

혼합기체 sputtering법으로 증착된 Cu 확산방지막으로의 Ti-Si-N박막의 특성연구

박 상 기 · 이 재 갑

국민대학교 금속재료공학부

A Study of Reactively Sputtered Ti-Si-N Diffusion Barrier for Cu Metallization

Sang Gee Park and Jae Gab Lee

School of Metallurgical and Materials Engineering, Kookmin University, Seoul 136-702

(1998년 9월 23일 받음, 1999년 4월 2일 최종수정본 받음)

초 록 본 연구에서는 $TiSi_2$ 타겟과 Ar/ N_2 의 혼합기체를 사용하여 rf magnetron sputtering 방법으로 증착된 Ti-Si-N 박막의 물리적 성질 및 Cu에 대한 확산 방지막 성질에 대하여 조사하였다. 이 박막의 비저항은 혼합기체내의 질소 기체의 유량이 0%~5%까지 증가함에 따라 358~307941 $\mu\Omega$ -cm로 증가하였다. $TiSi_3N_5$ 박막의 열처리에 따른 결정화는 1000°C에서 이루어 졌으며, XRD 분석을 통해 Si_3N_4 와 TiN상이 검출되었음을 확인하였다. $TiSi_3N_5$ 박막의 Cu에 대한 확산방지 능력은 AES, XRD, Secco etching에 의한 etch pit으로 조사하였으며 N함량이 43~45 at% 일 때 가장 우수하였다. $TiSi_3N_5$ 두께가 100nm에서는 900°C까지 10nm에서는 700°C까지 Cu의 면저항 변화가 관찰되지 않았다. 또한 100nm 두께의 $TiSi_3N_5$ 박막을 600°C에서 진공 열처리한 박막의 확산방지능력은 혼합기체내의 질소기체 분압 5%에서 두드러지게 향상되었다. 조성변화를 위한 Ti층의 첨가는 박막의 비저항을 현저히 낮추었으나 확산방지특성은 조금 나빠진 것으로 나타내었다.

Abstract We have investigated the physical and diffusion barrier property of Ti-Si-N film for Cu metallization. The ternary compound was deposited by using reactive rf magnetron sputtering of a $TiSi_2$ target in an Ar/ N_2 gas mixture. Resistivities of the films were in range of 358 $\mu\Omega$ -cm to 307941 $\mu\Omega$ -cm, and tended to increase with increasing the N_2 /Ar flow rate ratio. The crystallization of the Ti-Si-N compound started to occur at 1000°C with the phases of TiN and Si_3N_4 , identified by using XRD(X-ray Diffractometer). The degree of the crystallization was influenced by the N_2 /Ar flow ratio. The diffusion barrier property of Ti-Si-N film for Cu metallization was determined by AES, XRD and etch pit by secco etching, revealing the failure temperature of 900°C in 43~45% of nitrogen content. In addition, the very thin compound (10 nm) with 43~45% nitrogen content remained stable up to 700°C. Furthermore, thermal treatment in vacuum at 600°C improved the barrier property of the Ti-Si-N film deposited at the N_2 /(Ar+ N_2) ratio of 0.05. The addition of Ti interlayer between Ti-Si-N films caused the drastic decrease of the resistivity with slight degradation of diffusion barrier properties of the compound.

1. 서 론

소자의 집적화가 가속됨에 따라 현저한 감소가 일어나는 배선폭은 RC time delay를 크게 증가시키면서, 소자의 미세화에서 얻어지는 전기적 성능의 향상을 크게 감소시키고 있다. 또한 줄어드는 금속배선 면적은 전류밀도의 증가를 야기시키면서 electromigration 등의 문제를 크게 하고 있다. 이와 같은 문제를 해결하기 위하여 Al보다 낮은 비저항 값을 가지며 보다 높은 electromigration에 대한 저항성을 보이는 Cu배선 재료에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나 Cu는 건식식각 공정에 의한 patterning이 어려운 점과 비교적 낮은 온도에서도 Si과 SiO_2 쪽으로의 확산이 매우 빠르게 진행되는 것이^{1,2)} 문제점으로 대두되고 있다. 차세대 집적회로로 Cu배선 적용에 대한 노력이 활발히 진행되면서 최근에 patterning에 대한 문제는 CMP(chemi-

cal mechanical polishing)³⁾를 이용한 damascene 공정 연구되고 있다. 또한 0.18 μm 이하의 design rule을 가지는 차세대 배선재료로 Cu를 적용시키기 위해서는 20nm 이하의 확산 방지막으로 600°C 정도의 파괴온도를 가지는 재료 개발이 요구되고 있다. 확산 방지막은 좋은 확산 방지 능력 뿐 아니라 Cu와 산화막 층에 대한 접착력이 우수하여야 하며 결정립은 Cu의 확산의 경로^{4~6)}로 제공되므로 높은 온도에서도 비정질 구조를 유지하여야 한다.

