

반도체 메모리 소자 응용을 위한 TaSiN 확산 방지층의 산화 저항성

신웅철 · 이응민 · 최영심 · 최규정 · 최은석 · 전영아 · 박종봉 · 윤순길
충남대학교 공과대학 재료공학과

Oxidation resistance of TaSiN diffusion barrier layers for Semiconductor memory device applications

Woong-Chul Shin, Eung-Min Lee, Young-Sim Choi, Kyu-Jeong Choi, Eun-Suck Choi,
Young-Ah Jeon, Jong-Bong Park and Soon-Gil Yoon
Department of Materials Engineering, Chungnam National University, Daeduk Science Town, Taejeon, 305-764, Korea

(2000년 7월 26일 받음, 2000년 9월 22일 최종수정본 받음)

초 록 약 90 nm 두께의 비정질 TaSiN 박막을 poly-Si와 SiO₂/Si 기판 위에 rf magnetron sputtering 법으로 증착하였다. TaSiN 박막은 산소분위기에서 열처리 시 900 °C 까지 결정화되지 않는 비정질 상을 보였다. 산소의 확산 깊이는 산소분위기 열처리 온도가 증가함에 따라 증가하였으며 650 °C, 30분 열처리 시 Ta₂₃Si₂₉N₄₈의 경우 약 20 nm의 깊이까지 확산되었다. Ta₂₃Si₂₉N₄₈ 박막의 증착 후 비저항은 약 1,300 μΩ-cm의 값을 보였지만 산소분위기 열처리 시 700 °C 이상에서 급격히 증가하였다.

Abstract Amorphous TaSiN thin films of about 90 nm thick were deposited onto poly-Si and SiO₂/Si substrates by rf magnetron sputtering method. TaSiN films exhibited amorphous phase with no crystallization up to 900 °C in oxygen ambient. The penetration depth of oxygen diffusion increased with increasing annealing temperature in oxygen ambient and reached 20 nm deep in a Ta₂₃Si₂₉N₄₈ layer at 600 °C for 30min. The resistivity of as-deposited Ta₂₃Si₂₉N₄₈ thin films was about 1,300 μΩ-cm, however those of annealed films markedly increased above 700 °C in oxygen ambient as the annealing temperature increased.

Key words : amorphous, diffusion, resistivity

1. 서 론

반도체 소자가 고집적화 됨에 따라 캐패시터의 유전물질로 사용되던 종래의 Oxide-Nitride-Oxide (ONO)를 (Ba,Sr)TiO₃ (BST) 등의 고유전체 물질로 대체하기 위한 연구가 활발히 진행중이다.^{1,2)} 고유전체 캐패시터는 통상적인 ONO 혹은 Ta₂O₅를 유전체막으로 사용하는 경우와 마찬가지로 폴리실리콘 콘택플러그 (contact plug)를 형성한 후에 하부전극을 형성하고 고유전체막을 형성하게 된다.

한편 고유전체 캐패시터의 하부 전극은 주로 백금족 원소 및 그 산화물이 사용된다. 이때 백금족 원소 및 그 산화물은 폴리실리콘과 같은 콘택플러그에 바로 접하면 상호반응 및 상호 확산이 일어날 뿐만 아니라 그 위에 고유전체 물질을 증착하는 과정에서 산소의 확산으로 인해 폴리실리콘을 산화시키는 심각한 문제를 야기시킨다. 따라서 반도체 소자의 콘택 계면의 안정화를 위해서는 하부전극과 폴리실리콘 플러그 사이에 물질간의 상호확산이나 화학반응을 억제하는 역할을 하는 확산 방지층이 반드시 필요하게 된다. 이러한 반도체 소자의 장벽금속층 물질로는 일반적으로 TiN, TaN, WN과 같은 금속질화물이 널리 이용되는데, 이 중에서도 TiN이 대표적인 물질이다. 고유전체 물질을 반도체 소자의 캐패시터에 적용할 경우, 물질의 유전특성과 결정화

사이의 밀접한 관계로 인하여 600 °C 이상의 고온 열처리 공정이 필요하다. 그러나, TiN을 장벽 금속층 물질로 사용할 경우에 있어서, TiN은 450 °C 이상의 고온에서 Ti가 산화되어 TiO₂가 형성되어 접촉저항을 증가시키거나 Pt등의 금속과 Si이 확산하여 결과적으로 BST 등의 고유전 물질을 사용하는 고유전체 캐패시터에서의 확산 방지층으로서의 역할을 수행할 수 없다.³⁾

