



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년10월29일
(11) 등록번호 10-0865724
(24) 등록일자 2008년10월22일

(51) Int. Cl.

H01L 21/203 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2002-0038061

(22) 출원일자 2002년07월02일

심사청구일자 2007년06월21일

(65) 공개번호 10-2004-0003386

(43) 공개일자 2004년01월13일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020010073825 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

주식회사 하이닉스반도체

경기 이천시 부발읍 아미리 산136-1

(72) 발명자

황의성

경기도수원시팔달구영통동신나무실신원아파트642-602

(74) 대리인

특허법인 신성

전체 청구항 수 : 총 6 항

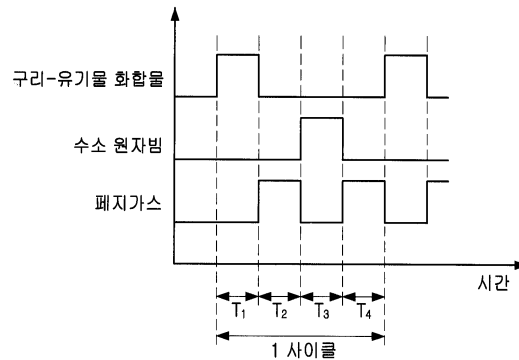
심사관 : 이별섭

(54) 구리막의 원자층증착법

(57) 요약

본 발명은 웨이퍼의 오염이나 표면 산화를 방지하면서 물리기상증착법 및 화학기상증착법에 의한 얇은 시드층 형성의 어려움을 극복하는데 적합한 구리막의 원자층증착법을 제공하기 위한 것으로, 본 발명은 반응기 내에 기판을 로딩시키는 단계; 상기 반응기 내에 구리전구체를 공급하여 상기 기판 상에 상기 구리전구체를 화학흡착시키는 단계; 상기 구리전구체 중 미반응 구리전구체를 퍼지시키는 단계; 상기 반응기내에 수소원자빔을 공급하여 상기 화학흡착된 구리전구체와의 반응을 유도하여 구리막을 증착하는 단계; 및 상기 구리전구체와 상기 수소원자빔의 반응부산물을 퍼지시키는 단계를 포함한다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

반응기 내에 기관을 로딩시키는 단계;

상기 반응기 내에 구리전구체를 공급하여 상기 기관 상에 상기 구리전구체를 화학흡착시키는 단계;

상기 구리전구체 중 미반응 구리전구체를 퍼지시키는 단계;

상기 반응기내에 수소원자빔을 공급하여 상기 화학흡착된 구리전구체와의 반응을 유도하여 구리막을 증착하는 단계; 및

상기 구리전구체와 상기 수소원자빔의 반응부산물을 퍼지시키는 단계를 포함하는 구리막의 원자층 증착법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 수소원자빔은, 구리 튜브나 구리 와이어를 가열하여 수소분자를 수소원자로 분해시켜 공급하는 것을 특징으로 하는 구리막의 원자층 증착법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 수소원자빔은, 리모트 플라즈마를 이용하여 공급하는 것을 특징으로 하는 구리막의 원자층 증착법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 구리전구체는 구리-유기물화합물 또는 구리할로젠화합물을 이용함을 특징으로 하는 구리막의 원자층 증착법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 반응기는 10^{-3} torr ~ 10^{-8} torr의 고진공을 유지하는 것을 특징으로 하는 구리막의 원자층 증착법.

