

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2021-188115

(P2021-188115A)

(43) 公開日 令和3年12月13日 (2021.12.13)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 5 D 1/00 (2006.01)	C 2 5 D 1/00 3 8 1	4 K O 2 3
C 2 5 D 3/56 (2006.01)	C 2 5 D 3/56 A	4 K O 2 4
C 2 5 D 5/50 (2006.01)	C 2 5 D 1/00 3 1 1	4 M 1 O 4
C 2 5 D 7/00 (2006.01)	C 2 5 D 5/50	5 F O 3 3
H O 1 L 21/288 (2006.01)	C 2 5 D 7/00 G	
審査請求 有 請求項の数 12 O L (全 28 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2020-144598 (P2020-144598)
 (22) 出願日 令和2年8月28日 (2020.8.28)
 (31) 優先権主張番号 10-2020-0065236
 (32) 優先日 令和2年5月29日 (2020.5.29)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 韓国 (KR)

(71) 出願人 314000442
 高麗大学校産学協力団
 KOREA UNIVERSITY RE
 SEARCH AND BUSINESS
 FOUNDATION
 大韓民国 O 2 8 4 1 ソウル ソンブク
 ク アナムロ 1 4 5
 1 4 5, Anam-ro Seongb
 uk-gu Seoul O 2 8 4 1,
 Republic of Korea
 (74) 代理人 110000383
 特許業務法人 エビス国際特許事務所

最終頁に続く

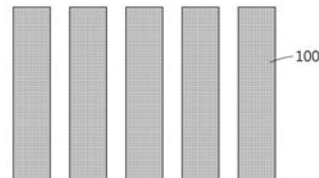
(54) 【発明の名称】 コバルトータングステン合金及びその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 非晶質構造及び低い電気比抵抗を有するコバルトータングステン合金ナノワイヤ及びその製造方法の提供。

【解決手段】 電気めっき法を用いて形成され、タングステンの含量によって結晶構造が制御され、アニーリングを介して電気比抵抗が減少し得る、コバルトータングステン合金ナノワイヤ。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項1】

電気めっき法を用いて形成され、タングステンの含量によって結晶構造が制御され、アニーリングを介して電気比抵抗が減少した、コバルト-タングステン合金ナノワイヤ。

【請求項2】

前記アニーリングを介してコバルト-タングステン金属間化合物 (intermetallic compound) が形成されて、前記電気比抵抗が減少することを特徴とする、請求項1に記載のコバルト-タングステン合金ナノワイヤ。

【請求項3】

金属間化合物は、XRD (x-ray diffraction) 分析時、 $40.70^\circ \pm 0.3^\circ$ 、 $43.88^\circ \pm 0.3^\circ$ 及び $46.46^\circ \pm 0.3^\circ$ の 2θ で示されることを特徴とする、請求項2に記載のコバルト-タングステン合金ナノワイヤ。

【請求項4】

前記アニーリングは、 $25^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ の温度で行われることを特徴とする、請求項1に記載のコバルト-タングステン合金ナノワイヤ。

【請求項5】

前記タングステンの含量が $25.1\text{at.}\%$ である場合に、前記結晶構造が非晶質類似構造 (amorphous-like structure) に制御されることを特徴とする、請求項1に記載のコバルト-タングステン合金ナノワイヤ。

【請求項6】

前記タングステンの含量が $15.8\text{at.}\% \sim 19.1\text{at.}\%$ である場合に、前記結晶構造が、非晶質類似構造 (amorphous-like structure) 及び多結晶構造 (polycrystalline structure) を含む混合構造に制御されることを特徴とする、請求項1に記載のコバルト-タングステン合金ナノワイヤ。

【請求項7】

前記タングステンの前駆体濃度及び電流密度 (current density) のうちの少なくとも1つを調節して前記タングステンの含量が制御されることを特徴とする、請求項1に記載のコバルト-タングステン合金ナノワイヤ。

【請求項8】

前駆体である硫酸コバルト・7水和物 (cobalt sulfate heptahydrate、 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 及びタングステン酸ナトリウム・7水和物 (sodium tungstate heptahydrate、 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) を含む脱イオン水ベースの溶液を用いる前記電気めっき法を通じて形成されることを特徴とする、請求項1に記載のコバルト-タングステン合金ナノワイヤ。

【請求項9】

前記脱イオン水ベースの溶液は、緩衝剤であるホウ酸 (boric acid、 H_3BO_3) 及びクエン酸 (citric acid、 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) と、添加剤であるクエン酸ナトリウム (sodium citrate tribasic dihydrate、 $\text{C}_6\text{H}_7\text{Na}_3\text{O}_8$) とをさらに含むことを特徴とする、請求項8に記載のコバルト-タングステン合金ナノワイヤ。

【請求項10】

半導体素子のBEOL (back end of line) 層に備えられたビア (via)、コンタクト (contact) 及び金属配線層 (metal line) のうちの少なくとも1つに、バリア (barrier) 及びライナー (liner) のうちの少なくとも1つとして適用されることを特徴とする、請求項1に記載のコバルト-タングステン合金ナノワイヤ。

【請求項11】

前記金属配線層の金属層上に形成される前記バリア及び前記ライナーとして適用されることを特徴とする、請求項10に記載のコバルト-タングステン合金ナノワイヤ。

10

20

30

40

50

【請求項 12】

ナノテンプレート上に、電気めっき法を用いてコバルト－タングステン（C o－W）合金ナノワイヤを形成するステップと、

前記形成された合金ナノワイヤをアニーリングするステップとを含み、

前記合金ナノワイヤを形成するステップは、

タングステンの含量によって前記合金ナノワイヤの結晶構造が制御されることを特徴とする、コバルト－タングステン合金ナノワイヤの製造方法。

【請求項 13】

前記アニーリングするステップは、前記アニーリングを介してコバルト－タングステン金属間化合物（intermetallic compound）を形成して、電気比抵抗を減少させることを特徴とする、請求項 12 に記載のコバルト－タングステン合金ナノワイヤの製造方法。

10

【請求項 14】

前記アニーリングするステップは、25℃～600℃の温度でアニーリングを行うことを特徴とする、請求項 12 に記載のコバルト－タングステン合金ナノワイヤの製造方法。

【請求項 15】

前記合金ナノワイヤを形成するステップは、

前記タングステンの含量を 25.1 at. % に調節して、前記合金ナノワイヤの結晶構造を非晶質類似構造（amorphous-like structure）に制御することを特徴とする、請求項 12 に記載のコバルト－タングステン合金ナノワイヤの製造方法。

20

【請求項 16】

前記合金ナノワイヤを形成するステップは、

前記タングステンの含量を 15.8 at. % ～19.1 at. % に調節して、前記合金ナノワイヤの結晶構造を非晶質類似構造（amorphous-like structure）に制御することを特徴とする、請求項 12 に記載のコバルト－タングステン合金ナノワイヤの製造方法。

【請求項 17】

前記合金ナノワイヤを形成するステップは、コバルトと前記タングステンの同時還元のために 1.25 mA/cm² ～5.00 mA/cm² の電流密度が印加される環境で、前記電気めっき法を用いて前記コバルト－タングステン合金ナノワイヤを形成することを特徴とする、請求項 12 に記載のコバルト－タングステン合金ナノワイヤの製造方法。

30

【請求項 18】

前記合金ナノワイヤを形成するステップは、前記タングステンの前駆体濃度を 0.20 mol L⁻¹ に調節し、電流密度を 5.00 mA/cm² に調節して、前記タングステンの含量を制御することを特徴とする、請求項 12 に記載のコバルト－タングステン合金ナノワイヤの製造方法。

【請求項 19】

前記ナノテンプレートは、ポリカーボネートメンブレン（polycarbonate membrane、PCM）または陽極酸化アルミニウム（anodic aluminum oxide、AAO）を含み、少なくとも 1 つ以上のナノ多孔性トラックが形成されることを特徴とする、請求項 12 に記載のコバルト－タングステン合金ナノワイヤの製造方法。

40

【請求項 20】

前記ナノテンプレートから前記アニーリングされた合金ナノワイヤを分離するステップをさらに含むことを特徴とする、請求項 12 に記載のコバルト－タングステン合金ナノワイヤの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

〔関連出願との相互参照〕

本出願は、2020年05月29日付の韓国特許出願第10-2020-0065236号に基づく優先権の利益を主張し、当該韓国特許出願の文献に開示された全ての内容は本明細書の一部として組み込まれる。

【0002】

本発明は、コバルト-タングステン合金及びその製造方法に関し、より詳細には、電気めっき法を用いてコバルト-タングステン合金ナノワイヤを形成する技術的思想に関する。

【背景技術】

【0003】

半導体素子を含む集積回路の製造工程において広く使用されている銅(Cu)金属配線(metalization)は、電気めっき(electroplating)工程及びダマシン(damascene)工程を通じて製造されており、銅金属配線を取り囲んでいる低誘電率誘電体(low-k dielectric)への拡散を防ぐために、TaNバリア(barrier)と、Cuめっきを容易にするためのTaライナー層(liner)とを必要とする。

【0004】

バリア層とライナー層のTaN/Ta二重層構造は、素子の所望の寿命を達成するのに重要であるが、Cu金属配線よりも電気抵抗が遥かに高いだけでなく、段差のある表面で一定の厚さを維持(step coverage)することが難しいという問題がある。

【0005】

また、半導体の高集積化が加速するにつれて、金属配線の急激な抵抗増加がトランジスタの速度、エネルギー消耗などの面で素子全体に否定的な影響を及ぼし、特に、バリア/ライナー層の厚さは限界に到達して配線抵抗のほとんどを占めている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】韓国登録特許第10-2088094号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、電気めっき法を用いて非晶質構造及び低い電気比抵抗を有するコバルト-タングステン合金ナノワイヤを形成できるコバルト-タングステン合金及びその製造方法を提供しようとする。

