

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
B32B 9/00

(11) 공개번호 특2001-0042649
(43) 공개일자 2001년05월25일

(21) 출원번호	10-2000-7011348	(87) 국제공개번호	WO 2000/47404
(22) 출원일자	2000년10월12일	(87) 국제공개일자	2000년08월17일
번역문제출일자	2000년10월12일		
(86) 국제출원번호	PCT/US2000/03612		
(86) 국제출원출원일자	2000년02월11일		
(81) 지정국	AP ARIPO특허 : 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 우간다 시에라리온 가나 감비아 짐바브웨		
	EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기즈 카자흐스탄 몰도바 러시아 타지키스탄 투르크메니스탄		
	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 핀란드 사이프러스		
	OA OAPI특허 : 부르키나파소 베냉 중앙아프리카 콩고 코트디부아르 카메룬 가봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고 기네비소		
	국내특허 : 알바니아 아르메니아 오스트리아 오스트레일리아 아제르바이잔 보스니아-헤르체고비나 바베이도스 불가리아 브라질 벨라루스 캐나다 스위스 중국 쿠바 체코 독일 덴마크 에스토니아 스페인 핀란드 영국 그루지야 헝가리 이스라엘 아이슬란드 일본 케냐 키르기즈 북한 대한민국 카자흐스탄 세인트루시아 스리랑카 라이베리아 레소토 리투아니아 룩셈부르크 라트비아 몰도바 마다가스카르 마케도니아 몽고 말라위 멕시코 노르웨이 뉴질랜드 슬로베니아 슬로바키아 타지키스탄 투르크메니스탄 터어키 트리니다드토바고 우크라이나 우간다 미국 우즈베키스탄 베트남 폴란드 포르투갈 루마니아 러시아 수단 스웨덴 싱가포르 아랍에미리트 코스타리카 도미니카연방 모로코 탄자니아 남아프리카		
(30) 우선권 주장	60/119,957 1999년02월12일 미국(US)		
(71) 출원인	젤리스트 인코포레이션 베리 아이클스		
	미합중국 19007-6308 펜실베이니아 톨리타운 윌리엄 레이 드라이브612더 리서치 파운데이션 오브 스테이트 유니버시티 오브 뉴욕 제임스 알. 데니히		
(72) 발명자	미국 뉴욕 12201-0009 알바니 피.오.박스 9 베리, 씨.아클스		
	미국, 펜실베이니아19025, 드레셔, 블루버드래인428 앨레인, 이. 칼로이어로스		
(74) 대리인	미국, 뉴욕12159, 슬린거랜즈, 포레스트헤븐드라이브203 전영일		

심사청구 : 없음

(54) 텅스텐 질화물의 화학기상증착

요약

텅스텐 카르보닐 혼합물과 질소함유 반응가스가 약 600℃미만의 온도에서 반응된 텅스텐 질화물과 텅스텐 질화막의 제조방법을 포함한다. 또한 약 600℃ 미만의 온도에서 질소함유 반응가스가 존재하는 상태에서 텅스텐 질화막을 형성할 수 있는 텅스텐 카르보닐 혼합물을 구비한 텅스텐 질화물 전구체를 포함한다. 또한 원자층 증착에 의한 텅스텐 질화막 형성방법이 포함된다.

색인어

텅스텐 질화물, 텅스텐 질화막, 전구체, 질소함유 반응가스

명세서

기술분야

본 발명은 텅스텐 질화물의 화학기상증착에 관한 것으로, 특히 텅스텐 카르보닐 혼합물과 질소함유 반응

가스가 약 600℃미만의 온도에서 반응된 텅스텐 질화물과 텅스텐 질화막의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

컴퓨터 칩 디바이스 면적이 100nm 미만의 크기 형태로 진행됨에 따라, 실리콘-계 및 유전체-계 재료의 주변 영역과 도체 사이에서 있을 수 있는 확산 배리어(diffusion barrier) 및 접착 촉진 성능을 보충하기 위한 새로운 라이너(liner) 재료 및 관련된 프로세스 기술이 필요하다. 그러한 라이너 재료들은 기계적이며 구조적인 집적도, 굴곡이 심한 디바이스 지형에서의 양호한 편평도(conformality), 플러그 전체의 유효저항을 최소화시키는 높은 전도성, 및 이웃하는 전도체 및 절연 재료 시스템과의 열적, 기계적 및 전기적 호환성을 가져야 한다. 가장 중요한 것은, 라이너 재료들은 지속적으로 감소되는 디바이스 면적에서 주된 금속에 사용가능한 가치를 최대로 하기 위해, 지속적으로 감소되는 두께에서 그러한 중요 요구사항들을 만족시키는 것이 요구된다. 특히, 라이너의 두께는 0.15 μm 디바이스 제조를 위해 20nm에서 0.05 μm 를 위한 6nm미만까지 감소될 것으로 International Technology Roadmap for Semiconductor, 1999년판, 산타 클라라, 캘리포니아, 165페이지에서 언급하고 있다.

이러한 요구들은 알루미늄-계에서 구리-계 금속화 구조로의 바뀌어감으로 인해 더욱 복잡해졌고, 현재 사용되는 티타늄/티타늄 질화물 재료보다 구리 확산 및 이동면에서 화학적으로 그리고 열역학적으로 보다 안정적인 새로운 라이너 재료를 요구하고 있다. 이러한 재료의 후보로는, 탄탈 질화물(Ta_xN_y) 및 텅스텐 질화물(W_xN_y)등의 이원 혼합물, 및 탄탈-실리콘-질화물(TaSi_xN_y) 및 텅스텐-실리콘-질화물(WSi_xN_y)등의 삼원 혼합물이 포함된다. {엠. 다카야마(M.Takayama) 등의 J. Vac. Sci. Technol., B14, 674페이지(1996년); 엠. 우에쿠보(M.Uekubo) 등의 Thin Solid Films, 286, 170페이지(1996년); 및 케이. 나카지마(K.Nakajima) 등의 Appl. Surf. Sci., 117/118, 312페이지(1997년)}

텅스텐 질화물은 높은 밀도 및 뛰어난 견고성 및 배리어 특성을 가진 내화성 혼합물이다. 이들은 간극이 있는 혼합물로 간주되곤 하는데, 즉, 텅스텐과 질소 원자의 비화학량론(non-stoichiometric) 비율 범위를 가지는 것으로 간주된다. 그렇다 하더라도, 두 개의 간단한 화학량론이 종종 나타나는데, 디텅스텐 질화물(W_2N)과 텅스텐 질화물이 그것이다. 대표적인 특성은 아래와 같다:

[표 A]

혼합물	밀도(g/cm^3)	격자 파라미터
W_2N	12.0 - 17.7	0.412
WN	상동	0.289

텅스텐 질화물을 만드는 제조 기술은 질소 또는 암모니아로 때로는 600℃ 이상의 온도 및 대기압하에서 산소 분위기에서 텅스텐을 질화시키는 것이어서 복잡하다. 이.마켈(E.Markel) 등의 Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, "Nitrides", 17, 114페이지(1996년)를 참고하라. 보다 균일한 특성 및 보다 낮은 공정 온도에서 텅스텐을 질화시키는 제조 과정이 바람직한데, 그 이유는 텅스텐 질화막의 많은 포텐셜 응용(potential application)들은 온도에 민감하기 때문이다. 예를들어, 마이크로일렉트로닉 응용에 있어서, 텅스텐 질화물을 형성하는데 저온 공정이 필요한데, 이는 그러한 응용은 고온 또는 부식성의 부산물에 노출되어 구조가 손상됨이 없이 균일한 전기적 특성 및 스트레스가 없는 코팅(균일한 격자 파라미터 또는 비정질 구조)을 얻기 위해서 일정한 막 특성을 요구하기 때문이다.

W_xN_y 가 우수한 기계적 및 화학적 특성을 가진 고용점물질(highly refractory material)로서 매력적인 특성이 주어진 잠재적으로 사용가능한 솔루션을 나타내지만, 낮은 불순물을 가진 높은 편평도를 얻는데는 몇 가지 문제가 있다. 텅스텐 질화물은 비정질형태로 증착될 수 있기 때문에{(비.파크(B.Park) 등의 J.Electron. Mater., 26, 1페이지(1997년)를 참고하라}, 처음부터 입자 경계가 없는 비정질막이 주어진 마이크로일렉트로닉 응용에는 매우 바람직하다. 입자 경계가 적은 것은 금속 확산을 위한 주 경로로서 입자 경계를 제거하는 것에 의한 금속 이동면에서 부가적인 안정성을 제공해 준다. 그리고, 상기 문헌에서의 선행 기술은 750℃ 정도의 고온에서 구리 확산을 막는 효과적인 배리어로서 W_2N 의 적용 가능성을 성공적으로 실험하고 있다. 엠.우에쿠보(M.Uekubo) 등의 Thin Solid Film, 286, 170페이지 (1996)를 참고하라.

앞서 언급한 우에쿠보 논문에서는 텅스텐 질화물을 반응성 스퍼터링으로 증착하였다. 불행하게도, 스퍼터링 기술을 적용하는 것은 서브-100nm 디바이스 구조내의 양호한 편평도를 제공하는 능력이 부족하여 제한이 있다.

에스. 마르쿠스(S.Marcus) 등의 Thin Solid Film, 236, 330페이지(1993)에서는, 텅스텐 질화물을 텅스텐 테트라플루오르화물(WF_6) 및 암모니아(NH_3)를 화학기상 증착(CVD)하여 증착하고 있다. 그러한 CVD-계 방법들은 굴곡이 심한 구조에서 사용가능한 스텝 커버리지를 제공할 수 있어 서브-100nm 마이크로프로세서 및 메모리 제품의 다량생산을 하는 동일한 CVD 라이너 기술을 사용할 수 있는 반면에, WF_6 및 NH_3 로부터의 무기 CVD는 어렵다. 이러한 차이점으로는: (a) 플루오르화된 WF_6 소스의 높은 반응성에 기여하게 되는 전달 및 처리 문제, (b) WF_6 및 NH_3 의 반응에서 포텐셜 가스 상 파티클의 생성으로 야기되는 공정 문제 및 (c) 구리와 같은 금속에서 빠른 확산자인 W_xN_y 라이너 결과물에서 플루오르 함유 가능성을 허용하는 안정성 이슈가 포함된다.

엠.에이치.트사이(M.H.Tsai)등의 Appl. Phys. Letters., 68, 1412페이지 (1996년)에서도 하나의 텅스텐 소스로 금속-유기CVD(MOCVD), 즉, $((\text{t-BuN})_2\text{W}(\text{NHt-Bu})_2)$ 화학식을 가지는 bis(tert-butyl-imido)bis(tertbutylamido) 텅스텐도 실험하고 있다. 그러한 단일 소스 전구체에서의 MOCVD는 일반적으로 450℃ 이상의 높은 공정 온도를 요구하는데, 620 $\mu\Omega/\text{cm}$ 이상의 막 저항을 가지게 된다. 그러한

MOCVD용 단일 소스의 선행 기술의 텅스텐 전구체의 상당한 열적 민감도로 인해 높은 저항성이 얻어진다. 약 450°C 및 그 이상의 온도에서, 그러한 소스내의 탄화수소-계 리간드(ligand)는 저항성이 높은 탄소가 있는 막 오염을 유발하여 쉽게 분해(decompose)되는 경향이 있다.

마이크로일렉트로닉 제조에 알맞는 WN_x 막을 생성하기 위한 그러한 최근의 시도들은 마르쿠스(Marcus)등에 의해 앞서 언급된 바와 같이, 450°C 이상의 온도를 요구하는 텅스텐 헥사플루오르화물을 위한 통상적인 공정 윈도우에서 전구체로서 텅스텐 헥사플루오르화물을 사용하는 방법에 초점을 두고 있다. 티.나카지마(T. Nakajima) 등의 J. Electron. Soc., 134, 3175페이지(1987년)도 참고하라. 대안적으로, 텅스텐 헥사플루오르화물을 이용하는 플라즈마 방법이 시도되어 왔지만, 여전히 350°C 이상의 요구를 필요로 한다. 시.메우니에(C. Meunier) 등의 Mater. Manufacturing Process., 13, 415페이지(1998년) 및 제이.피.루(J.P. Lu) 등의 J. Electrochem. Soc., 145(2), L21페이지(1998년)를 참고하라. 상기 텅스텐 헥사플루오르화물 및 플라즈마방법 모두는 텅스텐 질화물과 반응하지 않을 뿐만 아니라, 실리콘, 실리콘 디옥사이드 및 알루미늄등의 마이크로일렉트로닉 구조의 전형적인 일부인 기타 금속 및 절연체들과도 반응하지 않는 암모니아 플루오르화물 및 플루오르화 수소의 부식성 부산물을 쉐어(share)한다. 플루오르화물도 구리에서 빠른 확산을 한다. 텅스텐 헥사플루오르화물에 의한 실리콘의 직접 부식도 보고되었다. 디.박스터(D. Baxter) 등의 Chem. Mater., 8, 1222페이지(1996년)를 참고하라.

텅스텐 질화막을 만들기 위한 유기-텅스텐 혼합물을 사용하려는 시도들은, 최고 상태로 보고된 조건에서는, 상기 막에 탄소가 일정하게 혼합되는 전구체를 포함하고 낮은 저항성을 나타내지 않았다. 엠.트사이(M. Tsai) 등의 Appl. Phys. Lett., 68, 1412페이지(1996년)를 참고하라. 균일한 코팅의 형성에 적합하지 않은, 기상 파티클 형성없이 전달을 발산시키거나 견디기에 충분히 안정적이지 못한 모델 연구에서 디메틸아미노-치환된 텅스텐 혼합물이 보고되었다. 상기 언급된 박스터 문헌을 참조하라.

더욱이, 디바이스 크기가 계속 작아짐에 따라, 텅스텐 질화물 라이너 재료는 실제의 구리 도체에서 사용 가능한 공간을 최대로 하기 위해서 연속적으로 감소된 두께에서 요구된 성능을 제공하여야 한다. 1998년 International Technology Roadmap for Semiconductor 증보판에서 공표된 예상치들은 50nm 노드에 1nm 미만의 두께를 가진 라이너가 요구됨을 나타내고 있다. 이러한 경향은 원자 레벨의 제어력으로 균일한 초박 라이너의 안정적이고 재생가능한 증착용 제조-가치가 있는 프로세스의 개발 및 최적화를 요구한다. 그 결과, 상기 선행 기술에서의 작업은 원자층 CVD(ALCVD) 및 원자층 증착(ALD)과 같은 기술들이 서브-10 번째-미크론(sub-tenth micron) 반도체 장치 제조 과정에서의 사용가능한 후보들이다. 디메오, 주니어(DeMeo, Jr) 등의 미국 특허 5,972,430; 선톨라(Suntola) 등의 미국 특허 5,711,811; 선톨라 등의 미국 특허 4,389,973; 및 선톨라 등의 미국 특허 4,058,430를 참조하라.

이러한 기술들은 기판 표면위에 소스 전구체 종류의 각각의 단일층의 셀프-리미팅(self-limiting)흡착의 원리를 거의 보편적으로 기초로 하고 있고, 원하는 재료의 단일 분자량층을 성장시키기 위해 적절하게 선택된 반응제를 가지고 반응시킨 결과물이다. 원하는 목표 두께를 만족할 때 까지 반복된 성장 사이클을 통해 더 두꺼운 막을 생성한다. 불행하게도, 상기 종래 기술에 설명된 ALCVD 방법들은, 부분적으로는, 상기 기판 표면상의 단일층 형태내의 상기 셀프-리미팅 흡착에 따르는 적절한 금속-유기 소스 화학작용의 부족으로 인해 마이크로일렉트로닉스 응용을 위한 전기 등급 품질을 가지는 WN_x 막의 성장에 대해서는 성공적인 보고는 되어 있지 있다. 게다가, 상기 종래 기술에서 사용된 대부분의 금속-유기 텅스텐 소스 전구체의 높은 화학작용 및 열적 불안정은 상기 기판 표면과 접촉시 상기 소스 화학작용의 조기 분해를 야기할 수 있다. 순수하게 얻어지는 것은 총별로 하는 상기 셀프-리미팅 ALD 방법이 아니라, 보다 종래의 CVD-계의 열적 접근을 통한 불순물이 많은 막의 성장이다. 상기 무기 텅스텐 헥사플루오르화물 소스 화학작용의 경우에서조차도, 적절한 공정 윈도우의 성공적인 확인 및/또는 성공적으로 및 안정적으로 총별로 ALD 모드내에서 흡수 및 분해를 허용할 수 있는 중간 전구체 종류는 없었다.

따라서, 다양한 적용에서의 사용을 위해, 특히 양호한 편평도를 제공하고, 전달이나 처리가 어렵지 않고, 질소 소스를 사용한 전구체의 반응으로 상당한 가스 상 물질 생성을 나타내지 않으며, 구리와 같은 일렉트로마이크로닉스 응용에서의 금속내의 빠른 확산을 하는 텅스텐 질화물 라이너 결과물내의 플루오르화물 등의 부식성 재료를 포함하지 않는 마이크로일렉트로닉스 응용을 위한 텅스텐 질화물 및 텅스텐 질화막을 제공하기 위한 방법이 종래 기술에서 요구된다. 결과물 재료내에서 불순물이 적은 또는 전혀 없고 효과적인 저항성을 나타내는 텅스텐 질화물이나 텅스텐 질화막을 만들 수 있는 방법에 대한 요구도 있다. 또한, 종래 기술에서는 높은 편평도 및 균일도가 남아있으면서도 지속적으로 보다 얇은 두께의, 텅스텐 질화막을 포함하는, 막을 생산하는 방법이 요구된다.

수소의 단일막과 같이 얇은 편평도가 높고 초박의 텅스텐 질화막을 형성하기 위해 원자적으로 맞춰지고(atomically-tailored) 계면처리된(interfacially-engineered) CVD공정에 도입된 화학적으로 처리되고(chemically-engineered) 높은 메일러블(malleable) 텅스텐 소스 전구체를 발전시키는 것이 이 기술분야에서 추가로 요구된다. 그리고, 이러한 원자-층 CVD(ALCVD) 프로세스가 상기 화학적 처리된 소스 전구체 또는 적절한 소스 전구체 중간생성물이 있어 텅스텐 질화물과 같은 막의 원자층 성장에 의한 연속적인 원자 층이 있을 수 있는 강하게 제어된 상호작용을 통해 화학적이고 구조적으로 상기 기판 표면을 "나노-처리" 할 수 있는 필요성을 시험할 수 있으면 매우 바람직하다.

도면의 간단한 설명

이하 본 발명의 적절한 실시예의 상세한 설명뿐만 아니라 앞서 설명한 내용은 첨부한 도면을 참고하면 보다 명확히 이해될 수 있을 것이다. 본 발명의 설명을 위해 적절한 실시예의 도면을 도시하였다. 그러나, 본 발명이 정확히 이것으로 제한되는 것은 아니다.

