(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C23C 14/58
C23C 16/56

(45) 공고일자 2003년12월18일
(11) 등록번호 10-0402085
(24) 등록일자 2003년10월02일

(21) 출원번호 10-1997-0708988
(22) 출원일자 1997년12월05일
번역문제출일자 1997년12월05일
(86) 국제출원번호 PCT/US1996/07816
(86) 국제출원일자 1996년05월28일
(81) 지정국 국내특허 : 아일랜드 알바니아 오스트레일리아 바베이도스 불가리아 브라질 캐나다 중국 체코 에스토니아 그루지야 헝가리 아이슬란드 일본 북한 대한민국 AP ARIPO특허 : 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드
EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기즈 카자흐스탄
EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼 스웨덴 오스트리아 스위스 독일 덴마크 스페인 핀랜드 영국

(65) 공개번호 특1999-0022507
(43) 공개일자 1999년03월25일
(87) 국제공개번호 WO 1996/39548
(87) 국제공개일자 1996년12월12일

(30) 우선권주장 08/461665 1995년06월05일 미국(US)

(73) 특허권자 도쿄 엘렉트론 가부시키가이샤
일본 도쿄도 미나토쿠 아카사카 5-3-6
(72) 발명자 포스터 로버트 에프
미합중국, 아리조나 85044, 피닉스, 이스트 시에스타드라이브,5002-3
힐맨 조셉 티이
미합중국, 아리조나 07410, 스컷츠대일, 이. 맥클렌 블르바드,8025
아로라 리크히트
미합중국, 아리조나 85210, 메사, 더블유, 네이탈, 서클, 633.
(74) 대리인 문경진, 조현석

심사관 : 조지훈

(54) 플라즈마에의해강화된티타늄질화물의어닐링방법

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 플라즈마에 의해 강화된 티타늄 질화물의 어닐링 방법에 관한 것이다.

배경기술

<2> 집적회로의 형성에 있어서, 금속원소들을 함유하는 박막들이 흔히, 기판의 표면에 증착된다. 이러한 박막들은 회로 및, 집적 회로의 다양한 장치 사이에 전도성 및 저항 접촉(ohmic contacts)을 제공한다. 예를 들면, 바람직한 박막은, 접촉의 노출 표면에 도포되거나 또는 절연층을 횡단하여 중간접속(interconnection)을 구성하기 위한 전도성 재료의 플러그를 제공하기 위해, 웨이퍼상의 절연층을 통해 지나는 박막을 구비하는 반도체 웨이퍼상의 바이어(via)에 도포될 수 있다. 집적회로에는 다양한 목적으로 선택되는 다수의 상이한 전도체들 및 절연체들이 있다. 상기 전도체 및 절연체들은 티타늄, 티타늄 질화물, 티타늄 텅스텐 합금, 텅스텐, 알루미늄, 실리콘 이산화물, 뿐만 아니라 많은 다수의 것들을 포함할 수 있다.

<3> 티타늄 질화물은 집적회로 제조를 위해 다양하게 널리 사용된다. 티타늄 질화물은, 텅스텐 박막을 위한 접착층으로, 전체의 상호 접속재(total interconnect)로, 그리고 확산 장벽(diffusion barrier)으로 사용된다. 접착층으로서, 티타늄 질화물은 블랭킷 텅스텐(blanket tungsten)이 접촉 홀(contact hole)과 바이어 충진(via filling)을 위해 사용되는 곳에 잇점들을 제공하며 적용된다. 상기 공정은 텅스텐과 하부(underlying) 유전체 사이의 접착을 증진시키도록 작용하는 얇은 재료층을 증착시킴으로서 정상적으로 시작된다. 텅스텐은 유전체 재료에 아주 약하게 접착되기 때문에, 상기 유전체에 잘 접착됨은 물론 텅스텐에 잘 접착되는 재료가 사용되어야 한다. 이에 적합한 몇몇의 재료가 있지만, 티타늄 질화물은 아주 낮은 저항율(Resistivity) 및 텅스텐을 에칭(Etching)시키는데 사용되는 화학물질에 대한 내성(resistance)과 같은 몇 가지의 유익한 특성들을 가질 뿐만 아니라 유전체와 텅스텐 박막들 모두에 좋은 접착성을 나타낸다.

