# TaF5를 이용하여 플라즈마 원자층증착법으로 증착한 TaN 박막 특성에 관한 연구

## 정회성 · 권정대 · 강상원\*

한국과학기술원 신소재공학과

# Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition of TaN Thin Films Using TaF<sub>5</sub> and N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/Ar Plasma

#### Hoi-Sung Chung, Jung-Dae Kwon, and Sang-Won Kang\*

Department of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, 373-1 Guseong-Dong, Yuseong-Gu, Daejeon 305-701, Korea

The TaN thin films were deposited by Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition (PEALD) using TaF<sub>5</sub> and N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/Ar mixed gas plasma at a temperature of 350 °C. The film thickness/cycle saturated at 0.41Å/ cycle with sufficient pulse time of TaF<sub>5</sub>. The resistivity of TaN thin film was 610  $\mu\Omega$ -cm and the N/Ta ratio of thin films was determined to 1.17. Fluorine and hydrogen impurities didn't detect at this saturation condition. Deposited thin films had polycrystalline cubic TaN structure and columnar structure did not appear. As the plasma time lengthened the thickness/cycle, resistivity and N/Ta ratio of TaN thin films did not saturate but linearly increase. As the increasing of the N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> mixing ratio, the resistivity of TaN thin films was rapidly heightened by formation of Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> phase, but this dielectric phase could be reduced by lowering the N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> mixing ratio.

Keywords: TaN, TaF<sub>5</sub>, Diffusion Barrier, ALD, PEALD

# 1. 서 론

Cu는 비저항과 전기적 이동에 대한 높은 저항성으로 인해 Al 을 대체할 차세대 배선재료로써 알려져 있다. 하지만 Cu는 Si 내에서 확산속도가 빠르고, Si나 SiO2내에 deep donor level을 형성하여 p-n접합 내에서 누설전류를 유발시킴으로써 소자의 오동작의 원인이 된다. 또한 Cu 배선과 접해 있는 SiO2 및 층간 절연막에 Cu가 확산되어 들어오거나 전기장에 의한 drift로 Cu 가 침투하게 되면 절연특성이 변하는 등 성능 저하의 원인이 된다. 따라서 Cu 배선의 증착 후 이루어지는 층간절연막증착 또는 패키징 등의 고온공정 시 Cu가 Si나 층간절연막 내로 확 산되어 들어가는 것을 효과적으로 막아줄 수 있는 확산방지막 의 사용이 필수적이다.

확산방지막은 Cu, Si, SiO<sub>2</sub> 및 실리사이드 등 주변물질과 화 학적으로 안정해야 하며, 확산방지막 내에서 Cu와 Si의 확산계 수가 무시할 수 있을 정도로 작아야 한다. 이외에도 Cu 배선의 목적에 부합되는 낮은 전기비저항을 가져야 하며, 식각(etching) 이나 화학적기계연마(Chemical Mechanical Polishing: CMP) 등 후속공정에 적합해야 하고, Cu의 adhesion을 향상시킬 수 있 어야 한다. 특히 소자의 고집적화에 의해 요구되는 확산방지막 의 두께도 꾸준히 얇아지고 있으며 45nm 공정을 위해서는 5nm 이하의 얇은 확산방지막이 요구되고 있다<sup>[1]</sup>.

현재 여러 종류의 metal nitride 물질들이 Cu 확산방지막으로 써 물리적증기증착법(Physical Vapor Deposition: PVD)을 이용 해 증착되고 있다. 그러나 PVD법은 불량 도포성으로 인해 높 은 단차를 갖는 컨택, 비아 그리고 트렌치 등에서는 일정한 두 께를 갖는 얇은 필름을 증착하기 어렵다. 이러한 문제를 해결 하기 위해 원자층증착법(Atomic Layer Deposition: ALD)을 통 한 확산방지막의 증착이 연구되고 있다. ALD는 반응가스를 분 할주입하여 반복적으로 증착하는 방법으로 제1반응가스의 주 입, 퍼지(purge), 제2반응가스의 주입, 퍼지를 한 사이클로 정의 한다. 이 증착법은 반응가스들 사이의 기상반응을 억제하고 반