현재까지 연구된 바에 의하면 (Ti,W,Mo,Ta)-Si-N의 삼원계 화합물이 가장 효율적인 것^{7~10)}으로 알려져 있다. 본 연구에서는 이 중에서 $TiSi_2$ 타겟을 이용한 Ti-Si-N 박막에 대하여 연구하였으며 질소 기체의 분압 따른 박막내의 조성변화, 미세조직, 결정화, 및 비저항과 확산방지 능력과 Ti, Si의 조성변화를 위한 $TiSi_3N_5$ 사이에 Ti층의 첨가, target의 변화에 대해 조사하였다.

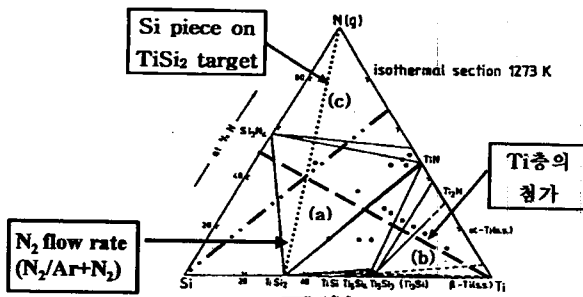


Fig. 1. Ti-Si-N ternary phase diagram at 1000°C.

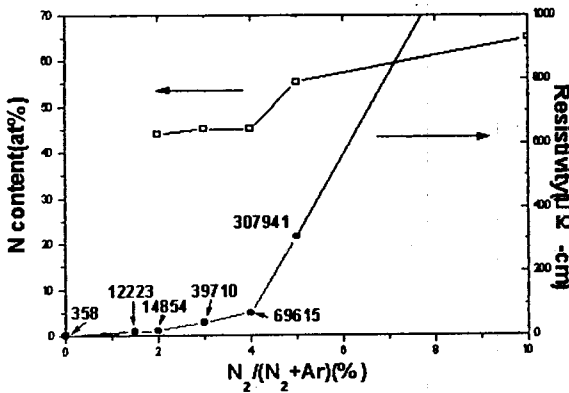


Fig. 2. N₂ ratio effects on the resistivity and N contents of TiSi₂-N₂ films.

2. 실험 방법

본 실험에서는 P-type (100) Si기판 위에, TiSi₂ target 을 이용하여 Ar/N₂ 혼합기체에 의한 reactive sputtering 으로 Ti-Si-N박막을 증착하였다. 초기 진공도는 2×10⁻⁶ Torr (2.67×10⁻⁴Pa) 였으며, 공정압력은 6mTorr (0.8Pa) 였고, rf power는 150W 에서 증착을 실시하였다. 또한 Ti-Si-N박막과 Cu에 대한 확산방지 능력을 비교하기 위하여 TiN을 DC power를 이용하여 reactive sputtering 방법으로 증착하였다. Ti-Si-N박막은 두께를 100, 50, 25, 10nm로, 확산방지능력 실험을 위한 시편은 진공을 유지한 상태에서 Cu(300nm)를 DC magnetron sputter를 이용하여 증착하였다. 상변화 관찰과 확산 방지 능력 시험을 위한 열처리에는 5×10⁻⁶Torr (6.67×10⁻⁴Pa)의 진공도에서 400~1000°C까지 30분간 실시하였다.

TiSi₂ target을 이용한 박막의 N의 조성변화는 Ar+N₂의 혼합기체내의 N₂ 기체의 분압 조절로 그림 1 (line a) 과 같은 변화를 시도 하였으며 Ti의 함량변화(그림 1 line b) 는 Ti-Si-N사이의 Ti층의 첨가로, Si의 함량변화(그림 1 line c) 는 증착시 target위에 Si piece를 첨가하여 증착하는 방법을 사용하였다.

