



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0005374
(43) 공개일자 2009년01월13일

(51) Int. Cl.

C23C 16/44 (2006.01) C23C 16/452 (2006.01)
C23C 16/455 (2006.01) H01L 21/285 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7027494

(22) 출원일자 2008년11월10일

심사청구일자 없음

번역문제출일자 2008년11월10일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2007/058311

국제출원일자 2007년04월17일

(87) 국제공개번호 WO 2007/123102

국제공개일자 2007년11월01일

(30) 우선권주장

JP-P-2006-114789 2006년04월18일 일본(JP)

(71) 출원인

울박, 인크

일본 253-8543 카나가와, 시가사키시 하기소노
2500

(72) 발명자

하라다, 마사미치

일본 410-1231 시즈오카, 스소노시, 스야마
1220-1, 울박, 인크. 인스티튜트 포 세미컨덕터
테크놀로지스

(74) 대리인

백남훈

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 성막 장치, 배리어막 제조 방법

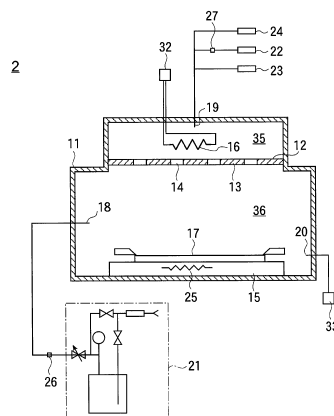
(57) 요약

본 발명은 반도체 제조 프로세스에 이용되는 성막 장치와, 반도체에 이용되는 배리어막 제조 방법에 관한 것이다.

본 발명에 있어서, 금속 재료 가스와 반응 가스를 교대로 흘려 보낼 때에, 역류 방지 가스와 보조 가스를 흘려 보내 두어, 반응성 가스와 보조 가스는 역류 방지 가스의 흐름에 실어 촉매 재료에 접촉시켜 라디칼을 생성시킨다. 금속 재료 가스는 촉매 재료에 접촉하지 않아 촉매 재료가 열화하지 않는다. 라디칼 생성실(35)과 반응실(36) 사이에 샤워 플레이트(12)를 배치하여, 관통공(14)을 통하여 반응실(36)에 라디칼을 공급하도록 할 수도 있다.

본 발명에 의해, 저저항이며 커버리지가 우수한 배리어막을 형성할 수 있다.

대표도 - 도2



특허청구의 범위

청구항 1

진공조와,
 상기 진공조 내에 배치되고, 성막 대상물이 배치되는 스테이지와,
 상기 스테이지와 이간되어 배치된 촉매 재료와,
 상기 촉매 재료를 승온시키는 촉매 가열 장치와,
 화학 구조 중에 금속 원소를 포함하는 금속 재료 가스를 상기 진공조 내에 도입시키는 금속 재료 가스 공급계와,
 상기 금속 재료 가스와 반응하여 금속 화합물을 생성하는 반응성 가스를 상기 진공조 내에 도입시키는 반응성 가스 공급계와,
 상기 금속 화합물의 반응을 저해하지 않는 역류 방지 가스를 상기 진공조 내에 도입하는 역류 방지 가스 공급계와,
 상기 스테이지 부근에 배치된 배기구에서 상기 진공조 내를 진공 배기하는 진공 배기계를 가지며,
 상기 진공조 내에 상기 반응성 가스를 도입하는 도입구와 상기 역류 방지 가스를 도입하는 도입구는 상기 촉매 재료보다도 상기 스테이지로부터 먼 위치에 배치되고,
 상기 금속 재료 가스를 도입하는 도입구는 상기 촉매 재료와 상기 스테이지 사이에 배치된 것을 특징으로 하는 성막 장치.

청구항 2

제 1항에 있어서,
 상기 금속 재료 가스와 반응하여 중간 생성물을 생성하는 보조 가스를 상기 진공조 내에 도입시키는 보조 가스 공급계를 가지고,
 상기 금속 화합물은 상기 반응성 가스와 상기 중간 생성물의 반응에 의해 생성되는 것을 특징으로 하는 성막 장치.

청구항 3

제 1항에 있어서,
 상기 촉매 재료와 상기 스테이지 사이에는, 복수의 관통공이 형성된 샤워 플레이트가 배치되며, 상기 진공조 내는 상기 촉매 재료와 상기 반응성 가스의 도입구가 배치된 라디칼 생성실과, 상기 스테이지와 상기 금속 재료 가스의 도입구가 배치된 반응실이 형성된 것을 특징으로 하는 성막 장치.

청구항 4

제 3항에 있어서,
 상기 금속 재료 가스와 반응하여 중간 생성물을 생성하는 보조 가스를 상기 진공조 내에 도입하는 보조 가스 공급계를 가지며,
 상기 보조 가스 공급계의 도입구는 상기 라디칼 생성실에 배치되고,
 상기 금속 화합물은 상기 반응성 가스와 상기 중간 생성물의 반응에 의해 생성되는 것을 특징으로 하는 성막 장치.

청구항 5

진공조 내에 촉매 재료와 성막 대상물을 배치하여, 상기 촉매 재료를 승온시키고,
 화학 구조 중에 금속 원소를 포함하는 금속 재료 가스를 상기 촉매 재료와 상기 성막 대상물 사이에 도입하는

공정과,

상기 금속 재료 가스와 반응하여 금속 화합물을 생성하는 반응성 가스를 상기 촉매 재료에 접촉시켜, 상기 반응성 가스의 라디칼을 생성시키는 공정을 반복하여 수행하여,

상기 금속 원소를 포함하는 금속 화합물로 이루어지는 배리어막을 상기 성막 대상물 표면에 형성하는 배리어막 제조 방법으로서,

상기 진공조 내에 상기 금속 화합물의 생성을 저해하지 않는 역류 방지 가스를 도입하여, 상기 촉매 재료층으로부터 상기 성막 대상층으로 흐르는 상기 역류 방지 가스의 흐름을 형성한 상태에서, 상기 금속 재료 가스와 상기 반응성 가스를 도입하는 것을 특징으로 하는 배리어막 제조 방법.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 금속 재료 가스로서 $TiCl_4$ 를 이용하고, 상기 반응성 가스로서 NH_3 가스 또는 SiH_4 가스 중 어느 하나를 이용하는 것을 특징으로 하는 배리어막 제조 방법.

