Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers. Vol.11, No.12, pp.1091-1098, 1998

MOCVD 방법으로 증착된 TaN와 무전해도금된 Cu박막 계면의 열적 안정성 연구

논문
11-12-6

Thermal Stability of the Interface between TaN Deposited by MOCVD and Electroless-plated Cu Film

이은주*, 황응림**, 오재응***, 김정식*
(Eun-Joo Lee, Eung-Rim Hwang, Jae-Eung Oh, Jung-Sik Kim)

Abstract

Thermal stability of the electroless deposited Cu thin film was investigated. Cu/TaN/Si multilayer was fabricated by electroless-depositing Cu thin layer on TaN diffusion barrier layer which was deposited by MOCVD on the Si substrate, and was annealed in H_2 ambient to investigate the microstructure of Cu film with a post heat-treatment. Cu thin film with good adhesion was successfully deposited on the surface of the TaN film by electroless deposition with a proper activation treatment and solution control. Microstructural property of the electroless-deposited Cu layer was improved by a post-annealing in the reduced atmosphere of H_2 gas up to 600℃. Thermal stability of Cu/TaN/Si system was maintained up to 600℃ annealing temperature, but the intermediate compounds of Cu-Si were formed above 650℃ because Cu element passed through the TaN layer. On the other hand, thermal stability of the Cu/TaN/Si system in Ar ambient was maintained below 550℃ annealing temperature due to the minimal impurity of O_2 in Ar gas.

Key Words(중요 용어) : Tantalum nitride, Cu interconnect(구리 배선), Electroless Cu deposition(구리 무전해 도금), Thermal stability(열적 안정성)

1. 서 론

지금까지 Al금속이 집적회로 배선재료로서 사용되어 왔으나 집적회로의 설계공정이 고집적화, 고속화, 고성능 및 다기능화가 가속화됨에 따라 기존의 Al 배선재료로는 신뢰성의 문제가 발생하게 되었다. 따라서 낮은 저항 값을 지닌 새로운 배선재료 개발에 관한 연구가 진행되어 그 중에서 현재 Cu박막이 Giga bits DRAM 급 이상의 차세대 반도체소자 배선재료로 기존의 Al박막을 대체할 수 있는 가장 유력한 후보로 떠오르고 있다. Cu는 1.67 $\mu\Omega\cdot$cm의 낮은 비저항 값을 갖고 전자이동(Electromigration, EM) 저항성이 우수하여 금속박막의 단면적이 감소하여도 소자의 동작 및 신뢰성을 유지할 수 있어서 앞으로 Al를 대신할 초고집적회로용 배선재료로서 유망하다[1]. 그러나 Cu가 배선재료로서 실제로 사용되려면 해결 되야 할 문제들이 몇 가지 있으며 그 중에서 우선 선행되어야 할 과제는 Cu의 열적 안

* : 서울시립대학교 재료공학과
(서울시 동대문구 전농동 8-3, Fax:02-215-5863
E-mail : jskim@uoscc.uos.ac.kr)
** : 한양대학교 재료공학과
***: 한양대학교 전자공학과
1998년 8월 17일 접수, 1998년 10월 13일 심사완료

정성을 향상시키는 것이다. Cu는 SiO_2 등의 절연산화막을 쉽게 침투하여, Si 기판내로 확산하여 Cu-Si 화합물을 형성함으로서 MOS capacitor에서 threshold voltage shift 등과 같은 문제를 일으켜 집적회로의 성능저하를 가져온다[2]. 또한 Si기판 내에 침투된 Cu원자들은 에너지 갭내에 불순물 dopant level을 형성하여 charge carrier의 재결합센터와 같이 작용하거나 p-n 접합부위로 이동하여 누설전류의 원인을 일으켜 transistor 작동에 문제를 야기시킬 수 있다[3]. 따라서, Cu 금속이 배선재료로서 이용되려면 Cu의 확산을 막을 수 있는 확산방지막을 개발하는 것이 필요하게 되었다.