박막의 면저항 변화는 four point probe를 사용하여 측정하였고, 박막의 두께는 Surface Profilometer를 사용하여 측정하여 박막의 비저항을 구하였으며, 열처리에 따른

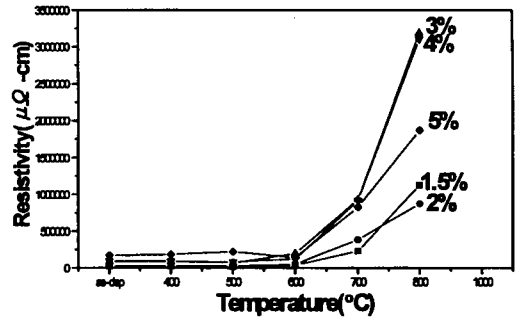


Fig. 3. Resistivities of Ti-Si-N films vacuum annealed at different temperature.

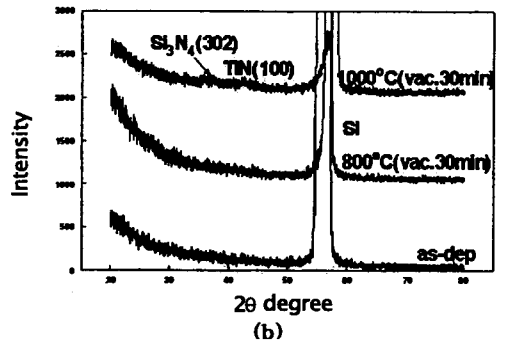
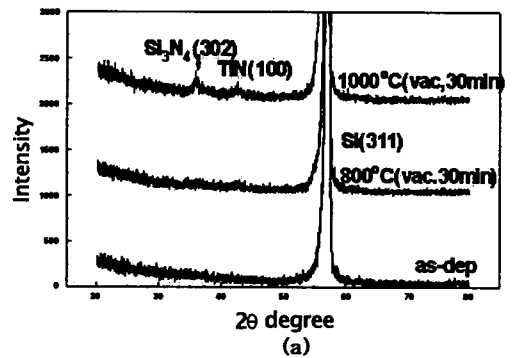


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of Ti-Si-N films annealed at different temperature (a) N₂ flow rate ratio 3% (b) N₂ flow rate ratio 5%.

상변화는 XRD (X-ray diffractometer) 에 의해 조사되었다. 확산거동과 조성변화는 AES (Auger electron spectroscopy), RBS (Rutherford backscattering spectrometry) 를 사용하여 관찰하였고 박막의 표면상태와 secco etching에 의한 etch pit 관찰¹¹⁾은 SEM (Scanning electron microscope) 을 통해 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

물리적 성질

그림 2는 TiSi₂ target으로 증착된 Ti-Si-N박막의 질소 분압에 따른 비저항 값의 변화와 N함량변화를 조사한 결과이다. 그림과 같이 유량 증가에 따라 비저항값은 증가하였

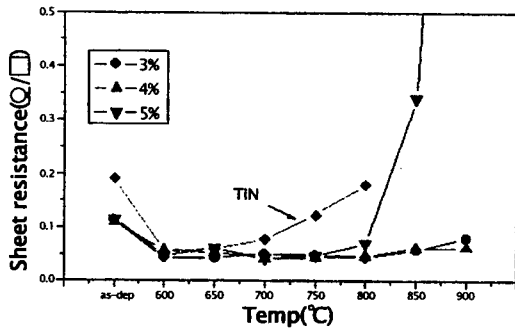
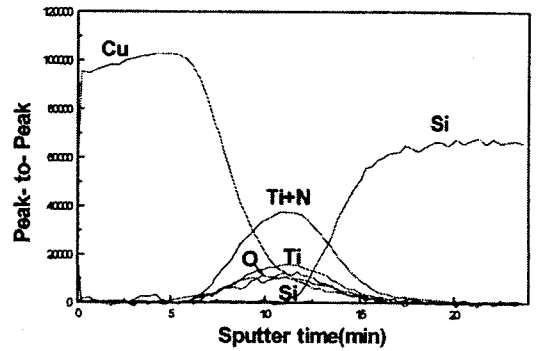
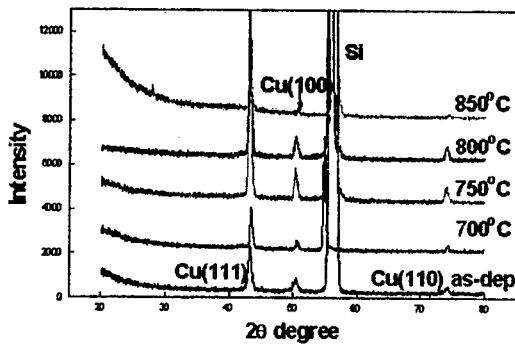