【0008】

また、本発明は、金属配線の低誘電率誘電体への拡散を防止するバリア及び金属配線のめっきのためのライナーとして作用することで、単一層で金属配線工程に使用できるコバルト-タングステン合金及びその製造方法を提供しようとする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の一実施例に係るコバルト-タングステン合金ナノワイヤは、電気めっき法を用いて形成され、タングステンの含量によって結晶構造が制御され、アニーリングを介して電気比抵抗が減少し得る。

【0010】

一態様によれば、コバルト-タングステン合金ナノワイヤは、アニーリングを介してコバルト-タングステン金属間化合物(intermetallic compound)が形成されて、電気比抵抗が減少し得る。

【0011】

一態様によれば、金属間化合物は、XRD(x-ray diffraction)分析時、 $40.70^{\circ} \pm 0.3^{\circ}$ 、 $43.88^{\circ} \pm 0.3^{\circ}$ 及び $46.46^{\circ} \pm 0.3^{\circ}$ の

10

20

30

40

50

20で示され得る。

【0012】

一態様によれば、アニーリングは、25℃～600℃の温度で行われ得る。

【0013】

一態様によれば、コバルト－タングステン合金ナノワイヤは、タングステンの含量が25.1at.%である場合に、結晶構造が非晶質類似構造(amorphous-like structure)に制御され得る。

【0014】

一態様によれば、コバルト－タングステン合金ナノワイヤは、タングステンの含量が15.8at.%～19.1at.%である場合に、結晶構造が、非晶質類似構造(amorphous-like structure)及び多結晶構造(poly-crystalline structure)を含む混合構造に制御され得る。

【0015】

一態様によれば、コバルト－タングステン合金ナノワイヤは、タングステンの前駆体濃度及び電流密度(current density)のうちの少なくとも1つを調節してタングステンの含量が制御され得る。

【0016】

一態様によれば、コバルト－タングステン合金ナノワイヤは、前駆体である硫酸コバルト・7水和物(cobalt sulfate heptahydrate、 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)及びタングステン酸ナトリウム・7水和物(sodium tungstate heptahydrate、 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)を含む脱イオン水ベースの溶液を用いる電気めっき法を通じて形成され得る。

【0017】

一態様によれば、脱イオン水ベースの溶液は、緩衝剤であるホウ酸(boric acid、 H_3BO_3)及びクエン酸(citric acid、 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)と、添加剤であるクエン酸ナトリウム(sodium citrate tribasic dihydrate、 $\text{C}_6\text{H}_7\text{Na}_3\text{O}_8$)とをさらに含むことができる。

【0018】

一態様によれば、コバルト－タングステン合金ナノワイヤは、半導体素子のBEOL(back end of line)層に備えられたビア(via)、コンタクト(contact)及び金属配線層(metal line)のうちの少なくとも1つに対して、バリア(barrier)及びライナー(liner)のうちの少なくとも1つとして適用され得る。

【0019】

一態様によれば、コバルト－タングステン合金ナノワイヤは、金属配線層の金属層上に形成されるバリア及びライナーとして適用され得る。

【0020】

本発明の一実施例に係るコバルト－タングステン合金ナノワイヤの製造方法は、ナノテンプレート上に、電気めっき法を用いてコバルト－タングステン(Co-W)合金ナノワイヤを形成するステップと、形成された合金ナノワイヤをアニーリングするステップとを含み、ここで、合金ナノワイヤを形成するステップは、タングステンの含量によって合金ナノワイヤの結晶構造が制御され得る。

【0021】

一態様によれば、アニーリングするステップは、アニーリングを介してコバルト－タングステン金属間化合物(intermetallic compound)を形成して、電気比抵抗を減少させることができる。

【0022】

一態様によれば、アニーリングするステップは、25℃～600℃の温度でアニーリングを行うことができる。

【0023】

10

20

30

40

50

一態様によれば、合金ナノワイヤを形成するステップは、タングステンの含量を25.1 at. %に調節して、合金ナノワイヤの結晶構造を非晶質類似構造 (amorphous-like structure) に制御することができる。

【0024】

一態様によれば、合金ナノワイヤを形成するステップは、タングステンの含量を15.8 at. %～19.1 at. %に調節して、合金ナノワイヤの結晶構造を非晶質類似構造 (amorphous-like structure) に制御することができる。

【0025】

一態様によれば、合金ナノワイヤを形成するステップは、コバルトとタングステンの同時還元のために1.25 mA/cm²～5.00 mA/cm²の電流密度が印加される環境で、電気めっき法を用いてコバルト-タングステン合金ナノワイヤを形成することができる。

【0026】

一態様によれば、合金ナノワイヤを形成するステップは、タングステンの前駆体濃度を0.20 mol L⁻¹に調節し、電流密度を5.00 mA/cm²に調節して、タングステンの含量を制御することができる。

【0027】

一態様によれば、ナノテンプレートは、ポリカーボネートメンブレン (polycarbonate membrane、PCM) または陽極酸化アルミニウム (anodic aluminum oxide、AAO) を含み、少なくとも1つ以上のナノ多孔性トラックが形成され得る。

【0028】

一態様によれば、コバルト-タングステン合金ナノワイヤの製造方法は、ナノテンプレートからアニーリングされた合金ナノワイヤを分離するステップをさらに含むことができる。

【発明の効果】

【0029】

一実施例によれば、本発明は、電気めっき法を用いて非晶質構造及び低い電気比抵抗を有するコバルト-タングステン合金ナノワイヤを提供することができる。

【0030】

また、本発明は、金属配線の低誘電率誘電体への拡散を防止するバリア及び金属配線のめっきのためのライナーとして作用することで、単一層で金属配線工程に使用できるコバルト-タングステン合金ナノワイヤを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0031】

【図1】一実施例に係るコバルト-タングステン合金ナノワイヤを説明するための図である。

【図2】一実施例に係るコバルト-タングステン合金ナノワイヤの製造方法を説明するための図である。

【図3A-3D】一実施例に係るコバルト-タングステン合金ナノワイヤの製造方法の具現例を説明するための図である。

【図4A-4H】一実施例に係るコバルト-タングステン合金ナノワイヤのHRTEMイメージ及びSAEDイメージを示す図である。

【図5A-5D】一実施例に係るコバルト-タングステン合金ナノワイヤのXRD分析結果を説明するための図である。

【図6A-6E】一実施例に係るコバルト-タングステン合金ナノワイヤのアニーリング温度による結晶性特性の変化を説明するための図である。

【図7A-7D】一実施例に係るコバルト-タングステン合金ナノワイヤの組成、ナノワイヤの直径及びアニーリング温度による電気的特性の変化を説明するための図である。

【図8A-8C】一実施例に係るコバルト-タングステン合金ナノワイヤの適用例を説明

10

20

30

40

50

するための図である。

【発明を実施するための形態】

【0032】

以下、本発明の様々な実施例が添付の図面を参照して記載される。

【0033】

実施例及びこれに使用された用語は、本明細書に記載された技術を特定の実施形態に対して限定しようとするものではなく、当該実施例の様々な変更、均等物、及び／又は代替物を含むものと理解しなければならない。

【0034】

以下で様々な実施例を説明するにおいて、関連する公知の機能又は構成についての具体的な説明が発明の要旨を不明瞭にする可能性があるとは判断される場合には、その詳細な説明を省略する。

【0035】

そして、後述する用語は、様々な実施例における機能を考慮して定義された用語であって、これは、使用者、運用者の意図又は慣例などによって変わり得る。したがって、その定義は、本明細書全般にわたる内容に基づいて行われるべきである。

【0036】

図面の説明に関連して、類似の構成要素に対しては類似の参照符号が使用され得る。

【0037】

単数の表現は、文脈上明らかに別の意味を示すものでない限り、複数の表現を含むことができる。

【0038】

本明細書において、「A又はB」又は「A及び／又はBのうちの少なくとも1つ」などの表現は、共に並べられた項目の全ての可能な組み合わせを含むことができる。

【0039】

「第1」、「第2」、「第一」、又は「第二」などの表現は、当該構成要素を、順序又は重要度に関係なく修飾することができ、ある構成要素を他の構成要素と区分するために用いられるだけで、当該構成要素を限定しない。

【0040】

ある（例：第1）構成要素が他の（例：第2）構成要素に「（機能的に又は通信的に）連結されて」いるとか、「接続されて」いると言及された際には、前記ある構成要素が前記他の構成要素に直接的に連結されるか又は別の構成要素（例：第3構成要素）を介して連結され得る。

【0041】

本明細書において、「～するように構成された（又は設定された）（configured to）」は、状況によって、例えば、ハードウェア的又はソフトウェア的に「～に適した」、「～する能力を有する」、「～するように変更された」、「～するように作られた」、「～ができる、」又は「～するように設計された」と相互互換的に（interchangeably）使用され得る。

【0042】

ある状況では、「～するように構成された装置」という表現は、その装置が他の装置又は部品と共に「～できる」ことを意味し得る。

【0043】

例えば、文句「A、B、及びCを行うように構成された（又は設定された）プロセッサ」は、当該動作を行うための専用プロセッサ（例：エンベデッドプロセッサ）、又はメモリ装置に格納された1つ以上のソフトウェアプログラムを実行することによって、当該動作を行うことができる汎用プロセッサ（例：CPU又はapplication processor）を意味し得る。

【0044】

また、「又は」という用語は、排他的論理和「exclusive or」よりは、包

10

20

30

40

50

含的論理和「i n c l u s i v e o r」を意味する。

【0045】

すなわち、別に言及しない限り、又は文脈から明らかでない限り、「xがa又はbを用いる」という表現は、包含的な自然順列（n a t u r a l i n c l u s i v e p e r m u t a t i o n s）のいずれか1つを意味する。

