

ALD 법과 PAALD 법을 이용한 Cu 확산방지막용 TaN 박막의 특성 비교 및 분석

나경일, 박세종*, 부성은***, 정우철***, 이정희**

경북대학교 대학원 센서공학과, *삼성전자, **경북대학교 전기전자공학부, ***Comtecs

초 록

Tantalum nitride(TaN) films were deposited by atomic layer deposition(ALD) and plasma assisted atomic layer deposition(PAALD). The deposition of the TaN thin film has been performed using pentakis (ethylmethlyamino) tantalum (PEMAT) and ammonia(NH₃) as precursors at temperature of 250°C, where the temperature was proven to be ALD window for TaN deposition from our previous experiments. The PAALD deposited TaN film shows better physical properties than thermal ALD deposited TaN film, due to its higher density(~ 11.59 g/cm³) and lower carbon(~ 3 atomic %) and oxygen(~ 4 atomic %) concentration of impurities.

1. 서론

반도체 배선공정은 소자의 집적도가 증가함에 따라 높은 수율과 신뢰성 있는 소자를 만들기 위한 중요한 제조공정의 하나가 되고 있다. ULSI에서 배선이 길어지고 가늘어짐에 따라 RC 지연시간증가에 따른 소자 동작속도 저하나 electromigration과 stressmigration 문제로 인한 신뢰도 저하와 같은 물리적인 한계에 도달했다[1]. 현재의 Al 배선을 대체할 물질로 Cu가 유력하다. Cu는 Al에 비해 전기전도도가 높고, electromigration와 stressmigration에 대한 내성이 뛰어난 장점을 가지고 있기 때문에, 낮은 유전율을 가지는 산화막과 함께 고속집적회로 응용에 매우 유리한 특성을 가지게 된다[2]. 반면 Cu는 낮은 온도에서도 쉽게 산화되고, 건식식각이 어려우며, 특히, 실리콘 및 실리콘 산화막으로 확산해서 deep level을 형성하여 소자의 성능을 저하시킨다. 앞의 두 문제점은 각각 보호막의 증착과 음각(damascence) 방법과 CMP 공정을 사용하여 해결할 수 있으나, 구리 확산의 문제는 확산방지막을 이용해 해결하려는 연구가 아직 계속 진행 중이다. 구리 확산방지막으로 TiN, WN, TiSiN, Ta 등 많은 재료들이 연구되고 있다[3]. 그 중 TaN은 전기 전도성과 열적 안정성 그리고 기판과의 접착력이 좋아 구리 확산 방지막으로서의 기능을 충실이 이행하리라 예상되고 있다.

또한, 확산방지막으로 사용될 물질은 초박막으로 성장되어야 하나, 기존의 반응성 스퍼터링(reactive sputtering) 방법, 무기물 선구체(inorganic precursor)나 금속 유기물 선구체(metal organic precursor)를 이용한 화학 기상 증착법(chemical vapour deposition :

CVD)으로는 수십 Å(angstrom)의 초박막을 제어하기 힘들다. 따라서 이러한 초박막 증착의 문제점들을 해결하기 위한 새로운 박막 증착 방법이 필요하다. 현재 가장 주목 받는 증착기술로 ALD(atomic layer deposition) 증착법을 들 수 있다.

본 연구에서는 PEMAT[pentakis (ethylmethlyamino) tantalum]와 NH_3 를 이용, 여러 가지 공정 변수를 변화시켜 ALD 법과 PAALD 법의 최적 조건을 확립하였으며, 최적 조건으로 증착된 TaN 박막의 물성을 서로 비교 및 분석하였다. 밀도와 두께는 HR-XRD(high-resolution x-ray diffractometer), RBS(Rutherford backscattering spectrometry), 결정성은 XRD(x-ray diffractometer), 조성비는 AES(Auger electron spectrometry)와 RBS 를 통해 TaN 박막을 측정하였으며, 측정 결과로부터 ALD 법과 PAALD 법으로 증착된 TaN 박막의 특성을 비교 분석하여 구리 확산 방지막으로서의 가능성을 확인하였다.

