

반응성 스퍼터링방법으로 증착된 Ta-N 박막의 미세구조 분석

민경훈, 김기범

서울대학교 금속공학과

Analysis of the microstructure of reactively sputtered Ta-N thin films

K. H. Min and K. B. Kim

Department of Metallurgical Engineering, Seoul National University, Seoul, Korea, 151-742

Abstract

Ta-N films were reactively sputter deposited by dc magnetron sputtering from a Ta target with a various Ar-N₂ gas ratio. Electrical resistivity of pure Ta film was 150 $\mu\Omega\text{-cm}$ and decreased initially with nitrogen addition, and then increased to a value of 220 $\mu\Omega\text{-cm}$ ~260 $\mu\Omega\text{-cm}$ at 9%~23% nitrogen partial flow. Rutherford backscattering spectrometry(RBS) and Auger electron spectroscopy(AES) analysis show that nitrogen content in the film is increased with the nitrogen partial flow. The film contains 58at.% nitrogen at 36% nitrogen partial flow. Both the phase and the microstructure of the as-deposited films were investigated by x-ray diffractometry(XRD) and transmission electron microscopy(TEM) at various nitrogen content. The phase of pure Ta film is identified as β -Ta with a 200Å~300Å grain size. The phase of Ta film is changed to bcc-Ta as small amount of nitrogen is added. Crystalline Ta₂N film was deposited at 24at.% nitrogen content. Amorphous phase is formed over a range of nitrogen content from about 33at.% to 35at.% while crystalline fcc-TaN is observed to form at 39at.%~48at.% nitrogen content.

1. 서 론

Ta과 Ta-N 화합물 박막에 관하여 현재까지 박막의 증착조건과 증착된 박막의 성질에 관한 많은 관심과 연구가 이루어지고 있다. Ta은 박막으로 증착될 경우 증착조건에 따라서 30~40 $\mu\Omega\text{-cm}$ 의 낮은 비저항을 갖는 체심입방구조(body-centered cubic, bcc)의 Ta과 180~200 $\mu\Omega\text{-cm}$ 정도의 높은 비저항을 갖는 준안정상인 β -Ta 상의 두 가지 상으로 증착될 수 있다¹⁻⁵⁾. 이러한 두 가지 상형성

을 결정하는 요인을 알아내기 위한 많은 실험결과들이 보고되었으며¹⁻⁸⁾ 기판의 표면처리와 불순물의 영향등이 주로 연구되었다. Catania등⁴⁾은 기판 바이어스를 걸어줄 경우 β -Ta 상이 생성되었다고 보고하였으며 Clevenger등⁶⁾은 β -Ta에서 bcc-Ta으로 상변태를 하는데 있어서 응력의 영향을 조사하였다. Westwood등²⁾과 Schauer등³⁾은 표면의 불순물에 의해 β -Ta이 생성된다고 하였으며 Feinstein등¹⁾은 표면의 -O나 -OH에 의해 β -Ta이 생성된다고 보고하였다.

Ta-N 화합물 박막은 온도에 따른 비저항값 변화(temperature coefficient of resistivity, TCR)가 작아 박막저항장치(thin film resistor)에 사용하기 위한 연구가 이루어지고 있으며⁹⁻¹⁰⁾ 최근에는 반도체 배선공정에서 Al¹¹⁻¹²⁾이나 Cu¹³⁻¹⁴⁾의 확산방지막으로 이용하기 위한 실험결과들도 발표되고 있다. 질소와의 반응성 스퍼터링에 의한 Ta-N 박막의 증착에 관해서는 Gerstenberg⁹⁾, Schauer³⁾, Rottersman¹⁵⁾, Takeyama¹⁶⁾ 등이 실험결과를 발표하였으며 최근에 Nicolet 등¹⁷⁾은 RF 스퍼터링에 의해서 질소유량에 따른 조성과 상분석, 미세구조관찰등을 하여 질소함량이 30at.% 정도에서 비정질과 결정질이 혼합되어 있는 박막이 증착되었다고 보고하였다. 확산방지막으로 사용할 경우 비정질박막은 빠른 확산경로인 결정립계가 박막내부에 존재하지 않기 때문에 좋은 확산방지막성능을 가질 것으로 예상된다. Ta이나 Ta-N 박막을 확산방지막이나 다른 분야에 사용하기 위해서는 이러한 비저항값과 조성분석 및 상분석, 미세구조관찰등이 선행되어야 한다.

