

플라즈마 원자층 증착법을 이용한 구리배선용 텅스텐 나이트라이드 확산 방지막의 특성평가

박지호*, 심현상***, 김용태**, 김희준***, 장호정*

*단국대학교, **한국과학기술연구원, ***도요하시기술과학대학교

Tungsten Nitride Diffusion Barrier with Using Plasma Atomic Layer Deposition for Copper Interconnection

Ji Ho Park*, Hyun Sang Sim***, Yong Tae Kim**, Hee Joon
Kim*** and Ho Jung Chang*

*Division of Electronics Engineering, Dankook University,
Cheonan-si, Chungnam, 330-714,

**Semiconductor Materials and Devices Lab., Korea Institute of
Science and Technology, Seoul, Korea

***Toyohashi University of Technology Department of
Ecological Engineering, JAPAN

요 약

실리콘 산화막 위에 구리 확산 방지막으로서 W-N 박막을 NH₃ 펄스 플라즈마를 이용한 원자층 증착방법으로 형성하였다. 플라즈마 원자층 증착방법 (PPALD)은 일반적인 원자층 증착방법(ALD)의 성장 기구를 그대로 따라 간다. 그러나 일반적인 ALD 방법에 의해 증착한 W-N 박막에 비해 PPALD 방법으로 증착한 W-N 박막은 F 함 유량과 비저항이 감소하였고 열적 안정성에 대한 특성도 향상되었다. 또한 WF₆ 가스는 실리콘 산화막과 반응을 하지 않기 때문에 WF₆ 가스와 NH₃ 가스를 사용해서 ALD 증착방법으로 실리콘 산화막 위에 W-N 박막을 증착하기 어려운 문제점[8,9]을 NH₃ 반응종으로 실리콘 산화막 표면을 먼저 변형시켜 WF₆ 가스가 산화막과 반응을 할 수 있게 함으로써 ALD 방법으로 W-N 박막을 실리콘 산화막 위에 증착할 수 있었다.

1. 서론

반도체 소자의 초고속, 초미세화 경향에 따라 이에 필요한 공정 기술과 새로운 재료의 개발이 요구되어지고 있다. 또한 높은 소자 집적도를 갖는 초고 집적회로(ULSI)의 개발이 가속화 되어감에 따라 배선의 고집적화를 실행하는 것이 무엇보다 중요한 점이 되고 있다. 또한 소자의 동작속도를 향상시키기 위해서는 RC 지연 시간을 감소시켜야 하는데, 이는 기존의 비저항이 2.65 $\mu\Omega\text{-cm}$ Al 배선재료에서 비저

항이 1.67 $\mu\Omega\text{-cm}$ 인 Cu로의 대체가 진행중에 있으며 이미 일부 MPU (Microprocess unit)에서는 사용되어지고 있다. 특히 Cu는 Al보다 우수한 electromigration (EM)이나 stress migration (SM) 저항 특성이 있기 때문에 차세대 배선재료로 크게 평가되어지고 있다[11]. 그러나 Cu는 Si 또는 SiO₂와의 확산 계수가 매우 크고 Si 밴드갭 (band gap)내에서 깊은 준위에 해당되는 문제점이 있기 때문에 이를 극복하여 안정한 소자를 만들고자 확산 방지막이 필수적으로

