

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁷
H01L 21/205

(45) 공고일자 2005년03월30일
(11) 등록번호 10-0479519
(24) 등록일자 2005년03월21일

(21) 출원번호 10-2002-0016620
(22) 출원일자 2002년03월27일

(65) 공개번호 10-2002-0076184
(43) 공개일자 2002년10월09일

(30) 우선권주장 09/820,227 2001년03월27일 미국(US)

(73) 특허권자 샤프 가부시키가이샤
일본 오사카후 오사카시 아베노구 나가이쵸 22방 22고

(72) 발명자 주앙웨이웨이
미국98683워싱턴주벤쿠버사우쓰이스트18번가스트리트18806

차네스키로렌스조엘
미국98682워싱턴주벤쿠버노쓰이스트227번가애브뉴8115

에반스데이비드러셀
미국97007오레곤주비버튼사우쓰웨스트179번가스트리트7574

수생텅
미국98607워싱턴주케마스노쓰웨스트트로트코트2216

(74) 대리인 특허법인코리아나

심사관 : 이강하

(54) 고접착성 구리 박막을 금속 질화물 기판 상에 증착시키는방법

요약

구리 금속 박막을 기판 상에 화학 기상 증착시키는 방법은 구리 금속 박막이 증착될 기판을 화학 기상 증착 챔버 내에서 가열하고; (α-메틸스티렌)Cu(I)(hfac) [식중 hfac는 헥사플루오로아세틸아세토네이트이다] 및 (hfac)Cu(II)L [식중 L은 알켄이다]의 화합물인, 구리 금속 함유 전구체를 기화시키고; 기화된 전구체를 가열된 기판에 인접하도록 화학 기상 증착 챔버 내로 도입하며; 기화된 전구체를 기판 상에서 응축시킴으로써 구리 금속을 기판 상에 증착시키는 것을 포함한다. 구리 금속 박막의 화학 기상 증착에서 사용하기 위한 구리 금속 전구체는 (α-메틸스티렌)Cu(I)(hfac) [식중 hfac는 헥사플루오로아세틸아세토네이트이다] 및 (hfac)Cu(II)L [식중 L은 1-펜텐, 1-헥센 및 트리메틸비닐실란으로 구성되는 알켄 군으로부터 선택되는 알켄이다]의 화합물이다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 구리 박막의 형성, 특히 휘발성 전구체 및 CVD를 사용하여 질화물-기재의 기판 상에 구리 박막을 형성시키는 것에 관한 것이다.

~ 1.7 $\mu\Omega\text{-cm}$ 의 낮은 전기 저항률 및 전하이동에 대한 높은 저항으로 인해, 구리 박막을 형성시키기 위한 CVD의 사용은 많은 관심을 끌고 있다. 구리 박막은 IC 장치에서 금속 인터커넥션 물질로 사용하기에 이상적인 것으로 간주된다.

구리 박막의 CVD를 위한 기술에는 안정하고 휘발성인 전구체로, 바람직하게는 액체 형태인 전구체의 사용이 요구된다. 상업적인 관점에서, 전구체 비용은 적당하여야 한다. 생성된 박막은 금속-질화물이 코팅된 기판에 대한 양호한 접착성, 낮은 저항률, 즉 < 1.8 $\mu\Omega\text{-cm}$, 표면 구조물 및 불규칙물에 대한 우수한 일치성, 및 양호한 전기이동 저항을 가져야 한다. CVD 가공에서, 구리 전구체는 적당한 증착율을 유지하기에 충분한 높은 증기 압력을 가져야 할 뿐만 아니라, CVD 액체 운송 라인 또는 기화기 내에서의 어떠한 분해도 없이 증착 온도에서 안정하여야 한다.

구리 박막은, [Beach 등, Chem. Mater., Vol. 2, pp. 216-219 (1990)]에 기재된 바와 같이, 임의의 다수의 구리 전구체, 예컨대 $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{PR}_3)$ [식중 R = 메틸, 에틸 또는 부틸]을 사용하여 CVD를 통해 제조할 수 있다. Hampden-Smith 등은 $(\text{tert-BuO})\text{Cu}(\text{PMe}_3)$ 를 사용하여 유사한 결과를 획득하였다 [Chem. Mater., Vol. 2, p636 (1990)]. 그러나, 앞서 기술된 박막은 생성된 박막을 마이크로프로세서에서 인터커넥터로서 사용할 수 없도록 하는 탄소 및 인의 충분한 오염물을 함유한다.

