

Boron 불순물에 의한 W-B-C-N 확산방지막의 특성 및 열적 안정성 연구

김수인 · 이창우*

국민대학교 나노전자물리학과, 서울시 성북구 정릉동 861-1, 136-702

(2008년 1월 15일 받음, 2008년 2월 1일 최종수정본 받음)

차세대 반도체 산업의 발전을 위하여 반도체 소자의 구조는 DRAM, FRAM, MRAM 등 여러 분야에서 다양한 연구가 진행되고 있다. 특히 이런 차세대 반도체 소자에서 금속 배선으로는 Cu가 사용되며, Cu 금속 배선을 위한 확산방지막에 대한 연구는 반드시 필요하다[1-3]. Cu 금속 배선을 위한 확산방지막에 대한 현재까지의 연구에서는 Tungsten(W)을 기반으로 Nitride(N)를 불순물로 첨가한 확산방지막에 대하여 연구되었다[4-7]. 이러한 W-N를 기반으로 본 연구에서는 물리적 기상 증착법(PVD) 방법인 RF Magnetron Sputter 방법으로 W-N 이외에 Carbon(C)과 Boron(B)을 첨가하여 확산방지막의 특성을 확인하였고, 특히 Boron Target의 power를 변화하여 W-B-C-N 확산방지막의 Boron에 의한 특성과 열적 안정성을 연구하였다[8-10]. 실험은 다양한 Boron의 조성을 가지는 확산방지막을 증착하여 β -ray와 4-point probe를 사용하여 확산방지막의 특성을 확인하였고, 고온(700°C~1000°C) 열처리한 후 X-ray Diffraction 분석을 하여 열적 안정성을 확인하였다.

주제어 : Boron 분압, 확산방지막, W-B-C-N 박막, MRAM, Cu 금속 배선

I. 서 론

반도체 집적도의 비약적인 발전으로 인하여 반도체 소자는 더욱 다층화되고 선폭은 줄어들었다. 특히 선폭의 감소는 RC 지연을 유발하여 이를 방지하기 위하여 금속 배선을 비저항이 낮은 Cu 금속 배선 공정을 사용하고 있다. 하지만 Cu는 저온에서 쉽게 Si와 반응하여 반도체 소자에 여러 가지 문제점을 발생시킨다. 이러한 문제점을 개선하기 위하여 Cu와 Si 기판 사이에 Cu의 확산을 방지하는 확산방지막에 대하여 연구가 진행되고 있다. 또한 perovskite 구조의 유전체나 자성체 물질을 SiO₂ 박막이 아니라, Si 기판 위에 증착하여 소자를 제작하는 경우에는 반드시 산소나 불순물의 확산을 방지하는 확산방지막이 반드시 필요하다[1-3].

본 연구에서는 물리적 기상 증착법(PVD) 방법인 RF Magnetron Sputter 방법으로 W-N 이외에 Carbon(C)과 Boron(B)을 첨가하여 확산방지막의 특성을 확인하였고, 특히 Boron Target의 power를 변화하여 W-B-C-N 확산방지막의 Boron에 의한 특성과 열적 안정성을 연구하였다. 실험은 다양한 Boron의 조성을 가지는 확산방지막을 증착하여 β -ray와 4-point probe를 사용하여 확산방지막의 특성을 확인하였고, 고온(700°C~1000°C) 열처리한 후 X-ray Diffraction 분석을 하여 열적 안정성을 확인하고자 한다.

II. 실험

W-C-N 및 W-B-C-N 확산방지막을 증착하기에 앞서 Si기판을 HF에 담그어 산소를 제거하였으며 증착법으로는 RF Magnetron Sputtering 시스템을 사용하였다. 타겟은 순도 99.99%인 W, 99.95%인 W₂B, 99.95%인 WC를 사용하였으며 W와 WC의 증착세기는 일정하게 유지하였고, W₂B 타겟의 세기만 0 W에서 60 W로 변경하여 가하였다. 본 실험에 들어가기 전 pre-sputtering을 하여 타겟의 native oxide layer를 제거한 후 상온에서 본 실험에 임하였다. Ar과 N₂의 양은 mass flow controller를 사용하여 정확하게 조절하였고, 증착시의 (N₂ + Ar) 압력은 3 mTorr를 유지하여 100 nm의 확산방지막을 증착하였다. 이러한 박막은 β -ray와 4-point probe를 사용하여 확산방지막의 특성을 확인하였고, 증착 후 700°C에서 1000°C까지 N₂ 분위기에서 30분간 열처리를 하여 열처리 전과 후의 확산방지막을 4-point probe, X-Ray diffraction(XRD)을 사용하여 열처리 후 박막의 특성을 분석하였다.