본 실험에서는 직류 마그네트론 스퍼터링방법에 의해서 질소유량분율에 따라 증착된 Ta 박막의 조성분석 및 상분석, 미세구조관찰을 통하여 박막의 성질을 조사하였다.

2. 실험방법

본 실험에 사용한 기판은 Si (100) 웨이퍼이며 증착전 기판은 모두 20:1 HF와 탈이온수 세척을 하였다. Ta-N 박막은 3인치 Ta 타겟을 사용하여 아르곤과 질소의 혼합기체분위기에서 직류 마그네트론 스퍼터링방법으로 증착하였다. 기판은 수냉시켰으며 아르곤과 질소의 유량은 각각의 유량계에 의해 조절되었다. 증착전 압력은 $1\sim 3 \times 10^{-6}$ Torr였으며 박막을 증착한 공정압력은 모두 10m-Torr였다. 아르곤의 유량은 4sccm으로 고정하였으며 질소의 유량은 0에서 2.4sccm까지 변화시키면서 박막을 증착하였다. 직류전력은 600W로 하였으며 조성분석에 사용한 박막의 두께는 2000 Å

정도였다. 박막의 증착속도는 α -step profilometer로 박막의 두께를 측정하여 계산하였으며 four-point probe로 면저항값을 측정하여 박막의 비저항을 계산하였다. 박막의 조성분석을 위하여 Rutherford Backscattering Spectrometry(RBS)와 Auger Electron Spectroscopy(AES)분석을 하였는데 3개의 시편을 RBS로 분석하여 표준시편으로 하고 5개의 시편을 AES로 분석한 후 표준시편을 기준으로 보정하여 조성을 구하였다. 각 조성에서 증착된 박막의 상분석을 위하여 5 kW Cu K α X-ray diffractometer(XRD)로 분석을 하였으며 평면투과전자현미경(plan-view Transmission Electron Microscopy, 평면 TEM)을 사용하여 상분석과 미세구조를 관찰하였다. TEM분석시 가속전압은 200kV였다.

3. 실험결과 및 고찰

3. 1. 박막의 증착속도와 비저항

Fig. 1에 질소유량변화에 따른 박막의 증착속도를 나타내었다. 질소가 첨가되면서 박막의 증착속도는 계속 감소하는 경향을 보이는데 질소유량분율(질소유량 $\times 100$ (%)/전체유량)이 33% 정도되

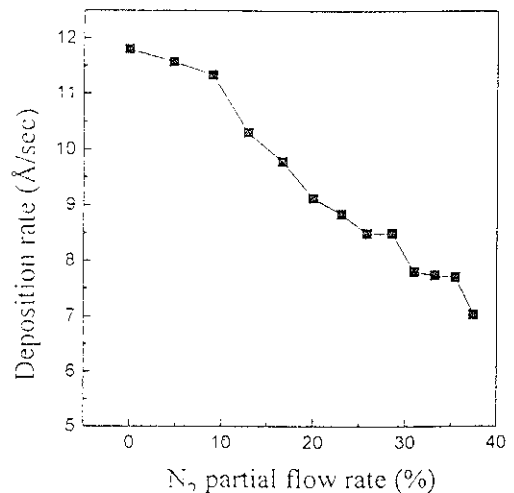


Fig. 1. Deposition rate of Ta-N films as a function of N₂ partial flow rate.

는 경우 증착속도는 순수한 아르곤만을 사용한 경우의 증착속도보다 약 34% 감소하였다. 이는 전체기체중에서 아르곤에 비해 스퍼터링효율이 떨어지는 질소의 분율이 증가하고 Ta 타겟표면에 Ta에 비해서 스퍼터링되기 힘든 Ta-N 화합물이 형성되기 때문인 것으로 생각된다.

