



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.

H01L 21/28 (2006.01)

(45) 공고일자

2006년12월01일

(11) 등록번호

10-0653337

(24) 등록일자

2006년11월27일

(21) 출원번호

10-2001-7001891

(65) 공개번호

10-2001-0072473

(22) 출원일자

2001년02월13일

(43) 공개일자

2001년07월31일

심사청구일자

2004년08월09일

번역문 제출일자

2001년02월13일

(86) 국제출원번호

PCT/US1999/018430

(87) 국제공개번호

WO 2000/10197

국제출원일자

1999년08월13일

국제공개일자

2000년02월24일

(81) 지정국

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, 아이슬랜드, 일본, 케냐, 키르키즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크맨, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 남아프리카, 그라나다, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도네시아, 인도, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크맨,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우,

(30) 우선권주장

60/096,616

1998년08월14일

미국(US)

09/373,295

1999년08월12일

미국(US)

(73) 특허권자

골드스타인 아베리 엔.

미국 48070 미시간주 헌팅튼 우즈 와이오밍 26336

(72) 발명자

골드스타인 아베리 엔.

미국 48070 미시간주 헌팅튼 우즈 와이오밍 26336

(74) 대리인

송만호

유미특허법인

심사관 : 이우식

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 집적 회로 트렌치 형상 및 그 제조 방법

(57) 요약

미소 결정 용액을 이용하여 집적 회로 웨이퍼의 트렌치와 비아 내에 마이크로일렉트로닉 구조물을 형성하는 것에 대해 개시된다. 미소 결정 용액은 웨이퍼 표면에 넘치도록 도포된다. 용제는 웨이퍼 표면 내의 트렌치 리세스로 스며든다. 이 프로세스에서 용액에 용해된 또는 서스펜션된 미소 결정은 이를 영역 내로 옮겨진다. 용제는 미소 결정이 리세스 내의 수축성 용제 풀(pool) 내에 집중되도록 하는 리세스에 비해 웨이퍼 플래토우(plateau)로부터 아주 빠르게 휘발된다. 미소 결정은 드라이 트렌치 내에 남아 있게 된다. 미소 결정을 소결 또는 용융시킬 정도로 충분한 온도로 웨이퍼를 가열하게 되면 벌크 다결정 영역이 형성된다. 미소 결정 용액 피착과 동시에 가열이 실시된다. 약 5 나노미터 이하의 구리 미소 결정이 350 °C 이하의 온도에서 배선 형성에 특히 적합하다.

특허청구의 범위

청구항 1.

구조물 제조 방법에 있어서,

2 내지 20 나노미터의 직경을 갖는 금속 함유 미소 결정을 포함하는 용제를 트렌치 컷을 구비한 웨이퍼에, 상기 용제가 상기 트렌치를 완전히 채우도록 도포하는 단계; 및

상기 웨이퍼를 가열하여 상기 미소 결정으로부터 연속한 다결정 영역을 상기 트렌치 내에 형성하는 단계
를 포함하는 것을 특징으로 하는 구조물 제조 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 미소 결정은 알루미늄, 구리, 금, 은, 망간, 몰리브덴, 니켈, 팔라듐, 백금, 주석, 아연, 탄탈륨, 티타늄, 그 합금, 산화물, 질화물, 및 인화물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 재료로 구성된 것을 특징으로 하는 구조물 제조 방법.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 미소 결정은 상기 용제 내에 용해되는 것을 특징으로 하는 구조물 제조 방법.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 용제는 고착제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 구조물 제조 방법.

청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 도포와 상기 가열은 동시에 수행되는 것을 특징으로 하는 구조물 제조 방법.

청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 미소 결정은 구리인 것을 특징으로 하는 구조물 제조 방법.

청구항 7.

제1항에 있어서, 상기 연속한 다결정 영역은 소결된 미소 결정을 포함하는 것을 특징으로 하는 구조물 제조 방법.

청구항 8.

제1항에 있어서, 상기 연속한 다결정 영역은 용융된 미소 결정을 포함하는 것을 특징으로 하는 구조물 제조 방법.

청구항 9.

제1항에 있어서, 상기 웨이퍼는 350 °C 이하로 가열되는 것을 특징으로 하는 구조물 제조 방법.

청구항 10.

제2항에 있어서, 상기 구조물은 중간층이고, 상기 미소 결정은 티타늄, 티타늄 질화물, 탄탈륨, 및 탄탈륨 질화물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 구조물 제조 방법.

청구항 11.

