

## ULSI용 Electroplating Cu 박막의 미세조직 연구

박윤창 · 송세안 · 윤종림\* · 김영욱\*

삼성종합기술원 분석연구실, \*삼성전자(주) System LSI사업팀 CPU기술1팀  
(2000년 2월 28일 접수)

### Microstructural investigation of the electroplating Cu thin films for ULSI application

Yun-Chang Park, Se Ahn Song, Jung-Lim Yoon\* and Young-Wug Kim\*

Analytical Engineering Lab, Samsung Advanced Institute of Technology, Suwon, 440-600, Korea

\*CPU Technology 1 Team, System LSI Business, Samsung Electronics, Suwon, Korea

(Received February 28, 2000)

**요 약** - electroplating(EP)법을 이용하여 ULSI용 Cu 박막을 제조하였다. seed Cu는 sputtering으로 증착 하였으며, 확산방지막으로 TaN를 사용하였다. 제작된 EP Cu 박막은 seed Cu의 영향으로 열처리 조건에 관계없이 Cu(111) 방향으로 강하게 우선 배향 하였다. 열처리 온도와 시간이 증가함에 따라 Cu 박막의 미세조직이 non-columnar structure에서 약 2배 이상 결정립 성장하여 columnar structure로 바뀌었으며, 또한 as-deposit시 관찰되었던 stacking fault, twin, dislocation 등이 상당히 줄어드는 것이 관찰되었다. Cu의 확산에 의하여 생기는 copper-silicide는 관찰할 수 없었으며, 이것은 두께 45nm의 TaN막이 450°C, 30분 열처리시 확산방지막으로 충분한 역할을 한 것으로 판단된다. Cu(111)우선 배향과 열처리에 의한 결정립 성장 및 defect 감소는 Cu 박막의 결정립계에서 발생하는 electromigration 현상을 상당히 줄일 수 있을 것으로 판단된다.

**Abstract** - Electroplating Cu was deposited on Si(100) wafer after seed Cu was deposited by sputtering first. TaN was deposited as a diffusion barrier before depositing the seed Cu. Electroplating Cu thin films show highly (111)-oriented microstructure for both before and after annealing at 450°C for 30min and no copper silicide was detected in the same samples, which indicates that TaN barrier layer blocks well the Cu diffusion into silicon substrate. After annealing the electroplating Cu film up to 450°C, the Cu film became columnar from non-columnar, its grain size became larger about two times, and also defects density of stacking faults, twins and dislocations decreased greatly. Thus the heat treatment will improve significantly electromigration property caused by the grain boundary in the Cu thin films.

## 1. 서 론

반도체 산업의 발달에 따라 소자의 보다 빠른 동작 속도와 큰 집적도를 갖은 ULSI 구조를 얻기 위해, 새로운 금속배선 재료가 요구되고 있다. 기존의 금속 배선인 Al 및 Al 합금은 비교적 낮은 비저항과 박막형성의 용이함으로 인하여 현재까지 금속배선 재료로 사용되고 있으나, 고집적화에 따라 RC time delay와 electromigration의 문제점을 들어내었다 [1]. 이러한 문제를 해결할 새로운 배선 재료로 Al 보다 낮은 비저항을 가지며, 우수한 electromigration 저항성을 갖는 Cu

금속배선 재료가 유력시 되고 있다 [2, 3]. 그러나, Cu 배선재료가 금속배선재료로 사용되기 위해서는 적합한 증착법, 우선배향, 결정립도, 후열처리에 의한 Cu 박막의 특성향상 [4-6], Cu의 Si 내부로의 확산 방지 등이 해결되어야 한다 [7-9].

Cu 박막 증착 방법으로는 MOCVD, PECVD, sputtering, electroplating, electroless plating 등 다양한 증착법들이 개발되어있다. sputtering 법은 현재 가장 잘 확립된 기술이지만, step coverage에 다소 문제가 있으며, CVD법은 양호한 step coverage 특성을 갖고 있으나, 장치구조의 복잡함, 고가의 원료가스, 챔버 내부

cleaning 등이 문제점이 있다. 한편, electroplating 법은 프로세스 코스트가 저렴하고, step coverage(A/R = 4.0)가 양호한 장점을 갖고 있으나, 도금의 seed 층 형성을 위한 추가기술이 필요하며, 막 기본특성 및 신뢰성의 기본 데이터가 부족한 상태이다 [10-13].

