

반도체 배선용 저 유전 물질에서의 구리 확산에 대한 전기적 신뢰성 평가

이희찬^a · 주영창^{a,*} · 노현욱^b · 윤도영^b · 이진규^b · 차국헌^c

^a서울대학교 재료공학부, ^b서울대학교 화학과, ^c서울대학교 응용화학부

Characterization of Electrical Properties on Cu Diffusion in Low-k Dielectric Materials for ULSI Interconnect

Hee-Chan Lee^a, Young-Chang Joo^{a,*}, Hyun-Wook Ro^b, Do-Young Yoon^b,
Jin-kyu Lee^b, and Kook-Heon Char^c

^aSchool of Materials Science and Engineering, Seoul National University, Seoul 151-744, Korea

^bSchool of Chemistry, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

^cSchool of Chemical Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

초 록: PMSSQ (Poly Methyl Silsesquioxane)-based matrix에 BTMSE (Bis Tri Methoxy Silyl Ethane)를 첨가한 low-k물질의 전기적 특성을 조사하였다. 우리는 절연체로 copolymer를 사용하여 금속-절연체-실리콘 구조를 만들고 BTS실험을 통하여 누설 전류와 파괴 시간을 측정하였다. 코 폴리머의 기공이 30% 이상이 되었을 때, 파괴 시간이 급속하게 감소되어 진다. 온도에 관하여 파괴 시간으로부터 코 폴리머를 통한 구리 확산의 활성화 에너지는 1.51eV가 측정되었다.

Abstract: We investigated the electrical properties of copolymer low-k materials that are compromised of the PMSSQ(Poly Methyl Silsesquioxane)-based matrix with the BTMSE (Bis Tri Methoxy Silyl Ethane) additives. We manufactured MIS-type test samples using the copolymer as the insulator and measured their leakage current and failure time by means of the BTS (bias-temperature-stress) test. The failure time was observed to decrease drastically when the porosity of the copolymer was increased over 30%. From the measurement of failure time with respect to temperature, the activation energy of Cu drift through the copolymer was calculated to be 1.51 eV.

Keywords: Low-k materials, Cu drift, Reliability, TDDB, C-V

1. 서 론

하루가 다르게 발전하는 정보통신 사회에서 반도체 소자의 고집적화 및 소형화는 필수적이다. 지금까지 반도체 소자에서는 배선 물질로 알루미늄이, 층간 절연 물질로 실리콘 산화막이 쓰여 왔다. 하지만 최근에 반도체 소자가 고도로 집적화

됨에 따라 알루미늄의 큰 비저항, 실리콘 산화막의 큰 유전 상수로 인해서 RC time delay가 길어지면서 ULSI 회로를 빠른 속도로 처리하는데 있어서 문제가 되고 있다. 소자의 크기가 작아짐에 따라서 MOS (Metal-Oxide-Silicon) transistor의 gate delay는 감소하는 반면 배선 RC time delay가 증가하게 되므로 전체 delay에서 차지하는 RC time

*Corresponding author

E-mail: ycjoo@plaza.snu.ac.kr

delay의 비중이 급격히 증가하게 되었다.¹⁾

RC time delay를 줄이기 위해서 알루미늄 대신에 비저항이 낮은 구리를 배선물질로 사용하고 실리콘 산화막 대신에 저 유전율을 가지고 있는 물질로 층간 절연 물질을 사용하려고 연구가 진행 중에 있다. 이와 같이 알루미늄과 실리콘 산화막의 고유 물성에 대한 한계가 대두되기 시작하면서 고성능이 요구되는 마이크로프로세서용 반도체 소자에서는 그 대안으로서 구리와 저 유전 물질이 빠른 속도로 보급되고 있다.

하지만 기존의 알루미늄과 실리콘 산화막 시스템에서는 발생하지 않았던 새로운 신뢰성 문제가 대두하게 되었다. 구리는 알루미늄과 달리 상온에 가까운 온도에서도 산화물 내부로 쉽게 확산하며 특히 열과 전압을 가해주면 이러한 확산이 더욱 빨라지게 된다. 구리 이온의 확산은 절연막의 기능을 약화시킬 뿐만 아니라 구리 이온의 침투가 실리콘 기판으로까지 계속적으로 진행된다면 높은 접합 누설 전류까지 발생할 수 있다. 특히 이러한 구리의 확산은 저 유전 물질을 사용했을 때 더욱 심각한 문제가 된다. 저 유전 물질의 경우 유전 상수를 더욱 낮추기 위해서 내부에 수많은 기공을 넣어 주게 되는데 이러한 기공들을 통하여 구리의 확산이 더욱 증가하게 된다.²⁾ 위에서 기술한대로 구리와 저 유전 물질을 집적 소자에 적용하는 데는 많은 신뢰성 문제가 존재하므로 공정에 직접 적용하기 전에 사전 연구가 수행되어야 한다.

