

# Plasma Assisted ALD 장비 개발과 PAALD법으로 증착 된 TaN 박막의 전기적 특성

도관우, 김경민, 양충모, 박성근, 나경일

이정희, 이종현

경북대학교 전자공학과

## Development of Plasma Assisted ALD equipment and electrical characteristic of TaN thin film deposited PAALD method

Kwan-Woo Do, Kyoung-Min kim, Chung-Mo Yang, Kyoung-Il Na, Seong-Guen Park

Jong-Hyun Lee and Jung-Hee Lee

School of electrical engineering, Kyungpook national University

### Abstract

In the study, in order to deposit TaN thin film using diffusion barrier and bottom electrode we made the Plasma Assisted ALD equipment and confirmed the electrical characteristic of TaN thin films deposited PAALD method. PAALD equipment depositing TaN thin film using PEMAT(pentakis(ethylmethlyamino) tantalum) precursor and  $\text{NH}_3$  reaction gas is aware that TaN thin film deposited of high density and amorphous phase with XRD measurement. The degree of diffusion and reaction taking place in Cu/TaN(deposited using 150 W PAALD)/ $\text{SiO}_2$ /Si systems with increasing annealing temperature was estimated from MOS capacitor property and the  $\text{SiO}_2(600 \text{ \AA})$ /Si system surface analysis by C-V measurement and secondary ion material spectrometer(SIMS) after Cu/TaN/ $\text{SiO}_2(400 \text{ \AA})$  system etching. TaN thin film deposited PAALD method diffusion barrier have a good diffusion barrier property up to 500°C.

Key Words : Plasma Assisted ALD, Atomic layer deposition(원자층 증착), TaN, diffusion barrier(확산 방지막), copper(구리)

## 1. 서 론

현재 TaN 박막은 배선 공정에서의 구리(Cu) 확산 방지막과 소자의 전극 또는 하부 전극 등으로 연구 되고 있다. CMOS 공정 상의 선 공정에서, Poly-Si 게이트의 poly depletion 문제를 해결하기 위해 금속 전극 물질로 구리를 사용하고 있다. 그러나 구리의 실리콘(Si) 실리콘 산화막(SiO) 내의 빠른 확산성이 문제가 되어 현재 구리 확산 방지막으로 TaN박막이 연구되고 있다.[1] 또한 알루미늄을 사용한 배선 공정 상에서 소자의 집적도가 증가함에 따라 RC delay에 의한 소자의 특성 악화가 초래 되었고 알루미늄보다 비저항이 낮은 구리 배선 공정이 각광을 받고 있다. 그러나 배선 공정 상에서도 구리의 빠른 확산이 문제가 되고 있으며 구리 확산 방지막으로 TaN 박막이 연구 되고 있다.[2] 다른 형태의 응용은 TaN의 높은 밀도와 낮은 비저항을 이용한 금속 전극이나 하부 전극으로도 응용되고 있다. 집적 회로 소자의 집적도가 증가되면서 PVD나 CVD 방법을 사용한 TaN 증착은 ALD법을 이용한 TaN 박막의 증착보다 물리적인 특성에서 좋지 못하여 현재 ALD(Atomic Layer Depositon)가 많이 연구되고 있다. 이는 자기 제어(self-limiting) 증착 특성을 이용해 표면포화반응에 의해 증착 되기 때문에 기존의 PVD나 CVD에 비해 완벽한 표면 도포성, 대면적에서의 우수한 균일도, 정확한 증착 두께 조절의 우수성을 가진다. 그러나 thermal ALD는 낮은 증착률, 좁은 ALD공정 구간과 긴 purging time 등이 문제점으로 지적 되어왔다. 이를 해결 하기 위해 Plasma로 생성되는 고 에너지 입자(radical)를 이용한 ALD 증착 장비를 개발 하였으며 증착된 TaN 박막으로 장비의 특성을 확인하였다.[3-4] 본 자료에서는 TaN을 Plasam Assisted ALD법으로 증착하기 위한 장비의 개발과 증착된 TaN 박막의 전기적 특성을 소자를 제작하여 XRD, TEM, C-V, 4-point probe, SIMS를 통해서 조사하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험에서 TaN 박막을 증착 하기 Plasma Assisted ALD 장비를 제작하고 제작된 장비로 TaN 박막을 증착, 소자에 적용하여 그 전기적인 특성을 보았다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 이 장비는 대형화 장비를 목표로 8인치 기반의 proto-type으로 제작 되었다. Shower head 방식으로 챔버(Chamber)는 두 부분으로 구성 되어 있다. Shower head를 기준으로 상부의 플라즈마 챔버(plasma chamber)와 하부의 반응 챔버(reaction chamber)로 구성되어있다. 반응 챔버에는 heater block이 있다. 상부 플라즈마 챔버는 ICP type의 원격(remote) 플라즈마 챔버로서 플라즈마에 의한 웨이퍼의 직접 손상을 막기 위해 반응 챔버와 분리되게 설계 되었으며 플라즈마로 생성된 높은 에너지를 가진 분자들(radical)만이 반응 챔버 내부로 들어와 반응 하도록 설계 되었다.[5-6] Fig. 2는 실제 제작된 모습이다. 금속 증착 장비의 특성 상 공정 초기에 고 진공으로 상태를 유지하여 반응기 내의 불순물들을 제거 하기 위한 목적으로 터보 분자 펌프(turbo molecular pump)가 장착 되었다. Plasma Assisted ALD로 TaN 박막을 증착하기 위Ta의 재료로는PEMAT(pentakis(ethylmethylamino) Tantalum)를, N의 재료로는 NH<sub>3</sub>(99.99995 %)를 사용하였다. PEMAT는 열선(heating tape)을 이용하여 80 ℃로 유지되며 수송 가스인 Ar에 의해 반응로로 주입된다. 공정압력은 2.5 ~

