

구리 확산방지막으로서의 Ta와 Nb박막의 특성에 관한 연구

최 중 일 · 이 중 무
인하대학교 금속공학과

The Properties of Ta, Nb as Diffusion Barriers Against Copper Diffusion

Joong-Il Choi and Chong-Mu Lee

Department of Metallurgical Engineering, Inha University, Incheon, 402-751

초 록 본 연구에서는 여러 기판에 대한 Cu의 확산정도를 알기 위하여 Ta, Nb, Co/Ta 이중층 및 Co/Nb 이중층 위에 기화법으로 증착하고 열처리를 실시하였다. 열처리한 Ta막은 열처리하지 않은 Ta막보다 Cu 확산방지막으로서의 성능이 더 떨어지는데, 이것은 열처리에 의하여 Ta막이 결정화되기 때문이다. Cu/Co/Ta/(001)Si 구조에서의 구리 실리사이드 생성온도는 Cu/Co/(001)Si 구조에서의 그것보다 더 높다. 한편, Nb의 Cu에 대한 barrier 특성은 Ta와 비슷한 수준이다. 또한 Cu막 도포 이전에 Pd+HF 활성화 전처리나 N₂ 플라즈마 전처리를 실시하면, Cu의 핵생성뿐만 아니라 기판에 대한 Cu막의 접착성도 향상된다.

Abstract In this study, we deposited Cu on Ta, Nb, Co/Ta bilayers and Co/Nb bilayers by an evaporation or electroless-plating method and performed heat-treatments to them to investigate Cu diffusion on various substrates and adhesion of the Cu film to the substrates. Heat-treated Ta is inferior to Ta without any heat treatment from the view point of a barrier against Cu diffusion, which is due to crystallization of Ta during the heat treatment. The silicidation temperature of Cu in the Cu/Co/Ta/(001) Si structure is higher than that in the Cu/Co/(001) Si structure. The barrier property of Nb against Cu is nearly the same as that of Ta. Also a Pd+HF activation or nitrogen plasma pretreatment enhances the adhesion of the Cu film to its substrate, as well as Cu nucleation.

1. 서 론

집적회로의 탄생 이래 마이크로 일렉트로닉스의 설계와 양산기술은 보다 작은 design rule을 가지는 높은 집적 회로를 향하여 발전해 왔다. 회로밀도는 증가되었고 소자구조도 0.5 μ m 이하의 영역으로 축소되었다. 그 결과 배선기술의 향상이 설계, 재료 개발, 그리고 양산 등의 모든 개발 영역에서 요구되었고, 집적 회로의 신뢰성이 배선 재료에 의해서 제한되기도 하였다. 그동안 Al합금이 배선재료로 사용되어 왔으나 집적도가 증가함에 따라서 Al은 신뢰성의 악화로 인하여 사용이 어렵게 되어, 이보다 낮은 저항값을 가지는 재료가 고려되게 되었다. 그 중에서 Cu가 가장 유력한 후보로 손꼽히는데, 그것은 Cu의 전기 전도도

가 Al보다 높을 뿐만 아니라 electromigration에 대한 저항력이 더 강하기 때문이다. 그러나 Cu가 실제 양산에 적용되기 위해서는 해결해야 할 문제점들이 많이 있다. 그중에서 가장 심각한 문제중의 하나는 Cu의 확산속도가 매우 빨라 SiO₂막을 쉽게 확산 통과하여 Si기판으로 이동함으로써 회로의 성능 저하를 가져오는 것이다. 그러므로 Cu배선의 적용을 위해서는 Cu배선을 증착하기 전에 확산 장벽이 반드시 적용되어야 한다. 이러한 확산 장벽으로는 기존의 Al배선에서 사용되던 TiN뿐만 아니라 Ta¹⁾, TaN²⁾, W³⁾, WN, Cr, Nb⁴⁾ 등이 연구되고 있다. 이 중에서 Ta는 650°C까지의 열적안정성을 보이는 것으로 보고되고 있고, Nb역시 그위에 도포되는 Cu막의 {111}배향성이 좋을 뿐만 아니라, 비저항값이 낮아 유

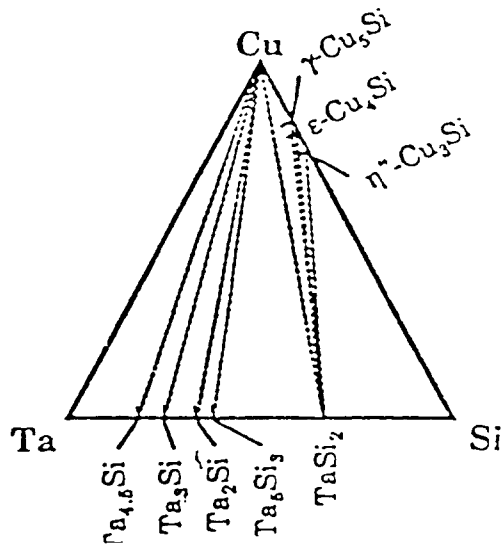


Fig. 1. Ta-Si-Cu ternary phase diagram at room temperature

력한 확산 장벽 재료로 알려져 있다.

한편, Cu의 증착 방법으로는 여러 가지 방법이 사용되고 있는데, CVD(Chemical Vapor Deposition), Sputtering방법, 무전해 도금법등이 그것이다. 이 중에서 무전해 도금법은 환경 오염의 단점을 가지고 있지만, 높은 증착 속도, 낮은 실험 비용, 증착의 편리성, 그리고 Cu의 선택적 증착이 가능하다는 등의 장점을 갖고 있으므로 차세대 고밀도 집적 회로의 배선 공정 방법으로서의 가능성이 충분히 있는 것으로 생각된다. 또한 본 연구실에서 선행된 TiN에 대한 CVD와 무전해 도금의 증착의 비교연구에서도 무전해 도금의 막증착이 CVD 방법에 비해서 더욱 더 우수한 것으로 결론을 얻은 바 있다.

본 연구에서는 확산 장벽으로 Ta, Nb를 적용하여, 이들 박막의 Cu에 대한 열적 안정성과 실제 Cu박막이 회로에 적용될 때, source, drain지역에서 접촉할 것으로 예상되는 Co/Ta이종층 실리사이드, Co/Nb이종층 실리사이드상과 Cu와의 반응을 알아보았다. 또한 확산 장벽은 Cu에 대한 부착 특성이 우수해야 하기 때문에 Ta, Nb, Ta/Co이종층 실리사이드, Nb/Co이종층 실리사이드에 Cu막을 증착하고 열처리 온도에 따른 부착 특성에 관하여 알아보았다.

