

Characteristic of Zr(Si)N film as a diffusion barrier between Cu metal and Si substrate

Jwayeon Kim[†], Byungchul Cho, Sanghoon Chai*, Heonchang Kim** and Kyeongsoon Park***

Dept. of Advanced Materials Engineering, Hoseo University, Asan 336-795, Korea

*Dept. of Electronic Engineering, Hoseo University, Asan 336-795, Korea

**Dept. of Chemical Engineering, Hoseo University, Asan 336-795, Korea

***Dept. of Advanced Materials Engineering, Sejong University, Seoul 143-747, Korea

(Received September 10, 2002)

(Accepted October 7, 2002)

Abstract We have studied Zr(Si)N film as a diffusion barrier between Cu metal and Si substrate for application of interconnection metal in ULSI circuits. Zr(Si)N film was deposited with reactive DC magnetron sputtering system using Ar/N₂ mixed gas. The value of the resistivity was the lowest for the ZrN film using 29:1 of Ar:N₂ reactant gas ratio at room temperature and decreased with increasing of Si substrate temperature. As the value of ZrN film resistivity was decreased, the direction of crystal growth was toward to (002) plane. The barrier property of ZrN film added with Si was improved. But Si was added too much in ZrN film, the barrier property was degraded. The adhesive property was improved with increasing of Si in ZrN. For the analysis of the film, XRD, Optical microscopy, Scratch tester, so on were used.

Key words ZrN, ZrSiN, Diffusion, Barrier, Cu, Si, ULSI, Reactive, Sputter

Cu 금속과 Si 기판 사이에서 확산방지막으로 사용하기 위한 Zr(Si)N 박막의 특성

김좌연[†], 조병철, 채상훈*, 김현창**, 박경순***

호서대학교 신소재공학과, 아산, 336-795

*호서대학교 전자공학과, 아산, 336-795

**호서대학교 화학공학과, 아산, 336-795

***세종대학교 신소재공학과, 서울, 143-747

(2002년 9월 10일 접수)

(2002년 10월 7일 심사완료)

요약 초고집적 반도체 회로에서 Cu를 배선으로 쓰이기 위한 Cu 금속과 Si 기판사이의 확산방지막으로써 Zr(Si)N 박막을 연구하였다. Zr(Si)N 박막증착은 DC magnetron sputter으로 Ar/N₂의 혼합 gas를 사용한 reactive sputtering 방법을 이용하였다. 상온에서 ZrN 박막 증착시 Ar gas와 N₂ gas 비율이 48:2일 때 가장 낮은 비저항값을 가졌으며, 증착시 기판의 온도의 증가에 따라서 비저항값이 낮아졌다. 비저항값이 감소된 ZrN 박막일수록 (002)면의 방향성을 갖는 결정이 성장되었다. ZrN 박막의 Cu 확산방지 특성은 ZrN 박막에 Si를 첨가함으로써 개선될 수 있으며 지나치게 첨가될 경우에는 오히려 확산방지 특성이 감소되었다. 접착력 특성에서는 ZrN에 Si의 함유량이 증가함에 따라 개선되었다. 증착막의 특성은 XRD, 광학현미경, scratch tester 그리고 α -step 등을 사용하여 분석하였다.

1. 서론

현재 반도체 기술에서 사용하고 있는 VLSI 급에서 배선공정을 위한 금속은 Al을 기초로 한 금속을 잘 사용

하고 있다. 그러나 deep-submicron의 design rule이 적용되는 초고집적회로에서 Al을 배선금속으로 사용할 경우 우리는 저항과 electromigration[EM] 문제에 직면하게 되었다[1]. 따라서 초고집적회로에서 배선공정 개발을 위해서는 저항이 낮고 EM에 대한 저항이 크면서 반도체 공정에서 신뢰성이 높은 배선에 대한 연구가 선행되어야 한다. 현재 활발하게 연구되는 배선구조로는 Cu가 있으며, Cu는 Al에 비하여 낮은 비저항값(1.67 $\mu\Omega$ -cm)

