

PAALD 방법을 이용한 TaN 박막의 구리확산방지막 특성

부성은* · 정우철* · 배남진* · 권용범* · 박세증** · 이정희**

Characteristics of TaN Film as to Cu Barrier by PAALD Method

Sung Eun Boo*, Woo Cheol Jeong*, Nam Jin Bae*, Yong Beon Kwon*,
Se Jong Park**, and Jung Hee Lee**

ABSTRACT

In this study, as Cu diffusion barrier, tantalum nitrides were successfully deposited on Si(100) substrate and SiO₂ by plasma assisted atomic layer deposition(PAALD) and thermal ALD, using pentakis (ethylmethylamino) tantalum (PEMAT) and NH₃ as precursors. The TaN films were deposited at 250°C by both method. The growth rates of TaN films were 0.8Å/cycle for PAALD and 0.75Å/cycle for thermal ALD. TaN films by PAALD showed good surface morphology and excellent step coverage for the trench with an aspect ratio of h/w -1.8:0.12 mm but TaN films by thermal ALD showed bad step coverage for the same trench. The density for PAALD TaN was 11g/cm³ and one for thermal ALD TaN was 8.3g/cm³. TaN films had 3 atomic % carbon impurity and 4 atomic % oxygen impurity for PAALD and 12 atomic % carbon impurity and 9 atomic % oxygen impurity for thermal ALD. The barrier failure for Cu(200 nm)/TaN(10 nm)/SiO₂(85 nm)/Si structure was shown at temperature above 700°C by XRD, Cu etch pit analysis.

Key Words : Diffusion barrier, PAALD, PEMAT, impurity, etch pit

1. 서 론

반도체 배선 공정에서, 소자의 집적도가 증가함에 따라 알루미늄(Al)보다 비저항이 낮은 재료가 필요하게 되었는데, 현재 이를 대체할 재료로 각광을 받고 있는 것은 구리(Cu)이다. 하지만 구리를 배선 재료로 이용하기 위해서는 여러 가지 문제점들을 해결해야 하며, 그 중에서 실리콘(Si)과 실리콘 산화막(SiO₂)에서 구리의 빠른 확산은 소자의 신뢰성을 확보하기 위해서 반드시 해결해야 할 문제점이다. 그러므로 구리를 금속 배선의 재료로 사용하기 위해서는 구리 박막과 실리콘 기판 사이의 상호 반응 및 확산을 막아 주는 확산 방지막(diffusion barrier)이 필요하며 이에 TiN, WN, W₂N, TiSiN 등 많은 재료들이 확산 방지막으로 연구되고 있다. 구리 확산 방지막으로 TaN(tantalum nitride) 박막은 전망 있는 재료로 확인되고 있다. 집적 회로 소자의

집적도가 증가되면서 ALD법을 이용한 TaN 구리확산 방지막 증착이 각광받게 되었다. 이는 자기 제어(self-limiting) 증착 특성을 이용해 표면포화반응에 의해 증착되기 때문에 기존의 PVD나 CVD에 비해 완벽한 표면 도포성, 대면적에서의 우수한 균일도, 정확한 증착 두께 조절의 우수성을 가진다. 그러나 PAALD 법을 이용한 TaN 박막은 ALD에 비해 좀더 높은 성장 속도를 가지고, 더 낮은 온도에서 증착 가능하고 더 많은 종류의 소스를 사용할 수 있는 장점이 있다.

본 실험에서는 PAALD법을 이용한 TaN 박막의 증착과 구리 확산방지막으로서의 특성을 XRD, SEM, 4-point probe, AES, RBS를 통해 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 실험방법

본 실험에서 Ta의 PEMAT (pentakis(ethylmethylamino) tantalum)를, N의 재료로는 NH₃(99.99995%)를 사용하였다. PEMAT는 PDMAT와 PDEAT의 장단점을

*(주)컴텍스
**경북대학교

보완한 재료로서 PDEAT 보다는 높은 평형증기압을 가지고, PDMAT보다는 높은 열분해 온도를 가지기 때문에 ALD 증착에 적합하다. PEMAT는 80°C로 유지하며 수송 가스인 Ar에 의해 반응로로 주입된다. 공정 압력은 0.2-0.6 Torr, 초기 진공도는 5 mTorr 이하이었다.