질소유량분율에 따른 박막의 비저항값변화를 Fig. 2에 나타내었다. 유입된 기체가 순수한 아르곤일때의 비저항값은 $150 \mu\Omega\text{-cm}$ 였고 질소유량분율이 1%로 증가함에 따라 $63 \mu\Omega\text{-cm}$ 로 급격히 감소하였다가 다시 증가하여 질소유량분율이 9%~23% 구간에서는 비저항값이 $220 \sim 260 \mu\Omega\text{-cm}$ 의 비교적 일정한 값을 갖는다. 질소유량분율이 26% 이상으로 더욱 증가하면 비저항값은 급격히 증가하는 모습을 보인다. 순수한 Ta 박막의 비저항값을 제외하면 이러한 경향은 다른 실험들^{9, 11)}과 일치하는 결과이다. Mehrotra 등¹¹⁾은 직류 마그네트론 스퍼터링에 의해서 증착한 순수한 Ta 박막의 경우에 비저항값이 $80 \mu\Omega\text{-cm}$ 이었다가 질소유량증가에 따라 $220 \mu\Omega\text{-cm}$ 까지 증가하고 이 값은 질소유량이 12~16sccm인 동안 계속 유지되다가 질소유량이 더 커지면 다시 증가한다고 보고하였다. 이는 이전에 발표된 Gerstenberg 등⁹⁾의 결과

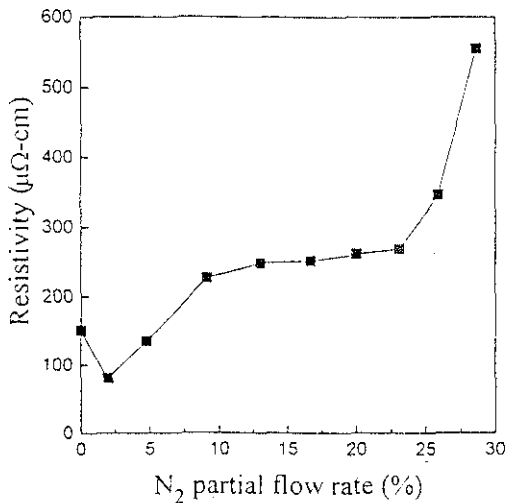


Fig. 2. The variation of the resistivity of Ta-N films as a function of N₂ partial flow rate.

와도 일치하며 Nicolet 등¹⁷⁾도 RF 스퍼터링에 의해 이와 유사한 결과를 발표하였다. 순수한 아르곤기체분위기에서 증착한 박막의 비저항값만이 앞의 논문발표들과 다른 것은 이번 실험에서 증착된 박막이 Gerstenberg 등⁹⁾이나 Nicolet 등¹⁷⁾이 그들이 논문에서 증착되었다고 보고한 낮은 비저항의 bcc-Ta 상이 아닌 비교적 높은 비저항의 β-Ta 상이라는 것을 암시해주고 있으며 이는 3.3에서 언급할 XRD와 평면 TEM의 회절무늬분석에서 확인되었다. 앞의 세 논문과 유사한 실험을 한 Takeyama 등¹⁶⁾은 이들과 달리 Si (100)기판위에 β-Ta이 형성되었다고 보고했으며 이는 본 실험결과와 일치한다. Ta 박막에서 서로 다른 두 가지 상이 형성되는 조건에 관해서는 오래전부터 여러 논문에서 일치하지 않는 결과들을 발표하였으며¹⁻⁸⁾ Ta 박막의 상 형성을 결정하는 요인으로는 서론 부분에서 언급한 바와 같이 불순물이나 초기표면상태가 중요하다고 알려졌으나 아직 어떤 요인에 의해서 상 형성이 결정되는지는 확실하지 않다.

