

Ta-Si-N 박막의 조성에 따른 결정구조 및 구리 확산 방지 특성 연구

정병효 · 이원종[†]
KAIST 신소재공학과

Crystalline Structure and Cu Diffusion Barrier Property of Ta-Si-N Films

Byoung-Hyo Jung and Won-Jong Lee[†]

Department of Materials Science and Engineering, KAIST Daejeon, 305-701, Republic of Korea

(2010년 12월 7일 접수 : 2011년 1월 1일 최종수정 : 2011년 1월 1일 채택)

Abstract The microstructure and Cu diffusion barrier property of Ta-Si-N films for various Si and N compositions were studied. Ta-Si-N films of a wide range of compositions (Si: 0~30 at.%, N: 0~55 at.%) were deposited by DC magnetron reactive sputtering of Ta and Si targets. Deposition rates of Ta and Si films as a function of DC target current density for various N₂/(Ar + N₂) flow rate ratios were investigated. The composition of Ta-Si-N films was examined by wavelength dispersive spectroscopy (WDS). The variation of the microstructure of Ta-Si-N films with Si and N composition was examined by X-ray diffraction (XRD). The degree of crystallinity of Ta-Si-N films decreased with increasing Si and N composition. The Cu diffusion barrier property of Ta-Si-N films with more than sixty compositions was investigated. The Cu(100 nm)/Ta-Si-N(30 nm)/Si structure was used to investigate the Cu diffusion barrier property of Ta-Si-N films. The microstructure of all Cu/Ta-Si-N/Si structures after heat treatment for 1 hour at various temperatures was examined by XRD. A contour map that shows the diffusion barrier failure temperature for Cu as a function of Si and N composition was completed. At Si compositions ranging from 0 to 15 at.%, the Cu diffusion barrier property was best when the composition ratio of Ta + Si and N was almost identical.

Key words Ta-Si-N film, Cu, metallization, diffusion barrier.

1. 서 론

최근에 Cu공정이 고집적소자 제조에 적극 도입되고 있는데, 그 이유는 기존의 배선재료인 Al 보다 저항이 작아서 빠른 소자동작에 유리하고 electromigration 특성이 Al 보다 훨씬 우수하기 때문이다.¹⁻³⁾ 하지만 Cu는 실리콘(Si) 내에서 확산이 용이하고, Si내부에서 deep trap levels을 형성하여 generation-recombination center로 작용하여 전하운반자의 수명을 감소시켜 소자의 오작동을 유발한다.^{4,5)} 따라서 Cu확산을 효과적으로 막아줄 수 있는 확산방지막(diffusion barrier layer) 개발이 필요하다. 최근 through-Si via (TSV)를 이용한 3-D packaging 연구가 활발히 진행되고 있다.^{6,7)} TSV filling물질로는 Cu가 주로 사용되고 있는데 이 경우에도 Cu확산을 방지시킬 수 있는 확산방지막이 필요하다.

Cu확산방지막으로서 가장 많이 연구되어온 박막은 TaN

또는 TaN계 박막이다. 그 중 TaN에 Si을 첨가시킨 Ta-Si-N의 박막은 비정질구조를 가짐으로써 800°C이상의 고온에서도 Cu의 확산을 효과적으로 막아준다는 보고가 있다.⁸⁾ Ta-Si-N박막의 확산방지 특성은 그 박막의 조성에 크게 좌우된다. 하지만 현재까지 Ta-Si-N박막에 관한 연구는 일부 조성의 경우에만 단편적으로 이루어져 왔다.⁸⁻¹³⁾ 따라서 Ta-Si-N에서 Si과 N조성에 따른 박막의 구조와 확산방지특성에 관한 체계적인 연구가 요구된다.

본 연구에서는 Si 조성 0~30 at.% 그리고 N 조성 0~55 at.%의 매우 넓은 조성범위에서, Si 및 N의 조성변화에 따른 Ta-Si-N박막의 결정구조의 변화를 연구하였다. 또한 Cu/Ta-Si-N(30 nm)/Si구조에서 Si과 N조성비에 따른 Cu확산방지특성 파괴온도를 측정하고 이를 등고선지도(contour map)로 도시하였다.

