

# PEALD 장치 제작 및 Co박막 증착

이두형·노승정\*

단국대학교 응용물리학과, 서울 140-714

(2007년 2월 5일 받음)

Atomic layer deposition(ALD)에 유도결합 플라즈마 소스를 채용하여 plasma enhanced ALD(PEALD)장치를 제작하고 플라즈마 발생 실험을 수행하였다. ALD와 PEALD를 이용하여 기판온도 230℃에서 p-type Si(100)기판 위에 Co박막을 증착하였다. 이때,  $Co_2(CO)_8$ 을 Co전구체로, 암모니아를 반응가스로, 아르곤을 캐리어(carrier) 및 퍼지(purge)가스로 사용하였다. 증착된 Co박막의 구성성분과 박막의 두께를 auger electron spectroscopy(AES)와 field emission scanning electron microscopy(FESEM)을 이용하여 분석하였다. ALD와 PEALD를 이용하여 증착된 Co박막에서 모두 불순물이 발견되었는데, PEALD의 경우 ALD에 비해 불순물의 양이 약 반으로 감소되었다. 암모니아 플라즈마가 Co전구체에 포함된 탄소와의 반응을 매우 효과적으로 유도하는 것으로 확인되었다.

주제어 : ALD, PEALD, Co박막, 불순물

## I. 서론

반응체를 순차적으로 주입하여 자기 제한적인 표면반응(self-limited surface reaction)의 포화를 유도하는 atomic layer deposition(ALD)기술은, 원래 디스플레이 소자용 절연체와 ZnS박막의 증착을 목적으로 1970년대 중반에 핀란드 헬싱키대학의 Tuomo Suntola에 의해 고안되었다[1-3]. ALD를 이용하면, 비교적 낮은 온도에서 고품질의 박막 증착이 가능하며, 특히 박막의 두께를 원자층 수준으로까지 조절 가능하기 때문에 기억 소자, 디스플레이 소자 및 나노기술 등에 고루 응용되고 있다[1-19]. 그러나 ALD는 원자층단위로 증착이 진행되는 공정특성 때문에 증착 속도가 느리고 또한 적절한 전구체(precursor)와 반응체의 선택이 제한되거나, 일부 박막공정에서 불순물이 함께 증착되는 등의 단점이 있어, 현재 ALD공정에 플라즈마 기술을 적용하는 plasma enhanced ALD(PEALD)공정이 활발하게 연구되고 있다[20-24].

본 연구에서는 자체 제작된 ALD장치를 최소한으로 개조하여 비교적 단순한 구조를 갖는 inductively coupled plasma(ICP, 유도결합 플라즈마)를 적용하는 PEALD장치를 제작하였다. 개조된 PEALD와 기 제작되었던 ALD[10]를 이용하여, 차세대 기억 소자로 연구되고 있는 magnetic random access memory(MRAM)에의 응용이 기대되는 Co박막[4-13]을 증착하고 특성을 조사하였다. 증착된 박막의 물성을 분석하기 위하여 field emission electron micro-

scopy(FESEM), auger electron spectroscopy(AES)를 이용하였다.

## II. PEALD장치 제작

그림 1은 ALD공정에 ICP 플라즈마 소스를 채용하여 제작한 PEALD장치의 개략도이다. 본 장비는 플라즈마 발생 시스템(plasma generation system), 증착챔버 시스템(deposition chamber system), 유량조절 시스템(mass flow controller system), 진공펌핑 시스템(vacuum pumping system) 및 냉각 시스템(cooling system) 등으로 구성되었다. 증성상태로 주입된 반응가스는 플라즈마 발생 시스템에서 유도결합 플라즈마 상태로 변화되어, 증착챔버 내에서 전구체와의 반응이 활성화된다. 유량조절 및 진공펌핑 시스템은 각각 반응체의 주입과 배기를 조절한다. 그림 2는 증착챔버 및 플라즈마 발생 시스템의 개략도이다. 증착 챔버의 기판은 온도 조절장치와 연결된 히터를 이용하여 최대 300℃까지 균일하게 가열되고, 설정된 온도범위에서 장시간 안정된 값을 유지될 수 있도록 고안되었다. 플라즈마 발생 시스템은 원통형 석영관(내부직경 75 mm, 높이 300 mm), radio frequency(RF) 안테나, RF power generator와 matching box로 구성되어 있다. 구리관으로 제작된 RF 안테나의 내부에 물을 흘려 냉각이 가능하게 하였다. 플라즈마에 의한 표면 손상을 최소화하면서 표면과의

