

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. ⁷ C23C 16/18	(11) 공개번호 특2001-0049584	(43) 공개일자 2001년06월 15일
(21) 출원번호 10-2000-0034116		
(22) 출원일자 2000년06월21일		
(30) 우선권주장 (71) 출원인	9/339,970 1999년06월25일 미국(US) 어플라이드 머티어리얼스, 인코포레이티드 조셉 제이. 스위니 미국 95054 캘리포니아 산타 클라라 바우어스 애브뉴 3050	
(72) 발명자	첸, 링 미국94087캘리포니아써니베일다트쉐어웨이784 간구리, 세샤드리 미국94086캘리포니아써니베일골든오크드라이브#7713 첸, 보 미국95129캘리포니아샌어제이웨스트리버사이드웨이1020 월슨, 사무엘 미국94086캘리포니아써니베일노쓰베이뷰로드350 마카달, 크리스토프 미국95051캘리포니아산타클라라프룬리지애브뉴#1243655	
(74) 대리인	남상선	

심사청구 : 없음

(54) 유기구리 선구물질 배합물 및 화학 기상 증착에 의한 구리증착 방법

요약

구리 필름의 성질을 개선하는 것으로 구리 필름은 구리 핵사플루오르아세틸아세토네이트 트리메틸비닐실란의 배합물의 유기구리 선구물질과 기화기내에서 기화되어, 화학 기상 증착 챔버로 보내지는 트리메틸비닐실란의 약 1.0 내지 5.0 중량%로부터 화학 기상 증착에 의해 증착된다. 이와는 따로, 수증기는 선구물질 배합물의 약 2 중량%까지는 챔버에 직접 추가된다.

대표도

도1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 구리 필름을 증착하기 위해 유용한 화학 기상 증착 시스템의 대략적인 다이어그램.

도 2는 종래 기술과 본 발명에 따라서 증착된 구리 필름의 두께 대 436nm에서의 반사율 %의 그래프.

도 3은 종래 기술과 본 발명에 따라서 증착된 구리 필름의 두께 대 저항의 그래프.

도 4는 종래 기술의 배합물 및 본 발명의 배합물의 펌프 다운 시간 대 기화기 압력의 그래프.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 유기구리 선구물질과 화학 기상 증착 구리 필름의 개선에 관한 것이다. 특히 본 발명은 저 저항성 및 개선된 형태(morphology)를 가진 구리 필름을 증착하는 보다 열적으로 안정한 구리 선구물질과 이런 구리 필름을 높은 생산량과 감소된 미립자 오염으로 제조하는 방법에 관한 것이다.

집적회로가 보다 소형화되고 보다 더 조밀해짐에 따라, 금속 배선은 보다 좁게 만들어져야 하고, 금속의

전자이동은 보다 많은 문제점으로 된다. 알루미늄은 때때로, 쉽게 증착되고, 도전성이고, 실리콘과 혼합 시에 적절한 전자이동 성질을 가지기 때문에, 이러한 금속으로 선택되어져 왔다. 그러나, 디자인 룰이 1/4 마이크론 이하로 감소함에 따라, 알루미늄의 라인 폭은 한계에 도달된다.

증가된 도전성에 의해서, 소형 디자인 룰 집적회로에 맞는 구리 라인 및 바이어스의 사용은 구리 라인이 알루미늄 라인에 필요한 폭의 약 1/2가 될 수 있기 때문에 보다 매력적이 된다. 그러나, 구리의 사용은 인접한 소자로 구리의 전자이동의 위험이 증가할 때, 상승 온도가 증착 및 제거에 사용되어야 하기 때문에, 제한된다.

최근에, 몇몇 기준은 유기 선구물질, 헥사플루오르아세틸아세토네이트- Cu-트리메틸비닐실란(이후에, hfac-Cu-TMVS로 칭함)으로부터 구리 필름을 증착하기 위한 화학 기상 증착 공정에 관계되어 있다. 이 선구물질은 상당히 낮은 온도, 즉, 200°C 아래에서 용해되어, 저 필름 저항성을 가진 구리 필름을 만든다. 그러나, 이렇게 만든 구리 필름은 아래 표면, 특히 TiN 또는 Ta 배리어 층에 나쁜 접착성을 주며, 선구물질은 특히 실온 또는 고온에서 불안정하다. 더욱이, 구리의 증착 속도는 낮다.