3. 2. 박막의 조성분석

Fig. 3에 질소유량변화에 따른 박막내의 질소함량을 나타내었다. 문헌에 의하면^{9, 11)} 비저항값이

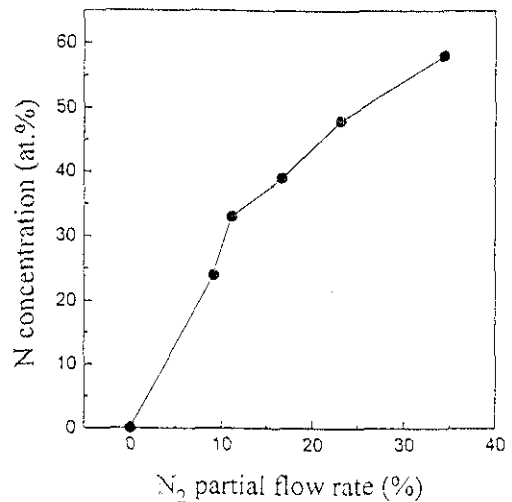


Fig. 3. Nitrogen concentration in Ta-N films as a function of N₂ partial flow rate.

220~240 μm 정도의 일정한 값을 나타내는 구간에서 Ta₂N과 TaN이 나타난다고 보고되어 있으며 따라서 이 부근의 시편을 중심으로 박막의 조성을 분석하였다. 질소유량의 증가에 따라 질소함량은 초기에 급격히 증가하다가 그 증가속도가 조금씩 둔화되어 가는 경향을 보인다. 그 이상의 질소유량분율에서는 조성분석을 하지 않았으나 Nicolet¹⁷⁾ 등은 질소함량이 60% 정도에서 포화되었다고 보고하였다. Ta₂N의 화학양론적인 조성(Ta:N=2:1)은 대략 질소의 유량분율이 11%일 때에 나타났으며 TaN의 화학양론적인 조성(Ta:N=1:1)은 질소의 유량분율이 23%일 때 가장 가까웠다. 상태도에 따르면¹⁵⁾ TaN의 질소함량범위는 50at.% 부근의 매우 좁은 영역인데 비하여 Ta₂N은 질소함량이 22at.%~35at.% 정도의 비교적 넓은 범위를 가지고 있는 화합물이다. 조성분석에서 질소유량분율이 9%~11%일 때 질소의 함량은 24at.%~33at.%이었으므로 모두 Ta₂N의 조성범위 안에 있음을 알 수 있다.

3. 3. 박막의 상분석

각 조성에서 박막의 상을 분석한 XRD결과를 Fig. 4에 나타내었다. 순수한 질소분위기에서 증착한 박막의 경우 33.6°에서 β -Ta의 (002) 피크가 매우 크게 나왔으며 38°부근에서 나타나는 작은 피크는 β -Ta의 (202) 또는 bcc-Ta의 (110) 피크로 생각된다. 질소가 첨가되면서 전체피크강도가 감소하고 β -Ta의 (002) 피크가 없어짐과 동시에 면간거리가 2.37Å에서 2.42Å으로 증가하는데 Fig. 2에 나타난 이때의 비저항감소와 연관지어 생각해 보면 질소의 첨가에 의해서 β -Ta이 bcc-Ta으로 상변태를 한 것으로 보인다. 이는 뒤에서 언급할 평면 TEM에 의한 상분석에서 확인되었다. 38°부근에서 나타난 피크의 면간거리 증가는 β -Ta의 (202) 피크가 없어지고 bcc-Ta의 (110) 피크가 나타났거나 또는 bcc-Ta의 (110) 피크가 격자내부의 질소 첨가에 따라 격자상수가 커진 때문으로 생각된다. 이러한 상변태는 질소가