2. 실험 방법

확산 방지막의 열적안정성을 알아보기 위한 실험을 위해서 (100)의 p-type의 Si기판상에 Ta, Nb막을 e-beam evaporator를 사용하여 600Å의 두께로 성장시키고, 그 위에 Cu막을 같은 방법으로 400Å 증착하였다. 준비된 시편을 질소분위기하에서 진공열처리로를 이용하여 200-600°C까지 30분간 열처리(furnace annealing)하였다.

또다른 시편으로 Co/Ta, Co/Nb이종층 실리사이드를 형성하고, 그 위에 Cu막을 130Å 두께로 증착하였는데, 이종층 실리사이드막은 Si기판 상에 Ta, Nb막을 60Å의 두께로 성장시키고 이어서 Co를 150Å 증착한 후 RTA장비를 이용하여 800°C의 온도에서 열처리하여 준비하였다. 이렇게 준비된 시편에 대해서도 진공 열처리로를 이용하여 200-600°C에서 30분간 열처리하였다. 이 시편들에 대해 XRD(X-ray diffraction)와 RBS(Rutherford backscattering Spectrometry)분석을 실시하여 Cu/기판 계면의 고온안정성을 조사하였다.

Ta, Nb, Co/Ta이종층 실리사이드, Co/Nb이종층 실리사이드에 대한 무전해 도금의 부착 특성을 조사하기 위한 시편제작을 위해서는 (100) p-type Si기판상에 e-beam evaporator를 이용하여 Ta, Nb막을 400Å 증착하였고, 차례로 증착된 Ta-Co, Nb-Co막을 RTA장비로 800°C에서 30초 열처리를 하여 Co/Ta, Co/Nb 이종층 실리사이드를 형성하였다. 이렇게 준비된 시편에 N₂플라즈마 전처리 또는 활성화 전처리를 시행한 후, 60°C에서 20분간 Cu를 무전해 도금을 하였다. 이어서, 진공열처리를 이용하여 200°C-600°C에서 30분간 열처리하였다.

3. 결과 및 고찰

Ta, Co/Ta이종층 실리사이드 기판상의 Cu-Cu 배선에 관한 연구가 시작된 이래로 Ta는 Cu에 대한 확산장벽재료로 널리 연구되고 있다. Ta단일금속 뿐만 아니라 Ta계인 Ta₂N, Ta(N), TaSi₂⁵⁾, Ta₇Si₂₆⁶⁾, Ta₃₀Si₁₄N₅₀ 등의 질화물, 비정질막, Ta 실리사이드, 삼원계 Ta 화합물등도 연구되고 있다. Contania 등¹⁾은 bcc-Ta가 Cu의 확산을 650°C까지 억제할 수 있

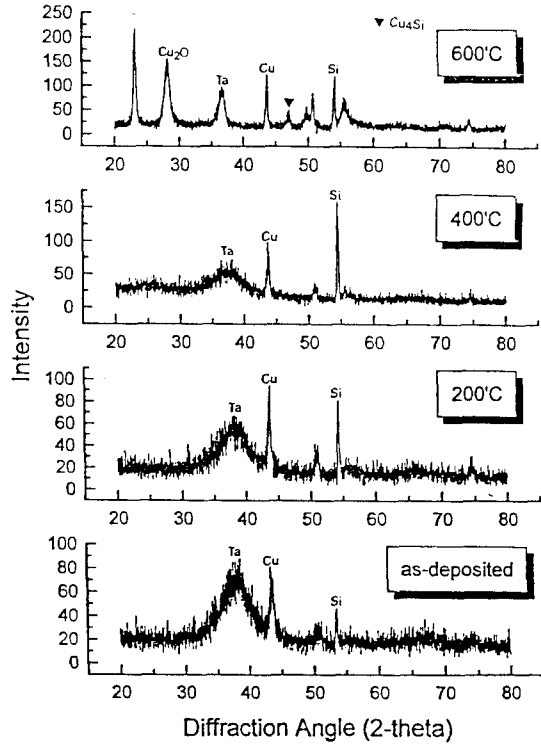


Fig. 2. XRD spectra of Cu/Ta/Si sample after furnace annealing for 30min : (a) 600°C (b) 400°C (c) 200°C (d) no annealing

는 것으로 보고한 바 있다. 또한, Holloway 등⁵⁾에 의하면, Ta는 Cu의 침투를 550°C까지 저지하는 것이 가능하며, 그 이상 온도에서는 η -Cu₃Si가 검출된다고 한다. Ta는 Si와 반응하여 650°C에서 TaSi₂를 형성하게 된다. 이러한 탄탈륨 실리사이드의 형성은 Si/Ta이중층에서는 700°C까지 일어나지 않는 현상인데, Si/Ta이중층 위에 Cu가 증착됨에 따라 탄탈륨 실리사이드의 생성온도가 내려가게 된다. 한편, Ta₃N은 650°C까지 Cu의 확산을 저지할 수 있다. 이 경우에 Cu와 Si의 반응은 Ta₃Si₃의 생성과 더불어서 일어나게 된다. Kolawa 등⁷⁾에 의하면 Ta₇Si₂₆는 650°C까지, Ta₃₀Si₁₁N₃₀은 900°C까지의 열적 안정성을 보인다고 한다. 이러한 비정질 상태의 Ta₃₀Si₁₄N₃₀은 보고되고 있는 Ta화합물 중에서 가장 우수한 온도의 열적 안정성을 나타내는 재료이다. 또한 Ta₃₀Si₁₄N₃₀은 Cu뿐만 아니라 Si와 Al의 중간막으로도 700°C까지의 열적 안정성을 보이고 있는데, 이 온도는 Al의 용점보다도 높은 온

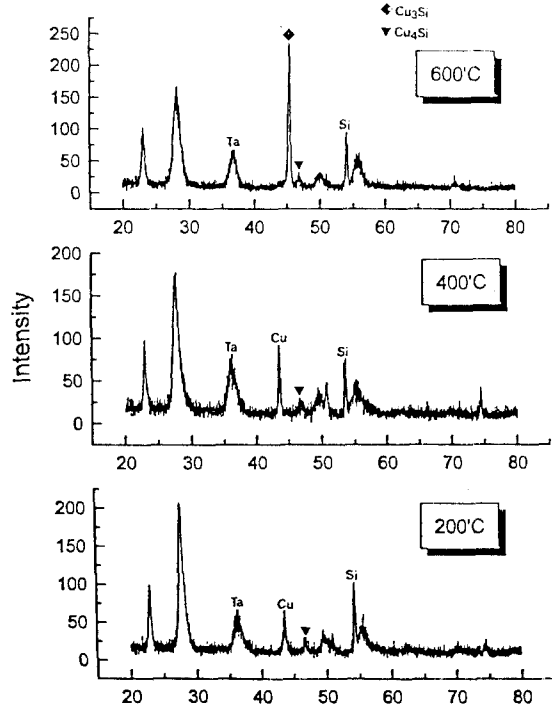


Fig. 3. XRD spectra of Cu/preannealed Ta/Si sample after furnace annealing for 30min : (a) 600°C (b) 400°C (c) 200°C (d) no annealing

도이다. Ta₇Si₂₆의 경우는 Ta₇Si₃ target으로 sputtering방법에 의해서 만들어지는데, Ta₂Si, Ta₄Si로 결정화 온도는 700-900°C이다⁸⁾. Chang⁹⁾은 Ta위에 입혀진 Cu막의 저항값 측정에서 600°C이상에서 저항값의 증가를 보고하였다.