1990년대 초반의 구리 전구체 연구는 일련의 구리(I) 플루오르화 β -디케토네이트 착물의 평가에 초점을 맞추었으며, 이어서 이것은 구리 금속 박막의 CVD에서 사용하기에 허용가능한 원으로 입증되었다. 구리(I) 플루오르화 β -디케토네이트 착물은 Doyle의 미국 특허 제 4,385,005 호 (*Process for separating unsaturated hydrocarbons using copper or silver complexes with fluorinated diketonates*, 1983년 5월 24일 허여) 및 제 4,425,281 호 (*Copper or silver complexes with fluorinated diketones and unsaturated ligands*, 1984년 1월 10일 허여)에서 최초로 합성되었고, 상기 특허에는 합성 방법 및 불포화 유기 탄화수소의 분리에서의 응용이 기술되어 있다. [Doyle 등, Organometallics, Vol. 4, p. 830 (1985)].

미국 특허 제 5,096,737 호 (Baum 등, *Ligand stabilized + 1 metal β -diketonate coordination complexes and their use in chemical vapor deposition of metal thin films*, 1992년 3월 17일 허여)에는 CVD 구리 박막 제조를 위한 구리 전구체로서의 구리(I) 플루오르화 β -디케토네이트 착물의 용도가 기술되어 있다. [Baum 등, Chem. Mater., Vol. 4, p365 (1992)] 및 [Baum 등, J. Electrochem. Soc., 1993, Vol. 140, No. 1., 154-158 (1993)]에 기재된 바와 같이, 후속 연구에는 $\text{Cu}(\text{hfac})(\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3)$ 의 용도가 기술되어 있다. 이러한 전구체를 사용하여 CVD를 통해 구리 박막을 제조하였다.

1,6-디메틸 1,5-시클로옥타디엔 구리(I) 헥사플루오로아세틸아세토네이트와 혼합된 1,5-디메틸 1,5-시클로옥타디엔 구리(I) 헥사플루오로아세틸아세토네이트 ((DMCOD)Cu(hfac)), 및 헥신 구리(I) 헥사플루오로아세틸아세토네이트 ((HYN)Cu(hfac))를 포함하는 기타 잠재적인 전구체가 광범위하게 평가되었다. (DMCOD)Cu(hfac)를 사용하여 증착된 구리 박막은 금속 및 금속 질화물 기판에 대해 양호한 접착성을 나타냈지만, 이들은 약 2.5 $\mu\Omega\text{-cm}$ 의 저항률을 갖고, 또한 증착율이 낮다. (HYN)Cu(hfac)는 TiN 기판에 대한 불량한 접착으로 인해 문제가 있고, 허용할 수 없는 약 2.1 $\mu\Omega\text{-cm}$ 의 저항률을 갖는다.

또다른 화합물인 부틴 구리(I)(hfac) ((BUY)Cu(hfac))는 약 1.93 $\mu\Omega\text{-cm}$ 의 낮은 저항률을 갖는 구리 박막을 제공하지만, 박막은 불량한 접착성을 나타내고, 전구체가 비교적 고가이며 실온에서 고체이다.

[Norman 등, Journal de Physique IV, Vol. 1., C2-271-278, 1991년 9월] 및 미국 특허 제 5,085,731 호 (*Volatile liquid precursors for the chemical vapor deposition of copper*, 1992년 2월 4일 허여)에 기재된 바와 같은 $\text{Cu}(\text{hfac})(\text{TMVS})$ 전구체 [식중 TMVS = 트리메틸비닐실란]의 제공으로, 성질이 개선된 구리 박막이 생성되었다. 액체 $\text{Cu}(\text{hfac})(\text{TMVS})$ 를 사용하여 증착된 구리 박막은 저항률이 낮고, 기판에 적당히 접착성이다. 이러한 특정 전구체는 몇몇 경우에 CVD에 의한 구리 박막 형성에 사용되었으나, 전구체는 안정성의 부족, 바람직한 접착성보다 불량함, 및 TMVS 안정화제가 고가의 화합물임으로 인한 고가의 비용과 같은 일부 단점을 여전히 나타낸다. 상기 것들은 실험실 공정에서 순수한 구리 박막의 증착을 보고하였다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

구리 금속 박막을 기판 상에 화학 기상 증착시키는 방법은 구리 금속 박막이 증착될 기판을 화학 기상 증착 챔버 내에서 가열하고; (α -메틸스티렌)Cu(I)(hfac) [식중 hfac는 헥사플루오로아세틸아세토네이트이다] 및 (hfac)Cu(II)L [식중 L은 알켄이다]의 화합물인, 구리 금속 함유 전구체를 기화시키고; 기화된 전구체를 가열된 기판에 인접하도록 화학 기상 증착 챔버 내로 도입하며; 기화된 전구체를 기판 상에서 응축시킴으로써 구리 금속을 기판 상에 증착시키는 것을 포함한다.

