

Pulse Plasma Assisted Atomic Layer deposition 장치의 제작과 특성

김용태(책임저자)*, 박지호*, 김희준**, 이창우***

*한국과학기술연구원, **토요하시과학기술대학, ***국민대학교

초록

펄스 플라즈마 원자층 증착 방법 (PPALD : Pulse Plasma Atomic Layer Deposition)을 이용하여 삼원계 박막인 W-C-N 박막을 ILD layer인 TEOS 위에 제조하였다. 실험은 WF_6 , N_2 , CH_4 가스의 순차적 주입과 N_2 를 이용한 퍼징으로 이루어지며 N_2 와 CH_4 가스 주입 시에 pulse plasma가 적용되었다. 일반적인 ALD 증착 기구를 그대로 따르는 PPALD 방법에 의해 제조된 W-C-N 박막은 H_2/N_2 플라즈마 초기 표면 처리에 의해 incubation cycles 없이 초기 cycles부터 0.2 nm/cycle의 일정한 증착율을 가지고 증착되므로 정확한 두께의 control이 가능하며 $300 \mu\Omega\text{-cm}$ 의 매우 낮은 비저항 특성을 나타내었다.

1. 서론

반도체 소자의 초고집적화와 더불어 초고속화를 실현하기 위해 새로운 공정 기술과 새로운 재료의 개발이 요구되어지고 있다. 특히 반도체 소자가 고집적화가 될수록 RC delay time 이라는 극복해야 할 과제에 부딪히게 되었다. 여기에 기존의 배선 재료로서 알루미늄보다 여러가지 특성이 우수한 구리에 많은 관심이 집중 되어 지고 있다. 그러나 구리는 낮은 온도에서도 Si 또는 SiO_2 와 상호 확산 반응을 하기 때문에 이를 효과적으로 막으며, 또한 기본적으로 소자의 특성에 영향을 덜 미치는 얇고 우수한 확산 방지막이 필히 요구 되어 진다 [1-2]. 특히 확산 방지막으로서 성장된 물질이 비정질 또는 나노 결정의 형태일 때 구리의 확산을 효과적으로 방지한다. 이를 위해 TiN, TaN, W-N, W-C, W-C-N 과 같은 질화막을 증착하기 위한 원자층 증착 방법(ALD : Atomic Layer Deposition)에 대해 많은 연구가 행해지고 있다. ALD-TiN 의 경우는 매우 낮은 비저항 ($120\text{-}200 \mu\Omega\text{-cm}$)을 가지나 column grain 을 통한 Cu 의 확산이 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 온도에서도 일어나기 때문에 구리 확산 방지막으로서는 적당하지 않으며[2-3], ALD-TaN 의 경우도 $350\text{-}900 \mu\Omega\text{-cm}$ 의 비교적 낮은 비저항을 가지나 열적 안정성이 구리 확산을 방지하기에 충분하지 않다 [4-5]. 최근 Bystrova 에 의해 $480 \mu\Omega\text{-cm}$ 의 낮은 비저항을 가지는 ALD- $W_{1.5}N$ 이 발표되었으나 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 온도에서도 구리의 확산을 방지할 수가 없었다 [6]. 또한 $(^i\text{BuN})_2(\text{Me}_2\text{N})_2\text{W}$ $B(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 와 같은 Metal-organic source 를 ALD 에 적용하여 W-N, W-C, W-C-N 박막이 많이 연구되어지고 있다 [7-9]. ALD-WCN 의 경우 비저항이 $300\text{-}900 \mu\Omega\text{-cm}$ 이며, ALD-WC 의 경우는 $295 \mu\Omega\text{-cm}$ 의 낮은 비저항을 가지나 열적 안정성이 확보되지 않았고, ALD-WN 의 경우는 비저항이 $4500 \mu\Omega\text{-cm}$ 로 매우 높다. 반면에 이전에 우리가 발표한 ALD-WN 의 경우 $3000 \mu\Omega\text{-cm}$ 로 비저항을