2. 실험 방법

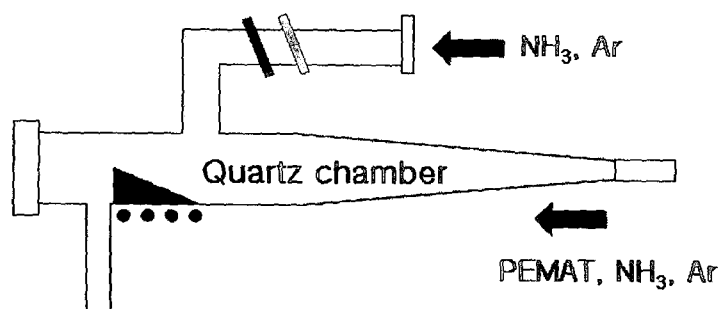


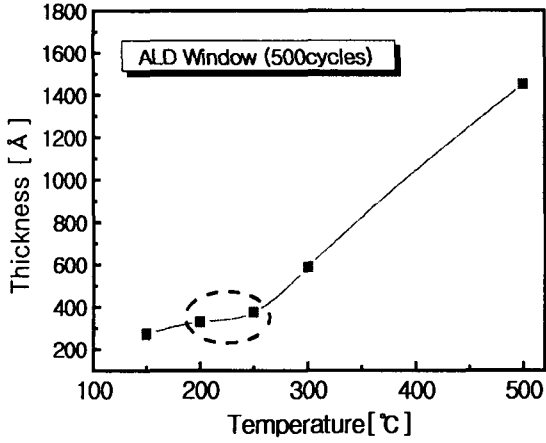
그림 1. 반응 Chamber 의 개략도

본 실험에서는 TaN 박막을 형성하기 위해 PEMAT 와 NH_3 를 반응 가스로 사용하였다. 또한, ALD 의 기본 원리인 표면 반응을 유도하기 위해 각각의 가스들이 독립적으로 주입되도록 가스 라인을 제작하였으며 반응기는 Quartz 를 이용해 제작하였다. 실리콘이 놓여질 서셉터(susceptor)는 탄소 불순물의 흡착이 적은 스테인리스(stainless)를 사용하였고, 할로겐 램프 히터를 이용한 RTP(rapid thermal process) 시스템을 제작하여 서셉터 온도를 $1000^{\circ}C$ 까지 조절이 가능하도록 하였다(그림 1). 이러한 RTP 시스템을 이용하여 증착된 박막에 대하여 in-situ 열처리가 가능하도록 장비를 제작하였다. 온도는 서셉터 내에 T.C (thermo-couple)를 장착하여 조절하였다. 플라즈마 형태는 ICP type 의 remote 플라즈마이고 발생장치는 최대 출력 전력 300 W, 주파수 13.56 MHz 인 플라즈마 전원기와 π -type 의 정합기를 사용하였다. 이렇게 제작된 ALD 장비를 이용하고 각각의 공정변수를 변화시켜, ALD 법과 PAALD 법으로 증착된 TaN 박막을 분석 최적 조건을 확립하였다.

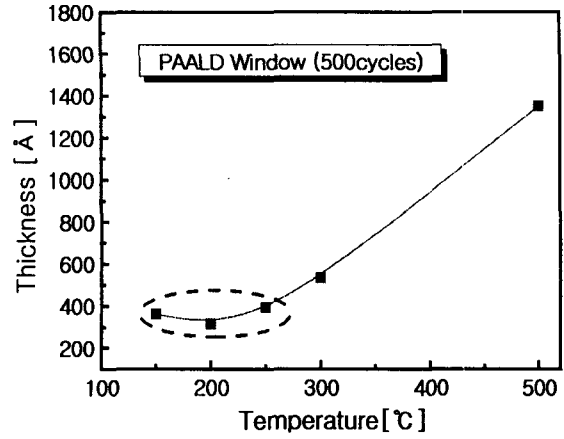
3. 실험결과 및 고찰

그림 2(a)과 2(b)는 ALD 법과 PAALD 법을 이용하여 온도 변화에 따른 TaN 박막의 두께를 나타낸 것이다. ALD 법은 $200 - 250^{\circ}C$ 에서 온도구간이 형성된 반면, PAALD 법은 $150 - 250^{\circ}C$ 으로