본 연구에서는 silsesquioxane matrix를 사용한 저 유전 물질에 대해서 MOS 구조를 제작해서 다양한 방법을 통해서 전기적 신뢰성을 평가하였고, 저 유전 물질의 다공성과 물질 조성의 변화에 따른 전기적 성질의 변화도 연구하였다.

2. 실험방법

2.1 Low-k 물질 합성

본 연구에서 사용한 low-k 물질은 PMSSQ (Poly (methylsilsesquioxane))-based matrix에 BTMSE (Bis (trimethoxysilyl)ethane)를 첨가한 copolymer 물질이다.³⁾ 물질의 개략적인 구조를 Fig. 1에 나타내었다.

이 copolymer 물질에 기공을 생성하는 물질 (Partially cross-linked Acrylate)을 같이 혼합한 뒤에 기

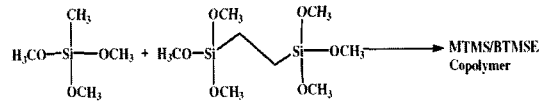


Fig. 1. Schematic of PMSSQ copolymer.

판 물질에 spin-on 코팅을 하고, 430°C에서 1시간 동안 curing을 하게 되면 수 나노미터 크기의 기공이 copolymer 물질 내부에 생기게 된다.

2.2 유전 물질의 절연 파괴 메커니즘

유전 물질의 전기적인 신뢰성을 평가하는 방법은 여러 가지가 있는데, 그 중 많이 사용되고 있는 방법이 BTS(Bias-Temperature-Stress)를 통한 TDDB (Time-Dependent-Dielectric-Breakdown) 실험 방법이다. 이 방법은 MIS (Metal-Insulator-Silicon) 구조에서 게이트 금속이 열과 전압 하에서 유전 물질 내부로 확산함에 따라서 유전 물질이 전기적으로 절연성을 잃고 파괴 되는 시간을 측정하는 것이다. Fig. 2에 대략적인 TDDB의 메커니즘을 나타내었다.⁴⁾

게이트 전극에 positive 전압을 걸어주면, Cu 이온은 정전기적인 힘을 받아서 Fig. 2와 같이 유전 물질을 통해서 Si 기판과의 계면 쪽으로 이동하게 된다. Cu 이온이 유전 물질 내부에 쌓임에 따라서 강한 전기장이 걸리고 이동된 전하는 dielectric network를 거쳐 scattering을 일으켜서 유전 물질 내부에 국부적 손상이 생기게 된다. 이렇게 형성된 국부 손상 영역은 유전 물질과 계면에 존재하는 전하를 trapping 하는 파손 결함으로 작용하게 되는데, 이로 인해 전하가 유전 물질 내부에 쌓이면서 손상 영역의 발생을 더욱 가속하여 국부적인 전기장 강화 영역을 형성한다. 결국, 이러한 전

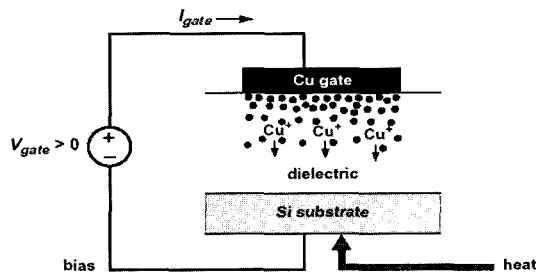


Fig. 2. BTS of MIS-capacitors to accelerate of Cu⁺ into a dielectric.

하 증가가 임계값(critical charge to breakdown)에 도달하면 파괴가 발생 한다.⁵⁾ 따라서 일정한 BTS 조건하에서 시간에 따른 누설 전류의 변화를 측정 하면 일정시간 후에는 누설 전류가 급격히 증가하면서 유전 물질의 절연 파괴가 일어나게 된다. 위 실험에서는 TTF(time to failure)를 $10E^{-3}$ A 이상의 누설전류가 흐를 때로 정하였다.

