(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년08월12일
(11) 등록번호 10-1648062
(24) 등록일자 2016년08월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 21/205 (2006.01) *H01L 21/31* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-7018444
(22) 출원일자(국제) 2010년01월08일
심사청구일자 2014년12월04일
(85) 번역문제출일자 2011년08월08일
(65) 공개번호 10-2011-0104989
(43) 공개일자 2011년09월23일
(86) 국제출원번호 PCT/US2010/020443
(87) 국제공개번호 WO 2010/088015
국제공개일자 2010년08월05일
(30) 우선권주장
61/149,140 2009년02월02일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US20020121697 A1
US20070251445 A1
US20040106261 A1
JP2005203569 A

(73) 특허권자
에이에스엠 아메리카, 인코포레이티드
미국 85034-7200 아리조나 피닉스 이스트 유니버시티 드라이브 3440
(72) 발명자
밀리건 로버트 비.
미국 애리조나 85218 골드 캐니언 사우쓰 루피노 래인 4657
리 동
미국 애리조나 85044 피닉스 이스트 서머해븐 드라이브 4657
마르쿠스 스티븐
미국 애리조나 85284 템피 이스트 바인도 래인 1142
(74) 대리인
리앤목특허법인

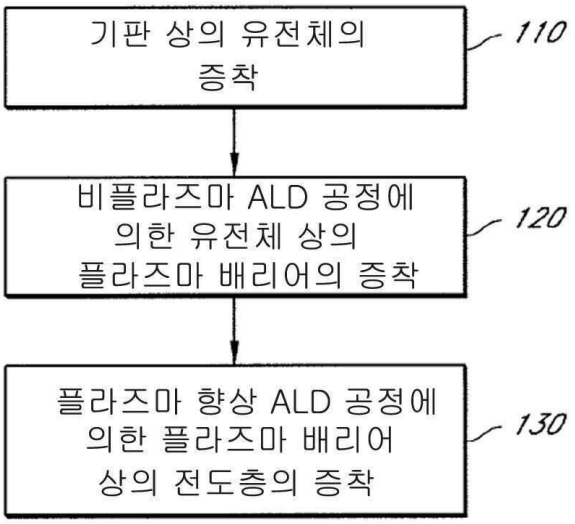
전체 청구항 수 : 총 28 항 심사관 : 박부식

(54) 발명의 명칭 **유전층 상의 전도성 물질의 플라즈마 향상 원자층 증착**

(57) 요 약

플라즈마 향상 원자층 증착 (PEALD)을 사용하여 유전층 상에 전도 금속 층을 형성하는 방법을, 관련 조성 및 구조와 함께 제공한다. 플라즈마 배리어 층은 PEALD로 전도층을 증착하기 전에 비-플라즈마 원자층 증착 (ALD) 공정으로 유전층 상에 증착된다. 플라즈마 배리어 층은 유전층에 대한 PEALD 공정에서 플라즈마 반응물의 유해한 영향을 감소 또는 방지하며 부착성을 향상시킬 수 있다. 동일한 금속 반응물은 비-플라즈마 ALD 공정 및 PEALD 공정 모두에서 사용될 수 있다.

대 표 도 - 도1



명 세 서

청구범위

청구항 1

원자층 증착 (ALD) 공정으로 기판 상의 금속 산화물 유전층 상에 플라즈마 배리어를 직접 증착시키는 단계로서, 상기 ALD 공정은 기판을 금속 반응물 및 비(non)-플라즈마 반응물과 번갈아 그리고 순차적으로 접촉시키는 것을 포함하고; 및

플라즈마 향상 원자층 증착 (PEALD) 공정으로 플라즈마 배리어 상에 전도층을 직접 증착시키는 단계로서, 상기 PEALD 공정은 기판을 금속 반응물 및 플라즈마 반응물과 번갈아 그리고 순차적으로 접촉시키는 것을 포함하는 집적회로의 형성 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 금속 산화물 유전층은 Al_2O_3을 포함하는 집적회로의 형성 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 플라즈마 배리어는 0.5 nm 내지 5 nm의 두께로 증착되는 집적회로의 형성 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 플라즈마 배리어는 전도층의 증착 전에 무정형 금속 질화물을 포함하는 집적회로의 형성 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 무정형 금속 질화물 플라즈마 배리어의 일부는 PEALD 공정 동안에 결정 상으로 전환되는 집적회로의 형성 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 금속 반응물은 Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Co, 및 Ni로 이루어진 그룹으로부터 선택된 금속을 포함하는 집적회로의 형성 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 금속 반응물은 금속 할라이드를 포함하는 집적회로의 형성 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 금속 반응물은 $TiCl_4$를 포함하는 집적회로의 형성 방법.

청구항 9

제6항에 있어서, 상기 금속 반응물은 유기금속 전구체를 포함하는 집적회로의 형성 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 비-플라즈마 반응물은 암모니아 (NH_3) 및 이의 염, 수소 아지드 (HN_3) 및 이의 알킬 유도체, 히드라진 (N_2H_4) 및 히드라진의 염, 히드라진의 알킬 유도체, 1급, 2급 및 3급 아민, tert-부틸아미드, CH_3N_3, 히드라진 히드로클로라이드 디메틸 히드라진, 히드록실아민 히드로클로라이드, 메틸아민, 디에틸아민, 및 트리에틸아민으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 집적회로의 형성 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 플라즈마 반응물은 수소 또는 수소-질소 플라즈마인 집적회로의 형성 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 수소-질소 플라즈마는 NH*, NH_2*, NH_3*, 및 N* + H*로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 집적회로의 형성 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 플라즈마 배리어는 무정형 TaCN를 포함하는 집적회로의 형성 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 무정형 TaCN의 적어도 일부는 PEALD 공정 동안에 결정성 TaCN으로 전환되는 집적회로의 형성 방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 상기 플라즈마 배리어는 TiN를 포함하는 집적회로의 형성 방법.

청구항 16

비-플라즈마 원자층 증착 (ALD) 공정으로 반응 공간에서 기판 상의 금속 산화물 유전층 상에 1 내지 5nm의 두께로 플라즈마 배리어 층을 증착하는 단계; 및

플라즈마 향상 원자층 증착 (PEALD) 공정으로 플라즈마 배리어 층 상에 전도성 물질을 직접 증착하는 단계를 포함하는 게이트 전극의 형성 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 비-플라즈마 ALD 공정은,

기판을 제1 금속 반응물의 기상 펄스와 접촉시키는 단계;

과량의 제1 금속 반응물을 반응 공간으로부터 제거하는 단계;

기판을 비-플라즈마 제2 반응물과 접촉시키는 단계; 및

과량의 제2 반응물을 반응 공간으로부터 제거하는 단계를 포함하는 게이트 전극의 형성 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 PEALD 공정은,

기판을 제3 금속 반응물과 접촉시키는 단계;

과량의 제3 금속 반응물을 반응 공간으로부터 제거하는 단계;

기판을 제4 플라즈마 반응물과 접촉시키는 단계; 및

과량의 제4 반응물을 반응 공간으로부터 제거하는 단계를 포함하는 게이트 전극의 형성 방법.

청구항 19

제18항에 있어서, 제1 금속 반응물 및 제3 금속 반응물은 동일한 게이트 전극의 형성 방법.

