



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

H01L 21/20 (2006.01)

H01L 21/205 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0134180

(43) 공개일자 2006년12월27일

(21) 출원번호 10-2006-7022277

(22) 출원일자 2006년10월26일

심사청구일자 없음

번역문 제출일자 2006년10월26일

(86) 국제출원번호 PCT/IB2005/000835

(87) 국제공개번호 WO 2005/104191

국제출원일자 2005년03월23일

국제공개일자 2005년11월03일

(30) 우선권주장 JP-P-2004-00130756 2004년04월27일 일본(JP)

(71) 출원인 레르 리키드 쏘시에떼 아노님 뿌르 레뚜드 에렉스뿔라따시옹 데 프로세테 조르즈 클로드 프랑스 파리 (우편번호 75007) 계 도르세 75번지

(72) 발명자 듀샤렛, 그리스띠앙
일본 305-0035 이바라키 쓰꾸바시 마쯔시로 4-15-2쓰꾸바-마쯔시로 4-2-1 넘버204
가띠뉴, 줄리앙
일본 305-0035 이바라키 쓰꾸바시 하나바따께 3-7-1 선 라이프세끼 III 넘버201

(74) 대리인 주성민
김영

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 루테늄 막 및 산화루테늄 막의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 기재에 잘 접착하고 또한 불순물을 혼입시키지 않는 루테늄 막 또는 산화루테늄 막을 비교적 빠르게 침착할 수 있는 방법을 제공한다. 루테늄 막의 제조 방법은, 하나 이상의 기체를 보유하는 반응 챔버 (11)에 기체 휘발성 무기 루테늄 화합물과 기체 환원제를 도입하여 기체 휘발성 무기 루테늄 화합물과 기체 환원제를 반응시켜 하나 이상의 기재 상에 루테늄을 침착시키는 것을 특징으로 한다. 추가 방법은 휘발성 산화루테늄, 통상적으로 RuO₄를 분해시켜, 산화루테늄 층을 형성하는 것과 관련된다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

하나 이상의 기재를 보유하는 반응 챔버에 기체 휘발성 무기 루테튬 화합물과 기체 환원제를 도입하여 기체 휘발성 무기 루테튬 화합물과 기체 환원제를 반응시켜 하나 이상의 기재 상에 루테튬을 침착시키는 것을 특징으로 하는 루테튬 막의 제조 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 휘발성 무기 루테튬 화합물이 삼산화루테튬, 사산화루테튬, 루테튬 펜타플루오라이드, 루테튬 헥사플루오라이드, 및 루테튬 트리클로라이드로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 루테튬 화합물인 것을 특징으로 하는 루테튬 막의 제조 방법.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 환원제가 수소, 트리실릴아민, 실란, 디실란, 트리실란, 디보란, 헥사클로로디실란, 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 루테튬 막의 제조 방법.

청구항 4.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 반응 챔버의 압력을 0.01 내지 1000 torr로 유지하는 것을 특징으로 하는 루테튬 막의 제조 방법.

청구항 5.

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 침착을 50 내지 800℃의 기재 온도에서 행하는 것을 특징으로 하는 루테튬 막의 제조 방법.

청구항 6.

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 휘발성 무기 루테튬 화합물 및 환원제가 반응 챔버 내에 공존하는 것을 특징으로 하는 루테튬 막의 제조 방법.

청구항 7.

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 휘발성 무기 루테튬 화합물 및 환원제가 관계되는 한, 처음에 휘발성 무기 루테튬 화합물을 반응 챔버에 도입하여 기재 상에 휘발성 무기 루테튬 화합물 층을 형성하고, 반응 챔버의 내부를 퍼징하며, 환원제를 반응 챔버에 도입하여 휘발성 무기 루테튬 화합물을 환원시키는 것을 특징으로 하는 루테튬 막의 제조 방법.

청구항 8.

제7항에 있어서, 환원 이후에 반응 챔버의 내부를 퍼징하고 이어서 휘발성 무기 루테튬 화합물의 도입 및 환원제의 도입을 반복적으로 행하며, 휘발성 무기 루테튬 화합물의 도입과 환원제의 도입 사이에 반응 챔버의 내부를 퍼징하는 것을 특징으로 하는 루테튬 막의 제조 방법.

청구항 9.

제7항 또는 제8항에 있어서, 침착을 100 내지 600℃의 기재 온도에서 행하는 것을 특징으로 하는 루테튬 막의 제조 방법.

청구항 10.

하나 이상의 기재를 보유하는 반응 챔버에 기체 휘발성 산화루테튬을 도입하고, 열의 적용 하에서 휘발성 산화루테튬을 분해시키며 하나 이상의 기재 상에 산화루테튬 막을 침착시키는 것을 특징으로 하는 산화루테튬 막의 제조 방법.

