

Cu와 Si 사이에서 확산방지막으로 사용하기 위한 ZrN 층의 연구

A study on ZrN layer as a diffusion barrier between Cu and Si

김 창조, 김 좌연, 윤 의중, 이 재갑
 (Chang-Jo Kim, Jwa-Yeon Kim, Eui-Jung Yun, Jae-Gab Lee)
 호서대학교 재료공학과, *호서대 전기전자제어공학부, **국민대학교 금속재료공학과

Abstract

The properties of ZrN layer deposited by Sputtering system have been investigated in the application of diffusion barrier layer to copper. ZrN layer exhibited a excellent barrier property up to 700°C and higher resistivity. If an excess O₂ is protected during the process of ZrN deposition, ZrN layer will be possible to use a diffusion barrier layer to copper.

Key Words(중요 용어) : ZrN (질화 지르코늄), diffusion barrier(확산 방지막),

1. 서론

Si 반도체 소자 제조에서 배선용 재료는 Al이 가장 널리 쓰이고 있으며 Al과 Si 사이의 상호 확산을 방지하기 위한 확산 방지막으로는 4족의 전이 원소 질화물인 TiN이 널리 사용되고 있다¹⁾.

최근 비정향이 Al 보다 낮고 electromigration에 대한 저항이 큰 Cu에 대한 관심이 높아지고 있다²⁾.

Cu와 Si는 동일한 결정구조로 상온에서도 Cu₃Si가 형성되며 이 반응은 확산 방지막을 통한 Cu이동의 구동력이 된다³⁾.

현재 Cu에 대한 확산방지막으로는 Al에 대해 확산방지막으로 널리 쓰이는 TiN과 그리고 TaN등이 연구되고 있다^{2),3)}.

Cu는 Ti나 Ta보다 산화경향이 작고, Si와 반응

이 매우 빠르며, 막내의 입계는 Cu 확산의 좋은 통로가 되므로 더 치밀화된 막을 형성할 수 있는 새로운 재료가 요구되고 있다^{2),3),5)}.

ZrN에 대한 실험중 전기화학적 특성을 조사한 결과에 따르면 높은 산화속도에 의하여 막 표면에 Zr-N-O층이 형성되는 것으로 보고되어 있다⁶⁾. 따라서 열처리시 막내에 함유된 산소는 막 표면에서 Zr과 반응해 Zr-O의 화합물을 형성하고, 형성된 화합물은 Cu 확산에 대한 확산 방지막 특성을 향상시킬 것으로 판단되었다^{6),7)}.

본실험에서는 ZrN의 증착률과 열처리 온도에 따른 막의 변화를 조사하였고, Cu에 대한 확산 방지 정도를 조사하였다.

2. 실험방법

본 실험은 DC magnetron sputter system (JMSS-23RM magnetron sputtering system)을 이용하여 Si(100)기판위에 ZrN 박막을 증착시켰다. 공정조건은 표 1.과 같다.

표 1. ZrN 막의 증착조건

Table 1. Deposition condition of ZrN film

power	150(DC)W
carrier gas	Ar, (15 sccm)
reactive gas	N ₂ , (5 sccm)
substrate-target	6 cm
base pressure	2×10 ⁻⁶ Torr
working pressure	4 mTorr

두막의 열처리 효과를 보기위하여 열처리공정을 행하지 않은 시편을 기준으로하고, 다른 증착막은 400℃, 500℃, 600℃의 세 개 구간에서 2×10⁻⁶ Torr의 진공에서 30분간 열처리하였다. 열처리 전과 후의 막에 각각 동일한 조건으로 Cu(99.9%)를 증착시켰다. 이때 Cu의 증착공정조건은 표 2.와 같다.

표 2. Cu 증착조건

Table 2. Deposition condition of Cu film

power	80(DC)W
carrier gas	Ar, (20 sccm)
substrate-target	6 cm
base pressure	2×10 ⁻⁶ Torr
working pressure	4 mTorr

Cu를 증착시킨 시편을 550℃, 600℃, 650℃, 700℃의 네 개 구간에서 수소분위기중 열처리를 실시하였다. 수소분위기 열처리 공정조건은 표 3.과 같다.

표 3. Cu가 증착된 막의 수소 열처리조건

Table 3. Heat treatment condition of Cu film deposited in Hydrogen ambient

power	10 W (AC)
carrier gas	H ₂ (298 sccm)
base pressure	5×10 ⁻⁵ Torr
working pressure	1000 mTorr~

확산 방지막을 증착시키기위해 사용된 Ar carrier gas와 N₂ gas 순도는 99.9999%였으며, Cu열처리시 수소 분위기에 사용된 수소 순도는 99.999%였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. ZrN 막의 증착

ZrN 막의 질소 유량의 변화에 따른 증착율(그림 1)과 막질의 균일성을 나타내었다(그림 2).