\* [전자우편] sjnoh@dankook.ac.kr

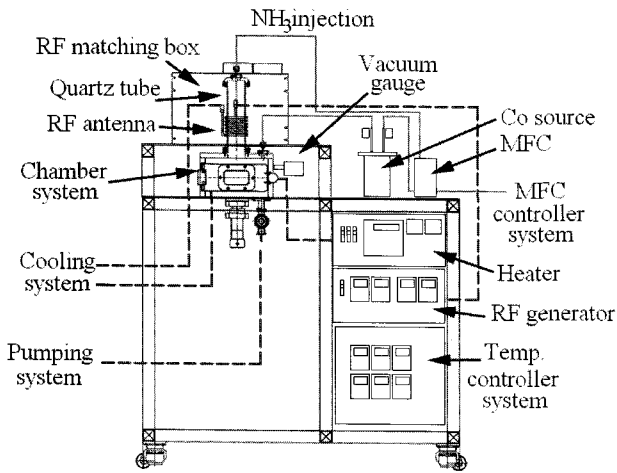


그림 1. ICP 플라즈마 소스를 사용한 PEALD 장치의 개략도

적절한 화학반응을 유도하기 위하여 기판의 높이 조절이 가능하게 하였다.

진공펌핑 시스템은 로터리펌프(rotary pump)를 채용하여 기저압력(base pressure)을  $10^{-3}$  Torr까지 유지하도록 하였다. 유량조절 시스템은 programmable logic controller (PLC)에 의해 구동되며, 여기에 air compressor를 장착하여 diaphragm valve 동작을 제어하도록 하였다. 반응가스는 PLC의 프로그램에 따라 유량을 조절하는 3개의 mass flow controller(MFC)를 통하여 펄스형태로 순차적으로 공급된다. 냉각 시스템(cooling system)은 히터 하부의 높이조절을 하는 장치에 장착된 오링(O-ring)의 열변형 방지와 RF 안테나의 냉각을 위해 설계되었다.

### III. 실험

표 1은 Co박막 증착을 위한 ALD와 PEALD의 전형적인 공정조건을 나타낸다. p-type Si(100)기판을 에탄올과 아세톤에서 각각 5분간 초음파 세척한 후에 질소가스를 이용하여 건조하였다.  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 을 Co전구체로, 암모니아( $\text{NH}_3$ )를 반응가스로, 아르곤(Ar)을 캐리어(carrier) 및 퍼지(purge)가스로 사용하였다. 동작압력  $10^{-1}$  Torr, 기판온도  $230^\circ\text{C}$ 에서 200 cycle 반복하여 Co박막을 성장하였다. ALD와 PEALD에 의해 증착된 Co박막의 두께는 FESEM을, 박막 내부의 조성비율은 AES를 이용하여 분석하였다.

