Ru(EtCp)₂ 전구체를 이용한 PEALD Ru 공정 최적화에 관한 연구

권세훈 · 정영근*

부산대학교 하이브리드소재솔루션 국가핵심연구센터

Optimization of PEALD-Ru Process using Ru(EtCp)₂

Se-Hun Kwon and Young-Keun Jeong*

National Core Research Center for Hybrid Materials Solution, Pusan National University,

San 30, Jangjeon-Dong, Geumjeong-Gu, Busan 609-735, Korea

(Received January 11, 2013; Accepted February 18, 2013)

Ru films were successfully prepared by plasma-enhanced atomic layer deposition (PEALD) using Ru(EtCp)₂ and NH₃ plasma. To optimize Ru PEALD process, the effect of growth temperature, NH₃ plasma power and NH₃ plasma time on the growth rate and preferred orientation of the deposited film was systemically investigated. At a growth temperature of 270°C and NH₃ plasma power of 100W, the saturated growth rate of 0.038 nm/cycle was obtained on the flat SiO₂/Si substrate when the Ru(EtCp)₂ and NH₃ plasma time was 7 and 10 sec, respectively. When the growth temperature was decreased, however, an increased NH₃ plasma time was required to obtain a saturated growth rate of 0.038 nm/cycle. Also, NH₃ plasma power higher than 40 W was required to obtain a saturated growth rate of 0.038 nm/cycle even at a growth temperature of 270°C. However, (002) preferred orientation of Ru film was only observed at higher plasma power than 100W. Moreover, the saturation condition obtained on the flat SiO₂/Si substrate resulted in poor step coverage of Ru on the trench pattern with an aspect ratio of 8:1, and longer NH₃ plasma time improved the step coverage.

Key words: Ru films, Plasma-enhanced atomic layer deposition, NH₃ plasma

1. 서 론

고집적화와 고성능화를 위해 소자가 점차적으로 미세화됨에 따라 소자 배선에서 발생하는 RC 딜레이, 전력손실 및 혼선 등이 급격하게 증가하고, 배선의 단면적 감소로 전류밀도가 상승하게 되어 Electromigration(EM)에 의한 금속 배선의 심각한 신뢰성 문제를 유발하게 되었다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 기존에 배선물질로 사용되던 Al보다 비저항이 낮으면서 동시에 EM 저항성이 우수한 Cu를 배선금속 재료로 사용하기 위한 많은 연구가 이루어져왔다[1-3].

그러나 Cu는 Si와 SiO₂내부로 확산이 빠르게 일어나고, Si 소자 내부에 deep donor level을 형성하여, 소자의 비저항을 높이고, 누설 전류를 일으키는 등 소자의 성능을 저

하시킬 수 있는 문제점을 가지고 있으므로[3-6], 이러한 Cu의 확산을 막기 위하여 Ti, Ta, TiN, TaN, WN 등과 같은 확산방지막이 반드시 필요하다[7-10]. 또한, 구리 배선 공정을 위해서는 CVD를 이용하여 seed layer를 증착하고 electrochemical deposition(ECP) 혹은 화학기상증착법(Cheical vapor deposition; CVD)법을 이용한 Cu filling을 하는 공정 혹은 seed layer없이 Cu filling을 하는 공정이 제시되고 있으나, 기존의 확산방지막과 Cu 사이에 접착 특성이 좋지 않은 문제점이 발생되어, Cu와 접착 특성이 우수하고, 낮은 비저항을 가지는 새로운 확산방지막의 개발 또는 Cu와 접착 특성이 우수한 새로운 Cu 접착층의 개발이 필요한 실정이다[11,12].