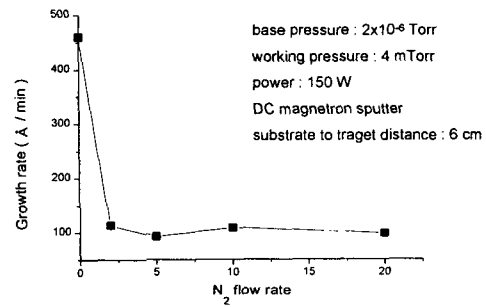


그림 1. ZrN 막의 증착율

Fig. 1. Growth rate of ZrN film

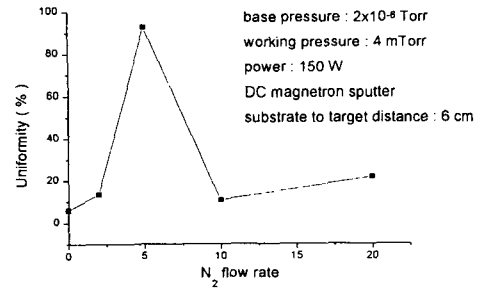


그림 2. ZrN 막의 Uniformity

Fig. 2. Uniformity of ZrN film

막의 증착결과에서 질소 첨가시 증착율이 현저히 감소하지만 질소 유량에 따른 증착율에는 큰 차이가 없었으며, 5 sccm의 질소유량을 제외하면 균일성에서도 큰 차이가 없었다.

3.2. ZrN 막의 열처리

증착된 막의 열처리후 Rs값 측정결과 500℃와 600℃에서 열처리한 ZrN 막은 four point probe의 측정범위를 벗어났다(그림 3). ZrN 막의 전기 화학적 경향에서 보고된 것처럼 막의 표면에 Zr-N-O층의 형성과, 합병된 산소와의 반응으로 전기 전도에 기여하는 Zr 원자가 감소하였기 때문이라 판단되었다⁶⁾.

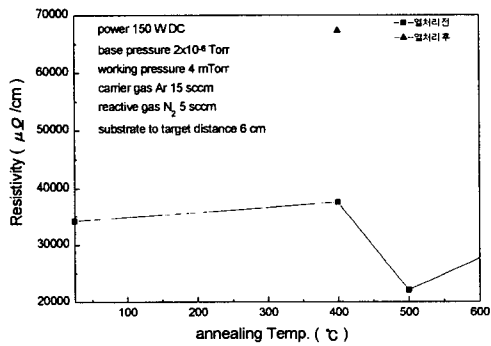


그림 3. ZrN막의 열처리 전과 후의 비저항
Fig. 3. Resistivity of ZrN film before and after annealing at 400°C, 500°C and 600°C

ZrN 막의 열처리전 상태와 600℃에서 열처리한 막의 비저항 변화 원인과 불순물의 함량을 AES로 분석하였으며, 분석 결과를 그림 4에 나타내었다.

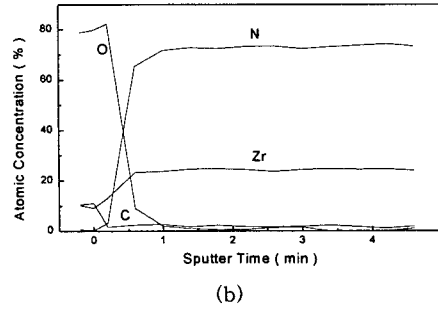
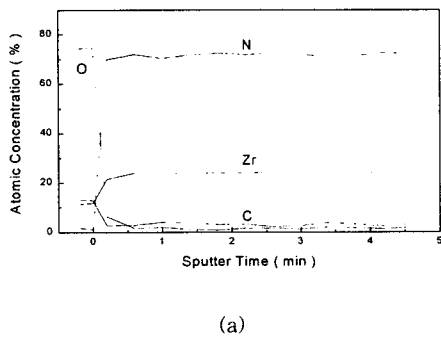


그림 4 ZrN AES 분석결과 (a) 열처리전 (b) 600℃ 열처리후
Fig. 4. ZrN AES analysis results (a) before annealing and (b) after annealing at 600°C

Cu를 증착하기전 ZrN 막의 열처리 전과 후의 상변화를 보았다(그림 5). 열처리 온도에 따른 상변화가 거의 없는 것으로 미루어볼 때, 열처리 온도 범위에 걸쳐 안정한 상이 형성된 것으로 판단되었다.