한편, 확산 방지층으로서의 특성을 강화시킬 수 있는 대표적인 방법은 확산 방지층 물질의 결정구조를 비정질 (amorphous)화 하는 것이다. 즉, 확산 방지층의 구조를 가장 일반적인 확산경로인 그레인 경계 (grain boundary)를 갖지 않는 비정질 구조로 함으로써 산소의 확산을 억제하여 폴리 실리콘의 산화를 막는 것이다. 일반적으로 삼원계 물질은 비정질화가 용이한데, 삼원계 물질을 제조하는 방법 중의 하나는 용해도가 낮은 이종의 물질들로 삼원계 화합물을 형성하는 방법이다. 현재 Ti, Ta, W과 같은 고융점 금속이 포함된 삼원계 화합물 즉, TiSiN, TaSiN, TiAlN, TaAlN 등의 물질에 대한 연구가 활발히 진행중이다.⁴⁻⁷⁾ 이러한 물질 중 TaSiN은 TiAlN이나 TaAlN에 비해 비저항이 높은 단점이 있으나 산화 저항성이 다른 재료에 비해 우수한 것으로 보고되고 있다.⁸⁾ 하지만 지금까지 TaSiN에 대한 연구는 대부분이 금속배선 공정에서의 Cu 확산방지

막으로써 연구되었고 최근 들어 몇몇 연구자에 의해서 코 유전체 캐패시터 하부 전극의 산소 확산방지막으로 연구가 이루어지고 있다. T.Hara 등은 TaSiN 박막내의 Si 조성이 증가함에 따라 산소의 확산 깊이가 감소하여 Si 조성이 27% 이하에서 낮은 비저항값을 갖는 것으로 보고하였고⁵⁾, A. Grill 등은 TaSiN 박막내 Si의 조성이 15% 이상에서 700°C, 산소분위기에서 열처리시 산화저항성이 증가하는 것으로 보고하였다.⁶⁾ 또한 M.Oizumi 등은 TaSiN 박막 증착시 Si/(Si+Ta) 비가 20% 이하에서는 결정화가 이루어지지만 25% 이상에서는 비정질의 TaSiN이 형성되는 것을 보고하였다.⁹⁾

본 연구에서는 rf magnetron sputtering 방법으로 Si와 Ta 타겟에 인가되는 Power를 변화시켜 다양한 조성을 갖는 비정질 TaSiN 박막을 제조한 후 산소분위기에서 열처리를 수행하여 확산 방지층으로서의 특성을 평가하였다.

2. 실험 방법

TaSiN 박막의 증착은 rf magnetron sputtering 법에 의해 poly-Si/SiO₂/Si와 SiO₂/Si 기판위에 증착하였다. Ta와 Si 타겟을 사용하여 기판온도 400°C, N₂분위기에서 co-sputtering 방법으로 증착하였으며 Ta와 Si의 조성은 각각의 타겟에 인가되는 rf power를 변화시킴으로써 조절하였다. 다양한 Ta/Si 비를 갖는 TaSiN 박막은 600~900°C, O₂분위기에서 열처리를 수행하여 그 특성을 고찰하였다.

사용된 poly-Si/SiO₂/Si 기판은 3×3(cm²) 크기의 wafer로서 먼저 표면의 불순물 및 유기물을 제거하기 위하여 acetone으로 약 3분간 초음파세척을 한 후 methyl alcohol을 사용하여 2차 세척하였다. 그런 다음 자연 산화막을 제거하기 위하여 2.5% HF 용액에 20초간 에칭 한 후 DI water에 담가 5분간 초음파 세척기에서 세척하고 HF 2.5% 용액과 ethyl alcohol을 1:6으로 혼합한 용액에서 2차 에칭 후 99.999% 질소가스로 불어내어 반응기에 장입하였다. 상세한 증착조건은 표 1에서 나타났다. 열처리된 시편의 결정성 및 산화상태는 x-ray diffraction (XRD, Rigaku D/MAX-RC)을 이용하여 분석하였고 four point probe를 이용하여 비저항을 측정하였으며, auger

