



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년02월16일  
(11) 등록번호 10-0942684  
(24) 등록일자 2010년02월09일

(51) Int. Cl.

C23C 16/34 (2006.01) H01L 21/285 (2006.01)  
H01L 23/52 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-7012366

(22) 출원일자 2006년03월03일

심사청구일자 2007년05월31일

(85) 번역문제출일자 2007년05월31일

(65) 공개번호 10-2007-0085600

(43) 공개일자 2007년08월27일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2006/304070

(87) 국제공개번호 WO 2006/093260

국제공개일자 2006년09월08일

(30) 우선권주장

JP-P-2005-00059083 2005년03월03일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

CHO, K.-N. et al. Jpn J Appl Phys, 1998, Vol.37, pp.6502-6505.

JP 10-135155 A

JP 2003-342732 A

PARK, S. G. et al. Jpn J Appl Phys, 2004, Vol.43, pp.303-304.

전체 청구항 수 : 총 13 항

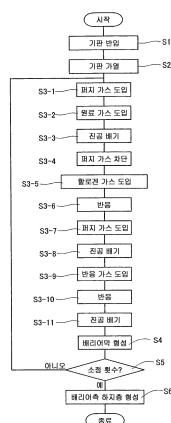
심사관 : 김상준

(54) 탄탈 질화물막의 형성 방법

(57) 요약

진공 챔버 내에, Ta의 주위에 R-N-R', 또는 R-N-R' 및 =N-R (R 및 R' 는, 탄소 원자수 1 ~ 6 개의 알킬기를 나타내고, 각각이 동일한 기이어도 되고 상이한 기이어도 된다) 가 배위한 배위 화합물로 이루어지는 원료 가스를 도입하여 기판 상에 흡착시킨 후에, 할로겐 가스를 도입하여  $TaN_x(Hal)_y(R,R')_z$  화합물 (Hal은, 할로겐 원자를 나타낸다) 을 생성하고, 이어서 활성화된 반응 가스를 도입하여 Ta에 결합된 N, N에 결합된 R(R') 기를 절단 제거하여, Ta 리치의 탄탈 질화물막을 형성한다. 이로써, C, N 함유량이 낮고, Ta/N 조성비가 높고, Cu 막과의 밀착성이 확보되어 있는 배리어막으로서 유용한 저저항 탄탈 질화물막을 제공할 수 있다. 또, 얻어진 막 중에 스퍼터링에 의해 탄탈 입자를 박아 넣어, 더욱 탄탈 리치로 한다.

대 표 도 - 도2



(72) 발명자

**우시카와 하루노리**

일본 시즈오카케 스소노시 스야마 1220-14 가부시  
키가이샤 알박후지스소노고죠 나이

**곤도 도모야스**

일본 시즈오카케 스소노시 스야마 1220-14 가부시  
키가이샤 알박후지스소노고죠 나이

---

**나카무라 규조**

일본 가나가와케 지가사키시 하기소노 2500 가부시  
키가이샤 알박나이

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

진공 챔버 내에, 탄탈 원소 (Ta) 의 주위에 R-N-R', 또는 R-N-R' 및 =N-R (R 및 R' 는, 탄소 원자수 1 ~ 6 개의 알킬기를 나타내고, 각각이 동일한 기이어도 되고 상이한 기이어도 된다) 가 배위한 배위 화합물로 이루어지는 원료 가스 및 할로겐 가스를 도입하여, 기판 상에서 상기 배위 화합물의 할로겐화 화합물로 이루어지는 1 원자층 또는 수 원자층의 표면 흡착막을 형성하고, 이어서 H 라디칼을 도입하여 상기 할로겐화 화합물 중의 Ta 에 결합된 N 을 절단 제거하고, 또한, 남아 있는 N 에 결합된 R 및 R' 기를 절단 제거하여, 탄탈 리치의 탄탈 질화물막을 형성하는 것을 특징으로 하는 탄탈 질화물막의 형성 방법.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 원료 가스 및 할로겐 가스를 도입할 때에, 진공 챔버 내에, 먼저 원료 가스를 도입하여 기판 상에 흡착시키는 흡착 공정 후에, 할로겐 가스를 도입하고, 흡착된 원료 가스와 반응시켜 상기 배위 화합물의 할로겐화 화합물로 이루어지는 1 원자층 또는 수 원자층의 표면 흡착막을 형성하는 반응 공정을 실시하는 것을 특징으로 하는 탄탈 질화물막의 형성 방법.

### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 원료 가스 및 할로겐 가스를 도입할 때에, 진공 챔버 내에, 양자를 동시에 도입하여 기판 상에서 반응시키고, 상기 배위 화합물의 할로겐화 화합물로 이루어지는 1 원자층 또는 수 원자층의 표면 흡착막을 형성하는 것을 특징으로 하는 탄탈 질화물막의 형성 방법.

### 청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 원료 가스가, 펜타디메틸아미노탄탈, tert-아밀이미드트리스(디메틸아미드)탄탈, 펜타디에틸아미노탄탈, tert-부틸이미드트리스(디메틸아미드)탄탈, tert-부틸이미드트리스(에틸메틸아미드)탄탈,  $Ta(N(CH_3)_2)_3(N(CH_3CH_2)_2)_2$  에서 선택된 적어도 일종의 배위 화합물의 가스인 것을 특징으로 하는 탄탈 질화물막의 형성 방법.

### 청구항 5

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 할로겐 가스가, 불소, 염소, 브롬, 요오드에서 선택된 적어도 일종의 가스인 것을 특징으로 하는 탄탈 질화물막의 형성 방법.

### 청구항 6

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 H 라디칼이,  $H_2$ ,  $NH_3$  에서 선택된 적어도 일종의 가스로부터 생성된 것을 특징으로 하는 탄탈 질화물막의 형성 방법.

### 청구항 7

삭제

### 청구항 8

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 기재된 탄탈 질화물막의 형성 방법에 의해 탄탈 질화물막을 형성한 후, 얻어진 탄탈 질화물막 중에, 탄탈을 주요 구성 성분으로 하는 타겟을 이용하는 스퍼터링에 의해, 탄탈 입자를

입사시키는 것을 특징으로 하는 탄탈 질화물막의 형성 방법.

### 청구항 9

제 2 항에 있어서,

상기 흡착 공정과 상기 반응 공정을 교대로 복수회 반복하고, 이어서 상기 H 라디칼을 도입한 후, 또는 상기 흡착 공정, 상기 반응 공정 및 상기 H 라디칼의 도입을 교대로 복수회 반복한 후, 얻어진 탄탈 질화물막 중에, 탄탈을 주요 구성 성분으로 하는 타겟을 이용하는 스퍼터링에 의해, 탄탈 입자를 입사시키는 것을 특징으로 하는 탄탈 질화물막의 형성 방법.

### 청구항 10

제 2 항에 있어서,

상기 흡착 공정, 상기 반응 공정 및 상기 H 라디칼의 도입과, 얻어진 탄탈 질화물막 중에, 탄탈을 주요 구성 성분으로 하는 타겟을 이용하는 스퍼터링에 의해, 탄탈 입자를 입사시키는 공정을, 교대로 복수회 반복하는 것을 특징으로 하는 탄탈 질화물막의 형성 방법.

### 청구항 11

제 2 항에 있어서,

상기 흡착 공정, 상기 반응 공정 및 상기 H 라디칼의 도입을 실시하고 있는 동안에, 탄탈을 주요 구성 성분으로 하는 타겟을 이용하는 스퍼터링에 의해, 탄탈 입자를 입사시키는 공정을 실시하는 것을 특징으로 하는 탄탈 질화물막의 형성 방법.

### 청구항 12

제 8 항에 있어서,

상기 스퍼터링이, DC 파워와 RF 파워를 조정하여, DC 파워가 5kW 이하이고, 또한, RF 파워가 400 내지 800 W 가 되도록 하여 실시되는 것을 특징으로 하는 탄탈 질화물막의 형성 방법.

### 청구항 13

삭제

### 청구항 14

진공 챔버 내에, 탄탈 원소 (Ta) 의 주위에 R-N-R', 또는 R-N-R' 및 =N-R (R 및 R' 는, 탄소 원자수 1 ~ 6 개의 알킬기를 나타내고, 각각이 동일한 기이어도 되고 상이한 기이어도 된다) 이 배위한 배위 화합물로 이루어지는 원료 가스 및 할로겐 가스를 도입하여, 기판 상에서 상기 배위 화합물의 할로겐화 화합물로 이루어지는 1 원자층 또는 수 원자층의 표면 흡착막을 형성하고, 이어서 SiH<sub>4</sub> 가스로부터 생성된 H 라디칼 및 Si 화합물을 도입하여 상기 할로겐화 화합물 중의 Ta 에 결합된 N 을 절단 제거하고, 또한, 남아 있는 N 에 결합된 R 및 R' 기를 절단 제거하여, 탄탈 리치의 탄탈 규소 질화물막을 형성하는 것을 특징으로 하는 탄탈 규소 질화물막의 형성 방법.

### 청구항 15

제 14 항에 기재된 형성 방법에 의해 탄탈규소 질화물막을 형성한 후, 얻어진 탄탈규소 질화물막 중에, 탄탈을 주요 구성 성분으로 하는 타겟을 이용하는 스퍼터링에 의해, 탄탈 입자를 입사시키는 것을 특징으로 하는 탄탈 규소 질화물막의 형성 방법.

## 명세서

### [0001] 기술분야

본 발명은, 탄탈 질화물막의 형성 방법에 관한 것으로서, 특히, ALD 법 (Atomic Layer Deposition : 원자층 증착법)에 따라 배선막용의 배리어막으로서 유용한 탄탈 질화물막을 형성하는 방법에 관한 것이다.

### [0003] 배경기술

[0004] 최근, 반도체 분야의 박막 제조 기술에 있어서 미세 가공의 요구가 가속되고 있고, 그것에 수반하여 여러 문제가 발생하고 있다.