이러한 확산장벽 재료로 적용될 수 있는 대표적인 물질로서 지금까지 알려진 것들은 Ta, TaN, W, TiN, Cr, Nb 등을 들 수 있다. 이 중 TiN박막은 기존의 반도체 소자 공정에서 Al배선과 CVD 텅스텐 배선의 확산방지막으로 널리 사용되고 있다. 또한 TaN 박막은 우수한 열적 안정성과 Cu 확산방해 특성을 갖고 있기 때문에 많은 관심을 불러일으키고 있다. 확산방지막의 증착방법으로는 Physical Vapor Deposition(PVD)과 Chemical Vapor Deposition (CVD) 방법 등이 있으며 현재 주로 사용되는 방법은 PVD법의 일종인 sputtering 증착방법이나, 회로의 집적도가 증가하면서 Giga-bit DRAM급 이상에서는 *step coverage*가 급격히 떨어져 충분한 두께의 막을 증착시키는데에는 한계성에 이르고 있다. CVD법은 sputtering법에 비해 step coverage가 우수하며 대량생산이 용이한 장점들을 지니고 있어서 최근 이에 대한 많은 관심과 연구가 활발하게 진행되어 우수한 도포특성의 TiN[4]과 TaN[5,6]의 박막증착에 성공하고 있다. 일반적으로 CVD로 박막을 증착하는 경우, 증착원의 종류에 따라 박막특성이 상당히 다르기 때문에 이에 대한 세심한 연구가 요구된다. 또한 유기금속 증착 원을 이용하여 박막을 증착시킬 때 반응가스의 종류에 따라 박막의 형성에 다양한 형태의 영향을 미치기 때문에 운반 가스와 플라즈마 소오스 가스 종류에 따른 증착특성에 대하여 많은 연구가 진행되어 왔다[7-9]. 그러나, CVD에 의한 TaN 박막 특성은 Sputtering 방법에 의한 증착막보다 우수한 밀착성을 지닌 것으로 나타나고 있으나 Cu 확산에 관한 구체적인 규명은 설명되지 못하고 있다.

Cu의 증착방법으로는 일반적으로 반도체 메모리 소자의 하부전극을 제작하는 방법들을 이용하는데 sputtering, ion beam deposition, Laser induced reflow, CVD, 전기도금 및 무전해도금법 등이 주로 사용되고 있다. 이 중 sputtering 방법이나 ion beam deposition 방법이 널리 쓰이고 있으나 이 경우 형성된 박막이 큰 압축응력을 지니게 되어 hillock형성에 의한 leakage current의 증가를 초래한다. 전해 및 무전해 도금법은 높은 증착속도, 경제성, Cu의 선택적 증착 등의 장점을 지니고 있기 때문에 차세대 고밀도 집적회로의 배선 공정법으로 고려되고 있으나 환경오염 문제가 있다.

본 연구에서는 Pentakis-methyl-amino-tantalum (PEMAT) 유기 금속 증착원을 사용하여 Metal-organic chemical vapor deposition(MOCVD) 방법으로 TaN박막을 Si기판 위에 증착시킨 후 무전해 도금법을 사용하여 Cu금속 배선막을 증착시켰다. 이렇게 준비한 시편을 환원 분위기(H_2 gas)와 비활성 분위기(Ar gas)에서 열처리 시켜서 표준 탐침법, SEM, XRD, AES 등의 분석으로 무전해도금층 Cu의 박막특성 및 Cu/TaN/Si 계의 열적 안정성 및 계면반응 특성을 고찰함으로서 Cu 배선막의 신뢰성을 평가하였다.

2. 실험 방법

p-type (100) Si wafer를 기판으로 사용하여 그 위에 MOCVD법으로 TaN막을 증착 하였다. TaN막을 증착하기 위한 소오스가스로 유기 금속화합물인 PEMAT를 사용하였다. TaN 박막 증착시 반응압력은 1Torr 하에서 수행하였으며, power는 100W로 유지하였다. 캐리어가스로는 Ar을, 반응가스로는 H_2를 사용하였고 적정 TaN 증착온도를 선택하기 위하여 기판온도를 각각 250℃~350℃범위에서 변화시켰다.

MOCVD로 TaN을 증착한 후 그 위에 무전해도금으로 Cu막을 증착하였다. 즉, TaN/Si 시편을 NH_4OH 용액에서 탈지 처리한 후 묽은 $PdCl_2$ 용액으로 활성화 처리를 하였다. 그리고 최종적으로 Copper sulfate를 구리 원으로 하고, formaldehyde를 환원제로 첨가한 도금용액 속에 담가 Cu박막을 도금시켰다. 이때 도금용액은 NaOH를 적당히 첨가시켜 pH가 약 12가 되도록 만들었다. 도금액의 deposition rate는 2.5[㎛/h]이었으며, 도금시에 도금액의 증발로 인한 도금액의 성분 및 pH 변화에 특히 주의하여 도금조건이 변하지 않도록 만들었다. 도금액의 온도와 pH는 도금시 도금 속도에 영향을 주기 때문에 도금액을 일정 온도로 유지하기 위하여 가열 시에 도금용기를 밀폐하였다. 또한 도금전과 도금중에 가열한 도금액 온도를 측정, 확인하여

도금액의 온도가 일정하게 유지되도록 하였다. 이렇게 준비된 Cu/TaN/Si 시편의 온도에 따른 TaN박막의 확산방지특성과 Cu박막의 열적안정성을 평가하기 위하여 확산로를 사용하여 700℃까지 여러 온도구간에서 30분 동안 H_2 분위기와 Ar 분위기에서 열처리시켰다.

