(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.
C23C 16/44 (2006.01)

(45) 공고일자 2007년03월20일
(11) 등록번호 10-0697453
(24) 등록일자 2007년03월13일

(21) 출원번호	10-2002-7004822	(65) 공개번호	10-2002-0040876
(22) 출원일자	2002년04월15일	(43) 공개일자	2002년05월30일
심사청구일자	2005년06월10일		
번역문 제출일자	2002년04월15일		
(86) 국제출원번호	PCT/FI2000/000884	(87) 국제공개번호	WO 2001/27346
국제출원일자	2000년10월12일	국제공개일자	2001년04월19일

(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, 키르키즈스탐, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크맨, 터어키, 트리니아드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 안티구와바부다, 코스타리카, 도미니카, 알제리, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 벨리제, 모잠비크, 그라나다, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도네시아, 인도, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨,

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

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탐, 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 19992233 1999년10월15일 핀란드(FI)

(73) 특허권자 에이에스엠 인터내셔널 엔.붸.
네덜란드왕국 빌트호벤 3723 BC 얀 반 아이크라아안 10

(72) 발명자 에렐스,카이-에릭
핀랜드에프아이엔-00750헬싱키해르캐발쟈콘티에7에이3

(74) 대리인 남상선

심사관 : 이내영

전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 전이 금속 소오스 재료의 환원 방법 및 원자 층 증착 방법

(57) 요약

본 발명은 ALD 공정에 사용되는 소오스 재료를 수정하는 방법, ALD 공정에 의해 전이 금속 질화물 박막을 증착시키는 방법 및 이러한 방법에 사용되는 장치에 관한 것이다. 본 발명에 따라 전이 금속 소오스 재료는 금속 소오스 재료를 증발시키고, 상기 증발된 금속 소오스 재료를 고온에서 유지된 고체 환원제를 포함하는 환원 영역 내에 유입시킴으로써 환원된다. 그후, 금속 소오스 재료는 상기 소오스 재료를 가스 형태로 수송되기에 충분히 높은 증기압을 갖는 반응 부산물과 환원된 금속 화합물로 전환시키기 위해 고체 또는 액체 환원제와 접촉된다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

원자 층 증착 프로세스에서 이용되는 전이 금속 소오스 재료의 환원 방법으로서:

금속 소오스 재료를 증발시키는 단계;

반응 공간에 연결된 유동 채널내에 위치되고 고온에서 유지되는 환원제를 포함하는 환원 영역으로 상기 증발된 금속 소오스 재료를 유입시키는 단계;

상기 증발된 금속 소오스 재료를 상기 환원제와 접촉시킴으로써 상기 증발된 금속 소오스 재료를 가스 상태로 수송될 수 있는 환원된 금속 화합물로 환원시키는 단계;

상기 환원된 금속 화합물을 상기 반응 공간으로 수송하는 단계; 및

상기 환원된 금속 화합물을 원자 층 증착 프로세스에서 이용하는 단계를 포함하는 전이 금속 소오스 재료의 환원 방법.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 환원제가 금속인 전이 금속 소오스 재료의 환원 방법.

청구항 3.

제 2 항에 있어서, 상기 환원제가 Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo 및 W으로 구성된 군으로부터 선택되는 전이 금속 소오스 재료의 환원 방법.

청구항 4.

제 2 항에 있어서, 상기 환원제가 상기 금속 소오스 재료내의 금속과 동일한 금속인 전이 금속 소오스 재료의 환원 방법.

청구항 5.

제 2 항에 있어서, 상기 환원제가 상기 금속 소오스 재료내의 금속과 상이한 금속인 전이 금속 소오스 재료의 환원 방법.

청구항 6.

제 1 항에 있어서, 상기 환원제가 B, Si, Ge, P, 및 금속 규화물과 금속 게르마나이드로 구성된 군으로부터 선택된 반응성 화합물인 전이 금속 소오스 재료의 환원 방법.

청구항 7.

제 1 항에 있어서, 상기 금속 소오스 재료의 환원이 후속하는 원자 층 증착 프로세스의 성장 온도에 가까운 온도에서 수행되는 전이 금속 소오스 재료의 환원 방법.

청구항 8.

기판 상에 전이 금속 질화물 박막을 형성하기 위한 원자 층 증착 방법으로서:

기판을 반응 공간내에서 연속적으로 교대하는 증기상 펄스들과 접촉시키는 단계를 포함하며;

상기 연속적으로 교대하는 증기상 펄스들은;

a) 하나 이상의 금속 소오스 재료, 및

b) 하나 이상의 질소 소오스 재료로 이루어지며,

상기 금속 소오스 재료는, 상기 기판과 접촉하기에 앞서서, 금속 소오스 재료 저장 콘테이너와 상기 반응 공간 사이의 유동 채널 내에 위치된 환원 영역 내에서 환원되는 원자 층 증착 방법.

청구항 9.

전이 금속 질화물 박막을 기판상에서 성장시키기 위한 원자 층 방법으로서:

a) 금속 소오스 재료의 증기상 펄스를 환원 영역내로 공급하는 단계;

b) 상기 증기상 금속 소오스 재료를 환원시키는 단계;

c) 상기 환원된 증기상 금속 소오스 재료를 반응 공간내로 유입시키는 단계

d) 상기 환원된 증기상 금속 소오스 재료를 상기 반응 공간내의 기판과 접촉시킴으로써 상기 기판 표면상에 금속 종의 단일층을 증착하는 단계;

e) 상기 반응 공간을 불활성 가스로 퍼징하는 단계;

f) 질소 소오스 재료의 증기상 펄스를 상기 반응 공간 내로 공급하는 단계;

g) 상기 질소 소오스 재료와 상기 기판 표면 상의 상기 금속 종을 접촉시켜 금속 질화물을 형성하는 단계;

h) 상기 반응 공간을 불활성 가스로 퍼징하는 단계; 및

i) 원하는 두께의 금속 질화물 박막이 형성될 때까지 상기 단계 a) 내지 h)를 반복하는 단계를 포함하는 원자 층 증착 방법.

청구항 10.

제 9 항에 있어서, 상기 환원 영역이 고온에서 유지되는 고체 또는 액체 환원제를 포함하는 원자 층 증착 방법.

청구항 11.

제 10 항에 있어서, 상기 환원제가 상기 기판과 동일한 온도에서 유지되는 원자 층 증착 방법.

청구항 12.

제 10 항에 있어서, 상기 환원제를 이용하여 상기 증기상 금속 소오스 재료를 환원시키는 단계 b)는 고온에서 유지되는 고체 또는 액체 환원제상으로 증기상 금속 소오스 재료를 유입시키는 단계를 포함하는 원자 층 증착 방법.

청구항 13.

제 9 항에 있어서, 상기 금속 소오스 재료가 원소 주기율표의 4족, 5족 및 6족의 전이 금속으로 이루어진 군으로부터 선택된 전이 금속을 포함하는 원자 층 증착 방법.

