

## ULSI 확산억제막으로 적합한 Ti-Si-N의 조성 범위에 관한 연구

박상기\* · 강봉주\* · 양희정\* · 이원희\* · 이은구\*\* · 김희재\*\*\* · 이재갑\*\*

\*국민대학교 금속재료공학부, \*\*조선대학교 금속재료공학부, \*\*\*군사과학대학원 재료과학과  
(논문접수일 : 2000년 7월 12일)

### A study of Compositional range of Ti-Si-N films for the ULSI diffusion barrier layer

S. G. Park\*, B. J. Kang\*, H. J. Yang\*, W. H. Lee\*, E. G. Lee\*\*, H. J. Kim\*\*\*, and J. G. Lee\*\*

*\*School of Metallurgical and Material Engineering, Kookmin University  
861-1 Chongnung-dong, Songbuk-gu, Seoul, 136-702 Korea*

*\*\*Department of Materials Science and Engineering, Chosun University  
375, Seosuk-Dong, Dong-Gu, Kwangju, 501-759 Korea*

*\*\*\*Department of Material Science, Advanced Institute of Military Science and Technology, Seoul 139-799 Korea  
(Received July 12, 2000)*

#### 요 약

Radio frequency magnetron sputtering 방법으로 타겟의 Ti/Si 조성과 N<sub>2</sub> 유량을 변화시켜 증착한 다양한 조성비의 Ti-Si-N 박막의 비저항 변화와 확산방지능력을 조사하였다. 높은 Si 함량을 포함한 Ti-Si-N 박막내의 Si은 주로 비정질의 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 형태로 존재하였으며 N<sub>2</sub>의 양이 증가함에 따라 비저항도 증가하였다. 반면, 낮은 Si 함량을 포함한 Ti-Si-N 박막은 낮은 N<sub>2</sub> 유량에서도 결정질의 TiN이 형성되었고 낮은 비저항을 나타내었다. 또한, 박막 내의 N의 양이 증가함에 따라, 높은 박막의 밀도와 압축응력을 갖는 Ti-Si-N이 형성되었으며, 이는 박막 내의 N의 함량이 확산방지능력에 영향을 미치는 가장 중요한 요소 중 하나로 판단된다. 결과적으로, 29~49 at.% Ti, 6~20 at.% Si, 45~55 at.% N 범위의 조성을 갖는 Ti-Si-N 박막이 우수한 확산 억제 능력을 보유하면서 또한 낮은 비저항 특성을 나타내는 데 적합한 조성 범위로 나타났다.

#### Abstract

Ti-Si-N films obtained by using RF reactive sputtering of targets with various Ti/Si ratios in a N<sub>2</sub>/(Ar+N<sub>2</sub>) gas mixture have been investigated in terms of films resistivity and diffusion barrier performance. The chemical bonding state of Si in the Ti-Si-N film which contained a higher Si content was in the form of amorphous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, producing increased film resistivity with increased N<sub>2</sub> flow rate. Lowering the Si content in the deposited Ti-Si-N film favored the formation of crystalline TiN even at low N<sub>2</sub> flow rates, and leads to low film resistivity. In addition, increasing the N content led to Ti-Si-N films having a higher density and compressive stress, suggesting that the N content in the films appears to be one of the most important factors affecting the diffusion barrier characteristics. Consequently, we proposed the optimum composition in the range of 29~49 at.% of Ti, 6~20 at. % of Si, and 45~55 at. % of N for the Ti-Si-N films having both low resistivity and excellent diffusion barrier performance.

