

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2010-0013832 (43) 공개일자 2010년02월10일
(51) Int. Cl. <i>H01L 21/20</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2008-0075538 (22) 출원일자 2008년08월01일 심사청구일자 2008년08월01일	(71) 출원인 세종대학교산학협력단 서울 광진구 군자동 98 세종대학교 (72) 발명자 이원준 서울특별시 마포구 염리동 521 엘지마포자이아파트 108-304 한별 서울특별시 은평구 갈현1동 281-176 삼환빌라 404 (74) 대리인 김인한, 김희곤	

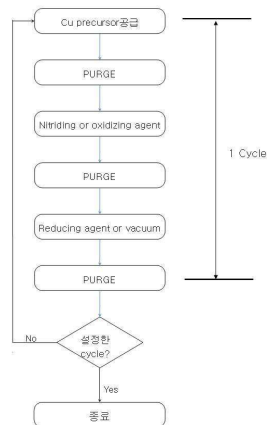
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 원자층 증착법에 의한 금속 박막 증착 방법

(57) 요약

본 발명은 원자층 증착법에 의한 금속 박막 증착 방법에 관한 것으로, (a) 기판에 금속 전구체를 공급하는 단계; (b) 상기 금속 전구체에 질화제 또는 산화제를 공급하는 단계; 및 (c) 상기 금속 전구체를 환원시키는 단계;를 포함하여, 다양한 기판에 대해 접착력이 우수한 동시에 박막의 치밀한 구조를 가질 수 있고, 종래의 박막 증착법과 같은 후속열처리를 요하지 않으므로 비저항이 높아지는 단점을 해결할 수 있다.

대표도 - 도3



특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 기관에 금속 전구체를 공급하는 단계;
 (b) 상기 금속 전구체에 질화제 또는 산화제를 공급하는 단계; 및
 (c) 상기 금속 전구체를 환원시키는 단계;
 를 포함하는 원자층 증착법에 의한 금속 박막 증착 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,
 상기 금속 전구체의 금속은 Cu, Ni, Co, Cr 또는 Zn인 것을 특징으로 하는 원자층 증착법에 의한 금속 박막 증착 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,
 상기 금속 전구체는 구리 전구체로서, 구리 할로젠 화합물 또는 구리 유기금속화합물이 포함된 기체 또는 액체인 것을 특징으로 하는 원자층 증착법에 의한 금속 박막 증착 방법.

청구항 4

제 3항에 있어서,
 상기 구리 할로젠 화합물은 CuCl_1 , CuCl_2 , CuF_1 , CuF_2 , CuBr_1 , CuBr_2 , CuI_1 또는 CuI_2 인 것을 특징으로 하는 원자층 증착법에 의한 금속 박막 증착 방법.

청구항 5

제 3항에 있어서,
 상기 구리 유기금속 화합물은 $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{beta-diketonate}) \cdot \text{L}$, $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{beta-diketonate})_2$, $(\text{Cu}^{\text{I}}\text{amidinate})_2$, $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{diketimiate}) \cdot \text{L}$, $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{diketiminate})_2$, $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{ketoiminate}) \cdot \text{L}$, $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{ketoiminate})_2$, $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{alkylamide}) \cdot \text{L}$, $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{alkylamide})_2$, $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{cyclopentadienyl}) \cdot \text{L}$ 또는 $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{cyclopentadienyl})_2$ 인 것을 특징으로 하는 원자층 증착법에 의한 금속 박막 증착 방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,
 상기 질화제로서 N_2 , NH_3 , N_2H_4 , 또는 이들의 용량성 결합 플라즈마(CCP, capacitively-coupled plasma), 유도성 결합 플라즈마(ICP, inductively-coupled plasma), 마이크로파 플라즈마(microwave plasma), ECR 플라즈마(ECR plasma, electron cyclotron plasma), 헬리콘 플라즈마(helicon plasma), 이온빔 소스, 고온 필라멘트(hot wire)에 의해 생성된 라디칼이 포함된 기체 또는 액체를 사용하는 것을 특징으로 하는 원자층 증착법에 의한 금속 박막 증착 방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,
 상기 산화제로서 O_2 , O_3 , H_2O , H_2O_2 , N_2O , metal alkoxide 또는 이들의 용량성 결합 플라즈마(CCP, capacitively-coupled plasma), 유도성 결합 플라즈마(ICP, inductively-coupled plasma), 마이크로파 플라즈마(microwave plasma), ECR 플라즈마(ECR plasma, electron cyclotron plasma), 헬리콘 플라즈마(helicon plasma), 이온빔