청구항 11.

제10항에 있어서, 반응 챔버 내의 총 압력을 0.01 내지 10 torr로 확립하는 것을 특징으로 하는 산화루테튬 막의 제조 방법.

청구항 12.

제10항 또는 제11항에 있어서, 상기 분해를 250℃ 이상의 기재 온도에서 행하는 것을 특징으로 하는 산화루테튬 막의 제조 방법.

명세서

배경기술

루테튬 및 산화루테튬은 차세대 DRAM의 커패시터 전극 물질로서 가장 유망한 것으로 간주되는 물질이다. 고 유전상수 물질 예컨대 알루미늄, 오산화탄탈륨, 산화하프늄, 및 바륨-스트론튬 티타네이트가 현재 커패시터 전극으로 사용된다. 그러나, 이들 물질은 600℃ 정도로 높은 온도를 사용하여 제조되며, 이는 다결정규소(polysilicon), 규소, 또는 알루미늄의 산화를 초래하여 커패시터의 손실을 유발한다. 이에 반해서, 루테튬 및 산화루테튬 둘 모두는, 높은 내산화성 및 높은 전도도를 나타내고 커패시터 전극 물질로서 적용하기에 적합하다. 이들은 또한 산소 확산 장벽으로서 효과적으로 기능한다. 루테튬은 또한 란타넘 산화물용 게이트(gate) 금속으로서 제안되었다. 또한, 루테튬은 오존에 의해 및 산소를 사용한 플라즈마에 의해 백금 및 다른 귀금속 화합물보다 더 용이하게 에칭된다. 저-k 물질을 도금된 구리로부터 분리시키는 장벽 층으로서 및 시드 층(seed layer)으로서 루테튬의 사용은 또한 최근 주목받고 있다.

다수의 전구체가 화학 증착 (CVD) 및 더 최근에는 원자층 침착 (ALD)에 의한 루테튬 침착을 위해 검토되었다. 지금까지 약 30종의 상이한 전구체가 루테튬 또는 산화루테튬 침착을 위한 전구체로서 사용되어 왔지만 현재 3종의 주 전구체가 사용 중이다. 가장 자주 사용되는 전구체는 비스(에틸실클로펜타디에닐)루테튬 또는 $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$ 이다 (비특허 인용문헌 1 및 특허 인용문헌 1을 참조). 상기 전구체는 그대로 사용되거나 테트라히드로푸란과 같은 용매 중에 용해된 후에 사용된다. 이는 실온에서 액체이고 75℃에서 증기압이 0.1 torr이다. 루테튬 막은 300 내지 400℃의 온도에서 CVD에 의해 상기 전구체로부터 제조되지만 (비특허 인용문헌 1을 참조), 산화루테튬 막은 추가 반응물로서 산소를 사용하는 ALD에 의해 제조된다 (특허 인용문헌 1을 참조). 제2 전구체는 약 200℃의 용점을 갖는 루테노센 (RuCp_2)이며, $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$ 의 경우와 동일한 온도 범위에서 동일한 반응물로 처리된다 (비특허 인용문헌 2 및 비특허 인용문헌 3을 참조). 상기 전구체를 사용하는 CVD는 비특허 인용문헌 3에 기재되고, 상기 전구체의 ALD 공정은 비특허 인용문헌 4에 기재된다. 제3 전구체, 트리스(2,4-옥탄디오네이트)루테튬 ($\text{Ru}(\text{OD})_3$)는 실온에서 액체이고 200℃에서 증기압이 1 torr이다. 상기 전구체를 사용하여 루테튬 막을 형성하는 현재의 방법은 비특허 인용문헌 4에 기재되어 있는 약 300℃에서의 CVD 방법이다.

[특허 인용문헌 1]

미국 특허 제6,580,111호

[비특허 인용문헌 1]

[S. Y. Kang et al., J. Korean Phys. Soc., 2000, Vol. 37, No. 6, 1040-1044]

[비특허 인용문헌 2]

[S-E. Park et al., J. Electrochemical Soc., 2000, 147, 203-209]

[비특허 인용문헌 3]

[T. Aaltonen et al., Electrochemical Society Proceedings, 2003-08]

[비특허 인용문헌 4]

[J-H. Lee et al., Electrochemical and Solid-State Letters, 1999, 2, 622-623]

그러나, 앞서 언급된 선행 기술 전구체를 사용한 증착에 의해 생성된 루테튬형 막은 유기 기저부(base) 층 및 유리, 규소, 산화규소, 및 오산화탄탈륨 막에 대한 접착성이 불량한 것으로 보고되었다. 또한, 이들 루테튬형 막은 질화물 막 및 산화물 막에 대한 접착성이 불량한 것으로 보고되었다.