[0005] 반도체 디바이스에 있어서의 박막 배선 가공을 예로 들면, 배선 재료로는, 저항률이 작은 등의 이유로 구리의 사용이 주류화되고 있다. 그러나, 구리는, 예청이 곤란하고, 하지층의 절연막 중에 확산되기 쉽다는 성질이 있기 때문에, 디바이스의 신뢰성이 저하된다는 문제가 발생하고 있다.

[0006] 이 문제를 해결하기 위해서, 종래, 다층 배선 구조에 있어서의 다층간 접속구멍의 내벽 표면에 CVD 법 등으로 금속 박막 (즉, 도전성의 배리어막) 을 형성하고, 그 위에 구리 박막을 형성하여 배선층으로 함으로써, 구리 박막과 하지층의 실리콘 산화막 등의 절연막이 직접 접촉하지 않도록 하여 구리의 확산을 방지하고 있었다.

[0007] 이 경우, 상기 다층 배선화나 패턴의 미세화에 수반하여, 어스팩트비가 높은 미세한 컨택트홀이나 트렌치 등을, 얇은 배리어막으로, 양호한 스텝 커버리지로 매립하는 것이 요구되고 있다.

[0008] 그래서, 예를 들어, 진공조 내에 반입된 기판을 소정 온도까지 승온시킨 후, 질소 함유 가스와 고용접 함유 금속 화합물 가스 중, 일방의 가스를 도입하여 기판 상에 흡착시킨 후, 그 일방의 가스를 진공 배기하고, 이어서 타방의 가스를 도입하여 기판 상에서 반응시킨 후, 그 타방의 가스를 진공 배기하는 공정을 반복함으로써, 기판 상에 원자층 단위 정도로 금속 질화물 박막을 적층시키는 ALD 법을 이용하여 원하는 막두께의 배리어막을 형성하고 있었다 (예를 들어, 특허 문헌 1 참조).

[0009] 또, ALD 법 등을 이용하여, Ta, TiN, TaN 등의 재료층을 퇴적시켜 배리어막을 형성하는 것도 알려져 있다 (예를 들어, 특허 문헌 2 참조).

[0010] 상기 ALD 법은, 전구체 사이의 화학 반응을 이용한다는 점에서 CVD 법과 유사하다. 그러나, 통상의 CVD 법에서는, 가스 상태의 전구체가 서로 접촉하여 반응이 일어나는 현상을 이용하는데 반해, ALD 법에서는, 두 개의 전구체 사이의 표면 반응을 이용한다는 점에서 상이하다. 즉, ALD 법에 의하면, 한 종류의 전구체 (예를 들어, 원료 가스) 가 기판 표면에 흡착되어 있는 상태에서 다른 전구체 (예를 들어, 반응 가스) 를 공급함으로써, 두 개의 전구체가 기판 표면에서 서로 접촉하여 반응하여, 원하는 금속막을 형성한다. 이 경우, 기판 표면에 최초로 흡착된 전구체와 이어서 공급되는 전구체 사이의 반응이 기판 표면에서 매우 빠른 속도로 일어난다. 전구체로는, 고체, 액체, 기체 상태 중 어느 것이라도 사용할 수 있고, 원료 기체는, N<sub>2</sub>, Ar 등과 같은 캐리어 가스에 실어서 공급된다. 이 ALD 법은, 상기한 바와 같이 원료 가스의 흡착 공정과, 흡착된 원료 가스와 반응 가스의 반응 공정을 교대로 반복하고, 원자층 단위로 박막을 형성하는 방법으로서, 흡착·반응이 언제나 표면 운동 영역에서 실시되기 때문에, 매우 우수한 스텝 커버리지성을 가지고, 또, 원료 가스와 반응 가스를 별개로 공급하여 반응시키므로 막 밀도를 높게 할 수 있는 등의 이유에서, 최근 주목받고 있다.

[0011] 상기 ALD 법에 따라 박막 형성을 실시하는 종래의 원자층 증착 장치 (ALD 장치) 는, 진공 배기 수단이 설치된 막 형성 장치로 이루어지고, 장치 내에, 가열 수단을 갖는 기판 스테이지를 형성함과 함께, 기판 스테이지에 대향하여 가스 도입 수단을 막 형성 장치의 천장부에 배치하고 있다. 이 ALD 장치로서, 예를 들어, 소정의 원료 가스와 반응 가스를 가스 도입 수단을 통하여 시간 차를 두어 장치 내에 도입하고, 원료 가스의 흡착 공정과 플라즈마로 어시스트하면서 반응 가스와 반응시키는 반응 공정을 반복 실시하여, 소정 막 두께의 박막을 얻도록 구성되어 있는 장치가 알려져 있다 (예를 들어, 특허 문헌 3 참조).

[0012] 특허 문헌 1 : 일본 공개특허공보 평11-54459호 (청구항 1 등)

[0013] 특허 문헌 2 : 일본 공개특허공보 2004-6856호 (특허 청구의 범위 등)

[0014] 특허 문헌 3 : 일본 공개특허공보 2003-318174호 (특허 청구의 범위 등)

### [0015] 발명의 개시

#### [0016] 발명이 해결하고자 하는 과제

[0017] 상기 종래 기술의 경우, 원료 가스로서 탄탈 함유의 유기 금속 화합물 가스를 사용하는 경우, 얻어지는 탄탈 질화물막 중의 C, N 의 함유량은 많고, 또, Ta/N 조성비는 낮다. 그 때문에, Cu 배선막과의 밀착성을 확보하면서 배리어막으로서 유용한 저저항의 탄탈 질화물 (TaN) 막을 형성하는 것은 곤란하다는 문제가 있다. 이 문제를 해결하기 위해서는, 원료 가스 중의 알킬기 등의 유기기를 절단 제거하여 C 함유량을 줄이고, 또한, Ta

와 N 의 결합을 절단하여 Ta/N 조성비를 높게 할 수 있는 막 형성 프로세스를 개발하는 것이 필요해진다.

[0018] 그래서, 본 발명의 과제는, 상기 종래 기술의 문제점을 해결하는 것에 있고, C, N 함유량이 낮고, Ta/N 조성비가 높고, 또, 배선막 (예를 들어, Cu 배선막) 과의 밀착성이 확보된 배리어막으로서 유용한 저저항 탄탈 질화물막을 형성하는 방법을 제공하는 것에 있다.

#### 과제를 해결하기 위한 수단

[0020] 본 발명의 탄탈 질화물막의 형성 방법은, 진공 챔버 내에, 탄탈 원소 (Ta) 의 주위에 R-N-R', 또는 R-N-R' 및 =N-R (R 및 R' 는, 탄소 원자수 1 ~ 6 개의 알킬기를 나타내고, 각각이 동일한 기이어도 되고 상이한 기이어도 된다) 가 배위한 배위 화합물로 이루어지는 원료 가스 및 할로겐 가스를 도입하여, 기판 상에서  $Ta\text{N}_x(\text{Hal})_y(\text{R},\text{R}')_z$  화합물 (식 중, Hal 은, 할로겐 원자를 나타낸다) 로 이루어지는 1 원자층 또는 수 원자층의 표면 흡착막을 형성하고, 이어서 H 원자 함유 가스로부터 생성된 라디칼을 도입하여 상기 생성 화합물 중의 Ta 에 결합된 N 을 절단 삭제하고, 또한, 남아있는 N 에 결합된 R(R') 기를 절단 제거하여, 탄탈 리치의 탄탈 질화물막을 형성하는 것을 특징으로 한다. 상기 배위 화합물 중의 탄소 원자수가 6 을 초과하면, 탄소가 막 중에 많이 잔존한다는 문제가 있다.

[0021] 상기 탄탈 질화물막의 형성 방법에 있어서, 원료 가스 및 할로겐 가스를 도입할 때에, 진공 챔버 내에, 먼저 원료 가스를 도입하여 기판 상에 흡착시킨 후에, 할로겐 가스를 도입하고, 흡착된 원료 가스와 반응시켜  $Ta\text{N}_x(\text{Hal})_y(\text{R},\text{R}')_z$  화합물로 이루어지는 1 원자층 또는 수 원자층의 표면 흡착막을 형성시켜도, 혹은 양방의 가스를 동시에 도입하여 기판 상에서 반응시키고,  $Ta\text{N}_x(\text{Hal})_y(\text{R},\text{R}')_z$  화합물로 이루어지는 1 원자층 또는 수 원자층의 표면 흡착막을 형성시켜도 된다. 이 경우, 흡착 공정과 반응 공정을 교대로 복수회 반복함으로써, 원하는 막두께를 갖는 박막을 형성할 수 있다.

[0022] 상기 구성에 의하면, 얻어진 막중의 C, N 함유량이 감소하고, Ta/N 조성비가 증대하며, 또, Cu 막과의 밀착성이 확보된 Cu 배선의 배리어막으로서 유용한, 탄탈 리치의 저저항 탄탈 질화물막을 형성할 수 있다.

[0023] 상기 원료 가스는, 펜타디메틸아미노탄탈 (PDMAT), tert-아밀이미드트리스(디메틸아미드)탄탈(TAIMATA), 펜타디에틸아미노탄탈 (PEMAT), tert-부틸이미드트리스(디메틸아미드)탄탈(TBTDET), tert-부틸이미드트리스(에틸메틸아미드)탄탈 (TBTEMT),  $Ta(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3(\text{N}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2)_2$  (DEMAT),  $Ta\text{X}_5$  (X : 염소, 브롬 및 요오드에서 선택된 할로겐 원자) 에서 선택된 적어도 일종의 배위 화합물의 가스인 것이 바람직하다.

[0024] 상기 할로겐 가스가, 불소, 염소, 브롬, 요오드에서 선택된 적어도 일종의 가스인 것이 바람직하다. 이러한 할로겐 가스를 이용하면, 상기  $Ta\text{N}_x(\text{Hal})_y(\text{R},\text{R}')_z$  화합물을 생성할 수 있다.

[0025] 상기 H 원자 함유 가스는,  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SiH}_4$  에서 선택된 적어도 일종의 가스인 것이 바람직하다.