PEALD의 경우, RF(13.56 MHz) power를 변화시켜 가면서 다양한 가스에 대한 플라즈마 발생 실험을 수행하였

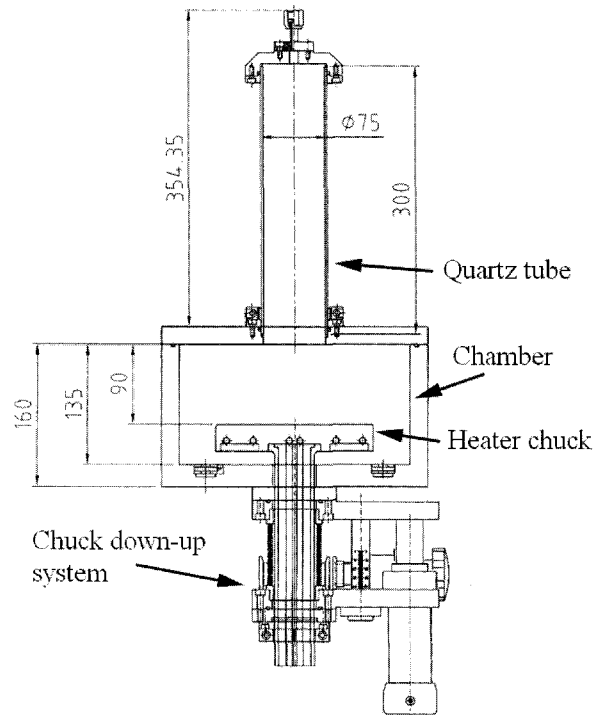


그림 2. 증착챔버 및 플라즈마 발생 시스템의 개략도

다. 증착 시 암모니아에 RF power 200 W를 인가하여 플라즈마 상태를 유지하였다.

표 1. Co박막 증착을 위한 ALD와 PEALD의 전형적인 공정조건

Conditions	Specific conditions	Value
Precursor & Reactant gas	Co precursor	
	Ar purge gas	
	$\text{NH}_3$ reactant gas	
Temperature	Chamber( $^\circ\text{C}$ )	150~250 $^\circ\text{C}$
	Gas line( $^\circ\text{C}$ )	80 $^\circ\text{C}$
	Source canister( $^\circ\text{C}$ )	40 $^\circ\text{C}$
Base pressure	Base	$< 10^{-6}$ Torr
	Operating	$< 1$ Torr
Substrate	Si (100) wafer	
1 cycle (ALD)	Co precursor → Purge → Reactant gas( $\text{NH}_3$ ) → Purge	
1 cycle (PEALD)	Co precursor → Purge → Reactant gas( $\text{NH}_3$ ) plasma → Purge	

#### IV. 결과 및 토의

그림 3은 RF power 50 W에서 공기, 아르곤, 아르곤과  $\text{Co}_2(\text{CO})_6$  혼합가스, 암모니아에 대한 PEALD의 플라즈마 발생 실험결과이다. 다양한 가스의 종류와 압력에 대하여 유도결합에 의한 플라즈마가 안정되게 발생됨을 확인하였다.

그림 4 (a)와 (b)는 각각 ALD와 PEALD를 이용하여 p-type Si(100)기판 위에 증착한 Co박막의 FESEM 단면사진이다. 이때 기판온도는  $230^\circ\text{C}$ 이고, 총 반복수는 200 cycle이다. ALD와 PEALD 평균 증착률은 cycle 당 각각 1.4 nm, 0.85 nm로써 Co의 살착상수 값보다 훨씬 큰 값을 갖는다. 이는 보고된 바와 같이[6-8]  $\text{Co}(\text{CO})_x$  source의 경우 비교적 낮은 온도에서도 열분해가 쉽게 일어나므로 소스내의 carbonyl ligand가 불순물로 박막 내에 상존하는 것으로 판단된다. 또한 ALD의 경우 총반복수 25 cycle과 50 cycle의 조건으로 실험한 결과 1.4 nm/cycle과 1.2 nm/cycle의 증착 속도를 얻어 비교적 증착 속도가 크기는 하지만 ALD 반응이 유효한 것으로 판단된다.

그림 5 (a)와 (b)는 각각 ALD와 PEALD로 증착한 Co박막의 조성비율에 대한 AES 분석 결과이다. 그림 5 (a)에서 보듯이 ALD박막의 경우에는 Co의 원자백분율이 50 %에

약간 못미치고, 오히려 불순물인 탄소가 50 %이상 포함되었다. 그림 5 (b) PEALD박막도 많은 양의 불순물을 포함하고 있지만, ALD박막에 비하여 불순물의 양이 거의 반으로 줄어들어 Co의 원자백분율이 약 70 %로 증가하였음이 확인된다. 이는 암모니아 플라즈마가 Co전구체의 탄소와의 반응을 매우 효과적으로 유도하는 것으로 판단되며, 최근 발표된 보고[6]의 결과와 일치된 경향을 보인다. 본 논문에서는 ALD와 PEALD를 이용하여 증착한 Co박막의 원자백분율을 정량적으로 비교하였으며, 이를 통해 박막의

