

Cu 금속배선을 위한 카본-질소-텅스텐 확산방지막 특성

이 창 우

국민대학교 나노전자물리학과

Characteristics of W-C-N Thin Diffusion Barrier for Cu Interconnection

Chang Woo Lee

Nano & Electronic Physics, Kookmin University

초 록 : 300 mW-cm의 낮은 비저항을 갖는 카본-질소-텅스텐 (W-C-N) 확산방지막을 원자층 증착법으로 제조하였으며, 반응기체로 $WF_6-N_2-CH_4$ 를 사용하였다. N_2 및 CH_4 반응기체를 주입 할 때는 고주파 펄스를 인가하여 플라즈마에 의한 반응물의 분리가 일어나도록 하였다. 다층금속배선에 사용하는 층간 절연층 (TEOS) 위에서 W-C-N 박막은 원자층 증착기구를 따르며, 10에서 100 사이클 동안 증착율이 0.2 nm/cycles 로 일정한 값을 가진다. 또한 Cu 배선을 위한 확산방지막으로써 W-C-N 박막은 비정질 상을 가지며, 800°C에서 30분간 열처리해도 Cu의 확산을 충분히 방지할 수 있음을 확인하였다.

Abstract : Low resistive (300 $\mu\Omega$ -cm) W-C-N films have been deposited on tetraethylorthosilicate (TEOS) interlayer dielectric by atomic layer deposition (ALD) with $WF_6-N_2-CH_4$ gas. The exposure cycles of N_2 and CH_4 are synchronized with pulse plasma. The W-C-N films on TEOS layer follow the ALD mechanism and keep constant deposition rate of 0.2 nm/cycle from 10 to 100 cycles. As a diffusion barrier for Cu interconnection the W-C-N films maintain amorphous phase and Cu inter-diffusion is not occurred even at 800°C for 30 min.

Keywords: ALD, W-C-N thin film, diffusion barrier, Cu interconnection, H_2/N_2 plasma pretreatment

1. 서 론

단위소자의 크기가 계속적으로 급속히 줄어들면서 초고집적회로에서 집적도의 증가와 신호처리 속도가 빨라지게 되고 동시에 금속배선에 인가되는 전류밀도가 지수적으로 증가하게 되었다. 따라서, 낮은 저항값을 가지면서 electromigration에 강한 금속배선물질이 큰 이슈가 되고 있다. 특히 deep sub-micron regime에서는 배선의 RC delay가 회로의 동작특성에 큰 영향을 미치게 되었다. RC delay를 개선하기 위해 최근 구리금속배선이 많이

제안되고 있거나, 구리금속배선에는 필수적으로 적절한 구리 확산방지막이 요구되고 있다. 구리 확산방지막이 가져야 할 조건은 다음과 같다^{1,2)}. (1) 600°C 이상에서 열처리할 경우에도 확산속도가 매우 빠른 구리의 확산을 막아주는 비정질 확산방지막으로써, (2) 300 $\mu\Omega$ -cm이하의 낮은 비저항을 가져야 하며, (3) 10 nm이하의 아주 얇은 박막으로 두께 조절이 가능해야 하고, (4) CMP (chemical mechanical polishing)가 가능할 것 등이다. 이러한 조건을 만족시키기 위하여 전이금속 질화물들, 예를 들면 TiN, TaN, W-N, W-C 그리고