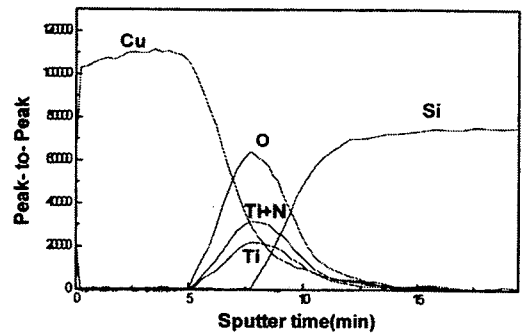
Fig. 5. R_s variation of Cu(300nm)/TiSi₃N_x(100nm)/Si as a function of annealing temperature.



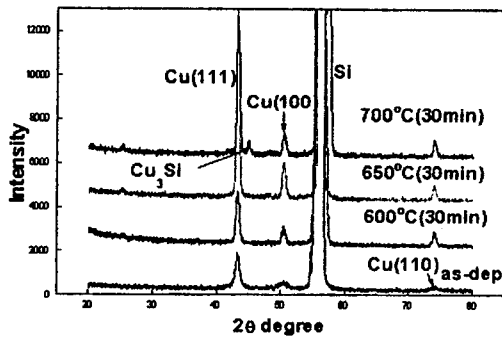
(a)



(a)



(b)



(b)

Fig. 6. XRD spectra of (a) Cu(300nm)/TiSi₃N_x(100nm)/Si (b)Cu(300nm)/TiN(100nm)/Si annealed at different temperatures

다. 이는 혼합기체 내의 질소 분압의 증가에 따라 박막내의 질소 함량이 증가하였기 때문이고 또한 TiSi₂ target을 사용함에 의해 Si에 대한 Ti의 비가 0.5로 박막내의 Ti의 양이 적으므로 전체적으로 높은 비저항을 나타냈다. 질소 기체 유량에 따른 N함량변화는 AES, RBS를 통해 조사하였는데 그림 2와 같이 적은 양의 질소기체 유량에 대해서도 N의 함량은 매우 높았으며 혼합기체 (Ar+N₂) 내의 질소 분압 10% 정도에서 N의 함량은 포화상태에 도달한 것으로 보인다.

Ti-Si-N박막의 열처리에 따른 비저항 변화는 그림 3에 나타나 있는데 일률적으로 700°C 열처리 후 비저항 값이 증가했으며 특히 혼합기체내의 질소 분압이 3~4%에서 높은 비율로 증가하였다. 열처리에 따른 비저항 값의 변화는

Fig. 7. AES depth profile of (a) Cu(300nm)/TiSi₃N_x(100nm)/Si (800°C, 30min in vacuum) (b)Cu(300nm)/TiN(100nm)/Si(650°C, 30min in vacuum).

박막내의 상변화에 따른 것으로 생각되며 질소 분압 3~4%에서 활발히 진행되는 것으로 보인다. 상변화 조사를 위해 위의 시편에 대해 XRD 분석을 실시하였는데 그림 4에서처럼 XRD에 의한 결정화는 1000°C에서 Si₃N₄, TiN peak이 검출되었다. 이는 as-dep 상태에서의 비정질 구조가 700°C 열처리 후 XRD로 검출이 불가능한 미세한 결정화가 일어나고 1000°C에서 이들 상들이 성장하여 XRD분석에 의해 검출된 것으로 보인다. 따라서 열처리에 따른 비저항의 증가는 Si₃N₄상 때문인 것으로 생각된다.

확산 방지 특성

그림 5는 Cu(300nm)/TiSi₃N_x(100nm)/Si와 Cu(300nm)/TiN(100nm)/Si구조의 열처리에 따른 면저항 값의 변화이다. 600°C 열처리 후에 감소되는 면저항 값은 Cu의 결정립 성장과 결합의 감소에 기인되는 것으로 이해되고 있으며, 결정립 성장은 SEM image로 확인할 수 있었다. Cu/TiN/Si 구조는 700°C부터 면저항 증가가 관찰되는데 이것은 TiN의 확산 방지 능력의 상실에 의한 Cu확산에 기인한다. 이에 비해 혼합기체내의 질소기체 분압이 2, 3, 4%인 Cu/TiSi₃N_x/Si 구조에서는 900°C까지 비저항 증가가 관찰되지 않았다. 이 시편을 XRD 분석결과 그림 6과 같이 방지막으로 TiN을 사용한 시편에서는 700°C에서 Cu₃Si 상이 검출되었는데 이는 TiN과 Si계면에 Cu의 확산