<4> 또한, 티타늄 질화물은 실리콘이 투과할 수 없는 장벽으로 작용하기 때문에 장벽 층으로서 잇점

을 제공한다. 또한, 티타늄 질화물은 다른 재료들 보다 높은 활성화 에너지를 갖는다. 예를 들면, 티타늄 질화물에 대한 구리 확산의 활성화 에너지가 4.3eV 정도로 보고되고 있는 반면, 구리로부터 대부분의 금속에 대한 활성화 에너지는 1 내지 2eV 정도이다. 티타늄 질화물의 층을 형성하는데 전형적으로 사용되는 몇 가지의 다른 방법들이 있다. 이러한 방법들은 질소 기체 환경에서 티타늄을 증발시키는 증발 방법, 질소/아르곤 혼합 기체 환경에서 티타늄의 반응성 스퍼터링 방법, 아르곤 기체 환경의 타겟(target)으로부터 티타늄 질화물을 스퍼터링하는 방법, 티타늄을 증착시키는 방법 및 후속의 질화단계에서 티타늄을 티타늄 질화물로 전환시키는 방법 또는 티타늄 4 염화물과 암모니아를 사용하는 열화학 증기증착 반응 방법들이 있다.

<5> 상기 각각의 상이한 방법들에 대한 많은 독특한 면, 특히 종래의 열 화학 증기증착 공정과 정상적으로 관계되는 높은 온도에서의 노출이 있다. 집적회로의 장치 레벨에서, 집적회로 내에 전기 장치의 접합을 형성하는 반도체 불순물 (dopants)의 확산이 얇게 형성된다. 상기 불순물은 확산 공정중에 열을 이용하여 초기에 확산된다. 상기 불순물은 집적회로가 화학 증기 증착중에 고온의 영향을 받게 될 때 확산을 지속할 것이다. 온도의 제한은 만일 열 화학 증기증착이 금속의 중간접속 또는 배선(wiring)이 상기 내부 집적회로에 적용된 후에 수행된다면 더욱 더 심해질 것이다. 예를 들면, 많은 집적회로는 중간접속 금속으로서 알루미늄을 사용한다. 그러나, 알루미늄이 고온의 영향을 받을 때, 알루미늄에는 다양한 바람직스럽지 못한 공극(voids)들과 돌출부가 발생된다. 그러므로, 중간접속용 알루미늄이 집적회로에 증착될 때, 알루미늄이 노출될 수 있는 최대온도는 대략 500℃ 이며, 바람직한 상한선의 온도 한계는 400℃ 이다.

<6> 두 건의 계류중인 특허출원, WO-A-95/33866호 및 WO-A-95/33867호는, 두 건의 제목이 " 회전 서셉터 반응기(rotating susceptor reactor)를 이용한 저온 플라즈마에 의해 강화된 화학 증기 증착에 의해 박막을 생산하는 방법 및 장치"이며, 모두 우선일이 1994년 6월 3일자로, 티타늄 질화물의 얇은 층을 화학 증기 증착방법으로 도포하기에 적합한 회전 서셉터 반응기를 이용한 저온 플라즈마에 의해 강화된 화학 증기 증착방법으로 박막을 생산하기 위한 장치 및 방법을 기술하고 있다. 그러나, 티타늄 질화물이 추가적인 용도에 적합하기 위해서는 후 처리(post-treatment)를 자주 필요로 하게 된다.

