기에 플라즈마 함유 소스를 도입하는 단계로서, 플라즈마가 약 0.01 내지 약 1.5 W/cm² 범위의 출력 밀도에서 발생하는 단계; 및
- [0078] i. 임의적으로 반응기를 불활성 가스로 퍼징시키는 단계를 포함하며, 단계 b 내지 단계 i가 요망되는 막 두께가 얻어질 때까지 반복되는 방법이 제공된다:



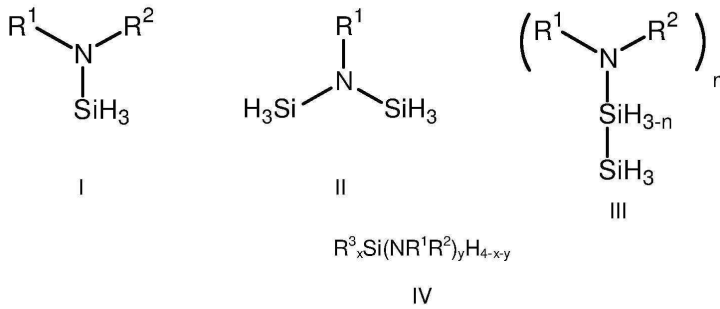
- [0079] .
- [0080] 상기 식에서, R¹은 선형 C₁ 내지 C₁₀ 알킬 기, 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알킬 기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알케닐 기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알키닐 기, C₁ 내지 C₆ 디알킬아미노 기, 전자 끄는 기, C₆ 내지 C₁₀ 아릴 기, C₁ 내지 C₁₀ 알킬 실릴 기, 및 실릴 기로부터 선택되며; R²는 수소, 선형 C₂ 내지 C₁₀ 알킬 기, 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알킬 기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₆ 알케닐 기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₆ 알키닐 기, C₁ 내지 C₆ 디알킬아미노 기, C₆ 내지 C₁₀ 아릴 기, 전자 끄는 기, 및 C₄ 내지 C₁₀ 아릴 기로부터 선택되며; n=1 또는 2; x=0, 1, 2; y=2, 3; 임의적으로 화학식 I, 화학식 III 및 화학식 IV에서 R¹ 및 R²는 함께 연결되어 치환되거나 비치환된 방향족 고리 또는 치환되거나 비치환된 지방족 고리로부터 선택된 고리를 형성하며; R³은 선형 C₁ 내지 C₁₀ 알킬 기, 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알킬 기, 선형 또는 분지형 C₂ 내지 C₁₀ 알케닐 기, 선형 또는 분지형 C₂ 내지 C₁₀ 알키닐 기로부터 선택된다. 일부 구체예에서, 플라즈마 함유 소스는 적어도 하나의 질소 소스의 형태로 반응기에 도입될 수 있고/거나 증착 공정에서 사용되는 다른 전구체에 부수적으로 존재할 수 있다. 적합한 질소-함유 소스 가스는 예를 들어, 암모니아, 모노알킬하이드라진, 디알킬하이드라진, 질소 플라즈마, 질소/수소, 질소/헬륨, 질소/아르곤 플라즈마, 암모니아 플라즈마, 질소/암모니아 플라즈마, 암모니아/헬륨 플라즈마, 암모니아/아르곤 플라즈마, 암모니아/질소 플라즈마, NF₃ 플라즈마, 오가노아민 플라즈마, 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 다른 구체예에서, 플라즈마는 수소 플라즈마, 헬륨 플라즈마, 네온 플라즈마, 아르곤 플라즈마, 제논 플라즈마, 수소/헬륨 플라즈마, 수소/아르곤 플라즈마 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 본원에 기술된 방법의 특정 구체예에서, 단계 b 내지 단계 i는 약 0.1 내지 약 500 Å, 또는 약 0.1 내지 약 5 Å, 또는 약 0.1 내지 약 10 Å, 또는 약 0.1 내지 약 50 Å, 또는 0.1 내지 100 Å 범위의 두께를 갖는 막을 제공하기 위해 반복된다. 일부 구체예에서, 단계 b 내지 단계 e는 낮은 알루미늄 함량(즉, XPS 측정을 기초로 하여 Al 함량은 10% 이하임)을 갖는 교대하는 알루미늄 니트라이드 및 실리콘 니트라이드를 포함하는 나노라미네이트 구조를 생성시키기 위해 단계 f 내지 단계 i 전에 여러 차례 반복될 수 있다. 이러한 또는 다른 구체예에서, 단계 f 내지 단계 i는 높은 알루미늄 함량(예를 들어, XPS 측정을 기초로 하여 Al 함량은 10% 이상임)을 갖는 교대하는 알루미늄 니트라이드 및 실리콘 니트라이드를 포함하는 나노라미네이트를 생성시키기 위해 여러 차례 반복된다. 일부 구

체에에서, 플라즈마 함유 소스는 적어도 하나의 질소 소스 형태로 반응기에 도입될 수 있고/거나 증착 공정에서 사용되는 다른 전구체에 부수적으로 존재할 수 있다. 본원에 기술된 방법의 하나의 특정 구체예에서, 수소 플라즈마, 수소/헬륨, 수소/아르곤 플라즈마, 수소/네온 플라즈마 및 이들의 혼합물로 이루어진 균으로부터 선택된 수소를 포함하는 플라즈마는 알루미늄 또는 붕소 전구체와 표면 간의 반응으로부터 발생된 탄화수소를 제거하는데 도움을 주기 위해 단계 d 또는 단계 h 전에 삽입될 수 있다. 대안적인 구체예에서, 플라즈마는 비-수소 플라즈마를 포함한다. 다른 구체예에서, 단계 b에서 알루미늄 전구체는 테트라키스(디메틸아미노)티탄(TDMAT), 실란 및 암모니아로부터 증착된 10 원자% 미만의 실리콘 함량을 갖는 TiSiN과 같은 통상적인 금속 도핑된 실리콘 및 질소 함유 전도 막과는 상반되게, 금속 도핑된 실리콘 및 질소 함유 유전체 막을 제공하기 위해 금속 전구체로 대체될 수 있다. 금속 전구체는 지르코늄 클로라이드(ZrCl₄), 테트라키스(디메틸아미노)지르코늄(TDMAZ), 테트라키스(디에틸아미노)지르코늄(TDEAZ), 테트라키스(에틸메틸아미노)지르코늄(TEMAZ), 트리스(디메틸아미노)(사이클로펜타디에닐)지르코늄, 트리스(디메틸아미노)(메틸사이클로펜타디에닐)지르코늄, 트리스(디메틸아미노)(에틸사이클로펜타디에닐)지르코늄, 트리스(디에틸아미노)(사이클로펜타디에닐)지르코늄, 트리스(디에틸아미노)(메틸사이클로펜타디에닐)지르코늄, 트리스(디에틸아미노)(에틸사이클로펜타디에닐)지르코늄, 트리스(에틸메틸아미노)(사이클로펜타디에닐)지르코늄, 트리스(에틸메틸아미노)(메틸사이클로펜타디에닐)지르코늄, 트리스(에틸메틸아미노)(에틸사이클로펜타디에닐)지르코늄, 테트라키스(디메틸아미노)하프늄(TDMAH), 테트라키스(디에틸아미노)하프늄(TDEAH), 테트라키스(에틸메틸아미노)하프늄(TEMAH), 트리스(디메틸아미노)(사이클로펜타디에닐)하프늄, 트리스(디메틸아미노)(메틸사이클로펜타디에닐)하프늄, 트리스(디메틸아미노)(에틸사이클로펜타디에닐)하프늄, 트리스(디에틸아미노)(사이클로펜타디에닐)하프늄, 트리스(디에틸아미노)(메틸사이클로펜타디에닐)하프늄, 트리스(에틸메틸아미노)(사이클로펜타디에닐)하프늄, 트리스(에틸메틸아미노)(메틸사이클로펜타디에닐)하프늄, 티탄 클로라이드(TiCl₄), 테트라키스(디메틸아미노)티탄(TDMAT), 테트라키스(디에틸아미노)티탄(TDEAT), 테트라키스(에틸메틸아미노)티탄(TEMAT), 탄탈 클로라이드(TaCl₅), 3차-부틸아미노 트리(디에틸아미노)탄탈(TBTDET), 3차-부틸아미노 트리(디메틸아미노)탄탈(TBTDMT), 3차-부틸아미노 트리(에틸메틸아미노)탄탈(TBTEMT), 에틸아미노 트리(디에틸아미노)탄탈(EITDET), 에틸아미노 트리(디메틸아미노)탄탈(EITDMT), 에틸아미노 트리(에틸메틸아미노)탄탈(EITEMT), 3차-아밀아미노 트리(디메틸아미노)탄탈(TAIMAT), 3차-아밀아미노 트리(디에틸아미노)탄탈, 펜타키스(디메틸아미노)탄탈, 3차-아밀아미노 트리(에틸메틸아미노)탄탈, 텅스텐 헥사클로라이드, 텅스텐 펜타클로라이드, 비스(3차-부틸아미노)비스(디메틸아미노)텅스텐(BTBMW), 비스(3차-부틸아미노)비스(디에틸아미노)텅스텐, 비스(3차-부틸아미노)비스(에틸메틸아미노)텅스텐, 및 이들의 조합으로 이루어진 균으로부터 선택될 수 있다. 다른 구체예에서, 금속 전구체는 오가노아미노실란 전구체 이후에 반응기에 도입될 수 있으며, 즉, 오가노아미노실란 전구체는 단계 b에서 도입되며, 금속 전구체는 단계 f에서 도입된다.