본 연구에서는 step coverage가 양호한 장점을 갖는 electroplating 법으로 Cu막을 형성하여, Cu 박막의 기본 특성을 미세구조적 관점에서 고찰하였다. 또한 Cu배선재료의 비저항 감소 및 electromigration 특성 향상을 위해, 열처리 온도에 따른 Cu 박막의 우선 배향 및 미세조직, TaN 확산방지막의 열적 안정성에 대하여 TEM 및 기타분석 장비를 이용하여 분석하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험에서는 Si(100) 웨이퍼를 기판으로 사용하였으며, 각층은 Si wafer/SiO<sub>2</sub>/TaN/seed Cu/EP Cu/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> 순으로 증착 하였다. Cu와 Si과의 상호확산을 방지하기 위하여 확산방지막으로 TaN 박막을 reactive sputtering 방법으로 45 nm를 증착 하였으며, EP Cu 박막의 방향성 및 접착성을 향상 시키기 위해 sputtering으로 seed Cu 형성한 후, electroplating 방법으로 Cu 박막을 증착하였다. 또한 seed Cu 만으로 된 박막을 제조하여 seed Cu+EP Cu로 된 박막과 그 특성을 비교 하였다. electroplating은 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, CuSO<sub>4</sub>, additive를 사용하여 DC pulse로 7A의 전류를 흘려주어 증착 하였다.

제작 완료된 박막은 N<sub>2</sub> 분위기에서 200°C 120 min 및 450°C 60 min의 조건에서 열처리를 하였다. 각 시편의 증착조건 및 열처리 조건은 표 1에 표시하였다.

X선 회절 분석에는 Cu K $\alpha$ (0.1542 nm) 단색광을 사용하였으며, X-ray tube의 전압과 전류를 각각 40

KV, 30 mA로 고정시켰다.  $\theta$ -2 $\theta$  scan mode를 사용하여, 2 $\theta$ 를 10°에서 90°까지, scan speed를 1.2 deg/min으로 scan 하여 회절 패턴을 얻었다.

Cross-sectional TEM(XTEM) 및 plan-view TEM 분석에는 가속전압 300 KV의 HITACH H9000NA를 사용하였고, bright field image로 관찰하였다. cross-sectional TEM 시편은 polishing, dimpling, ion beam milling 순으로 제작하였으며, plan-view TEM 시편은 다층박막의 중간에 Cu 박막이 존재하기 때문에, Si 기판쪽에서 dimpling 후 PIPS(GATAN)를 사용하여 Cu 박막이 나올 때 까지 양쪽에서 ion beam milling 하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1. Cu 박막의 결정학적 특성

그림 1은 seed Cu+EP Cu의 XRD 회절패턴이며, 그림 2는 seed(sputter) Cu만으로 된 Cu 박막의 XRD 회절 패턴이다. 그림 1, 2를 전체적으로 볼 때, 열처리 및 Cu 박막의 증착법에 관계없이 Cu(111) peak가 강하게 나타남을 관찰 할 수 있었다. powder diffraction의 경우 Cu(111)과 (200)의 강도비가 100:50 정도인 것에 비하여, 본 실험에서 제작된 Cu 박막의 강도비는 대략 100:1로 (111) 방향으로 강하게 우선 방향한 것이 관찰된다.

그림 2의 seed Cu만으로 구성된 박막은 강한 Cu(111) peak와, 약한 (200) peak가 관찰되었으나, 그림 1의 seed Cu+EP Cu로 구성된 박막은 강한 Cu(111) peak, 약한 (200) peak 및 seed Cu에서는 발견되지 않는 약한 Cu(220) peak가 관찰되었다. 이것은 Cu 박막 증착법의 차이에 의한 것으로 판단되며, sputtering에 의한 Cu(seed Cu) 증착이 electroplating 증착법보다 Cu(111) 우선 성장에 유리함을 보여주는 것으로

표 1. The conditions of deposition and annealing of Cu thin films deposited on Si(100) wafers.

wafer No.	SiO <sub>2</sub>	TaN	Seed Cu	EP Cu	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub>	Annealing
01					O	O	450°C, N <sub>2</sub> , 60 min
02			150 nm	1000 nm	O	O	200°C, N <sub>2</sub> , 120 min
03					O	O	As-deposit
04	600nm	45nm			X	X	As-deposit
05					O	O	450°C, N <sub>2</sub> , 60 min
06			300 nm	X	O	O	200°C, N <sub>2</sub> , 120 min
07					O	O	As-deposit
08					O	O	As-deposit

Note: O means the layer was deposited, X means the layer was not deposited.