도 1은 (a) 본 발명의 실시예 1의 절차에 따라 형성된 금속-유기체 화학기상 증착(MOCVD) W_2N 막 및 (b) 스퍼터된 순수 W 표준의 $W_{4f_{7/2}}$ 소자 코어 피크의 고 해상도 x-레이 광전자 분광기(XPS) 스펙트럼을 보여주는 도,

도 2는 (a) 200°C(약 52nm의 막두께) 및 (b) 275°C(약 63nm의 막두께)의 기판 온도에서의 실시예 1에서

성장시킨 MOCVD-성장 W_2N 막의 x-레이 회절(XRD) 패턴을 보여주는 도,

도 3은 실시예 1에서 성장시킨 전형적인 62nm 두께의 MOCVD-성장 W_2N 막의 브라이트 필드(bright field) 교차 투과형 전자 현미경(TEM) 이미지를 보여주는 도,

도 4는 비정질 W_2N 상을 나타내는 실시예 1에서의 도 3에서의 상기 W_2N 의 패스트 푸리에 변환(FFT) TEM 이미지를 보여주는 도,

도 5는 실시예 1에 따라 형성된 MOCVD-성장 W_2N 막의 러더포드(Rutherford) 백스퍼터링 분광기(RBS) 스펙트럼을 보여주는 도,

도 6은 통상적인 0.25 μ m 트렌치 구조내의 MOCVD-성장 W_2N 막의 교차 스캐닝 전자 현미경(CS-SEM) 이미지를 보여주는 도,

도 7은 실시예 2로서 본 발명의 한 실시예에 따른 열적 CVD를 이용하여 생성된 W_2N 막의 XRD 패턴을 보여주는 도,

도 8은 실시예 2의 텅스텐 질화막의 XPS 스펙트럼을 보여주는 도,

도 9는 실시예 2의 텅스텐 질화막의 RBS 스펙트럼을 보여주는 도,

도 10은 통상적으로 지름이 200nm 이고 6:1의 에스펙트 비로 산화 트렌치 패턴이 형성되고 실시예 3의 일정한 텅스텐 질화물 코팅이 증착된 전형적인 실리콘 기판의 일반적인 교차 TEM-확대도,

도 11은 본 방법의 한 실시예에 따른 실시예 3에서의 상기 열적 CVD 반응으로 형성된 텅스텐 질화막의 XPS 스펙트럼을 보여주는 도,

도 12는 실시예 3의 상기 텅스텐 질화막의 오거(Auger) 전자 스펙트럼을 보여주는 도,

도 13은 실시예 3의 상기 텅스텐 질화막의 RBS 스펙트럼을 보여주는 도,

도 14는 통상적으로 지름이 180nm 이고 5:1의 에스펙트 비로 산화 트렌치 패턴이 형성되고 실시예 3에 따른 일정한 텅스텐 질화물 코팅이 증착된 전형적인 샘플이 증착된 전형적인 실리콘 기판의 일반적인 교차 TEM-확대도, 및

도 15는 통상적으로 지름이 300nm 이고 4:1의 에스펙트 비로 산화 트렌치 패턴이 형성되고 실시예 4의 일정한 텅스텐 질화물 코팅이 증착된 전형적인 실리콘 기판의 일반적인 교차 TEM 확대도이다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 텅스텐 질화물을 제조하는 공정을 포함하는데, 텅스텐 카르보닐 혼합물을 약 600 $^{\circ}$ C 미만의 온도에서 암모니아와 반응시키는 단계를 구비한다. 상기 공정의 한 실시예에서, 상기 텅스텐 카르보닐 혼합물은 $W(CO)_{(6-n)}X_n$ 의 화학식으로 구성된다. 여기서 X는 두개의 전자 도너 또는 암모니아, 아민, 카르보닐 및 할로겐으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 리간드이며, n은 0 또는 1이다.

본 발명은 또한 텅스텐 질화막을 제조하는 공정을 더 포함하는데, 텅스텐 카르보닐 혼합물을 약 600 $^{\circ}$ C 미만의 온도에서 암모니아와 반응시키는 단계를 구비한다.

기판상에 텅스텐 질화막을 화학기상 증착하는 방법도 본 발명에 포함된다. 상기 방법은 기판, 증기상태의 텅스텐 카르보닐 혼합물 및 적어도 하나의 질소 함유가스를 증착챔버안으로 도입시키는 단계, 및 상기 기판위에 텅스텐 질화막을 형성하기에 충분한 시간동안 기판온도를 약 200 $^{\circ}$ C 내지 약 600 $^{\circ}$ C 로 유지시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

본 발명은 텅스텐 질화물 전구체를 더 포함하는데, 텅스텐 카르보닐 혼합물을 구비하고, 상기 전구체는 온도가 약 600 $^{\circ}$ C 미만이며 질소함유 반응가스가 존재하는 상태에서 텅스텐 질화막을 형성할 수 있는 것을 특징으로 한다.

본 발명은 또한 약 600 μ Ω /cm 미만의 전기 저항을 가지며, 텅스텐 카르보닐 혼합물과 질소함유가스의 반응물인 텅스텐 질화막을 더 포함한다.

또한, 텅스텐 질화물이 도포된 기판도 본 발명에 속하는 것이며, 상기 기판은 텅스텐 질화막으로 적어도 한 면상에 도포된 기판을 구비하며, 상기 텅스텐 질화막은 약 600 μ Ω /cm 미만의 전기 저항을 가지고 있고 텅스텐 카르보닐 혼합물 및 질소함유 가스의 반응물이다.

1. 원자층 증착에 의해 막을 형성하는 방법도 본 발명에 포함되는 것이며, 상기 방법은 증착챔버안으로 표면을 가진 기판을 도입시키고, 상기 기판을 텅스텐 소스 전구체 또는 텅스텐 소스 전구체의 중간물의 흡착(adsorption)이 일어나기에 충분한 온도로 가열시키는 단계를 포함한다. 상기 텅스텐 소스 전구체는 기판표면위에 상기 소스 전구체의 셀프-리미팅(self-limiting) 단일막 또는 상기 텅스텐 소스 전구체 중간물의 중간물을 형성하기에 충분한 시간동안 상기 가열된 기판표면을 상기 텅스텐 소스 전구체에 노출시키도록 상기 텅스텐 소스 전구체를 펄싱(pulsing)함에 의해 증착챔버안으로 도입된다. 불활성가스는 단일막에 흡착된 전구체의 제거없이 가스상에서의 텅스텐 질화물 전구체를 제거하기에 충분한 시간동안 상기 증착챔버를 불활성가스로 퍼지(purge)시키도록 불활성가스를 펄싱함에 의해 상기 증착챔버로 도입된다. 질소함유가스는 기판표면위에 흡착된 전구체 단일막과 반응시키고 기판표면위에 제 1 텅스텐 질화물 원자층을 형성하기에 충분한 시간동안 질소함유가스를 펄싱함에 의해 상기 증착챔버안으로 도입된다. 바람직한 실시예로는, 질소함유 반응가스로 상기 증착챔버를 퍼지시키기 위해 상기 불활성가스를 증착챔버안으로 펄싱함에 의해 불활성가스를 도입시키는 단계를 더 구비하는 원자층 증착에 의한 막형성방법을 포함한다. 앞서 설명한 바와 같은 원자층 증착에 의한 막형성방법은 소정두께의 텅스텐 질화막이 형성될 때 까지, 또 다른 전구체를, 다음으로 비활성 기체를, 그 다음으로 질소함유 반응 가스를 펄싱함

시킴에 의해 반복된다.

본 발명의 텅스텐 질화물 및 텅스텐 질화막 그리고 텅스텐 질화물 전구체는 광범위한 기관 및 광범위한 애플리케이션에서 사용될 수 있다. 물론, 마이크로일렉트로닉스 분야에서 특히 적용성이 높으며, 본 발명에 따른 텅스텐 질화물의 증착된 박막 역시 하드 코팅을 형성하여 항공기나 기타 엔진 분야에 하드 코팅을 제공하거나 또는 그러한 코팅이 사용되는 많은 애플리케이션에서의 실리콘 질화물용 가판이나 텅스텐 탄화물 등의 다양한 분야에서의 보호 코팅으로서 사용될 수 있다. 예를들어, 그러한 텅스텐 질화막은 텅스텐 탄화물 대신에 드릴 비트(drill bit) 및 유사한 드릴 비트 코팅 재료의 수명을 보호하기 위한 드릴 비트상의 하드 코팅용으로 사용되기도 한다. 또한, 현재 텅스텐 탄화물로 형성된 보호 코팅 또는 물질이 제공되어 있지만 여전히 산화에는 약한 다른 도구들에게도 이들의 수명을 연장하기 위해 본 발명의 텅스텐 질화막을 코팅 할 수 있다. 본 발명의 텅스텐 질화막은 또한 보석류의 장식 및/또는 보호 코팅, 광학제품의 반사-방지 코팅, 광전자류, 및 리소그래피 응용에도 사용될 수 있다. 추가로, 전구 필라멘트에 본 발명의 텅스텐 질화막을 코팅하여 필라멘트의 수명을 연장시킬 수도 있다.

본 발명의 텅스텐 질화막은 앞서 언급한 바와 같은 적용을 위한 텅스텐 탄화물보다 더 많은 장점이 있는데, 이것은 본 발명의 텅스텐 질화막이 다결정이 거의 없거나 전혀 없는 비정질막으로 형성될 수 있기 때문이다. 그 결과, 이러한 막은 텅스텐 탄화물과 같이 빠르게 산화되지 않는다. 또한, 텅스텐 질화막은 텅스텐 탄화물등의 물질보다 스펙트럼의 여러 부분에서 빛을 발산하고 뒤쪽에서 보다 더욱 금빛을 나타낸다. 상기 막의 고유한 방출 스펙트럼 결과, 그러한 막들은 보다 열역학적으로 효과적이고 환경에서 빠르게 열을 흡수하지 않는다. 그러한 효율은 특히 열이 유해하고 불량을 일으킬 수 있는, 많은 마이크로일렉트로닉스 적용 분야와 같은 적용 및 필라멘트 불량을 유발하는 열을 내는 전구 필라멘트 등의 적용에 특히 유용하다. 본 발명의 텅스텐 질화물, 텅스텐 질화막 및 막 형성 과정을 통한 그러한 의도된 적용의 명백한 이익들은 잠재적인 광범위한 사용 범위를 가진 그러한 막을 개시하고 있는 본 명세서에 기초하여 이해될 수 있을 것이며, 다양한 분야에서 충분한 장점을 제공할 것이다. 그 결과, 본 명세서에서 일반적으로 설명된 텅스텐 질화물 및 텅스텐 질화막 및 프로세스를 마이크로일렉트로닉스의 애플리케이션으로 설명하고 있지만, 그러한 사용들로 본 발명이 제한되는 것은 아니다.

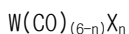
본 발명은 기관위에 텅스텐 질화막의 화학기상 증착을 하는 프로세스뿐만 아니라 텅스텐 질화물 및 텅스텐 질화막의 생산을 위한 프로세스도 포함하고 있다. 본 발명은 텅스텐 질화막 및 텅스텐 질화물이 코팅된 기관을 형성할 수 있는 텅스텐 질화물 전구체도 포함한다. 다른 박막 뿐만 아니라, 그러한 텅스텐 질화막은 본 발명의 원자층 증착에 의한 막 생성을 위한 절차에 따라 제조될 수도 있다.

본 명세서에 설명된 본 발명의 모든 실시예들에서, 텅스텐 질화물은 텅스텐 카르보닐 혼합물과 바람직하게는 암모니아와 같은 질소함유 반응가스를 약 600°C 미만의 적정 온도에서 반응시킴에 의해 형성된다. 상기 텅스텐 질화물은 다양한 화학량론비의 텅스텐 및 질소를 가지는, 그러나 WN_x 형태의 텅스텐 질화물을 적절량 포함할 수 있다. 여기서 x 는 $0.1 \leq x \leq 0.2$ 구간의 적절한 범위이다. 그러나, 각각에 대한 반응물의 농도를 변화시킴으로서 최종 막에서의 텅스텐과 질소의 비율 변화는 본 발명의 범위내에 있는 것이다. 바람직하게는, 텅스텐 소스 전구체에 대한 질소함유 반응물의 가스흐름비는 약 1000:1 에서 약 1:1000, 보다 적절하게는 약 100:1 에서 약 1:1, 가장 적절하게는, 약 2:1 에서 약 1:1 범위이지만, 상기 전구체에 대한 비율 범위는 주어진 적용분야의 결과 막에서 요구된 원하는 W:N 비율에 관련된다.

본 발명에서 사용된 텅스텐 카르보닐 혼합물은 헥사 카르보닐 텅스텐, 즉 $(W(CO)_6)_0$ 으로도 알려진 가장 적합한 텅스텐 헥사카르보닐을 포함하는, 플루오르화물이 거의 없는 텅스텐(W)과 카르보닐(CO)의 어느 W^0 복합체일 수 있다. 그러나, 상기 카르보닐기의 하나 또는 그 이상도 전자쌍 도우너(donor) 또는 유사한 리간드로 치환될 수 있다. 텅스텐 헥사카르보닐은 다음과 같은 특성을 가지고 있다: 169-170°C의 녹는점; 2torr의 35°C에서의 증기압; -227kcal/mole의 ΔH_{form} ; 그리고 2.65인 비중. 텅스텐 헥사카르보닐은 대기 중에서 안정적인 백색의 무취 분말로서 있을 수 있고 LD50: > 5000mg/kg 의 독성 레벨(oral in rats)을 가지고 있다. 본 발명의 텅스텐 카르보닐 혼합물에서, 카르보닐기 중 하나는 암모니아, 아민, 할로겐과같은 기 또는 원소 및 산소 혼합물과 같은 전자쌍 도우너로 쉽게 치환될 수 있고, 이하 보다 상세히 설명된 바와 같은 증착구역으로 텅스텐 카르보닐 혼합물의 전이를 돕는데 사용될 수도 있다. 게다가, 카르보닐기는 본 발명의 프로세스, 특히 본 발명의 CVD 프로세스에서 니트로겐에 의해 쉽게 치환된다.

본 발명의 적절한 실시예에서, 상기 텅스텐 카르보닐 혼합물은 아래의 화학식 1과 같다:

화학식 1



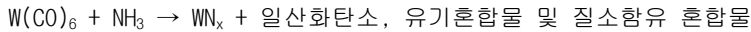
여기서 X는 두개의 전자도너 또는 암모니아, 아민, 카르보닐과 같은 리간드 및 클로린, 브로마인 및 이오딘과 같은 할로겐이다. 또한, X는 테트라히드로퓨란, 트리메틸포르핀 등의 산소함유 유기물일 수 있고 두개의 전자 도우너 혼합물처럼 작용할 수 있는 유사한 구조의 혼합물일 수 있다. 플루오르를 사용하는 경우에는, 높은 반응성으로 인해 적합하지 않다. 증착공정에서 질소에 의해 쉽게 치환되기도 하지만 텅스텐 질화물의 형성에 상당한 악 영향은 미치지 않는 다른 유사한 기들을 상기 리간드 X로 사용할 수도 있다. 상기 화학식 1에서, n 은 0 또는 10이 바람직하다.

질소, 암모니아 및 히드라진 등의 질소함유 가스를 가지고, 가장 적합한 것은 600°C 미만 온도에서의 암모니아인데, 상기 설명한 혼합물과 같은 텅스텐 카르보닐 혼합물들을 반응시켜 형성한 텅스텐 질화물은 본 발명의 범위 내에 있는 것이다. 적절한 화학식량이 $0.1 \leq x \leq 2.0$ 인 WN_x 인 텅스텐 질화물은 텅스텐 질화물 혼합물 및 질소함유 가스, 적절하게는 암모니아, 가장 적절하게는 수소가 있는 가스를 반응시켜 형성된다. 수소는, 사용하는 경우에는, 텅스텐 질화물 전구체, 즉 텅스텐 카르보닐 혼합물의 분해 프로세스를 돕는다. 또한, 수소를 사용하는 것은 일단 리간드가 상기 분해 텅스텐 카르보닐 혼합물에서 해리되면 상기 리간드를 가지고 분당시킴으로서 상기 텅스텐 카르보닐 혼합물에서 (CO)리간드를 제거하는 것을 도울 수 있다. 그러한 리간드로 분당하는 것은, 수소는 결과물인 텅스텐 질화막에서 재결합을 막는데 도

움이 되어, 그 결과 막내의 잠재적 오염물을 최소화 시킨다.

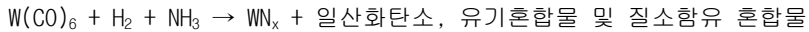
텅스텐 카르보닐 혼합물 및 질소함유 반응 가스, 예를들어 텅스텐 헥사카르보닐 및 암모니아 반응의 예는 다음과 같이 진행된다:

화학식 2



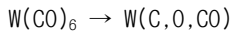
텅스텐 헥사카르보닐 및 수소가 있는 암모니아와 같이, 수소가 존재하는 상태에서 텅스텐 카르보닐 혼합물과 질소함유 반응 가스를 이용하여 본 발명에 따른 반응의 또 다른 예는 다음과 같이 진행된다:

화학식 3



질소함유 가스또는 수소없이 텅스텐 헥사카르보닐의 열분해(thermolysis 또는 pyrolysis)의 경우, 예시적인 반응 진행은 다음과 같다:

화학식 4



위 식에서, CO, C 및 O 는 기판 온도에 따라 5 at% 에서 50 % 이상까지의 범위일 수 있는데, CO, O 및 C 혼합을 낮추는 더 높은 기판 온도를 가진다. 그것은, 식 3 및 2에서의 수소첨가된 생성품 및 질화물 생성품의 생산은 CO, C 또는 O 불순물 없이 순수한 텅스텐 질화막의 성장에 결정적이다.

본 발명의 프로세스에 따라 텅스텐 질화물을 형성하기 위해서는, 약 200°C 내지 약 350°C 범위에서 온도를 유지하여 본 발명의 저온 장점의 최대한의 잇점을 받도록 하는 것이 좋다. 더욱이, 이 범위 내에서 온도를 더 낮출수록, 다결정성 레벨은 더 낮아지고, 본 발명의 적절한 한 실시예에 따르면, 약 200°C 내지 약 275°C 까지의 온도에서 특정 반응을 이용하여 형성한 텅스텐 질화물은 충분히 완전한, 거의 완전한, 비정질 상 텅스텐 질화물을 형성한다.

상기 언급한 온도에서 암모니아 등의 질소함유 반응 가스 존재하에 텅스텐 질화막을 형성할 수 있는 앞서 설명한 텅스텐 카르보닐 혼합물들은 텅스텐 질화물 및 텅스텐 질화막 형성을 위한, 특히 아래 더 설명된 바와 같은 다양한 증착프로세스에 따른 형성을 위한 고유 전구체를 더 제공한다. 본 발명에 따라 형성된 텅스텐 질화막은 약 600°C 미만의 온도에서 약 600 $\mu\Omega/cm$ 미만, 적절하게는 약 400 $\mu\Omega/cm$ 미만, 가장 적절하게는 약 300 $\mu\Omega/cm$ 미만의 낮은 저항을 나타낸다.

본 발명의 텅스텐 질화막은 적절한 어느 방법에 따라 형성될 수 있는데, 특히 CVD 방법 및 상업적으로 사용가능한 또는 아래 더 설명된 바와 같은, 특정하게 변형된 스퍼터링 또는 다른 CVD 장치를 사용하여 형성될 수 있다. 본 발명을 텅스텐 질화물을 형성하는에 있어서 CVD 방법을 일반적으로 설명하고 있는데, 이는 이 방법이 적합하기 때문이고, 광범위한 적용 및 코팅을 위해서 일반적으로 텅스텐 질화물 및 막을 스퍼터링, 콜리메이트 스퍼터링, 액상으로부터의 질화, 질소함유 대기에서의 텅스텐 막 어닐링, 이온-빔 증착, 및 레이저 박리를 포함하는 다른 적절한 방법을 사용하여 형성될 수도 있음은 본 명세서에 기초하여 이해할 수 있을 것이다.

본 명세서에서 특정한, 적절한 방법들을 설명했지만, 기재 내용에 기초하여 본 발명의 텅스텐 질화물 전구체로부터 텅스텐 질화막을 형성할 수 있고 청구된 프로세스를 수행할 수 있는 다른 장치 및 다른 CVD 방법들은 본 발명의 범위내에 있음을 이해할 수 있을 것이다.