이렇게 측정된 결과값으로 W-C-N 및 W-B-C-N 확산방지막 내에 Boron의 영향을 연구하였다.

III. 결과 및 검토

Fig. 1은 W-C-N과 W-B-C-N 확산방지막에 대하여 W₂B

*Tel: (02) 910-4756, E-mail: cwlee@kookmin.ac.kr

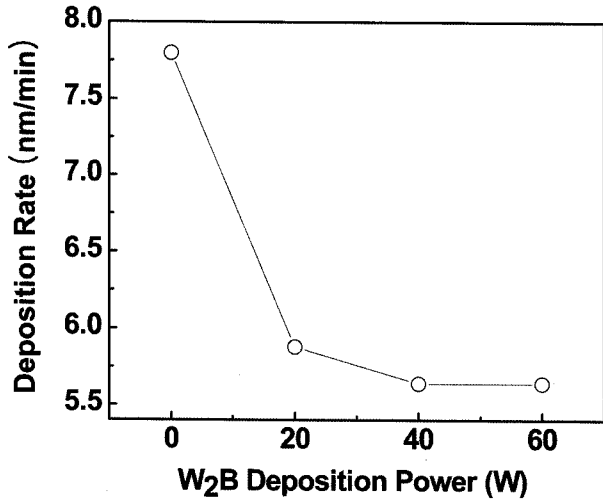


Fig. 1. The deposition rate of as-deposited W-C-N and W-B-C-N thin films for various W₂B power.

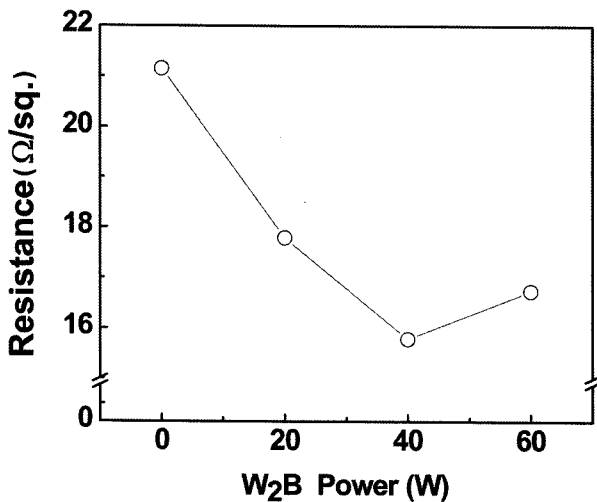


Fig. 2. The resistance of as-deposited W-C-N and W-B-C-N thin films for various W₂B power.

타겟의 세기를 0 W에서 60 W로 변화시키면서 증착한 후 β -ray를 이용하여 증착물을 나타낸 그림이다. 증착물은 W₂B 타겟의 세기가 0 W에서 7.8 nm/min으로 가장 높게 나타나며, 20 W에서 5.88 nm/min으로 급격히 감소한다. 이후 60 W까지 5.64 nm/min으로 소폭 감소한다. 증착율은 Boron이 없을 경우가 가장 높으며, Boron이 첨가된 이후에는 큰 변화가 없는 것을 확인하였다. Fig. 2는 W-C-N과 W-B-C-N 확산방지막을 W₂B 타겟을 세기를 0 W에서 60 W로 변화하여 증착한 후 4-point probe를 이용하여 면저항을 측정된 그림이다. 면저항은 0 W에서 21.15 Ω/sq.에서 40 W는 15.78 Ω/sq.로 감소한다. 이후 60 W에서 16.74 Ω/sq.로 증가하였다. Fig. 1과 Fig. 2를 통하여 W-C-N 및 W-B-C-N 확산방지막의 as-deposited state 상태의 특성을 확인하였다. 그 결과 W₂B 타

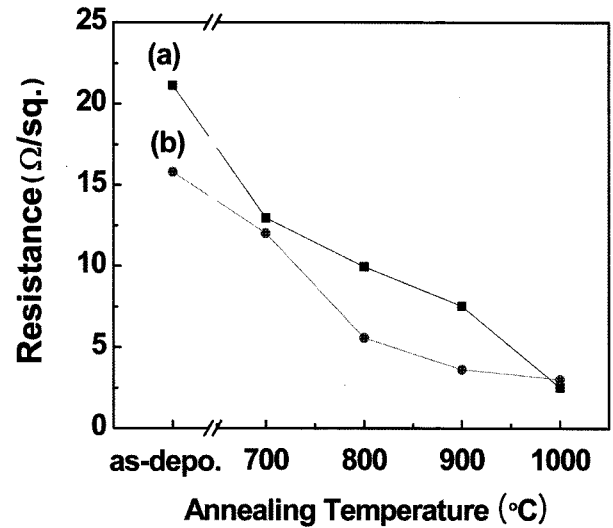


Fig. 3. The resistance of W-C-N and W-B-C-N thin films produced at a W₂B power of (a) 0 W, and (b) 40 W as a function of the annealing temperature.