Table 1. Experimental conditions of TaSiN thin films

Deposition parameters	Sputtering condition
Target	2 inch, Ta and Si
Base pressure	1.0 × 10 ⁻⁶ torr
Deposition temperature	400°C
Deposition pressure	1.0 × 10 ⁻² torr
Power of Ta	80 W
Power of Si	Variable
N ₂ gas flow rate	0~20 sccm
Ar gas flow rate	10~50 sccm
Deposition time	30 min.
Substrate	poly-Si, SiO ₂ /Si
Annealing condition	O ₂ , 600~900°C, 10~30 min.

electron spectroscopy (AES, VG MICROLAB 300R)와 rutherford backscattering spectroscopy (RBS, NEC 3SDH)는 박막의 조성 및 각각의 원소의 확산과 산화상태를 분석하는데 사용되었다. 박막의 표면상태변화는 atomic force microscopy (AFM, AUTOPROBE CP)과 scanning electron microscope (SEM, TOPCON DS-130C)을 이용하여 분석하였다. TaSiN과 폴리 실리콘과의 계면은 transmission electron micrograph (TEM, CM20T/STEM, Philips)을 통하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

삼원계 TaSiN 박막에 있어서 박막내의 각각의 원소 조성에 따라 비저항과 산소 열처리 후 산화 저항성이 매우 다르게 나타난다. 박막내에 Si의 양이 증가하게 되면 산화 저항성은 증가하지만 비저항이 증가하게 되며, Ta의 양이 증가하면 비저항은 낮아지지만 산화 저항성 또한 감소하여 고온 산소 열처리시 Ta가 산화되어 Ta₂O₅상이 결정화된다. 또한 N의 양의 증가는 Si과 마찬가지로 산화 저항성은 증가하지만 비저항이 증가한다. 그러므로 비저항과 산화 저항성에 있어서 적절한 조성의 조절은 매우 중요한 변수이다. 본 연구에서는 RBS 분석을 통하여 다양한 증착 조건에 따라 조성을 분석한 후 열처리를 수행하여 가장 좋은 특성을 보인 박막으로 Ta:Si:N의 비가 23:29:48이고 비저항값이 1,277 μΩ-cm인 시료를 선택하여 산소 분위기 열처리를 수행하여 그 특성을 연구하였다.

그림 1은 400°C에서 폴리 실리콘 기판 위에 증착시킨 Ta₂₃Si₂₉N₄₈ 박막의 열처리온도에 따른 XRD 패턴을 보여준다. 열처리 조건은 산소분위기에서 30분 간 수행하였다. 400°C에서 증착시킨 TaSiN 박막은 비정질 상을 보이며 열처리 온도가 900°C까지 증가하여도 결정화되지 않은 비정질 상태를 보였다. TaSiN은 다양한 열처리조건에서 많은 연구자들에 의해 연구되었다. Oizumi 등은 Si/(Si+Ta) 비가 29%인 TaSiN 박막을 질소 분위기에서 열처리시 900°C

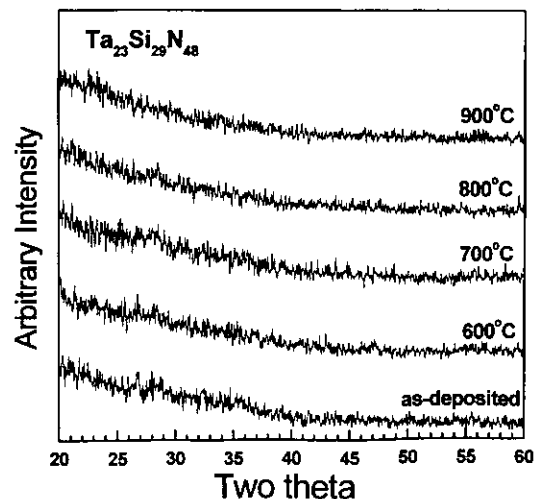


Fig. 1. XRD patterns of TaSiN thin films deposited on poly-Si at 400°C with various oxygen annealing temperatures.

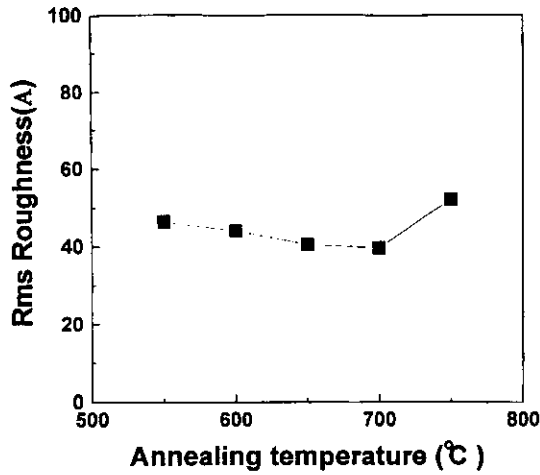


Fig. 2. Rms roughness of TaSiN thin films deposited on poly-Si at 400°C with various oxygen annealing temperatures.