마이크로일렉트로닉 배선을 제조하는 방법에 있어서,

2 내지 10 나노미터의 직경을 갖는 용해성 구리 미소 결정을 포함하는 용액을 트렌치 컷을 구비한 웨이퍼에, 상기 용체가 상기 트렌치를 완전히 채우도록 도포하는 단계; 및

상기 웨이퍼를 가열하여 상기 트렌치와의 연속한 다결정 구리 배선을 형성하는 단계

를 포함하는 것을 특징으로 하는 마이크로일렉트로닉 배선 제조 방법.

청구항 12.

제11항에 있어서, 상기 도포와 상기 가열은 동시에 수행되는 것을 특징으로 하는 마이크로일렉트로닉 배선 제조 방법.

청구항 13.

제11항에 있어서, 상기 용액 도포 단계는 스픈 코팅을 포함하는 것을 특징으로 하는 마이크로일렉트로닉 배선 제조 방법.

청구항 14.

제11항에 있어서, 상기 용액 도포 단계는 스프레이 코팅을 포함하는 것을 특징으로 하는 마이크로일렉트로닉 배선 제조 방법.

청구항 15.

서로 전기적으로 접촉하며, 웨이퍼 기판 내의 기존의 리세스에 완전히 충전되어 형성된 미소 결정 영역을 포함하는 마이크로일렉트로닉 구조물.

청구항 16.

제15항에 있어서, 상기 영역은 2 내지 10 나노미터의 치수를 갖는 것을 특징으로 하는 마이크로일렉트로닉 구조물.

청구항 17.

제15항에 있어서, 상기 영역은 알루미늄, 구리, 금, 은, 망간, 몰리브덴, 니켈, 팔라듐, 백금, 주석, 아연, 탄탈륨 및 은, 티타늄, 그 합금, 산화물, 질화물, 및 인화물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 원소 또는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 마이크로일렉트로닉 구조물.

청구항 18.

제15항에 있어서, 상기 영역은 구리를 포함하는 것을 특징으로 하는 마이크로일렉트로닉 구조물.

청구항 19.

삭제

청구항 20.

삭제

청구항 21.

삭제

청구항 22.

삭제

명세서

기술분야

<관련 출원>

본 출원은 1998년 8월 14일자로 출원되었고 본 명세서에 참조로 포함된 임시 특허 출원 제 60/096, 616호의 이익을 주장 한다.

본 발명은 마이크로일렉트로닉 트렌치 형상(trenched feature) 형성에 관한 것으로, 특히 미소결정 용액으로부터 배선 (interconnect)을 형성하는 것에 관한 것이다.

배경기술

집적 회로는 반도전 영역들(semiconducting domains) 간에 신호를 전달하기 위해 반도전 영역들 간의 도전성 배선을 필요로 한다. 더욱 더 빠른 마이크로프로세서를 만들기 위해서는 도전성은 우수하면서도 크기는 더 작은 배선 재료가 요구된다.

마이크로일렉트로닉 효율이 증가함에 따라 배선의 크기는 감소되어 왔으며, 배선 형상의 도전성을 증가시키려는 노력이 있어왔다. 훨씬 더 작은 배선가 현재 요구되고 있다.

서브 $0.25 \mu\text{m}$ IC에 있어서는 Al로부터 Cu로의 금속화 전이와 동시에 배선의 급속한 미세화가 일어나고 있다. Al에서 Cu로의 전이에 따라서 배선 형성 방법이 변화되었다. AL은 블랭킷(blanket)층으로서 피착된 다음에 반응성 이온 에칭에 의해 패턴화되지만, Cu 배선은 미리 형성되어 있는(상감(damascene)) 트렌치와 비아(via) 내로 증착에 의해 형성된 후에 화학적 기계적 연마(CMP) 처리된다.

배선 폭이 감소하고 면적비가 증가함에 따라 종래의 진공 증착 기법은 이론적인 해상(resolution) 한계에 근접한다. 깊고, 좁은 트렌치와 비아는 우선적으로 상감 형상 에지에서 재료를 모으게 되고, 이는 무효한 형성에 이르게 된다. 블랭킷과 선택적 화학 증착(CVD)은 배선 트렌치를 채우는데 입증된 능력을 가진 확고히 확립된 Cu 증착 기법이다.(A.E. Kaloyeros and M.A. Fury, MRS Bull., (June 1993), pp. 22-29)

그럼에도 불구하고, CVD는 본질적으로 유핵 사이트(nucleation site)를 가진 기판의 다른 부분에 비해 우선적으로 트렌치를 채우지는 못한다. CVD와는 달리, 본 발명에서 제시된 방법은 트렌치와 관련된 차등 용제(differential solvent) 증착에 기초하여 트렌치 내로 Cu를 우선적으로 피착시키고, 이것으로서 더욱 양호하게 작용하는 것으로, 즉 트렌치 폭은 더 좁아지고 면적비는 더 커지는 것으로 예상된다. 부가적으로, 결정 성장을 보장하기 위하여 CVD 중에 IC 기판을 가열하게 되면 기판 사의 미세 구조가 열화된다. 따라서 반도체 산업은 저온에서 보다 낮은 온도에서, 그리고 이상적으로는 보다 낮은 비용으로 보다 높은 해상도를 달성할 수 있는 배선 형성 프로세스를 필요로 한다.