## 1. 서 론

최근 소자 집적도가 가속됨에 따라 현저하게 감소되는 Al 배선의 폭은 RC time delay를 증가시키면서 집적회로의 전기적 성능을 크게 저하시키고, 또한 신뢰성 저하를 초래하고 있다. 이와 같은 문제를 해결하기 위하여 Al에 비하여 전기 전도도가 2배 정도로 증가되면서 electromigration이 크게 향상되는 Cu에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 그러나, Cu 배선에 대한 공정 개발을 완성하기 위하여는 몇가지 문제(산화, 질연물에 대한 접착력 불량, contamination, patterning, SiO<sub>2</sub>를 통한 확산 및 Si 내의 deep-level 형성)들이 해결 되어야한다. 현재 dry etching 문제는 Damascene 공정 적용으로 해결이 되고 있어, 결과적으로 접착력 향상과 확산억제를 이룩할 수 있는 확산억제막 개발에 많은 노력이 집중되고 있다. Cu에 대한 확산억제는 SiO<sub>2</sub>에 대하여도 이루어지면서 확산억제막이 Cu 주위를 완전하게 둘러싸야 하기 때문에 Cu의 높은 전기 전도도의 이점을 효율적으로 이룩하기 위하여는 가능한 얇은 두께의 확산억제막의 사용이 요구되고, Cu와의 접착력도 우수한 확산억제막이 요구된다. [1,2]

지금까지 연구된 바에 의하면(Ti,W,Mo,Ta)-Si-N의 삼원계 화합물이 가장 효율적인 확산억제막인 것으로 알려져 있다. [3-6] 이 중에서 Ti-Si-N 화합물은 현재 널리 쓰이고 있는 TiN 확산방지막의 연장선상에서 연구가 활발하게 진행되고 있으며, 기존의 Cu 배선공정과도 가장 적합한 재료로 인식되고 있다. 이와 같은 삼원계 화합물의 확산억제 능력과 비저항의 변화는 조성에 큰 영향을 받고 있으며, 다양한 조성 변화는 삼원계 화합물 연구에 필수적인 것으로 인식되고 있다. 본 연구에서는 스퍼터 방법을 이용하여 Ti-Si-N 화합물을 증착하였고, 다양한 조성 변화를 이루기 위하여 두가지 종류의 타겟(Ti, TiSi<sub>2</sub>) 위에 Si 또는 Ti 조각을 올려놓고 스퍼터를 실시하여 N<sub>2</sub>/Ar 유량비의 변화가 조성에 미치는 영향을 조사하였고, 이와 같은 조성의 변화에 따라 변하는 비저항, Cu에 대한 확산억제 능력을 검토하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에 사용된 기판은 P-type (100) Si wafer이고

증착전에 HF:탈이온 수(1:10) 수용액에 native oxide를 제거하기 위하여 10초간 담가 두었으며 유기물 제거를 위해 아세톤으로 세척 후 질소 기체로 기판을 말린 후에 박막을 증착하였다.

Ti-Si-N박막의 증착은 Ti과 TiSi<sub>2</sub> 타겟 위에 Si 조각과 Ti조각을 올려놓아 타겟의 Ti/Si비에 변화를 주기 위해 Ti/Si의 비가 다른 4가지 종류의 타겟을 사용하였다. 또한 혼합기체의 N<sub>2</sub>/(Ar+N<sub>2</sub>)의 비를 변화시켜 증착되는 Ti-Si-N박막내의 N 함량을 조절하였다. 이때 챔버내의 초기 진공도는 2×10<sup>-6</sup> torr 이하로 유지하였으며, 증착시의 압력은 4 mTorr로 고정하였다. 증착과위는 RF 180W, 타겟과 시편거리는 4cm이다.

증착한 시편을 열처리 한 후 4 point probe를 사용하여 열처리 후의 Ti-Si-N 및 Cu의 면저항을 측정하였다. 또한 XRD(glancing angle 3°)를 사용하여 Ti-Si-N박막의 열처리에 따른 결정화도 및 생성된 상들을 분석하였으며, RBS(Rutherford Backscattering Spectrometry) 분석을 통하여 박막의 조성과 밀도 변화를 조사하였다. SEM(Scanning Electron Microscopy)을 이용하여 박막의 표면상태를 관찰하였고, 열처리된 Cu/Ti-Si-N/Si구조에 대하여 Secco etching [8]을 실시하여 Ti-Si-N박막의 확산 억제 능력을 평가하였다. 또한 Surface profilometer를 사용하여 박막의 두께 및 Ti-Si-N박막에 대한 stress를 측정하였고, XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)를 사용하여 박막 내의 결합형태를 조사하였다.