청구항 7

제 5항에 있어서,

상기 진공조 내에 보조 가스를 도입하여, 상기 보조 가스를 상기 촉매 재료에 접촉시켜 보조 가스의 라디칼을 생성하고, 상기 성막 대상물 표면에 흡착된 상기 금속 재료 가스와 상기 보조 가스의 라디칼을 반응시켜 생성된 중간 생성물과 상기 반응성 가스를 반응시켜 상기 금속 화합물을 생성시키는 것을 특징으로 하는 배리어막 제조 방법.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 보조 가스로 H_2 가스를 이용하는 것을 특징으로 하는 배리어막 제조 방법.

청구항 9

제 5항에 있어서,

상기 촉매 재료와 상기 성막 대상물 사이에 복수의 관통공이 형성된 샤워 플레이트를 배치하여, 상기 촉매 재료가 위치하는 라디칼 생성실과, 상기 성막 대상물이 위치하는 반응실을 형성하고,

상기 금속 재료 가스는 상기 반응실로 도입하고, 상기 반응성 가스와 상기 역류 방지 가스는 상기 라디칼 생성실로 도입하며,

상기 반응실에 배치된 배기구로부터 상기 반응실 내의 기체를 진공 배기하는 것을 특징으로 하는 배리어막 제조 방법.

청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 라디칼 생성실 내에 보조 가스를 도입하여, 상기 보조 가스를 상기 촉매 재료에 접촉시켜 보조 가스의 라디칼을 생성하고, 상기 성막 대상물 표면에 흡착된 상기 금속 재료 가스와 상기 보조 가스의 라디칼을 반응시켜 생성된 중간 생성물과 상기 반응성 가스를 반응시켜 상기 금속 화합물을 생성시키는 것을 특징으로 하는 배리어막 제조 방법.

청구항 11

제 10항에 있어서,

상기 보조 가스로 H_2 가스를 이용하는 것을 특징으로 하는 배리어막 제조 방법.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 반도체 제조 프로세스에 이용되는 성막 장치와, 반도체에 이용되는 배리어막 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

<2> 반도체 장치에 이용되는 Cu 배선의 제조 프로세스에서는, 성막 온도가 300℃ 이하로 제약되어 있다. 이것은 300℃ 이상에서는 Cu 배선에 Stress Migration(SM)라는 현상이 일어나 Cu 배선의 신뢰성을 현저히 저하시키기 때문이다.

<3> 종래 기술에서는 이 온도 제약이 있기 때문에, 금속 재료 가스로서 열분해하기 쉬운 MO계 재료를 이용하여, 플라즈마화한 반응성 가스와 반응시켜 300℃ 이하에서 배리어 메탈을 얻는 방법이 수행되고 있었다.

<4> 그러나, 이 방법으로 얻어지는 배리어 메탈은 C나 O 등의 불순물이 많이 함유되어, 비저항(比抵抗)이 높은 막(수백~수천 $\mu\Omega\text{cm}$) 밖에 얻을 수 없다. 또한, 불순물이 많기 때문에, 배리어막과 그 상층의 Cu막의 밀착성이 낮다는 문제가 있다. Cu 프로세스에서는 밀착성이 낮으면 CMP 공정에서 막 박리가 생기기 때문에 치명적인 결점이다.

<5> 이것은 MO계의 금속 재료 가스(PDMAT, TDMAT 등) 중에 C나 O가 포함되어 있는 것이 원인이므로, 무기계의 금속 재료 가스(TiCl_4 나 WF_6)를 이용하면, 불순물을 함유하지 않는 배리어막을 얻을 수 있지만, 무기계의 금속 재료 가스의 경우에는 분해 온도가 400℃ 이상으로 높은 점이 문제이다.

<6> 또한, 반응성 가스를 플라즈마화하여 금속 재료 가스와 반응시키는 경우, 플라즈마는 고(高)어스펙트 홀로의 진입이 곤란하므로, 기판의 표면에 저저항인 막이 형성되어도, 고(高)어스펙트의 미세공 내로는 반응성 가스의 플라즈마가 들어가기 어렵기 때문에, 고(高)어스펙트 홀의 미세공 저면에서는 금속 재료 가스와 반응성 가스 플라즈마의 반응이 진행되지 않아, 저면의 막두께가 얇은 배리어막 밖에 얻을 수 없었다. 이러한 배리어막은 커버리지가 나쁘다.

<7> 한편, ALD법에 따르면, 플라즈마를 이용하지 않고 반응시킬 수 있는데, 예를 들면, 질화텅스텐이나 질화티탄은 ALD법에서는 하기 반응에 의해 얻을 수 있다.

<8> (1) $\text{WF}_6 + 2\text{NH}_3 \rightarrow \text{WN} + 6\text{HF} + \text{N}_2$

<9> (2) $\text{TiCl}_4 + 8/6\text{NH}_3 \rightarrow \text{TiN} + 4\text{HCl} + 1/6\text{N}_2$

<10> 그러나, 상기와 같은 반응은 400℃ 이상에서 생기는 것으로, 300℃ 이하에서는 반응이 거의 진행되지 않아, 무기계 재료로는 극히 고저항(수천~수만 $\mu\Omega\text{cm}$)인 막 밖에 얻을 수 없다.

<11> 플라즈마 대신 반응성 가스의 라디칼을 생성하면, 라디칼은 미세공 내로 진입할 수 있기 때문에 커버리지가 좋은 배리어막을 형성할 수 있지만, 촉매 재료 표면에 반응 생성물이 석출되어, 촉매 재료를 빈번하게 청소해야만 하는 문제가 있다.

<12> 특허문헌 1: 일본 특허공개 2005-158761호 공보

<13> 특허문헌 2: 일본 특허공개 2006-28572호 공보

발명의 상세한 설명

<14> 본 발명의 과제는 불순물을 포함하지 않고, 저저항이며 커버리지 성능이 우수한 배리어막을 저온(300℃ 이하)에서 형성하는 기술을 제공하는 것에 있다.