텅스텐 질화물 형성 및 텅스텐 질화막의 증착은 보통 약 85°C 내지 약 100°C 범위의 온도로 하나 또는 그 이상의 텅스텐 카르보닐 혼합물을 가열하고 그리고 매스 플로우 디바이스(mass flow device)로 적절하게 상기 텅스텐 카르보닐 혼합물(들)을 텅스텐 질화물 반응 제품을 수용하기 위한 기판이 있는 증착 챔버로 이동시키는 것에 의해, 본 발명에 따라 발생된다. 수소와 같은, 아래 더 설명된 바와 같이, 전달 가스를 사용하는 경우, 상기 텅스텐 카르보닐 혼합물(들)은 수소, 또는 다른 가스가 전구체(들)로 작용하는 텅스텐 카르보닐 혼합물(들)로 혼합되는 혼합 지역으로 먼저 전달되기도 한다. 상기 반응 챔버는 약 600°C 미만, 적절하게는 약 200°C 에서 약 350°C 까지, 그리고 가장 적절하게는 약 275°C 를 넘지 않는 온도에서 기판을 함유하고 있는 것이 좋다. 암모니아나 다른 질소함유 반응 가스를 상기 증착 챔버로 유도한다. 암모니아나 다른 반응체의 몰 당량은 상기 텅스텐 카르보닐 혼합물 전구체(들)의 분자상의 카르보닐기의 하나를 치환시킬 수 있게 제공하고, 사전반응의 이익을 얻기 위해 및 증착율을 증가시키기 위해 상기 반응 챔버 앞의 상기 혼합 지역내로 유도할 수는 있으나, 그러한 이익은 만일 혼합이 잘 되지 않으면 증기 위상 입자가 형성되어 상쇄되기도 하므로 주의가 요망된다.

본 발명의 텅스텐 질화물 소스 전구체의 사용은 사용된 기판 타입에는 상대적으로 독립적인 텅스텐 질화물 성장 프로세스를 제공한다. 이것은 종래 기술에서 사용 가능한 보다 선택적인 텅스텐 질화물 CVD 프로세스들은 널리 행해지는 제조 실행에서 부여된 강제성 내에서는 실행이 어렵기 때문에 바람직한 것이다. 특히 극도의 클린 룸(clean room) 샘플 준비가 필요하다는 점 및 선택도를 보충하기 위한 관련된 처리 상태에 관해서는 더욱 그러하다.

전구체는 블랭킷-기판(패턴되지 않은) 및 서브-미크론 특징 및 구조를 가진 패턴된 기판을 포함하여, 다양한 기판상에 편평한 텅스텐 질화막을 제공하는데 사용되어질 수 있다. 이러한 막들은 최근 각광받는 집적회로 기술의 굴곡이 심한 소자형태를 완전히 채우고, 견고한 보호 코팅을 형성할 수 있는 기판에서 유용하다. 마이크로일렉트로닉스 애플리케이션에서, 그러한 막들은 구리 막이 컴퓨터 칩(인터커넥트)내의 각각의 금속화 레벨을 넘어 신호-운반 도체처럼 동작하는 구리 금속화 구조를 위한 저항 배리어층 및/

또는 접착 촉진층으로 사용되거나 또는 컴퓨터 칩(플러그) 내의 두 개의 다른 레벨을 연결시키는 신호-운반 도체가 있는 구리 금속화 구조에서의 배리어 재료 및/또는 접착 촉진제로서 사용되기도 한다. 상기 편평도가 일정한 막은 표면상에 코팅된 금속을 보호하기 위해, 선 또는 배리어로서 외부 코팅으로부터 표면을 보호하기 위해, 또는 다중층 코팅이나 다중층 도금에서의 층 사이의 층간 보호를 제공하기 위해 보호되는 또는 배리어 코팅이 요구되는 무전자 도금에 의한 금속 증착을 포함하는 도금 기술로 상기 금속의 증착을 포함하는 적용에서도 유용하다.

본 명세서에서 사용된 "편평한(conformal)" 코팅의 의미는 복잡한 토포그래피(topography)가 있는 기판을 균일하게 커버하는 코팅을 의미한다. 상기 코팅은 편평한 정도는 상기 기판내의 구멍의 벽과 바닥의 코팅 두께를 시험하거나, 코팅의 두께내의 변화를 계산하는 것 등에 의해 측정될 수 있다. 본 발명에 따르면, 상기 코팅이 상기 기판 표면내 구멍의 벽이나 층의 표면에 어느 지점에서 측정된, 상기 구멍내의 다른 지점에서의 두께의 25% 이내로 측정된 두께를 가진 경우 서브-쿼터-미크론 기판은 컨포말하게 코팅된다. 적절하게는, 본 발명의 전구체를 사용하여 형성된 텅스텐 질화막의 코팅 두께의 변화는 10% 이내, 보다 적절하게는 5% 이내인데, 즉 어느 지점에서의 두께도 평균 코팅 두께보다 10% 또는 적절하게는 5% 크거나 작지 않는다는 것이다.

본 명세서에서 사용된 "스텝 커버리지(step coverage)"는, 특히 ULSI 디바이스 및 그 안에 코팅된 기판에 대해서, 트렌치 또는 비아(via)와 같은 특성에 인접한 기판의 최상위 표면상의 코팅의 두께에 대한 상기 특성의 바닥에서의 코팅 두께의 비를 의미한다. 본 발명의 프로세스 및 본 발명의 전구체로부터 형성된 증착된 텅스텐 질화막은 정형성을 가지거나 상기 기판의 의도된 사용에 따라 복합 기판 토폴로지를 완전히 만족시킨다.

상기 기판의 제한이 없는 한, 본 발명의 텅스텐 질화막으로 코팅되기도 하는 적절한 기판들은 집적 회로 내에 사용될 것으로 의도되고, 반도체 장치를 형성하는 다양한 전기 도전체들의 재료 사이의 필요한 접착을 제공하기 위한 홀, 트렌치, 비아 및 그와 유사한 것을 포함하는 복잡한 토폴로지를 가진 기판이다. 상기 텅스텐 질화막을 사용하는 다른 기판들은 극초대규모 집적(ULSI) 집적회로 기술용으로 의도된 기판들이며 또한 지름이 1.0 미크론 미만 및 종종 0.5 미크론 미만인, 그리고 0.25 미크론이거나 심지어 그 미만인 홀, 트렌치 및 다른 형태로 패턴되기도 하는 기판이다. 그러한 작은 형태를 가진 기판들은 "서브-쿼터-미크론" 기판으로 알려져 있다. 본 발명에 따라 텅스텐 질화물 장벽 및/또는 접착 촉진 타입막이 그 위에 증착된 서브-쿼터-미크론 기판에는 약 3:1 내지 약 6:1의 높은 에스펙트 비(aspect ratio)를 가진 형태를 가진 기판이 포함되며, 여기서 상기 에스펙트 비는 단면(cross-section)에서 바라본 지름과 형태의 깊이와의 비로 정의되는 비이다. 본 명세서에서의 "서브-쿼터-미크론 기판"은 약 0.25 미크론 미만의 지름을 가지고 있고 일반적으로 약 3:1 이상의 에스펙트 비를 가지고 있다. 약 4:1 및 그 이상의 에스펙트비가 ULSI 회로용 기판에 적합하다.

본 발명의 증착된 텅스텐 질화막으로 코팅되는 예시적인 기판 타입들에는 실리콘 및 갈륨 아세나이드 등의 블랭킷 및 패턴된 반도체 기판; 단일 또는 다층막 금속 코팅으로 이미 코팅된 기판; 보호성 하드 코팅을 요구하는 표면; 및 접착 촉진제 또는 배리어층을 요구하거나 본 발명을 사용하여 형성된 다른 텅스텐 질화막으로 더 코팅 되기도 하는 기판이 포함된다. 상기 막을 수용하기 위한 적절한 기판에는 구리(Cu), 텅스텐(W), 탄탈(Ta), 티타늄(Ti) 및 동일한 또는 다른 x 값을 가진 탈탈 질화물(Ta_xN_x), 티타늄 질화물(TiN_x), 티타늄-질화물-실리사이드(TiN_xSi_y) 및 탄탈 질화물 실리사이드($Ta_xN_xSi_y$) 등의 텅스텐 질화물(WN_x)의 더 다른 층과 같은, 이들의 이원, 삼원 및 사원 등의 전형적인 마이크로일렉트로닉스 적용 금속 뿐만 아니라 예를들어 강철, 텅스텐 탄화물, 실리콘 질화물 등을 포함하며, 상기 x 및 y는 각각 0에서 2 및 0에서 3 범위의 값을 가질 수 있고, 텅스텐 질화물에 대해서는 상기 x는 0.1에서 2.0 범위가 적절하다.

본 발명의 텅스텐 질화물 증착된 막으로 코팅되고 본 발명의 신규한 전구체로 형성되는 다른 기판들에는 산화 실리콘, 질화 실리콘, 또는 그것으로 도우핑된 또는 혼합된 물질; 통합 ULSI 회로에서 산화 실리콘에 잠재적으로 적합한 $K < 4.0$ 을 갖는 낮은 유전상수(k) 절연 물질; 순수 탄탈, 텅스텐 및 티타늄 및 이들의 이원, 삼원 및 사원 합금의 배리어 또는 라이너를 포함하여, 다른 텅스텐-기반 확산 배리어나 접착 촉진 라이너 뿐만 아니라 티타늄-기반 및 탄탈-기반 확산 배리어 또는 접착 촉진 라이너; 알루미늄, 베릴륨, 카드뮴, 세리움, 크롬, 코발트, 텅스텐, 갈륨, 금, 납, 마그네슘, 몰리브덴, 니켈, 팔라듐, 백금, 레늄, 로듐, 은, 스테인레스 스틸, 강철, 스톤툼, 주석, 티타늄, 아연, 지르코늄, 및 합금 그리고 실리사이드, 카바이드 및 니트라이드와 같은 이들의 혼합물인 금속; 유리; 플라스틱; 또는 자동차나 항공기 부품 및 엔진, 커팅 툴, 보석용 화장 코팅, 번구 필라멘트 및 평판 디스플레이용 다층막, 솔라셀 디바이스, 및 광전 분야를 포함하는 적용을 위한 다른 중합체를 포함한다.

본 명세서에서 개시된 내용에 기초하여 본 발명의 범위 내에서 사용되는 다른 기판들은 본 발명에 따른 텅스텐 질화막의 적용에서 장점을 갖는다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러나, 특정한 기판상에 텅스텐 질화막을 증착하기 위해 본 발명의 전구체를 사용한 기판이 지금까지 설명한 바와 같은 조건에서는 안정적인 것이 적합하다. 그러한 점에서, 기판은 그 기판을 어떻게 사용하는냐에 따라 약 600°C 까지의 온도에서 안정적이어야 하는 것이 적절하다.

상기 텅스텐 질화막은 먼저 증착한 다음 금속 코팅과 같은 다른 코팅으로 증착하여 코팅하거나 또는 상기 텅스텐 질화막은 기판상에 증착 되거나 또는 금속 코팅이 있는 기판과 같은 코팅된 기판상에 증착 되기도 한다. 또한, 본 발명의 상기 막은 연속적인 또는 대안적인 층 내에서 증착 되기도 한다. 그러한 증착은 각각 다층화된 금속 코팅 중 하나의 증착을 위한 동일한 반응체(스탠드 알론 반응체)내에서 또는 둘 또는 그 이상의 분리 반응체(예를들어, 클러스터 툴)내에서 중 어느 하나에서, 다른 반응체에서 엑스시튜(ex situ) 또는 인시튜(in situ)로 수행되기도 한다. 만일 반응체 하나를 사용한 경우에는, 대기로의 노출 없이 샘플 전달이 이루어지는 로드 락(load lock) 및 누설방지된 전달 암(leak-tight transfer arm)을 통해 상호 연결될 수 있다.

본 발명에 따른 텅스텐 질화막을 형성하는데 사용되기도 하는 CVD의 타입에는 제한은 없는데, 새로 연구된 원자층 증착(ALD) 또는 원자층 CVD(ALCVD) 뿐만 아니라, 열적 CVD, 플라즈마-촉진 CVD, 플라즈마-보조

CVD 가 모두 본 발명의 MOCVD 프로세스를 사용하여 시행될 수 있고, 균일성, 정형성 및 그와 유사한 성질의 높은 레벨을 요구하는 막 및 다른 박막 뿐만 아니라 본 발명의 텅스텐 질화막 형성에서 사용을 위해 이하 설명된 본 발명의 신규한 ALCVD 프로세스를 포함한다.

본 발명의 프로세스에서, 상기 반응은 어느 적절한 장치에서 발생할 수 있으나, 고순도 및 고정형성을 얻기 위해서는 CVD 프로세스를 이용하여 발생하는 것이 적절하다. 다양한 CVD 프로세스를 이용하여, 텅스텐 질화물 전구체를 반응 챔버로 이동시키기 위해서는, 적어도 하나의 전달 가스를 사용하는 것이 요구되지는 않는다. 그러나, 어느 전달 가스가 필요 없는지는 본 명세서를 통해 이해할 수 있을 것이다. 상기 전달 가스는 질소 함유 반응 가스(들) 및/또는 수소와 같은 하나 또는 그 이상의 반응 가스들을 포함할 수 있다. 수소는 전송 가스로 동작할 수 있고, 예를 들어 수소 및 텅스텐 카르보닐 혼합물의 반응을 야기할 만큼 크게 충분하지 않은 운반 및 전달 라인내의 운반 온도를 사용함으로써, 전송에서의 반응을 유지한다. 그러나, 일단 반응 영역에서는, 앞서 언급한 바와 같이, 이론상 경계가 되는 것은 원하는 바가 아니며, 수소는 분해 프로세스를 돕게 되고 상기 반응 구역으로부터 리간드의 제거를 돕고 형성될 텅스텐 질화물의 이들의 통합을 방지하는 것을 돕는 상기 분해 프로세스로 발생된 CO 리간드와 접합을 하기도 한다.

수소 이외에, 상기 전달 가스에는 상기 반응 영역으로 상기 전구체를 운반하는 단지 캐리어로서의 기능을 하는 하나 또는 그 이상의 비활성 가스가 포함되기도 한다. 적절한 전달 가스는 수소 또는 비활성 가스이지만, 증착 동안 보다 안정적인 매개체를 형성하기 위한 증착 챔버 내부에서 반응하는 가스를 사용하는 것은 본 발명의 범위에 속하는 것이다. 적절하게는, 수소와 같은 반응 가스를 전달 가스로 사용하는 경우에는, 결국은 텅스텐 질화막을 형성하는데 사용된 텅스텐 질화물 전구체와 반응하게 되고, CO 리간드의 분해 및 제거를 돕는 역할 및 앞서 설명한 반응에 따라 상기 텅스텐 질화물의 오염을 막는 역할을 수행하게 되는 질소 함유 가스도 사용된다.

상기 전달 가스 내부의 질소 함유 반응 가스(들) 및/또는 수소 등의 어느 반응성 가스 대신 또는 그러한 가스를 포함하여 사용되기도 하는 상기 반응 영역으로 상기 전구체를 전달하는 것을 돕기 위해 상기 전달 가스에서 사용되는 다른 비활성 가스에는 헬륨, 아르곤, 크세논, 네온, 크립톤, 일산화탄소 및/또는 합성물 및 그들의 다른 조합들이 포함된다. 질소, 암모니아, 히드라진 및 그와 유사한 질소 함유 가스들은 본 발명의 범위 내의 어느 프로세스를 위한 전달 가스를 가지고 상기 반응 구역 앞의 어느 경우에서 미리-합성되기도 하는 경우에는, 상기 반응 챔버에 도달하기 전의 초기 반응을 피하기 위한 주의가 요망된다.

상기 전달 가스(들)은 원하는 결과 텅스텐 질화막의 요구된 혼합 및 사용된 특정 프로세스 파라미터에 따라 변화할 수 있다. 또한, 상기 가스들은 증착 챔버로 각각 더해지기도 하고 및/또는 상기 전구체와 더해지기도 한다.

할로겐, 암모니아, 아민, 카르보닐 혼합물 및 유사한 전자 도우너 또는 리간드 등의 상기 텅스텐 질화물 전구체내에 리간드로서 사용될 수 있는 가스를 더할 수도 있다. 그러나, 플루오르화물을 사용하는 경우에는, 높은 반응성으로 인해 적합하지 않다. 그러한 추가적인 가스들은 예를 들어, 다른 높은 전자 밀도 리간드, 알켄, 알킨, 포스핀, 디케톤 및 이들의 혼합물과 같은 약한 구핵 뿐만 아니라 상기 증착 챔버로 들어가는 전달 가스(들) 및/또는 상기 전구체로 제공되기도 한다. 그러한 혼합물들은 상기 혼합물이 적어도 하나의 전달 가스내에서의 추가 가스(들)처럼 제공되는 것과는 대조적으로 상기 증기 상태 전구체를 따라 이동되도록 상기 소스 전구체내에 이들을 용해시키고 상기 합성물을 증발시킴으로써 유도되기도 한다.

본 발명의 프로세스에서 사용된 적절한 화학 기상 증착 방법으로는, 비록 어느 CVD 프로세스가 본 발명의 프로세스에서 사용될 수 있긴 하지만, 앞서 설명한 바와 같이, 열적 CVD, 플라즈마-촉진 CVD 및 ALCVD 가 있을 수 있다. 본 명세서에서 사용된 "열적(thermal)" CVD는 모든 성분들이 가스와 같은 형태로 챔버로 유도되고 접합 클리비지(cleavage)에 필요한 에너지가 열 에너지에 의해 완전히 공급되는 CVD 프로세스를 설명하기 위해 사용된 것이다. 본 명세서에서 사용된 "플라즈마-촉진(plasma-promoted)" CVD는 모든 성분들이 가스와 같은 형태로 상기 반응체로 유도되고, 접합 클리비지에 필요한 에너지가 약 0 내지 약 $100\text{W}/\text{cm}^2$ 까지의 플라즈마 전력 밀도를 가진 플라즈마 또는 글로우 방전에서 형성된 고 에너지 전자에 의해 부분적으로 공급되는 CVD 프로세스를 설명하기 위해 사용된 것이다. 플라즈마-촉진 CVD는 가스 형태의 분자의 해리를 돕는 글로우 방전에 존재하는 상기 고 에너지 전자가 있는 장점이 있고, 알려진 CVD 기술 중 플라즈마-향상 CVD의 경우도 그러하다. 또한, 플라즈마-보조 CVD도 비록 플라즈마-촉진 CVD에서와 같은 저전력 플라즈마 밀도를 사용한다는 장점은 없긴 하지만, 사용될 수 있다. 저 전력 플라즈마 밀도를 사용하면 막과 기판의 전기적 손상을 막을 수 있다. 만일 플라즈마-촉진 CVD 를 본 발명의 프로세스에 사용하는 경우에는, 상기 플라즈마 전력 밀도는 약 $0.01\text{W}/\text{cm}^2$ 내지 약 $10\text{W}/\text{cm}^2$ 까지인 것이 적절하고, 보다 적절하게는 $0.5\text{W}/\text{cm}^2$ 미만인 것이 좋다.

본 발명의 프로세스의 바람직한 한 실시예에 따르면, 텅스텐 질화막을 기판상에 열적 CVD 로 증착한다. 소스 전구체는, 적어도 하나의 가스로서, 수소인 것이 바람직하고, 상기 기판은 약 600°C 까지, 적절하게는 약 200°C 내지 약 300°C 까지의 내부 반응 기판 온도에서 반응 챔버내에 유지시킨다. 비정질 텅스텐 질화막의 형성을 위해서는, 상기 기판의 온도는 약 200°C 내지 약 275°C 가 적절하다. 275°C 이상으로 온도가 올라가면 다결정 상 텅스텐 질화물이 형성되는 경향이 있다. 또한, 질소 함유 가스는, 질소, 암모니아, 또는 히드라진 등의 가스를 포함하는 상기 챔버로 유도되는데, 암모니아가 가장 적절하다. 상기 혼합물은 기판상에 텅스텐 질화물을 증착하는데 충분한 시간동안의 조건하에서 유지되는데, 그 시간은 사용된 프로세스 조건 및 원하는 막 두께에 따라 달라지며 약 10초 내지 약 30분이 적절하다.

바람직하게는, 열적 CVD를 사용하는 경우에는, 본 발명의 텅스텐 질화물 전구체를 단독으로 또는 앞서 설명한 전달 가스와 함께 유도시켜 증착하는데, 상기 전달 가스는 수소가 적절하고; 아르곤 및/또는 크세논을 포함한 수소 합성물; 또는 수소를 단독으로 또는 암모니아와 같은 추가적인 질소 함유 가스와 더 조합된 불활성 가스가 된다.