청구항 14.

제 13 항에 있어서, 상기 금속 소오스 재료는 Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Cr, Mo, 및 W로 이루어진 군으로부터 선택된 전이 금속을 포함하는 화합물인 원자 층 증착 방법.

청구항 15.

제 13 항에 있어서, 상기 금속 소오스 재료는 금속 할로겐화물인 원자 층 증착 방법.

청구항 16.

제 15 항에 있어서, 상기 할로겐화물은 금속 불화물, 금속 염화물, 금속 브롬화물 및 금속 요오드화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 원자 층 증착 방법.

청구항 17.

제 15 항에 있어서, 상기 금속 소오스 재료는 티탄 할로겐화물인 원자 층 증착 방법.

청구항 18.

제 17 항에 있어서, 상기 금속 소오스 재료가 $TiCl_4$인 원자 층 증착 방법.

청구항 19.

제 13 항에 있어서, 상기 금속 소오스 재료는 알킬아미노, 시클로펜타디에닐, 디티오카르바메이트 및 베타디케토네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 유기 화합물인 원자 층 증착 방법.

청구항 20.

제 9 항에 있어서, 상기 질소 소오스 재료는:

암모니아(NH_3) 및 그 염, 아지드화수소(HN_3) 및 상기 아지드화수소의 알킬 유도체, 히드라진(N_2H_4) 및 히드라진의 염, 히드라진의 알킬 유도체, 플루오르화질소(NF_3), 히드록실 아민(NH_2OH) 및 그 염, 1차, 2차 및 3차 아민, 그리고 질소 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택되는 원자 층 증착 방법.

청구항 21.

제 20 항에 있어서, 상기 질소 소오스 재료는 플루오르화암모늄, 염화암모늄, CH_3N_3, 히드라진 염화수소, 디메틸 히드라진, 히드록실아민 염화수소, 메틸아민, 디에틸아민 및 트리에틸아민으로 이루어진 군으로부터 선택되는 원자 층 증착 방법.

청구항 22.

제 9 항에 있어서, 상기 전이 금속 질화물이 집적 회로내의 확산 배리어를 포함하는 원자 층 증착 방법.

명세서

기술분야

본 발명은 금속 질화물 박막, 보다 구체적으로 금속 질화물 박막의 성장 방법 뿐만 아니라 소오스 화학물의 인-시츄(in-situ) 환원 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 원자 층 증착(ALD) 프로세스에 의한 기판 상에 박막을 성장시키는 장치에 관한 것이다.

배경기술

집적 회로 내 소자의 집적도는 증가하고 있으며, 이는 소자 및 상호연결부의 크기 감소의 필요성을 야기한다. 설계 기준은 0.2㎛ 이하의 최소 배선폭으로 설정되고 있다. 물리 증착(이후 PVD로 지칭됨) 및 화학 증착(이후, CVD로 지칭됨) 방법에 의한 웨이퍼 표면 상에의 균일한 박막의 증착은 작아진 최소 배선폭으로 인해 곤란해 졌다. 결과적으로, 비어(vias) 및 트렌치(trenches)의 깊은 바닥 상에 완전한 박막 도포율이 달성될 수 없다. PVD 방법은 코팅될 표면 상에 다소 직선 시야(line-of-sight)의 확보를 요구한다. 통상적인 CVD 방법은 기판 상에서 다소 정확한 소오스 화학물의 농도 제어와 양호한 온도 균일성을 요구한다. 깊은 바닥은 소오스 화학물 증기의 가변 농도가 박막의 비균일 성장을 야기하는 국부적인 "미기후(microclimate)" 상태를 가질 수도 있다.

집적 회로는 일반적으로 알루미늄 또는 구리로 제조된 상호연결부를 포함한다. 특히, 구리는 주변 재료로 확산하는 경향이 있다. 확산은 회로의 전기적 특성에 영향을 줄 수 있고 능동 소자를 오작동시킬 수도 있다. 상호연결부로부터 장치의 능동 소자로의 금속 확산은 전기 전도성 확산 배리어 층에 의해 방지된다. 바람직한 확산 배리어 층은 예를 들어 TiN, TaN, 및 WN과 같은 비정질 전이 금속 질화물이다. 질화물은 질소가 격자의 틈새 자리에 위치하기 때문에 비화학양론적일 수 있다.

원자 층 증착(ALD), 일반적으로, 원자 층 에피택시(ALE)는 CVD의 진보된 프로세스이다. 상기 방법의 명칭은 다결정 및 비정질 박층에 관해 논의할 때 혼동 가능성을 피하기 위해 ALE로부터 ALD로 변경되었다. ALD 방법은 연속적인 자체 포화(self-saturated) 표면 반응에 기초한다. 상기 방법은 미국 특허 제 4,058,430호 및 5,711,811호에 상세히 설명되어 있다. 반응로는 시스템을 신속하게 하는 불활성 캐리어 및 퍼징 가스를 사용하여 잇점을 얻는다.

소오스 화학물을 불활성 가스에 의해 서로 분리하면 가스상 반응물들 사이의 가스상 반응을 방지하고 기판 온도의 엄격한 제어와 소오스 화학물의 정확한 사용양 제어를 요구하지 않는 박막 성장을 야기하는 자체 포화 표면 반응을 가능하게 한다. 초과 화학물 및 반응 부산물은 항상 다음 반응 화학물 펄스가 챔버 내로 유입되기 전에 반응 챔버로부터 제거된다. 원치 않는 가스 분자는 가스 유동 속도를 불활성 퍼징 가스에 의해 높게 유지시킴으로써 반응 챔버로부터 효과적으로 방출된다. 퍼징 가스는 반응 챔버 내에 적절한 압력을 유지시키는데 사용되는 진공 펌프 쪽으로 여분의 분자들을 압박한다. ALD는 박막 성장에 있어서 우수하고 자동적인 자체 제어를 제공한다.

전이 금속 질화물의 경우, 질화물 내에 금속의 양을 증가시켜 질화물의 비저항(resistivity)을 감소시키기 위해 금속 소오스 재료의 환원이 요구된다. "환원"은 소오스 화학물의 금속이 전자를 얻고 그의 산화 상태가 감소하는 어떠한 반응으로 정의될 수 있다.

종래 기술에서, 금속 소오스 재료 펄스 후에 환원제를 펄스시킴으로써 금속 소오스 재료를 환원시키는 것이 공지되어 있다. 수많은 상이한 화학물이 환원용으로 사용되어 왔다. 예를 들어, 텅스텐 화합물은 수소(H_2, 미국 특허 제 5,342,652호 및 유럽 특허 A 2-0 899 779호), SiH_4와 같은 실란(미국 특허 제 5,691,235호) 및 $SiHCl_3$와 같은 클로로실란(미국 특허 제 5,723,384호)을 사용하여 환원되어 왔다. 저산화 상태의 금속 염화물은 가열된 금속 상에 염화수소(HCl)와 수소(H_2)의 가스상 화합물을 통과시킴으로써 합성될 수 있다(미국 특허 제 4,803,127호).

