

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号  
特表2005-513813  
(P2005-513813A)

(43) 公表日 平成17年5月12日(2005.5.12)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
H O 1 L 21/3205	H O 1 L 21/88 R	4 M 1 O 4
H O 1 L 21/28	H O 1 L 21/28 3 O 1 R	5 F O 3 3
H O 1 L 21/285	H O 1 L 21/285 C	
	H O 1 L 21/88 M	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 12 頁)

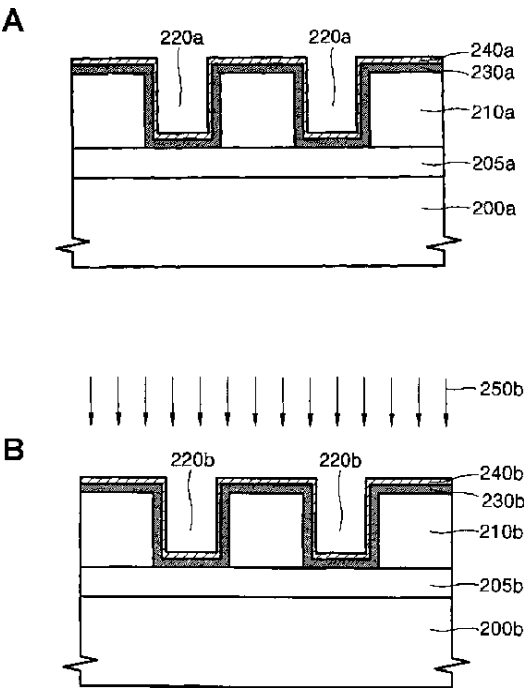
(21) 出願番号	特願2003-557034 (P2003-557034)	(71) 出願人	500147687 ジェニテック カンパニー リミテッド 大韓民国 306-230 テジョン, テ デオクダグ, シニルードン, 1694-5
(86) (22) 出願日	平成14年12月28日 (2002.12.28)	(74) 代理人	100068755 弁理士 恩田 博宣
(85) 翻訳文提出日	平成16年6月28日 (2004.6.28)	(74) 代理人	100105957 弁理士 恩田 誠
(86) 国際出願番号	PCT/KR2002/002468	(72) 発明者	パク、ヒョン-サン 大韓民国 143-203 ソウル クァ ンジン-ク クイ3ードン ヒョンデブラ イム アパート 3-1306
(87) 国際公開番号	W02003/056612		
(87) 国際公開日	平成15年7月10日 (2003.7.10)		
(31) 優先権主張番号	10-2001-0086955		
(32) 優先日	平成13年12月28日 (2001.12.28)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 基板上に半導体集積回路用銅配線を形成する方法

(57) 【要約】

優れた接着性を有する拡散防止層又は接着層、又はその両方を形成することにより、基板上に集積回路を配線するための銅配線導体を形成する方法を開示する。本発明によると、ルテニウム (Ru) 及びレニウム合金とレニウム (Re) 及びレニウム合金を使用することを提案する。そのほかの使用金属としては、ニッケル (Ni)、プラチナ (Pt)、オスミウム (Os)、イリジウム (Ir)、及びこれらの合金を含む。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

基板上の絶縁層表面にルテニウム (Ru) 又はレニウム (Re) 又はそれらの合金を使用して原子層蒸着法 (ALD) により拡散防止層を形成する段階と、

前記拡散防止層上に銅層を形成する段階とを含んでなることを特徴とする基板上に集積回路を配線するための銅配線導体を形成する方法。

## 【請求項 2】

請求項 1 において、前記ルテニウム (Ru) 合金が、原子比で少なくとも 50 % 以上のルテニウム (Ru) を含むことを特徴とする基板上に集積回路を配線するための銅配線導体を形成する方法。

10

## 【請求項 3】

請求項 1 において、前記原子層蒸着法の代わりに、プラズマ補強原子層蒸着法 (PEALD) を使用することを特徴とする基板上に集積回路を配線するための銅配線導体を形成する方法。

## 【請求項 4】

請求項 1 において、前記薄膜銅層が、化学蒸着法 (CVD) により形成されることを特徴とする基板上に集積回路を配線するための銅配線導体を形成する方法。

## 【請求項 5】

請求項 1 において、前記薄膜銅層が、触媒としてヨウ素又はヨウ素化合物で処理する化学蒸着法により形成されることを特徴とする基板上に集積回路を配線するための銅配線導