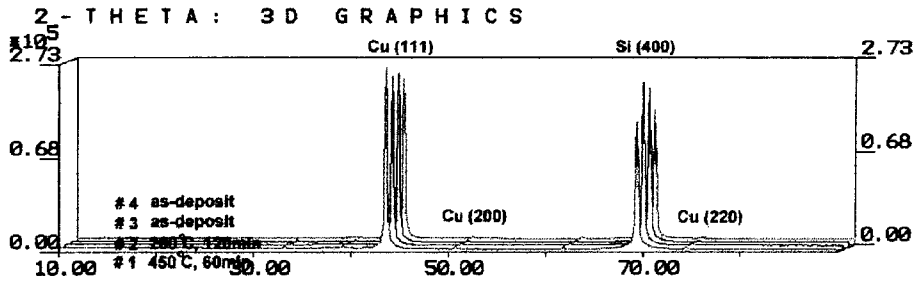


그림 1. XRD diffraction patterns of the Si wafer/SiO<sub>2</sub>/Ta<sub>2</sub>N/seed Cu/EP Cu/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> samples before and after annealing.

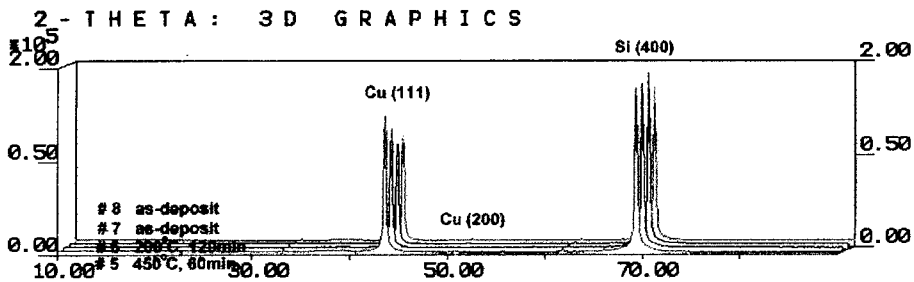


그림 2. XRD diffraction patterns of the Si wafer/SiO<sub>2</sub>/Ta<sub>2</sub>N/seed Cu/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> samples before and after annealing.

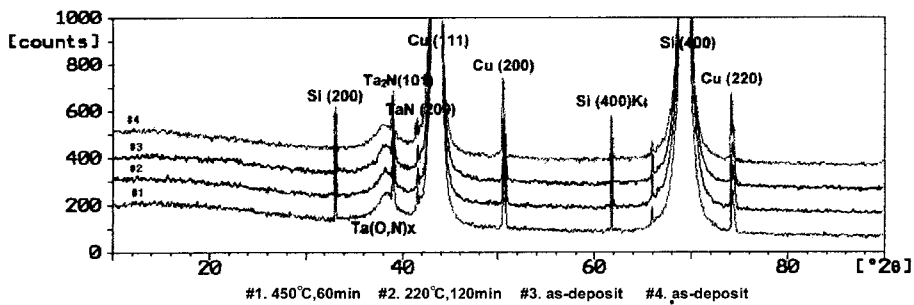


그림 3. XRD diffraction patterns of the Si wafer/SiO<sub>2</sub>/Ta<sub>2</sub>N/seed Cu/EP Cu/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> samples before and after annealing.

판단된다. 또한 seed Cu를 증착 후 electro-plating 한 Cu 박막도 강한 (111) 우선배향을 보였으며, 이것은 sputter Cu가 seed로서 electroplating Cu (111) 우선성장에 영향을 주었기 때문으로 생각된다.

각 시편의 열처리 조건별 Cu 박막의 우선 방향을 조사한 결과 as-deposit 상태에서 (111) 방향으로 우선 성장한 것을 확인 할 수 있었으며, 열처리에 따라 Cu (200), (220) peak가 줄어들면서 (111) 방향으로 우선 배향됨을 확인하였다. 이러한 Cu 박막의 (111) 우선배향은 columnar structure와 함께 electromigration 저항성을 높여 배선재료의 파단을 막을 수 있을 것으로 판단된다 [4-6].