실란(Si_2H_6)을 사용하여 기판 표면 상에서 WF_6의 W 금속으로의 환원은 제이.더블유. 클라우스(J.W.Klaus)에 의해 개시된다(1999, 10월 26일 미국, 시애틀에서 공표된 제 46회 에이브이에스 국제 심포지엄, 초록 TF-TuM6의 연속적인 표면 반응을 사용하여 텅스텐 및 텅스텐 질화물의 원자 층 증착, http://www.vacuum.org/symposium/seattle/technical.html).

그러나, 이러한 종래 기술에는 단점이 있다. 실란은 WF_6와 반응하여 WSi_2와 같은 텅스텐 규화물을 형성할 수도 있다. 수소는 텅스텐 화합물을 텅스텐 금속으로 환원시킬 수 있는데, 텅스텐 금속은 기판 상에 가스상으로 수송되기에 너무 낮은 증기압을 갖는다.

기판 표면에 흡수된 다양한 금속 종은 ALE 공정에서 아연으로 환원되어 왔다(엘. 힐투넨, 엠. 레스켈래, 엠. 매켈래, 엘. 니이니스퇴, 이. 니캐넨, 피. 소이니넨 등에 의한 고체 박막(Thin Solid Films)의 166(1988) 149-154의 "원자 층 에피택시법에 의해 박막으로 성장한 티탄질화물, 니오브, 탄탈 및 몰리브덴 참조). 공지된 프로세스에서, 증착 중에 사용된 부가적인 아연 증기는 금속 대 질소의 비를 증가시키거나 필름으로부터 산소를 제거함으로써 질화물 필름의 비저항을 감소시킨다. 공지된 프로세스는 다음의 순서, 즉 금속 소오스 화학물 증기 펄스/불활성 퍼지 가스/아연 증기 펄스/불활성 퍼지 가스/질소 소오스 화학물 증기 펄스/불활성 퍼지 가스로 구성된다. 아연 증기 방법으로 수행된 환원과 관련된 문제점은 박막이 아연 금속으로 오염되고 그 화합물은 집적 회로(이후로 IC로 지칭됨)의 제조에 사용되는 프로세스에서 제거되어야 한다는 것이다. 아연의 확산은 IC의 활성 소자를 파괴시킬 수 있다. 부가적으로, 기판의 온도 하한 범위는 아연 금속의 휘발성과 기판에 대한 아연 화합물의 부착계수(sticking coefficient)에 의해 제한 가능하다.

아연에 부가적으로, 수소와 마그네슘이 ALE 공정에서 환원제로서 시험되어 왔다. 상기 시험의 결과는 유용하지는 못했다. 수소는 낮은 기판의 온도에서 금속 화합물을 충분히 환원시킬 수 없다. 마그네슘은 기판 표면 상에서 매우 낮은 증기압을 갖고 필름의 성장을 정지시키는 할로겐화물을 형성한다. 기판 표면 상에서의 원소적 환원(elemental reduction)의 적용가능성은 오히려 제한된다. ALD 소오스 화학물로서 사용되기에 충분히 높은 증기압을 갖는 원소는 거의 없다. 심지어 환원 단계 중에 휘발성 부산물을 형성하는 가스상 원소도 거의 없다.

CVD 소오스 화학물의 특성에 영향을 주는 방법은 씨.-와이. 이[화학 증착, 5(1999) 69-73의 전구체로서 염화티탄을 사용한 CVD에 의한 티탄계 박막의 제공]에 의해 설명되어 있다. 상기 내용에 따라, CVD 프로세스에서 $TiCl_4$ 증기는 900℃로 가열된 티탄 금속 상으로 유동한다. 상기 반응에서 아염화물 $TiCl_x$($x < 4$)를 생성한다. 이러한 아염화물은 500 내지 800℃로 가열된 기판 상에서 Ti 금속으로 하부 방향으로(downstream) 열분해된다.

씨.-와이. 이에 의해 설명된 CVD 환원 장치는 ALD 소오스 화학물에 요구된 성능과 특성 및 환원제의 위치 때문에 ALD에서 사용될 수 없다. 티탄 환원제가 티탄 할로겐화물 분자에 의해 덮히고 암모니아와 같은 소오스 화학물을 함유하는 반응성 질소에 노출된다면 매우 불활성인 질화티탄 층이 그 표면 상에서 성장할 것이다. 그러므로 형성된 질화티탄층은 $TiCl_4$ 가스 펄스의 소정의 환원 반응을 방지한다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 목적은 선행 기술의 문제점을 제거하고 ALD 프로세스에서 금속 소오스 재료를 환원시키는 신규의 방법을 제공하고자 하는 것이다. 본 발명의 또다른 목적은 ALCVD 방법에 의해 금속 질화물 박막을 제공하는 신규의 방법을 제공하고자 하는 것이다.

본 발명의 또다른 목적은 ALD 방법에 의해 금속 질화물 박막을 성장시키기 위한 장치를 제공하고자 하는 것이다.

공지된 프로세스에 대해 본 발명의 장점과 함께 본 발명의 이러한 목적은 후술되고 청구된 것처럼 수행된다.

본 발명은 ALD 프로세스에서 사용된 금속 소오스 화합물이 기판의 표면 상에서 흡수 또는 화학 흡착되기 전에 적절한 온도에서 환원될 수 있다는 놀라운 발견에 기초한다. 본 발명에 따라 금속 소오스 화합물은 낮은 산화 상태에서 금속 소오스 화합물의 금속 종을 함유하는 가스상 반응 생성물을 생성하기 위해서 상승된 온도로 유지된 고체 또는 액체 환원제와 접촉하는 환원 영역에서 가스 상태로 수행된다. 환원된 금속 소오스 재료는 ALD의 원리에 따라 기판과 접촉하고 기판 상에 증착된다.

씨.-와이. 이(C. Y. Lee)에 의해 개시된 CVD 티탄 소오스 화학물에 대한 수정 방법과 비교하면, 본 발명의 인 시츄 환원은 저온, 특히 실제 기판의 온도에 가까운 온도에서 수행되지만, 공지된 CVD 방법에서는 900℃의 온도가 사용된다. 후술되는 실시예에서처럼, 환원 영역 내에서의 금속 소오스 재료의 환원과 표면에 구속되고 그 표면에서 발생되는 금속종과 금속 소오스 재료 사이의 반응은 반응 영역 또는 반응 공간으로부터 용이하게 제거될 수 있고 ALD 프로세스에서 소오스 재료로서 사용되기에 충분히 높은 증기압을 갖는 가스상 반응 생성물을 야기한다.