Fig. 1에서와 같이 증착시 각 가스들을 PEMAT-Ar-NH₃-Ar의 순서로 인가하여 각 반응 물질들의 주입이 교대로 이루어지도록 하였다. 각각의 반응가스의 유량은 NH₃은 100 sccm, PEMAT는 100 sccm, 퍼징가스인 Ar은 300 sccm이내로 유지하였다. 증착온도는 ALD 온도창 범위인 250°C이었다. PAALD 증착에서는 ICP type의 플라즈마이고 power는 250W이하이다.

구리확산방지막의 특성을 확인하기 위해 thermal ALD와 PAALD 각각의 방법으로 증착된 TaN 박막을 SiO₂(85 nm)/Si위에 10 nm 두께로 증착한 후 RF sputtering 방법으로 Cu를 200 nm를 증착한 후 30분동안 질소분위기에서 400/500/600/700/800°C 온도에서 열처

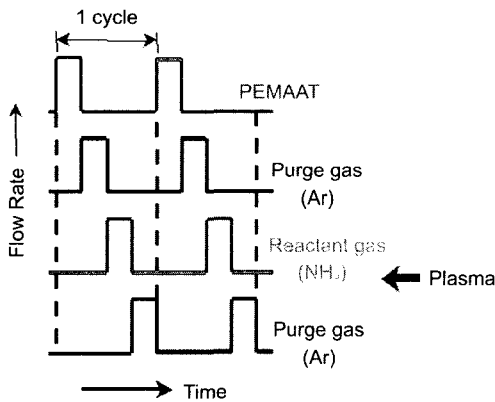


Fig. 1. Sequence of Gas Flow.

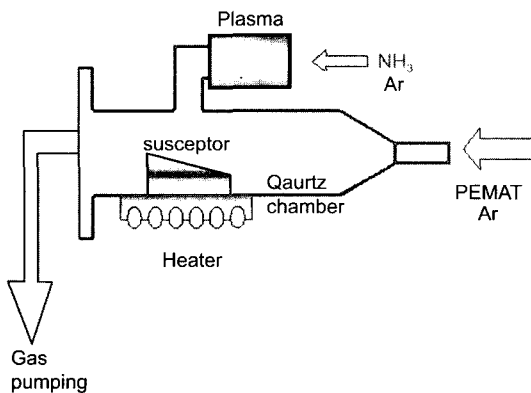


Fig. 2. Apparatus of ALD System.

리한 후 XRD와 secco etching을 통한 Cu etch pit을 광학현미경으로 확인하였다.

증착된 TaN 박막의 결정성과 두께 측정을 위해 HR-XRD와 Ellipsometer를 사용하였고, 전기적 특성 분석을 위해서 4-point probe를 사용하였다. 불순물 분포도를 AES를 이용하여 조사하였고 표면 형상과 단차피복성 관찰을 위해 SEM을 이용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

TaN 박막은 Fig. 3에서와 같이 Thermal ALD의 경우에 성장율이 0.75Å/cycle였고, PAALD의 경우에 성장율은 0.80Å/cycle이었으며, 그림3에서처럼cycle에 따른 성장율이 거의 선형적인 특성을 보이고 있어 ALD 반응의 특성을 잘 만족하고 있다.

AES 분석결과를 통해 Thermal ALD로 증착한 TaN 박막의 불순물은 탄소가 약 9%, 산소는 약 12% 정도

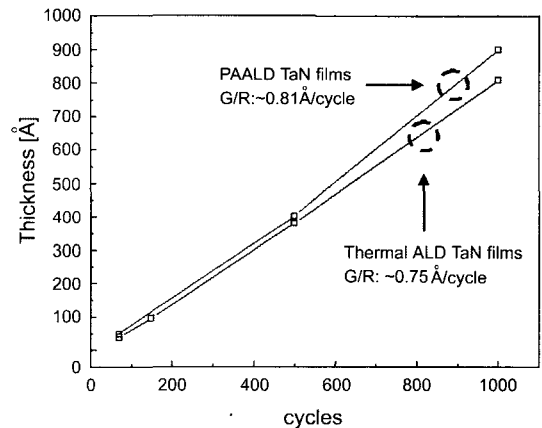


Fig. 3. Linearity of Growth Rate as to Exposing Cycles.