2.3 MIS 구조 시편 제작

기판 물질로 (100) 방향의 n-type 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 여기에 dry oxidation 방법을 통해서 1000Å 두께의 산화막을 증착하였다. 이렇게 준비된 산화막 웨이퍼에 spin-on 코팅을 통해서 4000Å의 copolymer를 증착하고 430°C에서 1시간 동안 curing을 하였다. 위와 같이 준비된 웨이퍼의 뒷면에 존재하는 산화막을 불산으로 제거하였다. 왜냐하면 low-k 물질과 실리콘 기판 사이의 산화막은 불안정한 계면 성질을 보완하기 위해서 존재해야 하지만, 웨이퍼 뒷면의 산화막은 누설 전류를 측정하는데 절연체의 역할을 하기 때문에 원하는 결과를 얻기 힘들다.

DC magnetron 스퍼터를 이용해서 지름 1mm dot 형태의 Al(4000Å)/Ta(500Å)/Cu(4000Å)을 증착하였다. TDDB 실험용 시편은 대기 중에서 고온으로 올라가고 높은 전압을 걸어주기 때문에 Cu의 산화를 방지하기 위해서 Al을 증착하였다. 또한 Cu와 Al이 직접 접촉하게 되면 고온에서 계면 반응이 일어나기 때문에 barrier 물질로 중간에 Ta을 증착하였다. Cu dot의 측면은 barrier 물질이 없지만, 실제 Cu dot의 가로 : 세로 길이 비율이 2500:1이기 때문에 측면 산화에 의한 영향은 무시하였다. 마지막으로 전기적인 측정 시에 접촉 저항을 줄이기 위해서 모든 시편의 웨이퍼 뒷면에 Al(4000Å)을 증착하였다.

이와 같은 공정을 모두 마친 시편은 여러 가지 종류의 금속이 증착되어 있으므로 금속 간 계면이 불안정할 수가 있다. 증착 후 공정으로 진공 furnace에서 7×10^{-7} torr, 350°C의 조건하에서 1시간의 열처리를 통해서 계면을 안정화시킴으로써 Cu 확산에 있어서 다른 요인에 의한 영향을 최소화하고자 하였다. 완성된 시편의 개략적인 모습은 Fig. 3과 같다.

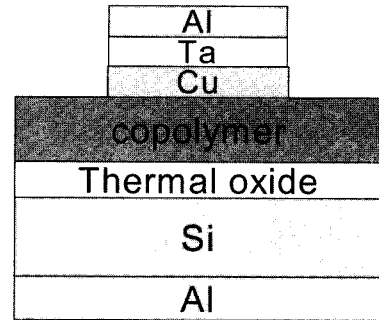


Fig. 3. Schematic of sample structure for TDDB and C-V test.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 다공성에 따른 copolymer의 전기적 신뢰성

3.1.1 TDDB 실험 결과

Copolymer의 다공성의 변화에 따른 TDDB 실험 결과를 Fig. 4에 나타내었다. BTS조건은 2MV/cm, 200°C로 하였다. 전체적으로 copolymer 물질의 다공성이 증가함에 따라서 파괴 시간이 감소함을 알 수 있다. 하지만 결과를 더 자세히 살펴보면 다공성이 20%일 때 까지는 파괴 시간의 감소가 그리 크지 않지만 20%와 30%의 사이에서 급격한 파괴 시간의 감소가 나타남을 관찰할 수 있다. 40%의 파괴 시간은 30%에 비해서 그리 크게 감소하지 않았음을 볼 수 있다. Copolymer 물질의 다공성이 20%와 30% 사이일 때 전기적인 신뢰성 측면에서 큰 변화가 일어났음을 쉽게 추론할 수 있다. 이러한

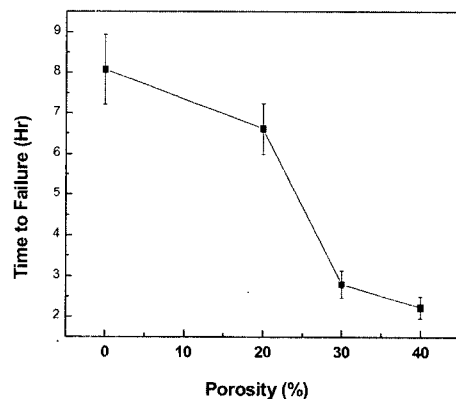


Fig. 4. Porogen contents dependence of copolymer failure time.