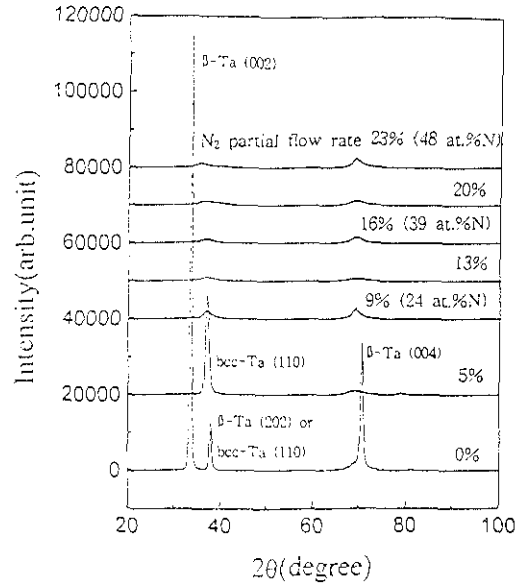


Fig. 4. XRD patterns of the Ta-N films, sputter deposited at various N₂ partial flow rate.

첨가되면서 β -Ta이 bcc-Ta으로 상변태를 했다고 보고한 Rottersman¹⁵⁾과 Noya¹⁶⁾의 결과와 일치한다. Feinstein¹³⁾은 초기에 β -Ta으로 형성된 박막도 β -Ta의 고용도를 넘는 불순물이 증착층에 들어가면 불순물의 고용도도가 더 큰 bcc-Ta으로 상변태를 한다고 보고하였으며 이러한 설명은 위의 결과를 잘 설명하여 준다. 질소함량이 24at.%가 되면서 피크의 강도가 급격히 떨어지고 면간거리만 질소함량 39at.%까지 조금씩 증가한다. 질소함량이 더 증가하면서 피크는 비대칭성을 띠고 질소함량 48at.%부터 면간거리는 증가한다. 질소함량이 48at.%가 될 때까지의 면간거리를 분석해 본 결과 질소함량 48at.%에서는 TaN(111)피크로 지수를 붙일 수 있었다. 그러나 질소함량이 그 이하인 피크들은 Ta₂N의 (002)면과 TaN의 (101)면의 면간거리인 2.457Å과 2.423Å에 매우 근접하여 있어서 XRD에서 이를 구분하는 것은 어려웠다. 위에서 본 바와 같이 증착한 시편들은 강한 우선방위를 갖고 있기 때문에 상분석이 용이하지 않다. 그러므로 정확한 상분석을

위하여 평면 TEM의 selected area diffraction (SAD)으로부터 상분석을 시도하였다.

여러 조성에서 평면 TEM으로 분석을 하였으며 그 중 순수한 Ta 박막과 질소함량이 각각 2at.%, 24at.%, 33at.%, 48at.%일 때의 명시야상과 회절무늬를 각각 Fig. 5, 6, 7, 8, 9에 나타내었다. Fig. 5(a)에 나타낸 순수한 Ta박막의 TEM 사진을 보면 결정립크기는 200Å~300Å 정도임을 알 수 있다. Fig. 5(b)의 회절무늬분석결과는 Table 1에 나타낸 것과 같이 β-Ta이었고 강한 texture가 형성되었다는 것을 보여주며 매우 약한 bcc-Ta 무늬가 섞여 있었다. 회절무늬에 bcc-Ta이 섞여 있었다는 것은 이 박막의 비저항값이 β-Ta의 비저항

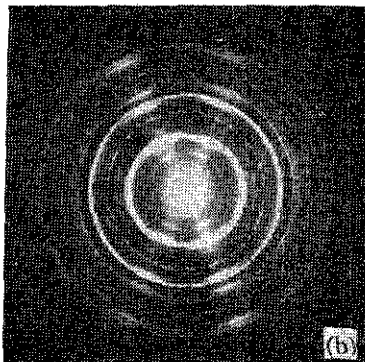
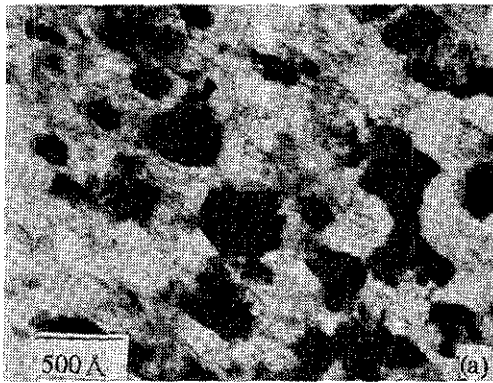