3 Torr, 초기 진공도는  $10^{-6}$  Torr 대역으로 하였다.

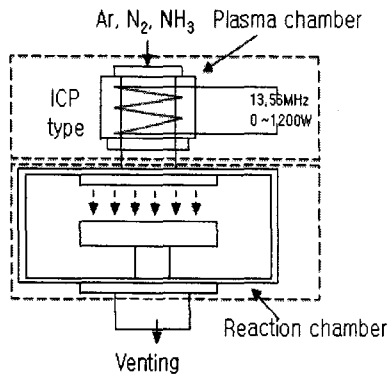


Fig. 1. Schematic of PAALD

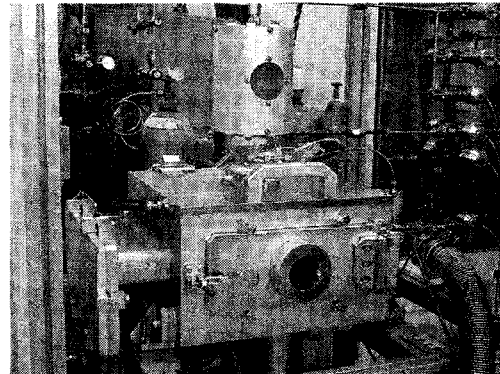


Fig 2. fabricated PAALD equipment

Fig. 3에서와 같이 증착 시 각 가스들을 PEMAT - Ar - NH<sub>3</sub> - Ar의 순서로 인가하여 각 반응 물질들의 주입이 교대로 이루어지도록 하였다. 각각의 반응가스의 유량은 NH<sub>3</sub>은 250 sccm, PEMAT는 100 sccm, 퍼징 가스인 Ar은 500 sccm으로 유지하였다. 증착온도는 ALD 온도 창 범위인 250 °C이었다. Plasma Assisted ALD 증착에서는 ICP type의 플라즈마이그 power는 RF 13.56MHz 의 250W이다. 전체 공정은 윈도우 제어 PLC 시스템에 의해서 자동적으로 이루어진다.

증착 된 TaN 박막의 확산 방지막 특성을 확인하기 Fig. 4 과 같이 MOS capacitor을 제작하였다. 실리콘기판 위에 열산화 공정을 이용하여 산화막 100 nm를 증착한 뒤 ALD방법과 플라즈마 전원을 150 W, 550 W로 구분하여 PAALD방법으로 각각 TaN 박막을 5 nm 증착하였다. 이 샘플위에 E-beam 방법으로 Cu를 200 nm를 증착한 후 석영관에 넣어 halogen lamp를 이용하여 500sccm의 유량의 N<sub>2</sub> 분위기에서 300 ~ 600 °C의 온도구간에 50 °C 간격으로 열처리 실험을하였다. 이 때 lamping 시간은 약 2.2 ~ 2.5 °C/sec의 온도상승으로 setting한 값에서 30분간 열처리 후 공냉하였다. 이후 패턴 형성을 위해 사진 식각 공정을 이용하여 원형 커패시터를 정의한 후 Cu는 HNO<sub>3</sub> : H<sub>2</sub>O를 이용하여 습식 식각을 하였으며, TaN 박막은 CF<sub>4</sub>를 이용하여 건식 식각한 뒤 원형 커패시터를 제조하였다.