[†]Corresponding author

Tel: +82-41-540-5766

Fax: +82-41-548-3502

E-mail: jykim@office.hoseo.ac.kr

을 가지며, EM에 대한 저항이 매우 높은 우수한 재료적 특성을 가지고 있어 차세대 소자의 배선재료로 가장 많은 주목을 받고 있다[2]. 그러나 Cu는 Si 내에서 높은 확산계수값을 가지며, 이로 인하여 Si와 접촉시 Si 기판으로 쉽게 확산되는 것으로 알려져 있다[3]. 따라서 초고집적회로 개발에서 금속배선을 Cu로 사용할 경우에는 Cu와 Si 기판 사이에 Cu의 확산을 방지할 수 있는 방지막이 필요하다.

현재 Cu의 Si 기판으로의 확산을 방지하기 위한 방지막 물질로는 TaN[4], TiW[5], TaSiN amorphous film[6] 등 여러 물질이 많이 연구되고 있다. 그러나 이들 물질들은 높은 비저항값을 가지고 있으며, 낮은 접촉저항을 얻기가 어려운 것으로 알려져 있다[7]. 현재 deep sub-micron design rule에서 금속배선과 Si 기판의 접촉영역은 직경이 0.1 μm 정도이며, 이때 또한 요구되는 접촉저항값은 $\sim 10^8 \Omega\text{-cm}$ 로 알려져 있다[7]. 이러한 이유로 Ti, Zr, Hf 등이 가장 주목 받고있는 원소계열이다. 이중 TiN은 Al 금속배선과 Si 기판 사이에 좋은 확산방지 특성과 낮은 접촉저항특성을 보이고 있으며 신뢰성면에서도 우수한 것으로 되어 있어 지금까지 VLSI 배선공정에서 Al 확산방지막으로 잘 사용되고 있다. 그러나 TiN은 금속배선 Cu와 Si 기판 사이에서 확산방지막으로 사용하기에는 확산방지특성이 매우 나쁘다. Zr은 Ti와 같은 계열의 원소로 ZrN 물질에서의 Zr과 N 사이의 결합 에너지는 TiN 물질에서의 Ti와 N 사이의 결합 에너지 보다 크며[8], 또한 표면보호 증착물질로 널리 사용되고 있다[9]. 따라서 Cu와 Si 사이의 확산방지막 물질로 우수한 성질을 보일 것으로 예상된다.

본 실험에서는 Zr(Si)N 확산방지막의 전기적인 성질, Cu 금속배선과의 접착력, 그리고 Cu 금속배선의 Si 기판으로의 확산방지능에 대한 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서 Cu와 Zr(Si)N 박막의 증착은 DC power supply 1개와 RF generator 2개가 장착된 magnetron sputter 장비를 사용하였으며 Si 기판은 (100) 면 p-type 웨이퍼($\sim 30 \mu\Omega\text{-cm}$)를 사용하였다.

상온에서의 ZrN 박막증착을 위한 공정조건은 DC power: 300 W, 초기압력: 1×10^{-7} torr, 작업압력: 3×10^{-3} torr, 기판과 Zr target 사이의 거리: 5 cm, N_2 gas: 99.999 %, Ar gas: 99.999 %를 사용하였다. 이때 전체 gas의 유량은 50 sccm으로 고정시켰으며 Ar gas와 N_2 gas의 양에 따른 Zr(Si)N의 전기적, 구조적 특성을 조사하였다. 또한 가장 낮은 저항값을 가진 N_2 와 Ar gas의 비율에서 기판의 온도를 변화시키면서 증착하였을 때의 전기적,

