[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 6, No. 6 (1996)

Cu 금속배선을 위한 Molybdenum Nitride 확산 방지막 특성

이 정 엽 · 박 종 완
한양대학교 공과대학 금속공학과

Characteristics of Molybdenum Nitride Diffusion Barrier for Copper Metallization

Jeong-Youb Lee and Jong-Wan Park
Department of Metallurgical Engineering, Hanyang University, Seoul, 133-791

초 록 Reactive dc magnetron sputtering법을 이용하여 증착한 molybdenum nitride 박막의 Cu 확산 방지막 특성을 조사하였다. Cu 확산 방지막으로서 molybdenum nitride 박막의 열적안정성을 관찰하기 위하여 molybdenum nitride 박막 위에 Cu를 evaporation법으로 증착하고 진공 열처리하였다. Cu/γ-Mo_2N/Si 구조는 600℃, 30분간 열처리 시까지 안정하였다. 확산 방지막의 파괴는 650℃, 30분간 열처리 시부터 격자 확산(lattice diffusion)이나 입계(grain boundary)와 결함(defect)을 통한 확산에 의해 나타나기 시작하였고, 이 때 molybdenum silicide과 copper silicide의 형성에 기인된 것으로 생각되었다. 열처리 이후 Cu/γ-Mo_2N/Si 박막의 stress는 응집화(agglomeration)에 의해 감소하였고 열처리 온도가 증가할수록 Cu와 Si 사이의 상호반응이 증가하였다. 이는 Rutherford backscattering spectrometry, Auger electron spectroscopy 그리고 Nomarski microscopy 등의 분석을 통해 조사되었다.

Abstract Copper diffusion barrier characteristics of molybdenum nitride thin film deposited by reactive dc magnetron sputtering were investigated. In order to observe its thermal stability as a copper diffusion barrier, copper was deposited on the molybdenum nitride films by evaporation and annealed in a vacuum furnace. Copper films on the silicon substrates separated by thin layers of molybdenum nitride remained stable by the heat treatment of 600℃-30min, but they began to fail as a diffusion barrier after the heat treatment of 650℃-30min by lattice diffusion or by diffusion through grain boundaries and defects, when molybdenum silicide and copper silicide were thought to be formed. On heating, the stress of the Cu/γ-Mo_2N/Si films decreased due to the agglomeration of the films. Furthermore, the interlayer interactions between copper and silicon increased with increasing the annealing themperature. These results were investigated by using Rutherford backscattering spectrometry, Auger electron spectroscopy and Nomarski miscroscopy.

1. 서 론

반도체 산업은 반도체 소자 개발에 있어서 각 반도체 회사와 연구소가 256M 및 Giga DRAM(Dynamic Random Access Memory)의 개발에 최대의 힘을 쏟아 왔으며, 그 노력에 힘입어 이제 256M DRAM의 개발에 성공하고, 금세기 말에는 Giga급 DRAM시대를 내다보고 있다. 하지만 Giga급 소자 개발에는 여러 가지 문제점을 가지고 있다. 즉, 256M DRAM에서는 scale-down법칙에 의해 0.25㎛의 design rule로 제품 개발이 진행되어 왔으나, 차세대 소자인 IG DRAM에서 design rule은 0.15~0.1㎛로 종래 transistor scaling로는 이들이 요구하는 IC density와 performance를 만족시킬 수 없는 실정이다. 따라서 이를 개선 하기위한 interconnect delay time 감소하는 sub-quarter micro technology 고집적 소자 개발에 있어서 매우 중요한 factor이다. 이는 기존의 interconnect scaling로는 불가능 하며 특히 interconnect size 감소에 의해 interconnect resistance, interconnect current density들을

증가시키게 되어 electromigration에 기인되는 reliability의 문제를 발생시킨다. 이로 인해서 더 낮은 저항과 더욱 우수한 electromig-ration 저항성을 가지는 금속과 더 낮은 유전율을 가지는 물질이 기존의 Al과 SiO_2 interconnect 재료들을 대체하리라고 예상된다[1,2].