이상의 온도에서 결정화가 이루어지는 것으로 보고하였다.⁹⁾ 그리고 Kim 등은 Ar분위기, 1100°C에서 열처리시 TaSiN 박막내의 질소의 비가 40% 이상에서는 결정화되지 않는 것으로 보고하였다.¹⁰⁾ 본 연구에서는 산소분위기에서 열처리를 수행하였다. Ta₂₃Si₂₉N₄₈ 박막은 900°C의 고온 열처리 후에도 Ta가 산화되어 Ta₂O₅의 결정상을 형성하지 않았으며 열처리 후에도 비정질 상태를 유지하므로 산소의 확산 경로인 결정립계를 갖지 않아 산소 확산에 의한 폴리 실리콘의 산화를 막아줄 것으로 기대된다.

그림 2는 산소 분위기에서 열처리한 TaSiN 박막의 열처리 온도에 따른 표면 거칠기를 AFM을 통해 측정한 결과이다. 400°C에서 증착한 시편은 약 45Å의 표면거칠기를 보였으며 열처리 온도가 증가함에 따라 rms 거칠기 값이 약간 감소하였고 750°C의 산소 분위기에서 열처리한 후의 TaSiN 박막 표면의 roughness는 약 50Å으로 열처리 전의 값과 비교하여 거의 변화가 없었다. Etching한 폴리 실리콘의 roughness가 약 40Å임을 감안하면 TaSiN 박막 증착 공정에서의 roughness 변화가 거의 없음을 알 수 있다.

그림 3은 산소 분위기에서 열처리한 TaSiN 박막의 열처리 온도에 따른 AES 분석을 통한 각 원소의 깊이에 따른 조성 분포를 나타낸다. 열처리 온도가 증가함에 따라 산소의 확산 깊이가 증가하였다. 700°C 이상의 열처리 온도에서 확산 깊이가 급격히 증가하였으며 TaSiN 표면이 산화된 후에도 약간의 질소가 박막내에 존재하는 것을 알 수 있었다. 열처리 후에 산소의 확산 영역에 잔류하는 질소는 TaSiN이 산화되어 Ta₂O₅가 결정화되는 것을 막아주는 것으로 여겨지며 그림 1에서 나타난 열처리 후에도 비정질 상을 보이는 XRD data를 설명할 수 있다.

그림 4는 그림 3의 AES data로부터 열처리 온도에 따른 산소의 확산 깊이를 plot한 그림이다. 650°C에서 30분간 열처리한 TaSiN 박막은 약 20 nm 정도 산소가 확산하였으며 700°C 이상의 온도에서 산소의 확산 깊이는 급격히 증가하여 800°C에서는 약 100 nm까지 확산하였다. 열처리 시간을 10분으로 줄이면 산소의 확산 깊이는 650°C에서 약