<15> 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 진공조와, 상기 진공조 내에 배치되고, 성막 대상물이 배치되는 스테이지와, 상기 스테이지와 이간되어 배치된 촉매 재료와, 상기 촉매 재료를 승온시키는 촉매 가열 장치와, 화학구조 중에 금속 원소를 포함하는 금속 재료 가스를 상기 진공조 내에 도입시키는 금속 재료 가스 공급계와, 상기 금속 재료 가스와 반응하여 금속 화합물을 생성하는 반응성 가스를 상기 진공조 내에 도입시키는 반응성 가스 공급계와, 상기 금속 화합물의 반응을 저해하지 않는 역류 방지 가스를 상기 진공조 내에 도입하는 역류 방

지 가스 공급계와, 상기 스테이지 부근에 배치된 배기구에서 상기 진공조 내를 진공 배기하는 진공 배기계를 가지며, 상기 진공조 내에 상기 반응성 가스를 도입하는 도입구와 상기 역류 방지 가스를 도입하는 도입구는 상기 촉매 재료보다도 상기 스테이지로부터 먼 위치에 배치되고, 상기 금속 재료 가스를 도입하는 도입구는 상기 촉매 재료와 상기 스테이지 사이에 배치된 성막 장치이다.

- <16> 또한, 본 발명은 상기 금속 재료 가스와 반응하여 중간 생성물을 생성하는 보조 가스를 상기 진공조 내에 도입시키는 보조 가스 공급계를 가지고, 상기 금속 화합물은 상기 반응성 가스와 상기 중간 생성물의 반응에 의해 생성되는 성막 장치이다.
- <17> 또한 본 발명은, 상기 촉매 재료와 상기 스테이지 사이에는, 복수의 관통공이 형성된 샤워 플레이트가 배치되며, 상기 진공조 내는 상기 촉매 재료와 상기 반응성 가스의 도입구가 배치된 라디칼 생성실과, 상기 스테이지와 상기 금속 재료 가스의 도입구가 배치된 반응실이 형성된 성막 장치이다.
- <18> 또한, 본 발명은 상기 금속 재료 가스와 반응하여 중간 생성물을 생성하는 보조 가스를 상기 진공조 내에 도입하는 보조 가스 공급계를 가지며, 상기 보조 가스 공급계의 도입구는 상기 라디칼 생성실에 배치되고, 상기 금속 화합물은 상기 반응성 가스와 상기 중간 생성물의 반응에 의해 생성되는 성막 장치이다.
- <19> 또한, 본 발명은 진공조 내에 촉매 재료와 성막 대상물을 배치하여, 상기 촉매 재료를 승온시키고, 화학 구조 중에 금속 원소를 포함하는 금속 재료 가스를 상기 촉매 재료와 상기 성막 대상물 사이에 도입하는 공정과, 상기 금속 재료 가스와 반응하여 금속 화합물을 생성하는 반응성 가스를 상기 촉매 재료에 접촉시켜, 상기 반응성 가스의 라디칼을 생성시키는 공정을 반복하여 수행하여, 상기 금속 원소를 포함하는 금속 화합물로 이루어지는 배리어막을 상기 성막 대상물 표면에 형성하는 배리어막 제조 방법으로서, 상기 진공조 내에 상기 금속 화합물의 생성을 저해하지 않는 역류 방지 가스를 도입하여, 상기 촉매 재료측으로부터 상기 성막 대상측으로 흐르는 상기 역류 방지 가스의 흐름을 형성한 상태에서, 상기 금속 재료 가스와 상기 반응성 가스를 도입하는 배리어막 제조 방법이다.
- <20> 또한 본 발명은상기 금속 재료 가스로서 $TiCl_4$ 를 이용하고, 상기 반응성 가스로서 NH_3 가스 또는 SiH_4 가스 중 어느 하나를 이용하는 배리어막 제조 방법이다.
- <21> 또한, 본 발명은 상기 진공조 내에 보조 가스를 도입하여, 상기 보조 가스를 상기 촉매 재료에 접촉시켜 보조 가스의 라디칼을 생성하고, 상기 성막 대상물 표면에 흡착된 상기 금속 재료 가스와 상기 보조 가스의 라디칼을 반응시켜 생성된 중간 생성물과 상기 반응성 가스를 반응시켜 상기 금속 화합물을 생성시키는 배리어막 제조 방법이다.
- <22> 또한, 본 발명은 상기 보조 가스로 H_2 가스를 이용하는 배리어막 제조 방법이다.
- <23> 또한, 본 발명은 상기 촉매 재료와 상기 성막 대상물 사이에 복수의 관통공이 형성된 샤워 플레이트를 배치하여, 상기 촉매 재료가 위치하는 라디칼 생성실과, 상기 성막 대상물이 위치하는 반응실을 형성하고, 상기 금속 재료 가스는 상기 반응실로 도입하고, 상기 반응성 가스와 상기 역류 방지 가스는 상기 라디칼 생성실로 도입하며, 상기 반응실에 배치된 배기구로부터 상기 반응실 내의 기체를 진공 배기하는 배리어막 제조 방법이다.
- <24> 또한, 본 발명은 상기 라디칼 생성실 내에 보조 가스를 도입하여, 상기 보조 가스를 상기 촉매 재료에 접촉시켜 보조 가스의 라디칼을 생성하고, 상기 성막 대상물 표면에 흡착된 상기 금속 재료 가스와 상기 보조 가스의 라디칼을 반응시켜 생성된 중간 생성물과 상기 반응성 가스를 반응시켜 상기 금속 화합물을 생성시키는 배리어막 제조 방법이다.
- <25> 또한, 본 발명은 상기 보조 가스로 H_2 가스를 이용하는 배리어막 제조 방법이다.

실시예

- <49> 본 발명을 도면을 이용하여 설명한다.
- <50> 도 1의 부호 1은 본 발명의 성막 장치를 나타내고 있다.
- <51> 이 성막 장치(1)는 진공조(11)를 가지고 있으며, 진공조(11)의 내부에는 스테이지(15)가 배치되어 있다. 부호 17은 성막 대상물로서, 스테이지(15) 상에 배치되어 있다.