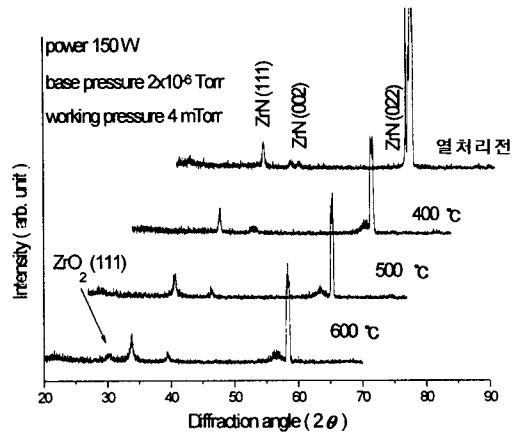


그림 5. 열처리 전과 400℃, 500℃, 600℃에서 열처리 후의 ZrN 상변화
Fig. 5. ZrN phase transformation before and after annealing at 400°C, 500°C and 600°C

3.3. ZrN 막의 확산방지 평가

열처리후 Cu와 Si의 확산에 의한 반응을 확인하기 위하여 XRD로 분석하였다(그림 6). Cu/ZrN/Si 구조에서 700°C의 열처리 온도에서도 Cu와 Si의 반응 흔적을 발견할 수 없었다.

그림 6에서 ZrN (111)의 강도가 감소하고 ZrO₂ (111)의 강도가 급격하게 증가하였음을 볼 수 있는데 이것은 수소 분위기에서 열처리시 ZrN 막 표면의 Zr-N-O 층에서 Zr-N의 결합이 끊어지고 Zr-O의 결합이 강화되었기 때문이라 판단되며 Cu의 우선성장방위와 동일한 방위를 가진 ZrO₂의 치밀한 막 형성에 의하여 Cu의 확산을 방지한 것으로 판단되었다.

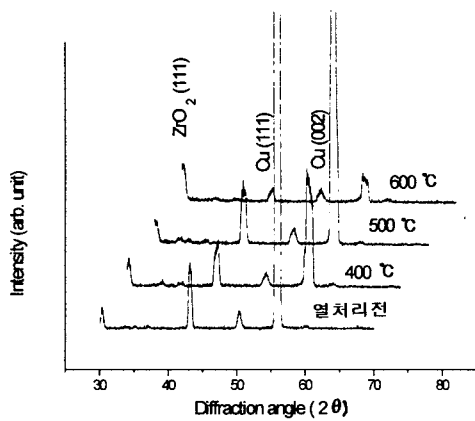


그림 6. 700°C 30분간 열처리 후 XRD분석
Cu/ZrN/Si (수소 분위기)

Fig. 6. XRD analysis results of Cu/ZrN/Si multi-layer after annealing at 700°C for 30 min (in hydrogen ambient)

4. 결론

본 실험에서는 Zr 타겟(99.9%)을 이용하여 Si (100) 기판위에 DC magnetron sputter를 사용하여 약 1000Å 두께의 ZrN을 증착시켰으며, ZrN 막위에 Cu를 약 3000Å 두께로 증착시켰다. ZrN 막의 확산 방지 실험결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Cu 증착후 열처리시 ZrN은 Cu와 Si 사이의 반응을 효과적으로 방지하였다.
2. ZrN은 열처리전과 후에 상당히 높은 비저항을 나타내었으며, 막 증착시 산소 유입을 효과적으로 제어한다면 우수한 전기적 특성을 갖는 ZrN 막을 얻을 수 있을 것으로 판단되었다.

참고문헌

- 1) I. Suni. et al. "Performance of TiN diffusion barriers in Al-Ti metallization schemes for integrated circuits" J. Vac. Sci. Technol. A, vol 3. No 6. Nov/Dec 1985.
- 2) Ki-Bum Kim, "The diffusion barrier property of TiN and TaN for Cu metallization", MRS 1996.
- 3) Karen Holloway et al, "Tantalum as a diffusion barrier between copper and silicon: Failure mechanism and of nitrogen additions" J. Appl. Phys. 71 (11). 1. June 1992.
- 4) Ki-Chul Park and Ki-Bum Kim, "Effect of Annealing of Titanium Nitride on the Diffusion Barrier Property in Cu Metallization" J Electrochem. Soc. Vol. 142. No. 9, September 1995.
- 5) M. Okihara et al. "Transmission electron microscopy observation of interfacial reactions in high Temp. sputtered Al alloy/TiN system" Appl. Phys. Vol 66. No 11, 13 March 1995.
- 6) I. Milosev et al., "Electrochemical oxydation of ZrN Hard(PVD) coatings studied by XPS" Surface and Interface analysis. vol. 24. pp. 44 8~458. (1996).
- 7) H. N. Al-Shareef et. al, "Analysis of the oxidation kinetics and barrier layer properties of ZrN and Pt/Ru thin films for DRAM applications" Thin Solid Film, pp 265~270, 1996.