- [0081] 다른 양태에서, 플라즈마 강화 원자층 증착 또는 플라즈마 강화 ALD-유사 증착을 통해 갈륨 도핑된 실리콘 니트라이드 또는 알루미늄 도핑된 실리콘 카보니트라이드 막을 증착시키는 방법으로서,
- [0082] a. 반응기에 기판을 제공하는 단계;
- [0083] b. 반응기에 AlCl₃, 트리메틸알루미늄(TMA), 트리에틸알루미늄, 메틸알루미늄 클로라이드, 트리스(디메틸아미노)알루미늄(TDMAA), 트리스(디메틸아미노)알루미늄(TDMAA), 트리스(디에틸아미노)알루미늄(TDEAA), 갈륨 클로라이드, 트리메틸갈륨, 트리에틸갈륨, 트리스(디메틸아미노)갈륨, 트리스(에틸메틸아미노)갈륨, 트리스(디에틸아미노)갈륨 및 다른 휘발성 알루미늄 또는 갈륨 전구체로 이루어진 균으로부터 선택된 적어도 하나의 금속 전구체를 도입하는 단계;
- [0084] c. 미반응된 금속 전구체를 제거하기 위해 퍼징시키는 단계;
- [0085] d. 반응기에 하기 화학식 I 내지 화학식 IV에 의해 표현되는 오가노아미노실란 전구체를 도입하는 단계로서, 오가노아미노실란 전구체가 화학흡착된 층을 제공하기 위해 표면의 적어도 일부와 상호작용(예를 들어, 적어도 일부 상에서 반응)하는 단계;
- [0086] e. 반응기를 퍼지 가스로 퍼징시키는 단계;
- [0087] f. 화학흡착된 층의 적어도 일부와 상호작용(예를 들어, 반응)하고 적어도 하나의 반응성 사이트를 제공하기 위해 반응기에 플라즈마 함유 소스를 도입하는 단계로서, 플라즈마가 약 0.01 내지 약 1.5 W/cm² 범위의 출력 밀도에서 발생하는 단계; 및

[0088] g. 임의적으로 반응기를 불활성 가스로 퍼징시키는 단계를 포함하며,

[0089] 단계 b 내지 단계 g가 요망되는 막 두께가 얻어질 때까지 반복되는, 방법이 제공된다:



[0090]

[0091] 상기 식에서, R¹은 선형 C₁ 내지 C₁₀ 알킬 기, 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알킬 기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알케닐 기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알키닐 기, C₁ 내지 C₆ 디알킬아미노 기, 전자 끄는 기, C₆ 내지 C₁₀ 아릴 기, C₁ 내지 C₁₀ 알킬 실릴 기, 및 실릴 기로부터 선택되며; R² 및 R³은 수소, 선형 C₂ 내지 C₁₀ 알킬 기, 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알킬 기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₆ 알케닐 기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₆ 알키닐 기, C₁ 내지 C₆ 디알킬아미노 기, C₆ 내지 C₁₀ 아릴 기, 전자 끄는 기, 및 C₄ 내지 C₁₀ 아릴 기로부터 선택되며; n=1 또는 2; x=0, 1, 2; y=2, 3; 임의적으로 화학식 I, 화학식 III 및 화학식 IV에서 R¹ 및 R²는 함께 연결되어 치환되거나 비치환된 방향족 고리 또는 치환되거나 비치환된 지방족 고리로부터 선택된 고리를 형성하며; R³은 선형 C₁ 내지 C₁₀ 알킬 기, 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알킬 기, 선형 또는 분지형 C₂ 내지 C₁₀ 알케닐 기, 선형 또는 분지형 C₂ 내지 C₁₀ 알키닐 기로부터 선택된다. 일부 구체예에서, 플라즈마 함유 소스는 적어도 하나의 질소 소스 형태로 반응기에 도입될 수 있고/거나 증착 공정에서 사용되는 다른 전구체에 부수적으로 존재할 수 있다. 적합한 질소-함유 소스 가스는 예를 들어, 암모니아, 모노알킬하이드라진, 디알킬하이드라진, 질소 플라즈마, 질소/수소, 질소/헬륨, 질소/아르곤 플라즈마, 암모니아 플라즈마, 질소/암모니아 플라즈마, 암모니아/헬륨 플라즈마, 암모니아/아르곤 플라즈마, 암모니아/질소 플라즈마, NF₃ 플라즈마, 오가노아민 플라즈마, 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 다른 구체예에서, 플라즈마는 수소 플라즈마, 헬륨 플라즈마, 네온 플라즈마, 아르곤 플라즈마, 제논 플라즈마, 수소/헬륨 플라즈마, 수소/아르곤 플라즈마 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 다른 구체예에서, 금속 전구체는 오가노아미노실란 전구체 이후에 반응기에 도입될 수 있으며, 즉, 오가노아미노실란 전구체는 단계 b에서 도입되며, 금속 전구체는 단계 f에서 도입된다.

[0092] 상기 단계들은 본원에 기술된 방법에 대해 1 사이클을 규정하며, 이러한 사이클은 요망되는 막 두께가 얻어질 때까지 반복될 수 있다. 이러한 또는 다른 구체예에서, 본원에 기술된 방법의 단계들이 다양한 순서로 수행될 수 있고, 순차적으로 또는 동시에(예를 들어, 다른 단계의 적어도 일부 동안에) 수행될 수 있고, 이들의 임의의 조합일 수 있는 것으로 이해된다. 전구체 및 플라즈마 함유 소스를 공급하는 개개 단계는 얻어진 니트라이드 막의 화학양론적 조성을 변경시키게 하기 위해 이러한 것들을 공급하기 위한 시간을 다양하게 함으로써 수행될 수 있으며, 항상 입수 가능한 4, 5, 6, 13족 금속 또는 메탈로이드에 대해 더 낮은 화학양론적 양으로 질소를 사용한다.

[0093] 특정 구체예에서, 얻어진 4, 5, 6, 13족 금속 또는 메탈로이드 도핑된 실리콘 니트라이드 막 또는 코팅은 증착 후 처리, 예를 들어, 비제한적으로, 플라즈마 처리, 화학적 처리, 자외선광 노출, 전자빔 노출, 및/또는 막의 하나 이상의 성질에 영향을 미치는 다른 처리에 노출될 수 있다. 본원에 기술된 방법의 또 다른 구체예에서, 막 또는 증착시 막은 처리 단계로 처리된다. 처리 단계는 증착 단계의 적어도 일부 동안, 증착 단계 후, 및 이들의 조합에서 수행될 수 있다. 예시적인 처리 단계는 비제한적으로, 고온 열적 어닐링을 통한 처리; 플라즈마 처리; 자외선(UV)광 처리; 레이저; 전자빔 처리 및 막의 하나 이상의 성질에 영향을 미치는 이들의 조합을 포함한다. 본원에 기술된 하나 또는 두 개의 Si-C-Si 연결을 갖는 실리콘 전구체로 증착된 막은 동일한 조건 하에서 이전에 개시된 실리콘 전구체로 증착된 막과 비교할 때, 개선된 성질, 예를 들어, 비제한적으로, 처리 단계 전의 막의 습식 에칭률 보다 낮은 습식 에칭률 또는 처리 단계 전의 밀도 보다 높은 밀도를 갖는다. 하나의 특정 구체예에서, 증착 공정 동안에, 증착시 막은 간헐적으로 처리된다. 이러한 간헐적 또는 중간-증착 처리는 예를

들어, 각 ALD 사이클 후에, 매 특정 수의 ALD 후에, 예를 들어, 비제한적으로 1회 (1) ALD 사이클, 2회 (2) ALD 사이클, 5회 (5) ALD 사이클, 10회 (10) 이상의 ALD 사이클, 50회 (50) 이상, 100회 (100) 이상, 500회 (500) 이상의 ALD 사이클 후에, 수행될 수 있다.

- [0094] 막이 고온 어닐링 단계로 처리되는 일 구체예에서, 어닐링 온도는 증착 온도 보다 적어도 100°C 이상 더 높다. 이러한 또는 다른 구체예에서, 어닐링 온도는 약 400°C 내지 약 1000°C의 범위이다, 이러한 또는 다른 구체예에서, 어닐링 처리는 진공(< 760 Torr), 불활성 환경 또는 산소 함유 환경(예를 들어, H₂O, N₂O, NO₂ 또는 O₂)에서 수행될 수 있다.
- [0095] 막이 UV 처리로 처리되는 일 구체예에서, 막은 광대역 UV, 또는 대안적으로, 약 150 나노미터(nm) 내지 약 400 nm 범위의 파장을 갖는 UV 소스에 노출된다. 하나의 특정 구체예에서, 증착시 막은 요망되는 막 두께에 도달한 후에 증착 챔버와는 다른 챔버에서 UV에 노출된다.
- [0096] 막이 플라즈마로 처리되는 일 구체예에서, 플라즈마 소스는 수소 플라즈마, 수소 및 헬륨을 포함하는 플라즈마, 수소 및 아르곤을 포함하는 플라즈마, 헬륨 플라즈마, 아르곤 플라즈마, 질소 플라즈마, 암모니아 플라즈마, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0097] 상기에서 언급된 바와 같이, 본원에 기술된 방법은 기관의 적어도 일부 상에 4, 5, 6, 13족 금속 또는 메탈로이드 도핑된 실리콘 니트라이드 막을 증착시키기 위해 사용될 수 있다. 적합한 기관의 예는 실리콘, 게르마늄, 실리콘/게르마늄, SiO₂, Si₃N₄, OSG, FSG, 실리콘 카바이드, 수소화된 실리콘 카바이드, 실리콘 니트라이드, 수소화된 실리콘 니트라이드, 실리콘 카보니트라이드, 수소화된 실리콘 카보니트라이드, 보로니트라이드, 반사방지 코팅, 포토레지스트, 플렉서블 기관, 예를 들어, IGZO, 유기 폴리머, 다공성 유기 및 무기 물질, 금속, 예를 들어, 구리 및 알루미늄, 및 확산 배리어 층, 예를 들어, 비제한적으로, TiN, Ti(C)N, TaN, Ta(C)N, Ta, W, 또는 WN을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 막은 예를 들어, 화학적 기계적 평탄화(CMP) 및 이방성 에칭 공정과 같은 다양한 후속 가공 단계와 양립 가능하다.
- [0098] 증착된 막은 컴퓨터 칩, 광학 소자, 자기 정보 저장 매체, 지지 물질 또는 기관 상의 코팅, 마이크로전자기계적 시스템(MEMS), 나노전자기계적 시스템, 박막 트랜지스터(TFT), 발광 다이오드(LED), 유기 발광 다이오드(OLED), IGZO, 및 액정 디스플레이(LCD)를 포함하지만, 이로 제한되지 않는 적용을 갖는다.
- [0099] 하기 실시예는 본원에 기술된 4, 5, 6, 13족 금속 또는 메탈로이드 도핑된 실리콘 니트라이드 막을 증착시키는 방법을 예시하고, 첨부된 청구범위를 제한하지 않을 것이다.
- [0100] 실시예
- [0101] 하기 실시예에서, 달리 기술하지 않는 한, 중간 비저항(14 내지 17 Ω-cm) 단결정 실리콘 웨이퍼 기관 상에 증착된 샘플 막으로부터의 성질을 획득하였다. 모든 막 증착을 샤워헤드 설계를 가지고 13.56 MHz 직접 플라즈마를 사용하는 CN-1 반응기 또는 플라즈마 없는 직교류형(cross flow type) CN-1 반응기(비교예를 위함)를 이용하여 수행하였다. 통상적인 공정 조건에서, 달리 기술하지 않는 한, 챔버 압력을 약 1 내지 약 5 torr 범위의 압력에서 고정하였다. 추가적인 불활성 가스, 예를 들어, 아르곤 또는 질소를 사용하여 챔버 압력을 유지시켰다. 금속 전구체를 증기 드로우(vapor draw) 또는 Ar 버블링(Ar bubbling)을 이용하여 전달하고, 오가노아미노실란 전구체를 증기 드로우를 이용하여 전달하였다. 사용되는 통상적인 RF 출력은 0.7 W/cm²의 출력 밀도를 제공하기 위해 150 mm 웨이퍼 서셉터(susceptor)의 전극 면적에 걸쳐 125W이었다. 막 증착은 각각 열적 ALD 및 플라즈마 강화 ALD(PEALD)에 대해 표 1에 나열된 단계들을 포함하였다.

