



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년08월10일
 (11) 등록번호 10-0911643
 (24) 등록일자 2009년08월04일

- (51) Int. Cl.
C23C 16/34 (2006.01) *H01L 21/285* (2006.01)
H01L 23/52 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2007-7012312
- (22) 출원일자 2006년03월03일
 심사청구일자 2007년05월31일
- (85) 번역문제출일자 2007년05월31일
- (65) 공개번호 10-2007-0085593
- (43) 공개일자 2007년08월27일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2006/304073
- (87) 국제공개번호 WO 2006/093263
 국제공개일자 2006년09월08일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2005-00059086 2005년03월03일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
 JP평성10135155 A
 JP2003342732 A
 Park, S. G. et al., Jpn. J. Appl. Phys.
 Vol.43, pp.303-304.
 Cho, K.-N. et al., Jpn. J. Appl. Phys.
 Vol.37, pp.6502-6505.

- (73) 특허권자
가부시키가이샤 알박
 일본 가나가와켄 지가사끼시 하기소노 2500반쵸
- (72) 발명자
고노헤 나리시
 일본 시즈오카켄 스소노시 스야마 1220-1 가부시
 키가이샤 알박한도타이키쥬츠켄큐쇼 나이
도요다 사토루
 일본 시즈오카켄 스소노시 스야마 1220-1 가부시
 키가이샤 알박한도타이키쥬츠켄큐쇼 나이
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 9 항

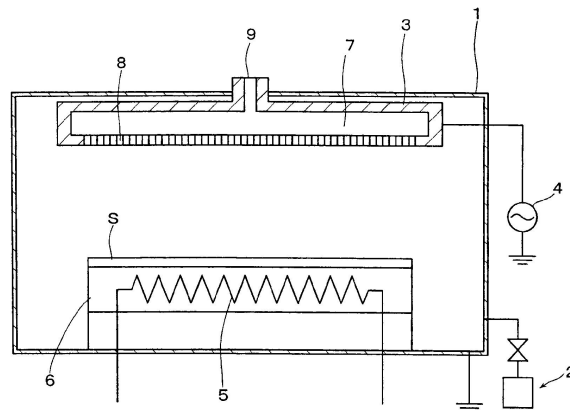
심사관 : 김상준

(54) 탄탈 질화물막의 형성 방법

(57) 요약

CVD 법에 따라서, 막 형성실 내에 Ta 원소의 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 배위된 배위 화합물로 이루어지는 원료 가스 및 할로젠 가스를 도입하여 TaN_x(Hal)_y(R,R')_z 화합물막 (Hal 은, 할로젠 원자를 나타낸다) 을 생성하고, 이어서 H 원자 함유 가스를 도입하여 할로젠화 생성물과 반응시켜 탄탈 리치인 탄탈 질화물막을 형성한다. 이로써, C, N 함유량이 낮고, Ta/N 조성비가 높으며, Cu 막과의 밀착성이 확보되어 있는 배리어막으로서 유용한 저저항 탄탈 질화물막을 제공할 수 있다. 또한, 얻어진 막 중에 스퍼터링에 의하여 탄탈 입자를 박아 넣어, 더욱 탄탈 리치로 한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

우시카와 하루노리

일본 시즈오카켄 스소노시 스야마 1220-14 가부시
키가이샤 알박후지스소노고쥬 나이

콘도 도모야스

일본 시즈오카켄 스소노시 스야마 1220-14 가부시
키가이샤 알박후지스소노고쥬 나이

나카무라 규조

일본 가나가와켄 지가사키시 하기소노 2500 가부시
키가이샤 알박나이

특허청구의 범위

청구항 1

막 형성실 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 배워진 배워 화합물로 이루어지는 원료 가스 및 할로겐 가스를 동시에 도입하여, 기관 상에서 상기 배워 화합물의 할로겐화 화합물로 이루어지는 할로겐화 화합물막을 형성하고, 이어서 H₂ 또는 NH₃ 에서 선택된 적어도 1 종의 가스를 도입하여 상기 할로겐화 화합물막과 반응시켜, 이 막 중의 Ta 에 결합된 N 을 절단 제거하고, 또한, N 에 결합되어 있는 할로겐 원자나 R 및 R' 기를 절단 제거하여, 탄탈 리치인 탄탈 질화물막을 형성하는 것을 특징으로 하는 탄탈 질화물막의 형성 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 H₂ 또는 NH₃ 에서 선택된 적어도 1 종의 가스가, 막 형성실 내에서, 플라즈마에 의하여 라디칼로 변환되고, 이 라디칼과 할로겐화 화합물을 반응시켜 탄탈 리치인 탄탈 질화물막을 형성하는 것을 특징으로 하는 탄탈 질화물막의 형성 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
상기 원료 가스가, 펜타디메틸아미노탄탈, tert-아밀이미드트리스(디메틸아미드)탄탈, 펜타디에틸아미노탄탈, tert-부틸이미드트리스(디메틸아미드)탄탈, tert-부틸이미드트리스(에틸메틸아미드)탄탈, Ta(N(CH₃)₂)₃(N(CH₃CH₂)₂)₂ 에서 선택된 적어도 1 종의 배워 화합물의 가스인 것을 특징으로 하는 탄탈 질화물막의 형성 방법.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
상기 할로겐 가스가, 불소, 염소, 브롬, 요오드에서 선택된 적어도 1 종의 가스인 것을 특징으로 하는 탄탈 질화물막의 형성 방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 형성 방법에 의하여 얻어진 탄탈 질화물막에 대하여, 탄탈을 주요 구성 성분으로 하는 타겟을 사용하는 스퍼터링에 의하여, 탄탈 입자를 입사시키는 것을 특징으로 하는 탄탈 질화물막의 형성 방법.