Cu는 낮은 전기 비저항(1.7$\mu\Omega$·cm)을 가지며 electromigration에 대한 저항성도 우수하여 현재 차세대 ULSI submicron 소자의 배선 금속재료로서 많은 연구가 진행되고 있다[3]. 그러나 Cu는 낮은 온도에서도 Si 내부로 확산하여 소자를 열화(degradation)시키거나 band 내의 deep level을 형성하는 문제등을 가지고 있으므로 현재 매우 중요한 issue가 되고 있다[4,5]. Transition metal nitride는 그 전기전도도가 높고 열적안정성이 우수하며 foreign atom의 확산에 대한 저항성이 좋아 Cu diffusion barrier로서 유력하다. 그 중 molybdenum nitride 박막 역시 우수한 열적안정성과 전기적 전도도를 가지고 있어 내마모 코팅(hard coating)[6,7], 초전도체(superconductor)[8], Al diffusion barrier[9], gate metal[10], 고유전 전극물질[11]로 연구되고 있지만 아직 Cu diffusion barrier에 대한 연구는 실시된 바가 없었다.

따라서 본 실험에서는 reactive sputtering법으로 moybdenum nitride를 증착한 후 Cu를 evaporation법으로 증착하고 열처리하여 열처리 온도에 따른 Cu diffusion barrier로서 특성을 조사하였다.

2. 실 험 방 법

사용한 기판은 비저항이 5Ω-cm인 p-type (100) Si wafer였으며 유기물 및 자연산화막을 제거하기 위하여 RCA 세정을 실시하였다. 반응 가스로는 N_2를 사용하였으며, 99.95% Mo 금속을 target으로 사용하여 dC magnetron reactive sputtering법으로 molybdenum nitride 박막을 증착하였다. 일정한 온도를 유지하기 위해 30분 동안 pre-heating을 하였고 초기 진공을 1×10^{-6}torr이하로 pumping한 다음 총 가스 유량 20sccm(Ar유량 12sccm, N_2유량 8sccm), 공정압력 4mtorr, power density 6.37w/cm^2 기판온도 400℃에서 약 110nm의 molybdenum nitride 박막을 증착하였다. 증착된 molybdenum nitride 박막의 열처리 온도에 따른 diffusion barrier특성을 관찰하기 위하여 5×10^{-6}torr이하에서 evaporation법으로 Cu를 약 60nm 증착한 후 vacuum furnace에서 열처리하였다. N_2 가스를 유입시키면서 압력을 500mtorr로 유지하였으며, 600~850℃에서 50℃ 간격으로 30분간 열처리하였다.

증착된 박막의 두께를 측정하기 위해서 α-step을, 그리고 면저항은 four point probe system을 이용하여 측정하였다. 열처리 온도에 따른 박막의 상(phase) 변화와 결정화 정도는 XRD(X-ray diffractometer, Cu Kα)를 사용하여 20~70°까지 분석하였다. 증착된 박막의 표면 morphology에 따른 stress를 측정하기 위하여 stress measurement system을 사용하였다. 레이저를 사용하여 기판이 평탄하다고 가정하고 증착된 박막의 곡률을 측정하여 stress를 계산하였다. 이 때 사용된 레이저의 파장은 670nm였다.

Si 기판위에 Si와 Cu의 반응으로 생성된 결함을 관찰하기 위하여 NH_4OH : H_2O_2 : DI water=1 : 1 : 5인 용액과 HCl : H_2O_2 : DI water =1 : 1 : 5인 용액을 80℃ 온도로 가열하고 각각 30분 동안 시편을 담궈 식각(etching)한 후 결함(defect)을 명확하게 구분할 수 있도록 wright etchant(HF(60ml), HNO_3(30ml), 5몰랄농도 CrO_3(3ml), $Cu(NO_3)_2\cdot3H_2O$(2g), CH_3COOH(60ml), H_2O(60ml))를 사용하여 식각하였다. 이와 같이 금속을 strip한 후 노마르스키 편광 현미경(Nomarski polarization microscope)으로 Si 기판에 생성된 결함을 관찰하였다. 또한 제반 조건에서의 열처리 과정에서 발생할 수 있는 각 원소들의 이동 여부를 관찰하여 diffusion barrier 특성을 분석하고 화학적 조성을 조사하기 위하여 RBS(Rutherford backscattering spectrometry, 2 MeV He^+, tilting : 40°)를 사용하였고 AES(Auger electron spectroscopy, 200nA, 3.0KV, 4mm×4mm)로 깊이에 따른 조성의 변화를 관찰하였다.