[0102] 표 1. ALD 금속 도핑된 실리콘 니트라이드 유전체 막에서 사용되는 단계

단계	
a	반응기를 준비하고, 반응기 챔버에 웨이퍼를 로딩함
b	반응기 챔버에 금속 전구체를 도입하고; 추가적인 불활성 가스를 사용하여 화학흡착된 층을 제거하기 위해 챔버 압력을 유지시킴
c	반응기 챔버로부터의 미반응된 금속 전구체를 불활성 가스로 퍼징시킴
d	플라즈마 소스를 도입하여 화학흡착된 층의 표면과 반응하고 반응성 사이트를 생성시킴
e	반응 부산물을 퍼징시킴
f	불활성 가스를 갖는 반응기 챔버에 오가노아미노실란 전구체를 도입함
g	반응기 챔버로부터의 미반응된 오가노아미노실란 전구체를 불활성 가스로 퍼징시킴
h	플라즈마 소스 또는 질소 소스를 도입하여 화학흡착된 층의 표면과 반응하고 반응성 사이트를 생성시킴
i	반응 부산물을 퍼징시킴

[0103]

[0104]

증착된 막에 대한 반응성 지수(RI; reactive index) 및 두께를 엘립소미터(ellipsometer)를 이용하여 측정하였다. 막 불균일성(film non-uniformity)을 표준 방정식을 이용하여 계산하였다: % 불균일성 = ((최대 두께 - 최소 두께)/(2*평균(avg) 두께)) × 100. 막 구조 및 조성을 푸리에 변환 적외선(FTIR) 분광법, X-선 광전자 분광법(XPS) 및 동적 이차 이온 질량 분광법(DSIMS)을 이용하여 분석하였다. 막에 대한 밀도를 X-선 반사율(XRR)로 측정하였다.

[0105]

비교예 1. 디-이소-프로필아미노실란(DIPAS) 및 질소 플라즈마를 사용한 PEALD 실리콘 니트라이드 막

[0106]

실리콘 웨이퍼를 13.56 MHz 직접 플라즈마와 함께 샤워헤드 설계를 갖는 CN-1 반응기에 로딩하고, 2 torr의 챔버 압력과 함께 300°C까지 가열하였다. 오가노아미노실란 전구체 디-이소-프로필아미노실란(DIPAS)을 증기 드로우 방법을 이용하여 반응 챔버에 전달하였다. 패턴 웨이퍼 피스(pattern wafer piece)는 종횡비(AR) = 12:1을 가지고(예를 들어, AR은 비아 또는 트랜치의 폭으로 나누어진 깊이로서 정의됨; 폭 = ~ 84 nm, 깊이 = ~ 1030 nm), 단차 피복(step coverage)을 시험하기 위해 사용되었다. ALD 사이클은 하기 공정 단계를 포함하였다:

[0107]

a. 반응기를 준비하고 웨이퍼를 로딩하는 단계

[0108]

√ 챔버 압력: 2 torr

[0109]

b. 반응기에 오가노아미노실란 전구체를 도입하는 단계

[0110]

√ N₂의 총 유량: 1000 sccm

[0111]

√ 오가노아미노실란 펄스: 1초

[0112]

c. 퍼징하는 단계

[0113]

√ N₂의 총 유량: 1000 sccm

[0114]

√ 퍼징 시간: 10초

[0115]

d. 플라즈마를 도입하는 단계

[0116]

√ N₂의 총 유량: 1000 sccm

[0117]

√ 플라즈마 출력: 125W

[0118]

√ 플라즈마 펄스: 10초

[0119]

e. 퍼징하는 단계

[0120]

√ N₂의 총 유량: 1000 sccm

[0121]

√ 퍼징 시간: 10초

[0122]

단계를 1500회 사이클 동안 반복하였다. 막의 단면의 투과 전자 현미경법(TEM) 측정은 하기 두께를 나타내었다: 상부 상의 실리콘 니트라이드 = 235 옹스트롬(Å), 이는 0.16 Å/사이클의 실리콘 니트라이드 성장물에 해당함. 얻어진 실리콘 니트라이드에 대한 단차 피복은 중간 20% 및 하부 42%이었다.

- [0123] 실시예 1. 트리메틸알루미늄(TMA), 디-이소-프로필아미노실란(DIPAS) 및 질소 플라즈마를 사용한 PEALD 알루미늄 도핑된 실리콘 니트라이드 막
- [0124] 실리콘 웨이퍼를 13.56 MHz 직접 플라즈마와 함께 샤워헤드 설계를 갖는 CN-1 반응기에 로딩하고, 2 torr의 챔버 압력과 함께 300℃까지 가열하였다. 전구체, 즉, 금속 전구체로서 트리메틸알루미늄(TMA) 및 오가노아미노실란 전구체로서 디-이소-프로필아미노실란(DIPAS)을 증기 드로우 방법을 이용하여 반응기로 전달하였다. 질소 플라즈마를 플라즈마 소스로서 사용하였다. 패턴 웨이퍼 피스는 종횡비(AR) = 13:1을 가지고(예를 들어, AR은 비아 또는 트랜치에 의해 나누어진 깊이로서 정의됨; 폭= 80 nm, 깊이= 1050 nm), 단차 회복을 시험하기 위해 사용되었다.
- [0125] a. 반응기를 준비하고 웨이퍼를 로딩하는 단계
- [0126] √ 챔버 압력: 2 torr
- [0127] b. 반응기에 금속 전구체를 도입하는 단계
- [0128] √ N₂의 총 유량: 1000 표준 입방 센티미터(sccm)
- [0129] √ TMA 펄스: 0.1초
- [0130] c. 퍼징하는 단계
- [0131] √ N₂의 총 유량: 1000 sccm
- [0132] √ 퍼징 시간: 10초
- [0133] d. 플라즈마를 도입하는 단계
- [0134] √ N₂의 총 유량: 1000 sccm
- [0135] √ 플라즈마 출력: 125W
- [0136] √ 플라즈마 펄스: 5초
- [0137] e. 퍼징하는 단계
- [0138] √ N₂의 총 유량: 1000 sccm
- [0139] √ 퍼징 시간: 10초
- [0140] f. 반응기에 오가노아미노실란 전구체를 도입하는 단계
- [0141] √ N₂의 총 유량: 1000 sccm
- [0142] √ DIPAS 전구체 펄스: 1초
- [0143] g. 퍼징하는 단계
- [0144] √ N₂의 총 유량: 1000 sccm
- [0145] √ 퍼징 시간: 10초
- [0146] h. 플라즈마를 도입하는 단계
- [0147] √ N₂의 총 유량: 1000 sccm
- [0148] √ 플라즈마 출력: 125W
- [0149] √ 플라즈마 펄스: 10초
- [0150] i. 퍼징하는 단계
- [0151] √ N₂의 총 유량: 1000 sccm
- [0152] √ 퍼징 시간: 10초