## 3. 결 과

4가지 다른 조성의 타겟(Ti/Si 비율)에 대해 혼합기체 내의 질소분압을 변화시키면서 다양한 조성의 Ti-Si-N박막을 증착시켰고, RBS로 분석된 조성을 그림 1에 나타내었다. 박막의 Ti/Si의 비는 타겟의 종류에 따라 차이를 보였으며, 증착시의 혼합기체 내의 질소유량비[N<sub>2</sub>/(Ar+N<sub>2</sub>)]가 증가할수록 박막내의 N의 함량은 증가하였다. 또한 N의 함량이 증가됨에 따라 박막의 Ti/Si 비율이 증가되는 경향을 나타내었다.

그림 2는 각 타겟에 대한 질소유량비에 따른 박막의 비저항 변화를 나타낸 것이다. Ti/Si비가 큰 타

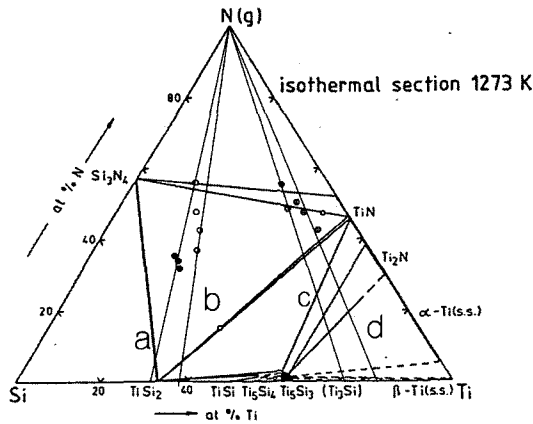


Fig. 1 Ternary phase diagram of Ti-Si-N films deposited using four different targets at various  $N_2$  flow rate [ $N_2/(Ar+N_2)$ ] (a :  $TiSi_2$  target, b : Si piece (2cm×2cm) on Ti target, c : Ti piece(2cm×2cm) on  $TiSi_2$  target, d:Si piece(1cm×1cm) on Ti target.)

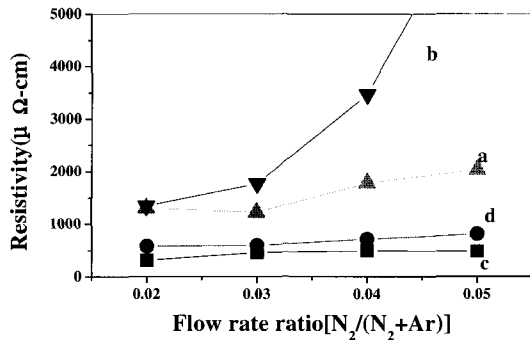


Fig. 2 Resistivity variation of Ti-Si-N films deposited from four different targets at various  $N_2$  flow rates of  $N_2/(Ar+N_2)$ .

켈에서 증착된 시편(line c, d)은 비저항이 낮게 나타나고 있고, 질소유량을 증가시키는 경우에도 비저항은 크게 증가하고 있지 않았다. 하지만 Ti/Si 비가 낮은 타겔에서 증착된 시편은 질소유량이 증가하면서 비저항도 크게 증가하였다. 이와 같은 결과에 대한 원인을 분석하기 위해 질소유량비 0.04에서 4가지 다른 조성의 타겔에서 증착된 시편들에 대해 XRD 및 XPS분석을 하였다. 그림 3은 증착된 박막들에 대한 XRD 분석 결과이다. Ti가 많이 포함된 시편은(타겔 c,d) 증착 상태에서 TiN의 결정화가 일어나 비교적 비저항이 낮게 나타나지만 Si 비율

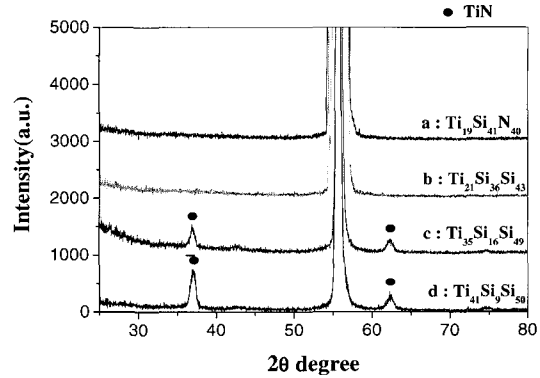


Fig. 3 XRD patterns of Ti-Si-N films deposited from four different targets at a  $N_2$  flow rate ratio of 0.04.