【0046】

上述した具体的な実施例において、発明に含まれる構成要素は、提示された具体的な実施例によって単数又は複数で表現された。

【0047】

しかし、単数又は複数の表現は、説明の便宜のために提示した状況に適するように選択されたものであって、上述した実施例が単数又は複数の構成要素に制限されるものではなく、複数で表現された構成要素であっても単数で構成されてもよく、単数で表現された構成要素であっても複数で構成されてもよい。

【0048】

一方、発明の説明では具体的な実施例について説明したが、様々な実施例が内包する技術的思想の範囲から逸脱しない限り、様々な変形が可能であることは勿論である。

【0049】

したがって、本発明の範囲は、説明された実施例に限定されて定められてはならず、後述する特許請求の範囲だけでなく、この特許請求の範囲と均等なものによって定められなければならない。

【0050】

図1は、一実施例に係るコバルト－タングステン合金ナノワイヤを説明するための図である。

【0051】

図1を参照すると、一実施例に係るコバルト－タングステン合金ナノワイヤは、電気めっき法を通じて形成されて、非晶質構造及び相対的に低い電気比抵抗を有するように具現され得る。

【0052】

また、一実施例に係るコバルト－タングステン合金ナノワイヤは、金属配線の低誘電率誘電体への拡散を防止するバリア及び金属配線のめっきのためのライナーとして作用することで、単一層で金属配線工程に使用され得る。

【0053】

具体的には、一実施例に係るコバルト－タングステン合金ナノワイヤ100は、電気めっき法を用いて形成され、タングステンの含量によって結晶構造が制御され、アニーリング（a n n e a l i n g）を介して電気比抵抗が減少し得る。

【0054】

一態様によれば、コバルト－タングステン合金ナノワイヤ100は、アニーリングを介してコバルト－タングステン金属間化合物（i n t e r m e t a l l i c c o m p o u n d）が形成されて、電気比抵抗が減少し得る。

【0055】

一態様によれば、金属間化合物は、XRD（x－r a y d i f f r a c t i o n）分析時、 $40.70^{\circ} \pm 0.3^{\circ}$ 、 $43.88^{\circ} \pm 0.3^{\circ}$ 及び $46.46^{\circ} \pm 0.3^{\circ}$ の 2θ で示され得る。ここで、金属間化合物は、XRD分析時に導出されるXRDピーク（p e a k）の位置に対応し得る。

【0056】

一実施例に係るコバルト－タングステン合金ナノワイヤ100の金属間化合物は、後で図6を通じてより具体的に説明する。

【0057】

一態様によれば、アニーリングは、 $25^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ の温度で行うことができる。例えば、コバルト－タングステン合金ナノワイヤは、バリアとして用いられる場合に、600

10

20

30

40

50

℃未満の温度でアニーリングされて形成され、ライナーとして用いられる場合に、600℃の温度でアニーリングされて形成されてもよい。

【0058】

一態様によれば、コバルト－タングステン合金ナノワイヤ100は、タングステンの含量が25.1at.%である場合に、結晶構造が非晶質類似構造(amorphous-like structure)に制御され得る。

【0059】

また、コバルト－タングステン合金ナノワイヤ100は、タングステンの含量が15.8at.%～19.1at.%である場合に、結晶構造が、非晶質類似構造(amorphous-like structure)及び多結晶構造(poly-crystalline structure)を含む混合構造に制御され得る。

10

【0060】

ここで、非晶質類似構造は、結晶サイズ(grain size)が非晶質構造ほど小さく形成されて、非晶質構造と同一の特性を示すナノ結晶構造を意味することができる。

【0061】

一態様によれば、コバルト－タングステン合金ナノワイヤ100は、タングステンの前駆体濃度及び電流密度(current density)のうちの少なくとも1つを調節してタングステンの含量が制御され得る。

【0062】

例えば、コバルト－タングステン合金ナノワイヤ100は、前駆体である硫酸コバルト・7水和物(cobalt sulfate heptahydrate、 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)及びタングステン酸ナトリウム・7水和物(sodium tungstate heptahydrate、 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)を含む脱イオン水ベースの溶液を用いる電気めっき法を通じて形成されてもよい。

20

【0063】

また、脱イオン水ベースの溶液は、緩衝剤であるホウ酸(boric acid、 H_3BO_3)及びクエン酸(citric acid、 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)と、添加剤であるクエン酸ナトリウム(sodium citrate tribasic dihydrate、 $\text{C}_6\text{H}_7\text{Na}_3\text{O}_8$)とをさらに含むことができる。

【0064】

一実施例に係るコバルト－タングステン合金ナノワイヤは、後で図2乃至図7を通じてより具体的に説明する。

30

【0065】

図2は、一実施例に係るコバルト－タングステン合金ナノワイヤの製造方法を説明するための図である。

【0066】

言い換えると、図2は、図1を通じて説明した一実施例に係るコバルト－タングステン合金ナノワイヤの製造方法を説明するための図であって、以降、図2を通じて説明する内容において、図1を通じて説明した内容と重複する説明は省略する。

【0067】

図2を参照すると、一実施例に係るコバルト－タングステン合金ナノワイヤの製造方法は、電気めっき法を用いて、非晶質構造及び低い電気比抵抗を有するコバルト－タングステン合金ナノワイヤを提供することができる。

40

【0068】

また、一実施例に係るコバルト－タングステン合金ナノワイヤの製造方法は、金属配線の低誘電率誘電体への拡散を防止するバリア及び金属配線のめっきのためのライナーとして作用することで、単一層で金属配線工程に使用できるコバルト－タングステン合金ナノワイヤを提供することができる。

【0069】

具体的には、近年、スケーリングブースター及び様々な材料を活用した新たなプロセス

50

の革新に関する研究及び開発が活発に行われており、その中で、コバルト（C o）系列の合金をベースとした単一層は、高い比抵抗値を有するT a N／T a二重層構造を代替するのに有望であるものと示された。

【0070】

そこで、一実施例に係るコバルト－タングステン合金ナノワイヤの製造方法は、既存の二重層構造を代替するために、単一層合金化接近法を適用し、単一層合金化接近法は、非晶質構造又は結晶粒スタッフィング効果（s t u f f i n g e f f e c t）を形成することによって障壁特性を改善することができ、非晶質構造は、結晶粒界を介した拡散経路を除去することによって、優れた拡散防止特性を示すことができる。

【0071】

また、一実施例に係るコバルト－タングステン合金ナノワイヤの単一層合金素材は、多層構造により生じる界面抵抗（i n t e r f a c e r e s i s t a n c e）を減少させると同時に、窒化物（T a N、比抵抗：160～400 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ）よりも低い電気比抵抗値を有することができる。

【0072】

図2によれば、ステップ210において、一実施例に係るコバルト－タングステン合金ナノワイヤの製造方法は、ナノテンプレート上に、電気めっき法を用いてコバルト－タングステン（C o－W）合金ナノワイヤを形成することができる。

【0073】

例えば、電気めっき法を用いて形成されるコバルト－タングステン合金ナノワイヤは、 $\text{Co}_{100-x}\text{W}_x$ で表すことができ、ここで、タングステンの含量xは、 $0\text{at.}\% < x \leq 25.1\text{at.}\%$ であってもよい。

【0074】

また、ナノテンプレートは、ポリカーボネートメンブレン（p o l y c a r b o n a t e m e m b r a n e、PCM）又は陽極酸化アルミニウム（a n o d i c a l u m i n u m o x i d e、AAO）を含み、少なくとも1つ以上のナノ多孔性トラックが形成され得る。ここで、ナノ多孔性トラックは、電気めっき法を通じてコバルト－タングステン合金ナノワイヤが蒸着形成される領域であり得る。

【0075】

一態様によれば、ステップ210において、一実施例に係るコバルト－タングステン合金ナノワイヤの製造方法は、前駆体である硫酸コバルト・7水和物（c o b a l t s u l f a t e h e p t a h y d r a t e、 $\text{CoSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ；0.20M）及びタングステン酸ナトリウム・7水和物（s o d i u m t u n g s t a t e h e p t a h y d r a t e、 $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ；0.10又は0.20M）を含む脱イオン水ベースの溶液を用いる電気めっき法を通じて、ナノテンプレート上にコバルト－タングステン合金ナノワイヤを形成することができる。

【0076】

また、脱イオン水ベースの溶液は、緩衝剤であるホウ酸（b o r i c a c i d、 H_3BO_3 ；0.65M）及びクエン酸（c i t r i c a c i d、 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ；0.04M）と、添加剤であるクエン酸ナトリウム（s o d i u m c i t r a t e t r i b a s i c d i h y d r a t e、 $\text{C}_6\text{H}_7\text{Na}_3\text{O}_8$ ；0.25又は0.50M）とをさらに含むことができる。

【0077】

一方、ステップ210において、一実施例に係るコバルト－タングステン合金ナノワイヤの製造方法は、タングステンの含量によって合金ナノワイヤの結晶構造が制御され得る。

【0078】

一態様によれば、ステップ210において、一実施例に係るコバルト－タングステン合金ナノワイヤの製造方法は、タングステンの含量を25.1at.％に調節して、合金ナノワイヤの結晶構造を非晶質類似構造（a m o r p h o u s - l i k e s t r u c t u

10

20

30

40

50

re)に制御することができる。

【0079】

また、ステップ210において、一実施例に係るコバルト－タングステン合金ナノワイヤの製造方法は、タングステンの含量を15.8at. %～19.1at. %に調節して、合金ナノワイヤの結晶構造を、非晶質類似構造(amorphous-like structure)及び多結晶構造(poly-crystalline structure)を含む混合構造に制御することができる。

【0080】

好ましくは、ステップ210において、一実施例に係るコバルト－タングステン合金ナノワイヤの製造方法は、タングステンの含量を25.1at. %に調節して、合金ナノワイヤの結晶構造を非晶質類似構造に制御することができる。

10

【0081】

すなわち、一実施例に係るコバルト－タングステン合金ナノワイヤの製造方法は、タングステンの含量を制御して、非晶質構造を有するコバルト－タングステン合金ナノワイヤを形成することができる。