Fig. 5. Plan-view TEM micrograph of the Ta film :

- (a) Bright field image
- (b) Selected area diffraction pattern

Table 1. Crystallography of Ta films

Observed	β-Ta ^a	bcc-Ta ^b
2.36 Å	2.354 Å((202))	2.338 Å(110)
2.24 Å	2.241 Å(411)	
1.65 Å		1.653 Å(200)
1.57 Å	1.555 Å(313)	1.350 Å(211)
1.47 Å	1.462 Å(631)	
1.36 Å	1.367 Å(641)	

- a) JCPDS 25-1280
- b) JCPDS 4-0788

값인 165μΩ-cm보다도 오히려 낮은 비저항값이 나온 이유를 잘 설명해 준다. 또한 XRD 분석에서 나온 작은 피크에 bcc-Ta의 (110)면이 기여했을 가능성을 확실히 보여준다. 질소가 약간 첨가된 질소함량 2at.%일때의 결정립모양은 Fig. 6(a)에 나타난 것과 같이 순수한 Ta 박막과 유사하였다. 그러나 회절무늬는 β-Ta과 전혀 달랐으며 분석결과 XRD 분석에서 예상한 바와 같이 bcc-Ta이었다(Table 2). 질소함량이 24at.%일 때의 평면 TEM 사진과 회절무늬를 나타낸 Fig. 7(a)를 보면 결정립 크기가 수십 Å으로 매우 작아졌음을 볼 수 있으며, Table 3에 나타낸 것과 같이 Fig. 7(b)의 회절무늬분석결과는 Ta₂N이었다. Fig. 8(a)에 나타낸 질소함량이 33at.%일 때의 상을 보면 결정립들이 보이지 않고 Fig. 8(b)에서 볼 수 있듯이 회절무늬가 폭이 넓은 링으로 나타나면서 전형적인 비정질의 모습을 보인다. 이러한 결과는

Table 2. Crystallography of Ta(N) films

Observed	bcc-Ta ^a
2.37 Å	2.338 Å(110)
1.68 Å	1.653 Å(200)
1.38 Å	1.350 Å(211)
1.19 Å	1.1687 Å(220)
1.06 Å	1.0453 Å(310)
0.978 Å	0.9543 Å(222)
0.907 Å	0.8835 Å(321)

- a) JCPDS 4-0788

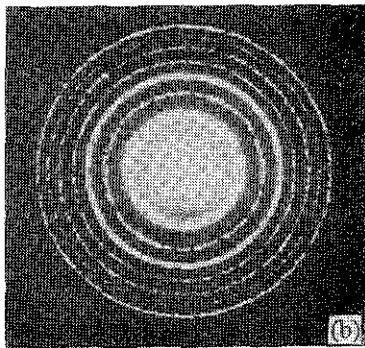


Fig. 6. Plan-view TEM micrograph of the Ta(N) film :

- (a) Bright field image
(b) selected area diffraction pattern

Table 3. Crystallography of hcp-Ta₂N films

Observed	hcp-Ta ₂ N ^a
2.4 Å	2.457 Å (002)
1.39 Å	1.391 Å (103)
1.21 Å	1.228 Å (004)

a) JCPDS 26-985

이 조성에서 비정질과 결정질 Ta₂N의 혼합상이 나타났다고 보고한 Nicolet¹⁷⁾나 육방정의 Ta₂N이 형성되었다고 한 Gerstenberg⁹⁾나 Schauer³⁾ 등의 보고와는 다른 새로운 결과이다. 이 박막을 확산 방지막으로 사용할 경우 빠른 확산경로인 결정립계가 없는 비정질 확산방지막이므로 결정질 확산방지막에 비해 좋은 성능을 보일 것으로 예상된다