구조적 특성을 분석하였다. ZrSiN 박막증착 공정조건은 5 cm에서 Zr target위에 Si를 올려놓은 상태에서 기판온도: 450°C , Ar gas 흐름: 48 sccm, N_2 gas 흐름: 2 sccm 공정조건을 사용하였고, 기타 공정조건은 ZrN 박막증착 공정조건을 사용하였다. 이때 Si의 양에 따라 전기적 구조적 특성의 변화를 조사하였다. Cu 박막증착 조건은 RF power: 240 W, 초기압력: 1×10^{-7} torr, 작업압력: 4×10^{-2} torr, 기판과 target 사이의 거리: 5 cm, Ar sputter gas: 99.999 %를 사용하였다. Cu 증착시 표면산화층을 제거하기 위하여 표면을 2000 Å 정도 깎아 내어 각각 450 Å의 ZrN과 ZrSiN의 위에 Cu를 8000 Å 증착시켰다. 확산방지능 평가를 위하여 5×10^{-6} torr의 진공상태에서 30분 동안 600°C , 650°C , 700°C 열처리하고 Cu 식각용액($\text{HNO}_3 : \text{CH}_3\text{COOH} : \text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O} = 5 : 5 : 2 : 1$)을 사용하여 Cu 제거후 ZrN 표면상태를 광학현미경을 사용하여 조사하였다. 또한 접착력 실험을 위하여 600°C 에서 30분 동안 열처리 후 scratch test를 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. ZrN 박막의 증착률과 비저항값의 변화

상온, 일정한 DC Power에서 Ar gas와 N_2 gas의 비율을 조정하면서 박막의 구조적 특성과 비저항값을 측정하였다. Fig. 1은 기판의 온도가 상온일 때 질소의 유량에 따른 비저항값을 나타내고 있다. 전체 유량을 50 sccm으로 고정시키고 질소의 양을 조절하면서 비저항값의 변화를 측정한 결과 N_2 gas 양이 2 %일 때의 비저항값은 $\sim 1980 \mu\Omega\text{-cm}$, 4 %일 때의 비저항값 $\sim 413 \mu\Omega\text{-cm}$ 이었으며, N_2 gas 양이 6 %, 8 %로 증가함에 따라 다시 비저항값이 증가함을 보이고 있다. 전체 50 sccm 중에서 N_2 gas의 비율이 4 %일 때 가장 낮은 비저항값을 나타내

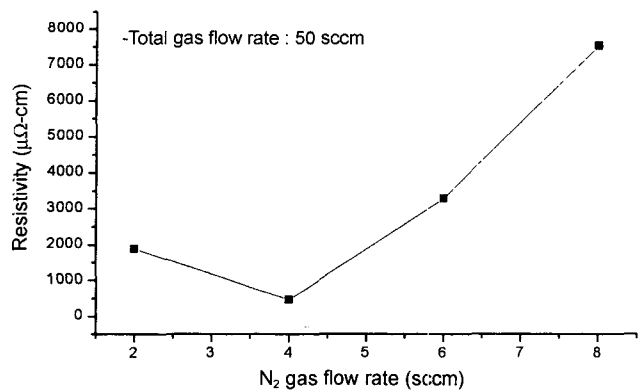


Fig. 1. Resistivity of ZrN film deposited at room temperature as a function of N_2 gas flow rate.

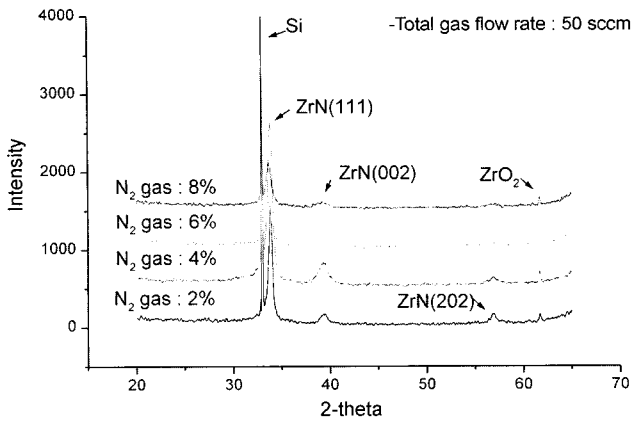


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of ZrN films deposited at room temperature with various N₂ flow rate.