<sup>\*</sup>Corresponding author: swkang@kaist.ac.kr

응가스들의 표면흡착과 표면반응을 이용하는 증착방법으로써 증착사이클 수의 조절만으로 정확한 두께의 제어가 용이하고 높은 단차를 가지는 곳의 도포에 우수한 특성을 보인다<sup>[2]</sup>. 현재 Cu 확산방지막으로 연구되고 있는 다양한 metal nitride 물질들 중에서, TaN은 특히 다음과 같은 좋은 특성들을 지니고 있다. 우선 녹는점(2669℃)이 높으며, 전기전도도가 우수하고, Cu-Ta, Cu-N 사이에 화합물을 형성하지 않는다. 또한 SiO<sub>2</sub>와의 adhesion 특성도 우수한 것으로 알려져 있다<sup>[3-5]</sup>. 따라서 본 연 구에서는 확산방지막 특성이 우수한 TaN을 플라즈마를 이용 한 원자층증착법(Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition: PEALD)으로 증착하였다.

몇 가지 금속유기물 전구체를 이용하여 ALD 또는 PEALD 를 통해 TaN박막을 증착한 결과가 보고되어 있다. 먼저 TBTDET를 Ta전구체로 사용하고 암모니아를 환원제로 반응시 켜 ALD법으로 박막을 증착한 경우에는, 암모니아의 낮은 환 원력과 에이징효과에 의해 10<sup>6</sup> μΩ-cm의 매우 높은 비저항이 나타났으며 박막 내에 탄소나 산소 등의 불순물이 다량 게재되 어 있는 것으로 보고되었다<sup>[6]</sup>. 반면 수소라디칼을 TBTDET의 환원제로 반응시켜 PEALD법으로 TaN박막을 증착한 경우에 는, 400 μΩ-cm의 낮은 비저항을 보였지만, 박막 내에 25%의 탄소가 게재되어 있는 것으로 나타났다<sup>[7]</sup>. TaC의 확산방지막 특 성은 TaN에 비해 떨어지는 것으로 보고되고 있으며<sup>[8]</sup>, 이러한 이유들로 금속유기물 전구체인 TBTDET를 Ta전구체로 사용 하여, ALD나 PEALD법을 통해 TaN박막을 증착한 경우 확산 방지막으로 사용하기에 부적합한 사실을 알 수 있다.

TaC상이 형성되는 문제를 해결하기 위해, 할라이드(halide) 계열의 금속무기물 전구체를 이용해서 ALD나 PEALD로 박막 을 증착한 연구 결과도 보고되고 있다. 그러나, TaCl<sub>5</sub>와 암모니 아를 이용하여 ALD법으로 박막을 증착한 경우에는 암모니아 의 환원력이 부족하여 Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>상이 형성된다고 보고되었다<sup>19</sup>. Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>는 절연체로서 박막 내에 존재하면 비저항이 크게 증가하 여 확산방지막으로 사용하기 어렵다. 이의 개선을 위해 TaCl5-Zn-NH<sub>3</sub>의 순서로 주입하며 Zn를 촉매로 하여 ALD로 박막을 증착한 연구결과도 보고되었는데, 이 경우 비저항은 1000 μΩcm정도까지 낮아졌지만 잔류하는 Zn가 문제가 되어 이의 제거 를 위해서는 400~500도의 높은 증착온도가 요구되는 또 다른 문제점이 보고되었다<sup>[10]</sup>. PEALD법을 통한 연구로는 TaCl<sub>5</sub>를 Ta 전구체로 이용하고, N2/H2 혼합가스 플라즈마를 이용하여 박막을 증착한 결과가 보고되었는데, 이 경우 박막은 350 μΩcm의 낮은 비저항을 보였고, 박막 내에 불순물도 게재되어 있 지 않은 것으로 보고되었다<sup>[11]</sup>.