### 3.2. TaN 확산방지막의 열적 안정성

Cu는 배선재료 공정중 고온에서 Si 이나 SiO<sub>2</sub> 쪽으로 쉽게 확산되는 것으로 알려져 있으며, 이로 인해 Cu의 확산을 막기 위해 확산방지막이 요구되고 있다 [7-9].

그림 3의 XRD 분석결과 확산방지막으로 TaN (200), Ta<sub>2</sub>N(101), 결정성이 작은 Ta(O,N)<sub>x</sub>가 형성된 것으로 판단된다. 또한 열처리 전후에 기존 peak 강도의 변화는 관찰되나, 새로운 copper silicide peak는 관찰되지 않는다. 또한 copper-silicide 화합물은 cross-sectional TEM에서도 관찰되지 않았다. 이것으로 판단할 때, 45 nm의 두께를 가지는 TaN는 Cu박막의 특성향상을 위한 450°C, 60 min 열처리 과정에서 Cu 확산을

방지하는 충분한 역할을 한 것으로 생각된다.

### 3.3. 열처리 조건에 따른 Cu 박막의 미세조직 변화

열처리 조건에 따른 Cu 박막의 미세조직 변화를 고찰하기 위해 cross-sectional TEM과 plan-view TEM으로 분석하였다. Cu 박막층은 다층박막의 중간에 위치하기 때문에 두께가 300 nm로 상당히 얇은 seed Cu는 plan-view TEM시편제작상의 어려움으로 seed Cu+EP-Cu 시편만 plan-view TEM으로 관찰하였다.

그림 4-6에 열처리 조건에 따른 electroplating Cu 박막의 cross-sectional TEM 및 plan-view TEM bright filed image를 나타내었다. 그림에 보이는 바와 같이 다층 박막 각층의 두께는 시험조건에 비교적 정확하게 일치하였으며, 각층의 계면은 30만배 배율에서 평탄하였다. 또한 EP Cu층과  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 층 사이가 TEM시편 제작시 쉽게 떨어짐을 확인되었다. 특히 주목할 점은 열처리시 Cu박막은 결정립 성장하여 columnar structure를 보였으며, 증착시 생긴 많은 stacking fault, twin, dislocation 등이 줄어들어 줄어드는 것이 관찰되었다. 이러한 결

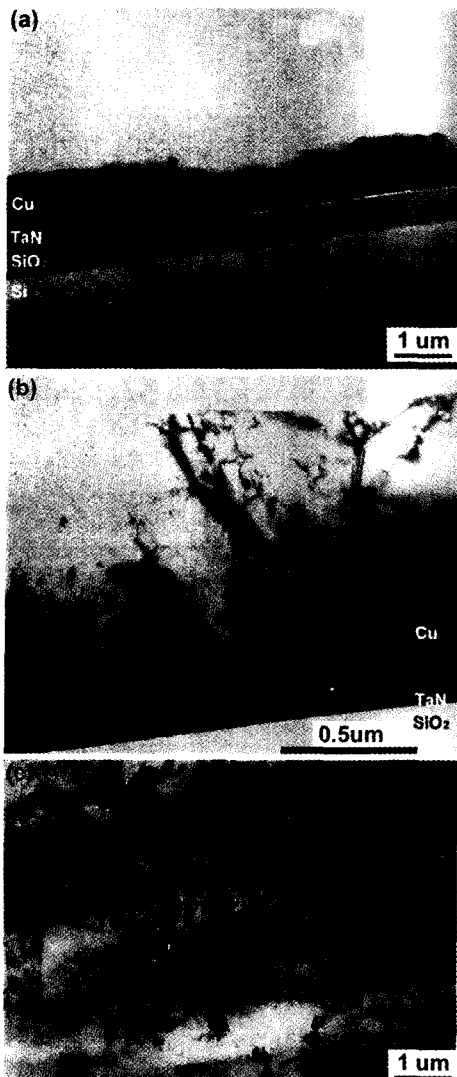


그림 4. TEM images of the Si wafer/ $\text{SiO}_2$ / $\text{TaN}$ /seed Cu/EP Cu/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ / $\text{SiO}_2$  thin film before annealing. (a) XTEM image, (b) XTEM image, (c) plan-view TEM image respectively.