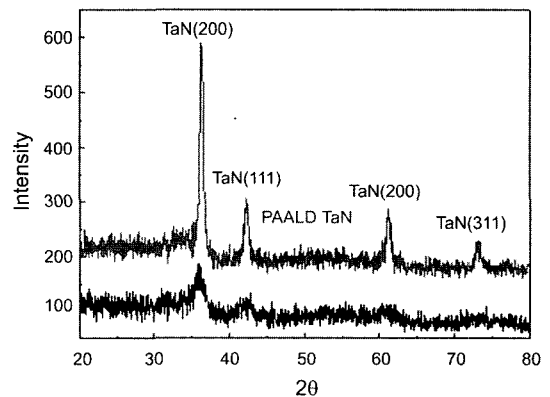


Fig. 4. Crystallinity of TaN Film deposited by ALD & PAALD.

로 존재했고, PAALD의 경우에는 탄소는 약 3%, 산소는 약 4% 존재함으로써 PAALD의 경우 더욱 불순물의 함량을 줄일 수 있었고, 박막내 Ta대 N비는 44:46의 비율로 존재함을 알 수 있었다.

Fig. 4의 XRD 결과를 볼 때 thermal ALD법으로 증착한 TaN은 대부분 비정질로 존재하며 PAALD법으로 증착한 박막은 부분적으로 결정화되어 있음을 알 수 있다. 전기적 특성의 경우에 PAALD로 500cycles로 증착된 TaN 박막의 면저항은 약 3000 Ωcm 이다.

TaN 박막 밀도는 thermal ALD경우 8.3 g/cm^3 이고, PAALD 경우 11.0 g/cm^3 이므로 벌크밀도가 16.3 g/cm^3 인 것을 고려하면 높은 밀도를 가짐을 알 수 있었고 이로 인한 시간에 따른 전기적 특성저하 효과는 거의 나타나지 않았다.

Fig. 5에서와 같이 단차비가 15:1($1.8 \mu\text{m}:0.12 \mu\text{m}$)인 trench 구조에 PAALD 법을 이용한 TaN 증착은 우수한 계단도포성을 나타내었다.

Thermal ALD와 PAALD를 이용한 Cu(200 nm)/TaN (10 nm)/SiO₂(85 nm)/Si 구조의 샘플을 질소분위기에서 30분 동안 400/500/600/700/800°C 온도로 열처리 후에 XRD와 Cu etch pit 확인을 통한 구리확산을 분석한 결

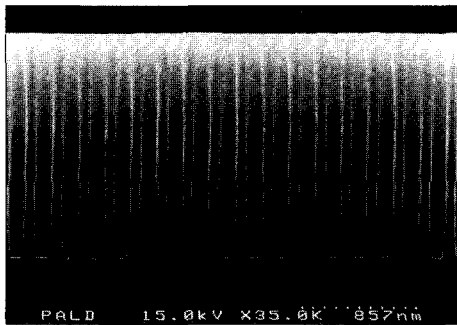


Fig. 5(a). Cross-sectional SEM images of TaN film deposited by PAALD on aspect ratio 15:1 structure.

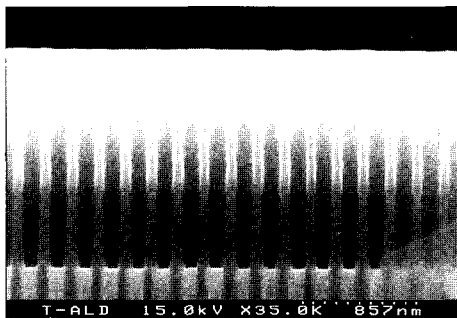


Fig. 5(b). Cross-sectional SEM images of TaN film deposited by ALD on aspect ratio 15:1 structure.