소스, 고온 필라멘트 (hot wire)에 의해 생성된 라디칼이 포함된 기체 또는 액체를 사용하는 것을 특징으로 하는 원자층 증착법에 의한 금속 박막 증착 방법.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 (c)단계에서 진공을 유지하는 것을 특징으로 하는 원자층 증착법에 의한 금속 박막 증착 방법.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 (c)단계에서 환원제를 공급하며, 상기 환원제로서 H_2 , D_2 , CO, 메탄올, 에탄올, 이소프로필 알코올, 포름알데히드, 아세트알데히드, 부틸알데히드, 포름산, 카르복실산 또는 이들의 용량성 결합 플라즈마(CCP, capacitively-coupled plasma), 유도성 결합 플라즈마(ICP, inductively-coupled plasma), 마이크로파 플라즈마(microwave plasma), ECR 플라즈마(ECR plasma, electron cyclotron plasma), 헬리콘 플라즈마(helicon plasma), 이온빔 소스, 고온 필라멘트 (hot wire)에 의해 생성된 라디칼이 포함된 기체 또는 액체를 사용하는 것을 특징으로 하는 원자층 증착법에 의한 금속 박막 증착 방법.

청구항 10

제 6항, 제7항 또는 제 9항 중 어느 항에 있어서,

상기 유도성 결합 플라즈마(ICP, inductively-coupled plasma)의 이용시 플라즈마 파워는 100 ~ 5000W, 유량은 50 ~ 5000sccm, 압력은 0.05 ~ 5 torr인 것을 특징으로 하는 원자층 증착법에 의한 금속 박막 증착 방법.

청구항 11

제 1항에 있어서,

상기 금속 전구체를 압력 0.01 ~ 50 torr에서, 1초 ~ 1분간 공급하는 것을 특징으로 하는 원자층 증착법에 의한 금속 박막 증착 방법.

청구항 12

제 1항에 있어서,

상기 질화제 또는 산화제를 압력 0.1 ~ 100 torr에서, 1초 ~ 1분간 공급하는 것을 특징으로 하는 원자층 증착법에 의한 금속 박막 증착 방법.

청구항 13

제 9항에 있어서,

상기 환원제를 압력 0.01 mtorr ~ 100 torr에서, 1초 ~ 1분간 공급하는 것을 특징으로 하는 원자층 증착법에 의한 금속 박막 증착 방법.

청구항 14

제 1항에 있어서,

상기 (a)와 (b)단계 사이, (b)와 (c)단계 사이 및 (c)단계 후에 H_2 , N_2 , Ar 또는 He 기체를 이용한 퍼지, 펄핑 또는 이들을 혼합한 단계가 추가되는 것을 특징으로 하는 원자층 증착법에 의한 금속 박막 증착 방법.

청구항 15

제 1항에 있어서,

상기 기판의 온도를 100 ~ 300℃로 가열하는 것을 특징으로 하는 원자층 증착법에 의한 금속 박막 증착 방법.

청구항 16

제 15항에 있어서,

상기 기관의 가열을 위해 저항가열방식, 유도가열방식 또는 램프가열방식 등을 사용하는 것을 특징으로 하는 원자층 증착법에 의한 금속 박막 증착 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 원자층 증착법에 의한 금속 박막 증착 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 반도체의 금속 배선공정에서 금속의 도금을 위하여 원자층 증착 방법(ALD, Atomic Layer Deposition)을 이용하여, 초미세화, 고성능 및 저가격의 반도체 소자 생산을 가능하게 하는 방법에 관한 것이며, 또한, 이 기술은 반도체 전공정의 구리 배선 공정뿐만 아니라 와이어본딩 없이 비아홀을 이용해 서로 다른 웨이퍼상 회로를 직접 연결하는 TSV(Through Silicon Via)를 이용한 3차원 패키징 공정에도 적용가능하다.

배경 기술

[0002] 반도체 소자의 속도와 신뢰성을 향상시키기 위하여 마이크로프로세서(microprocessor)와 같은 하이엔드(high-end)급의 로직소자들에서는 구리 배선공정이 사용되고 있으며, 향후 플래시 메모리(flash memory) 및 디램(DRAM)에서도 구리 배선공정이 사용될 것으로 예상되고 있다.

[0003] 현재 구리 배선공정은 도 1에 나타난 것과 같이 ① PECVD(plasma-enhanced chemical vapor deposition)에 의한 층간절연박막(interlevel dielectric)의 증착 ② 사진식각(photolithography) 및 에칭(etching)에 의한 듀얼 다마신 패터닝(dual damascene patterning), ③ PVD(Physical Vapor Deposition)에 의한 확산방지막(barrier metal)의 증착, ④ PVD에 의한 구리 씨앗층(seed layer)의 증착, ⑤ 전기도금(electroplating)에 의한 구리의 매립(fill), ⑥ 화학기계연마(chemical mechanical polishing, CMP)에 의한 잉여(excess) 구리의 제거로 이루어져 있으며, 상기의 과정을 반복함으로써 다층 구리 배선을 형성하고 있다. 이와 같은 공정을 통해 드라이 에칭(dry etching)이 어려운 구리 박막의 패터닝(patterning)이 가능해졌고, 구리의 확산도 효과적으로 억제할 수 있다. 또한 고가의 드라이 에칭(dry etching) 장비 및 갭 필 산화막(gap fill oxide)용 고밀도 플라즈마 화학 기상 증착(HDP CVD) 장비가 필요없고, 저가의 전기도금(electroplating) 공정을 사용함으로써 제조원가도 낮출 수 있게 되었다.