비특허 인용문헌 3에는 이들 루테튬형 막이 하부 알루미늄이나 막에 대한 양호한 접착성을 갖지만, 고-k 물질인 알루미늄이나 막이 존재하지 않는 경우에는, 루테튬형 막은 세공이 존재하는 불균일 상태를 나타내는 것으로 보고되었다.

다수의 특허 및 문헌은 또한 루테튬형 막 중 불순물의 존재를 보고하였다. 성장된 막 중 탄소의 존재는, 탄소가 루테튬형 막의 저항을 증가시키기 때문에 가장 큰 문제점이다. 선행 기술 전구체의 조성물로부터 유래된 산소, 수소, 및 불소 불순물의 존재가 또한 보고되었다. 다른 문제점은 Ru(EtCp)₂의 핵 생성 잠복(incubation) 시간이다. 초기 성장 단계에서 이러한 핵 생성 잠복 시간을 방지하기 위해서는, Ru(EtCp)₂를 사용한 루테튬 침착 이전에 시드 층을 스퍼터링에 의해 적용해야 한다고 보고되었다. 또한, 선행 기술 전구체의 일부는 매우 낮은 휘발성을 가져서, 이들 전구체를 사용하는 루테튬형 막 침착이 느려질 수 있다.

따라서, 본 발명의 목적은 앞서 언급된 선행 기술의 문제점을 해결하고 더 특히 기재에 잘 접착하고 또한 불순물을 혼입시키지 않는 루테튬 막 또는 산화루테튬 막을 비교적 빠르게 침착시킬 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 제1면에 따르면, 하나 이상의 기재를 보유하는 반응 챔버에 기체 휘발성 무기 루테튬 화합물과 기체 환원제를 도입하여 기체 휘발성 무기 루테튬 화합물과 기체 환원제를 반응시켜 하나 이상의 기재 상에 루테튬을 침착시키는 것을 특징으로 하는 루테튬 막의 제조 방법이 제공된다.

본 발명의 제2면에 따르면, 하나 이상의 기재를 보유하는 반응 챔버에 기체 휘발성 산화루테튬을 도입하고, 열 적용 하에서 휘발성 산화루테튬을 분해시키고 하나 이상의 기재 상에 산화루테튬 막을 침착시키는 것을 특징으로 하는 산화루테튬 막의 제조 방법이 제공된다.

본 발명은 기재에 잘 접착하고 또한 불순물을 혼입시키지 않는 루테튬 막 또는 산화루테튬 막의 비교적 빠른 침착을 가능하게 한다.

본 발명은 하기에 더욱 상세하게 설명된다.

휘발성 무기 루테튬 화합물은 본 발명에서 루테튬 막의 제조를 위한 루테튬 전구체로서 사용된다. 상기 무기 루테튬 화합물의 구체적 예로는 휘발성 무기 산화루테튬 예컨대 삼산화루테튬 (RuO₃) 및 사산화루테튬 (RuO₄) 및 휘발성 무기 루테튬

할라이드 예컨대 루테튬 펜타플루오라이드 (RuF_5), 루테튬 헥사플루오라이드 (RuF_6), 및 루테튬 트리클로라이드 (RuCl_3)가 있지만; 휘발성 무기 루테튬 화합물은 이들 구체적 예에 의해 제한되지 않는다. 본 발명은 이러한 무기 루테튬 화합물을 단독으로 또는 2종 이상의 혼합물로 사용할 수 있다. 무기 루테튬 화합물로서 사산화루테튬이 특히 바람직하다.

본 발명에 따른 루테튬 막 침착은 하나 이상의 기재를 보유하는 반응 챔버에 휘발성 무기 루테튬 화합물을 증기상으로 도입하고 상기 반응 챔버에 기체 환원제를 도입하는 것을 포함한다.

환원제는 본 발명에 따른 무기 루테튬 화합물을 환원시켜 이를 루테튬 금속으로 전환시킨다. 상기 환원제로는 구체적으로 수소 (H_2), 트리실릴아민 ($\text{N}(\text{SiH}_3)_3$), 실란 (SiH_4), 디실란 (Si_2H_6), 트리실란 (Si_3H_8), 디보란 (B_2H_6), 및 헥사클로로디실란 (Si_2Cl_6)을 예시할 수 있지만, 환원제는 이들 구체적 예에 의해 제한되지 않는다. 본 발명은 이러한 환원제를 단독으로 또는 2종 이상의 혼합물로 사용할 수 있다. 환원제로서 수소가 특히 바람직하다.

화학 증착 (CVD) 및 원자층 침착 (ALD)이 본 발명에 의해 루테튬 막을 형성하는데 사용될 수 있다.