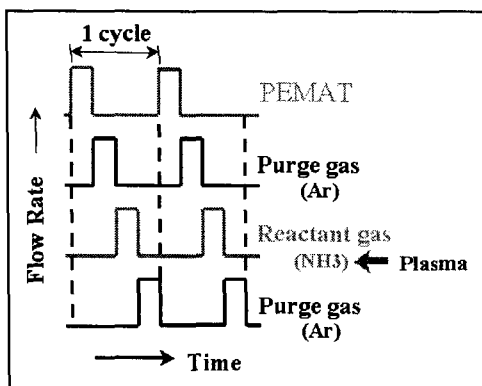


Fig. 3. Injection of gas

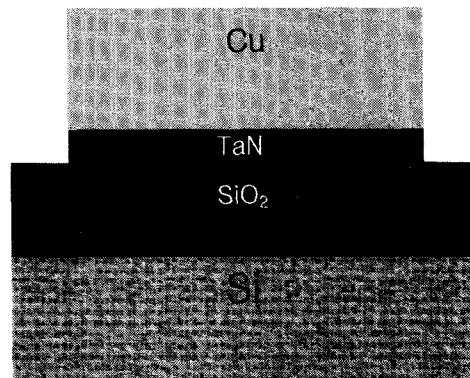


Fig. 4. Cross sectional MOS capacitor

### 3. 실험결과

TaN 박막의 증착은 Fig. 5 에서 대구경 proto-type의 형태로 제작 된 Plasma Assisted ALD 장비를 사용하여 선행적인 ALD 증착이 되는 것을 확인 하였다. Thermal ALD의 경우에 성장율이 0.75Å/cycle였고, Plasma Assisted ALD의 경우에 성장율은 0.80Å/cycle이었으며 cycle에 따른 성장율이 거의 선형적인 특성을 보이고 있어 ALD 반응의 특성을 잘 만족하고 있다.

Thermal ALD 방법의 경우에는 Ta:N = 37:44의 원자비율로 존재하고 PAALD 경우에는 Ta:N=44:47의 비율로 존재함으로써 Plasma를 이용한 경우에는 Ta의 비율이 점차 증가함을 확인하였다. AES 분석결과를 통해 Thermal ALD로 증착한 TaN 박막의 불순물은 탄소가 약 9% 산소는 약 12% 정도로 존재했고, PAALD의 경우에는 탄소는 약 3%, 산소는 약 4% 존재함으로써 PAALD의 경우 더욱 불순물의 함량을 줄일 수 있다. Fig. 6에서 Plasma Assisted ALD법으로 증착 된 TaN 박막의 증착 두께와 결정성을 확인하기 위해 TEM 측정을 하였다. 50Å의 TaN 박막이 비정질 형태로 증착 된 것을 확인 할 수 있다.

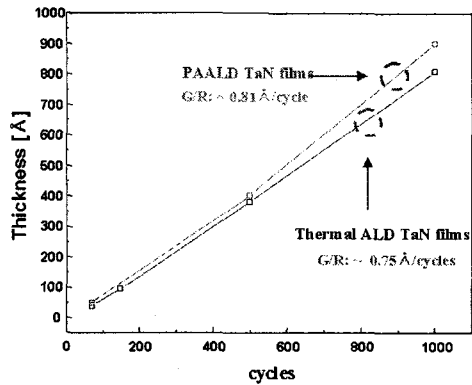


Fig. 5. Linear deposition rate

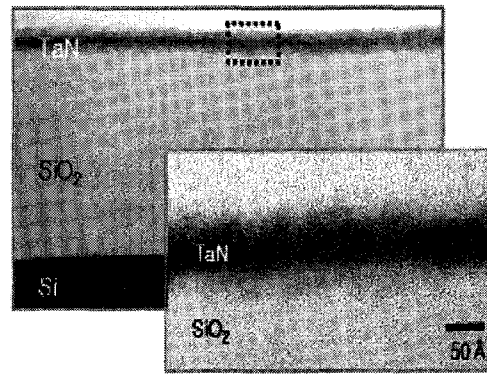


Fig. 6. TEM images of TaN film

Fig. 7 은 HR -XRD를 이용하여 플라즈마 전력에 따른 TaN 박막의 밀도를 타나낸 결과이다. 밀도 부분에서는 ALD를 이용한 경우 8.3 g/cm<sup>3</sup>과 PAALD를 이용한 경우 10.51 ~ 10.8 g/cm<sup>3</sup>으로 PAALD법을 이용한 TaN 일 때 더욱 조밀한 박막이 형성된다.