[0004] 구리 전기도금(electroplating)을 위해서는 웨이퍼(wafer) 전체에 전류를 고르게 흘려줄 수 있는 전도층(conduction layer) 및 구리 박막의 결정핵생성(nucleation)을 촉진시키는 층(nucleation layer)이 필요한데, 이러한 역할을 하는 것이 구리 씨앗층이다. 현재 구리 씨앗층은 기존 스퍼터링(sputtering) 방법에 비해 미세패턴에서 스텝커버리지(STEP COVERAGE)가 우수한 ionized PVD 방법으로 증착되고 있는데, 향후 배선의 선폭이 더욱 감소하고 가로세로의 비(aspect ratio)가 증가함에 따라서 점차 스텝커버리지(STEP COVERAGE)가 나빠지는 것이 문제점으로 지적되고 있다. 즉, 전기도금에 의해 듀얼 다마신 패턴을 구리 박막으로 매립하기 위해서는 패턴의 측면에 연속적인 구리 박막이 형성되어야 하지만, 반도체소자의 초미세화에 따라 ionized PVD 방법으로는 연속적인 구리 박막을 형성하는 것이 점차 어려워지고 있다. 패턴의 바닥 코너(bottom corner) 부분에서 매우 두께가 얇고 trench/hole 입구부분에 오버행(overhang)이 형성되며, 기관 바이어스(bias)에 의해 오버행(overhang)을 감소시키고 바닥 코너(bottom corner)의 coverage를 향상시키더라도 측벽 피복도(sidewall coverage)에는 한계가 있다. 후속 전기도금 공정시 PVD 구리 씨앗층이 완전하게 증착되지 않은 부분에 보이드가 형성되며, 이러한 문제는 듀얼 다마신 패턴에서 더욱 심각하다.

[0005] 따라서 구리 씨앗층 증착에 스텝커버리지가 우수한 방법을 도입하려는 연구가 진행되고 있으며, 특히 원자층 증착(atomic layer deposition, ALD) 기술의 연구가 진행되고 있다. ALD 기술을 구리 씨앗층에 적용할 경우에는 초미세 패턴에서도 스텝커버리지가 매우 우수하기 때문에 전기도금에 의한 구리 매립(filling) 기술을 나노-스케일(nano-scale) 초미세 소자의 배선공정에 계속 사용할 수 있을 것으로 기대된다.

[0006] 구리 박막의 원자층 증착을 위한 구리 전구체(precursor)로는 여러 화합물들이 사용되고 있다.

[0007] 구리의 ALD를 처음으로 발표한 것은 Juppo 등으로, 염화구리(I)를 금속아연(metallic Zn)을 이용하여 환원시켜 구리를 증착하였고[M. Juppo, M. Ritala, and M. Leskela, "Deposition of copper films by an alternate

supply of CuCl and Zn", J. Vac. Sci. Technol. A 15 (1997) 2330], 그 후에 Martensson 등은 환원제로서 수소를 이용하여 구리를 증착하였다[P. Martensson and J. O. Carlsson, *Chem. Vapor. Dep.* **3** (1997) 45]. 그러나, 염화구리와 아연은 증기압이 매우 낮기 때문에 충분한 증기압을 얻기 위해서는 각각 390℃와 435℃의 고온으로 가열해야 하며, 증착온도가 약 500℃로서 반도체 구리 배선공정에 적용하기에는 매우 높았다.

[0008] CVD 전구체로 사용되었던 유기금속(organometallic) 화합물들은 염화구리 보다 증기압 측면에서 유리하다. Martensson 등은 Cu(II)-2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionate [Cu(thd)₂]을 구리 전구체로 사용하고 H₂를 환원제로 사용하여 190 - 260℃ 온도 범위에서 ALD 구리 박막을 얻었다고 보고하였다[P. Martensson and J. O. Carlsson, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 2926]. 그러나, 이 경우 구리 박막을 얻기 위해서는 백금(Pt) 또는 팔라듐(Pd) 기판이 필요하였다. Solanki는 Cu(II) hexafluoroacetylacetonate [Cu(hfac)₂]를 구리 전구체로서 메탄올(methanol), 에탄올(ethanol), 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), 포르말린(formalin) 등을 환원제로 이용하여 300℃ 정도의 온도에서 ALD 구리 박막을 얻을 수 있었다고 보고하였다[R. Solanki, "Atomic layer deposition for front- and back- end processing", presented in American Vacuum Society Topical Conference on Atomic Layer Deposition 2001 (San Jose, CA, Aug 2001)]. ALD 구리 박막은 C, F 등의 불순물을 포함하고 있었고, TaN 및 TiN 기판과는 접착력(adhesion)이 좋았으나 유리 및 Ta 기판과는 접착력이 매우 나빴다. 이는 구리 전구체 분자 내의 F에 기인하는 것으로 판단된다.