요구되어진다[1-3]. 이에 TaN, TaSiN, TiN, TiSiN, TiAlN, W-N, W-B-N, W-C-N 등 금속 질화물 재료가 Cu의 확산을 막기 위하여 많이 연구되어지고 있다. 특히, TiN는 비저항이 $60 \mu\Omega\text{-cm}$ 으로 매우 낮아 확산 방지막으로 가장 많이 이용되어지고 있지만, TiN의 columnar 구조의 결정립계(grain boundary)를 통해 Cu가 쉽게 확산되는 문제점을 가지고 있어, Cu의 확산 방지막으로는 적당하지 못하며 다결정 박막의 결정입계는 Cu와 Si 사이의 확산의 주요 통로로 작용하게 되므로, 결정입계를 통한 확산을 막기 위해서는 고온에서 비정질을 유지할 수 있는 확산방지막이 그 대안이라 생각되어지고 있다. 이에 비정질 구조의 W-계열의 질화막 재료들이 현재 많이 연구되어지고 있으며, 특히 이원계 박막으로써 W-N박막이 많이 연구되어져 왔다[4,5]. 확산방지막의 형성방법으로는 주로 스퍼터링, LPCVD, MOCVD 등 증착방법으로 W-N박막을 증착해 왔다. ALD 방식은 화학흡착(chemisorption)을 이용한 self-limiting에 의한 layer by layer로 막을 증착시킬 수 있는 기술으로써, 두 가지 이상의 반응가스들을 분리 공급하여 기상 반응을 억제하고 표면 반응에 의해서만 증착하는 기술이다[6,7]. 특히, 기상반응을 억제함으로써 기상 반응에 의한 입자(particle) 생성을 억제할 수 있으며, 표면 반응에 의해서만 막이 성장하기 때문에 공정온도를 일반 thermal CVD보다 상당히 낮출 수 있다. 본 연구에서는 W-N 막을 펄스 플라즈마 ALD 방법으로 W-N 막을 증착하였다. 증착된 W-N박막은 TEM, AES, RBS, SEM, AFM, 4-point probe 등의 분석 장비로 박막의 재료적, 전기적 물성을 고찰하였다. 펄스 플라즈마 ALD로 증착된 W-N의 Cu에 대한 확산 방지막 특성을 조사하기 위해 500 ~ 700 °C에서 열처리를 한 후, RBS와 I-V분석을 통하여 Cu의 확산을 관찰하였다.

2. 실험방법

P-type(100) Si wafer위에 ILD Layer로서 PECVD 방법으로 200nm 두께의 TEOS를 증착하였다. 준비된 TEOS/Si 위에 W-N박막을 증착하였다. 먼저 ALD 방법으로 SiO₂위에 W-N을 증착하려 하였고, 다음으로 NH₃ 반응종으로 표면 처리를 한 후 PPALD 방법으로 W-N을 증착하려 하였다. 먼저 ALD 방법은 전구체로 준비한 WF₆ 가스를 주입하고, 챔버 내에 남아 있는 잔류 가스를 N₂가스를 100sccm 흘려서 제거하였고, 그런 다음 NH₃ 가스를

주입하고 마지막으로 N₂ 가스를 주입하여 잔류 가스를 제거하였다. 이것이 1cycle로써 이 공정을 반복함으로써 원하는 두께의 박막을 증착하려 하였다. PPALD 방법은 먼저 NH₃ Plasma를 사용하여 NH₃ 반응종으로 표면을 질화시켜 수 원자층의 얇은 Si-O-N 질화막을 형성한 후 위의 ALD 공정에서 NH₃ 가스가 공급될 때 플라즈마를 가함으로써 NH₃ 가스 대신에 NH₃ 반응종이 주입되도록 하는 방식이다. 위의 ALD 공정처럼 원하는 cycle을 반복함으로써 원하는 두께를 얻었다.

3. 실험결과 및 고찰

TEOS 위에 ALD 방법으로 350°C에서 50 cycles를 실행한 후의 AES 분석 결과를 그림 1에 나타내었다. 먼저, W 피크와 N 피크는 AES 검출 한계(detection limit)이하로 관찰되었다. AES 분석 장비를 이용해서 분석해 낼 수 있는 원소의 검출 한계는 원소의 sensitivity 요인(factor)에 따라 차이가 있으나 대략적으로 0.1~1%정도이므로, N과 W원소는 0.1 at% 이하의 값을 가지거나 전혀 없을 수도 있다. 그림 2는 RBS 분석 결과로써 TEOS위에 ALD 방법으로 350°C와 400°C에서 50, 75cycles씩 각각 실행하였고, thermal evaporator로 Cu를 증착 한 후의 결과이다. 이 결과에서 볼 수 있듯이 W피크는 관찰되지 않는다. 이는 ALD 방법을 이용하여 W-N 박막을 증착시킨 경우 WF₆나 NH₃ 반응가스가 SiO₂ 표면과 화학적 반응을 하지 않음을 보여준다. 이는 대부분 물질의 원자 밀도 n 은 $5\sim 9 \times 10^{22}$ atoms/cm³ 이므로, 1monolayer (ML)은 $1\text{ML}=(n)^{2/3}$ 로 계산하면 $\sim 10^{15}/\text{cm}^2$ 가 된다. 즉, SiO₂ 표면에서의 W의 밀도는 1ML의 $\sim 10^{-6}$ 이하로 AES와 RBS에서는 검출할 수 없으며, 본 실험에서도 검출되지 않았다.