염화티탄을 예로 들면, 400℃에서 $TiCl_4$의 환원은 불활성 가스에 의해 기판에 수송될 수 있는 Ti_2Cl_6와 같은 아염화티탄을 야기한다. 상기 결과는 아염화티탄이 낮은 증기압으로 인해 저온 ALD에 적절하지 못하다고 공지되어 있기 때문에 상당히 놀라운 일이다.

본 발명에 따른 장치는 반응 공간과 금속 화합물의 소오스와 접촉하여 위치된 환원 영역을 포함한다. 환원될 가스상 반응물의 유동 경로와 관련하여, 환원 영역은 기판 앞에 위치되어, 가스상 반응물은 기판과 표면 반응을 하기 전에 반응 영역과 접촉될 수 있다. 일반적인 위치는 소오스 재료 콘테이너와 상호 연결되는 유동 채널과 기판 상부의 반응 챔버 내에 있다.

본 발명에서 환원 영역은 반응 영역 앞에 위치된다. 씨.-와이. 이[화학 증착, 5(1999) 69-73의 전구체로서 염화티탄을 사용한 CVD에 의한 티탄 기저 박막의 제공]에 따른 장치에서 환원 영역과 기판은 동일한 공간 내에 위치된다.

ALD 방법에서 소오스 화학물의 열분해는 낮은 기판 온도를 적용함으로써 방지되고, 낮은 산화 상태의 염화티탄이 기판 상에서 금속 상태의 티탄 및 가스 상태의 할로겐화물 분자로 열분해되는 것이 방지된다.

본 발명에 따라 환원제의 반응도와 청정한 표면은 환원 영역과 반응 영역을 서로 분리시킴으로써 보장된다. 그러므로 환원제와 접촉하는 금속 소오스 화학물 펄스는 금속 소오스 화학물의 산화 상태를 변화시킬 수 있는 표면을 항상 충족시킨다.

보다 구체적으로, 금속 소오스 화합물의 환원 방법은 청구항 제 1 항의 특징부에 기술된 내용을 특징으로 한다.

금속 질화물 박막의 성장 방법은 청구항 9 항의 특징부에 기술된 내용을 특징으로 한다.

기판 상에 금속 박막을 성장시키는 장치는 청구항 17 항의 특징부에 기술된 내용을 특징으로 한다.

많은 장점이 본 발명에 따라 달성된다. 박막의 성장 속도는 매우 높은데, 예를 들어 ALD 질화티탄 박막의 성장 속도는 선행 기술과 비교할 때 거의 2배 증가된다. 게다가, 본 발명은 저온에서 작동될 수 있다. 금속 소오스 재료의 환원이 인 시츄

방식으로, 즉 분리된 환원제 펄스를 사용함이 없이 반응로 시스템 내에서 수행될 때, 부가적인 환원용 시약이 환원 공간 내에 유입될 필요가 없다. 그러므로, 퍼징 단계가 제거된다. 이는 보다 짧은 사이클 시간과 필름의 효율적인 성장을 야기한다.

금속 소오스 재료의 환원은 금속의 양이 질소의 양에 비해 증가하기 때문에 금속 질화물 필름에 보다 낮은 비저항을 제공한다. 본 발명에 따른 방법은 선행 기술에 따른 방법과 비교할 때 양호한 환원 특성과 양호한 필름의 비저항을 제공하여 보다 단순하고 신속한 성장 공정을 야기한다.

전술한 것처럼, 기판 표면 상의 금속 종 사이의 반응 및 환원 반응에서 부산물로서 형성된 화합물은 기본적으로 가스상이며 이들은 불활성 가스로 퍼징될 때 반응로로부터 용이하게 배출된다. 필름 내의 잔류물의 양은 매우 낮은 수준이다.

본 발명에 따라 성장된 필름은 양호한 박막 특성을 나타낸다. 그러므로, 본 발명에 의해 얻어진 금속 질화물 필름은 불균일한 표면과 트렌치 및 비어 상에서 우수한 등각성을 갖는다. 본 발명에 따른 방법은 또한 필름 성장을 우수하고 자동적으로 자체 제어할 수 있다.

ALD에 따라 성장된 금속 질화물 필름은 예를 들어 집적 회로에서 이온 확산 방지층으로서 사용될 수 있다. 질화텅스텐은 산소를 효과적으로 정지시키고 금속 산화물 캐패시터의 안정성을 증가시킨다. 전이 금속 질화물 및 특히 질화 텅스텐은 비어 홀을 통한 주석의 이동을 정지시키고 집적 회로의 고온 프로세스를 개선하기 위해 박막 레지스터로서 금속용 접착층으로 적절한다.

다음, 본 발명은 첨부된 도면을 참조하여 다음의 상세한 설명에 의해 상세히 설명된다.

실시예

정의

본 발명의 목적을 위해, "ALD 프로세스"는 증기화된 재료의 기판 상에의 증착이 연속적이고 선택적인 자체 포화 표면 반응에 기초하는 공정을 의미한다. ALD의 원리는 예를 들어, 미국 특허 제 4 058 430호 및 5 711 811호에 개시된다.

"반응 공간"은 ALD에 의한 증착이 가능한 조건이 조절될 수 있는 반응로 또는 반응 챔버를 지칭하는데 사용된다.

"반응 영역"은 환원제가 배열되고 환원될 재료의 유동이 수행되는 영역 또는 공간을 지칭한다.

"박막"은 소오스로부터 기판으로 진공의 가스상 또는 액체상을 통해 분리된 이온들, 원자들 또는 분자들로서 수송되는 원자들 또는 화합물들로부터 성장되는 필름을 지칭한다. 필름의 두께는 응용 분야에 따라 다르며 예를 들어 일 분자층으로부터 800㎚ 또는 1000㎚까지 광범위하게 변한다.

증착 프로세스

본 발명에 따라 금속 질화물 박막은 ALD 프로세스에 의해 제공된다. 그러므로, 반응 챔버 내에 위치된 기판은 기판 상에 박막을 성장시키기 위해 적어도 두 개의 증기상 반응물의 표면 반응이 선택적으로 반복된다. 박막 금속용 소오스 재료로서 사용된 금속 화합물은 환원제가 위치된 환원 영역을 통해 수행될 때 고체 또는 액체 환원제에 의해 환원된다. 그후, 환원된 화합물은 상승된 온도에서 유지된 기판 상에 증착된다. 연속적으로 공급된 가스상 또는 휘발성 질소 소오스 재료의 펄스는 금속 질화물을 형성하는 증착된 금속 종과 반응한다.

본 발명에 따라, 증기상 금속 소오스 재료와 질소 소오스 재료의 펄스는 바람직하게 질소와 같은 불활성 캐리어 가스에 의해 반응로 내로 공급된다.

