

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵

H01L 21/285

H01L 21/3205

(45) 공고일자 1994년03월24일

(11) 공고번호 특1994-0002439

| | | | |
|------------|---|-----------|----------------|
| (21) 출원번호 | 특 1991-0003645 | (65) 공개번호 | 특 1991-0017553 |
| (22) 출원일자 | 1991년03월07일 | (43) 공개일자 | 1991년11월05일 |
| (30) 우선권주장 | 56,586 1990년03월09일 일본(JP) 273,274 1990년10월15일 일본(JP) | | |
| (71) 출원인 | 니뽀 덴신 덴와 가부시끼가이샤 고지마 히토시 일본국 도오교도 지요다꾸 우찌사이와이쵸 1쵸메 1반 6고 | | |
| (72) 발명자 | 아와야 노부요시 일본국 가나가와켄 이세하라시 이시다 861-1 니뽀 덴신 덴와 가부시끼가 이샤 샤따꾸 6-502 아리따 요시노부 일본국 가나가와켄 아즈기시 도비오 1-18-8 | | |
| (74) 대리인 | 이병호, 최달용 | | |

심사관 : 정현영 (책자공보 제3577호)

(54) 금속 박막 성장방법 및 장치

요약

내용 없음.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

금속 박막 성장방법 및 장치

[도면의 간단한 설명]

제1도는 원료로서 수화물을 사용하여 시험 횟수에 따라 구리의 침착율과 저항의 변화를 도시하는 그래프.

제2a 및 b도는 본 발명의 방법을 실행하기 위해 사용된 금속 박막 성장장치의 2개의 실시예를 도시한 개략적인 단면도.

제3도는 본 발명에 따라 선택적 성장이 행해지는 조건을 보여주는 모델 다이어그램.

제4도는 이소프로필 알콜의 첨가없이 침착된 구리의 결정화 구조를 보여주는 스캐닝 전자 마이크로 그래프.

제5도는 이소프로필 알콜의 첨가로 침착된 구리의 결정화 구조를 보여주는 스캐닝 전자 마이크로 그래프.

제6도는 첨가된 양의 증기상의 침착막의 반사율의 의존상태를 도시하는 특성 차트도.

제7도는 첨가된 증기량이 0.2ma/분 내지 10mℓ/분에서 변화될때 침착된 구리막의 저항과 구리의 침착율의 비를 도시한 그래프.

제8도는 증기의 유량이 10mℓ/분에 고정되고 원료 컨테이너의 온도가 상승될때 침착비를 도시하는 그래프.

* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

1 : 반응실

2 : 배출구

3 : 기판 홀더

6 : 히터

| | |
|-----------|-------------|
| 7 : 컨테이너 | 10 : 파이프 |
| 11 : 밸브 | 17 : 유동 제어기 |
| 19 : 컨테이너 | 24 : 연소실 |

[발명의 상세한 설명]

[발명의 분야]

본 발명은 금속 박막 성장방법 특히, 반도체 집적회로의 금속 배선에 매우 적합한 금속 박막 성장방법 및 장치에 관한 것이다.

[종래 기술의 설명]

현재, 반도체 집적회로에서 화학 증착(CVD)에 의해 종래의 배선 재료인 알루미늄 대신 동이나 금살이 원자 이동 저항이 높고 전기 저항이 낮은 원소를 침착하는 방법에는 여러가지 제안되어 있다.

이들 방법은 원료로서 동이나 금 아세틸아세토네이트 또는 헥사 플루오로 아세틸아세토네이트 같은 β -케토네이트형 물질, 사이클로펜타디에닐트리에틸포스핀 같은 사이클로펜타디에닐형 물질, 질화물, 염화물 등의 무기 화합물을 사용하고, 이 원료를 원료에 함유된 금속을 부착하도록 열, 플라즈마, 광등에 의해 분해한다.

β -케토네이트형 물질은 비교적 높은 증기 압을 가지며 실온에서 안정하므로 동의 CVD 증착에 많이 사용되고 있다.

CVD 방법은 다음과 같은 공지의 방법을 포함하는 열분해법(thermal decomposition)을 사용한다.

아르곤, 질소, 이산화탄소 등의 불활성 기체내에서 동 아세틸아세토네이트의 열분해에 의해 동을 부착시키는 CVD 방법으로는, 1954년 하이벨과 몇명에게 허여된 미국 특허 제 2,833,676호의 "금속 피복 유전체 및 그 제조방법", 미국 특허 제 2,270,261호의 "물질 증착방법", 1952년 폴릭등의 미국 특허 제 2,704,728호의 "금속 제품을 동 아세틸아세토네이트로 가스 도금하는 방법"등이 있다.

수소같은 환원가스로 헥사플루오로아세틸아세토네이트를 열분해 하는 방법은 1964년 모시어등의 미국 특허 제 3,356,527호의 "플루오로카본 케토 금속 화합물로부터 금속을 증착하는 방법"에 기술되어 있다.

수소중에서 헥사플루오로아세틸아세토네이트의 수화물을 열분해하는 방법은 1965년 헤마르트와 몇명의 일본 전기화학 SOC. 112권 11호 1123페이지의 "금속 첼레이트의 수소 환원으로 금속을 증착하는 방법"등에 기술되어 있다.

또, 다음과 같은 방법이 열 CVD를 사용하여 기판상에서 금속을 선택적으로 성장시키는 방법으로 알려져 있다.

에칭 가스 첨가로 에칭반응에 따라 성장 반응의 에칭 반응과의 경합을 이용한 선택적 성장 방법은 1970년 코오모와 몇명의 미합중국 특허 제 3,697,342호 "선택적 화학 증착방법"에 기술되어 있다.

감압 CVD에서의 조건의 적정화로 에칭반응없이 기판을 달리는 선택적 성장방법은 아와야 외 몇명의 미국 특허출원 제 07/354,158호 "금속 박막 성장방법 및 장치"에 기술되어 있다.