열처리시킨 시편의 면저항은 4-point probe를 이용하여 측정하였으며, Scanning Electron Microscopy(SEM)를 이용하여 열처리온도에 따른 박막의 표면을 관찰하였다. 또한, 열처리 온도에 따른 박막의 결정화정도와 생성된 화합물을 알아보기 위해 20° ~ 65° 범위에서 glancing angle X-Ray Diffraction(XRD)로 분석하였다. XRD 분석시 입사각은 5° 이었으며 power는 40kV, 100mA였다. 깊이에 따른 성분의 변화를 알아보기 위해 Auger Electron Spectroscopy(AES) 분석을 하여 시편 내부의 계면반응을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

(1) H_2 분위기에서의 열처리

무전해도금에 의하여 증착된 Cu박막 층은 상온에서 형성되기 때문에 조밀하고 균일한 결정화가 잘 일어나지 않는다. 따라서 적절한 열처리과정을 사용하여 박막의 결정화 및 결정립 성장을 일으켜서 Cu박막의 비저항과 electromigration 등의 신뢰성을 향상시키는 것이 필요하다. 본 실험에서는 Si 기판에 MOCVD에 의해 TaN박막을 확산 방지막으로 약 1000 ~ 2000[Å]정도의 두께로 증착시키고 그 위에 무전해도금에 의하여 Cu막을 증착시킨 Cu/TaN/Si 시편을 열처리 온도에 따라 박막과 계면반응 특성을 분석하였다. MOCVD TaN 박막의 증착시 기판온도를 각각 250[℃], 300[℃], 350[℃]로 하였을 때 측정한 면저항 값을 Fig. 1에 나타내었다. 온도가 증가할수록 박막의 면저항이 감소하고 증착속도는 빨라졌지만, 표면거칠기가 다소 균일하지 못한 특성을 나타냈으며, 또한, 기판온도가 낮은 250℃에서 증착된 TaN 박막은 Cu 무전해도금층이 잘 형성되지 못하였다. 따라서 TaN 박막을 증착시키기 위한 기판온도는 중간온도인 300℃로 택하였다. Fig. 2는 Cu/TaN/Si 시편의 단면에 대한 SEM사진이다.

무전해도금에서 도금액의 온도와 pH에 따라 증착속도가 달라진다. pH가 약 11.8보다 낮을 경우와 12.2 이상인 경우 도금이 되지 않거나 증착속도가 매우 느렸으며, 도금이 되는 경우 Cu박막의 표면이 균일하게 증착되지 않았다. pH가 약 11.8 ~12.2인

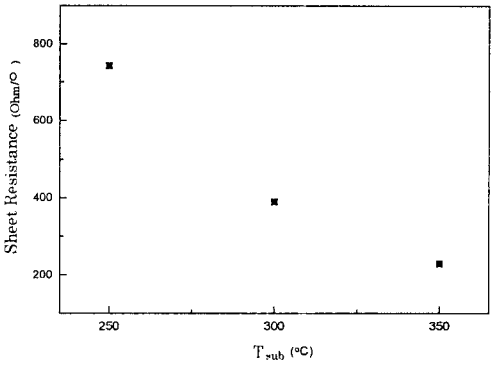


그림 1. 증착 온도에 따른 TaN 박막의 면저항 의존성.

Fig. 1. Dependence of the sheet resistance of the TaN film according to deposition temperature.

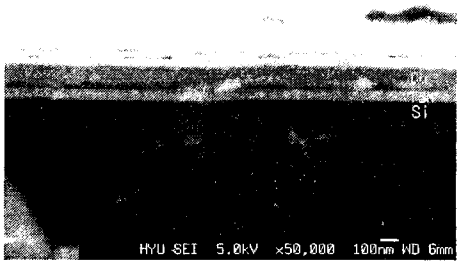
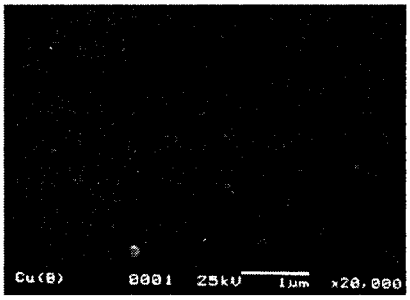


그림 2. As deposited Cu/TaN/Si 구조의 SEM 단면사진.

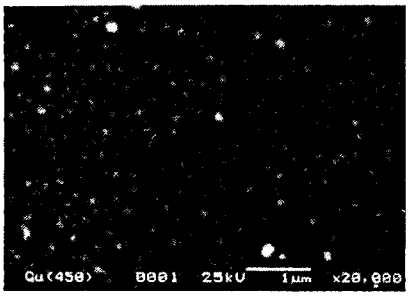
Fig. 2. SEM micrograph for the cross section of as deposited Cu/TaN/Si system.

