

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. <sup>6</sup> C23C 16/34		(45) 공고일자	2000년04월01일
		(11) 등록번호	10-0250586
		(24) 등록일자	2000년01월05일
(21) 출원번호	10-1994-0700432	(65) 공개번호	특1994-0702232
(22) 출원일자	1994년02월14일	(43) 공개일자	1994년07월28일
번역문제출일자	1994년02월14일		
(86) 국제출원번호	PCT/US 92/06847	(87) 국제공개번호	WO 93/04214
(86) 국제출원일자	1992년08월13일	(87) 국제공개일자	1993년03월04일
(81) 지정국	AP ARIPO특허 : 말라위 수단 EP 유럽특허 : 오스트리아 스위스 리히텐슈타인 독일 덴마크 스페인 핀란드 영국 룩셈부르크 네덜란드 스웨덴 OA OAPI특허 : 부르키나파소 베냉 중앙아프리카 콩고 코트디부아르 카 메룬 가봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고 국내특허 : 오스트레일리아 바베이도스 불가리아 브라질 캐나다 헝가리 북한 일본 대한민국 스리랑카 마다가스카르 노르웨이 루마니아		
(30) 우선권주장	7/746.667	1991년08월16일	미국(US)
	7/833.023	1992년02월10일	미국(US)
(73) 특허권자	도쿄 엘렉트론 가부시키가이샤 히가시 데츠로 일본 도쿄도 미나토구 아카사카 5-3-6머티어리얼스 리써치 코퍼레이션 터 그널 야서		
(72) 발명자	미국 뉴욕 10962 오렌지버그 303 루트 560.		
	에릭 씨. 이치만		
	미합중국 아리조나 85044 피닉스 버딘 3619		
	브루스 에이. 섬머		
(74) 대리인	미합중국 아리조나 85044 피닉스 2034번 이스트 베이스라인 로오드 4420		
	마이클 제이. 첼리		
(74) 대리인	미합중국 아리조나 85283 템프 사우스 보나르덴 6750		
	이병호		

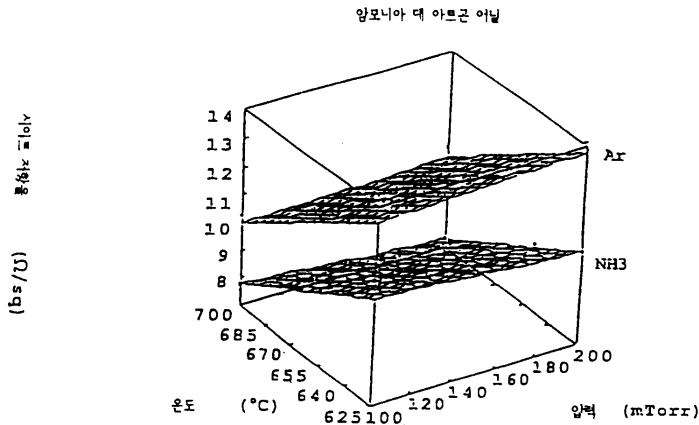
심사관 : 김수성

**(54) 저항율이 낮은 질화티탄 필름의 형성방법**

**요약**

화학 증기 침착에 의하여 규소 기재위에 저항성이 낮은 질화티탄 필름을 형성시키는 방법은 질화티탄 필름내에 동반된 염소원자와 화학적으로 반응하는 수소원자를 제공하기 위한 후침착(5) 암모니아 어닐을 포함한다. 질화티탄 필름은 반응실내에 규소 기재를 넣고, 반응실(10)내에서 규소 기재를 가열하고 반응실내에서  $TiCl_4$  가스 및  $NH_3$  가스 둘 다를 규소 기재로 초기에 통과시켜 규소 기재의 표면위에 질화티탄을 침착시키고, 반응실내에서  $TiCl_4$  가스의 유동을 중지한 후 규소 기재로  $NH_3$  가스(15)를 지속 통과시켜 침착된 질화티탄 필름에 보유된 잔여의 염소원자와 반응시켜 제거함으로써 침착된다.