고 있다.

N₂ gas의 양이 2%, 4%, 6% 그리고 8%로 증가되어 증착된 이들 시편의 XRD pattern 결과는 Fig. 2와 같다. 이들 시편들을 비교하기 위하여 ZrN 박막의 XRD 1차 peak (111) 면 강도를 일정하게 하였다. Fig. 1의 전기적 특성 결과와 Fig. 2의 XRD pattern 결과를 비교하면 N₂ gas양이 4%일 때 비저항값이 가장 낮은 값을 보이고 있으며, 이때 XRD pattern 결과에서는 (002)면 peak의 강도가 높게 나타내고 있음을 볼 수 있다. 또한 N₂ gas양을 2%, 6%, 8%에서 증착한 박막에서의 비저항값은 상대적으로 높게 보이고 있고, (002)면의 peak 강도가 줄어들고 있음을 보이고 있다. 따라서 상온에서 증착된 ZrN 박막의 비저항값은 (002)면으로 방향성을 갖는 결정으로 증착 될수록 비저항이 낮아짐을 알 수 있다.

Fig. 3은 기판온도의 변화에 따른 비저항값을 나타내었는데 증착시 기판온도가 올라감에 따라서 비저항값이 낮아짐을 볼 수 있다. 또한 이들 시편의 XRD pattern 결과는 Fig. 4와 같으며, 기판의 온도가 증가할수록 박막에서의 (002)면 XRD 강도가 증가함을 보이고 있다

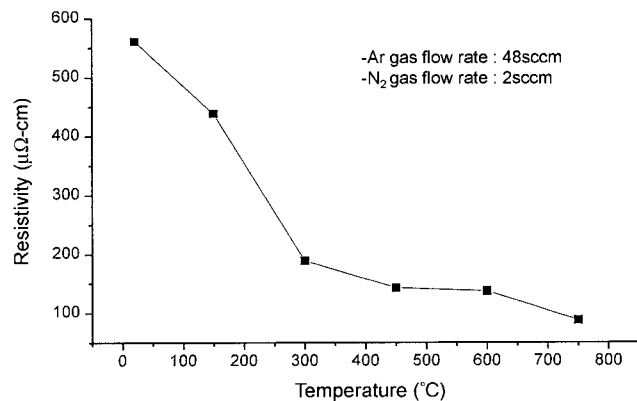


Fig. 3. Resistivity of ZrN film as a function of Si substrate temperature.

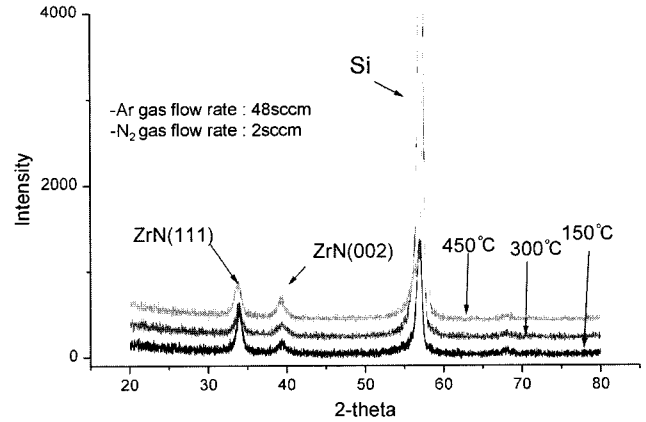


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of ZrN films deposited at 150°C, 300°C, 450°C Si substrate temperatures.