구리 금속 박막의 화학 기상 증착에서 사용하기 위한 구리 금속 전구체는 (α -메틸스티렌)Cu(I)(hfac) [식중 hfac는 헥사플루오로아세틸아세토네이트이다] 및 (hfac)Cu(II)L [식중 L은 1-펜텐, 1-헥센 및 트리메틸비닐실란으로 구성되는 알켄 군으로부터 선택되는 알켄이다]의 화합물이다.

본 발명의 목표는 주위 온도에서 안정하고 액체이며, 비교적 저가인 구리 박막 CVD 전구체를 제공하는 것이다.

본 발명의 또다른 목표는 하부의 기판, 특히 질화물 성분을 갖는 기판에 대한 접착성이 양호한 구리 박막이 생성되도록 하는 구리 박막 CVD 전구체를 제공하는 것이다.

본 발명의 추가적인 목표는 바람직한 전기적 성질을 갖는 구리 박막이 생성되도록 하는 구리 박막 CVD 전구체를 제공하는 것이다.

이러한 본 발명의 개요 및 목표는 본 발명의 특징을 빨리 이해할 수 있도록 제공된다.

발명의 구성 및 작용

본 발명의 방법에서 사용되는 전구체는 (α-메틸스티렌)Cu(I)(hfac) [식중 hfac는 헥사플루오로아세틸아세토네이트이다] 및 (hfac)Cu(I)L [식중 L은 알켄, 예컨대 1-펜텐, 1-헥센 및 트리메틸비닐실란이다]의 혼합물에 의해 형성된다. (α-메틸스티렌)Cu(I)(hfac)을 고휘발성 구리 전구체인 (hfac)Cu(I)L에 첨가함으로써, 금속 질화물 기판에 대한 접착성이 매우 높은 구리 박막이 제조된다. 2 내지 3 개의 웨이퍼의 챔버 상태조절 후, 혼합물을 세정된 CVD 기화기, 샤워헤드 및 반응기에 적용할 수 있다.

본 발명의 전구체의 한 예는 10 % (w/w)의 (α-메틸스티렌)Cu(I)(hfac) 및 90 % (w/w)의 (hfac)Cu(I)TMVS의 혼합물이다. 본 발명의 전구체의 또다른 예는 10 % (w/w)의 (α-메틸스티렌)Cu(I)(hfac) 및 90 % (w/w)의 (hfac)Cu(I)1-펜텐의 혼합물이다.

CVD 챔버 내의 상태는 65 °C의 기화 온도, 65 °C의 샤워헤드 온도, 190 °C의 증착 온도, 0.5 토르의 증착 챔버 압력, 100 sccm의 헬륨 캐리어 기체 유속, 2.5 sccm의 습윤 헬륨 버블링 기체 유속, 및 20 mm의 샤워헤드와 웨이퍼 간의 거리이다.

발명의 효과

본 발명의 전구체를 사용하여 상기 방법에 의해 형성된 구리 박막은 특히 금속 질화물 기판, 예컨대 질화티탄 및 질화탄탈에 대한 높은 접착성, 및 약 1.9 μΩ-cm의 저항률을 나타낸다. 전구체 물질은 안정하고, 비교적 저가이다. 전구체는 IC 내의 금속화 및 인터커넥트를 위한 양 구리 시드층 (seed layer)의 공업용 제조 및 구리박막층의 CVD에 적절하다.

이와 같이, 고접착성 구리 박막을 금속 질화물 기판 상에 증착시키기 위한 방법 및 화학적 전구체가 기재된다. 이의 추가적인 변화 및 개질이 첨부된 청구항에 정의된 바와 같은 본 발명의 범주 내에서 이루어질 수 있다는 것이 명백할 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

구리 금속 박막을 기판 상에 화학 기상 증착시키는 방법으로, 구리 금속 박막이 증착될 기판을 화학 기상 증착 챔버 내에서 가열하고; (α-메틸스티렌)Cu(I)(hfac) [식중 hfac는 헥사플루오로아세틸아세토네이트이다] 및 (hfac)Cu(I)L [식중 L은 알켄이다]의 화합물인, 구리 금속 함유 전구체를 기화시키고; 기화된 전구체를 가열된 기판에 인접하도록 화학 기상 증착 챔버 내로 도입하며; 기화된 전구체를 기판 상에서 응축시킴으로써 구리 금속을 기판 상에 증착시키는 것을 포함하는 방법.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 기화 단계가 알켄을 1-펜텐, 1-헥센 및 트리메틸비닐실란으로 구성되는 알켄 군으로부터 선택하는 것을 포함하는 방법.