그러므로, 다양한 접착제가 필름질, 증착 속도 및 선구물질의 열 안정성을 개선하기 위해서, hfac-Cu-TMVS와 조합하여 사용하는 것이 제안되어 있다. Galatos 등의 Appl. Phys. Lett. 63(20), 15 Nov, 1993 페이지 2842-2844에 의해 공지된 바와 같이, 구리 선구물질에 수증기의 첨가는 증착 속도를 개선하지만 저항성을 감소한다. Materials Research Soc.의 1995, Conf. Proceed ULSI-X 에서 Hochberg 등은 hfac-Cu-TMVS의 디하이드레이트 형태를 사용함으로써 물의 추가를 개시하고 있다. 이것은 구리 선구물질의 안정성과 구리 증착 속도를 개선한다. 그러나, 구리 필름은 저전도성이고 거칠며, 입자의 존재를 나타낸다. Chem. Mater. 1996, Vol. 8, 페이지 1119-1127에서 Jaim 등은 hfac-Cu-TMVS와 2-부틴으로부터 구리의 증착과, 또한 구리 선구물질에 물의 추가를 개시한다. 그러나, 증착된 구리 필름의 저항성은 높다.

미국 특허 제 5,744,192 호에서 Nguyen은 추가의 TMVS의 0.3 -3 중량%와 5중량%까지의 챔버 압력에서 상기 구리 선구물질에 물을 추가하여 선구물질의 안정성을 개선하는 것을 개시한다. 양성자화 hfac(Hfac)의 0.4 중량%까지 추가될 수 있어 구리의 증착속도를 증가할 수 있다. 그러나, 구리 선구물질의 이런 배합물은 상업적 프로세스에서 부적절하고, 증착된 필름의 필름 형태, 저항 및 순도 레벨은 부적절하다.

현재에, 구리의 CVD에 대한 가장 넓게 사용된 구리 선구물질은 hfac-Cu-TMVS, TMVS의 여분의 2.5 중량%과 H(fac) 디하이드레이트(HDH)의 0.4 중량%의 배합물이다. 이런 배합물의 목적은 여분의 TMVS를 추가함으로써 구리 선구물질의 열적 안정성을 개선하고, 여분의 HDH를 추가함으로써 구리의 증착 속도를 개선한다. 이런 배합물은 "배합물 2504"로서 Schumacher Co사로부터 이용가능하다. 그러나, 이런 배합물의 열 안정성은 TMVS의 여분의 2.5 중량%를 가질지라도 나쁘다. 이런 이유는 HDH가 상당히 낮은 온도에서 선구물질의 분해를 가속하기 때문이다. 가스성 선구물질을 증착챔버에 보내는데 사용된 기화기내에서의 구리 선구물질의 분해는 웨이퍼에 도달하기 전에 증착 재료의 입자가 형성되며, 웨이퍼에 필름의 접착성을 나쁘게 한다. 더욱이, 이런 배합물 성분의 화학 제어는 어렵기 때문에, HDH 농도는 배합물의 각 량에 따라 변한다.

발명이 이루고자하는 기술적 과제

웨이퍼상에 구리를 증착하기 위해서 상술한 배합물을 사용하기 위한 종래의 방법은 액체를 증발하는 기화기에 구리 선구물질을 추가하고 합성물(hfac 및 TMVS)을 배합하고, 그런 후에, 기판상에 구리를 분해해서 증착하는 CVD 챔버로 기체를 보내는 것이다.

그러므로, 안정성이 개선되고, 형태가 개선된 구리 증착 방법 및 저 구리 저항성을 가진 TMVS 구리 선구물질 배합물이 매우 바람직할 것이다.

발명의 구성 및 작용

hfac -Cu-TMVS와 HDH를 포함하지 않은 여분의 TMVS의 1.5 내지 2.5 중량%의 배합물이 종래의 배합물(blend)에 비해서 시간에 대해서 실온에서 열 안정성을 개선하는 것을 발견했다. 이런 배합물은 증발하고 그리고 나서 증착 챔버로 도입되며, 증착 챔버에서 소량의 물이 프로세싱 챔버에 증발된 구리 선구물질 배합물과 따로 직접 추가된다. 이렇게 하면 기화기내의 선구물질의 분해를 제거한다. 본 발명에 따라서 증착된 구리 필름은 종래 기술의 구리 증착과 비교해서 형태를 개선하며 저항성을 낮춘다. 본 발명의 배합물은 선구물질이 안정되도록 충분한 TMVS를 포함한다. 증착의 프로세스 동안, 상술한 배합물은 기화기로 보내지고, 기체는 화학 기상 증착 챔버로 도입된다. 소량의 수증기는 가스 입구 매니폴드와 같이, 프로세싱 챔버로 따로 직접 도입된다. 기판에 양호한 접착성, 저 저항성, 고 반사율 및 개선된 형태를 가진 증착 구리 필름은 높은 증착 속도로 얻어진다.