온도구간이 확장된 것을 확인할 수 있었다. 이것은 ALD 표면 반응 활성화 에너지가 열적 에너지뿐만 아니라, 플라즈마의 에너지가 더 해졌기 때문에 150°C의 저온 구간에서도 ALD 온도구간이 이루어지는 것이다. 이러한 온도구간을 이용해 두 가지 방법을 모두 이용해 주기 횟수를 증가시키면서 두께의 변화를 측정하였을 때 선형적으로 증가하는 것을 확인하였다.



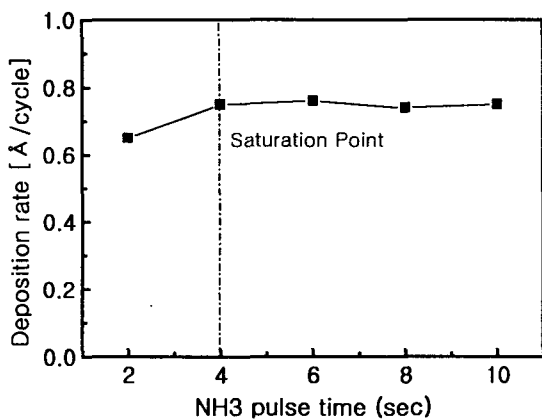
(a)



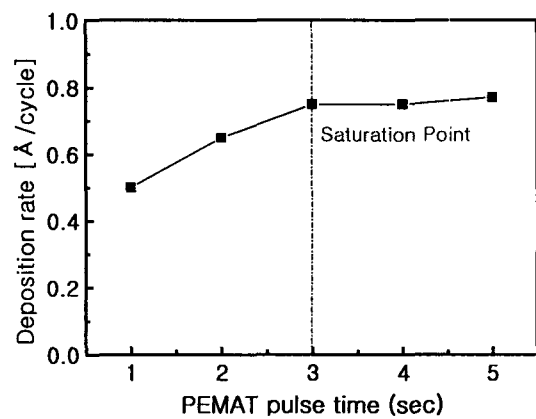
(b)

그림 2. ALD 온도 구간(a), PAALD 온도 구간(b)

그림 3(a)과 3(b)는 ALD 온도 구간 내에서 반응 기체 PEMAT 와 NH_3 의 표면 포화반응 시간을 나타낸 것이며, 이때 유량은 100 sccm, 온도는 250°C로 고정하였다. NH_3 의 경우 4 초 이후의 인가 시간에서는 일정한 두께를 나타내고 있으며, PEMAT 의 경우 3 초 이후부터 포화반응을 일으키는 것을 확인하였다. 따라서, NH_3 , PEMAT 는 ALD 온도 구간에서 각각 4 초와 3 초 이상의 시간 동안 100 sccm 을 공급하였을 때 ALD 의 표면 포화 반응이 정상적으로 이루어지는 것을 확인하였다.



(a)



(b)

