

펄스플라즈마를 이용한 새로운 Atomic Layer Deposition 장치

염민수 ^{*,**}, 김용태(책임저자)^{*}

^{*}한국과학기술연구원 반도체 재료 및 소자 연구실, ^{**}고려대학교 전기공학과

초록

펄스 플라즈마 원자층 증착 방법 (PPALD : Pulse Plasma Atomic Layer Deposition)을 이용하여 이원계 박막인 W-N 박막을 ILD layer인 TEOS 위에 제조하였다. 실험은 WF₆와 NH₃ 가스의 순차적 주입과 N₂ 가스를 이용한 purging으로 이루어지며 NH₃ 가스 주입 시에 pulse plasma가 적용되었다. 일반적인 ALD 증착 기구를 그대로 따르는 PPALD 방법에 의해 제조된 W-N 박막은 N-H 플라즈마 초기 표면 처리에 의해 형성된 박막 위에 증착 하였다. 증착된 박막의 텅스텐과 질소의 비율이 2:1로 균일하였고 700°C의 열처리에도 안정한 특성을 보였다.

1. 서론

반도체 소자의 초고집적화와 더불어 초고속화를 실현하기 위해 새로운 공정 기술과 새로운 재료의 개발이 요구 되어지고 있다. 특히 반도체 소자가 고집적화가 될수록 RC delay time 이라는 극복해야 할 과제에 부딪히게 되었다. 여기에 기존의 배선 재료로서 알루미늄보다 여러 가지 특성이 우수한 구리에 많은 관심이 집중 되어지고 있다. 그러나 구리는 낮은 온도에서도 Si 또는 SiO₂ 와 상호 확산 반응을 하기 때문에 이를 효과적으로 막으며, 또한 기본적으로 소자의 특성에 영향을 덜 미치는 얇고 우수한 확산 방지막이 필히 요구 되어진다 [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 (120-200 μΩ-cm)을 가지나 column grain 을 통한 Cu 의 확산이 500 °C의 온도에서도 일어나기 때문에 구리 확산 방지막으로서는 적당하지 않으며[2-3], ALD-TaN 의 경우도 350-900 μΩ-cm의 비교적 낮은 비저항을 가지나 열적 안정성이 구리 확산을 방지하기에 충분하지 않다 [4-5]. 또한 소스 가스로서 (BuN)₂(Me₂N)₂W, B(C₂H₅)₃ 와 같은 Metal-Organic source 를 ALD 에 적용한 W-N, W-C, W-C-N 박막이 많이 연구 되어지고 있다 [6-8]. ALD-WC 는 295 μΩ-cm의 낮은 비저항을 가지나 열적 안정성이 좋지 않으며, ALD-WN 의 경우는 비저항이 4500 μΩ-cm로 매우 높다. 최근 Bystrova 에 의해 480 μΩ-cm의 낮은 비저항을 가지는 ALD-W_{1.5}N 이 발표되었으나 500 °C의 온도에서도 구리의 확산을 방지할 수가 없었다 [9]. 그러므로 본 연구에서는 WF₆-NH₃-N₂ gas system 에 펄스 플라즈마를 적용하여 보다 낮은 비저항과 뛰어난 열적 안정성을 가지는 ALD-WN 박막을 제조하였고, 펄스 플라즈마는 NH₃ 와 N₂ 의 주입

cycle 동안 적용되었다. 결과적으로 metal-organic source 를 사용하지 않고, 간단한 halid gas 만을 사용하여 PPALD 방법에 의해 $3200 \mu\Omega\text{-cm}$ 의 비저항을 가지며, $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 온도에서도 구리 확산에 안정한 얇고 우수한 W-C-N 박막을 제조하였다. 증착 기구는 일반적인 ALD 의 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 최소화한 억제하였다. 가스 잔류 시간을 줄이기 위해 chamber 의 부피는 최소로 하였고, 25 l/sec 의 펌핑 용량을 가지는 Edward E2M80 을 사용하였다. 히터는 2 인치 wafe 를 장착할 수 있는 것으로 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 까지 온도를 증가시킬 수 있다. 또한 정확한 가스 주입을 위하여 computer 를 이용하여 밸브와 가스 흐름을 제어하였다. 원자층 증착 실험으로서 W-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 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 30 분간 초기 표면 처리를 하였다. 그런 다음 PPALD 방법을 이용하여 W-N 박막을 증착하였다. 사용된 전구체는 WF_6 , NH_3 , N_2 가스이며 PPALD process 는 다음과 같이 행하여졌다. 먼저 WF_6 가스를 0.2 초간 주입하고 각각 5 초간의 진공, N_2 주입, 진공으로 이루어진 purging process 를 행하였다. 다음으로 NH_3 가스를 주입하였으며 또한 purging process 를 수행하였고, 마지막으로 N_2 가스를 주입하였다. NH_3 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, 표면 온도는 $300 \text{ }^\circ\text{C}$, $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 이고, working pressure 는 $70\text{-}200 \text{ mTorr}$ 이었다.