【0082】

一態様によれば、ステップ210において、一実施例に係るコバルト－タングステン合金ナノワイヤの製造方法は、タングステンの前駆体濃度及び電流密度(current density)のうちの少なくとも1つを調節してタングステンの含量を制御することができる。

20

【0083】

言い換えると、ステップ210において、一実施例に係るコバルト－タングステン合金ナノワイヤの製造方法は、電気めっき法を用いてコバルト－タングステン合金ナノワイヤを形成する過程において、タングステン前駆体溶液の濃度及び電流密度を調節してタングステンの含量を制御することができる。

【0084】

例えば、ステップ210において、一実施例に係るコバルト－タングステン合金ナノワイヤの製造方法は、コバルトとタングステンの同時還元のために1.25mA/cm²～5.00mA/cm²の電流密度が印加される環境で、電気めっき法を用いてコバルト－タングステン合金ナノワイヤを形成することができる。

30

【0085】

ステップ220において、一実施例に係るコバルト－タングステン合金ナノワイヤの製造方法は、形成された合金ナノワイヤをアニーリング(annealing)することができる。

【0086】

一態様によれば、ステップ220において、一実施例に係るコバルト－タングステン合金ナノワイヤの製造方法は、ナノテンプレートから形成された合金ナノワイヤを分離することができ、分離された合金ナノワイヤに対するアニーリングを進行することができる。

【0087】

一態様によれば、ステップ220において、一実施例に係るコバルト－タングステン合金ナノワイヤの製造方法は、アニーリングを介してコバルト－タングステン金属間化合物(intermetallic compound)を形成して、形成された合金ナノワイヤの電気比抵抗を減少させることができる。

40

【0088】

一態様によれば、ステップ220において、一実施例に係るコバルト－タングステン合金ナノワイヤの製造方法は、25℃～600℃の温度で、形成された合金ナノワイヤをアニーリングすることができるが、好ましくは、600℃の温度で、形成された合金ナノワイヤをアニーリングすることができる。

【0089】

すなわち、一実施例に係るコバルト－タングステン合金ナノワイヤの製造方法は、非晶

50

質構造で形成されたコバルト－タングステン合金ナノワイヤに対してアニーリングを行うことで、非晶質構造で形成されたコバルト－タングステン合金ナノワイヤの電気比抵抗を低下させることができる。

【0090】

一方、一実施例に係るコバルト－タングステン合金ナノワイヤの製造方法は、ナノテンプレート形成するステップをさらに含むことができる。

【0091】

より具体的には、一実施例に係るコバルト－タングステン合金ナノワイヤの製造方法は、ナノテンプレート形成するために、テンプレート物質上に少なくとも1つ以上のナノ多孔性トラックを形成し、ナノ多孔性トラックが形成されたテンプレート物質の一側面に作業電極層を形成することができる。

10

【0092】

例えば、ナノテンプレートは、ポリカーボネートメンブレン又は陽極酸化アルミニウムを含み、作業電極層は、銀（Ag）電極及び金（Au）電極のうちの少なくとも1つであってもよいが、好ましくは、作業電極層は銀（Ag）電極として具現され得る。

【0093】

一態様によれば、陽極酸化アルミニウムは、所定の酸性溶液を用いてアルミニウムを酸化させて作った多孔性基板であってもよく、作業電極層は、電子ビーム蒸着機（e-beam evaporator）を用いてポリカーボネートメンブレン又は陽極酸化アルミニウムの上に蒸着形成されてもよい。

20

【0094】

図3A乃至図3Dは、一実施例に係るコバルト－タングステン合金ナノワイヤの製造方法の具現例を説明するための図である。

【0095】

言い換えると、図3A乃至図3Dは、図2を通じて説明した一実施例に係るコバルト－タングステン合金ナノワイヤの製造方法の具現例示を説明する図であって、以降、図3A乃至図3Dを通じて説明する内容において、図2を通じて説明した内容と重複する説明は省略する。

【0096】

図3A乃至図3Dを参照すると、ステップ310において、一実施例に係るコバルト－タングステン合金ナノワイヤの製造方法は、ナノテンプレート311、321を形成するために、テンプレート物質311に少なくとも1つ以上のナノ多孔性トラックを形成することができる。

30

【0097】

例えば、ナノテンプレート311、321は、ポリカーボネートメンブレン（poly carbonate membrane、PCM）又は陽極酸化アルミニウム（anodic aluminum oxide、AAO）を含むことができる。

【0098】

また、ステップ310において、一実施例に係るコバルト－タングステン合金ナノワイヤの製造方法は、テンプレート物質311においてコバルト－タングステン（Co-W）合金ナノワイヤ331を形成しようとする領域をエッチングして、ナノ多孔性トラックを形成することができる。

40

【0099】

ステップ320において、一実施例に係るコバルト－タングステン合金ナノワイヤの製造方法は、ナノ多孔性トラックが形成されたテンプレート物質311の一側面に作業電極層321を形成して、ナノテンプレート311、321を完成することができる。

【0100】

例えば、ステップ320において、一実施例に係るコバルト－タングステン合金ナノワイヤの製造方法は、ナノ多孔性トラックが形成されたテンプレート物質311の一側面に、電子ビーム蒸着機（e-beam evaporator）を用いて銀（Ag）を30

50

0 nmの厚さに蒸着することができる。

【0101】

ここで、蒸着された銀 (Ag) は、電気めっき法を行うための作業電極として用いることができ、白金 (Pt) 電極板を対向電極として用いることができる。

【0102】

ステップ330において、一実施例に係るコバルト-タングステン合金ナノワイヤの製造方法は、ナノテンプレート311, 321上に、電気めっき法を用いてコバルト-タングステン合金ナノワイヤ331を形成することができる。

【0103】

例えば、ステップ330において、一実施例に係るコバルト-タングステン合金ナノワイヤの製造方法は、前駆体である硫酸コバルト・7水和物 (cobalt sulfate heptahydrate、 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 0.20M) 及びタングステン酸ナトリウム・7水和物 (sodium tungstate heptahydrate、 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 0.10又は0.20M) を含む脱イオン水ベースの溶液を用いる電気めっき法を通じて、ナノテンプレート311, 321上にコバルト-タングステン合金ナノワイヤ331を形成することができる。

【0104】

また、脱イオン水ベースの溶液は、緩衝剤であるホウ酸 (boric acid、 H_3BO_3 ; 0.65M) 及びクエン酸 (citric acid、 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$; 0.04M) と、添加剤であるクエン酸ナトリウム (sodium citrate tribasic dihydrate、 $\text{C}_6\text{H}_7\text{Na}_3\text{O}_8$; 0.25又は0.50M) とをさらに含むことができる。

【0105】

また、ステップ330において、一実施例に係るコバルト-タングステン合金ナノワイヤの製造方法は、コバルトとタングステンを同時に還元させるために、 $1.25\text{mA}/\text{cm}^2 \sim 5.00\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度を印加することができる。

【0106】

一方、ステップ330において、一実施例に係るコバルト-タングステン合金ナノワイヤの製造方法は、タングステンの含量によって合金ナノワイヤの結晶構造が制御され得る。

【0107】

一態様によれば、ステップ330において、一実施例に係るコバルト-タングステン合金ナノワイヤの製造方法は、タングステンの含量が25.1at.%である場合に、合金ナノワイヤの結晶構造が非晶質類似構造 (amorphous-like structure) に制御され得る。

【0108】

また、ステップ330において、一実施例に係るコバルト-タングステン合金ナノワイヤの製造方法は、タングステンの含量が15.8at.%~19.1at.%である場合に、合金ナノワイヤの結晶構造が、非晶質類似構造 (amorphous-like structure) 及び多結晶構造 (polycrystalline structure) を含む混合構造に制御され得る。

【0109】

一態様によれば、ステップ330において、一実施例に係るコバルト-タングステン合金ナノワイヤの製造方法は、タングステンの前駆体濃度及び電流密度 (current density) のうちの少なくとも1つを調節してタングステンの含量を制御することができる。

【0110】

好ましくは、ステップ330において、一実施例に係るコバルト-タングステン合金ナノワイヤの製造方法は、タングステン前駆体を含む脱イオン水ベースの溶液の濃度と電流密度の両方を調節してタングステンの含量を制御することができる。

10

20

30

40

50

【0111】

具体的には、コバルト－タングステン組成別の合成条件を示す下記表1によれば、ステップ330において、一実施例に係るコバルト－タングステン合金ナノワイヤの製造方法は、タングステン前駆体物質であるタングステン酸ナトリウム・7水和物 ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 及び添加剤であるクエン酸ナトリウム ($\text{C}_6\text{H}_7\text{Na}_3\text{O}_8$) の濃度と、電流密度とを調節して、タングステンの含量を制御することができる。

【0112】

【表1】

実験条件			W 含量 (at. %)
Na_2WO_4 (mol L ⁻¹)	$\text{C}_6\text{H}_7\text{Na}_3\text{O}_8$ (mol L ⁻¹)	電流密度 (mA/cm ²)	
0.00	0.00	1.25	0.0
0.10	0.25	1.25	3.5
0.10	0.25	5.00	7.5
0.10	0.50	1.25	8.5
0.10	0.50	5.00	15.8
0.20	0.50	1.25	19.1
0.20	0.50	5.00	25.1

【0113】

好ましくは、ステップ330において、一実施例に係るコバルト－タングステン合金ナノワイヤの製造方法は、タングステン酸ナトリウム・7水和物 ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) の濃度を 0.20 mol L^{-1} 、クエン酸ナトリウム ($\text{C}_6\text{H}_7\text{Na}_3\text{O}_8$) の濃度を 0.50 mol L^{-1} に調節し、電流密度を 5.00 mA/cm^2 に調節して、タングステンの含量を $25.1 \text{ at. \%}$ に制御することができ、これを通じて、コバルト－タングステン合金ナノワイヤの結晶構造を非晶質類似構造に制御することができる。