그림 3. NH_3 (a)와 PEMAT(b) 주입 시간의 변화에 따른 두께 변화

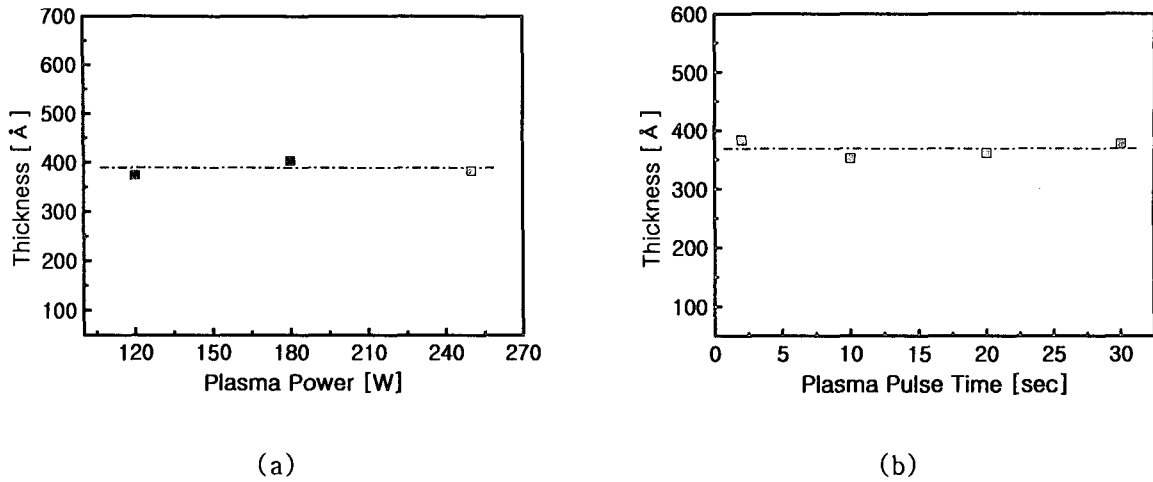


그림 4. 플라즈마 power(a)와, 플라즈마 인가시간에 따른 두께 변화(b)

또한, 플라즈마의 power 와 인가시간의 변화에 따라 박막의 두께 변화를 확인하였다(그림 4). 그림 4(a)는 증착온도를 250°C, NH₃ 플라즈마 시간 2 초, PEMAT 4 초, Ar 을 4 초로 고정하고, NH₃ 플라즈마 power 를 120- 250 W 로 증가시켰을 때의 TaN 박막의 두께의 변화를 나타내고 있다. 그리고, 그림 4(b) 증착온도를 250°C, power 250 W, PEMAT 4 초, Ar 을 4 초로 고정하고, NH₃ 플라즈마 인가시간을 2, 10, 20, 30 초로 증가시켰을 때의 TaN 박막의 두께의 변화를 나타내고 있다. 그림 4 에서 보이는 것과 같이 본 실험 조건 안에서는 플라즈마의 인가시간과 power 의 변화에도 불구하고 TaN 박막의 두께 변화는 거의 일어나지 않고 있다. 결국, 이 조건에서는 표면 포화 반응이 일어나고 있으므로 일정한 증착율을 가지는 ALD 반응기구에 의한 증착이 이루어지고 있는 것을 보여준다.

표 1. TaN 박막 성장을 위한 ALD 법과 PAALD 법의 최적 조건

Thermal Atomic Layer Deposition					
Exposure step	PEMAT	Ar purge	NH ₃ + Ar mixture	Ar purge	
Flow rate(sccm)	200	300	200	300	
Exp. Time	4	4	4	4	
Plasma assisted Atomic Layer Deposition					
Exposure step	PEMAT	Ar purge	Ar plasma	NH ₃ + Ar mixture	Ar purge
Flow rate(sccm)	200	300	100	200	300
Exp. Time(sec)	4	4	8	2	4
Plasma power(W)	0	0	250	250	0

표 1은 본 실험을 위해 직접 제작된 ALD 반응기를 이용, 각각의 공정변수를 변화하여 최적의 ALD 법과 PAALD 법의 조건을 나타내고 있으며, 표 2 는 위의 조건을 이용해 TaN 박막을 100Å

증착, AES, RBS, XRD, HR-XRD 를 통해 박막의 조성비, 결정성, 밀도, 불순물 농도를 나타내고 있다.

