

## 원거리 플라즈마 ALD법으로 증착한 ZrN박막의 특성 연구

조승찬 · 황윤철 · 이근우\* · 한세진\* · 김인배 · 전형탁\* · 김양도†

부산대학교 재료공학부  
\*한양대학교 신소재공학부

### Characteristics of ZrN Films Deposited by Remote PEALD Method Using TDEAZ Precursor

Seung Chan Cho, Yoon Cheol Hwang, Keun Woo Lee\*, Se Jin Han\*, In Bae Kim, Hyeongtag Jeon\* and Yangdo Kim†

School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735

\*Division of Materials Science & Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791

(2005년 8월 16일 받음, 2005년 9월 1일 최종수정본 받음)

**Abstract** The barrier characteristics of ZrN films deposited by remote plasma enhanced atomic layer deposition(PEALD) using TDEAZ and N<sub>2</sub> remote plasma have been investigated under various deposition conditions such as temperatures, plasma power and processing pressures. ZrN films showed generally improved properties as the processing temperature, pressure and plasma power increased. The optimized processing temperature, plasma power and pressure were 300°C, 200 Watt and 1 torr, respectively. ZrN films deposited at the optimized processing conditions showed the carbon contents and resistivity of 6 at.% and 400 μΩcm, respectively.

**Key words** remote PEALD, ZrN films, diffusion barrier.

## 1. 서 론

최근 반도체소자가 고집적화됨에 따라 그에 따른 제조 기술은 sub-micron의 design rule을 넘어서서 나노소자의 기술개발에 집중되고 있다. 그러나 집적도의 증가에 따른 배선의 선포의 감소와 배선 총길이의 증가는 결국 배선의 저항을 높일 뿐만 아니라 전기적 이동(electro migration) 및 응력이동(stress migration)에 대한 저항성을 떨어뜨려 배선 재료에 대한 신뢰성을 떨어뜨린다.<sup>1,2)</sup>

이러한 문제의 해결방법으로 금속배선을 전기적 이동과 응력이동에 대한 저항이 우수한 Cu로 집적화 하는 방법이 도입되었다. Cu는 Al과 비교해서 비저항(1.67 μΩcm)이 우수할 뿐만 아니라, 전기적 이동과 응력이동에 대한 저항성이 우수하기 때문에 차세대 금속배선 재료로 각광 받고 있다.<sup>3)</sup> 그러나 배선공정에 적용을 하기 위해서는 여러 가지 문제점이 있다. Cu는 Si 및 SiO<sub>2</sub>내에서의 확산 속도가 매우 커서 Si 내부에서 결함을 형성하므로 전자와 정공의 트랩으로 작용하여 캐리어 평균 수명을 감소시킨다. 이로 인해 소자의 오작동을 유발하기 때문에 Al

금속화 공정과 달리 Cu 배선 전체가 확산방지막에 의한 보호가 필수적이다.<sup>4)</sup>

이러한 Cu에 대한 확산방지막으로는 W, Ta, Ti 등의 전이금속류, TiW 등의 전이 금속 합금류, TiSi<sub>2</sub>, MoSi<sub>2</sub>, 등의 전이금속 실리사이드류, TaN, TiN, TiSiN 등의 전이 금속 질화물 등이 연구되어 왔는데 현 공정에서는 TiN과 같은 이성분계 질화물이 주로 사용되고 있다.<sup>4-14)</sup> TiN은 열적 안정성이 우수하고, 비저항이 전이금속 질화물 계통에서 낮으며 (20 μΩcm) 우수한 접착력을 갖고 있어 etch back 공정이 용이하여 기존의 배선재료인 Al 합금과 Si 사이의 우수한 확산방지막으로 널리 사용되어왔다.<sup>3)</sup>

그러나, 여러 전이금속 질화물 중에서 실질적으로 가장 낮은 비저항(~13.6 μΩcm)을 갖고 있는 ZrN은 TiN보다 우수한 열적 안정성(ΔH=-87.3 kcal/mol)을 보이고 있다.<sup>15-17)</sup> 그러므로 비교적 높은 온도에서 증착되어지는 ZrN를 ALD 증착법을 적용하여 낮은 온도에서 증착함으로써 Cu에 대한 확산방지막으로 적용할 수 있다면 반도체소자 공정에서 요구되는 여러 특성을 만족시킬 수 있을 것이다.