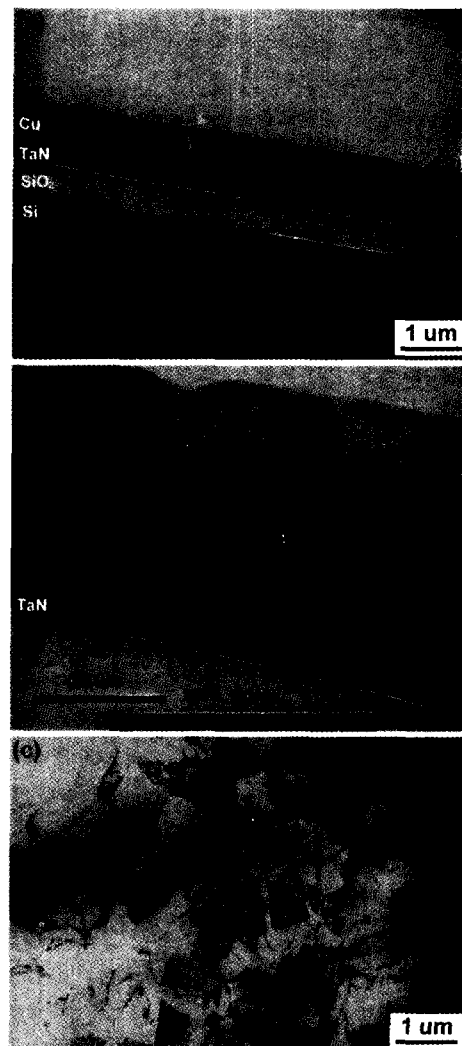


그림 5. TEM images of the Si wafer/ $\text{SiO}_2$ / $\text{TaN}$ /seed Cu/EP Cu/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ / $\text{SiO}_2$  thin film after annealing  $200^\circ\text{C}$ , 120 min (a) XTEM image, (b) XTEM image, (c) plan-view TEM image respectively.

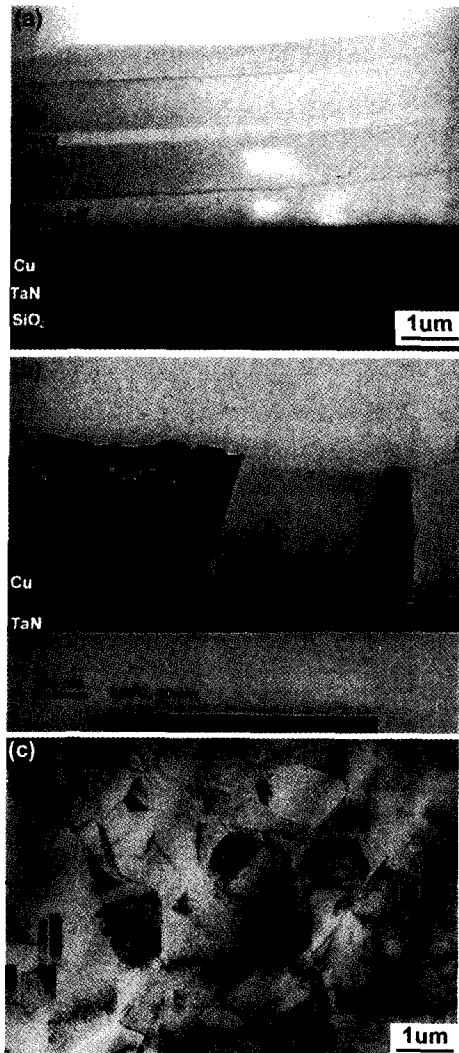


그림 6. TEM images of the Si wafer/SiO<sub>2</sub>/Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>/seed Cu/EP Cu/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> thin film after annealing 450°C, 60 min (a) XTEM image, (b) XTEM image, (c) plan-view TEM image respectively.

정립 성장 및 columnar structure는 결정립계에서 발생하는 electromigration 저항성 및 전기전도도를 향상시킬 것으로 판단된다. 또한 seed Cu와 EP Cu층이 구분되지 않았다. seed Cu와 EP Cu층간 구분은 Cu 배선재료의 결합으로 작용할 것 이므로 seed Cu와 EP Cu간의 층간 구분이 없는 것은 EP Cu가 ULSI 용 Cu 박막에 적용 가능한 증착법임을 보여주는 증거라 판단된다. 또한 Si wafer나 SiO<sub>2</sub>층에 Cu의 확

산에 의한 copper-silicide로 보이는 contrast가 관찰되지 않는다. 이것은 XRD 결과 copper-silicide peak가 관찰되지 않는 것과 일치한다.