청구항 7

기관상에 층간절연막을 형성하는 단계;

상기 층간절연막을 식각하여 다마신 패턴을 형성하는 단계;

상기 다마신패턴을 포함한 전면에 확산장벽층을 형성하는 단계;

상기 확산장벽층상에 원자층증착법을 통해 구리시드층을 형성하는 단계;

상기 구리시드층상에 전기적증착법을 통해 구리막을 형성하는 단계; 및

상기 층간절연막 표면이 드러날때까지 화학적기계적연마를 수행하여 상기 다마신 패턴내에 구리배선을 형성하는 단계를 포함하고,

상기 구리시드층을 형성하는 단계는,

구리전구체를 화학흡착시키는 단계, 상기 구리전구체 중 미반응 구리전구체를 퍼지시키는 단계, 수소원자빔을

공급하여 상기 화학흡착된 구리전구체와의 반응을 유도하여 구리막을 증착하는 단계, 및 상기 구리전구체와 상기 수소원자빔의 반응부산물을 퍼지시키는 단계를 포함하는

구리 배선의 형성 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <10> 본 발명은 반도체소자의 제조 방법에 관한 것으로, 특히 구리막의 원자층증착법에 관한 것이다.
- <11> 반도체소자의 집적도 증가 추세에 따라 금속배선의 재료 및 공정 방법의 한계와 개선 필요성이 크게 대두되고 있으며 많은 연구와 개발이 진행되고 있다. 개발 방향의 한 축으로서 구리 배선이라는 공정 방법이 제안되고 있다.
- <12> 구리배선을 형성하는 방법으로는 물리기상증착법(PVD), 화학기상증착법(CVD) 또는 전기적 방법(전기도금, 무전극증착) 등이 알려져 있으며, 현재는 특히 전기적 방법을 이용한 배선 형성이 실용화되고 있다.
- <13> 그러나, 물리기상증착법(PVD)은 매립특성이 매우 나쁘다는 문제점을 갖고 있고, 화학기상증착법(CVD)은 대부분 증착속도가 느리고 매우 거친 표면의 박막을 형성하는 문제점을 갖고 있으며, 전기적 방법은 전해질이 포함된 수용액 속에서 이루어지기 때문에 오염의 문제나 표면의 산화, 낮은 생산량과 함께 반드시 웨이퍼 전면에 전도체 물질인 시드층(seed layer)을 미리 형성해야한다는 문제점을 갖고 있다. 특히, 선폭의 감소 및 콘택/비아홀의 종횡비 증가로 인하여 시드층을 매우 얇고 컨포멀(conformal)하게 증착하는 기술이 필요하다. 이러한 시드층은 물리기상증착법으로는 형성하기 어렵고, 일반적인 화학기상증착법으로도 얇게 형성하는 것이 어렵기 때문에 시드층을 형성하기 위한 새로운 공정 방법이 요구되고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <14> 본 발명은 상기한 종래기술의 문제점을 해결하기 위해 안출한 것으로, 웨이퍼의 오염이나 표면 산화를 방지하면서 물리기상증착법 및 화학기상증착법에 의한 얇은 시드층 형성의 어려움을 극복하는데 적합한 구리막의 원자층증착법을 제공하는데 그 목적이 있다.

발명의 구성 및 작용

- <15> 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 구리막의 원자층 증착법은 반응기 내에 기판을 로딩시키는 단계; 상기 반응기 내에 구리전구체를 공급하여 상기 기판 상에 상기 구리전구체를 화학흡착시키는 단계; 상기 구리전구체 중 미반응 구리전구체를 퍼지시키는 단계; 상기 반응기내에 수소원자빔을 공급하여 상기 화학흡착된 구리전구체와의 반응을 유도하여 구리막을 증착하는 단계; 및 상기 구리전구체와 상기 수소원자빔의 반응부산물을 퍼지시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- <16> 이하, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명의 기술적 사상을 용이하게 실시할 수 있을 정도로 상세히 설명하기 위하여, 본 발명의 가장 바람직한 실시예를 첨부 도면을 참조하여 설명하기로 한다.
- <17> 후술할 본 발명은 원자층증착법(ALD)을 구리배선 공정에 적용하는 기술이다. 원자층증착법을 위해서는 적어도 두가지 이상의 화합물이 필요하며, 그 화합물들을 펄스 형태로 반응기에 주입하여 표면에 화학흡착시키고, 흡착물과 다음에 들어오는 반응물과 표면에서만 반응하여 원하는 물질만을 표면에 형성하고 나머지 생성물들은 표면으로부터 완전히 탈착되어 배기되어야 한다.
- <18> 구리나 텅스텐과 같이 단원자 형태의 금속을 증착하기 위한 원자층증착법을 적용하는 것은 어려운 점이 있다. 그 중에서도 표면에만 화학흡착하면서 동시에 후속 주입되는 반응물과 표면에서만 반응하여 원하는 물질을 증착할 수 있는 두가지 이상의 반응물들을 채택하기가 어려우며, 더욱이 저온에서 이루어질 수 있는 반응물들을 채