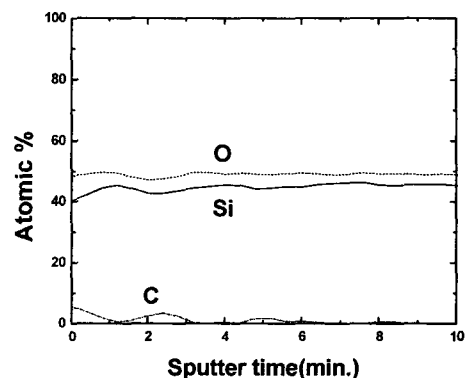


Fig. 1. AES profile of W-N film prepared by ALD.

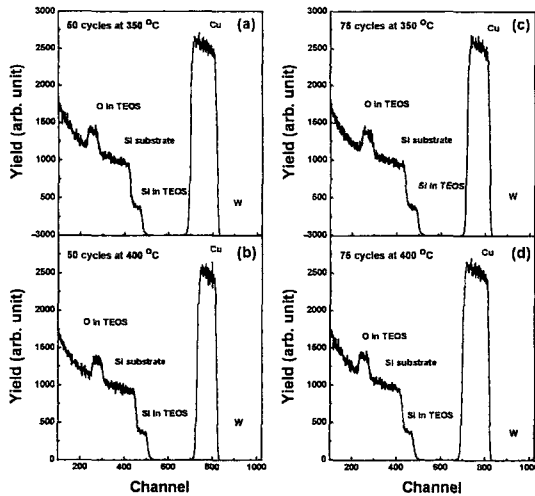


Fig. 2. RBS profiles of W-N films.

NH₃ 반응종을 이용하여 SiO₂ 표면에 얇은 질화막을 형성하고, ALD 방법과 PPALD 방법을 이용하여 350°C에서 100cycles를 실행하여 W-N 박막을 증착하였다. 그림 3은 WF₆ 노출시간을 0.2초로 고정시킨 후, NH₃ 노출시간을 변화시키면서 가스량에 상관없이 일정한 두께로 증착되는지를 관찰하였고, 그림 4는 이를 AES 분석한 결과이다. 먼저, 원소의 조성을 살펴보면 W은 ~70 at %, N은 ~15 at %, F은 11~13 at %, C는 ~2.3 at %로 분포되어 있음을 알 수 있는데, N과 F이 균일하게 W-N박막 내에 분포됨이 관찰된다. 이는 ALD 사이클 동안 일정하게 흡착된 WF₆와 NH₃가 반응하는 것으로 생각된다. 다만 충분한 반응이 일어나지 못하였기 때문에 F이 W-N 박막 내에 존재하는 것으로 사료된다. 4-point probe를 이용하여 비저항을 측정한 결과 4000~5000 μΩ-cm을 얻었다. 이는 F 불순물에 의해 W-N 박막의 비저항이 다소 높게 된 것으로 사료된다. 그림 5는 PPALD 방법으로 350°C에서 100cycles를 실행하여 W-N 박막을 형성한 후의 AES 분석 결과이고 4-point probe에 의한 비저항 측정 결과 ~3200 μΩ-cm으로 다소 낮아졌다. 이는 NH₃ 가스 대신에 NH₃ 반응종을 주입시켜 표면 반응을 촉진시키고 박막의 질을 향상시킨 것으로 NH₃ 반응종이 흡착된 WF_x (x=4~5)와 충분한 에너지를 가지고 효과적인 반응하였기 때문인 것으로 생각되어진다. 그림 6은 NH₃ 반응종을 주입시켰을 때도 ALD 방법과 마찬가지로 포화반응이 일어나는지를 분석한 결과이다. WF₆ 가스 노출 시간을 0.2초 고정시키고 NH₃