- <52> 진공조(11) 내부의 스테이지(15)에 면하는 위치에는 금속 와이어로 이루어지는 촉매 재료(16)가 배치되어 있다.
- <53> 진공조(11)의 외부에는 금속 재료 가스 공급계(21)와, 반응성 가스 공급계(22)와, 보조 가스 공급계(23)와, 역류 방지 가스 공급계(24)가 배치되어 있다.
- <54> 촉매 재료(16)보다도 스테이지(15)에 가까운 위치이며, 기판 스테이지의 바로 위의 위치로부터 떨어진 위치에는, 금속 재료 가스 공급계(21)가 접속된 제 1 도입구(18)가 배치되어 있다.
- <55> 한편, 촉매 재료(16)보다도 스테이지(15)나 성막 대상물(17)로부터 먼 위치에는, 반응성 가스 공급계(22)와 보조 가스 공급계(23)와 역류 방지 가스 공급계(24)가 접속된 제 2 도입구(19)가 배치되어 있다. 여기에서는, 제 2 도입구(19)는 스테이지(15)의 바로 위에 배치되어 있고, 스테이지(15)에서 봤을 때, 제 2 도입구(19)는 촉매 재료(16)의 이면측에 위치하고 있다.
- <56> 즉, 스테이지(15)의 표면이나, 스테이지(15) 상에 배치된 성막 대상물(17)의 표면을 높이의 기준으로 하면, 제 1 도입구(18), 촉매 재료(16), 제 2 도입구(19)의 순으로 높이가 높아지고 있다.
- <57> 금속 재료 가스 공급계(21)와, 보조 가스 공급계(23)와, 반응성 가스 공급계(22)는 금속 재료 가스의 소스(예를 들면 액체 원료와 버블러)와, 보조 가스의 소스와, 반응성 가스의 소스를 각각 가지고 있다.
- <58> 금속 재료 가스는 화학 구조 중에 금속을 포함하는 무기 가스이며, 금속 재료 가스는 액체 원료 중에 풀어 넣어진 버블러의 가스와 함께, 제 1 도입구(18)로부터 진공조(11) 내의 스테이지(15)와 촉매 재료(16) 사이의 위치에 도입되도록 구성되어 있다.
- <59> 보조 가스는 금속 재료 가스와 반응하여 화학 구조 중에 금속 재료 가스의 금속을 포함하는 중간 생성물을 생성하는 가스이고, 반응성 가스는 생성된 중간 생성물과 반응하여 금속 화합물을 형성하는 가스로서, 후술하는 바와 같이, 생성된 금속 화합물에 의해 배리어막이 형성된다.
- <60> 중간 생성물은 반드시 생성할 필요는 없으며, 보조 가스를 이용하지 않고 금속 재료 가스와 반응성 가스를 직접 반응시켜 금속 화합물을 생성할 수도 있다.
- <61> 또한, 역류 방지 가스 공급계(24)에는 역류 방지 가스의 소스가 배치되어 있다. 역류 방지 가스는, 금속 재료 가스와 보조 가스와 반응성 가스와 중간 생성물과 반응하지 않아 금속 화합물의 생성을 저해하지 않는 불활성의 가스로서, 아르곤 가스나 아르곤 가스 이외의 희가스를 이용할 수 있다.
- <62> 여기에서는, 반응성 가스와 보조 가스와 역류 방지 가스는 같은 제 2 도입구(19)로부터 도입되고는 있지만, 반응성 가스 공급계(22)의 도입구와 보조 가스 공급계(23)의 도입구와 역류 방지 가스 공급계(24)의 도입구를 따로따로 설치하여, 각 도입구로부터 진공조(11) 내로, 반응성 가스와 보조 가스와 역류 방지 가스를 개별적으로 도입하도록 할 수도 있다.
- <63> 진공조(11)의 외부에는 진공 배기계(33)가 설치되어 있다.
- <64> 진공조에는 배기구(20)가 설치되어 있으며, 진공 배기계(33)는 그 배기구(20)에 접속되어, 진공조(11) 내의 기체는 배기구(20)로부터 진공 배기되도록 구성되어 있다.
- <65> 배기구(20)의 위치는 스테이지(15)를 중앙으로 하여, 제 1 도입구(18)와는 반대측에 있고, 금속 재료 가스는 제 1 도입구(18)로부터 도입되어 배기구(20)로부터 배기되는 동안에, 스테이지(15) 상에 배치된 성막 대상물(17)의 표면 상을 흐르도록 구성되어 있다.
- <66> 제 2 도입구(19)의 위치는, 제 2 도입구(19)로부터 반응성 가스와 보조 가스를 따로따로 또는 함께 도입하면, 그들 가스가 배기구(20)로부터 배기되는 동안에 촉매 재료(16)와 접촉한 후, 스테이지(15) 상의 성막 대상물(17)의 표면에 도달하도록 구성되어 있다. 도달한 가스는 성막 대상물(17) 표면과 접촉한 후, 배기구(20)로부터 배기된다.
- <67> 이 성막 장치(1)를 이용하여 배리어 메탈을 형성하는 공정에 대하여 설명한다.
- <68> 진공조(11)의 외부에는 촉매 재료(16)에 통전하여 승온시키는 촉매 가열 장치(32)가 배치되어 있다.
- <69> 먼저, 진공 배기계(33)에 의해 진공조(11) 내를 소정 압력까지 진공 배기한 후, 촉매 가열 장치(32)를 동작시켜 촉매 재료(16)를 소정 온도로 가열한다. 촉매 재료(16)가 텅스텐 와이어로 이루어진 열선인 경우에는 1700℃ 이상 1900℃ 이하의 온도로 승온시킨다. 여기에서는 1750℃로 승온시켰다.