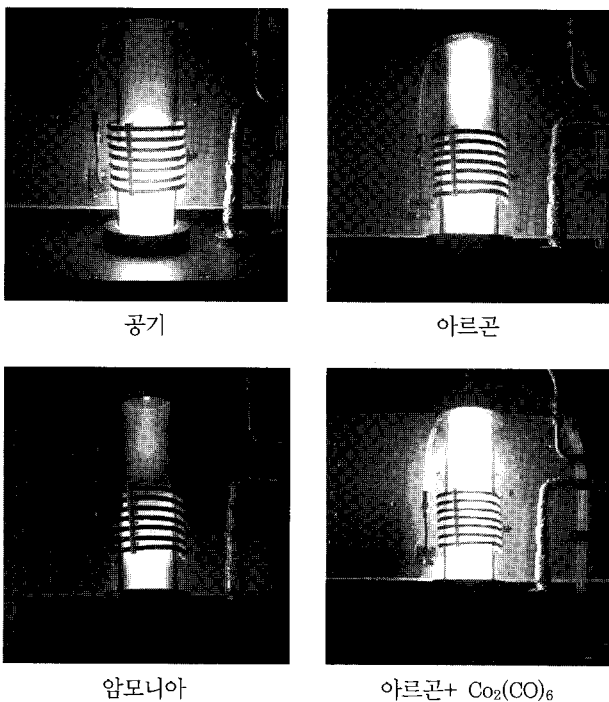
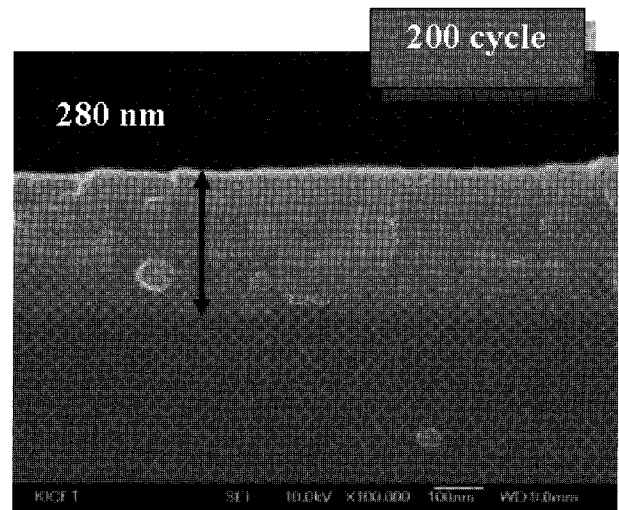
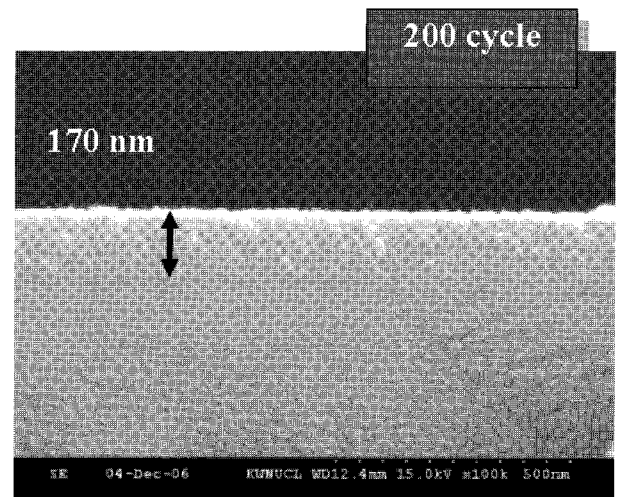


그림 3. PEALD를 이용한 다양한 가스에 대한 플라즈마 발생.



(a)



(b)

그림 4. (a) ALD를 이용하여 p-type Si(100)기판 위에,  $230^\circ\text{C}$ 에서 200 cycle 반복하여 증착한 Co박막의 FESEM 단면사진. (b) PEALD를 이용하여 RF power 200 W에서 200 cycle 반복하여 증착한 Co박막의 FESEM 단면사진.