## 대표도



## 영세서

## [발명의 명칭]

저항율이 낮은 질화티탄 필름의 형성방법

## [발명의 배경]

본 발명은 일반적으로 저압 화학 증착(low pressure chemical vapor deposition: LPCVD) 방법으로 질화티탄(TiN) 박막을 침착시킨 반도체 기판에 관한 것이며, 더욱 구체적으로, 이러한 TiN 필름의 저항율을 감소시키기 위하여 이러한 TiN 필름의 염소 함량을 감소시키는 방법에 관한 것이다.

## [선행 기술 분야에 대한 설명]

반도체 산업에서 반도체 장치용 차단 금속으로서 질화티탄(TiN) 박막을 사용하는 것은 널리 공지되어 있다. 이러한 TiN 박막은 화학 증착(CVD) 기술을 사용하여 침착시킬 수 있다. 차단 금속으로서의 이러한 TiN 박막은 알루미늄 접촉층이 하부 반도체 재료, 즉, 가장 통상적으로는 규소와 직접 접촉하는 것을 방지하기 위해 알루미늄 접촉층 형성 전에 반도체 접촉 영역에 침착시킬 수 있다. 이러한 TiN 필름은 특히 서브마이크론의 접촉부 내에서 반도체 기판 표면 전체에 양호한 스텝피복을 제공한다. 또한, 이러한 TiN 필름은 살리사이드(salicide)에 대한 접촉 저항이 적고 누출이 적으며 하부 반도체 기판에 대한 접착력이 탁월하고 열안정성이 높다. 또한, 이러한 TiN 필름은 후속 텅스텐 필름에 대한 접착력이 우수하다.

싱글 웨이퍼 코울드 월 반응기(single-wafer cold wall reactor)에서 저압 CVD(LPCVD) 방법을 사용하여 규소 기판 위에 TiN 박막을 침착시키는 방법이 문헌[참조: Sherman, "Growth and Properties of LPCVD Titanium Nitride as a Diffusion Barrier for Silicon Device Technology", J. Electrochem. Soc., Vol. 37, NO. 6, June 1990]에 기술되어 있다.

따라서, 본 발명의 목적은 규소 기판 위에 면적 저항이 낮은 질화티탄 필름을 형성시키는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 규소 기판 위에 염소 함량이 감소된 질화티탄 필름을 형성시키는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 이러한 질화티탄 필름을 침착시키기 위해 통상 사용되는 유동 가스를 바꾸지 않고 수행할 수 있거나 장치를 거의 개조하지 않고 수행할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

이러한 본 발명의 목적 및 기타 목적은 계속되는 본 발명에 대한 설명에 의해 당해 분야의 숙련가들에게 보다 명백해질 것이다.

## [발명의 요약]

간단히 설명하면, 본 발명의 바람직한 양태에 따르면, 본 발명은 반응 챔버 안에 규소 기판을 넣고, 반응 챔버 안에서 규소 기판을 가열하고, 먼저 반응 챔버 안으로 규소 기판 위로  $TiCl_4$  가스와  $NH_3$  가스 둘 다를 통과시켜 규소 기판 표면 위에 질화티탄을 침착시킨 다음,  $TiCl_4$  가스의 유동을 중단하고, 반응 챔버 안으로 규소 기판 위로 염소 원자와 반응성인 수소 함유 가스를 통과시킴으로써, 침착된 질화티탄 필름이 보유하는 잔류 염소 원자와 반응시켜 잔류 염소 원자를 제거하는 단계들을 포함함을 특징으로 하여, 화학 증착에 의해 규소 기판 위에 저항율이 낮은 질화티탄 필름을 형성시키는 방법에 관한 것이다.

언급된 수소 함유 가스는 바람직하게는  $NH_3$  가스이다. 본 발명의 바람직한 양태에 있어서,  $TiCl_4$  가스의 유동을 중단시킨 후에도 반응 챔버 안으로 규소 기판위로  $NH_3$  가스의 초기 유동을 계속 제공함으로써, 질화티탄 성장 사이클 종료 시점에서 후침착 공정으로서 질화티탄 필름에 보유된 잔류 염소 원자와 수소 원자를 반응시킨다. 수소 원자는 염소 원자와 반응하여 질화티탄 필름 표면을 이탈하는 기체 성분을 형성한다.

