

PE-MOCVD로 증착된 Hf(C,N)박막의 Cu에 대한 확산 방지 특성

노우철, 조용기*, 김영석, 정동근

성균관대학교 물리학과

*성균관대학교 진공공학과

요약

Diffusion barrier characteristics of Hf(C,N) thin films for Cu metallization was investigated. Hf(C,N) thin films were deposited on Si (100) substrates by pulsed D.C. plasma enhanced metal-organic chemical vapor deposition (PE-MOCVD) using Tetrakis diethyl amido hafnium ($\text{Hf}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$: TDEAHf) and N_2 as precursors. X-ray diffraction analyses, sheet resistance measurement and Rutherford backscattering spectroscopy analyses revealed that Hf(C,N) films prevent diffusion of Cu fairly well up to 600°C. At 700°C, however, Hf(C,N) films allowed a significant diffusion of Cu into the Si substrate.

1. 서론

최근 집적회로의 금속배선에 있어서 배선의 선폭이 마이크로 단위로 내려가면서 Al의 문제점이 드러났고 이를 극복하기 위해 낮은 비저항을 갖으며 electromigration(EM)에 대한 저항성이 좋은 Cu의 연구가 활발히 진행되고 있다. [1]

그러나 Cu는 Si에 대해 높은 diffusivity를 갖고 있어 Cu와 Si 사이의 확산 방지막이 절대적으로 필요하다. 최근 여러 transition metal의 nitride나 silicide 또는 metal silicon nitride와 같은 삼원계 화합물을 Cu의 확산 방지막으로 적용하는 연구가 보고된 바 있다. [2] [3] [4]

Plasma enhanced metal-organic chemical vapor deposition (PE-MOCVD)는 독성 또는 metal-halides와 같은 부식성 화학물질을 사용하지 않고 낮은 온도에서 넓은 면적을 균일하게 증착할 수 있으므로 transition metal nitride 박막을 증착하는데 널리 사용되는 방법이다.

transition metal nitride계에서 PE-MOCVD에 의한 TiN 박막은 많은 연구가 이루어진 반면에 [5] PE-MOCVD에 의한 HfN 박막에 대한 연구는 미흡한 실정이다.

본 논문은 현재 반도체 소자 공정에서 쓰이고 있는 TiN과 같은 transition metal nitride계인 Hf(C,N)박막을 여러 조건에서 Si(100)기판위에 증착하여 Cu에 대한 확산 방지막으로서의 특성을 살펴보았다. 증착된 막은 다량의 C를 포함하고 있어 HfN대신 Hf(C,N)으로 표기하였다.

2. 실험

Pulsed D.C. PE-MOCVD에 의해 Si(100) 기판위에 Hf(C,N)박막을 증착하였다. 증착전 유기용매를 이용하여 기판을 세척하였다. 확산펌프를 이용하여 반응로안의 기본 압력을 낮은 10^{-6} Torr까지 내렸고 증착시에는 throttle valve와 mechanical rotary pump로 반응로안의 압력을 유지하였다. susceptor와 ground사이에 pulsed D.C. bias를 인가함으로써 plasma를 발생시켰으며 pulsed D.C. bias의 진동수와 duty비율은 각각 18.5KHz, 30%이다. 기판은 열선과 plasma에 의해 가열되었는데 그 온도는 chromel-alumel thermo-couple로 측정하였다. Hf(C,N)증착에 사용한 전구체는 Tetrakis diethyl amido hafnium ($\text{Hf}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$: TDEAHf)이었고 이를 운반하는 운반가스로는 90% He과 10% H_2 의 부피비를 갖는 혼합가스를 사용하였다. 반응가스로는 N_2 를 사용하였다. 증착된 막의 두께를 측정하기 위하여 surface profilometry와 scanning electron microscopy (SEM)를 사용하였고 면저항은 four point probe로, 막의 조성은 Rutherford backscattering spectroscopy (RBS)로 측정하였다.

증착된 Hf(C,N) 시편위에 MOCVD를 이용하여 압력 500 mTorr, 온도 180°C에서 Cu를 ~2000Å 증착한 뒤, furnace를 이용하여 500 mTorr의 N_2 분위기에서 500°C~700°C의 온도범위에서 30분간 열처리한 다음 RBS, XRD, four-point probe를 이용하여 Hf(C,N)의 확산 방지 특성을 관찰하였다.

3. 결과 및 토의

Cu에 대한 확산 방지막으로 사용된 Hf(C,N)박막은 $\text{He}+\text{H}_2$ flow rate 100sccm, N_2 flow rate 10sccm, plasma bias voltage는 600V, pulsed D.C.의 진동수와 duty비율은 각각 18.5KHz, 30%, 반응로 내부의 압력은 1Torr, bubbler의 온도는 120°C, 기판의 온도는 350°C의 조건에서 증착되었다. four point probe를 이용하여 면저항을 측정하고 surface profilometry로 두께를 측정하여 환산한 결과 이 조건에서 증착된 Hf(C,N)의 비저항값은 $350 \mu\Omega\text{-cm}$ 였다. 막의 조성은 RBS를 이용하여 구하였는데 Hf 27%, N 31%, C 38%, O 4%의 조성을 갖고 있었다.