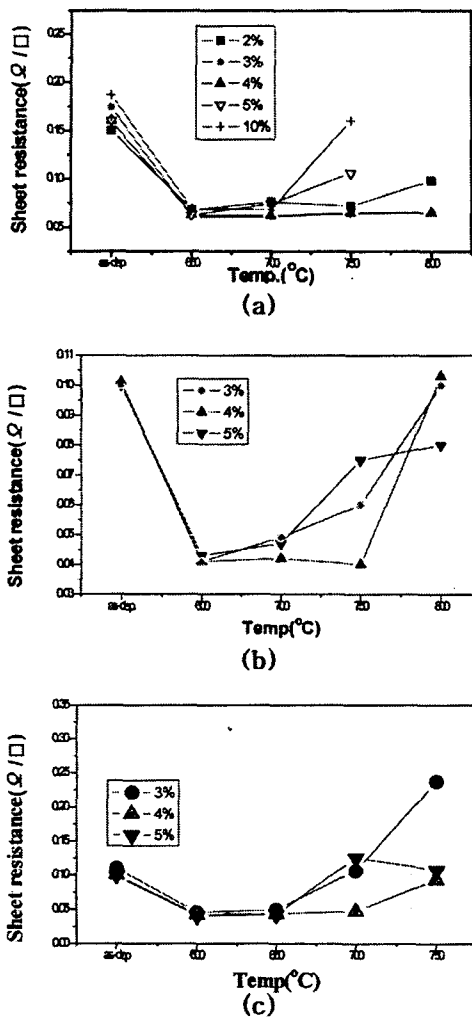


Fig. 8. R_s variation of Cu/TiSi_xN_y/Si as a function of annealing temperature (a) TiSi_xN_y(50nm) (b) TiSi_xN_y(25nm) (c) TiSi_xN_y(10nm).

으로 인해 열처리에 따른 Si과의 반응으로 생성된 것이다. 확산방지막으로 TiSi_xN_y의 시편에서는 800°C까지는 Cu와 Si peak 이외에 어떠한 상도 검출되지 않았다. 그림 7은 이들 시편에 대한 AES 분석 결과들이다. AES 분석결과 알 수 있는 바와 같이 Cu/TiN/Si 구조에서는 650°C에서 상당한 Cu의 확산이 일어나고 있다. 그러나 Cu/TiSi_xN_y/Si 구조에서는 800°C의 높은 온도에서도 Cu가 Si쪽으로 매우 적은 양이 확산된 것으로 관찰되고 있어 확산 억제 능력이 크게 향상되었음을 알 수 있다.

그림 8은 TiSi_xN_y의 두께 감소와 열처리에 따른 Cu/TiSi_xN_y/Si 구조의 면저항 값의 변화를 조사한 것이다. 두께가 50nm인 TiSi_xN_y 박막은 혼합기체내의 질소 분압 3, 4%에서는 800°C까지 면저항 변화가 관찰되지 않았으며 25nm와 10nm에서는 각각 750°C와 700°C까지는 혼합기체내의 질소 분압 4%에서는 면저항 증가가 일어나지 않았다. 이는 두께가 감소함에 따라 확산방지능력이 저하됨을 알 수 있으나, 얇은 두께에서도 좋은 확산방지능력을 나타내었다.