- <70> 진공조(11) 내의 진공 상태를 유지하면서 진공조(11) 내에 성막 대상물(17)을 반입하여 스테이지(15) 상에 배치한다. 스테이지(15) 내에는 히터(25)가 배치되어 있고, 히터(25)에 의해 성막 대상물(17)을 300℃ 이하의 온도로 승온시킨다.
- <71> 진공 배기하면서 제 2 도입구(19)로부터 역류 방지 가스와 보조 가스를 진공조(11) 내에 도입하면, 역류 방지 가스는 촉매 재료(16)측을 상류, 성막 대상물(17)측을 하류로 하여 흘러, 역류 방지 가스의 가스 흐름이 형성된다.
- <72> 가스 흐름의 도중에는 촉매 재료(16)가 위치하고 있어, 역류 방지 가스의 흐름을 탄 보조 가스가 촉매 재료(16)에 접촉하면 보조 가스의 라디칼이 생성되어, 가스 흐름을 타고 역류 방지 가스와 함께 성막 대상물(17)을 향해 흐른다.
- <73> 제 2 도입구(19)로부터 역류 방지 가스를 도입한 상태에서 제 1 도입구(18)로부터 금속 재료 가스를 도입하면, 금속 재료 가스는 역류 방지 가스의 흐름을 타고 성막 대상물(17)의 표면에 수송된다. 제 1 도입구(18)는 성막 대상물(17)과 접촉 재료(16) 사이에 위치하고 있고, 역류 방지 가스는 촉매 재료(16)를 상류로 하여 성막 대상물(17)을 향해 흐르기 때문에, 금속 재료 가스는 역류 방지 가스의 흐름에 밀려 흘러, 촉매 재료(16)측으로 흐르지 않는다. 따라서, 금속 재료 가스는 촉매 재료(16)와는 접촉하지 않는다.
- <74> 여기에서는, 보조 가스는 역류 방지 가스와 함께 계속 흘러 보내 보조 가스의 라디칼을 생성한 상태에서, 금속 재료 가스와 반응성 가스를 교대로 도입한다.
- <75> 금속 재료 가스 또는 반응성 가스 중 어느 한 쪽을 도입한 후, 다른 쪽을 도입하는 사이에, 양쪽 모두의 도입을 정지하고 잔류 가스를 배기한다.
- <76> 도 1 및 도 2의 부호 26은 금속 재료 가스의 도입과 정지를 전환하는 전환 밸브이고, 부호 27은 반응성 가스의 도입과 정지를 전환하는 전환 밸브이다.
- <77> 먼저, 반응성 가스는 도입하지 않고 금속 재료 가스만을 도입하면 금속 재료 가스가 성막 대상물(17)의 표면에 흡착된다. 흡착된 금속 재료 가스는 보조 가스의 라디칼과 반응하여 중간 생성물이 형성된다. 성막 대상물(17)의 표면은 중간 생성물로 덮인 상태가 된다.
- <78> 다음으로, 금속 재료 가스도 반응성 가스도 도입하지 않고 배기를 수행하면, 진공조(11) 내에 잔류하는 금속 재료 가스는 보조 가스나 역류 방지 가스와 함께 배기된다. 성막 대상물(17) 표면에 흡착된 중간 생성물은 남는다.
- <79> 다음으로, 금속 재료 가스를 도입하지 않고 반응성 가스만을 도입하면, 반응성 가스는 촉매 재료(16)와 접촉하여 라디칼이 되어 성막 대상물(17) 표면으로 수송되고, 성막 대상물(17)의 표면에 흡착되어 있는 중간 생성물과 반응하여 금속 화합물이 생성된다. 성막 대상물(17) 상에는 금속 화합물로 이루어지는 배리어막이 형성된다. 여분량의 반응성 가스는 진공 배기계(33)에 의해 배기된다.
- <80> 다음으로, 금속 재료 가스도 반응성 가스도 도입하지 않고 배기를 수행하여, 잔류하는 반응성 가스를 배기한다.
- <81> 도 3의 그래프는 횡축이 시간, 종축이 도입량(sccm)이고, 부호 L₁, L₂, L₃는 금속 재료 가스, 반응성 가스, 보조 가스의 도입 시기를 나타내고 있으며, 부호 t₁~t₄는 금속 재료 가스 도입 기간, 금속 재료 가스의 배기 기간, 반응성 가스의 도입 기간, 반응성 가스의 배기 기간을 나타내고 있다.
- <82> 배기 기간(t₂, t₄)을 설치함으로써, 금속 재료 가스와 반응성 가스가 진공조(11) 내에서 공존하지 않도록 하고 있으며, 이로 인해, 성막 대상물(17)의 표면에 흡착된 가스에 의해 반응을 진행시킬 수 있다.
- <83> 기간(t₁~t₄)이 한 사이클로서, 이 한 사이클의 조작을 여러 번 반복시키면, 성막 대상물(17)의 표면에 원하는 막 두께의 배리어막을 형성할 수 있다.
- <84> 금속 재료 가스, 반응성 가스, 보조 가스의 도입량은 각각 일정량(C₁~C₃ sccm)이다. 기간(t₁~t₄)은 0.5초~수초 정도이다.
- <85> 도 2의 부호 2는 본 발명의 제 2예의 성막 장치이다. 이 성막 장치(2)는 촉매 재료(16)와 스테이지(15) 사이에 샤워 플레이트(12)가 배치되어 있다. 그 외의 구성은 제 1예의 성막 장치(1)와 같은 구성이고, 같은 구성에는 같은 부호를 붙이고 설명을 생략한다.