[0009] 최근 F를 포함하지 않는 구리 전구체들이 합성되어 발표되고 있다. 1,3-diketone 대신 1,3-amidine 또는 1,3-diketimine을 사용하여 F, O를 포함하지 않은 전구체들이 합성되고 있는데, Harvard Univ.의 Gordon group에서는 여러 가지 copper(I) amidinate들을 합성하고 있다 [Z. Li et al., *Inorg. Chem.* 2005, 44, 1728-1735]. Cu(I) amidinate는 할로젠 원소를 포함하지 않고도 휘발특성이 우수하고 열적안정성이 뛰어나며, H₂를 이용하여 200℃ 이하에서 구리 박막 증착 가능하였다. 그러나 SiO₂ 및 WN 등과의 접착력이 좋지 않아 코발트 아교층(Co glue layer)이 필요하였다[*Electrochemical and Solid-State Letters*, 8 (2005) G182-G185]. DuPont의 Park 등은 F, O를 포함하지 않는 Cu(I)(diketimine)(VTMS)[K.-H. Park et al., *Inorg. Chem.* 45 (2006) 8480-8482]와 Cu(II)(diketimine)₂[K.-H. Park et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 9330-9331]를 합성하였는데, 이 중 Cu(I)(diketimine)L는 불균등화 반응(disproportionation reaction)에 의해 Cu(0)과 Cu(II)로 분해되므로 ALD 전구체로는 부적합할 것으로 예상되고, Cu(II) (*N,N'*-unsymmetrically substituted 1,3-diketimine)₂는 비교적 우수한 증발특성을 보였고 디에틸실란(diethylsilane)을 환원제로 하여 200℃ 이하에서 구리 증착이 가능한 것으로 보고하고 있으나 박막의 저항 등에 관해서 발표한 바는 없다.

[0010] 최근 CuO, Cu₃N와 같은 구리 화합물의 ALD에 대해서도 연구가 진행되고 있다. 구리 화합물 박막의 경우는 ALD 공정과 환원반응에 의해 구리 박막을 형성할 수 있었다.

[0011] Kostamo 등은 Cu(thd)₂ 와 O₃를 이용하여 크리스탈린(crystalline) CuO 박막을 얻었는데, [J. Kostamo et al., "Preparation of Cu seed layers by reduction of ALCVDTM grown CuO", presented in American Vacuum Society Topical Conference on Atomic Layer Deposition 2002(Seoul, Korea, Aug 2002)] ALD CuO 박막은 불순물 함량이 매우 낮았고, SiO₂ 및 TiN, WNC와 같은 배리어(barrier)와의 접착력(adhesion)이 매우 우수하였다. 이들은 350℃, 에탄올 분위기에서 10분 동안 열처리하여 두께 5-100nm의 CuO 박막을 환원시켜 구리 박막을 얻을 수 있었고, 환원반응에 의해 얻어진 구리 박막과 배리어 금속(barrier metal)과의 접착력은 계속 유지되었고 박막 내에 불순물도 적었다. 그러나 비저항은 10 μΩ-cm 이하로 벌크 구리에 비해 높은 값을 나타내었다.

[0012] CuO, Cu₂O 등의 구리 산화물들은 형성에너지가 그리 높지 않기 때문에 H₂, CO, 메탄올, 에탄올, 이소프로필 알코올, 포름알데히드 등에 의해서 금속 구리로 환원될 수 있다. 구리 환원 반응식을 포름알데히드의 경우에 대해서 표시하면 다음과 같으며, 이 반응은 열역학적으로 자발적인 반응이다

[0013]
$$\text{Cu}_2\text{O} (\text{s}) + \text{HCHO} (\text{g}) = 2 \text{Cu}(\text{s}) + \text{HCOOH}(\text{g})$$

[0014] 또한 Cu₃N 박막의 ALD 공정과 환원반응에 의해서도 구리 박막을 형성할 수 있었다. Copper(I) amidinate와 H₂를 이용하여 200℃ 이하에서 구리 박막 증착 가능하였으나, SiO₂, WN 등과의 접착력이 좋지 않아 코발트 아교층(Co glue layer)이 필요하였다[*Electrochemical and Solid-State Letters*, 8 (2005) G182-G185]. Copper(I) amidinate와 NH₃를 이용하면 160℃에서 Cu : N = 3 : 1인 ALD Cu₃N 박막을 증착할 수 있었으며 ALD 구리 박막에

비해 표면이 매우 스무스(smooth)하였다[Chem. Vap. Deposition 12 (2006) 435-441]. Cu_3N 박막은 225°C , 5 Torr, forming gas 분위기에서 5분간 열처리하여 완전히 구리로 환원시킬 수 있었고, ALD Cu_3N 를 환원시켜서 형성한 구리 박막은 ALD 구리 박막에 비해 표면이 매끈하였다