택하기가 어렵다.

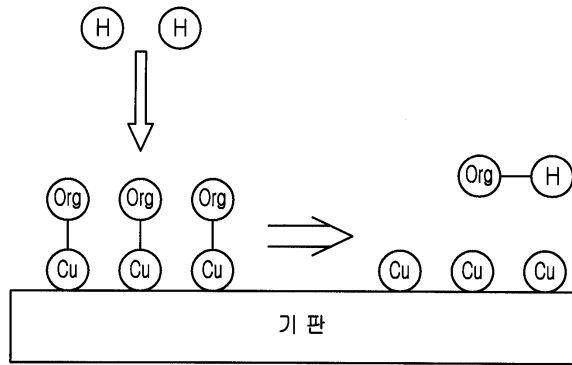
- <19> 본 발명에서 채택한 반응물은 금속유기화학기상증착(MOCVD)공정에서 적용되는 널리 알려진 구리 전구체(Cu precursor)이다. 구리 전구체는 구리원소(Cu)에 유기물(Organic; Org)이 결합된 구리-유기물(Cu-Org) 화합물이다.
- <20> 예를 들면, 증기압이 낮은 Cu(hfac)₂ 화합물과 같은 구리 II가 (CuII) 화합물과 구리 II가 화합물에 비해 증기압이 높아 증착속도가 빠르며 150℃~250℃의 저온에서 고순도의 구리 박막 증착을 가능하게 하는 구리 I가(Cu I) 화합물을 이용한다. 현재까지 개발된 여러 가지 구리 I가 화합물들 중 (hfac)Cu(TMVS) 화합물은 상온에서 액상으로 존재하며 고순도 구리 박막을 낮은 온도에서 증착할 수 있게 하여 현재 전세계적으로 가장 많이 사용되고 있는 대표적인 구리 전구체이다.
- <21> 후술한 실시예에서는 잘 알려진 구리전구체를 이용하여 원자층증착법을 위한 별도의 구리전구체를 필요로 하지 않고, 구리전구체와 반응하는 환원물질로서 수소원자빔을 이용한다.
- <22> 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 구리막의 원자층 증착법을 설명하기 위한 타이밍도이다.
- <23> 도 1을 참조하면, 반응기내에 구리막이 증착될 기판을 로딩시킨 후, 반응기내로 T₁시간동안 구리-유기물 화합물을 공급하여 기판 표면에 구리-유기물 화합물을 화학흡착시킨다.
- <24> 계속해서, 미반응 구리-유기물 화합물을 제거하기 위해 T₂시간동안 퍼지가스로서 아르곤, 질소와 같은 비활성가스를 공급한 후, 반응기내에 환원가스인 수소원자빔을 T₃시간동안 공급한다.
- <25> 다음으로, 반응부산물을 제거하기 위해 T₄시간동안 퍼지가스로서 아르곤, 질소와 같은 비활성가스를 공급한다.
- <26> 도 1의 구리-유기물 화합물 공급, 퍼지, 수소원자빔 공급, 퍼지의 과정을 1사이클로 하고, 원하는 두께의 구리막을 증착하기 위해 원하는 사이클만큼 과정을 반복한다.
- <27> 도 2는 구리-유기물 화합물과 수소원자빔의 표면 반응을 도시한 도면이다.