경우에는 증착표면이 균일하고, 약 2.5[㎛/hr] 정도의 증착속도를 얻을 수 있었다. 또한, 도금액의 온도변화에 따른 도금속도 관계를 관찰한 결과, pH가 12.0일 때 30[℃]이하의 온도에서 도금할 경우 증착속도가 약 1[㎛/hr] 이하로 낮았으며, 32℃에서는 약 2.5㎛/hr로 일정하였다. 도금액의 온도가 약 35℃이상일 경우에는 도금액 내의 기포 발생량이나 속도가 크게 증가하여 증착속도가 빨라지는 것을 볼 수

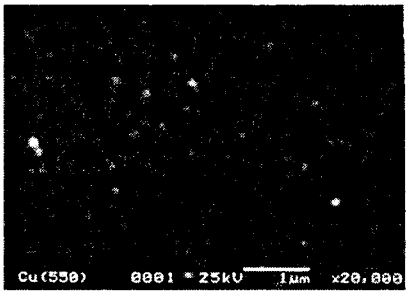
있으며, 온도가 높을 수록 도금액이 불안정하여 도금용기에 도금이 되거나 침전물이 생기기도 한다. 도금액 온도 32℃, pH 12로 증착한 Cu막 표면의 SEM사진을 Fig. 3(a)에 나타내었다. Fig. 3 (b), (c), (d)는 준비된 Cu/TaN/Si 시편을 수소분위기에서 각각 450, 550, 650℃로 열처리한 후 시편의 표면을 SEM으로 관찰한 결과이다. 열처리 온도가 높아지면서 Cu가 하얀 점의 형태로 뚜렷하게 나타나며, 그 크기가 점점 커지는 것을 볼 수 있다. 이것은 열처리함에 따라 Cu의 결정화와 결정립 성장이 일어난다는 것을 보여주고 있다.



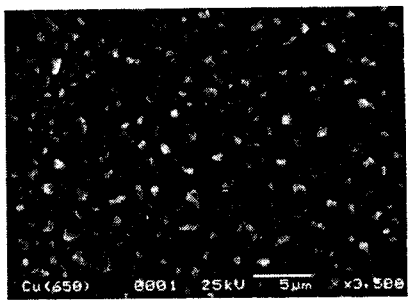
(a)



(b)



(c)



(d)

그림 3. Cu/TaN/Si 구조를 수소 분위기에서 열처리시킨 후 SEM으로 관찰된 무전해도금 Cu 박막의 표면 사진. (a) as-deposited, (b) 450 ℃, (c) 550 ℃, (d) 650 ℃.

Fig. 3. SEM micrographs of surface morphology for the electroless Cu film in Cu/TaN/Si system annealed in H_2 atmosphere. (a) as-deposited, (b) 450 ℃, (c) 550 ℃, (d) 650 ℃.

Fig. 4는 Cu/TaN/Si 구조를 확산로를 사용하여 H_2 분위기에서 30분간 열처리하기 전과 350, 450, 550, 600, 650℃에서 열처리한 후의 XRD 분석결과를 보여 주고 있다. 열처리 전 Cu (111)과 (200) 피크강도들이 열처리 후 증가하는 것으로 보아 열처리에 의하여 Cu의 결정화가 일어났음을 알 수 있다. 이는 앞서 SEM 사진에서 나타난 결정화 현상과 서로 일치하고 있다. Fig. 4에서 보면 열처리 전과 350~600℃까지의 열처리 후에는 Cu 피크와 TaN 피크만 나타났다. 이것으로 보아 600℃까지는 TaN가 Cu 확산에 대한 방지막으로서의 역할을 잘 수행하고 있음을 알 수 있었다. 그러나 650℃에서 열처리한 후에는 Cu_4Si와 Cu_3Si로 보이는 Cu-Si 화합물의 피크가 뚜렷하게 나타나는 것으로 보아 이 열처리 온도에서는 Cu와 Si가 TaN막을 통과한 후 서로 반응하여 Cu-Si 화합물을 형성하였기 때문에 TaN막이 Cu에 대한 확산방지막으로서 역할을 하지 못하는 것으로 결론된다. 좀더 구체적으로 Cu/TaN/Si 구조의 열처리 온도에 따른 계면반응 현상을 분석하기 위하여 AES에 의하여 각 성분들의 depth profile을 분석하였다. Fig. 5은 350, 550, 650℃에서 열처리한 Cu/TaN/Si 구조의 AES분석 결과이다. 350℃와 550℃ 열처리시킨 시편의 경우, 서로 유사한 depth profile을 볼 수 있으며, 이 경우 Cu/TaN/Si 각 층의 경계가 뚜렷한 것으로 보아 Cu/TaN, TaN/Si 계면 사이에 상호반응이 일어나지 않았음을