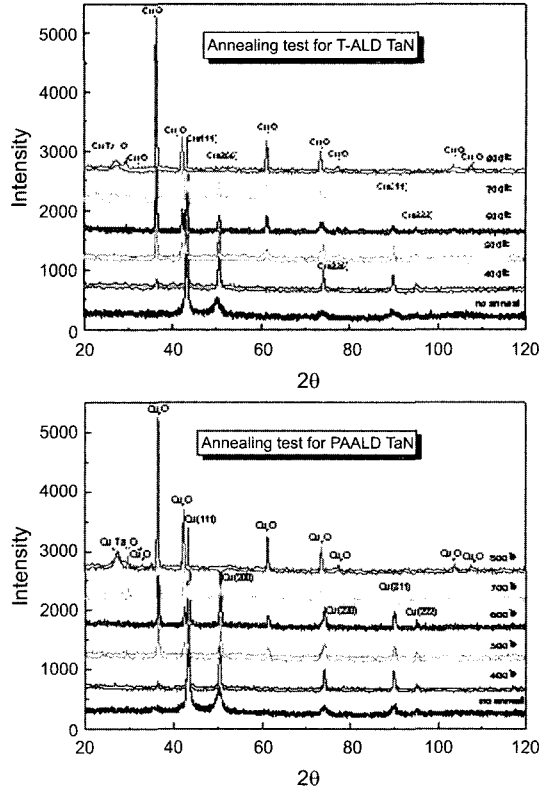


Fig. 6. XRD spectra for Cu/TaN/SiO₂/Si samples of (a) TaN film deposited by ALD and (b) TaN film deposited by PAALD annealed at various temperatures.

과 Fig. 6에서와 같이 700°C이상에서 Cu₅Ta₁₁O₃₀의 결정성이 나타나면서 구리확산방지막 파괴가 일어났다. Cu etch pit은 역시 700°C이상에서 발견되기 시작하면서 800°C에서는 높은 밀도의 구리침투가 발견되었다.

4. 결 론

본 실험에서는 전극재료인 구리의 확산방지막에 사용될 TaN 박막을 ALD법으로 제작하였다. TaN 박막의 경우 Thermal ALD로 증착한 경우보다 PAALD법으로 증착시 면저항값 및 박막밀도를 향상시킬 수 있었고 700°C 이상에서 확산방지막 특성을 확인할 수 있었다. 결과적으로 PAALD법을 이용한 TaN 박막은 우수한 전기적 특성 및 계면특성으로 구리전극의 확산방지막으로서 적용 가능성을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 실험에 있어서 많은 도움을 주신 경북대 전자전

기공학부 반도체 전공 이정희 교수님 및 실험실 학생들에게 감사드립니다.

참고문헌

1. Hu, C.-K. Ruther, B. Kaufman, F.B. Hummel, J. Uzoh, C. and Pearlson, D.J. Thin Solid Films, Vol. 262, pp. 84-92, (1995).
2. Wei, F., Gan, C.L. Thompson, Clement, J.J. Hau-Riege, S.P. Pey, K.L. Choi, W.K. Tay, H.L. Yu, B. and Radhakrishnan, M.K. Mat. Res. Soc. Syop. Proc. Vol. 716, B.13.3.1-6, (2002).
3. Takeo Oku, Eiji Kawakami, Masaki Uekubo, Katsumi Takahiro, Sadae Yamaguchi, and Masanori Murakami, Applied Surface Science, Vol. 99, pp. 265-272, (1996).
4. Kim, H. Cabral, Jr. C. Lavoie, C. and Rosnagel, S.M. Mat. Res. Soc. Syop. Proc. Vol. 716, B.8.5.1-6, (2002).
5. Park, J.-S., Lee, M.-J. Lee, C.-S. and Kang, S.-W. Electrochemical and Solid-State Letters, Vol. 4, No. 4, C17-19, (2001).
6. Park, J.-S. Park, H.-S. and Kang, S.-W. Journal of The Electrochemical Society, Vol. 149, No. 1, C28-32, (2002).