- <28> 도 2를 참조하면, 기판 표면에 구리-유기물 화합물(Cu-Org)이 화학흡착된 상태에서 수소원자빔(H)을 공급하면, 구리-유기물 화합물(Cu-Org)내 유기물(Org)과 수소원자(H)가 반응하여 휘발성 반응물(Org-H)을 생성시키며, 기판 표면에는 구리막(Cu)만 잔류한다.
- <29> 도 1 및 도 2에서 적용된 구리전구체(Cu-precursor)인 구리-유기물 화합물로는 구리 I가 화합물인 Cu(I)-(β-디케노네이트)-L(L은 루이스계 리간드) 또는 구리II가 화합물인 Cu(II)-(β-디케노네이트)₂를 이용한다.
- <30> 일반적으로 구리전구체는 크게 +1과 +2가의 화합물로 나누어져 있으며, 구리-유기화합물은 고진공하에서 웨이퍼 표면에서 Cu-(β-디케노네이트)의 형태로 화학흡착하며, 온도가 높으면 구리가 생성되거나 또는 유기물들이 분해되어 표면을 오염시키는 문제가 있다.
- <31> 그러나, Cu-(β-디케노네이트)로 화학흡착되어 있는 표면을 수소원자빔에 노출시키면, (β-디케노네이트) 그룹은 β-디케톤(diketone)을 형성하여 일정 온도 이상이 되면 표면에서 탈착되어 배기된다.
- <32> 도 3은 Cu(hfac)이 흡착된 표면에 수소원자를 주입할 때 생성-탈착하는 탈착종의 매스스펙트럼도이며, 구리-유기물 화합물로는 Cu(hfac)(vtms)[hfac=hexafluoroacetylacetonate, vtms=vinyltrimethylsilane)를 이용하였다.
- <33> 도 3의 결과는, 먼저 구리 표면에 Cu(hfac)(vtms)을 소량 도징(dosing)하여 Cu(hfac)만 흡착한 상태에서 수소원자빔을 표면에 입사하여 탈착되는 탈착종에 대해 QMS(Quadrupole Mass Spectrometer)로 동시에 분석한 스펙트럼이다.
- <34> 도 3에서 볼 수 있듯이, Cu(hfac)이 흡착되어 있는 기판 표면에 수소원자를 주입하게 되면 Dhfac을 생성 및 탈착하게 되어, 매스스펙트럼(mass spectrum)에서 Dhfac의 분해물인 CF₃기와 Dhfac에서 CF₃가 탈착된 Dhfac-CF₃가 나타난다. 즉, hfac기가 수소원자와 반응하여 H-hfac을 생성 및 표면에서 탈착하고 표면에는 구리원자만 남게 됨을 알 수 있다.
- <35> 한편, 수소원자를 공급하는 방법은 먼저 작은 영역에서 원자층증착법을 수행하는 경우에는 가열된 구리 튜브(tube)나 구리 와이어(wire)를 수소분자가 지나가면서 열에 의해 원자로 분해시키는 방법이 있다.