(이 그림에서도 시편들을 비교하기 위하여 ZrN 박막의 XRD 1차 peak (111) 면 강도를 일정하게 하였다). 따라서 박막의 비저항이 낮을수록 박막의 증착방향은 (002)으로 방향성을 갖고 있음을 알 수 있다.

3.2. ZrSiN 박막의 비저항값의 변화

ZrSiN 박막증착은 Zr target에 Si 조각을 놓은 상태에서 기판온도를 450°C로 유지하였고, 기타 공정조건은 ZrN의 상온 증착시 가장 비저항값이 낮은 공정조건을 사용하였다. Si의 비율이 12.6 at%인 ZrSiN 박막과 Si의 비율이 18.4 at%인 ZrSiN 박막의 비저항값의 변화를 측정 한 결과는 Fig. 5와 같으며, ZrN 보다 높은 저항값을 갖는 Si의 양이 증가함에 따라서 비저항값이 증가함을 알 수 있다.

3.3. Cu/Zr(Si)N/Si 박막의 Cu 확산방지평가

Fig. 6은 Cu/ZrN/Si 다층박막을 600°C에서 30분 동안

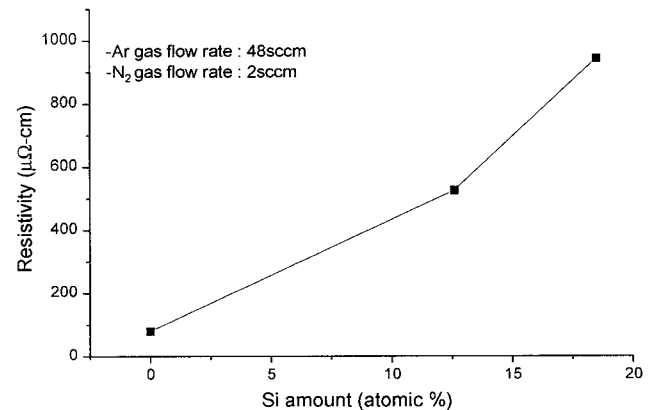


Fig. 5. Resistivity of ZrSiN film as a function of Si amount in ZrSiN.

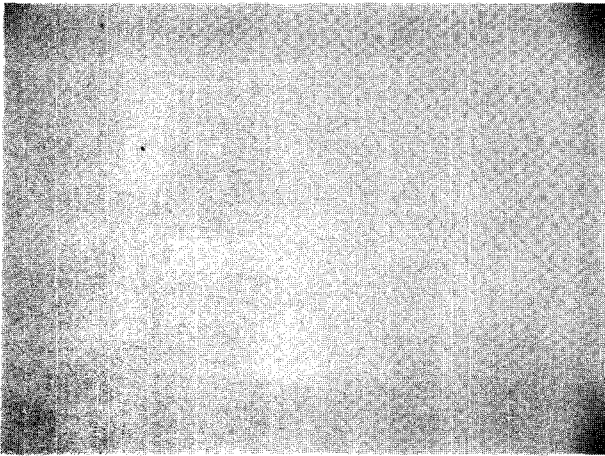


Fig. 6. Optical microscopy ZrN surface image of Cu(8000 Å)/ZrN(450 Å)/Si structure annealed at 600°C and after Cu etching (×1000).

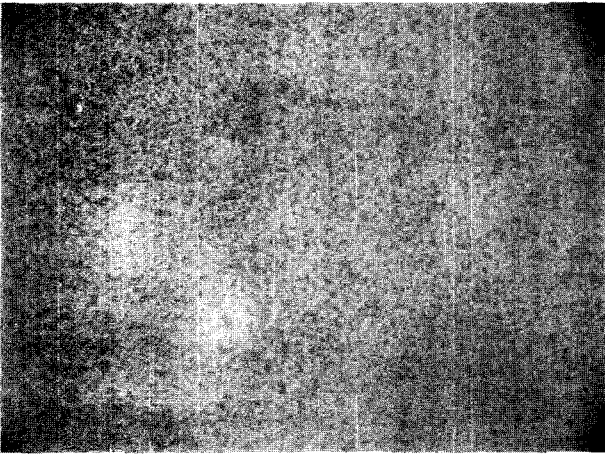


Fig. 7. Optical microscopy ZrSiN(Si : 12.6 at%) surface image of Cu(8000 Å)/ZrSiN(450 Å)/Si structure annealed at 650°C and after Cu etching (×1000).