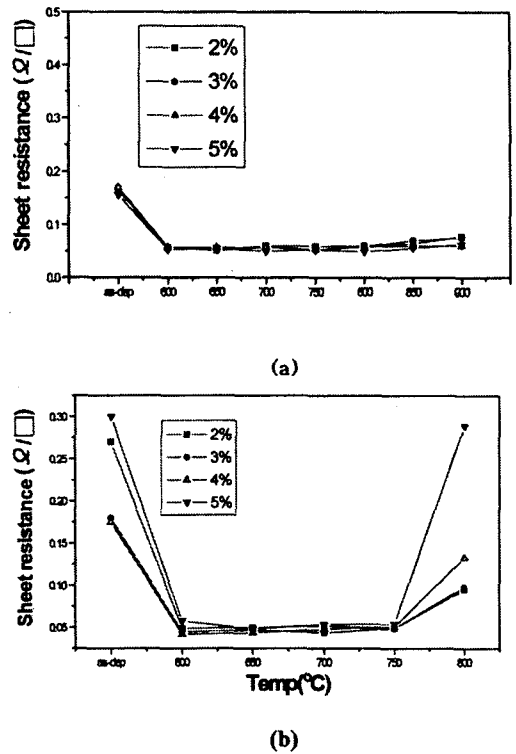


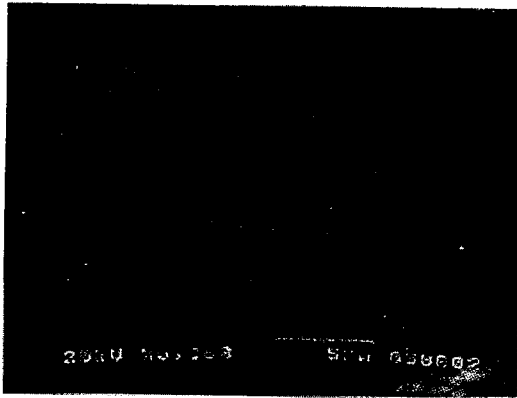
Fig. 9. TiSi_xN_y vacuum preannealing(600°C, 30min) effect of diffusion barrier properties (a)100nm TiSi_xN_y, (b)25nm TiSi_xN_y.

진공열처리 효과

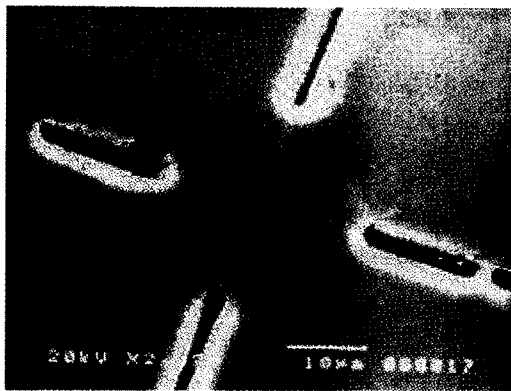
그림 9은 100, 25nm두께의 TiSi_xN_y 박막을 600°C에서 전열처리 후 Cu를 증착하여 열처리한 후 면저항 변화를 나타낸 것인데 두께가 100nm인 박막에서는 그림 6과는 달리 혼합기체내의 질소분압 5%에서 면저항 증가가 나타나지 않았고 25nm인 박막에서도 확산방지능력이 향상되었다. 이것은 Si 표면에서 결합이 우선적으로 부식되는 secco etching¹¹⁾을 통한 etch pit결과에서 확인할 수 있는데 그림 10를 보면 전 열처리를 하지 않은 경우 800°C 열처리 시 Si에 Cu의 확산에 의한 결합이 발견되었으나, 전 열처리한 시편에서는 800°C 열처리 후에는 Si 표면에 결합을 찾을 수 없었다.

Ti과 Si의 조성변화

Ti의 조성변화를 위해 그림 1에서 보듯이 Ti층을 TiSi_xN_y층 사이에 첨가하여 전체 박막의 두께를 100nm로 만들었다. 이와 같은 구조에서는 열처리 온도가 증가함에 따라 첨가된 Ti층이 TiSi_xN_y과 반응하여 새로운 상이 형성되고 반응하지 않은 Ti의 결정성장으로 비저항 값이 감소(그림 11)하였다. 이것은 그림 12의 TiSi_xN_y/Ti/TiSi_xN_y와 TiSi_xN_y/Ti/TiSi_xN_y/Ti/TiSi_xN_y 시편의 열처리에 따른 XRD분석 결과로써 확인할 수 있는데, 800°C 열처리 후 TiN상이 검출되었으며 1000°C 열처리 시에는 TiN의 결정이 성장하였음을 볼 수 있다. 그림 13은 TiSi_xN_y/Ti/TiSi_xN_y으로 시편의 800°C에서의 열처리 전과 후의 AES분석 결과로써 열처리 후에 Ti이 계면으로 확산되고 계면의 산소가 Ti쪽으로 확산된 것으로 보아 계면에서 산소 고용도가 낮은



(a)



(b)

Fig. 10. SEM image of Si surface secco etched of Cu/TiSi₃N₄/Si annealed at 800°C (a) without preannealing(N₂ flow rate ratio: 5%) (b) 600°C preannealing(N₂ flow rate ratio: 5%).