원자와 벌크 재료 사이의 메조스코픽(mesoscopic) 크기 영역은 특이한 성질을 갖고 있다. 메조스코픽 시스템은 집단적인 원자 행동을 보이나 양자화 효과를 배제할 정도로 충분한 정도는 아니다. 메조스코픽 시스템과 관련된 많은 특이한 열역학적 그리고 분광학적인 이상성(anomaly)은 표면 효과에 기여할 수 있다. 연구에 의하면 표면 에너지는 벌크 Au 및 Pt(C. Solliard and M. Flueli, Surf. Sci. 156, (1985), pp. 487-494), 및 Al(J. Wolterdorf, A.S. Nepijko and E. Pippel, Surf. Sci. 106, (1981), pp. 64-72)에 대한 것보다 미소결정에 대한 것이 10 내지 400% 더 큰 것으로 나타나 있다. 벌크에서는 표면 원자는 표면 효과가 그다지 중요하지 않을 정도의 적은 비율을 나타낸다. 표면은 일반적으로 변경된 원자 조정 번호, 기하, 및 벌크에 비해 감소된 격자 에너지를 갖는다. 이러한 변형의 결과는 벌크에서는 일정한 물리적, 분광학적, 열역학적 성질이 미소 결정에서는 크기 종속 변수가 된다. 본 발명은 미소 결정의 성질, 특히 용융 온도를 변경할 수 있는 능력을 개발하여 저온에서도 박막 IC 구조를 제조할 수가 있다.

금속 미소 결정은 벌크와 비교해서 용융 온도를 낮추는 것으로 알려져 있다.(Ph. Buffat and J-P. Borel, Phys. Rev. A, 13, (1976), pp. 2287-2298. 2287-2298; C. J. Coombes, J. Phys., 2, (1972), p. 441-449; J. Eckert, J.C. Holzer, C.C. Ahn, Z. Fu and W. L. Johnson, Nonosctruct. Matls., 2, (1993). 407-413.; C.R.M. Wronski, Brit. J. Appl. Phys. 18, (1967), pp. 1731-1737 and M. Wautelet, J. Phys. D, 24, (1991), 343-346). 미소 결정 크기 영역 전체에 걸쳐 용융 및 어닐링 온도의 저하는 명백하며, 미소 결정에서 관찰되는 대부분의 극적 효과는 2 내지 6 nm의 직경을 갖는다. 일정 범위의 미소 결정에 대한 용융 연구에 의해서 용융 온도는 재료가 무엇이냐에 상관없이 나노미터 크기 영역에서는 크기 종속적이며 반전 입자 반경에 대략적으로 비례한다는 것이 입증되었다. 금속 미소 결정의 크기 종속 용융 온도는 Au, Pb 및 In, Al 및 Sn의 연구를 포함하였다.(Au: Ph. Buffat and J-P. Borel, Phys. Rev. A, 13, (1976), 2287-2298. 2287-2298; Pb and In: C.J. Coombes, J. Phys., 2, (1972), 441-449; Al: J. Eckert, J.C. Holzer, c.c. Ahn, Z.Fu and W.L. Johnson, Nonosctruct. Matls, 2, (1993). 407-413; and Sn: C.R.M. Wronski, Brit. J. Appl. Phys. 18, (1967), 1731-1737). 미소 결정 크기 함수로서의 용융 온도의 감소는 막대할 수 있다. 예컨대, 벌크 금(gold)이 1065 °C에서 용융되는 것에 비해, 2 nm Au 미소 결정은 약 300 °C에서 용융된다.(M. Wautelet, J. Phys. D, 24, 91991), 343-346).

<발명의 개요>

미소 결정을 포함하는 금속을 함유한 용제를 트렌치 컷(trench cut)을 갖는 웨이퍼에 도포하는 것을 포함하는 구조물을 제조하기 위한 방법이 설명된다. 미소 결정은 2 내지 20 나노미터의 직경을 갖는다. 미소 결정에 열을 가하여 트렌치내의 미

소 결정으로부터 연속적인 다결정 영역을 형성한다. 본 발명은 작은 치수로 그리고 감소된 용융 온도로 트렌치형 웨이퍼상에 그와 같은 형상을 제조하는 대안적인 방법이다. 미소 결정은 상기 구조에 배선을 형성할 것이라면 구리 미소 결정인 것이 바람직하다. 서로 전기적으로 접촉된 미소 결정 영역들을 포함하는 마이크로일렉트로닉 구조도 형성되며, 이 영역들은 웨이퍼 기판 내의 기존의 리세스에 형성된다. 웨이퍼 기판 내의 기존의 리세스 내에 마이크로일렉트로닉 구조를 형성하는데에 미소 결정을 이용하는 것에 대해서도 교시된다.