본 발명에 따른 방법의 적절한 더 다른 실시예에서, 플라즈마-촉진 CVD 를 사용하여 기판상에 텅스텐 질

화막을 증착 한다. 단독물질 또는 앞서 설명한 바와 같은, 수소가 적절한 전달 가스와 조합물인 상기 소스 전구체 및/또는 불활성 가스는 앞서 설명한 바와 같은 질소함유 반응 가스와 함께 또는 적절하게는 그 가스와 각각 분리되어 유도되며, 상기 기판은 약 600℃ 미만, 적절하게는 약 200℃ 내지 약 300℃, 가장 적절하게는 약 200℃ 내지 약 275℃ 의 내부 반응 기판 온도에서 상기 챔버내에 유지된다. 플라즈마-촉진 CVD 를 사용하는 경우, 챔버내에 공급된 플라즈마는 약 0.01 내지 약 10W/cm² 의 플라즈마 전력 밀도 및 약 0Hz 내지 약 10⁸ Hz의 주파수, 적절하게는 약 100Hz 내지 약 10⁸ Hz 의 주파수를 가지는 것이 적절하다. 이 조건은 기판상에 텅스텐 질화막을 증착하는데 충분한 시간동안 유지되는데, 이 시간은 프로세스 조건 및 원하는 막 두께에 따라 달라지는데, 약 10초 내지 약 30분이 적절하다. 전달 가스를 사용하는데 있어서, 암모니아와 같은 질소함유 가스를 챔버내로 유도한다.

본 발명의 텅스텐 질화물이 상기 반응 및 반응 조건들은 수용할 수 있는 적합한 장치에서 만들어지는 동안, CVD 반응기를 사용하는 것이 좋다. 그러한 반응기는 다음과 같은 기본 성분을 가지는 CVD 반응기이면 된다: 텅스텐 질화물 소스 전구체, 즉, 텅스텐 카르보닐 혼합물,의 전달을 컨트롤하고 저장하기 위한 전구체 전달시스템, 진공챔버, 적절히 감소된 압력을 유지시키기 위한 펌핑 시스템, 플라즈마방전을 발생시키기 위한 전력공급기(플라즈마-촉진CVD를 사용한 경우), 온도 제어시스템 및 공정으로부터 발생하는 반응물과 생성물의 흐름을 제어하고 계량하기 위한 가스 혹은 증기취급수단. 상기 전구체 전달시스템은 압력-계 버블러 또는 승화기(sublimator), 핫-소스 유량제어기, 액체전달시스템, 다이렉트 액체 인젝션 시스템(direct liquid injection system), 또는 기타 유사 장치일 수 있다.

상기 방법에 따라서 텅스텐 질화막을 증착할 때, 상기 소스 전구체 혼합물은 승화 또는 증발되기에 충분하지만 텅스텐 카르보닐 혼합물의 때이른 분해를 야기시킬만큼 높지않은 온도, 바람직하게는 약 85℃ 내지 약 115℃로 가열되어진 저장소에 위치하는 것이 바람직하다. 상기 저장소는 저장가열 테이프 및 관련 전력공급기의 조합에 의해 가열될 수 있다. 상기 가열온도는 사용된 전구체의 물리적 특성 및 전달가스 및/또는 반응가스로서의 어떠한 혼합가스의 존재에 따라 변할 수 있다. 바람직하게는, 고진공 밸브에 의해 상기 저장소로부터 분리될 수 있는 유량제어기(mass flow controller)가 상기 저장소의 가스흐름을 제어하기 위해 제공된다.

소스 전구체를 상기 증착챔버내로 전달하기 위한 시스템으로서 일반적인 압력- 및/또는 온도-계 유량제어 전달시스템이 사용된 경우, 불활성 전달가스로는 수소, 헬륨, 아르곤, 또는 크세논, 및/또는 반응가스로서 질소함유가스와 같은 다양한 전달가스들이 위에서 언급된 바와 같이 사용되어 질 수 있다. 또한, 그런 가스들은 액체전달시스템을 사용한 경우 기압을 일정하게 하는 기능을 할 수 있다. 더욱 바람직하게는, 그러한 가스들은 반응지역으로 들어가기 전에 믹싱존에서 텅스텐 질화물 전구체로 도입된다. 액체전달시스템은 조합 마이크로펌프(micropump)와 기화기 헤드(vaporizer head)를 포함할 수 있다. 텅스텐 질화물 소스 전구체의 바람직한 전달시스템은 예를 들면, 캐리어가스 또는 기압을 일정하게 유지시키는 가스의 사용이 필요없는 MKS 모델 1150 MFC와 같은 핫 소스 유량 제어기(hot source mass flow controller)가 있다. 또 다른 예로는 MKS 1153 시스템과 같은 고체 소스 전달시스템(solid source delivery system)이 있으며, 이 또한 캐리어가스 또는 기압을 일정하게 유지시키는 가스의 사용이 필요없다.

본 발명의 방법의 바람직한 일 실시예로는, 기상상태의 텅스텐 질화물 전구체, 또는 텅스텐 질화물 전구체와 상기 전구체와 혼합된 어떤 전달가스와와 혼합물이 전달라인을 통해 CVD 반응기안으로 전달되는데, 바람직하게는 상기 전달라인은 전구체의 재응축을 방지하기 위하여 저장 가열 테이프 와 관련 전력공급기의 조합을 이용하여 상기 저장소에 동일한 온도로 유지된다. 상기 CVD 반응기는 플라즈마 발생설비를 갖추고 8인치 또는 200mm 웨이퍼를 수용할 수 있는 콜드-월(cold-wall) 스테인레스 강 반응기일 수 있다. 상기 플라즈마는 다양한 소스에 의해 발생될 수 있는데, 예를 들면, 직류플라즈마, 무선주파수 플라즈마, 저주파 플라즈마, 고밀도 플라즈마 또는 기타 유사 소스들이 있다. 만약 플라즈마-촉진(plasma-promoted) CVD가 사용된 경우, 상기 플라즈마는 인시튜(in-situ) 초기증착기판의 세정 및/또는 실제 증착과 같은 두가지 목적으로 사용될 수 있다.

또한, 상기 반응기는 기판위에 전기적 바이어스가 가해지는 것이 바람직하다. 상기 바이어스는 직류, 약 500 kHz미만 내지 약 10⁶ kHz의 낮은 무선주파수, 또는 약 10⁶ 내지 10⁸ kHz의 초고주파 또는 기타 적합한 소스들로부터 도출될 수 있다.

CVD 증착반응기의 배기는 다양한 펌핑시스템에 의해 수행될 수 있다. 적절한 펌핑시스템들로는 극저온(cryogenic)형이나 터보분자(turbomolecular)형 펌프가 사용될 수 있는 고진공(10⁻⁶ torr 또는 미만)펌핑 시스템을 포함하는데, 극저온형 펌프가 바람직하다. 이러한 시스템은 반응기내에서 고진공의 기저압력이 가능하게 한다. 또한, 루츠 블로어(roots blower) 또는 드라이 펌프(dry pump)를 가진 진공시스템이 CVD가 진행되는 동안 높은 가스생산량을 조절하는데 사용될 수 있다. 상기 고진공 시스템과 루츠 블로어 또는 드라이 펌프시스템 모두는 고진공 게이트 밸브에 의해 상기 CVD반응기로부터 분리되는 것이 바람직하다.

상기 CVD반응기는 300mm 웨이퍼와 같이 큰 기판을 반응기에 전달하고 로딩하기 위한 고진공 로드락(load-lock)시스템이 장착되는 것이 바람직하는데, 이는 CVD챔버 청정도의 정밀한 제어를 제공하기 위함이며, 샘플을 로딩하고 언로딩하는 동안 원치않는 오염물질에 노출되는 것을 방지하기 위함이다. 또한, 단일 또는 다층막 코팅이나 위에서 언급되었던 것과 같은 금속공정들을 위해 텅스텐 질화물 및 기타 막들을 순차적인 또는 교대로 증착하는 다수개의 CVD반응기들 사이에서 기판을 전달토록 사용될 수 있는 고진공 중앙 제어유닛(central handling unit)이 상기 반응기에 결합되어질 수 있다.

위에서 언급된 바와 같이, 저장소에 충전된 후, 상기 텅스텐 질화물 소스 전구체는 전구체의 승화 또는 기화가 일어나기에 충분히 높지만 전구체가 미리 분해될 정도로는 높지 않은 온도로 가열된다. 일반적인 압력-계 및/또는 온도-계 유량 제어타입의 전달시스템 또는 고체-소스타입의 전달시스템이 CVD 반응기로의 전구체의 흐름을 제어하기 위해 사용된 경우, 저장소에 있는 액체는 보통 상온이다. 액체 전달시스템에서는, 저장소에서 액체가 아닌 기화기 헤드는 분해가 일어나지 않고 승화 또는 기화가 일어나기에 충분히 높은 온도로 가열된다.

가스 전달시스템이 사용된 경우에, 대체적으로 소스 전구체 혼합물에 대해 비활성이거나, 하나 또는 그 이상의 중간물을 형성하기 위해 상기 소스 전구체와 반응하는 어떠한 가스물질이 사용될 수 있으며, 상기 중간물은 반응구역으로 더 쉽게 전달될 수 있거나 원하는 텅스텐 질화막을 산출하기 위해 더 쉽게 분해될 수 있다. 가스전달시스템에 사용되는 가스 사용예로는 전달가스로서 위에서 나열된 것들을 포함한다. 특히, 수소는 열적CVD 및 플라즈마-촉진CVD의 가스전달시스템에서 캐리어가스로서 바람직하다. 플라즈마-촉진CVD나 열적 CVD의 가스전달시스템에서 가스의 유속(flow rate)은 약 10 standard cm^3/min 내지 약 25 standard l/min 로 다양하며, 바람직하게는 약 10 내지 5000 cm^3/min 이다.

모든 전달모드(delivery mode)에 대해, 텅스텐 질화물 소스 전구체 증기의 유속은 약 0.01 내지 약 500 standard cm^3/min 의 범위에 속할 수 있으며, 보다 바람직하게는 약 1 내지 100 standard cm^3/min 이다. 본 발명의 방법에 따른 막형성을 위한 전달가스는 위에 언급된 것들중 어느 것이 될 수 있으며, 상기 열적 CVD 및 플라즈마 촉진 CVD에 대해서는 수소가 바람직하다. 수소가거나 수소를 포함할 수 있는 적어도 하나의 전달가스의 유속은 바람직하게는 약 10 standard cm^3/min 내지 약 10 standard l/min 이고, 더욱 바람직하게는 약 100 standard cm^3/min 내지 약 5 standard l/min 이다. 상응하는 반응기의 압력은 약 0.1 torr 내지 1000 torr가 바람직하며, 더욱 바람직하게는 약 0.2 내지 10 torr이다.

전달가스가 하나 또는 그 이상의 캐리어 또는 반응가스를 포함한다면, 상기 가스의 기능은 사용된 가스의 유형, 전구체의 본질, CVD유형 및 관련 공정 파라미터들에 의해 결정됨이 이해되어야 한다. 또한, 상기 텅스텐 질화물 소스 전구체 증기를 기판에 전달하는 기능을 수행하는 동안에 상기 전달가스는 증착중인 챔버내에서 반응이 일어날 수도 있다. 더욱이, 질소함유 반응가스와 같은 반응성 가스는 불활성(inert) 요소를 포함할 수 있으며 전구체와 함께 또는, 더욱 바람직하게는, 독립적으로 도입될 수도 있다. 그런 불활성 또는 반응성 성질과는 관계없이, 전달가스에서 사용된 모든 가스는 텅스텐 질화물 소스 전구체가 기판에 도달하도록 도와준다.

또한, 본 발명에 따른 텅스텐 질화물 및 텅스텐 질화막은 본 발명의 방법에 의거한 열적 CVD를 이용하여 제공되어질 수 있다. 텅스텐 질화막을 제공하기 위하여, 수소, 아르곤, 헬륨 및/또는 크세논, 바람직하게는 수소가 전달가스로서 도입되며, 상기 전달가스와 함께 또는 위에서 언급된 것들이 독립적으로 도입된 질소함유 반응가스가 있는 것이 바람직하다. 바람직한 조건 및 장치는 위에서 언급된 바와 같다.

또한, 텅스텐 질화막은 또한 ALD 또는 ALCVD 기술을 사용하여 형성되어질 수 있다. 그러나, 바람직하게는 상기 텅스텐 질화막은 본 출원인에 의해 개선되고 본 발명에 적합한 텅스텐 질화물의 원자레벨의 박막을 형성하는데 유용하도록 알려진 발명의 ALCVD 프로세스를 이용하여 형성된다. 그러나, 상기 발명의 ALCVD 프로세스는 기타 박막들을 형성하는데 사용될 수도 있으며, 탄탈륨, 탄탈륨 질화막, 텅스텐, 구리, 실리 콘 질화막, 탄탈륨-질화-실리사이드(tantalum-nitride-silicide)등에 국한되지 않고 다양한 마이크로일렉트로닉 소자, 작은 미세구조 또는 어떤 물질의 보호 또는 기타 하드코팅들에 유용한 기타 박막들을 포함한다. 상기 발명의 이런 ALCVD프로세스는 위에서 언급된 바와 같이 바람직한 화학양론(stoichiometry)을 지닌 발명의 텅스텐 질화물을 형성하는 본 발명의 프로세스에 특히 적합하다.

본 발명의 상기 ALCVD 프로세스이하 편의상 ALCVD로 언급한다)는 원자층CVD(ALCVD, atomic layer CVD) 또는 원자층증착(ALD, atomic layer deposition)을 포함하는데, 이는 원자레벨 제어능력의 아주 얇은 라이너들이 형성될 수 있으며, 상기 결과의 라이너들 및 막들은 반도체 구조에서 제조결함들을 필링하도록 혼합되도록 사용될 수 있다.

이러한 기술들은 기판표면위에서 소스 전구체 개개의 단일막들이 셀프-리미팅(self-limiting) 흡착(adsorption)하는 원리에 의거하며, 그 결과로 원하는 물질의 단일 분자막(molecular layer)을 성장시키도록 적절히 선택된 반응제와 반응을 일으킨다. 두꺼운 막들은 요구되는 두께를 만족할때까지 반복되는 성장사이클의 공정을 반복함에 의해 형성된다.

본 출원인은 적어도 한면이 코팅되어진 기판과, 소스 전구체, 바람직하게는 단일 소스전구체, 및 원하는 반응물질을 형성하기 위해 필요하고 기판표면위에 막(film), 선(liner), 층(layer) 또는 기타 유사 물질과 같은 원하는 반응물을 형성하기 위해 전구체와 반응시킬 수 있는 어떤 반응물(바람직하게는 가스 또는 증기형태)들이 증착챔버안으로 도입되어 있는 개량된 ALCVD를 발전시켰다.

상기 반응물과 전구체(바람직하게는 증기 또는 가스형태)는 정형화된, 바람직하게는 소정의 짧은 시간동안 반응물 및 전구체펄스사이에서 불활성 가스 펄스와 함께 순차적으로 증착챔버로 펄스(pulse)되어지고, 원하는 두께의 원자막, 바람직하게는 원자 단일막,을 형성하기 위해 기판표면위에서 반응되어진다.

상기 전구체의 펄싱(pulsing)은 일반적인 압력-계 및/또는 온도-계 유량제어형 전달시스템, 고체-소스형 전달시스템을 이용하여 실행되는데, 상기 시스템들은 필요한 경우 짧은 펄스에서 증착챔버로의 소스전구체의 도입을 허용하는 기체학적(pneumatically)이거나 전자적으로 제어되는 밸브를 통하여 증착챔버에 연결될 수 있다.

상기 반응가스의 펄싱은 전자유량제어기를 이용하여 실행되는데, 상기 제어기는 또한 필요한 경우 짧은 펄스에서 증착챔버로의 소스전구체의 도입을 허용하는 기체학적 또는 전자적으로 제어되는 밸브를 통하여 증착챔버와 연결될 수 있다.

상기 전구체와 반응가스 펄스의 주기는 반응을, 사용된 구성분의 반응도, 반응기 압력, 기판온도, 및 원하는 두께에 따라 다양하다. 예를 들면, 반응이 빠르거나 구성물 반응도가 서로에 대해 높으면 높을수록, 주기는 더 짧아진다. 전구체와 반응가스의 펄스주기는 약 0.5초 내지 약 10분이며, 더욱 바람직하게는 1초 내지 5분이다. 상기 전구체와 반응가스의 펄스시간은 약 0.25nm 내지 10nm, 바람직하게는 0.5nm 내지 2.5nm 두께의 막을 얻도록 변경된다. 위의 기술에 근거하여, 만약 본 발명의 박막효과가 그렇게 좋지 않는다면, 시간과 두께는 서로 다른 응용에 대해 달라질 수 있으며, 주어진 반응 및 증착의 파라미터내에서 최적화될 수 있다.

바람직한 일실시예에 따른 본 공정의 기본적인 개관은, 증착챔버안으로 표면을 가진 기판을 도입시키는 것과 상기 기판을 텅스텐 소스 전구체 또는 상기 소스 전구체의 적절한 중간물의 흡착을 허용하는 온도로

가열하는 것을 포함한다. 그런 다음, 상기 가열된 기판표면은 상기 전구체 또는 적절한 소스 전구체의 셀프-리미팅 단일막을 형성하기에 충분한 시간동안 텅스텐 소스 전구체에 노출된다. 상기 전구체는 위에서 언급된 전달가스중에 어느 하나일 수 있는 전달가스의 사용과 함께 또는 그것의 사용없이 적절한 전구체 전달방법을 사용하여 상기 전구체를 펄싱함에 의해 증착챔버안으로 도입된다. 그런다음, 상기 증착챔버는 흡착된 전구체 막의 제거없이, 모든 가스 상 전구체 종(species)이 제거되기에 충분한 시간동안 불활성 가스로 퍼지된다. 상기 불활성 가스는 적절한 유량제어기 또는 밸브시스템을 이용하여 펄싱함에 의해 도입된다. 기설명된, 그리고 이 기술분야의 숙련자들에게 이미 알려진 또는 발전된 것을 포함하는 어떠한 시스템이 그런 목적을 위해 사용되어질 수 있다. 그런 다음, 기설명된 질소함유 반응가스와 같은 질소운반가스(nitrogen-bearing gas)가 기판표면위에 제 1WN_x 원자막의 형성을 유도하고 흡착된 전구체막을 반응시키기에 충분한 시간동안 상기 증착챔버안으로 도입된다. 상기 질소운반가스는 또한 적절한 유량제어기 또는 밸브시스템을 이용하여 펄싱함에 의해 도입된다. 상기 증착챔버는 증착챔버에 남아있는 모든 질소운반가스를 제거하기에 충분한 시간동안 다시 불활성가스로 퍼지된다. 바람직한 실시예로는, 상기 불활성가스는 적절한 유량제어기 또는 밸브시스템을 이용하여 펄싱함에 의해 도입되고 위에서 기술된 가스 도입과 퍼지단계는 원하는 텅스텐 질화물 두께가 원자층증장에 의해 원자층을 통해 얻어질때 까지 순차적이고 교대로 반복된다.