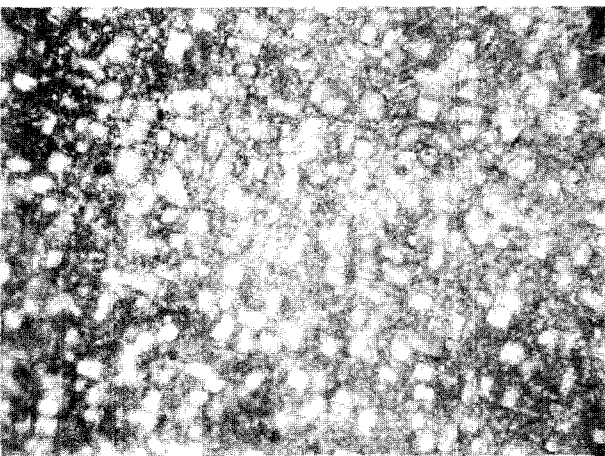
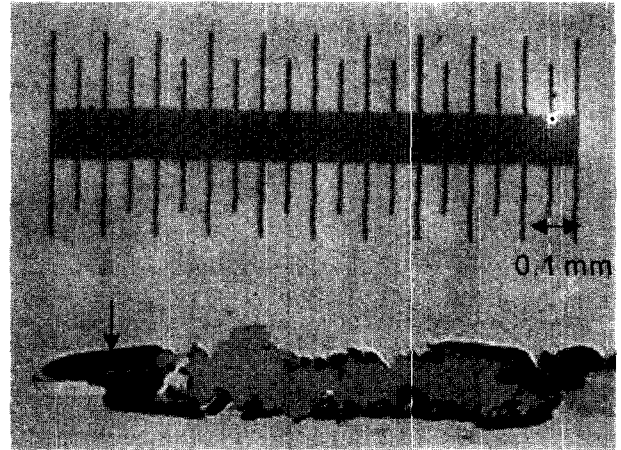
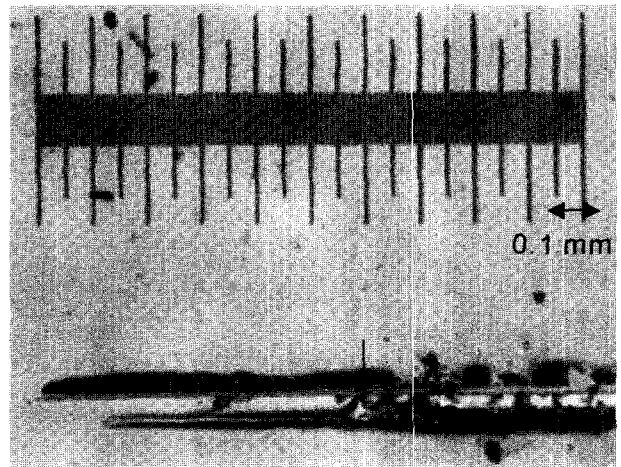


Fig. 8. Optical microscopy ZrSiN(Si : 8.4 at%) surface image of Cu(8000 Å)/ZrSiN(450 Å)/Si structure annealed at 650°C and after etching (×1000).