플라즈마 반응을 이용한 방법으로서, 1988년 외르 응용 물리학 A45 151 내지 154페이지 "동 헥사플루오로아세틸아세토네이트를 이용한 플라즈마 CVD에 의한 동 박막"에 기술된 바와 같은 수소중 방전에 의한 동 헥사플루오로아세틸아세토네이트의 분해에 의해 동을 도금하는 방법이 제안되어 있다.

또, 광화학 반응을 이용한 방법으로서, 1983년 알 호울의 유럽 특허출원 공고 제 0135 179호 "금속 동 도금방법"과 1986년 호울제이. Vac. Sci. Technol. A4(6)의 "광화학 도금된 동박막의 카본 오염에 이어지는 표면처리 공정" 그리고 1985년 존슨 응용 물리학 논문 46(1) 97 내지 99페이지 "가스상 선구물질로부터 동의 광화학 발생 및 도금"에 기술된 바와 같은, 고압 수은등 또는 엑사이머 레이저를 이용하여 알콜 분위기 중에서 헥사플루오로 아세틸아세토네이트를 광화학적으로 분해하는 방법과 수렴 아르곤 이온 레이저를 이용하여 광 및 열로 헥사플루오로 아세틸아세토네이트 또는 그 수화물을 분해하는 방법이 제안되고 있다.

또, 사이클로펜타디에닐형 물질은 사용하는 방법으로서, 알. 브루스의 유럽 특허 출원공보 제 0297 348호 "사이클로 펜타디에닐 금속 복합물을 이용한 동, 은 및 금의 광 증착방법"과 같이 레이저를 이용한 사이클로펜타디에닐트리에틸 포스핀을 광화학적으로 분해하는 방법 및 열로 사이클로펜타디에닐에틸 트리에틸포스핀의 분해에 의해 동 도금하는 방법이 제안되어 있다.

무기화합물을 사용하는 방법으로서, 1951년 미합중국 특허 제 2,576,289호 "DYNAMIC PYROLYTIC 도금공정"에 기술된 바와 같은 질화동의 열분해 방법과, 1989년 미합중국 특허 제 4,842,891호 "화학 증착에 의한 동박막 형성방법"에 기술된 바와 같은 열분해 및 플라즈마를 이용한 질화동 분해법등이 제안되어 있다.

β -케토네이트형 물질의 열분해로 동박막을 형성하는 상술한 방법은 원료가 비교적 안정되어 취급이 용이하고 기본 물질을 변경함으로써 선택적 성장이 가능하다는 장점을 갖는다. 그래서 이 방법은 반도체 집적회로 배선내의 점점 구멍이나 관통 구멍등의 미세구멍을 완전히 채울수 있게하며, 미세 처리기술과 합치되는 기술이다.

그러나 상술한 방법에서는, 기판에 사용한 재료에 따라 입도 경계에 결정의 돌출 및 함몰이나 간격등이 생겨서 침착된 박막을 배선재료로 사용할때 문제가 야기된다. 게다가 상술한 방법은 선택적 성

장이 실현되는 조건하에 성장속도가 10nm/분으로 저조하기 때문에 집적화로 제조를 위한 실제 제조 단계에 적용하기가 어렵다. 헥사플루오로아세토네이도의 수화물을 상술한 방법에 사용할때 양질의 박막 침착이 얻어진다. 그러나, 원료로서 사용된 수화물은 증발온도에서 점차 분해되며 결국 반응실에 원료의 안정된 공급을 보장할 수 없게 된다. 따라서, 이 경우에도 산업적 규모로 제조하는데 있어서는 문제점이 있게 된다.

한편, 원료로서 β -케토네이도형 물질을 사용하여 광 및 열을 동시에 사용하거나 플라즈마 CVD에 의해 박막을 성장시키는 방법에 있어서, 침착된 박막은 평활하고 저항률이 낮은 것을 얻을 수가 없다. 그러나 원료를 변경시킴으로써 선택적 성장을 행하기 어려우며 특히 단자부에서의 피복성도 충분치 않다. 그래서 이 플라즈마 CVD를 배선 형성에 사용하는 박막 성장방법을 적용하기가 어려운 것이다.

또한, 광화학 반응만을 사용하여 박막을 성장시키는 방법에서, 특히 알콜 대기상태에서 헥사플루오로아세틸아세토네이도나 그 알콜화합물을 광화학적으로 분해시키는 것에 의한 금속 침착 방법에서, 침착된 박막은 10%이상의 탄소를 함유하는 비결정 박막이므로 양호한 금속박막 침착을 제공하기가 어렵다.

[발명의 요약]

본 발명의 목적은 기본 물질에 따른 금속의 성장에서 양호한 선택성을 보여주는, 원료로서 β -케토네이도형 물질을 사용하여 박막을 열로 성장시키는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 계단부를 갖는 금속 기판상에서도 양호하게 사용될수 있는, 원료로서 β -케토네이도형 물질을 사용하여 박막을 열로 성장시키는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 플라즈마가 열분해 반응의 양호한 특성의 손실없이 얻어질때 얻어진 것과 같은 양질의 박막을 제공할 수 있는 금속 박막 성장방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 침착속도가 증가될 수 있는 금속 박막 성장방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 반도체 직접회로의 고성능화에 적합한 배선의 미세화에 적절한 금속 박막을 성장시키는 장치를 제공하는 것이다.

본 발명의 제1양상에 따라서, 금속 박막을 성장시키는 방법은 ; 원료로서 금 이나 구리의 β -케토네이도형 금속 합성물을 제공하는 단계와, 분자 화합물을 형성하도록 전자가 기본 물질에서 원료로 주어지는 위치에서 원료와 결합될 수 있는 물질과 수소로 구성된 혼합가스를 제공하는 단계와, 이동가스로서 혼합가스를 사용하여 원료를 기판상에 도입시키는 단계와, 화학증기 침착 즉, 화학기상 성장법(化學氣相成長法)에 의해 금이나 구리를 기판상에 성장시키는 단계를 포함한다.