20

## 【請求項 6】

請求項 1 において、前記薄膜銅層が、電気鍍金法により形成されることを特徴とする基板上に集積回路を配線するための銅配線導体を形成する方法。

## 【請求項 7】

請求項 1 において、前記薄膜銅層が化学蒸着法及び電気鍍金法により形成されることを特徴とする基板上に集積回路を配線するための銅配線導体を形成する方法。

## 【請求項 8】

請求項 1 において、ルテニウム (Ru) 又はルテニウム合金の代わりに、レニウム (Re) 又はレニウム合金を使用することを特徴とする基板上に集積回路を配線するための銅配線導体を形成する方法。

30

## 【請求項 9】

請求項 8 において、前記レニウム合金が原子比で少なくとも 50 % 以上のレニウムを含むことを特徴とする基板上に集積回路を配線するための銅配線導体を形成する方法。

## 【請求項 10】

基板上のパターン化された絶縁層表面に拡散防止層を形成する段階と、

前記拡散防止層上に、ルテニウム (Ru) 又はルテニウム合金を使用して原子層蒸着法により接着層を形成する段階と、

前記接着層表面に薄膜銅層を形成する段階とを含んでなることを特徴とする基板上に集積回路を配線するための銅配線導体を形成する方法。

40

## 【請求項 11】

請求項 10 において、前記拡散防止層が、TiN、Ta、Ta<sub>2</sub>N、Ta<sub>2</sub>NC、WN、WNC、Ti-Si-N、及び Ta-Si-N を含む物質のうち的一种を使用して形成されることを特徴とする基板上に集積回路を配線するための銅配線導体を形成する方法。

## 【請求項 12】

請求項 10 において、前記ルテニウム (Ru) 合金が、原子比で少なくとも 50 % 以上のルテニウムを含むことを特徴とする基板上に集積回路を配線するための銅配線導体を形成する方法。

## 【請求項 13】

請求項 10 において、前記原子層蒸着法の代わりに、プラズマ補強原子層蒸着法を使用

50

することを特徴とする基板上に集積回路を配線するための銅配線導体を形成する方法。

【請求項 14】

請求項 10 において、前記薄膜銅層が、化学蒸着法（CVD）により形成されることを特徴とする基板上に集積回路を配線するための銅配線導体を形成する方法。

【請求項 15】

請求項 10 において、前記薄膜銅層が、触媒としてヨウ素又はヨウ素化合物で処理する化学蒸着法により形成されることを特徴とする基板上に集積回路を配線するための銅配線導体を形成する方法。

【請求項 16】

請求項 10 において、前記薄膜銅層が、電気鍍金法により形成されることを特徴とする基板上に集積回路を配線するための銅配線導体を形成する方法。 10

【請求項 17】

請求項 10 において、前記薄膜銅層が化学蒸着法及び電気鍍金法により形成されることを特徴とする基板上に集積回路を配線するための銅配線導体を形成する方法。

【請求項 18】

請求項 10 において、ルテニウム（Ru）又はルテニウム合金の代わりに、レニウム（Re）又はレニウム合金を使用することを特徴とする基板上に集積回路を配線するための銅配線導体を形成する方法。

【請求項 19】

請求項 18 において、前記レニウム合金が原子比で少なくとも 50% 以上のレニウムを含むことを特徴とする基板上に集積回路を配線するための銅配線導体を形成する方法。 20

【請求項 20】

請求項 10 において、拡散防止層を形成するために、ルテニウム（Ru）又はルテニウム合金の代わりに、ニッケル（Ni）、プラチナ（Pt）、オスミウム（Os）、イリジウム（Ir）、又は前記各金属の合金のいずれか一種を使用することを特徴とする基板上に集積回路を配線するための銅配線導体を形成する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は基板上に半導体集積回路用銅配線を形成する方法に関するものである。 30

【背景技術】

【0002】

半導体素子の高集積化につれて、基板上に設けられる金属配線の最小線幅のデザイン・ルールが次第に縮小している。これにより、金属配線の抵抗が高くなるため低速な半導体デバイスとなり、配線の抵抗を低減することなく動作速度を向上させ難い問題点が台頭した。

【0003】

最近、高速半導体素子を製造するため、従来広く使用されたアルミニウムより電気伝導度の高い銅を金属配線に使用し始めた。

銅はアルミニウムに比べて食刻し難いため、食刻により絶縁膜にトレンチ及びビアホール等の必要なパターンが形成された凹部があるダマシン構造を前もって形成し、そのトレンチ又はビアホールを銅で埋めた後、化学機械的研磨工程で上層を除去してダマシン方法で銅配線層を形成する。 40

【0004】

しかしながら、銅は珪素又は酸化珪素のような絶縁層中に早く容易に拡散するので、銅層が絶縁膜と直接的に接触することによる銅の絶縁膜内への拡散を防止するために、上記した銅層を形成する前に拡散防止層をダマシン構造が形成された絶縁膜に形成する必要がある。この拡散防止層と、ダマシン構造を有する銅膜とは、後続の化学機械的研磨工程でトレンチ及びビアホールを充填する銅層が剥がれることを防止するため、十分な接着性を有していなければならない。一般的に広く使用される銅配線形成方法によると、ダマシン 50