- [0153] 실시예 1에서, 단계 b 내지 단계 e를 50회 반복하고, 이후에, 단계 f 내지 단계 i를 1000회 사이클 반복하였다 (즉, 알루미늄 니트라이드: 50 사이클 동안 TMA/퍼지/플라즈마/퍼지 = 0.1s/10s/5*s/10s; 이후, 실리콘 니트라이드: 1000회 사이클 동안 DIPAS/퍼지/플라즈마/퍼지 = 1.0s/10s/10*s/10s). 막의 단면의 투과 전자 현미경법 (TEM) 측정은 하기 두께를 나타내었다: 상부 상에서의 실리콘 니트라이드 = 190 옹스트롬(Å), 이는 약 0.19 Å /사이클의 실리콘 니트라이드 성장률에 해당함, 및 알루미늄 니트라이드 = 18 Å. 알루미늄 니트라이드가 실리콘 니트라이드의 성장률을 개선시키는데, 성장률을 0.16 Å에서 0.19 Å/사이클로 증가하는데 약간 도움을 주는 것으로 보인다. 실리콘 니트라이드에 대한 단차 피복: 중간 11% 및 하부 32%.
- [0154] 비교예 2a. 트리메틸알루미늄(TMA) 및 질소 플라즈마를 사용한 PEALD 알루미늄 니트라이드 막
- [0155] 실리콘 웨이퍼를 13.56 MHz 직접 플라즈마와 함께 샤워헤드 설계를 갖는 CN-1 반응기에 로딩하고, 2 torr의 챔버 압력과 함께 300°C까지 가열하였다. 트리메틸알루미늄(TMA)을 금속 전구체로서 사용하고, 질소 플라즈마를 플라즈마 소스로서 사용하였다. ALD 사이클을 하기 공정 파라미터를 이용하여 수행하였다.
- [0156] a. 반응기를 준비하고 웨이퍼를 로딩하는 단계
- [0157] √ 챔버 압력: 2 torr
- [0158] b. 반응기에 금속 전구체를 도입하는 단계
- [0159] √ N₂의 총 유량: 1000 sccm
- [0160] √ TMA 펄스: 0.1초
- [0161] c. 퍼징하는 단계
- [0162] √ N₂의 총 유량: 1000 sccm
- [0163] √ 퍼징 시간: 10초
- [0164] d. 플라즈마를 도입하는 단계
- [0165] √ N₂의 총 유량: 1000 sccm
- [0166] √ 플라즈마 출력: 125W
- [0167] √ 플라즈마 펄스: 5초
- [0168] e. 퍼징하는 단계
- [0169] √ N₂의 총 유량: 1000 sccm
- [0170] √ 퍼징 시간: 10초
- [0171] 단계 b 내지 단계 e를 각각 100 사이클, 200 사이클, 및 400 사이클 동안 반복하였다. 알루미늄 니트라이드에 대한 성장률은 사이클의 수에 대한 두께의 그래프로부터 0.58 Å/사이클로서 계산되었다.
- [0172] 비교예 2b. 디-이소-프로필아미노실란(DIPAS) 및 질소 플라즈마를 사용한 PEALD 실리콘 니트라이드 막
- [0173] 실리콘 웨이퍼를 13.56 MHz 직접 플라즈마와 함께 샤워헤드 설계를 갖는 CN-1 반응기에 로딩하고, 2 torr의 챔버 압력과 함께 300°C까지 가열하였다. 디-이소-프로필아미노실란(DIPAS)을 실리콘 전구체로서 사용하고, 질소 플라즈마를 플라즈마 소스로서 사용하였다. ALD 사이클은 하기와 같다: DIPAS/퍼지/플라즈마/퍼지 = 1.0s/10s/10*s/10s. 사이클을 각각 250 사이클, 500 사이클, 1000, 및 1500 사이클 동안 반복하였다. 실리콘 니트라이드에 대한 성장률은 사이클의 수에 대한 두께의 그래프로부터 0.15 Å/사이클로서 계산되었다.
- [0174] 실시예 2. 트리메틸알루미늄(TMA), 디-이소-프로필아미노실란(DIPAS), 및 질소 플라즈마를 사용한 PEALD 알루미늄 도핑된 실리콘 니트라이드 막
- [0175] 실리콘 웨이퍼를 13.56 MHz 직접 플라즈마와 함께 샤워헤드 설계를 갖는 CN-1 반응기에 로딩하고, 2 torr의 챔버 압력과 함께 300°C까지 가열하였다. 금속 전구체로서 트리메틸알루미늄(TMA) 및 오가노아미노실란 전구체로서 디-이소-프로필아미노실란(DIPAS)을 증기 드로우 방법을 이용하여 반응기로 전달하였다. AR= 13:1(폭= 80 nm, 깊이= 1050 nm)을 갖는 패턴 웨이퍼 피스를 단차 피복을 시험하기 위해 사용하였다. ALD 사이클은 표 1에

제공되고 하기 공정 파라미터를 사용한 공정 단계를 포함하였다.

- [0176] a. 반응기를 준비하고 웨이퍼를 로딩하는 단계
- [0177] √ 챔버 압력: 2 torr
- [0178] b. 반응기에 금속 전구체를 도입하는 단계
- [0179] √ N₂의 총 유량: 1000 sccm
- [0180] √ TMA 펄스: 0.1초
- [0181] c. 퍼징하는 단계
- [0182] √ N₂의 총 유량: 1000 sccm
- [0183] √ 퍼징 시간: 10초
- [0184] d. 플라즈마를 도입하는 단계
- [0185] √ N₂의 총 유량: 1000 sccm
- [0186] √ 플라즈마 출력: 125W
- [0187] √ 플라즈마 펄스: 5초
- [0188] e. 퍼징하는 단계
- [0189] √ N₂의 총 유량: 1000 sccm
- [0190] √ 퍼징 시간: 10초
- [0191] f. 반응기에 오가노아미노실란 전구체를 도입하는 단계
- [0192] √ N₂의 총 유량: 1000 sccm
- [0193] √ DIPAS 펄스: 1초
- [0194] g. 퍼징하는 단계
- [0195] √ N₂의 총 유량: 1000 sccm
- [0196] √ 퍼징 시간: 10초
- [0197] h. 플라즈마를 도입하는 단계
- [0198] √ N₂의 총 유량: 1000 sccm
- [0199] √ 플라즈마 출력: 125W
- [0200] √ 플라즈마 펄스: 10초
- [0201] i. 퍼징하는 단계
- [0202] √ N₂의 총 유량: 1000 sccm
- [0203] √ 퍼징 시간: 10초
- [0204] 본 실시예에서, 단계 b 내지 단계 e를 갖는 알루미늄 니트라이드로 이루어진 1회 슈퍼 사이클(super cycle)을 1회 반복하고, 이후에, 단계 f 내지 단계 i를 갖는 실리콘 니트라이드를 20회 반복하였다(즉, 슈퍼 사이클 = 알루미늄 니트라이드: (TMA/퍼지/플라즈마/퍼지 = 0.1s/10s/5*s/10s) × 1 사이클 + 실리콘 니트라이드: (DIPAS/퍼지/플라즈마/퍼지 = 1.0s/10s/10*s/10s) × 20 사이클). 슈퍼 사이클을 50회 반복하였다(즉, (알루미늄 니트라이드: (TMA/퍼지/플라즈마/퍼지 = 0.1s/10s/5*s/10s) × 1 사이클) + 실리콘 니트라이드: (DIPAS/퍼지/플라즈마/퍼지 = 1.0s/10s/10*s/10s) × 20) × 50 사이클. TEM 측정은 하기 두께를 나타내었다: 상부 상에서의 알루미늄 도핑된 실리콘 니트라이드 = 270 Å, 이는 29 Å 알루미늄 니트라이드를 추정하여 약 0.24 Å/사이클

의 실리콘 니트라이드 성장물에 해당하고, 이는 알루미늄 니트라이드 및 실리콘 니트라이드의 교대 증착 (alternating deposition)을 통한 실리콘 니트라이드의 성장물의 상당한 개선을 나타내며, 즉, 증착된 알루미늄 니트라이드 층은 실리콘 니트라이드의 증착을 신장시킨다. 단차 피복: 중간 56% 및 하부 67%.

- [0205] 비교예 3a. 트리메틸알루미늄(TMA) 및 질소 플라즈마를 사용한 PEALD 알루미늄 니트라이드 막
- [0206] 실리콘 웨이퍼를 13.56 MHz 직접 플라즈마와 함께 샤워헤드 설계를 갖는 CN-1 반응기에 로딩하고, 2 torr의 챔버 압력과 함께 300℃까지 가열하였다. 트리메틸알루미늄(TMA)을 금속 전구체로서 사용하고, 질소 플라즈마를 플라즈마 소스로서 사용하였다. ALD 사이클을 하기 공정 파라미터를 이용하여 수행하였다.
- [0207] a. 반응기를 준비하고 웨이퍼를 로딩하는 단계
- [0208] √ 챔버 압력: 2 torr
- [0209] b. 반응기에 금속 전구체를 도입하는 단계
- [0210] √ N₂ 총 유량: 1000 sccm
- [0211] √ TMA 펄스: 0.5초
- [0212] c. 퍼징하는 단계
- [0213] √ N₂의 총 유량: 1000 sccm
- [0214] √ 퍼징 시간: 10초
- [0215] d. 플라즈마를 도입하는 단계
- [0216] √ N₂ 총 유량: 1000 sccm
- [0217] √ 플라즈마 출력: 125W
- [0218] √ 플라즈마 펄스: 5초
- [0219] e. 퍼징하는 단계
- [0220] √ N₂의 총 유량: 1000 sccm
- [0221] √ 퍼징 시간: 10초
- [0222] 단계 b 내지 단계 e를 각각 100 사이클, 200 사이클, 및 300 사이클 동안 반복하였다. 알루미늄 니트라이드에 대한 성장률은 사이클의 수에 대한 두께의 그래프로부터 0.72 Å/사이클로서 계산되었다.
- [0223] 실시예 3. 트리메틸알루미늄(TMA) 및 디-이소-프로필아미노실란(DIPAS), 및 질소 플라즈마를 사용한 PEALD 알루미늄 도핑된 실리콘 니트라이드 막
- [0224] 실리콘 웨이퍼를 13.56 MHz 직접 플라즈마와 함께 샤워헤드 설계를 갖는 CN-1 반응기에 로딩하고, 2 torr의 챔버 압력과 함께 300℃까지 가열하였다. 금속 전구체로서 트리메틸알루미늄(TMA) 및 오가노아미노실란 전구체로서 디-이소-프로필아미노실란(DIPAS)을 증기 드로우 방법을 이용하여 반응기로 전달하였다. 질소 플라즈마를 플라즈마로서 사용하였다. AR= 13:1(폭= 80 nm, 깊이= 1050 nm)을 갖는 패턴 웨이퍼 피스를 단차 피복을 시험하기 위해 사용하였다. 이러한 실험에서, 단계 b 내지 단계 e를 갖는 알루미늄 니트라이드로 이루어진 1회 수퍼 사이클을 1회 반복하고, 이후에, 단계 f 내지 단계 i를 10회 반복하였다(즉, 수퍼 사이클 =(알루미늄 니트라이드: (TMA/퍼지/플라즈마/퍼지 = 0.5s/10s/5*s/10s) × 1 사이클 + 실리콘 니트라이드: 10 사이클 동안 (DIPAS/퍼지/플라즈마/퍼지 = 1.0s/10s/10*s/10s))). 수퍼 사이클을 50회 반복하였다(즉, (알루미늄 니트라이드: (TMA/퍼지/플라즈마/퍼지 = 0.5s/10s/5*s/10s) × 1 사이클 + (실리콘 니트라이드: 10 사이클 동안 (DIPAS/퍼지/플라즈마/퍼지 = 1.0s/10s/10*s/10s) × 50 사이클)). TEM 측정은 하기 두께를 나타내었다: 상부 상에서의 알루미늄 도핑된 실리콘 니트라이드 = 175 Å, 이는 36 Å 알루미늄 니트라이드를 추정하여 약 0.28 Å/사이클의 실리콘 니트라이드 성장물에 해당하며, 이는 알루미늄 니트라이드 및 실리콘 니트라이드의 교대 증착을 통해 실리콘 니트라이드의 성장물의 상당한 개선을 나타내며, 즉, 증착된 알루미늄 니트라이드 층은 실리콘 니트라이드의 증착을 신장시킨다. 단차 피복: 중간 68% 및 하부 82%; 이는, 금속 전구체의 도입이 단차 피복을 더욱 향상시킴을 나타낸다. 증착된 알루미늄 도핑된 실리콘 니트라이드의 이차 이온 질량 분광법(SIMS) 측정은 Si, 31 원자%, Al,