펄스 플라즈마 노출 시간을 변화시켰다. 그림에서 알 수 있듯이 NH₃ 반응종에서도 포화반응이 일어나며, ALD 공정을 만족시킬 수 있음을 알 수 있다. 그림 7은 NH₃ 펄스 플라즈마를 이용하였을 때 W-N 성장 mechanism을 관찰하기 위해 300~350°C까지 온도별로 cycle당 증착된 박막의 두께를 AES 데이터와 함께 환산하였다. RBS 데이터는 각 원소에 따라 피크가 분리되고, 무거운 원자일수록 RBS 감도는 뛰어나기 때문에, W 원소에 대한 것을 기준으로 하여 두께를 환산하였다. 그림에서 알 수 있듯이 incubation 사이클이 ~30사이클임을 알 수 있다. 이는 약 50사이클동안 핵생성을 통하여 Si-O-N 표면에 핵생성이 충분히 형성 되었을 경우에 full monolayer로 증착됨을 알 수 있다.

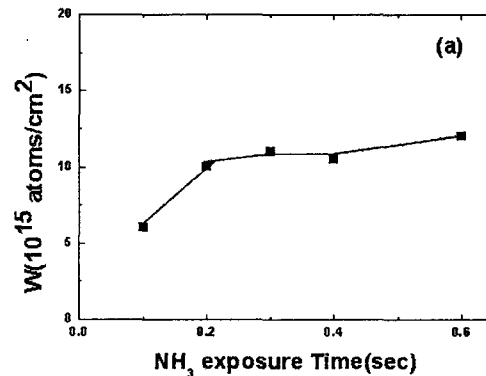


Fig.3. W atomic ratio according to NH₃ exposure time

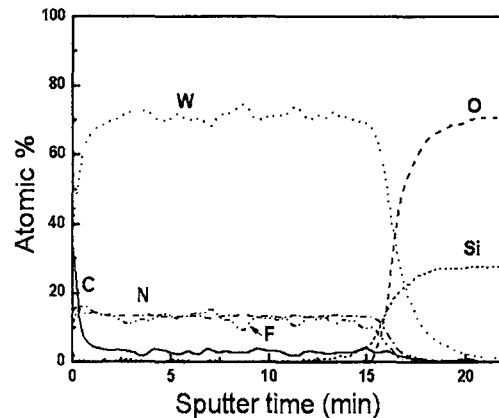


Fig. 4 AES profile of W-N film

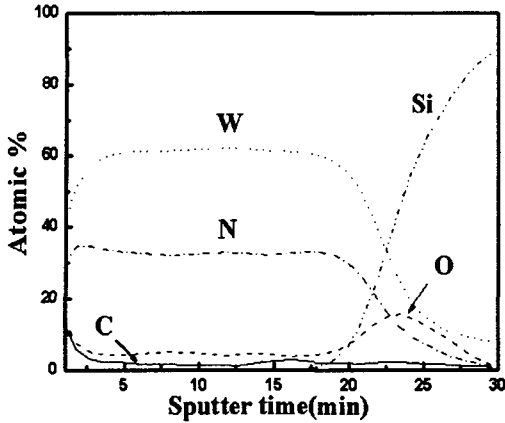


Fig. 5. AES profiles of W-N film prepared by PPALD

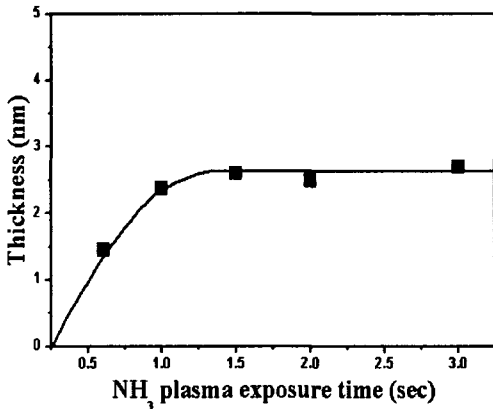


Fig. 6. Thickness of W-N films

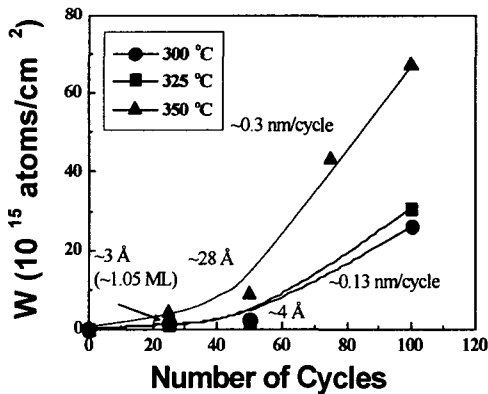


Fig. 7. W atomic ratio as a function of cycles

4. 결론

TEOS 위에서 W-N 박막을 증착하기 위해 일반적인 ALD 방법과 펄스 플라즈마 ALD 방법 두 가지로 실험을 행하였다. ALD 방법으로 350°C에서 100cycles을 실행한 W-N박막의 경우 W, N의 조성

이 균일하게 분포되어 있으나, WF₆와 NH₃의 불충분한 반응에 의한 F가 박막 내에 남아 있어 비저항이 4000~5000 μΩ-cm으로 다소 높았다. 그러나 PPALD 방법으로 증착한 W-N 박막의 경우 W, N의 조성이 균일하며, F도 표면에만 검출되고 박막 내에서는 검출되지 않았으며 비저항도 ~3200 μΩ-cm으로 낮출 수 있었다. RBS 분석 결과 가스 주입 시간에 상관없이 포화반응이 일어남을 확인할 수 있었다. Cu를 증착해서 열처리한 후의 XRD 분석에서는 ALD 방법으로 증착한 W-N 박막은 700°C에서 Cu가 확산하여 들어갔으나, PPALD 방법으로 증착한 W-N 박막은 700°C까지 열적 안정성을 보였다 [10].