<7> 고체 상태 전자학 잡지의 33권, 11호, 페이지 1387 내지 1391 및 일본 특허 출원 공고 JP-0A-2,310,918호 및 일본 특허 출원 공고 JP-A-63,229,814호에는 티타늄 질화물의 스퍼터링 증착(sputter deposition) 후에 플라즈마로 처리하는 방법을 개시하고 있다.

<8> 유럽 특허 출원 공고 EP-A-0,711,846호(본원 출원의 우선일후에 공고됨)에는 테트라-알킬 티타늄(titanium tetra-alkyl)으로부터 티타늄 질화물을 화학적으로 증기 증착시킨 후 플라즈마 처리하는 방법을 개시하고 있다.

발명의 상세한 설명

<9> 본 발명의 목적은 매우 고온에서 증착되는 티타늄 질화물 박막의 성질에 비교될 만한 고 품질의 티타늄 질화물 박막을 형성하기 위해 웨이퍼 상에 이미 존재하는 알루미늄에 적합한 저온 공정을 제공하는 것이다. 본 발명의 추가 목적은, 500℃ 이하의 온도에서 티타늄 질화물 박막의 어닐링을 위해 제공되는 화학 증기증착 방법을 제공하는 것이다.

<10> 본 발명에 따라서, 티타늄 질화물 박막은 500℃ 보다 낮은 온도에서 회전 서셉터 반응기 내의 질소 함유 가스로부터 생성된 플라즈마로 어닐링 된다. 특히, 본 발명은 500℃ 보다 상당히 낮은 온도에서 암모니아 같은 질소 함유 가스로부터 형성된 RF로 발생된 플라즈마로 티타늄 질화물 박막을 어닐링하는 방법을 제공한다. 본 방법은 고온에서 어닐링된 박막과 비교할 때 상대적으로 낮은 염소를 함유하며, 낮은 저항율을 갖는 박막을 제공한다.

<11> 상기 본 발명의 목적과 잇점이 다음의 상세한 설명과 도면으로부터 잘 알 수 있게 될 것이다.

도면의 간단한 설명

<12> 도 1은 본 발명에 사용되는 반응기를 도시하는 개략적인 횡단면도.

실시예

<13> 본 발명은 증착된 티타늄 질화물 박막을 갖는 다수의 상이한 기판에 사용될 수 있다. 티타늄 질화물 박막은 4 염화 티타늄과 암모니아 또는 질소가스를 사용하는 열화학 증기 증착 반응방법으로 증착된다. 티타늄 질화물 박막형성의 바람직한 방법은 두 건의 다른 출원에 보다 구체적으로 개시되어 있는데, 이들은 발명의 명칭이 "회전 서셉터 반응기를 이용한 저온 플라즈마에 의해 강화된 화학 증기 증착방법으로 박막을 생산하기 위한 장치 및 방법"이고, 국제공개 번호는 WO-A- 95/33866호 및 WO-A-95/33867호이며, 두 건다 우선일이 1994년 6월 3일자이고 이들은 본 명세서에 참조문헌으로 병합되어 있다.

<14> 플라즈마에 의해 강화된 화학 증기 증착에 적합한 장치는 도 1에 도시된다. 도 1은 본 발명을 실행하기 위해 이용될 수 있는 RF 샤워헤드(Showerhead)/전극(electrode) 배치를 도시한다. 화학 증기 증착(CVD) 장치(20)는 RF 급전선 조립체(24)에 의해 인가(biased)된 RF 샤워헤드/전극(22)을 구비한다. 플라즈마 및 반응 가스들은 실린더 조립체(26)를 통해 서셉터(susceptor)(30)상의 기판(28)으로 펌핑된다. 상기 장치(20)는 하우징 커버(32)를 구비한 하우징을 구비하고, RF 공급 조립체(34), 냉각 재킷(37)과 이와 관련된 유체 공급관을 구비한 열 파이프 조립체(36), 및 밀봉 조립체(41)를 구비한 가스 분배기 커버(39)를 포함한다. 석영과 같은 절연 물질로 제조된 실린더(38)는 RF 급전선 조립체(24)를 둘러싼다