청구항 20

제18항에 있어서, 플라즈마가 원위치에서(in situ) 산출되는 게이트 전극의 형성 방법.

청구항 21

제18항에 있어서, 플라즈마는 멀리 떨어져서(remotely) 산출되는 게이트 전극의 형성 방법.

청구항 22

제16항에 있어서, 상기 비-플라즈마 ALD 공정 및 PEALD 공정은 동일한 반응 공간에서 수행되는 게이트 전극의 형성 방법.

청구항 23

제16항에 있어서, 상기 유전층은 금속 산화물을 포함하는 게이트 전극의 형성 방법.

청구항 24

금속 산화물 유전층 상에 TaCN 층을 포함하는 집적회로 디바이스의 형성 방법으로서,

비-플라즈마 원자층 증착 (ALD) 공정으로 기판 상의 금속 산화물 유전층 상에 무정형 TaCN 층을 직접 증착하는 단계; 및

플라즈마 향상 ALD(PEALD) 공정으로 무정형 TaCN 층 상에 TaCN 층을 직접 증착하는 단계를 포함하는, 집적회로 디바이스의 형성 방법.

청구항 25

제24항에 있어서, 동일한 금속 반응물은 비-플라즈마 ALD 공정 및 PEALD 공정에서 사용되는 집적회로 디바이스의 형성 방법.

청구항 26

제25항에 있어서, 상기 금속 반응물은 TBTDET인 집적회로 디바이스의 형성 방법.

청구항 27

제24항에 있어서, 상기 비-플라즈마 ALD 공정은 기판을 TBTDET 및 NH_3와 번갈아 그리고 순차적으로 접촉시키는 것을 포함하는 집적회로 디바이스의 형성 방법.

청구항 28

제24항에 있어서, 상기 PEALD 공정은 기판을 TBTDET 및 수소 플라즈마 (H*) 와 번갈아 그리고 순차적으로 접촉시키는 것을 포함하는 집적회로 디바이스의 형성 방법.

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] < 관련 출원들의 상호 참조 >

[0002] 본 출원은 2009년 2월 2일에 출원된 미국 임시 특허 출원 번호 61/149,140의 우선권을 청구하며, 상기 출원의 전체 내용은 본 명세서 내에서 참조로서 통합되고, 본 명세서의 일부로 간주될 수 있다. 본 출원은 2001년 3월 6일에 출원되고 2003년 3월 18일에 발행된 미국 특허 번호 6,534,395; 2001년 8월 31일에 출원되고 2003년 9월 2일에 발행된 미국 특허 번호 6,613,695; 2001년 8월 31일에 출원되고 2003년 12월 9일에 발행된 미국 특허 번호 6,660,660; 2003년 5월 5일에 출원되고 2005년 2월 22일에 발행된 미국 특허 번호 6,858,524; 및 2003년 5월 5일에 출원되고 2006년 5월 16일에 발행된 미국 특허 번호 7,045,406과 관련된다. 전술된 출원들 모두의 전체적인 내용들은 본 명세서에서 참조로서 통합되고 본 명세서의 일부로 간주될 수 있다.

[0003] 본 발명은 일반적으로 겹쳐진(overlying) 전도성 물질의 플라즈마 향상 원자층 증착 (PEALD) 동안 금속 산화물 유전층들 상에서 플라즈마의 유해한 효과들을 감소시키기 위한 방법들 및 구성들에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0004] 플라즈마 향상 원자층 증착 (PEALD)은 매우 얇은 코팅들을 생성하기 위해 일반적으로 사용되는 기상 화학 공정이다. 종래의 원자층 증착 (ALD) 방법들에서와 같이, PEALD에서, 반응 표면은 선택적으로 및 실질적으로 반응물들과 접촉되어 박막이 증착되도록 한다. PEALD에서, 하나의 반응물은 예컨대 수소 (H*) 플라즈마 또는 수소-질소 플라즈마 (예를 들어, NH*, NH_2*, NH_3*, 또는 N* + H*)와 같은 플라즈마 반응물이다. 종종, 제 2 반응물은 유기 금속 또는 무기 금속 공급원 화학물질이다.

[0005] PEALD는 수많은 무반응성 금속 및 전도 금속 합금들을 증착하기 위해 사용될 수 있다. 이들 물질들은 예를 들어, 집적 회로 디바이스들 내의 게이트 전극 또는 캐패시터 전극들로서 사용될 수 있다. 종종, 전도층은 금속 산화물 유전체 상에 증착된다. 증착 공정에서 사용되는 플라즈마가 처음 몇몇의 증착 사이클들에서 금속-산화물 유전체와 반응하고, 금속-산화물 유전체를 다시 비산화된 금속 또는 하위화학량론 금속 산화물 상태로 적어도 부분적으로 감소시킬 때 문제들이 발생할 수 있다. 이는 금속 산화물 유전체 및 겹쳐진 전도성 물질 사이에 불량한 흡착을 발생할 수 있다. 이는 예컨대 Ta_2O_5, TiO_2, HfO_2, ZrO_2, Al_2O_3, La_2O_3와 같은, 집적 회로 제작시 사용

되는 공통 금속 산화물에 영향을 미치며, 상기 영향은 특히 Al_2O_3에서 두드러지고, 플라즈마 세기(예, 전력, 반응 시간)가 증가할수록 증가한다.

발명의 내용

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 일 양상에 따라, 집적회로 디바이스를 형성하기 위한 방법들이 제공된다. 일부 구체예들에서, 상기 방법들은 원자층 증착(ALD) 공정에 의해 기판 상의 금속 산화물 유전층 상에 직접 플라즈마 배리어층을 증착하는 단계를 포함한다. ALD 공정은 상기 기판을 금속 반응물 및 비-플라즈마 반응물과 선택적으로 및 실질적으로 접촉하는 단계를 포함한다. 전도층은 플라즈마 향상 원자층 증착(PEALD) 공정에 의해 플라즈마 배리어층 상에 실질적으로 직접 증착된다. PEALD 공정은 선택적으로 및 실질적으로 상기 기판을 상기 금속 반응물과 플라즈마 반응물을 접촉하는 단계를 포함한다.

[0007] 또 다른 양상에서, 게이트 전극을 형성하는 방법들이 제공되며, 상기 방법들은 비-플라즈마 ALD 공정에 의해 반응 공간 내에서 기판 상의 유전층 상에 약 1 내지 약 5nm 두께의 플라즈마 배리어층을 직접 증착하는 단계 및 플라즈마 향상 ALD 공정에 의해 플라즈마 배리어층 상에 전도성 물질을 실질적으로 직접 증착하는 단계를 포함한다.

[0008] 또 다른 양상에서, 금속 산화물 유전층 위의 TaCN 층을 포함하는 집적 회로 디바이스를 형성하는 방법이 제공된다. 일부 구체예들에서, 비결정형 TaCN 층은 비-플라즈마 ALD 공정에 의해 기판 상의 금속 산화물 유전층 상에 직접 증착된다. TaCN 층은 PEALD 공정에 의해 비결정형 층 상에 직접 증착된다.