8.5 원자%, N, 47 원자%, C, 2 원자%, O, 1.7 원자%, 및 H, 9.5 원자%를 나타낸다.

- [0225] 비교예 4a. 트리스(디메틸아미노)알루미늄(TDMAA) 및 질소 플라즈마를 사용한 PEALD 알루미늄 니트라이드 막
- [0226] 실리콘 웨이퍼를 13.56 MHz 직접 플라즈마와 함께 샤워헤드 설계를 갖는 CN-1 반응기에 로딩하고, 2 torr의 챔버 압력과 함께 300℃까지 가열하였다. 금속 전구체로서 트리스(디메틸아미노)알루미늄(TDMAA). ALD 사이클을 하기 공정 파라미터를 이용하여 수행하였다.
- [0227] a. 반응기를 준비하고 웨이퍼를 로딩하는 단계
- [0228] √ 챔버 압력: 2 torr
- [0229] b. 반응기에 금속 전구체를 도입하는 단계
- [0230] √ N₂ 총 유량: 1000 sccm
- [0231] √ TDMAA 펄스: 2초
- [0232] c. 퍼징하는 단계
- [0233] √ N₂의 총 유량: 1000 sccm
- [0234] √ 퍼징 시간: 10초
- [0235] d. 플라즈마를 도입하는 단계
- [0236] √ N₂ 총 유량: 1000 sccm
- [0237] √ 플라즈마 출력: 125W
- [0238] √ 플라즈마 펄스: 5초
- [0239] e. 퍼징하는 단계
- [0240] √ N₂의 총 유량: 1000 sccm
- [0241] √ 퍼징 시간: 10초
- [0242] 단계 b 내지 단계 e를 각각 100 사이클, 200 사이클, 및 300 사이클 동안 반복하였다. 알루미늄 니트라이드에 대한 성장률은 사이클의 수에 대한 두께의 그래프로부터 0.60 Å/사이클로서 계산되었다.
- [0243] 실시예 4. 트리스(디메틸아미노)알루미늄(TDMAA) 및 디-이소-프로필아미노실란(DIPAS), 및 질소 플라즈마를 사용한 PEALD 알루미늄 도핑된 실리콘 니트라이드 막
- [0244] 실리콘 웨이퍼를 13.56 MHz 직접 플라즈마와 함께 샤워헤드 설계를 갖는 CN-1 반응기에 로딩하고, 2 torr의 챔버 압력과 함께 300℃까지 가열하였다. 금속 전구체로서 트리스(디메틸아미노)알루미늄(TDMAA) 및 오가노아미노실란 전구체로서 디-이소-프로필아미노실란(DIPAS)을 증기 드로우 방법을 이용하여 반응기로 전달하였다. 질소 플라즈마를 플라즈마에 대해 사용하였다. AR= 12:1(폭= 84 nm, 깊이= 1030 nm)을 갖는 패턴 웨이퍼 피스를 단차 피복을 시험하기 위해 사용하였다. 이러한 실험에서, 단계 b 내지 단계 e를 갖는 알루미늄 니트라이드로 이루어진 1회 수퍼 사이클을 1회 반복하고, 단계 f 내지 단계 i를 10회 동안 반복하였다(즉, 수퍼 사이클 = (알루미늄 니트라이드: (TDMAA/퍼지/플라즈마/퍼지 = 2s/10s/5*s/10s) × 1 사이클 + 실리콘 니트라이드: 10회 사이클 동안 (DIPAS/퍼지/플라즈마/퍼지 = 1.0s/10s/10*s/10s)). 수퍼 사이클을 100회 동안 반복하였다(즉, (알루미늄 니트라이드: (TMA/퍼지/플라즈마/퍼지 = 2s/10s/5*s/10s) × 1 사이클 + 실리콘 니트라이드: 10 사이클 동안 (DIPAS/퍼지/플라즈마/퍼지 = 1.0s/10s/10*s/10s)) × 100 사이클. 도 1을 참조로 하여, TEM 측정(도 1)은 하기 두께를 나타내었다: 상부 상에서의 알루미늄 도핑된 실리콘 니트라이드 = 320 Å, 이는 60 Å 알루미늄 니트라이드를 추정하여 약 0.26 Å/사이클의 실리콘 니트라이드 성장물에 해당하는데, 이는 알루미늄 니트라이드 및 실리콘 니트라이드의 교대 증착을 통해 실리콘 니트라이드의 성장물의 상당한 개선을 나타내며, 즉, 증착된 알루미늄 니트라이드 층은 실리콘 니트라이드의 증착을 신장시킨다. 단차 피복: 중간 69% 및 하부 78%는 또한, 금속 전구체의 도입이 단차 피복을 더욱 향상시킴을 나타낸다.
- [0245] 비교예 5a. 트리스(디메틸아미노)알루미늄(TDMAA) 및 암모니아 플라즈마를 사용한 PEALD 알루미늄 니트라이드 막

- [0246] 실리콘 웨이퍼를 13.56 MHz 직접 플라즈마와 함께 샤워헤드 설계를 갖는 CN-1 반응기에 로딩하고, 2 torr의 챔버 압력과 함께 300℃까지 가열하였다. 트리스(디메틸아미노)알루미늄(TDMAA)을 금속 전구체로서 사용하고, 암모니아 플라즈마를 플라즈마 소스로서 사용하였다. ALD 사이클을 하기 공정 파라미터를 이용하여 수행하였다.
- [0247] a. 반응기를 준비하고 웨이퍼를 로딩하는 단계
- [0248] √ 챔버 압력: 2 torr
- [0249] b. 반응기에 금속 전구체를 도입하는 단계
- [0250] √ 아르곤 총 유량: 1050 sccm
- [0251] √ TDMAA 펄스: 2초
- [0252] c. 퍼징하는 단계
- [0253] √ 아르곤 총 유량: 1000 sccm
- [0254] √ 퍼징 시간: 20초
- [0255] d. 플라즈마를 도입하는 단계
- [0256] √ 아르곤 총 유량: 1000 sccm
- [0257] √ 암모니아의 유량: 300 sccm
- [0258] √ 플라즈마 출력: 125W
- [0259] √ 플라즈마 펄스: 5초
- [0260] e. 퍼징하는 단계
- [0261] √ 아르곤 총 유량: 1000 sccm
- [0262] √ 퍼징 시간: 20초
- [0263] 단계 b 내지 단계 e를 각각 100 사이클, 200 사이클, 및 300 사이클 동안 반복하였다. 알루미늄 니트라이드에 대한 성장률은 사이클의 수에 대한 두께의 그래프로부터 0.74 Å/사이클로서 계산되었다.
- [0264] 비교예 5b. 디-이소-프로필아미노실란(DIPAS) 및 암모니아 플라즈마를 사용한 PEALD 실리콘 니트라이드 막
- [0265] 실리콘 웨이퍼를 13.56 MHz 직접 플라즈마와 함께 샤워헤드 설계를 갖는 CN-1 반응기에 로딩하고, 2 torr의 챔버 압력과 함께 300℃까지 가열하였다. 디-이소-프로필아미노실란(DIPAS)을 오가노아미노실란 전구체로서 사용하고, 암모니아 플라즈마를 플라즈마 소스로서 사용하였다. DIPAS/퍼지/플라즈마/퍼지 = 1.0s/10s/10*s/15s로 이루어진 사이클을 500회 사이클 동안 반복하여 23Å을 제공하는데, 이는 약 0.046 Å/사이클의 실리콘 니트라이드 성장률에 해당한다.
- [0266] 실시예 5. 트리스(디메틸아미노)알루미늄(TDMAA), 디-이소-프로필아미노실란(DIPAS), 및 암모니아 플라즈마를 사용한 PEALD 알루미늄 도핑된 실리콘 니트라이드 막
- [0267] 실리콘 웨이퍼를 13.56 MHz 직접 플라즈마와 함께 샤워헤드 설계를 갖는 CN-1 반응기에 로딩하고, 2 torr의 챔버 압력과 함께 300℃까지 가열하였다. 금속 전구체로서 트리스(디메틸아미노)알루미늄(TDMAA) 및 오가노아미노실란으로서 디-이소-프로필아미노실란(DIPAS)을 증기 드로우 방법을 이용하여 반응기로 전달하였다. 암모니아 플라즈마를 플라즈마 소스로서 사용하였다. AR= 14:1(폭= 78 nm, 깊이= 1020 nm)을 갖는 패턴 웨이퍼 피스를 단차 피복을 시험하기 위해 사용하였다. 이러한 실험에서, 표 1에서 단계 b 내지 단계 e를 갖는 알루미늄 니트라이드로 이루어진 1회 수퍼 사이클을 1회 반복하고, 이후에, 표 1에서 단계 f 내지 단계 i를 10회 반복하였다(즉, 수퍼 사이클 = (알루미늄 니트라이드: (TDMAA/퍼지/플라즈마/퍼지 = 2s/20s/5*s/20s) × 1 사이클 + 실리콘 니트라이드: 30 사이클 동안 (DIPAS/퍼지/플라즈마/퍼지 = 1.0s/10s/10*s/15s)). 수퍼 사이클을 100회 동안 반복하였다(즉, (알루미늄 니트라이드: (TDMAA/퍼지/플라즈마/퍼지 = 2s/20s/5*s/20s) × 1 사이클 + 실리콘 니트라이드: 30 사이클 동안 (DIPAS/퍼지/플라즈마/퍼지 = 1.0s/10s/10*s/15s)) × 50 사이클. TEM 측정은 하기 두께를 나타내었다: 상부 상에서의 알루미늄 도핑된 실리콘 니트라이드 = 160 Å, 이는 38 Å 알루미늄 니트라이드를 추정하여 약 0.08 Å/사이클의 실리콘 니트라이드 성장률에 해당하는데, 이는 알루미늄 니트라이드 및 실리콘 니트라이드의 교대 증착을 통해 실리콘 니트라이드의 성장률의 상당한 개선을 나타내며, 즉, 증착된 알루미늄 니