2. 실험 방법

다양한 조성의 Ta-Si-N박막을 반응성 스퍼터링법으로 증착하였다. Ta과 Si 타겟에 가하는 DC 전류를 조절하여 박

[†]Corresponding author
E-Mail : wjlee@kaist.ac.kr (W. -J. Lee)

막내의Si조성을 조절하였고, $N_2/(Ar+N_2)$ 기체입력비를 조절함으로써 N의 조성을 조절하였다. 이때 $N_2/(Ar+N_2)$ 기체입력비에 따라 박막 내 N의 조성뿐 아니라 Si조성도 동시에 영향을 받게 되므로 주의를 요한다. 스퍼터링 챔버내의 기본압력은 5×10^{-6} torr 이었으며, 박막증착 공정압력은 1 mtorr을 유지하였다. Ta-Si-N박막의 증착속도는 주사전자현미경(SEM)으로 박막의 단면두께관찰을 통해 조사하였다. Ta-Si-N박막의 조성은 WDS (wavelength dispersive spectroscopy)을 통해 조사하였으며, 결정구조는 XRD (x-ray diffraction)통해 조사하였다. 조성변화에 따른 결정구조변화 연구를 위하여 Si는 0~34 at.%, N은 0~56 at.% 범위의 다양한 조성의 100여 개의 Ta-Si-N 박막을 제작하고 결정특성을 조사하였다.

Ta-Si-N박막의 Cu확산방지특성을 평가하기 위한 열처리 실험을 위해 Cu(100 nm)/Ta-Si-N(30 nm)/Si구조의 시편을 제작하였다. 확산방지특성은 Ta-Si-N 박막의 두께에 따라 크게 영향을 받으므로, 박막조성에 따른 증착속도를 정확히 조사하여 Ta-Si-N박막의 두께를 항상 30 nm로 일정하게 유지하였다. Si는 0~30 at.%, N은 0~55 at.% 범위에서 60여 조성의 Ta-Si-N박막을 제작한 후 Cu에 대한 확산방

지특성 파괴온도를 측정하였다. 2×10^{-6} torr이하의 진공상태를 유지하는 진공 튜브 열처리로에 확산방지특성 평가 시편을 넣고, 600~1000°C사이에서 25°C단위로 한 시간 동안 열처리하였다. 열처리 후, XRD분석을 통해 Ta-Si-N확

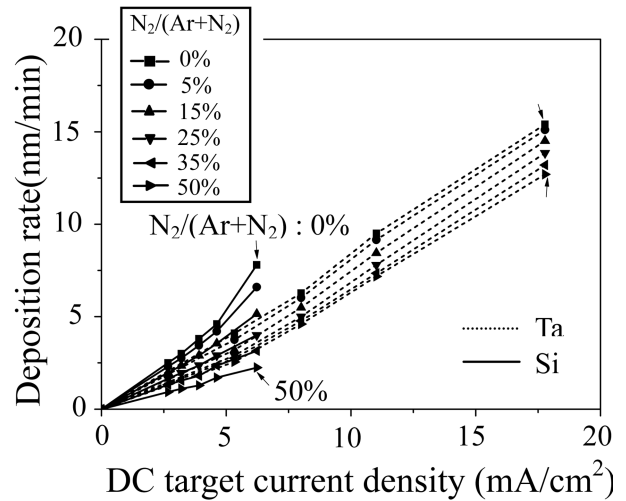


Fig. 1. Deposition rates of Ta and Si films as a function of DC target current density for various $N_2/(Ar+N_2)$ flow rate ratios.