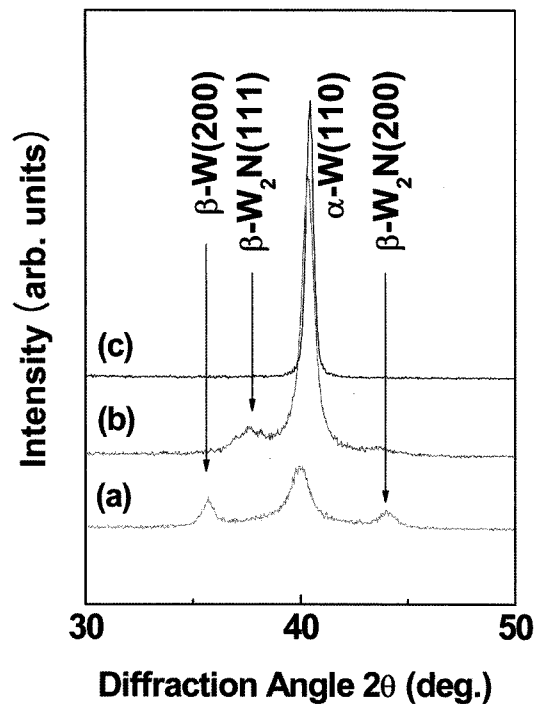


Fig. 4. XRD patterns of W-C-N/Si thin films produced at a W₂B power 0 W for various annealing temperatures: (a) as-deposited state, and annealed state annealing at (b) 800 °C, (c) 1000 °C.

겟의 세기가 0 W와 40 W에서 가장 확연한 특성 변화를 확인하였다. Fig. 3은 W₂B 타겟을 세기가 0 W와 40 W인 W-C-N 및 W-B-C-N 확산방지막을 as-deposited state에서 1000 °C까지 700 °C 이후 100 °C씩 증가하면서 열처리한 후의 면저항값을 나타낸 그림이다. As-deposited state 상태에서

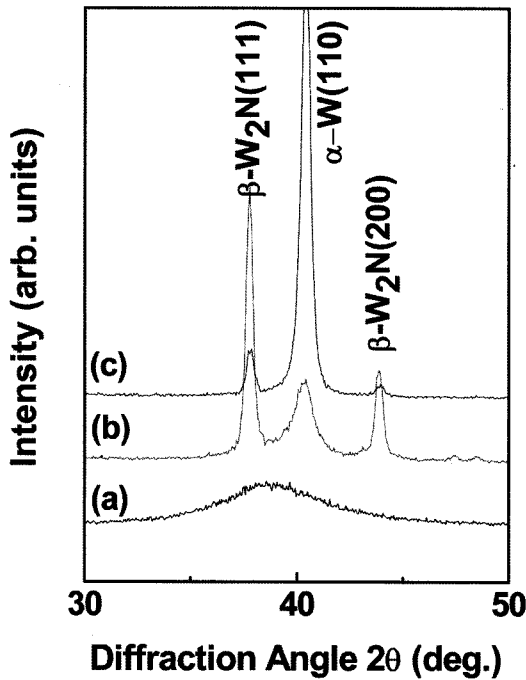


Fig. 5. XRD patterns of W-B-C-N/Si thin films produced at a W_2B power of 40 W for various annealing temperatures: (a) as-deposited state, and annealed state annealing at (b) 800 °C, (c) 1000 °C.

두 박막의 면저항은 Fig. 2에서 확인한 값인 $21.15 \Omega/\text{sq}$ 와 $15.78 \Omega/\text{sq}$ 로 시작하여 열처리 온도가 증가할수록 급격한 감소를 보인다. 하지만 Fig. 3(a), (b) 두 박막 모두 면저항의 감소만 확인되고 면저항의 증가는 확인할 수 없었다. 일반적으로 확산방지막이 Si 기판과 반응할 경우 면저항의 급격한 증가가 나타난다. 따라서 두 박막 모두 Si 기판과 반응하지 않는 것을 확인할 수 있었다. 또한 확산방지막의 면저항의 감소는 박막내 질소가 고온 열처리 중 빠져나감으로 인하여 감소 되는 것으로 예상된다. 이를 확인하기 위하여 각 시료를 XRD 분석을 실시하였다. Fig. 4와 Fig. 5는 W_2B 타겟을 세기가 0 W와 40 W인 W-C-N 및 W-B-C-N 확산방지막의 열처리 조건에 따른 결정성을 XRD를 이용하여 나타낸 그림이다. 먼저 Fig. 4와 Fig. 5에서 XRD 그림을 확인한 결과 Si과 반응하여 생성된 peak가 보이지 않는 것으로 두 박막 모두 1000 °C까지 Si의 확산을 효과적으로 방지하는 확산방지막의 역할을 수행한다는 사실을 확인하였다. 또한 고온 열처리 과정에서 박막내 질소의 변동을 확인하기 위하여 XRD의 강도(intensity)를 확인한 결과 두 그림 모두 W_2N 의 강도는 감소하고 대신 W의 강도가 증가하는 것을 확인하였다. 하지만 Fig. 5(c)의 결과를 보면 여전히 W_2N 의 강도가 존재한다. 이는 더 고온에서도 확산을 방지하는 역할을 수행할 가능성을 보여준다.