발명의 상세한 설명

여기서는 미소 결정 선구체(precursor) 재료로부터 배선을 형성하는 상감 프로세스를 이용하는 방법에 대해서 상세히 설명한다. 본 발명은 특정 금속, 또는 산화물, 질화물, 인화물과 같은 금속 양이온 함유 화합물, 또는 금속간 화합물에 한정되지는 않지만, 400 °C, 심지어 300 °C 이하의 온도에서 구리 배선의 효율적인 형성에 특히 적합하다. 리소그래피에 의해 패턴화되고 일련의 트렌치를 형성하기 위해 에칭된 실리콘 웨이퍼는 본 발명에서의 기판이며, 이 기판의 노출 표면은 SiO₂로 함유한다. 이 기판에는 중간 웨팅층(wetting layer)이 선택적으로 도포되어 배선 웨팅을 증진하고 후속 IC 처리 중에 상호 확산(interdiffusion)을 방지한다.

본 발명은 전자 장치의 미소 결정 기재 구성(nanocrystal-based construction)의 피착 특성에 기초하여 상당한 비용 효율을 가져온다. 미소 결정 용액 또는 서스펜션(suspension)은 스프레이 또는 스펀 코팅에 의해 트렌치형 접적 회로(IC) 웨이퍼에 도포된다. 본 발명은 접적 회로 배선 구조의 형성을 위해 고가의 진공 증착 장비를 페인트 부쓰(paint booth) 또는 스펀 코팅 기법으로 대체한다. 화학적 물리적 증착 기법과는 달리는 본 발명은 트렌치로부터의 용제 담체(carrier)의 저속 휘발성을 이용함으로써 IC 트렌치 내에 미소 결정 미립자를 선택적으로 피착함으로써 미소 결정이 높은 면적비 형상으로 모이게 한다. 그 결과, CMP에 의해 제거되어야 하는 이질적인 피착 재료의 양이 감소된다. 마지막으로, 칩 제조 공정에 현재 이용되고 있는 용제 대신에 수성 유기 용제인 미소 결정 용액을 미리 선택함으로써 환경적 이점이 있다.

본 발명은 또한 제조 결함과 관련된 비용을 절감할 수 있다. 배선의 미소 결정 피착은 가역적이면서 보수가 가능하다. 불량한 피착 기법은 미소 결정을 소결하기 전에 용제 세척에 의해 트렌치형 IC 기판상에 남겨진 미소 결정을 용해시킴으로써 교정된다. 더욱이, 불완전한 충전(filling), 즉 트렌치벽으로부터의 분리를 보여주는 트렌치 영역은 소결 또는 용융된 후에 치유되어 미소 결정 용액의 재도포를 통해 벌크 재료 배선 형상을 형성할 수 있다. 미소 결정을 함유하는 용액은 배선을 위해 패턴화된 IC와 관련된 틈새로 자유로이 스며들 수 있기 때문에 불량 충전 영역 내로 추가적인 미소 결정이 피착된다.

웨이퍼 표면을 넘치도록 미소 결정 용액이 도포된다. 용제는 중발법에 의해서는 스며들기 어려운 부분을 포함하여 웨이퍼 표면 내의 트렌치 리세스로 스며든다. 이 프로세스에서 용액에 용해된 또는 서스펜션된 미소 결정은 이들 영역 내로 옮겨진다. 용제는 미소 결정이 리세스 내의 수축성 용제 풀(pool) 내에 집중되도록 하는 리세스에 의해 웨이퍼 플레토우(plateau)로부터 아주 빠르게 휘발된다. 미소 결정은 드라이 트렌치 내에 남아 있게 된다. 미소 결정을 소결 또는 용융시킬 정도로 충분한 온도로 웨이퍼를 가열하게 되면 다결정 영역이 형성된다.

구리와 같은 많은 기술적으로 중요한 배선 재료의 경우에, 중간층은 예시적으로 연속성을 보장할 정도로 충분한 두께를 갖는 TiN 또는 TaN층이다. 다른 중간층은 트렌치형 기판 내로 금속 기재층을 증발시킨 다음에 이 금속 기재층을 질소 플라즈마에 노출시켜 본 기술 분야에서 관습적인 표면 질화를 유도함으로써 형성된다.