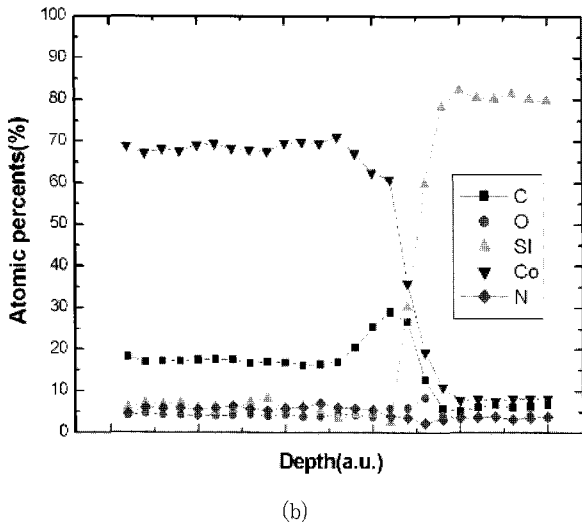
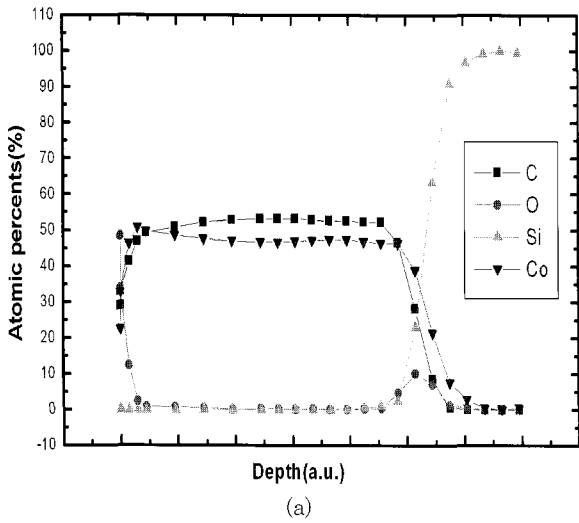


그림 5. (a) ALD를 이용하여 증착한 Co박막의 AES 분석.  
(b) PEALD를 이용하여 증착한 Co박막의 AES 분석.

불순물 비율이 효과적으로 감소됨을 확인하였다. 본 연구에서 채택한 Co전구체는 carbonyl ligand를 포함하므로 ALD공정에는 최적화된 소스가 아니라고 판단되나 PEALD를 이용하면 불순물을 효과적으로 제거할 수 있음을 알 수 있다. 그러므로 향후 자체 제작된 PEALD의 최적공정조건 확립을 통해 Co 박막의 다양한 물성 및 불순물 감소 연구를 수행하고자 한다.

### V. 결 론

PEALD장치를 제작하고 다양한 가스에 대하여 플라즈마

가 안정되게 발생됨을 확인하였다. ALD와 PEALD를 이용하여 기판온도 230℃에서 p-type Si(100)기판 위에 Co박막을 증착하고, 박막의 두께와 조성을 FESEM와 AES 분석을 통해 확인하였다. ALD와 PEALD로 증착한 Co박막에서 모두 불순물이 발견되었는데, PEALD의 경우 ALD에 비해 불순물의 양이 약 반으로 감소되었다. 암모니아 플라즈마가 Co전구체에 포함된 탄소와의 반응을 매우 효과적으로 유도하는 것으로 확인되었다.

### 감사의 글

이 연구는 2005학년도 단국대학교 대학연구비 지원으로 연구되었음.

### 참고문헌

- [1] T. Suntola and J. Antson, US patent **405**, 8430 (1977).
- [2] T. Suntola and M. Simpson, *Atomic Layer Epitaxy*, (Blackie and Son Ltd, New York, 1990).
- [3] D. A. Glocker and S. L. Shah, *Handbook of Thin Film Process Technology*, (IOP Publishing Ltd., Philadelphia, 1995), Chap. B1.5.
- [4] 맹완주, 김형준, 한국세라믹학회지 **9**, 23 (2006).
- [5] S. M. Rossnagel and H. Kim, Interconnect Technology Conference 2001, Proceedings of the IEEE 2001 International, 3 (2001).
- [6] H. B. R. Lee and H. Kim, *Electrochemical and Solid-State Letters* **9**, G323 (2006).
- [7] G. J. M. Dormans, G. J. B. M. Meekes, and E. G. J. Staring, *Journal of Crystal Growth* **114**, 364 (1991).
- [8] M. E. Gross, K. Schnoes Kranz, and D. Brasen, *Journal of Vacuum Science and Technology B* **6**, 1548 (1988).
- [9] O. K. Kwon, S. H. Kwon, H. S. Park, and S. W. Kang, *Electrochemical and Solid-State Letters* **7**, C46 (2004).