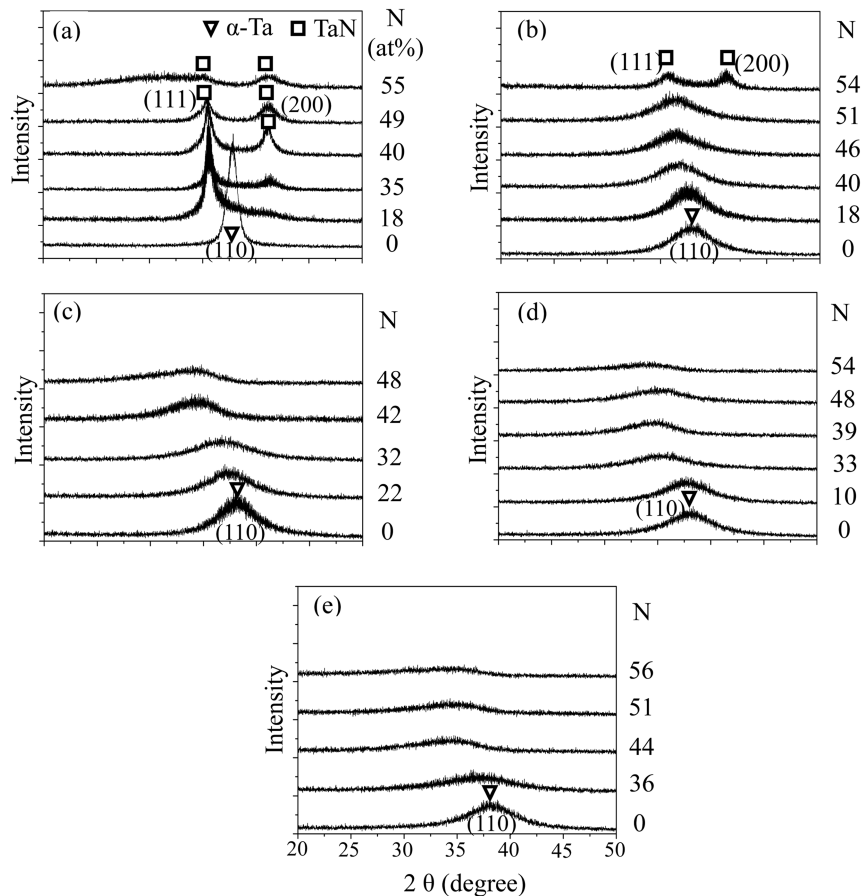


Fig. 2. XRD patterns of as-deposited Ta-Si-N films : (a)Si=0 at.%, (b)Si=6 at.%, (c)Si=15 at.%, (d)Si=20 at.% and (e)Si=25 at.%.

산방지막이 Cu확산을 막는데 실패한 확산방지특성 파괴온도를 조사하였다. 어느 한가지 조성의 Ta-Si-N박막의 확산방지특성 파괴온도를 결정하기 위해서는 평균적으로 6번 이상의 열처리 테스트가 수행되었다. 최종적으로 Si와 N 조성비에 따른 Ta-Si-N박막의 Cu확산방지특성 파괴온도의 등고선지도를 작성하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 $N_2/(Ar+N_2)$ 기체 입력비를 0~50% 사이에서 변화시킬 때, Ta와 Si타겟에 가하는 DC 전류 변화에 따른 Ta과 Si 박막의 증착속도의 변화를 보여준다. Ta과 Si 모두 $N_2/(Ar+N_2)$ 기체 입력비가 증가함에 따라 증착속도가 감소하였다. $N_2/(Ar+N_2)$ 기체 입력비가 증가하면서 증착속도가 감소하는 현상은 반응성 스퍼터링시에 각 타겟 표면에 스퍼터링 yield가 작은 질화물이 형성되는 타겟 poisoning현상에 의해 일어난다. 이 타겟 poisoning현상은 Ta보다 Si의 경우 더욱 심하게 나타났다.

Fig. 2는 Ta-Si-N박막에서 Si의 조성비가 각각 0, 6, 15,

20, 25 at.%일 때, N의 조성비 변화에 따른 XRD 패턴의 변화를 나타낸다. Si조성이 0 at.%인 Fig. 2(a)에서 순수 Ta 박막은 α -Ta(110)면에 의한 피크가 나타났다. N의 조성비가 증가하면서 TaN(111)면의 피크가 나타나기 시작하고 N의 조성비가 35 at.%이상 증가하면 TaN(200)면의 피크가 함께 나타났으며, N의 조성비가 55%가 넘으면서 TaN 피크가 broad하게 변화하여 TaN의 결정성이 약화됨을 볼 수 있다. Si조성이 6 at.%인 Fig. 2(b)에서 N의 조성비가 0 at.%일 때, α -Ta(110)면에 의한 $2\theta = 38.47^\circ$ 피크가 순수 Ta의 XRD 피크에 비하여 broad하게 나타나 결정성이 약화됨을 알 수 있다. 그리고 N조성비가 증가하면서 Ta(110)피크가 TaN(111)피크 위치로 이동하였다. N조성비가 54 at.%를 넘어가면 TaN(111), TaN(200) 피크가 모두 나타났다. Si조성이 15, 20, 25 at.%로 증가함에 따라 결정성은 더욱 약화되어 비정질화되며, N조성비가 증가하면서 이 비정질 특성이 더욱 증가됨을 볼 수 있다.