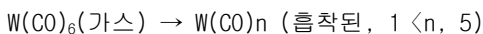
모든 전구체 또는 반응물 펄스가 증착챔버안으로 도입된 후, 그리고 각 원자층이 전구체와 반응물이 기판 표면위에서 반응함에 의해 형성된 후에, 아르곤, 크세논, 질소, 크립톤 또는 기타등등, 바람직하게는 아르곤 또는 질소와 같은 불활성, 세정 또는 퍼지가스는 증착챔버로부터 남아있는 전구체, 반응물 또는 반응 부산물을 제거하기 위해 반응기안으로 상기 반응가스를 펄싱하는데 사용했던과 같은 유사한 장치를 이용하여 동일한 방식으로 증착챔버안으로 보내진다. 상기 퍼징은 반응이 종결될때까지 충분한 시간동안 계속되어야 하며, 상기 시간은 각각의 반응에 따라 달라질 것이다. 그러나, 바람직한 퍼징은 약 0.5초 내지 약 10분동안 일어나며, 더욱 바람직하게는 1초 내지 5분이다. 이때, 위에 기술된 바람직한 두께의 얇은 단일막의 형성과 함께 공정은 완료될 수 있으며, 또는 이전의 막위에 원하는 두께의 또 다른 원자층을 형성하기 위해 상기 전구체와 어떤 필요한 반응물을 챔버안으로 다시 펄싱하고 위에 언급된 퍼징을 추가로 행함에 의해 상기 공정은 반복될 수 있다. 비록 전체두께는 막의 최종단계에서 결정되겠지만, 불활성가스와 퍼징이 뒤따르는 반응물과 전구체의 이러한 간헐적인 펄싱의 이런 공정은 원하는 두께로, 바람직하게는 전체 막두께가 약 2.5nm 내지 약 $1\mu\text{m}$, 막이 형성될때까지 계속된다.

단일막과 비슷한 아주 작은 면적을 가지는 펄싱된 다층막을 형성하기 위하여 서로 다른 간헐적인 단계에서 반응물들 또는 전구체들을 변화시키는 것이 또한 본 발명의 범주안에 있다. 더욱이, 하나 이상의 전구체 및/또는 하나 이상의 반응물을 혼합하거나 서로 다른 종을 포함하는 막들을 바꿈에 의해 합금층(alloy layer)이 또한 형성될 수 있다.

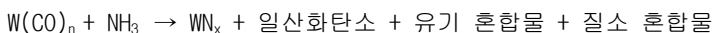
원자층CVD를 사용하는 경우, 기판의 온도는 전구체 종의 흡착을 허용할정도로 충분히 높지만 전구체 분해가 미리 일어날 정도로 그렇게 높지 않은 온도로 유지된다. 바람직하게는, 상기 기판은 챔버내에서 약 450°C 미만, 가장 바람직하게는 약 100°C 내지 약 275°C ,의 내부 반응 기판온도로 유지된다. 원자층CVD를 사용하는 경우, 유속 및 압력범위를 포함한 모든 기타 공정조건들은 열적CVD를 위해 위에서 언급된 조건들과 유사하다.

ALCVD성장의 성공적인 수행에 있어서 중대한 반응은 반응가스와 함께 단일막-대-단일막 반응에 기여하는 전구체 중간종의 기판표면위로의 흡착이다. 이론에 구속됨이 없이, 일실시예에서 $\text{W}(\text{CO})_6$ 와 암모니아의 ALCVD반응은 하기의 반응에 따라 진행되는 것으로 여겨진다:

화학식 5

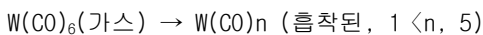


화학식 6

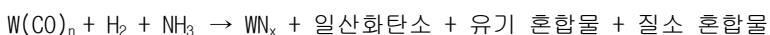


수소가 존재하는 상태에서 $\text{W}(\text{CO})_6$ 와 암모니아가 사용된 예로는, 반응은 하기와 같이 되는 것으로 여겨진다:

화학식 7



화학식 8



높은 막성장 및 원하는 아주 작은 두께로 유지되면서 양호한 스텝 커버리지를 가지고 편평도가 높다는 점에서 본 공정의 효과는 명백해 보인다. 또한, 이러한 박막들은 서브-100nm 연결구조, 기가- 및 테라-급의 컴퓨터 소자구조를 포함하는 광범위한 적용과 ULSI 및 미래의 미세한 전자소자등에서 수없이 적용될 것이다.

이러한 ALD나 ALCVD공정은 본 발명에 따른 텅스텐 질화물 및 텅스텐 질화막을 형성하는데 유용하게 적용될 수 있지만, 위의 기술을 근거로 하여, 어떤 적절한 반응공정, 특히 어떤 적절한 CVD반응공정이 원하는 레벨, 바람직하게는 약 600°C 미만의 온도로 유지되는 본 발명에 따라 텅스텐 질화물과 텅스텐 질화막을 형성하는데 사용될 수 있음이 이해되어져야 한다.

본 발명의 방법에 따라 증착된 순수한 텅스텐 질화막 및 기타 텅스텐-계 막들의 외관 및 구성뿐만 아니라, 그것들의 구조, 구성, 및 전기적 특성들은 하기의 제한적이지 않은 실시예들에서 기술될 것이다.

실시에

실시에 1

웨이퍼를 전달하고 핸들링하기 위한 고진공 로드락(loadlock)이 장착된 알파타입의 200mm 웨이퍼용, 쿨드-월 및 플라스마를 사용한 CVD반응기가 본 실시예에서 사용되었다. 상기 로드락의 사용은 CVD챔버의 청정도를 정밀하게 제어토록 하였고 샘플을 로딩하고 언로딩하는 동안 원치 않는 오염물에 노출되는 것을 방지하였다. 또한, 챔버 기저압력을 약 10^{-6} torr로 지속시키는데 극저온 펌프가 사용되었고, 동시에 실제 성장이 진행되는 동안 루츠블로어 펌핑 스택(stack)이 사용되었다. 상기 전구체는 공정조건에 따라 85 내지 100°C 범위의 온도로 가열된 저장소에 놓여졌고, MKS 1153 고체 소스 전달시스템(SSDS)에 의해 반응기로의 전구체 유속이 조절되었다. 상기 SSDS 및 모든 전달라인은 전구체의 재응축을 방지하기 위하여 120°C로 가열되었다.

평행판, 무선주파수 플라스마(13.56MHz)설비가 실제증착단계전에 수소-아르곤 혼합 플라스마에서 인시튜, 초기증착, 웨이퍼 세정을 위해 사용되었다. 이런 평행판 배치에서, 웨이퍼는 하부의 가열된 전극위에 로딩된다. 초기증착 세정단계가 끝나면, 텅스텐 헥사카보닐의 전구체 증기가 반응기입구에서 수소와 함께 초기혼합(pre-mixed)되고, 그후 원뿔형의 샤워헤드를 통해 반응기 챔버로 도입된다. 상기 원뿔모양은 반응증기가 200mm 웨이퍼의 전체표면적에 걸쳐 균일하게 분포되도록 설계되었다. 반대로, NH_3 는 별도의 피드스루(feedthrough)를 통해 챔버안으로 직접 도입된다. 상기 NH_3 의 별도 입구의 사용은 때이른 반응과 전구체의 분해를 유도시킬 수 있는 전구체 증기와와의 어떠한 접촉을 제거하기 위해 설계되었다. 텅스텐 질화물의 증착은 표1에 제공된 공정원도우내에서 수많은 텅스텐 질화막을 형성함에 의해 조사되었다.

[표 1]

파라미터	텅스텐 질화막을 형성하는 동안의 파라미터 값
$\text{W}(\text{CO})_6$ 소스 온도	85 - 100°C
물 온도	200 - 350°C
반응기 기저압력	$\sim 10^{-6}$ torr
반응기 공정압력	0.2 ~ 0.5 torr
전구체 유속	1 - 20 standard cm^3/min
수소 유속	50 - 200 standard cm^3/min
암모니아 유속	100 - 500 standard cm^3/min
성장률	4 - 10 nm/min

그렇게 형성된 다양한 텅스텐 질화막들의 구조, 구성, 및 전기적 특성은 x-레이 광전자 분광기(XPS, x-ray photoelectron spectroscopy), 단면주사전자현미경(CS-SEM, cross-section scanning electron microscopy), x-레이 회절(XRD, x-ray diffraction), 트랜스미션전자현미경(TEM, transmission electron microscopy), 4포인트 저항프로브(4-point resistivity probe), 및 러더포드 백스캐터링 분광기(RBS, Rutherford backscattering spectrometry)에 의해 분석되었다.

XPS연구는 퍼킨-엘머 물리 전자 모델 5600 멀티-테크닉 시스템(Perkin-Elmer Physical Electronics Model 5600 multi-technique system)과 구형(spherical) 캐패시터 분석기를 이용하여 수행되었다. 상기 분석기는 레퍼런스 라인으로 83.8 eV에서 골드(gold) $f_{7/2}$ 라인을 이용하여 측정되었다. 모든 스펙트럼들은 0.25 eV의 해상도에서 58.7 eV의 패스에너지(pass energy)를 이용하여 얻어졌다. 적용된 주된 x-레이 빔은 주된 빔에너지 및 파워가 각각 15 keV 및 300 W로 1274 eV의 $\text{Ma K}\alpha$ 였다. W_2N 표준을 사용할 수 없기 때문에 결과는 실리콘 기판위에 스퍼터된 순수한 텅스텐 막으로 규격화되었다.

XPS결과는 조사된 최소공정온도에서 성장된 막들이 5 at%이하의 탄소와 산소농도를 갖는 것을 나타내는데, 여기서 전구체 해리가 분해반응에 이용된다고 가정한다면 가장 효율이 나쁠것으로 예상되어진다. 뿐만 아니라, XPS는 텅스텐 질화막의 벌크를 통해 N:W비율이 일정함을 나타내었다. 또한, 고해상도 XPS 구성 코어 피크 분석은 생성된 텅스텐 질화물 상의 정확한 성질을 결정하는데 사용되었다. 이러한 관점에서, 도1의 스펙트럼(a)와 (b)는 스퍼터-증착된 표준 텅스텐과 대표적인 MOCVD WN_x 샘플 각각으로부터 WPS $\text{W}4f_{7/2}$ 코어 피크에 대한 피크 프로파일과 관련 결합에너지 위치를 비교한다. 두 샘플에서, 결합에너지 위치는 대응하는 표면 탄화수소 피크의 에너지 위치를 기준으로 이용하여 측정되었다. MOCVD WN_x 샘플내의 $\text{W}4f_{7/2}$ 피크는 순수한 텅스텐내의 그것의 카운터파트와 비교하여 높은 결합에너지방향으로 1 eV정도 천이되는 것이 관찰되었다. 이러한 천이는 타케야마(Takeyama)와 노야(Noya)의 발견과 일치하며, WN_x 상의 형성을 나타낸다.(M. 다케야마 et al., 일본 응용 물리학회지 36, pp. 2261, 1997)

XRD분석은 $\text{Cu K}\alpha$ -레이 소스가 장착된 Scintag XDS 2000 x-레이 회절기(diffractometer)와 독립적이거나 결합된 $\theta/2\theta$ 축 동작이 허용된 스테핑 모터를 갖춘 수평 광 각 4축 측각기(horizontal wide angle four axis goniometer)위에서 수행된다. XRD 스펙트럼은 작은 각도의 입사형태, 즉 5°의 입사각(입사빔과 샘플표면사이에서 측정된 각)에서 수집되었다. 이런 모드에서, 데이터 수집은 입사각을 5°로 고정함으로써 수행되고, XRD패턴은 20° 내지 80°의 범위에 있는 2 θ 에 대하여 수집된다. 상기 수집된 XRD패

턴은 standard Joint Committee for Powder Diffraction Standards(JCPDS) powder diffraction file(PDF)의 텅스텐 질화물과 비교된다. 이런 관점에서, XRD는 도2의 스펙트럼 (b)에 보여지듯이, 275℃미만의 기판온도에서 성장된 막에 대해서 완전히 비정질 상임을 나타내었다. 반대로, 275℃이상의 기판온도에서 성장된 막은 XRD 반사(reflection)를 나타내었는데, 이는 도2의 스펙트럼(b)에 나타난 것과 같이 W_2N 기준 패턴에 대한 JCPDS PDF와 일치한다. 그러므로, 상기 XRD발견은 W_2N 상 형성의 관점에서 XPS데이터와 일치한다.

더욱이, 주된 에너지빔이 200 keV로 작동되는 JEOL 2010F 필드방사전자현미경(field emission electron microscope)을 이용한 TEM에 의하여 MOCVD성장된 W_2N 막의 미세구조조사가 수행되었다. 상기 TEM은 200 keV에서 작동되는 JEOL 2010F 시스템에서 수행되었다. 상기 샘플은 TEM 이미징(imaging)동안 기울여졌기 때문에 실리콘 기판의 <110> 축은 입사된 전자빔에 수직이었다. 선택영역 전자회절 (selected area electron diffraction, SAED) 점 크기가 관심영역의 크기를 초과하는 경우, 빠른 푸리에변환(Fast Fourier Transform, FFT)방법이 고해상도 브라이트 필드 이미지로부터 회절패턴을 얻기위해 적용되었다. 이런 점에서 도3은 200℃에서 증착된 W_2N 막의 대표적인 단면 TEM 브라이트 필드 이미지를 보여준다. 나타난 바와 같이, TEM은 30nm두께를 가진 W_2N 막이 비정질상태라는 관점에서 XRD 데이터를 확인시켜 주었다. 이런 결과는 또한 도4에 나타난 바와 같이 FFT분석에 의해 지지되는데, 도4는 비정질 구조의 특징, 즉 회절점들이 없이 연속적으로 확산된 링의 패턴을 나타내었다.

또한, 어떠한 중(heavy) 원소 오염의 존재를 조사하기 위해, 러더포드 백스캐터링 분광기(RBS)가 사용되었다. 상기 RBS 측정을 위해 2 MeV He^{2+} 빔이 사용되었고, 결과데이터는 벌크 골드와 탄소 샘플을 이용하여 측정되었다. MOCVD W_2N 샘플의 대표적인 RBS 스펙트럼에 대하여 도5에 나타난 바와 같이 어떠한 중 원소 오염도 감지되지 않았다.

W_2N 편평도는 단면주사 전자현미경(CS-SEM)을 이용하여 연구되었다. CS-SEM은 20 keV 주 전자빔과 3mV의 빔전류를 사용하는 Zeiss SDM 940 현미경위에서 실행되었다. CS-SEM에 의해 찍혀진 이미지들은 도6에 나타난 CS-SEM에서 증명된 것 처럼, 0.25 μm 의 미세한 트렌치구조에서 90 %이상의 W_2N 막의 스텝커버리지를 보여준다. 이 경우, 상기 스텝 커버리지는 필드에서의 막두께에 대한 상기 구조의 바닥에서의 막두께의 비율로 정의되었다.

요약하면, 본 발명에 따라 사용된 저온 MOCVD공정은, 타공정중에서도 각광받고 있는 구리-계 금속공정에서 확산장벽과 같은 포텐셜 어플리케이션을 위해 텅스텐 질화물과 텅스텐 질화막을 형성을 제공한다. 상기 공정은 텅스텐 질화물 소스 전구체로서 텅스텐 카르보닐 혼합물, 바람직하게는 플로오르화 처리되지 않은 텅스텐 헥사카르보닐($W(CO)_6$)과 암모니아(NH_3)와 같은 질소 함유 반응가스가, 바람직하게는 수소가 존재하는 상태에서 반응되는 것을 기초로 한다. 본 발명에 따라 형성된 텅스텐 질화물과 텅스텐 질화막은 광범위한 범위의 공정 파라미터들내에서 형성될 수 있다. 미세구조 및 미세화학적 분석은 텅스텐 질화막이 심지어 200℃의 가장 낮은 증착온도에서도 5 at% 이하의 탄소 및 수소 오염수준을 가지는 W_2N 상이 우세하게 형성되는 것을 나타낸다. 275℃ 미만에서 증착된 막은 비정질이인 반면에, 275℃ 내지 350℃ 사이에서 증착된 막은 다결정질이었다. 123 $\mu\Omega/cm$ 정도로 낮은 저항도가 4:1의 에스펙트 비율의 아주 작은 0.25 μm 트렌치구조에서 90%보다 높은 스텝커버리지를 가지는 50nm 두께의 막에서 얻어졌다. 이러한 결과들은 플로오르처리되지 않은 텅스텐 카르보닐과 같은 바람직한 전구체를 이용한 본 발명에 따른 MOCVD방법은 특히, 플로오르처리된 텅스텐 헥사플루오르화물 소스의 높은 반응도에 기여하는 전달 및 처리 장치의 포텐셜 제거(potential elimination)의 관점과 구리와 같은 금속에서 플로린의 빠른 확산에 기인하여 텅스텐 헥사플루오르화물-계 CVD공정에서 플로린의 포함가능성과 관련있는 신뢰성 문제의 관점에서, 텅스텐 헥사플루오르화물과 암모니아로부터 무기CVD의 실행가능한 대체물을 제공한다.

실시예 2

이 실시예에서, 스탠드-어론(stand-alone) 단일모듈 증착챔버를 이용하여 수많은 텅스텐질화막의 열적증착이 수행되었고, 수소가스가 존재하는 상태에서 텅스텐헥사카르보닐과 암모니아를 반응시킨 것을 제외하고는 상기 표1에 상세히 기술된 바와 같은 동일한 절차가 사용되었다. 반응 파라미터들은 아래의 표2에 나타내었다.

[표 2]

파라미터 이름	실시예 2에서의 파라미터
기판 온도	220℃
암모니아 유속	100 standard cm^3/min
수소 유속	50 standard cm^3/min
공정 압력	0.5 torr
전구체 유속	18.7 standard cm^3/min
증착률	2 nm/min

상기 파라미터들을 이용하여, 실시예 1에서 기술된 것보다 더 상세히 표3의 실험들이 수행되었으며, 이것은 비정질 W_2N 막이 약 5 at%미만의 수소, 약 5-8 at%미만의 산소, 및 약 4-6 at%미만 탄소와 함께 형성되는 것을 증명한다. 이 실시예와 관련된 대표적인 스펙트라(spectra)는 도7 내지 도10에 나타내었다. 또한, 저항도는 4 포인트 프로브를 이용하여 측정하였고, 300 내지 400 $\mu\Omega/cm$ 사이의 범위였다. RMS 표면 거칠기 및 표면 그레인 크기는 AFM(Atomic Force Microscopy)을 이용하여 측정하였고, 막두께의 5% 이하였다.

[표 3]

평가	결과
구성/상(XPS, AES, RBS)	W ₂ N
탄소/산소 포함(XPS, SIMS, RBS)	~ 5 - 8 at% 0~ 4 - 6 at% C
수소 포함(핵반응분석, SIMS*)	~ 5 at%
구조(XRD)	비정질
저항도(4포인트 프로브)	300 - 400 $\mu\Omega/cm$
RMS표면거칠기 및 표면그레인크기(AFM)	막두께의 5% 이내

*SIMS(Secondary Ion Mass Spectroscopy)

실시예 3

이 실시예에서는, 텅스텐 질화막의 열적 CVD가 클러스터 툴 플랫폼(cluster tool platform)을 이용하여 수행된 것을 제외하고는 실시예 1의 절차와 같다. 반응은 텅스텐 헥사카르보닐과 암모니아였다. 반응조건들은 하기의 표4에 나타내었다.

[표 4]

파라미터 이름	실시예 3에서의 파라미터
기판 온도	225°C
암모니아 유속	150 standard cm^3/min
수소 유속	--
공정 압력	0.5 torr
전구체 유속	20 standard cm^3/min
증착률	4 nm/min

상기 파라미터들을 이용하여 형성된 결과막과 도포된 기판은 화학식 WN_x , 여기서 $0.1 \leq x \leq 2.0$, 의 다양한 구성을 가지는 텅스텐 질화막이었다. 산소와 탄소 불순물은 약 1-3 at% 미만 및 수소가 없는 약 1-2 at% C 미만이었다. 각각의 막들의 결과 상(phase)은 비정질로부터 β -상에서 부분적으로 다결정질인 비정질로 다양했다. 도11 내지 도14는 막의 특성들을 보여준다. 저항도는 100-250 $\mu\Omega/cm$ 범위로 낮게 측정되었고, 표면거칠기 및 표면 그레인 크기는 막두께의 5% 이하였다.