<15> 실린더(38)는 헤레우스 아머실(Hereaus Amersil)사로부터 구입 가능한 석영(Quartz T08-E) 같은 고품질 석영으로 제조되는 것이 바람직하다. 석영 실린더(38)는 니켈(Nikel-200)과 같은 전도성 금속으로 제조된 샤워헤드/전극(22)에 의해 지지된다. 환형의 구멍(40)은 실린더(38)의 상단부(42)를 수용하기 위

해 하우징 커버(32) 내부에 형성된다. 계단식 구멍(stepped bore)(40)과 실린더(38) 사이의 접촉부(interface)에 있는 O-링(43,44)들은 상기 접촉부에 실링(seal)을 형성한다. 상기 실린더(38)의 하단부(46)에서 실린더(38)내의 환형 노치부(48)는 샤워헤드/전극(22)의 주위 모서리부(50)를 수용한다. 실린더(38)의 상기 노치부(48)는 샤워헤드/전극(22)의 주위 모서리부(50)에 지지된다. 샤워헤드/전극(22)은 단일 RF선(56)을 형성하기 위해, 55에 용접과 같은 것에 의해 RF선 이음부(RF line tubing)(54)에 결합되어 있는 스템부(stem)(52)를 포함한다. RF선(56)은 칼라(collar)(58)에 의해 RF선 상단부에서 마찰로 지지되고 고정된다. 상기 RF선은 서셉터(30)상에 샤워헤드/전극(22)을 지지한다. 샤워헤드/전극(22)은 차례로 노치부(48)에서 실린더(38)에 기대고 구멍(40)에 실린더(38)를 고정시킴으로써, 실린더 조립체(26)내에 실린더(38)를 지지한다. 샤워헤드/전극 주위의 모서리부(50)와 실린더 노치부(48)사이의 접촉부는 압축된 O-링(58)으로 밀봉되고, O-링은 샤워헤드 /전극(22)의 주위 모서리부(50)에 형성된 선반부(48)와 이에 해당하는 유사한 환형 노치부(60) 사이에서 압축된다. 다수의 가스 할로(gas halos) 또는 링(62,64)은 실린더(38) 내로 반응가스를 끌어들인다.

<16> 일반적으로 기판(28)은 샤워헤드/전극(22)으로부터 약 6.35×10^{-3} m(0.25인치)내지 0.102m(4인치)정도 이격되어 있다. 상기 이격거리는 활성이온이 기판(28)에 충돌할 수 있는 정도여야 한다.

<17> 일반적으로, 반응가스는 링(62,64)을 통하여 유입된다. 상기 가스는 실린더(38)를 통하여 통과되고, 가스가 샤워헤드/전극(22)을 통하여 통과됨으로서 플라즈마는 발생된다. 상기 플라즈마는 기판(28)과 충돌할 것이다.

<18> 티타늄 질화물은 대략 450℃의 온도에서 본 장치 또는 잘 알려진 다른 장치를 이용해서 기판 웨이퍼에 열적으로 증착될 수 있다. 예를 들면, 티타늄 질화물 층은 4염화 티타늄($TiCl_4$), 암모니아 가스(NH_3) 및 질소가스(N_2)를 사용하여 증착될 수 있다. TiN 박막을 증착시키기 위해 공지된 다른 방법 및 인자들이 있다.