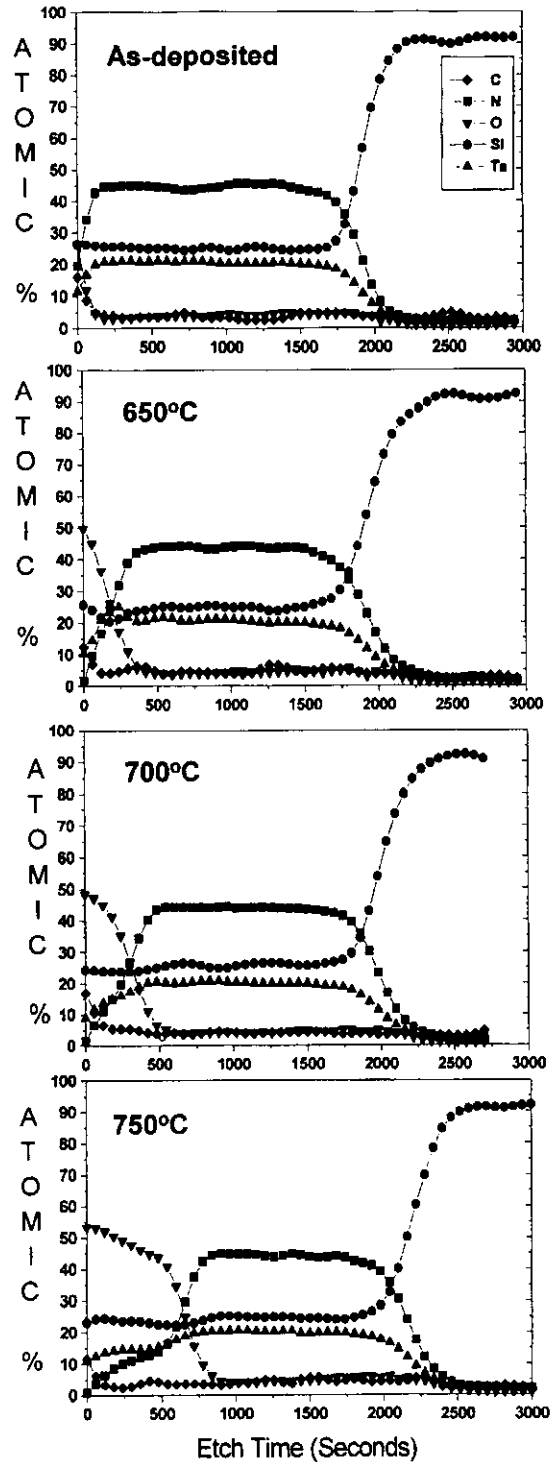


Fig. 3. AES depth profiles of TaSiN thin films deposited on poly-Si at 400°C with various oxygen annealing temperatures.

13 nm이었으며 800°C에서는 약 40 nm의 깊이까지 산소가 확산하였다. 위 data로부터 산소의 확산은 열처리 온도와 시간에 의존하여 증가하는 것을 알 수 있다.

그림 5는 400°C에서 증착시킨 TaSiN 박막과 이를 650°C, 산소분위기에서 30분간 열처리한 박막의 투과 전자 현미경 사진을 보여준다. 400°C에서 증착된 TaSiN 박막은 90 nm 정도 두께의 비정질 상을 갖고 있었으며 650°C에서 열처리한 시편의 경우 약 20 nm 깊이까지 산소가 확산되었고 이

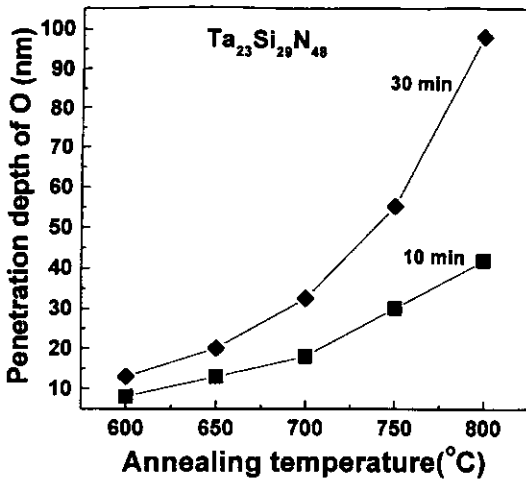


Fig. 4. Penetration depth of oxygen of TaSiN thin films deposited on poly-Si at 400°C with various oxygen annealing temperatures.

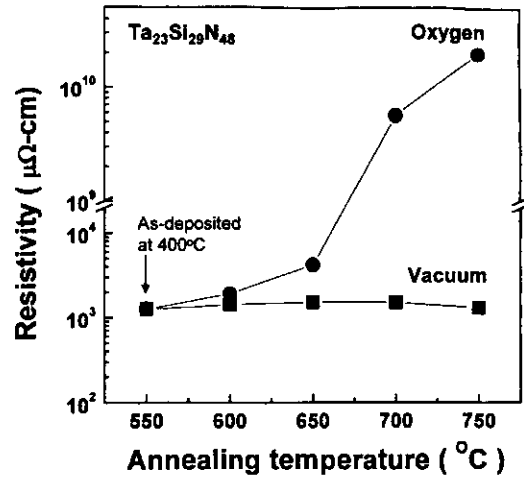


Fig. 6. Resistivity of TaSiN thin films deposited on poly-Si at 400°C with various annealing temperatures.