構造を形成する絶縁層に、スパッタリング法により、タンタル又は窒化タンタルを含む拡散防止層を基板に形成する。さらに、スパッタリング法で拡散防止層上に薄い銅シード層 (seed layer) を形成し、電気鍍金法によりダマシン構造を空隙なしで銅で埋め、続いて、電気化学的研磨で基板上の余分な銅を除去し、必要な絶縁材料を露光し、基板上に所望の銅配線層を形成する。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

このように、スパッタリング法により形成された拡散防止層と銅シード層は下部基板との接着性が非常に良好である。しかし、スパッタリング法の視線型 (line of sight) 蒸着特性のため、非常に狭いトレンチ及びビアホールを備えるダマシン構造上に拡散防止層とシード層を形成することに問題がある。具体的には、ダマシン構造の側壁を拡散防止層で適切に覆わないと、トレンチ及びビアホールを充填する銅材料が拡散防止層の欠陥部位を介して絶縁層内へ拡散して半導体素子の性能及び信頼性を低下させる。スパッタリング法により、トレンチ及びビアホールの側壁を拡散防止層で完全に覆った場合は、トレンチ及びビアホールの底面と絶縁膜の上部が厚すぎる拡散防止層で覆われる。トレンチ及びビアホールの底面に厚く積もった拡散防止層は銅より電気伝導度が低いため、トレンチ及びビアホールの抵抗が大きくなって、半導体素子の速度を高めることが難しい。拡散防止層が形成された後、銅層が、トレンチ及びビアホールを充填するように拡散防止層上に形成される。その後、絶縁層上に形成された銅層及び拡散防止層の不要部分が化学機械的研磨を用いて除去される。また、絶縁膜の上部に厚く積もった拡散防止層及び銅層を化学機械的研磨方法で除去するのに時間が長くなるため、生産性が低下し、半導体素子製造コストを抑えることが難しい。

【0006】

銅シード層に欠陥があると、その部位に、後続の電気鍍金工程で空隙が発生し、この空隙は半導体素子の信頼性を低下させる。そして、ビアホールとトレンチの幅が非常に小さい場合、スパッタリング方法で拡散防止層を形成するとき、トレンチ及びビアホールの狭い開口部周りにいわゆるピンチオフ (pinch off) 現象が発生する。ピンチオフ減少により、シード層形成中にビアホールの上部開口のサイズ及びトレンチの上部開口の幅が減少する。開口部が狭くなり、トレンチ及びビアホールの上部開口の断面が壺形状となると、後続の電気鍍金工程において、ビアホール及びトレンチを空隙なしに埋めることが難しい。

【0007】

しかしながら、段差被覆性のよい金属層形成方法で拡散防止層とシード層を形成すると、このような問題を避けることができる。本発明の主な目的は、このような膜形成法を提供することにある。基板の全面に薄い拡散防止層を形成すると、ビアホール及びトレンチの抵抗を減らして半導体素子の速度を向上させ、銅層、シード層及び拡散防止層を化学機械的研磨工程で迅速に除去することができるので、生産性を高めて半導体素子の製造コストを抑えることができる。

【0008】

また、段差被覆性のよいシード層は、いわゆるピンチオフ現象を発生させることはなく、トレンチ及びビアホールの開口部を狭くしないため、後続の電気鍍金工程でビアホールとトレンチを空隙なしに埋め易い。

【0009】

しかし、化学蒸着法で形成した銅層と拡散防止層の接着性が悪いため、これまでのスパッタリング法を用いるほかはなかった。拡散防止層上にスパッタリング法で形成した銅層と拡散防止層間の界面には不純物がないが、化学蒸着法で形成した銅層と拡散防止層間の界面には炭素 (C)、塩素 (F) 不純物が多いことが知られている。この炭素及び塩素等の不純物が拡散防止層と銅層間の接着力を低下させると推定したが、この不純物を蓄積しないで銅を化学蒸着する方法は未だ提示されていない。

## 【 0 0 1 0 】

コバルト又はルテニウムを用いて化学蒸着法で境界領域を形成し、基板と銅層の接着性を高める方法がParanjpeらの米国特許第 6 , 3 6 5 , 5 0 2 号に開示されている。銅の拡散を防止するための拡散防止層は、電気伝導度が銅より低いため、拡散防止層を薄くするほうが有利である。プラズマで補強した原子層蒸着法は核の形成を促進するため、非常に薄くて連続した結晶性の金属膜を形成するのには従来の化学蒸着法に比べて有利である。