최근 Ru은 구리와 화합물을 만들지 않고, 비저항(7.1 μΩ · cm)이 낮으며, 구리와 adhesion 특성이 우수한 장점

*Corresponding Author : Young-Keun Jeong, TEL: +82-51-510-2483, FAX: +82-51-518-3360, E-mail: nano@pusan.ac.kr

뿐만 아니라, 추가적인 seed layer 없이 Cu filling이 가능하다고 알려져, Ru를 새로운 Cu 확산방지막 물질로 적용하거나, 기존 Cu 확산방지막 물질과 Cu층 사이의 접착 특성을 개선하기 위한 접착층(Glue Layer)으로 적용하기 위한 많은 노력이 이루어지고 있다[3,13-15]. 실제 적용 측면에 있어서, Ru 박막은 Cu 배선 사용으로 인한 저항의 이득 손실을 최소화하기 위하여 가능한 한 얇고 균일하게 증착될 필요가 있으며, Trench와 같은 3D 구조물에 우수한 step coverage 특성을 가질 필요가 있다. Ru 박막을 형성하는 여러 증착 방법 중 원자층증착법(Atomic layer deposition; ALD) 또는 플라즈마 원자층증착법(Plasma-enhanced ALD; PEALD)법은 다른 증착방법에 비하여, 나노 구조체에서의 우수한 도포성과 대면적에 균일한 박막을 증착할 수 있으며, 자기제한반응(Self-limited reaction)을 통해 박막의 두께를 정밀하게 제어할 수 있는 장점을 가지고 있다[13,14]. 따라서, 본 연구에서는 Ru(EtCp)₂ 전구체와 NH₃ 플라즈마를 이용하여 Ru 박막을 PEALD법으로 증착하고, 중요 공정변수인 증착온도와 NH₃ 플라즈마 파워 및 주입시간이 증착률과 우선 배향성, 그리고 step coverage에 미치는 영향에 대하여 조사하여 Ru 박막 증착을 위한 PEALD 공정의 최적화를 이루고자 하였다.

2. 실험방법

PEALD을 이용한 Ru 박막 증착을 위하여 전구체로 Ru(EtCp)₂(bis(ethylcyclopentadienyl)ruthenium)를 사용하여 SiO₂(100 nm thick)/Si 기판 위에 증착하였다. Ru(EtCp)₂ 전구체의 충분한 증기압을 얻기 위하여 Ru(EtCp)₂ 전구체가 담겨있는 canister를 80°C로 가열하였으며, 50 sccm의 Ar 가스를 이용하여 버블링하였다. Delivery line의 온도는 전구체의 응축을 방지하기 위하여 90°C로 유지하였다. 반응가스로는 NH₃ 플라즈마를 사용하였으며, purge 가스는 Ar 가스를 이용하였다. 증착에 사용된 Ar과 NH₃ 가스의 순도는 모두 6N(99.9999%)이었다. 공정 압력은 플라즈마를 안정적으로 유지하기 위해 3 Torr로 고정하였으며, 공정온도는 200~270°C에서 실험을 진행하였다. NH₃ 플라즈마 주입시 100 sccm NH₃와 100 sccm Ar이 동시에 주입되었으며, RF 플라즈마(13.56 MHz)의 파워는 100 W로 고정하였다. Ru 박막을 얻기 위한 1 cycle의 PEALD 공정은 Ru(EtCp)₂(7sec), Purge(10sec), NH₃ 플라즈마(10 sec), Purge(10 sec)의 순서로 구성하였다. Ru(EtCp)₂ 및 NH₃ 플라즈마의 주입시간인 7sec와 10sec는 평판상에서의 선행 실험을 통하여 공정온도 270°C에서 자기제한반응에 의해 일정한 증착률(0.038 nm/cycle)을 나타내는 포화(Saturation) 조건임을 확인하여 결정하였다.

박막의 두께 및 step coverage는 전계방출 주사 전자현미경(Field emission scanning electron microscopy; FESEM)을 이용하여 측정하였다. 박막의 결정성 분석은 X선회절분석(X-ray diffraction; XRD)을, 조성분석은 오제 전자분광법(Auger electron spectroscopy; AES)과 러더포드 후방산란법(Rutherford Backscattering Spectroscopy; RBS)을 이용하여 분석하였으며, 비저항은 four point probe를 이용하여 면저항을 측정한 후 측정된 박막의 두께를 통해 계산하였다.