Fig. 3은 N의 조성비가 각각 0, 12, 36, 50, 56 at.%일 때, Si의 조성비 변화에 따른 XRD 패턴의 변화를 나타낸다. N조성이 0 at.%인 Fig. 3(a)에서 순수 Ta박막은 α -

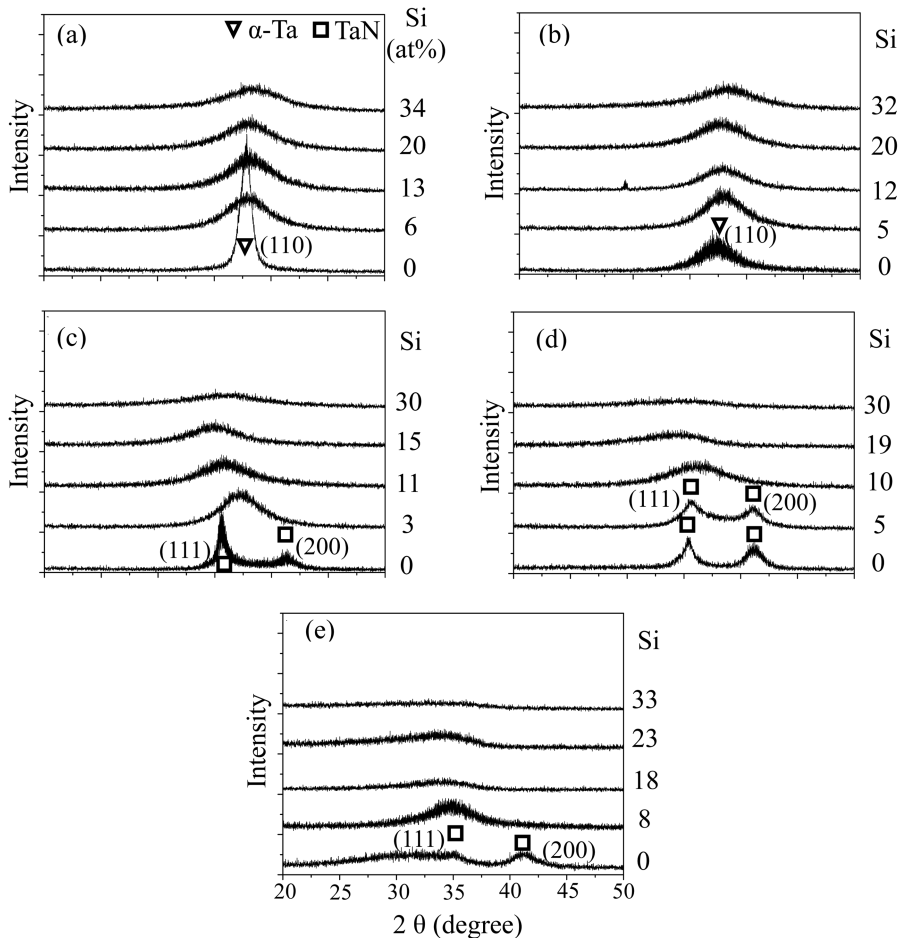


Fig. 3. XRD patterns of as-deposited Ta-Si-N films : (a) N = 0 at.%, (b) N = 12 at.%, (c) N = 36 at.%, (d) N = 50 at.% and (e) N = 56 at.%.

Ta(110)면에 의한 피크가 $2\theta = 38.4^\circ$ 에서 나타났다. Si의 조성비가 증가하면서 피크 형태가 broad하게 변화하여 결정성이 약화됨을 알 수 있으며, 높은 Si의 조성비에서는 α -Ta(110) $2\theta = 38.4^\circ$ 피크 외에도 $Ta_2Si(211)$ $2\theta = 37.2^\circ$ 피크 $Ta_5Si_3(213)$ $2\theta = 38.3^\circ$ 피크 등의 Ta-silicide 피크들도 이 broad한 피크내에 혼재되어 있으리라 예상된다. N조성이 36 at.%인 Fig. 3(c)에서 Si의 조성비가 0 at.%일 때, 박막은 TaN구조를 가지며 TaN(111), TaN(200) 피크가 나타났으며, Si조성비가 증가하면서 TaN(111) 피크만 broad하게 나타나면서 결정성이 더욱 약화됨을 볼 수 있다. N조성이 50 at.%인 Fig. 3(d)에서는 Fig. 3(c)와 유사한 결과를 나타내었다. N조성이 56 at.%인 Fig. 3(e)에서 Si의 조성비가 0 at.%일 때, 결정성이 약화된 TaN 피크가 나타났으며 Si의 조성비가 증가하면서 비정질구조의 박막이 형성되었다.