†E-Mail : yangdo@pusan.ac.kr

### 2. 실험 방법

기판은 비저항이 5~10 Ωcm인 B이 도핑된 p-type Si(100) 기판을 사용하였다. 실리콘 기판 위의 유기오염물을 제거하기 위해 Piranha solution (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=4:1)에 10분간, 자연 산화막(native oxide)을 제거하기 위해 HF solution (HF:DI water=1:50)에 1분간 각각 세정하였고, 이렇게 세정된 기판을 N<sub>2</sub> 가스로 충분히 불어낸 후 반응로에 장입하였다.

Zr 소스로는 tetrakis(diethylamino)zirconium (TDEAZ) 과 반응가스로는 N<sub>2</sub> 원거리 플라즈마를 사용하였으며 캐리어 가스와 퍼지 가스로는 순도 99.999%의 Ar을 이용하였다. 본 실험에서는 downstream 형태의 원거리 플라즈마 원자층증착(PEALD)장비를 사용하였으며 공정조건을 최적화하기 위해 반응시간, 공정온도, 플라즈마 파워, 가스유량 등을 다양하게 하였다.

공정온도는 150~400°C, 공정압은 0.1~1 torr로 하였으며 반응시간은 소스 5초, purge 10초, N<sub>2</sub> 플라즈마 20초, purge 10초로 하였다. Si 기판 위에 ZrN 박막을 100cycle 증착한 후 그 위에 E-beam evaporator를 이용하여 500Å의 Cu를 증착하였으며, 이렇게 제조된 Cu/ZrN/Si 구조의 시편을 10<sup>-6</sup> torr의 진공분위기에서 500에서 700°C까지 50°C 간격으로 1시간 동안 열처리하였다.

원자층증착법으로 증착한 ZrN 박막의 물리적, 화학적, 전기적 특성을 Auger분광분석기(AES), 표면저항측정기(Four Point Probe) 등의 분석 장비를 이용하여 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 증착온도에 따라 ZrN 박막의 성장률의 변화를 알아본 결과이다. 공정온도가 300~350°C 사이에서 성장률이 거의 일정한 구간이 존재함을 알 수 있다. 본 실험

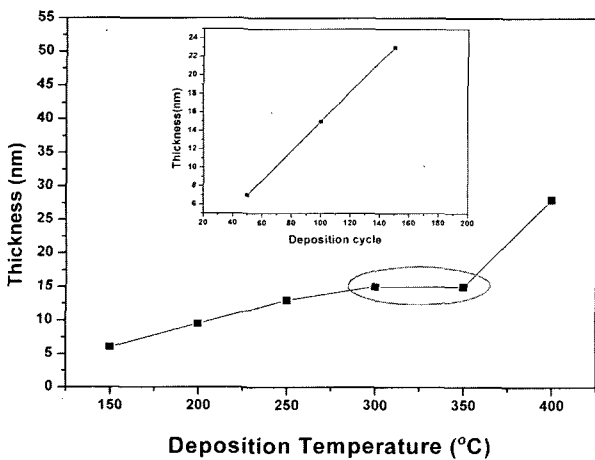


Fig. 1. The growth rate of ZrN films deposited using TDEAZ precursor with N<sub>2</sub> remote plasma at various temperatures.

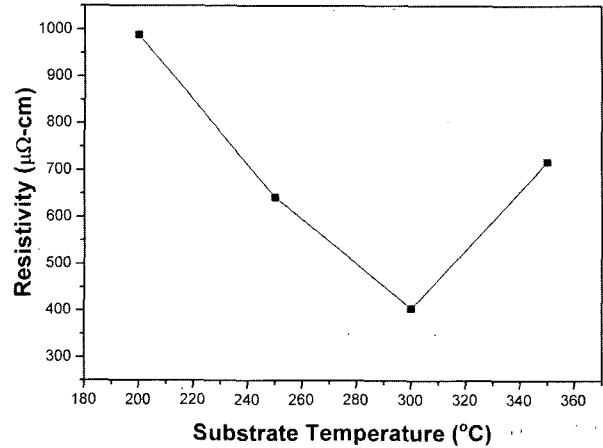


Fig. 2. The resistivity of ZrN films deposited using TDEAZ precursor with N<sub>2</sub> remote plasma.