[0026] 상기 탄탈 질화물막의 형성 방법에 의하면, 막 중의 탄탈과 질소의 조성비가  $Ta/N \geq 2.0$  을 만족하는 탄탈 리치가 저저항인 박막을 얻을 수 있다.

[0027] 본 발명의 탄탈 질화물막의 형성 방법은 또, 상기 형성 방법에 의해 탄탈 질화물막을 형성한 후, 얻어진 탄탈 질화물막 중에, 탄탈을 주요 구성 성분으로 하는 타겟을 이용하는 스퍼터링에 의해, 탄탈 입자를 입사시키는 것을 특징으로 한다. 이로써, 또한 탄탈 리치한,  $Ta/N \geq 2.0$  을 충분히 만족하는 탄탈 질화물막이 형성될 수 있다.

[0028] 상기 흡착 공정과 반응 공정을 교대로 복수회 반복한 후, 얻어진 탄탈 질화물막 중에, 탄탈을 주요 구성 성분으로 하는 타겟을 이용하는 스퍼터링에 의해, 탄탈 입자를 입사시켜도 되고, 또, 상기 흡착 공정 및 반응 공정과, 얻어진 탄탈 질화물막 중에, 탄탈을 주요 구성 성분으로 하는 타겟을 이용하는 스퍼터링에 의해, 탄탈 입자를 입사시키는 공정을, 교대로 복수회 반복해도 된다. 스퍼터링 공정을 반복함으로써, 얻어지는 배리어막의 부착력이 향상되고, 탄소 등의 불순물의 제거가 가능해진다. 또한 상기 흡착 공정과 반응 공정을 실시하고 있는 동안에, 탄탈을 주요 구성 성분으로 하는 타겟을 이용하는 스퍼터링에 의해, 탄탈 입자를 입사시키는 공정을 실시해도 된다.

[0029] 상기 스퍼터링은, DC 파워와 RF 파워를 조정하여, DC 파워가 낮고, 또한, RF파워가 높아지도록 하여 실시되는 것이 바람직하다.

[0030] 발명의 효과

[0031] 본 발명에 의하면, 낮은 C, N 함유량, 또한, 높은 Ta/N 조성비를 가지고, 배선막 (예를 들어, Cu 배선막) 과의 밀착성이 확보된 배리어막으로서 유용한 저저항의 탄탈 질화물막을 형성할 수 있다는 효과를 가져온다.

[0032] 발명을 실시하기 위한 최선의 형태

[0033] 본 발명에 의하면, 낮은 C, N 함유량, 높은 Ta/N 조성비를 갖는 저저항의 탄탈 질화물막은, 진공 챔버 내에 있어서의 상기 탄탈 함유 배위 화합물로 이루어지는 원료 가스와 할로겐 가스와의 반응에 의해 기판 상에  $TaN_x(Hal)_y(R,R')_z$  화합물을 생성시키고, 이 생성물과, H 원자 함유 화합물로 생성된  $H_2$  가스 또는  $HN_3$  가스 유래의 H 라디칼,  $NH_3$  가스 유래의  $NH$  라디칼 등의 라디칼을 반응시켜 얻을 수 있다.

[0034] 원료 가스, 할로겐 가스 및 H 원자 함유 가스는, 상기한 것을 그대로 도입해도 되고,  $N_2$  가스나 Ar 가스 등의 불활성 가스와 함께 도입해도 된다. 이들 반응체의 양에 관해서는, 할로겐 가스는, 원료 가스에 대해서, 예를 들어, 원료 가스 5sccm에 대해서 5sccm 이하의 유량으로 이용하고, 또, H 원자 함유 화합물 가스는, 원료 가스에 대해서 할로겐 가스에 비해 다량, 예를 들어, 원료 가스 5sccm에 대해서 100~1000sccm ( $H_2$  환산)의 유량으로 이용하는 것이 바람직하다.

[0035] 상기 두 개의 반응의 온도는, 반응이 일어나는 온도이면 되고, 예를 들어, 원료 가스와 할로겐 가스의 반응에서는, 일반적으로 300°C 이하, 바람직하게는 150~300°C, 또, 이 반응의 할로겐화 생성물과 라디칼의 반응에서는, 일반적으로 300°C 이하, 바람직하게는 150~300°C 이다. 이 경우, 20°C 이하의 온도에서 원료 가스의 흡착을 실시하면, 그 흡착량이 증가하여, 그 결과로서 탄탈 질화물의 막 형성 레이트를 올리는 것이 가능하다. 또, 진공 챔버 내의 압력은 최초의 할로겐화 반응의 경우 1~10Pa, 다음의 막 형성 반응의 경우 1~100Pa인 것이 바람직하다.

[0036] 배위 화합물은, 상기한 바와 같이, 탄탈 원소 (Ta)의 주위에 R-N-R', 또는 R-N-R' 및 =N-R (R 및 R'는, 탄소 원자수 1~6개의 알킬기를 나타내고, 각각이 동일한 기이어도 되고 상이한 기이어도 된다)가 배위한 것이다. 이 알킬기는, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실기이며, 직쇄이어도 되고 분기된 것이어도 된다. 이 배위 화합물은, 통상, Ta의 주위에 4개 내지 5개의 N-(R,R')가 배위한 화합물이다.

[0037] 상기 본 발명의 방법은, 진공 챔버 내에 있어서, 예를 들어, 원료 가스를 기판 상에 흡착시킨 후, 할로겐 가스를 도입하여 할로겐 반응을 실시하여  $TaN_x(Hal)_y(R,R')_z$  화합물을 생성하고, 이어서 수소 원자 함유 화합물로부터 생성된 H 라디칼을 도입하여 탄탈 질화물막을 형성하고, 그 후 이 프로세스를 원하는 횟수 반복하여도 되고, 이 흡착 및 할로겐화 반응을 원하는 횟수 반복한 후, H 라디칼을 도입하여 탄탈 질화물막을 형성하고, 그 후 이 프로세스를 원하는 횟수 반복하여도 되고, 혹은 원료 가스와 할로겐 가스를 동시에 도입하여 기판 상에서 반응을 실시한 후, 라디칼을 도입하여 탄탈 질화물막을 형성하고, 그 후 이 프로세스를 원하는 횟수 반복하여도 된다.

[0038] 본 발명의 탄탈 질화물의 형성 방법은, 이른바 ALD 법을 실시할 수 있는 막 형성 장치이면 특별히 제약없이 실시할 수 있다. 예를 들어, 도 1에 나타내는 바와 같은, 진공 챔버 내의 기판 상에 박막을 형성시키는 막 형성 장치로서, 박막의 구성 원소인 탄탈을 함유하는 원료 가스를 도입하는 원료 가스 도입계와, 할로겐 가스를 도입하는 할로겐 가스 도입계와, 반응 가스를 도입하는 반응 가스 도입계를 구비한 것이면 된다. 또, 그 변형인 도 4에 나타내는 바와 같은 막 형성 장치이어도 사용할 수 있다. 상기 반응 가스 도입계에는, 반응 가스의 라디칼을 생성하기 위한 라디칼 생성 장치가 구비되어 있는 것이 바람직하고, 라디칼 생성 방법은, 이른바 플라즈마 방식이어도 되고 촉매 방식이어도 된다.

[0039] 그런데, 본 발명의 탄탈 질화물 형성 방법에서는, 이 배리어막이 형성되기 전에, 기판 표면에 흡착되어 있는 가스 등의 불순물을 제거하는 공기된 탈가스 처리를 실시하는 것이 필요하고, 또, 이 기판 상에 배리어막을 형성한 후에, 최종적으로 예를 들어 Cu로 이루어지는 배선막이 형성된다. 그 때문에, 이 막 형성 장치를, 진공 배기 가능한 반송실을 통하여, 적어도 탈가스실 및 배선막 형성실에 접속시켜, 기판이 반송용 로봇에 의해 반송 실로부터 막 형성 장치와 탈가스실과 배선막 형성실 사이를 반송할 수 있도록 구성된 복합형 배선막 형성 장치로 하면, 전처리에서 배선막 형성까지의 일련의 공정을 이 장치에 의해 실시할 수 있다.

[0040] 이하, 상기 막 형성 장치로서, 도 1 및 4에 나타내는 장치를 사용하여 본 발명 방법을 실시하는 경우의 일 실시형태에 대해, 도 2 및 5에 나타내는 플로우도를 따라 설명한다.

[0041] 도 1 에 있어서, 막 형성 장치 (1) 의 진공 챔버 (11) 의 하방에는, 기판 (12) 을 탑재하는 기판 홀더 (13) 가 설치되어 있다. 기판 홀더 (13) 는, 기판 (12) 을 탑재하는 스테이지 (131) 와, 이 스테이지 상에 탑재되는 기판 (12) 의 가열용 히터 (132) 로 구성되어 있다.

[0042] 진공 챔버 (11) 에는, 이 챔버의 측벽에 개구된 도입구 (도시 생략) 에 원료 가스 도입계 (14), 또, 다른 도입구에 할로겐 가스 도입계 (15) 가 접속되어 있다. 도 1 에서는, 가스 도입계 (14) 및 (15) 를, 모식적으로 동일한 측면에 세로로 나열하여 접속하도록 나타냈지만, 가로로 나열하여도 되고, 원하는 목적을 달성할 수 있으면, 그 접속 위치에 제한은 없다. 이 원료 가스는, 기판 (12) 상에 형성되는 배리어막의 원료가 되는 금 속의 구성 원소 (Ta) 를 화학 구조 중에 함유하는 유기 금속 화합물의 가스이다. 이 원료 가스 도입계 (14) 는, 원료 가스가 충전된 가스 봄베 (141) 와, 가스 밸브 (142) 와, 이 밸브를 통하여 원료 가스 도입구에 접속되는 가스 도입관 (143) 으로 구성되고, 도시하고 있지 않지만, 매스 플로우 컨트롤러로 유량을 제어할 수 있도록 되어 있다. 또, 할로겐 가스 도입계 (15) 도, 동일하게, 가스 봄베 (151), 가스 밸브 (152), 가스 도입관 (153), 매스 플로우 컨트롤러 (도시 생략) 로 구성되어 있다.