다소 낮추었으며 650 °C까지 구리에 대한 열적 안정성을 확보하였다 [10]. 그러므로 본 연구에서는 $WF_6-CH_4-N_2$ gas system 에 플라즈마를 적용하여 보다 낮은 비저항과 보다 뛰어난 특성을 가지는 ALD-WCN 박막을 제조하였고 플라즈마는 CH_4 와 N_2 의 주입 cycle 동안 적용되었다. 결과적으로 metal-organic source 를 사용하지 않고 간단한 halid gas 만을 사용하여 PPALD 방법에 의해 $300 \mu\Omega\text{-cm}$ 의 낮은 비저항을 가지는 얇은 W-C-N 박막을 제조하였다. 증착 기구는 일반적인 ALD의 증착기구를 그대로 따라 가므로 정확한 두께의 control 이 가능하였다.

2. 실험 방법

원자층 증착을 위해 사용된 PPALD 장비는 크게 source 공급 장치, 펄스 플라즈마 발생 장치, 증착 chamber, 공정압 조절 시스템, 배기 시스템, 자동 제어 시스템으로 구성되어 있다. 이 장비의 개략도는 그림 1 에 나타내었고, 펄스 플라즈마를 발생시키기 위한 회로도도 그림 2 에 도시하였다. chamber 안으로 주입되는 두 개의 가스 라인은 main 가스인 WF_6 와 다른 전구체를 분리하여 잔류 가스들이 기상에서 반응하는 것을 최소한 억제하였다. 가스 잔류 시간을 줄이기 위해 chamber 의 부피는 최소로 하였고, 25l /sec 의 펌핑 용량을 가지는 Edward E2M80 을 사용하였다. 히터는 2인치 wafe 를 장착할 수 있는 것으로 450 °C까지 온도를 증가시킬 수 있다. 또한 정확한 가스 주입을 위하여 computer 를 이용하여 밸브와 가스 흐름을 제어하였다. 원자층 증착 실험으로서 W-C-N 박막을 증착하고자 하였다. 먼저 P-type (100) Si wafe 의 native oxide 를 희석된 HF 에 의해 제거한 뒤 PECVD 방법으로 200nm 두께의 TEOS 를 ILD Layer 로서 증착하였다. 증착된 TEOS 위에 H_2/N_2 플라즈마를 이용하여 350 °C에서 30 분간 초기 표면 처리를