여기에서, 분자 화합물을 형성하는 물질은 환원성을 갖는 유기물과 증기로 구성된 그룹에서 선택된 하나 이상의 성분이다.

분자 화합물을 형성하는 물질은 증기이고, 증기는 이송가스중에서 0.2 내지 10%의 수소의 유량으로 이송가스에 첨가된다.

환원성을 갖는 유기물질은 테트라하이드로푸란 이나 알콜일 수 있다.

분자 화합물을 형성하는 물질은 이소프로필 알콜이고, 상기 이소프로필 알콜은 이송가스 중에서 0.5 내지 8%의 수소의 유량으로 이송가스에 첨가된다.

상기 유기 금속 합성물은 비스-아세틸아세토네이도-구리와, 비스-헥사플루오로-아세틸아세토네이도-구리와, 비스-디피발로일메타네이도-구리와, 디메틸-금-헥사플루오로-아세틸아세토네이도 및 디메틸-아세틸아세토네이도-금으로 구성된 그룹에서 선택되는 적어도 하나 이상의 성분이다.

본 발명의 다른 양상에 따라서, 금속 박막을 성장시키는 장치는 ; 비워질수 있는 반응실과, 상기 반응실에 제공되어 기판을 유지 및 가열시키는 기판 유지수단과, 원료를 함유하는 원료 컨테이너와 첨가물을 함유하는 첨가물 컨테이너와, 상기 원료 컨테이너에서 원료를 증발시키는 가열수단과, 환원가스와 첨가물과 함께 원료의 증기를 분사시키기 위한 가스분사 오리피스를 갖고 원료 컨테이너와 첨가물 컨테이너에 연결된 가스분사 수단과, 상기 첨가물의 증기압을 증가시키는 가열수단과, 열교환 매체를 가스분사 수단의 가스분사 오리피스 근처로 순환시키는 열교환 수단을 포함한다.

본 발명의 다른 양상에 따라서, 금속 박막을 성장시키는 장치는 ; 비워질 수 있는 반응실과, 상기 반응실에 제공되어 기판을 유지 및 가열시키는 기판유지 수단과, 원료를 함유하는 원료 컨테이너와, 수소를 산소로 연소시켜 수증기를 발생시키는 연소수단과, 환원가스와 증기를 함께 갖고 있는 원료의 증기를 분사시키기 위한 가스분사 오리피스를 갖고, 물질 컨테이너 및 연소수단에 연결된 가스분사 수단과, 열교환 매체를 가스분사 수단의 가스분사 오리피스 근처로 순환시키는 열교환 수단을 포함한다.

본 발명의 상술된 목적, 효과, 특징 및 장점은 첨부도면을 참조로 후술되는 실시예로부터 보다 명백해질 것이다.

[양호한 실시예의 상세한 설명]

종래 기술에 포함된 상술의 문제점을 해결하고자 하는 본 발명가의 관찰과 광범위한 실험의 결과, 침착된 박형 금속 박막인 원료에 남아있는 원료 제조공정에 사용된 약간의 알콜이나 물은 보다 양호한 성질을 갖는 현상이 발견되었다. 본 발명은 이러한 발견에 기초하여 추가의 실험 및 관찰에 도입하게 된다.

본 발명에 있어서, 금이나 동의 β -케토네이도형 금속 혼합물이 원료로 사용되며 수소는 종래의 출원(박형 금속 필름 성장 공정 및 장치, 아와야 등에 허여, 미국 특허 출원 제 07/354,158호)에서 환원가스로 사용된다. 그러나 본 발명의 특징에 따르면 기본물질은 원료와 접촉하기 전에 환원가스가

되는 수소와 알코올이 혼합되는 것처럼 분자 화합물을 형성하기 위하여 원료에 결합 가능하게 사용되며 최종 혼합가스는 이송가스로 사용된다.

따라서, 본 발명의 방법은 알코올 같은 원료를 갖는 분자 화합물을 형성할 수 있는 기본물질이 이송가스에 미리 가해지고 이처럼 얻어진 이송가스를 사용하여 원료가 기판에 도입되는 화학적 증착방법에 의해 기판상에서 금이나 동을 성장시키는 방법이다.

분자 화합물(또는 복합 화합물)을 형성할 수 있는 기본물질은 전자를 원료인 β -케토네이토에 부여하고 분자 화합물을 형성하는 β -케토네이토에 결합시키는 화합물이다.

기본 물질 형성 분자 화합물과 같은 것에 있어서, 예를 들어 β -케토네이토를 갖는 알코올 화합물을 형성하는 알코올처럼 β -케토네이토를 갖는 분자 화합물을 용이하게 형성할 수 있는 애 결합을 갖는 최종 물질과, β -케토네이토를 갖는 수화물을 형성하는 증기와, 테트라하이드로푸란과 같은 양극성을 갖는(수용성)유기물질이 사용될 수 있다.