바람직하게 반응을 보다 신속히 하기 위해, 각각의 공급 펄스는 이전 화학물 중의 반응하지 않은 잔류물과, 환원 및/또는 표면 반응에서 형성된 부산물로부터 각각 환원 영역 및 반응 공간을 퍼지하기 위해 불활성 가스 펄스를 수반한다. 이는 높은 반응성의 화학물과 보다 낮은 증착 온도의 사용을 허용한다. "가스 퍼지"로 지칭되는 불활성 가스 펄스는 질소와 같은 비활성 가스, 또는 아르곤과 같은 희가스를 포함한다.

그러므로, 환원 단계를 포함하는 일 펄스 과정("사이클"로 지칭됨)은 바람직하게 다음의 특징을 포함한다.

- 증기상의 금속 소오스 재료 펄스를 제공하는 단계,

- 낮은 증기압을 갖는 고체 또는 액체 환원제를 포함하는 환원 영역 내로 증기상의 금속 소오스 펄스를 공급하는 단계,

- 금속 소오스 재료를 환원된 가스상 소오스 재료 펄스로 환원시키기 위해 금속 소오스 재료와 환원제를 접촉시키는 단계,

- 환원된 가스상 소오스 재료를 회수하여 반응 챔버 내에 유입(conduct)시키는 단계,

- 금속 종을 기판 상에 증착시키기 위해 환원된 가스상 재료와 기판 표면을 접촉시키는 단계,

- 반응 공간을 불활성 가스로 퍼징하는 단계,

- 증기상의 질소 소오스 재료 펄스를 반응 챔버 내로 공급하는 단계,

- 금속 질화물을 형성하기 위해 질소 소오스 재료와 기판 표면 상의 금속 종을 접촉시키는 단계, 및

- 반응 공간을 불활성 가스로 퍼징하는 단계.

금속 소오스 재료는 가열된 기판 표면 상에서 흡수 또는 화학 흡착 전에 환원제 상으로 유동하고 환원된다. 환원제는 약 200 내지 800℃, 바람직하게 300 내지 500℃로 가열된다. 전술한 것처럼, 환원 온도는 바람직하게 실제적인 증착 온도에 가깝다. 온도는 예를 들어 Ti에 대한 $TiCl_4$의 환원에 대해 금속 재료에 따라 다르며, 환원제의 온도는 바람직하게 약 400℃이지만 바람직하게 기판 온도보다는 낮다. 환원된 티탄 화합물의 증착은 350 내지 400℃에서 수행될 수 있다.

성공적인 환원 프로세스를 달성하기 위해 비환원된 소오스 화학물은 가스 상태일 것을 요한다. 환원제는 프로세스 중에 바람직하게 기본적으로 오염되지 않은 상태인 반응성 표면을 가지고 반응 생성물은 환원제의 표면 상에 축적되지 않는다. 이는 환원된 소오스 화학물이 수송되기에 충분히 높은 증기압을 갖도록 금속 소오스 재료와 환원제 쌍을 선택함으로써 용이하게 된다. 게다가, 환원 부산물은 바람직하게 퍼지되고 상대적으로 불활성 상태가 되도록 충분히 높은 증기압을 가져야 한다. 비제한적인 실시예로서, 규소 및 보론은 높은 산화 상태의 금속 할로겐화물 가스와 반응하여 낮은 산화 상태의 금속 할로겐화물을 형성할 수 있다. 상기 반응에서 부산물로서 형성되는 SiF_4, $SiCl_4$, BF_3 및 BCl_3와 같은 비금속 할로겐화물 증기는 불활성 가스에 의해 반응로로부터 퍼지될 수 있다.

기판 표면 상에 소오스 재료의 증착은 표준 압력에서 수행될 수 있지만, 감소된 압력(reduced pressure)에서 상기 방법을 수행하는 것이 바람직하다. 반응 공간 내의 압력은 일반적으로 0.01 내지 20 mbar, 바람직하게 0.1 내지 5 mbar이다. 기판의 온도는 금속 원자 사이의 결합을 유지하고 가스상 반응물의 분해를 방지하기에 충분히 낮아야 한다. 반면에, 기판의 온도는 소오스 재료를 가스상태로 유지, 즉 가스상의 반응물의 응축이 일어나지 않도록 충분히 높아야 한다. 또한, 온도는 표면 반응에 활성화 에너지를 제공하기에 충분히 높아야 한다. 압력에 따라, 기판의 온도는 일반적으로 200 내지 700℃, 바람직하게 250 내지 500℃이다.

이러한 조건에서, 표면으로 향하는 반응물의 양은 표면에 의해 결정될 수도 있다. 이러한 현상은 "자체 포화(self-saturation)"로 지칭된다.

기판 표면 또는 성장 필름의 표면 상에서의 최대 커버리지는 단일층의 환원된 금속 소오스 화학물 분자 또는 단일 층의 질소 소오스 화학물이 흡수될 때 얻어진다. 펄스 과정은 소정 두께의 금속 질화물 필름이 성장할 때까지 반복된다.

공급 온도는 바람직하게 기판 온도 이하로 설정된다. 이는 소오스 화학물 증기의 부분압이 기판 온도에서 응축 한계를 초과한다면, 제어된 필름의 층간 성장이 손실된다는 사실에 기초한다.

자체 포화된 반응에 유용한 시간은 반응로로부터 요구된 생성물의 작업처리량과 같은 경제적 인자에 의해 대부분 제한된다. 초박막은 상대적으로 작은 펄스 사이클에 의해 제조되고, 소정의 경우에 이는 소오스 화학물의 펄스 시간을 증가시켜 표준 압력보다 낮은 증기압을 갖는 소오스 화학물을 이용할 수 있게 한다.

퍼징 시간은 가스 상 반응을 방지하고 펄스 과정 당 상기 질화물의 일 격자 상수보다 큰 전이 금속 질화물 박막의 성장율을 방지하기에 충분히 길어야 한다.

환원제

환원제는 바람직하게 고체이다. 원소 상태의 환원제는 금속 또는 반응성 비금속이 가장 적합하다. 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 환원제는 금속, 바람직하게 소오스 재료의 금속 성분과 동일한 금속이지만, 또한 소정의 다른 적합한 환원 금속을 사용할 수 있다. 상기 금속은 바람직하게 4, 5 또는 6족의 전이 금속, 즉 Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, 또는 W이다. 환원제로서 바람직하게 사용되는 반응성 비금속으로는 B, Si, Ge 및 P를 포함한다. 또한 환원제로서 금속 규화물 또는 게르마나이드(germanide)와 같은 소정의 반응성 금속 화합물을 사용할 수 있다. 상기 반응에서 일반적으로 부산물로서 형성되는 규소 및 게르마늄 할로겐화물은 휘발성이고 환원 영역으로부터 퍼지될 수 있다.

그러나, 환원제는 액체일 수 있다. 액체 환원제의 증기압은 액체 환원제가 반응 공간 내로 유입되지 않고 소오스 재료와 기판 표면과의 반응을 방해하지 않도록 낮아야 하는 것이 중요하다. 적합한 액체 환원제의 실시예는 약 30℃에서 용융되고 약 2400℃의 비등점을 갖는 갈륨 금속이다.