참고문헌

[1] H. P. Kattelus, E. Kolawa, K. Affolter, and M.-A. Nicolet, J. Vac. Sci. Technol. A 3, 2246 (1985).
 [2] J. O. Olowolafe, J. Li, J. W. Mayer, and E. G. Colgan, Appl. Phys. Lett. 58, 469 (1991).
 [3] D. Gupta, K. Vieregge, and K. v. Srikrishnan, Applied Physics Letters 61(18), 2178 (1992).
 [4] Y. T. Kim, C. S. Kwon, D. J. Kim, J. W. Park, and C. W. Lee, J. Vac. Sci. Technol. A 16, 477 (1998).
 [5] D. J. Kim, H. S. Sim, S. Lee, Y. T. Kim, S.-I. Kim, and J. W. Park, Jpn. J. Appl. Phys. 40, 1214 (2001).
 [6] Riikka L. Puurunen, Chem. Vap. Deposition 9, No. 5, (2003).
 [7] Tuomo Suntola, Applied Surface Science 100/101, 391-398, (1996).
 [8] J. R. Creighton, J. Electrochem. Soc. 136(1), 271 (1989).
 [9] John E. J. Schmitz, Noyes Publications, Chemical Vapor Deposition of Tungsten and Tungsten Silicides For VLSI/ULSI Applications, (1992), Chap. 2.
 [10] Hyun Sang Sim, Ji Ho Park, and Yong Tae Kim, phys. stat. sol. (a) 201, No. 13, R92-R95 (2004).
 [11] S. Wolf and R.N. Tauber, Silicon Processing for VLSI Era Volume 1-Process Technology, Lattice Press, 2nd edition, Chap. 15 (2000).