<19> 티타늄 질화물 박막은, 되도록이면 도 1에 도시된 바와 같은 장치를 사용하고, RF(radio frequency) 에너지를 사용하여, 질소 또는 암모니아 같은 질소를 함유한 가스(nitrogen-containing gas)로부터 플라즈마를 발생시킴으로서 플라즈마에 의해 강화된 어닐닝을 거치게 된다. 플라즈마에 의해 강화된 어닐링 처리를 하기 위해서, 서셉터 온도는 반응기 압력이 약 67 Pa(0.5 Torr)부터 약 1330 Pa(10 Torr)까지, 바람직하게는 665 Pa(5 Torr)로 유지된 상태에서 온도가 약 400℃ 내지 약 500℃ 온도 범위여야 한다. 상기 질소를 함유한 가스는 암모니아 또는 질소 중 하나일 수 있으며 암모니아 가스가 좋다. 유속(flow rate)은 상대적으로 광범위하게 변화될 수 있다. 일반적으로, 유속은 약 1,000 내지 약 10,000 sccm이고, 되도록 약 5,000 sccm으로 유지하는 것이 좋다. 티타늄 질화물 박막위에 플라즈마의 균일성을 증진시키기 위해 서셉터(30)를 회전시키는 것이 좋다. 회전속도는 고속회전을 시킬 수도 있으나 대체로 100rpm이 적당하다.

<20> 상기 RF 전극 전력은 플라즈마를 발생시키기에 충분해야 하지만, 지나치게 높을 필요는 없다. 따라서 상기 RF 전력은 최소한 약 100W의 범위이어야 하며, 일반적으로 반도체가 파괴될 때의 전력이 전력의 상한 한계값이다. 본 발명은 450 KHz 또는 그 이하로부터 26MHz를 초과하는 주파수 범위에서 양호하게 작동한다.

<21> 상기 어닐링은 15 내지 300초 정도의 시간 동안 계속 진행되지만 일반적으로 약 60초가 적정한 것으로 고려된다.

<22> 본 발명의 품질을 시험하기 위해서, 티타늄 질화물 박막은, 4염화티타늄, 암모니아 및 질소를 반응가스로 사용하여 열 화학 증기 증착에 의해 증착되었다. 그 반응조건은 표 1에 주어져 있다.

[표 1]

<23>

$TiCl_4$ (SCCM)	10
NH_3 (SCCM)	100
N_2 (SCCM)	5000
반응실 압력 (Pa)	2660(20 Torr)
서셉터 회전속도 (RPM)	100
기판 온도 (℃)	450

<24> 다음으로, 이것은 플라즈마 어닐링으로 어닐링된다. 상기 암모니아 유속은 5,000sccm이고, RF 전력은 450KHz에서 750W이며, 압력은 665 Pa(5 Torr)이며, 회전속도는 120초 동안 100rpm으로 설정되었다. 상기 서셉터 온도는 450℃ 웨이퍼 온도를 제공하는 467℃로 유지되는데, 이로 4.5%의 염소를 함유하고 363μΩ-cm의 저항율을 갖는 박막이 생산되었다. 표 2에 게시된 조건에서 열적으로 어닐링된 유사한 박막은, 5.0%의 염소를 함유하고 1000μΩ-cm 이상의 저항율을 갖는 박막을 생산했다.

[표 2]

<25>

NH_3(SCCM)	5000
반응실 압력(Pa)	2660 (20 Torr)
서셉터 회전속도(RPM)	100

기판 온도(℃) (플라즈마 없을 때)	450

<26> 일반적으로 이 방법으로 어닐링된 박막들의 저항률은 5.0%이상의 염소 함량으로 1000μΩ-cm을 초과한다.

<27> 따라서, 본 발명을 이용함으로서, 열적으로 어닐링된 박막보다 낮은 저항률을 갖고, 열적으로 어닐링된 박막보다 적은 염소 함량을 갖는 개선된 박막이 형성된다. 그와 동시에, 온도는 알루미늄 층들을 구비한 집적회로에 적합하도록 500℃ 미만으로 유지되어서, 집적회로에 사용되는 화학 증기증착 티타늄 질화물 박막들의 성능을 개선시킨다. 본 발명은 화학 증기 증착 티타늄 질화물 박막들의 전반적인 이용성을 상당히 개선시킨다.