Ta-Si-N박막의 Cu확산방지특성 파괴온도를 알아보기 위해서 Cu/Ta-Si-N(30 nm)/Si 구조의 시편을 제작하고, 600°C에서 1000°C사이의 온도에서 1시간 동안 열처리를 수행하였다. 25°C 단위로 열처리를 수행한 후 XRD 분석을 통해 Cu의 확산으로 인한 Cu_3Si 상의 생성여부를 분석하여 Ta-Si-N확산방지막의 확산방지특성 파괴여부를 결정하였다. Cu 확산방지특성 파괴온도는 Cu_3Si 상이 나타나는 열처리온도와 그보다 25°C낮은 Cu_3Si 상이 나타나지 않는 온도의 중간 값으로 정의하였다. Fig. 4에 Cu/Ta₃₀Si₁₉N₅₁/Si 구조의 시편을 다양한 온도에서 열처리 후의 XRD 패턴들을 나타내었다. 900°C에서 Cu_3Si 상이 나타났으며, 875°C에서는 Cu_3Si 상이 나타나지 않았다. 따라서 Ta₃₀Si₁₉N₅₁박막의

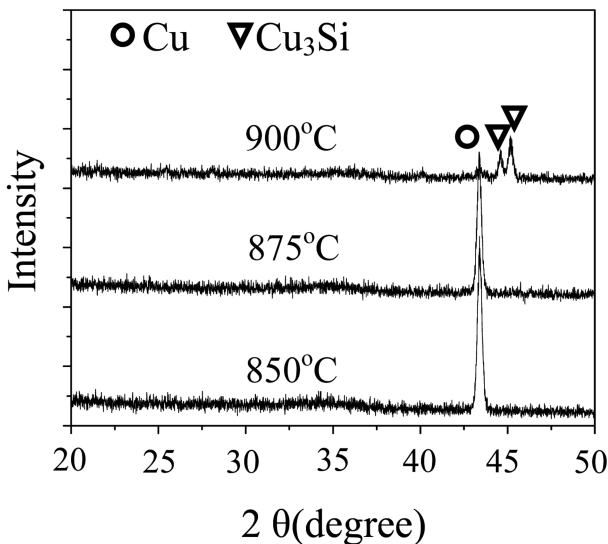


Fig. 4. XRD patterns of Cu/Ta₃₀Si₁₉N₅₁(30 nm)/Si structure after heat treatment for 1h at various temperatures, showing that Cu_3Si peaks appear at 900°C. The diffusion barrier failure temperature of Ta₃₀Si₁₉N₅₁ film was taken as 887.5°C because the failure occurred at the temperature between 875°C and 900°C.

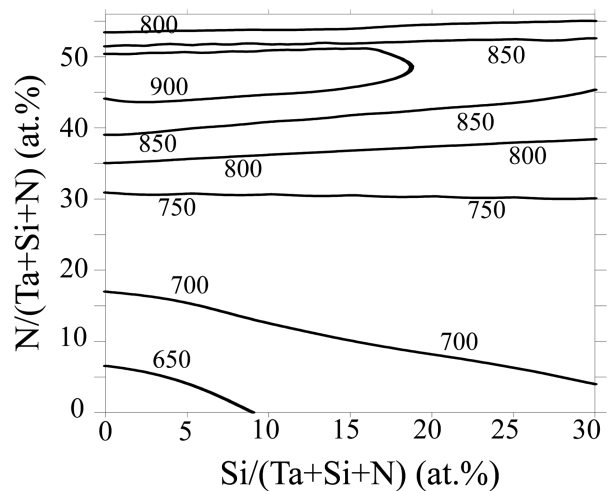


Fig. 5. Contour map of Cu diffusion barrier failure temperature of Ta-Si-N film.

Cu확산방지특성 파괴온도는 875°C과 900°C의 중간값인 887.5°C로 결정하였다. 이러한 과정을 60여 개의 다양한 조성의 Ta-Si-N박막에 대해서 수행하였고, 각 조성마다 Cu 확산방지특성 파괴온도를 결정하였다.