- <86> 진공조(11)의 내부 공간은 샤워 플레이트(12)에 의해 나뉘어져, 스테이지(15) 상의 성막 대상물(17)이 위치하는 반응실(36)과, 촉매 재료(16) 주위의 공간이 위치하는 라디칼 생성실(35)이 형성되어 있다.
- <87> 제 1 도입구(18)와 배기구(20)는 반응실(36)에 배치되어 있고, 제 2 도입구(19)는 라디칼 생성실(35)에 배치되어 있다.
- <88> 촉매 재료(16)는 제 2 도입구(19)와 샤워 플레이트(12) 사이에 배치되어 있다.
- <89> 샤워 플레이트(12)는 금속제의 역류 방지판(13)과, 이 역류 방지판(13)에 형성된 1 내지 복수의 관통공(14)을 가지고 있고, 라디칼 생성실(35)에 역류 방지 가스과 보조 가스과 반응성 가스가 도입되면, 각 가스는 촉매 재료(16)와 접촉하여 보조 가스의 라디칼과 반응성 가스의 라디칼이 생성되고, 이들 라디칼은 역류 방지 가스의 흐름을 타고 관통공(14)을 지나 반응실 내에 진입하여, 배기구(20)로부터 배기된다.
- <90> 관통공(14)에는 역류 방지 가스에 의해 라디칼 생성실(35)로부터 반응실(36)로 향하는 흐름이 형성되어 있어, 반응실(36) 내로 도입된 금속 재료 가스는 관통공(14)을 역진할 수 없어, 라디칼 생성실(35)에 침입하는 일은 없다.
- <91> 이 성막 장치(2)에서도, 역류 방지 가스과 보조 가스를 도입하면서, 금속 재료 가스과 반응성 가스를 교대로 도입한다. 금속 재료 가스과 반응성 가스 사이에서 도입하는 가스를 전환할 때, 금속 재료 가스과 반응성 가스 양쪽 모두를 도입하지 않는 기간을 두어, 반응실(36) 내의 공간에 금속 재료 가스과 반응성 가스가 공존하지 않도록 되어 있으며, 금속 화합물의 박막(배리어막)이 성막 대상물(17)의 표면에 형성된다.
- <92> (실시예)
- <93> 금속 재료 가스로 $TiCl_4$ 를, 반응성 가스로 NH_3 을, 보조 가스로 H_2 를, 역류 방지 가스로 Ar을 이용하고, 배리어막으로서 TiN막을 형성하였다. $TiCl_4$ 소스 중에는 캐리어 가스로서 Ar을 불어 넣어 버블링시키고, 캐리어 가스과 함께 진공조(11) 내에 도입하였다. 촉매 재료(16)는 텅스텐 와이어이고, 그 온도는 $1750^{\circ}C$ 로 가열하였다.
- <94> 보조 가스과 반응성 가스가 촉매 재료(16)에 접촉하면, 촉매 작용에 의해 반응성이 높은 라디칼이 생성된다.
- <95> H_2 로부터는 H^{\bullet} , H_2^{\bullet} 가 생성되고, NH_3 로부터는 NH^{\bullet} , NH_2^{\bullet} , NH_3^{\bullet} 이 생성된다(*은 라디칼을 나타낸다).
- <96> 금속 재료 가스의 유량을 50sccm, 보조 가스의 유량을 200sccm 또는 제로로 설정하고, 반응성 가스의 유량을 변화시켜, 얻어진 배리어막(TiN막)의 비저항과 반응성 가스 유량의 관계를 측정하였다. 가스 도입 및 배기 시간($t_1 \sim t_4$)은 모두 5초로 하고, 80사이클 수행하였다. 그 결과를 도 4의 그래프에 나타낸다. 횡축은 반응성 가스(NH_3 가스) 분압이고, 종축은 비저항이다.
- <97> 형성된 TiN막을 XPS 분석에 의해 막두께 방향의 조성 분석을 수행하였다. 그 결과를 도 6에 나타낸다.
- <98> 상기 그래프로부터, N/Ti비가 약 0.8인 Ti 풍부한 막이 얻어지는 것을 알 수 있다. 금속 재료 가스 중의 염소(Cl)는 불순물이지만, XPS 분석에서는 검출되고 있지 않아, 검출 한계 이하인 것을 알 수 있다. 비저항은 약 80μ 이지만, H_2 유량을 제로로 하면 막의 비저항은 $200 \mu \Omega cm$ 로 높아지게 된다.
- <99> 이 이유에 대해서는 다음과 같은 것을 추측할 수 있다.
- <100> 진공조(11) 내로의 금속 재료 가스 $TiCl_4$ 의 도입에 의해 성막 대상물(17)의 표면에 흡착한 $TiCl_4$ 는 H_2 가스로부터 생성되는 라디칼에 노출되어, 이하의 반응에 의해 중간 생성물 $TiCl_3$ 이 생성된다.
- <101> $TiCl_4 + H^{\bullet} \rightarrow TiCl_3 + HCl$ (1)
- <102> 중간 생성물 $TiCl_3$ 과 NH_3 라디칼은 하기와 같이 반응이 진행된다.
- <103> $TiCl_3 + NH_3 \rightarrow TiN + 3HCl$ $\Delta G = -72 kJ$ (2)
- <104> 한편, 중간 생성물이 생성되지 않는 경우, 다음 식과 같이 반응이 진행된다.
- <105> $TiCl_4 + NH_3 \rightarrow TiN + 4HCl + 1/6 N_2$ $\Delta G = -3 kJ$ (3)

- <106> 반응이 우변으로 진행할수록 Ti의 함유량이 많은 박막이 얻어진다. ΔG 가 마이너스이고 절대값이 클수록 우변으로 반응이 진행하기 쉽기 때문에, 보조 가스를 도입하여 중간 생성물 $TiCl_3$ 을 생성하는 편이 Ti 함유량이 많아, 화학양론비인 $N/Ti=1$ 보다도 Ti 풍부한 막이 얻어진다. Ti의 비율이 높은 TiN 막이 비저항이 낮다. 본 발명에서는 $N/Ti=0.8$ 의 TiN 막이 얻어졌다.
- <107> 보조 가스를 도입하지 않는 경우에는 중간 생성물 $TiCl_3$ 은 생성되지 않아, 기판 표면의 흡착물은 $TiCl_4$ 인 그대로이다. 흡착된 금속 재료 가스 $TiCl_4$ 가 NH_3 라디칼과 반응하기 때문에, 화학양론비의 TiN 이 되어, 비저항의 저하는 볼 수 없다.
- <108> 상기 실시예에서는 반응성 가스에 NH_3 가스를 이용하였으나, 반응성 가스를 바꾸어, 같은 금속 재료 가스로부터 다른 종류의 배리어막을 형성할 수도 있다.
- <109> 그 일례로서, 반응성 가스로 SiH_4 를 이용한 것 외에는 같은 가스, 같은 성막 조건으로 배리어막을 형성하여, $TiSi_x$ 로 이루어진 배리어막을 형성하였다.
- <110> 그 배리어막의 AES 분석 결과를 도 7의 그래프에 나타낸다. SiH_4 의 도입에 의해 SiH_4 라디칼(SiH_4^+ , SiH_3^+ 등)이 생성되어, $TiSi_x$ 의 박막이 형성되고 있는 것을 알 수 있다.
- <111> 도 5는 $TiCl_4$ 의 유량과 비저항 및 성막 속도의 관계를 나타내는 그래프이다.
- <112> 또한, 금속 재료 가스를 바꿀 수도 있다. 예를 들면 금속이 서로 다른 금속 재료 가스를 이용하여, WN 막이나 TaN 등, 서로 다른 종류의 배리어막을 형성할 수 있다.
- <113> 이상에서는, 보조 가스를 도입한 상태에서, 금속 재료 가스 도입→배기→반응성 가스 도입→배기→금속 재료 가스 도입을 반복하였으나, 보조 가스의 도입을 정지하고, 금속 재료 가스의 도입 후, 반응성 가스의 도입 전에 도입할 수도 있다. 이 경우, 금속 재료 가스 도입→배기→보조 가스 도입→배기→반응성 가스 도입→배기의 반복이 된다.
- <114> 또한, 상기 성막 장치(1, 2)는 천정측에 촉매 재료(16)를 배치하고, 그 하방의 저판측에 스테이지(15)를 배치하였으나, 천정측에 스테이지(15)를 배치하고, 그 하방의 저판측에 접촉 재료(16)를 배치할 수도 있다.
- <115> 또한, 상기에서는 무기 가스를 이용한 예였지만, 본 발명의 성막 장치(1, 2)는, 재료 가스로 $TiCl_4$, WF_6 , $TaCl_5$ 등의 고융점 금속을 포함한 무기 재료 가스 외에, $Ti(Me_2)_4$, $W(CO)_6$, $TiMATA$ 등의 고융점 금속을 포함한 유기계 재료 가스를 이용할 수도 있다.
- <116> 배리어막을 구성하는 금속 화합물로는 $TiSi_x$, WSi_x , $TaSi_x$ 등의 실리사이드나, TiN , WN , TaN 등의 금속 질소 화합물막을 형성할 수도 있다.
- <117> 상기 예에서는 NH_3 가스를 이용하여 금속 질소 화합물막을 형성하였으나, NH_3 가스 대신에 N_2 가스를 이용하여 N_2 가스의 라디칼을 생성하여도 금속 질소 화합물막을 형성할 수 있다.
- <118> 또한, 금속 화합물로 구성된 배리어막뿐 아니라, Ti , W , Ta 등의 금속막을 형성할 수도 있다.
- <119> 상기 실시예에서는 촉매 재료로, 텅스텐 금속으로 이루어지는 금속 촉매이며, 와이어 형상으로 성형한 금속 촉매를 이용하였으나, 촉매 재료의 형상은 와이어 형상이 아니라도, 반응성 가스가 접촉하여 생성된 라디칼이 성막 대상물 방향으로 이동할 수 있는 형상이면 된다.
- <120> 또한, 촉매 재료는 텅스텐 금속에 한정되는 것이 아니라, 금속(Ta), 금속(Ti), 금속(Ir), 금속(Ru) 등의 금속으로 이루어지는 금속 촉매 외에, 가열된 촉매 재료에 반응성 가스가 접촉하면 라디칼을 생성하는 비금속 재료도 포함된다. 금속(Ta), 금속(Ti), 금속(Ir), 금속(Ru)을 촉매 재료로서 이용하는 경우, $1000^\circ C$ 이상 $2000^\circ C$ 이하의 온도 범위로 승온시켜 사용할 수 있다.