구리 확산 방지막으로 사용되기 위해서는 수십 Å의 두께가 제어 가능하여야 하며, 확산 통로를 최소화 할 수 있는 비정질 구조, 불순물 농도는 < 5 %, 낮은 비저항 등의 박막의 특성을 가져야 한다. 표 2 에서 나타난 결과와 같이 PAALD 법으로 증착된 박막의 경우, ALD 법으로 증착된 박막에 비해 밀도와 불순물 농도에서 우수한 박막의 특성 가지는 것, 뿐만 아니라, 구리확산방지막으로서의 특성도 보여주고 있다. 본 실험에서의 PAALD 법으로 증착된 TaN 박막은 구리 확산방지막으로서의 기능을 수행할 수 있으리라 예상된다.

표 2. ALD 법과 PAALD 법으로 증착된 TaN 박막의 물성 비교

Items	Results		Measurement
	PAALD TaN	ALD TaN	
Stoichiometry	Ta : N ≃ 1:1 (44:47)	Ta : N ≃ 4.2:5 (37:44)	AES, RBS
Structure	Amorphous	Amorphous	XRD
Density	11.59 g/cm ³	8.35 g/cm ³	HR-XRD, RBS
Impurity	3 atomic % carbon	8~10 atomic % carbon	AES, RBS
	4 atomic % oxygen	11 atomic % oxygen	

4. 결론

본 논문에서는 직접 제작한 PAALD 장치에 의해 SiO₂/Si 기판에 PEMAT, NH₃와 Ar을 이용하여 ALD법과 PAALD법을 통해 TaN 박막을 증착시킨 후 그 물성을 조사하였다.

PAALD 증착법에 의한 TaN 박막은 250°C 의 증착온도에서 500 cycles 증착시켰을 때 약 0.8 Å/cycle의 증착율을 나타내었고, 이때 ALD 방법의 TaN 박막은 500 cycles 증착시켰을 때 0.75 Å/cycle의 증착율을 보였다. 두 가지 방법 모두 TaN 박막의 두께는 주기 횟수에 따라 선형적으로 증가하였다. 이는 ALD 증착 특성에 따라 TaN 박막이 증착되었음을 보여준다. 밀도에서는 PAALD TaN 박막의 경우 11.59 g/cm³ 정도로 매우 높고, ALD TaN의 경우도 8.35 g/cm³로서 비교적 높은 밀도를 나타냈다(bulk : 16.3 g/cm³). XRD분석 결과 100Å 정도의 얇은 두께를 가질 때 TaN 박막은 두 가지 방법 모두 확산 경로로 작용할 수 있는 결정 입계(grain boundary)가 없는 완전한 비정질(amorphous) 형상으로 나타내었다. 그리고 PAALD TaN 박막의 Ta : N의 비율이 거의 1 : 1에 가깝고, C 불순물의 양도 2~4 %, O 불순물의 함량은 2~5 % 정도로 낮게 나타난다. ALD는 Ta : N의 비율이 N-rich로 나타나고, C 불순물의 양이 8~10 %, O 불순물의 함량은 약 11 % 정도로 높게 나타난다.

앞의 결과와 같이 NH_3 플라즈마를 이용한 PAALD 방법은 기존의 ALD 법을 이용한 TaN 박막보다 우수한 물성을 보이며, PAALD 법으로 증착된 TaN 박막은 금속 배선 공정에서 있어 구리 확산방지막으로의 역할이 기대된다.

참고문헌

- [1] S. R. Wilson, C. J. Tracy, J. L. Freeman, "Handbook of Multilevel Metalization for Intergrated Circuits", Noyers Publications, pp. 8, 1993
- [2] H. Ono, T. Iijima, N. Ninomiya, A. Nishiyama, Y. Ushiku, and H. Iwai, "Topology of Silver Films and Annealed in Air", Japan Society of Appl. Phys, 40th Spring Meeting, Ext. Abstracts, pp. 814, Apr. 1993
- [3] Takeo Oku, Eiji Kawakami, Masaki Uekubo, Katsumi Takahiro, Sadae Yamaguchi, Masanori Murakami, "Diffusion barrier property of TaN between Si and Cu" , Applied surface Science 99. pp. 265-272, 1996.