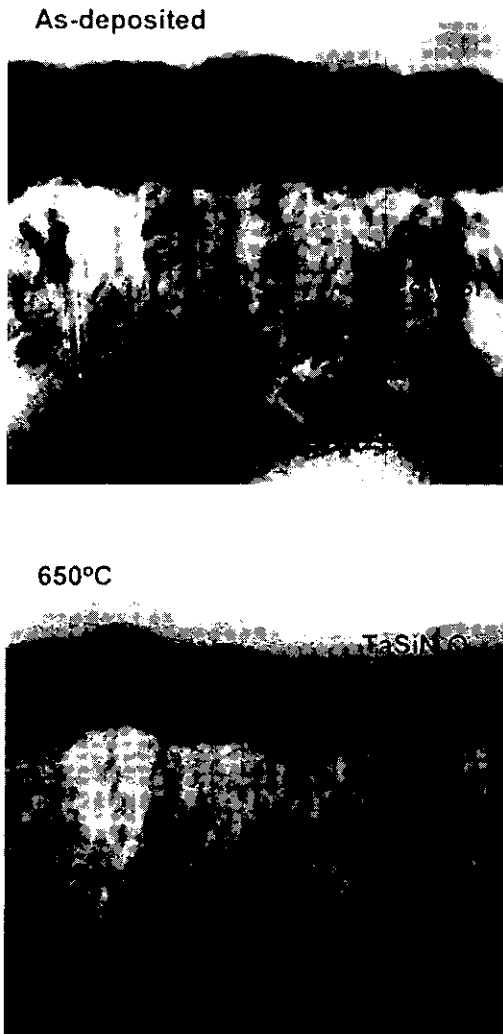


Fig. 5. TEM images of TaSiN thin films deposited on poly-Si at 400°C and annealed at 650°C in oxygen ambient.

렇게 산화된 영역은 전자현미경 상에서 뚜렷한 명암차이를 보였다. 산소 열처리시 표면에서만 산소가 침투하고 poly-

Si과의 계면에서는 산소의 확산을 관찰할 수 없었다. 이는 그림 3의 AES 분석에서 관찰된 결과와 일치하였으며, 또한 650°C에서 관찰된 산소확산 층은 AES에서 관찰된 결과로 볼 때 TaSiN₂O₇ 층으로 여겨진다. 위 data로 미루어 볼 때 TaSiN박막은 poly-Si의 산화를 막는 우수한 산소 확산 방지막의 구실을 할 수 있을 것으로 여겨진다.

그림 6은 열처리 온도에 따른 TaSiN박막의 전기적 비저항을 보여준다. 400°C에서 증착된 TaSiN박막의 비저항은 약 1,300 μΩ-cm의 값을 보였다. 650°C까지는 수천 μΩ-cm정도의 값을 보였으나 열처리 온도가 700°C 이상에서는 전기적 비저항의 값이 급격히 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 700°C 이상의 온도에서 열처리된 TaSiN박막의 경우 그림 4의 AES data에서 보듯이 산소의 확산 깊이의 증가로 생겨난 절연막의 영향이며 600, 650°C에서의 낮은 비저항은 TaSiN박막 표면의 산화에도 불구하고 산화층의 두께가 얇아서 4-probe로 분석시 팁이 산화층을 뚫고 들어가 실제 산화층에 의한 절연효과를 보이지 않는 것으로 여겨진다. 400°C에서 증착한 후 증착된 TaSiN박막의 치밀화를 위하여 약 10⁻² torr의 진공도에서 열처리를 수행한 박막의 비저항은 열처리 온도에 무관하게 증착 시와 거의 같은 비저항을 유지하는 것을 볼 수 있다.

그림 7은 400°C에서 증착된 TaSiN박막위에 300°C에서 dc sputtering에 의해서 약 150 nm 두께의 백금 전극을 증착한 시료와 이를 650°C, 산소분위기에서 30분간 열처리한 시료의 주사 전자 현미경 사진을 보여준다. 650°C 열처리 후에도 확산 방지막으로 사용된 TaSiN박막은 안정한 상태를 보였고 그 상부에 증착된 백금 전극도 안정한 표면 상태를 보였다. 650°C에서 열처리한 시료의 표면 거칠기는 300°C에서 백금을 증착시킨 것과 거의 같은 값을 보였다. 하부전극으로 사용된 백금 전극의 두께는 확산 방지막으로 사용된 TaSiN의 산화에 중요한 인자이다. 왜냐하면 백금 하부전극의 두께가 두꺼울수록 단위 면적 당 백금전극의 결정립계의 수가 줄어들 것이므로 산소의 확산을 억제할 수 있지만 두께가 얇으면 백금전극을 통해 산소가 빠르게 확산