【0114】

ステップ340において、一実施例に係るコバルト－タングステン合金ナノワイヤの製造方法は、ナノテンプレート311、321から合金ナノワイヤ331を分離することができる。

【0115】

例えば、ステップ340において、一実施例に係るコバルト－タングステン合金ナノワイヤの製造方法は、作業電極321を接着性テープで除去し、ジクロロメタン溶液 (CH_2Cl_2) で合金ナノワイヤ331を含むテンプレート物質311を選択的に除去し、以降、遠心分離機を通じてクロロホルム溶液 (CHCl_3) 及びアセトンで5回以上洗浄して、テンプレート物質311の内部に存在していた合金ナノワイヤ331を分離することができる。

【0116】

一態様によれば、ステップ340において、一実施例に係るコバルト－タングステン合金ナノワイヤの製造方法は、3Mの水酸化ナトリウム (NaOH) を用いて約15分間攪拌してテンプレート物質311を選択的に除去することもできる。

【0117】

ステップ340において、一実施例に係るコバルト－タングステン合金ナノワイヤの製造方法は、分離された合金ナノワイヤ331をアニーリング (annealing) することができる。

【0118】

一態様によれば、ステップ340において、一実施例に係るコバルト－タングステン合金ナノワイヤの製造方法は、25℃～600℃の温度で、形成された合金ナノワイヤをアニーリングすることができる。

【0119】

好ましくは、ステップ340において、一実施例に係るコバルト－タングステン合金ナノワイヤの製造方法は、600℃の温度で合金ナノワイヤ331をアニーリングすることができる。

【0120】

図4A乃至図4Hは、一実施例に係るコバルト－タングステン合金ナノワイヤのHRTEMイメージ及びSAEDイメージを示す。

10

【0121】

図4A乃至図4Hを参照すると、図4A乃至図4Hは、タングステン含量を互いに異ならせて形成された130nmの直径のコバルト－タングステン合金ナノワイヤに対する高解像度透過電子顕微鏡（high resolution transmission electron microscopy、HRTEM）イメージ、及び選択領域電子回折分析（selected area electron diffraction、SAED）イメージを示す。

【0122】

具体的には、図4A及び図4Bは、タングステン含量が0.0at.%であるコバルトナノワイヤのイメージを示し、図4C及び図4Dは、タングステン含量が3.5at.%であるコバルト－タングステン合金ナノワイヤのイメージを示し、図4E及び図4Fは、タングステン含量が7.5at.%であるコバルト－タングステン合金ナノワイヤのイメージを示し、図4G及び図4Hは、タングステン含量が25.1at.%であるコバルト－タングステン合金ナノワイヤのイメージを示す。

20

【0123】

図4A乃至図4Hによれば、コバルト－タングステン合金ナノワイヤは、タングステンの含量が増加するほど原子間の間隔が増加し、非晶質形態のナノワイヤが合成されることを確認できる。

【0124】

より具体的には、図4C、図4E及び図4Gに示されたSAEDイメージによれば、タングステン含量が3.5at.%であるコバルト－タングステン合金ナノワイヤは、多結晶構造を有することによって純粋なコバルトナノワイヤよりも結晶度の減少及び小さい粒子サイズを有することを確認でき、タングステン含量が15.8at.%に到達したとき、コバルト－タングステン合金ナノワイヤは、ナノ結晶構造（非晶質類似構造）及び多結晶構造を同時に有することを確認できる。

30

【0125】

また、タングステン含量が15.8at.%に到達したとき、コバルト－タングステン合金ナノワイヤは、図4Gに示されたようにぼやけたリングパターンを示し、これは、当該ナノワイヤがナノ結晶構造（非晶質類似構造）を有し、非晶質形態であることを意味することができる。

40

【0126】

図5A乃至図5Dは、一実施例に係るコバルト－タングステン合金ナノワイヤのXRD分析結果を説明するための図である。

【0127】

図5A乃至図5Dを参照すると、図5Aは、コバルト－タングステン合金ナノワイヤのXRD（x-ray diffraction）パターンを示し、図5Bは、コバルト－タングステン合金ナノワイヤのタングステン含量の変化によるピーク位置（peak position）の変化を示し、図5Cは、コバルト－タングステン合金ナノワイヤのタングステン含量の変化による（002）平面の面間距離（interplanar

50

d i s t a n c e) の変化を示し、図 5 D は、コバルト－タングステン合金ナノワイヤのタングステン含量の変化に応じて X R D 分析から誘導された結晶サイズ (g r a i n s i z e) の変化を示す。

【0128】

図 5 A によれば、一実施例に係るコバルト－タングステン合金ナノワイヤ及び純粋なコバルトナノワイヤはいずれも、h c p 構造を有することを確認できる。

【0129】

具体的には、純粋なコバルトナノワイヤは、結晶質 h c p 構造及び強い h c p (002) テクスチャーを示し、一実施例に係るコバルト－タングステン合金ナノワイヤは、タングステン含量が 8.5 a t % まで増加するときは、純粋なコバルトナノワイヤと類似の結晶質 h c p 構造が示され、h c p (002) テクスチャーも示されることを確認できる。

10

【0130】

また、一実施例に係るコバルト－タングステン合金ナノワイヤの 2 θ 値は、タングステン含量が 3.5 a t % ~ 8.5 a t % の範囲内で変化するとき、タングステン含量の変化に対応して変わることを確認できる。

【0131】

一実施例に係るコバルト－タングステン合金ナノワイヤに対する X R D ピークの位置の移動は、タングステンをコバルト格子 (l a t t i c e) に含ませ、置換合金を形成することによって発生し得る。

【0132】

20

隣接する 2 つの原子間の平均距離 (d_{avg}) は、下記数式 1 を用いて導出することができる。

【0133】

【数 1】

$$d_{avg} = 2[r_{Co} + (r_W - r_{Co}) \cdot X_W]$$

【0134】

ここで、r_{Co} 及び r_W は、それぞれ、コバルトとタングステンの原子の半径を示し、X_W は、タングステンの原子分率 (a t o m i c f r a c t i o n) を示す。

【0135】

30

また、X R D のピーク位置は、下記数式 2 のブラッグ式 (b r a g g e q u a t i o n) を用いて導出することができる。

【0136】

【数 2】

$$d_{avg} = \frac{\lambda}{2\sin\theta}$$

【0137】

ここで、2 θ は、ピーク位置を示し、

λ

40

は、

Cu Kα

波長を示す。

【0138】

さらに大きい原子で構成されたタングステンが、ホスト要素であるコバルトに入ると、ホスト要素の周囲に相当の応力が発生して電気的特性に大きな影響を及ぼす。具体的には、流入するタングステンの含量 (原子の数) が増加するに伴い、置換コバルト－タングステン合金が形成されるとき、平均距離 (d_{avg}) が増加し得る。

50

【0139】

言い換えると、一実施例に係るコバルト－タングステン合金ナノワイヤは、流入するタングステンの原子数が増加するに伴い、置換コバルト－タングステン合金が形成されるとき、隣接する2つの原子間の平均距離 (d_{avg}) が増加し、結果的に、XRDピーク的位置は、さらに小さい角度で移動することを確認できる。

【0140】

図5Bによれば、hcp Co (W) (002) の回折ピーク (diffraction peaks) は、タングステン含量が 0.0 at %、3.5 at %、7.5 at % 及び 8.5 at % であるとき、それぞれ、 44.5° 、 44.3° 、 44.1° 及び 44° と示される。

10

【0141】

また、図5Cによれば、XRDパターンから計算された平面間距離 $d(002)$ は、タングステン含量の増加に伴って線形的に増加することを確認することができ、 $d(002)$ 値の増加は、電気比抵抗の増加を意味することができる。

【0142】

図5Dは、Scherrer式を用いて計算された結晶粒のサイズを示し、図5Dによれば、一実施例に係るコバルト－タングステン合金ナノワイヤは、コバルト含量が 0 at % であるとき、結晶サイズは 38.2 nm であり、タングステン含量が増加するに伴って結晶サイズが減少することを確認できる。一方、一実施例に係るコバルト－タングステン合金ナノワイヤは、結晶サイズが 5 nm よりも小さい場合、非晶質類似構造 (amorphous-like structure) を示すことができる。

20

【0143】

すなわち、一実施例に係るコバルト－タングステン合金ナノワイヤは、タングステン含量が増加するに伴って結晶粒のサイズは小さくなり、特に、タングステン含量が 25.1 at % であるとき、結晶サイズが 4 nm 以下に減少し、非晶質類似構造 (ナノ結晶構造) を有することを確認できる。

【0144】

図6A乃至図6Eは、一実施例に係るコバルト－タングステン合金ナノワイヤのアニーリング温度による結晶性特性の変化を説明するための図である。

【0145】

図6A乃至図6Eを参照すると、図6Aは、タングステン含量が 25.1 at % であるコバルト－タングステン合金ナノワイヤのアニーリング温度によるXRD分析結果を示し、図6B乃至図6Eはそれぞれ、アニーリングを行っていない場合、 400°C でアニーリングを行った場合、 500°C でアニーリングを行った場合、及び 600°C でアニーリングを行った場合にそれぞれ対応するコバルト－タングステン合金ナノワイヤのSAEDパターンを示す。

30

【0146】

図6Aによれば、一実施例に係るコバルト－タングステン合金ナノワイヤは、 600°C でアニーリングを行うとき、コバルト－タングステン金属間化合物 (intermetallic compound) が形成されることで、電気比抵抗が減少し得、金属間化合物はXRDピーク位置に対応し得る。

40

【0147】

ここで、金属間化合物は、 $40.70^\circ \pm 0.3^\circ$ 、 $43.88^\circ \pm 0.3^\circ$ 及び $46.46^\circ \pm 0.3^\circ$ の 2θ で示され得る。

【0148】

より具体的には、一実施例に係るコバルト－タングステン合金ナノワイヤは、 400°C でアニーリングを行うとき、単一の広いXRDピークを示し、結晶性が低下したナノ結晶構造を示すことを確認できる。