청구항 8

제 7 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 9

삭제

청구항 10

막 형성실 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 배워된 배워 화합물로 이루어지는 원료 가스 및 할로젠 가스를 동시에 도입하여, 기판 상에서 상기 배워 화합물의 할로겐화 화합물로 이루어지는 할로겐화 화합물막을 형성하고, 이어서 SiH₄ 가스를 도입하여 상기 할로겐화 화합물막과 반응시켜, 이 막 중의 Ta 에 결합된 N 을 절단 제거하고, 또한, N 에 결합되어 있는 할로젠 원자나 R 및 R' 기를 절단 제거하여, 탄탈 리치인 탄탈규소 질화물막을 형성하는 것을 특징으로 하는 탄탈규소 질화물막의 형성 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 SiH₄ 가스가, 막 형성실 내에서, 플라즈마에 의하여 H 라디칼 및 Si 화합물로 변환되고, 이 H 라디칼과 Si 화합물과 할로겐화 화합물막을 반응시켜 탄탈 리치인 탄탈 규소 질화물막을 형성하는 것을 특징으로 하는 탄탈 규소 질화물막의 형성 방법.

청구항 12

제 10 항에 기재된 형성 방법에 의하여 얻어진 탄탈규소 질화물막에 대하여, 탄탈을 주요 구성 성분으로 하는 타겟을 이용하는 스퍼터링에 의해, 탄탈 입자를 입사시키는 것을 특징으로 하는 탄탈규소 질화물막의 형성 방법.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은, 탄탈 질화물막의 형성 방법에 관한 것으로서, 특히, CVD 법에 따라 배선막용 배리어막으로서 유용한 탄탈 질화물막을 형성하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- <2> 최근, 반도체 분야의 박막 제조 기술에 있어서 미세 가공에 대한 요구가 가속되고 있고, 그에 따라 여러 문제가 발생하고 있다.
- <3> 반도체 디바이스에 있어서의 박막 배선 가공을 예로 들면, 배선 재료로는, 저항률이 작다는 등의 이유에서 구리의 사용이 주류화되고 있다. 그러나, 구리는, 예칭이 곤란하고, 하지층의 절연막 중에 확산되기 쉽다는 성질이 있기 때문에, 디바이스의 신뢰성이 저하된다는 문제가 발생하고 있다.
- <4> 이 문제를 해결하기 위하여, 종래, 다층 배선 구조에 있어서의 다층 간 접속 구멍의 내벽 표면에 CVD 법 등으로 금속 박막 (즉, 도전성 배리어막) 을 형성하고, 그 위에 구리 박막을 형성하여 배선층으로 함으로써, 구리 박막과 하지층의 규소 산화막 등의 절연막이 직접 접촉하지 않도록 하여 구리의 확산을 방지하였다 (예를 들어, 특허문헌 1 참조).
- <5> 이 경우, 상기 다층 배선화나 패턴의 미세화에 수반하여, 애스펙트비가 높은 미세한 콘택트홀이나 트렌치 등을, 얇은 배리어막으로, 양호한 스텝 커버리지로 매립하는 것이 요구되고 있다.
- <6> 특허문헌 1 : 일본 공개특허공보 2002-26124호 (특허 청구의 범위 등)

발명의 상세한 설명

- <7> 발명의 개시
- <8> 발명이 해결하고자 하는 과제
- <9> 상기 종래 기술의 경우, Cu 배선막과의 밀착성을 확보하면서 배리어막으로서 유용한 저저항의 탄탈 질화물 (TaN) 막을 CVD 법에 의하여 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.

<10> 그래서, 본 발명의 과제는, 상기 종래 기술의 문제점을 해결하는 데에 있고, CVD 법에 따라서, C, N 함유량이 낮고, Ta/N 조성비가 높으며, 또한, 배선막 (예를 들어, Cu 배선막) 과의 밀착성이 확보된 배리어막으로서 유용한 저저항 탄탈 질화물막을 형성하는 방법을 제공하는 것에 있다.

<11> 과제를 해결하기 위한 수단

<12> 본 발명의 탄탈 질화물막의 형성 방법은, CVD 법에 따라서, 막 형성실 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 배워진 배위 화합물로 이루어지는 원료 가스 및 할로젠 가스를 동시에 도입하여, 기판 상에서 $TaN_x(Hal)_y(R,R')_z$ 화합물 (식 중, Hal 은, 할로젠 원자를 나타낸다) 로 이루어지는 할로젠화 화합물막을 형성하고, 이어서, H 원자 함유 가스를 도입하여 상기 할로젠화 화합물막 중의 Ta 에 결합된 N 을 절단 삭제하고, 또한, N 에 결합된 할로젠 원자나 R(R') 기를 절단 제거하여, 탄탈 리치인 탄탈 질화물막을 형성하는 것을 특징으로 한다. 상기 배위 화합물 중의 탄소 원자수가 6 을 초과하면, 탄소가 막 중에 많이 잔존한다는 문제가 있다.

<13> 상기 H 원자 함유 가스는, 막 형성실 내에서, 열 또는 플라즈마에 의하여 라디칼로 변환되고, 이 라디칼과 할로젠화 화합물막을 반응시켜 탄탈 리치인 탄탈 질화물막을 형성하는 것을 특징으로 한다.

<14> 상기 구성에 의하면, 얻어진 막 중의 C, N 함유량이 감소되고, Ta/N 조성비가 증대되며, 또한, 배선막 (예를 들어, Cu 배선막) 과의 밀착성이 확보된 배리어막으로서 유용한 저저항 탄탈 질화물막을 형성할 수 있다.