용해 또는 서스펜션된 미소 결정의 용액은 웨이퍼의 윤곽 표면에 도포된다. 바람직하게는, 미소 결정 용액 또는 서스펜션은 배선 구조의 신속한 피착을 용이하게 하기 위하여 불투명할 정도로 농축된다. 용제의 중발에 이어서, 인접 입자들이 가열되어 트렌치 내에 벌크 영역을 형성한다. 가열 다음에 이어지는 종래의 웨이퍼 연마 기법에 의해 또는 가열 전에 드라이 또는 용제 주입 무린트 직물(solvent impregnated lint-free cloth)을 가지고 웨이퍼 플레토우를 소제(swab)함으로써 이질적인 미소 결정이 노출 표면으로부터 제거된다.

용액을 형성하는데 유용한 용제는 선택적으로 수성 또는 유기성이다. 용제는 포함되는 인자에 따라서 선택되나, 웨이퍼 표면의 친수성, 미소 결정의 용해성, 증기압, 독성, 순도 등에 한정되는 것은 아니다.

미소 결정은 나노미터 정도로 임의의 방향에서 선형 치수, 즉 직경이 1 내지 100 nm인 입자로 정의된다. 바람직하게는, 본 발명의 미소 결정은 2 내지 20 nm이다. 더 바람직하게는, 본 발명의 미소 결정은 2 내지 10 nm이다. 용액 내의 미소 결정의 크기 분포는 약간 중요한데, 그 이유는 이 크기 영역에서의 입자의 소결 온도는 크기 의존적이기 때문이다. 마찬가지로, 용융 온도도 크기 의존적이다. 바람직하게는, 약 6 nm 이하의 평균 직경의 미소 결정에 있어서는 평균 입자 직경의 30 % 이하의 크기 분포가 이용되며, 평균 입자가 6 nm 이상으로 증가함에 따라 더 큰 공차가 바람직하다. 미소 결정은 예시적으로 초

음파 처리, 교반(agitation), 용액 세링(solution shearing) 등을 포함하는 종래의 수단에 의해 용제 내에 분산되거나, 미소 결정 표면이 부동화제(passivating agent)에 흡수 또는 화학적 결합에 의해 커플링된다. 부동화제는 바람직하게는 용제에서 용해될 수 있으며, 따라서 입자에 용해성을 부여한다. 바람직하게는, 미소 결정은 웨이퍼 플래토우에 비해 낮은 휘발율의 트렌치 및 비아 내로의 분리를 촉진하기 위해 용해될 수 있다. 더 바람직하게는, 미소 결정은 배선 형성에 있어서는 구리이다.

부동화제는 미리 선택된 크기 이상으로의 미소 결정 성장을 방지하기 위하여, 그리고 바람직하게는 용제 내의 미소 결정에 용해성을 부여하기 위해서도 주입된다. 부동화제는 예시적으로 공식 XRY의 유기물을 포함하는 여러 가지 열 휘발성 유기물을 포함한다. 여기서, X는 미소 결정의 표면 원자에 화학적으로 결합될 수 있는 부분으로서, 예시적으로는 알코올, 아민, 카르복실레이트, 케톤, 티올, 이미드, 아미드, 술포닐, 니트릴, 알데히드, 및 인 함유 부분을 포함하며, R은 $C_1 - C_{30}$ 지방족, 아릴 또는 헤테로원자 치환 유도체이고, Y는 X 또는 수소이다. 부동화제의 RY 부분은 용제와 반응하여 용해성을 부여하도록 선택된다. 다른 실시예에서, Y는 제2 미소 결정의 표면에 결합되어 미소 결정들을 함께 묶는다. 더욱이, XRY의 수지상 결정(dendritic) 또는 중합체 변형체는 미소 결정의 확장 매트릭스를 형성하도록 작용된다. 바람직하게는, 부동화제는 선형 $C_2 - C_{24}$ 알칸 - 티올, 아민, 카르복실레이트 또는 인 함유 부분이다. 부동화제 부분을 묶는 미소 결정 표면은 확립된 유기 금속 화학에 의해 결정된다.

미소 결정 크기는 크기 종속적 소결 및 용융 온도를 이용하도록 선택된다. 하부 웨이퍼 구조의 안정성은 통상적으로 최적 용융 온도와 그에 따른 미소 결정 크기를 결정하는데 있어 제어 인자이다. 바람직하게는, 미소 결정은 약 350 °C 이하의 벌크 구조로부터 원하는 도전성을 얻기 위한 최대 가열 조건을 갖도록 선택된다. 더 바람직하게는, 미소 결정은 300 °C 이하로 가열된다. 여러 가지 크기의 미소 결정의 용융 온도는 계산가능하다.(Wautelet J. Phys. D 24(1991) 343).