이 높은 시편은 증착 당시부터 비정질 구조를 나타내고 있음을 알 수 있었다.

그림 4는 증착된 박막 중 Si이 과다한  $Ti_{21}Si_{36}N_{43}$  박막과 Si이 적은  $Ti_{41}Si_9N_{50}$ 의 박막내에 존재하고 있는 Ti, Si, N의 결합형태를 조사한 XPS분석 결과이다. TiN 결합에 대한 reference peak를 확보하기 위하여 스퍼터 TiN을 함께 분석하였다. Ti 2p peak의 narrow scan으로부터  $Ti_{41}Si_9N_{50}$  박막은 주로 TiN으로 구성되어 있음을 알 수 있었고, 이와 같은 결과는 XRD 분석에 의하여 얻어진 TiN 결정 peak과 잘 일치하고 있다.  $Ti_{21}Si_{36}N_{43}$ 의 경우는 Ti 2P<sub>3/2</sub> peak intensity 감소와 peak broadening 현상이 관찰되어 비교적 적은 양의 TiN이 존재하는 것으로 판단된다. Si 2p peak의 narrow scan을 살펴보면  $Ti_{21}Si_{36}N_{43}$ 은 Si이 주로  $Si_3N_4$ 로 결합되어 있고 N과 결합하지 않는 Si은 excess Si 또는  $TiSi_x$  형태로 존재하는 것으로 판단되며,  $Ti_{41}Si_9N_{50}$ 의 경우는 매우 적은 양의  $Si_3N_4$ 의 결합이 관찰되었다. N 1s peak의 narrow scan으로부터  $Ti_{21}Si_{36}N_{43}$  박막내의 N은 주로  $Si_3N_4$ 의 결합형태를 보이며 상대적으로 매우 적은 양의 TiN이 관찰되었다. 이에 비하여  $Ti_{41}Si_9N_{50}$  박막내에서의 N은 주로 TiN형태로 결합되어 있고 매우 적은 양의  $Si_3N_4$  결합형태를 유지하고 있음을 알 수 있었다. 이와 같은 분석결과로부터 각 박막내에 형성되어 있는 결합형태를 정리하면 결국  $Ti_{21}Si_{36}N_{43}$ 은  $Si_3N_4$  + excess Si(또는  $TiSi_x$ ) + TiN,  $Ti_{41}Si_9N_{50}$ 은 TiN + 약간의  $Si_3N_4$ 로 구성되어 있음을 알 수 있다.  $Ti_{41}Si_9N_{50}$ 의 낮은