[0009] 또 다른 양상에서, 집적 회로 디바이스가 제공된다. 집적 회로 디바이스는 유전층, 상기 유전층 위의 플라즈마 배리어층 및 전도층을 포함한다. 일부 구체예들에서, 플라즈마 배리어는 약 0.25nm 내지 약 1.75nm 두께가 될 수 있다. 전도층은 플라즈마 배리어의 제 1 금속과 상이한 제 2 금속을 포함할 수 있다 . 그러나, 일부 구체예들에서, 제 1 금속 및 제 2 금속은 동일하다.. 예를 들어, 제 1 및 제 2 금속은 TaCN을 포함한다.

[0010] 본 발명은 본 발명을 설명하고 제한하지 않는 바람직한 실시예들의 상세한 설명 및 첨부된 도면들로부터 더 잘 이해될 것이다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은 일부 구체예들에 따라 유전체 상에 전도층을 형성하는 공정의 블럭도이다.

도 2a 내지 c는 일부 구체예들에 따라 유전체 상에 전도층을 형성하는 방법의 개략적인 도면들이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 플라즈마 향상 원자층 증착 (PEALD)에 의해 유전체, 예컨대 금속 산화물 상에 전도 필름들 또는 무반응성 금속들을 증착하기 위한 방법들은 관련된 구성들 및 구조들과 함께 제공된다. 플라즈마가 유전체 상에 전도성 물질을 증착하기 위해 PEALD 공정에서 사용될 때, 플라즈마 반응물은 PEALD 공정의 처음 몇몇의 사이클들에서 유전층에 유해한 영향을 미칠 수 있다. 예를 들어, 플라즈마, 예컨대 H* 또는 NH*, NH_2*, NH_3*, 또는 N* + H* 플라즈마가 금속 산화물에 반응할 때, 금속 산화물의 얇은 층은 비산화된 금속 또는 하위화학량론 금속 산화물 상태로 감소될 수 있다. 전도성 물질, 예컨대 금속이 금속 산화물 상에 직접 증착되는 PEALD 공정에서, 이는 금속과 겹쳐진 금속 산화물층 사이에 불량한 흡착을 발생할 수 있고, PEALD가 본 문맥에서 사용하기 위한 덜 바람직한 방법이 되도록 한다. 그러나, 본 명세서에서 설명되는 것과 같이 금속 및 금속 산화물 사이에 플라즈마 배리어(또는 인터페이스 층)을 증착시킴으로써, 유전층 위의 플라즈마의 유해한 영향들은 디바이스 특징들에 무해하게 감소되거나 제거될 수 있다. 일부 구체예들에서, 플라즈마 배리어 층은 비결정형 금속 인터페이스 층이다. 플라즈마 배리어 층을 증착하기 위해 사용되는 금속 반응물은 겹쳐진 전도층을 증착하기 위한 후속 PEALD 공정에서 사용되는 동일한 반응물이 될 수 있으며, 따라서, 상기 공정의 효율을 개선한다.

[0013] 본 발명의 일부 구체예들에 따라, 플라즈마 배리어, 예컨대 TaCN 또는 TiN 필름은 비-플라즈마 ALD 공정에 의해 기판상의 금속 산화물 유전층, 예컨대 Al_2O_3 유전층 상에 형성된다. 바람직하게는, 각각의 ALD 사이클은 2개의 별개의 증착 단계들 또는 양상들을 포함한다. 증착 사이클의 제 1 양상("금속 양상")에서, 금속 예컨대 탄탈륨을 포함하는 제 1 반응물은 기판의 표면 상에 약 하나 이상의 단층을 형성할 때 반응 공간으로 펄스되고 기판

표면 위로 화학 흡착한다. 상기 양상에서 금속 공급원 물질은 바람직한 조건들에서 상기 표면에 제한될 수 있는 공급원 물질의 양은 사용가능한 결합 지점들의 개수 및 화학 흡착된 종류(리간드를 포함)의 물리적인 크기에 의해 결정된다. 금속 공급원 화학물질의 펄스에 의해 남겨지는 화학 흡착층은 그 펄스의 나머지 화학적 성질과 함께 반응하지 않는 표면으로 자체적으로 한정된다. 당업자는 상기 양상의 자체-한정 특성이 전체 ALD 사이클을 자체-한정하게 하는 것을 인식할 것이다.

[0014] 일부 구체예들에서, 금속은 탄탈륨이고, 금속 공급원 화학물질은 TBTDET이다. 다른 실시예들에서, 금속은 티타늄이고 금속 공급원 화학물질은 $TiCl_4$이다.

[0015] 과잉의 금속 공급원 물질 및 반응 부산물은 (임의의 경우에) 예컨대, 불활성 가스로 제거함으로써 반응 공간으로부터 제거된다. 과잉의 금속 공급원 물질 및 임의의 반응 부산물은 펌핑 시스템에 의해 생성된 진공을 사용하여 제거될 수 있다.

[0016] 증착 사이클의 제 2 양상에서, 본 명세서에서 "제 2 공급원 화학물질"로 참조되는 제 2 반응물은 전술한 펄스에 의해 기판 표면 상에 남겨진 금속 함유 분자들과 함께 반응하기 위해 반응 공간으로 펄스된다. 일부 구체예들에서, 제 2 공급원 화학물질은 질소 공급원 화합물, 바람직하게는 NH_3이고, 질소는 금속 공급원 물질에 의해 남겨진 단층과 제 2 공급원 화학물질의 상호작용에 의해 필름 내에 혼합될 수 있다. 바람직한 실시예들에서, 제 2 공급원 화학물질 및 화학흡착된 금속 종류 사이의 반응은 기판 상에 금속 질화물 필름을 생성한다.

[0017] 임의의 과잉의 제 2 공급원 화학물질 및 반응 부산물은, 임의의 경우에 펌핑 시스템에 의해 생성된 퍼지 가스 펄스 및/또는 진공에 의해 반응 공간으로부터 제거된다. 퍼지 가스는 제한 없이 예컨대, 아르곤 (Ar) 또는 헬륨(He)과 같은 임의의 비활성 가스가 될 수 있다.

[0018] 제 1 및 제 2 양상들은 유전층 상에 원하는 두께의 플라즈마 배리어를 형성하기 위해 반복된다. 플라즈마 배리어 층은 금속 반응물이 TBTDE 또는 TiN이거나 금속 반응물이 $TiCl_4$인 경우와 같이 예를 들어, 비결정형 TaCN을 포함할 수 있다. 일부 구체예들에서, 플라즈마 배리어 층은 약 2-5nm 두께이다.

[0019] 전도층은 실질적으로 PEALD 공정에 의해 플라즈마 배리어 상에 증착된다. PEALD 공정의 제 1 양상에서, 플라즈마 배리어를 포함하는 기판은 플라즈마 배리어를 형성하기 위해 ALD 공정에서 사용된 동일한 금속 공급원 화학물질에 노출된다. 예를 들어, 만약 TBTDET가 비결정형 TaCN 배리어 층을 형성하기 위해 사용되었다면, 기판은 TBTDET에 노출된다. 유사하게, 만약 $TiCl_4$이 플라즈마 배리어 층을 형성하기 위해 사용되었다면, $TiCl_4$가 사용된다. 과잉의 금속 공급원 물질 및 반응 부산물은 (임의의 경우에) 예컨대, 불활성 가스로 제거 및/또는 진공 펌프를 사용하여 반응 공간으로부터 제거된다.