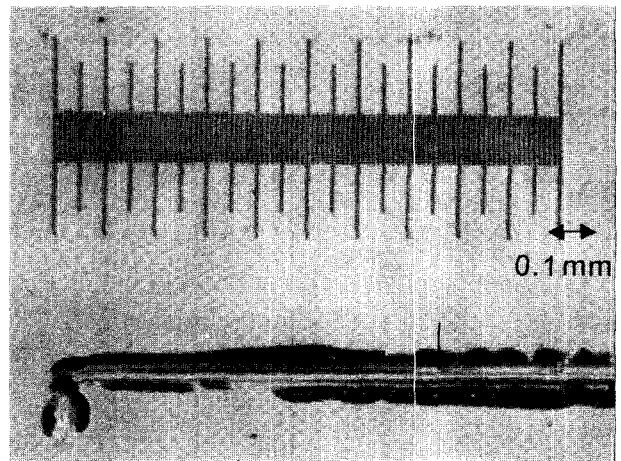
열처리한 후 Cu를 식각 제거한 뒤 광학현미경을 사용하여 ZrN 표면을 ×1000 배율에서 찍은 사진이다. Cu를 식각한 후의 ZrN 표면이 깨끗하다는 것을 통해 Cu가 Si 기판으로 확산되지 않음을 보이고 있다. Si이 ZrN 박



(a)



(b)



(c)

Fig. 9. Surface morphologies of scratch test: (a) Cu(8000 Å)/ZrN(450 Å)/Si, (b) Cu(8000 Å)/ZrSiN(450 Å, Si : 12.6 at%)/Si, (c) Cu(8000 Å)/ZrSiN(450 Å, Si : 18.4 at%)/Si.

막층에 12.6 %, 18.4 % 첨가된 Cu/ZrSiN/Si 다층박막 시편에 600°C로 열처리한 경우에서도 비슷한 결과를 얻었다. 650°C로 열처리한 경우 12.6 at% Si가 첨가된 Cu/ZrSiN/Si 다층박막에서는 Fig. 7과 같이 아직도 Cu가 Si 기판으로 확산 침투된 흔적은 볼 수 없다. 그러나 650°C로 30분 동안 열처리 된 Cu/ZrN/Si 다층박막의 경우와 18.4 at%로 함유된 Cu/ZrSiN/Si 다층박막에서는 더 이상 확산 방지막의 특성은 보이지 않았다. Fig. 8은 18.4 at%로 함유된 Cu/ZrSiN/Si 다층박막을 650°C로 열처리하고 Cu를 식각 제거한 후 광학현미경을 사용하여 $\times 1000$ 배율에서 찍은 사진이며, ZrSiN 표면에 Cu가 침투한 것으로 예상되는 많은 흔적을 보이고 있어 Cu가 ZrSiN층을 뚫고 Si 쪽으로 확산하여 들어간 것으로 볼 수 있다. Si 함량이 12.6 at%인 Cu/ZrSiN/Si 다층박막을 700°C에서 열처리하고 Cu를 식각하여 광학현미경으로 $\times 1000$ 배율로 확대한 사진에서도 Cu가 ZrSiN층을 뚫고 Si 쪽으로 확산된 것으로 예상되는 많은 흔적을 보였다.

이들 결과로부터 ZrN 박막의 Cu 확산 방지막 특성은 ZrN 박막에 Si를 첨가함으로써 개선될 수 있으며 지나치게 첨가될 경우에는 오히려 방지막 특성이 감소되는 것으로 보인다.

3.4. 접착력 Test

Fig. 9는 Cu/ZrN/Si 다층박막 시편과 Si의 함량이 12.6 at%, 18.4 at%인 Cu/ZrSiN/Si 다층박막 시편의 scratch test 결과를 나타내고 있다. 전체 하중은 0부터 10 N까지 서서히 가해주었고 전체 길이는 2 mm이다. Cu/ZrN/Si 다층박막의 scratch test 결과 Cu층이 0.11 mm에서 spoil이 일어나 하중이 0.55 N에서 막이 분리됨을 알 수 있다. 또한 Si의 함유량이 12.6 at%의 Cu/ZrSiN/Si 다층박막에서는 Cu층이 0.57 mm에서 spoil이 일어나 하중이 2.85 N에서 막이 분리됨을 알 수 있으며, Si의 함유량이 18.5 %의 Cu/ZrSiN/Si 다층박막에서는 Cu층이 0.72 mm에서 spoil이 일어나 하중이 3.6 N에서 막이 분리됨을 알 수 있다.