3. 결 과

Molybdenum nitride 박막의 diffusion barrier 특성을 관찰하기 위하여 evaporation법으로 Cu를 molybdenum nitride 박막 위에 증착시키고 600~850℃의 범위에서 50℃ 간격으

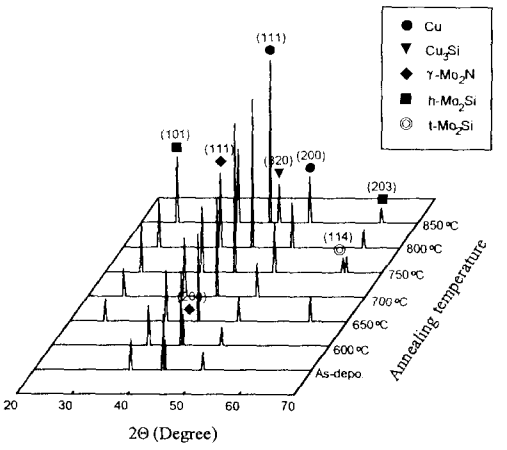

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of Cu/γ-Mo_2N/Si films annealed at various temperatures

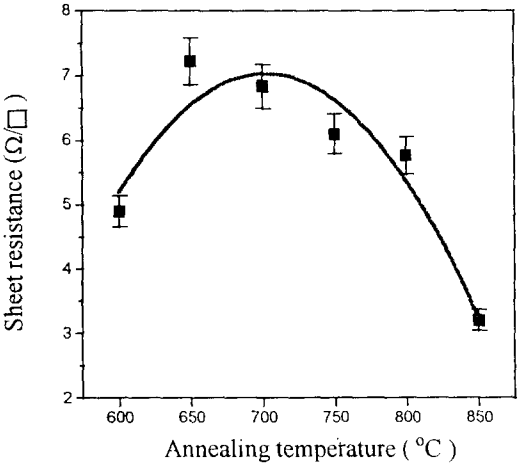

Fig. 2. Effect of annealing temperature on sheet resistance of Cu/γ-Mo_2N/Si films

로 30분간 열처리하였다.

Fig. 1은 열처리 온도에 따른 Cu/γ-Mo_2N/Si 박막의 XRD data이다. Molybdenum silicide가 650℃ 열처리 이후 나타났음을 알 수 있었다. 또한 copper silicide의 XRD peak는 850℃ 이후 나타났다. 이는 이후의 RBS, AES 그리고 Nomarski microscopy 등의 결과와 잘 일치하지는 않고 있다. Fig. 2는 열처리 온도에 따른 박막의 면저항 결과이다. 650℃ 열처리 이후 박막의 면저항이 급격히 증가하였고 이는 접촉한 contact 부분이 거칠어졌으며 또한 Cu가 박막 내로 침투해들어감으로서 Cu layer가 얇아지는 "thinning effect"에 의한 것으로 생각되었다. 그러나 700℃이상의 온도에서 열처리한 경우에는 박막의 면저항이 급격히 감소하였는데 이는 copper silicides와 molybdenum silicides의 형성으로 인해 면저항이 감소된 것으로 사료되었다.