Fig. 5는 Si과 N의 조성비 변화에 따른 30 nm두께의 Ta-Si-N 박막의 Cu 확산방지특성 파괴온도 등고선 지도를 보여주고 있다. X축은 전체조성대비 Si의 조성비의 변화를 나타내고 Y축은 전체조성대비 N의 조성비의 변화를 나타낸다. Ta-Si-N 박막내의 N의 조성비가 약 45~50 at.%까지 증가함에 따라 Cu 확산방지특성이 향상되었으나 약 50 at.%이상으로 N조성비가 증가하면 오히려 Cu 확산방지특성이 저하되었다. N의 조성비가 약 0~30 at.%에서는 Si의 조성비가 증가함에 따라 Cu 확산방지특성이 향상되었으나, N의 조성비가 약 30 at.%이상에서는 Si의 조성비가 증가에 따른 Cu 확산방지특성의 향상이 나타나지 않았다. 그리고 Ta-Si-N 전체 조성비에서 Si이 약 0~15 at.% 구간에서 N과 Ta + Si의 조성비율이 거의 1:1을 만족할 경우 Cu 확산 방지 특성이 가장 우수하게 나타났다. 일반적으로 비정질구조의 박막이 결정질 박막에 비해 Cu확산방지특성이 우수한 것으로 알려져 있다. 왜냐하면 결정질 구조에서는 결정립계가 Cu의 효과적인 확산 경로로 작용될 수 있기 때문이다. 본 실험에서 Si과 N의 조성비가 증가할 수록 Ta-Si-N의 비정질성은 증가하였으나, 박막 내 N 조성비가 약 50 at.% Si 조성은 약 15 at.% 이상으로 과도하게 증가할 경우에는 오히려 확산방지특성이 저하되는 결과를 나타냈다.

4. 결 론

Ta-Si-N박막의 Si과 N조성에 따른 미세구조의 변화와 Cu

확산방지특성의 변화를 조사하였다. 박막 내에 Si 및 N 조성이 증가할수록 박막이 비정질화 되었다. Ta-Si-N 박막의 Cu 확산방지특성은 박막 중 N의 조성비가 약 45~50 at.%까지는 N 조성비가 증가할수록 향상되었으나 약 50 at.% 이상으로 증가할 경우 오히려 특성이 저하되었다. N의 조성비가 약 0~30 at.%에서는 Si의 조성비가 증가함에 따라 Cu 확산 방지 특성이 향상되었으나, N의 조성비가 약 30 at.% 이상일 때는 Si 첨가에 따른 Cu 확산 방지 특성의 향상은 나타나지 않았다. Cu 확산방지특성은 Ta-Si-N 전체 조성비에서 Si가 약 0~15 at.% 구간에서 N과 Ta+Si의 조성비율이 거의 1:1을 만족할 경우 가장 우수하게 나타났다.

감사의 글

본 연구는 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임 (No. 2010-0000862).

참 고 문 헌

1. J. R. Lloyd, J. Clemens and R. Snede, *Microelectron. Reliab.*, **39**, 1595 (1999).
2. T. Nitta, T. Ohmi, T. Hoshi, S. Sakai, K. Sakaibara, S. Imai and T. Shibata, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1131 (1993).
3. J. Tao, N. W. Cheung and C. Hu, *IEEE Electron Device Lett.*, **14**, 249 (1993).
4. S. M. Sze and J. C. Irvin, *Solid State Electron.*, **11**, 599 (1968).
5. N. Toyama, *Solid State Electron.*, **26**, 37 (1983).
6. B. H. Cho, J. J. Yun and W. J. Lee, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**(45), L1135 (2007).
7. K. Kondo, T. Yonezawa, D. Mikami, T. Okubo, Y. Taguchi, K. Takahashi and D. P. Barkey, *J. Electrochem. Soc.*, **152**(11), H173 (2005).
8. E. Kolawa, J. S. Chen, J. S. Reid, P. J. Pokela and M.-A. Nicolet, *J. Appl. Phys.* **70**(3), 1369 (1991).
9. T. Oku, E. Kawakami, M. Uekudo, K. Takahiro, S. Yamaguchi and M. Murakami, *Appl. Surf. Sci.*, **99**, 265 (1996).
10. Y. J. Lee, B. S. Suh, S. K. Rha and C. O. Park, *Thin Solid Films*, **320**, 141 (1998).
11. Y. J. Lee, B. S. Suh and C. O. Park, *Thin Solid Films*, **357**, 237 (1999).
12. Y. J. Lee, B. S. Suh, M. S. Kwon and C. O. Park, *J. Appl. Phys.*, **85**(3), 1927 (1999).
13. J. -J. You and K. -S. Bae, *Kor. J. Mater. Res.*, **17**(9), 463 (2007) (in Korean).