이들 결과로 미루어보아 ZrN에 기판과 같은 물질인 Si를 첨가하면 Cu와의 접착력증가에 효과가 있는 것으로 판단된다.

4. 결 론

상온에서 ZrN 박막은 증착시 Ar gas와 N₂ gas 비율이 48 : 2일 때 가장 낮은 비저항값을 가졌으며, 증착시 기판의 온도의 증가에 따라서 비저항값이 낮아졌다. 비

저항값이 감소된 ZrN 박막일수록 (002)면의 방향성을 갖는 결정이 성장됨을 알 수 있다.

ZrN 박막과 Si의 함유량이 18.5 at% 첨가된 ZrSiN 박막은 600°C까지 Cu의 확산방지 특성을 보였으며 Si의 함유량이 12.6 at%의 ZrSiN 박막은 650°C까지 Cu의 확산방지 특성을 보였다. 이들 결과로부터 ZrN 박막의 Cu 확산 방지막 특성은 ZrN 박막에 Si를 첨가함으로써 개선될 수 있으며 지나치게 첨가될 경우에는 오히려 방지막 특성이 감소되는 것으로 보인다. 접착력 특성에서는 ZrN에 Si의 함유량이 증가함에 따라 매우 개선됨을 보였다.

감사의 글

본 연구는 호서대학교 반도체장비국산화연구센터의 연구지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

- [1] T. Ito, M. Ishikawa and H. Nakamura, "VLSI Thin-Film Technology", VLSI no Hakumaku Gijyutu, Maruzen, Tokyo, Japan (1986) 171.
- [2] Akira Furuya, Nobuki Hosio and Yoshio Ohshita, "Evaluation of Cu Adhesive Energy on Barrier Metals by Means of Contact Angle Measurement", J. Appl. Phys. 78(10) (1995) 5989.
- [3] L. StolF and F.M. D'heurle, "The Formation of Cu₃Si : Marker Experiments", Thin Solid Films 189 (1990) 269.
- [4] M. Takeyama, A. Noya, T. Sase, A. Ohta and K. Sasaki, "Properties of TaN_x Films as Diffusion Barrier in the Thermally Stable Cu/Si Contact Systems", J. Vac. Sci. Technol. B14 (1996) 674.
- [5] Shi-Qing Wang, Sailesh Suthar, Christine Hoeflich and Brad J. Burrow, "Diffusion Barrier Properties of TiW Between Si and Cu", J. of Appl. Phys. Lett. 73(5) (1993) 2301.
- [6] E. Kojawa, J.S. Chen, J.S. Reid, P.J. Poketa and M.A. Nicolet, "Tantalum-based Diffusion Barriers in Si/Cu VLSI Metallizations", J. Appl. Phys. 70 (1991) 1369.
- [7] Ken-ichi Yoshimoto, Hideto Yanagisawa and Katsutaka Sasaki, "Preparation of Cu₁₀Zr₇ Intermetallic Compound Film and its Application as a Diffusion Barrier in Cu/Cu₁₀Zr₇/ZrN/Si Contact System", Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) 7302.
- [8] L. Krusin-Elbaum, M. Wittmer, C.-Y. Ting and J.J. Cuomo, "ZrN Barrier in Aluminum Metallization Scheme", Thin Solid Films 104 (1983) 81.
- [9] Milošev, H.-H. Strehblow, M. Gaberšček and Navinšk, "Electrochemical Oxidation of ZrN Hard (PVD) Coating Studied by XPS", Surface and Interface Analysis 24 (1996) 448.