도 1은 본 발명의 방법을 실시할 수 있는 시스템의 대략적인 다이어그램이다.

시스템(10)은 hfac -Cu-TMVS와 여분의 TMVS를 포함하는 용기(12)를 포함한다. 배합물은 TMVS의 1.5 내지 2.5 중량%를 포함한다. 배합물은 기화기(14)를 통과하며, 여기서 배합물은 기화한다. 기화기(14)에 물을 추가하지 않는다. 배합된 기체는 차례로 CVD 챔버(16)로 도입된다. 챔버(16)는 처리되어질 기판을 지지하기 위한 서셉터(18)를 포함한다. 샤워헤드(20)는 서셉터(18)로부터 이격되고 평행하게 장착되어 있으며, 기화기로부터 이어지는 라인(22)과 수증기용 입구(24)에 연결되어 있다. 배기 라인(26)은 챔버(16)로부터 가스 및 증착 부산물을 배기하기 위한 진공 펌프(도시 생략)에 통해 있다. 구리 필름은 2(hfac) -Cu-(TMVS) → Cu⁰ + Cu(hfac)₂ + 2TMVS와 같은 불균형 반응을 통해서 서셉터(18)에 의해 지지된 기판(28)상에 증착된다.

본 발명의 배합물은 hfac -Cu-TMVS와 여분의 TMVS의 1.5 내지 2.5 중량%를 포함한다. 배합물은 선구물질의 소량, 예를 들어 약 2 중량%까지, 적합하게 약 0.5 중량%의 챔버에 직접 공급된 수증기의 혼합된

다.

일련의 비교 테스트는 hfac -Cu-TMVS와, TMVS의 2.5 중량%와 HDH의 0.4%의 종래의 배합물과 여분의 TMVS의 1.5 중량%를 포함하는 본 발명의 배합물에 따라서 만든 구리 필름상에서 실시했다.

증착된 구리 필름의 반사율은 구리 필름의 옴스트롬의 두께의 함수로서 436nm 광원을 사용해서 측정하였다. 그 결과 본 발명의 구리 필름은 도 2에 도시한 바와 같이 종래 배합물에서 증착된 구리 필름보다 높은 반사율을 가지며, 라인(A)은 종래 기술의 배합물을 사용해서 증착한 구리이고 라인(B)은 여분의 TMVS의 1.5 중량%를 포함하는 본 발명의 배합물을 사용해서 증착된 구리이다. 본 발명에 따라서 증착한 구리 필름의 반사율 및 그러므로 형태는 약 20% 정도 개선됨을 알 수 있다.

본 발명의 동일한 배합물을 사용해서 증착한 구리의 저항은 또한 도 3에 도시한 바와 같이, 종래 기술로서 상술한 "배합물 2504"와 비교되어 있다. 여분의 TMVS의 1.5 중량%를 사용해서 증착한 구리의 저항은 옴스트롬의 필름의 두께 대 $\mu\Omega\text{-cm}$ 으로 표시되어 있다. 본 발명에 따라서 증착한 구리 필름(라인 (B))이 종래 기술의 배합물(라인(A))을 사용해서 증착한 구리 필름보다 낮은 저항을 가짐을 알 수 있다.

본 발명과 종래 기술의 배합물은 또한 열 안정성 면에서 비교하였다. 구리 필름을 TiN 배리어 층위에 종래 기술의 "배합물 2504"와 여분의 TMVS의 1.5 중량%의 배합물로부터 증착하였다. 구리 코팅 웨이퍼는 한 시간동안, 기화기에서와 동일한, 75°C에서 가열되어진다. 본 발명의 구리 층은 0.1 mg(사용된 발란스의 감지성 제한임)보다 적은 중량 이득(weigh gain)을 가진다. 그러나 종래 기술의 구리 층은 29.2 mg의 중량 이득을 가지므로, 본 발명의 구리 선구물질의 열 안정성을 크게 개선한 것을 볼 수 있다.