트라이드 층은 실리콘 니트라이드의 증착을 신장시킨다. 단차 피복: 중간 69% 및 하부 69%는 알루미늄 전구체의 도입이 단차 피복을 더욱 향상시킴을 나타낸다. 증착된 알루미늄 도핑된 실리콘 니트라이드의 이차-이온 질량 분광법(SIMS) 측정은 Si, 21.2 원자%, Al, 2.6 원자%, N, 42 원자%, C, 0.01 원자%, O, 5.5 원자%, H, 18.6 원자%를 나타낸다.

- [0268] 비교예 6a. 비스(3차-부틸아미노)실란(BTBAS) 및 질소 플라즈마를 사용한 PEALD 실리콘 니트라이드 막
- [0269] 실리콘 웨이퍼를 13.56 MHz 직접 플라즈마와 함께 샤워헤드 설계를 갖는 CN-1 반응기에 로딩하고, 2 torr의 챔버 압력과 함께 300℃까지 가열하였다. 비스(3차-부틸아미노)실란(BTBAS)을 오가노아미노실란 전구체로서 사용하고, 암모니아 플라즈마를 플라즈마 소스로서 사용하였다. BTBAS/퍼지/플라즈마/퍼지 = 1.0s/10s/10*s/10s로 이루어진 사이클을 각각 500, 1000, 및 1500 사이클 동안 반복하였다. 알루미늄 니트라이드에 대한 성장률은 사이클의 수에 대한 두께의 그래프로부터 0.28 Å/사이클로서 계산되었다.
- [0270] 실시예 6. 트리메틸알루미늄(TMA), 비스(3차-부틸아미노)실란(BTBAS), 및 질소 플라즈마를 사용한 PEALD 알루미늄 도핑된 실리콘 니트라이드 막
- [0271] 실리콘 웨이퍼를 13.56 MHz 직접 플라즈마와 함께 샤워헤드 설계를 갖는 CN-1 반응기에 로딩하고, 2 torr의 챔버 압력과 함께 300℃까지 가열하였다. 금속 전구체로서 트리메틸알루미늄(TMA) 및 오가노아미노실란 전구체로서 비스(3차-부틸아미노)실란(BTBAS)을 증기 드로우 방법을 이용하여 반응기로 전달하였다. AR= 14:1(폭= 74 nm, 깊이= 1006 nm)을 갖는 패턴 웨이퍼 피스를 단차 피복을 시험하기 위해 사용하였다. 이러한 실험에서, 표 1에서 단계 b 내지 단계 e를 갖는 알루미늄 니트라이드로 이루어진 1회 수퍼 사이클을 1회 반복하고, 이후에 표 1에서 단계 f 내지 단계 i를 10회 반복하였다(즉, 수퍼 사이클 = (알루미늄 니트라이드: (TMA/퍼지/플라즈마/퍼지 = 0.5s/10s/5*s/10s) × 1 사이클 + 실리콘 니트라이드: 10 사이클 동안 (BTBAS/퍼지/플라즈마/퍼지 = 1.0s/10s/10*s/10s). 수퍼 사이클을 90회 반복하였다(즉, (알루미늄 니트라이드: (TMA/퍼지/플라즈마/퍼지 = 0.5s/10s/5*s/10s) × 1 사이클 + 실리콘 니트라이드: 10 사이클 동안 (BTBAS/퍼지/플라즈마/퍼지 = 1.0s/10s/10*s/10s)) × 70 사이클. 도 2를 참조로 하여, TEM 측정(도 2)은 하기 두께를 나타낸다. 상부 상에서의 알루미늄 도핑된 실리콘 니트라이드 = 320 Å, 이는 50 Å 알루미늄 니트라이드를 추정하여 약 0.39 Å/사이클의 실리콘 니트라이드 성장률에 해당하는데, 이는 이는 알루미늄 니트라이드 및 실리콘 니트라이드의 교대 증착을 통해 실리콘 니트라이드의 성장률의 상당한 개선을 나타내며, 즉, 증착된 알루미늄 니트라이드 층은 실리콘 니트라이드의 증착을 신장시킨다. 단차 피복: 중간 81% 및 하부 94%는 또한, TMA의 도입이 단차 피복을 더욱 향상시킴을 나타낸다. 증착된 알루미늄 도핑된 실리콘 니트라이드의 2차-이온 질량 분광법(SIMS) 측정은 Si, 33.3 원자%, Al, 7.1 원자%, N, 45.2 원자%, C, 2.4 원자%, O, 0.7 원자%, H, 11.3 원자%를 나타낸다.
- [0272] 비교예 7a. 트리메틸알루미늄(TMA) 및 암모니아 플라즈마를 사용한 PEALD 알루미늄 니트라이드 막
- [0273] 실리콘 웨이퍼를 13.56 MHz 직접 플라즈마와 함께 샤워헤드 설계를 갖는 CN-1 반응기에 로딩하고, 2 torr의 챔버 압력과 함께 300℃까지 가열하였다. 트리메틸알루미늄(TMA)을 금속 전구체로서 사용하고, 암모니아 플라즈마를 플라즈마 소스로서 사용하였다. ALD 사이클을 하기 공정 파라미터를 이용하여 수행하였다.
- [0274] a. 반응기를 준비하고 웨이퍼를 로딩하는 단계
- [0275] √ 챔버 압력: 2 torr
- [0276] b. 반응기에 금속 전구체를 도입하는 단계
- [0277] √ 아르곤 총 유량: 1000 sccm
- [0278] √ TMA 펄스: 0.5초
- [0279] c. 퍼징하는 단계
- [0280] √ 아르곤 총 유량: 1000 sccm
- [0281] √ 퍼징 시간: 10초
- [0282] d. 플라즈마를 도입하는 단계
- [0283] √ 아르곤의 총 유량: 1000 sccm
- [0284] √ 암모니아의 유량: 500 sccm