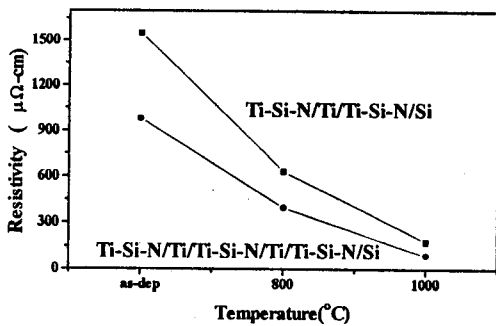
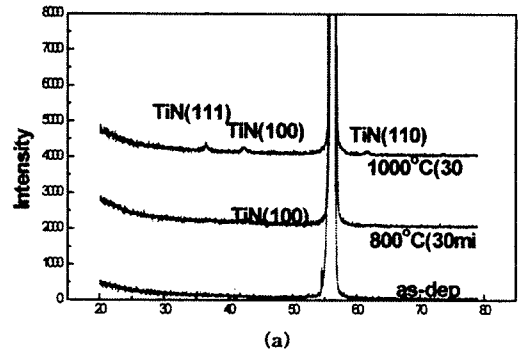


Fig. 11. Ti layer effect on TiSi₃N₄ resistivity.

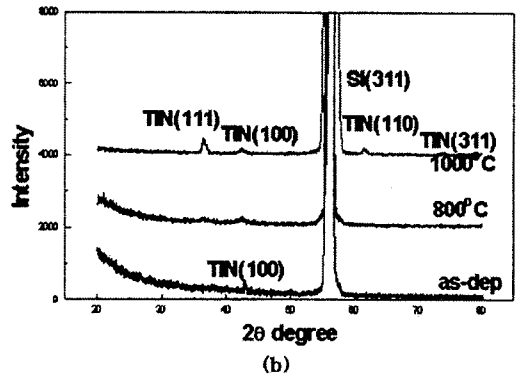
TiSi₃가 형성되어 snowplowing 효과¹²⁾가 나타난 것으로 판단된다.

TiSi₃N₄/Ti/TiSi₃N₄/Si을 800°C에서 전열처리 후 Cu를 증착하여 열처리에 따른 면저항 값의 변화는 그림 14에서와 같이 800°C까지는 면저항 변화가 나타나지 않았다.

Si의 조성변화를 위해 target위에 (100) Si wafer 조각을 올리고 증착한 시편은 같은 조건에서 Si 조각을 올리지 않고 증착한 시편보다 비저항이 높게 나타났으며 열처리에 따른 XRD분석에서는 마찬가지로 1000°C 열처리후 Si₃N₄와 TiN 상이 검출되었다.

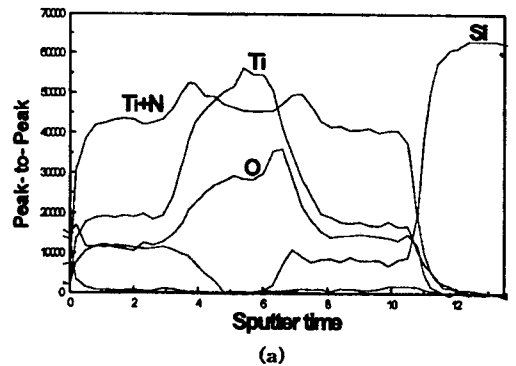


(a)

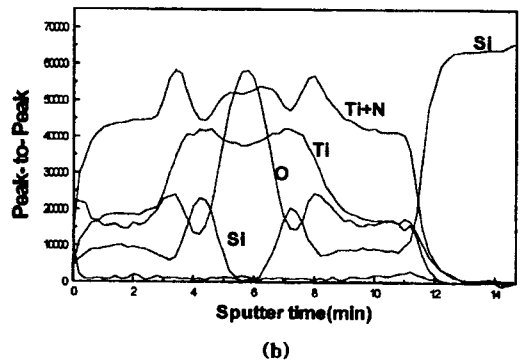


(b)

Fig. 12. X-ray diffraction patterns of multi layer annealed at different temperatures (a) TiSi₃N₄/Ti/TiSi₃N₄, (b) TiSi₃N₄/Ti/TiSi₃N₄/Ti/TiSi₃N₄.



(a)



(b)

Fig. 13. AES depth profile of TiSi₃N₄/Ti/TiSi₃N₄(100nm) (a) as-dep. (b) annealed at 800°C for 30min in vacuum.