미소 결정은 용액을 도포함으로써 웨이퍼에 도포된다. 본 발명의 용액은 웨이퍼상 적층된다. 바람직하게는, 용액은 전체 웨이퍼에 걸쳐 미소 결정의 균일한 피착을 촉진하게끔 도포되며, 그와 같은 방법은 예시적으로 용액을 안개 모양으로하여 (atomize) 미세한 미소 결정 페인트 스프레이로서 도포하는 것과, 용액을 회전하는 웨이퍼에 스펀 코팅하는 것을 포함한다. 선택적으로, 용액 내에 고착제(binder)가 분산되어 용액 풀이 증발됨에 따라서 입자 운동을 최소화한다. 본 발명에서 유용한 고착제는 문자량이 작은 중합 유기 물질을 포함한다. 고착제는 약 250 °C 내지 300 °C 이하의 온도로 가열 시 고착제가 휘발되게끔 선택된다. 고착제는 미소 결정 가열에 기인하여 벌크 영역의 도전성을 감소시킬 가능성이 있는 고착제 잔류물을 최소화시키도록 선택된다. 고착제는 왁스; 카르복실산 알코올, 알데히드, 아민, 티올 및 그 염(여기서, 양이온은 예시적으로 구리, 알루미늄, 마그네슘, 금, 은, 망간, 몰리브덴 등을 포함하는 도전성 금속 이온임)을 포함하는 적어도 8개의 탄소 원자를 함유하는 지방족 화합물; 폴리(아크릴산), 폴리글리콜, 폴리카보네이트, 폴리알킬, 폴리알코올, 폴리에스테르 등을 포함하며 250 °C 이하에서 95 중량 % 이상까지 휘발되는 중합체 물질; 알부민, 젤라틴 및 콜라겐과 같은 단백질; 탄수화물; 및 유기실란을 포함한다.

본 발명의 미소 결정은 마이크로일렉트로닉스에서 배선 구조, 중간층 또는 장벽 구조를 만드는데 종래에 사용되는 임의의 재료로 구성된다. 이들 재료는 예시적으로 알루미늄, 구리, 금, 망간, 몰리브덴, 니켈, 팔라듐, 백금, 주석, 탄탈륨, 티타늄 및 은, 합금, 산화물, 질화물 및 인화물을 포함한다. 더욱이, 금속 산화물 반도체(MOS) 접합 중간 또는 장벽 구조를 만들기 원하는 경우에는, 금속 원소의 미소 결정은 피착되어, 500 °C 이하의 온도로 가열하거나 금속에 대해 기체 강산화성 물질 분위기에서 기체 플라즈마 처리를 시행함으로써 제로보다 큰 양의(positive) 산화 상태로 산화될 수 있다. 금속 원소는 산화되어 산화물, 질화물, 및 인화물을 포함하는 여러 가지 금속 화합물을 형성한다. 대안으로서, 산화물의 미소 결정은 IC 웨이퍼 트렌치 및 비아 내로 바로 합성되어 남게 된다. 도전성 구조를 형성하기 위하여 금속 미소 결정을 가열할 때는 원하지 않는 산화를 방지하기 위하여 불활성 또는 환원 분위기 하에서 그와 같은 가열을 행할 필요가 있다. 여러 가지 조성의 미소 결정이 함께 혼합되어 가열되어 금속간 조성 배선을 형성할 수 있다. 다른 조성 미소 결정의 동시적인 소결 또는 용융은 입자 크기의 선택을 통해 보장된다.

미소 결정으로 채워진 웨이퍼의 트렌치를 작용되는 IC 구조로 변환하는 프로세스에 중요한 3가지 온도 범위가 있다. 미소 결정 도포 온도는 용제가 액체인 임의의 온도이다. 도포 온도가 높을수록 드라이 웨이퍼에 남기 전에 미소 결정이 접촉하는 웨이퍼 표면 사이트의 수가 감소한다. 바람직한 실시예에서, 미소 결정 표면에는 미소 결정에 용제 용해성을 부여하는 부동화제가 코팅된다. 미소 결정 충전 웨이퍼를 부동화제 열화(thermalization) 온도 이상으로 가열하면 부동화제가 휘발되어 접촉하고 있는 미소 결정들의 깨끗한 미소 결정 표면들이 접촉 가능하게 된다. 부동화제 휘발 온도는 대개 크기 종속적이고 부동화제와 미소 결정 표면 원자 간의 화학 흡착 또는 물리 흡착 에너지에 관련되어 있으나, 미소 결정 소결 및 용융 온도는 미소 결정 크기 영역 선택을 통해 수백 °C에 걸쳐서 제어가능하다. 부동화제가 일단 휘발되고 나면, 인접한 미소 결정은 소결될 수 있다.