반응로 시스템

일반적으로, 본 발명에 따른 장치는 고체 환원제를 포함하는 환원 영역이 첨가된 소정 형태의 ALD 반응로일 수 있다. 이러한 장치는 일반적으로 기판이 예를 들어 유지기 또는 지그(jig) 상에 위치될 수 있는 반응 공간과, 금속 소오스 재료 콘테이너로부터 반응 공간으로 증기상 펄스 형태의 금속 소오스 재료의 공급을 허용하는 금속 소오스 재료 콘테이너에 연결될 수 있는 적어도 하나의 유입 채널을 포함한다. 일반적으로 가스상의 반응 생성물을 제거하기 위해 반응 공간에 연결된 적어도 하나의 유출 채널이 있다. 본 발명에 따라, 전술한 구성의 반응로는 가스상 반응물의 가스 유동 경로를 따른 지점에 환원 영역을 형성함으로써 수정된다.

본 발명에 따른 바람직한 환원 배열의 개략도가 도 1에 도시된다. 상기 바람직한 배열에 따라, 환원 영역은 금속 소오스 재료 콘테이너와 기판의 반응 공간 사이에 위치된다. 질소 소오스 재료는 동일한 유동 채널 또는 상이한 유동 채널을 통해 반응 공간으로 공급될 수 있다. 질소 소오스 재료는 환원 영역에서 환원되지 않는다.

일반적으로 환원 영역은 소오스 재료 저장 콘테이너와 반응 공간 사이에 위치된 가스 유동 채널 내에 위치되고, 바람직하게 반응 공간(또한 기판 챔버로 지칭됨) 바로 앞에 위치된다. 이러한 배열에서, 환원제는 일반적으로 카트리지 형태로 존재한다. 금속 소오스 저장 콘테이너로부터 반응 공간으로 연결시키는(leading) 유동 채널을 환원 재료로 코팅시키는 것이 가능하다. 이러한 배열에서, 유동 채널은 소오스 재료의 환원 반응이 발생하는데 필요한 온도, 예를 들어 티탄에 대해 약 350 내지 400℃로 가열된다.

본 발명의 또다른 실시예는 환원제를 반응 공간 내로, 필수적으로 기판 상방향으로 고정시키는 단계를 포함한다. 이러한 배열에서 환원제는 일반적으로 단일 블록(monolithic block)으로 형성된다.

상기 모든 경우에 가능한 한 용이하게 재생성 및/또는 재충전을 위해 환원제와 콘테이너 중 어느 하나 이상을 제거할 수 있는 것은 중요하다.

기판 재료

기판은 다양한 형태일 수 있다. 예로서 규소, 실리카, 코팅된 규소 및 구리 금속을 포함한다. 본 발명에 따른 필름 성장 방법은 구조적으로 도전해 볼 만한 적용 분야에서 등각층을 성장시키는 우수한 방법을 제공한다.

금속 소오스 재료

본 발명은 원소 주기율표에서 전이 금속 화학물, 즉 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 및/또는 12족(IUPAC에 의해 추천된 시스템에 따라) 중 어느 하나 이상의 족의 원소의 환원에 적용되는데, 이는 이러한 금속이 다양하고 상이한 산화 상태의 화합물을 형성할 수 있기 때문이다. 특히, 증착된 필름은 필수적으로 W, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr 및/또는 Mo 질화물 중 어느 하나 이상으로 구성되며, 이들의 가스상 또는 휘발성 화합물은 본 발명의 방법에 바람직하게 사용된다.

특히 텅스텐 및 티탄 화합물이 바람직하다. 바람직하게, 텅스텐 소오스 재료가 사용된다.

각각의 금속 화합물의 특성은 변하기 때문에, 본 발명의 방법에 사용되기 위한 각각의 금속 화합물의 적합성이 고려되어야 한다. 화합물의 특성은 예를 들어 1986년 페르가몬사에 의해 출판된 엔.엔. 그린우드 및 에이. 언쇼의 원소 화학 1판에 설명되어 있다.

금속 소오스 재료(환원되는 보론 화합물 및 질소 소오스 재료 뿐만 아니라)는 충분한 증기압, 기판 온도에서 충분한 열적 안정성의 전술한 표준 및 화합물의 충분한 반응도에 대한 요구사항이 달성되도록 선택되어야 한다.

충분한 증기압은 표면에서 충분히 신속한 자체 포화 반응이 가능하도록 기판 표면 주위에서 가스 상으로 충분한 소오스 화학물 분자가 있어야 함을 의미한다.

실제적으로 충분한 열적 안정성은 소오스 화학물 자체가 기판 상에서 성장을 방해하는 응축 가능한 상을 형성해서는 않되며 또는 열 분해를 통해 기판 표면 상에 유해한 정도의 불순물을 남겨서는 않됨을 의미한다. 그러므로, 일 목적은 기판 상에서 비제한된 분자의 응축을 피하는 것이다.

또다른 선택 표준으로는 고순도의 화학물의 이용가능성, 및 취급 용이성, 특히 적절한 예방을 포함한다.

게다가, 불활성 금속 붕화물, 인화물 또는 탄화물이 환원제 상에 형성된다면 제어된 프로세스는 손상되기 때문에, 환원 반응의 생성물의 질과 부산물의 질은 고려되어야 한다. 그러므로, 반응 생성물이 필수적으로 가스상인 것이 중요하다. 이는 형성된 화합물이 불활성 퍼지 가스에 의해 반응 공간으로부터 이동되기에 충분한 가스상이며, 환원제 상에 또는 필름 내에 불순물로서 존재하지 않음을 의미한다.

일반적으로 적합한 금속 소오스 재료는 할로겐화물, 바람직하게 불화물, 염화물, 브롬화물 또는 요오드화물, 또는 금속 유기 화합물, 바람직하게 소정 금속의 알킬아미노, 시클로펜타디에닐, 디티오카르바메이트 또는 베타디케토네이트 중에서 찾을 수 있다.

환원 방법에서 소오스 화학물로서 잠재성을 갖는 원소 주기율표의 4, 5 및 6족의 가장 일반적인 휘발성 전이 금속 할로겐화물은 $TiCl_4$, $TiBr_4$, TiI_4, $ZrCl_4$, $ZrBr_4$, ZrI_4, $HfCl_4$, $HfBr_4$, HfI_4, WF_6, WCl_6, WBr_6, TaF_5, $TaCl_5$, $TaBr_5$, NbF_5, $NbCl_5$, $NbBr_5$, VF_5 및 VCl_4이다.

본 발명의 바람직한 실시예에 따라 전이 금속 질화물은 혼합되어 성장 프로세스에서 둘 이상의 상이한 금속 소오스 재료가 사용된다. 예를 들어, 질화텅스텐은 질화티탄과 혼합될 수 있다.