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 1 1 】

本発明によると、ダマシン構造が形成された絶縁膜上に、銅層との接着性のよい拡散防止層、接着層又はその両方を用いて、基板の半導体集積回路を連結する信頼性の高い銅配線構造を形成する方法を開示する。

10

## 【 0 0 1 2 】

本発明によると、基板上に高密度半導体装置及び素子を配線する銅配線導体を形成するため、基板上の絶縁層表面上に原子層蒸着法 ( A L D ) によりルテニウム ( R u ) 又はルテニウム合金を使用して拡散防止層を形成し、次いで拡散防止層表面上に銅層を形成する。拡散防止層又は接着層、又はその両方としてルテニウム ( R u ) 合金を使用する場合、前記ルテニウム合金が原子比で少なくとも 5 0 % 以上のルテニウムを含む。本発明によると、プラズマ補強原子層蒸着法 ( P E A L D ) 、化学蒸着法 ( C V D ) 、触媒としてヨウ素又はヨウ素化合物で処理する化学蒸着法、又は電気鍍金法を使用して銅層を形成する。本発明によると、銅層は化学蒸着法及び電気鍍金法をこの順に用いて形成することができる。本発明によると、拡散防止層を形成するため、レニウム ( R e ) 又はレニウム合金を使用するが、拡散防止層又は接着層、又はその両方としてレニウム合金を使用する場合、前記レニウム合金は原子比で少なくとも 5 0 % 以上のレニウムを含む。

20

## 【 0 0 1 3 】

本発明のほかの特徴によると、パターン化された絶縁層上に拡散防止層を形成し、前記拡散防止層上に、ルテニウム ( R u ) 又はルテニウム合金を使用して原子層蒸着法 ( A L D ) により接着層を形成し、前記接着層上に、基板上の半導体装置及び素子を金属配線するための主金属層として銅層を形成することにより、基板上に半導体装置及び素子を配線するための金属配線導体を形成する方法を提供する。この際、前記拡散防止層は、 T i N 、 T a 、 T a N 、 T a N C 、 W N 、 W N C 、 T i - S i - N 、及び T a - S i - N のいずれか一種から形成され、前記ルテニウム合金は、原子比で少なくとも 5 0 % 以上のルテニウムを含む。また、本発明によると、前記原子層蒸着法 ( A L D ) の代わりに、プラズマ補強原子層蒸着法 ( P E A L D ) を使用することが好ましく、また銅層を形成するため、化学蒸着法 ( C V D ) 、触媒としてヨウ素又はヨウ素化合物で処理する化学蒸着法、又は電気鍍金法、又は化学蒸着法及び電気鍍金法のこの順に使用する。この際、前記拡散防止層を形成するため、ルテニウム ( R u ) 又はルテニウム合金の代わりに、レニウム ( R e ) 又はレニウム合金を使用することができ、ルテニウム ( R u ) 合金及びレニウム合金はそれぞれ原子比で少なくとも 5 0 % 以上のルテニウム ( R u ) 又はレニウム ( R e ) を含む。本発明によると、拡散防止層を形成するため、ルテニウム又はルテニウム合金とレニウム ( R e ) 又はレニウム合金を使用する代わりに、ニッケル ( N i ) 、プラチナ ( P t ) 、オスミウム ( O s ) 、イリジウム ( I r ) 、及びその合金を使用することができる。

30

40

## 【 発明を実施するための最良の形態 】

## 【 0 0 1 4 】

図 1 ないし図 3 は本発明の一実施形態により、半導体基板上に銅配線を形成する方法を説明する断面図である。

図 1 に示すように、例えば、シリコン単結晶基板 1 0 0 上に基層 1 0 5 を形成する。前記基層 1 0 5 は半導体素子の製造工程で使用されるシリコン窒化物又はシリコン酸化物などのような各種の絶縁層、あるいは金属、導電性金属酸化物又は導電性半導体層を含む各種の導電層である。

## 【 0 0 1 5 】

50

ついで、前記基層 105 上に絶縁層 110 を形成した後、前記絶縁層 110 内にトレンチ又はビアホールのような陥没部 120 を形成する。前記絶縁層 110 はシリコン窒化物又はシリコン酸化物のような各種の絶縁物質であって、層間絶縁層である。トレンチ及びビアホール等の前記陥没部 120 は前記絶縁層 110 内に形成される種々の陥没部で、回路設計によって、後続工程により銅層が形成される部分である。したがって、前記陥没部 120 は導線を形成するトレンチでも、接続用の導電層の表面を露出させるビアホールでもよい。