3. 결 과

그림 1은 증착 온도를 변화시키며 증착한 Ru 박막의 증착률과 비저항의 변화를 보여준다. 각각의 박막의 증착률 및 비저항은 Ru(EtCp)₂와 NH₃ 플라즈마의 주입시간, 그리고 NH₃ 플라즈마 파워를 각각 7 sec, 10 sec, 100W로 고정시키고, 1500 cycle을 증착한 후 측정하였다. Ru 박막의 증착온도가 260°C 이상인 경우 증착률은 0.038 nm/cycle, 박막의 비저항은 13 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 로 일정한 반면, 260°C 이하의 온도에서는 증착률이 점차 감소하여 200°C에서 0.020 nm/cycle의 낮은 증착률을 가짐을 확인할 수 있었다. 박막의 비저항 또한, 온도의 감소에 따라 증가하는 양상을 나타내었으나, 이는 증착률의 감소로 박막의 두께가 감소하였기 때문이다. 낮은 온도에서 증착하더라도 증착 사이클을 증가시켜 Ru 박막의 두께를 55 nm로 증착한 경우 비저항은 약 13 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 로 유사하게 나타났기 때문이다. 260°C 이하의 온도에서 Ru PEALD시 낮은 증착률이 나

Fig. 1. Dependence of the growth rate and resistivity of Ru films on the growth temperature for NH₃ plasma time of 10 sec, 20 sec, and 30 sec, respectively. The thickness and resistivity were measured after repeating 1500 PEALD cycle. Closed marks (■, ●, ▲) denotes the growth rate of Ru films, and open marks (□, ○, △) are the resistivity of the film.

타나는 원인은 크게 두 가지로 생각할 수 있다. 첫 번째는 화학흡착(Chemisorption)된 Ru(EtCp)₂ 양의 감소가 일어나 반응이 완전히 일어난 경우에도 낮은 증착률을 나타내는 경우이며, 두 번째는 화학흡착된 Ru(EtCp)₂의 양이 일정하더라도 온도가 낮아짐에 따라 화학흡착된 Ru(EtCp)₂ 전구체와 NH₃ 플라즈마의 반응성이 감소되어 주입된 NH₃ 플라즈마 조건에서 반응이 충분히 일어나지 않는 경우이다. 온도가 낮아짐에 따라 증착률이 감소되는 원인을 알아내기 위하여, 증착률이 떨어지는 온도구간(200~240°C)에서 NH₃ 플라즈마 주입시간을 각각 20, 30 sec로 증가시킨 후 증착률의 변화를 관찰하였다. NH₃ 플라즈마 주입시간을 점차 증가시킴에 따라, 증착률은 다시 증가하여 270°C에서 포화조건에서의 증착률인 0.038 nm/cycle로 증가하였다. 그러나, 증착률이 일정하였던 260°C 이상의 증착온도에서는 NH₃ 플라즈마 주입시간을 30 sec로 증가시키더라도 증착률의 변화는 나타나지 않음을 확인할 수 있었다. 이러한 결과로부터, 증착온도가 낮아지더라도 화학흡착되는 Ru(EtCp)₂의 양은 온도에 따라 큰 변화가 없으나, 반응성이 떨어지게 되어 낮은 온도일 수록 더 오랜 시간의 NH₃ 플라즈마를 주입시켜야 흡착된 Ru(EtCp)₂와 반응이 완전히 일어날 수 있음을 알 수 있었다.