본 논문은 또 다른 할라이드계 전구체인 TaF<sub>5</sub>와 N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/Ar 혼 합가스 플라즈마를 이용하여 PEALD법으로 증착한 TaN박막 에 대한 연구결과를 다루고 있다. TaF<sub>5</sub>를 이용한 PEALD TaN 박막의 증착은 본 연구그룹에서 처음으로 시도되었으며, TaFs 는 보다 큰 분자량을 갖는 다른 할라이드계 전구체들에 비해 낮은 온도에서도 반응에 충분한 증기압을 낼 수 있는 장점을 가지고 있다<sup>[12]</sup>. 증착한 TaN박막에 대한 기본적인 ALD 특성은 전구체의 주입시간과 플라즈마 시간의 변화를 통해 살펴보았 고, 이를 통해 PEALD법으로 증착한 TaN박막 역시 자기제어 흡착(self-limited adsorption)에 의한 ALD의 고유한 특성을 나 타내는 것을 확인하였다. 연구결과 전구체를 충분히 공급하는 조건 하에서 박막의 증착속도는 0.41Å/cycle로 나타났고, 이 때 비저항은 610 μΩ-cm로 나타났다. 또한 본 논문에서는 N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/ Ar 혼합가스에서 각 가스의 비율을 변화시켜가며 증착한 후 나 타난 결과에 대해서도 논의하고 있다.

### 2. 실험방법

TaN박막은 SiO<sub>2</sub>(100 nm)/Si 웨이퍼 위에서 증착되었으며, 증 착온도와 공정압력은 각각 350 °C와 3 torr였다. TaF<sub>5</sub>는 70 °C로 가열하였고, 버블러(bubbler) 타입으로 40 sccm의 수소 캐리어 가스(carrier gas)를 통해 챔버 내로 공급되었다. 혼합가스는 수 소, 질소, 아르곤으로 구성되었으며, 수소는 캐리어가스와, 전 구체의 환원제로써 공급되었고, 질소는 TaN박막 형성을 위한 N소스로써 공급되었으며, 아르곤은 플라즈마의 유지를 위해 공급되었다. 각 가스의 유량을 합한 혼합가스의 총유량은 555 sccm이었으며, 공정이 이루어지는 동안 일정하게 챔버 내 로 주입되었다. 한 번의 증착사이클은 TaF<sub>3</sub>의 주입과 퍼지, 플 라즈마를 통한 반응, 퍼지로 이루어졌으며, TaN의 증착을 위해 본 연구에서는 1000 사이클을 반복하였다.

본 연구에서 사용한 PEALD 장비의 개략도를 그림 1에 나타 내었다. Parallel-plate PEALD 반응로가 증착에 쓰였으며, 웨이 퍼는 접지되어 있는 아래쪽 전극 위에 로딩된다. 위쪽 전극은 샤 워헤드 타입으로 되어 있어 반응가스를 일정한 양으로 골고루 공급하는 역할도 하도록 되어 있으며, rf(13.56 MHz)파워 제너 레이터를 이용하여 200 W의 플라즈마를 반응에 이용하였다. 박 막의 두께는 Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM)을 통해 측정하였고, 면저항은 four point probe를 통 해 측정하였다. X-ray diffraction(XRD)를 이용해서 TaN박막의 결정구조를 관찰하였으며, 박막의 밀도와 조성은 Rutherford backscattering spectroscopy(RBS), elastic recoil detection time of flight(ERD-TOF), Auger electron spectroscopy(AES) 등을 통 해 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

TaF<sub>5</sub>와 N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/Ar 혼합가스를 이용하여 PEALD법으로 증착 한 TaN박막의 기본적인 ALD 특성은 전구체의 주입시간과 플



Fig. 1. Schematic diagram of PEALD apparatus.



Fig. 2. Thickness/cycle and resistivity with source pulse time.

라즈마 시간의 변화를 통해 연구하였다.

그림 2는 TaF<sub>5</sub>의 주입시간에 따른 TaN박막의 증착속도를 나 타낸다. 실험에서 TaF<sub>5</sub>의 주입시간을 0.8초에서 6초까지 변화 시켰고, 플라즈마 시간은 3초로 고정하였다. 혼합가스의 유량 은 수소 350 sccm, 질소 5sccm, 아르곤 200 sccm이었으며, 이 때 질소와 수소의 유량비(N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>)는 0.014였다. 그림 2에서 보여 지는 바와 같이 PEALD로 증착한 TaN박막 역시 자기제어흡착 에 의해 나타나는 ALD의 고유한 특성을 보이는 것을 확인하 였다. 실험결과, 전구체의 주입시간이 1.5초를 넘는 경우 증착 속도가 0.41Å/cycle로 일정하게 나타나는 것을 알 수 있었고, 이러한 포화(saturation)조건에서 한 사이클당 반응에 참여한 Ta 원자의 개수는 1.88×10<sup>14</sup> atoms/cycle-cm<sup>2</sup>로 나타났으며, 증착된 박막의 비저항은 610  $\mu$ C-cm로 나타났다. 밀도 분석결과 증착



Fig. 3. Thickness/cycle and resistivity with plasma time.