*Corresponding author
E-mail: cwlee@kookmin.ac.kr

W-C-N 박막 등의 증착을 위해 ALD (atomic layer deposition) 등이 많이 연구되어 왔다. 이러한 것들 중에 ALD-TiN 박막은 400°C에서 증착이 가능하며 낮은 비저항값 (120~200 $\mu\Omega\text{-cm}$)을 가지지만, TiN 박막은 500°C 이하에서 지주형의 결정구조 (columnar grain structure)를 갖게 되어 구리의 확산이 쉽게 일어나게 된다^{2,3}. ALD-TaN의 비저항값은 약 400~900 $\mu\Omega\text{-cm}$ 으로 비저항이 다소 높고 열적 안정성이 높지 않다^{4,5}. ALD-WN, WC 및 W-C-N 박막은 그동안 많이 연구되었으나 (BuN)₂(Me₂N)₂W 및 B(C₂H₅)₃와 같은 유기금속 전구체 (metal organic precursors)를 사용함으로써 ALD-W-C-N 박막의 비저항값이 900~4500 $\mu\Omega\text{-cm}$ 로 높고, 증착장치가 복잡하고, 유기금속 화합물의 분해과정에서 C의 함량 조절이 어렵고, 비저항이 높다는 단점이 지적되고 있다⁶⁻¹¹). 이 논문에서는 낮은 비저항값과 좋은 열적인 안정성을 위하여 WF₆-N₂-CH₄ 반응기체를 이용하여 ALD 성장법으로 W-C-N 박막을 증착하였다. 펄스 전압을 인가하여 N₂-CH₄ 가스의 노출 사이클 (exposure cycle) 주기동안에만 플라즈마가 형성되도록 하였다. 특히 유기금속 화합물 기체를 사용하지 않으므로써 반응경로가 간단한 할로겐족 가스인 WF₆ 및 CH₄를 사용함으로써 ALD 성장법으로 W-C-N 박막을 성공적으로 증착하였다. 펄스 플라즈마 ALD (PPALD) 방법은 유기금속 화합물 기체를 사용하지 않고도 간단하고 쉽게 증착할 수 있는 증착방법을 제공해 주며, 현재까지 보고된 확산방지막중에서는 가장 낮은 비저항 (~300 $\mu\Omega\text{-cm}$)을 얻을 수 있었고, 구리 확산방지막으로써 800°C까지 열처리하여도 구리와 반응하지 않고 확산을 성공적으로 방지하는 높은 열적 안정성을 갖는다.

2. 실험 방법

Si기판위에 먼저 다층금속배선의 층간절연막으로 TEOS를 200 nm 먼저 증착시켰다. TEOS막위에 350°C에서 증착하는 동안 반응기 내부의 압력은 70-200 mTorr에서 조절하였다. 증착과정은 다음과 같다. 첫번째로, WF₆ 가스를 원자층 증착 반응기안으로 1초간 넣은 후, 다시 10⁻³ Torr의 진공도를 유지하도록 반응기체를 뽑아내고, N₂ 가스를 5초간 주입하여 퍼지 (purge) 해준다. 다시 진공을

뽑은 후 CH₄ 가스를 3초간 흘린다. 그 이후 진공-N₂ 퍼지-진공을 반복한다. 이때 N₂ 가스와 함께 퍼지해준다. N₂ 가스를 3초간 흘린 다음 진공-N₂ 퍼지-진공을 반복한다. 이때 CH₄ 및 N₂ 가스의 노출 사이클 (exposure cycle) 동안 최고 7 KV의 펄스 플라즈마가 공급되도록 하였다. CH₄ 및 N₂ 가스의 노출사이클마다 펄스 플라즈마를 형성시켜서 C와 N 원소가 공급되도록 하였으며 원자층 증착 공정이 완료될 때까지 진행하여 W-C-N 박막을 형성하였다.

3. 결과 및 논의

먼저 Fig. 1(a) 및 (b)는 WF₆-N₂를 사용하여 증착된 W-N 및 WF₆-N₂-CH₄를 사용하여 증착된 W-C-N 박막의 조성을 살펴보기 위하여 AES depth profiles을 통하여 W, C 및 N의 농도를 분석하였다. W-N 박막의 경우 W와 N의 농도는 각각 68과 30 at.%였으며, W-C-N 박막의 경우 W, N 및 C의 농도가 각각 72, 10, 15 at.% 정도 되었다. 이 결과로부터 W-C-N 박막의 경우, W-N 박막에 비

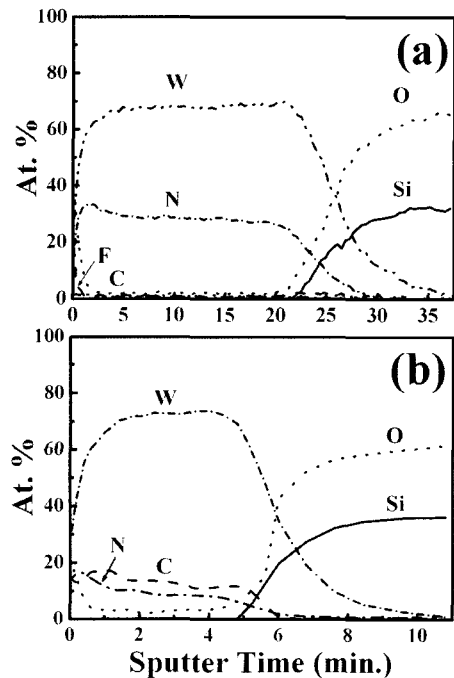


Fig. 1. AES depth profiles of (a) W-N and (b) W-C-N films deposited on TEOS at 350°C.