알 수 있다. 그러나 650℃에서 열처리시킨 시편의 경우에는 이전의 열처리 온도와 매우 다른 profile을 볼 수 있다. Cu가 TaN막으로 확산해 들어가 표면에 TaN층이 나타나고 있으며, Cu/TaN/Si의 각각의 계면이 불 분명함을 볼 수 있다. 또한, Cu가 TaN층을 통과한 후 Si와 반응하여 XRD결과에서 나타난 바와 같이 Cu silicide를 형성하였음을 알 수 있다. 따라서, 이 열처리 온도에서는 TaN막이 Cu와 Si 사이의 확산 방지막으로의 역할을 하지 못함을 알 수 있었다. AES 분석결과에서 TaN층에 탄소나 산소의 존재는 탄소의 경우 소오스 원료의 methyl기나 ethyl기에서 기인한 것으로 예상되며, TaC의 형태로 존재할 가능성이 있다[10]. 또한 source내 불순물이 탈착에 충분한 시간을 갖지 못하였기 때문에 남아있을 수도 있는 것으로 보인다. 산소의 경우에는 시편의 표면 뿐 아니라 내부에도 존재하는 것으로 보아, 밀도가 크지 않은 MOCVD TaN막이 증착된 후 시편의 대기중 노출에 영향을 받은 것으로 생각된다.

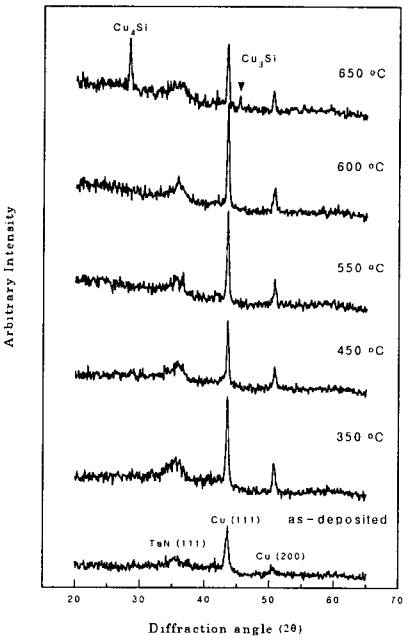


그림 4. H_2 분위기에서 열처리 온도에 따른 Cu/TaN/Si 구조의 XRD spectra.

Fig. 4. XRD spectra of Cu/TaN/Si system according to annealing temperature in hydrogen ambient.

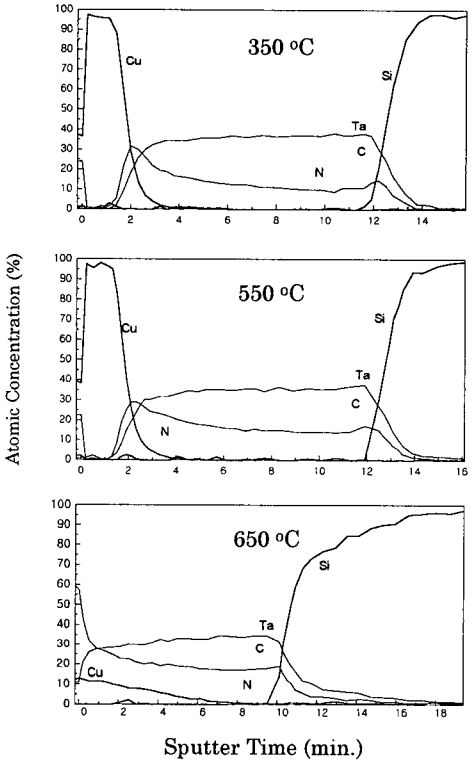


그림 5. H_2 분위기에서 열처리 온도에 따른 Cu/TaN/Si 구조의 AES depth profile.

Fig. 5. AES depth profiles of Cu/TaN/Si system according to annealing temperature in hydrogen ambient

Fig. 6은 Cu/TaN/Si 시편의 열처리 온도에 따른 면저항의 변화를 4-point probe 방법에 의하여 측정한 결과를 보여주고 있다. 450℃~600℃에서 열처리된 시편의 경우 열처리시키지 않은 시편 보다 면저항이 다소 낮아졌으며 이는 열처리에 의한 Cu의 결정화와 결정성장 때문으로 추정된다. 또한, 650℃의 온도에서 열처리된 시편의 경우 면저항이 56[Ω/□]로 급격히 증가한 것은 Fig. 4의 SEM 사진과 Fig. 5의 XRD spectra에서 설명된 바와 같이 절연체인 Cu_4Si와 Cu_3Si 화합물 생성으로 인하여 저항이 급속히 증가한 것으로 분석된다.