Ta-Si-Cu의 삼원계 상태도¹⁾를 Fig. 1에 보았다. 상온에서 네 종류의 Ta 실리사이드가 존재하게 된다. 이것들은 TaSi₃, TaSi₂, α -Ta₃Si₅, 및 Ta₂Si인데, 이들은 준 안정상인 Ta₄Si, Ta₃Si₃와 공존하며, Cu실리사이드는 η -Cu₃Si, ϵ -Cu₂Si, γ -Cu₅Si이 존재하게 된다. 그러나, Cu와 Ta간의 화합물은 아직까지 아무것도 보고되지 않았는데, 이것은 상태도에서 알 수 있듯이 Ta 실리사이드가 Cu와 평형 상태에 있기 때문이다. Cu실리사이드는 오직 TaSi₂-Cu간의 tie line보다 Si의 분포량이 더 많은 곳에서만 일어나게 된다. 즉, Ta와 Si가 1:2비율, 또는, Ta비율이 그것보다 더 큰 곳에서는 Cu와 Ta실리사이드의 반응이 일어나지 않는다는 뜻이다. 이와 같이 Ta-Si-N 화합물은 Cu

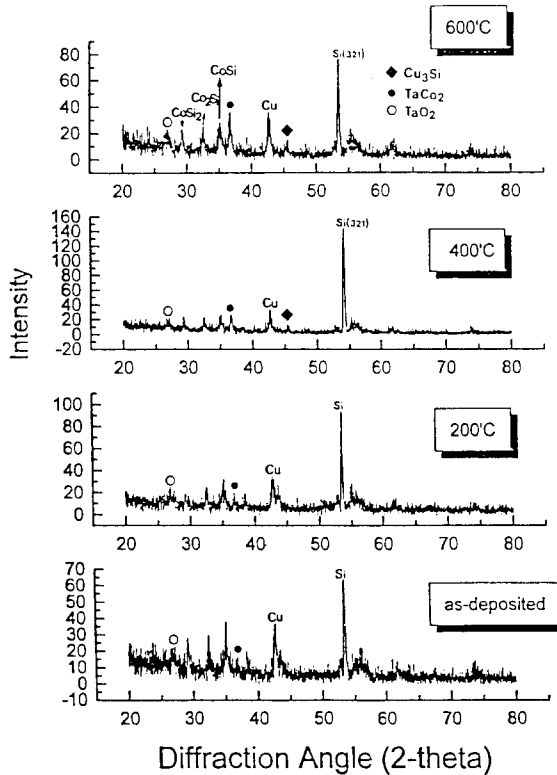


Fig. 4. XRD spectra of Cu/Co-Ta multilayer silicide/Si sample after furnace annealing for 30min : (a) 600°C (b) 400°C (c) 200°C

와의 반응에서 대단히 안정하고, 따라서 Cu는 Ta와 반응하지 않으며 Ta막의 결정입계를 따라 확산하여 Ta막의 하부에 있는 Si 기판으로 이동하게 된다. 그러므로, Ta나 Ta 합금을 Cu에 대한 확산 방벽재료로 사용할 때 Cu의 입계확산에 특히 주의해야 한다.

Fig. 2는 Si기판 위에 전자빔 evaporator를 사용하여 Ta(400Å)와 Cu(600Å)를 차례로 증착한 후 진공열처리를 이용하여 30분간 열처리하여 얻은 시편의 XRD분석 결과이다. Ta막이 400°C까지는 비정질상태에 있음을 알 수 있는데, 이것은 Ta 박막의 증착 초기에 기판에 존재하는 불순물의 영향 때문이다. 또한, Ta막의 표면 SEM 관찰이 쉽지 않았는데, 이것도 Ta막의 표면 상태가 비정질 상태를 유지하기 때문으로 여겨진다. 600°C에서 열처리했을 때 Cu_3Si 가 생성되었는데, 이것은 확산에 의하여 Ta막을 통과한 Ta가 Si와 반응하여 생긴 것이다. 600°C에서는 Ta막의 결정화

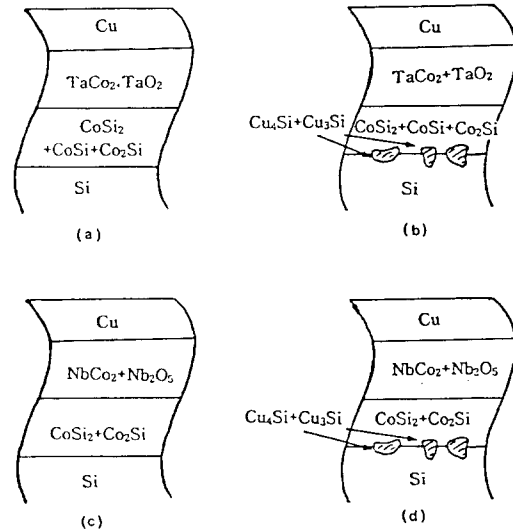


Fig. 5. Schematic cross-section view of Cu/Co-Ta and Co-Nb multilayer silicide/Si sample after furnace annealing at 600°C for 30min : (a),(c) no annealing (b), (d) 600°C