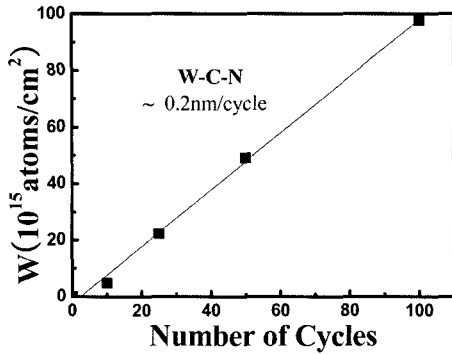


Fig. 2. W coverage in the W-C-N and W-N films as a function of cycle.

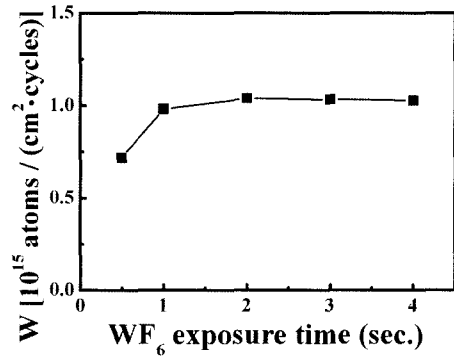


Fig. 3. W coverage in the W-C-N film as a function of WF₆ exposure.

하여 W 농도는 68에서 72 at.%로 약간 증가하고 N 농도는 30에서 10 at.%로 줄어드는 것을 알 수 있다. 그 대신 C의 농도가 15 at.%이므로 결국 C와 N농도를 합하면 W-N의 경우 N농도와 비슷한 것을 알 수 있다. W-N의 비저항은 1200 $\mu\Omega\text{-cm}$ 정도로 매우 높는데 반해 W-C-N 박막은 300 $\mu\Omega\text{-cm}$ 의 매우 낮은 비저항을 가졌다. 그 이유는 W-C-N 박막 내의 질소농도는 상대적으로 낮는데 비해 탄소농도를 15 at.% 정도 함유함으로써 전기전도도가 월등히 향상되기 때문이다. 그러면 W-C-N 박막 증착이 원자층 증착기구를 따르는가 하는 것이다. 일반적으로 원자층 증착기구는 atomic sites의 coverage와 deposition cycles 사이에 선형적인 관계를 가지는지 확인함으로써 알 수 있다¹²⁾.

Fig. 2는 W-C-N 박막의 W atomic sites 수를 얻기 위하여 Rutherford back scattering spectroscopy를 이용하였다. 단위 cm^2 당 W원자에 의해 산란되는 양을 측정함으로써 W원자 개수를 알 수 있기 때문이다. 사이클당 W atomic sites 수에 의해 단위 cm^2 당 채울수 있는 coverage는 W-C-N 박막의 경우, 약 9.59×10^{14} atoms/cm²/cycle인데, 이는 증착율로 환산하면 0.2 monolayer/cycle이 된다. W-C-N 박막이 원자층 증착기구를 따르는가를 확인할 수 있는 또 다른 결과는 Fig. 3과 같다.

Fig. 3은 WF₆ 반응가스의 노출시간을 연장시켜가면서 W-C-N의 증착율이 일정한지를 알아보는 실험결과이다. 단위 cm^2 당 표면에 존재하는 W atomic sites의 수가 WF₆ 가스의 반응시간을 늘려도 일정하다는 것은 WF₆의 노출시간에 상관없이

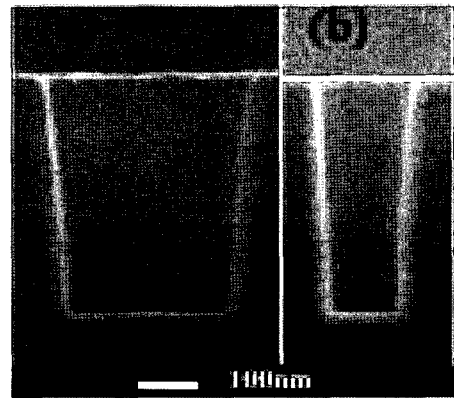


Fig. 4. Step coverage of via hole with aspect ratio of (a) 1.5 and (b) 4.

일정하게 증착되는 것을 말해주며 원자층 증착기구를 따른다는 것을 확인할 수 있다. WF₆ 반응가스의 노출시간이 0.5초에서부터 2초까지 늘려갈 경우 W coverage는 1초이후 일정한 값을 가짐을 알 수 있다. 이로부터 WF₆ 반응가스의 노출시간은 약 1초 정도가 적당함을 알 수 있다.