소결은 입자 코어가 이전의 결정 성질을 보유하는 동안의 인접 입자의 계면 유착으로 정의된다. 소결 온도는 절대 온도에서의 물질 용융 온도의 3분의 2로서 계산 또는 근사화된다. 더욱이, 소결 온도 이상으로 가열하면 미소 결정은 크기 종속적 용융 온도로 된다. 미소 결정의 인접 매트릭스의 용융에 따라 첨가제가 스며든 다결정 벌크 구조가 된다.

본 발명은 반복적인 미소 결정 용액 도포를 통해 박막 불안정성, 첨가제 침투와 관련된 치수 수축에 관한 종래의 한계를 극복할 수 있다.(K.T. Miller et al. J. Mater Res. 5(1990) 151-160; B.A. Korgel and D. Fitzmaurice Phys.Rev. Lett 80 (1998) 3531-3534; A.G. Evans et al. J. Mater Res. 3 (1988) 1043-1049).

수축이 큰 것은 부동화제 휘발성과 관련되어 있으며, 따라서 미소 결정 용액을 웨이퍼에 도포한 후에는 웨이퍼는 부동화제 휘발 온도로 가열되고, 휘발과 관련된 형상 틈새를 채우기 위해 추가적인 미소 결정 용액이 도포된다. 이 프로세스는 웨이퍼 트렌치 또는 비아를 채우는 미소 결정 덩어리에 대해 선택적으로 반복되어 웨이퍼를 소결 또는 용융 온도로 상승시킨다. 미소 결정 피착은 트렌치형 웨이퍼와의 접촉 시 활성 미소 결정 표면이 형성되게끔 부동화제 휘발 온도 이상의 온도에서 선택적으로 수행된다.

주어진 미소 결정 용액에 대한 적절한 휘발 소결 및 용융 온도는 시차 주사 열량계(differential scanning calorimetry; DSC), 열 중력계 분석(thermal gravimetric; TGA), 온도 종속 분광학 및 도전성과 같은 열분석 기법을 통해 결정될 수 있다.

다른 실시예에서, 부동화제는 부동화제 휘발의 필요성을 없애도록 인접 미소 결정을 서로 전기적으로 결합시키는 도전성 중합체이다.

배선이 실리콘 산화물 표면에 피착되고 있는 경우에는 다른 인자들을 고려할 필요가 있다. 금속으로는 산화물 표면의 웨팅이 불량한 경우가 종종 있으며, 따라서 종래의 중간 접착 촉진층이 도포된다. 친수성 산화물 표면을 코팅하는데 소수성 용제를 사용하는 경우에는 이 용제는 입자 함유 용제의 피착 전에 실라놀 또는 이와 유사한 계면 활성제로 웨이퍼 표면을 세척함으로써 산화물 표면을 습식 처리하도록 할 수 있다. 실라놀 세척을 하게 되면 소수성 입자의 입자 표면과 인력 작용하는 표면으로부터 유기 작용기를 뛰어나오게 하고 그와 동시에 수산 작용기를 통해 산화물 표면에 결합되는 박막리 생성된다. 비습식(non-wettable) 산화물 및 금속층을 라미네이팅하는 기술 분야에 알려진 다른 접착 촉진제도 여기에 개시된 열조건하에서 작용할 수 있다.

도전성 배선으로 트렌치를 채우기 위해서는 피착되는 입자들이 퍼콜레이션 임계(percolation threshold) 또는 그 이상이 되도록 충분한 입자가 존재해야 한다. 여기서 퍼콜레이션 임계는 인접 입자들의 적어도 하나의 연속한 통로를 통해 영역을 획단하기에 충분한 입자의 공간 밀도로서 정의된다. 퍼콜레이션 임계 획득을, 따라서 입자의 소결 또는 용융 시의 도전성을 보장하기 위해서는 트렌치 형상은 웨이퍼 표면에 평행한 방향에서 적어도 7 입자 폭인 것이 바람직하다. 따라서, 본 발명은 약 7 nm 이상의 트렌치 형상에 가장 잘 이용된다.

지금까지 본 발명의 기술적 사상에 대해서 상세히 설명하였고, 다음에서는 실시예들에 대해서 설명하나 이들로 본 발명의 범위를 한정하려는 것은 아니다.