- <36> 다른 방법으로는 대규모의 반도체에 사용하는 웨이퍼에 대해서는 리모트 플라즈마(remote plasma)를 적용하는 방법이다.
- <37> 도 4는 구리막의 원자층증착을 수행하기 위한 장치의 구조도로서, 웨이퍼위에 샤워헤드(10)가 있으며, 이는 구리전구체와 환원가스가 공급되는 주입구(11)와 수소분자가 들어가서 수소원자를 형성하는 주입구(12)를 분리하여 각각이 다른 배출구멍(13,14)에서 방출되도록 고안한 것이다. 여기서, 수소원자는 리모트플라즈마에 의해 생성되며, RF(Radio Frequency) 플라즈마 등의 방법으로 수소원자발생부(15)에서 수소분자를 수소원자로 분해하여 얻는다. 리모트 플라즈마에 의해 생성된 수소원자가 안정하게 웨이퍼 표면까지 도달하기 위해서는 10^{-3} torr ~ 10^{-8} torr의 고진공이 필요하다.
- <38> 한편, 구리전구체로는 구리-유기물 화합물외에도 구리할로젠화합물을 이용할 수 있으며, 구리막의 원자층증착이 이루어지는 반응기는 상온~300℃의 저온을 유지한다.
- <39> 도 5a 내지 도 5c는 본 발명의 실시예에 따른 구리배선의 형성 방법을 도시한 공정 단면도이다.
- <40> 도 5a에 도시된 바와 같이, 반도체 소자를 형성하기 위한 여러 요소가 형성된 기판(21) 상부에 층간절연막(22)을 형성하고, 싱글다마신(single damascene) 혹은 듀얼 다마신(dual damascene)법으로 비아(via) 및/또는 트렌치(trench)로 이루어진 다마신 패턴(23)을 형성한다. 이후 다마신 패턴(23) 형성시에 발생된 부산물을 제거하기 위해 클리닝(cleaning)을 실시한다.
- <41> 여기서, 층간절연막(22)은 저유전 상수(low k)를 갖는 절연물질로 형성한다. 클리닝 공정은 다마신 패턴(23)의 바닥을 이루는 하지층이 텅스텐, 알루미늄등의 금속일 경우에는 RF플라즈마의 이용이 가능하며, 하지층이 구리일 경우에는 리액티브 클리닝(reactive cleaning)법을 적용한다.
- <42> 도 5b에 도시된 바와 같이, 다마신 패턴(23)을 포함한 층간 절연막(22)의 표면에 확산장벽층(barrier metal; 24)을 형성한다. 이때 확산장벽층(24)으로는 PVD TiN, CVD TiN 및 MOCVD TiN 박막이나, PVD Ta, PVD TaN, CVD Ta, CVD TaN, CVD WN, PVD TiAlN, PVD TiSiN, PVD TaSiN, CVD TiAlN, CVD TiSiN, CVD TaSiN 박막의 적용이 가능하다.
- <43> 다음으로, 확산장벽층(24)상에 도 1에 도시된 타이밍도에 따라 구리시드층(25)을 얇게 증착한다. 이때, 원자층 증착법을 이용하면, 비록 다마신패턴의 중형비가 크더라도 균일하게 오버행(overhang) 또는 보이드(void)없이 구리시드층(25)을 증착할 수 있다.
- <44> 다음으로, 전기적방법인 전기도금법(electro-plating) 또는 무전해도금법(electroless plating)으로 다마신 패턴(23)이 매립될 때까지 구리시드층(25)상에 구리를 증착하여 구리막(26)을 형성한다.
- <45> 도 5c에 도시된 바와 같이, 화학적기계적연마(chemical mechanical polishing)로 층간절연막(22)의 표면이 노출될때까지 구리막(26), 구리시드층(25) 및 확산장벽층(24)을 연마하여 다마신 패턴(23)내에 구리배선(26a)을 형성한다. 이때, 다마신패턴(23)내에는 확산장벽층(24a)과 구리시드층(25a)도 잔류한다.
- <46> 전술한 실시예에 의하면, 구리시드층(25)을 원자층증착법을 이용하여 증착하기 때문에 계단 도포성이 100%에 가깝고, 원자층증착법은 잘 알려진 바와 같이 화학기상증착법보다는 저온 공정이고, 표면거칠기가 매우 작은 매끈한 박막을 형성할 수 있어 구리배선(26a)의 브릿지(bridge)나 씨닝(thinning) 등의 불량 발생을 억제한다.
- <47> 종래 구리막의 금속유기화학기상증착법(Metal Organic CVD)은 수mtorr~수십 torr의 저진공하에서만 이루어지고, 0.01mtorr 이하의 압력에서는 화학기상반응을 할 수 없다고 알려져 있다. 그러나, 본 발명은 원자층증착법내 압력이 통상적인 물리기상증착(PVD) 공정이 이루어지는 고진공 분위기와 동일하게 이루어질 수 있기 때문에 웨이퍼에 대한 불순물 오염을 제거할 수 있다.
- <48> 본 발명의 기술 사상은 상기 바람직한 실시예에 따라 구체적으로 기술되었으나, 상기한 실시예는 그 설명을 위한 것이며 그 제한을 위한 것이 아님을 주의하여야 한다. 또한, 본 발명의 기술 분야의 통상의 전문가라면 본 발명의 기술 사상의 범위 내에서 다양한 실시예가 가능함을 이해할 수 있을 것이다.