Fig. 4는 이렇게 또 다른 원자층 증착기구를 확인하는 방법으로 aspect ratio가 다른 trench via hole에 W-C-N 박막을 증착한 다음 step coverage를 분석한 단면 SEM (scanning electron microscopy) 사진이다. Fig. 4(a)는 aspect ratio가 약 1.5:1인 경우의 단면 SEM 사진이다. Fig. 4(b)는 aspect ratio가 약 4:1이 되는 경우의 단면 SEM 사진이다. 여기에서 step coverage는 aspect ratio가 전혀 다른 2가지 경우에서도 거의 100%의 step coverage를 가

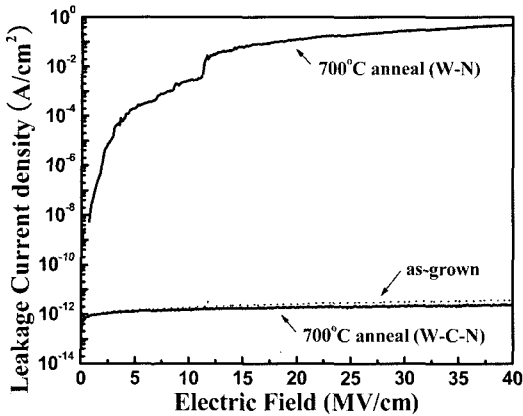


Fig. 5. Leakage current density of Cu/W-N/TEOS/Si and Cu/W-C-N/TEOS/Si structures after 700 annealing for 30 min.

지는 것을 알 수가 있다. 이를 통하여 $WF_6-N_2-CH_4$ 반응기체를 사용하고 N_2 와 CH_4 를 반응기체의 노출주기에 맞추어 펄스 플라즈마를 인가하는 방법으로 증착된 W-C-N 확산방지막은 원자층 증착기구를 잘 따르고 있음을 알 수 있다.

Fig. 5는 Cu/W-C-N/TEOS/Si과 Cu/W-N/TEOS/Si의 박막에 대하여 N_2 분위기 속에서 700°C로 30간 열처리 한 다음의 누설전류밀도 특성을 나타내었다. 초기 증착상태에서는 두 경우 모두 거의 같은 값을 갖는 것을 알 수 있다. 700°C 열처리후 Cu/W-C-N/TEOS/Si structure의 경우 누설전류밀도는 거의 변하지 않지만, Cu/W-N/TEOS/Si interconnects의 경우, 누설전류밀도는 같은 열처리조건에서 크게 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 W-C-N 확산방지막의 특성이 W-N 확산방지막의 것보다 우수함을 알 수 있다. Cu의 확산방지막으로서 W-C-N박막이 W-N박막보다 우수한 이유를 좀더 확증하기 위하여 고배율 전자현미경 HR-TEM (high resolution transmission electron microscopy) 사진을 통하여 구조를 조사하여 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6(a)와 (b)는 700°C에서 30분 동안 N_2 분위기 속에서 열처리한 경우이며, (c)와 (d)는 800°C에서 30분 동안 N_2 분위기 속에서 열처리한 경우에 대해서 각각 Cu/W-N/TEOS/Si과 Cu/W-C-N/TEOS/Si 구조의 HRTEM 사진이다. 700°C에서 열처리 한 경우 W-N과 W-C-N 모두 Cu의 확산을 막아주고 있는 것을 알 수 있다. Fig. 6(a)를 보면 W-N의 박

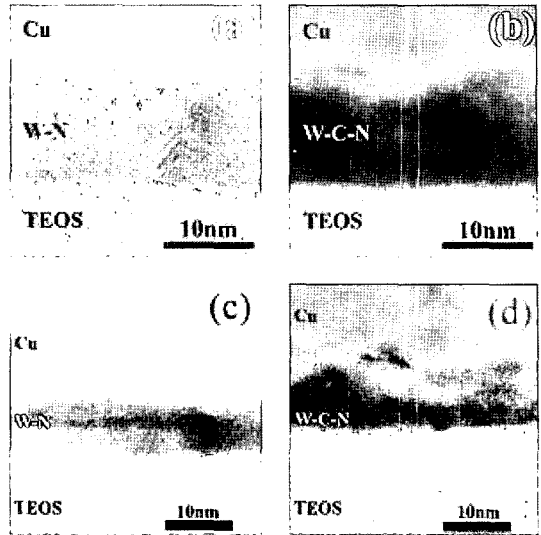


Fig. 6. HR-TEM images of (a) Cu/W-N/TEOS/Si (b) Cu/W-C-N/TEOS/Si structure after annealing at 800°C for 30 min. Lattice image of (c) W-N and (d) W-C-N and t is thickness of as-deposited barrier.