환원된 금속 반응물은 기판 표면과 반응하여 표면 결합 군에 (공유)결합을 형성한다. 흡수된 금속군은 할로겐화물 또는 탄화수소와 같은 반응 화합물의 잔류물을 포함할 수도 있다. 이러하 잔류물은 질소 함유 화합물과 반응한다고 가정된다.

질소 재료

질소 소오스 재료로 사용되는 질소 화합물은 휘발성 또는 가스상이며 금속 소오스 재료에 대한 동일한 표준을 고려하여 선택된다. 일반적으로, 질소 화합물은 반응 조건에서 표면 상에 있는 금속 종과 반응할 수 있는 소정의 휘발성이며 열적으로 충분히 안정한 질소 화합물일 수 있다.

금속 소오스 재료 및 동일한 질소 소오스 재료(역 또한 같음)와 상이한 금속 소오스 재료의 반응은 상이한 반응 생성물(부산물)을 야기할 수 있다. 본 발명에 따라, 금속 소오스 재료와 질소 소오스 재료는 생성된 부산물이 가스상이도록 선택된다. 이는 형성된 화합물이 불활성 퍼지 가스에 의해 반응 공간으로부터 이동되기에 충분한 가스상이고, 다른 한편으로 응축 가능한 종으로 촉매작용으로 분해되지 않음을 의미한다. 본 발명에 따라, 부산물은 필름 내에 불순물로서 잔류하지 않을 수도 있다. 표면 상의 반응 위치가 오염된다면, 필름의 성장 속도는 감소한다. 전술한 것처럼 금속 소오스 재료와 붕소 화합물을 선택함으로써, 필름의 성장 속도는 기본적으로 감소하지 않으며, 즉 각각의 사이클에서 최대 0.1%, 바람직하게 0.01% 이하, 및 특히 0.001% 이하로 감소하지 않는다.

상기 선택은 충분히 광범위한 열역학적 데이타베이스를 갖는 컴퓨터 프로그램에 의해 용이하게 될 수 있으며, 상기 열역학적 데이타베이스는 반응 평형을 체크할 수 있어서 어느 반응물이 열역학적으로 바람직한 반응을 하는지 예상할 수 있다. 이러한 종류의 프로그램의 예는 필랜드 포리 오토쿰푸 리서치 오와이에 의한 HSC 화학 3.02판(1997)이다.

바람직하게, 질소 화합물은

- 암모니아(NH_3) 및 그 염, 바람직하게 할로겐화물염, 특히 플루오르화암모늄 또는 염화암모늄,

- 아지드화수소(HN_3) 및 CH_3N_3와 같은 상기 화합물의 알킬 유도체,

- 히드라진(N_2H_4) 및 히드라진 염화수소와 같은 히드라진의 염,

- 디메틸 히드라진과 같은 히드라진의 알킬 유도체,

- 플루오르화질소(NF_3),

- 히드록실 아민(NH_2OH) 및 히드록실아민 염화수소와 같은 그 염,

- 메틸아민, 디에틸아민 및 트리에틸아민과 같은 1차, 2차 및 3차 아민, 및

- NH_2^*, NH^{**} 및 N^{***}과 같은 질소 라디칼 및 여기된 상태의 질소(N_2^*)(여기서 *는 결합 가능한 자유 전자를 의미함)를 포함하는 군으로부터 선택된다.

다음의 비제한적인 실시예가 본 발명을 설명한다.

실시예 1

실시예는 순토라 등에게 허여된 핀란드 특허 제 100409호에 개시된 것처럼, F200 ALD 반응로로 수행된다. 두 종류의 질화티탄 표본이 제조되었다. 표본 중 한 종류는 $TiCl_4$ 및 NH_3로 제조된다. 금속 할로겐화물과 접촉하고 있는 가열된 반응로 부분은 상기 부분을 부식에 대해 보호하는 비정질 알루미늄 산화물로 패시베이트된다. $TiCl_4$는 상온에서 공급 보틀로부터 증발된다. 소오스 가스는 질소 가스에 의해 기판 챔버에 수송된다. 질소 가스로 퍼징하여 반응로로부터 초과 $TiCl_4$ 분자를 제거한다. 그 후 NH_3 가스 펄스가 기판 챔버에 유입된다. 펄스 사이클은 반응로로부터 초과 NH_3와 가스상 반응 부산물을 제거하는 질소 퍼지로 종결된다. 펄스 사이클은 1000회 반복된다. 기판 챔버의 압력은 200 내지 1000Pa 범위이다. 규소 웨이퍼 상의 최종적인 박막은 황색 빛깔을 갖는 금속 광택을 갖는다. 400℃에서 성장 속도는 0.17Å/사이클이다.

또다른 종류의 표본은 티탄 금속(TiN-Ti로 지칭됨)을 갖는 NH_3와 $TiCl_4$로부터 성장된다. $TiCl_4$는 상온에서 공급 보틀로부터 증발된다. $TiCl_4$ 증기는 질소 가스에 의해 기판 챔버로 수송된다. 기판 챔버 주위의 가스 유동 채널에 400℃로 가열된 티탄 금속이 있다. 티탄 금속 상으로 유동하는 $TiCl_4$와 $TiCl_x$로 표시되는 반응 생성물은 질소 가스에 의해 기판 챔버로 수송된다. 질소 퍼지로 인해 초과 $TiCl_x$를 기판 챔버로부터 제거한다. 그후 NH_3 가스 펄스가 기판 챔버로 유입된다. 펄싱 사이클은 반응로로부터 초과 NH_3와 가스상 반응 부산물을 제거하는 질소 퍼지로 종결된다. 펄스 사이클은 1000회 반복된다. 규소 웨이퍼 상의 최종적인 박막은 황색 빛깔을 갖는 금속 광택을 갖는다. 박막의 두께는 전자 회절 분광법(EDS로 지칭됨)에 의해 측정된다. 성장 속도는 두께를 펄스 사이클 수로 나눔으로써 계산된다. 400℃(0.31Å/사이클)에서 TiN-Ti 필름의 성장 속도는 티탄 금속 없이 동일한 증착 변수로 성장된 TiN 표본(0.17Å/사이클)과 비교할 때 거의 두 배이다. 필름 내에 불순물로서 염소가 있지만 농도는 1.5 중량% 이하이다. 성장 온도가 400℃에서 350℃로 감소될 때, 염소의 양은 4.0 중량%로 증가되고 비저항은 200μΩ㎝에서 450μΩ㎝로 증가된다. 티탄 금속의 사용은 필름의 염소 함량에 영향을 미치지 않는다.