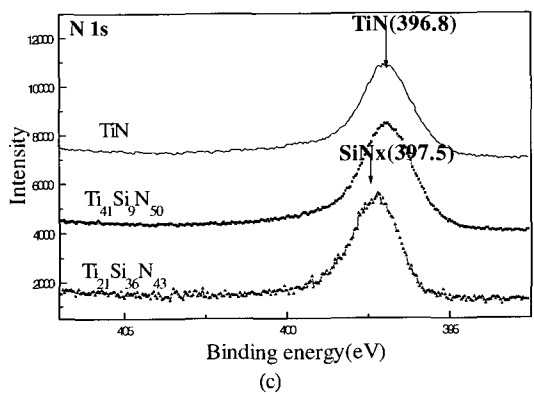
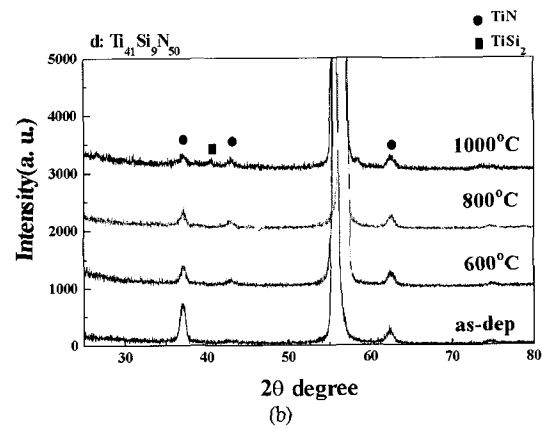
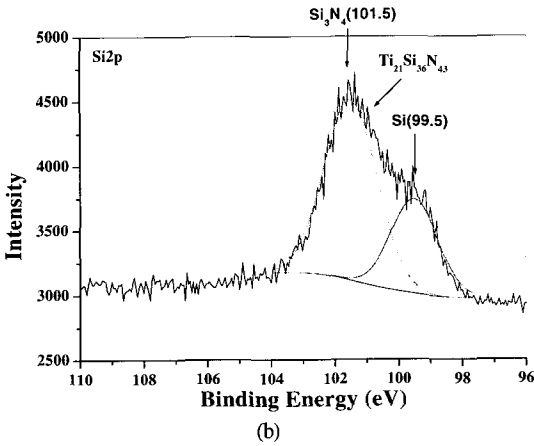
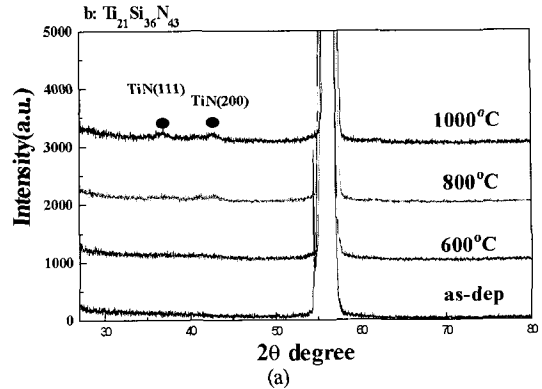
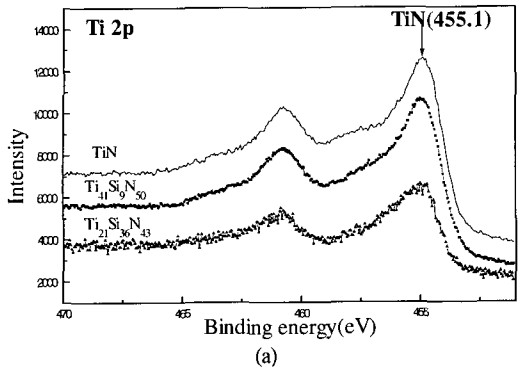


Fig. 4 XPS narrow scan spectra of (a) Ti 2p, (b) Si 2p and (c) N 1s of Ti-Si-N films.

비저항은 결정성 TiN이 존재하는데 기인함을 알 수 있고, 박막 내부에 N이 어떤 형태로 존재하는가에 따라 확산억제 능력은 큰 영향을 받을 것으로 판단된다.

Fig. 5 XRD patterns of Ti-Si-N films of (a)  $Ti_{21}Si_{36}N_{43}$  and (b)  $Ti_{41}Si_9N_{50}$  upon annealing in vacuum for 30minutes at various temperatures

그림 5는 두가지 박막에 대하여 600°C에서 1000°C까지 온도를 증가시키면서 진공분위기에서 열처리한 후에 XRD 분석을 실시한 결과이다.  $Ti_{21}Si_{36}N_{43}$ 의 경우 증착후에는 비정질 형태를 나타내었으며, 1000°C 열처리후에 약간의 결정화가 이루어지고 있음을 알 수 있다. 그러나  $Ti_{41}Si_9N_{50}$ 의 경우는 증착시부터 TiN 결정성이 뚜렷하게 관찰되고 있으며, 열처리 온도를 증가시킴에 따라 입자의 미세화가 일어나고 있는 것으로 판단된다. 이와 같은 결과에 대해 보다 자세한 분석을 실시하기 위하여 TEM을 이용하여 열처리에 따른 입자의 변화를 조사하였다.