막 내에 결정구조를 볼 수 있으며, 열처리 동안 다 결정 상태로 변화된 것을 알 수 있다. 하지만, Fig. 6(b)처럼 W-C-N 박막의 경우는 비정질 상태인 것을 알 수 있다. 800°C에서 열처리한 다음 W-N 박막의 경우에는 W-N이 거의 사라짐을 알 수 있고 이로부터 Cu가 W-N박막속으로 심하게 확산된 것을 알 수 있다(Fig. 6(c)). 한편 Fig. 6(d)는 W-C-N 박막이 800°C에서 30분동안 열처리 하는 동안 반 이상이Cu와 W-C-N 박막이 섞였음에도 불구하고 Cu의 확산을 성공적으로 막아내고 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

$WF_6-N_2-CH_4$ gas system을 이용하여 ALD에 의하여 W-C-N 박막을 증착하였다. 실험결과로부터 H_2/N_2 plasma pretreatment를 한 다음, NH_3 가스 대신에 N_2 가스를 사용함으로써 더 높은 W 농도와 낮은 질소농도를 갖는 것을 알 수 있었다. W-C-N 박막의 증착은 self-limiting ALD mechanism이 이용함으로써 박막의 두께를 쉽게 조절할 수 있었다. 낮은 질소농도와 탄소 농도의 첨가에 의하여 전기적 비저항은 $300 \mu\Omega\text{-cm}$ 까지 낮출수 있었고,

700°C에서도 좋은 열적 안정성을 유지하였다. 누설전류특성과 HR-TEM 분석을 통하여 Cu/W-C-N/TEOS/Si 배선구조는 누설전류값이 1×10^{12} A/cm² 정도되어, 초기증착상태의 누설전류값과 같이 나오는데 이는 W-C-N 박막이 비정질상을 유지하고 있기 때문이며, Cu의 확산을 800°C까지 막아 주는 것을 알 수 있다. 이 결과들로부터 W-C-N 박막은 Cu 금속배선기술에 있어서 매우 유망한 확산방지막이 될 것을 확신한다.

감사의 글

본 논문은 국민대학교의 재정적인 도움을 받았음을 밝힙니다.

참고문헌

1. J. S. Becker, S. Suh, S. Wang and R. G. Gordon: Chem. Mater., 15, 2969 (2003).
2. K.-E. Elers, V. Saanila, P. J. Soininen, W.-M. Li, J. T. Kostamo, S. Haukka, J. Juhanoja and W. F. A. Besling: Chem. Vap. Dep., 4(8), 149 (2002).
3. J. Uhm and H. Jeon: Jpn. J. Appl. Phys, 40, 4657 (2001).
4. M. Ritala, P. Kalsi, D. Riihela, K. Kukli, M. Leskela and J. Jokinen: Chem. Mater., 11, 1712 (1999).
5. H. Kim, C. Lavoie, M. Copel, V. Narayanan, D.-G. Park and S. M. Rosnagel: J. Appl. Phys., 95(10), 5848 (2004).
6. S. Bystrova, A. A. I. Aarnink, J. Holleman and R. A. M. Wolters: J. Electrochem. Soc., 152(7), G522 (2005).
7. D.-H. Kim, Y. J. Kim, Y. S. Song, B.-T. Lee, J. H. Kim, S. Suh and Roy Gordon: J. Electrochem. Soc., 150(10), C740 (2003).
8. K.-E. Elers, V. Saanila, W.-M. Li P. J. Soininen, J. T. Kostamo, S. Haukka, J. Juhanoja and W. F. A. Besling: Thin Solid Films, 434, 94 (2003).
9. W.-M. Li, K. Elers, J. Kostamo, S. Kaipio, H. Huotari, M. Soininen, P. J. Soininen, M. Tuominen, S. Haukka, S. Smith and W. besling: Intercon. Tech. Confe., 2002 Proceeding of the IEEE 2002 international, 191 June (2002).
10. S. Smith, W.-M. Li, K.-E. Elers and K. Pfeifer: Microelect. Eng., 64, 247 (2002).
11. A. M. Hoyas, J. Schuhmacher, D. Shamiryan, J. Waeterloos, W. Gesling, J. P. Celis, K. Maex: J. Appl. Phys., 95(1), 381 (2004).
12. R. L. Puurunen: Chem. Vap. Dep., 9(5), 249 (2003).