[0043] 원료 가스 도입계 (14) 에 대해서는, 상기 서술한 바와 같이 원료 가스 충전 가스 봄베를 이용할 수도 있지만, 그 외에, 상기 유기 금속 화합물을 가열 보온된 용기 내에 수용하고, 베블링 가스로서의 Ar 등의 불활성 가스를 매스 플로우 컨트롤러 등을 통하여 용기 내에 공급하여 원료를 승화시켜, 베블링 가스와 함께 원료 가스를 막 형성 장치 내에 도입하도록 해도 되고, 기화기 등을 통하여 기화된 원료 가스를 막 형성 장치 내에 도입해도 된다.

[0044] 또, 진공 챔버 (11) 에는, 원료 가스나 할로겐 가스를 도입하는 도입구가 개구된 위치와는 다른 위치에 개구된 도입구 (도시 생략) 에 반응 가스 도입계 (16) 가 접속되어 있다. 이 반응 가스는, 원료 가스와 할로겐 가스의 반응 생성물과 반응하고, 탄탈을 화학 구조 중에 함유하는 금속 박막 (TaN) 을 석출시키는 가스, 예를 들어 수소 가스, 암모니아 가스 등이다. 이 반응 가스 도입계 (16) 는, 원료 가스 도입계 (14) 및 할로겐 가스 도입계 (15) 의 경우와 동일하게, 원하는 목적을 달성할 수 있으면, 그 접속 위치에 제한은 없고, 예를 들어, 가스 도입계 (14) 및 (15) 와 동일한 측면에 접속해도 된다.

[0045] 이 반응 가스 도입계 (16) 는, 반응 가스가 충전된 가스 봄베 (161) 와, 가스 밸브 (162) 와, 이 밸브를 통하여 반응 가스 도입구에 접속되는 가스 도입관 (163) 과, 가스 밸브 (162) 와, 반응 가스 도입구 사이에 개재시킨 라디칼 생성 장치 (164) 로 구성되고, 도시되어 있지 않지만, 매스 플로우 컨트롤러도 접속되어 있다. 가스 밸브 (162) 를 개방하고, 가스 봄베 (161) 로부터 가스 도입관 (163) 을 통과하여 라디칼 생성 장치 (164) 내에 반응 가스를 공급하고, 이 라디칼 생성 장치 (164) 내에서 라디칼을 생성시킨다. 이 라디칼이 진공 챔버 (11) 의 내부에 도입된다.

[0046] 그런데, 원료 가스의 도입구와 할로겐 가스의 도입구와 반응 가스의 도입구의 위치 관계는, 원료 가스와 할로겐 가스를 기판 (12) 의 표면에서 반응시킴과 함께, 얻어진 생성물과 반응 가스를 반응시켜 원하는 배리어막을 형성시키기 때문에, 어떠한 가스 도입구도 기판 홀더 (13) 의 근방에 개구하는 것이 바람직하다. 따라서, 도 1 에 나타내는 대로, 예를 들어, 원료 가스, 할로겐 가스 및 반응 가스의 도입구를 진공 챔버 (11) 의 측면으로서 기판 (12) 의 표면의 수평 방향보다 약간 상방에 개구하면 된다. 또, 가스 도입계 (14, 15, 16) 는, 각각의 가스를 웨이퍼의 상부 부분으로부터 도입하도록 접속해도 된다.

[0047] 또한, 진공 챔버 (11) 에는, 상기 각 가스의 도입구와는 별도로 진공 배기계 (17) 를 접속하기 위한 배기구 (도시 생략) 가 개구되고 있다. 상기 원료 가스, 할로겐 가스 및 반응 가스를 진공 배기계 (17) 로부터 배기할 때에, 이들 가스가 진공 챔버 천판 방향으로 흘러 벽면을 오염시키는 것을 가능한 한 줄이기 위해, 또, 배기를 가능한 한 완전하게 하기 위해, 상기 배기구를 기판 홀더 (13) 근방에 개구하는 것이 바람직하다. 따라서, 도 1 에 나타내는 대로, 배기구를 진공 챔버 (11) 의 저면에 개구하면 된다.

[0048] 도 1 에 나타내는 막 형성 장치 (1) 를 이용하여 탄탈 질화물막을 형성하는 프로세스의 일 실시형태를 설명하기 위한 플로우도인 도 2 를 따라 이하 설명한다.

[0049] 기판 (12) 의 표면의 탈가스 등의 전처리 공정을 종료한 후, 진공 배기계 (17) 에 의해 공지된 압력 하에 진공 배기된 막 형성 장치 (1) 내에 이 기판 (12) 을 반입한다 (S1). 이 기판 상에는, 경우에 따라서는, 공지된 하지 밀착층이 절연층 상에 설치되어 있어도 된다. 예를 들어, 통상의 Ar 등의 스퍼터링 가스를 이용하고, 타겟에 전압을 인가하여 플라즈마를 발생시켜, 타겟을 스퍼터링하여 기판의 표면에 금속 박막으로서 기판측 밀착층을 형성시킨 기판이어야 된다.

- [0050] 소정의 압력, 바람직하게는  $10^{-5}$ Pa 이하에 진공 배기되어 있는 막 형성 장치 (1) 내에 상기 기판 (12) 을 반입한 (S1) 후, 이 기판을 히터 (132) 로 소정의 온도, 예를 들어 300°C 이하로 가열한다 (S2). 이어서, Ar, N<sub>2</sub> 등의 불활성 가스로 이루어지는 퍼지 가스를 도입한 (S3-1) 후, 기판의 표면 근방에, 원료 가스 도입계 (14) 로부터 탄탈 함유 유기 금속 화합물로 이루어지는 원료 가스 (M0 가스) 를 도입하여, 기판의 표면에 이 원료 가스를 흡착시킨다 (S3-2). 그 후, 원료 가스 도입계 (14) 의 가스 밸브 (142) 를 닫아 원료 가스의 도입을 정지시키고, 진공 배기계 (17) 에 의해 원료 가스를 배출한다 (S3-3).
- [0051] 이어서, 퍼지 가스를 차단하고, 퍼지 가스의 진공 배기를 실시한다 (S3-4).
- [0052] 퍼지 가스의 배기 종료 후, 할로겐 가스 도입계 (15) 로부터, 예를 들어, 5sccm 이하의 할로겐 가스를 막 형성 장치 (1) 내에 도입하고 (S3-5), 기판 상에 흡착된 원료 가스와 반응시켜,  $TaN_x(Hal)_y(R,R')_z$  화합물을 생성시킨다 (S3-6). 이 경우, 5sccm 를 초과하면, 최종적으로 얻어지는 배리어막의 저항값이 원하는 값이 되지 않는다. 상기 화합물의 생성 후, 할로겐 가스 도입계 (15) 의 가스 밸브 (152) 를 닫아 할로겐 가스의 도입을 정지시킴과 함께, 퍼지 가스를 도입하여 (S3-7), 잔류 할로겐 가스를 퍼지한 후, 퍼지 가스의 진공 배기를 실시한다 (S3-8).
- [0053] 상기 진공 배기를 계속하면서, 막 형성 장치 (1) 내에 반응 가스 도입계 (16) 로부터 라디칼 생성 장치 (164) 를 통하여 반응 가스의 라디칼을 도입하고 (S3-9), 반응 가스의 라디칼과 기판 (12) 의 표면에 흡착된 상기 생성물을 소정 시간 반응시켜, 이 생성물을 분해시킨다 (S3-10). 이어서, 반응 가스 도입계 (16) 의 가스 밸브 (162) 를 닫아 반응 가스의 도입을 정지시키고, 진공 배기계 (17) 에 의해 반응 가스를 배출한다 (S3-11).
- [0054] 상기 S3-1 에서 S3-11 까지의 공정을 거쳐 상기 기판측 밀착층 상에 원자층 정도가 매우 얇은 금속 박막, 즉 배리어막이 형성된다 (S4).
- [0055] 이 배리어막이 원하는 막두께가 될 때까지 상기 S3-1 내지 S3-11 까지의 공정을 소정 횟수 반복하여 (S5), 원하는 저항값을 갖는 배리어막으로서 탄탈 질화물막을 형성한다.
- [0056] 원하는 막두께를 갖는 탄탈 질화물막이 형성된 기판에 대해서, 경우에 따라서는, 예를 들어, 공지된 스퍼터 법에 따라, Ar 등의 스퍼터링 가스를 이용하여 타겟에 전압을 인가하여 플라즈마를 발생시키고, 타겟을 스퍼터링 하여 상기 탄탈 질화물막의 표면에 금속 박막, 즉 배선막측 밀착층 (배리어막측 하지층) 을 형성시켜도 된다 (S6).
- [0057] 이상의 공정을 거쳐 기판 (12) 상에 적층막이 형성되고, 이어서, 상기 배선막측 밀착층 상에, 배선막을 형성한다. 도 2 의 플로우도에 기초하는 가스 플로우 시퀀스를 도 3 에 나타낸다.
- [0058] 도 4 는, 본 발명의 탄탈 질화물막 형성 방법을 실시하기 위한 다른 막 형성 장치이며, 도 1 의 장치에 추가로 스퍼터링 타겟을 설치하여 스퍼터링도 동시에 실시할 수 있도록 한 막 형성 장치이다. 도 1 과 동일한 구성 요소에는 동일한 부호를 붙여 그 설명은 생략한다.
- [0059] 진공 챔버 (11) 의 상방에서, 기판 홀더 (13) 에 대향하는 위치에 타겟 (18) 이 설치되어 있다. 타겟 (18) 에는, 그 표면을 스퍼터링하여, 타겟 구성 물질의 입자를 방출시키는 플라즈마를 발생시키기 위한 전압 인가 장치 (19) 가 접속되어 있다. 또한, 타겟 (18) 은, 상기 원료 가스에 함유되는 금속의 구성 원소 (Ta) 를 주성분으로 하는 것으로 구성되고 있다. 이 전압 인가 장치 (19) 는, 직류 전압 발생 장치 (191) 와, 타겟 (18) 에 접속된 전극 (192) 으로 구성되어 있다. 이 전압 인가 장치는, 직류로 교류를 중첩시킨 것이어도 된다. 또, 기판 홀더에 고주파 발생 장치가 접속되어 있어, 바이어스를 인가할 수 있는 형태이어도 된다.
- [0060] 진공 챔버 (11) 에는, 상기 원료 가스, 할로겐 가스 및 반응 가스를 도입하는 도입구가 개구된 위치와는 다른 위치에 개구된 도입구 (도시 생략) 에 스퍼터링 가스 도입계 (20) 가 접속되어 있다. 이 스퍼터링 가스는, 공지된 불활성 가스, 예를 들어 아르곤 가스, 크세논 가스 등이면 된다. 이 스퍼터링 가스 도입계 (20) 는, 스퍼터링 가스가 충전된 가스 봄베 (201) 와, 가스 밸브 (202) 와, 이 밸브를 통하여 스퍼터링 가스의 도입구에 접속되는 가스 도입관 (203) 과, 도시되어 있지 않지만 매스 플로우 컨트롤러로 구성되어 있다.
- [0061] 그런데, 원료 가스의 도입구, 할로겐 가스의 도입구 및 반응 가스의 도입구의 위치에 관해서는, 상기한 바와 같이, 기판 (12) 의 표면에서 소정의 반응을 실시하여, 원하는 배리어막을 형성시키기 때문에, 어떠한 가스 도입 구도 기판 홀더 (13) 의 근방에 개구하는 것이 바람직하다. 한편, 상기 스퍼터링 가스의 도입구는, 스퍼터