- [0015] 한편, Utriainen 등[M. Utriainen, M. Kroger-Laukkanen, L. S. Johansson, and L. Niinisto, "Studies of metallic thin film growth in an atomic layer epitaxy reactor using $\text{M}(\text{acac})_2$ ($\text{M}=\text{Ni}$, Cu , Pt) precursors", *Appl. Surf. Sci.* 157 (2000) 151]은 원료기체로서 Ni acetylacetonate [$\text{Ni}(\text{acac})_2$]와 O_3 을 이용하여 ALD NiO 박막을 증착하고, 이를 260°C 에서 5% H_2 1기압 분위기로 열처리하면 금속 니켈(metallic Ni) 박막을 얻을 수 있으나, 얻어진 Ni 박막은 AFM으로 조사한 결과 다량의 핀홀(pinhole)이 발생하여 NiO 박막과 같은 치밀한 구조를 갖지 못하는 것을 보고하였다. 따라서, Kostamo 등이 보고한 바와 같이 ALD CuO 박막을 환원시켜 만든 구리 박막이 비교적 높은 비저항을 나타내는 현상 역시 CuO 박막 내의 O가 빠져나간 뒤 구리 박막이 치밀화되지 못했기 때문으로 추정된다. 따라서, ALD CuO 박막을 두껍게 증착한 후 열처리하여 환원시키는 방식으로 우수한 특성의 구리 씨앗층을 형성하기 어려울 것으로 판단된다.
- [0016] 이상을 요약하면 다음과 같다. ALD 구리 박막은 기판에 따라 증착이 잘 되지 않거나 기판과의 접착력이 나쁜 문제점이 있다. 반면 ALD CuO나 CuN_x 박막은 다양한 기판위에서 쉽게 성장하며 기판과의 접착력도 우수하다. 그러나 CuO나 CuN_x 박막을 두껍게 성장시킨 후 구리로 환원시킬 경우 치밀하지 못한 구리 박막이 형성되는 것이 문제이다.

발명의 내용

해결 하고자 하는 과제

- [0017] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 반도체 배선공정에서 원자층 증착법을 이용하여 금속 박막을 증착하는 방법에 있어, 다양한 기판에 접착력이 우수한 금속 박막 증착 방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.
- [0018] 본 발명의 다른 목적은 증착된 금속 박막이 우수한 접착력을 가짐과 동시에 치밀한 구조를 가질 수 있도록 하는 것이다.
- [0019] 본 발명의 또 다른 목적은 종래의 박막 증착법에서와 같은 후속열처리를 요하지 않으므로, 비저항이 높아지는 단점을 해결하고자 하는 것이다.

과제 해결수단

- [0020] 본 발명은 상기의 목적을 달성하기 위한 것으로, (a) 기판에 금속 전구체를 공급하는 단계; (b) 상기 금속 전구체에 질화제 또는 산화제를 공급하는 단계; 및 (c) 상기 금속 전구체를 환원시키는 단계;를 포함하는 원자층 증착법에 의한 금속 박막 증착 방법을 제공한다.
- [0021] 또한, 상기 금속 전구체의 금속은 Cu, Ni, Co, Cr 또는 Zn인 것을 특징으로 한다.
- [0022] 또한, 상기 금속 전구체는 구리 전구체로서, 구리 할로젠 화합물 또는 구리 유기금속화합물이 포함된 기체 또는 액체인 것을 특징으로 한다.
- [0023] 또한, 상기 구리 할로젠 화합물은 CuCl_1 , CuCl_2 , CuF_1 , CuF_2 , CuBr_1 , CuBr_2 , CuI_1 또는 CuI_2 인 것을 특징으로 한다.
- [0024] 또한, 상기 구리 유기금속 화합물은 $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{beta-diketonate}) \cdot \text{L}$, $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{beta-diketonate})_2$, $(\text{Cu}^{\text{I}}\text{amidinate})_2$, $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{diketimiate}) \cdot \text{L}$, $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{diketiminate})_2$, $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{ketoiminate}) \cdot \text{L}$, $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{ketoiminate})_2$, $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{alkylamide}) \cdot \text{L}$, $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{alkylamide})_2$, $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{cyclopentadienyl}) \cdot \text{L}$ 또는 $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{cyclopentadienyl})_2$ 인 것을 특징으로 한다.
- [0025] 또한, 상기 질화제로서 N_2 , NH_3 , N_2H_4 , 또는 이들의 용량성 결합 플라즈마(CCP, capacitively-coupled plasma), 유도성 결합 플라즈마(ICP, inductively-coupled plasma), 마이크로파 플라즈마(microwave plasma), ECR 플라

즈마(ECR plasma, electron cyclotron plasma), 헬리콘 플라즈마(helicon plasma), 이온빔 소스, 고온 필라멘트 (hot wire)에 의해 생성된 라디칼이 포함된 기체 또는 액체를 사용하는 것을 특징으로 한다.