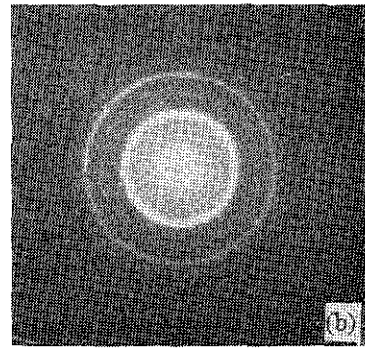
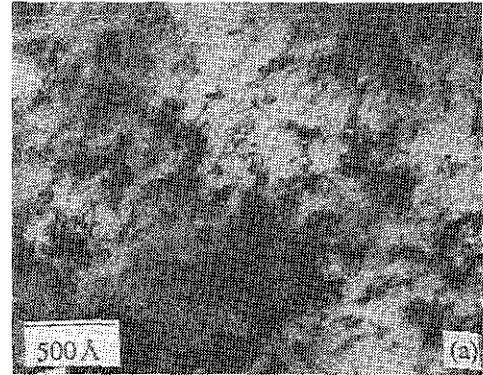


Fig. 7. Plan-view TEM micrograph of the Ta₂N film :

- (a) Bright field image
(b) selected area diffraction pattern

다. 이번 실험에서 관찰한 결과에 의하면 질소함량이 33at.%~35at.%까지의 구간에서 모두 Fig. 8과 유사한 비정질의 박막이 증착되었다. 질소함량이 48at.%인 박막의 평면 TEM 사진과 회절무늬를 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9(b)의 회절무늬를 분석한 결과 이 박막은 Table 4에 나타낸 것과

Table 4. Crystallography of fcc-TaN films

Observed	fcc-TaN ^a
2.5 Å	2.503 Å (111)
2.158 Å	2.169 Å (200)
1.513 Å	1.531 Å (220)
1.297 Å	1.307 Å (311)

a) JCPDS 32-1283

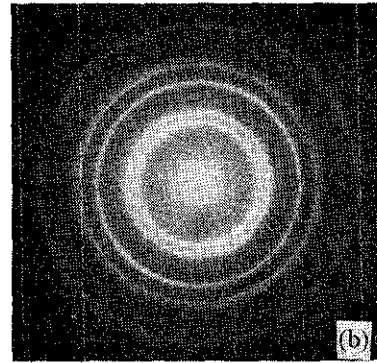
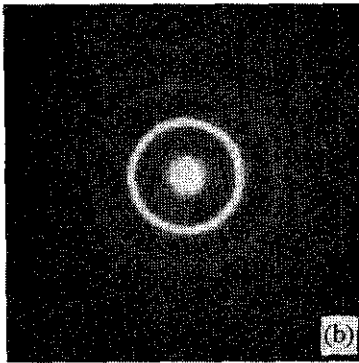
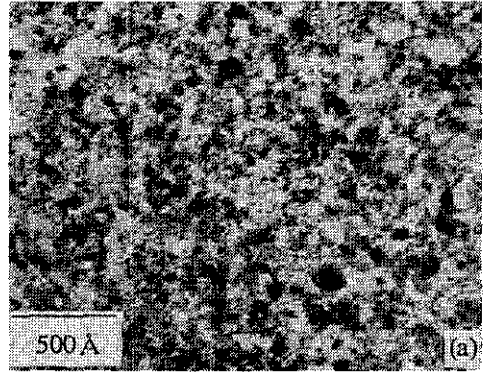
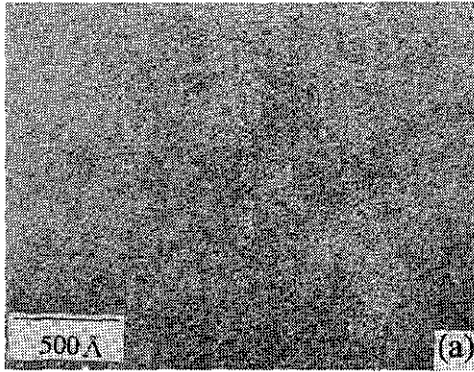


Fig. 8. Plan-view TEM micrograph of the amorphous film :
 (a) Bright field image
 (b) selected area diffraction pattern

Fig. 9. Plan-view TEM micrograph of the fcc-TaN film :
 (a) Bright field image
 (b) selected area diffraction pattern

같이 격자상수 4.33Å의 fcc-TaN이었다. 이 조성의 결정립 크기는 대략 30~50Å 정도였다.