<15> 상기 원료 가스는, 펜타디메틸아미노탄탈 (PDMAT), tert-아밀이미드트리스(디메틸아미드)탄탈 (TAIMATA), 펜타디에틸아미노탄탈 (PEMAT), tert-부틸이미드트리스(디메틸아미드)탄탈 (TBTDET), tert-부틸이미드트리스(에틸메틸아미드)탄탈 (TBTEMT), $Ta(N(CH_3)_2)_3(N(CH_2CH_3)_2)_2$ (DEMAT), TaX_5 (X : 염소, 브롬 및 요오드에서 선택된 할로젠 원자) 에서 선택된 적어도 1 종의 배위 화합물의 가스인 것이 바람직하다.

<16> 상기 할로젠가스가 불소, 염소, 브롬, 요오드에서 선택된 적어도 1 종의 가스인 것이 바람직하다. 이러한 할로젠 가스를 사용하면, 상기 $TaN_x(Hal)_y(R,R')_z$ 화합물을 생성할 수 있다.

<17> 상기 H 원자 함유 가스는, H_2 , NH_3 , SiH_4 에서 선택된 적어도 1 종의 가스인 것이 바람직하다.

<18> 상기 탄탈 질화물막의 형성 방법에 의하면, 막 중의 탄탈과 질소의 조성비가 $Ta/N \geq 2.0$ 을 만족하는 탄탈 리치인 저저항의 박막이 얻어진다.

<19> 본 발명의 탄탈 질화물막의 형성 방법은 또한, 상기 형성 방법에 의하여 얻어진 탄탈 질화물막에 대하여, 탄탈을 주요 구성 성분으로 하는 타겟을 사용하는 스퍼터링에 의하여, 탄탈 입자를 입사시키는 것을 특징으로 한다. 이로써, 더욱 탄탈 리치인, $Ta/N \geq 2.0$ 을 충분히 만족하는 탄탈 질화물막이 형성될 수 있다.

<20> 상기 스퍼터링은, DC 파워와 RF 파워를 조정하여, DC 파워가 낮고, 또한, RF 파워가 높아지도록 하여 실시되는 것이 바람직하다.

<21> 발명의 효과

<22> 본 발명에 의하면, CVD 법에 따라서, 낮은 C, N 함유량, 또한, 높은 Ta/N 조성비를 갖고, 배선막 (예를 들어, Cu 배선막) 과의 밀착성이 확보된 배리어막으로서 유용한 저저항의 탄탈 리치인 탄탈 질화물막을 형성할 수 있다는 효과를 나타낸다.

<23> 또한, 본 발명에 의하면, 상기 CVD 법에 의하여 얻어진 탄탈 질화물막에 대하여, 스퍼터법 등의 PVD 법에 의하여 탄탈을 박아 넣음으로써, 더욱 탄탈 리치인 탄탈 질화물막을 형성할 수 있다는 효과를 나타낸다.

<24> 게다가, 본 발명에 의하면, 상기 배리어막 상에, 우수한 밀착성과 평활성을 겸비하여, 배선막을 형성할 수 있다는 효과를 나타낸다.

<25> 발명을 실시하기 위한 최선의 형태

<26> 본 발명에 의하면, 낮은 C, N 함유량, 높은 Ta/N 조성비를 갖는 저저항의 탄탈 질화물막은, 열 CVD 법이나 플라즈마 CVD 법 등의 CVD 법에 따라서, 막 형성실인 진공 챔버 내에 탑재된 기판 상에서, 상기 탄탈 함유 배위 화

합물로 이루어지는 원료 가스와 할로젠 가스를 반응시킴으로써, $TaN_x(Hal)_y(R,R')_z$ 화합물막을 형성시키고, 이어서 이 할로젠화 화합물막과, 진공 챔버 내에 도입된 H 원자 함유 가스를 열이나 플라즈마에 의하여 활성화하여 생성된 H_2 가스 또는 HN_3 가스 유래의 H 라디칼, NH_3 가스 유래의 NH_x 라디칼 등의 라디칼을 반응시켜 형성된다.