링 가스가 타겟 (18) 의 표면을 스퍼터링하는 플라즈마의 생성에 이용되는 것이기 때문에, 그 도입구는, 타겟 (18) 의 근방에 개구하는 것이 바람직하다.

[0062] 상기 원료 가스, 할로겐 가스 및 반응 가스의 도입에 의해 타겟 (18) 이 오염되는 것을 방지하기 위해서는, 원료 가스, 할로겐 가스 및 반응 가스의 도입구는, 타겟 (18) 으로부터 떨어진 위치에 개구하는 것이 바람직하다.

또, 스퍼터링 가스에 의해 상기 원료 가스, 할로겐 가스 및 반응 가스가 타겟 (18) 측에 확산되는 것을 저지하기 위해서는, 스퍼터링 가스의 도입구는, 기판 홀더 (13) 로부터 떨어진 위치에 개구하는 것이 바람직하다.

따라서, 도 4 에 나타내는 대로, 원료 가스, 할로겐 가스 및 반응 가스의 도입구를 진공 챔버 (11) 의 측면으로서 기판 (12) 표면의 수평 방향보다 약간 상방에 개구하고, 스퍼터링 가스의 도입구를 진공 챔버 (11) 의 측면으로서 타겟 (18) 의 표면의 수평 방향보다 약간 하방에 개구하면 된다.

[0063] 또, 상기 원료 가스, 할로겐 가스 및 반응 가스를 진공 배기계 (17) 로부터 배기할 때에, 그들 가스가 타겟 (18) 방향으로 흘러 타겟을 오염시키지 않도록, 상기 배기구를 기판 홀더 (13) 근방으로서 타겟 (18) 으로부터 떨어진 위치에 개구하는 것이 바람직하다. 따라서, 도 4 에 나타내는 대로, 상기한 바와 같이, 배기구를 진공 챔버 (11) 의 저면에 개구하면 된다.

[0064] 상기와 같이, 도 4 의 막 형성 장치는, 동일한 진공 챔버 (11) 내에서, 스퍼터링에 의한 막 형성과, 가열된 기판 상에서의 원료 가스, 할로겐 가스, 반응 가스에 의한 막 형성이 가능해진다.

[0065] 도 5 는, 도 4 에 나타내는 막 형성 장치를 이용하여 적층막을 형성할 때의 프로세스의 일 실시형태를 설명하기 위한 플로우도이다. 도 2 의 플로우도와 상이한 점을 주체로 이하 설명한다.

[0066] 공지된 방법에 따라 기판 (12) 의 표면의 탈가스 등의 전처리 공정이 종료된 후, 진공 배기계 (17) 에 의해 소정의 압력으로 진공 배기된 막 형성 장치 (1) 에 기판 (12) 을 반입한다 (S1).

[0067] 기판 (12) 을 반입한 후, 경우에 따라서는, 예를 들어, 공지된 스퍼터법에 따라, 스퍼터링 가스 도입계 (20) 로부터 Ar 등의 스퍼터링 가스를 도입하고 (S2), 전압 인가 장치 (19) 로부터 타겟 (18) 에 전압을 인가하여 플라즈마를 발생시키고 (S3), 타겟 (18) 을 스퍼터링하여 기판 (12) 의 표면에 금속 박막, 즉 기판측 밀착층 (기판 측 하지층) 을 형성시켜도 된다 (S4).

[0068] 공정 S4 의 종료 후, 기판 (12) 을 히터 (132) 로 소정의 온도로 가열하고 (S5), 이어서, 도 5 에 나타내는 S6-1 에서 S6-11 까지의 공정을, 도 2 의 공정 S3-1 에서 S3-11 까지의 공정과 동일하게 실시하여, 상기 기판측 밀착층 상에 원자층 정도가 매우 얇은 금속 박막, 즉 배리어막인 탄탈 질화물막을 형성한다 (S7). 이 배리어 막이 원하는 막두께가 될 때까지 상기 S6-1 에서 S6-11 까지의 공정을 반복한다 (S8). 도 5 의 플로우도에 기초하는 가스 플로우 시퀀스는 도 3 의 경우와 동일하다.

[0069] 또한, 도 5 의 플로우도에는 나타내지 않았지만, 상기 배리어막을 형성할 때에, 배리어막의 부착력의 강화나 불순물을 제거하는 경우에는, 상기 S6-1 에서 S6-11 까지의 공정과 스퍼터링 가스 도입계 (20) 에 의한 스퍼터링 가스의 도입을 원하는 막두께가 될 때까지 교대로 복수회 반복하도록 해도 된다.

[0070] 이어서, 상기 S6-1 에서 S6-11 까지의 공정이 종료된 후, 또는 이들 공정을 실시하고 있는 동안에, Ar 등의 불활성 가스를 도입하고 방전시켜, 원료 가스의 구성 성분인 탄탈을 주요 구성 성분으로 하는 타겟 (18) 을 스퍼터링하고, 기판 (12) 상에 형성된 박막 중에 스퍼터링 입자인 탄탈 입자를 입사시키도록 한다. 이와 같이, 스퍼터링에 의해, 타겟 (18) 으로부터 기판 (12) 에 탄탈을 입사시킬 수 있으므로, 배리어막 중의 탄탈의 함유율을 더욱 증가시킬 수 있어, 원하는 저저항의 탄탈 리치의 탄탈 질화물막을 얻을 수 있다. 또한, 원료 가스가 유기 탄탈 화합물이므로, 상기 스퍼터링에 의해 구성 원소 (탄탈) 가 기판 (12) 의 표면에 입사됨으로써, 분해가 촉진되어 C 나 N 등의 불순물이 배리어막으로부터 뛰어져 나와, 불순물이 적은 저저항의 배리어막을 얻을 수 있다.

[0071] 이 스퍼터링은, 탄탈 입자를 탄탈 질화물막 중에 박아 넣어, C 나 N 을 스퍼터 제거하고, 이 막의 개질을 실시하기 위해서 행해지는 것으로서, 탄탈막을 적층하는 것은 아니기 때문에, 탄탈막이 형성되지 않는 조건, 즉 탄탈 입자에 의한 예칭을 할 수 있는 조건에서 실시하는 것이 필요하다. 그 때문에, 예를 들어, DC 파워와 RF 파워를 조정하여, DC 파워가 낮고, 또한, RF 파워가 높아지도록 할 필요가 있다. 예를 들어, DC 파워를 5kW 이하로 설정하고, RF 파워를 높게, 예를 들어 400~800W 로 함으로써, 탄탈막이 형성되지 않는 조건을 달성할 수 있다. RF 파워는 DC 파워에 의존하므로, DC 파워와 RF 파워를 적절하게 조정함으로써, 막의 개질 정도를 조정할 수 있다. 또, 스퍼터링 온도는, 통상의 스퍼터링 온도이어도 되고, 예를 들어 탄탈 질화물막의 형성

온도와 동일 온도이어도 된다.

[0072] 상기한 바와 같이 하여 원하는 막두께를 갖는 배리어막이 형성된 기판에 대해서, 경우에 따라서는, 예를 들어, 공지된 스퍼터법에 따라, 스퍼터링 가스 도입계 (20)로부터 Ar 등의 스퍼터링 가스를 도입하고 (S9), 전압 인가 장치 (19)로부터 타겟 (18)에 전압을 인가하여 플라즈마를 발생시키고 (S10), 타겟 (18)을 스퍼터링하여 상기 배리어막의 표면에 금속 박막, 즉 배선막측 밀착층 (배리어막측 하지층)을 형성시켜도 된다 (S11).

[0073] 이상의 공정을 거쳐 기판 (12) 상에 적층막이 형성되고, 이어서, 상기 배선막측 밀착층 상에, 배선막을 형성한다.

[0074] 또한, 상기 기술한 대로, 타겟 오염을 방지하기 위해서, 상기 공정에 있어서, 원료 가스, 할로겐 가스 및 반응 가스의 도입은, 타겟 (18)으로부터 떨어진 위치에서 실시하고, 또한 스퍼터링 가스에 의해 상기 원료 가스, 할로겐 가스 및 반응 가스가 타겟 (18) 측으로 확산되는 것을 저지하기 위해서, 스퍼터링 가스의 도입은, 기판 홀더 (13)로부터 떨어진 위치에서 실시하는 것이 바람직하다.