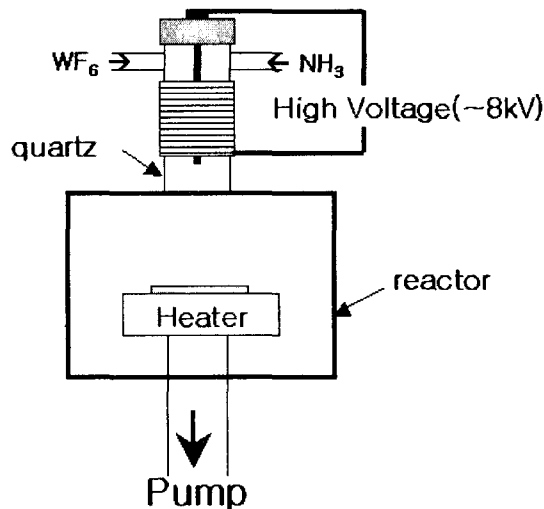


그림 1. PPALD 장비의 구조도

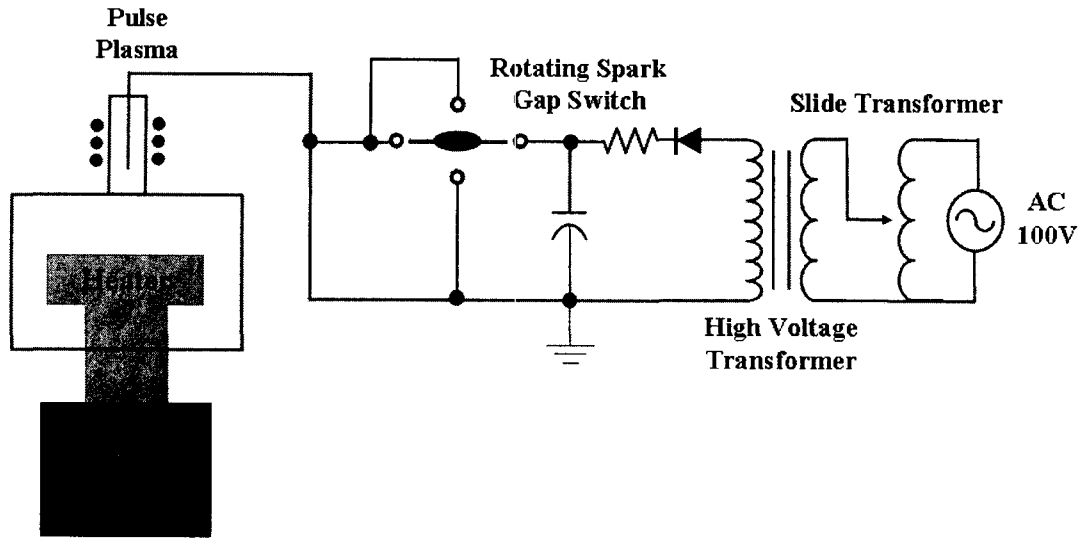


그림 2. PPALD 고전압 발생 장치 회로도

3. 실험결과 및 고찰

PPALD 방법으로 제작된 박막을 AES analysis 로 분석해 보았다. 각각 300℃, 350℃에서 증착된 박막이다. 분석된 W-N 박막의 조성은 그림 2 (a)의 경우 Depth 가 깊어질수록 W atom 의 양이 증가하고 N atom 의 감소가 (b)에 비해서 변화가 크다. 그림 2(b)의 경우 Depth 가 깊어지면서 미량의 조성 변화가 생기지만 sputter time 이 20 분까지 증가할 때 W atom 과 N atom 의 조성변화가 크게 일어나지 않는 것을 관찰할 수 있다. 각 온도에서 증착된 W-N 박막의 조성변화와 두께가 다른 이유는 온도에 따른 incubation time 이 다르기 때문인데 온도가 약 300℃ 일 때의 incubation Time 은 약 50cycle 이었고 350℃일 때는 30cycle 이었다.

W-N 박막의 Cu 에 대한 열적 안정성을 비교, 조사하기 위하여 350℃에서 100cycle 동안 증착한 W-N 박막위에 Cu를 thermal evaporator 로 증착하여 Cu/W-N/TEOS/Si 구조를 만들었다. 열적특성을 비교하기 위하여 조각으로 잘라서 Furnace 에 넣고 각각 600℃와 700℃에서 30 분간 질소 분위기에서 열처리 하였다. 펄스 플라즈마 박막에 의해서 증착된 W-N 박막은 700 ℃ 에서도