#### 【0016】

図 2A は図 1 の基板に拡散防止層と接着層を形成した後の基板の断面図である。同図に示すように、前記陥没部 220a が形成された半導体基板 200a の全面に拡散防止層 230a を形成する。前記拡散防止層 230a は、後続工程により形成される銅層の銅原子がシリコン酸化物などで形成された絶縁層 210a へ拡散することを防止して、銅配線としての役割を十分に果たすようにするためのもので、主に、Ta、Ta<sub>N</sub>などのタンタル材料、Ti、Ti<sub>N</sub>などのチタン材料、又はW、W<sub>N</sub>などのタングステン材料を拡散防止層 230a に使用する。銅と混和することなく機械的強度に優れたルテニウム (Ru) とレニウム (Re) も拡散防止層として使用することができる。Ti 又は Ta、あるいは W 金属又はその金属窒化物からなった前記拡散防止層は、本発明では、数ないし数十%まで、好ましくは数ないし 30% までの原子比を含むことができる。

#### 【0017】

前記拡散防止層 230a はスパッタリングなどの物理的蒸着法でも形成することができるが、前述したように、トレンチ又はビアホール等の陥没部 220a の上部開口が非常に狭くて深い場合、スパッタリング法の視線型特性によりその限界があるため、段差被覆性に優れた化学蒸着法、又は、工程を繰り返して所望の厚さの薄層を形成する原子層蒸着法を実施することが有利である。

#### 【0018】

原料気体供給サイクルにおいてプラズマ RF 電力を断続的に印加し、この工程を繰り返して所望厚さの薄層を形成するプラズマ補強原子層蒸着法が大韓民国特許第 0273473 号に開示された。本発明によると、このプラズマで補強した原子層蒸着法を用いて拡散防止層を形成することもできる。プラズマで補強した原子層蒸着法 (PEALD) によると、相互反応性の低い原料気体を使用しても、反応性の高いラジカルとイオンが形成され、これらラジカルとイオンが反応に寄与することにより、低温で薄膜層を形成し、かつ蒸着速度を高めることができる。特に、結晶が生成される条件で極めて薄い膜を形成する場合、プラズマで補強した原子層蒸着法は核の形成を促進して核形成密度を高めるため、薄膜でも欠陥なしに基板を覆うことができる。核形成密度が低いと、密集した密度の薄膜が形成され、結晶粒が相当な大きさに成長し、結晶粒が凝集して連続した膜が形成される。換言すると、連続した膜を形成するためには、膜を厚くしなければならない。本発明によると、金属膜を形成する場合、低温で結晶が容易に形成されるため、薄膜で基板を覆うためには、プラズマで補強した原子層蒸着法が有利である。

#### 【0019】

図 2A に示すように、前記接着層 240a は、非炭化金属であるルテニウム (Ru)、レニウム (Re)、ニッケル (Ni)、パラジウム (Pd)、オスミウム (Os)、イリジウム (Ir)、白金 (Pt) からなる群から選択されるいずれか一種、又はこの金属が 50% 以上含有された合金から形成することができる。一方、拡散防止層 230a を形成するのにタンタル又はタンタル系合金、チタン又はチタン系合金、又はタングステン又はタングステン系合金を使用することができるが、後述するように、続いて前記拡散防止層 230a 上に銅層を形成するために化学蒸着法により (hfacs) Cu (v t m s) のような液体形態の銅材料を使用すると、前記拡散防止層 230a と前記拡散防止層 230a 上に形成された銅層間の接着性が低下するため、基板の上面から余分な銅材料を除去する化学機械的研磨工程の際、拡散防止層 230a が剥がれ、後の処理工程において欠陥が生じる。これは、接着層 240a に欠陥がある場合に拡散防止層 230a と銅層間に存在す

10

20

30

40

50

る炭素及び塩素等の不純物に起因するものと推定され、前述したタンタル又はタンタル系合金、チタン又はチタン系合金、タングステン又はタングステン系合金、或いはこれらの金属窒化物、及びこれらに少量の珪素を含ませた物質は炭素と反応してTi-C、Ta-C、W-C、Si-Cのような炭化物を容易に形成するため、拡散防止層230aと銅層との間の接着層240aとして、前記のような炭素と反応して炭化物を形成しない非炭化金属を使用する場合、接着性が向上することを期待することができる。

#### 【0020】

一実施形態において、本発明によると、TiN及びTaNを使用した二つの拡散防止層を二つの基板にそれぞれ形成した後、化学蒸着法により供給ガスとして(hfac)Cu(Vtms)ガスを5分間供給して、200で加熱された基板上の各拡散防止層に銅層を形成した。そして、スコッチテープで前記銅層が剥れた。一方、ニッケル(Ni)、ルテニウム(Ru)、金(Au)の3つの接着層を、3つの基板上に、同一条件で、上記のように同じ銅材料を用いて形成し、銅層を各基板上に形成し、それぞれに対して、スコッチテープのテストを行った。このテストでは、スコッチテープで銅層が剥がれなかった。