- [0285] √ 플라즈마 출력: 125W
- [0286] √ 플라즈마 펄스: 5초
- [0287] e. 퍼징하는 단계
- [0288] √ 아르곤 총 유량: 1000 sccm
- [0289] √ 퍼징 시간: 10초
- [0290] 단계 b 내지 단계 e를 각각 200회 사이클 및 300회 사이클 동안 반복하였다. 알루미늄 니트라이드에 대한 성장률은 사이클의 수에 대한 두께의 그래프로부터 1.21 Å/사이클로서 계산되었다.
- [0291] 비교예 7b. 비스(3차-부틸아미노실란(BTBAS) 및 암모니아 플라즈마를 사용한 PEALD 실리콘 니트라이드 막
- [0292] 실리콘 웨이퍼를 13.56 MHz 직접 플라즈마와 함께 샤워헤드 설계를 갖는 CN-1 반응기에 로딩하고, 2 torr의 챔버 압력과 함께 300°C까지 가열하였다. 비스(3차-부틸아미노실란(BTBAS)을 오가노아미노실란 전구체로서 사용하고, 암모니아 플라즈마를 플라즈마 소스로서 사용하였다. BTBAS/퍼지/플라즈마/퍼지 = 1.0s/10s/10*s/15s로 이루어진 사이클을 500, 1000, 및 1500 사이클 동안 반복하였다. 실리콘 니트라이드에 대한 성장률은 사이클의 수에 대한 두께의 그래프로부터 0.045 Å/사이클로서 계산되었다.
- [0293] 실시예 7. 트리메틸알루미늄(TMA), 비스(3차-부틸아미노)실란(BTBAS), 및 암모니아 플라즈마를 사용한 PEALD 알루미늄 도핑된 실리콘 니트라이드 막
- [0294] 실리콘 웨이퍼를 13.56 MHz 직접 플라즈마와 함께 샤워헤드 설계를 갖는 CN-1 반응기에 로딩하고, 2 torr의 챔버 압력과 함께 300°C까지 가열하였다. 금속 전구체로서 트리메틸알루미늄(TMA) 및 오가노아미노실란 전구체로서 비스(3차-부틸아미노)실란(BTBAS)을 증기 드로우 방법을 이용하여 반응기로 전달하였다. 암모니아 플라즈마를 플라즈마로서 사용하였다. AR= 14:1(폭= 74 nm, 깊이= 1006 nm)을 갖는 패턴 웨이퍼 피스를 단차 피복을 시험하기 위해 사용하였다. 이러한 실험에서, 표 1에서 단계 b 내지 단계 e를 갖는 알루미늄 니트라이드로 이루어진 1회 수퍼 사이클을 1회 반복하고, 이후에, 표 1에서 단계 f 내지 단계 i를 10회 반복하였다(즉, 수퍼 사이클 = (알루미늄 니트라이드: (TMA/퍼지/플라즈마/퍼지 = 0.5s/10s/5*s/10s) × 1 사이클 + 실리콘 니트라이드: 20회 사이클 동안 (BTBAS/퍼지/플라즈마/퍼지 = 1.0s/10s/10*s/10s). 수퍼 사이클을 45회 반복하였다(즉, (알루미늄 니트라이드: (TMA/퍼지/플라즈마/퍼지 = 0.5s/10s/5*s/10s) × 1 사이클 + 실리콘 니트라이드: 20 사이클 동안 (BTBAS/퍼지/플라즈마/퍼지 = 1.0s/10s/10*s/10s)) × 45 사이클. TEM 측정은 하기 두께를 나타내었다: 상부 상에서의 알루미늄 도핑된 실리콘 니트라이드 = 160 Å, 이는 55 Å 알루미늄 니트라이드를 추정하여 약 0.12 Å/사이클의 실리콘 니트라이드 성장물에 해당하는데, 이는 알루미늄 니트라이드 및 실리콘 니트라이드의 교대 증착을 통해 실리콘 니트라이드의 성장물의 상당한 개선을 나타내며, 즉, 증착된 알루미늄 니트라이드 층은 실리콘 니트라이드의 증착을 신장시킨다. 단차 피복: 중간 88% 및 하부 91%는 또한, TMA 도입이 단차 피복을 더욱 향상시킴을 나타낸다.
- [0295] 비교예 8a. 디-이소-프로필아미노디실란(DIPADS) 및 질소 플라즈마를 사용한 PEALD 실리콘 니트라이드 막
- [0296] 실리콘 웨이퍼를 13.56 MHz 직접 플라즈마와 함께 샤워헤드 설계를 갖는 CN-1 반응기에 로딩하고, 2 torr의 챔버 압력과 함께 300°C까지 가열하였다. 디-이소-프로필아미노디실란(DIPADS)를 실리콘 전구체로서 사용하고, 질소 플라즈마를 플라즈마로서 사용하였다. ALD 사이클은 하기와 같다: DIPADS/퍼지/플라즈마/퍼지 = 1.0s/10s/15*s/5s. 사이클을 각각 250 사이클, 500 사이클, 및 750 사이클 동안 반복하였다. 실리콘 니트라이드에 대한 성장률은 사이클의 수에 대한 두께의 그래프로부터 0.38 Å/사이클로서 계산되었다.
- [0297] 비교예 8b. 트리메틸갈륨(TMGa) 및 질소 플라즈마를 사용한 PEALD 갈륨 니트라이드 막
- [0298] 실리콘 웨이퍼를 13.56 MHz 직접 플라즈마와 함께 샤워헤드 설계를 갖는 CN-1 반응기에 로딩하고, 2 torr의 챔버 압력과 함께 300°C까지 가열하였다. 트리메틸갈륨을 갈륨 전구체로서 사용하고, 질소 플라즈마를 플라즈마로서 사용하였다. ALD 사이클은 하기와 같다: TMGa/퍼지/플라즈마/퍼지 = 0.5s/10s/15*s/5s. 사이클을 각각 100 사이클, 200 사이클, 및 400 사이클 동안 반복하였다. 갈륨 니트라이드에 대한 성장률은 사이클의 수에 대한 두께의 그래프로부터 0.42 Å/사이클로서 계산되었다.
- [0299] 실시예 8. 트리메틸갈륨(TMGa), 디-이소-프로필아미노디실란(DIPADS), 및 질소 플라즈마를 사용한 PEALD 갈륨 도핑된 실리콘 니트라이드 막

[0300] 실리콘 웨이퍼를 13.56 MHz 직접 플라즈마와 함께 샤워헤드 설계를 갖는 CN-1 반응기에 로딩하고, 2 torr의 챔버 압력과 함께 300°C까지 가열하였다. 금속 전구체로서 트리메틸갈륨(TMGa) 및 오가노아미노실란 전구체로서 디-이소-프로필아미노디실란(DIPADS)을 증기 드로우 방법을 이용하여 반응기로 전달하였다. 이러한 실험에서, 표 1에서 단계 b 내지 단계 e를 갖는 갈륨 니트라이드로 이루어진 1회 수퍼 사이클을 1회 반복하고, 이후에, 표 1에서 단계 f 내지 단계 i를 20회 반복하였다(즉, 수퍼 사이클 = (갈륨 니트라이드: (TMGa/퍼지/플라즈마/퍼지 = 0.5s/10s/15*s/5s) × 1 사이클 + 실리콘 니트라이드: 20회 사이클 동안 (DIPADS/퍼지/플라즈마/퍼지 = 1.0s/10s/15*s/5s)). 수퍼 사이클을 25회 동안 반복하였다(즉, (갈륨 니트라이드: (TMGa/퍼지/플라즈마/퍼지 = 0.5s/10s/15*s/5s) × 1 사이클 + 실리콘 니트라이드: 20 사이클 동안 (DIPADS/퍼지/플라즈마/퍼지 = 1.0s/10s/15*s/5s)) × 25 사이클). TEM 측정은 하기 두께를 나타내었다: 갈륨 도핑된 실리콘 니트라이드 = 250 Å, 이는 11 Å 갈륨 니트라이드를 추정하여 약 0.48 Å/사이클(단지 DIPADS를 사용한 PEALD 실리콘 니트라이드와 비교하여 약 28% 증가)의 실리콘 니트라이드 성장물에 해당하는데, 이는 갈륨 니트라이드 및 실리콘 니트라이드의 교대 증착을 통해 실리콘 니트라이드의 성장물의 상당한 개선을 나타내며, 즉, 증착된 갈륨 니트라이드 층은 실리콘 니트라이드의 증착을 신장시킨다. 다른 실험에서, 표 1에서 단계 b 내지 단계 e를 갖는 갈륨 니트라이드로 이루어진 1회 수퍼 사이클을 1회 반복하고, 이후에 표 1에서 단계 f 내지 단계 i를 5회 동안 반복하였다(즉, 수퍼 사이클 = (갈륨 니트라이드: (TMGa/퍼지/플라즈마/퍼지 = 0.5s/10s/15*s/5s) × 1 사이클 + 실리콘 니트라이드: 5회 사이클 동안 (DIPADS/퍼지/플라즈마/퍼지 = 1.0s/10s/15*s/5s)). 수퍼 사이클을 100회 반복하였다(즉, (갈륨 니트라이드: (TMGa/퍼지/플라즈마/퍼지 = 0.5s/10s/15*s/5s) × 1 사이클 + 실리콘 니트라이드: 5회 사이클 동안 (DIPADS/퍼지/플라즈마/퍼지 = 1.0s/10s/15*s/5s) × 100 사이클). TEM 측정은 하기 두께를 나타내었다: 갈륨 도핑된 실리콘 니트라이드 = 320 Å, 이는 42 Å 갈륨 니트라이드를 추정하여 약 0.56 Å/사이클(단지 DIPADS를 사용하여 PEALD 실리콘 니트라이드와 비교하여 47% 증가)의 실리콘 니트라이드 성장물에 해당하는데, 이는 갈륨 니트라이드 및 실리콘 니트라이드의 교대 증착을 통해 실리콘 니트라이드의 성장물의 상당한 개선을 나타내며, 즉, 증착된 갈륨 니트라이드 층은 실리콘 니트라이드의 증착을 상당히 신장시킨다.

[0301] 비교예 9a. 테트라키스(디메틸아미노)티탄(TDMAT) 및 질소 플라즈마를 사용한 PEALD 티탄 니트라이드 막

[0302] 실리콘 웨이퍼를 13.56 MHz 직접 플라즈마와 함께 샤워헤드 설계를 갖는 CN-1 반응기에 로딩하고, 2 torr의 챔버 압력과 함께 300°C까지 가열하였다. TDMAT를 티탄 전구체로서 사용하고, 질소 플라즈마를 플라즈마 소스로서 사용하였다. ALD 사이클은 하기와 같다: TDMAT/퍼지/플라즈마/퍼지 = 1s/20s/5*s/10s. 사이클을 각각 50 사이클, 100 사이클, 및 200 사이클 동안 반복하였다. 티탄 니트라이드에 대한 성장물은 사이클의 수에 대한 두께의 그래프로부터 1.11 Å/사이클로서 계산되었다.