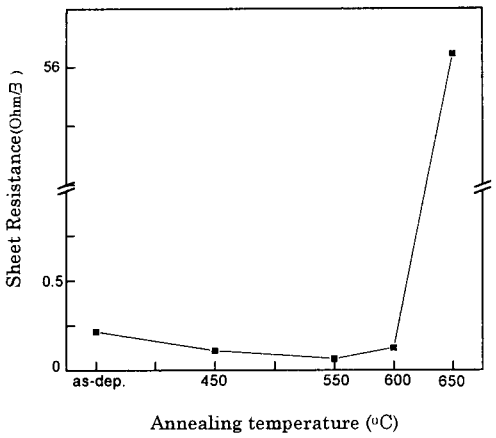
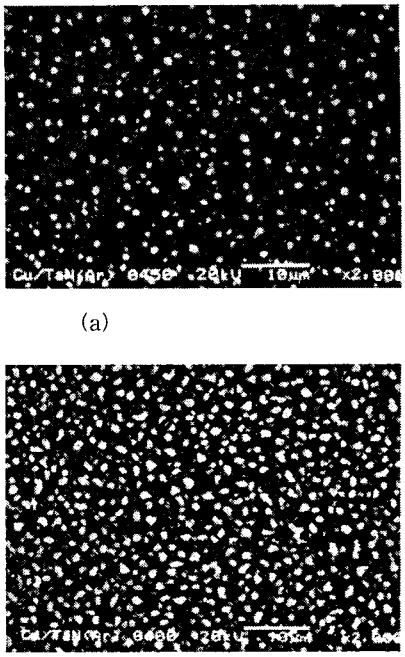


그림 6. 열처리 온도에 따른 Cu/TaN/Si 구조의 면저항 의존성.

Fig. 6. Dependence of the sheet resistance of the Cu/TaN/Si system according to annealing temperature.

(2) Ar 분위기 하에서의 열처리

열처리 분위기에 따른 무전해도금 Cu박막과 Cu/TaN/Si 계면반응 특성을 알아보기 위하여 이전의 환원 분위기 H_2와 달리 비활성 분위기 Ar내에서 Cu/TaN/Si 시편을 열처리시켰다. Ar분위기 내에서 각각 450℃, 600℃ 온도에서 열처리시킨 시편 표면의 SEM 사진을 Fig. 7 (a), (b)에 나타내었다. 여기서 흰 점으로 나타난 것들은 EDS 분석결과 Cu-O 산화물임을 알 수 있었으며, 일반적으로 Ar 가스 내에 미량 존재하는 O_2 불순물과 반응하여 생성된 것으로 분석된다. 사용한 Ar가스를 Yttria-stabilized Zirconia(YSZ) 산소센서로 측정한 결과 약 100 ppm 정도의 O_2 불순물이 존재하였다. 특히 600℃에서 열처리시켰을 경우에 Cu 표면의 절반이 산화되었음을 알 수 있다. Fig. 8은 Ar 분위기에서 서로 다른 온도에서 열처리된 시편의 XRD spectra 이다. 400℃ 이하의 열처리 온도에서는 Cu 피크만 관찰되었으나 550℃에서는 Cu_2O 피크가 나타나는 것으로 보아 열처리 온도가 증가함에 따라 Cu 표면이 Ar가스에 포함된 O_2 불순물과 반응하여 생성되는 Cu_2O 산화물이 현저히 증가함을 알 수 있다. 따라서 Fig. 7의 SEM 사진에서 흰 점으로 나타난 Cu-O 산화물은 Cu_2O임을 알 수 있다



(a)

(b)

그림 7. Cu/TaN/Si 구조를 Ar 분위기에서 열처리시킨 후 SEM으로 관찰된 무전해도금 Cu 박막의 표면 사진. (a) 450 ℃, (b) 600 ℃.

Fig. 7. SEM micrographs of surface morphology for the electroless Cu film in Cu/TaN/Si system annealed in Ar atmosphere. (a) 450 ℃, (b) 600 ℃.

Fig. 9는 Ar 분위기에서 열처리시킨 Cu/TaN/Si 시편을 AES에 의하여 분석한 각 성분의 depth profile이다. 400℃에서 열처리시킨 시편의 경우 Cu, Ta, N, Si의 profile은 열처리되지 않은 시편과 거의 동일하며 Cu/TaN, TaN/Si 계면이 뚜렷하게 구별되어 나타나는 것으로 보아 계면에서 반응이 일어나지 않은 것으로 보인다. 다만 Cu층에서 현저한 산소원자의 증가현상이 나타나는 것으로 보아 Cu-O 산화물이 상당히 생성되었음을 보여주고 있다. 600℃에서 열처리한 시편의 경우에는 Cu/TaN/Si 각 층 계면이 각 원자들간의 상호 확산으로 인하여 명확하지 못하다. 특히 산소원자의 profile은 TaN층을 지나 Si층에 이르기까지 현저히 증가한 것으로 보아 산소의 내부확산 증가로 Cu-O뿐만 아니라 Ta-O, Si-O계의 산화물들이 생성되었음을 알 수 있다. H_2 분위기에서 열처리 시켰을 경우에는 600℃

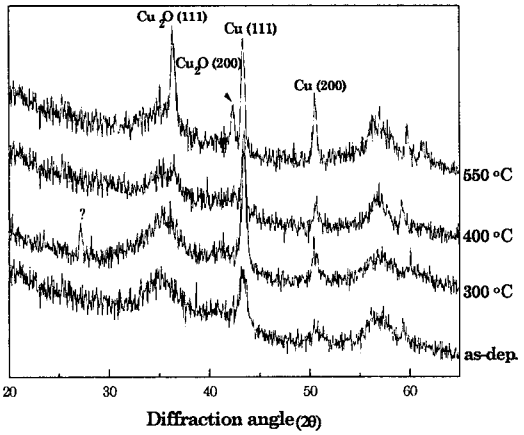


그림 8. Ar 분위기에서 열처리 온도에 따른 Cu/TaN/Si 구조의 XRD spectra.