가 이루어져 Ta의 결정입계를 통한 Cu의 확산이 활발해지므로 Ta막의 확산 장벽으로서의 성능이 급격히 저하되는 것이다. Fig. 3은 이러한 사실을 확인시켜 주는 실험결과이다. 본 연구에서는, Cu막의 증착전에 Ta막을 열처리하여 Ta막의 결정화를 촉진시키고, Cu막을 도포한 후 진공열처리를 이용하여 열처리를 실시하였다. 열처리 결과 400°C와 600°C에서 각각 Cu_4Si 와 Cu_3Si 가 생성되었다. E. Kolawa 등⁵⁾도 비정질의 $\text{Ta}_{74}\text{Si}_{26}$, $\text{Ta}_{36}\text{Si}_{14}\text{N}_5$ 는 순수한 결정질의 Ta막보다 상당히 더 향상된 열적 안정성을 나타내는 것으로 보고한 바 있다. Cu막의 증착전에 Ta막을 열처리하면, Ta의 결정화가 일어나 원자의 우선확산경로인 결정립계가 많아지며, Si기판으로부터 많은 Si 원자들이 Ta막내로 확산 이동할 것이다. 뿐만 아니라, 이 열처리 공정 중 Ta막이 응집되어 Ta막에 국부적으로 얇아진 부분이 생길 수도 있다. 따라서 결정화 열처리를 받은 Ta막 위에 Cu막을 증착하여 다시 열처리할 경우, 입계확산이 고양되는 효과, Ta막내에 Si원자들이 이미 존재함으로써 Cu와 Si원자들이 서로 만나기 위하여 이동해야 할 거리의 단축효과, 그리고 Ta막이 국부적으로 얇아져 Cu막과 Si기판간의 거리가 가까워짐으로써 Cu와 Si원

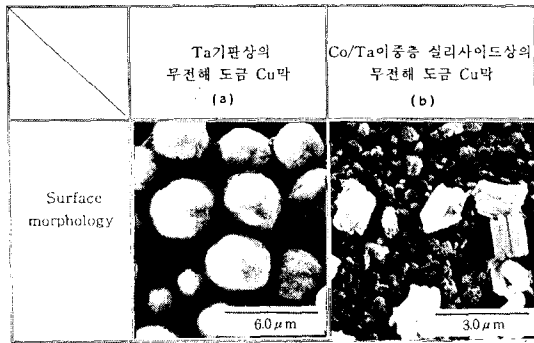


Fig. 6. SEM micrographs of the electroless-plated Cu films on various substrates (a) Ta (b) Co-Ta multilayer silicide

자들의 이동해야 할 거리가 단축되는 효과등이 동시에 나타나 400°C 정도의 낮은 열처리 온도에서도 Cu-silicide가 형성되는 것으로 생각된다.

이중 박막을 이용한 실리사이드에 관한 연구는 최근에 많이 이루어지고 있다. 이를테면 M/Mr/Si와 같은 구조에서 Mr는 실리사이드 형성 온도가 높은 내열금속이고 M은 250°C의 낮은 온도에서도 금속 원자의 함량이 많은 실리사이드(M₂Si)을 초기상으로 가지는 Ni, Pd, Pt 또는 Co 등의 준귀금속들이다. 이러한 막 구조는 열처리 시에 M의 실리사이드 형성으로 막의 역전 현상이 일어나게 된다. 이러한 이중층 실리사이드의 장점은 막의 역전 현상이 일어날 때, 내열금속에 의한 실리콘 표면의 자연산화막의 환원 제거가 가능하다는 것이다. 또한, 질소 분위기에서 열처리할 때 내열 금속의 질화물이 생성되는데, 금속 질화물(nitride)은 MOSFET 제조 공정에서 확산장벽 재료로 사용되는 중요한 재료이다. 이러한 이중층 실리사이드는 집적회로에서 소스, 드레인 지역에서의 접촉 저항을 줄이기 위해서 salicide(self-aligned silicide) 구조로 사용된다. 현재 많이 연구되고 있는 Co/Ta 박막이 실제 공정에서 채용될 경우 상부배선층으로 유력한 Cu 배선과 필연적으로 접촉하게 될 것이므로 이러한 이중층 내열금속 실리사이드의 Cu에 대한 열적 안정성과 부착 특성을 알아보는 것은 Cu 배선을 양산에 적용하기 위해서 반드시 거쳐야 할 절차이다.

Fig. 4는 Co/Ta 이중층 실리사이드상에 Cu

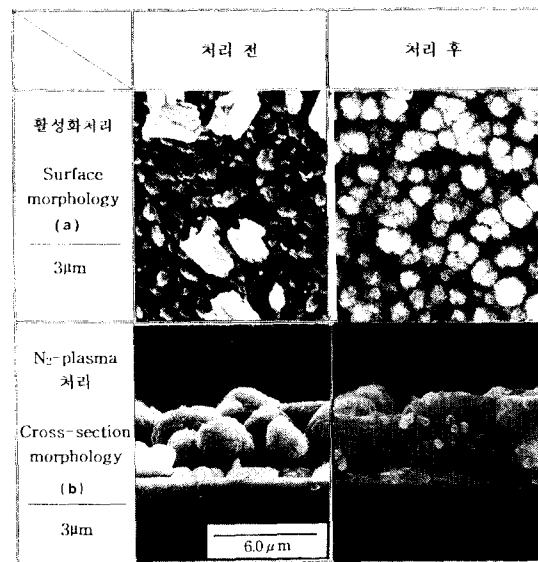


Fig. 7. The surface morphology of electroless-plated Cu films with various pretreatments (a) Pd-Hf pretreatment (b) N₂-plasma pretreatment

막을 증착한 후 진공 열처리를 이용하여 준비한 시편의 XRD 분석 결과이다. 열처리 결과 400°C에서 Cu₂Si가 생성되었다. Co 단일층 실리사이드가 그 이하의 온도에서 Cu₂Si를 형성하는 것에 비해서 열적 안정성이 더 높은 셈이다. 단일층 실리사이드에 비해서 이중층 실리사이드가 더 우수한 열적 안정성을 보이는 까닭은 단일층에 비해서 이중층 박막 형성으로 막의 두께가 증가하는 요인도 있겠지만, 실리사이드 형성과정에서 생긴 이중층 박막의 화합물과 산화물의 영향이 클 것으로 짐작된다. NH₃ 분위기에서 RTA 처리하여 내열 금속의 질화물을 형성한다면, 더 우수한 확산 장벽을 얻을 수 있을 것으로 생각된다. 그러나 일반적으로 화합물의 생성은 전기저항을 증가시키므로 집적회로의 작동속도면에서는 바람직하지 못함에 주의해야 할 것이다. 이중층 실리사이드막의 구조와 열처리를 통한 Cu의 침투 결과로 생긴 Cu 실리사이드의 층구조를 Fig. 5(a)와 (b)에 나타내었다. 이때 Cu 실리사이드층이 Si기판 바로 위에 형성되는데, 이것은 Cu가 주로 임계 확산을 통하여 Si기판 쪽으로 이동하여 Cu가 Si와 만나 반응함으로써 생성되는 것으로 보인다.