산업상 이용 가능성

- <121> 본 발명은, 리모트 플라즈마법에서는 금속 재료 가스와 반응성 가스의 반응을 촉진하기 위하여, 반응성 가스를 RF파나 마이크로파에 의해 반응성이 높은 이온(플라즈마)으로 하고 있지만, 본 발명에서는 이온(플라즈마)은 생

성하지 않고, 반응성 가스로부터 반응성이 높은 라디칼을 생성하여 금속 재료 가스와 반응시키고 있어, 미세공 내에 커버리지가 좋은 배리어막을 형성할 수 있다.

<122> 플라즈마를 사용한 경우보다도 저저항이며 불순물 농도가 낮은 배리어막을 형성할 수 있다.

<123> 본 발명에 의해 얻어지는 배리어막은 불순물을 포함하지 않아 Cu와의 밀착성이 매우 양호하여 CMP 공정을 박리 없이 수행할 수 있다. 또한 종래 기술의 배리어막의 비저항(比抵抗)이 수백 내지 수천 $\mu\Omega\text{cm}$ 인 것에 비하여 수십 $\mu\Omega\text{cm}$ 정도의 배리어막을 얻을 수 있기 때문에, 비저항을 낮게 할 수 있어, 디바이스의 동작 속도의 고속화에 대해서도 큰 효과가 있다.

<124> 금속 재료 가스가 촉매 재료에 접촉하지 않기 때문에 촉매 재료가 열화되지 않으며, 연속하여 성막할 수 있다.

도면의 간단한 설명

<26> 도 1은 본 발명의 제 1예의 성막 장치.

<27> 도 2는 본 발명의 제 2예의 성막 장치.

<28> 도 3은 본 발명의 배리어막 제조 방법을 설명하기 위한 타이밍 차트.

<29> 도 4는 NH_3 가스 분압과 비저항의 관계를 설명하기 위한 그래프.

<30> 도 5는 TiCl_4 의 유량과 비저항 및 성막 속도의 관계를 나타내는 그래프.

<31> 도 6은 TiN 막의 XPS 분석 결과.

<32> 도 7은 TiSi_x 막의 AES 분석 결과.

<33> (도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명)