- <27> 원료 가스, 할로젠 가스 및 H 원자 함유 가스로는, 상기한 것을 그대로 도입해도 되고, N_2 가스나 Ar 가스 등의 불활성 가스와 함께 도입해도 된다. 이들 반응체의 양에 관해서는, 할로젠 가스는, 원료 가스에 대하여 예를 들어, 원료 가스 5sccm 에 대하여 5sccm 정도 이하의 유량으로 사용하고, 또한, H 원자 함유 화합물 가스는, 원료 가스에 대하여 할로젠 가스에 비해 다량, 예를 들어, 원료 가스 5sccm 에 대하여 100 ~ 1000sccm (H_2 환산) 의 유량으로 사용하는 것이 바람직하다.
- <28> 상기 2 개 반응의 온도는, 반응이 발생하는 온도이면 되고, 예를 들어, 원료 가스와 할로젠 가스의 할로젠화 반응에서는, 일반적으로 300℃ 이하, 바람직하게는 150 ~ 300℃, 또한, 이 할로젠화 반응의 생성물과 라디칼의 반응에서는, 일반적으로 300℃ 이하, 바람직하게는 150 ~ 300℃ 이다. 진공 챔버 내의 압력은 최초의 할로젠화 반응인 경우 1 ~ 10Pa, 다음의 막 형성 반응인 경우 1 ~ 100Pa 인 것이 바람직하다.
- <29> 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 ~ 6 개의 알킬기를 나타내고, 각각이 동일한 기이어도 되고 상이한 기이어도 된다) 가 배위된 것이다. 이 알킬기는, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실기이고, 직쇄이어도 되고 분기한 기이어도 된다. 이 배위 화합물은, 통상적으로, Ta 의 주위에 4 개 내지 5 개의 N-(R,R') 가 배위된 화합물이다.
- <30> 상기 본 발명의 방법은, CVD 법에 따라서, 막 형성실인 진공 챔버 내에 있어서, 예를 들어, 원료 가스와 할로젠 가스를 도입하여 할로젠화 반응을 실시하여 $TaN_x(Hal)_y(R,R')_z$ 화합물막을 형성하고, 이어서 수소 원자 함유 화합물 가스를 도입하여, 열 또는 플라즈마에 의하여 생성된 라디칼과 상기 할로젠화 생성물을 반응시켜, 탄탈 질화물막을 형성해도 되며, 또한, 그 후 이 프로세스를 원하는 횟수로 반복해도 되고, 혹은 또, 상기 할로젠화 반응을 원하는 횟수로 반복한 후, 라디칼과의 반응을 실시해도 된다.
- <31> 본 발명의 탄탈 질화물의 형성 방법은, 이른바 CVD 법을 실시할 수 있는 막 형성 장치이면 특별히 제약 없이 실시할 수 있다. 예를 들어, 도 1 에 나타내는 플라즈마 CVD 막 형성 장치를 사용하여 본 발명 방법을 실시하는 경우의 일 실시형태에 대하여 이하 설명한다.
- <32> 도 1 에 나타내는 플라즈마 CVD 장치는, 막 형성실인 진공 챔버 (1) 로 이루어지며, 이 진공 챔버의 측벽에는 진공 배기계 (2) 가 접속되어 있고, 진공 챔버의 상방부에는 진공 챔버와 절연된 상태에서 전극 (3) 이 배치되어 있다. 이 전극 (3) 에 접속된 고주파 전원 (4) 이 진공 챔버 (1) 의 외부에 배치되어 있고, 전극에 고주파 전력을 인가하고, 진공 챔버 내에 플라즈마를 발생시킬 수 있도록 구성되어 있다. 진공 챔버 (1) 내에는, 그 하방부에 히터 등의 가열 수단 (5) 을 내장하는 기관 탑재용 스테이지 (6) 가, 그 기관 탑재면을 전극면과 서로 평행하게 대향하도록 배치 형성되어 있다.
- <33> 전극 (3) 의 내부에는, 가스실 (7) 이 형성되고, 전극의 기관 탑재용 스테이지 (6) 에 대향하는 면에는 샤워 노즐로서 기능하는 복수의 구멍 (8) 이 개구되며, 이 구멍으로부터 가스를 진공 챔버 내에 도입하고, 기관 표면에 공급할 수 있도록 구성되어 있으며, 이 전극은 샤워 플레이트로서 기능한다.
- <34> 가스실 (7) 에는, 가스 도입계 (9) 의 일단이 접속되고, 이 가스 도입계의 타단에는 원료 가스나 할로젠 가스나 H 원자 함유 가스 등이 각각 충전된 복수의 가스 분배 (도시 생략) 가 접속되어 있다. 이 경우, 가스실 (7) 에 가스 도입계 (9) 가 복수 접속되고, 각각이, 별개의 가스 분배에 접속되어 있어도 된다. 도시하지 않지만, 매스 플로우 컨트롤러로 각 가스의 유량을 제어할 수 있도록 되어 있다.
- <35> 원료 가스는, 원료 가스 충전 가스 분배를 사용하여 도입할 수도 있지만, 그 외에, 상기 탄탈 함유 유기 금속 화합물을 가열 보온된 용기 내에 수용하고, 버블링 가스로서의 Ar 등의 불활성 가스를 매스 플로우 컨트롤러 등을 통하여 용기 내에 공급하여 원료를 승화시키고, 이 버블링 가스와 함께 원료 가스를 진공 챔버 내에 도입하도록 해도 되고, 기화기 등을 통하여 기화된 원료 가스를 진공 챔버 내에 도입해도 된다.
- <36> 도 1 에 나타내는 플라즈마 CVD 막 형성 장치를 사용하여, 본 발명의 탄탈 질화물 형성 방법을 실시하는 프로세스의 일 실시형태는 이하와 같다.