## [도면의 간단한 설명]

제1도는 후침착 아르곤 불활성 가스 어닐 단계와 후침착 암모니아( $\text{NH}_3$  가스) 어닐 단계 둘 모두에서 사용되는 온도 및 압력 범위에 걸친 침착된 질화티탄층의 면적 저항을 나타내는 3차원 플롯이다.

[바람직한 양태의 상세한 설명]

본 발명의 바람직한 양태에 있어서, 질화티탄 필름은 저압 화학 증착(LPCVD) 기술을 사용하여 규소 기판 위에 침착시킨다. 규소 웨이퍼를 반응 챔버 안에 넣고  $\text{TiCl}_4$  가스와  $\text{NH}_3$  가스를 규소 웨이퍼 위로 통과시킨다.  $\text{TiCl}_4$  가스와  $\text{NH}_3$  가스를 반응시켜 노출된 규소 웨이퍼 표면에 질화티탄(TiN) 필름을 침착시킨다.

그러나  $\text{TiCl}_4$  가스와  $\text{NH}_3$  가스로부터 침착된 LPCVD TiN 필름은 필름 속에 다량의 염소를 함유한다. 이 염소는 입자 경계 및 필름 계면에 밀집되어 있다. 결합되지 않고 잔류하는 염소 원자를 반응시켜 제거하기 위해  $\text{NH}_3$  가스를 사용하는 것이 필름의 염소 함량을 감소시키는 데 효과적이라는 것이 본 출원인에 의해 밝혀졌다. 본 출원인은 수소 원자가 염소 원자와 반응하여 질화티탄 필름으로부터 제거되는 HCl 가스를 형성할 수 있다고 생각한다.

결합되지 않고 잔류하는 염소 원자를 반응시켜 제거하기 위해  $\text{NH}_3$  가스를 사용하는 본 발명의 방법은 TiN 성장 사이클 종료시에 동일 반응계내에서 후침착 공정으로서 수행하는 것이 바람직하다.  $\text{NH}_3$  가스의 사용은 단순 확산 메카니즘, 예를 들면, 불활성 가스 형태의 아르곤 또는 질소의 사용(이는 모든 이용 가능한 염소원자를 제거하지 못한다)과는 상이하다. 예를 들면, 제1도의 플롯은 후침착 아르곤 어닐 단계와 후침착 암모니아( $\text{NH}_3$  가스) 어닐 단계 둘 모두에서 사용되는 온도 및 압력 범위에 걸친 침착된 질화티탄층의 면적 저항을 나타내는 것이다. 제1도에 나타난 바와 같이, 암모니아 어닐 단계를 수행하는 경우, 아르곤 어닐 단계에 비해 면적 저항이 계속 저하된다. 본 출원인의 생각으로는 불활성 대기하에서의 표준 후침착 어닐 처리가 필름을 통한 염소 원자의 확산을 단순히 활성화시키기는 하지만 이 확산 메카니즘이 결합된 염소 원자를 입자 경계로부터 반응적으로 분리시키지는 못한다.

동일 반응계 내에서의 암모니아 어닐 단계의 사용은 2개의 목적을 달성시킨다. 첫째는 질화티탄 필름의 염소 함량을 약 2내지 0.7%로 감소시킬 수 있으며, 이에 따라 필름의 저항율도 감소시킬 수 있는 것이다. 둘째는 면적 저항의 균일성이 약 8내지 4%향상되는 것이다.