CVD는 반응 챔버에서 증기상 무기 루테튬 화합물과 증기상 환원제의 공존을 이용한다. 이 경우에, 무기 루테튬 화합물과 환원제가 기체상에서 반응하여, 무기 루테튬 화합물이 루테튬으로 환원되고, 이 루테튬은 기재 상에 침착된다. 반응 챔버의 총 압력은 바람직하게는 0.01 내지 1000 torr 및 더 바람직하게는 0.1 내지 10 torr로 유지되며, 기재는 바람직하게는 50 내지 800°C 및 더 바람직하게는 100 내지 400°C로 가열된다. 반응 챔버에 도입된 환원제의 양은 환원제에 의해 무기 루테튬 화합물을 루테튬 금속으로 환원시키기 위해 충분해야 한다. 예를 들어, 사산화루테튬이 무기 루테튬 화합물로서 사용되고 수소가 환원제로서 사용되는 경우에, 사산화루테튬 몰 당 1 몰 이상의 수소가 사용된다. 이러한 경우에 반응 부산물은 H_2O 이다.

관련된 반응성 화합물 (무기 루테튬 화합물 및/또는 환원제)을 고려하면, ALD에서는, 초기에 오직 무기 루테튬 화합물만이 반응 챔버에 도입되고 흡착에 의해 기재 상에 무기 루테튬 화합물의 매우 얇은 층 (단원자 층)이 형성된다. 이후 반응 챔버의 내부에 불활성 기체 (질소, 헬륨 등)가 퍼징되어 미반응 (비흡착) 무기 루테튬 화합물이 제거되며, 이후 오직 환원제만이 반응 챔버에 도입된다. 도입된 환원제는 기재 상에 존재하는 무기 루테튬 화합물의 단원자 층과 반응하여, 무기 루테튬 화합물을 루테튬 금속으로 환원시킨다. 이는 기재 상에 루테튬 단원자 층의 형성을 초래한다. 더 두꺼운 루테튬 막의 형성을 목적으로 하는 경우에, 미반응 환원제 및 무기 루테튬 화합물과 환원제로부터의 증기상 반응 생성물은 반응 챔버로부터 퍼징되고 이후 다음 순서: 무기 루테튬 화합물의 도입, 퍼징에 의한 잔류 루테튬 화합물의 제거, 환원제의 도입, 및 퍼징에 의한 환원제 및 증기상 반응 생성물의 제거를 반복할 수 있다.

펄스 방식(pulse regime)이 ALD 공정에서 사용되어 무기 루테튬 화합물 및 환원제의 도입을 행할 수 있다. 예를 들어, 무기 루테튬 화합물은 0.1 내지 10 sccm의 유속으로 0.01 내지 10초 동안 도입되고, 환원제는 예를 들어, 0.5 내지 100 sccm의 유속으로 0.01초 동안 도입될 수 있다. 퍼징 기체는 예를 들어, 100 내지 200 sccm의 유속으로 0.01 내지 10초 동안 도입될 수 있다.

ALD 공정에서 반응 챔버의 총 압력은 바람직하게는 0.1 내지 10 torr로 유지되고, 기재 온도는 바람직하게는 100 내지 600°C로 유지된다.

본 발명에서 휘발성 산화루테튬이 산화루테튬 막 형성을 위한 산화루테튬 전구체로서 사용된다. 상기 휘발성 산화루테튬은 상기와 같이 예시될 수 있다. 휘발성 산화루테튬으로서 사산화루테튬이 바람직하게 사용된다.

본 발명을 사용하여 (고체) 산화루테튬 막을 형성하기 위해서, 휘발성 산화루테튬이 하나 이상의 기재를 보유하는 반응 챔버에 도입된다. 기재는 이때, 휘발성 산화루테튬이 분해되는 온도로 가열되어 고체 산화루테튬 (이산화루테튬)이 생성되고, 휘발성 산화루테튬의 상기 분해에 의해 얻어진 고체 산화루테튬이 기재 상에 침착된다. 고체 무기 루테튬 화합물은 휘발성 산화루테튬에 대한 분해 촉매로서 기능한다. 따라서, 휘발성 산화루테튬이 열 분해되어 생성된 고체 산화루테튬이 기재 상에 침착되면, 가열 온도가 감소되더라도 휘발성 산화루테튬의 충분한 분해가 여전히 달성될 수 있다. 휘발성 산화루테튬으로서 사산화루테튬의 사용이 특히 바람직하다. 이러한 산화루테튬 침착 동안에 반응 챔버의 총 압력은 바람직하게는 0.01 내지 10 torr 및 더 바람직하게는 0.1 내지 5 torr로 확립된다. 기재는 바람직하게는 250°C 이상 및 더 바람직하게는 350 내지 400°C로 가열된다.

본 발명에서 휘발성 무기 루테늄 화합물(루테늄 전구체) 및 환원제는 불활성 기체로 희석되어 반응 챔버에 도입될 수 있다. 상기 불활성 기체는 예를 들어, 질소, 아르곤, 헬륨 등이다.