- <37> 먼저, 진공 배기계 (2) 에 의하여, 진공 챔버 (1) 내를 소정의 압력 (예를 들어, $10^{-4} \sim 10^{-5}$ Pa) 까지 진공 배기하고, 기관 탑재용 스테이지 (6) 상에 기관 (S) 을 탑재한 후, 가열 수단 (5) 에 통전하여 기관을 소정의 온도 (예를 들어, $150 \sim 300^{\circ}\text{C}$) 로 가열한다. 이어서, 가스 도입계 (9) 로부터 가스실 (7) 로 원료 가스와 할로겐 가스를 도입하고, 구멍 (8) 으로부터 기관 (S) 표면을 향하여 공급한다. 이 기관 (S) 으로는, 특별히 제한은 없지만, 예를 들어, 공지된 하지 밀착층이 절연층 상에 형성된 것으로서, 그 표면이 탈가스 등의 전처리가 되어 있는 것이어도 된다.
- <38> 진공 챔버 (1) 내의 압력이 소정의 압력에서 안정된 후, 고주파 전원 (4) 으로부터, 주파수 27.12MHz, 전력 밀도 $0.2\text{W}/\text{cm}^2$ 의 고주파 교류 전압을 출력시킨다. 이 고주파 전원으로부터의 교류 전압이 전극 (3) 에 인가되면, 캐소드로서 기능하도록 구성되어 있는 전극 (3) 과 애노드로서 기능하도록 구성되어 있는 기관 홀더 (6) 상에 탑재된 기관 (S) 표면 사이에 원료 가스와 할로겐 가스의 플라즈마가 발생한다. 이 플라즈마 중에서 원료 가스 및 할로겐 가스의 라디칼이 생성되고, 기관 (S) 표면 상에서 할로겐화 반응이 일어나고, $\text{TaN}_x(\text{Hal})_y\text{R}_z$ 화합물막이 형성된다. 소정의 막두께를 갖는 할로겐화 화합물막이 형성된 후, 고주파 전원 (4) 의 동작을 정지하고, 원료 가스와 할로겐 가스의 도입을 정지한다.
- <39> 이어서, 진공 챔버 (1) 내로 가스 도입계 (9) 를 통하여 H 원자 함유 가스를 도입하여 활성화시킨다. 즉, 상기한 바와 같이 하여, 챔버 내에 플라즈마를 발생시키고, 이 플라즈마 중에서 발생한 라디칼을, 상기한 바와 같이 하여 형성된 할로겐화 화합물막의 표면에 입사하여 반응시키며, 이 할로겐화 화합물막을 분해하여, 막 중의 Ta 에 결합된 산소를 제거하고, 또한, 남아 있는 N 에 결합된 R(R') 기를 절단 제거하여, 탄탈 리치인 탄탈 질화물막을 형성한다. 소정의 막두께를 갖는 탄탈 질화물막이 형성되면, 고주파 전원 (4) 의 동작을 정지하여, H 원자 함유 가스의 도입을 정지하고, 기관 (S) 를 진공 챔버 (1) 외로 반출한다.
- <40> 상기한 바와 같이 하여 형성된 탄탈 질화물막에 대하여, AES 에 의하여 분석한 결과, C 2% 이하, N 33 ~ 35%, $\text{Ta}/\text{N} = 1.9 \sim 2.0$ 이고, 비저항은 $450 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 이하이었다.
- <41> 상기한 바와 같이, 플라즈마 CVD 법에서는, NH_3 가스나 H 원자 함유 가스 등의 반응 가스가 플라즈마 중에서 활성화되기 때문에, 비교적 저온에서도 박막을 형성할 수 있다. 또한, 열 CVD 법에 의해서도, 공지된 프로세스 조건으로 상기와 동일하게 하여 탄탈 리치인 탄탈 질화물막을 형성할 수 있다.
- <42> 상기한 바와 같이 하여 원하는 막두께를 갖는 탄탈 질화물막이 형성된 기관에 대하여, 예를 들어, 공지된 스퍼터 막 형성법에 따라서, Ar 등의 스퍼터링 가스를 사용하고, 타겟에 전압을 인가하여 플라즈마를 발생시키고, 타겟을 스퍼터링하여 상기 탄탈 질화물막의 표면에 금속 박막, 즉 배선막층 밀착층 (배리어막층 하지층) 을 형성시켜도 된다.
- <43> 이상의 공정을 거쳐 기관 (S) 상에 적층막이 형성되고, 이어서, 상기 배선막층 밀착층 상에, 공지된 방법에 의하여 배선막 (예를 들어, Cu 배선막) 을 형성한다.
- <44> 그런데, 본 발명의 탄탈 질화물 형성 방법에서는, 이 배리어막이 형성되기 전에, 기관 (S) 표면에 흡착되어 있는 가스 등의 불순물을 제거하는 공지된 탈가스 처리를 실시하는 것이 필요하고, 또한, 이 기관 상에 배리어막을 형성한 후에, 최종적으로 예를 들어 Cu 로 이루어지는 배선막이 형성된다. 그 때문에, 이 막 형성 장치를, 진공 배기 가능한 반송실을 통하여, 적어도 탈가스실 및 배선막 형성실에 접속하여, 기관이 반송용 로봇에 의하여 반송실로부터 막 형성 장치와 탈가스실과 배선막 형성실 사이를 반송할 수 있도록 구성된 복합형 배선막 형성 장치로 하면, 전처리부터 배선막 형성까지의 일련의 공정을 이 장치에 의해 실시할 수 있다.
- <45> 상기한 바와 같이 하여 형성된 탄탈 질화물막에 대하여, 스퍼터링법 등의 PV D 법에 따라 탄탈 입자를 박아 넣어, 더욱 탄탈 리치인 탄탈 질화물막을 형성할 수도 있다. 예를 들어, 진공 챔버의 상방에서, 기관 홀더에 대향하는 위치에 타겟이 설치되어 있는 공지된 스퍼터링 장치를 사용하여 실시할 수 있다.
- <46> 이러한 스퍼터링 장치의 경우, 타겟에는, 그 표면을 스퍼터링하고, 타겟 구성 물질의 입자를 방출시키는 플라즈마를 발생시키기 위한 전압 인가 장치가 접속되어 있다. 여기서 사용하는 타겟은, 상기 원료 가스에 함유되는 금속의 구성 원소 (Ta) 를 주성분으로 하는 것으로 구성되어 있고, 또한, 전압 인가 장치는, 고주파 발생 장치와, 타겟에 접속된 전극으로 구성되어 있다. 스퍼터링 가스는, 공지된 불활성 가스, 예를 들어 아르곤 가스, 크세논 가스 등이면 된다.
- <47> 상기와 같이 하여 얻어진 탄탈 질화물막인 배리어막이 형성된 기관 (S) 을 스퍼터실 내에 탑재한 후에, 스퍼터실 내에 Ar 등의 불활성 가스를 도입하여 방전시키고, 원료 가스의 구성 성분인 탄탈을 주요 구성 성분으로 하

는 타겟을 스퍼터링하고, 기관 상에 형성된 박막 중에 스퍼터링 입자인 탄탈 입자를 입사시키도록 한다. 이와 같이, 스퍼터링에 의하여, 타겟으로부터 기관 표면의 박막 중에 탄탈을 입사시킬 수 있기 때문에, 배리어막 중의 탄탈의 함유율을 더욱 증가시킬 수 있고, 원하는 저저항의 탄탈 리치인 탄탈 질화물막을 얻을 수 있다. 또한, 원료 가스가 유기 탄탈 화합물이기 때문에, 상기 스퍼터링에 의하여 구성 원소 (탄탈) 가 기관의 표면에 입사됨으로써, 분해가 촉진되어 C 나 N 등의 불순물이 배리어막으로부터 뿜겨져 나와, 불순물이 적은 저저항의 배리어막을 얻을 수 있다.