Cu diffusion barrier로서 molybdenum nitride를 적용하기 위해서는 박막 stress가 반도체 소자에서 생산성(yield)과 신뢰성(reliability) 문제를 야기시키므로 매우 중요하다. Si 기판과 금속 박막 사이의 계면에 생기는 stress는 크게 결정학적결함에 의한 intrinsic stress와 열팽창계수치에 의한 thermal stress로 구분할 수 있다. 온도를 증가시키면 핀홀(pin hole)과 같은 결함이 제거되고 misfit dislocation이 형성되어 dislocation glide가 일어나 박막 stress는 감소한다[12, 13]. Fig. 3은 열처리 온도에 따른 Cu/γ-Mo_2N/Si 박막의 stress 결과이다. 800℃ 열처리시까지 박막 stress가 감소하고 있는 것을 볼 수 있다. 그러나 이러한 stress의 결과는 intrinsic stress의 감소에 의한 것이라기 보다는 thermal stress에 더 의존되어진 것으로 생각되었다. 왜냐하면 Cu의 열팽창 계수는 16.5×10^{-6}/℃이고 molybdenum nitride의 6.2×10^{-6}/℃이나 Si의 2.7×10^{-6}/℃보다 훨씬 더 크기 때문에 heating시 표면층의 Cu 박막의 응집화(agglomeration)가 박막의 stress를 이완시키기 때문이다.

Cu와 Si은 강한 상호반응성을 가지고 있어 낮은 온도에서도 서로 반응하여 copper-silicide(Cu_3Si)를 형성한다. 따라서 Si 위에 증착된 금속박막들을 식각하게 되면 Cu_3Si 형성으로 인한 Si 기판위의 결함을 관찰함으로써 diffusion barrier의 파괴를 확인할 수 있다. Fig. 4는 Cu/γ-Mo_2N/Si 박막을 열처리한 후 Si 이외의 금속 박막들을 식각한 결과의 노마르스키 현미경 사진이다. As-deposited 상태의 경우와 600℃ 열처리한 시편은 diffusion barrier의 파괴가 나타나지 않았다. 650℃의 시편에서부터 파괴를 나타내는 결함이 보이기 시작하여 열처리 온도가 증가함에 따라 diffusion barrier의 파괴에 의한 결함 밀도(defect density)가 증가함을 알 수 있었다.

Fig. 5는 열처리 온도에 따른 RBS 분석 결과이다. As-deposited 상태의 경우에는 Cu/γ-Mo_2N/Si 구조의 각 계면이 잘 유지되고 있

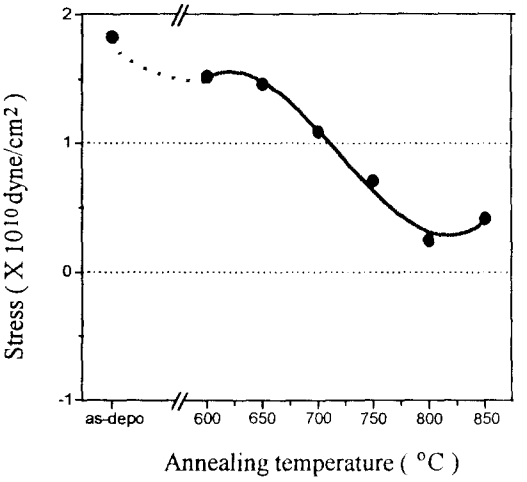

Fig. 3. The dependence of Cu/γ-Mo_2N/Si film stress on annealing temperature

고, 600℃ 열처리시 또한 as-deposited 상태와 거의 비슷하게 유지되어 있어 각 계면간의 반응이 없었음을 알 수 있었다. 그러나 650℃ 열처리한 그림을 보면, Cu의 peak와 Mo의 peak가 혼합되어 있고 기존의 Si peak는 대부분 사라졌으며 새로운 peak가 나타나는데, 이는 γ-Mo_2N/Si 계면에서 copper silicide와 molybdenum silicide의 형성을 예측할 수 있어 diffusion barrier의 파괴가 일어났음을 알 수 있었다. 열처리 온도가 높아질수록 박막 표면으로의 molybdenum nitride의 out-diffusion이 증가하고, Si으로의 Cu의 확산이 빨라져 peak들의 이동이 심해지다가 850℃ 열처리 시에는 거의 모든 원소들이 혼합되고 Cu와 Si의 intermixing이 뚜렷이 나타나 diffusion barrier의 완전한 파괴를 나타내고 있다.