험에서는 300°C를 적절한 증착온도로 판단하였으며, 그 이유는 Fig. 2에서 나타난 증착온도에 따른 ZrN 박막의 비저항 결과를 보면 알 수 있다. 그림에서 알 수 있듯이 300°C 부근에서 가장 낮은 비저항을 보이고 있으며, 그 값은 약 400 μΩcm이었다. 이러한 결과로부터 300°C를 공정온도로 설정하였다.

300°C에서 N<sub>2</sub> 원거리 플라즈마를 이용하여 증착된 ZrN 박막의 성장률은 대략 1.5Å/cycle이었다. 공정온도가 350°C 이상에서는 성장률이 급속히 증가함을 알 수 있는데, 이는 TDEAZ의 열분해 증착이 활발하게 일어남을 의미한다. 이러한 결과로부터 TDEAZ와 N<sub>2</sub> 원거리 플라즈마를 이용한 ZrN 박막을 성장할 수 있는 최적의 온도는 300°C로 규정할 수 있었다.

Fig. 3(a)는 플라즈마 파워를 달리 하였을 때 불순물의 영향을 나타낸 것이다. 플라즈마 파워가 세어질수록 낮은 불순물 함량을 나타내었으나 200 Watt 이상에서는 크게 영향을 주지 못했다. 결과적으로 가장 적절한 플라즈마 파워는 200 Watt임을 알 수 있었다. 200 Watt에서 증착한 ZrN의 C불순물 함량은 대략 6 at.%였다. 이러한 결과로 볼 때, 유기금속소스와 원거리 플라즈마를 사용한 원자층증착의 경우 일반적인 원자층증착에서의 높은 불순물 함량으로 인한 높은 비저항을 보완하여 실제공정에 도입하여 사용하여도 우수한 확산방지막 특성을 확보할 수 있을 것으로 판단되어진다. Fig. 3(b)는 공정압에 따른 불순물의 영향을 나타낸 것이다. 공정압이 증가할수록 불순물의 함량이 감소했으나 1 torr 이상에서는 영향을 주지 못했다. 이는 낮은 공정압에서는 화학적 반응보다는 물리적 반응이 지배적으로 반응해 N<sub>2</sub> 플라즈마가 소스와 활발히 반응이 일어나지 않아 carbon이 막내에 많이 존재하게 되는 것으로 생각된다.

열처리 온도에 따른 Cu/ZrN/Si 시편의 AES 분석결과를 Fig. 4에 나타내었다. Zr과 N의 조성비가 약 2.5:1

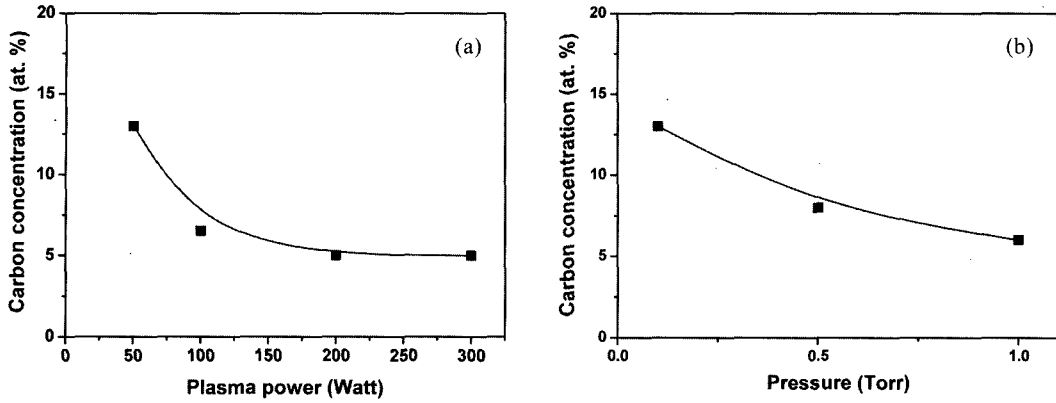


Fig. 3. The carbon concentration of ZrN films deposited by remote PEALD as function of (a) plasma power and (b) process pressure.