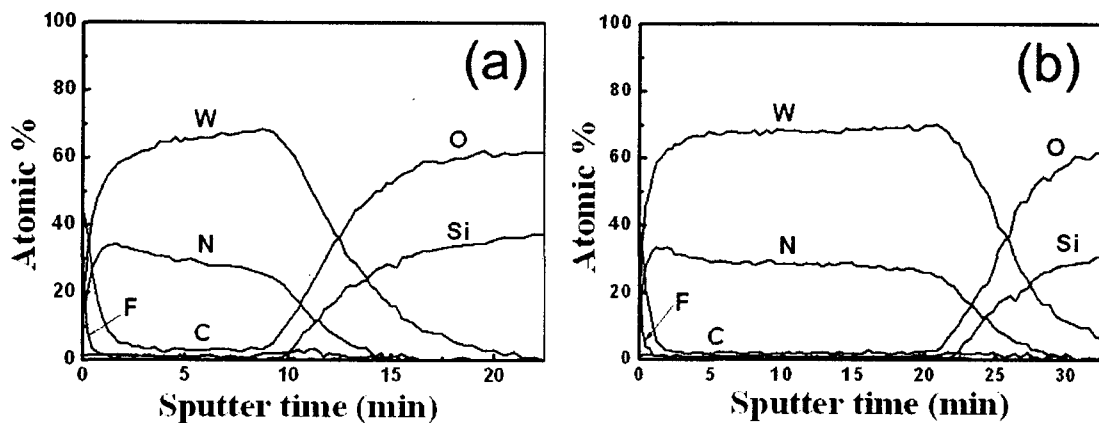


그림 3. AES depth profile of the W-N film deposited on the TEOS layer at (a) 300 ℃ and (b) 350 ℃ for 100 cycles of pulse plasma ALD.

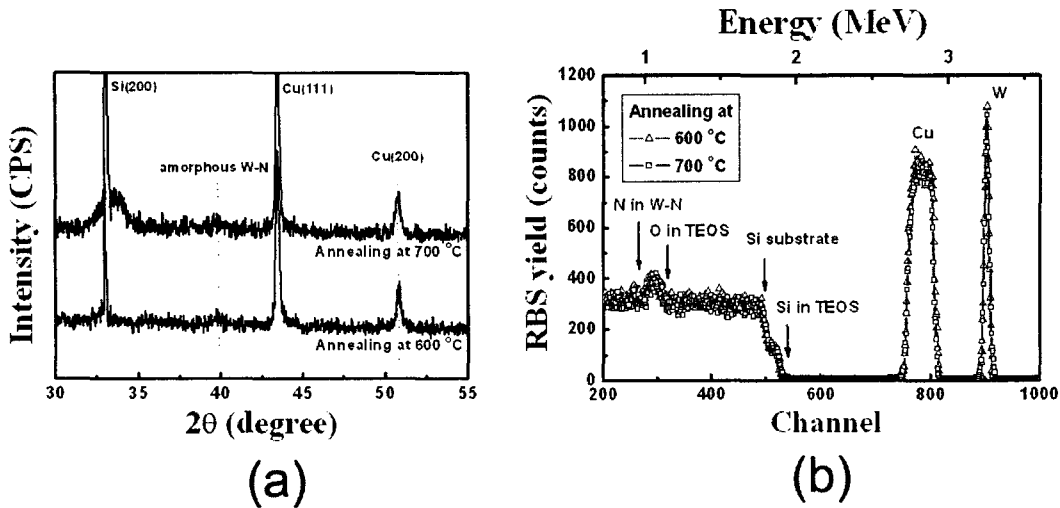


그림 4. XRD patterns and RBS spectra of W-N films deposited at 350°C after 100 cycles using PPALD method.

그림 4 의 (a)와 같이 Cu 와 Si 가 반응한 피크를 관찰할 수 없었다. 열적 안정성을 관찰하는 다른 방법인 RBS 를 통한 분석을 통해 알아보하고자 같은 조건의 시편을 분석하였다. 그림 4 의 (b)에서 펄스플라즈마 방법으로 증착된 W-N 박막은 700°C의 30 분에서 Cu 에 대한 열적 안정성을 가지는 것을 확인 하였다.

4. 결론

PPALD 장비를 이용하여 삼원계 W-N 박막을 증착하였다. AES 분석 결과 350°C에서 박막이 안정적으로 증착되는 것을 관찰할 수 있었으며 열적 안정성도 향상되었다. 일반적인 ALD 증착 기구를 그대로 따르는 PPALD 방법에 의해 제조된 W-N 박막은 N-H 플라즈마 초기 표면 처리에 의해 형성된 박막 위에 증착 하였다. 증착된 박막의 텅스텐과 질소의 비율이 2:1 로 균일하였고 700°C의 열처리에 안정한 특성을 보였다.

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. Juhanaja 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] 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.

- [7] 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.
- [8] S. Smith, W.-M. Li, K.-E. Elers and K. Pfeifer, *Microelect. Eng.*, 64, pp. 247, 2002.
- [9] S. Bystrova, A. A. I. Aarnink, J. Holleman and R. A. M. Wolters, *J. Electrochem. Soc.*, 152(7), pp. G522, 2005.