동(또는 금)의 금속 복합체에서는 고활동성을 갖는 단일 전자가 동(또는 금)과 산소 사이에서 결합 방지 시그마 결합을 형성하는 분자 궤도에 존재하는 SOMO(단일 점유 분자 궤도)가 형성된다. 고활동성을 갖는 전자와 기판 금속의 자유 전자간의 상호작용은 열분해에 의한 동(또는 금)의 침착이 발생되게 하므로써 동(또는 금)과 산소간의 결합을 약화시키기 때문에 최적 조건화에 의한 선택적 CVD 방법의 실시를 가능하게 한다. 이 경우, 수소는 기판의 표면으로부터 리간드(ligand)를 해제하기 위하여 복합체로부터 분해된 리간드와 반응하므로써 침착된 막내의 탄소와 산소 같은 불순물의 오염을 방지한다. 수화물이나 알코올화합물과 같은 β -케토네이토에 결합되는 분자내의 전자가 β -케토네이토에 공급 가능한 상태로 분자 화합물이 형성될때, 동(또는 금)과 산소간의 결합이 약화되며 분자 화합물을 분해되려고 한다. 실제로, 분해 온도의 감소는 수화물에 대하여 강화된다(요시다등에 허여된 "산화 초전도체[1] Cu(HFA)의 MOCVD를 위한 유기 금속 성분의 물리 화학적 특성". 연장된 추출물(제 49차 가을회의 1권, 115페이지(1988)), 일본 응용 물리학회 참조). 이러한 현상 때문에, 침착의 초기 상태에서의 핵 형성 밀도는 감소되며 인접한 성장 결정 그레인은 이미 상호간에 연결되므로써 연질의 박막이 형성된다. 또한 침착율을 증가시키는 것도 가능하다.

그러나 이러한 분자 화합물을 60℃의 기화온도에서는 불안정하므로 물이나 알코올은 비교적 짧은 시간에 해제되어 원료 컨테이너내의 분자 화합물이 시간의 중첩에 따라 감소되는 결과로 나타나며 그에 따라 본 공정을 형성하는 필름의 재생능력이 악화된다. 이것은 상술의 발견으로부터 본 발명에 이르기까지 극복되어온 장벽이다.

제1도는 분자 화합물이 사용될때 재생 능력이 불량한 실험의 예를 나타낸다. 이 실험에서, 헥사플루오로 아세틸아세토네이토 동이 150g 컨테이너에 채워진다. 침착은 350℃의 기판온도와 75℃의 원료 온도와 130ml/분의 수소 가스 유량과 2000Pa의 전체 압력 조건하에서 실시된다. 제1도의 그래프는 상술의 조건하에서 10분간(개방 사이클) 그리고 침착된 박막(폐쇄된 삼각형)의 저항하에서 실시된 실험의 전체수에 대한 침착율을 도시한다. 그래프에 도시된 것처럼, 원료의 5g 내지 10g까지 2회만 연속 작동되는 안정된 침착율이 보장된다.

따라서 본 발명에 있어서, 분자 화합물은 반응실에 도달되기 전에 조정된다. 특히, 증기 및 알코올과 같은 원료를 갖는 분자 화합물을 형성하는 기판은 반응실로 즉시 공급되는 시투(situ)내에 분자 화합물을 형성하는 원료 컨테이너를 통하여 수소가스와 함께 통과된다. 이것은 반응을 안정시키며 그 재생능력을 증가시킨다. 또한 이 경우에, 수소가스는 상술의 분해된 리간드를 해제할 뿐만 아니라 산소에 대한 구리의 산화를 방지하므로써 안정된 박막 증식이 실현된다.

본 발명에 있어서, 플라즈마나 광에 의한 원료의 분해와는 달리 열분해 반응은 원료의 분자를 분해하기 위해 사용되며 따라서 활성 종류가 생성되지 않으며 기판의 특성에 대한 민감성이 유지된 상태의 금속이 공급될 수 있다. 그 결과, 본 발명에 따르면 선택적 성장이 가능하며 계단형 부분상의 피복이 효과적으로 양호하게 실시된다.

상술된 바와 같이, 본 발명에 따르면 금속에 대한 선택이 양호한 피복 특성이 계단형 부분을 갖는 금속 기판에서도 얻어지는 열분해 반응 특성의 손실이 없다. 따라서 플라즈마를 이용하여 얻어진 것과 동일한 박막 성질이 본 발명에 따라 얻어지며 침착율 또한 증가된다. 따라서, 본 발명에 따르면 금속 박막이 형성될 수 있는데 이것은 반도체 집적회로의 고성능화에 적용된 배선의 미세화에 매우 적합하다.

본 발명에 따른 금속 박막 형성장치는 이와야 등에 허여된 미국 특허출원 제07/354,158호의 "금속박막을 위한 방법 및 장치"에 기술된 장치의 개량형이다. 제2a도는 본 발명에 따른 장치의 실시예의 개략적인 구조를 도시한 것이다.

반응 실(1)은 제1도에서는 도시되지 않은 펌핑 시스템을 갖는 배출구(2)를 통하여 배출된다. 판 스프링(5)을 갖는 시료 기판(4)을 유지하기 위한 시료 기판 홀더(3)는 반응 챔버(1)에 제공되어 있다. 히터(6)는 시료 기판 홀더(3)에서 조립되어 예정 온도까지 시료 기판(4)을 가열한다. 유기 화합물 또는 금 혹은 구리의 유기 화합물로 구성된 원료(8)를 함유하는 원료 컨테이너(7)는 반응실(1)의 외측상에 제공되어 있다. 반응 실(1)내측에서 시료 기판 홀더(3)와 비교된 가스 분사 패널(9)은 파이프(10)와 밸브(11)를 통하여 원료 컨테이너(7)에 연결되어 있다. 가스 분사 패널(9)에는 다수의 정적 가스 분사 오리피스(12)가 있다. 원료 컨테이너(7), 파이프(10) 및 밸브(11)는 가스 분사 패널(9)이 그 내부에 제조된 히터(14)에 의해 예정온도까지 가열되는 동안에 히터(13)에 의해 예정 온도까지 가열된다. 히터(14)는 오일을 순환시키는 열 교환기(21)를 사용하는 형태가 적합하다. 수소 가스와 같은 재생 이송 가스는 파이핑(15)을 통하여 원료 컨테이너(7)안으로 도입된다. 참조번호 16은 0링을 도시하고 있으며 참조번호 17과 18은 각각 파이핑(15)의 한 단부에 연결된 매스 유동 제어기를 도시하고 있다. 예를들어 수소 가스와 같은 재생 이송 가스의 유동은 매스 유동 제어기(17)에 의해 조절되며, 알코올과, 테트라하이드로푸란 및 증기(즉, 원료를 갖는 분자 화합물을 형성하는 물질)중 적어도 하나는 매스 유동 제어기(18)에 의해 조절된다. 이들은 파이핑(15)을 통하여 원료