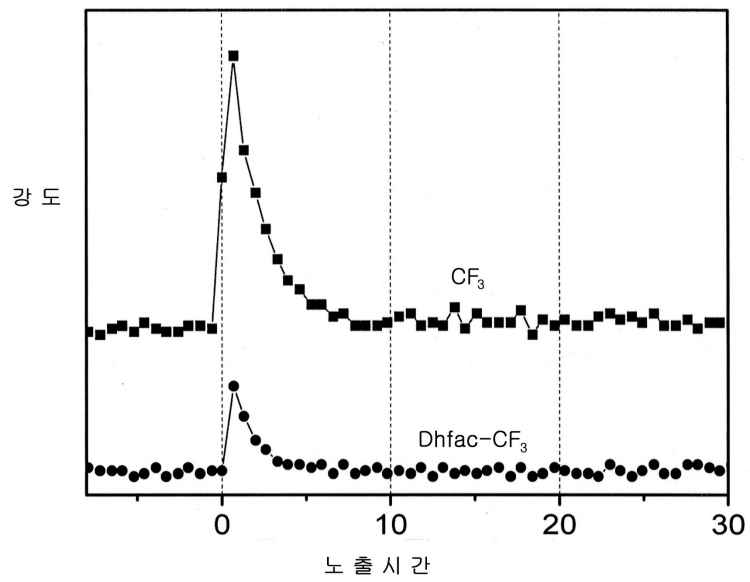
발명의 효과

- <49> 상술한 바와 같은 본 발명은 큰 중형비를 갖는 홀을 완벽하게 매립할 수 있어 듀얼 다마신과 같은 후속 화학적

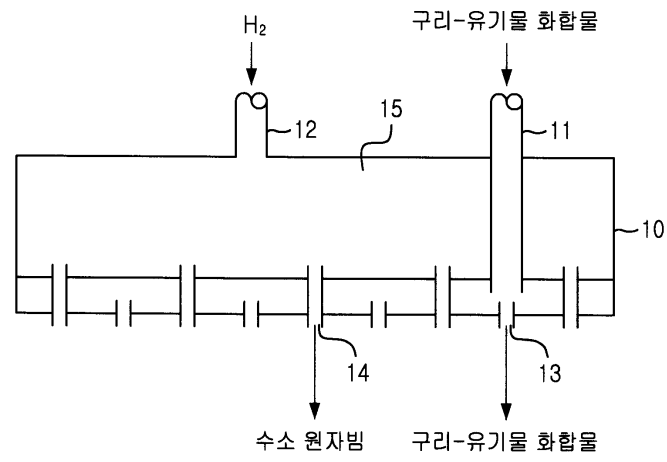
도면2



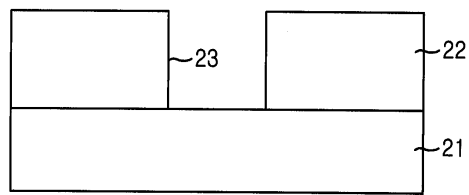
도면3



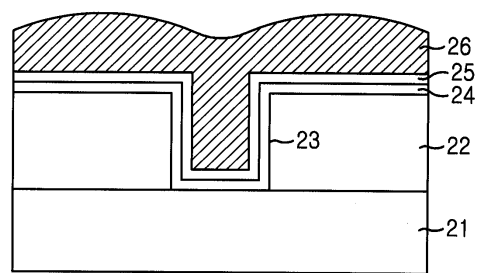
도면4



도면5a



도면5b



도면5c