- <48> 이 스퍼터링은, 탄탈 입자를 탄탈 질화물막 중에 박아 넣어, C 나 N 을 스퍼터 제거하고, 이 막의 개질을 행하기 위하여 실시되는 것으로서, 탄탈막을 적층하는 것은 아니기 때문에, 탄탈막이 형성되지 않는 조건, 즉 탄탈 입자에 의한 에칭을 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 의존하기 때문에, DC 파워와 RF 파워를 적절하게 조정함으로써 막의 개질 정도를 조정할 수 있다. 또한, 스퍼터링 온도는 통상적인 스퍼터링 온도이면 되고, 예를 들어 탄탈 질화물막의 형성 온도와 동일 온도이면 된다.
- <49> 상기한 바와 같이 하여 원하는 막두께를 갖는 배리어막이 형성된 기관 (S) 에 대하여, 예를 들어, 공지된 스퍼터 막 형성법에 따라서, Ar 등의 스퍼터링 가스를 도입하고, 전압 인가 장치로부터 타겟에 전압을 인가하여 플라즈마를 발생시키고, 타겟을 스퍼터링하여 상기 배리어막의 표면에 금속 박막, 즉 배선막측 밀착층 (배리어막측 하지층) 을 형성시켜도 된다.
- <50> 이상의 공정을 거쳐 기관 (S) 상에 적층막이 형성되고, 이어서, 상기 배선막측 밀착층 상에 공지된 방법으로 배선막을 형성한다.
- <51> 도 2 는, 도 1 에 나타내는 막 형성 장치를 구비한 복합형 배선막 형성 장치의 구성도를 모식적으로 나타낸다.
- <52> 이 복합형 배선막 형성 장치 (100) 는, 전처리부 (101) 와 막 형성 처리부 (103) 와 이들을 연결하는 중계부 (102) 로 구성되어 있다. 어느 것이나, 처리를 실시하기 전에는 내부를 진공 분위기로 해 둔다.
- <53> 먼저, 전처리부 (101) 에서는, 반입실 (101a) 에 배치된 처리전 기관을 전처리부측 반출입 로봇 (101b) 에 의하여 탈가스실 (101c) 에 반입한다. 이 탈가스실 (101c) 에서 처리전 기관을 가열하고, 표면의 수분 등을 증발시켜 탈가스 처리를 실시한다. 이어서, 이 탈가스 처리된 기관을 반출입 로봇 (101b) 에 의하여 환원 처리실 (101d) 에 반입한다. 이 환원 처리실 (101d) 내에서는, 상기 기관을 가열하여 수소 가스 등의 환원성 가스에 의하여 하층 배선의 메탈 산화물을 제거하는 어닐 처리를 실시한다.
- <54> 어닐 처리의 종료 후, 반출입 로봇 (101b) 에 의하여 환원 처리실 (101d) 로부터 상기 기관을 꺼내어 중계부 (102) 에 반입한다. 반입된 기관은, 중계부 (102) 에서 막 형성 처리부 (103) 의 막 형성 처리부측 반출입 로봇 (103a) 에 건네진다.
- <55> 건네진 상기 기관은, 반출입 로봇 (103a) 에 의하여 막 형성실 (103b) 에 반입된다. 이 막 형성실 (103b) 은, 상기 막 형성 장치 (100) 에 상당한다. 막 형성실 (103b) 에서 배리어막 및 밀착층이 형성된 적층막은, 반출입 로봇 (103a) 에 의하여 막 형성실 (103b) 로부터 반출되고, 배선막실 (103c) 에 반입된다. 여기서, 상기 배리어막 (배리어막 상에 밀착층이 형성되어 있는 경우에는, 밀착층) 상에 배선막이 형성된다. 배선막이 형성된 후, 이 기관을 반출입 로봇 (103a) 에 의하여 배선막실 (103c) 로부터 반출실 (103d) 로 이동하여 반출한다.
- <56> 이상과 같이, 상기 배리어 막 형성 전후의 공정, 즉, 탈가스 공정과 배선막 형성 공정을 일련으로 실시하는 상기 복합형 배선막 형성 장치 (100) 의 구성을 취하면 작업 효율이 향상된다.
- <57> 또한, 상기 복합형 배선막 형성 장치 (100) 의 구성은, 전처리부 (101) 에 탈가스실 (101c) 과 환원 처리실 (101d) 을 각각 1 실씩 형성하고, 막 형성 처리부 (103) 에 막 형성실 (103b) 과 배선막실 (103c) 을 각각 1 실씩 형성하였지만, 이 구성에 한정되는 것은 아니다.
- <58> 따라서, 예를 들어, 전처리부 (101) 및 막 형성 처리부 (103) 의 형상을 다각 형상으로 하고, 각각의 면에 상기 탈가스실 (101c) 및 환원 처리실 (101d), 그리고 막 형성실 (103b) 및 배선막실 (103c) 을 복수 개 형성하면 더욱 처리 능력이 향상된다.