본 선구물질 배합물을 사용하는 기화기는 종래 기술의 배합물보다 구리 증착용 프로세스 압력을 보다 빠르게 얻는다. 기화기에 동일한 증착 시간과 구리 선구물질 유속을 사용하면, 기화기는 도 4에 도시한 바와 같이, 본 배합물이 사용될 때 보다 빨리 펌프 다운될 수 있다. 도 4에서, 정사각형은 종래 기술 배합물을 사용하는 기화기의 펌프 다운 시간을 초로 표시한 것이고 마름모형은 여분의 TMVS의 1.5 중량%를 사용하는 본 선구물질 배합물이 사용될 때 기화기의 펌프 다운 시간을 도시한 것이다. 이 데이터는 본 배합물을 사용하는 기화기의 펌프 다운 시간이 약 60초 후에 안정하고, 반면에 종래 기술의 배합물을 사용하는 기화기가 약 150초 후에도 안정하지 않는 것을 분명히 보여주고 있다. 그러므로, 본 발명의 배합물을 사용하면, 다운 시간은 감소되고 동시에 생산량은 개선되며, 입자 형성 및 잔류물의 감소로, 개선된 구리 필름 형태를 야기한다.

배합물(B)은 프로세싱 챔버에 직접 소량의 물이 첨가된 여분의 TMVS의 1.5 중량%와 hfac -Cu-TMVS로 만들어져 있다. 이렇게 만든 구리 층은 아래의 표에서 목록한 다양한 매개변수에서 측정 및 테스트했다. 비교 배합물은 상술한 바와 같은 종래 기술의 배합물을 사용했다.

매개변수	배합물 B	배합물 2504
증착속도, Å/분	1000	400
균일성, %	5	5
반사율, 1000 Å	115	90
저항성, 1500 Å	2.2 $\mu\Omega\text{-cm}$	2.5 $\mu\Omega\text{-cm}$
스텝 적용범위, %	100	100
증착시 접착성, J/m^2	2.16	2.14
어닐링 후 접착성	> 5.0	> 5.0
열 안정성*	침전물 없음	다크 분말로서 29.4mg
필름 불순물 레벨	F: 3×10^{17}	F: 3×10^{19}
	C: 5×10^{17}	C: 5×10^{18}
	O: 1.3×10^{18}	O: 3×10^{21}
웨이퍼당 비용	\$ 0.30	\$ 0.69

* 한시간 동안 100°C에서 증착된 필름

발명의 효과

그러므로, 본 배합물은 몇몇 중요한 특징에서 종래 기술의 배합물보다 우수하다. 증착속도는 2.5배 높고, 반사율은 보다 높고, 열 안정성은 훨씬 높고 구리 필름내의 불순물은 훨씬 적다.

그러므로, 본 배합물은 개선된 성질 및 저 비용을 가지며, 이러한 것은 본 발명이 최신식의 반도체 장치를 생산 가지 있게 만든다.

본 발명이 특정 실시예를 사용해서 설명하였지만, 본 발명은 여기에 국한되지 않는다. 이 기술분야의 숙련된 자는 배합물의 합성물의 비 등을 쉽게 변경할 수 있으며 이런 변화는 본 발명에서 포함되어진다. 본 발명은 단지 청구의 범위내에 의해서만 제한된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

헥사플루오르아세틸아세토네이트- 구리- 트리메틸비닐실란과 트리메틸비닐실란의 약 1.0 내지 5.0 중량%으로 된 열 안정성 배합물.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 트리메틸비닐실란이 약 1.5 내지 약 2.5 중량%을 포함하는 열 안정성 배합물.

청구항 3

화학 기상 증착에 의해 구리 필름을 증착하는 방법에 있어서,

구리 헥사플루오르아세틸아세토네이트 트리메틸비닐실란 선구물질과 상기 선구물질을 안정화하기 위한 충분한 량의 트리메틸비닐실란의 배합물을 형성하는 단계와,

상기 배합물을 상기 배합물을 증발하기 위한 기화기로 보내는 단계와,

상기 배합물을 화학 기상 증착 챔버로 도입하는 단계와,

상기 챔버로 상기 선구물질 배합물의 중량을 근거해서 수증기의 약 2.0% 중량까지 따로 직접 도입하는 단계와,

상기 챔버내에 장착된 기판상에 구리 필름을 증착하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 4

제 3항에 있어서, 상기 구리 선구물질에 트리메틸비닐실란의 약 1.0 내지 약 5.0 중량%을 추가하는 방법.