그림 2는 증착 온도에 따른 55 nm 두께의 Ru 박막의 결정성의 변화를 나타낸다. NH₃ 플라즈마를 사용하여 증착한 Ru 박막은 Ru (100), Ru (002) 및 Ru (101) peak를 가지는 다결정성을 나타내었으며 증착 온도가 증가함에 따라 박막의 결정성이 향상됨을 알 수 있었다. 또한, 증착 온도가 증가함에 따라 Ru 박막의 우선 배향성은 Ru (101) 우선 배향에서 Ru (002) 우선 배향으로 변화하는 것을 확인할 수 있었는데, 이는 Ru CVD에서 고온 증착시 보고되

Fig. 2. XRD patterns of 55 nm thick Ru films depending on the growth temperature.

Fig. 3. Dependence of the growth rate and resistivity of Ru films on the NH₃ plasma power. The thickness and resistivity were measured after repeating 1500 PEALD cycle.

는 현상과도 일치한다[16]. 증착 온도를 증가시킴에 의해 화학흡착된 Ru(EtCp)₂와 NH₃ 플라즈마간의 반응에 온도에 의한 여분의 에너지를 공급해 줌으로써, 열역학적으로 더 안정한 (002) 방향으로 우선 배향되는 것으로 보인다. 이러한 Ru (002) 배향성은 EM 특성이 우수하다고 보고된 Cu (111)면과 면간 거리가 유사하여 Cu (111) 우선 배향성을 유도한다고 알려져 있다[17]. 따라서, Cu (111) 우선 배향성을 유도하기 위해서는 Ru (002) 우선배향성이 나타나는 260°C 이상의 증착 온도가 필요함을 알 수 있었다.

NH₃ 플라즈마 파워에 따른 Ru 박막의 증착률과 비저항의 변화를 살펴보기 위하여, 증착온도, Ru(EtCp)₂와 NH₃ 플라즈마의 주입시간을 각각 270°C, 7 sec, 10 sec로 고정시키고, 1500 cycle을 증착하였으며 그 결과는 그림 3과 같다. NH₃ 플라즈마 파워가 40W이상인 경우 Ru박막의 증착률과 비저항이 270°C에서의 포화조건에서 증착된 Ru 박막의 값들과 같은 값을 나타내었으나, 20W인 경우 증착률이 0.25 nm/cycle로 감소하고, 낮은 두께로 인하여 비저항 또한 28 μΩ·cm로 증가함을 확인할 수 있었다. 즉, 증착온도가 270°C인 경우라도, NH₃ 플라즈마의 파워가 낮아 충분한 에너지를 공급하지 못하는 경우 화학흡착된 Ru(EtCp)₂이 완전히 반응을 일으키지 못하여 낮은 증착률을 가지는 것을 확인할 수 있었다.

그림 4는 NH₃ 플라즈마 파워에 따른 Ru 박막의 결정성의 변화를 나타낸다. NH₃ 플라즈마 파워가 40W 이상인 경우, 증착률과 비저항에는 큰 변화가 나타나지 않음을 확인하였으나, Ru 박막의 결정성에는 큰 영향을 나타냄을 확인할 수 있었다. NH₃ 플라즈마 파워가 80W이하인 경우 Ru(101) 우선 배향을 나타냄에 반하여, NH₃ 플라즈마 파워가 100W 이상인 경우 Ru (002)방향의 우선 배향성을

Fig. 4. XRD patterns of 55 nm thick Ru films depending on the NH_3 plasma power.

Fig. 5. Cross sectional FESEM image of Ru films deposited on the trench patterns with an aspect ratio of 8:1. The NH_3 plasma time was (a) 10 sec and (b) 30 sec, respectively.

나타냄을 확인할 수 있었다. 앞서 설명한 바와 같이, Ru (002) 우선 배향성은 Cu (111)면의 우선 배향성을 유도할 수 있으므로, 증착된 Ru 박막의 우선 배향성 조절이 필요한 경우, 증착 온도와 더불어 NH_3 플라즈마 파워를 고려하여 최적화를 이룰 필요가 있다.