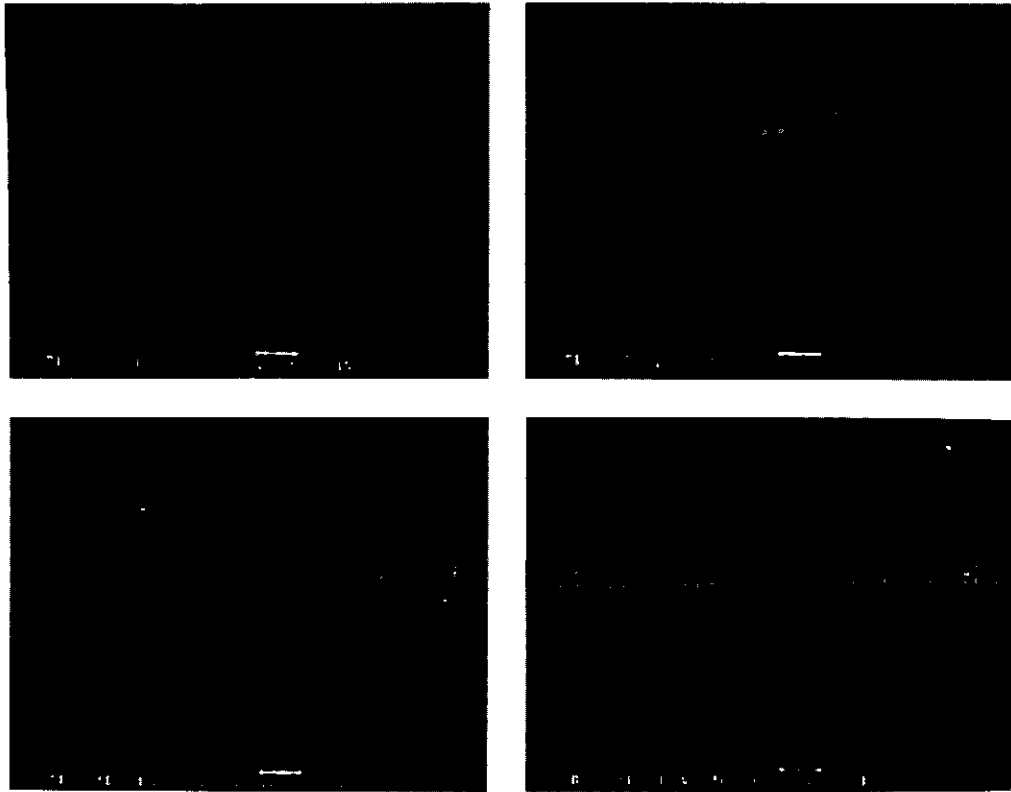


Fig. 7. SEM images of Pt thin films deposited on TaSiN/poly-Si at 350°C and annealed at 650°C in oxygen ambient.

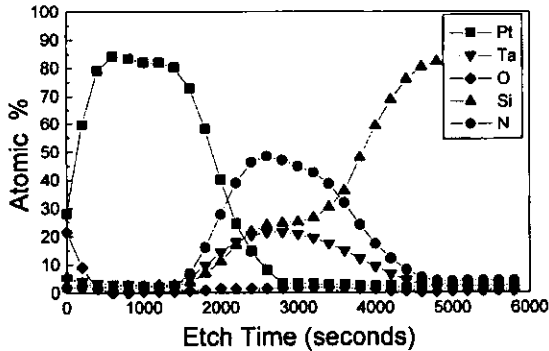


Fig. 8. AES depth profiles of Pt/TaSiN/poly-Si structure annealed at 650°C in oxygen ambient.

하여 확산 방지막인 TaSiN의 표면을 산화시킬 수 있기 때문이다.