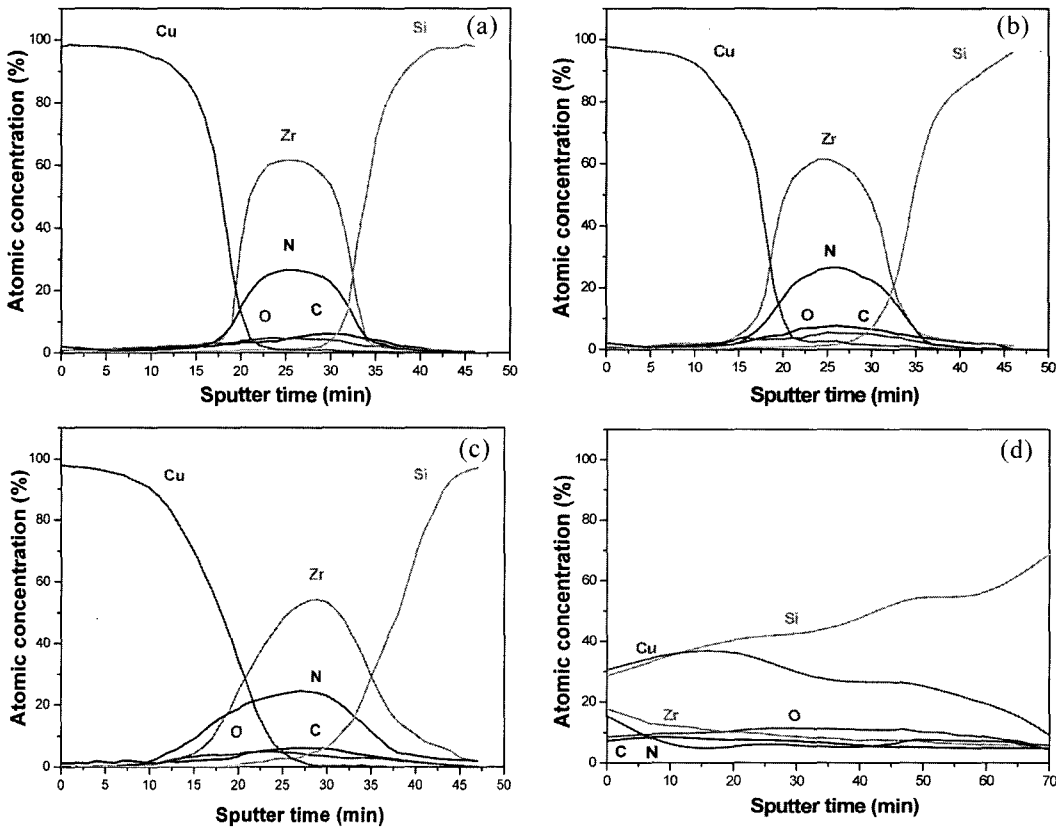


Fig. 4. AES depth profiles of Cu/ZrN/Si samples annealed at (a) as-dep, (b) 550, (c) 600 and (d) 650°C, respectively.

을 이루고 있는 Zr-rich ZrN 박막이 형성되어졌다. N<sub>2</sub> 원거리 플라즈마를 사용해 증착한 ZrN 박막의 carbon 함량은 약 6 at.% 미만으로 나타났고 oxygen의 경우도 약 5 at.%를 보였다. 이것은 반응성이 좋은 Ny 라디칼들이 플라즈마 공정동안 diethyl amino group 들을 분해하기 때문이라고 여겨지며, Ny 라디칼이 1 torr에서 더 효과적으로 diethyl amino group 들을 분해하는 것으로 판단되어진다. 550°C 이하에서 열처리한 Cu/ZrN/Si 시편의 경