무전해 도금법에 의한 Cu막의 도포특성 및

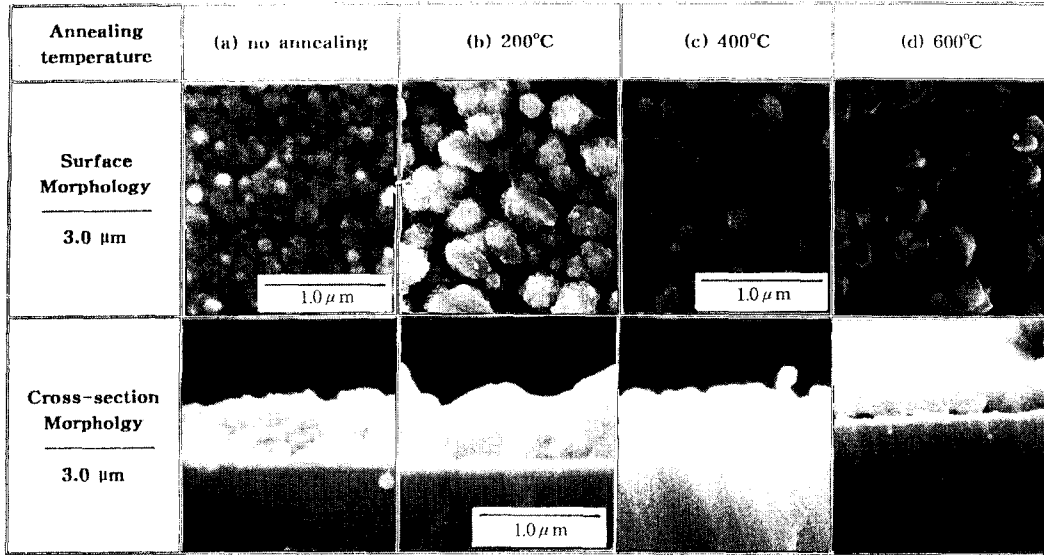


Fig. 8. SEM micrographs of electroless-plated Cu films on Ta after furnace annealing for 30min : (a) no annealing (b) 200°C (c) 400°C (d) 600°C

부착특성이 비교적 좋지 않아 문제가 되는 것으로 알려져 있어 SEM 관찰에 의하여 Ta막에 대한 도포특성 및 부착특성을 조사하였다. Fig. 6에서 흰 부분은 Cu, 검고 결정립 크기가 작은 것은 Co/Ta 이중층 실리사이드 막이다. Ta 단일층과 Co/Ta 이중층 실리사이드 막 위에 도포된 Cu막은 완전히 연결된 상태가 아니라 Cu crystallite들이 cluster 형태로 여기저기 분포되어 도포상태가 되지 않음을 알 수 있다. 이중층에서 Co/Ta 이중층 실리사이드상의 Cu막은 도포특성이 더욱 좋지 않은데, 이것은 실리사이드 생성과정에서 막 표면에 생긴 산화물의 영향 때문인 것으로 짐작된다. 도포특성 및 부착특성을 향상시키기 위해 시편에 전처리를 실시하였다. 기판의 전처리는 Pd-HF 혼합용액을 사용하여 기판상에 존재하는 산화물을 제거하고, Pd buffer layer를 형성해 줌으로써 Cu의 핵생성을 촉진시키는 것이다. 또한 N₂-플라즈마 처리를 실시하여 기판상의 산화물을 제거하였는데, V. M. Donnelly¹⁾도 N₂이온 빔 스퍼터링 방법으로 TiN 기판상의 산화물을 제거하여 Cu의 부착성이 향상되었음을 보고 한 바 있다. Fig. 7에서 표면 전처리에 의해서 도포특성이 상당히 향상되었음을 알 수 있으며, Cu막이 국부적으로 박리되는 정도도 SEM 단면 관찰을 통하여 확인할 수

있었다.

Ta막상에 Cu증착한 후 30분간 열처리를 행한 후의 SEM사진을 Fig. 8에 나타내었다. 무전해 도금막은 600°C에서 lift-off됨을 알 수 있다. Fig. 9는 Co/Ta이중층 실리사이드상의 무전해 도금 Cu막의 성막 상태를 나타낸 것인데, Cu막이 400°C에서 lift-off되었음을 알 수 있다. Cu막 자체의 성막 상태도 매우 좋지 않음을 알 수 있는데, 이것은 배선층의 전기적 특성에도 나쁜 영향을 끼칠 것으로 생각된다. Cu막의 부착 특성이 좋지 않은 것은 기판상의 Ta층과의 격자불일치에 따른 strain과 열팽창계수의 차이에 따른 열응력의 발생에 기인한 것으로 생각된다. 또한, Co/Ta이중층 실리사이드의 경우 기판표면에 형성되는 산화물층은 확산장벽으로서의 역할면에서 보면, 긍정적인 효과가 있을지 모르나 Cu의 도포특성 및 부착특성면에서는 매우 부정적인 효과를 나타낸다.

Nb, Co/Nb이중층 실리사이드상의 Cu

N. Mattoso Filho에 의하면⁴⁾ Si/Nb(220nm)/Cu(300nm)의 구조에서 30분간의 열처리 결과 400°C에서부터 Nb-Si계면상에서 확산이 시작되었고, 500°C에서 Nb₃Si가 형성되었다. 600°C에서 Nb₃Si, Nb₅Si₃, Cu₄Si가 검출되었고, 650°C에서 Cu₄Si, Cu₂Si, Nb₃Si₂, NbSi₂가 공존