[0020] PEALD 증착 사이클의 제 2 양상에서 플라즈마 반응물은 전술한 펄스에 의해 기판 표면 상에 남겨진 금속 함유 분자들과 반응하도록 반응 공간에 제공된다. 전술된 것과 같이, 일부 구체예들에서, 플라즈마는 떨어져서 생성되고 반응 공간으로 펄스된다. 다른 실시예들에서, 반응물은 반응 공간에 제공되고, 플라즈마는 원위치에 형성된다. 제 2 공급원 화학물질 및 화학흡착된 금속 종류 사이의 반응은 기판 상에 전도 필름을 생성한다. 제 1 및 제 2 양상들은 원하는 두께의 필름을 생성하기 위해 반복된다. 일부 구체예들에서, 예컨대 금속 반응물이 TBTDET일 때, 플라즈마 반응물은 수소 플라즈마가 될 수 있다. 다른 실시예들에서, 예컨대 금속 반응물이 TiCl4일 때, 플라즈마 반응물은 NH*, NH_2*, NH_3*, 또는 N* + H* 플라즈마가 될 수 있다.

[0021] 플라즈마 배리어는 PEALD 공정의 영향들로부터 겹쳐진 유전체 필름들을 보호하여 유전층의 품질들이 PEALD 공정 동안 상당히 변화되지 않도록 한다.

[0022] 도 1은 예시적인 공정 흐름을 도시한다. 유전층은 기판(110) 상에 유전체를 증착함으로써 형성된다. 유전체는 일부 구체예들에서 금속 산화물이다. 예를 들어, 일부 구체예들에서, 유전체는 Ta_2O_5, TiO_2, HfO_2, ZrO_2, Al_2O_3, La_2O_3, $HfSiO_x$, $HfZrO_x$, $HfAlO_x$, 및 $LnAlO_x$ 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 다른 공지된 유전체가 사용될 수 있고, 특정 조건들에 기초하여 당업자에 의해 선택될 수 있다. 일부 특정 실시예들에서, 유전층은 Al_2O_3 층이다. 유전층은 임의의 증착 공정, 예컨대 ALD 또는 화학적 증기 증착 (CVD)에 의해 형성될 수 있다. 일부 구체예들에서, 유전층이 형성되는 기판이 제공되고, 단계(110)는 생략될 수 있다.

[0023] 다음에, 플라즈마 배리어 층은 유전체(120) 상에 직접 증착된다. 유전층과 같이, 플라즈마 배리어 층은 임의의 공정에 의해 증착될 수 있다. 그러나, 증착 공정은 일반적으로 유전층의 특성들에 부정적인 영향을 주지

않는다. 일부 구체예들에서, 플라즈마 배리어 층은 비-플라즈마 원자층 증착 (ALD) 공정(120)에 의해 증착된다. 비-플라즈마 ALD 공정은 플라즈마 반응물을 사용하지 않는 공정이다.

[0024] 그 후에, 전도성 물질 (또는 무반응성 금속)은 PEALD 공정(130)에 의해 플라즈마 배리어 상에 직접 증착된다. 상기 방식에서, 적어도 제 1의 몇몇 PEALD 사이클들 동안 플라즈마의 잠정적으로 유해한 영향이 감소되거나 방지되며, 전도성 물질 및 밑에 있는 유전체 사이에 우수한 흡착이 유지될 수 있다.

[0025] 기판은 일반적으로 증착이 요구되는 작업 부분이며, 다양한 물질들 및 구조들을 포함할 수 있다. 예를 들어 제한 없이, 기판은 규소, 실리카, 코팅된 규소, 금속, 예컨대 구리 또는 알루미늄, 유전체, 질화물, 산화물 및/또는 상기 물질들의 조합을 포함할 수 있다.

[0026] 반응 공간은 일반적으로 ALD 공정들에 의해 필름 성장을 실행하기 위한 조건들이 조정될 수 있는 반응기 내의 공간이다. 바람직한 실시예에서 플라즈마 배리어 층 및 겹쳐진 전도성 물질의 증착은 동일한 반응 공간에서 발생한다. 반응 공간은 정규 동작 동안 동반되는 흐름 또는 확산에 의해 가스들 또는 입자들이 기판으로 흐를 수 있는 모든 반응 가스 펄스들에 따르는 표면들을 포함할 수 있다. 반응 공간은 예를 들어, 단일-웨이퍼 ALD 반응기 내의 반응 챔버 또는 배치 ALD 반응기의 반응 챔버가 될 수 있고, 상기 경우에다수의 기판들 위의 증착은 동시에 발생한다. 추가로, 화학적 증기 증착 반응기들은 상기 방법들에서 사용하기 위한 것일 수 있다. 반응기는 원위치 또는 떨어져서 플라즈마 생성을 위해 사용될 있다. 예시적인 반응기들은 ASM America(Phoenixm AZ)의 EmerALD™ 및 Pulsar™ 반응기들을 포함한다.

[0027] 특정 실시예들에서, 기판은 이미 반응 공간에 도입되기 전의 유전체를 포함할 수 있다. 유전체는 유전체 물리적 증기 증착 (PVD, 즉, 스퍼터링), 화학적 증기 증착 (CVD) 및 ALD를 포함하지만 이에 제한되지 않는 임의의 표준 증착 공정에 의해 증착될 수 있다. 일부 구체예에서, 유전체는 플라즈마 배리어 층 및/또는 전도성 물질의 후속 증착과 동일한 반응 공간에서 기판 상에 증착된다. 다른 실시예에서, 유전체는 상이한 반응 공간에 증착된다.

[0028] 전술된 것과 같이, 비-플라즈마 ALD 공정은 반응 공간 내의 유전체 상에 플라즈마 배리어 층을 증착하기 위해 사용된다. ALD는 자체-한정된 공정이며, 따라서 반응물의 순차적인 및 교번하는 펄스들은 증착 사이클마다 물질의 하나 이상의 원자 (또는 분자) 층을 증착하기 위해 사용된다. 증착 조건들 및 전구체들은 자체적으로 포화하는 반응들을 보장하도록 선택되며, 따라서 하나의 펄스 내의 흡착 층은 동일한 펄스의 기체 상 반응들에 반응하지 않는 표면 종단부를 남긴다. 서로 다른 반응물의 후속 펄스는 연속된 증착이 가능하도록 이전의 종단부와 반응한다. 따라서, 교번하는 펄스들의 각각의 사이클은 원하는 물질의 하나 이상의 단층을 남긴다. 화학 증착된 종류들의 크기 및 반응 지점의 개수 때문에, 각각의 사이클 내에서 더 적은 단층이 증착될 수 있다. ALD 타입 공정들의 원칙들은 예컨대, T. Suntola의 Handbook of Crystal Growth 3, Thin Films and Epitaxy, Part B: Growth Mechanisms and Dynamics, Chapter 14, Atomic Epitaxy, pp. 601-663, Elsevier Science B.V. 1994에 제시되며, 상기 개시물은 본 명세서 내에서 참조로서 통합된다.