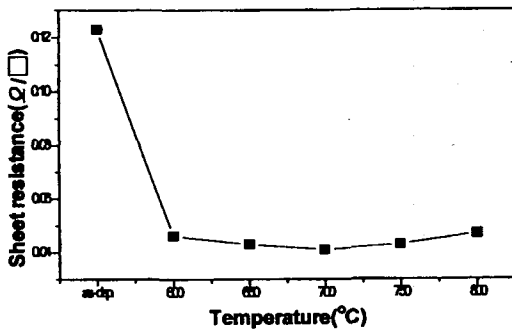


Fig. 14. R_s variation of Cu/TiSi₃N₄/Ti/TiSi₃N₄(100nm)/Si as a function of annealing temperature.

4. 결 론

Cu에 대한 확산 방지막으로 가장 좋은 특성을 가진 것으로 알려진 (Ti, Mo, W, Ta)-Si-N 3원계 화합물 중에 reactive sputtering법으로 증착된 Ti-Si-N박막에 대하여 조사하였다. 박막증착시에 혼합기체내의 질소 분압이 증가할수록 박막내의 N의 함량은 증가하였으며 질소분압 10% 정도에서 박막내의 N의 함량은 포화상태에 도달하였다. 박막은 800°C까지 물리적, 화학적으로 안정성을 보였으며 1000°C에서 검출된 Si₃N₄의 상은 열처리에 따라 박막의 비저항을 높이는 결과를 나타냈다. Cu에 대한 확산 방지 능력은 박막내의 N의 함량에 따라 차이를 보였으며 N의 함량이 40~45% (질소 분압 : 2~4%)에서 가장 우수한 특성을 보였으며 두께가 100nm에서의 파괴 온도는 850°C 이상으로 나타내었다. 방지막의 두께가 감소함에 따라 확산 방지 온도도 감소하였지만 비교적 좋은 특성을 보였다.

600°C에서 30분간 전 열처리에 의한 TiSi₃N₄박막의 확산방지 특성은 질소 분압 5%에서 현저히 향상되는 결과가 나타내었고, 박막의 확산방지 특성은 질소분압에 따라 안정되는 것으로 보였고 전 열처리로 인해 박막의 치밀화에 기인하는 것으로 생각된다.

Ti 조성변화를 위한 Ti층의 첨가로 비저항이 현저히 감소하였으며 800°C 열처리 후에는 TiSi₃와 TiN상이 형성되

었다. Cu에 대한 확산 방지 능력은 TiSi₃N₄만으로 이루어진 것과 비교해 감소하는 경향을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. A. S. Grove, "Physics and technology of semiconductor devices," p.40.
2. J. D. McBrayer, "Diffusion of metals in silicon dioxide," DARPA, MDA 901-82-k-0412, 1983.
3. H. Hirabayashi, H. Kaneko, N. Hayasaka, M. Higuchi, Y. Mase, and J. Ooshima in "Extended Abstracts of 42nd Spring Meeting," Tokai University, 1995 (The Japan Society of Applied Physics and Related Societies) p.811.
4. J. O. Olowolafe, Jian Li, and J. W. Mayer, Appl. Phys. Lett. **58**, 469 (1991).
5. B. Arcot, S. P. Murarck, L. A. Clevenger, Q. Z. Hong, W. Ziegler, and J. M. E. Harper, J. Appl. Phys. **76** (9), 5161 (1994).
6. K. V. Guinn, V. M. Donnelly, M. E. Gross, F. A. Baiocchi, I. Petrov, and J. Appl. Phys. **68** (10), 5176 (1990).
7. T. Iijima, Y. Shimooka, G. Minamihaba, T. Kawanoue and H. Tamura, VMIC Conference 1996 ISMIC, 106/96/0168 (c).
8. X. Sun, J. S. Reid, E. Kolawa, and M-A. Nicolet, J. Appl. Phys, vol. **81** (2) 15 January 656 (1997).
9. E. Kolawa, J. M. Molarius, C. W. Nieh, and M-A. Nicolet, J. Vac. Sci. Technol. A **8** (3), May/Jun 3006 (1990).
10. A. Hirata, T. Hosoya, K. Machida, H. Takaoka, and H. Akiya, J. Electrochem. Soc., **143** (11), November 3747 (1996).
11. S. Wolf and R. N. Tauger, "Silicon Processing for the VLSI Era," **1**, p.553.
12. S. Wolf, "Silicon Processing for the VLSI Era," **2**, p.147.