그림 6은  $Ti_{41}Si_9N_{50}$  박막에 대한 plan-view TEM 사진으로서 증착시와 1000°C 열처리 후에 변화된 입자크기 및 입자 계면을 보여주고 있다. 증착시 박막에서는 미세한 입자들이 모여있는 형상이 관찰되

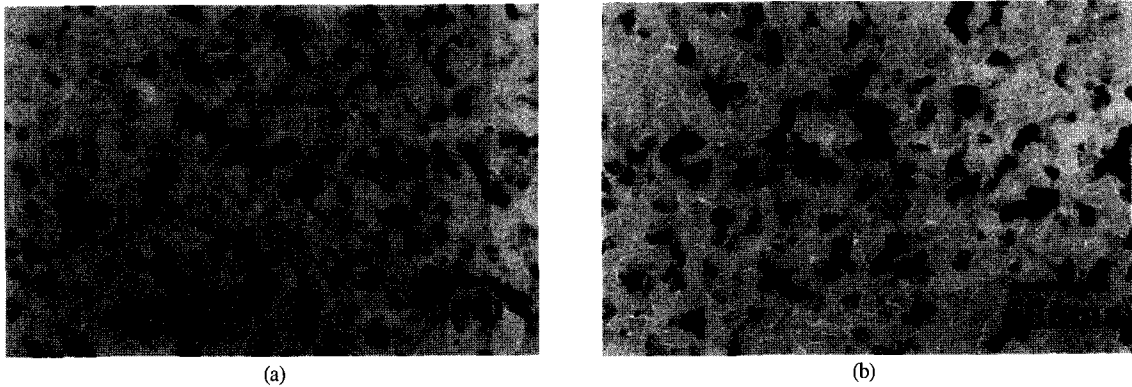


Fig. 6 TEM plan view of (a) as-deposited  $Ti_{41}Si_9N_{50}$ , (b) 1000°C, 30min, annealed  $Ti_{41}Si_9N_{50}$

고 계면의 형태가 뚜렷하지 않으나, 1000°C 열처리된 시편에서는 미세한 입자들의 계면이 뚜렷해지면서 입자계면에 떠 형상들이 존재하고 있다. 이와 같은 입자계면의 변화는 Si(또는  $Si_3N_4$ )의 계면 축적에 기인하는 것으로 사료되며, XRD로 관찰된 입자의 미세화와 관련이 있는 것으로 이해된다.

각 타겟에서 증착된 Ti-Si-N박막의 조성에 따른 Cu에 대한 확산억제 능력을 Cu의 저항변화와 Secco etching에 의한 Si wafer 표면에서의 etch pit을 조사함으로써 평가하였다. 그림 7은 Cu(260nm)/Ti-Si-N(15nm)/Si 구조를 가진 시편을 700°C에서 열처리 후 Si wafer 표면의 etch pit의 밀도를 Ti-Si-N 박막내의 N의 양에 따라 나타낸 결과이다. 이 결과로부터 Ti-Si-N박막에 포함되는 N의 함량이 확산억제 능력에 주요한 영향을 미치는 것으로 판단된다. 즉, Ti-Si-N

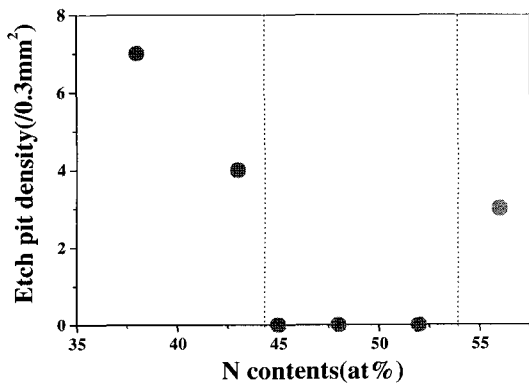


Fig. 7 Etch pit density as a function of N contents in the Ti-Si-N films annealed in vacuum at 700°C for 30min.

박막의 확산억제 능력은 N의 함량이 증가함에 따라 크게 증대됨을 알 수 있다. 그러나 지속적인 N 함량의 증가는 확산억제 능력을 감소시키고 있어 이에 대한 원인을 조사하기 위하여 N의 함량에 따른 박막의 밀도와 응력의 변화를 조사하였다.

그림 8은 N의 함량에 따른 박막의 밀도와 응력을 조사한 결과이다. Ti-Si-N 박막내에 N의 함량이 증가하면서 밀도는 증가하였고 응력은 N의 함량이 증가하면서 박막에 압축응력이 크게 작용되고 있음을 알 수 있다. 이러한 경향을 박막의 확산억제 능력과 비교하여 생각해 본다면 N의 함량이 증가할수록 Ti-Si-N박막의 밀도 증가로 인하여 Cu에 대한 확산방지 능력이 향상되고 있다고 판단된다. 그러나 과도한 N의 함량(>55 at.%)의 경우에는 Ti-Si-N 박막에 압축응력이 크게 인가되어 확산방지 능력의 저하를 초래하는 것으로 이해된다.