[0029] 플라즈마 배리어 층을 증착하기 위한 일반적인 ALD-타입 공정에서, 하나의 증착 사이클은 기판을 제 1 반응물에 노출하고, 반응 공간으로부터의 반응 부산물들 및 반응하지 않은 제 1 반응물을 제거하고, 기판을 제 2 반응물에 노출하며, 제 2 제거 단계를 수행하는 것을 포함한다. 제 1 반응물은 바람직하게는 금속 전구체이고, 제 2 반응물은 바람직하게는 원하는 필름을 형성하기 위해 금속 반응물들과 반응하는 비-플라즈마 반응물이다. 당업자는 ALD-타입 공정이 어느 한쪽의 반응물의 제공에 따라 시작할 수 있음을 인식할 것이다. 증착되는 특정 물질에 따라, 원하는 혼합 물질을 제공하기 위해 추가의 비-플라즈마 반응물들이 ALD 공정에서 선택적으로 및 순차적으로 제공될 수 있다.

[0030] Ar과 같은 비활성 가스에 의한 반응물들의 구분은 반응물들 사이에 기상 반응들을 방지하고, 자체-포화하는 표면 반응을 가능하게 한다. 반응들이 자체 포화하기 때문에, 기판들의 엄격한 온도 제어 및 전구체들의 정확한 투입량은 필요하지 않다. 그러나, 기판 온도는 바람직하게 입사하는 가스 종류가 단층들 내로 응축하지 않고 표면 상에서 분해되지 않도록 한다. 나머지 화학물질들 및 반응 부산물들은, 임의의 경우에, 다음의 반응하는 화학펄스가 챔버내에 제공되기 전에 반응 공간으로부터 제거된다. 원하지 않는 기체 분자들은 불활성 제거 가스의 도움으로 반응 공간으로부터 효율적으로 제거될 수 있다. 제거 가스는 과잉의 분자들을 챔버 밖으로 내보낸다. 진공 펌프는 상기 제거를 돕기 위해 사용될 수 있다.

[0031] 플라즈마 배리어의 물질 및 두께 겹쳐진 전도성 물질을 증착하기 위한 PEALD 공정이 겹쳐진 유전층의 특징들을 상당히 변경시키지 못하도록 선택된다.

[0032] 플라즈마 배리어 층은 일반적으로 금속을 포함하며, 예를 들어, 원소 금속, 전도 금속 질화물, 금속 탄화물-질

화물, 금속 탄화물, 금속 규소 질화물, 또는 금속 규소 탄화물이 될 수 있다. 플라즈마 배리어 층을 증착하기 위한 ALD 공정은 바람직하게는 겹쳐진 전도층을 증착하기 위한 후속 PEALD 공정과 동일한 금속 전구체를 사용한다. 따라서, 일부 구체예들에서, 플라즈마 배리어 및 겹쳐진 전도층은 동일한 금속을 포함한다. 플라즈마 배리어는 예를 들어, 티타늄 (Ti), 지르코늄 (Zr), 하프늄 (Hf), 바나듐 (V), 니오븀 (Nb), 탄탈륨 (Ta), 크롬 (Cr), 몰리브덴 (Mo), 텅스텐 (W), 망간 (Mn), 레늄 (Re), 철 (Fe), 코발트 (Co), 니켈 (Ni), 팔라듐 (Pd), 백금 (Pt), 로듐 (Rh), 이리듐 (Ir), 루테늄 (Ru) 및 오스뮴 (Os)을 포함하는 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 금속들을 포함할 수 있다. 당업자는 다른 물질들이 본 발명의 사상 내에서 사용될 수 있음을 인식할 것이다.

[0033] ALD 및 PEALD 공정에서 사용될 수 있는 금속 전구체는 당업계에 공지되고, 유기 및 무기 금속 화합물들 모두를 포함한다. 일부 구체예들에서, 금속 할라이드 반응물, 예컨대, $TaCl_5$ 및 $HfCl_4$는 플라즈마 배리어의 ALD 증착 (및/또는 겹쳐진 전도층의 증착)에서 금속 전구체로서 사용된다. 상기 전구체들은 일반적으로 저렴하고 상대적으로 안정적이나, 동시에 서로 다른 타입의 표면 그룹들에 동시에 반응한다. 다른 실시예에서, 금속 전구체는 Ti, Hf, Zr, Si, Al, Ta, Sr, Ba, Sc, Y, La, Eu, 및 Dy 중 적어도 하나를 포함하는 기체 상 종류이다.

[0034] 일부 특정 싱시예들에서, 금속 반응물은 티타늄 반응물이다. 티타늄 반응물은 예를 들어, $TiCl_4$가 될 수 있다. 다른 특정 실시예들에서 금속 반응물은 탄탈륨 반응물이다. 일부 구체예들에서, 탄탈륨 반응물은 탄탈륨 할라이드이다. 다른 실시예들에서, 탄탈륨 반응물은 3급-부틸이미도-트리스(디에틸아미도)탄탈륨 (TBTDET)이다.

[0035] 일부 구체예들에서, 플라즈마 배리어는 전도 금속 질화물이고, 비-플라즈마 반응물은 금속 질화물을 형성하기 위해 흡착된 금속 반응물과 반응하는 질소 공급원을 포함한다. 다른 실시예에서, 플라즈마 배리어는 전도 금속 탄화물이고, 비-플라즈마 반응물은 금속 탄화물을 형성하기 위해 흡착된 금속 반응물과 반응하는 탄소 공급원을 포함한다. 다른 실시예들에서, 플라즈마 배리어는 전도 금속 질화물-탄화물이고, 탄소 공급원이 사용된다. 탄소 공급원 및 질소 공급원은 동일한 화합물이 될 수 있거나 상이한 화합물이 될 수 있다.

[0036] 질소 공급원 화합물은 예를 들어, 암모니아 (NH_3) 및 암모늄 염, 수소 아지드 (HN_3) 및 그 알킬 유도체, 히드라진 (N_2H_4) 및 히드라진 염, 히드라진의 알킬 유도체, 1급, 2급 및 3급 아민, 3급-부틸아미드, CH_3N_3, 히드라진 히드로클로라이드, 디메틸 히드라진, 히드록실아민 히드로클로라이드, 메틸아민, 디에틸아민, 및 트리에틸아민 중 하나 이상이 될 수 있다. 당업자는 다른 물질들이 본 발명의 사상 내에서 사용될 수 있음을 인식할 것이다.

[0037] 다른 실시예들에서, 비-플라즈마 반응물은 금속 반응물을 원소 금속으로 환원시키는 환원제이다.

[0038] 요약하면, 일반적인 비-플라즈마 ALD 공정에서, 금속 반응물은 반응 챔버에 제공된다. 금속 반응물이 기판 표면 상에 흡착하기 충분한 시간 이후에, 과잉의 금속 반응물 및 반응 부산물은, 임의의 경우에, 반응 공간으로부터 제거된다. 이는 예를 들어 진공 펌프를 사용하여 반응 공간을 제거하거나 및/또는 철수시킴으로써 수행될 수 있다. 전구체가 불활성 캐리어 가스에 의해 제공되는 실시예들에서, 동일한 가스는 전구체가 캐리어 가스의 스트림으로 흐르는 것을 막고 캐리어 가스가 계속해서 흐르도록 함으로써 반응 공간을 제거하도록 사용될 수 있다. 두 번째로, 비-플라즈마 반응물이 반응 공간에 제공되며, 비-플라즈마 반응물이 이전에 흡착된 금속 반응물과 반응하기 위한 충분한 시간 이후에 유사한 방식으로 제거된다. 추가의 비-플라즈마 반응물은 원하는 합성을 달성하기 위해 ALD 공정에 제공될 수 있다.