본 발명의 실시에서, 단일 웨이퍼 LPCVD TiN 반응기를 사용하는 것이 바람직하다. 어닐 단계 동안 반응기 안의 온도 범위는 약 600내지 700°C이며 650 내지 680°C의 온도 범위가 바람직하다. 반응기 안에 바람직한 압력 범위는 115 내지 300mTorr이다. 바람직한 가스 유량 범위는  $\text{TiCl}_4$  가스의 경우에는 10sccm이고  $\text{NH}_3$  가스의 경우에는 100sccm이며, 여기서 용어 "sccm"은 표준  $\text{cm}^3/\text{min}$ 을 의미한다. 반응 챔버의 가스 주입 매니폴드를 통과하는 유량을 평형화시키기 위해, 유량이 30sccm인 아르곤 가스 캐리어를 반응기 안으로의 주입 전에  $\text{TiCl}_4$  가스 유로에 가한다.  $\text{TiCl}_4$  가스와  $\text{NH}_3$  가스를 반응 챔버 안으로 주입하기 전의 가스 매니폴드 속에서의 이들 가스의 혼합을 방지하기 위해 이들 가스를 2개의 상이한 주입 포트(port) 세트를 통해 주입한다.

바람직한 양태에 있어서, TiN 필름의 침착은 60초 동안 수행하고 이어서 암모니아 어닐을 60초 동안 수행한다. 어닐 기간이 길어질수록 저항율은 더욱 향상된다. 물론, 암모니아 어닐 기간은 온도에 부분적으로 의존한다. 650 내지 680°C 범위내의 어닐 온도의 경우, 어닐 시간은 30 내지 90초로 다양할 수 있다. 저온에서 동일한 저항율을 얻기 위해서는 더욱 긴 어닐 시간이 필요하다. 침착 단계후 어닐 시간을 30 내지 45초로 단축시키기 위해 반응 챔버의 온도를 빠르게 상승시킬 수는 있지만, 종종, 침착 단계 및 어닐 단계를 동일 온도에서 수행할 수 있다.

침착 단계 동안 단순히  $\text{TiCl}_4$  가스에 비해  $\text{NH}_3$  가스의 %만을 증가시킴으로써 염소 원자가 질화티탄 필름 속에 보유되는 경향을 감소시킬 수 있다는 것이 본 출원인에 의해 이론화되어 있었다. 그러나, 본 출원인은 수행한 실험으로 이러한 사실을 입증하지는 못했다.

질화티탄 필름의 저항율을 감소시킴으로써 하부 규소와 상부 금속 접속 네트워크 간의 직렬 저항이 감소된다. 또한, 질화티탄 필름의 면적 저항을 더욱 균일하게 하여 반도체 웨이퍼 상의 작동 회로의 수율을 증가시킴으로써, 이러한 회로에 대한 제조비용을 절감시켰다.

필요한 경우, 암모니아 어닐 후침착 단계를 질화티탄 필름 침착 단계를 수행하는 LPCVD 반응 챔버와 다른 반응 챔버에서 수행할 수 있다. 이러한 방법은 필름 침착 단계 및 후침착 어닐 단계가 중앙에 위치하는 기판 운반 구획실(이는 산소를 함유하지 않는 제어된 진공 환경하에 있는 기판을 필름 침착 LPCVD 반응 챔버로 운반시키고, 이어서 필름 침착 LPCVD 반응 챔버로부터 후침착 암모니아 어닐 반응 챔버로 운반시키고, 이후에 후침착 암모니아 어닐 반응 챔버로부터 추가의 가공 및 저장을 위해 카세트 속으로 연속적으로 운반시킨다)을 갖는 클러스터 톨의 각각의 반응 챔버에서 수행되는 경우에 유용할 수 있다. 각각의 후어닐 반응 챔버의 온도는 필름 침착 LPCVD 반응 챔버의 온도와 동일하거나 상이할 수 있으며, 더 높거나 낮을 수 있다.

다른 방법으로는, 기판을 필름 형성 단계 후에 LPCVD 반응 챔버로부터 꺼내서 통상의 제어되지 않은 산소 함유 공기 대기 조건하에서 독립형 후어닐 반응 챔버(이는 LPCVD 반응 챔버로부터 물리적으로 분리되고 산소를 함유하지 않는 제어된 대기 및/또는 진공 기판 운반 구획실을 통해 서로 연결되지 않는다)로 운반할 수 있다. 상기 언급된 클러스터 톨 배열에서와 같이, 독립형 후어닐 반응 챔버의 온도는 필름 형성 LPCVD 반응 챔버의 온도와 상이할 수 있으며, 더 높거나 낮을 수 있다.