[0026] 또한, 상기 산화제로서 O_2 , O_3 , H_2O , H_2O_2 , N_2O , metal alkoxide 또는 이들의 용량성 결합 플라즈마(CCP, capacitively-coupled plasma), 유도성 결합 플라즈마(ICP, inductively-coupled plasma), 마이크로파 플라즈마(microwave plasma), ECR 플라즈마(ECR plasma, electron cyclotron plasma), 헬리콘 플라즈마(helicon plasma), 이온빔 소스, 고온 필라멘트 (hot wire)에 의해 생성된 라디칼이 포함된 기체 또는 액체를 사용하는 것을 특징으로 한다.

[0027] 또한, 상기 (c)단계에서 진공을 유지하는 것을 특징으로 한다.

[0028] 또한, 상기 (c)단계에서 환원제를 공급하며, 상기 환원제로서 H_2 , D_2 , CO, 메탄올, 에탄올, 이소프로필 알코올, 포름알데히드, 아세트알데히드, 부틸알데히드, 포름산, 카르복실산 또는 이들의 용량성 결합 플라즈마(CCP, capacitively-coupled plasma), 유도성 결합 플라즈마(ICP, inductively-coupled plasma), 마이크로파 플라즈마(microwave plasma), ECR 플라즈마(ECR plasma, electron cyclotron plasma), 헬리콘 플라즈마(helicon plasma), 이온빔 소스, 고온 필라멘트 (hot wire)에 의해 생성된 라디칼이 포함된 기체 또는 액체를 사용하는 것을 특징으로 한다.

[0029] 또한, 상기 유도성 결합 플라즈마(ICP, inductively-coupled plasma)의 이용시 플라즈마 파워는 100 ~ 5000W, 유량은 50 ~ 5000sccm, 압력은 0.05 ~ 5 torr인 것을 특징으로 한다.

[0030] 또한, 상기 금속 전구체를 압력 0.01 ~ 50 torr에서, 1초 ~ 1분간 공급하는 것을 특징으로 한다.

[0031] 또한, 상기 질화제 또는 산화제를 압력 0.1 ~ 100 torr에서, 1초 ~ 1분간 공급하는 것을 특징으로 한다.

[0032] 또한, 상기 환원제를 압력 0.01 mtorr ~ 100 torr에서, 1초 ~ 1분간 공급하는 것을 특징으로 한다.

[0033] 또한, 상기 (a)와 (b)단계 사이, (b)와 (c)단계 사이 및 (c)단계 후에 H_2 , N_2 , Ar 또는 He 기체를 이용한 퍼지, 펌핑 또는 이들을 혼합한 단계가 추가되는 것을 특징으로 한다.

[0034] 또한, 상기 기관의 온도를 100 ~ 300℃로 가열하는 것을 특징으로 한다.

[0035] 또한, 상기 기관의 가열을 위해 저항가열방식, 유도가열방식 또는 램프가열방식 등을 사용하는 것을 특징으로 한다.

효 과

[0036] 본 발명에 의하면, 다양한 기관에 대한 우수한 접착력을 가진 금속 박막을 증착할 수 있도록 하는 것과 동시에, ALD로 증착된 두꺼운 CuO 나 CuN_x 박막을 구리로 후속열처리에 의해 환원시킬 경우에 비저항이 높아지는 종래의 단점을 해결할 수 있다. 또한 고가의 장비를 요하지 않음으로써, 초미세화, 고성능 및 저렴한 가격의 반도체 소자의 생산을 가능하게 할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0037] 본 발명은 상기의 목적을 달성하기 위한 것으로, (a) 기관에 금속 전구체를 공급하는 단계; (b) 상기 금속 전구체에 질화제 또는 산화제를 공급하는 단계; 및 (c) 환원제를 공급하는 단계;를 포함하는 원자층 증착법에 의한 금속 박막 증착 방법에 관한 것이다.

[0038] 기존의 구리 배선공정에서는 ionized PVD 방법으로 구리 씨앗층을 증착하고 있으나, 본 발명에서는 ALD 방법을 이용하여 구리 씨앗층을 증착하고 있다. 또한, 특히 지금까지 발표된 구리 ALD 공정은 도 2에 나타낸 바와 같이 구리 전구체와 환원제를 사용하는 두 가지 단계를 이용하였으나, 본 발명에서는 구리 전구체와 질화제 및 환원제 또는 구리 전구체와 산화제 및 환원제의 세 가지 단계의 화학종을 이용하여 순차적인 표면 반응에 의해 구리 박막을 얻는 것을 특징으로 한다.

[0039] 본 발명의 일실시예인 구리 박막층이 형성되는 원리를 단계별로 설명하면 다음과 같다.