[0039] 도 2a는 겹쳐진 유전층(200)을 가진 기판(210)을 도시한다. 도 2b에 도시된 것과 같이, 플라즈마 배리어(220)는 비-플라즈마 ALD 공정에 의해 유전층(200) 상에 직접 증착된다.

[0040] 당업자는 플라즈마가 겹쳐진 유전층과 상당한 정도로 반응하는 것을 방지하는 두께로 플라즈마 배리어가 증착되는 것을 이해할 것이다. 플라즈마 배리어는 일반적으로 약 0.1 nm 내지 약 50 nm이 될 수 있다. 일부 구체예들에서, 플라즈마 배리어는 약 0.5 nm 내지 약 5 nm이 될 수 있다. 다른 실시예에서, 플라즈마 배리어는 약 0.5 nm 내지 약 3.5 nm이 될 수 있다.

[0041] 일부 구체예에서, 플라즈마 배리어 물질을 증착하기 위한 ALD 사이클은 전도성 물질의 PEALD 이전에 플라즈마 배리어를 형성하기 위해 120회 이상, 바람직하게는 적어도 200회 이상 반복된다.

[0042] 플라즈마 배리어 층의 증착 이후에, PEALD 공정은 전도성 물질 또는 무반응성 금속을 플라즈마 배리어 상에 직접 증착하기 위해 사용된다. 일부 구체예들에서, 플라즈마 배리어의 증착에서 사용되는 동일한 금속 반응물은 겹쳐진 전도성 물질의 증착에서 사용된다. 비-플라즈마 ALD 사이클에서 사용된 동일한 금속 반응물은 PEALD 사이클에서 사용될 수 있다. 다른 실시예들에서, 상이한 금속 반응물들이 사용될 수 있다.

[0043] 일부 구체예에서, 처음 몇몇의 PEALD 사이클들에서, 플라즈마 반응물은 플라즈마 배리어와 반응할 수 있다. 일부 구체예에서, 플라즈마 반응물은 제 1의 약 10 내지 100개 PEALD 사이클들에서 플라즈마 배리어와 반응할 수 있다.

[0044] 일부 구체예에서, 플라즈마 반응물은 예컨대 하나 이상의 화학량적 변경, 결정화, 밀도 증가 및 저항성 감소를 통해 플라즈마 배리어의 적어도 일부분의 특성들을 변경시킨다. 예컨대, 플라즈마 배리어가 비결정형 금속으로 형성되면, PEALD 동안, 비결정형 금속의 일부분은 결정형 금속 상으로 변환될 수 있다. 일부 구체예들에서, 플라즈마 배리어의 약 1 내지 5 nm, 더 바람직하게는 약 3 내지 4 nm의 특성들이 변경된다. 플라즈마 배리어의 나머지 부분은 바람직하게는 일함수를 세팅하지 않거나 디바이스 특징들에 불리한 영향을 미치기에 충분히 얇다. 일부 구체예들에서, 플라즈마 배리어의 약 1 내지 5 nm, 더 바람직하게는 약 1 내지 2 nm는 겹쳐진 전도성 물질의 향후 PEALD 증착에서 변화되지 않고 유지된다. 일부 구체예들에서, 플라즈마 배리어의 약 0.25 nm 내지 약 1.75 nm는 겹쳐진 전도성 물질의 향후 PEALD 증착에서 변화되지 않고 유지된다. 다른 실시예들에서, 플라즈마 배리어의 약 0.125 nm 내지 약 0.875 nm 또는 약 0.05 nm 내지 약 0.35 nm는 변화되지 않고 유지된다.

[0045] 특정 실시예에서, 플라즈마 배리어는 그 일부분이 겹쳐진 전도성 물질의 PEALD 동안 결정형으로 변환되는 비결정형 물질을 포함한다. 플라즈마 배리어로부터 변환된 결정형 물질은 물질 및 구조가 PEALD 증착된 전도성 물질과 동일할 수 있으며, 실질적으로 일치할 수 있다. 따라서 당업자는 원하는 두께의 전도성 물질을 결정할 때 플라즈마 배리어의 변환된 부분을 고려할 것이다. 예를 들어, 플라즈마 배리어는 비결정형 금속 질화물로서 증착될 있다. 겹쳐진 전도성 금속 질화물의 PEALD 이후에, 배리어층의 비결정형 금속 질화물의 일부분은 겹쳐진 전도층과 동일한 결정형 금속 질화물로 변환된다.

[0046] 겹쳐진 전도성 물질은 당업계에 공지된 임의의 전도성 물질이 될 수 있고, 전도성 금속 합금들을 포함한다. 예를 들어, 전도성 물질은 TaCN 또는 TiN을 포함할 수 있다. 다른 실시예들에서, 전도성 물질은 무반응성 금속이다.

[0047] 일반적으로, 금속 전구체 및 하나 이상의 플라즈마 반응물은 선택적으로 및 실질적으로 반응 챔버 내에 제공된다. 금속 반응물은 일반적으로 플라즈마 배리어와 관련하여 전술된 것과 같다. 일부 구체예들에서, 플라즈마 반응물은 플라즈마-여기된 수소 종류 또는 예컨대, 원위치 또는 떨어진 플라즈마 발생기에 의해 생성된 수소-질소 플라즈마가 될 수 있다. 추가의 반응물들은 당업자에 의해 인식될 것과 같이 원하는 구성을 달성하기 위해 사용될 수 있다.

[0048] 플라즈마-여기된 수소 종류는 수소 라디칼(H*) 및 수소 양이온(예, H^+, H_2^+), 플라즈마, 또는 당업자에게 공지된 다른 플라즈마-여기된 종류를 포함한다. 플라즈마-여기된 수소 종류는 예를 들어 분자 수소(H_2) 또는 수소 함유 화합물 (예, 실란, 다이보레인 등)로부터 떨어져서 또는 원위치에서 형성될 수 있다. 다른 실시예들에서, 플라즈마 반응물은 수소-질소 플라즈마 (예를 들어, NH*, NH_2*, NH_3*, 또는 N* + H*) 또는 a 수소-탄소 플라즈마 (CH*)이다. 일부 구체예에서, 하나 이상의 플라즈마 반응물은 원하는 구성을 가진 전도성 물질을 생성하기 위해 사용된다.

[0049] 요약하면, 금속 반응물은 반응 챔버 내에 제공된다. 일부 구체예에서, 금속 반응물은 플라즈마 배리어 층을 증착하기 위해 사용된 동일한 반응물이다. 금속 전도체가 기판 표면 상에 흡착하기에 충분한 시간 이후에, 과잉의 금속 반응물 및 반응 부산물은,임의의 경우에, 반응 공간으로부터 제거된다. 이는 예컨대, 진공 펌프를 사용하여 반응 공간을 제거 및/또는 철수시킴으로써 수행될 수 있다. 전구체가 불활성 캐리어 가스를 사용하여 제공되는 실시예에서, 동일한 가스는 캐리어 가스의 스트림으로의 전구체의 흐름을 중단하고 캐리어 가스를 계속 흐르게 함으로서 반응 공간을 제거하기 위해 사용될 수 있다. 전술된 것과 같이, 일반적으로 처음의 약 10 내지 100회 PEALD 사이클들에서 플라즈마 반응물은 플라즈마 배리어(220)와 반응할 수 있다. 증착 동안 전도층(230)의 두께가 증가함에 따라, 더 적은 플라즈마가 플라즈마 배리어(220)와 반응한다.