일반적으로 ALD법과 더불어 PEALD법으로 증착된 박막은 우수한 step coverage를 나타낸다고 알려져 있다. PEALD법으로 증착한 Ru 박막의 Step Coverage를 확인하기 위하여, 그림 5와 같이 확산방지막 물질인 TaN을 Sputter법으로 증착한 trench pattern(0.2 μm -wide, aspect

ratio of 8:1)에 Ru를 PEALD법으로 증착하고 그 결과를 살펴보았다. 그림 5(a)와 같이, 평판상에서 얻어진 증착조건인 7 sec의 $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$ 주입시간과 NH_3 플라즈마를 10초간 100W로 고정된 경우 sidewall과 bottom의 step coverage는 각각 46%, 57%로 나타나 step coverage가 매우 좋지 않음을 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$ 의 주입시간이 충분하지 못하여 trench pattern의 sidewall과 bottom에 충분한 화학흡착을 이루지 못하였거나, NH_3 플라즈마 주입시간이 충분하지 못하여 trench pattern의 sidewall과 bottom에서 반응이 충분히 일어나지 않은 경우에 발생될 수 있다. 이를 알아보기 위하여, 그림 5(b)와 같이 $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$ 주입시간을 7 sec로 고정한 채 NH_3 플라즈마의 주입시간을 30 sec로 증가시킨 경우 sidewall과 bottom의 step coverage는 각각 77%, 83%로 개선되었음을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 7sec의 $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$ 주입시간을 통해 $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$ 전구체는 trench pattern의 sidewall과 bottom에 충분한 화학흡착을 이루었으며, 10 sec의 NH_3 플라즈마의 주입시간이 trench pattern의 sidewall과 bottom에 흡착된 $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$ 와 충분한 반응을 일으키지 못하였으며, 30 sec 이상이 되어야 충분한 반응을 일으킬 수 있음을 보여준다. 이와 같이, 10 sec간 주입된 NH_3 플라즈마가 평판에서는 화학흡착된 $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$ 와 완전한 반응을 이루었는지라도, trench pattern과 같은 나노구조체에 증착하는 경우 sidewall과 bottom에 화학흡착된 $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$ 와 완전한 반응을 일으킬 수 없어 충분한 step coverage를 얻지 못할 수 있으며, 나노구조체의 형상을 고려하여 반응시간을 충분히 늘려야 우수한 step coverage를 얻을 수 있음을 의미한다.

4. 결 론

본 논문에서는 Ru 박막증착을 위한 PEALD 공정 최적화에 관한 연구결과를 증착온도와 NH_3 플라즈마 조건을 중심으로 기술하였으며, Ru 박막의 증착률 및 우선배향성이 증착온도와 NH_3 플라즈마 파워 및 주입시간에 큰 영향을 받을 수 있음을 확인하였다. 증착온도 270°C, 공정압력 3 Torr로 하여 Ru 박막을 PEALD법으로 SiO_2 평판상에 증착하는 경우, $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$ 주입시간을 7 sec, NH_3 플라즈마의 파워 및 주입시간을 100W와 10 sec일 때 포화 조건을 가져 일정한 증착률(0.038 nm/cycle)을 나타냄을 확인하였다. 그러나, 증착온도가 260°C 이하의 온도로 감소되는 경우, 10 sec의 NH_3 플라즈마 주입시간은 화학흡착된 $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$ 전구체와 완전한 반응을 일으키지 못하여 증착률이 감소하였으며, 증착온도가 낮을수록 완전한 반응을 위하여 더 오랜 시간의 NH_3 플라즈마 주입이 필요함을 확인하였다. 증착온도는 증착률 뿐 아니라 증착된

Ru 박막의 우선배향성에도 영향을 주었는데, 260°C 이상의 증착온도에서는 (002) 우선배향성을, 260°C 이하의 증착온도에서는 (101) 우선배향성을 가지게 됨을 확인하였다. 증착온도가 270°C로 하는 경우라도, 주입되는 NH₃ 플라즈마의 파워를 40W 이상으로 하여야만 화학흡착된 Ru(EtCp)₂ 전구체와 충분한 반응을 일으켜 일정한 포화증착률(0.038 nm/cycle)을 가질 수 있음을 확인하였다. 그러나, NH₃ 플라즈마 파워를 40W 이상으로 하여 일정한 증착률을 가지더라도, 증착된 Ru 박막의 우선배향성은 플라즈마 파워에 민감하게 반응하여 100W 이상인 경우에만 (002) 우선 배향성이 나타날 수 있음을 확인하였다.