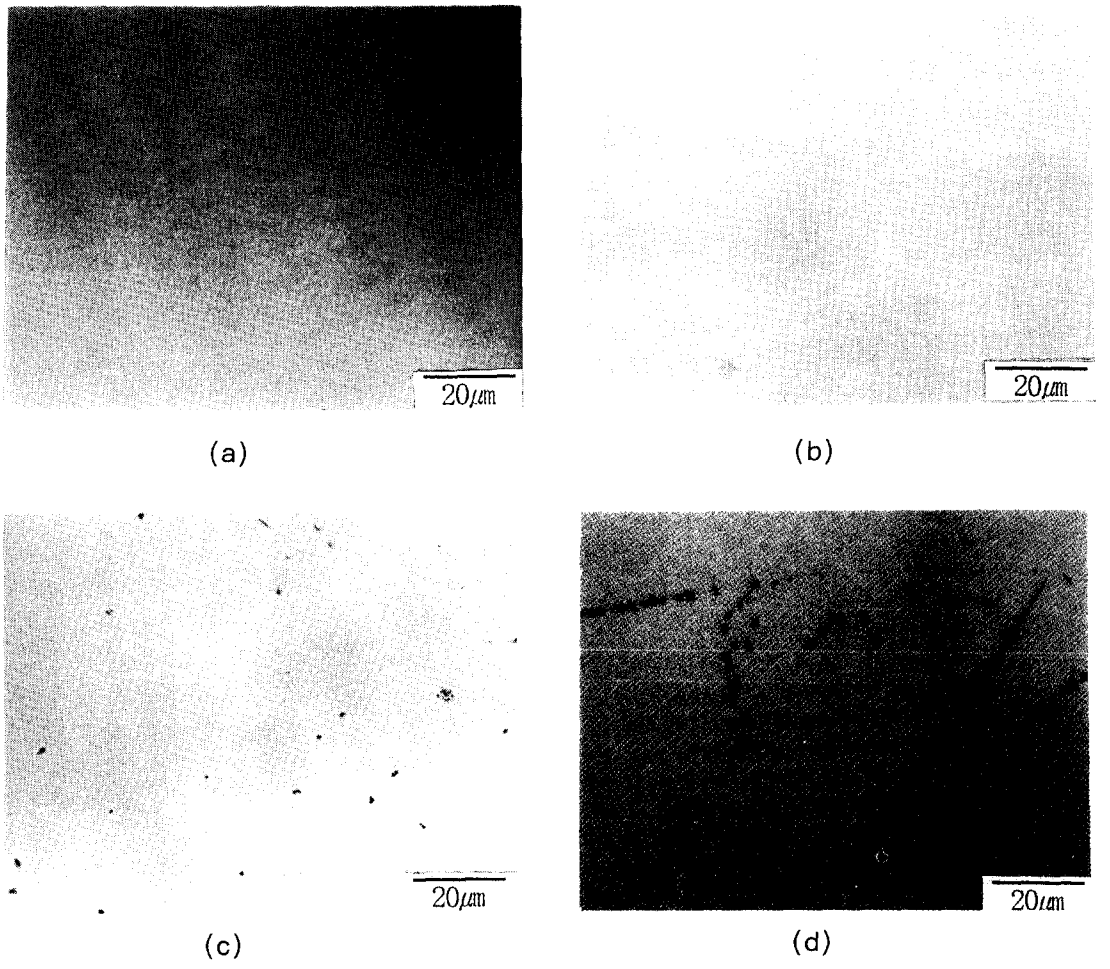

Fig. 4. Photographs of Nomarski microscope after heat treatment at various temperatures. (a) as-deposition, (b) 600 ℃, (c) 650℃ and (d) 850℃

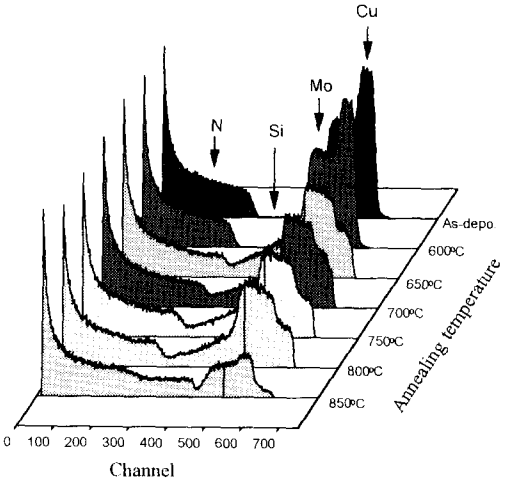

Fig. 5. RBS spectra of Cu/γ-Mo_2N/Si films with a variation of annealing temperature