그림 9는 Cu(260nm)/Ti<sub>41</sub>Si<sub>9</sub>N<sub>50</sub>(15nm)/Si 구조를 가

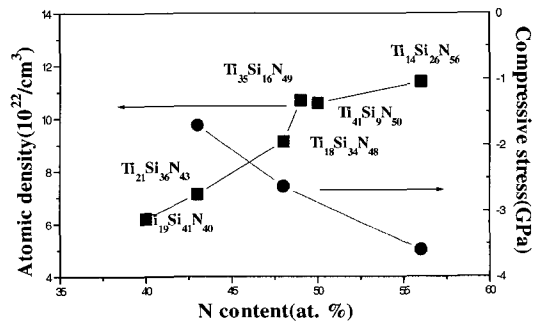


Fig. 8 The atomic density and compressive stress of Ti-Si-N films as a function of N content.

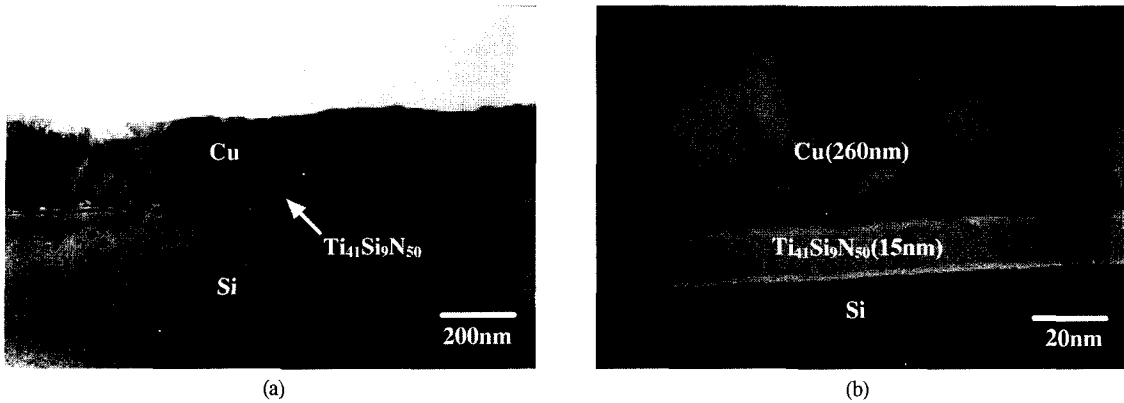


Fig. 9 Cross-section TEM image of Cu(260nm)/Ti<sub>41</sub>Si<sub>9</sub>N<sub>50</sub>(15nm)/Si annealed at 750°C for 30min.

진 시편을 750°C에서 열처리 후의 단면 TEM 사진이다. 이 결과로부터 150 Å의 얇은 TiSiN 박막이 750°C의 고온 열처리에서 Cu의 확산을 효율적으로 억제함을 알 수 있다. 이 조성의 Ti-Si-N 박막은 앞에서 전술한 것처럼 증착 상태에서 TiN의 결정화가 일어났지만 그림 6(a)의 표면 TEM 사진에서 나타나듯이, Ti-Si-N 박막은 매우 미세한 결정으로 결정화가 되어 있으며, Cu의 확산경로로 제공되는 결정립계의 구분이 뚜렷하지 않은 것과 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 stuffing 효과 때문에 매우 적은 양의 Si이 함유된 Ti-Si-N 박막이 TiN보다 훨씬 효율적인 확산 방지능력을 가지고 있음을 알 수 있다. 그림 10은 낮은 비저항을 가지면서 Cu에 대한 확산방지 능력이 우수한 조성을 3원계 상태도 상에 나타낸 것이다. 결과적으로, Cu의

확산방지 특성은 N이 45~55 at.%에서 효과적이었으나, Si의 함량이 20 at.% 이상이 되면 비저항이 너무 높기 때문에 방지막으로 사용하기에 효과적이지 못하였다. 따라서 Cu의 확산 방지를 위한 Ti-Si-N 박막의 효과적인 조성은 Ti 27~49 at.%, Si 9~20 at.%, N 45~55 at.%로 나타났다.