실시예

- <59> 실시예 1
- <60> 본 실시예에서는, 도 1 에 나타내는 막 형성 장치를 사용하고, 원료 가스로서 펜타디메틸아미노탄탈 (MO) 가스, 할로겐 가스로서 불소 가스 및 반응 가스로서 NH₃ 가스를 사용하여 탄탈 질화물막을 형성하였다.
- <61> 공지된 방법에 따라서, SiO₂ 절연막을 갖는 기판 (S) 표면의 탈가스 전처리 공정을 실시한 후, 진공 배기계 (2) 에 의하여 10⁻⁵ Pa 이하로 진공 배기된 진공 챔버 (1) 내에 기판 (S) 을 반입하였다. 이 기판으로는, 특별히 제한은 없지만, 예를 들어, 통상적인 스퍼터 막 형성법에 따라서, Ar 스퍼터링 가스를 사용하고, Ta 를 주요 구성 성분으로서 갖는 타겟에 전압을 인가하여 플라즈마를 발생시키고, 타겟을 스퍼터링하여 표면에 기판측 밀착층을 형성시킨 기판을 사용해도 된다.
- <62> 진공 챔버 (1) 내에 기판 (S) 을 반입하고, 기판 탑재용 스테이지 (6) 상에 기판 (S) 을 탑재한 후, 이 기판을 히터 (5) 로 250℃ 로 가열하고, 가스 도입계 (9) 로부터 가스실 (7) 로 상기 원료 가스를 5sccm, 상기 할로겐 가스를 5sccm 도입하고, 구멍 (8) 으로부터 기판 (S) 표면을 향하여 공급하였다.
- <63> 진공 챔버 (1) 내의 압력이 소정의 압력에서 안정된 후, 고주파 전원 (4) 으로부터, 주파수 27.12MHz, 전력 밀도 0.2W/cm² 의 고주파 교류 전압을 출력시키고, 전극 (3) 과 기판 (S) 표면 사이에 원료 가스와 할로겐 가스의 플라즈마를 발생시켰다. 이 플라즈마 중에서 원료 가스 및 할로겐 가스의 라디칼을 생성시키고, 기판 (S) 표면 상에서의 할로겐화 반응에 의하여, Ta_{N_x}(Hal)_yR_z 화합물막을 형성하였다. 소정의 막두께를 갖는 할로겐화 화합물막을 형성한 후, 고주파 전원 (4) 의 동작을 정지하고, 원료 가스와 할로겐 가스의 도입을 정지하였다.
- <64> 이어서, 진공 챔버 (1) 내에 가스 도입계 (9) 를 통하여 상기 H 원자 함유 가스를 도입하고, 상기한 바와 같이 하여, 챔버 내에 플라즈마를 발생시키고, 이 플라즈마 중에서 발생된 라디칼을, 상기한 바와 같이 하여 형성된 할로겐화 화합물막의 표면에 입사시켜 반응시켰다. 이 반응에 의하여, 이 할로겐화 화합물막 중의 Ta-N 결합이 절단되어 N 이 제거되고, 또한, N 에 결합된 R(R') 기가 절단 제거되었다. 그 결과, 탄탈 리치인 탄탈 질화물막이 형성되었다. 소정의 막두께를 갖는 탄탈 질화물막을 형성한 후, 고주파 전원 (4) 의 동작을 정지하고, H 원자 함유 가스의 도입을 정지하여, 기판 (S) 을 진공 챔버 (1) 외로 반출하였다.
- <65> 이렇게 얻어진 배리어막의 조성은, Ta/N = 1.9 이고, C 함유량은 2% 이하이며, N 함유량은 33% 이었다.
- <66> 또한, 비교를 위하여, 상기 원료 가스 (MO 가스) 와 할로겐 가스 (불소 가스) 를 사용한 경우, 및 상기 원료 가스와 반응 가스 (H₂: 단, 반응 가스 유래의 H 라디칼 조사에 의한 처리 시간을, 3 초, 5 초, 10 초로 하여 실시하였다) 를 사용한 경우에 대하여, 상기 방법에 준하여 막 형성하였다.
- <67> 상기 방법으로 얻어진 각각의 박막에 대하여, 비저항 ρ (μΩ·cm) 을 산출하였다. 이 비저항은, 4 탐침 프로브법으로 시트 저항 (Rs) 을 측정하고, SEM 으로 막두께 (T) 를 측정하여, 식 : ρ = Rs·T 에 기초하여 산출한 것이다.
- <68> 원료 가스 (MO 가스) 를 불소 가스로 치환 (할로겐화) 한 후에 반응 가스 (H 라디칼을 10 초간 조사하여 막 형성한 경우에는, MO 가스와 불소 가스를 사용하여 막 형성한 경우 (10⁶ μΩ·cm), MO 가스와 불소 가스와 반응 가스 (H 라디칼을 3 초간 조사) 를 사용하여 막 형성한 경우 (3 × 10⁵ μΩ·cm), 및 MO 가스와 불소 가스와 반응 가스 (H 라디칼을 5 초간 조사) 를 사용하여 막 형성한 경우 (4800 μΩ·cm) 보다 낮은 비저항 (450 μΩ·cm) 이 얻어졌다.
- <69> 이 점에서, MO 가스와 할로겐 가스의 막 형성에 의해 얻어지는 막은 할로겐을 함유하기 때문에, 고저항의 막이 생성되고, 이 막을 H 라디칼로 처리해 가면, 그 처리 시간에 따라 비저항이 변화하고, 처리 시간이 길어짐에 따라서 비저항이 낮아져 가는 것을 알 수 있다. 그 결과로부터, H 라디칼 처리를 바람직하게는 10 초 이상으로 실시함으로써, 효과적으로 할로겐, R,R' 기 및 N 이 제거되는 것을 알 수 있다.
- <70> 상기한 바와 같이, MO 가스와 할로겐 가스를 H 원자 함유 가스 (라디칼) 를 사용한 막 형성에서는, 할로겐에 의해 원료 가스의 Ta-N-(R,R') 결합의 N 과 R 의 결합이 일부 절단되어 선택적으로 R 이 제거되지만, 이어서 H 라디칼의 조사에 의해 고저항의 할로겐화 Ta 계 화합물에 있어서의 Ta 와 N 의 결합, N 과 할로겐 원자의 결합 및 남아 있는 N 과 R,R' 기 (알킬기) 의 결합이 절단되어, 할로겐 원자, C 및 N 이 제거됨으로써, C, N 의 함유 비