10

#### 【0021】

したがって、本発明によると、Ru、Re、Ni、Pd、Os、Ir、Pt等の炭化物非形成金属から選択されたいずれか一種、又はこの金属が原子比で50%以上含まれた前記非炭素金属の合金を接着層240aとして使用し、材料として(hfac)Cu(Vtms)を用いて化学蒸着法により銅層を形成する場合、上記非炭素金属は恐らく炭化物を形成しないため、上記したようなNi、Ru、Auの場合に比べて拡散防止層と銅層との間に優れた接着性が得られる。RuとReは、銅と混和せず、銅中に拡散せず、機械的強度に優れるので、RuとReを拡散防止層として使用する場合には接着層が不要である。

20

#### 【0022】

ヨウ素触媒と銅前駆体としての(hfac)Cu(vtms)を用いて基板に銅材料を高速に化学蒸着する方法が大韓民国特許出願第98-53575号に開示されている。

前記接着層240aに使用される材料が化学蒸着においてヨウ素触媒と好適に作用する場合、大韓民国特許出願第00-1232号に開示された方法により、銅材料で陥没部を高速に埋めることができる。基板をヨウ素又はヨウ素化合物の触媒で処理した後、150で(hfac)Cu(vtms)を銅蒸着原料として使用して化学蒸着法で、NiまたはRuで被覆された基板上に銅層を形成する場合、このようなヨウ素又はヨウ素化合物の触媒の効果が現れる。図2Bに示すように、接着層240bが形成された半導体基板200bを、ヨウ素化合物の触媒250bで処理する。

30

#### 【0023】

次いで、図3に示すように、前記接着層340上に(hfac)Cu(vtms)を銅前駆体として使用して化学蒸着法で銅層360を形成する。

前記銅層を形成した後、陥没部320以外の全ての銅材料を除去し、銅配線層を形成する化学機械的研磨工程を行う。

#### 【0024】

この際、化学蒸着法の代わりに、電気鍍金法を用いるか、あるいは化学蒸着法と電気鍍金法を順次用いることにより、拡散防止層又は接着層上に銅層を形成することができる。通常、化学機械的研磨工程は、後続段階の工程として続いて行われる。

40

#### 【0025】

以上、本発明の好ましい実施形態を詳細に説明したが、本発明は前記実施形態に限定されるものではなく、本発明の技術的使用の範囲内で当該分野の通常の知識を持った者により多様に変更できるものである。より具体的には、本発明において、銅配線の形成用のトレンチ及びビアホール等の陥没部は、様々な形状及び配置をとることができ、図2Bに示すようなヨウ素触媒で基板を処理しないで、接着層240b上に直ちに一般の化学蒸着法で銅層を形成することもできる。

#### 【0026】

50

## 実施形態 1

大韓民国特許出願第 01 - 46802 号に開示されたプラズマ補強原子層蒸着法 (P E A L D) を用いて T i N 薄膜と R u 薄膜を形成した。反応器の圧力を 3 t o r r ( 399 . 966 P a ) に維持し、半導体基板の温度を 350 に維持した。A r 気体、N<sub>2</sub> 気体及び H<sub>2</sub> 気体の混合気体を連続して反応器に供給し、T i C l<sub>4</sub> 原料気体を 0 . 3 秒間供給し、1 . 1 秒が経過した後、プラズマを 13 . 56 M H z、電力 150 W で 0 . 8 秒供給する。0 . 8 秒の経過後にさらに T i C l<sub>4</sub> 原料気体の供給を開始して次のサイクルを開始する。ここで、全基本サイクル時間は 3 秒である。3 秒の基本サイクルを 450 回繰り返して T i N 薄膜を形成した。

## 【0027】

10

次いで、反応器に A r 気体を連続して供給し、前記 T i N 膜を形成した基板の温度を 250 に維持し、前記基板が置かれた反応器に連結された、85 に維持したビス (エチルシクロペンタジエニル) ルテニウム (bis(ethylcyclopentadienyl)ruthenium) を入れたバブラーに運搬ガスとしてアルゴン (A r) ガスを供給して、反応器にルテニウム原料ガスを 2 秒間供給した。バブラーへの A r 気体の供給を中断し、A r 気体で反応器を 2 秒間浄化した後、O<sub>2</sub> 気体を 2 秒間反応器に供給して基板を酸化雰囲気置かれるようにし、A r 気体でさらに 2 秒間反応器を浄化した。そして、H<sub>2</sub> 気体を反応器に 1 秒間供給する。周波数 13 . 56 M H z、電力 150 W でプラズマを供給している状態で H<sub>2</sub> 気体を 2 秒間供給して基板を水素プラズマに晒すことで基板を還元し、プラズマをオフし、A r 気体で 2 秒間反応器を浄化した。全処理サイクル時間は 13 秒である。13 秒のルテニウム原料気体供給 - 酸化 - 還元の処理サイクルを 300 回繰り返して R u 薄膜を形成した。