[0075] 또, 상기 원료 가스, 할로겐 가스 및 반응 가스를 진공 배기계 (17)로부터 배기할 때에, 이를 가스가 타겟 (18) 방향으로 홀더 타겟을 오염시키지 않도록, 상기 배기를 기판 홀더 (13) 근방으로서 타겟 (18)으로부터 떨어진 위치에서 실시하는 것이 바람직하다.

[0076] 도 6 은, 도 1 및 4 에 나타내는 막 형성 장치 (1)를 구비한 복합형 배선막 형성 장치의 구성도를 모식적으로 나타낸다.

[0077] 이 복합형 배선막 형성 장치 (100)는, 전처리부 (101) 와 막 형성 처리부 (103) 와 이들을 연결하는 중계부 (102)로 구성되어 있다. 모두, 처리를 실시하기 전에는, 내부를 진공 분위기로 해 둔다.

[0078] 먼저, 전처리부 (101)에서는, 반입실 (101a)에 배치된 처리 전 기판을 전처리부측 반출입 로봇 (101b)에 의해 탈가스실 (101c)에 반입한다. 이 탈가스실 (101c)에서 처리 전 기판을 가열하여, 표면의 수분 등을 증발시켜 탈가스 처리를 실시한다. 다음으로, 이 탈가스 처리된 기판을 반출입 로봇 (101b)에 의해 환원 처리실 (101d)에 반입한다. 이 환원 처리실 (101d) 내에서는, 상기 기판을 가열하여 수소 가스 등의 환원성 가스에 의해 하층 배선의 메탈 산화물을 제거하는 어널 처리를 실시한다.

[0079] 어널 처리의 종료 후, 반출입 로봇 (101b)에 의해 환원 처리실 (101d)로부터 상기 기판을 꺼내어, 중계부 (102)에 반입된다. 반입된 기판은, 중계부 (102)에서 막 형성 처리부 (103)의 막 형성 처리부측 반출입 로봇 (103a)에 전네진다.

[0080] 전네진 상기 기판은, 반출입 로봇 (103a)에 의해 막 형성실 (103b)에 반입된다. 이 막 형성실 (103b)은, 상기 막 형성 장치 (1)에 상당한다. 막 형성실 (103b)에서 배리어막 및 밀착층이 형성된 적층막은, 반출입 로봇 (103a)에 의해 막 형성실 (103b)로부터 반출되어, 배선막실 (103c)에 반입된다. 여기서, 상기 배리어막 (배리어막 상에 밀착층이 형성되어 있는 경우에는, 밀착층) 상에 배선막이 형성된다. 배선막이 형성된 후, 이 기판을 반출입 로봇 (103a)에 의해 배선막실 (103c)로부터 반출실 (103d)로 이동하여 반출한다.

[0081] 이상과 같이, 상기 배리어막 형성의 전후의 공정, 즉, 탈가스 공정과 배선막 형성 공정을 일련으로 실시하는 상기 복합형 배선막 형성 장치 (100)의 구성을 취하면, 작업 효율이 향상된다.

[0082] 또한, 상기 복합형 배선막 형성 장치 (100)의 구성을, 전처리부 (101)에 탈가스실 (101c)과 환원 처리실 (101d)을 각각 1 실씩 설치하고, 막 형성 처리부 (103)에 막 형성실 (103b)과 배선막실 (103c)을 각각 1 실씩 설치하였지만, 이 구성을 한정되는 것은 아니다.

[0083] 따라서, 예를 들어, 전처리부 (101) 및 막 형성 처리부 (103)의 형상을 다각형 형상으로 하고, 각각의 면에 상기 탈가스실 (101c) 및 환원 처리실 (101), 그리고 막 형성실 (103b) 및 배선막실 (103c)을 복수개 설치하면, 처리 능력은 더욱 향상된다.

#### 실시예 1

[0085] 본 실시예에서는, 도 1에 나타내는 막 형성 장치 (1)를 이용하고, 원료 가스로서 웬타디메틸아미노탄탈 (MO) 가스, 할로겐 가스로서 불소 가스 및 반응 가스로서 H<sub>2</sub> 가스를 이용하여, 도 2에 나타내는 프로세스 플로우도에 따라 탄탈 질화물막을 형성하였다.

- [0086] 공지된 방법에 따라,  $\text{SiO}_2$  절연막을 갖는 기판 (12)의 표면의 탈가스 전처리 공정을 실시한 후, 진공 배기계 (17)에 의해  $10^{-5}$ Pa 이하로 진공 배기된 막 형성 장치 (1) 내에 기판 (12)을 반입하였다 (S1). 이 기판으로는, 특별히 제한은 없지만, 예를 들어, 통상의 스퍼터 법에 따라, Ar 스퍼터링 가스를 이용하여, Ta를 주요 구성 성분으로서 갖는 타겟이 전장을 인가하여 플라즈마를 발생시키고, 타겟을 스퍼터링하여 표면에 기판측 밀착층을 형성시킨 기판을 이용해도 된다.
- [0087] 막 형성 장치 (1) 내에 기판 (12)을 반입한 후, 이 기판을 히터 (132)로  $250^\circ$ 로 가열하였다 (S2). 이어서, Ar 퍼지 가스를 도입한 후, 기판의 표면 근방에, 원료 가스 도입계 (14)로부터 상기 원료 가스를 5sccm, 5초간 공급하였다 (S3-1, S3-2). 기판 (12)의 표면에 원료 가스를 흡착시킨 후, 원료 가스 도입계 (14)의 가스 밸브 (142)를 닫아 원료 가스의 도입을 정지시키고, 진공 배기계 (17)에 의해 막 형성 장치 (1) 내를 2초간 배기하여, 원료 가스를 배출하였다 (S3-3).
- [0088] 이어서, Ar 퍼지 가스를 차단하고, 퍼지 가스의 진공 배기를 실시하였다 (S3-4).
- [0089] 이 진공 배기를 계속하면서, 막 형성 장치 (1) 내에, 할로겐 가스 도입계 (15)로부터 상기 할로겐 가스를 5sccm, 5초간 도입하고 (S3-5), 기판 상에 흡착된 원료 가스 (Mo 가스)와 반응시켜  $\text{TaN}_x\text{F}_y(\text{R},\text{R}')_z$  화합물을 생성시켰다 (S3-6). 이어서, 할로겐 가스의 도입을 정지함과 함께, Ar 퍼지 가스를 도입하여 (S3-7), 잔류 할로겐 가스를 퍼지한 후, 퍼지 가스의 진공 배기를 실시하였다 (S3-8).
- [0090] 상기 진공 배기를 계속하면서, 반응 가스 도입계 (16)로부터  $\text{NH}_3$  가스, 혹은  $\text{H}_2$  가스를 라디칼 생성 장치 (164)에 흘려, 생성된 H 라디칼을 막 형성 장치 (1) 내에 200sccm, 5초간 도입하고 (S3-9), 이 라디칼과, 기판 (12)의 표면 상의 상기 원료 가스와 할로겐 가스의 생성물을 소정 시간 반응시켜, 생성물을 분해시켰다 (S3-10).
- [0091] 상기 반응 종료 후, 반응 가스 도입계 (16)의 가스 밸브 (162)를 닫아 반응 가스의 도입을 정지하고, 진공 배기계 (17)에 의해 막 형성 장치 (1) 내를 2초간 배기하여, 반응 가스를 배출하였다 (S3-11).
- [0092] 상기 S3-1에서 S3-11 까지의 공정을 거쳐, 상기 기판측 밀착층 상에 원자층 정도의 매우 얇은 금속 박막, 즉 탄탈 리치의 탄탈 질화물인 배리어막이 형성되었다 (S4).
- [0093] 이 배리어막이 원하는 막두께가 될 때까지 상기 S3-1에서 S3-11 까지의 공정을 소정 횟수 반복하였다 (S5). 이로써, 배리어막의 조성은,  $\text{Ta}/\text{N}=2.0$ 이며, C 함유량은 1% 이하이며, N 함유량은 33% 이었다.
- [0094] 또한, 비교를 위해서, 상기 원료 가스 (Mo 가스)와 불소 가스를 이용했을 경우, 및 상기 원료 가스와 불소 가스와 H 라디칼을 이용했을 경우 (단, H 라디칼 조사에 의한 처리 시간을 3초, 5초, 10초로 하여 행하였다)에 대해, 상기 방법에 준하여 막 형성하였다.
- [0095] 상기 방법으로 얻어진 각각의 박막에 대해, 비저항  $\rho$  ( $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ )를 산출하여, 도 7에 플롯하였다. 이 비저항은, 4 탐침 프로브법으로 시트 저항 ( $R_s$ )을 측정하여, SEM으로 막 두께 ( $T$ )를 측정하여, 식 :  $\rho=R_s \cdot T$ 에 기초하여 산출한 것이다.
- [0096] 도 7로부터 분명한 바와 같이, 원료 가스 (Mo 가스)를 불소 가스로 변환 (할로겐화) 한 후에 반응 가스 (H 라디칼)을 5초간 조사하여 막 형성한 경우에는, Mo 가스와 불소 가스를 이용하여 막 형성했을 경우 (수백만  $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ ), Mo 가스와 불소 가스와 H 라디칼 (3초간 조사)을 이용하여 막 형성했을 경우 (300,000  $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ ), 및 Mo 가스와 불소 가스와 H 라디칼 (5초간 조사)을 이용하여 막 형성했을 경우 (4,800  $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ ) 보다 낮은 비저항 (450  $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ )이 얻어졌다.
- [0097] 이로써, Mo 가스와 불소 가스의 막 형성에서 얻어지는 막은 거의 절연막에 가까운 상태이지만, 이 막을 H 라디칼로 처리하면, 그 처리 시간에 따라 비저항이 변화하고, 처리 시간이 길어짐에 따라 비저항이 낮아지는 것을 알 수 있다. 이 결과로부터, H 라디칼 처리를 바람직하게는 10초 이상으로 실시함으로써, 효과적으로 할로겐, R기 및 N이 제거되는 것을 알 수 있다.
- [0098] 상기한 바와 같이, Mo 가스와 할로겐 가스와 라디칼을 이용한 막 형성에서는, 할로겐에 의해 원료 가스의  $\text{Ta}-\text{N}(\text{R},\text{R}')$  결합의 N과 R의 결합이 일부 절단되어 선택적으로 R이 제거되지만, 이어서 H 라디칼의 조사에 의해 고저항의 할로겐화 Ta 계화합물에 있어서의 Ta와 N의 결합, N과 할로겐 원자의 결합 및 남아 있는 N과 R의 결합이 절단되어, 할로겐 원자, C 및 N이 제거됨으로써, C, N의 함유 비율이 감소하고, 형성된 막 조성이 Ta 리치가 되어, 막의 비저항이 낮아진 것을 나타내고 있는 것으로 생각된다.