본 발명에서 휘발성 무기 루테늄 화합물은 버블러(bubbler) 기술을 사용하여 반응 챔버에 도입될 수 있다. 더 구체적으로, 휘발성 무기 루테늄 화합물은 조(bath)에 의해 바람직하게는 -50°C 내지 100°C 및 더 바람직하게는 -10°C 내지 50°C 로 유지되는 컨테이너(container)에 저장될 수 있고; 불활성 기체는 불활성 기체 버블링 튜브를 사용하여 휘발성 무기 루테늄 화합물로 버블링될 수 있으며; 이후 불활성 기체 중 비말동반된 휘발성 무기 루테늄 화합물은 반응 챔버에 도입될 수 있다. 휘발성 무기 루테늄 화합물은 또한 용매 중 용액으로서 컨테이너에 저장될 수 있다.

본 발명을 위한 기재로는 규소 기재와 같은 반도체 기재가 예시될 수 있다. 상기 반도체 기재 상에 예를 들어, 저-k 막, 고-k 막, C-도핑된 이산화규소 막, 티타늄 질화물 막, 구리 막, 탄탈륨 질화물 막, 몰리브덴 막, 텅스텐 막, 및 강유전체 막이 형성될 수 있다. 본 발명에 따라 생성된 루테늄 막 및 산화루테늄 막 둘 모두는 이들 막에 대한 우수한 접착성을 나타내고 화학적 기계적 연마(CMP)를 행하더라도 분리되거나 또는 박리되지 않는다. 또한, 이들 루테늄 막 및 산화루테늄 막 중 불순물 예컨대 탄소, 수소, 및 할로젠(예를 들어, 불소)의 혼입이 전혀 없다. 핵 생성 잠복을 위한 요건이 또한 본 발명에 의해 제거되며, 이로써 더 짧은 시간 후에 루테늄 막 또는 산화루테늄 막의 침착(성장)을 가능하게 한다.

도 1은 본 발명의 루테늄 막 또는 고체 산화루테늄 막의 제조 방법을 실시하는데 사용될 수 있는 CVD-기반 장치의 일례를 도식적으로 예시하는 블록 다이어그램을 포함한다.

도 1에 예시된 장치에는, 반응 챔버(11), 휘발성 무기 루테늄 화합물의 공급원(12), 환원제 기체의 공급원(13), 및 통상적으로 캐리어 기체 및/또는 희석 기체로서 사용되는 불활성 기체의 공급원(14)이 구비된다. 단일-웨이퍼 장비의 경우에, 서셉터(susceptor)(도에 나타내지 않음)가 반응 챔버(11)에 구비되고 단일 반도체 기재(도에 나타내지 않음), 예를 들어, 규소 기재가 상기 서셉터 상에 장착된다. 서셉터 내부에 반도체 기재를 목적하는 반응 온도로 가열하는 가열기가 구비된다. 회분식 장비의 경우에, 5 내지 200개의 반도체 기재가 반응 챔버(11) 내에 보유된다. 회분식 장비의 가열기는 단일-웨이퍼 장비의 가열기와 상이한 구조를 가질 수 있다.

휘발성 무기 루테늄 화합물 공급원(12)은 상기 기재된 버블러 방법을 사용하여 휘발성 무기 루테늄 화합물을 반응 챔버(11)에 도입하고, 라인(L1)에 의해 불활성 기체 공급원(14)에 연결된다. 라인(L1)에는, 차단 밸브(V1) 및 상기 밸브로부터 하류에 유속 제어기, 예를 들어, 물질 흐름 제어기(MFC1)가 구비된다. 휘발성 루테늄 화합물은 휘발성 루테늄 화합물의 공급원(12)으로부터 라인(L2)을 통해 반응 챔버(11)에 도입될 수 있다. 상류 측으로부터 고려하여, 자외선 분광기(UVS), 압력계(PG1), 차단 밸브(V2), 및 차단 밸브(V3)가 구비된다. 자외선 분광기(UVS)는 라인(L2)에서 휘발성 무기 루테늄 화합물의 존재를 확인하고 이의 농도를 검출하는 기능을 한다.

환원제 기체 공급원(13)은 환원제를 기체 형태로 보유하는 용기를 포함한다. 환원제 기체는 환원제 기체의 공급원(13)으로부터 라인(L3)을 통해 반응 챔버(11)에 도입된다. 차단 밸브(V4)가 라인(L3)에 구비된다. 상기 라인(L3)은 라인(L2)에 연결된다.