컨테이너(7)안으로 도입된다. 원료를 갖는 분자 화합물을 형성하는 물질을 함유하기 위한 매스 유동 제어기(18)와 첨가물 컨테이너(19)는 첨가물의 증기압을 높이기 위하여 가열욕(20)내에 적절히 저장된다. 증기가 첨가물으로써 사용될때, 수소 가스와 산소 가스는 제2b도에 도시된 바와 같이 연소실(24)에서 히터(23)에 의해 가열되어 연소될 것이며, 증기는 수소 가스와 함께 반응실(1)로 도입될 것이다. 가스 분사판(9)은 온도를 조절하도록 오일 파이핑(22)을 통하여 열 교환기(21)에 연결된다.

상술한 바와 같은 원료 컨테이너(7)에서 가열되어 배출된 원료(8)의 증기는 가스 분사 오리피스(12)를 통하여 수소 가스와 첨가물(알콜과, 테트라하이드로푸란 및 증기중 적어도 하나)과 함께 분사되어 시료 기판 홀더(3)에 의해 유지된 시료 기판(4)의 표면에 공급된다. 원료(8)의 증기는 금 또는 구리상에서 성장하는 알루미늄, 티타늄, 크로미움, 지르코늄, 텅스텐, 몰리부덴, 탄탈룸, 바나듐 및 실리사이드중 하나로부터 선택된 특정 물질을 분해시키는 반면에 금 또는 구리상에 성장하지 않은 산화 실리콘과 같은 산화 금속과, 질화 실리콘과 같은 질화 금속 및 질화 티타늄 중 하나로부터 선택된 다른 특정 물질을 분해시키지 않는 방법으로 시료 기판(4)을 표면의 물질에 적용시키는 것을 수많은 실험을 통하여 발견하였다. 이것은 금속의 두 종류사이에서 재생 가스를 갖는 원료(8)의 증기를 재생 분해 반응에 의해 촉매 작용의 차이점에 기인한다. 따라서, 시료 기판 표면의 물질과 같은 물질의 성형 종류는 시료 기판의 전표면 상에서 금 또는 구리의 성장을 실현시킬 수 있는 반면에, 예정 영역, 예정 영역에서 선택적으로 성장될 시료 기판이나 금 또는 구리의 표면 영역 또는, 시료 기판의 표면 영역에 적용되는 물질의 종류를 변화시키므로써 금 또는 구리만의 성장을 선택적으로 실현시킬 수 있다. 선택적인 성장의 효과에 있어서, 가스 분사 패널(9)과 시료 기판(4)이 있는 가스 분사 오리피스(12)의 온도를 적절히 설정하는 것이 중요하다.

제3도는 가스 분사 오리피스와 시료 기판의 온도로 금 또는 구리의 성장 상태의 변화를 도시하고 있다. 가스 분사 오리피스(12)의 온도가 원료(8)의 응고점 및 침착 온도(TV)보다 낮거나 동등한 영역 A에 있어서, 원료의 증기는 가스 형태로 분사되어 가스 분사 패널(9)상에서 응고된다. 따라서 이 영역은 금 또는 구리의 성장이 시료 기판(4)의 온도에 관계없이 발생하지 않는 온도 범위이다. 가스 분사 오리피스(12)의 온도가 원료(8)의 증기의 분해 온도(TD)보다 높거나 동등한 영역 B에 있어서, 원료(8)의 증기는 오리피스(12)를 통과할때 분해되며, 원자 또는 분자 형태인 금 또는 구리는 시료 기판(4)의 표면의 물질에 관계없이 시료 기판(4)의 전표면상에 성장하여 시료 기판(4)의 표면에 도달한다. 따라서, 가스 분사 오리피스(12)의 온도는 원료(8)의 응고점 및 침착 온도(TV)보다 더 높을 뿐만 아니라 원료(8)의 증기의 분해 온도(TD)보다 더 낮아야만 한다. 한편, 시료 기판(4)의 온도는 금 또는 구리가 선택적으로 성장되는 특정 물질상에서 원료(8)의 증기의 분해 온도보다 더 낮을 때에는, 시료 기판(4)의 표면에 적용된 원료의 증기는 금 또는 구리의 성장으로 분해되지 않는다. 영역 C는 상기 온도 범위에 대응한다. 가스 분사 오리피스(12)의 온도 또는 가스 분사 패널(8)의 온도는 원료(8)와 같은 금 또는 구리의 산화 화합물 또는 산화 금속 조성물의 응고점과 침착 온도(TV)보다 더 높으며 분해 온도(TD)보다 더 낮은 반면에 시료 기판(4)의 온도는 금 또는 구리가 선택적으로 성장하는 특정 물질상에 존재하는 원료의 증기의 적어도 분해 온도(TS)인 영역 D에 있어서 금 또는 구리는 시료 기판의 표면의 예정 영역상에서 성장할 것이다.

가스 분사 패널(9)이 알루미늄 또는 티타늄과 같은 금속으로 제조되어 있다면, 상술한 두종류의 분해 온도(TD,TS)는 서로 동일하다. 시료 기판(4)의 온도가 T_0 를 초과하는 보다 높은 영역 E에 있어서, 시료 기판(4)상에 선택적으로 성장된 금 또는 구리의 결정 조직은 표면 거칠기에 의해 거친 면이 될 것이다. T의 수치는 명확하지 않다. 시료 기판(4)의 온도는 T_s 보다 더 높아야만 하나, 약 200°C를 더한 T_s 보다 더 높지 않은 것이 적합하다. 특히, 본 발명의 방법은 반도체 직접회로를 제조하기 위한 공정으로 합치될때, 높은 온도에 대한 시료 기판의 온도를 상승시키는 것이 적합하지 않다.