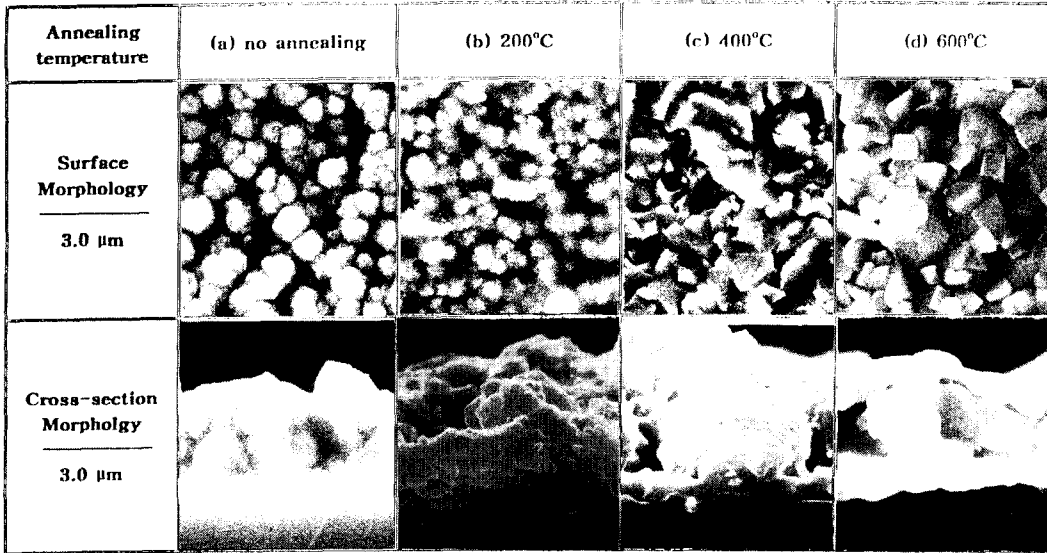


Fig. 9. SEM micrographs of electroless-plated Cu films on Co-Ta multilayer silicide after furnace annealing for 30min : (a) no annealing (b) 200°C (c) 400°C (d) 600°C

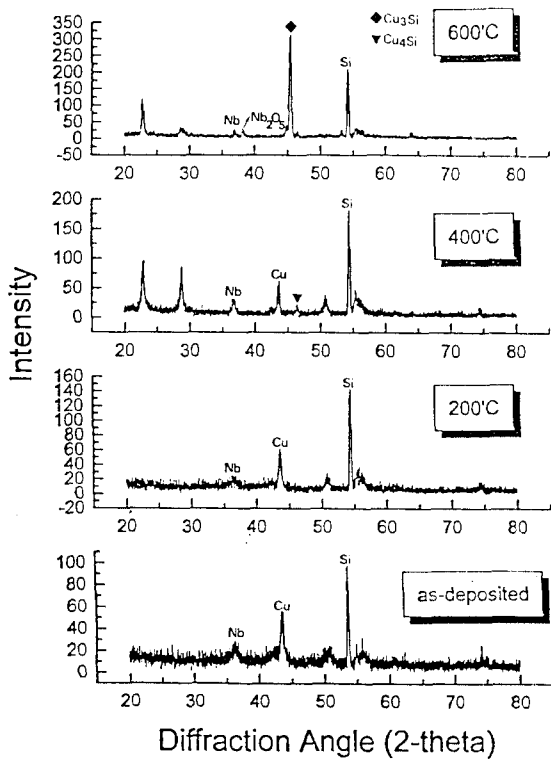


Fig. 10. XRD spectra of Cu/Nb/Si sample after furnace annealing for 30min : (a) 600°C (b) 400°C (c) 200°C (d) no annealing

하였다 한다. 700°C에서는 이러한 이원계 합금 외에 삼원계 합금으로 Nb₃Cu₄Si₄가 생성되

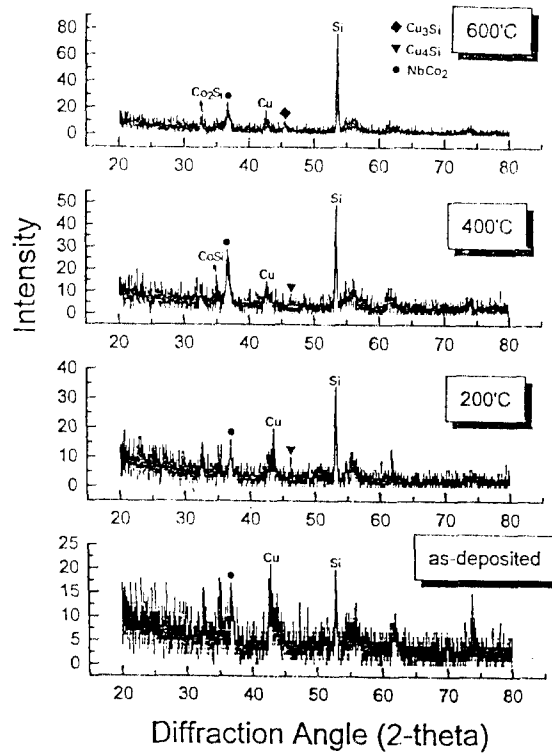


Fig. 11. XRD spectra of Cu/Co-Nb multilayer silicide/Si sample after furnace annealing for 30min : (a) 600°C (b) 400°C (c) 200°C (d) no annealing