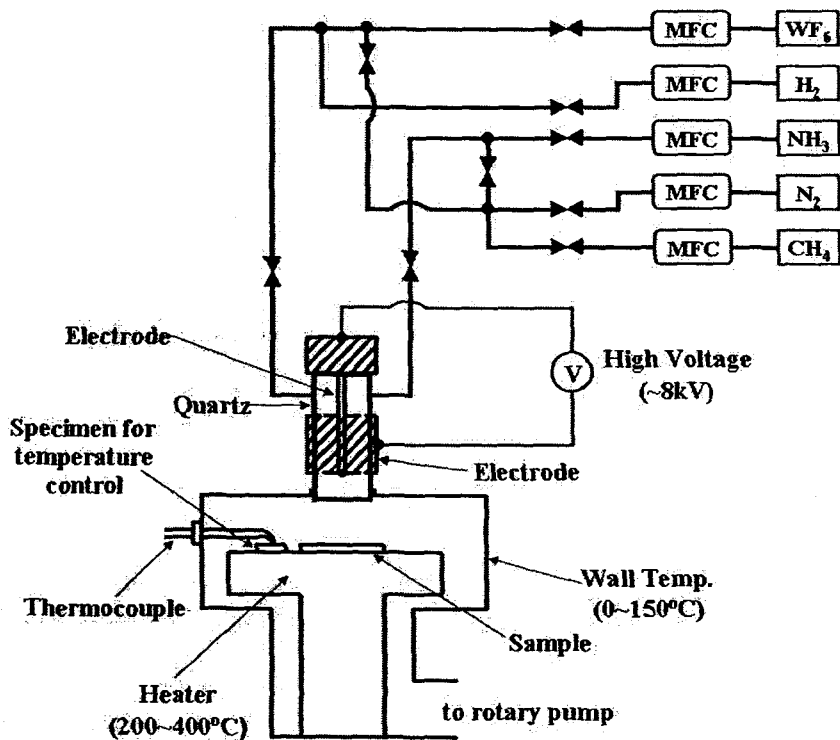


그림 1. PPALD 장비 구조도

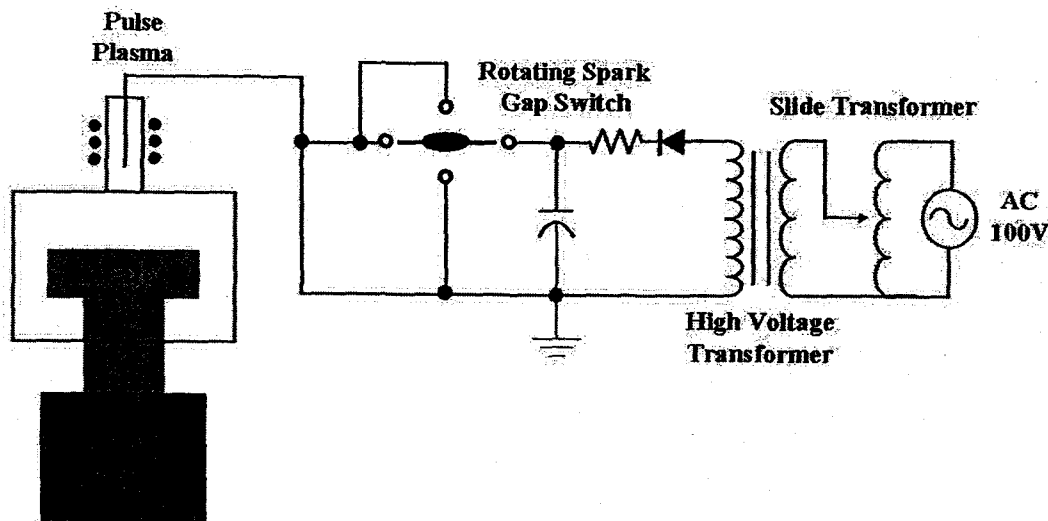


그림 2. PPALD 고전압 발생 장치 회로도

하였다. 그런 다음 PPALD 방법을 이용하여 W-C-N 박막을 증착하였다. 사용된 전구체는 WF_6 , CH_4 , N_2 , H_2 가스이며 PPALD process 는 다음과 같이 행하여졌다. 먼저 WF_6 가스를 1 초간 주입하고 각각 5 초간의 진공, N_2 주입, 진공으로 이루어진 purging process 를 행하였다. 다음으로 CH_4 가스를 주입하였으며 또한 purging process 를 수행하였고, 마지막으로 N_2 가스를 주입하였다. CH_4 와 N_2 가스의 주입 cycle 동안에는 8kV peak-to-peak bias 를 적용하여 플라즈마를 발생시켰다. 이것이 1 cycle 이며, cycle 을 연속적으로 반복함으로써 원하는 두께의 박막을 얻을 수 있었다. 여기에서, N_2 가스를 NH_3 로 대체하여 실험을 행하여 보았다. 표면 온도는 350 °C 이고 working pressure 는 70-200 mTorr 이었다.