일반적으로 Cu와 Si 사이의 반응 기구는 크게 다음의 두가지로 나눌 수 있다[14]. 첫번째는 Cu나 Si이 diffusion barrier층과 반응, 완전히 소비되어 직접적으로 접촉하게 되는 경우이고, 두번째는 diffusion barrier층과 반응하지 않고 격자 확산(lattice diffusion)이나 입계와 결함을 통한 확산에 의해 Cu나 Si 원자의 이동(migration)이 일어난 경우이다. 첫번째의 경우는 가능성이 매우 작다. 다음의 AE-S 분석 결과에서도 확인할 수 있겠지만 실제로 650℃ 이상의 온도에서 열처리한 시편의 경우에도 diffusion barrier 층인 molybdenum nitride 박막이 남아있고, molybdenum nitride 박막과 Cu나 Si 사이에 molybdenum silicide 외에 Mo-Cu나 Si-N와 같은 반응화합물(reaction compound)의 존재하지 않기 때문이다. 따라서 본 결과의 경우 두번째의 경우로 볼 수 있다. 즉, grain 내부로, 그리고 molybdenum nitride 박막의 입계나 결함을 통한 Cu나 Si의 확산으로 인해 Cu가 Si 표면에 이르러 copper silicide의 핵형성이 이루어질 때까지 γ-Mo_2N/Si 계면을 따라 이동한다는 것이다[9].

이러한 RBS의 결과를 확인하고 깊이에 따른 조성의 변화를 알아보기 이해 Cu/γ-Mo_2N/Si 시편을 600℃, 650℃ 그리고 700℃에서 30분간 열처리하여 분석한 AES depth profile을 Fig. 6에 나타내었다. 600℃ 열처리한 시편

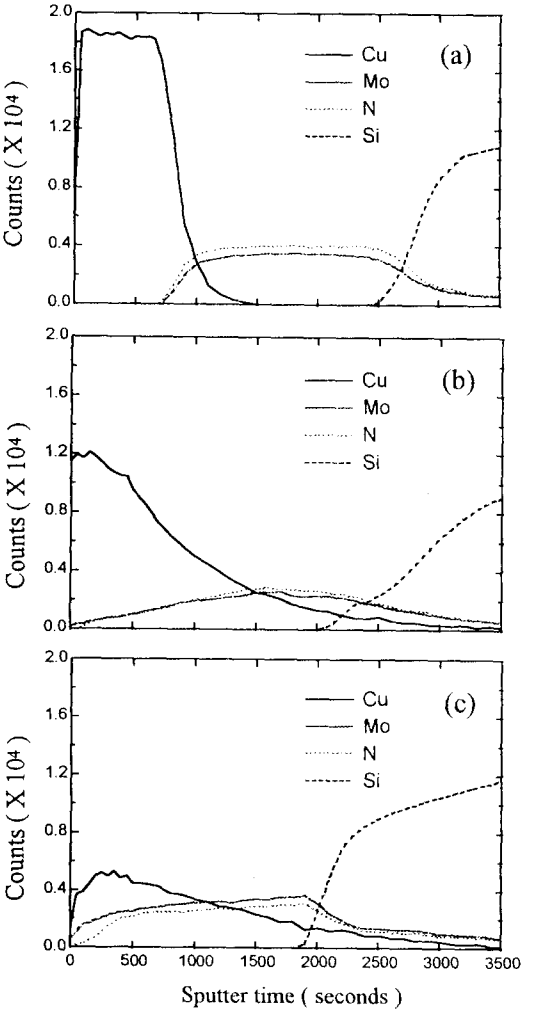

Fig. 6. Auger depth profiles of Cu/γ-Mo_2N/Si films annealed for 30min in N_2 at different temperatures. (a) 600℃, (b) 650℃ and (c) 700℃