또한, PEALD법을 통하여 Ru 박막을 trench pattern과 같은 나노구조체 상에 증착하는 경우, 평판상에서 얻어진 포화조건에서는 충분한 step coverage를 얻을 수 없음을 확인하였는데, 이는 평판상에서 얻어진 포화조건인 10 sec의 NH₃ 플라즈마 주입시간이 trench pattern의 sidewall과 bottom에 화학흡착된 Ru(EtCp)₂ 전구체와 완전한 반응을 일으킬 수 없었기 때문이며, NH₃ 플라즈마를 평판 상에서의 포화조건보다 더 오랜 시간 동안 주입하여야 우수한 step coverage를 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국연구재단을 통해 교육과학기술부의 선도연구센터육성사업 학제간융합 분야(NCRC)(2010-0001-226)와 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)로부터 지원받아 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] A. Jain, K. M. Chi, T. T. Kodas and M. J. Hampden-Smith: J. Electrochem. Soc., **140** (1993) 1434.
- [2] S. P. Murarka, R. J. Gutmann, A. E. Kaloyeros and W. A. Lanford: Thin Solid Films, **236** (1993) 257.
- [3] S. P. Murarka: Mater. Sci. Eng. R, **19** (1997) 87.
- [4] J. Torres: Appl. Surf. Sci., **91** (1995) 112.
- [5] Y. J. Lee, B. S. Suh, M. S. Kwon and C. O. Park: J. Appl. Phys., **85** (1999) 1927.
- [6] S. H. Kwon, O. K. Kwon, J. S. Min and S. W. Kang: J. Electrochem. Soc., **153** (2006) G578.
- [7] H. Kim, C. Cabral, Jr, C. Lavoie and S. M. Rossnagel: J. Vac. Sci. Technol. B, **20** (2002) 1321.
- [8] W. F. Wu, K. L. Ou, C. P. Chou and C. C. Wu: J. Electrochem. Soc., **150** (2003) G83.
- [9] J. Y. Kim, Y. D. Kim and H. T. Jeon: Jpn. J. Appl. Phys., **42** (2003) L414.
- [10] K. E. Elers, V. Saanila, W. M. Li, P. J. Soininen, J. T. Kostamo, S. Haukka, J. Juhanaja and W. F. A. Besling: Thin Solid Films, **434** (2003) 94.
- [11] A. Furuyama, N. Hosoi and Y. Ohsihita: J. Appl. Phys., **78** (1995) 5989.
- [12] T. Hara and K. Sakata: Electrochem. Solid-State Lett., **4** (2001) G77.
- [13] O. K. Kwon, J. H. Kim, H. S. Park and S. W. Kang: J. Electrochem. Soc., **151** (2004) G109.
- [14] O. K. Kwon, S. H. Kwon, H. S. Park and S. W. Kang: Electrochem. Solid-State Lett., **7** (2004) C46.
- [15] D. Josell, D. Wheeler, C. Witt and T. P. Moffat: Electrochem. Solid-State Lett., **6** (2003) C143.
- [16] Y. Matsui, M. Hiratani, T. Nabatame, Y. Shimamoto and S. Kimura: Electrochem. Solid-State Lett., **4** (2001) C9.
- [17] M. Abe, M. Ueki, M. Tada, T. Onodera, N. Furuake, K. Shimura, S. Saito and Y. Hayashi: International Interconnect Technology Conference (IITC), IEEE (2007) 4-6.