Table 1. Comparing Activation Energy of Diffusivities for Al(Cu) and Cu

	Al(Cu)	Cu
Surface	0.7 - 0.9 eV	0.5 - 1.3 eV
Bulk	1.4 eV	2.2 eV

현상이 나타나는 원인은 다공성이 증가함에 따라 기공의 형태가 closed pore에서 open pore로 변하기 때문이라고 생각한다.^{6,7)} 즉, copolymer 물질의 다공성이 20%일 때까지는 기공들이 서로 떨어진 상태로 존재하므로 Cu 이온은 bulk migration을 통해서 확산한다. 하지만 다공성이 30% 정도가 되면 인접한 기공들이 서로 연결이 되어 copolymer 물질 내부에 연속적인 surface가 생기고, 이러한 경로를 통해서 Cu 이온이 surface migration으로 확산하게 된다. 일반적으로 surface migration의 활성화 에너지는 bulk migration의 활성화 에너지보다 훨씬 더 낮기 때문에, 다공성이 임계점 이상이 되어서 open pore 구조가 되면 Cu 이온의 확산이 빨라지고, 절연 파괴 시간이 짧아지게 된다. Al(Cu)과 Cu의 경우 Activation Energy는 다음과 같다.^{12,13)}

3.1.2 C-V 실험 결과

다공성이 0%, 20%, 30%, 40%인 copolymer 시편에 대해서 Cu를 증착한 MIS 구조의 시편을 제작한 후에 BTS 실험 전, 후의 C-V 곡선을 측정해서 Capacitance 값의 최고 값과 최저 값의 중간 값의 Flat voltage shift그 변화를 비교하였다. BTS조건은 0.5MV/cm, 150°C, 15분으로 하였다.

Cu게이트 금속에 대해서 BTS 전, 후의 C-V 곡선을 측정한 결과를 copolymer 물질의 다공성에 따라서 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 나타난 바와 같이 Cu가 BTS 조건 하에서 copolymer 물질을 통해서 확산한 것을 알 수 있다.^{8,9)} C-V 곡선 측정 결과에서 의미 있는 값으로 여기는 것은 flatband 전압의 shift이다. 이 값은 게이트 금속이 유전 물질 내부로 확산한 양에 비례해서 증가하기 때문에 결과를 정량화하는데 유용하다.^{8,9)} 하지만 copolymer 물질의 C-V 측정 결과는 그림에서 보이는 바와 같이 곡선이 비스듬하게 누워있기 때문에 flatband 전압의 shift 정도를 나타내는 기준을 정립할 필요가 있다. 여기서는 최대의 capacitance 값과 최소의 capacitance 값의 중간 값을 취해서 그 capac-

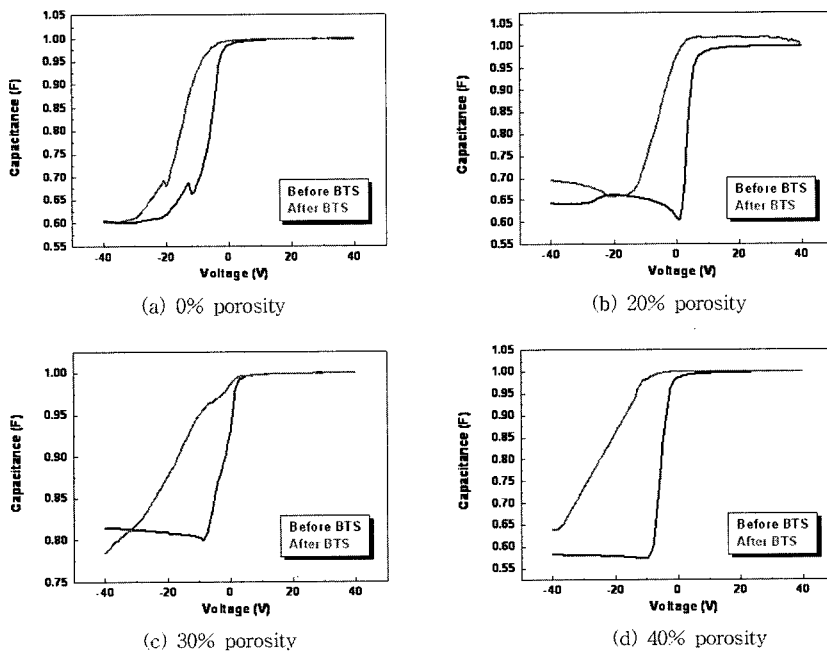


Fig. 5. Cu electrode C-V curves before and after positive BTS test : (a) 0% porosity (b) 20% porosity (c) 30% porosity (d) 40% porosity.