【0149】

反面、一実施例に係るコバルト－タングステン合金ナノワイヤは、 600°C でアニーリ

50

ングを行うとき、 Co_3W 相の結晶化が起こり、多結晶のhcp Co_3W の回折パターンが示され、結晶性が非常に向上することを確認できる。

【0150】

また、一実施例に係るコバルト－タングステン合金ナノワイヤは、 600°C でアニーリングを行うとき、結晶サイズが 19.7 nm に著しく増加することを確認できるが、これは、固体溶解状態に存在する蒸着された状態から熱処理後、 Co_3W 合金ナノワイヤが形成されて、内部応力を減少させ、低い抵抗率に寄与するということを意味する。

【0151】

アニーリング温度によるコバルト－タングステン合金ナノワイヤの結晶サイズ (grain size) 及び変形率 (microstrain) は、下記表2のように導出することができる。

【0152】

【表2】

アニーリング温度($^\circ\text{C}$)	結晶サイズ, $D(\text{nm})$	変形率, $\varepsilon (\times 10^{-2})$
アズデポ (As-deposited)	2.24	4.12
400	2.94	3.12
500	3.77	2.43
600	19.7	0.54

【0153】

図6A乃至図6E及び表2によれば、一実施例に係るコバルト－タングステン合金ナノワイヤのアニーリングによる電気比抵抗の変化は、結晶サイズに反比例することを確認できる。

【0154】

具体的には、後述する図7Dによれば、一実施例に係るコバルト－タングステン合金ナノワイヤは、 400°C 及び 500°C でアニーリング後には、比抵抗値が $128.0\ \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 及び $120.0\ \mu\Omega \cdot \text{cm}$ に減少し、 600°C でアニーリング後には、比抵抗値が $87.5\ \mu\Omega \cdot \text{cm}$ に非常に減少することを確認することができ、このようなアニーリング後の比抵抗値の減少は、結晶サイズの増加及び残留応力の放出に起因し得る。

【0155】

また、一実施例に係るコバルト－タングステン合金ナノワイヤの変形率 (microstrain) も、 $4.12 (10^{-2})$ から $0.54 (10^{-2})$ に非常に減少することを確認できる。

【0156】

図7A乃至図7Dは、一実施例に係るコバルト－タングステン合金ナノワイヤの組成、ナノワイヤの直径及びアニーリング温度による電気的特性の変化を説明するための図である。

【0157】

図7A乃至図7Dを参照すると、図7Aは、タングステン含量が $3.5\text{ at. \%}$ であるコバルト－タングステン合金ナノワイヤの電流 (I) - 電圧 (V) 曲線を示し、図7Bは、コバルト－タングステン合金ナノワイヤのタングステン含量の変化による電気比抵抗の変化を示し、図7Cは、タングステン含量がそれぞれ $0.0\text{ at. \%}$ 、 $7.5\text{ at. \%}$ 及び $25.1\text{ at. \%}$ であるコバルト－タングステン合金ナノワイヤの直径の変化による電気比抵抗の変化を示し、図7Dは、タングステン含量が $25.1\text{ at. \%}$ であるコバル

トータングステン合金ナノワイヤのアニーリング温度の変化による電気比抵抗の変化を示す。

【0158】

図7Aによれば、コバルトータングステン合金ナノワイヤの電流は、電圧に応じて線形に増加し、I-V曲線を通じて算出された比抵抗の値は $81\mu\Omega\cdot\text{cm}$ と示された。

【0159】

また、図7Bによれば、コバルトータングステン合金ナノワイヤは、コバルト含量が0at.%であるとき、比抵抗値が $9.4\mu\Omega\cdot\text{cm}$ と示され、コバルト含量が3.5at.%であるとき、比抵抗値が $72.3\mu\Omega\cdot\text{cm}$ に急激に増加することを確認でき、最終的にコバルト含量が25.1at.%まで増加すると、比抵抗値が $133.8\mu\Omega\cdot\text{cm}$ まで増加することを確認できる。

10

【0160】

すなわち、コバルトータングステン合金ナノワイヤは、タングステン含量が増加するほど、比抵抗の値が持続的に増加する傾向を示すが、比抵抗の値が最も大きいときにも、TaN素材($160\mu\Omega\cdot\text{cm}\sim 400\mu\Omega\cdot\text{cm}$)よりは比抵抗が低いものと示された。

【0161】

図7Cによれば、一実施例に係るコバルトータングステン合金ナノワイヤは、タングステン含量とは関係なく、直径が減少すると比抵抗が増加することを確認でき、特に、タングステン含量が25.1at.%であり、直径が30nmであるとき、比抵抗の値が $170\mu\Omega\cdot\text{cm}$ に増加することを確認できる。

20

【0162】

しかし、一実施例に係るコバルトータングステン合金ナノワイヤは、依然としてTaN素材($500\mu\Omega\cdot\text{cm}\sim 1,000\mu\Omega\cdot\text{cm}$; 30nmの厚さ)よりは比抵抗が低いものと示された。

【0163】

図7Dによれば、一実施例に係るコバルトータングステン合金ナノワイヤは、アニーリング温度が500℃まで増加するに伴い、比抵抗の値は次第に減少し、600℃で熱処理時に比抵抗の値は、 $120.0\mu\Omega\cdot\text{cm}$ から $87.5\mu\Omega\cdot\text{cm}$ に大きく減少することを確認できる。

【0164】

30

図8A乃至図8Cは、一実施例に係るコバルトータングステン合金ナノワイヤの適用例を説明するための図である。

【0165】

図8A乃至図8Cを参照すると、図8Aは、BEOL(back end of line)層及びFEOL(front end of line)層を含む半導体素子800を示し、図8Bは、半導体素子800のBEOL層に備えられる金属配線層(metal line)810及びビア(via)820を示し、図8Cは、金属層811、ライナー(liner)812、バリア(barrier)813及び誘電体層(dielectric)814を含む金属配線層(metal line)810を示す。

【0166】

40

例えば、図8Bに示された参照符号830のデバイスはトランジスタ素子であってもよく、金属層811は、銅、コバルト及びタングステンのうちの少なくとも1つの金属を含むことができる。

【0167】

具体的には、一実施例に係るコバルトータングステン合金ナノワイヤは、半導体素子800のBEOL層に備えられた金属配線層810、ビア820及びコンタクト(contact)のうちの少なくとも1つに対して、バリア及びライナーのうちの少なくとも1つとして適用され得る。

【0168】

例えば、一実施例に係るコバルトータングステン合金ナノワイヤは、金属配線層810

50

の金属層 8 1 1 上に形成されるライナー 8 1 2 及びバリア 8 1 3 として適用されてもよい。

【0 1 6 9】

言い換えると、一実施例に係るコバルト－タングステン合金ナノワイヤは、既存の銅金属配線上に形成される T a ライナー及び T a N バリアを代替することができ、これを通じて、銅金属配線の急激な抵抗増加を防止して、バリア／ライナーの二重層の厚さを減少させることができる。

【0 1 7 0】

結局、本発明を用いると、電気めっき法を用いて、非晶質構造及び低い電気比抵抗を有するコバルト－タングステン合金ナノワイヤを提供することができる。

10

【0 1 7 1】

また、金属配線の低誘電率誘電体への拡散を防止するバリア及び金属配線のめっきのためのライナーとして作用することで、単一層で金属配線工程に使用できるコバルト－タングステン合金ナノワイヤを提供することができる。

【0 1 7 2】

以上のように、実施例が、たとえ限定された図面によって説明されたが、当該技術分野における通常の知識を有する者であれば、前記の記載から様々な修正及び変形が可能である。例えば、説明された技術が説明された方法と異なる順序で行われたり、及び／又は説明されたシステム、構造、装置、回路などの構成要素が説明された方法と異なる形態で結合又は組み合わせられたり、他の構成要素又は均等物によって代替又は置換されたりしても適切な結果が達成され得る。

20

【0 1 7 3】

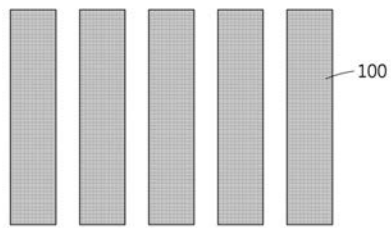
したがって、他の具現、他の実施例及び特許請求の範囲と均等なものも、後述する特許請求の範囲の範囲に属する。