원료소 비스-아세틸아세토네이트-구리, 비스-헥사플루오로아세틸아세토네이트-구리, 비스-디피발로 일메타네이트-구리, 디메틸-금-헥사플루오로-아세틸아세토네이트 또는 디메틸-금-아세틸아세토네이트 또는 그 혼합물과 같은 구리 또는 금의 β -디케토네이트 화합물을 사용할 수 있다.

[예 1]

상기 장치를 사용하여 구리박막을 성장시키기 위해 실험을 수행했으며 그 실험에서 구리를 성장시키기 위한 원료로써 비스-헥사플루오로 아세틸아세토네이트-구리를 사용했고 알콜로써 이소프로필 알콜을 사용했다. 성장 조건은 하기와 같다.

기판으로써, 실리콘 기판면상에 이산화실리콘막을 형성하고 난후 종래의 리토그래피 및 스퍼터링에 의해 기판의 한부분 상에 금속층(예를들면, 크롬)을 형성시킴으로써 제공된 기판을 사용한다. 컨테이너의 온도 및 가스 분사부의 온도는 각각 72°C 및 130°C로 설정되고 이소프로필알콜은 이송가스로써 수소 가스와 함께 반응실로 유입된다.

총 압력, 기판 시편의 온도, 수소 가스의 유량 및 이소프로필 알콜의 유량이 각각 2.000Pa, 350°C, 100ml/분. 및 0ml/분으로 설정되면 침착 반응은 절연막상에서 발생하지 않고 금속 기판 상에서만 막의 침착이 발생한다. 그렇지만, 제4도(침착된 막면의 주사 전자 마이크로 그래프)에 도시된 바와 같이, 상기 막 내부의 결정 입자는 서로 완전히 결합하지 않고 성장하며 막의 두께가 30nm일때의 전기 저항은 4 Ω 이상이다.

상기 기판의 온도가 320°C 또는 그 이하일때는 매끄러운 표면과 낮은 저항을 갖는 침착막을 얻을 수 있지만 침착비가 너무 낮아 유용하게 실행할 수 없다.

선택적인 성장의 특성을 유지하는 동안 유동비가 1.8ml/분인 이소프로필 알콜이 유량이 100ml/분인 수소 가스와 함께 유입되면 제5도에 도시한 바와 같이 결정 입자는 350°C의 기판온도에서 매끄러운 표면을 형성하도록 결합함으로써 막두께가 300nm이고 저항이 2.0 Ω cm이하인 막을 얻는다.

상기 조건하에 최고양질의 구리막을 얻는 동안 이소프로필 알콜의 효과적인 첨가는 유량이 0.5 내지

8ml/분 이상의 범위일때 성취된다.

상기 원료 컨테이너의 온도, 가스 방출 오리피스 온도, 시편 온도, 수소 가스의 유량 및 반응실 내부압력이 50 내지 150℃, 50 내지 200℃, 250 내지 450℃, 100 내지 1,000ml/분 및 200 내지 5,000Pa로 설정될때 구리 성장이 발생한다.

또한, 예를들어 피발로일메타네이트-구리, 디메틸-금-헥사플루오로 아세틸아세토네이트등 헥사플루오로 아세틸아세토네이트-구리, 다른 β-케토네이트형 원료도 유사한 효과를 제공한다.

메틸 알콜등과 같은 다른 알콜을 사용해도 유사한 효과를 얻을 수 있다.

[예 2]

원료로서 헥사플루오로 아세틸아세토네이트 구리 및 원료와 화학하여 분자를 형성하는 기판으로써 테트라하이드로푸란을 사용해 구리막을 성장시킨다. 예의 침착 조건은 하기와 같다. 예 1에 사용한 것과 동일한 장치 및 기판을 사용하며 원료의 온도, 가스 방출 오리피스의 온도를 각각 72℃와 130℃로 설정하고, 이송가스로써 수소 및 테트라하이드로푸란을 반응실(1)내로 유입시킨다.

총 압력, 기판 시편 온도, 수소 가스의 유량 및 테트라하이드로푸란의 유량을 각각 2,000Pa, 350℃, 100ml/분 및 3ml/분으로 설정할때 매끄러운 표면을 형성하도록 결합된 결정입자를 지니고 막의 두께가 200nm 및 저항이 2.0 Ωcm인 막을 얻는다.

[예 3]

원료로서 헥사플루오로 아세틸아세토네이트-구리와 원료와 화학하여 분자를 형성하는 물질로서 증기를 사용하여 구리막을 성장시킨다. 예의 침착 조건은 하기와 같다. 예 1에서 사용한 것과 동일한 장치 및 기판을 사용하여 원료의 온도, 가스 방출 오리피스의 온도를 각각 72℃ 및 130℃로 설정하고 이송가스로써 수소 가스 및 증기를 반응실(1) 내부로 유입시킨다.

총 압력, 시료 기판 온도, 수소 가스의 유량 및 테트라하이드로푸란의 유량이 각각 2,000Pa, 350℃, 100ml/분 및 0 내지 4ml/분으로 설정할때 매끄러운 표면을 형성하도록 결합된 결정입자를 지니고 막 두께가 200nm이고 저항이 2.0 Ωcm인 막을 얻는다.