티탄 금속 상의 $TiCl_4$의 정확한 반응과 결과적인 $TiCl_x$ 소오스 화학물 증기의 조성이 논의된다. 열역학적으로 바람직한 가능한 일 반응이 식 1에 표시된다. 기판 표면 상에서 화학 흡착하는 이합체 $(TiCl_3)_2$ 또는 Ti_2Cl_6는 질화물 필름의 증가된 성장 속도를 설명할 수도 있다. TiN 및 TiN-Ti 상의 반응 표면 위치(예를 들어, $-NH_2$ 및 =NH기)의 수가 동일하다면, 보다 큰 금속/할로겐화물 비를 갖는 분자는 높은 산화 상태의 금속 화합물 보다 표면 상에서 펄스 사이클 당 보다 많은 금속을 첨가한다. 질화물의 형성을 나타내는 반응식(식 2)은 열역학적으로 바람직하다. 깁스 자유 에너지 값은 흡수된 분자와 관련된 데이타가 계산에 이용될 수 없기 때문에 주의 깊게 평가되어야 한다.

$3TiCl_4(g) + Ti(s) \text{ ----> } 2(TiCl_3)_2(g)$ △G(400℃) = -121KJ(식 1)

$(TiCl_3)_2(g) + 2NH_3(g) \text{ ----> } 2TiN(s) + 6HCl(g)$ △G(400℃) = -73KJ (식 2)

실시예 2

실시예 1에서와 동일한 ALD 반응로가 환원예에 사용된다. WF_6는 상온에서 공급 보틀로부터 증발되어 질소 가스에 의해 기판 챔버로 수송된다. 기판 챔버 주위의 가스 유동 채널에 400℃로 가열된 텅스텐 금속 호일이 있다. WF_6는 텅스텐 금속 상으로 유동하고, 가정된 반응 생성물(WF_x로 표시됨)은 질소 가스에 의해 기판 챔버로 수송된다. 그러나, 실험 후에 W 상에 부식에 관한 소정의 시각적 표시는 탐지되지 않는다. 이론적 계산에 의해 적어도 단순 반응식 3 및 4는 열역학적으로 바람직하지 않음을 확인한다.

$5WF_6(g) + W \text{ ----> } 6WF_5(g)$ △G(400℃) = + 1753KJ(식 3)

$2WF_6(g) + W \text{ ----> } 3WF_4(g)$ △G(400℃) = + 79KJ (식 4)

이론적 실시예 3

텅스텐 헥사플루오르화물(WF_6)은 공급 보틀로부터 증발되어 질소 가스에 의해 기판 챔버로 수송된다. 가스 루트를 따라 텅스텐 규화물 피이스로 채워진 카트리지가 있다. 상기 카트리지는 400℃로 가열된다. WF_6의 WF_4로의 환원은 열역학적으로 바람직하다(식 5). 기판 지점에서 펄스 과정은 다음과 같이 WF_x 증기 펄스/N_2 가스 퍼지/NH_3 증기 펄스/N_2 가스 퍼지이다.

$6WF_6(g) + WSi_2(s) \text{ ----> } 7WF_4(g) + 2SiF_4(g)$ △G(400℃) = -737KJ (식 5)

SiF_4가 박막 성장 프로세스를 방해하는지에 관해 논의될 수 있다. 그러나, ALE에 의한 실시예는 규소 할로겐화물로부터 산화규소 또는 질화규소 필름을 성장시키는 것이 곤란함으로 나타낸다. SiF_4 분자는 NH_3 가스와 낮은 반응성을 가지며 이들은 질소로 퍼지될 수 있다.

실시예 4

질화티탄 박막의 성장에 대한 텅스텐의 효과는 실시예 1 및 2에서 사용되었던 반응로와 유사한 ALD 반응로에서 실험된다. 반응 챔버 앞의 가열된 공급 증기 유동 채널은 텅스텐 금속으로 코팅된다. 질화티탄의 증착 사이클은 다음의 단계, 즉 $TiCl_4$ 증기 펄스/N_2 가스 퍼지/NH_3 증기 펄스/N_2 가스 퍼지로 구성된다. 증착 사이클은 500회 반복된다. 소오스 화학물 증기 펄스는 350 내지 400℃에서 텅스텐이 코팅된 유동 채널을 통해 유동한다. 350 내지 400℃에서 증착된 박막은 텅스텐 금속의 사용 없이 성장된 표본과 비교할 때 성장 속도를 증가시키고 비저항을 감소시킨다. 전자 회절 분광법(EDS)에 따라 박막은 티탄과 질소로 구성된다. EDS에 의해 필름 내에서 텅스텐은 발견되지 않았다.

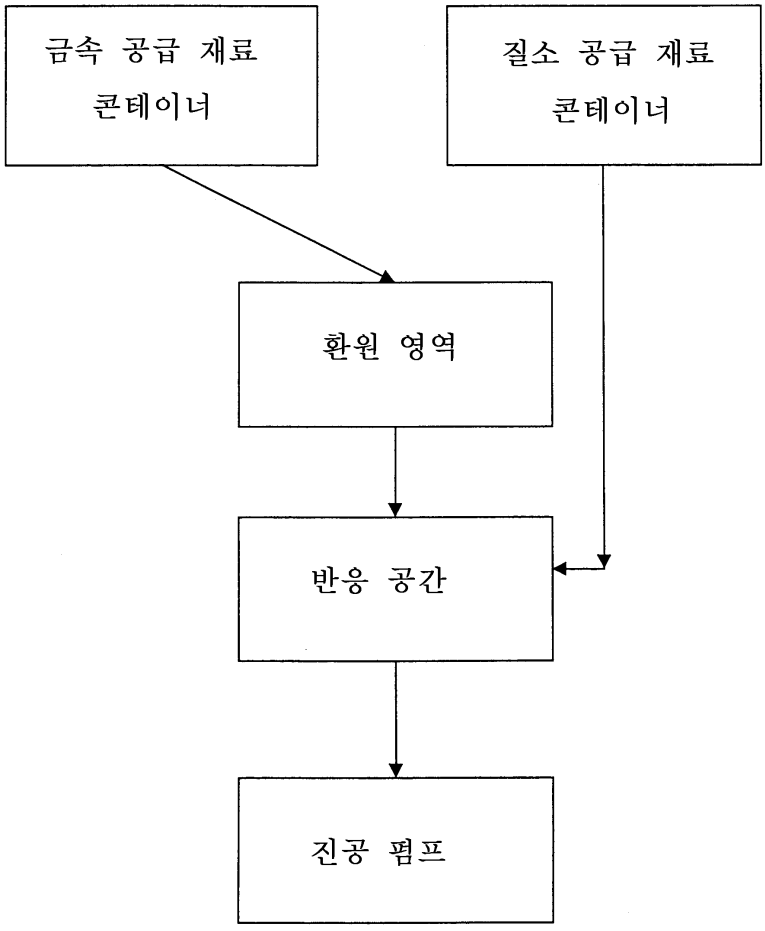
도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 바람직한 배열을 개략적으로 도시하며,

도 2는 본 발명에 따른 질화물 박막에서 바람직한 펄스 과정을 도시한다.

도면

도면1



도면2