3. 실험결과 및 고찰

AES analysis 에 의해 $WF_6-CH_4-N_2$ system 과 $WF_6-CH_4-NH_3$ system 을 비교해 보았다. 분석된 W-C-N 박막의 조성은 그림 2 (a)의 경우 W:C:N 이 72:15:10 이며 (b)의 경우 65:15:20 이었다. $WF_6-CH_4-N_2$ system 을 사용한 경우 $WF_6-CH_4-NH_3$ system 사용한 경우보다 W atom 의 양이 증가하였고, 뿐만 아니라 N atom 양의 감소와 C atom 양의 증가를 초래하였다. 이것은 비저항의 감소를 의미하며 실제로 $WF_6-CH_4-N_2$ system 에 의해 제조된 W-C-N 박막의 비저항은 $WF_6-CH_4-NH_3$ system 에 의한 박막의 비저항 보다 훨씬 낮은 300 $\mu\Omega\text{-cm}$ 이었고, 박막의 adision strength 또한 향상되었다. 그러므로 플라즈마 상태에서 N_2 가스는 NH_3 가스보다 덜 활성적인 N atoms 을 제공함을 알 수 있다. 제조된 W-C-N 박막이 일반적인 ALD mechanism 을 그대로 따라가는지를 알아보기 위해 그림 2와 같이 RBS 분석을 실행해 보았다 [11]. 제조된 W-C-N 박막의 W 의 양은 cycle 이 증가함에 따라 일정한 양으로 증가하였으며, cycle 당 약 0.2 nm 의 두께로 성장하였고, ALD 방법의 장점인 정확한 두께의 control 을 가능하게 하는 것으로 성장된 박막의 W coverage 는 9.59×10^{14} atoms/cm²/cycles 이었다. 이것은 W-C-N 박막이 이론적인 monolayer 로서 계산된 W 값이 $8.85 \sim 9.33 \times 10^{14}$ atoms/cm²/cycles 사이의 범위 안에 있기 때문에 이론적인 1ML/cycle 보다 조금 높은 증착율을 가짐을 의미한다. 그리고 초기 cycles

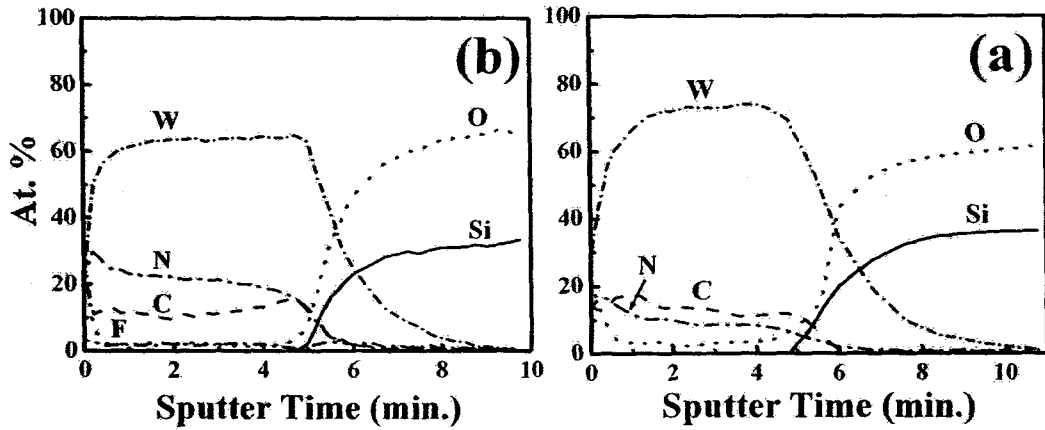


그림 3. AES depth profiles of system using (a) H_2 and N_2 (b) NH_3 for 50cycles at $350\text{ }^\circ\text{C}$

부터 거의 일정한 양의 W atoms 가 증착 될 수 있었던 것은 H_2/N_2 초기 표면 처리에 의한 것으로 이전에 발표한 W-N 제조 시에 실시한 NH_3 초기 표면 처리의 경우 약 50cycles 의 실행 후부터 일정한 양의 W atoms 가 증착되는 것에 비해 더욱 활성적인 반응을 할 수 있었음을 알 수 있다. 게다가 CH_4 플라즈마에 의해 WF_6 의 환원 반응이 증강되어 N 과 C 의 atoms 양보다 더 많은 양의 W atoms 가 W-C-N 박막 안에 함유 될 수 있었던 것으로 사료된다.