있다. 그리고 800°C 열처리 결과는 삼원계 합금인 Nb₃Cu₄Si₄가 조대해지며, 약간의 NbSi₃

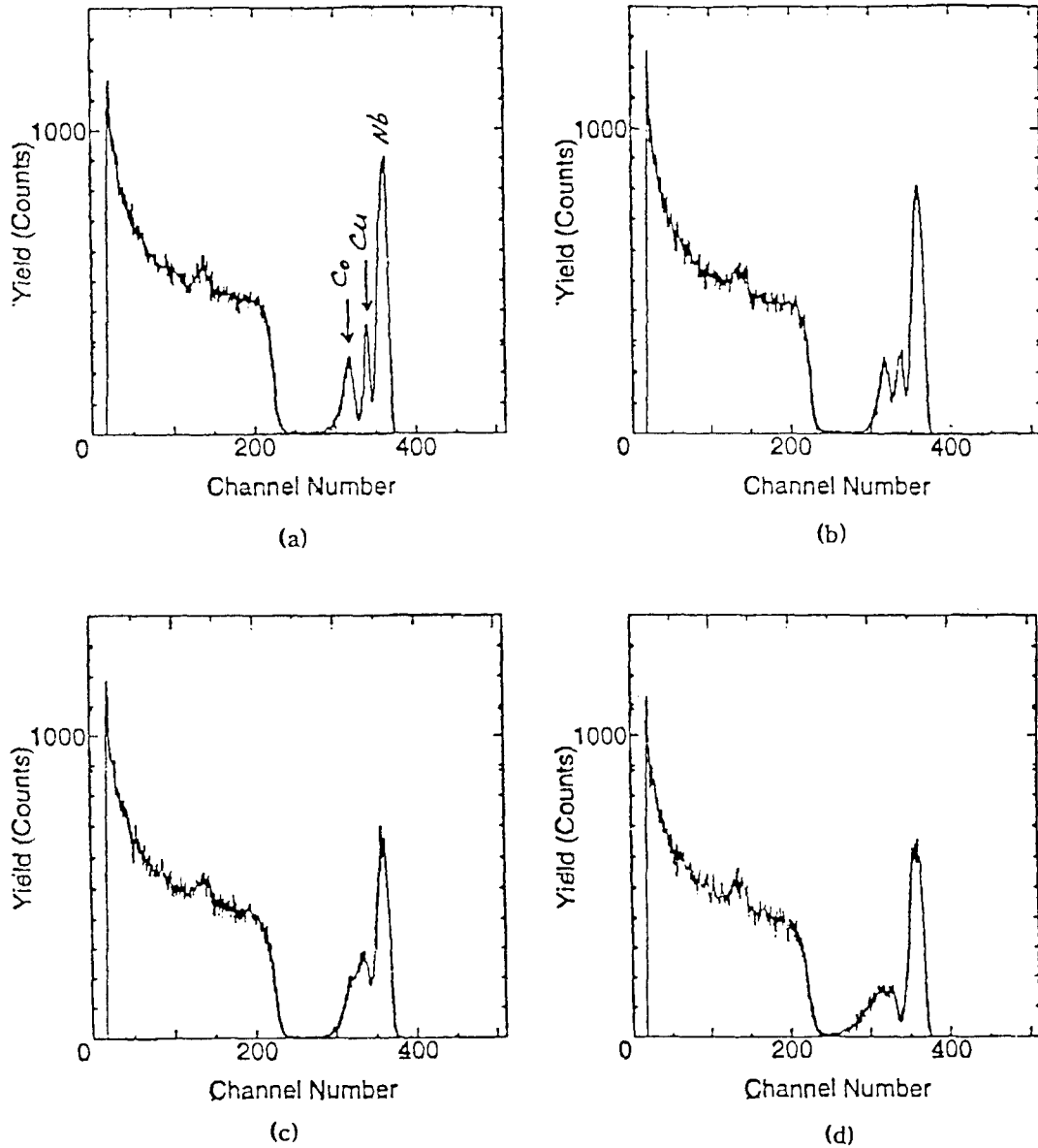


Fig. 12. RBS spectre of Cu/Co-Nb multilayer silicide/Si sample after annealing for 30min : (a) no annealing (b) 200 °C (c) 400°C (d) 600°C

Nb_5Si_3 , Cu_4Si_3 가 존재하게 된다. 이러한 결과에 비추어 볼 때 Nb층은 600°C 이전까지는 Cu의 확산을 거의 방지할 수 있는 것으로 여겨진다. 그동안 Nb의 확산 장벽으로서의 논문은 국내외에서 거의 발표되지 않았으나, Nb의 비저항 값이 $14.43 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}$ 으로 낮고, Cu와의 화학물 생성은 거의 보고되지 않았으며, SiO_2 기판 위에 900°C에서 NbO/Nb_5Si_3 를 형성하는 것으로 알려져 있다. 또한 Cu의 {111}배

향성이 매우 뛰어난 것으로 보고되고 있는데, 이러한 {111}우선 방위의 결정립 성장은 electromigration내성 향상을 위해서 대단히 중요한 의미를 갖는다. 그러므로 Nb층은 Cu에 대한 확산장벽으로서의 연구 가치가 충분히 있는 것으로 판단된다.

Fig. 10은 Si기판상에 Nb(600Å), Cu(400Å) 입히고 진공열처리를 이용하여 30분간 열처리한 시편의 XRD분석 결과이다. 400°C의 열

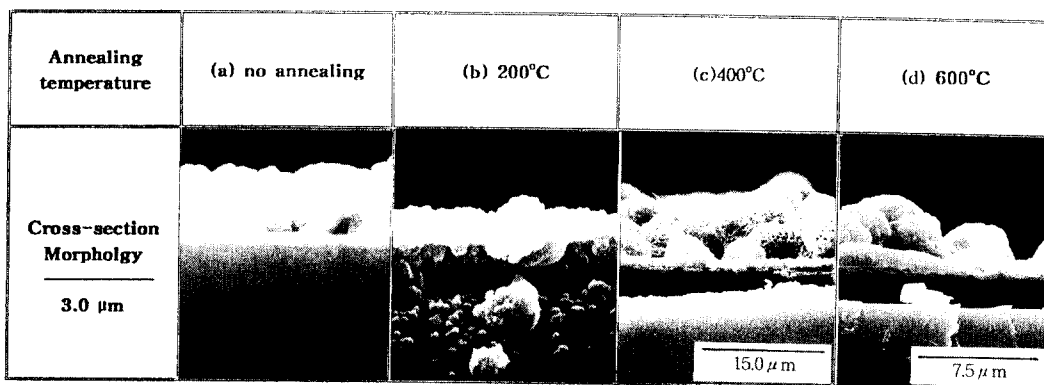


Fig. 13. SEM micrographs of electroless-plated Cu films on Nb after furnace annealing for 30min : (a) no annealing (b) 200°C (c) 400°C (d) 600°C

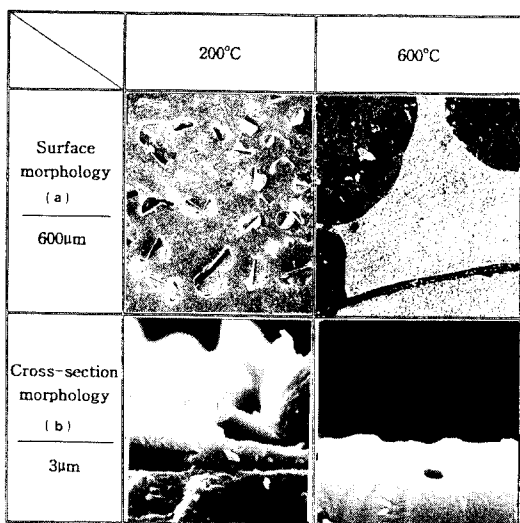


Fig. 14. SEM micrographs of electroless-plated Cu films on Co-Ta multilayer silicide after furnace annealing for 30min : (a) 200°C (b) 600°C

처리 결과 약간의 Cu_4Si 의 피크가 나타났으며, 600°C의 열처리 결과 Cu_3Si 의 피크가 검출되었다. 이것은 N. Mattoso의 결과¹⁾보다 더 낮은 나쁜 결과인데, 증착된 Nb층이 그들의 실험에 비해서 더 얇은 데에 기인하는 것으로 추측된다.