#### 4. 결 론

Cu에 대한 확산 방지막으로 가장 좋은 특성을 가진 것으로 알려진(Ti, Mo, W, Ta)-Si-N 3원계 화합물 중에 Ti-Si-N 박막을 reactive sputtering 방법으로 증착하여 조성에 따른 확산방지 특성을 조사하였다. 박막의 비저항은 Ti-Si-N의 조성에 따라 큰 차이를 보였으며, 특히 Si의 함량이 증가할수록 비저항은 증가하였다. Si의 함량이 9 at.%인 박막은 증착 상태에서부터 TiN상이 검출되었고 N의 농도가 증가하여도 비저항은 낮은 값을 유지하였다. 또한, 열처리 온도를 1000°C로 증가시킨 경우에는 결정의 미세화가 일어났으며, 이와같은 미세화는 TiN 내부에 포함된 과잉의 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 석출에 기인하는 것으로 판단된다. Si이 36 at.%인 박막은 비정질 구조를 가졌으며 1000°C에서의 열처리 후에 약간의 결정화가 이루어졌다. Cu에 대한 확산 방지 능력은 박막내의 N의 함량에 따라 차이를 보였으며, Si의 함량을 9 at.%까지 낮추어도 확산억제 능력에 큰 영향을 미치지 않았다. 이와 같은 결과로부터 Ti 27-49 at.%, Si 9~20 at.%, N 45~55at.%는 낮은 비저항을 확보하면서

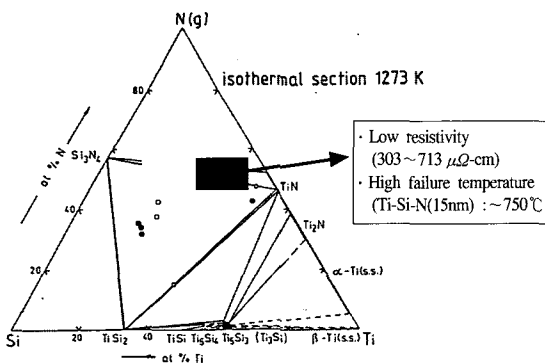


Fig. 10 Ti-Si-N ternary phase diagram indicating the optimum compositional range for the Ti-Si-N films with both low resistivity and excellent barrier performance.

도 우수한 확산방지 특성을 보이는 조성 구간으로 제시할 수 있으며, 특히 이 구간 내의 조성을 가진  $Ti_{41}Si_9N_{50}$  박막은 15nm의 얇은 두께로 750°C 온도에서도 Cu 확산을 효율적으로 억제하면서 500  $\mu\Omega\text{-cm}$  정도의 낮은 비저항을 나타내고 있다.

### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단에서 시행한 차세대 집적회로용 저저항 배선 및 contact 형성에 관한 연구(KOSEF 과제번호 96-0300-16-01-3)지원으로 수행되었으며 지원에 감사를 드립니다.

### 참 고 문 헌

- [1] A. S. Grove, In "Physics and technology of semiconductor devices," p.40.
- [2] J. D. McBrayer, In "Diffusion of metals in silicon dioxide," DARPA, MDA 901-82-k-0412, 1983.
- [3] T. Iijima, Y. Shimooka, G. Minamihaba, T. Kawanoue, H. Tamura, VMIC Conference ISMIC, 106/96/0168 (c), 1996.
- [4] X. Sun, J. S. Reid, E. Kolawa, and M-A. Nicolet, J. Appl. Phys **81**, 656 (1997).
- [5] E. Kolawa, J. M. Molarius, C. W. Nieh, and M-A. Nicolet, J. Vac. Sci. Technol. A **8**(3), 3006 (1990).
- [6] A. Hirata, T. Hosoya, K. Machida, H. Takaoka, and H. Akiya, J. Electrochem. Soc. **143**, 3747 (1996).
- [7] 박상기, 이재갑, 한국재료학회지, **9**, p.503 (1999).
- [8] S. Wolf and R. N. Tauger, "Silicon Processing for the VLSI Era," Vol. 1, p.553.