## (57) 청구의 범위

### 청구항 1

반응 챔버 안에 규소 기판을 넣는 단계(a), 반응 챔버 안에서 규소 기판을 가열하는 단계(b), 반응 챔버 안에서  $\text{TiCl}_4$  가스와  $\text{NH}_3$  가스 둘 다를 규소 기판 위로 통과시켜 규소 기판 표면에 질화티탄을 침착시키는 단계(c)(이때, 침착된 필름은 염소 원자를 함유하고 면적 저항율이 있다) 및 반응 챔버 안으로 규소 기판 위로의  $\text{TiCl}_4$  가스의 유동을 중단하면서  $\text{NH}_3$  가스의 유동은 계속 진행하여 침착된 질화티탄 필름에 보유된 잔류 염소 원자와 반응시킴으로써 필름의 염소 함량을 감소시키고 필름 면적 저항율을 낮추는 단계(d)를 포함함을 특징으로 하여, 화학 증착법으로 규소 기판 위에 저항율이 낮은 질화티탄 필름을 형성시키는 방법.

## 청구항 2

제1항에 있어서, 단계(c)와 단계(d) 동안 반응 챔버 안의 온도가 동일한 방법.

## 청구항 3

제1항에 있어서, 단계(d) 동안 반응 챔버 안의 온도 범위가 600내지 700℃인 방법.

## 청구항 4

제1항에 있어서, 단계(d) 동안 반응 챔버 안의 압력 범위가 115 내지 300mTorr인 방법.

## 청구항 5

제1항에 있어서, 반응 챔버 안에서 규소 기판 위로의  $\text{NH}_3$  가스의 유동이  $\text{TiCl}_4$  가스의 유동 중지 후 30 내지 90초 동안 계속되는 방법.

## 청구항 6

반응 챔버 안에 규소 기판을 넣는 단계(a), 반응 챔버 안에서 규소 기판을 가열하는 단계(b), 반응 챔버 안에서  $\text{TiCl}_4$  가스와  $\text{NH}_3$  가스 둘 다를 규소 기판 위로 통과시켜 규소 기판 표면에 질화티탄을 침착시키는 단계(c)(이때, 침착된 필름은 염소 원자를 함유하고 면적 저항율이 있다) 및 반응 챔버 안에서  $\text{TiCl}_4$  가스의 유동을 중단하면서 규소 기판 위로 염소와 반응성인 수소 함유 가스를 통과시켜 침착된 질화티탄 필름에 보유된 잔류 염소 원자와 반응시킴으로써 필름의 염소 함량을 감소시키고 필름 면적 저항율을 낮추는 단계(d)를 포함함을 특징으로 하여, 화학 증착법으로 규소 기판 위에 저항율이 낮은 질화티탄 필름을 형성시키는 방법.

## 청구항 7

제1항에 있어서, 단계(a)와 단계(b)가 이들 단계 사이에서 기판을 꺼낼 필요없이 동일한 반응 챔버 안에서 수행되는 방법.

## 청구항 8

제1항에 있어서, 단계(a)와 단계(b)가 상이한 반응 챔버 안에서 수행되고 기판이 상이한 반응 챔버들을 서로 연결시키는 진공으로 유지되는 유지된 운반실을 통해 상이한 반응 챔버들 사이로 운반되는 방법

## 청구항 9

제8항에 있어서, 상이한 반응 챔버들 사이로의 기판의 운반동안 운반실이 산소를 함유하지 않는 상태로 유지되는 방법

## 청구항 10

제1항에 있어서, 단계(a)와 단계(b)가 상이한 반응 챔버들 안에서 수행되고 기판이 공기 대기하에서 상이한 반응 챔버들 사이로 운반되는 방법

**도면**

도면1