20

## 【0028】

次いで、こうして形成した R u 膜を外気に直接晒すことなく、上記処理工程によりルテニウム薄膜層を形成した直後に、ルテニウム薄膜層で被覆された基板をヨウ化エタンで処理し、真空環境の反応器まで運搬した後、基板温度 150 で銅原料気体 (h f a c) C u (v t m s) を 5 秒間前記反応器内へ供給して基板表面に銅層を蒸着した。

## 【0029】

このように形成した薄膜銅層は接着性が非常によいので、銅層はスコッチテープテストで剥がれないだけでなく、釘の先端で銅層表面を引っかいても銅層表面に擦過傷が残るだけで、剥がれることはなかった。本発明によると、触媒で前記基板を処理する工程、及び薄膜銅層を形成する工程は、同じ反応器を使用して行うことができる。

30

## 【0030】

## 実施形態 2

前記プラズマ補強原子層蒸着法を使用し、かつ大韓民国特許出願第 01 - 46802 号に開示された薄膜形成装置によるニッケル膜形成を行うことにより、薄膜ニッケル (N i) 層を形成した。反応器の圧力を 3 t o r r ( 399 . 966 P a ) に維持し、厚さ 100 n m の S i O<sub>2</sub> 膜上に厚さ 15 n m の T i N 膜を形成した S i 基板の温度を 165 に維持した。50 に加熱したビス (エチルシクロペンタジエニル) ニッケル (bis(ethylcyclopentadienyl)nickel) を入れたバブラーに運搬ガスとしてアルゴン (A r) ガスを供給して、反応器にニッケル原料ガスを供給した後、バブラーへの A r 運搬気体の供給を中断し、A r 気体で反応器を浄化した後、H<sub>2</sub>O 気体を反応器に供給し、A r 気体でさらに反応器を浄化した。そして、H<sub>2</sub> 気体を反応器に供給し、周波数 13 . 56 M H z、電力 150 W でプラズマを供給して、基板が還元雰囲気置かれるようにした。その後、プラズマをオフし、A r 気体で反応器を再び浄化した。このように、ニッケル原料気体供給 - H<sub>2</sub>O 供給 - 還元の処理サイクルを 80 回繰り返して厚さ 15 n m の N i 膜を形成した。このように形成した薄膜 N i 層を外気に直接晒すことなく、直ちに反応器へ運搬した後、(h f a c) C u (v t m s) を銅原料として使用し、かつ上記したヨウ素触媒を用いたプラズマ補強原子層蒸着を使用して基板表面を厚さ 1 μ m の銅層で被覆した。このように形成された薄膜銅層は、スコッチテープテストにおいて良好な結果が得られた。

40

## 【0031】

50



### 実施形態 3

実施形態 1 及び 2 と同様、前記プラズマ補強原子層蒸着法を使用し、かつ大韓民国特許出願第 01 - 46802 号に開示された薄膜形成装置による T a N C 膜及び R u 膜形成を行うことにより、薄膜 T a N C 層及び薄膜 R u 層を形成した。反応器の圧力を 3 t o r r ( 399 . 966 P a ) に維持し、反応器内部の半導体基板の温度を 250 に維持した。A r 気体と H<sub>2</sub> 気体の混合気体を連続して反応器に供給し、タンタル原料気体として第 3 ブチルイミドトリス ( ジエチルアミド ) タンタル ( tert-butylimidotris(diethylamido) tantalum, T B T D E T ) を 0 . 5 秒間反応器に供給した後、0 . 5 秒の経過後、13 . 56 M H z の高周波電力 150 W で 0 . 7 秒間プラズマをオンし、そして、プラズマをオフし、0 . 4 秒経過後、0 . 5 秒間 N<sub>2</sub> 気体を供給し、13 . 56 M H z の高周波電力 150 W でプラズマを供給し、0 . 4 秒の経過後、新たなサイクルとして、原料気体 T B T D E T の供給を開始する。このような 3 秒間の基本処理サイクルを繰り返すことにより、T a N C 膜を形成した。

#### 【 0 0 3 2 】

このように T a N C 膜を形成した基板の温度を 250 に維持し、その上に、実施形態 1 で説明したプラズマ補強原子層蒸着法で R u 膜を形成した。さらに、基板の温度を 200 に維持し、実施形態 2 で使用したプラズマ補強原子層蒸着法を使用し、( h f a c ) C u ( v t m s ) を銅原料気体として銅膜を T a N C 膜上に形成した。