[0040] 첫 번째 단계에서는 구리 전구체를 공급하고, 두 번째 단계에서는 질화제 또는 산화제를 공급함으로써 표면에 $Cu-NH^*$ 또는 $Cu-OH^*$ 형태의 표면 화학종을 형성하도록 한다. 마지막 세 번째 단계에서는 환원제를 이용하거나,

진공을 유지하여 N 또는 O를 제거하여 Cu-H^* 를 형성하는 과정이며, 상기의 세가지 단계를 반복함으로써 결과적으로 구리 박막을 성장시킨다.

[0041] 상기와 같은 본 발명의 ALD 공정을 이용하면 기관의 종류에 따라 구리 박막을 증착하기 어려운 종래의 구리 ALD 공정의 단점을 해결하여 다양한 종류의 기관 위에 구리 박막층을 증착할 수 있도록 하는 동시에, 기존 방법의 ALD로 증착된 두꺼운 CuN_x 또는 CuO 박막을 구리로 후속열처리할 필요가 없기 때문에 환원에 의한 비저항이 높아지는 종래의 단점을 해결할 수 있다.

[0042] 이하, 본 발명의 일실시예인 구리 박막층을 증착하는 방법을 도 3을 참조하여 상세히 설명한다.

[0043] (1) 구리 전구체의 공급 단계

[0044] 구리 전구체를 반응관 내에 공급하여, 기관에 부착하도록 하는 단계이다. 구리 전구체로는 구리의 할로젠 화합물 또는 유기금속화합물을 사용할 수 있다. 예를 들어, CuCl_1 , CuCl_2 , CuF_1 , CuF_2 , CuBr_1 , CuBr_2 , CuI_1 , CuI_2 , $(\text{hfac})\text{Cu}(\text{tmvs})$ 등의 $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{beta-diketonate}) \cdot \text{L}$, $\text{Cu}(\text{acac})_2$, $\text{Cu}(\text{thd})_2$, $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ 등의 $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{beta-diketonate})_2$, $[\text{Cu}(\text{sBu-Me-amd})]_2$ 등의 $(\text{Cu}^{\text{I}} \text{ amidinate})_2$, $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{diketimiate}) \cdot \text{L}$, $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{diketiminate})_2$, $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{ketoiminate}) \cdot \text{L}$, $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{ketoiminate})_2$, $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{alkylamide}) \cdot \text{L}$, $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{alkylamide})_2$, $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{cyclopentadienyl}) \cdot \text{L}$ 또는 $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{cyclopentadienyl})_2$ 등을 사용할 수 있다. 본 단계에서 기관의 온도는 $100 \sim 300^\circ\text{C}$ 로 가열한다.

[0045] (2) 퍼지 혹은 펌핑 단계

[0046] 반응관 내의 반응하지 않은 구리 전구체 및 반응부산물들을 제거하기 위하여 퍼지 또는 펌핑하거나, 퍼지와 펌핑을 함께 행한다. 상기 단계에서는 H_2 나 N_2 , Ar 또는 He등의 불활성 기체를 불어넣으면서 행할 수 있다.

[0047] (3) 질화제 혹은 산화제 공급 단계

[0048] 기관 표면에 흡착된 구리 전구체와 반응하여 유기기(organic group)를 떼어내고 Cu-NH^* 또는 Cu-OH^* 표면화학종을 형성하기 위하여, 질화제 또는 산화제로서 N 또는 O가 포함된 기체 또는 플라즈마를 공급한다. 산화제의 예로서는 O_2 , O_3 , H_2O , H_2O_2 또는 N_2O 기체를 들 수 있고, 질화제의 예로서는 N_2 , NH_3 또는 N_2H_4 의 기체를 들 수 있다. 또한 플라즈마는 상기 산화제 또는 질화제로 사용되는 기체의 용량성 결합 플라즈마(CCP, capacitively-coupled plasma), 유도성 결합 플라즈마(ICP, inductively-coupled plasma), 마이크로파 플라즈마(microwave plasma), ECR 플라즈마(ECR plasma, electron cyclotron plasma), 헬리콘 플라즈마(helicon plasma), 이온빔 소스 또는 고온 필라멘트 (hot wire)에 의해 생성된 라디칼 등을 이용한다.

[0049] (4) 퍼지 혹은 펌핑 단계

[0050] 반응관 내의 반응하지 않은 중성기체, 라디칼, 각종 이온, 그리고 반응부산물들을 제거하기 위하여 퍼지 또는 펌핑하거나, 퍼지와 펌핑을 함께 행한다. 상기 단계에서는 H_2 나 N_2 , Ar 또는 He등의 불활성 기체를 불어넣으면서 행할 수 있다.