가까웠으며, 조성 분석결과, 박막 내의 N/Ta 비율은 1.17로 N 이 약간 많은 것으로 나타났다. 또한, ERD-TOF 분석결과 박막 내의 플루오르, 탄소, 수소 등의 불순물은 검출한계 이하로 나 타났다.

위의 실험결과로부터 TaF,와 N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/Ar 혼합가스를 이용하여 PEALD법으로 증착한 TaN박막은, 수소라디칼의 충분한 환원 력으로 인해 Ta;N<sub>5</sub>상의 형성을 억제하여 이전에 보고된 금속유 기물 전구체를 이용하여 증착한 박막들에 비해 낮은 비저항을 갖을 수 있음을 확인하였다. 또한 박막 내에 게재되는 탄소 문 제를 해결하고자 할라이드 계열의 전구체를 이용하여 증착하 였으므로, 확산방지막 특성이 좋지 않은 TaC상의 형성을 원천 적으로 방지할 수 있었다. 그리고 증착된 박막이 이전에 보고 된 박막들보다 훨씬 높은 밀도를 보이는 것을 확인할 수 있었 는데, 할라이드계열 전구체의 크기가 금속유기물 전구체에 비



Fig. 4. N/Ta ratio and resistivity as a function of plasma time.

해 상대적으로 작기 때문에, 전구체간의 상호작용력을 배제할 경우 흡착된 상태에서 할라이드계열 전구체 하나가 표면에서 차지하는 면적이 금속유기물 전구체에 비해 작고, 표면에 흡착 된 전구체의 밀도는 높아지게 되므로 더욱 조밀한 박막이 증착 된 것으로 여겨진다. 또한 플라즈마에 의한 아르곤의 표면충돌 효과도 표면에서의 원자재배열을 촉진하여 밀도 증가에 기여 하였을 것으로 생각되며, 이러한 밀도의 증가로 인해 확산방지 막 특성이 향상될 것으로 기대된다.

플라즈마 시간을 변화시키면서 실험한 결과 일반적인 ALD 의 특성과는 다른 양상의 증착결과가 나타났다. 그림 3은 플라 즈마 시간의 증가에 따른 증착속도와 비저항의 변화를 나타내 고 있다. 각 가스의 유량비는 앞서의 실험과 동일하였으며, 전 구체의 주입시간은 흡착이 충분히 이루어지는 조건인 6초로 고 정하였고, 플라즈마 시간을 2초에서 20초까지 변화시키면서 박 막을 증착하였다. 실험결과, 플라즈마 시간이 길어짐에 따라 이 전에 보고된 바와는 달리 박막의 증착속도와 비저항이 포화되 지 않고 계속 증가하는 경향을 보였다. 또한 TaN박막 내의 N/ Ta 비율도 1.17부터 1.34까지 선형적으로 증가하는 모습을 보 였다(그림 4).

이러한 비저항과 증착속도의 증가에 있어서 가장 큰 이유로 는 Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>상의 형성을 생각할 수 있다. 왜냐하면, Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>는 TaN 에 비해 상대적으로 매우 높은 비저항과 함께 낮은 밀도(9.85 g/ cm<sup>3</sup>)를 갖기 때문이다. 그러나 결정성 분석과 조성 분석결과, 플라즈마 시간 증가에 따른 비저항과 N/Ta 비율의 증가 원인이 Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>상의 형성만은 아닌 것으로 나타났다. 그림 5는 플라즈마 시간 변화에 따른 PEALD TaN박막의 XRD스펙트럼을 나타내 고 있다. 그래프를 보면, 높은 N/Ta 비율에도 불구하고 31~36 도 사이에서 나타나는 Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> peak은 명확하게 보이지 않는다. 또한 35.8도에서 나타나는 TaN (111) peak이 격자상수의 팽창



Fig. 5. XRD spectra of PEALD TaN thin films grown with plasma time.



Fig. 6. Thickness/cycle and resistivity as a function of  $N_2/H_2$  mixing ratio variation.