- [10] S. J. Noh, S. K. Lee, E. H. Kim, and Y. J. Kong, *Current Applied Physics* **6**, 171 (2006).
- [11] A. Dinia and K. Rahmouni, *Physics Letters A* **264**, 482 (2000).
- [12] K. Rahmouni, S. Zoll, N. Persat, D. Stoeffler, and A. Dinia, *Computational Material Science* **10**, 269 (1998).
- [13] S. Zoll, H. A. M. van den Berg, J. P. Jay, H. J. Elmers, C. Meny, P. Panissod, D. Stoeffler, A. Dinna, and K. Ounadjela, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **156**, 231 (1996).
- [14] Y. Y. and B. Zhang, *Physical Review Letters* **18**, 5723 (2001).
- [15] M. Scharrer, X. Wu, A. Yamilov, H. Cao, and R. P. H. Chang, *Applied Physics Letters* **86**, 151113 (2005).
- [16] H. Y. Xu, H. W. Wang, Y. C. Zhang, S. Wang, M. K. Zhu, and H. Yan, *Cryst. Res. Technol.* **38**, 429 (2003).
- [17] J. H. Jo, T. B. Hur, J. S. Kwark, D. Y. Kwon, Y. H. Hwang, and H. K. Kim, *Journal of the Korean Physical Society* **47**, S300 (2005).
- [18] W. Y. Lee and Y. K. Choi, *Journal of the Korean Physical Society* **46**, L756 (2005).
- [19] D. C. Look and D. C. Reynolds, *Applied Physics Letters* **81**, 1830 (2002).
- [20] E. Langereis, M. Creatore, S. B. S. Heil, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels, *Applied Physics Letters* **89**, 081915 (2006).
- [21] J. W. Lim, S. J. Yun, and J. H. Lee, *ETRI Journal* **27**, 118 (2005).
- [22] S. W. Choi, J. H. Koo, and H. T. Jeon, *Journal of the Korean Physical Society* **44**, 35 (2004).
- [23] A. P. Ghosh, L. J. Gerenser, C. M. Jarman, and J. E. Fornalik, *Applied Physics Letters* **86**, 223503 (2005).
- [24] M. D. Groner, S. M. George, R. S. McLean, and F. Carcia, *Applied Physics Letters* **88**, 051907 (2006).

## Construction of a PEALD System and Fabrication of Cobalt Thin Films

D. H. Lee, S. J. Noh\*

*Department of Applied Physics, Dankook University, Seoul 140-714*

(Received February 5, 2007)

A plasma enhanced atomic layer deposition(PEALD) system has been constructed adopting an inductively coupled plasma(ICP) source with an ALD system, and its plasma generation was carried out. Cobalt thin films were deposited on a p-type Si(100) wafer at 230°C.  $\text{Co}_2(\text{CO})_6$  was used as a cobalt precursor,  $\text{NH}_3$  as a reactant, and Ar as a carrier and purge gas. The properties of the thin films were investigated using field emission scanning electron microscopy(FESEM) and auger electron spectroscopy(AES). Large amounts of impurities were found in both the ALD film and the PEALD film; however, the amount of impurities in the PEALD film was reduced to about 50 % compared to that in the ALD film. It was found that  $\text{NH}_3$  plasma, very effectively, induces the reaction with carbon in a cobalt precursor.

Keywords : Atomic layer deposition(ALD), Plasma enhanced atomic layer deposition (PEALD), Cobalt thin film, Impurity

\* [E-mail] sjnoh@dankook.ac.kr