- [0099] 상기한 바와 같이 하여 원하는 막두께를 갖는 배리어막이 얻어진 기판에 대해, 경우에 따라서는, 예를 들어, 공지된 방법에 따라, Ar 스퍼터링 가스를 이용하고, 타겟에 전압을 인가하여 플라즈마를 발생시키고, 타겟을 스퍼터링하여 상기 배리어막의 표면에 금속 박막, 즉 하지층으로서의 배선막층 밀착층을 형성시켜도 된다 (S6).
- [0100] 이상의 공정을 거쳐 적층막이 형성된 기판 (12) 상에, 즉, 상기 배리어막층 밀착층 상에, 공지된 프로세스 조건에 따라 Cu 배선막을 형성하였다. 각 막끼리의 접착성은 우수한 것이 확인되었다.
- [0101] 실시예 2
- [0102] 본 실시예에서는, 도 4에 나타내는 막 형성 장치 (1)를 이용하여 원료 가스로서 펜타디메틸아미노탄탈 (MO)의 가스, 할로겐 가스로서 불소 가스 및 반응 가스로서 H<sub>2</sub> 가스를 이용하여, 도 5에 나타내는 프로세스 플로우도에 따라 탄탈 질화물막을 형성하였다.
- [0103] 실시예 1과 동일하게 하여, 표면의 탈가스 전처리 공정을 실시한 기판 (12)을, 진공 배기계 (17)에 의해 10<sup>-5</sup>Pa 이하로 진공 배기된 막 형성 장치 (1) 내에 반입하였다 (S1).
- [0104] 기판 (12)을 반입한 후, 경우에 따라서는, 예를 들어, 스퍼터링 가스 도입계 (20)로부터 스퍼터링 가스로서 Ar을 도입하고 (S2), 전압 인가 장치 (19)로부터 Ta 함유 타겟 (18)에 전압을 인가하여 플라즈마를 발생시키고 (S3), 타겟 (18)을 스퍼터링하여 기판 (12)의 표면에 금속 박막, 즉 기판층 밀착층을 형성시켜도 된다 (S4).
- [0105] 공정 S4의 종료 후, 기판 (12)을 히터 (132)로 250°C로 가열하고 (S5), Ar 퍼지 가스를 훌린 후, 기판의 표면 근방에, 원료 가스 도입계 (14)로부터 상기 원료 가스를, 5sccm, 5초간 공급하였다.
- [0106] 도 5에 나타내는 공정 S6-1에서 S6-11 까지를, 실시예 1의 공정 S3-1에서 S3-11 까지와 동일하게 실시하여, 상기 기판층 밀착층 상에 원자층 정도가 매우 얇은 금속 박막을 석출시켜, Ta 리치의 탄탈 질화물막인 배리어막을 형성하였다 (S7). 또한, 반응 가스에서 유래되는 라디칼의 조사에 의한 처리 시간은 10초로 하였다.
- [0107] 이 배리어막이 원하는 막두께가 될 때까지 상기 S6-1에서 S6-11 까지의 공정을 소정 횟수 반복하였다 (S8). 이렇게 하여 얻어진 탄탈 질화물에 있어서, Ta/N 조성비, C 및 N의 함유량, 그리고 얻어진 박막의 비저항은, 실시예 1의 경우와 동일하였다.
- [0108] 또한, 상기 배리어막을 형성할 때에, 배리어막의 부착력의 강화나 불순물을 제거하는 경우에는, 상기 S6-1에서 S6-11 까지의 공정과 스퍼터링 가스 도입계 (20)에 의한 스퍼터링 가스의 도입을 원하는 막두께가 될 때까지 교대로 복수회 반복하도록 해도 된다.
- [0109] 이어서, 상기 S6-1에서 S6-11 까지의 공정이 종료된 후, 또는 이들 공정을 실시하고 있는 동안에, Ar를 도입하고 방전시켜, 탄탈을 주요 구성 성분으로 하는 타겟 (18)을 스퍼터링하고, 기판 (12)상에 형성된 박막 중에 스퍼터링 입자인 탄탈 입자를 입사시키도록 하였다. 이 스퍼터링 조건은, DC 파워 : 5kW, RF 파워 : 600W로 하였다. 또, 스퍼터링 온도는, 250°C에서 실시하였다.
- [0110] 상기 탄탈 입자를 박는 스퍼터링에 의해, 배리어막 중의 탄탈의 함유율을 더욱 증가시킬 수 있고, 원하는 저저항의 탄탈 리치의 탄탈 질화물막을 얻을 수 있었다. 또한, 탄탈이 기판 (12)의 표면에 입사함으로써, 분해가 촉진되어 O나 C나 N등의 불순물이 배리어막으로부터 산출되어, 불순물이 적은 저저항의 배리어막을 얻을 수 있었다. 이렇게 하여 얻어진 박막은, Ta/N=3.4, C 함유량 0.1% 이하, N 함유량 : 22.7%, 및 얻어진 박막의 비저항 : 250  $\mu\Omega \cdot \text{cm}$  이었다.
- [0111] 상기와 같이 하여 원하는 막두께의 개질 탄탈 질화물막을 형성한 후, 경우에 따라서는, 예를 들어, 공지된 방법에 따라, 스퍼터링 가스 도입계 (20)로부터 Ar 스퍼터링 가스를 도입하고 (S9), 전압 인가 장치 (19)로부터 타겟 (18)에 전압을 인가하여 플라즈마를 발생시키고 (S10), 타겟 (18)을 스퍼터링하여 상기 배리어막의 표면에 금속 박막, 즉 하지층으로서의 배선막층 밀착층을 형성시켜도 된다 (S11).
- [0112] 이상의 공정을 거쳐 적층막이 형성된 기판 (12)상에, 상기 배선막층 밀착층을 형성시켰을 경우에는, 그 위에, 공지된 프로세스 조건에 따라 Cu 배선막을 형성하였다. 각 막끼리의 접착성은 우수한 것이 확인되었다.
- [0113] 또한, 상기 기술한 대로, 타겟 오염을 방지하기 위해서, 상기 공정에 있어서, 원료 가스, 할로겐 가스, 반응 가스의 도입은, 타겟 (18)으로부터 떨어진 위치에서 실시하고, 또한 스퍼터링 가스에 의해 이들의 가스가 타겟

(18) 측에 확산되는 것을 저지하기 위해서, 스퍼터링 가스의 도입은, 기판 홀더 (113)로부터 떨어진 위치에서 실시하는 것이 바람직하다.

[0114] 또, 상기 원료 가스, 할로겐 가스, 반응 가스를 진공 배기계 (17)로부터 배기할 때에, 이들의 가스가 타겟 (18) 방향으로 흘러 타겟을 오염시키지 않도록, 상기 배기를 기판 홀더 (13) 근방으로서 타겟으로부터 떨어진 위치에서 실시하는 것이 바람직하다.

[0115] 실시예 3

[0116] 원료 가스로서, 펜타디메틸아미노탄탈 대신에 tert-아밀이미드트리스(디메틸 아미드)탄탈을 이용한 것 이외에는, 실시예 1에 준하여 막 형성 프로세스를 실시한 결과, Ta 리치가 저저항인 탄탈 질화물막을 얻을 수 있었다. 얻어진 막에 있어서, Ta/N=1.9, C 함유량 : 1% 이하, N 함유량 : 34.5%, 비저항 :  $550 \mu \Omega \cdot \text{cm}$  이었다.

[0117] 실시예 4

[0118] 할로겐 가스로서, 불소 가스 대신에 염소 가스, 브롬 가스 또는 요오드 가스를 이용한 것, 또, H 라디칼을 생성하는 반응 가스로서 H<sub>2</sub> 가스를 이용한 것 이외에는, 실시예 1에 준하여 막 형성 프로세스를 실시한 결과, 실시예 1과 동일한 결과를 얻을 수 있었다.

#### 산업상이용가능성

[0119] 본 발명에 의하면, C, N 함유량이 낮고, Ta/N 조성비가 높고, Cu 막과의 밀착성이 확보되는 배리어막으로서 유용한 저저항의 탄탈 질화물막을 형성할 수 있다. 그 때문에, 본 발명은, 반도체 디바이스 분야의 박막 형성 프로세스에 적용 가능하다.

#### 도면의 간단한 설명

[0122] 도 1은 본 발명의 막 형성 방법을 실시하기 위한 막 형성 장치의 일례를 모식적으로 나타내는 구성도이다.

[0123] 도 2는 도 1의 장치를 이용하여 박막을 형성하는 프로세스를 설명하기 위한 플로우도이다.

[0124] 도 3은 도 2의 플로우도에 기초하는 가스 플로우 시퀀스도이다.

[0125] 도 4는 본 발명의 막 형성 방법을 실시하기 위한 막 형성 장치의 다른 예를 모식적으로 나타내는 구성도이다.

[0126] 도 5는 도 4의 장치를 이용하여 박막을 형성하는 프로세스를 설명하기 위한 플로우도이다.

[0127] 도 6은 본 발명의 막 형성 방법을 실시하기 위한 막 형성 장치를 장착한 복합형 배선막 형성 장치의 모식적 구성도이다.