<28> 본 발명은 상기 현재 알려진 발명을 실시하는 바람직한 방법을 포함하여 설명되고 있지만, 첨부된 청구범위로서만 오직 한정되어야 한다.

산업상이용가능성

<29> 본 발명의 플라즈마에 의해 강화된 티타늄 질화물을 어닐링하는 방법은, 매우 고온에서 증착되는 티타늄 질화물 박막의 성질과 비교될 만한 고 품질의 티타늄 질화물 박막을 형성하도록, 웨이퍼 상에 이미 존재하는 알루미늄에 적합한 저온공정을 제공할 수 있게 된다. 또한, 500℃이하의 온도에서 티타늄 질화물 박막의 어닐링을 위해 제공되는 화학 증기 증착방법도 제공한다. 그에 따라서, 본 방법은 고온에서 어닐링된 박막과 비교할 때 상대적으로 낮은 염소를 함유하며, 낮은 저항률을 갖는 박막을 제공할 수 있게 된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

기판(28)에 티타늄 질화물 박막(titanium nitride film)을 형성하는 방법으로서, 상기 방법은,

티타늄 4 염화물(titanium tetrachloride)을 사용하여 열화학 증기 증착에 의해 상기 기판 상에 상기 티타늄 질화물 박막을 증착시키는 단계와,

상기 티타늄 질화물 박막으로부터 염소 불순물을 제거하기 위해 500℃ 미만의 온도에서 암모니아와 질소로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 가스로부터 형성된 플라즈마에 상기 티타늄 질화물 박막을 접촉시킴으로서 상기 티타늄 질화물 박막을 어닐링(annealing)시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 기판에 티타늄 질화물 박막을 형성하는 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 플라즈마는 RF 에너지에 상기 가스를 접촉시킴으로서 발생되는, 기판에 티타늄 질화물 박막을 형성하는 방법.

청구항 3

제 2항에 있어서, 상기 RF 에너지는 100W 보다 큰, 기판에 티타늄 질화물 박막을 형성하는 방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 플라즈마 어닐링은 15 내지 300초 동안 계속되는, 기판에 티타늄 질화물 박막을 형성하는 방법.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 티타늄 질화물 박막은 0부터 1000rpm까지의 속도로 회전되는, 기판에 티타늄 질화물 박막을 형성하는 방법.

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 온도는 400℃부터 500℃까지인, 기판에 티타늄 질화물 박막을 형성하는 방법.

청구항 7

제 1항에 있어서, 상기 어닐링은 133 Pa(1 Torr)부터 1330 Pa(10 Torr)까지의 압력에서 실행되는, 기판에 티타늄 질화물 박막을 형성하는 방법.

청구항 8

제 1항에 있어서, 상기 어닐링 중에,

상기 티타늄 질화물 박막이 회전되고,

상기 플라즈마는 암모니아 플라즈마이며,

적어도 100W의 전력에서 RF 전극(22)을 유동적 흐름의 암모니아(a flowing stream of ammonia)에

접촉시킴으로서 상기 암모니아 플라즈마가 형성되고,

상기 티타늄 질화물 박막은 133 Pa(1 Torr) 내지 1330 Pa(10 Torr)의 압력에서 400℃ 내지 500℃의 온도로 가열되는, 기판에 티타늄 질화물 박막을 형성하는 방법.