그후, 침착된 구리막의 매끄러움도에 대해 첨가된 증기량의 영향도를 실험한다. 기판으로써 크롬 기판을 사용한 것을 제외하면 상기 예와 동일한 조건하에서 첨가된 수소 가스의 양은 0 내지 0.4ml/분의 범위 내에서 변화하고 침착막의 반사율을 측정한다. 제6도에 침착막의 반사도의 의존도를 나타냈다. 측정하는데 사용된 광의 파장은 700nm이다. 그 결과를 100%로 스퍼터링해 침착된 구리막에 대해 반사도를 취한 비율로 나타냈다. 증기를 첨가하지 않았을때 반사도는 10% 이하지만 증기를 0.2ml/분 첨가하면 반사도는 약 70%로 증가한다. 증기를 0.3ml/분 또는 그 이상 첨가하면 반사도는 85% 또는 그 이상까지 도달한다. 이것은 스퍼터링 함으로써 침착된 매끄러움도와 유사한 매끄러움도를 가질때 막을 형성함을 알 수 있다.

[예 4]

본 실시예에서는 증가될 증기량을 제외하면 예 3과 동일한 조건하에서 실험을 수행했다. 첨가한 증기량을 증가시키므로써 침착율도 크게 증가한다. 제7도는 기판 시편 온도, 수소 가스 이송량, 원료 컨테이너 온도, 테트라하이드로푸란의 유량이 각각 350℃, 75℃, 130ml/분 및 0.2 내지 10ml/분으로 설정되었을때의 침착율(개방 사이클) 및 침착된 구리막(폐쇄된 삼각형)의 저항을 나타낸다.

증기의 유량이 0.5ml/분일때 저항은 2.0 Ωcm로 감소하는 반면에 증기의 유량이 2ml/분일때 침착율이 증가하기 시작해 17nm/분 이상의 레벨까지 도달하여 그 값은 증기 유량이 4 내지 10ml/분일때 증기를 첨가하지 않고 얻은 수치의 약 2배이다.

제8도에 도시된 바와 같이, 수소 가스의 유량과 시료 기판 온도가 각각 10ml/분 및 350℃로 조정되고 원료 컨테이너 온도가 증가될때 침전율은 87℃의 원료 컨테이너 온도에서 28nm/분까지 증가하였다. 수증기가 전혀 부가되지 않았을때 침전율은 보급된 원료의 양이 증가되면서 약 75℃ 근처에서 한때 절정에 달했다가 감소되었다. 그와는 대조적으로 증기의 첨가 침전율의 증가효과가 현저하게 나타났다.

또한 시료 기판 온도가 370℃까지 증가하고 원료 컨테이너 온도가 87℃로 고정되었을때 침전율은 50nm/분까지 증가하였다. 수증기가 전혀 없는 상태에서는 당조건하에서의 기판 온도 증가는 침전율 증가로 전혀 귀결되지 아니함이 관찰되었다.

모든 경우에 상술의 증기 첨가조건하에서 침전된 박막의 저항은 2.0 내지 1.9 Ωcm 이내였고 기판의 선택이 가능한 재료 절연에 아무런 박막 형성이 없이 단지 금속상에 선택적으로 쌓이게 하면서 양호하게 매끈한 박막이 형성되었다. 금속이 기판의 전표면에 걸쳐 배치되는 경우에 양호한 피복형태가 얻어졌다.

[예 5]

본 발명에서, 전술된 예에서 참조된 둘 이상의 물질이 첨가될 수도 있다. 본 예에서는 0.5ml/분의 수증기와 0.5ml/분의 메틸 알콜이 시료 기판 온도 및 원료 온도 및 수소 가스의 유량 및 전압력이 각각 350℃, 75℃, 130ml/분 및 200Pa의 조건하에서 수소 가스와 섞이고 최종 혼합 가스는 이송가스로 사용된다. 상술의 조건하에서 실험이 수행되었을때 200nm의 두께와 2.0 Ωcm의 저항을 갖는 양호한 품질의 박막이 얻어졌다.

또 다른 실시예들이 여기에 기술된 본 발명의 명세서와 실시예를 고찰함으로써 당분야에 숙련된 자에게 명백해질 것이다. 명세서와 실예들은 단지 예로서 간주되어야 하며 본 발명의 실제범위는 다음의 청구범위로 한정된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

화학 기상 성장법에 의해 기판(4)상에 금 또는 구리를 성장시키는 금속 박막 성장 방법에 있어서, 원료로서 금 또는 구리의 β -케토네이트계 금속 착체인 원료(8)를 사용하여 이 원료에 전자를 제공 하는 형식으로 결합해서 분자간 화합물을 형성하는 물질과 수소와의 혼합 가스를 이송 가스로하고, 이 이송 가스를 원료 중간을 통과시켜 기판으로 유도하되로서, 상기 분자간 화합물을 형성함과 동시에, 이 분자간 화합물을 기판상에 유도하여 이 기판상에 금 또는 구리를 성장시키는 것을 특징으로 하는 금속 박막 성장 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 분자 화합물을 형성하는 물질은 환원성을 가진 유기물과 증기로 이루어진 그룹에서 선택되는 하나 이상의 성분인 것을 특징으로 하는 금속 박막 성장 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 분자 화합물을 형성하는 물질은 증기이고, 증기는 이송 가스의 0.2 내지 10%의 수 소의 유량으로 이송 가스에 첨가되는 것을 특징으로 하는 금속 박막 성장 방법.

청구항 4

제2항에 있어서, 환원성을 갖는 유기물이 알콜 또는 테트라하이드로푸란인 것을 특징으로 하는 금속 박막 성장 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 분자 화합물을 형성하는 물질은 이소프로필 알콜이고, 상기 이소프로필 알콜은 이 송 가스의 0.5 내지 8%의 수소의 유량으로 이송 가스에 첨가되는 것을 특징으로 하는 금속 박막 성 장 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 유기금속합성물은 비스-아세틸아세토네이트-구리와 비스-헥사플루오로 아세틸 아세토네이트-구리와 비스-디피발로일메타네이트-구리와 디메틸-금-헥사플루오로-아세틸아세토네이 토 및 디메틸-아세토네이트-금으로 이루어진 그룹에서 선택되는 하나 이상의 성분인 것을 특징으로 하는 금속 박막 성장 방법.