율이 감소하고, 그 결과, 형성된 막조성이 탄탈 리치가 되고, 막의 비저항이 낮아진 것을 나타내고 있는 것으로 생각된다.

<71> 상기한 바와 같이 하여 원하는 막두께를 갖는 배리어막이 얻어진 기관에 대하여, 예를 들어, 공지된 스퍼터 막 형성 방법에 따라서, Ar 스퍼터링 가스를 사용하고, 타겟에 전압을 인가하여 플라즈마를 발생시키고, 타겟을 스퍼터링하여 상기 배리어막의 표면에 금속 박막, 즉 하지층으로서의 배선막층 밀착층을 형성시켜도 된다.

<72> 이상의 공정을 거쳐 적층막이 형성된 기관 (S) 상에, 즉 상기 배리어막층 밀착층 상에, 공지된 프로세스 조건에 따라서 Cu 배선막을 형성하였다. 각 막끼리의 접착성은 우수한 것으로 확인되었다.

<73> 실시예 2

<74> 본 실시예에서는, 실시예 1 에서 얻어진 탄탈 질화물막에 대하여, 공지된 스퍼터 장치를 사용하여, 스퍼터링에 의하여 탄탈 입자를 박아 넣어, 더욱 탄탈 리치인 탄탈 질화물막을 형성하였다.

<75> 스퍼터 장치 내에 Ar 스퍼터링 가스를 도입하고, 전압 인가 장치로부터 타겟에 전압을 인가하여 방전시켜, 플라즈마를 발생시키고, 탄탈을 주요 구성 성분으로 하는 타겟을 스퍼터링하고, 기관 (S) 상에 형성된 박막 중에 스퍼터링 입자인 탄탈 입자를 입사시키도록 하였다. 이 스퍼터링 조건은, DC 파워 : 5kW, RF 파워 : 600W 로 하였다. 또한, 스퍼터링 온도는 -30 ~ 150℃ 에서 실시하였다.

<76> 상기 탄탈 입자를 박아 넣는 스퍼터링에 의하여, 배리어막 중의 탄탈의 함유율을 더욱 증가시킬 수 있고, 원하는 저저항의 탄탈 리치인 탄탈 질화물막을 얻을 수 있었다. 또한, 탄탈이 기관 (S) 의 표면 박막 중에 입사함으로써, 박막의 분해가 촉진되어 C 나 N 등의 불순물이 막으로부터 튕겨져 나와, 불순물이 적은 저저항의 배리어막을 얻을 수 있었다. 이렇게 얻어진 박막은, Ta/N = 3.4, C 및 N 의 함유량 : C = 0.1% 이하, N = 23%, 및 얻어진 박막의 비저항 : 250 μΩ · cm 이었다.

<77> 상기와 같이 하여 원하는 막두께의 개질 탄탈 질화물막을 형성한 후, 예를 들어, Ar 스퍼터링 가스를 도입하고, 공지된 스퍼터 막 형성 프로세스 조건에 따라서 전압 인가 장치로부터 타겟에 전압을 인가하여 플라즈마를 발생시키고, 타겟을 스퍼터링하여 상기 배리어막의 표면에 금속 박막, 즉 하지층으로서의 배선막층 밀착층을 형성시켜도 된다.

<78> 이상의 공정을 거쳐 적층막이 형성된 기관 (S) 상에, 즉 상기 배선막층 밀착층 상에, 공지된 프로세스 조건에 따라서 Cu 배선막을 형성하였다. 각 막끼리의 접착성은 우수한 것으로 확인되었다.

<79> 실시예 3

<80> 원료 가스로서, 펜타디메틸아미노탄탈 대신에 tert-아밀이미드트리스(디메틸아미드)탄탈을 사용한 것 이외에는, 실시예 1 에 준하여 막 형성 프로세스를 실시한 결과, 탄탈 리치인 저저항의 탄탈 질화물막이 얻어졌다. 얻어진 막에 있어서, Ta/N = 1.8, C 함유량 3%, N 함유량 35.7%, 비저항 550 μΩ · cm 이었다.

<81> 실시예 4

<82> 할로젠 가스로서, 불소 가스 대신에 염소 가스, 브롬 가스 또는 요오드 가스를 사용한 것, 또한, H 라디칼을 생성하는 가스로서, H₂ 가스를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 에 준하여 막 형성 프로세스를 실시한 결과, 실시예 1 과 동일한 결과가 얻어졌다.

산업상 이용 가능성

<83> 본 발명에 의하면, CVD 법에 따라서, C, N 함유량이 낮고, Ta/N 조성비가 높으며, 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

<84> 도 1 은, 본 발명의 막 형성 방법을 실시하기 위한 막 형성 장치의 일례를 모식적으로 나타내는 구성도.

<85> 도 2 는, 본 발명의 막 형성 방법을 실시하기 위한 막 형성 장치를 장착한 복합형 배선막 형성 장치의 모식적 구성도.

<86> 부호의 설명

도면2