요약

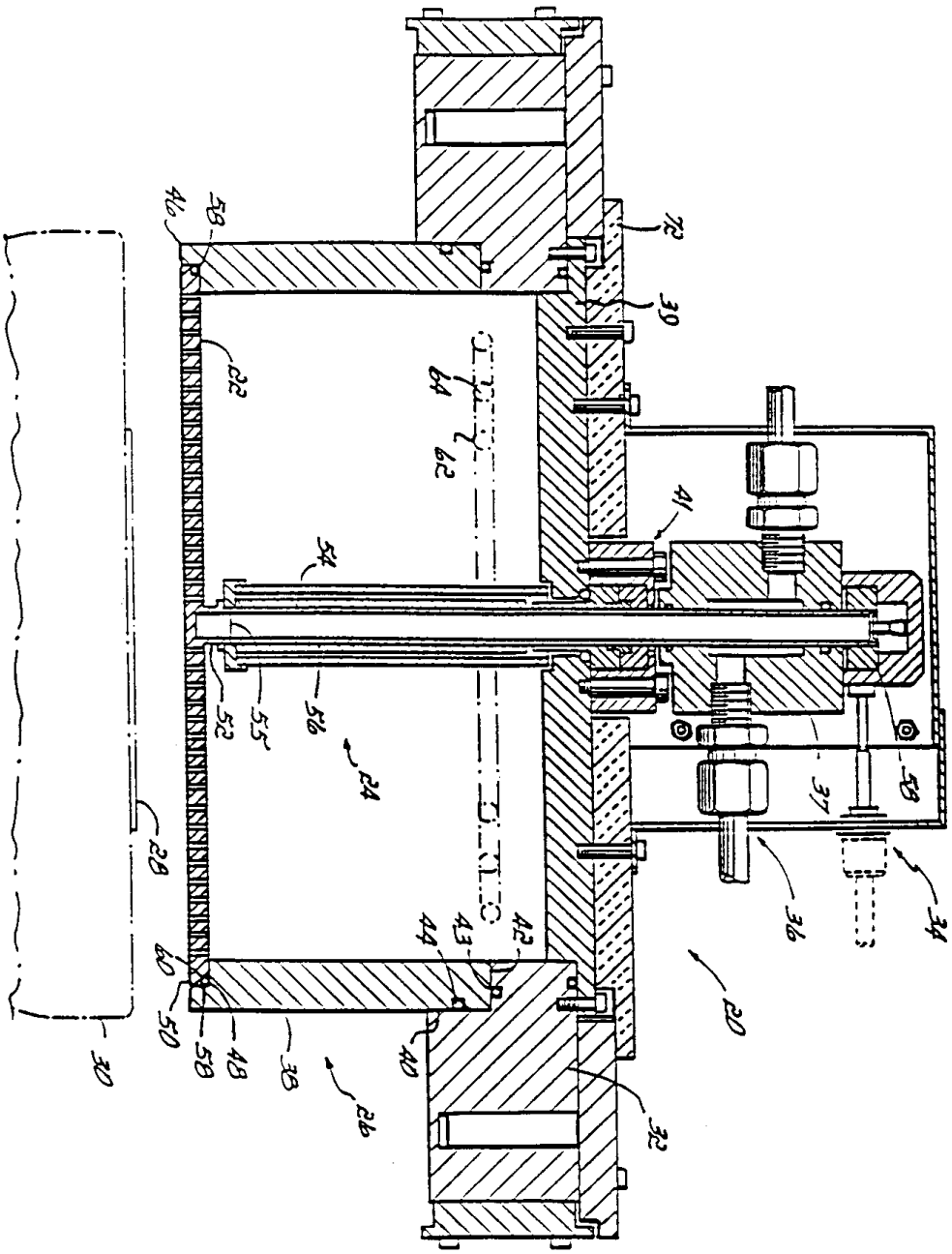
티타늄 질화물 박막은, 회전 서셉터 반응기에서 질소를 함유하는 가스로부터 생성되는 RF 발생 플라즈마에 상기 티타늄 질화물 박막을 접촉시킴으로서 500℃ 미만의 온도에서 어닐링된다. 상기 형성된 박막은 상당히 더 높은 온도에서 어닐링된 박막과 유사하여, 알루미늄 성분들을 포함하는 집적회로에 이 방법을 이용할 수 있도록 한다.

대표도

도1

도면

도면1


46
58
72
39
22
64
62
41
54
52
55
56
24
28
37
58
36
34
44
43
42
60
50
58
48
38
40
26
20
32
30