[0050] 도 2c는 일부 구체예에 따른 상부 전도층의 증착 후 도 2b의 구조를 보여준다. 상기 구조는 기판(210) 상에 유전체(200), 예컨대 금속 산화물을 포함한다. 상기 플라즈마 배리어(220)은 상기 유전체(200) 상에 형성된다. 상기 PEALD 공정은 상기 유전체(200) 상에 전도성 물질(230), 예를 들어 결정성 전도 금속 질화물을 형성한다. PEALD 공정으로부터의 상기 플라즈마 반응물이 플라즈마 배리어(220)과 반응하는 경우, 상기 플라즈마 배리어(220)의 적어도 일부 240이 상이한 상으로 전환되는 반면, 일부는 계속 미전환된 상(250)으로 남는다. 특정 구체예에서, 상기 미전환된 상(250)은 무정형 물질, 예컨대 금속이며, 상기 전환된 상(240)은 동일한 물질이지만, 결정상이다. 일부 구체예에서, 상기 전환된 금속 상(240)은 상부 전도성 물질(230)과 동일하다. 또 다른 구체예

에서, 상기 전환된 결정성 물질(240) 및 상기 전도성 물질(230)은 그들의 결정성 구조에서 실질적으로 정렬되어 강화된 전도층(260)을 형성한다.

[0051] 일부 구체예에서, 상기 전환된 플라즈마 배리어(240)은 약 1 nm 내지 약 5 nm, 더 바람직하게는 약 3 nm 내지 약 4 nm이다. 일부 구체예에서, 상기 미전환된 플라즈마 배리어(250)은 약 1 nm 내지 약 5 nm, 더 바람직하게는 약 1 nm 내지 약 2 nm이다. 다른 구체예에서, 상기 미전환된 플라즈마 배리어(250)은 약 0.25 nm 내지 약 1.75 nm이다. 또 다른 구체예에서, 상기 미전환된 플라즈마 배리어(250)은 약 0.125 nm 내지 약 0.875 nm 또는 약 0.05 nm 내지 약 0.35 nm이다.

[0052] <u>실시예 1</u>

[0053] TiN 플라즈마 배리어 층을 PEALD에 의한 TiN 전도층의 증착에 앞서 플라즈마 배리어 층으로서 Al_2O_3 유전층 상에 증착시켰다.

[0054] <u>플라즈마 배리어</u>

[0055] 티타늄 질화물(TiN) 배리어 층을 ALD-타입 공정에 의해 기판 상의 알루미늄 산화물(Al_2O_3) 유전체 상에 증착시켰다. 상기 공정 내 일련의 단계들은 약 375℃의 반응 온도에서 기판을 함유하는 반응 공간 내로 금속 화합물($TiCl_4$), 질소 공급원 화합물(NH_3), 및 퍼지 가스(Ar)를 교대로 그리고 순차적으로 펄스하는 것을 포함하였다.

[0056] 가스 펄스 및 퍼지의 순서는 하기와 같았다:

[0057] (1) $TiCl_4$ 펄스;

[0058] (2) Ar 퍼지;

[0059] (3) NH_3 펄스; 및

[0060] (4) Ar 퍼지.

[0061] 단계 (1)-(4)를 반복하여 약 5 nm의 균일한 TiN 배리어 층을 형성하였다.

[0062] <u>전도층</u>

[0063] 그리고 나서, 동일한 반응 챔버에서 플라즈마 향상 ALD-타입 공정에 의해 상기 TiN 전도층을 TiN 배리어 층 상으로 직접 증착시켰다. 약 375℃의 반응 온도에서 상기 기판을 함유하는 반응 공간 내로 금속 화합물($TiCl_4$), 수소-질소(NH*) 플라즈마, 및 퍼지 가스(Ar)를 교대로 그리고 순차적으로 펄스하였다. 가스 펄스 및 퍼지의 순서는 하기와 같았다:

[0064] (1) $TiCl_4$ 펄스;

[0065] (2) Ar 퍼지;

[0066] (3) NH* 펄스; 및

[0067] (4) Ar 퍼지.

[0068] 단계 (1)-(4)를 반복하여 약 10 nm의 균일한 TiN 전도층을 형성하였다. 상기 NH* 플라즈마는 4 nm 까지의 무정형 TiN을 결정성 TiN으로 전환시켰으며, 약 1-2 nm의 무정형 TiN을 상기 Al_2O_3유전체와 상기 결정성 TiN 전도층 사이에 남겨두었다.

[0069]

[0070] <u>실시예 2</u>

[0071] TaCN 플라즈마 배리어 층을 PEALD에 의한 TaCN 전도층의 증착에 앞서 열 ALD에 의하여 Al_2O_3 유전층 상에 플라즈마 배리어 층으로서 증착시켰다.

[0072] <u>플라즈마 배리어</u>

[0073] 무정형 TaCN 층을 ALD-타입 공정에 의해 기판 상의 무정형 알루미늄 산화물(Al_2O_3) 유전체 상에 플라즈마 배리어 층으로서 증착시켰다. 상기 공정 내 일련의 단계들은 약 300℃의 반응 온도에서, 약 1.5 Torr의 반응 압력에서, 그리고 약 275 W의 전력에서, 탄탈륨 화합물(TBTDET), 질소 공급원 화합물(NH_3), 및 퍼지 가스(Ar)를 상기 기판을 함유하는 반응 공간 내로 교대로 그리고 순차적으로 펄스하는 것을 포함하였다. 가스 펄스 및 퍼지의 순서는 하기와 같았다:

[0074] (1) TBTDET 펄스;

[0075] (2) Ar 퍼지;

[0076] (3) NH_3펄스; 및

[0077] (4) Ar 퍼지.

[0078] 단계 (1)-(4)를 반복하여 약 9.5-10.5 g/cc의 밀도와 함께 약 30 mΩcm - 2 Ωcm의 저항을 갖는 약 15 옹스트롱의 균일한 TaCN 배리어 층을 형성하였다.

[0079] <u>전도층</u>

[0080] 그리고 나서, 동일한 반응 챔버 내에서 TaCN 전도층을 플라즈마 향상 ALD-타입 공정에 의해 상기 플라즈마 배리어 층 상에 직접 증착시켰다. 약 375℃의 반응 온도에서 상기 기판을 포함하는 반응 공간 내로 TBTDET, 수소(H*) 플라즈마, 및 퍼지 가스(Ar)를 교대로 그리고 순차적으로 공급하였다. 가스 펄스 및 퍼지의 순서는 하기와 같았다:

[0081] (1) TBTDET 펄스;

[0082] (2) Ar 퍼지;

[0083] (3) H* 펄스; 및

[0084] (4) Ar 퍼지.