우 각 구성성분들의 상호확산이 없었으며 600°C에서 확산이 시작됨을 알 수 있었다. 650°C에서 열처리한 Cu/ZrN/Si 시편의 경우 Cu가 Si기판까지 침투하여 ZrN박막의 확산방지막 능력이 상실됨을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

금속유기소스 TDEAZ와 N<sub>2</sub> 원거리 플라즈마를 사용하

여 증착된 ZrN 박막의 특성을 연구하기 위하여 온도, 플라즈마 파워, 공정압 등을 변화시키면서 최적의 공정조건을 고찰하고 박막의 물성변화를 연구하였다. TEDAZ와 N<sub>2</sub> 원거리 플라즈마를 이용하여 온도별로 증착한 결과 온도에 무관하게 성장률이 동일한 300°C와 350°C 사이의 구간을 확인하였으며, 1 torr, 300°C에서 증착한 ZrN 박막의 비저항은 약 400 μΩcm였고, carbon과 oxygen의 함량은 각각 6, 5 at.%였다. 플라즈마 파워를 변화하면서 증착한 결과 100 Watt에서 200 Watt까지는 플라즈마 파워에 따라 carbon의 함량이 줄어드는 경향이 있으나 200 Watt 이상에서는 carbon 함량의 변화가 크지 않았다. ZrN 박막 증착후 진공열처리하여 AES분석결과 ZrN 박막의 확산방지능력은 600°C 미만임을 확인할 수 있었다. 원거리 플라즈마 원자층증착(PEALD)법에 의해 형성된 ZrN 박막은 비저항, carbon, oxygen의 함량 모두를 감소시킬 수 있고, 기존의 TiN 확산방지막보다 열적으로 더 우수한 확산방지 능력을 보였다.

### 감사의 글

본 연구는 2004년도 학술진흥재단의 지원에 의하여 수행되었으며 이의 지원에 감사드립니다 (KRF-2004-003-D00147).

### 참고 문헌

1. A. S. Grove, *Physics and technology of semiconductor devices*, p. 40, Wiley, New York (1967).
2. J. D. McBrayer, *Diffusion of metals in silicon dioxide*, DARPA, MDA 901-82-k-0412 (1983).
3. Ivo J. Raaijmakers and A. Sherman, VMIC conference, 219 (1990).
4. *Semiconductor Technology Handbook*, 5th edition, Technology Associates, CA (1985).
5. M. Uekubo, T. Oku, K. Nii, M. Murakami, K. Takashiro, S. Yamaguchi, T. Nakano and T. Ohta, *Thin Solid Films*, **286**, 170 (1996).
6. T. Oku, E. Kawakami, M. Uekubo, K. Takahiro, S. Yamaguchi and M. Murakami, *Appl. Surf. Sci.*, **99**, 265 (1996).
7. M. H. Tasi, S. C. Sun, C. E. Tsai, S. H. Chuang and H. T. Chiu, *J. Appl. Phys.*, **79**, 6932 (1996).
8. M. Ritala, M. Leskel, E. Rauhala and J. Jokinen, *J. Electrochem. Soc.*, **145**(8), 2914 (1998).
9. M. T. Schulberg, M. D. Allendorf and D. A. Outka, *J. Vac. Sci. Technol., A* **14**(6), 3228 (1996).
10. M. Boumerzong, Z. Pang, M. Boudreau and P. Masher, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 302 (1995).
11. J. O. Olowolafe, C. J. Mogab, R. B. Gregort and M. Kottke, *J. Appl. Phys.*, **72**, 4099 (1992).
12. M. A. Nicolet, and S. S. Lau, in *VLSI Electronics : Microstructure Science*, edited by N. Einspruch and G. Larrabee (Academic, New York, 1978).
13. N. Toyama, *Solid State Electron*, **26**, 37 (1983).
14. N. Yokoyama, K. Hinode and Y. Homma, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 882 (1989).
15. M. Takeyama, A. Noya and K. Sakanishi, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B 18**, 1333 (2000).
16. G. V. Samsonov, *Sov. Phys. Tech. Phys.*, **1**, 695 (1967).
17. O. Kubaschewski, E. L. U. Evans and D. B. Alock, *Metallurgical Thermochemistry* (Pergamon, Oxford, 1967).