[0128] 도 7은 실시예 1에서 얻어진 각 박막의 비저항  $\rho$  ( $\mu \Omega \cdot \text{cm}$ )를 각각 나타내는 그래프이다.

#### 부호의 설명

[0130] 1 막 형성 장치 11 진공 챔버

[0131] 12 기판 13 기판 홀더

[0132] 14 원료 가스 도입계 15 할로겐 가스 도입계

[0133] 16 반응 가스 도입계 17 진공 배기계

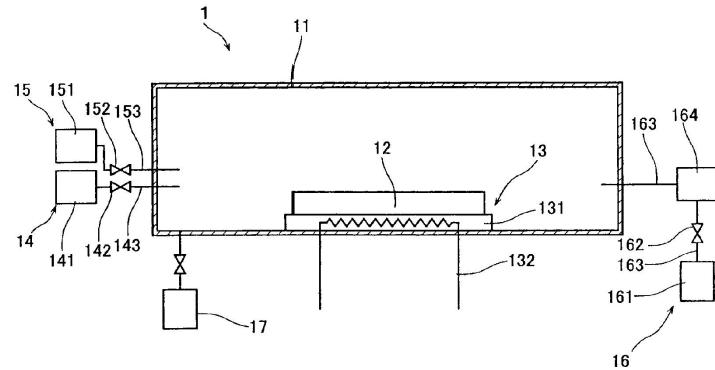
[0134] 18 타겟 19 전압 인가 장치

[0135] 20 스퍼터링 가스 도입계 121 기판측 밀착층

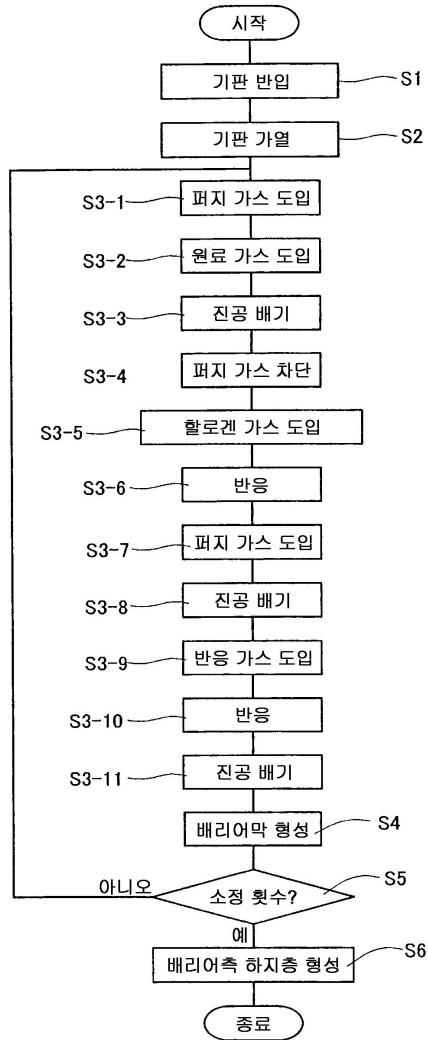
[0136] 122 배리어막 123 배선막측 밀착층

## 도면

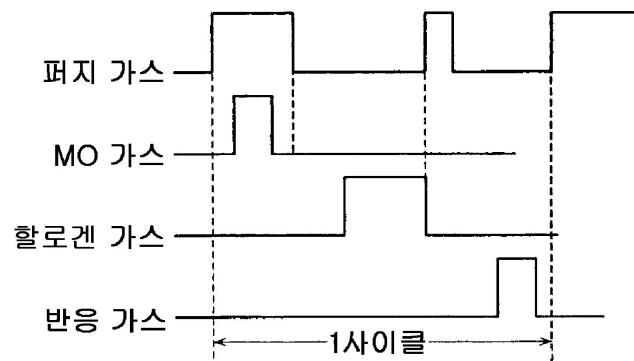
## 도면1



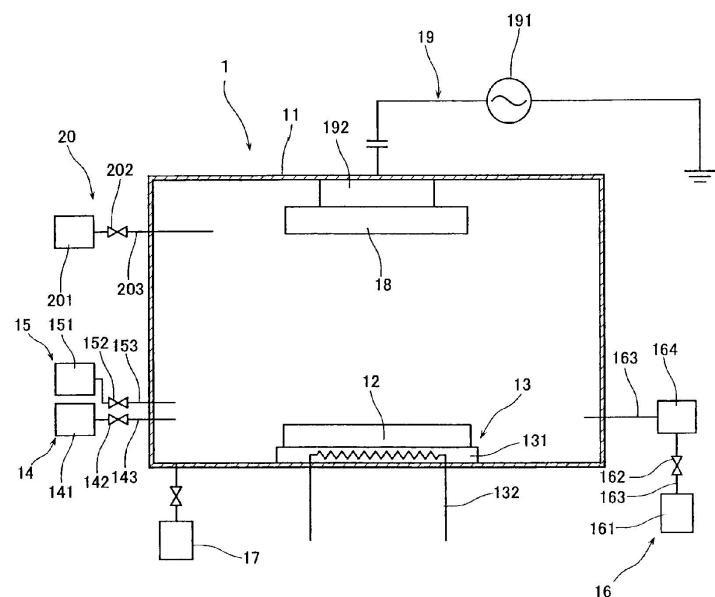
## 도면2



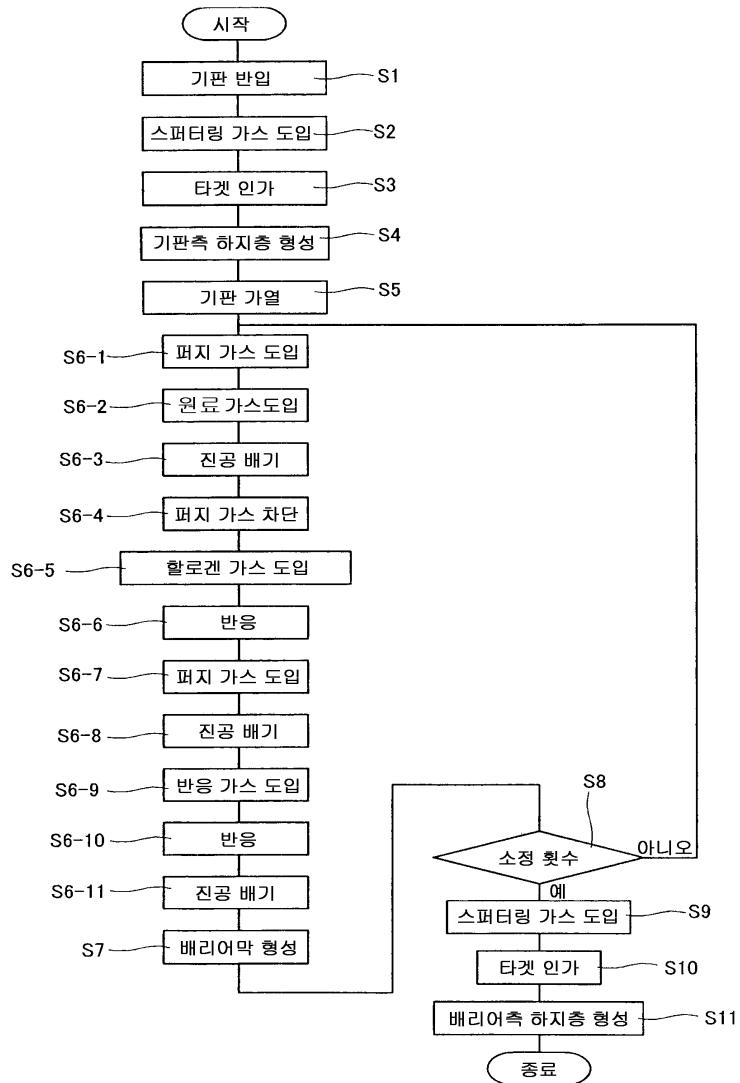
## 도면3



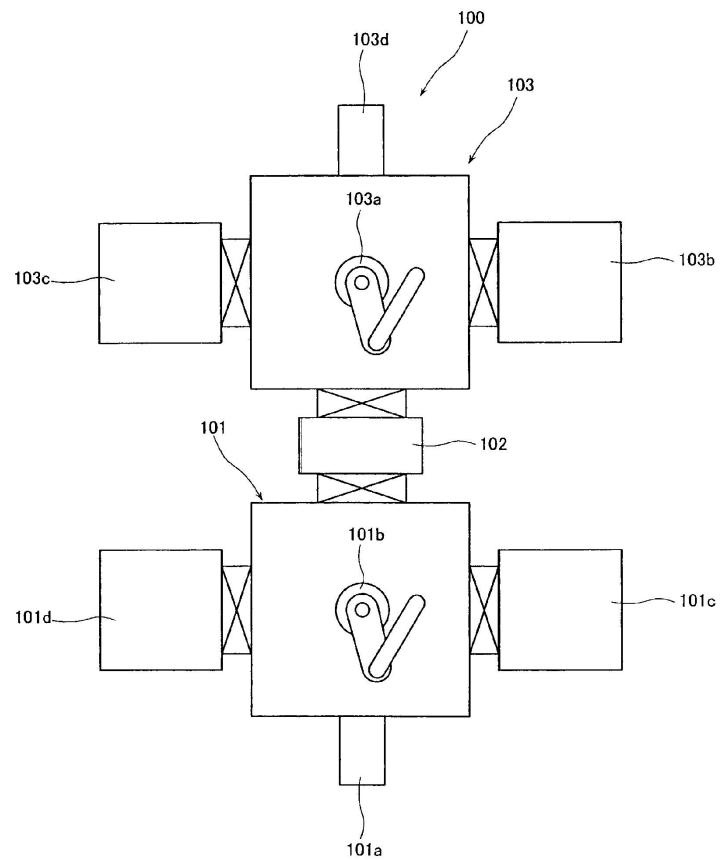
## 도면4



## 도면5



도면6



도면7