[표 5]

평가	결과
구성/위상(XPS, AES, RBS)	WN_x ($0.1 \leq x \leq 2.0$)
탄소/산소 포함(XPS, SIMS, RBS)	~ 1 - 3 at% 0~ 1 - 2 at% C
수소 포함(핵반응분석, SIMS)	0 %
구조(XRD)	비정질(amorphous) 또는 부분적으로 다결정 β -phase
저항도(4포인트 프로브)	100 - 250 $\mu\Omega/cm$
RMS표면거칠기 및 표면그레인크기(AFM)	막두께의 5% 이내

위에서 증명된 기술들과 예시들과 같이, 본 출원인은 탁월한 코팅, 베리어 및 라이너(liner)특성들을 허용하는 텅스텐 질화물 전구체 및 텅스텐 질화물 기상 증착공정 뿐만 아니라 텅스텐 질화물과 텅스텐 질화막을 형성하는 공정을 개선했다. 다양한 CVD방법을 포함하는 저온 MOCVD 공정에서, 또는 본 발명의 ALCVD방법에 따라 형성된 텅스텐 질화막은 폭넓은 공정원도우에서 생성될 수 있는데, 이는 600°C이상, 바람직하게는 약 200°C 내지 약 350°C의 기판온도와, 약 1 내지 약 20 standard cm^3/min 의 텅스텐 질화물 전구체 유속, 약 100 내지 약 500 standard cm^3/min 의 질소함유 반응가스 유속 및 약 0.2 내지 약 0.5 torr의 반응기 압력을 포함한다.

상기 결과의 텅스텐 질화물과 텅스텐 질화막은 심지어 가장 낮은 증착온도에서도 5 at% 이하의 탄소 및 수소 오염수준을 가지는 탁월한 W_2N 상(phase)을 증명한다. 200°C와 275°C사이에 증착된 막들은 실제로 비정질이고, 한편 275°C와 350°C사이에 증착된 막들은 실제로 더 다결정질이었다.

123 $\mu\Omega/cm$ 정도로 낮은 저항도가 4:1의 에스펙트 비율의 아주 작은 0.25 μ 트랜치구조에서 90%보다 높은 스텝커버리지를 가지는 50nm 두께의 막에서 얻어졌다. 이러한 결과들은 본 발명의 MOCVD 및/또는 ALCVD 공정이 플로오르처리되지 않은 텅스텐 카르보닐 혼합물을 이용하여 W_2N 막을 형성하고, 플로오르처리된 텅스텐 헥사플루오르화물(hexafluoride)를 이용하여 무기CVD의 실행가능한 대체물을 제공하는 것에 사용될 수 있음을 나타낸다. 이것은 특히 플로오르처리된 텅스텐 헥사플루오르화물 소스의 높은 반응도에 기여하는 전달 및 처리 장치의 포텐셜 제거(potential elimination) 및 텅스텐 헥사플루오르화물 공정에서 구리와 같은 금속에서의 빠른 확산자인 플로린의 포함가능성과 관련있는 신뢰성 문제의 관점에서 중

요하다. 또한, 본 발명의 막들은 균일한 전기적 특성, 스트레스가 없는 코팅, 균일한 격자(lattice)파라미터 또는 비정질 구조를 포함하여, 특히 마이크로일렉트로닉스 분야에서 중요한 일관된 필름특성을 더 제공한다. 이런 막들은 또한 고온 또는 부식성의 부산물에 노출되어 구조가 손상되는 문제가 없는 효과가 있다.

실시예 4

본 실시예에서는, 소스 전구체, 반응 및 퍼지가스로서 각각 $W(CO)_6$, NH_3 및 아르곤을 사용하여 ALCVD가 실행되었다. 상응하는 실험조건은 하기의 표6에 요약되었다.

[표 6]

파라미터	텅스텐 질화막을 형성하는 동안의 파라미터 값
$W(CO)_6$ 소스 온도	85 - 100°C
물 온도	125 - 275°C
반응기 기저압력	$\sim 10^{-6}$ torr
반응기 공정압력	0.2 - 0.5 torr
전구체 유속	1 - 20 standard cm^3/min
퍼지가스(아르곤) 유속	50 - 500 standard cm^3/min
암모니아 유속	100 - 500 standard cm^3/min
전구체 펄스타임	30초 내지 2분
퍼지가스(아르곤) 유속	20초 내지 3분
암모니아 유속	30초 내지 2분

상기 결과의 텅스텐 질화막은 표5에 열거된 것과 유사한 구조적, 전기적, 및 구성 특징들을 나타내었다. 도 15의 전형적인 TEM 사진에서 보여지듯이, 300nm폭, 4:1 에스펙트 비율의 트렌치 구조에서 스텝커버리지는 100%였다.

본 발명의 넓은 발명개념으로부터 벗어남이 없이 위에서 기술된 실시예들에 대해 변경이 가해질 수 있다는 점에 대해 이 기술분야의 숙련자들은 인식해야 할 것이다. 그러므로, 본 발명은 기술된 특정한 실시예들에 제한되지 않으며, 덧붙여진 청구범위에 의해 정의된 것처럼 본 발명의 사상 및 범위안에서 수정들이 포함되도록 의도된 것이 이해되어야 한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

텅스텐 질화물을 제조하는 방법에 있어서,

텅스텐 카르보닐 혼합물을 약 600°C 미만의 온도에서 질소를 함유한 가스와 반응시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 텅스텐 질화물의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 질소를 함유한 가스는 암모니아인 것을 특징으로 하는 텅스텐 질화물의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 텅스텐 질화물은 WN_x 의 화학식을 가지며, 상기 x는 0.1보다 크거나 같고 2.0보다 작거나 같은 것을 특징으로 하는 텅스텐 질화물의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 텅스텐 카르보닐 혼합물을 수소가 존재하는 상태에서 암모니아와 반응시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 텅스텐 질화물의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 온도는 약 200°C 내지 약 350°C 인것을 특징으로 하는 텅스텐 질화물의 제조방법.

청구항 6

제 5항에 있어서, 상기 온도는 약 200°C 내지 약 275°C 인것을 특징으로 하는 텅스텐 질화물의 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서, 상기 텅스텐 카르보닐 혼합물은 $W(CO)_{(6-n)}X_n$ 의 화학식을 가지는 혼합물이고, 상기 X는 두개의 전자 도너(electron donor) 또는 암모니아, 아민, 카르보닐 및 할로겐으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 리간드(ligand)이며, 상기 n은 0 또는 1 인것을 특징으로 하는 텅스텐 질화물의 제조방법.

청구항 8

텅스텐 질화막을 제조하는 방법에 있어서,

텅스텐 카르보닐 혼합물을 약 600℃ 미만의 온도에서 질소를 함유한 가스와 반응시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 텅스텐 질화막의 제조방법.

청구항 9

제 8항에 있어서, 상기 질소를 함유한 가스는 암모니아이고, 상기 텅스텐 카르보닐을 기판온도가 약 200℃ 내지 약 600℃ 인 기판을 가지는 증착챔버안으로 도입시키는 단계 및 상기 텅스텐 카르보닐 혼합물과 암모니아를 반응시키기 전에 상기 암모니아를 상기 텅스텐 카르보닐 혼합물로부터 분리시켜 증착 챔버안으로 도입시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 텅스텐 질화막의 제조방법.

청구항 10

제 9항에 있어서, 상기 기판온도는 약 200℃ 내지 약 275℃이고, 상기 텅스텐 질화막은 비정질(amorphous)인 것을 특징으로 하는 텅스텐 질화막의 제조방법.

청구항 11

제 8항에 있어서, 상기 텅스텐 질화막은 Wx 의 화학식을 가지며, 상기 x 는 0.1 보다 크거나 같고 2.0 보다 작거나 같은 것을 특징으로 하는 텅스텐 질화막의 제조방법.

청구항 12

제 8항에 있어서, 상기 텅스텐 카르보닐 혼합물은 $W(CO)_{(6-n)}X_n$ 의 화학식을 가지고, 상기 X 는 두개의 전자 도너 또는 암모니아, 아민, 카르보닐 및 할로겐으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 리간드이며, 상기 n 은 0 또는 1 인것을 특징으로 하는 텅스텐 질화막의 제조방법.

청구항 13

기판위에 텅스텐 질화막을 화학기상증착하는 방법에 있어서,

기판, 증기상태의 텅스텐 카르보닐 혼합물 및 적어도 하나의 질소 함유가스를 증착챔버안으로 도입시키는 단계, 및

상기 기판위에 텅스텐 질화막을 증착하기에 충분한 시간동안 기판온도를 약 200℃ 내지 약 600℃로 유지시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 화학기상증착방법.

청구항 14

제 13항에 있어서, 상기 텅스텐 카르보닐 혼합물은 $W(CO)_{(6-n)}X_n$ 의 화학식을 가지고, 상기 X 는 두개의 전자 도너 또는 암모니아, 아민, 카르보닐 및 할로겐으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 리간드이며, 상기 n 은 0 또는 1 인것을 특징으로 하는 화학기상증착방법.

청구항 15

제 14항에 있어서, 상기 질소함유 반응가스는 암모니아인 것을 특징으로 하는 화학기상증착방법.

청구항 16

제 15항에 있어서, 상기 증착챔버안으로 수소를 도입시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 화학기상증착방법.

청구항 17

제 14항에 있어서, 상기 기판온도가 약 200℃ 내지 약 350℃인 것을 특징으로 하는 화학기상증착방법.

청구항 18

제 17항에 있어서, 상기 기판온도가 약 200℃ 내지 약 250℃인 것을 특징으로 하는 화학기상증착방법.

청구항 19

텅스텐 질화물 전구체에 있어서,

텅스텐 카르보닐 혼합물을 포함하고,

상기 전구체는 온도가 약 600℃ 미만이고 질소함유 반응가스가 존재하는 상태에서 텅스텐 질화막을 형성할 수 있는 것을 특징으로 하는 텅스텐 질화물 전구체.

청구항 20

제 19항에 있어서, 상기 텅스텐 카르보닐 혼합물은 $W(CO)_{(6-n)}X_n$ 의 화학식을 가지고, 상기 X 는 두개의 전자 도너 또는 암모니아, 아민, 카르보닐 및 할로겐으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 리간드이며, 상기 n 은 0 또는 1 인것을 특징으로 하는 텅스텐 질화물 전구체.

청구항 21

제 20항에 있어서, 상기 텅스텐 카르보닐 혼합물은 텅스텐 헥사카르보닐인 것을 특징으로 하는 텅스텐 질화물 전구체.

청구항 22

텅스텐 질화막에 있어서,

약 $600 \mu\Omega/\text{cm}$ 미만의 전기저항도를 가지며, 텅스텐 카르보닐 혼합물과 질소함유가스의 반응물인 것을 특징으로 하는 텅스텐 질화막.

청구항 23

제 22항에 있어서, 상기 텅스텐 질화막은 약 600°C 미만의 온도에서 텅스텐 카르보닐 혼합물과 질소함유가스의 반응물인 것을 특징으로 하는 텅스텐 질화막.

청구항 24

제 22항에 있어서, 상기 질소함유 가스는 암모니아이고, 상기 텅스텐 카르보닐 혼합물은 텅스텐 헥사카르보닐인 것을 특징으로 하는 텅스텐 질화막.

청구항 25

텅스텐 질화물이 도포된 기판에 있어서,

적어도 한면위에는 텅스텐 질화막이 도포되어 있고,

상기 텅스텐질화막은 약 $600 \mu\Omega/\text{cm}$ 미만의 전기저항도를 가지며, 텅스텐 카르보닐 혼합물과 질소함유가스의 반응물인 것을 특징으로 하는 텅스텐 질화물이 도포된 기판.

청구항 26

원자층 증착에 의한 막형성방법에 있어서,

(a) 증착챔버안으로 표면을 가진 기판을 도입시키고, 상기 기판을 텅스텐 소스 전구체 또는 텅스텐 소스 전구체의 중간물의 흡착(adsorption)이 일어나기에 충분한 온도로 가열시키는 단계,

(b) 기판표면위에 상기 소스 전구체의 셀프-리미팅(self-limiting) 단일막 또는 상기 텅스텐 소스 전구체 중간물의 중간물을 형성하기에 충분한 시간동안 상기 가열된 기판표면을 상기 텅스텐 소스 전구체에 노출시키도록 상기 텅스텐 소스 전구체를 펄싱(pulsing)함에 의해 상기 텅스텐 소스 전구체를 증착챔버안으로 도입시키는 단계,

(c) 단일막에 흡착된 전구체의 제거없이 가스상에서의 텅스텐 질화물 전구체를 제거하기에 충분한 시간동안 상기 증착챔버를 불활성가스로 퍼지(purge)시키도록 불활성가스를 펄싱함에 의해 상기 증착챔버로 불활성가스를 도입시키는 단계, 및

(d) 기판표면위에 흡착되니 전구체 단일막과 반응시키고 기판표면위에 제 1 텅스텐 질화물 원자층을 형성하기에 충분한 시간동안 질소함유가스를 펄싱함에 의해 상기 증착챔버안으로 질소함유가스를 도입시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 원자층 증착에 의한 막형성방법.

청구항 27

제 26항에 있어서, 상기 전구체는 증기상태의 단일 소스 전구체인 것을 특징으로 하는 막형성방법.

청구항 28

제 26항에 있어서, 상기 질소함유 반응가스는 암모니아인 것을 특징으로 하는 막형성방법.

청구항 29

제 26항에 있어서, 상기 증착챔버안을 질소함유 반응가스로 퍼지시키기 위해 상기 불활성가스를 펄싱함에 의해 상기 불활성가스를 증착챔버안으로 도입시키는 (e)단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 막형성방법.

청구항 30

제 29항에 있어서, 소정 두께의 텅스텐 질화막이 형성될 때 까지 상기 (b)단계 내지 (e)단계가 반복되는 것을 특징으로 하는 막형성방법.

청구항 31

제 26항에 있어서, 상기 전구체는 텅스텐 카르보닐 혼합물이고, 상기 반응물은 질소함유 반응 가스이며, 상기 막은 텅스텐 질화막인 것을 특징으로 하는 막형성방법.

청구항 32

제 26항에 있어서, 상기 텅스텐 소스 전구체는 압력-계 전달시스템 및 온도-계 전달시스템중에 적어도 하나를 이용하여 상기 증착챔버안으로 펄싱되는 것을 특징으로 하는 막형성방법.

청구항 33

제 26항에 있어서, 상기 불활성가스는 유량제어기(mass flow controller) 또는 밸브시스템을 이용하여 상기 증착챔버안으로 도입되는 것을 특징으로 하는 막형성방법.

청구항 34

제 26항에 있어서, 상기 전구체는 전달가스와 함께 상기 증착챔버안으로 펄싱되는 것을 특징으로 하는 막

형성방법.

청구항 35

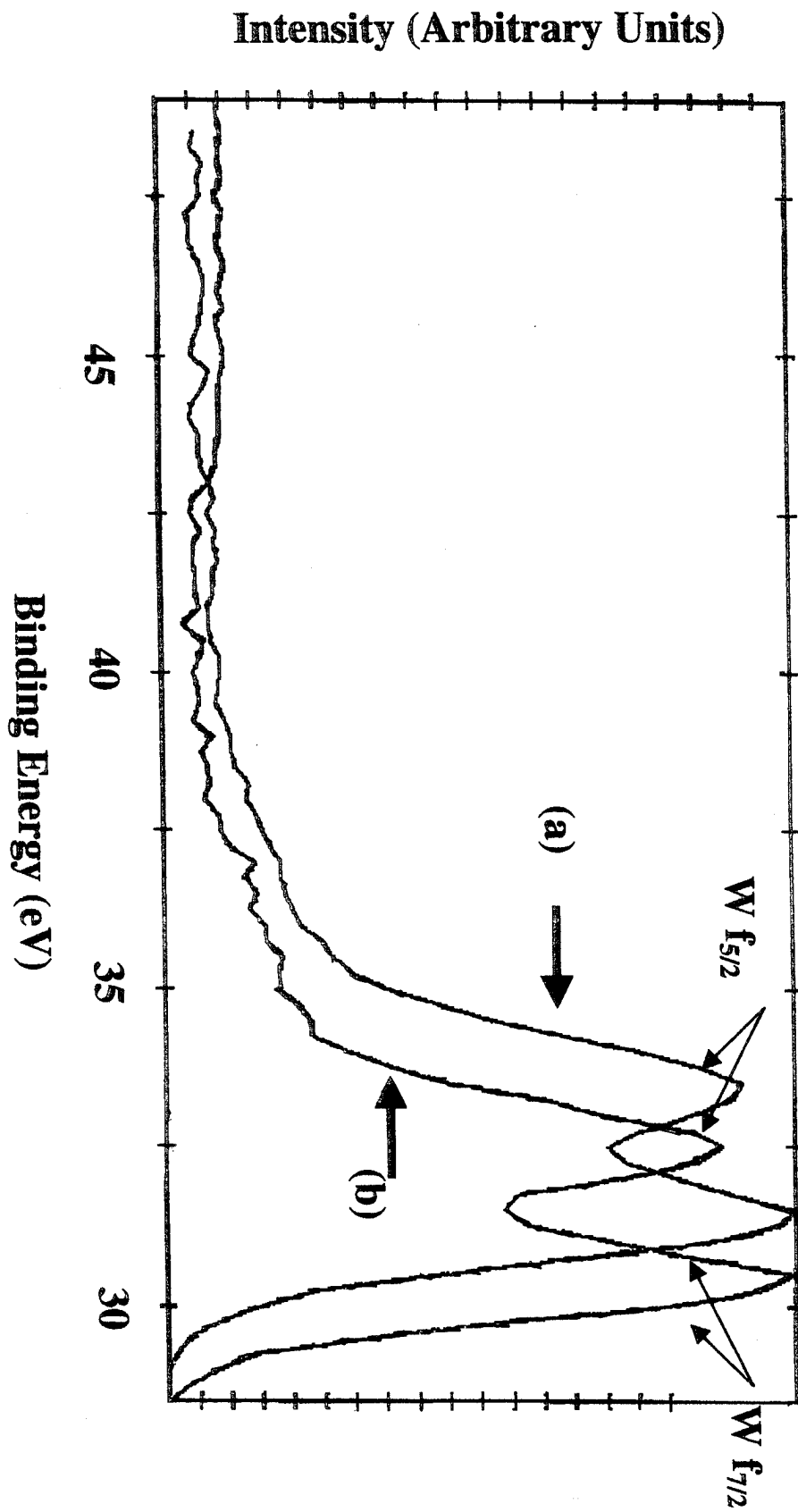
제 26항에 있어서, 상기 기판의 기판온도는 약 50℃ 내지 약 450℃인 것을 특징으로 하는 막형성방법.