에 의해 왼쪽으로 이동한 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 유추 해 보면, 높은 N/Ta 비율에서 보여지는 박막 내에 존재하는 여 분의 질소원자는 Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>상을 형성하는 것뿐만 아니라 TaN격자 내의 침입형자리에 위치해 있을 것으로 생각되고, 이러한 침입 형원자로 인해 격자상수의 증가가 일어난 것으로 생각된다. 다 음의 조성 분석결과와 박막의 비저항이 이러한 주장을 뒷받침 한다. 그림 3에서 플라즈마 시간이 20초일 때 박막의 비저항은 950 μΩ-cm이며, 이 때 N/Ta 비율은 1.34로 나타났다. 그러나 뒤 에서 논의할, N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/Ar 혼합가스에서 각 가스의 비율을 변화시 켜가며 증착한 후 나타난 결과(그림 6)와 비교해 보면, 질소와 수소 가스의 유량비(N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>)가 0.392일 때, 증착된 박막의 N/Ta



Fig. 7. XRD spectra of PEALD thin films grown with  $N_2/H_2$  mixing ratio variation.

비율은 앞의 경우와 비슷한 1.38이었지만, 이 때의 비저항은 약 2700 μΩ-cm로 큰 차이를 보였다. 또한 이 경우의 XRD 분석결 과(그림 7)를 보면 Ta;N5상의 형성이 분명하게 나타나 있으므 로, 앞서의 결과에서 플라즈마 시간이 길어짐에 따라 증가한 비 저항과 N/Ta의 비율을 Ta:N,의 형성만으로 설명하는 것은 부 적절하다는 근거가 된다. 따라서 플라즈마 시간 증가에 따른 박 막비저항의 증가는 Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>상의 형성뿐 아니라 침입형위치에 존 재하는 여분의 질소원자 수의 증가에 의한 것으로 생각된다. 리 모트(remote) 플라즈마를 이용한 보고에 따르면 TaN박막의 비 저항과 증착속도는 플라즈마 시간이 증가해도 일정한 값으로 포화되었기 때문에<sup>[11]</sup>, 이러한 침입형자리의 질소원자는 다이 렉트(direct) 플라즈마에 의해 방향성을 갖게 된 질소이온이 박 막 안쪽으로 침투해 들어갔기 때문에 생겨난 것으로 생각된다. 따라서 다이렉트 플라즈마를 이용하여 박막을 증착하는 경우 에 플라즈마 시간을 증가시키면 TaN박막 내로 침투해 들어가 는 질소원자 수가 증가하게 되어 박막의 비저항을 증가시키는 원인이 되므로 TaN박막의 비저항을 낮추기 위해서는 충분한 플라즈마 시간이 아닌 TaN박막이 형성되는 최소의 플라즈마 시간 동안에만 반응이 이루어지도록 해야 하는 점을 확인하였다. 마지막으로 논의할 내용은 N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/Ar 혼합가스에서 각 가스 의 비율을 변화시켜가며 증착한 실험결과에 관한 것이다. 전체 가스유량의 총합은 555 sccm으로 고정하였고, 아르곤을 200 sccm, 질소와 수소 가스의 합은 355 sccm으로 일정하게 유지하 였다. 실험은 질소의 유량을 5 sccm부터 284 sccm까지 증가시 켜가며, 질소와 수소의 혼합비율(N2/H2)을 0.014에서 4까지 변 화시키면서 수행하였고, 이 때 TaF<sub>5</sub>의 주입시간은 6초, 플라즈 마 시간은 3초로 고정하였다. 그림 6는 혼합비율 변화에 따른

Table 1. Resistivity, N/Ta ratio, and density of thin films with  $N_{2}/\mathrm{H}_{2}$  mixing ratio variation

Resistivity (μΩ-cm)	N/Ta Ratio	Density (g/cm <sup>3</sup> )
610	1.17	14.6
1000	1.20	13.8
2700	1.38	13.2
15500	1.46	10.8
	Resistivity (μΩ-cm) 610 1000 2700 15500	Resistivity (μΩ-cm) N/Ta Ratio   610 1.17   1000 1.20   2700 1.38   15500 1.46



Fig. 8. XRD spectra of PEALD thin films grown with  $NH_3/Ar$  mixing ratio variation.