그림 8은 TaSiN박막 위에 백금전극을 증착시킨 후 650°C, 산소분위기에서 열처리를 한 시료의 AES 분석을 통한 각 원소의 깊이에 따른 조성 분포를 나타낸다. 백금전극을 통한 산소의 확산은 일반적으로 백금의 결정립계를 통해 이루어지는 것으로 알려져 있다. 그러므로 백금전극 형성시 박막을 조밀하게 만들어 산소의 확산을 억제하거나 또는 두께를 두껍게 증착함으로써 산소의 확산경로인 결정립계 수를 줄여 산소의 확산을 억제할 수 있다. 하지만 후자의 경우는 DRAM의 고집화에 있어서 한계를 갖는다. 본 연구에서는 TaSiN위에 백금을 약 150 nm정도 증착하였다. 그림 8의 AES data에서 보듯이 산소는 백금의 표면에서만 확산이 이루어지고 백금전극을 통하여 확산하여 TaSiN의 표면을

산화시키지 않았다. 이는 그림 7에서 보였듯이 TaSiN 위에 증착된 백금박막이 매우 조밀하므로 산소의 확산을 막았을 것으로 여겨진다. 백금과 TaSiN의 계면에서 산소의 존재는 확인할 수 없었으며 각층의 원소가 약간 상호 확산이 일어났음을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 rf magnetron sputtering 방법을 이용하여 폴리 실리콘 위에 비정질 TaSiN박막을 제조한 후 산소 분위기에서 열처리를 수행한 후 확산 방지층으로서의 특성을 평가하였다. 400°C에서 증착된 TaSiN박막은 비정질상을 보였으며 900°C의 고온 산소분위기에서 열처리를 수행한 후에도 결정화되지 않았다. 열처리 온도가 증가함에 따라 산소의 확산 깊이는 증가하였으며 700°C이상에서 급격히 증가하였다. 400°C에서 증착된 TaSiN박막의 비저항은 약 1,300 $\mu\Omega$ -cm의 값을 보였다. 650°C의 열처리온도까지는 수천 $\mu\Omega$ -cm정도의 값을 보였으나 열처리 온도가 700°C 이상에서는 전기적 비저항의 값이 급격히 증가하는 것을 볼 수 있다. 400°C에서 증착된 TaSiN박막 위에 350°C에서 백금전극을 증착한 후 산소분위기 열처리시 650°C 열처리 후에도 백금 전극의 표면은 안정한 상태를 보였으며 산소의 확산으로 인한 TaSiN의 산화는 관찰되지 않았다. 이러한 결과로 미루어 볼 때 TaSiN박막은 산소의 확산 방지막으로써 우수한 특성을 보여주었다.

참 고 문 헌

1. K. Hieda, K. Eguchi, J. Nakahira, M. Kiyotoshi, M.

- Nakabayashi, H. Tomita, M. Izuha, T. Aoyama, S. Niwa, K. Tsunoda, S. Yamazaki, J. Lim, A. Shimada, K. Nakamura, T. Nakamura, T. Kubota, M. Asano, K. Hosaka, Y. Fukuzumi, Y. Ishibashi and Y. Kohyama, *IEEE, IEDM*, **99**, 789 (1999).
2. B.T. Lee, C.Y. Yoo, H.J. Lim, C.S. Kang, H.B. Park, W.D. Kim, S.H. Ju, H.Horii, K.H. Lee, H.W. Kim, S. I. Lee and M.Y. Lee, *IEEE, IEDM*, **98**, 815 (1998).
 3. S. Onishi, K. Ishihara, K. Ito, J. Kudo and K. Sakiyama, *IEEE, IEDM*, **94**, 843 (1994).
 4. J.S. Park, D.K. Sohn, B.H. Lee, J.U. Bae, J.S. Byun and J.W. Park, *J. Electrochem. Soc.*, **146**(4), 1579 (1999).
 5. T. Hara, M. Tanaka, K. Sakiyama, S. Onishi, K. Ishihara and J. Kudo, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, L893 (1997).
 6. A. Grill, C. Jahnes and C. Cabral, Jr., *J. Mater. Res.*, **14**(4), 1604 (1999).
 7. Y. Ishizuka, D.-J. Kim, S.K. Streiffer and A.I. Kingon, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **541**, 191 (1999).
 8. D.E. Kotecki, J.D. Baniecki, H. Shen, R.B. Lailowitz, K.L. Saenger, J.J. Lian, T.M. Shaw, S.D. Athavale, C. Cabral, Jr., P.R. Duncombe, M. Gutsche, G. Kunkel, Y.-J. Park, Y.-Y. Wang, and R. Wise, *IBM J. RES. DEVELOP.*, **43**(3), 367 (1999).
 9. M. Oizumi, K. Aoki, S. Hashimoto, S. Nemoto and Y. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**(3A), 1291 (2000).
 10. D.J. Kim, Y.T. Kim and J.W. Park, *J. Appl. Phys.*, **82**(10), 4847 (1997).