<34> 11 진공조

<35> 12 샤워 플레이트

<36> 14 관통공

<37> 15 스테이지

<38> 16 촉매 재료

<39> 18 금속 재료 가스를 도입하는 도입구

<40> 19 반응성 가스를 도입하는 도입구, 역류 방지 가스를 도입하는 도입구

<41> 21 금속 재료 가스 공급계

<42> 22 반응성 가스 공급계

<43> 23 보조 가스 공급계

<44> 24 역류 방지 가스 공급계

<45> 32 촉매 가열 장치

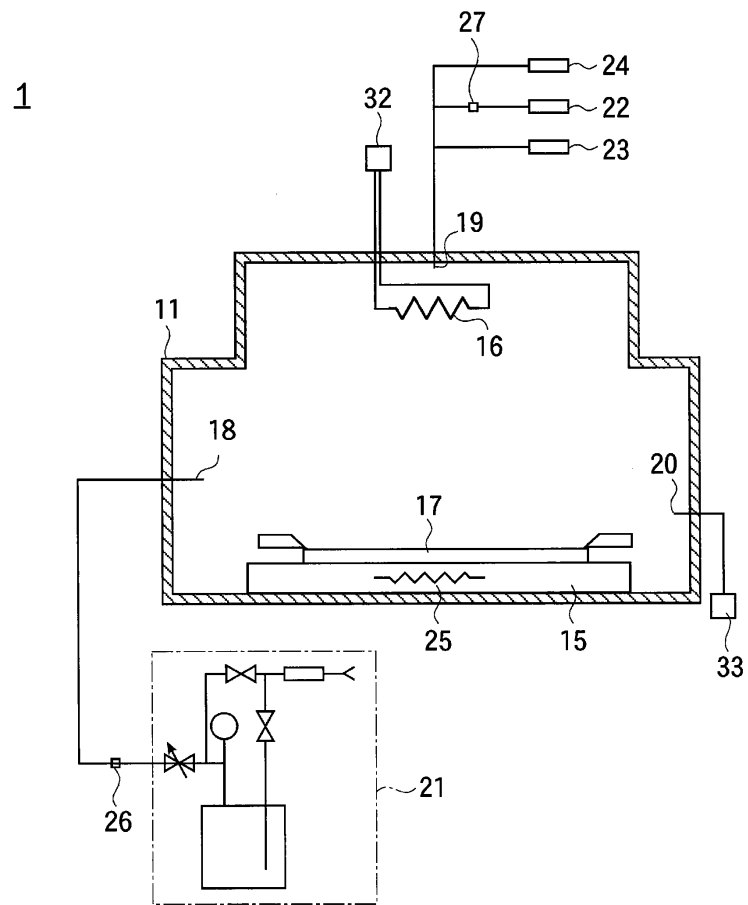
<46> 33 진공 배기계

<47> 35 라디칼 생성실

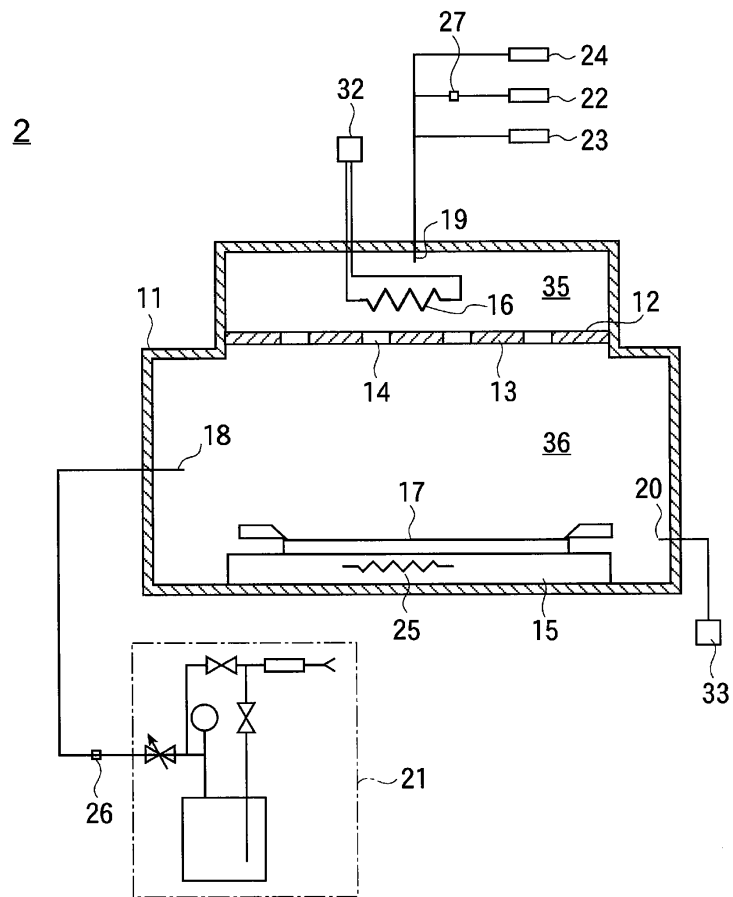
<48> 36 반응실

도면

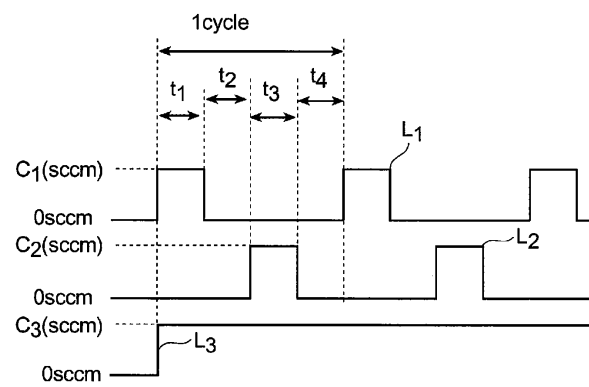
도면1



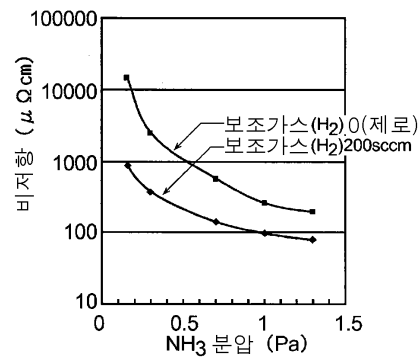
도면2



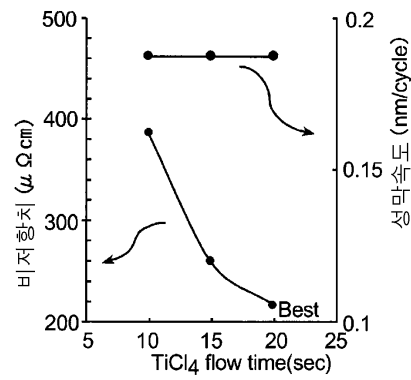
도면3



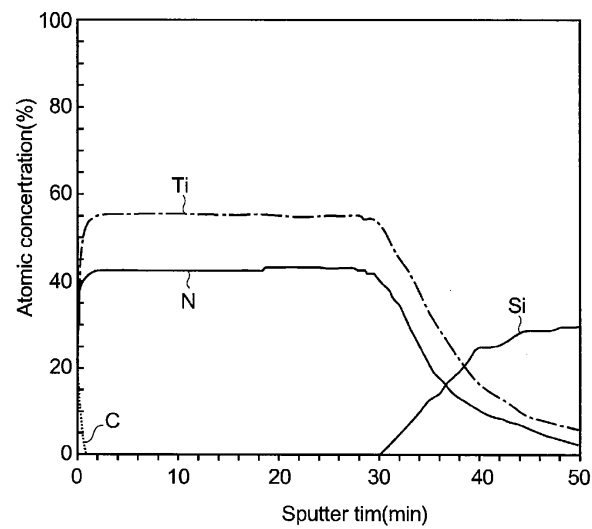
도면4



도면5



도면6



도면7