불활성 기체 공급원(14)은 불활성 기체를 기체 형태로 보유하는 용기를 포함한다. 불활성 기체는 불활성 기체의 공급원으로부터 라인(L4)을 통해 반응 챔버(11)에 도입될 수 있다. 라인(L4)에는 상류 측으로부터 고려하여, 차단 밸브(V6), 물질 흐름 제어기(MFC3), 및 압력계(PG2)가 구비된다. 라인(L4)은 차단 밸브(V4)의 상류에서 라인(L3)과 합류한다.

라인(L5)은 라인(L1)에서 차단 밸브(V1)의 상류에서 분기되고; 상기 라인(L5)은 차단 밸브(V2)와 차단 밸브(V3) 사이에서 라인(L2)과 합류한다. 라인(L5)에는, 상류 측으로부터 고려하여, 차단 밸브(V7) 및 물질 흐름 제어기(MFC4)가 구비된다.

라인(L6)은 차단 밸브(V3)와(V4) 사이에서 반응 챔버(11)로 분기된다. 상기 라인(L6)에는 차단 밸브(V8)가 구비된다.

펌프(PMP)까지 도달하는 라인(L7)이 반응 챔버(11)의 하부에 구비된다. 상기 라인(L7)은 상류 측으로부터 고려하여, 압력계(PG3), 역압(backpressure) 제어용 버터플라이 밸브(BV), 및 핫 트랩(hot trap)(15)을 포함한다. 상기 핫 트랩(15)은 주변부 위에 가열기가 구비되는 튜브를 포함한다. 휘발성 무기 루테늄 화합물은 열 분해에 의해 고체 루테늄 화합물로 전환되기 때문에, 핫 트랩(15)에 도입된 휘발성 무기 루테늄 화합물은 고체 루테늄 화합물로 전환되고 튜브 내벽 상에 침착하며 상기 방식으로 기체 스트림으로부터 제거될 수 있다.

도 1에 예시된 장치를 사용한 루테튬 막의 제조는 차단 밸브 (V1), (V2), 및 (V5)의 폐쇄 및 차단 밸브 (V6), (V7), (V3), (V4), 및 (V8)의 개방 및 불활성 기체 공급원 (14)으로부터 펌프 (PMP) 작용에 의해 라인 (L4)을 통한 라인 (L6) 및 반응 챔버 (11)로의 불활성 기체의 도입으로 개시된다.

차단 밸브 (V5)는 이후 개방되어 환원제 기체 공급원 (13)으로부터 환원제 기체가 반응 챔버 (11)에 도입된다. 차단 밸브 (V1) 및 (V2)가 개방되어 불활성 기체 공급원 (14)으로부터 불활성 기체가 라인 (L1)을 통해 휘발성 무기 루테튬 화합물 공급원 (12)으로 도입된다. 이는 라인 (L2) 및 라인 (L6)을 통한 반응 챔버 (11)로의 기체 무기 루테튬 화합물의 도입을 초래한다. 환원제 기체 및 휘발성 무기 루테튬 화합물은 반응 챔버 (11)에서 반응하여, 반도체 기재 상에 루테튬 금속의 침착을 초래한다.

도 1에 예시된 장치를 사용하여 고체 산화루테튬 막을 제조하기 위해서, 장치는 환원제가 사용되지 않기 때문에, 차단 밸브 (V5)를 폐쇄 (및 폐쇄된 상태를 유지)하고 또한 차단 밸브 (V4), (V6), 및 (V7)를 폐쇄 (및 폐쇄된 상태를 유지)함으로써 개시된다. 장치가 이러한 상태에 있는 동안에, 차단 밸브 (V1), (V2), (V3), 및 (V8)가 개방되어 불활성 기체가 불활성 기체 공급원 (14)으로부터 펌프 (PMP)의 작용에 의해 라인 (L4) 및 라인 (L1)을 통해 휘발성 산화루테튬 공급원 (12)으로 도입된다. 기체 휘발성 산화루테튬은 이후 라인 (L2) 및 라인 (L6)을 통해 반응 챔버 (11)에 도입된다. 반응 챔버 (11)가 가열되어 반응 챔버 (11)에 도입된 휘발성 산화루테튬은 열 분해되고 고체 산화루테튬으로 전환되며, 이는 기재 상에 침착한다.

도 2는 본 발명의 루테튬 막의 제조 방법을 실시하는데 사용될 수 있는 ALD-기반 장치의 일례를 도시적으로 예시하는 블록 도면을 포함한다.

도 2에 예시된 장치는 그 자체에 차단 밸브 (V2')가 구비된 라인 (L8) 및, 차단 밸브 (V2')의 하류에 핫 트랩 (15)과 동일한 핫 트랩 (15')이 구비된 도 1에 예시된 장치를 포함한다. 그 밖의 경우, 도 1에서와 동일한 구성요소는 동일한 참조 부호가 할당되고 또다시 상술되지 않을 것이다. 라인 (L8)의 한 말단은 자외선 분광계 (UVS)와 압력계 (PG1) 사이에 라인 (L2)에서 연결되고 다른 말단은 핫 트랩 (15)과 펌프 (PMP) 사이에서 라인 (L7)에 연결된다.