Fig. 8. XRD spectra for Cu/TaN/Si system according to annealing temperature in Ar ambient.

에서 Cu/TaN/Si의 각 계면에서 반응이 일어나지 않고 안정한 상태를 유지하였으나 Ar 분위기에서 열처리 시켰을 경우에는 600℃에서 이미 Cu가 TaN 확산 방지막 내로 현저하게 확산되었음을 알 수 있다. 따라서 Ar 분위기에서 열처리 시켰을 경우 불순물 산소의 존재로 Cu-O 산화물이 형성되면서 Cu와 Ta의 상호 확산이 촉진된 것으로 분석된다. 이는 다시 말하면, Ta가 Cu 보다 O와의 친화력이 더 크다고 결론을 내릴 수 있을 것이다.

Fig. 10은 Ar 분위기에서 열처리한 Cu/TaN/Si 시편을 4-point probe에 의해 측정한 면저항 값을 나타내고 있다. 300℃에서 열처리된 시편의 면저항 값은 열처리전 시편의 면저항치 보다 다소 낮으며 이는 H_2 분위기에서 열처리된 경우와 마찬가지로 Cu 무전해도금 층의 결정화 및 결정성장 때문인 것으로 분석된다. 400℃ 이상의 열처리 온도에서는 온도가 증가함에 따라 면저항 값이 급속히 증가하게 되며, 이러한 현상은 부도체인 Cu_2O 산화물 생성이 증가하기 때문이다. 이러한 현상은 이미 언급된 SEM 사진과 XRD spectra 분석 결과와 일치하고 있다. 따라서, 비활성 Ar 분위기에서 열처리 될 경우 잔재하고 있는 미량의 O_2 불순물에 의하여 Cu/TaN/Si 계의 열적 신뢰성에 상당한 제한이 뒤따르며, 특히 400℃ 이상이 되면 Cu_2O 산화물 생성에 의하여 배선재료 특성에 매우 나쁜 영향을 줄 것으로 결론된다.

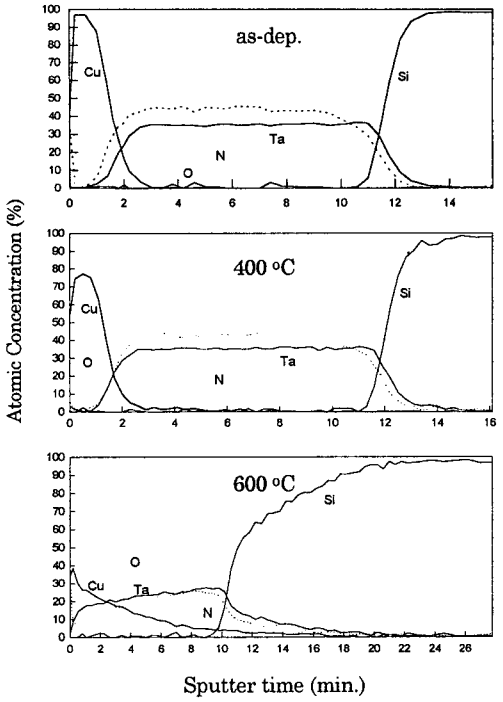


그림 9. Ar 분위기에서 열처리 온도에 따른 Cu/TaN/Si 구조의 AES depth profile.

Fig. 9. AES depth profiles of Cu/TaN/Si system according to annealing temperature in Ar ambient..

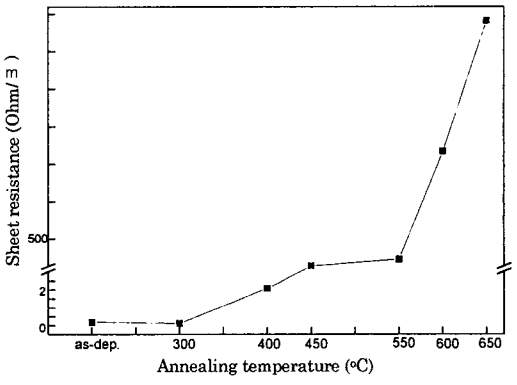


그림 10. 열처리 온도에 따른 Cu/TaN/Si 구조의 면저항 의존성.

Fig. 10. Dependence of the sheet resistance of the Cu/TaN/Si system according to annealing temperature.