4. 결론

PPALD 장비를 이용하여 삼원계 W-C-N 박막을 증착하였다. AES 분석 결과 NH_3 가스 대신에 N_2 가스를 사용함으로써 더 적은 양의 N atoms 와 더 많은 양의 C atoms 가 함유되었고, W atoms 의 함유량도 증가하여 이전에 발표한 W-N 박막에 비해 비저항이 $300\text{ }\mu\Omega\text{-cm}$ 로 매우 낮아졌으며, 열적 안정성도 향상되었다. 또한, NH_3 플라즈마 초기 표면 처리 대신에 H_2/N_2 플라즈마 초기

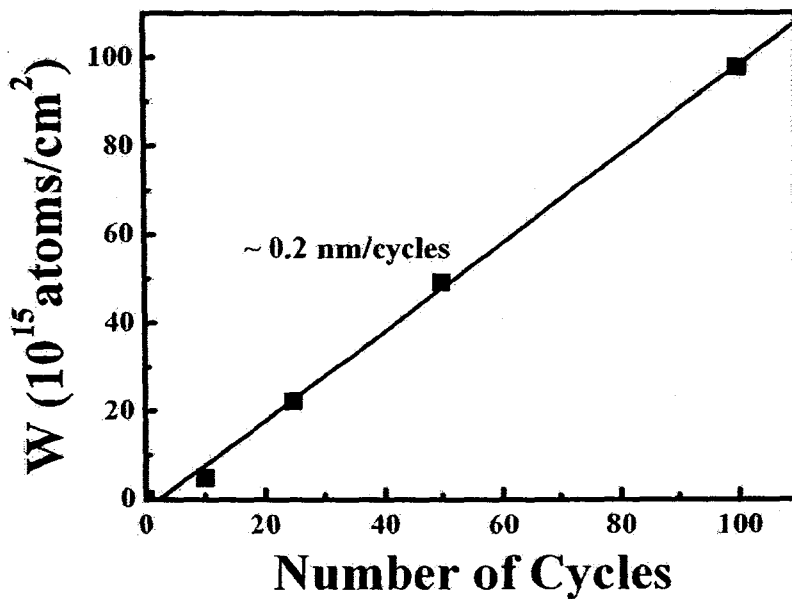


그림 4. W coverage as a function of cycle for PPALD W-C-N at $350\text{ }^\circ\text{C}$

표면처리는 incubation cycles 를 없애고 초기부터 일정한 두께의 박막성장을 가능하게 하였다. 증착되는 박막은 0.2nm/cycle 의 일정한 증착율을 가지고 있어 정확한 두께의 control 을 가능하게 하였다.

후기(들음체 11pt, 진하게)

필요하실 경우 여기에 후기를 입력하세요(바탕체 10pt, 양쪽혼합 정렬).

참고문헌

- [1] J. S. Becker, S. Suh, S. Wang and R. G. Gordon, Chem. Mater., 15, pp. 2969, 2003.
- [2] K.-E. Elers, V. Saanila, P. J. Soininen, W.-M. Li, J. T. Kostamo, S. Haukka, J. Juhanoja and W. F. A Besling, Chem. Vap. Dep., 4(8), pp. 149, 2002.
- [3] J. Uhm and H. jeon, Jpn. J. Appl. Phys, 40, pp. 4657, 2001.
- [4] M. Ritala, P. Kalsi, D. Riihela, K. Kukli, M. Ieskelä and J. Jokinen, Chem. Mater., 11, pp. 1712, 1999.
- [5] H. Kim, C. Lavoie, M. Copel, V. Narayanan, D.-G. Park and S. M. Rossnagel, J. Appl. Phys., 95(10) pp. 5848, 2004.
- [6] S. Bystrova, A. A. I. Aarnink, J. Holleman and R. A. M. Wolters, J. Electrochem. Soc., 152(7), pp G522, 2005.
- [7] D. H. Kim, Y. J. Kim, Y. S. song, B.-T. Lee, J. H. Kim, S. Shy and R. Gordon, J. Electrochem. Soc. 150(10), pp. C740, 2003.
- [8] K.-E. Elers, V. Saanila, W.-M. Li, P. J. Soininen, J. T. Kostamo, S. Haukka, J. Juhanoja and W. F. A Besling, Thin Solid Films, 434, pp. 94, 2003.
- [9] S. Smith, W.-M. Li, K.-E. Elers and K. Pfeifer, Microelect. Eng., 64, pp. 247, 2002.
- [10] H. S. Sim, J. H. Park and Y. T. Kim, Phys. Stat. Sol. (a), 201(13), pp. R92, 2004.
- [11] R. L. Puurunen, Chem. Vap. Dep., 9(5), pp. 249, 2003.