도 2에 예시된 장치를 사용하는 ALD에 의한 루테튬 막의 제조는 차단 밸브 (V2) 및 (V5)의 폐쇄 및 차단 밸브 (V6), (V7), (V3), (V4), (V8), 및 (V9) 및 또한 차단 밸브 (V1) 및 (V2')의 개방으로 개시된다. 펌프 (PMP)의 작용을 통해, 불활성 기체는 불활성 기체 공급원 (14)으로부터 라인 (L4) 및 라인 (L6)을 통해 반응 챔버 (11)에 도입되고 휘발성 루테튬 화합물은 라인 (L1), (L2), 및 (L8)에서 불활성 기체와 함께 운송된다.

초기 설정(set up)이 완료되면, 차단 밸브 (V2')가 폐쇄되고 차단 밸브 (V2)가 개방되고 휘발성 루테튬 화합물의 적용량(pulse)이 반응 챔버 (11)에 도입된다. 그 후 차단 밸브 (V2)를 폐쇄하고, 차단 밸브 (V2')를 개방하고, (V2)를 폐쇄함으로써, 휘발성 루테튬 화합물이 불활성 기체와 함께 라인 (L8)을 통과하고 계로부터 동일물을 배출하며, 또한 불활성 기체를 반응 챔버 (11)에 도입하여 반응 챔버의 내부를 퍼징하여, 반응 챔버 (11) 내로부터 미반응 무기 루테튬 화합물을 제거한다. 그 후 차단 밸브 (V5)가 개방되며, 이는 반응 챔버 (11)에, 불활성 기체 공급원 (14)으로부터의 불활성 기체와 함께 환원제 기체 공급원 (13)으로부터의 환원제 기체의 적용량의 도입을 초래한다. 차단 밸브 (V5)는 이후 폐쇄되며, 이는 반응 챔버 (11)에, 반응 챔버 (11)로부터 반응 부산물, 미반응 환원제 등을 제거하는 불활성 기체의 적용량의 도입을 초래한다. 상기 공정 사이클은 목적하는 두께의 루테튬 막이 얻어질 때까지 반복될 수 있다.

실시예

본 발명은 하기 실시예를 통해 기재되지만, 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다.

실시예 1

규소 기재와 그의 표면 상에 이산화규소 막을 갖는 규소 반도체를 반응 챔버에 장착하였다. 액체 사산화루테튬을 함유한 용기에 질소를 버블링하여 생성된 사산화루테튬-함유 질소 스트림을 반응 챔버에 도입하고 동시에 질소에 대해 0.5 부피%의 농도로 수소를 도입하였다. 반응 챔버에서 3 torr의 총 압력을 확립하고 기재 온도를 250°C로 설정하였다. 이 절차는 기재 상에 루테튬 금속 막의 침착을 초래하고; 이 경우에 루테튬 금속 침착 속도는 약 100 Å/분이었다. 생성된 산화루테튬 막은 규소 기재 및 규소 기재 상의 이산화규소 막에 단단히 결합되었다. 또한, 규소 기재 및 이산화규소 막에 대한 루테튬 금속의 결합 강도는 더 높은 기재 온도를 사용함으로써 증가하였다.

실시예 2

실시예 1과 동일한 절차 (200°C의 기체 온도를 사용한다는 것을 제외함)를 사용하여, 알루미늄 막, 저-k 막, 산화하프늄 (HfO₂) 막, 산화란탄 (La₂O₃) 막, 탄탈륨 질화물 (TaN) 막, 산화탄탈륨 (Ta₂O₅) 막, 티타늄 질화물 (TiN), BST 막, 및 PZT 막 상에 루테튬 금속 막을 형성하였다. 루테튬 금속 침착 속도는 막의 성질에 의존적이지 않고 각각의 경우에 약 70 Å/분이었다. 더욱이, 루테튬 금속은 각각의 막에 단단히 결합되었다.

실시예 3

규소 기체와 그의 표면 상에 이산화규소 막을 갖는 규소 반도체를 반응 챔버에 장착하였다. 액체 사산화루테튬을 보유한 용기에 10 sccm의 유속으로 질소를 버블링하고 생성된 희석 사산화루테튬 (사산화루테튬-함유 질소)을 반응 챔버에 0.1 sccm의 유속으로 0.5초 동안 도입함으로써, 각각의 기체 상에 산화루테튬의 얇은 층을 형성하였다. 이어서, 반응 챔버의 내부를 질소로 퍼징함으로써 미반응 사산화루테튬을 제거하였다. 이후 희석제로서 질소와 함께 수소를 반응 챔버에 1.2 sccm의 유속으로 1초 동안 도입하였다. 희석제로서 사용된 질소의 총 유속은 174 sccm이었다. 반응 챔버 내의 압력을 4 torr로 유지하였다. 기체 온도를 150°C로 설정하였다.