【符号の説明】

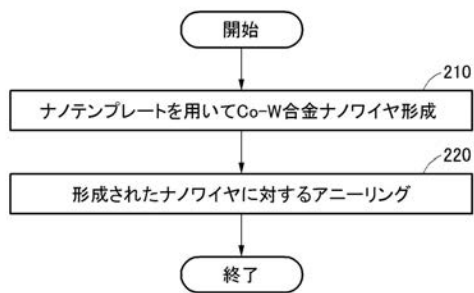
【0 1 7 4】

1 0 0 コバルト－タングステン合金ナノワイヤ

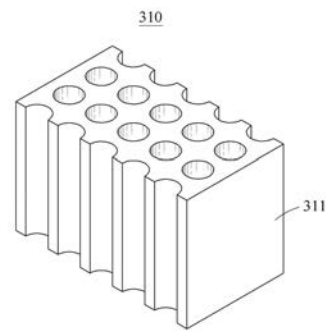
【図 1】



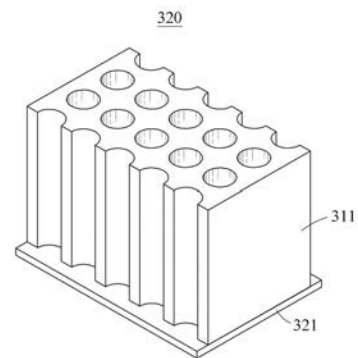
【図 2】



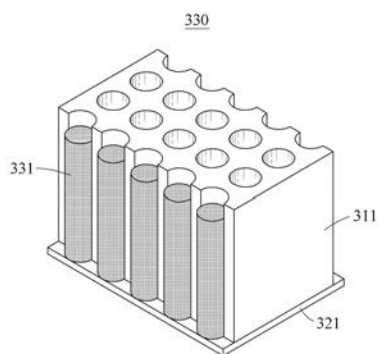
【図 3 A】



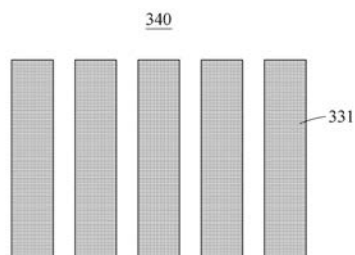
【図 3 B】



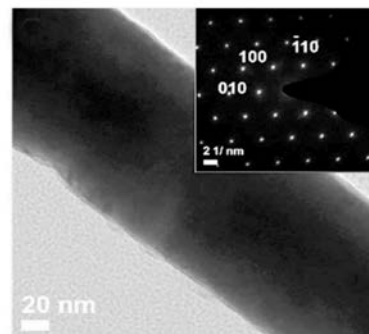
【図 3 C】



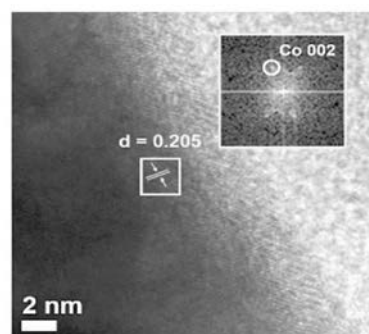
【図 3 D】



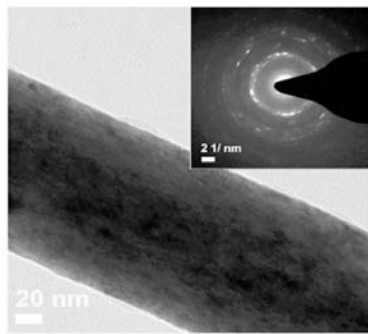
【図 4 A】



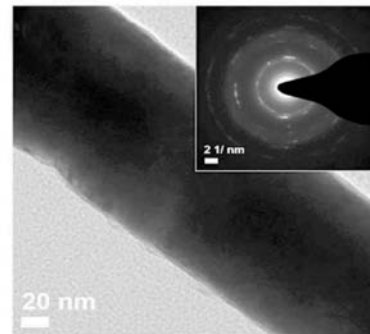
【図 4 B】



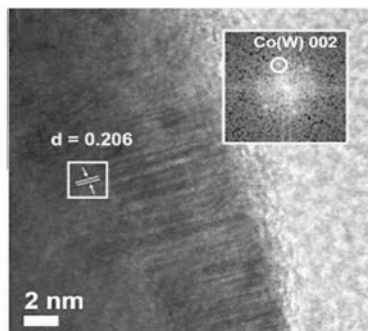
【図 4 C】



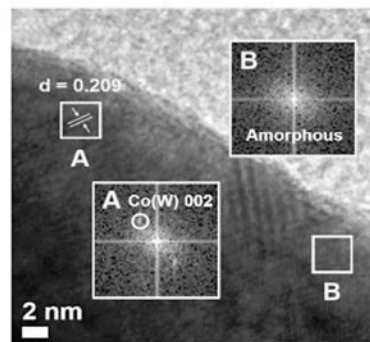
【図 4 E】



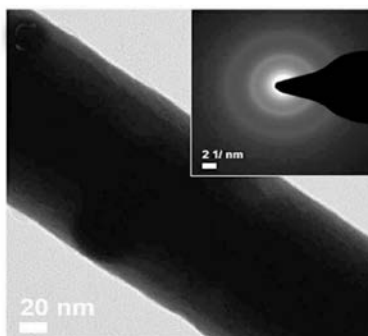
【図 4 D】



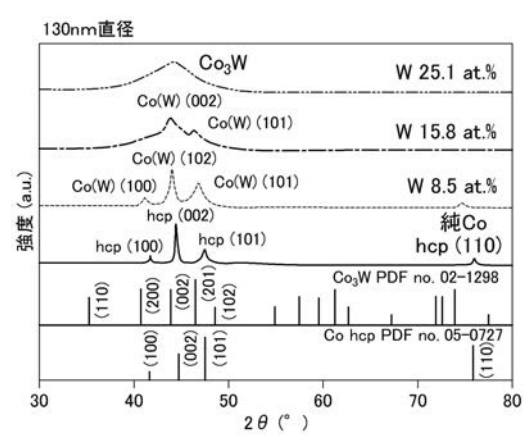
【図 4 F】



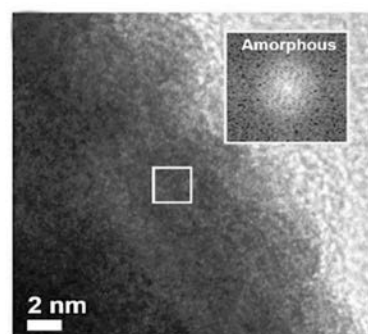
【図 4 G】



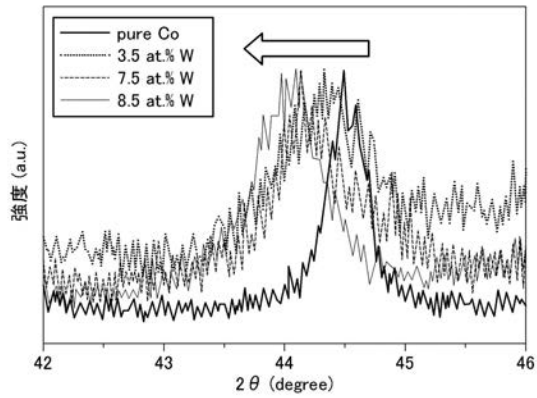
【図 5 A】



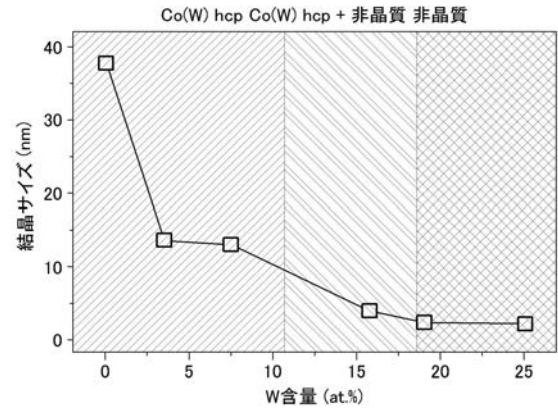
【図 4 H】



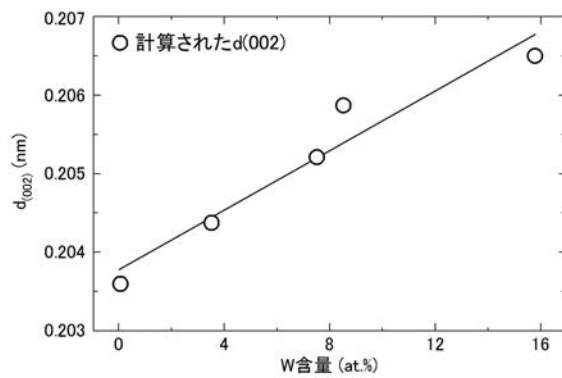
【図 5 B】



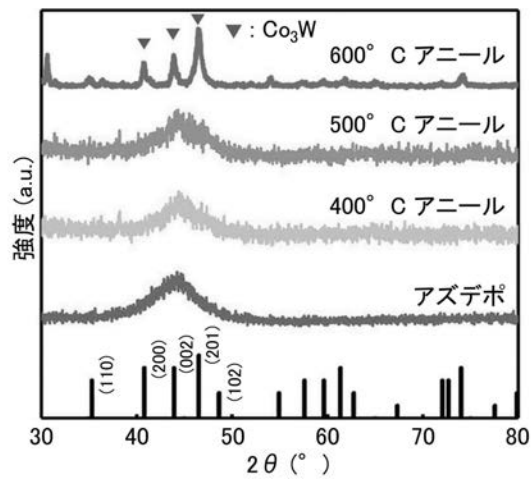
【図 5 D】



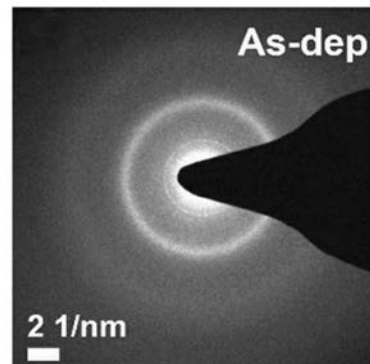
【図 5 C】



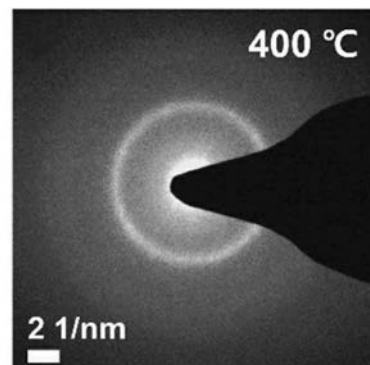
【図 6 A】



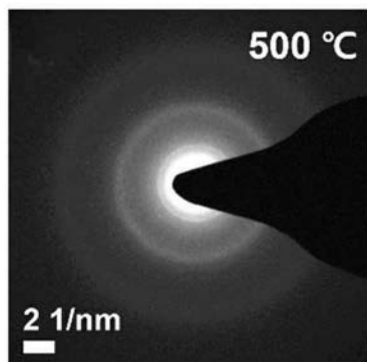
【図 6 B】



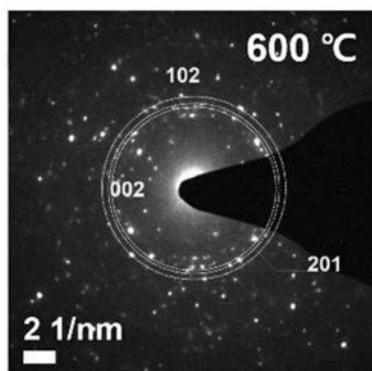
【図 6 C】



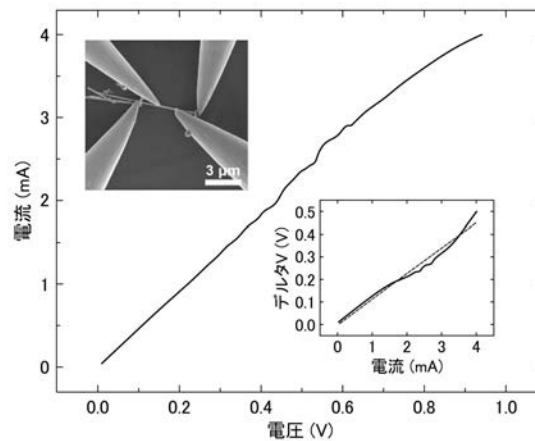
【図 6 D】



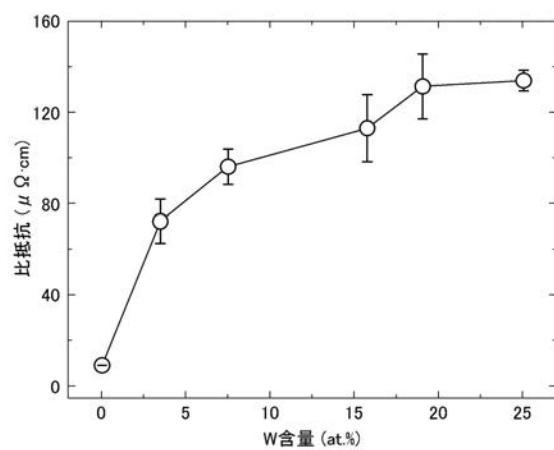
【図 6 E】



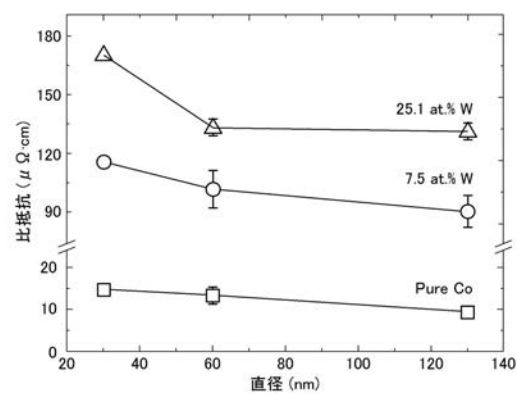
【図 7 A】



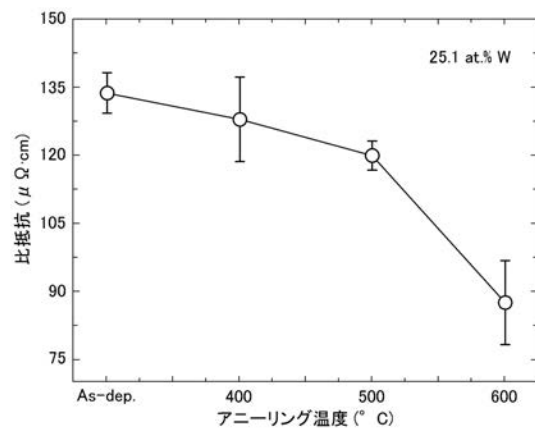
【図 7 B】



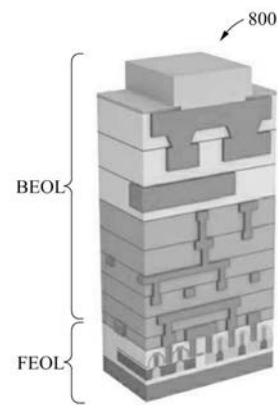
【図 7 C】



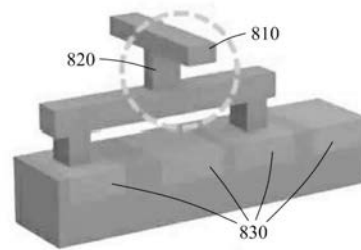
【図 7 D】



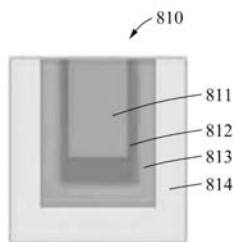
【図 8 A】



【図 8 B】



【図 8 C】



【手続補正書】

【提出日】令和3年10月19日(2021.10.19)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

タングステンの含量が19.1～25.1at.%であり、非晶質類似構造(amorphous-like structure)の結晶構造を有し、400℃でアニーリングを行うとき、単一の広いXRD(x-ray diffraction)ピークを示し、結晶性が低下したナノ結晶構造を示す、コバルト-タングステン合金ナノワイヤ。

【請求項2】

コバルト-タングステン金属間化合物(intermetallic compound)が形成されている、請求項1に記載のコバルト-タングステン合金ナノワイヤ。

【請求項3】

金属間化合物は、XRD(x-ray diffraction)分析時、 $40.70^{\circ} \pm 0.3^{\circ}$ 、 $43.88^{\circ} \pm 0.3^{\circ}$ 及び $46.46^{\circ} \pm 0.3^{\circ}$ の 2θ で示されることを特徴とする、請求項2に記載のコバルト-タングステン合金ナノワイヤ。

【請求項4】