박막의 증착속도와 비저항을 나타내고 있다. 결과를 살펴보면 질소의 유량이 증가함에 따라 박막의 비저항이 급격하게 증가 하는 양상을 보이는 것을 확인할 수 있다. 혼합비율이 0.014(N<sub>2</sub>/ H<sub>2</sub>=0.014)인 경우 610 μΩ-cm으로 나타난 비저항은 질소와 수 소를 같은 양을 넣고 반응시킨 경우(N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>=1) 4000 μΩ-cm 이상 으로 증가하며, 질소 284sccm, 수소 71sccm을 흘려준 경우(N2/ H<sub>2</sub>=4) 15500 μΩ-cm의 높은 비저항이 나타났다. 이러한 증가의 원인은 그림 7의 질소와 수소의 혼합비율에 따른 박막의 XRD 스펙트럼을 통해 알 수 있었다. 그래프를 보면 질소와 수소의 혼합비율이 0.1이 넘는 조건에서 증착한 박막에서부터 Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> peak이 분명하게 나타나기 시작하는 것을 확인할 수 있다. 또 한 박막 내에서 차지하는 Ta3N5상의 양이 질소의 혼합비율을 높임에 따라 함께 증가하고 있음을 XRD 결과로부터 확인할 수 있으므로, 증착된 TaN박막에서의 비저항의 증가 원인은 Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> 상의 양이 늘어났기 때문으로 생각된다. 표 1은 질소의 혼합비 율 증가에 따른 박막의 비저항과 N/Ta 비율, 밀도 등의 변화를 나타내고 있다. 표를 보면, 질소와 수소의 혼합비율이 0.014에 서 4까지 증가하는 동안, 박막의 비저항이 증가하였으며, N/Ta 비율 역시 1.17에서 1.46까지 증가하였다. 또한 박막의 밀도는

14.6 g/cm<sup>3</sup>에서 10.8 g/cm<sup>3</sup>로 감소하였다. 이러한 결과들 역시 모두 TaN박막 내에 Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>상이 형성된 것으로 설명할 수 있다. 왜냐하면, Ta3N5상은 절연체이며, TaN에 비해 Ta원자 하나당 결합하고 있는 N원자의 개수가 많고, 밀도 역시 낮기 때문이다. 이러한 Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>상의 형성과 증가 원인은 N-H 분자라디칼의 충 분하지 못한 환원력 때문으로 생각되며, TaF<sub>5</sub>와 NH<sub>3</sub>/Ar 혼합 가스 플라즈마를 이용하여 PEALD로 증착한 결과를 통해 확인 하였다. 그림 8은 암모니아와 아르곤 가스의 혼합비율 변화에 따른, 증착된 박막의 XRD 스펙트럼을 나타내고 있다. 모든 그 래프에서 Ta:N5상을 확인할 수 있으며 암모니아를 조금만 혼합 한 경우에도 10<sup>4</sup>~10<sup>5</sup> μΩ-cm의 높은 비저항이 나타난 점으로 보 아, 암모니아를 환원제로 사용하는 경우에는 플라즈마를 이용 하여 N-H 분자라디칼의 형태로 반응을 시키더라도 TaF5 전구 체를 충분히 환원시킬 수 없기 때문에 Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>상이 박막 내에 함 께 형성되는 것으로 생각된다. 이러한 이유로 인해 그림 6에서 보여지듯이 질소와 수소의 혼합비율을 변화시킨 실험에서도, 수소를 충분하게 공급하는 조건(N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>=0.014)에서는 TaF, 전구 체 역시 수소라디칼에 의해 충분히 환원되어 낮은 비저항을 갖 는 TaN박막이 증착된다. 그러나 질소의 혼합비가 증가하여 질 소라디칼의 수가 늘어나게 되면, 수소라디칼과 질소라디칼 사 이의 반응에 의해 환원력이 부족한 N-H 분자라디칼의 수가 증 가하게 되고 환원력이 큰 수소라디칼의 수는 감소하게 된다. 따 라서, 생성된 라디칼들이 TaF, 전구체를 충분하게 환원시켜 주 지 못하게 되므로 박막 내에 Ta;N5상이 TaN상과 함께 형성되 는 것으로 생각된다. 그러므로 낮은 비저항을 갖는 박막을 증 착하기 위해서는 질소의 혼합비율을 낮추어 수소라디칼이 충 분히 공급되도록 해야 함을 알 수 있다.