Fig[1]는 Hf(C,N)/Si(100) 시편 위에 Cu 박막을 증착하고 furnace를 이용해 열처리한 후 열처리 온도에 대한 XRD 패턴이다. Hf(C,N) 박막의 두께는 ~1000Å 이었고 Cu 박막의 두께는 ~2000Å 이었다. 열처리 전의 시편의 XRD 스펙트럼을 보면 Cu는 결정성을 보이나 Hf(C,N)은 그 어떤 peak도 나타나지 않은 것으로 보아 비정질임을 알 수 있다. 열처리 온도가 500°C, 600°C로 올라감에 따라 Cu 자체의 결정

성이 좋아져 Cu(111), Cu(200) peak의 증가를 보였다. 그러나 700°C에서 열처리한 시편은 Cu_3Si 상이 형성되어 그에 대한 peak이 나타났다. 이것은 Cu가 Hf(C,N)막층을 확산하여 지나가 Si와 결합하여 생성되었으리라 생각된다. 따라서 Hf(C,N)막이 열처리 온도 700°C에서 확산 방지막 역할을 못하였다는 것을 알 수 있다.

Fig[2]는 Cu/Hf(C,N)/Si(100) 시편의 열처리 온도에 따른 면저항 값의 변화를 보인 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 Cu 증착후 열처리 온도가 500°C, 600°C일 때는 열처리 전과 비교하였을 때 거의 변화가 없으나 700°C 열처리후에는 면저항 값이 급격히 증가하였다. 이것은 XRD 스펙트럼에서 나타난 바와 같이 확산이 일어나 Cu_3Si 가 형성되었기 때문으로 생각된다.

Fig[3]는 열처리 전과 온도 500°C, 600°C, 700°C 열처리 후의 Cu/Hf(C,N)/Si(100) 시편의 RBS 분석 결과를 나타낸 것이다. 열처리 전의 스펙트럼과 500°C 열처리후의 스펙트럼은 거의 변화가 없는데 반해 600°C 열처리 후에는 Cu의 peak이 줄어들고 약간의 diffusion이 일어나며 또한 Hf의 peak이 변화됨을 볼 수 있다. 이는 Cu/Hf(C,N)계면에서 Cu와 Hf(C,N)의 상호 확산이 일어난 것으로 이해할 수 있다. 그러나 600°C 열처리 후의 XRD 스펙트럼에서는 Cu_3Si 의 peak이 전혀 나타나지 않은 것으로 보아 Cu가 Si 기판까지는 확산이 되지 않았다고 볼 수 있다. 그러나 700°C 열처리 후의 RBS 스펙트럼을 보면 600°C의 경우와 비교하여 뚜렷한 차이점을 발견할 수 있다. 우선 Cu 막의 Cu원자들의 상당수가 Si 기판으로 확산되었음을 알 수 있고 또한 상당히 많은 Hf(C,N)막의 구성원소들이 Si기판으로 이동했을 뿐만 아니라 Cu막막 표면까지 이동했음을 알 수 있다.

4. 결론

TDEAHf와 N_2 를 사용하여 PE-MOCVD법으로 증착된 Hf(C,N) 박막의 Cu에 대한 확산 방지 특성을 조사하였다. Hf(C,N) 박막은 600°C까지는 Cu의 확산을 방지하였으나 700°C에서는 Cu에 대한 확산 방지 특성이 크게 저하하여 많은 양의 Cu가 Si속으로 침투하는 것을 관찰하였다. 이러한 Hf(C,N)의 확산 방지 특성은 확산 방지막으로 가장 많이 쓰이는 TiN의 특성과 유사한 것으로 나타났다.

5. 참고 문헌

- [1] J. D. McBrayer, et al., J. Electrochem. Soc., 133(6), (1986) 1242
- [2] M. H. Tsai, et al., J. Appl. Phys., 79(9) (1996) 6932
- [3] P. M. Smith, et al., Appl. Phys. Lett., 70(23) (1997) 3116
- [4] K. C. Park, et al., J. Appl. Phys., 80(10) (1996) 5674
- [5] K. T. Rie, et al., Surf. Coatings Technol., 59 (1993) 202

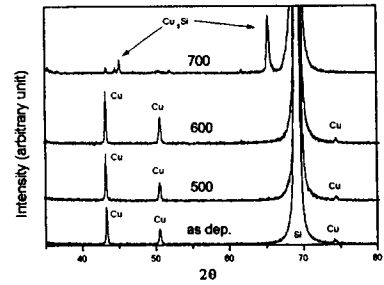


Fig. [1] 열처리 온도에 따른 XRD 패턴의 변화

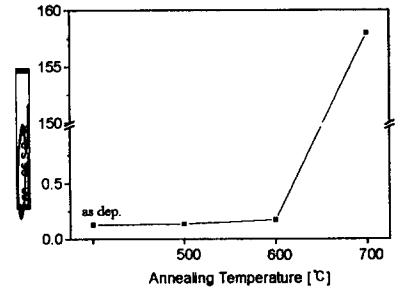


Fig. [2] 열처리 온도에 따른 면저항 값의 변화

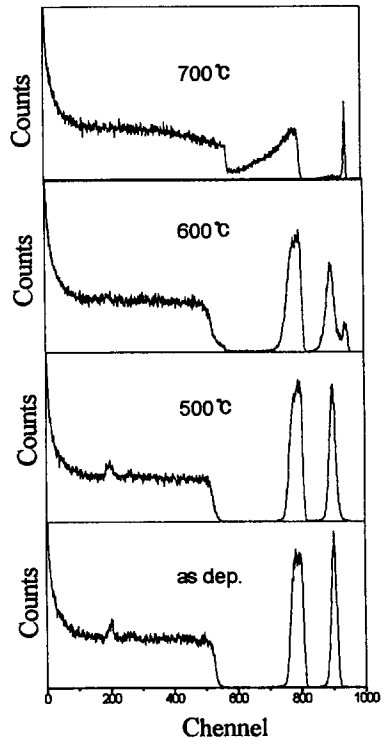


Fig. [3] 열처리 온도에 따른 RBS 스펙트럼