의 경우 각 계면이 잘 유지되어 barrier 파괴가 일어나지 않았음을 볼 수 있었다. 그러나 650℃ 열처리한 시편은 예상된 바와 같이 barrier 파괴가 일어나기 시작하였고 이미 Cu의 응집화로 인하여 molybdenum nitride층이 박막 표면에 존재하여 Cu가 Si 내로 확산한 것을 볼 수 있었다. 또한 700℃ 열처리한 시편은 Cu의 응집화가 심화되어 있었고 많은 양의 Cu가 Si 기판으로 침투하여 Cu_3Si를 형성하였으며, molybdenum nitride는 박막 표면에서부터 Si 깊은 곳까지 존재하여 molybdenum nitride의 out-diffusion이 Cu의 침투를 가속화시키고 있음을 알 수 있었다.

위의 여러 분석 결과 Cu diffusion barrier로서 molybdenum nitride 박막은 600℃, 30분 열처리 시까지 파괴되지 않고 안정함을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 실험을 통하여 얻은 결론은 다음과 같다. Cu/γ-Mo_2N/Si 구조는 600℃, 30분간 열처리 시까지 안정하였다. Diffusion barrier의 파괴는 650℃, 30분간 열처리시 격자 확산이나 입계와 결함을 통한 확산에 의해 나타나기 시작하였고 이 때 molybdenum silicide와 copper silicide가 형성된 것으로 생각되었다. 열처리 이후 Cu/γ-Mo_2N/Si 박막은 응집화로 인해 박막 stress가 감소하였고 열처리 온도가 증가함에 따라 Cu와 Si 사이의 상호 반응이 증가하였다.

후 기

본 연구는 서울대학교 반도체 공동 연구소의 교육부 반도체 분야 학술연구조성비(ISRC-95-E-1024)에 의해 수행되었으며 연구비 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. Paraszczak, D. Edelstein, S. Cohen, E. Babich and J. Hummel, IEEE Int. Electron Devices Meet., (IEEE, New York) pp. 261 (1993)
2. J.M.E. Harper, E.G. Colgan, C.K. Hu, J.P. Hummel, L. P. Buchwalter and C.E. Uzoh, MRS Bulletin, X Ⅸ(8), 23 (1994)
3. J.L. Blewer and J.W. Mayer, MRS Bulletin X Ⅷ(6), 18(1993)
4. L. Stolt, A. Charai, F.M. d'Heurle, P.M. Fryer and J.M.E, Haper, J. Vac. Sci. Technol. A(9), 1501(1991)
5. E.R. Weber, Appl. Phys., A, 1(1983)
6. K.K. Shih and D.B. Dove, J. Vac. Sci. Technol., A8(3), 1359(1990)
7. J. Danroc, A. Aubert and R. Gillet, Thin Solid Films, 159, 281(1987)
8. K. Kawaguchi and S. Shin, J. Appl. Phys., 67(2), 921(1990)
9. V.P. Anitha, A. Bhatacharya, G. Patil and S. Major, Thin Solid Films, 236, 306(1993)
10. M.J. Kim, D.M. Brown and W. Katz, J. Electrochem. Soc., 130(5), 1196(1983)
11. H. Matsuhashi and S. Nishikawa, Extended Abstracts of the 1993 International Conference on Solid State Devices and Materials, 853(1993)
12. L.B. Freund, J. Appl. Mech., 54, 553 (1987)
13. M. Murakami and P. Chaudhari, Thin Solid Films, 46, 109(1977)
14. Shi-Qing Wang, Ivo Raaijmakers, Brad J. Burrow, Sailesh Suthar, Shailesh Redkar and Ki-Bum Kim, J. Appl Phys., 68(10), 5176 (1990)
15. K. Holloway, P.M. Fryer, C. Cabral, Jr., J. M.E, Harper, P.J. Bailey and K.H. Kelleher, J. Appl. Phys., 71(11), 5433 (1992)