이어서 반응 챔버의 내부를 질소로 퍼징하고, 그 후 상기-기체된 사이클을 반복하여 목적하는 두께의 루테튬 금속 막을 얻었다. 루테튬 금속 침착 속도는 사이클 당 약 2.5 Å이었다.

실시예 4

실시예 3과 동일한 절차 (200°C의 기체 온도를 사용한다는 것을 제외함)를 사용하여 알루미늄 막, 저-k 막, 산화하프늄 (HfO₂) 막, 산화란탄 (La₂O₃) 막, 탄탈륨 질화물 (TaN) 막, 산화탄탈륨 (Ta₂O₅) 막, 티타늄 질화물 (TiN), BST 막, 및 PZT 막 상에 루테튬 금속 막을 형성하였다. 루테튬 금속 침착 속도는 막의 성질에 의존적이지 않고 각각의 경우에 사이클 당 2.5 Å이었다. 더욱이, 루테튬 금속은 각각의 막에 단단히 결합되었다.

실시예 5

규소 기체와 그의 표면 상에 이산화규소 막을 갖는 규소 반도체를 반응 챔버에 장착하였다. 액체 사산화루테튬을 보유한 용기에 27 sccm의 유속으로 질소를 버블링하고 사산화루테튬-함유 질소를 반응 챔버에 도입하였다. 1 torr의 총 압력을 반응 챔버에서 확립하고 기체 온도를 400°C로 설정하였다. 이들 조건 하에서 3분 후 각각의 막 상에 매우 균일한, 두께가 약 400 Å인 산화루테튬 막이 얻어졌다 (침착 속도는 약 133 Å/분임). 얻어진 산화루테튬 막은 규소 기체 및 규소 기체 상의 이산화규소 막에 단단히 결합되었다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 방법을 실시하기 위한 장치의 일례를 도식적으로 예시하는 블록 도면을 포함한다.

도 2는 본 발명에 따른 방법을 실시하기 위한 장치의 다른 일례를 도식적으로 예시하는 블록 도면을 포함한다.

참조 부호

11 반응 챔버

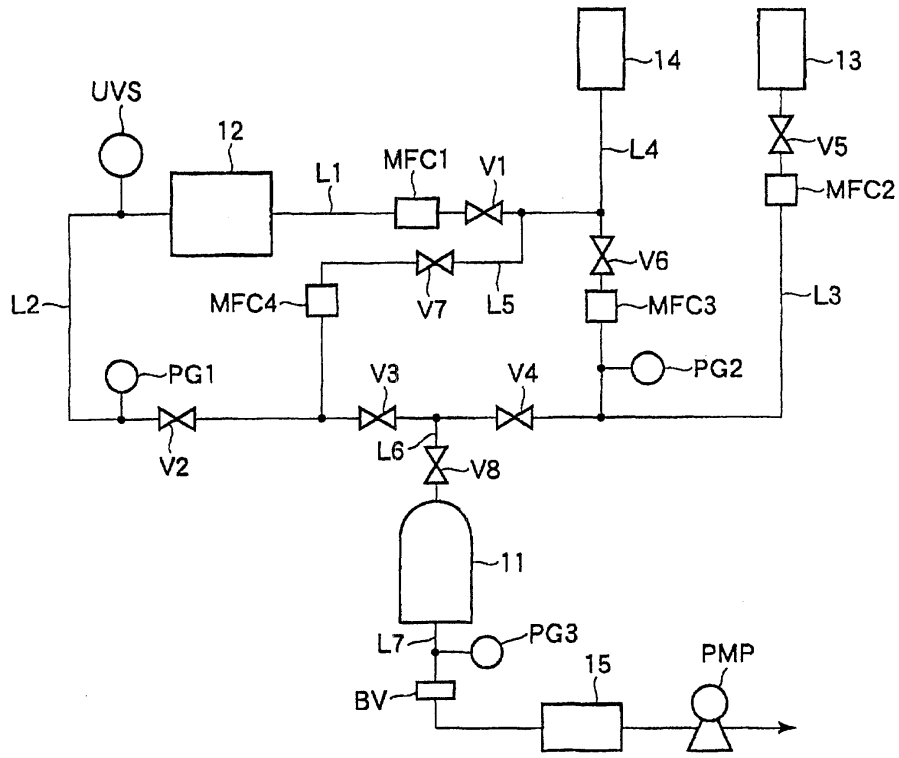
12 휘발성 무기 루테튬 화합물 공급원

13 환원제 기체 공급원

14 불활성 기체 공급원

도면

도면1



도면2