IV. 결 론

현재까지의 연구에서는 Tungsten(W)을 기반으로 하여 Nitride(N)를 불순물로 첨가한 확산방지막에 대하여 연구하여 이를 기반으로 본 연구에서는 RF Magnetron Sputter 방법으로 W-N 이외에 Carbon(C)과 Boron(B)을 첨가하여 확산방지막의 특성을 확인하고, 특히 Boron의 증착세기를 변화하여 W-B-C-N 확산방지막의 Boron에 의한 특성과 열적 안정성을 연구하였다. 그 결과 W-C-N 및 W-B-C-N 확산방지막 모두 Si기판의 확산을 1000 °C까지 효과적으로 방지함을 확인하였다. 하지만 박막내에 Boron이 첨가된 W-B-C-N 확산방지막이 as-deposited 상태에서 면저항이 $20 \Omega/\text{sq}$ 이하로 더 우수하며, XRD 분석결과 1000 °C 고온에서도 박막내 질소가 포함된 것을 확인하여 더 높은 고온에서도 확산을 방지할 수 있는 가능성을 확인하였다. 이로 인하여 우리는 고온에서도 W-B-C-N 확산방지막이 우수한 열적 안전성을 가짐을 알 수 있었다.

감사의 글

본 논문은 국민대학교의 재정적인 도움을 받았음을 밝힙니다.

참고문헌

- [1] J. Klema, R. Pyle, and E. Domangue, Proceeding of 22nd Annual Int'l Reliability Symposium (IEEE, New York, 1984) p. 1.
- [2] C. Weaver, Adhesion of thin films, J. Vac. Sci. Tech., **12**, 18 (1975).
- [3] M. Wittmer, J. Vac. Sci. Tech., **A3**, 1797 (1988).
- [4] Y. T. Kim, C. W. Lee, and S.-K. Min, Appl. Phys. Lett., **61**(5), 537 (1991).
- [5] C. W. Lee, Y. T. Kim, and J. Y. Lee, Appl. Phys. Lett., **64**(5), 619 (1994).
- [6] Q. Chen, C. W. Lee, D. J. Frankel, and N. V. Richardson, J. Phys. Chem. Comm., **9**, 1 (1999).
- [7] Q. Chen, D. J. Frankel, C. W. Lee, and N. V. Richardson, Chem. Phys. Lett., **349**, 167 (2001).
- [8] C. W. Lee and Y. T. Kim, J. Vac. Sci. Tech. B, **24**(3), 1432 (2006).
- [9] C. W. Lee and J. G. Kim, Phys. Stat. Sol. B, **241**(7), 1645 (2004).
- [10] S. I. Kim and C. W. Lee, J. Kor. Phys. Soc., **50**(2), 489 (2007).

Characteristics and Thermal Stabilities of W-B-C-N Diffusion Barrier by Using the Incorporation of Boron Impurities

Soo In Kim and Chang Woo Lee*

Nano and Electronic Physics, Kookmin University, 861-1 Cheongnung-dong, Seongbuk-gu, Seoul 136-702, Korea

(Received 15 January 2008, in final form 1 February 2008)

Thermally stable diffusion barrier of tungsten carbon nitride (W-C-N) and of tungsten boron carbon nitride (W-B-C-N) thin films have studied to investigate the impurity behaviors of boron and nitrogen. In this paper we newly deposited tungsten boron carbon nitride (W-B-C-N) thin film for various W_2B target power on silicon substrate. The impurities of the 100nm-thick W-C-N and W-B-C-N thin films provide stuffing effect for preventing the inter-diffusion between W-C-N or W-B-C-N thin films and silicon during the high temperature (700 °C~1000 °C) annealing process.

Keywords : Boron concentration, diffusion barrier, W-B-C-N thin films, MRAM, Cu electrode