그림 4는 열처리하지 않은 as-deposit Cu의 미세조직이다. Cu 박막의 미세조직은 박막 끝까지 성장한 columnar structure와 끝까지 성장하지 못한 2~3개 정도의 결정립을 갖는 non-columnar structure가 혼합된 조직으로 구성 되어 있으며, Cu 박막의 성장 초기 부분에 stacking fault 및 dislocation이 상당수 있음이 확인되었다. non-columnar grain의 크기는 대략 0.1~1 µm이며, columnar grain은 약 1 µm 내외의 크기를 나타내었다.

그림 5는 200°C, 120 min 열처리 한 Cu 박막의 미세조직 사진으로 as-deposit한 시료에 비하여 결정립 성장이 발생하였으나, 부분적으로 non-columnar structure가 관찰되며, columnar structure로 성장한 것도 상당수의 결함을 갖고 있는 것이 확인되었다.

그림 6은 450°C, 60 min 열처리한 Cu 박막의 미세조직 사진으로 결정립의 크기가 as-deposit Cu에 비해 약 2배 이상 증가하였으며, columnar structure로 완전히 성장한 것이 관찰된다. 또한 dislocation도 상당히 줄어든 것이 관찰되었다. 그러나 열처리 하였음에도 불구하고 grain boundary를 따라서 소량의 dislocation, twin, small defect 등이 아직 남아 있는 것이 관찰된다.

#### 4. 결 론

Si wafer/SiO<sub>2</sub>/Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>/seed Cu/EP Cu/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>를 제작한 후, 열처리 온도 및 시간에 따른 electroplating Cu 박막의 우선 배향, 결정립 성장, 미세조직 및 확산 방지막으로서의 TaN의 특성에 대하여 TEM, XRD를 이용하여 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

Seed로 sputtering Cu를 사용한 EP Cu 박막은 (111) 방향으로 강하게 우선 배향하였다. 또한 450°C 60 min 열처리동안 Cu 박막은 결정립 성장하여 columnar structure를 보였으며, 증착시 생긴 stacking fault, twin, dislocation 등이 상당히 줄어드는 것이 관찰되었다. 또한 열처리 과정 중 Cu의 확산은 45 nm TaN 박막에 의해 충분히 억제된 것으로 판단된다. 이러한 Cu (111) 우선배향, 결정립 성장 및 columnar structure는 결정립계에서 발생하는 electromigration 저항성 및 전기전도도를 향상시킬 것으로 판단된다.

## 참고문헌

- [1] D. S. Gardner, J. D. Meindl, and K. C. Saraswat, *IEEE Transactions on Electron Devices*, **34**, 633-643 (1987).
- [2] H. Okabayashi, *Mater. Sci. & Eng.*, **R11** 191 (1993).
- [3] M. B. Bakoglu, *IEEE Transactions on Electron Devices*, **32**, 903 (1985).
- [4] S. Vaidya and A. K. Sinha, *Thin Solid Films*, **75** (1981).
- [5] N. Awaya and T. Kobayashi, *Conference Proceedings ULSI XIII MRS* 509-513 (1998).
- [6] C. Ryu, A. L. S. Loke, T. Nogami, and S. Wong. *Proc. IEEE Int. Reliability Physics Symp.* 1997, **201** (1997).
- [7] T. Nitta, T. Ohmi, M. Otsuki, T. Takewake, and T. Shihata, *J. Electrochem. Soc.* **139**, 922 (1992).
- [8] J. O. Olowolafe, Jian Li and J. W. Mayer, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 469 (1991).
- [9] J. D. McBrayer, *Diffusion of metals in silicon dioxide*, DARPA, MDA 901-82-k-0412, (1983).
- [10] A. Kobayashi, A. Sekiguchi, K. Ikeda, O. Okada and T. Koide, *Trans. IEICE*, **J82-C-11**(8), 439 (1999).
- [11] N. Awaya and Y. Arita, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**(8), 1813 (1991).
- [12] T. Ohmi, T. Saito, M. Otsuki, and T. Shihata, *J. Electrochem. Soc.*, **138** (4), 1089 (1991).
- [13] L. Vanasupa, D. Pinck, Y. C. Joo, T. Nogami, S. Pramanick, S. Lopatin, and K. Yang. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2**(6), 275 (1999).