半導体素子のBEOL(back end of line)層に備えられたビア(via)、コンタクト(contact)及び金属配線層(metal line)のうちの少なくとも1つに、バリア(barrier)及びライナー(liner)のうちの少なくとも1つとして適用されることを特徴とする、請求項1に記載のコバルト-タングステン合金ナノワイヤ。

【請求項5】

前記金属配線層の金属層上に形成される前記バリア及び前記ライナーとして適用されることを特徴とする、請求項4に記載のコバルト-タングステン合金ナノワイヤ。

【請求項6】

ナノテンプレート上に、電気めっき法を用いてコバルト-タングステン(Co-W)合金ナノワイヤを形成するステップと、

前記形成された合金ナノワイヤをアニーリングするステップとを含み、

前記合金ナノワイヤを形成するステップは、

タングステンの含量を19.1～25.1at.%に調節して、前記合金ナノワイヤの結晶構造を非晶質類似構造(amorphous-like structure)に制御する、コバルト-タングステン合金ナノワイヤの製造方法。

【請求項7】

前記アニーリングするステップは、前記アニーリングを介してコバルト-タングステン金属間化合物(intermetallic compound)を形成して、電気比抵抗を減少させることを特徴とする、請求項6に記載のコバルト-タングステン合金ナノワイヤの製造方法。

【請求項8】

前記アニーリングするステップは、 $25^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ の温度でアニーリングを行うことを特徴とする、請求項6に記載のコバルト-タングステン合金ナノワイヤの製造方法。

【請求項9】

前記合金ナノワイヤを形成するステップは、コバルトと前記タングステンの同時還元のために $1.25\text{mA}/\text{cm}^2 \sim 5.00\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度が印加される環境で、前記電気めっき法を用いて前記コバルト-タングステン合金ナノワイヤを形成することを特徴とする、請求項6に記載のコバルト-タングステン合金ナノワイヤの製造方法。

【請求項 10】

前記合金ナノワイヤを形成するステップは、前記タングステンの前駆体濃度を 0.20 mol L^{-1} に調節し、電流密度を 5.00 mA/cm^2 に調節して、前記タングステンの含量を制御することを特徴とする、請求項 6 に記載のコバルト-タングステン合金ナノワイヤの製造方法。

【請求項 11】

前記ナノテンプレートは、ポリカーボネート膜（polycarbonate membrane、PCM）または陽極酸化アルミニウム（anodic aluminum oxide、AAO）を含み、少なくとも 1 つ以上のナノ多孔性トラックが形成されることを特徴とする、請求項 6 に記載のコバルト-タングステン合金ナノワイヤの製造方法。

【請求項 12】

前記ナノテンプレートから前記アニーリングされた合金ナノワイヤを分離するステップをさらに含むことを特徴とする、請求項 6 に記載のコバルト-タングステン合金ナノワイヤの製造方法。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
H 0 1 L	21/28	(2006.01)	H 0 1 L 21/288	E
H 0 1 L	21/3205	(2006.01)	H 0 1 L 21/28	3 0 1 R
H 0 1 L	21/768	(2006.01)	H 0 1 L 21/88	M
H 0 1 L	23/532	(2006.01)	C 2 5 D 5/02	D
C 2 5 D	5/02	(2006.01)	C 2 2 C 19/07	M
C 2 2 C	19/07	(2006.01)		

(72)発明者 金 永根
大韓民国、0 6 0 0 9、ソウル、カンナムーグ、6 1ーギル、アプグジョンーロ、3 7、7 2ー1
1 0 9

(72)発明者 劉 恩旻
大韓民国、0 2 8 5 7、ソウル、ソンプクーグ、アナムーロ、4 5、ナンバー 5 0 1

(72)発明者 文 俊煥
大韓民国、0 2 8 7 4、ソウル、ソンプクーグ、ボムンサーギル、1 1 1、1 1 0ー1 4 0 4

(72)発明者 全 柔常
大韓民国、0 5 8 2 0、ソウル、ソンプクーグ、ドンナムーロ、2 2 5、1 0 3ー1 3 0 1

F ターム(参考) 4K023 AB19 BA06 BA16 CA09 CB03 DA06 DA07
4K024 AA14 AA15 AA16 AB01 AB15 AB19 BB09 CA01 CA06 DA09
DB01 FA05 FA23 GA16
4M104 BB04 DD52 DD79 HH16
5F033 HH15 PP27 QQ73 WW03 WW04 XX10