청구항 3.

제 1 항에 있어서, 상기 기화 단계가 전구체 화합물을 약 10 중량%의 (α-메틸스티렌)Cu(I)(hfac) 및 약 90 중량%의 (hfac)Cu(I)L의 비로 혼합하는 것을 포함하는 방법.

청구항 4.

제 1 항에 있어서, 챔버 내의 상태는 기화 단계에서의 액체 전구체를 기화시키는 기화 온도가 약 65 °C이고, 샤워헤드 온도는 약 65 °C이며, 주위 증착 온도는 약 190 °C이고, 챔버 내의 압력은 약 0.5 토르이고, 헬륨 캐리어 기체 유속은 약 100 sccm이며, 습윤 헬륨 버블링 기체 유속은 약 2.5 sccm이고, 샤워헤드와 웨이퍼 간의 거리는 약 20 mm인 챔버 상태를 유지하는 것을 포함하는 방법.

청구항 5.

구리 금속 박막을 기판 상에 화학 기상 증착시키는 방법으로, 구리 금속 박막이 증착될 기판을 화학 기상 증착 챔버 내에서 가열하고; (α -메틸스티렌)Cu(I)(hfac) [식중 hfac는 헥사플루오로아세틸아세토네이트이다] 및 (hfac)Cu(I)L [식중 L은 1-펜텐, 1-헥센 및 트리메틸비닐실란으로 구성되는 알켄 군으로부터 선택되는 알켄이다]의 화합물인, 구리 금속 함유 전구체를 기화시키며, 이때 전구체 화합물은 약 10 중량%의 (α -메틸스티렌)Cu(I)(hfac) 및 약 90 중량%의 (hfac)Cu(I)L의 비로 이루어지고; 기화된 전구체를 가열된 기판에 인접하도록 화학 기상 증착 챔버 내로 도입하고; 기화된 전구체를 기판 상에서 응축시킴으로써 구리 금속을 기판 상에 증착시키는 것을 포함하는 방법.

청구항 6.

제 5 항에 있어서, 챔버 내의 상태는 기화 단계에서의 액체 전구체를 기화시키는 기화 온도가 약 65 °C이고, 샤워헤드 온도는 약 65 °C이며, 주위 증착 온도는 약 190 °C이고, 챔버 내의 압력은 약 0.5 토르이고, 헬륨 캐리어 기체 유속은 약 100 sccm이며, 습윤 헬륨 버블링 기체 유속은 약 2.5 sccm이고, 샤워헤드와 웨이퍼 간의 거리는 약 20 mm인 챔버 상태를 유지하는 것을 포함하는 방법.

청구항 7.

구리 금속 박막의 화학 기상 증착에서 사용하기 위한 구리 금속 전구체로, (α -메틸스티렌)Cu(I)(hfac) [식중 hfac는 헥사플루오로아세틸아세토네이트이다] 및 (hfac)Cu(I)L [식중 L은 1-펜텐, 1-헥센 및 트리메틸비닐실란으로 구성되는 알켄 군으로부터 선택되는 알켄이다]의 화합물을 포함하는 구리 금속 전구체.

청구항 8.

제 7 항에 있어서, 상기 화합물이 약 10 중량%의 (α -메틸스티렌)Cu(I)(hfac) 및 약 90 중량%의 (hfac)Cu(I)L의 비로 이루어지는 구리 금속 전구체.

청구항 9.

제 7 항에 있어서, 챔버 내의 상태는 기화 단계에서의 액체 전구체를 기화시키는 기화 온도가 약 65 °C이고, 샤워헤드 온도는 약 65 °C이며, 주위 증착 온도는 약 190 °C이고, 챔버 내의 압력은 약 0.5 토르이고, 헬륨 캐리어 기체 유속은 약 100 sccm이며, 습윤 헬륨 버블링 기체 유속은 약 2.5 sccm이고, 샤워헤드와 웨이퍼 간의 거리는 약 20 mm인 화학 기상 증착 챔버 내에서 기판 상에 증착되는 구리 금속 전구체.