청구항 5

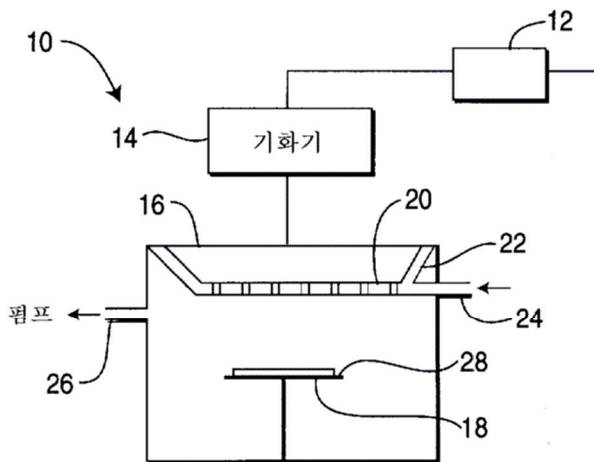
제 4항에 있어서, 상기 구리 선구물질에 트리메틸비닐실란의 약 1.5 내지 약 2.5 중량%을 추가하는 방법.

청구항 6

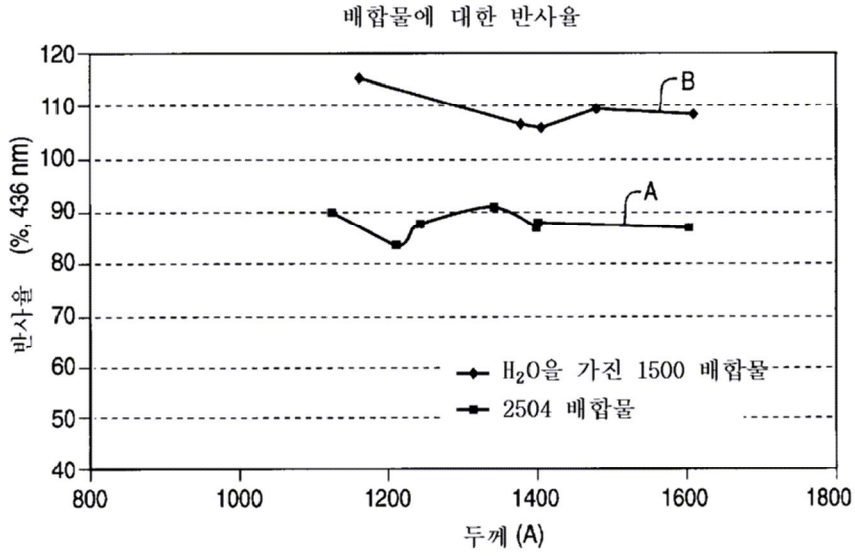
제 3항에 있어서, 상기 선구물질 배합물의 량에 근거해서 수증기의 약 5.0 중량%을 상기 챔버에 도입하는 방법.

도면

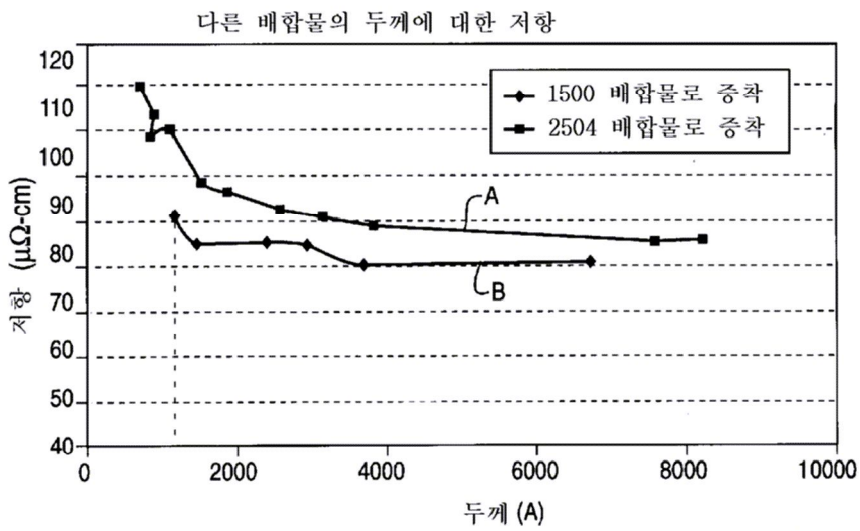
도면1



도면2



도면3



도면4