청구항 36

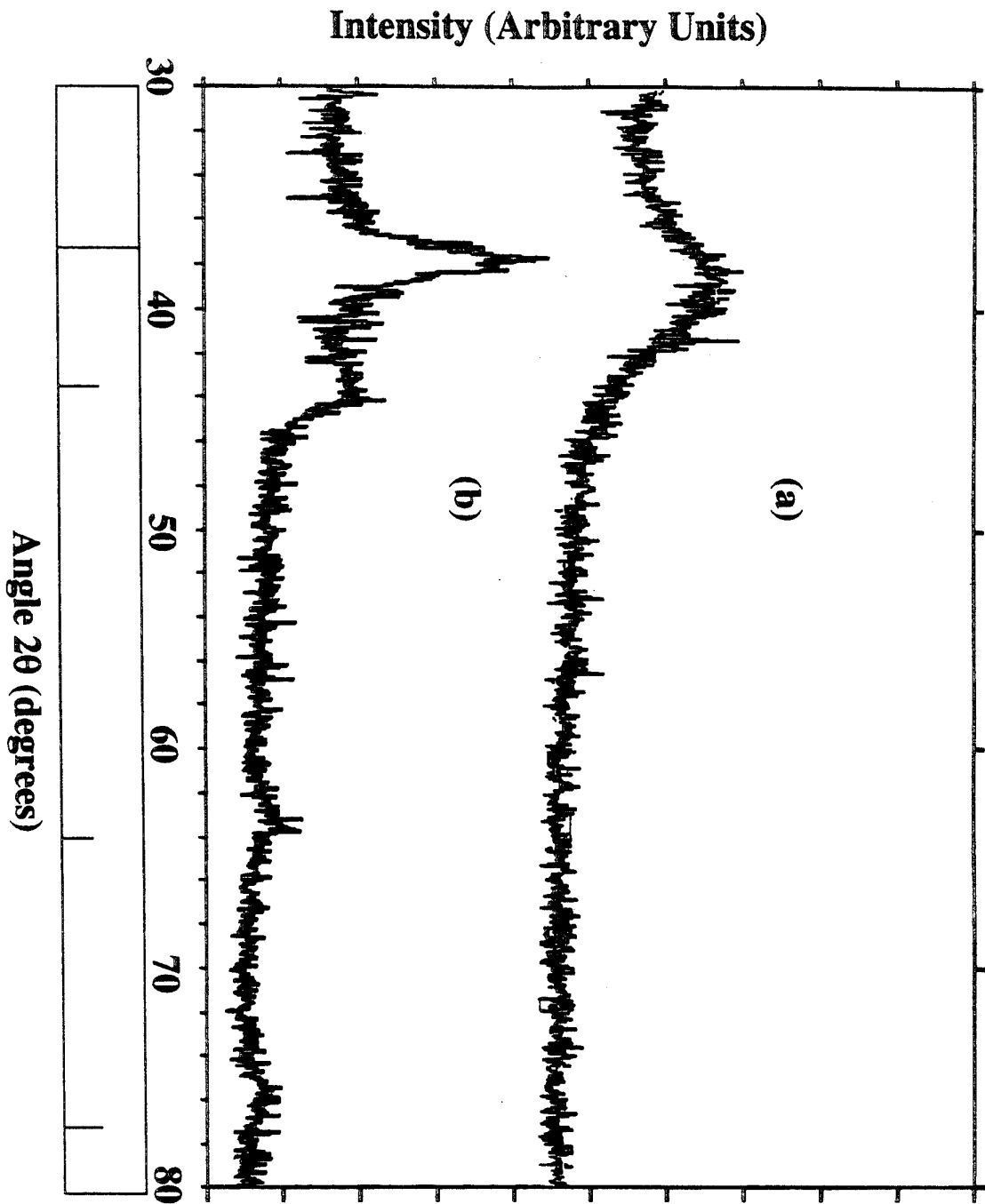
제 26항에 있어서, 상기 기판온도는 약 100℃ 내지 약 275℃인 것을 특징으로 하는 막형성방법.

도면

도면1

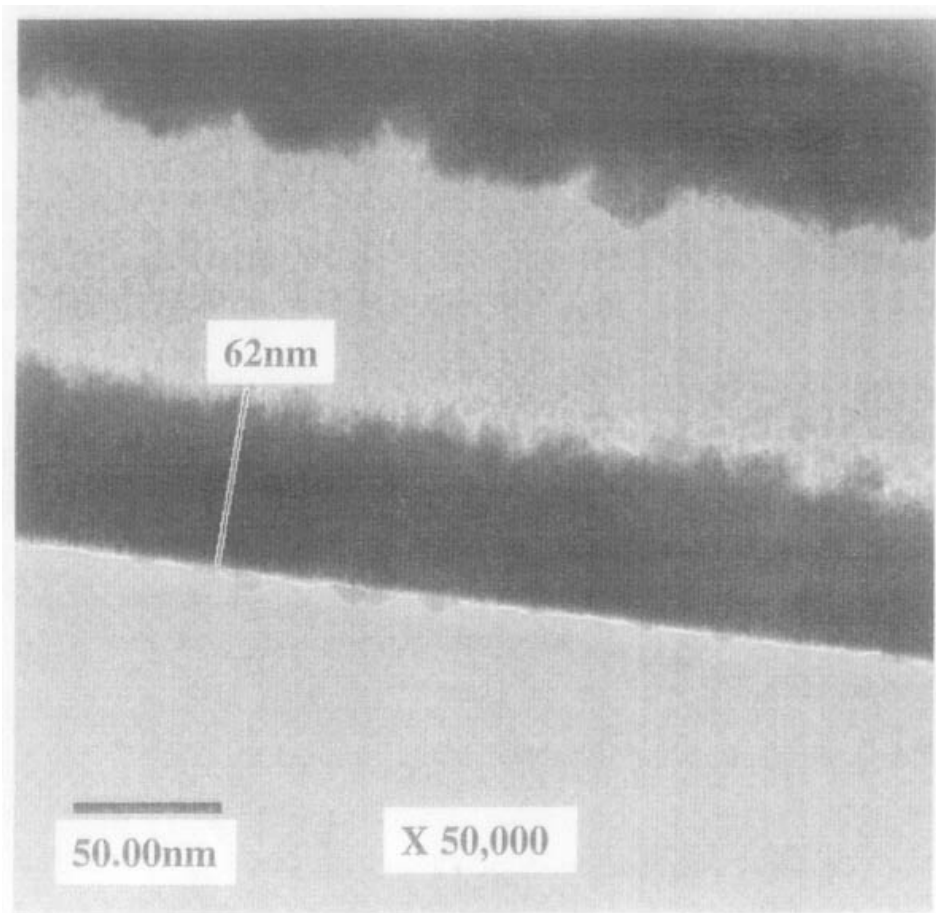


도면2

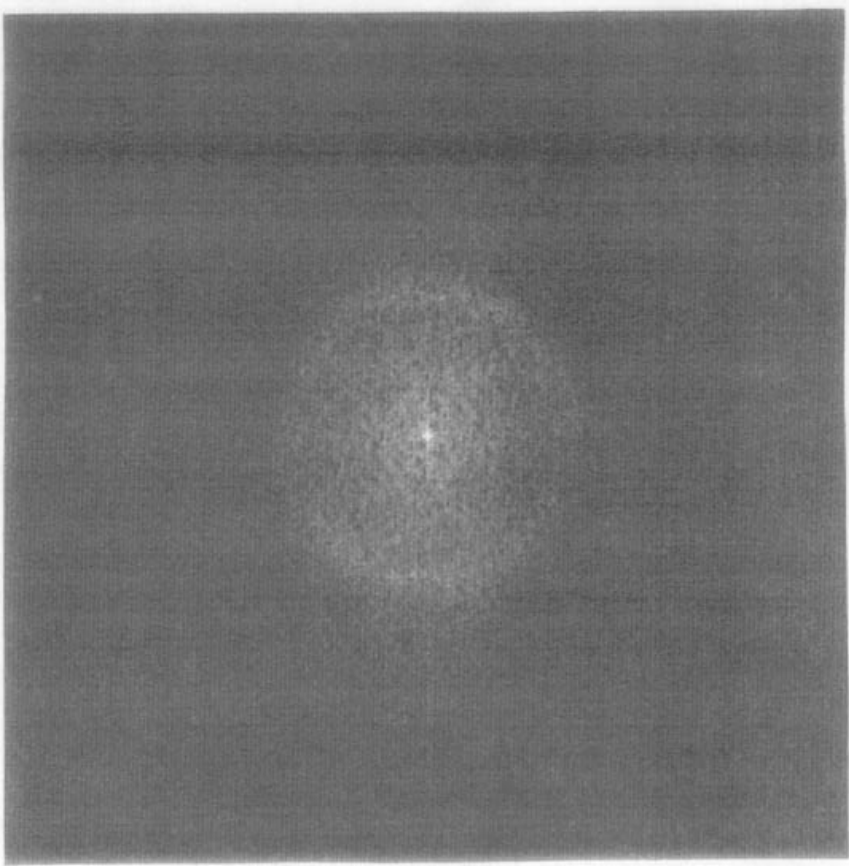


W₂N JCPDS
XRD PDF

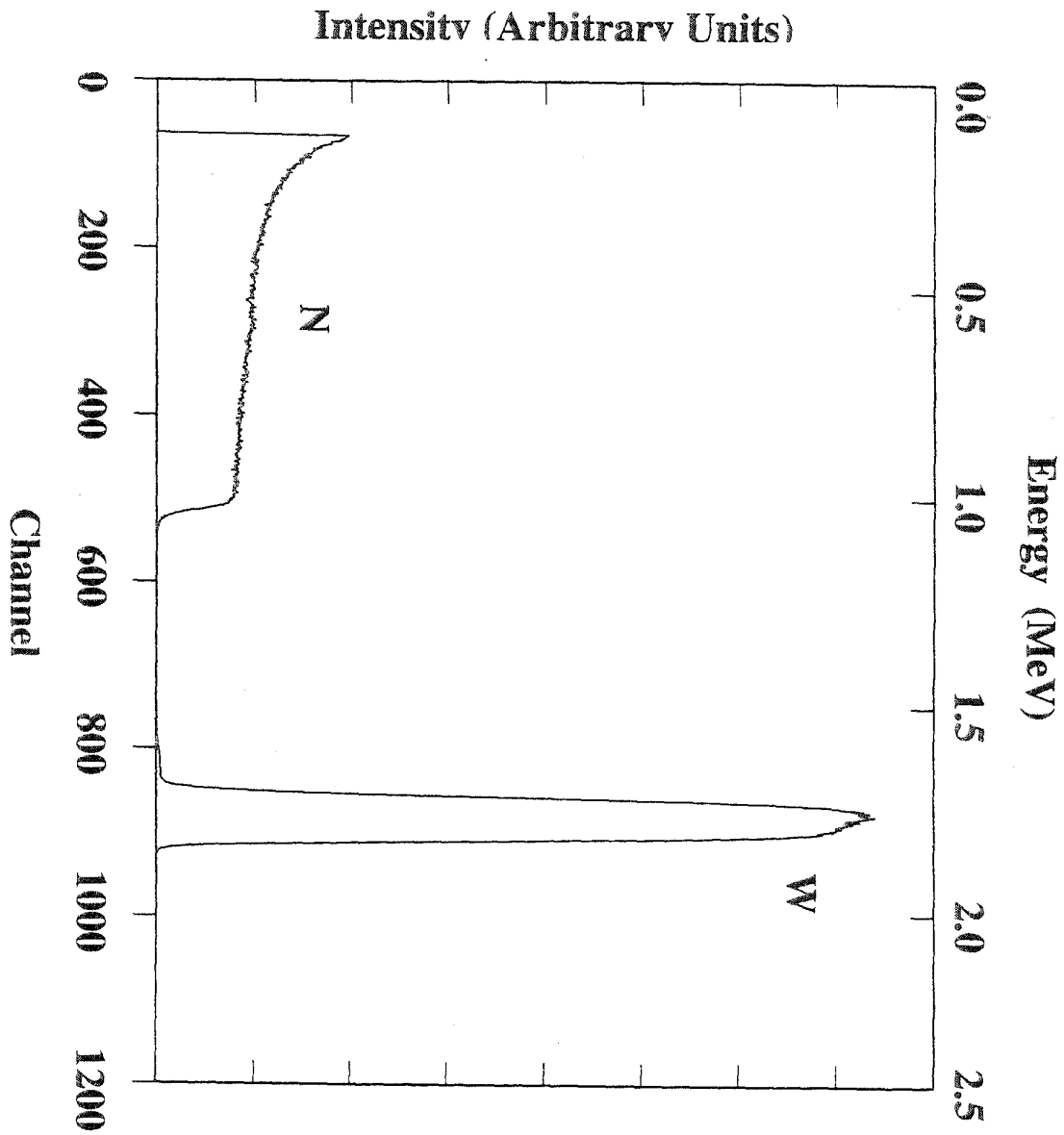
도면3



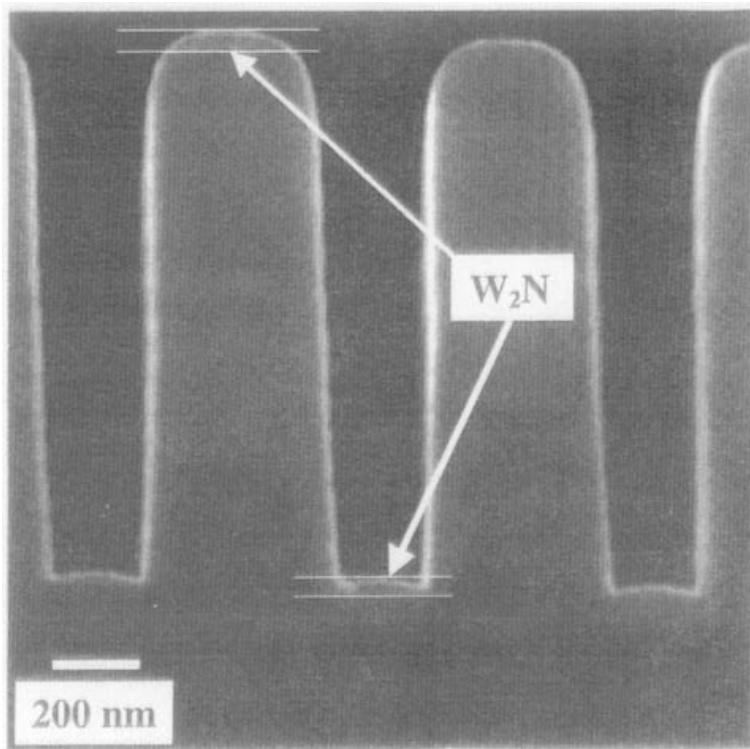
도면4



도면5

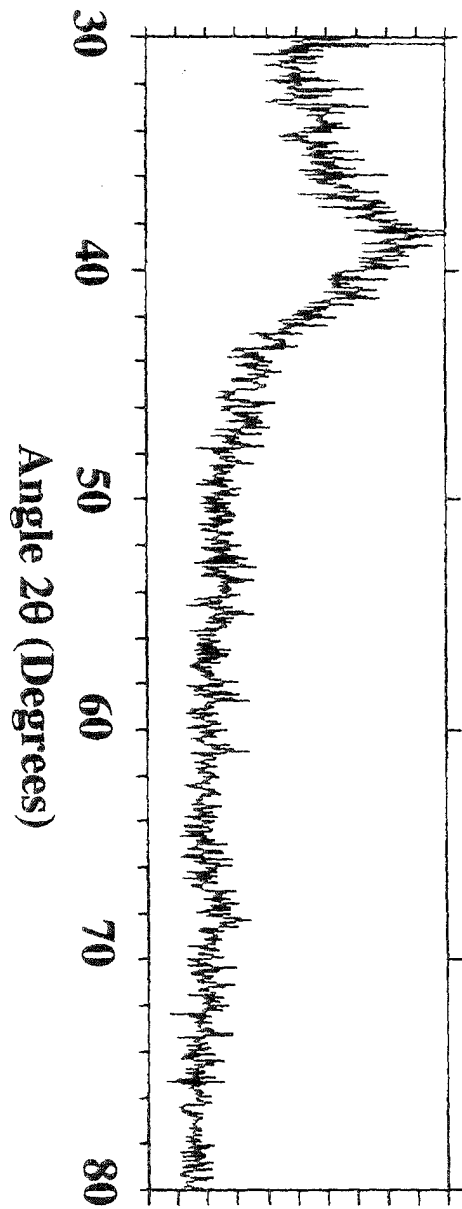


도면6

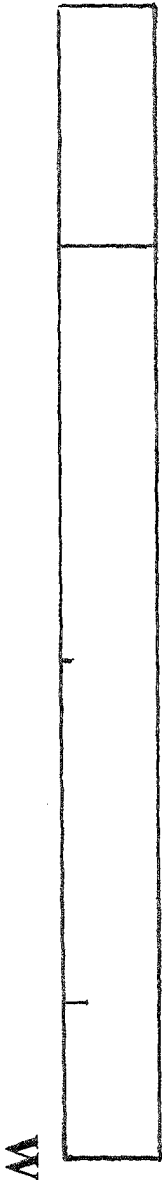


도면7

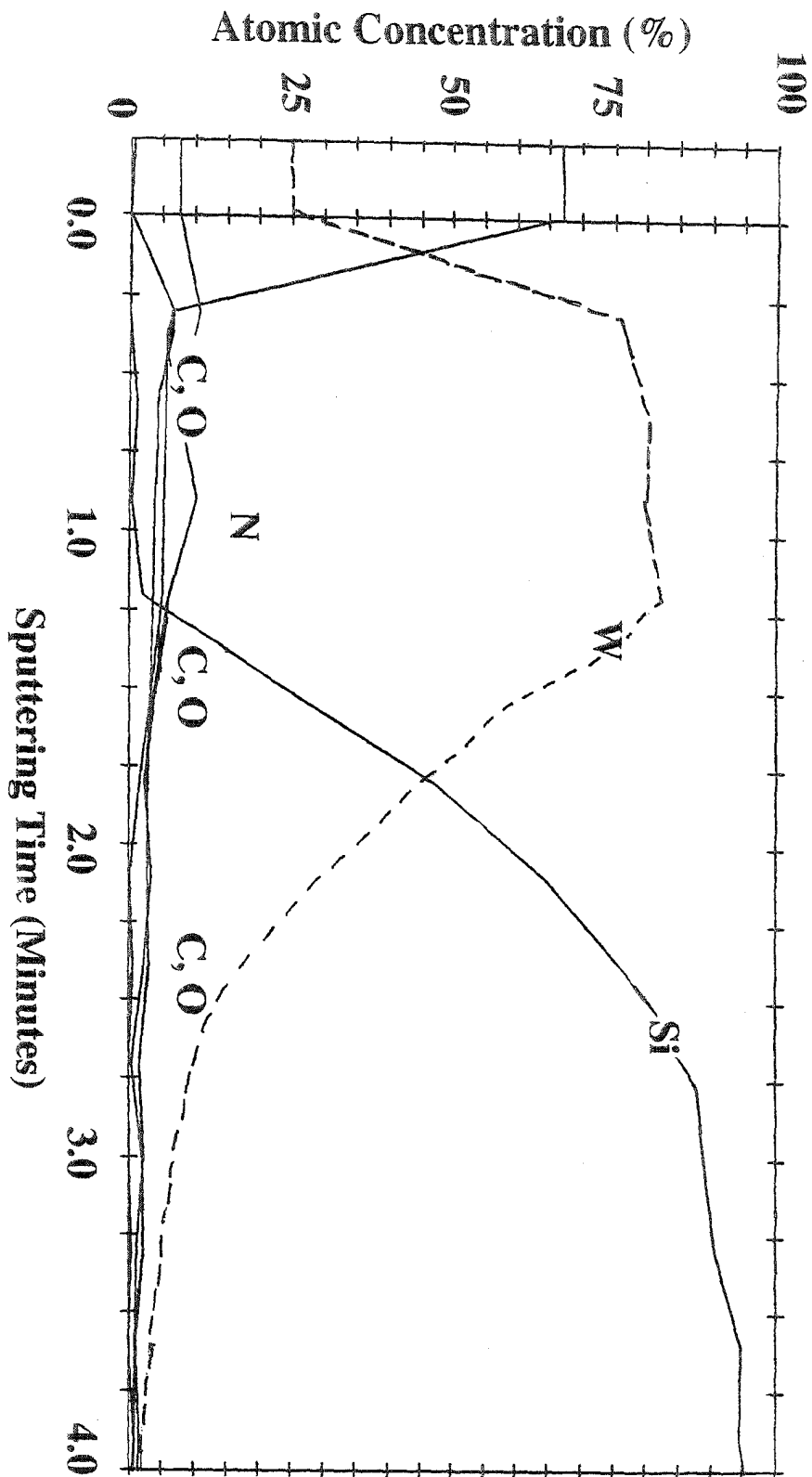
Intensity (Arbitrary Units)