[0085] 단계 (1)-(4)를 반복하여 약 11-12.5 g/cc의 밀도 및 가변 격자 상수와 함께 약 240 μΩcm - 2000 μΩcm의 제어 저항을 갖는 약 10 nm의 균일한 TaCN 전도층을 형성하였다. 상기 H*는 4 nm 까지의 무정형 TaCN을 결정성 TaCN으로 전환시켰으며, 약 1-2 nm의 무정형 TaCN을 Al_2O_3 유전체와 결정성 TiN 전도층 사이에 남겨두었다.

[0086]

[0087] <u>실시예 3</u>

[0088] TaCN 플라즈마 배리어 층을 PEALD에 의한 TaC 전도층의 증착에 앞서 열 ALD에 의해 Al_2O_3 유전층 상에 플라즈마 배리어 층으로서 증착시켰다.

[0089] <u>플라즈마 배리어</u>

[0090] 무정형 TaCN 층을 ALD-타입 공정에 의해 기판 상의 감마 상 알루미늄 산화물(Al_2O_3) 유전체 상에 플라즈마 배리어 층으로서 증착시켰다. 상기 공정 내 일련의 단계들은 약 300℃의 반응 온도에서, 약 1.5 torr의 반응 압력에서, 그리고 약 275 W의 전력에서, 상기 기판을 함유하는 반응 공간 내로 탄탈륨 화합물(TBTDET), 질소 공급원 화합물(NH_3), 및 퍼지 가스(Ar)를 교대로 그리고 순차적으로 펄스하는 것을 포함하였다. 가스 펄스 및 퍼지의 순서는 하기와 같았다:

[0091] (1) TBTDET 펄스;

[0092] (2) Ar 퍼지;

[0093] (3) NH_3 펄스; 및

[0094] (4) Ar 퍼지.

[0095] 단계 (1)-(4)를 반복하여 약 9.5-10.5 g/cc의 밀도와 함께 약 30 mΩcm - 2 Ωcm의 저항을 갖는 균일한 TaCN 배리어 층을 형성하였다.

[0096] 전도층

[0097] 그리고 나서, 동일한 반응 챔버 내에서 TaC 전도층을 플라즈마 향상 ALD-타입 공정에 의해 상기 플라즈마 배리어 층 상에 직접 증착시켰다. 약 375℃의 반응 온도에서 상기 기판을 포함하는 반응 공간 내로 TBTDET, 수소(H*) 플라즈마, 및 퍼지 가스(Ar)를 교대로 그리고 순착적으로 공급하였다. 가스 펄스 및 퍼지의 순서는 하기와 같았다:

[0098] (1) TBTDET 펄스;

[0099] (2) Ar 퍼지;

[0100] (3) H* 펄스; 및

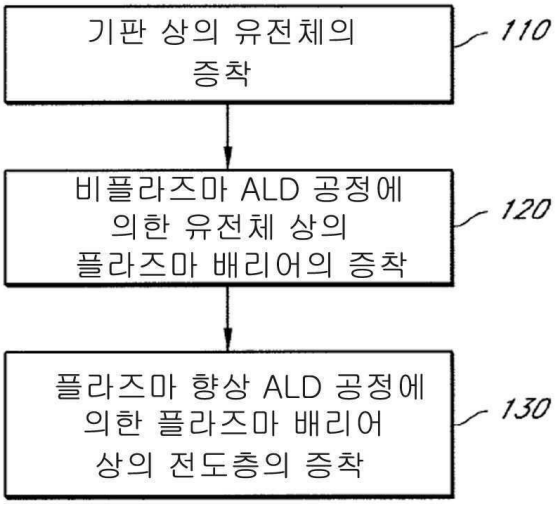
[0101] (4) Ar 퍼지.

[0102] 단계 (1)-(4)를 반복하여 약 11-12.5 g/cc의 밀도 및 가변 격자 상수와 함께 약 240 μΩcm - 2000 μΩcm의 제어 저항을 갖는 약 10 nm의 균일한 TaC 전도층을 형성하였다. 상기 H*는 4 nm까지의 무정형 TaCN을 결정성 TaCN으로 전환시켰으며, 약 1-2 nm의 무정형 TaCN을 Al_2O_3 유전체 및 결정성 TaCN 전도층 사이에 남겨두었다.

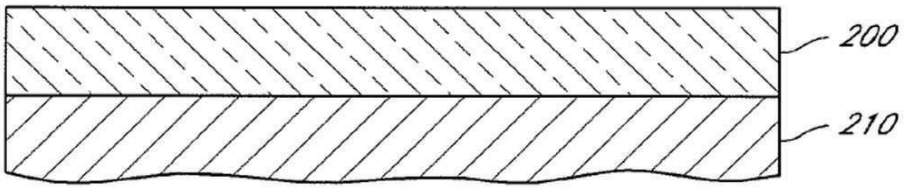
[0103] 당업자에게 명백한 바와 같이, 본 발명의 범주에 벗어남이 없이 상기 기술된 방법 및 구조에 다양한 변형, 생략 및 부가가 이뤄질 수 있다. 그러한 변형 및 변화 모두는 첨부된 청구항에 의해 정의되는 본 발명의 범주에 속하는 것으로 의도된다.

도면

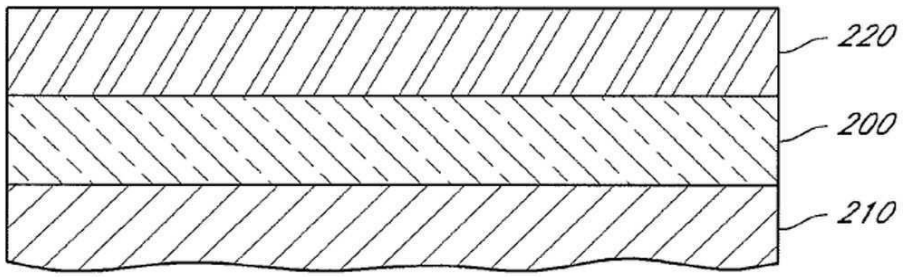
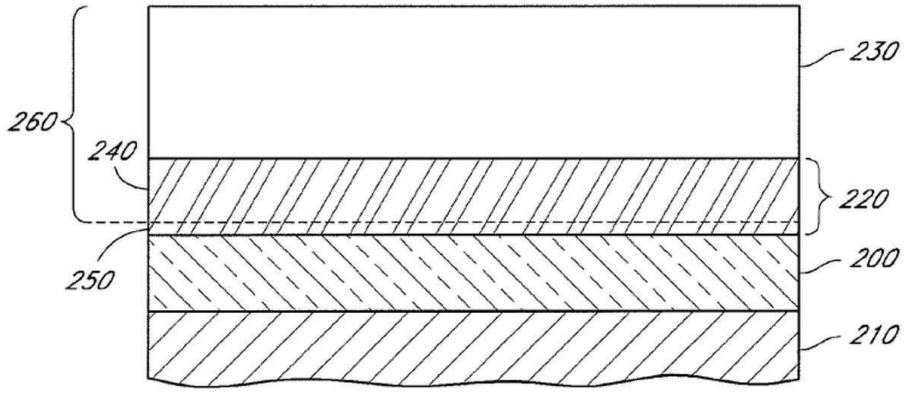
도면1



도면2a



도면2b



도면2c