Fig. 8-1, 8-2는 각각 ALD 및 PAALD를 이용하여 50 Å 형성된 TaN 박막을 이용하여 Cu/TaN/SiO<sub>2</sub>/Si 구조의 커패시터를 제조한 뒤 열처리 전.후의 측정된 C-V 특성 곡선을 나타낸 그래프이다. 이것은 열처리 한 후의 산화막 커패시턴스(Cox)은 열처리 하기전과 비교할 때 약 4 %까지 변화하였으며, 반전(inversion) 커패시턴스는 약 6.5 %까지 변화했다. 정규화된(normalized) 커패시턴스에서 ALD는 0.62에서 열처리한 후 0.64까지 변화하였으며, 150 W PAALD는 0.65에서 열처리한 후 0.67까지 변화하였다. 550 W PAALD 는 0.63에서 0.67까지 변화하였다. 이는 산화막 내의 전하(Q0)에 의한 영향이다. 이러한 산화막 내의 전하에 영향을 줄 수 있는 요소로는 열적인 stress로 여기된 전하와 TaN 박막의 파괴로 Cu 이온의 침투로 인한 전하로 구분하여 볼 수 있다.[57]

여기서 350 °C까지 Vfb가 양의 방향으로 증가 하는데 이는 열처리로 인하여 산화막 내

에 결함요소로 작용하던 전하가 감소하였기 때문이다. 하지만 400 °C부터는 다시 평탄 대역 전압이 음의 방향으로 증가하게 되는데 이는 grain의 성장이나 Cu의 오염에 의해서가 아니라 산화막 내의 열적인 스트레스로 유도된 전하가 지배적인 영향을 주게 된다.[58]

하지만 500 °C에서 산화막 전하(Q0)가 갑자기 증가하였으며 계면 트랩 밀도 또한 450 °C보다 두 배로 증가한 것을 확인 할 수 있다. 계면 트랩 밀도가 증가하는 구조적 결함, 금속 불순물 또는 radiation 영향을 염두 해 볼 수 있으며, 현 상황에서 생각해 볼 때 금속 불순물이 가장 유력한 원인으로 볼 수 있으며 그 금속 불순물은 전극으로 사용되었던 구리(Cu)라 판단 할 수 있다.

550°C 열처리한 샘플은 그림 4-6에서 보듯이 다시 양의 방향으로 Vfb가 이동하면서 산화막 전하와 계면 트랩 밀도를 감소시킨다. 산화막 전하 값이 감소하는 특성을 타나낼 때 SIMS 표면 분석 결과를 통하여 산화막 내부에 Cu ion이 검출됨을 확인 할 수 있었다. Fig. 9를 통하여 Si 표면까지 Cu가 존재함을 발견할 수가 있다. 이는 550 °C에서 Cu 이온이 TaN 박의 파괴로 인하여 산화막의 갈라진 틈(interstitial)을 통하여 실리콘 표면으로 확산되었음을 증명해 준다.[7, 8]