## 4. 결 론

본 논문에서는 PEALD법으로 증착한 TaN박막의 특성에 관 한 연구결과를 기술하였다. 기판 온도 350도, 공정압력 3torr에 서 TaF<sub>3</sub>와 N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/Ar 혼합가스 플라즈마를 이용하여 PEALD법 으로 TaN박막을 증착하였다. XRD분석을 통해 박막이 (111)방 향으로 성장하고 있음을 확인하였고, 전구체가 충분한 시간 동 안 공급될 때, 증착된 박막의 비저항은 610 μΩ-cm, 증착속도는 0.41Å/cycle로 나타났다. RBS, ERD, AES 분석을 통하여 증착 된 박막의 조성을 분석한 결과 N/Ta값은 1.17로 나타났고, 탄 소와 수소, 플루오르는 검출한계 이하로 나타났으며 박막은 이 론밀도에 가까운 높은 밀도(14.6g/cm<sup>3</sup>)를 보였다.

플라즈마 시간에 따른 박막의 물성변화를 살펴본 결과, 플라

즈마 시간을 증가시키면 박막의 비저항과 증착속도, N/Ta 비율 등이 포화되지 않고 계속 증가하는 것으로 나타났다. XRD 분 석결과와 조성 분석결과 이러한 증가의 요인은 Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>상의 형성 뿐만 아니라, 다이렉트 플라즈마에 의해 TaN격자의 침입형자 리에 침투해 들어온 질소원자 수의 증가에 기인한 것으로 나타 났으며, 이를 통해 TaN박막을 비저항을 낮추기 위해서는 충분 한 플라즈마 시간이 아닌 TaN박막이 형성되는 최소의 플라즈 마 시간 동안에만 반응이 이루어지도록 해야 하는 점을 확인하 였다.

질소와 수소의 혼합비율을 변화시켜 가며 박막을 증착한 결 과, 박막 증착 시 질소의 혼합비율이 증가함에 따라 박막의 비 저항이 급격하게 증가하는 점을 확인하였고, XRD 분석결과 이 러한 증가의 원인은 박막 내에 생성된 Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>상의 양이 질소의 혼합비율을 높임에 따라 늘어났기 때문인 것으로 나타났다. 이 러한 Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>상의 형성과 증가 원인은 N-H 분자라디칼의 충분하 지 못한 환원력 때문으로 나타났고, 낮은 비저항을 갖는 TaN 박막을 증착하기 위해서는 질소의 혼합비율을 낮추어 수소라 디칼이 충분히 공급되도록 해야 함을 알 수 있었다

### 참고문헌

- 1. International Technology Roadmap for Semiconductor, Semiconductor Industry Association, San Jose, CA (2005).
- 2. M. Ritala and M. Leskela, *Handbook of Thin Film Materials* (ed., H. S. Nalwa), Vol. 1 (2002).
- 3. D. Lide, *CRC Handbook of Chemistry of Physics*, 71th ed., CRC, Boston (1990).
- 4. P. Villars, A. Prince, and H. Okamoto, *Handbook of Ternary Alloy*, ASM international (1995).
- 5. H. Kim, IBM research report, RC22737 (2003).
- J.-S. Park, M. J. Lee, C.-S. Lee, and S.-W. Kang, *Electrochem. Solid-state Lett.* 4, PC17 (2001).
- J.-S. Park, H.-S. Park, and S.-W. Kang, J. Electrochem. Soc. 149, C28 (2002).
- T. Laurila, K. Zeng, J. K. Kivilahti, J. Molarius, and I. Suni, J. Appl. Phys. 91, 5391 (2002).
- M. Ritala, P. Kalsi, D. Riihela, K. Kukli, M. Leskela, and J. Jokinen, *Chem. Mater.* 11, 1712 (1999).
- M. Ritala, M. Leskela, E. Rauhala, and P. Haussalo, J. Electrochem. Soc. 142, 2731 (1995).
- H. Kim, A.J. Kellock, and S. M. Rossnagel, J. Appl. Phys. 92, 7080 (2002).
- 12. F. Fairbrother and C. Frith, J. Chem. Soc. 6, 3051 (1951).