[0303] 실시예 9. 테트라키스(디메틸아미노)티탄(TDMAT), 디-이소-프로필아미노실란(DIPAS), 및 질소 플라즈마를 사용한 PEALD 티탄 도핑된 실리콘 니트라이드 막

[0304] 실리콘 웨이퍼를 13.56 MHz 직접 플라즈마와 함께 샤워헤드 설계를 갖는 CN-1 반응기에 로딩하고, 2 torr의 챔버 압력과 함께 300°C까지 가열하였다. 금속 전구체로서 테트라키스(디메틸아미노)티탄(TDMAT) 및 오가노아미노실란 전구체로서 디-이소-프로필아미노실란(DIPAS)을 각각 Ar 버블링(Ar 유량 = 50 sccm) 및 증기 드로우 방법을 이용하여 반응기에 전달하였다. 이러한 실험에서, 표 1에서 단계 b 내지 단계 e를 갖는 티탄 니트라이드로 이루어진 1회 수퍼 사이클을 2회 반복하고, 이후에 표 1에서 단계 f 내지 단계 i를 20회 반복하였다(즉, 수퍼 사이클 = (티탄 니트라이드: (TDMAT/퍼지/플라즈마/퍼지 = 1s/20s/5*s/10s) × 2 사이클 + 실리콘 니트라이드: 20 사이클 동안 (DIPAS/퍼지/플라즈마/퍼지 = 1.0s/10s/10*s/10s)). 수퍼 사이클을 40회 반복하였다(즉, (티탄 니트라이드: (TDMAT/퍼지/플라즈마/퍼지 = 1s/20s/5*s/10s) × 2 사이클 + 실리콘 니트라이드: 20 사이클 동안 (DIPAS/퍼지/플라즈마/퍼지 = 1.0s/10s/10*s/10s)) × 40 사이클. TEM 측정은 하기 두께를 나타내었다: 티탄 도핑된 실리콘 니트라이드 = 230 Å, 이는 36 Å의 티탄 니트라이드의 XRF 측정을 기초로 하여 약 0.24 Å/사이클의 실리콘 니트라이드 성장물에 해당하며, 이는 티탄 니트라이드 및 실리콘 니트라이드의 교대 증착을 통해 실리콘 니트라이드의 성장물의 상당한 개선을 나타내며, 즉, 증착된 티탄 니트라이드 층은 실리콘 니트라이드의 증착을 신장시킨다. 다른 실험에서, 표 1에서 단계 b 내지 단계 e를 갖는 티탄 니트라이드로 이루어진 1회 수퍼 사이클을 3회 동안 반복하고, 이후에, 표 1에서 단계 f 내지 단계 i를 20회 반복하였다(즉, 수퍼 사이클 = (티탄 니트라이드: (TDMAT/퍼지/플라즈마/퍼지 = 1s/20s/5*s/10s) × 3 사이클 + 실리콘 니트라이드: 20 사이클 동안 (DIPAS/퍼지/플라즈마/퍼지 = 1.0s/10s/10*s/10s)). 수퍼 사이클을 40회 반복하였다(즉, (티탄 니트라이드: (TDMAT/퍼지/플라즈마/퍼지 = 1s/20s/5*s/10s) × 3 사이클 + 실리콘 니트라이드: 20 사이클 동안 (DIPAS/퍼지/플라즈마/퍼지 = 1.0s/10s/10*s/10s)) × 40 사이클. TEM 측정은 하기 두께를 나타내었다: 티탄 도핑된 실리콘 니트라이드 = 285 Å, 이는 65 Å의 티탄 니트라이드의 XRF 측정을 기초로 하여 약 0.28 Å/사이클(단지 DIPAS

를 사용하여 PEALD 실리콘 니트라이드와 비교하여 약 26% 증가)의 실리콘 니트라이드 성장률에 해당하는데, 이는 티탄 니트라이드 및 실리콘 니트라이드의 교대 증착을 통해 실리콘 니트라이드의 성장률의 상당한 개선을 나타내며, 즉, 증착된 티탄 니트라이드 층은 실리콘 니트라이드의 증착을 상당히 신장시킨다.

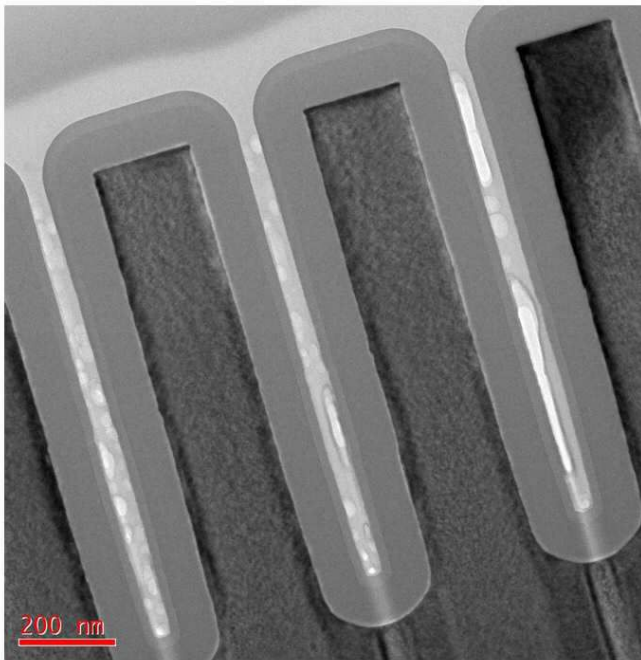
[0305] 실시예 10. 테트라키스(디메틸아미노)티탄(TDMAT), 비스(3차-부틸아미노)실란(BTBAS), 및 질소 플라즈마를 사용한 PEALD 티탄 도핑된 실리콘 니트라이드 막

[0306] 실리콘 웨이퍼를 13.56 MHz 직접 플라즈마와 함께 샤워헤드 설계를 갖는 CN-1 반응기에 로딩하고, 2 torr의 챔버 압력과 함께 300°C까지 가열하였다. 금속 전구체로서 테트라키스(디메틸아미노)티탄(TDMAT) 및 오가노아미노 실란 전구체로서 디-비스(3차-부틸아미노)실란(BTBAS)을 각각 Ar 버블링(Ar 유량 = 50 sccm) 및 증기 드로우 방법을 이용하여 반응기에 전달하였다. 이러한 실험에서, 표 1에서 단계 b 내지 단계 e를 갖는 티탄 니트라이드로 이루어진 1회 수퍼 사이클을 2회 동안 반복하고, 이후에, 표 1에서 단계 f 내지 단계 i를 20회 반복하였다(즉, 수퍼 사이클 = (티탄 니트라이드: (TDMAT/퍼지/플라즈마/퍼지 = 1s/20s/5*s/10s) × 2 사이클 + 실리콘 니트라이드: 20 사이클 동안 (BTBAS/퍼지/플라즈마/퍼지 = 1.0s/10s/10*s/10s)). 수퍼 사이클을 40회 반복하였다(즉, (티탄 니트라이드: (TDMAT/퍼지/플라즈마/퍼지 = 1s/20s/5*s/10s) × 2 사이클 + 실리콘 니트라이드: 20 사이클 동안 (BTBAS /퍼지/플라즈마/퍼지 = 1.0s/10s/10*s/10s)) × 40 사이클. TEM 측정은 하기 두께를 나타내었다: 티탄 도핑된 실리콘 니트라이드 = 265 Å, 이는 35 Å의 티탄 니트라이드의 XRF 측정을 기초로 하여 약 0.29 Å/사이클(단지 BTBAS를 사용하여 PEALD 실리콘 니트라이드와 비교하여 약 26% 증가)의 실리콘 니트라이드 성장률에 해당하며, 이는 티탄 니트라이드 및 실리콘 니트라이드의 교대 증착을 통해 실리콘 니트라이드의 성장률의 상당한 개선을 나타내며, 즉, 증착된 티탄 니트라이드 층은 실리콘 니트라이드의 증착을 신장시킨다. 다른 실험에서, 표 1에서 단계 b 내지 단계 e를 갖는 티탄 니트라이드로 이루어진 1회 수퍼 사이클을 3회 동안 반복하고, 이후에, 표 1에서 단계 f 내지 단계 i를 20회 반복하였다(즉, 수퍼 사이클 = (티탄 니트라이드: (TDMAT/퍼지/플라즈마/퍼지 = 1s/20s/5*s/10s) × 3 사이클 + 실리콘 니트라이드: 20회 사이클 동안 (BTBAS/퍼지/플라즈마/퍼지 = 1.0s/10s/10*s/10s)). 수퍼 사이클을 40회 반복하였다(즉, (티탄 니트라이드: (TDMAT/퍼지/플라즈마/퍼지 = 1s/20s/5*s/10s) × 3 사이클 + 실리콘 니트라이드: 20회 사이클 동안 (BTBAS/퍼지/플라즈마/퍼지 = 1.0s/10s/10*s/10s)) × 40 사이클. TEM 측정은 하기 두께를 나타내었다: 티탄 도핑된 실리콘 니트라이드 = 305 Å, 이는 62 Å의 티탄 니트라이드의 XRF 측정을 기초로 하여 0.30 Å/사이클(단지 BTBAS를 사용한 PEALD 실리콘 니트라이드와 비교하여 약 30% 증가)의 실리콘 니트라이드 성장률에 상응하는데, 이는 티탄 니트라이드 및 실리콘 니트라이드의 교대 증착을 통해 실리콘 니트라이드의 성장률의 상당한 개선을 나타내며, 즉, 증착된 티탄 니트라이드 층은 실리콘 니트라이드의 증착을 상당히 신장시킨다.

[0307] 본 발명이 특정 양태 또는 구체예를 참조로 하여 기술되었지만, 본 발명의 범위를 벗어나지 않으면서 다양한 변경이 이루어질 수 있고, 균등물이 이들의 구성요소로 대체될 수 있다는 것이 당업자에 의해 이해될 것이다. 또한, 본 발명의 본질적인 범위를 벗어나지 않으면서 본 발명의 교시에 특정 상황 또는 물질을 구성하도록 여러 수정이 이루어질 수 있다. 이에 따라, 본 발명이 특정 구체예로 제한되지 않고, 본 발명이 첨부된 청구범위 내에 속하는 모든 구체예를 포함할 것으로 의도된다.

도면

도면1



도면2