Co/Nb이중층 실리사이드위에 Cu막을 형성한 후, 진공열처리로를 이용하여 열처리를 수행한 시편의 XRD결과가 Fig. 11에 나타나 있다. 200°C에서부터 Cu_3Si 가 형성되는 것으로 나타났으며, 600°C에서 Cu_2Si 가 형성되었다. 이것은 선행된 Co/Ta이중층 실리사이드의 경

우 보다 열적안정성이 더 떨어짐을 나타내는 것이다. 한편, Fig. 12는 같은 종류의 시편에 대한 RBS분석 결과이다. 먼저, 열처리하지 않은 시편에 대한 RBS 스펙트럼에서 우측의 세 피크는 왼편부터 차례로 Co, Cu 및 Nb 피크임을 각 피크에 나타나는 에너지(channel number)값으로부터 알 수 있다. 200°C에서 Cu 피크가 작아진 것으로 보아 일부 Cu원자들이 아래의 Co-Nb합금층으로 확산하여 이동한 것으로 생각된다. 400°C에서는 Co피크와 Cu 피크가 거의 하나로 합쳐졌다. 600°C에서 하나가 된 Co-Cu피크에서 왼편 edge의 경사가 완만해진 것은 Cu_3Si 와 같은 구리 실리사이드층이 형성된 것을 의미한다. 구리 실리사이드의 생성되는 데에 소모되는 Si는, $CoSi_2$ 가 분해되어 생성되는 Si보다 아래쪽 Si기판으로부터 왼쪽의 Cu막으로 이동해 오는 Si원자들일 가능성이 더 높다. Cu의 확산계수가 높기 때문에 Cu막내의 Cu원자들이 Nb-Co합금층과 $CoSi_2$ 층을 통과하여 Si기판의 Si원자들과 만나 구리 실리사이드층을 형성하는 것으로 생각된다. Fig. 5(c)와 (d)는 Co/Nb이중층 실리사이드의 구조와 Cu막 증착후에 열처리한 시편의 층구조를 XRD와 RBS분석 결과로부터 추정하여 Cu실리사이드 형성의 여부를 나타낸 것이다. 여기서도 Co/Ta이중층 실리사이드와 마찬가지로 Cu의 빠른 확산으로 Si기판상에 Cu실리사이드가 형성되었음을 알 수 있다.

Si기판상에 Nb막을 증착한 데 이어 Nb막을 활성화 처리한 후 무전해 도금법에 의하여

Cu막을 증착하였다. Fig. 13은 이 시편을 진공열처리로를 이용하여 30분간 열처리한 후의 SEM 사진이다. Nb막상의 무전해 도금 Cu막의 열처리 결과 400°C에서부터 lift-off되었다. 이때 기관 전체에 걸쳐서 Cu막이 박리되었다.

Fig. 14의 단면 사진은 Co/Nb이중층 실리사이드상에 무전해 도금을 실시하고 열처리한 후의 막의 도포 상태이다. 전체적으로 Cu의 부착 특성이 나쁘다. 또한 박막이 얇게 형성된 곳보다 두껍게 증착된 곳이 막의 lift-off가 심하고, Cu막이 휘어지는 등 박막의 성장 상태가 떨어진다. 막이 두꺼울수록 Cu막과 기관간의 열팽창 계수의 차이에 의한 열응력이 Cu막내에 더 커지고, Cu막의 성장양상이 layer-by-layer mode(Fig. 13(a))로부터 cluster mode(Fig. 13(b))로 바뀜으로써 막의 두께가 불균일해지기 때문으로 생각된다.

4. 결 론

Ta, Co/Ta, Nb, 및 Co/Nb막상에 전자빔 evaporator로 Cu막을 증착하고 Cu막과 하부층간의 계면의 열적안정성을 XRD, SEM, RFS분석에 의하여 조사하였다. 또한 이 금속막들 위에 무전해도금에 의하여 Cu막을 도포하고 Cu막의 부착특성을 조사하여 다음과 같은 사실들을 알아내었다.

1) 열처리하지 않은 Ta막 위에 evaporation법에 의하여 Cu막을 증착하고 열처리할 때 Ta는 400°C까지 비정질상태를 유지하며 400-600°C사이의 온도구간에서 결정화되어 Cu₃Si를 생성한다. 그러나 Ta막을 열처리한 후 Cu막을 증착하고 열처리하면, 400과 600°C에서 각각 Cu₃Si와 Cu₂Si가 생성됨으로써 열적안정성이 더 떨어진다.

2) Si기관상의 Co/Ta이중층 위에 Cu막을 evaporation법에 의하여 열처리했을 때에는 400°C에서 Cu₃Si가 생성되었는데, 이것은 Co단일층 실리사이드에서 Cu₃Si가 생성되는 것보다 더 높은 온도이다.

3) Ta와 Co/Ta층 위에 무전해도금법에 의하여 Cu막을 도포하기 전에 Pd+HF활성화처리 또는 N₂-플라즈마 전처리를 실시할 경우 Cu막의 도포성과 접착성이 크게 향상되었다.

열처리시 Ta상의 Cu막은 600°C에서 박리되는 반면, Co/Ta상의 Cu막은 400°C에서 박리되었다.

4) Si/Nb(600Å)/Cu(400Å)구조를 열처리할 때 400과 600°C에서 각각 Cu₃Si와 Cu₂Si가 생성되었다. Nb대신 Co/Nb이중층을 사용할 경우에는 200°C에서 이미 Cu₃Si의 생성이 시작되었다.

5) Nb상의 Cu막은 열처리시 400°C에서 박리되었다.

감사의 글

본 연구는 1995년도 교육부 학술연구조성비(신소재 분야)에 의하여 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Philp Cantania, James P. Doyle, and Jerome J. Cuomo, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A10** (5), 3318 (1992)
2. J.O. Olowolafe and C.J. Mogab, *J. Appl. Phys.*, **72**(9), 4099 (1992)
3. O. Auciello and S. Chevacharoenkul, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A9**(3), 625 (1991)
4. N. Mattoso Filho, C. Achete and F.L. Freire, Jr. *Thin Solid Films*, **220**, 184 (1992)
5. Karen Hollway, Peter M. Fryer, Cyril Cabral, Jr., J. M. E. Harper, P. J. Bailey, and K. H. Kelleher, *J. Appl. Phys.*, **71**(11), 5433 (1992)
6. J.S. Reid, E. Kolawa, T.A. Stephens, J.S. Chen, M.-A. Nicolet, *Conference Proceedings ULSI-VII*, 285 (1992)
7. E. Kolawa, J.S. Chen, J.S. Reid, P.J. Pokela, and M.-A. Nicolet, *J. Appl. Phys.*, **70**(3), 1369 (1991)
8. K. Holloway and P. Fryer, *Mater. Res. Soc. Symp. Proce.*, **181**, 41 (1970)
9. Chin-An Chang, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A8** (5), 3796 (1990)
10. V.M. Donnelly and M.E. Gross, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A11**(1), (1993)