4. 결 론

아르곤과 질소의 혼합기체중에서 질소유량증가에 따른 Ta 박막에서의 질소함량증가를 보면 초기에는 질소유량증가에 따라 박막의 질소함량이 빠르게 증가하다가 질소유량이 더 증가하면서 증가추세가 감소하는 경향을 보였다.

순수한 아르곤기체를 사용하여 증착한 Ta 박막의 비저항값은 150μΩ-cm로 β-Ta 상이 증착되었고 결정립 크기는 대략 200Å~300Å이었다. 질소가 박막에 소량 첨가됨에 따라 박막의 비저항

값은 급격히 감소하고 증착된 박막의 상은 bcc-Ta이었다. 질소유량이 더 증가함에 따라 박막의 비저항값은 다시 증가하여 질소유량분율이 9%~23% 구간에서는 비저항값이 220~260μΩ-cm로 비교적 일정하였다. 이 구간에서 박막의 질소함량은 24at.%에서 48at.%로 증가하였으며 질소함량의 증가에 따라 결정질 Ta₂N 상, 비정질 상, fcc-TaN 상이 각각 증착되었다.

후 기

본 연구는 1994년도 교육부 반도체분야 학술연구 조성비 지원(ISRC-94-E-1017)과 ETRI의 "차세대 반도체 학술 연구비" 도움에 의해 수행

되었으며 이에 감사드립니다. 그리고 XRD분석에 도움을 준 표준과학연구소의 김창수박사님께 감사드립니다.

참고문헌

1. L. G. Feinstein and R. D. Huttemann : Thin Solid Films 16, (1973) 129
2. W. D. Westwood and F. C. Livermore : Thin Solid Films 5, (1970) 407
3. A. Schauer and M. Roschy : Thin Solid Films 12, (1972) 313
4. P. Catania, R. A. Roy, and J. J. Cuomo : J. Appl. Phys. 74, (1993) 1008
5. D. W. Face and D. E. Prober : J. Vac. Sci. Technol. A 5, (1987) 3408
6. L. A. Clevenger, A. Mutscheller, J. M. E. Harper, C. Cabral, Jr., and K. Barmak : J. Appl. Phys. 72, (1992) 4918
7. K. Hieber and N. M. Mayer : Thin Solid Films 90, (1982) 43
8. S. Sato : Thin Solid Films 94, (1982) 321
9. D. Gerstenberg and C. J. Calbick : J. Appl. Phys. 35, (1964) 402
10. C. L. Au and W. A. Andeson : J. Mater. Res. 5(6), (1990) 1224
11. B. Mehrotra and J. Stimmell : J. Vac. Sci. Technol. B 5(6), (1987) 1736
12. M. A. Farooq, S. P. Murarka, C. A. Chang and F. A. Baiocchi : J. Appl. Phys. 65, (1989) 3017
13. K. Holloway, P. M. Fryer, C. Cabral, Jr., J. M. E. Harper, P. J. Bailey, and K. H. Kelleher : J. Appl. Phys. 71, (1992) 5433
14. J. O. Olowolafe, C. J. Mogab, R. B. Gregory, and M. Kottke : J. Appl. Phys. 72, (1992) 4099
15. M. H. Rottersman and M. J. Bill : Thin Solid Films 61, (1979) 281
16. A. Noya, K. Sasaki and M. Takeyama : Jpn. J. Appl. Phys. 32, (1993) 911
17. X. Sum, E. Kolawa, J. S. Chen. J. S. Reid and M. A. Nicolet : Thin Solid Films 236, (1993) 347
18. T. B. Massalski : Binary Alloy Phase Diagram, Vol. 3, The Materials Information Society, Materials Park, (1990) 2703