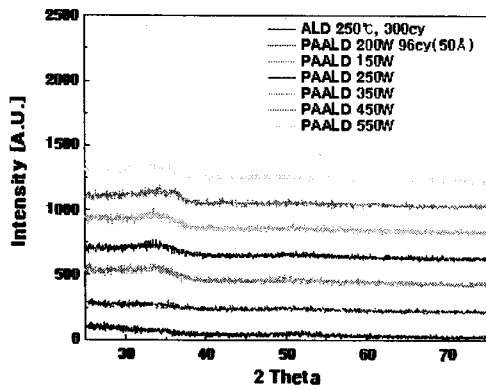


Fig. 7. Crystallinity with plasma power

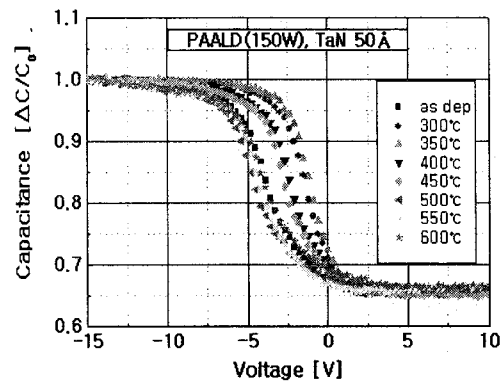


Fig. 8.1. C-V measurement of high frequency

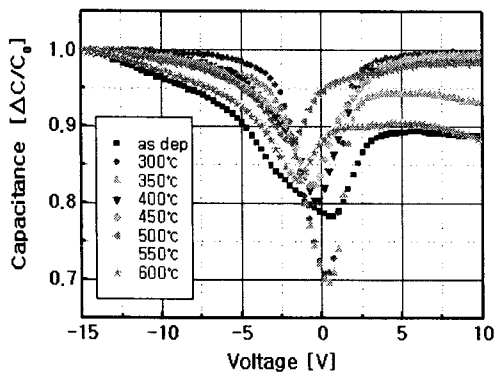


Fig. 8.1. C-V measurement of high frequency

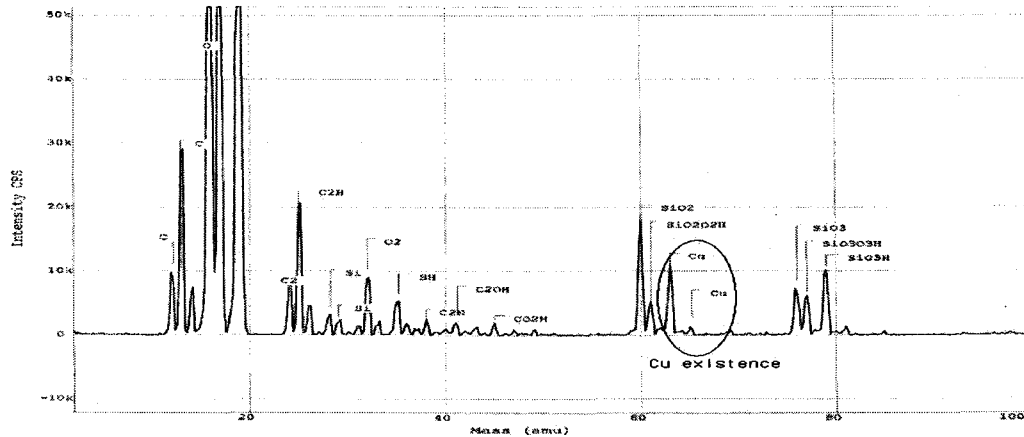


Fig. 9. SIMS profile on Si surface with annealing at 550°C

#### 4. 결론

확산 방지막과 하부 전극으로 응용 되고 있는 TaN 박막을 증착하기 위해 대구형 prototype의 Plasma Assisted ALD 장비를 개발하였다. Plasma Assisted ALD의 경우에 성장율은 0.80Å/cycle인 선형적인 ALD 증착 메커니즘을 보였다. 증착 된 TaN 박막은 비정질 형태의 높은 밀도를 가지는 박막임을 TEM 측정으로 확인하였다. 또한 TaN 박막을 사용한 MOS capacitor를 제작하여 C-V 측정을 통해 구리 확산 방지막의 전기적 특성을 확인 하였다. 500°C부터 TaN 확산 방지막을 통한 구리 확산의 영향으로 계면 트랩 밀도가 배로 증가하며 평탄 대역 전압의 변화를 가져왔다. 산화막과 실리콘 상의 구리 확산은 구리 전극과 산화막을 식각한 후 SIMS 표면 분석으로 확인 할 수 있었다. PAALD로 증착된 TaN 박막은 500°C 까지 구리 확산방지막의 특성을 잃지 않아 제작 된 Plasma Assisted ALD 장비로 우수한 TaN 확산 방지막이 증착 되었음을 보여 주었다.

#### 5. 참고문헌

- [1] T. Oku, E. Kawakami and M. Uekubo : Appl. Surf. Sci. 116 (1999) 265.
- [2] A. Mogro-Campero, "Simple Estimate of Electormigration Failure in Metallic Thin Films", J. Appl. Phys, 53, 1224, 1998
- [3] J. Nishizawa, H. Abe, and T. Kurabayashi, J. Electrochem. Soc., vol. 132, pp. 1197, 1985
- [4] S. M. Bedair, M. A. Tischler, T. Katsutama, and N. A. El -Marsy, Appl. Phys. Lett., vol. 47, pp. L212, 1986
- [5] Jin-Seong Park, Hyung-Sang Park, and Sang-Won Kang, Journal of The Electrochemical Society, vol. 149, no. 1, C28-C32, 2002
- [6] Jin-Seong Park, Min-Jung Lee, Choon-Soo Lee, and Sang-Won Kang, Electrochemical and Solid-State Letters, vol. 4, no. 4, C17-C19, 2001

- [7] P.G Shewmon, Diffusion in Solids, McGraw-Hill, New York, 1963.
- [8] B. Tuck, Introduction to Diffusion in Semiconductors, Peter Peregrinus  
London, 1974