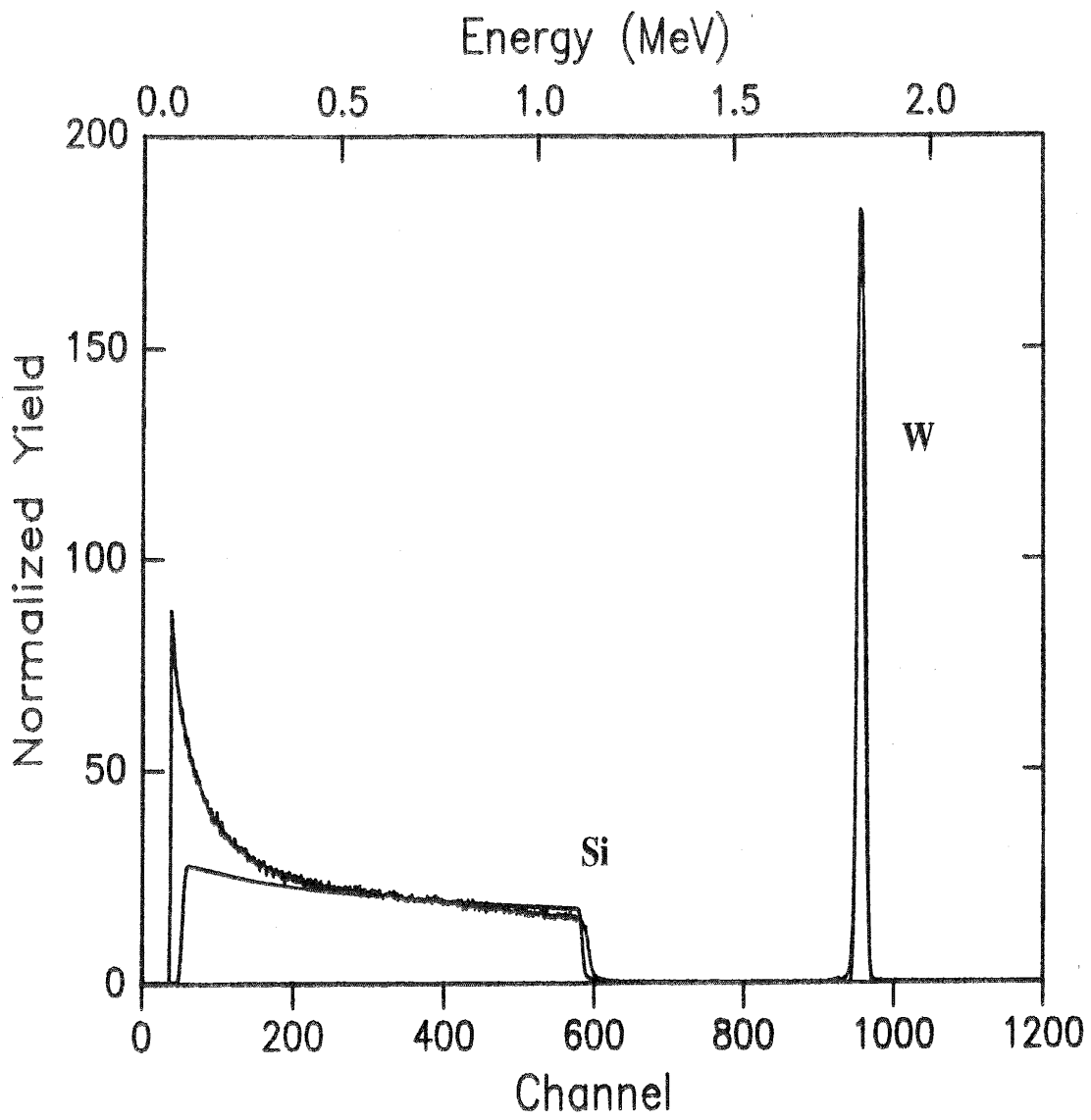
Tungsten



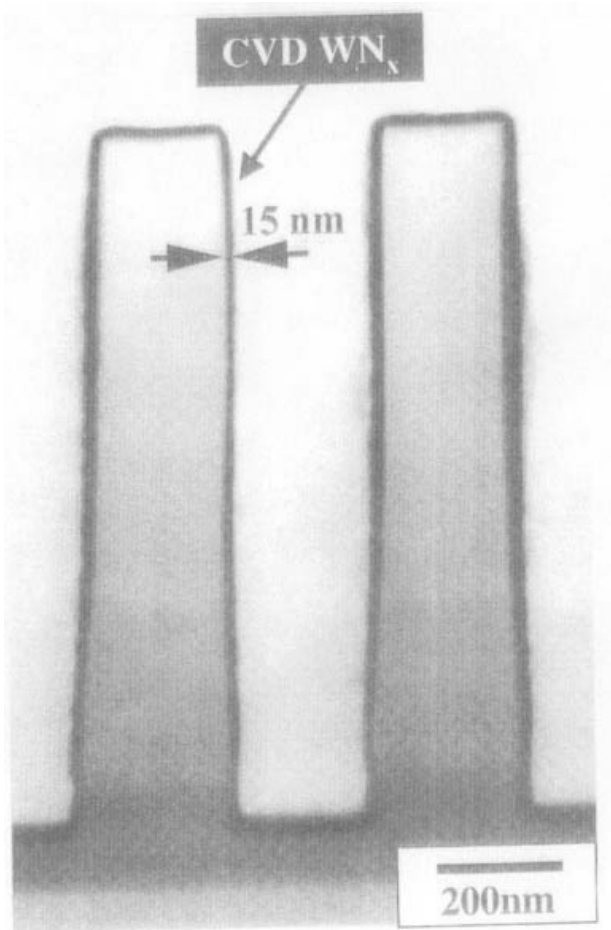
도면8



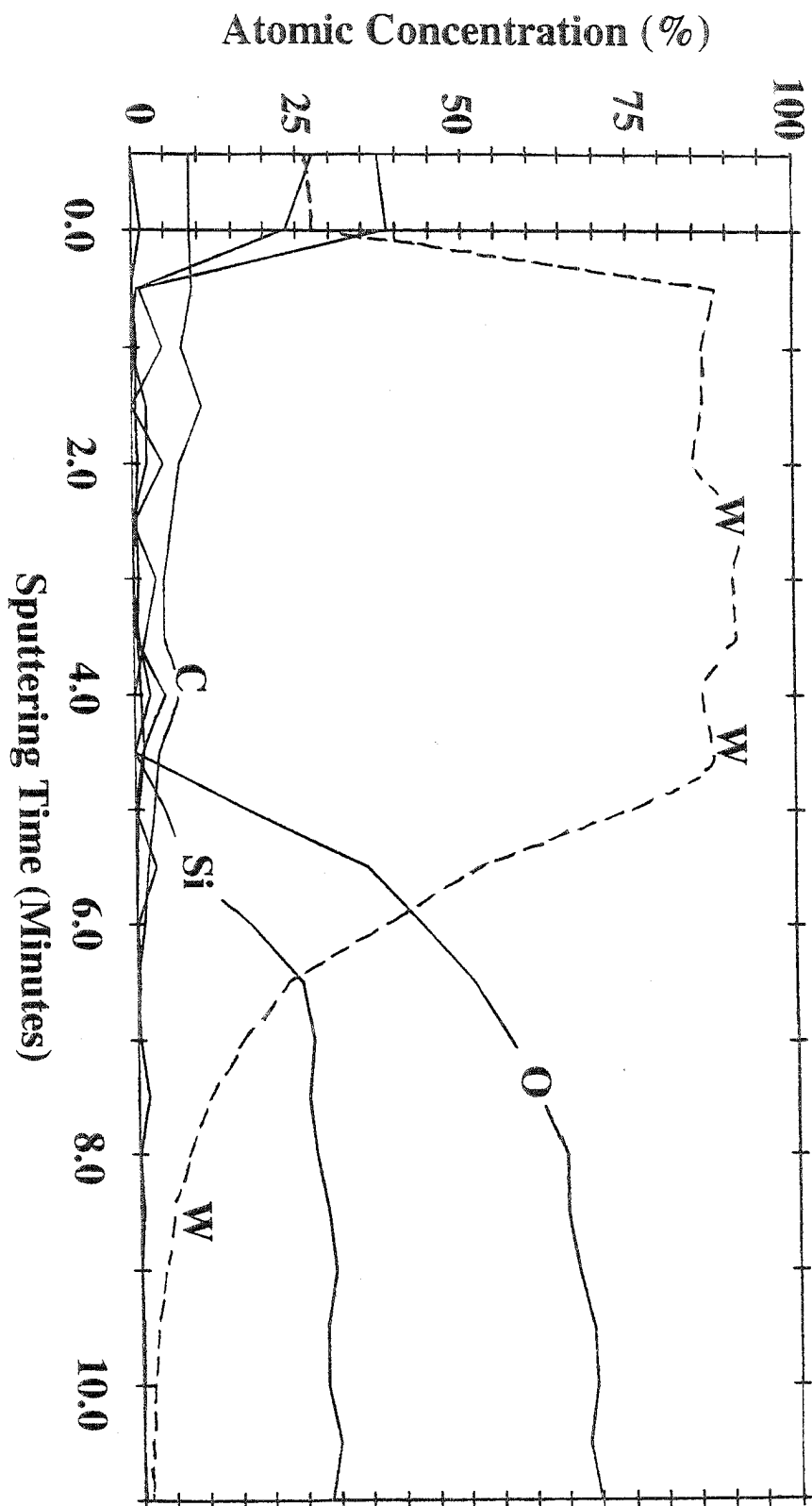
도면9



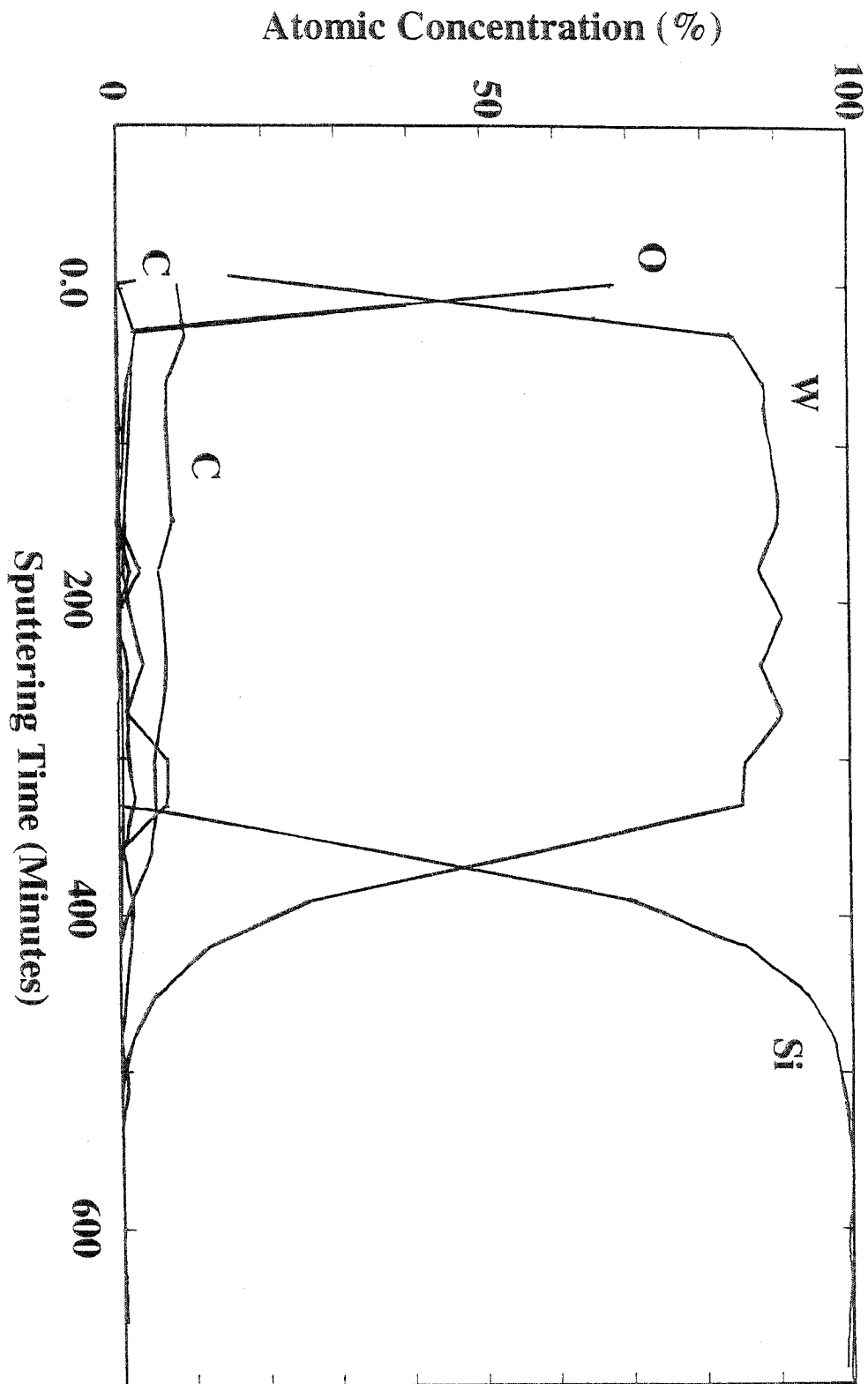
도면 10



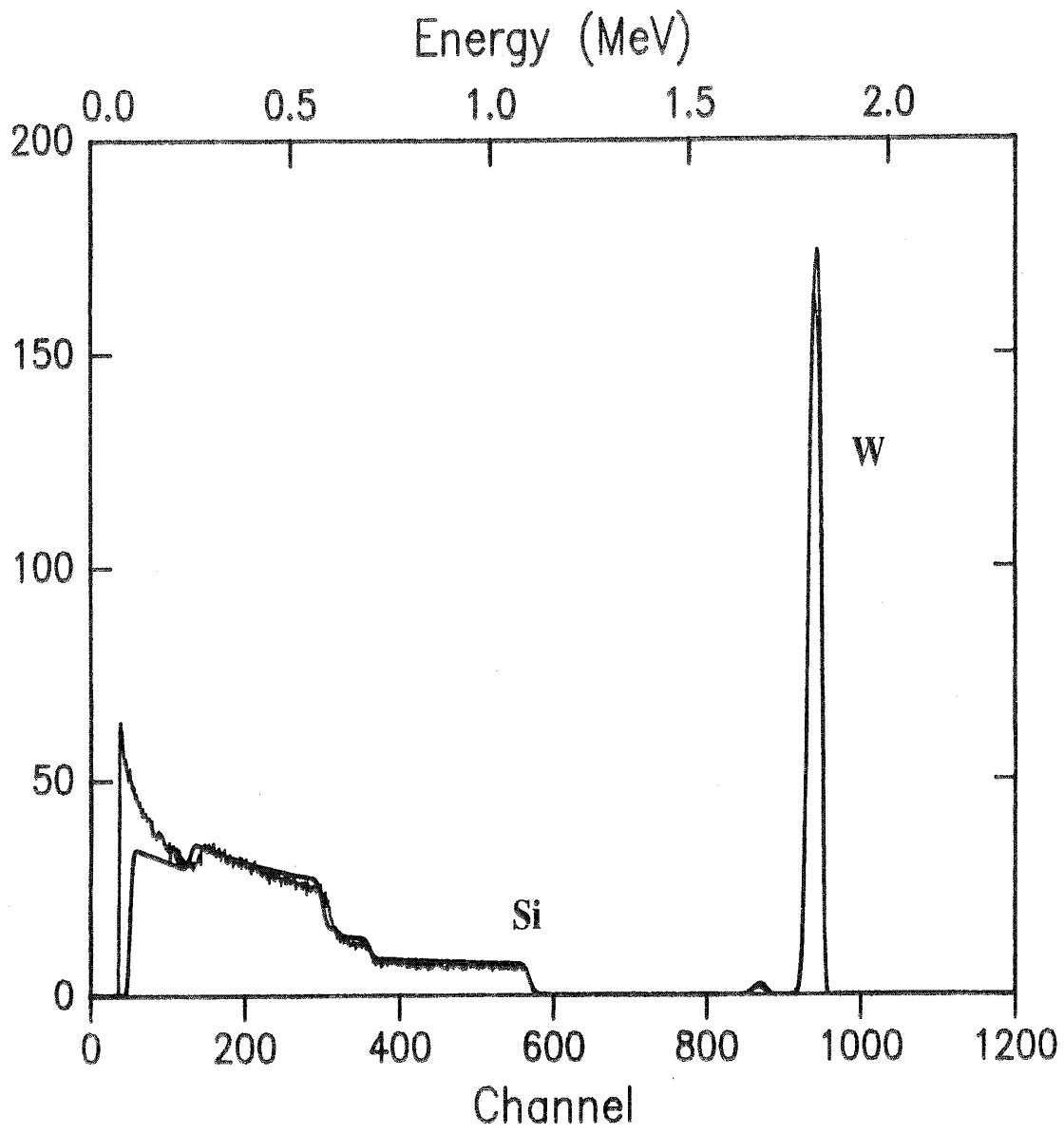
도면11



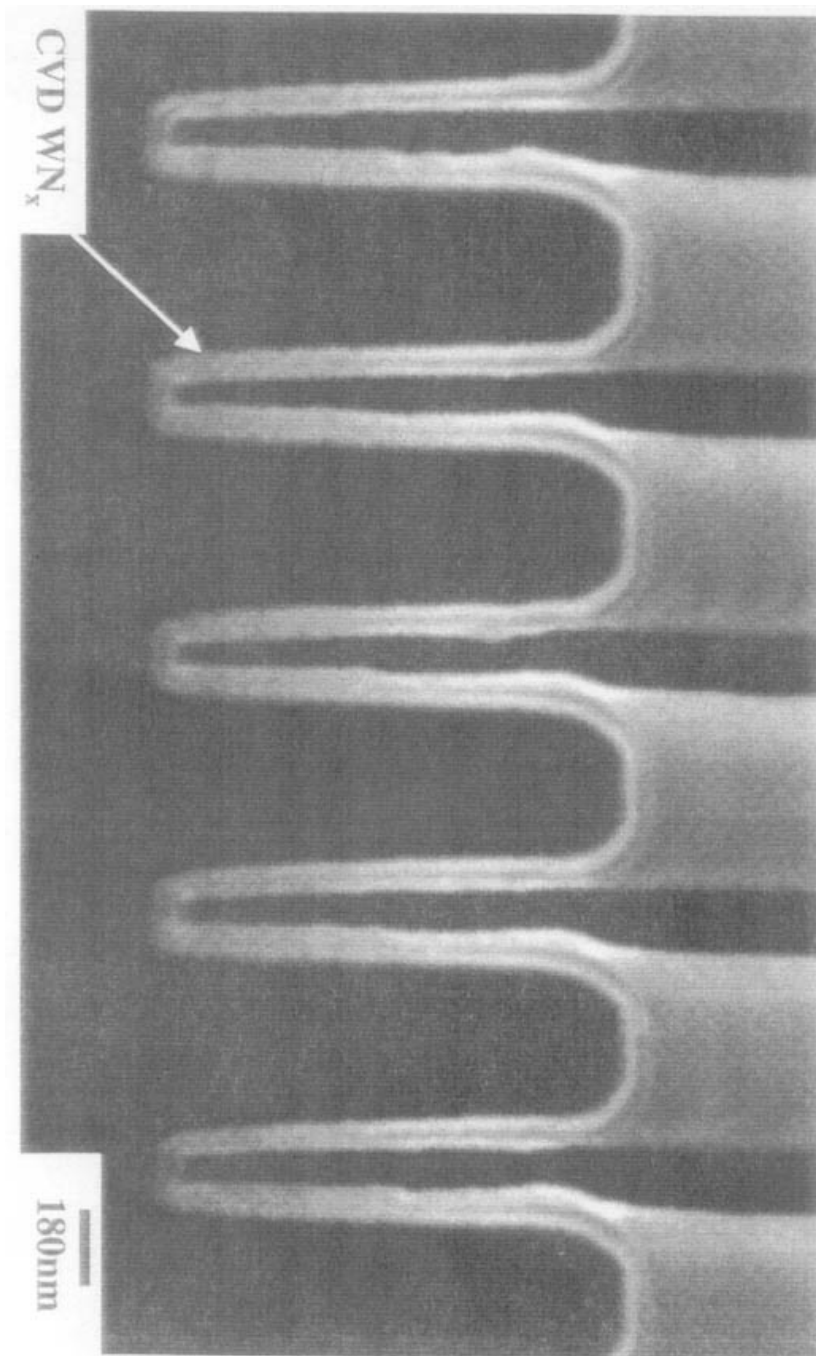
도면 12



도면 13



도면 14



도면 15