4. 결 론

PEMAT source를 사용하여 MOCVD 방법으로 증착시킨 TaN 박막 위에 Cu를 무전해도금에 의하여 성공적으로 증착시킴으로서 집적회로 배선구조 Cu/TaN/Si 다층 박막에 대한 열적 안정성을 고찰하였다. H_2 환원분위기에서 Cu/TaN/Si 시편을 열처리시켰을 때 600℃까지는 계면에서 각 원소들 간의 상호반응이 일어나지 않고 안정한 상태를 유지하였으며 650℃ 이상에서 Cu 원자가 TaN 확산 방지막을 통과하여 Si과 반응하여 계면에서 Cu-Si계 화합물을 형성하였다. 650℃ 이상에서 열처리된 시편의 면저항은 계면에서의 활발한 상호반응이 일어나 생성된 중간 화합물로 인하여 급격히 증가하였다. 따라서, 무전해도금한 Cu/MOCVD TaN/Si 계의 배선재료로서의 열적 안정성에 대한 신뢰성은 H_2 환원 분위기에서 열처리 온도가 약 600℃ 정도까지 우수한 특성을 나타내는 것으로 분석된다. Ar 비활성 분위기에서 열처리된 Cu/TaN/Si 시편의 경우에는 Ar 가스 내에 함유된 O_2 불순물 때문에 열처리 온도가 증가함에 따라 Cu_2O 산화물이 생성되어 Cu 층의 특성이 나빠졌으며 550℃ 이상에서 면저항이 크게 증가되었다. 그리고 미량이지만 Ar 가스내 산소의 존재로 인하여 Cu/TaN/Si 계면에서 Cu와 Ta의 확산이 촉진되는 결과를 가져왔다. 즉, 산화물 Cu_2O가 생성되면서 Cu와 Ta의 확산이 촉진되는 현상이 나타나. H_2 분위기 보다 약 50℃가 더 낮은 온도 600℃ 일 때 이미 TaN 확산방지막 층이 파괴되어 Cu-Si 중간화합물이 생성되었다. 따라서 Ar 분위기에서 열처리시킬 경우 Ar 가스 내에 존재하는 소량의 O_2 불순물로 인하여 Cu/TaN/Si 계면의 열적 안정성이 H_2 분위기 보다 낮은 온도인 550℃ 이하에서 가능하였다.

감사의 글

본 연구는 '97년도 교육부 반도체 분야 학술연구조성비(ISRC 97-E-5011)에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. S. P. Muraka and S. W. Hymes, "Cu Metallization for ULSI and beyond", *Critical Reviews in Solid State and materials Sciences*, vol.20, no.2, 87-174 (1995).
2. J. Li, J. W. Strane, S. W. Russell, S. Q. Hong, J. W. Mayer, T. K. Marais, C. C. Theron, and R. Pretorius, "Observation and predition of first phase formation in binary Cu-metal thin films", *J. Appl. Phys. 72, no. 7,* 2810 (1992).
3. Y. Shacham-Diamand, A. Dedhia, D. Hoffstetter, and W. G. Oldham, *J. Electrochem. Soc. 140,* 2427, (1993).
4. Y. Koubuchi, S. Ishida, M. Sahara, Y. Tangigaki T. Kato, J. Onuki, and M. Suwa, "Effects of Si on electromigration of Al-Cu-Si/TiN layered metallization", *J. Vac. Sci. Technol. B, vol. 10, no. 1,* 143 (1992).
5. M. H. Tsai and S. C. Sun, "Metalorganic chemical vapor deposition of tantalum nitride by tertbutylimidotris (diethylamido) tantalum for advanced metallization", *Appl. Phys. Lett. 67,* 1234 (1995).
6. M. H. Tsai, S. C. Sun, C. E. Tsai, S. H. Chuang and H. T. Chiu, "Comparison of the diffusion barrier properties of chemical-vapordeposited TaN and sputtered TaN between Cu and Si", *J. Appl. Phys. 79 (9),* 6932 (1996).
7. T. Tabuchi, Y. Sawado, K. Uematsu and S. Koshiba, "Application of Penta-Di-Methyl-Amino-Tantalum to a Tantalum Source in Chemical vapor Deposition of Tantalum Oxide Films", *Jpn. J. Appl. Phys., vol.30, no.11B,* L1974 (1991).
8. D.-H. Kim, S.-L. Cho, and J. J. Kim, "Diffusion barrier performance of chemically vapor deposited TiN films prepared using tetakis-dimethyl-amino titanium in the Cu/TiN/Si structure", *Appl. Phys. Lett., vol.69, no.27,* 4182 (1996).
9. T. Oku, M. Uekubo, and M. Murakami, "Diffusion barrier property of TaN between Si and Cu", *Appl. Surf. Sci., vol. 99, no. 4,* 256 (1996).
10. G. S. Sandhu, S. G. Meikle, and T. T. Doan, "Metallorganic chemical vapor deposition of TiN films for advanced metallization", *Appl. Phys. Lett., 62, no.3,* 240 (1993).