#### 【 0 0 3 3 】

このように形成した銅層は接着性が非常によく、スコッチテープテストに合格し、釘で引っかけても擦過痕が残るだけで剥がれることはなかった。

本発明によると、触媒で前記基板を処理する工程、及び薄膜銅層を形成する工程は、同じ反応器を使用して行うことができる。

#### 【 産業上の利用可能性 】

#### 【 0 0 3 4 】

本発明によると、プラズマ補強原子層蒸着法により拡散防止層または接着層を形成することができ、実施形態で説明したプラズマ補強原子層蒸着法によりこのような拡散防止層または接着層の上に銅層を形成することができ、半導体製品製造用の銅配線に対する優れた接着特性が得られる。

#### 【 図面の簡単な説明 】

#### 【 0 0 3 5 】

【 図 1 】 本発明の一実施形態を実行する前の基板の断面図である。

【 図 2 A 】 図 1 の基板の上に拡散防止層と接着層を形成した後の基板の断面図である。

【 図 2 B 】 図 2 A の基板の上を触媒で処理する過程を示す断面図である。

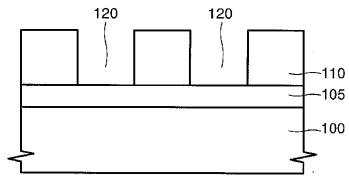
【 図 3 】 図 2 A 又は図 2 B の基板の上に銅層を形成した後の基板の断面図である。

10

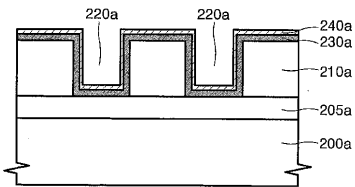
20

30

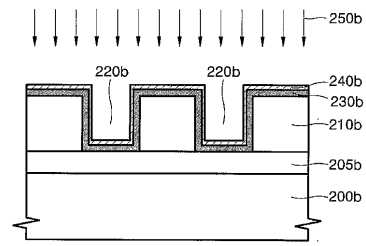
【 図 1 】

**FIG. 1**

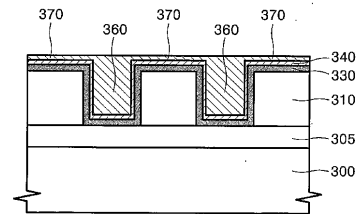
【 図 2 A 】

**FIG. 2A**

【 図 2 B 】

**FIG. 2B**

【 図 3 】

**FIG. 3**

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/KR02/02468

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
IPC7 H01L 21/28		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC7 H01L21/28,IPC7 H01L21/20,IPC7 H01L21/205,IPC7 H01L27/04		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean Patents and applications for inventions since 1975 Korean Utility models and applications for Utility models since 1975		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) KIPONET		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR2001-112889 A (Hynix Semiconductor Co.) 22.December.2001 see the whole document	1,4,5,6,10,14,15,16
Y	KR2001-4719 A (Hyundai Electronic Industry Co.) 15.January.2001 see the whole document	1,4,5,6,10,14,15,16
Y	KR2001-4717 A (Hyundai Electronic Industry Co.) 15.January.2001 see the whole document	1,4,5,6,10,14,15,16
Y	KR2001-4718 A (Hyundai Electronic Industry Co.) 15.January.2001 see the whole document	1,4,5,6,10,14,15,16
Y	KR2001-96408 A (Genitech Co.) 7.November.2001 see the whole document	1,4,5,6,10,14,15,16
Y	JP1998-340994 A (Toshiba Co.) 22.December.1998 see abstract	1,4,5,6,10,14,15,16
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 19 MARCH 2003 (19.03.2003)		Date of mailing of the international search report 19 MARCH 2003 (19.03.2003)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office 920 Dunsan-dong, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer KIM, Jong Chan Telephone No. 82-42-481-5722 

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ, GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE, ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,N O,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 カン、サン - ウォン

大韓民国 3 0 5 - 3 3 3 テジョン ユソン - ク オウン - ドン 9 9 ハンビット アパート  
1 3 3 - 1 5 0 6

F ターム(参考) 4M104 BB04 BB05 BB06 BB14 BB17 BB30 BB32 BB33 BB36 BB38  
DD22 DD37 DD43 DD52 FF17 FF18 FF22 HH08  
5F033 HH07 HH11 HH18 HH21 HH27 HH30 HH32 HH33 HH34 HH36  
JJ07 JJ11 JJ21 JJ27 JJ30 JJ32 JJ33 JJ34 JJ36 LL09  
MM01 MM12 MM13 NN06 NN07 PP06 PP12 PP15 PP27 QQ09  
QQ37 XX02 XX13 XX28