청구항 7

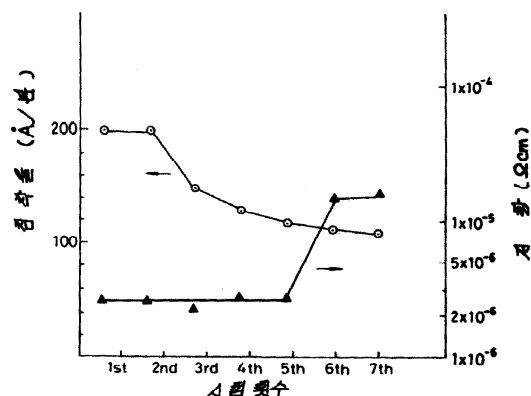
비워질 수 있는 반응실과, 상기 반응 실에 제공되어 기판을 유지 및 가열시키는 기판 유지 수단과, 원료를 함유하는 원료 컨테이너와, 첨가물을 함유하는 첨가물 컨테이너와, 원료 컨테이너에서 원료 를 증발시키는 가열 수단과, 환원 가스와 첨가물과 함께 상기 원료의 증기를 분사시키기 위한 가스 분사 오리피스를 갖고, 원료 컨테이너와 첨가물 컨테이너에 연결된 가스 분사 수단과, 첨가물의 증 기압을 증가시키는 가열 수단과, 열교환 매체를 가스 분사 오리피스 근처로 순환시키는 열교환 수단 을 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 박막 성장 장치.

청구항 8

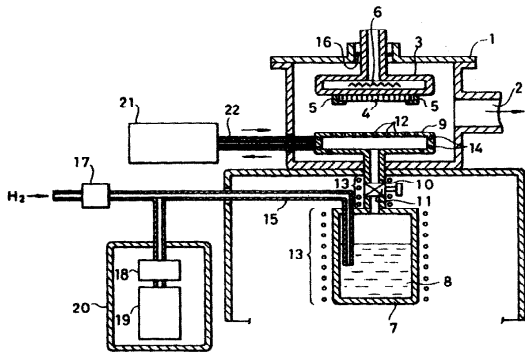
비워질 수 있는 반응 실과, 반응 실에 제공되어 기판을 유지 및 가열시키는 기판 유지 수단과, 원료 를 함유하는 원료 컨테이너와, 수소를 산소로 연소시켜 증기를 발생시키는 연소수단과, 환원 가스 및 증기와 함께 원료의 증기를 분사시키기 위한 가스 분사 오리피스를 갖는 원료 컨테이너 및 연소 수단에 연결된 가스 분사 수단과, 열교환 매체를 상기 가스 분사 수단의 가스 분사 오리피스 근처로 순환시키는 열교환 수단을 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 박막 성장 장치.

도면

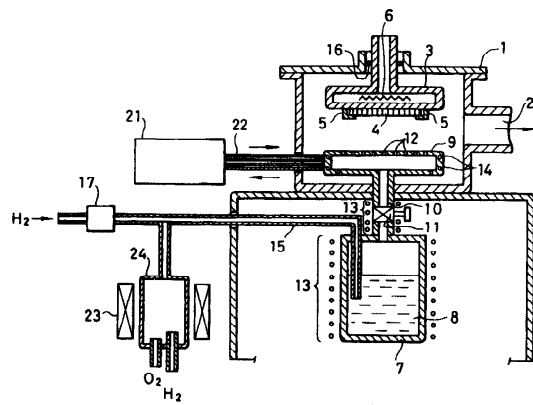
도면1



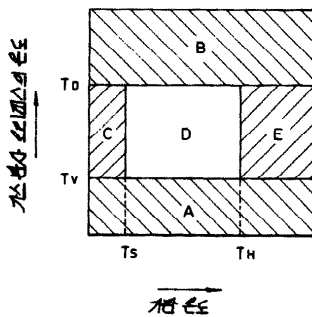
도면2A



도면2B



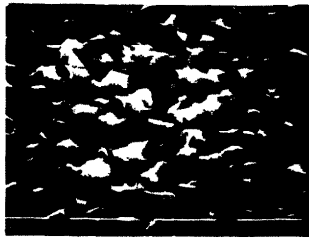
도면3



도면4

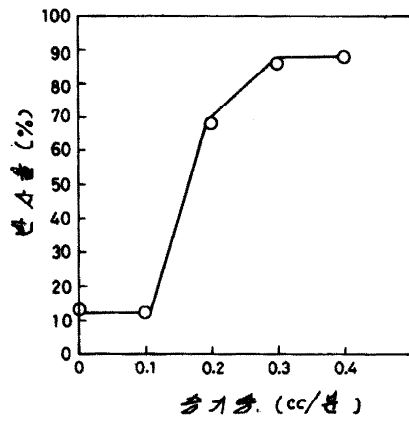


도면5

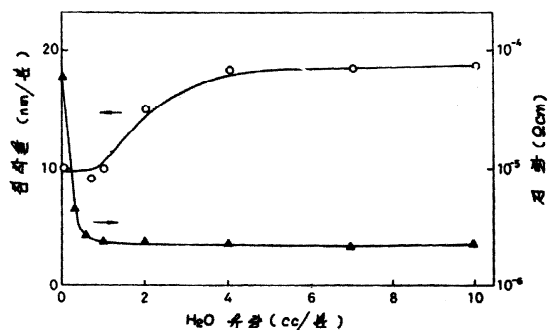


1 μm
산소플라즈마 1.8cc/분 처리

도면6



도면7



도면8