[0051] (5) 환원제 공급 또는 진공 단계

[0052] 기관 표면의 Cu-NH^* 또는 Cu-OH^* 표면화학종에서 N 또는 O를 떼어내어 Cu-H^* 를 형성하기 위하여, H가 포함된 기체, 플라즈마 또는 알코올, 아세톤, 포르말린 등의 솔벤트를 공급하거나, 또는 진공의 조건을 유지한다. 그 예로서 H_2 , D_2 , CO, 메탄올, 에탄올, 이소프로필 알코올, 포름알데히드 등의 기체 또는 상기 환원성 기체의 용량성 결합 플라즈마(CCP, capacitively-coupled plasma), 유도성 결합 플라즈마(ICP, inductively-coupled plasma), 마이크로파 플라즈마(microwave plasma), ECR 플라즈마(ECR plasma, electron cyclotron plasma), 헬리콘 플라즈마(helicon plasma), 이온빔 소스 또는 고온 필라멘트 (hot wire)에 의해 생성된 라디칼 등을 이용한다.

[0053] (6) 퍼지 혹은 펌핑 단계

[0054] 반응관 내의 반응하지 않은 중성기체, 라디칼, 각종 이온, 그리고 반응부산물들을 제거하기 위하여 퍼지 또는 펌핑하거나, 퍼지와 펌핑을 함께 행한다. 상기 단계에서는 H_2 나 N_2 , Ar 또는 He등의 불활성 기체를 불어넣으면서

행할 수 있다.

[0055] (7) 반복 단계

[0056] 상기 (1) ~ (6)의 단계를 반복하여 원하는 두께의 박막을 형성할 수 있다.

[0057] 상기 (3) 또는 (5) 단계에서 유도성 결합 플라즈마의 경우에는, 플라즈마의 파워는 100 ~ 5000W, 유량은 50 ~ 5000sccm, 압력은 0.05 ~ 5torr를 인가하여 사용한다.

[0058] 본 발명은 상기 실시예의 구리 이외에도 니켈(Ni), 코발트, 크롬, 아연 등의 금속 박막의 증착시에도 같은 원리로 적용 가능하다.

[0059] 본 발명의 상기 실시예는 본 발명을 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위는 상기 실시예로 한정되지 않으며, 하기 기재된 특허청구범위 및 그와 균등한 범위내에서의 치환 및 변경은 본 발명의 범위에 속한다.

도면의 간단한 설명

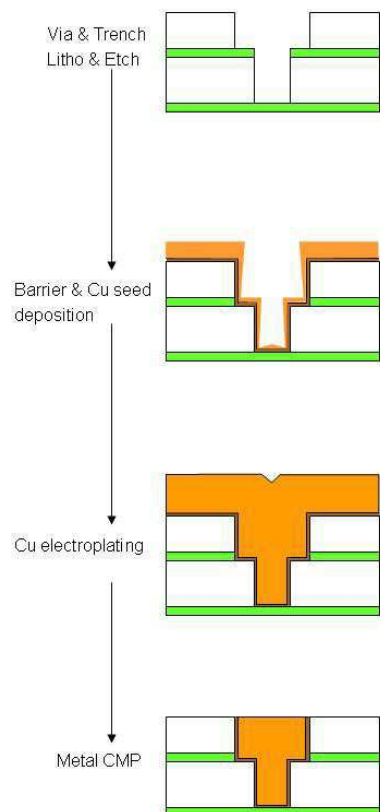
[0060] 도 1은 종래의 구리 배선 공정을 나타낸 도면.

[0061] 도 2는 종래의 ALD 방법을 이용한 구리 박막층 증착 방법을 나타낸 플로우차트.

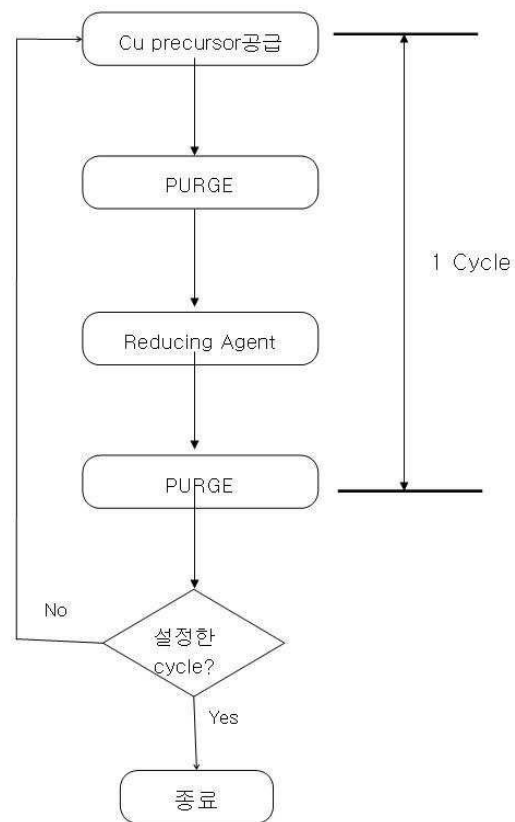
[0062] 도 3은 본 발명의 일실시예인 구리 박막층 증착 방법을 나타낸 플로우차트.

도면

도면1



도면2



도면3