실시예

<실시예 1>

도데카네티올(dodecanethiol)로 부동화된 3 nm 금 미소 결정 용액이 Leff et al, J.Phys. Chem. 99, (1995) 7036의 방법을 이용하여 합성된다. 금 입자는 실리콘 이산화물 표면, 50 nm의 TiN층과 그 위의 100 nm의 Ti, 그리고 5 마이크론 내지 0.2 마이크론의 트렌치 폭을 갖는 트렌치형 실리콘 웨이퍼에 피펫으로 옮겨진 톨루엔과 톨루엔 용액에서 재용해된다. 이 용액은 색깔이 붉은 색을 띤 흑색이며 용제 증발 후에 웨이퍼 상에 흑색막을 남긴다. 그 다음, 웨이퍼는 공기 건조되고 난 후 300 °C에서 2시간 동안 공기 중에서 가열된다. 가열 시, 금 미소 결정의 흑색막은 벌크 금의 금속성의 누른 빛깔을 띠게 된다. 표면은 X-레이 분광법(XPS)으로 측정해 본 바로는 어떠한 도데카네티올 부동화제의 흔적도 보여주지 않는다. 웨이퍼 상면에 비해 트렌치 내에 금이 우선적으로 피착된 것으로 관찰된다.

<실시예 2>

톨루엔 대신에 헥산에 용해된 입자를 가지고 실시예 1의 과정을 반복하였고, 그 결과는 비슷하다.

<실시예 3>

실시예 1의 미소 결정은 회전하는 트렌치형 웨이퍼 상에 300 rpm으로 스픈 코팅된다. 흑색 미소 결정 피착에 의해 가려진 웨이퍼 트렌치 패턴과 관련된 광반사율에서 웨이퍼는 20분 동안 150 °C로 가열된다. 99.9 % 이상의 도데카네티올이 TGA에 따라서 휘발되는 것으로 관측된다. 웨이퍼에 추가적인 미소 결정 용액이 도포된다. 건조 후에 웨이퍼는 300 °C로 가열되고, 그 결과, 웨이퍼 트렌치가 벌크 금 형상으로 완전히 채워진다. 웨이퍼 퀄레토우 상에는 고립된 금 영역이 거의 관측되지 않는다.

<실시예 4>

50 중량 파트(part) 틀루엔 당 1 중량 파트 파라핀을 미소 결정 용액에 용해시킨 후에 실시예 3의 과정이 반복된다. 용액은 원자화(atomize)되어 웨이퍼 내로 들어가서 건조된다. 상기와 같이 가열 시, 웨이퍼 퀄레토우와 트렌치에 걸쳐 입자의 분포가 더욱 균일하게 나타난다.

<실시예 5>

수소 4염화물 대신에 구리(II) 염화물을, 티올 대신에 아민을 이용하는 Leff et al과 유사하게 제조하여 만든 구리 미소 결정으로 실시예 3이 반복된다. 입자는 1.5 내지 6 nm의 평균 크기를 갖는 배치 내에서 부동화 분자 대 구리의 몰비(molar ratio)를 조정함으로써 합성된다. 구리 입자는 300 °C에서 2시간 동안 10 % 수소와 90 % 질소의 환원 분위기 속에서 가열된다. 벌크 구리의 금속성 광택 특성이 관찰된다.

<실시예 6>

각각 3 및 3.5 nm의 구리 미소 결정과 은 미소 결정이 A. Manna et al., Chem. Mater 9 (1997), 3032-3036에 만들어진다. 미소 결정은 3 nm Au 미소 결정과 Au: Cu: Ag의 총 중량비가 7: 78: 15의 비율로 혼합되어 혼산 내에서 용해된다. 미소 결정은 페인트 스프레이어를 이용하여 트렌치형 웨이퍼 상에 스프레이 코팅된 후에 350 °C로 가열된다. 웨이퍼 형상은 문현값과 일치하는 저항을 갖는 금속으로 완전히 채워진다.

<실시예 7>

150 °C로 가열된 웨이퍼에 미소 결정을 도포한 상태에서 실시예 3의 과정이 반복된다. 용액 도포 후에 웨이퍼는 350 °C로 가열되어 웨이퍼 트렌치 내에 벌크 금 배선을 형성한다.

<실시예 8>

350 °C에서 미소 결정 용액을 웨이퍼에 도포한 상태에서 실시예 7의 과정이 반복된다. 퀄레토우와 트렌치를 균일하게 코팅하는 벌크 금이 관찰된다.

여기에서 설명된 것들 이외에도 상기 설명으로부터 당업자에게는 본 발명을 여러 가지로 변형 가능함은 자명하며, 이와 같은 변형도 첨부된 청구 범위의 범위 내에 포함된다.

여기서 인용된 모든 참고 문헌은 각각이 개별적으로 그리고 명시적으로 참조로서 포함된 것과 같은 정도로 참조로서 포함된다.