itance에 해당하는 전압의 변화를 flatband 전압의 shift 정도로 계산하였다. 이에 따라 copolymer 물질의 다공성의 증가에 따른 flatband 전압의 shift를 나타내면 Fig. 6과 같다. 보이는 바와 같이 다공성이 20%에서 30%로 증가함에 따라서 flatband 전압의 shift 정도가 큰 폭으로 증가한 것을 알 수 있다. Cu게이트 금속에서 동일하게 20%와 30% 사이의 다공성에서 확산 정도가 크게 변하는 것은 Fig. 4에서 보인 TDDB 결과와 동일하다. 즉, C-V curve의 결과 역시 surface migration의 활성화 에너지가 bulk migration의 활성화 에너지보다 훨씬 낮아서 다음과 같은 결과가 나왔음을 확인할 수 있다. Copolymer 물질이 30% 이상의 다공성에서 open pore 구조로 변하게 되면, Cu와 Al 모두 더 많은 양이 copolymer 물질 내부로 확산이 가능하므로 TDDB 실험에 의한 파괴시간도 짧아지게 되고, C-V 곡선에서 flatband 전압의 shift 정도도 증가하게 되는 것이다. 따라서 30% 이상의 다공성에서 copolymer 물질의 전기적인 신뢰성이 떨어지는 것을 TDDB, C-V 실험에서 확인할 수 있다.

3.2 Copolymer를 통한 Cu⁺ 확산의 활성화에너지

Porosity가 0%인 Copolymer를 2MV/cm의 조건에서 200°C, 225°C, 250°C로 온도를 변화시키면서 유전 물질의 파괴 시간의 변화를 측정된 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 온도가 증가할수록 Cu 이온의 확산이 더 빨라지게 되므로 파괴 시간이 짧아지게 되고 그 결과가 그래프에 잘 나타나 있다. 일반적으로 Cu 이온의 확산은 아래니우스 타입의 확

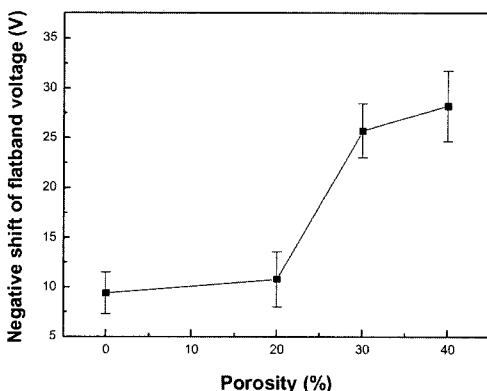


Fig. 6. flat-voltage shift according to porosity of copolymer.

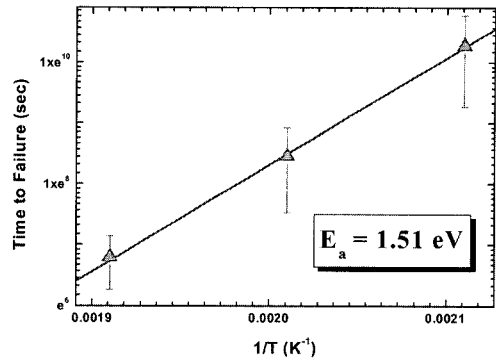


Fig. 7. Activation energy of copolymer concerned to Cu⁺ drift.

산식에 잘 맞는다고 알려져 있으며 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다.^{10,11)}

$$\ln(TTF) = \frac{E_a}{kT} + const \quad (1)$$

여기서 TTF (Time-to-failure)는 유전 물질의 전기적인 파괴시간이며, E_a 는 유전 물질을 통한 Cu 확산의 활성화 에너지(eV), k 는 Boltzmann 상수, T 는 절대온도를 뜻한다. 따라서 $1/T$ 과 파괴시간에 로그를 취한 값을 각각 x , y 축으로 해서 그래프를 그리고, 그것을 linear fitting을 해서 구한 기울기 값에 Boltzmann 상수를 곱하면 활성화 에너지가 된다. 이와 같은 방법을 통해서 copolymer 물질에서의 Cu 확산에 대한 활성화 에너지를 구하면 Fig. 7과 같이 1.51eV로 계산된다. 이 값은 기존에 층간 절연막 물질로 쓰이는 SiLK™의 활성화 에너지(0.92eV) 보다는 큰 값이다.⁴⁾ Alvin L. S. Loke et al.의 경우는 180°C-230°C구간에서 실험을 수행하였기 때문에 온도에 따른 Activation energy이 차이는 거의 없을 것이라고 생각 되며 porosity도 0%인 물질을 사용하였기 때문에 거의 같은 조건에서 실험하였다고 할 수 있다. 따라서 copolymer 물질이 기존 상용 물질보다 Cu 확산을 억제하는 성질이 뛰어난 것을 확인할 수 있다.

3.3 AES 조성 분석 결과

BTS 실험을 진행한 후에 Al/Ta/Cu를 제거하고, AES 분석을 한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 그림과 같이 copolymer 내부에 실제로 Cu가 확산되어 있음을 확인할 수 있다. 물론, 금속 이온이 확산된

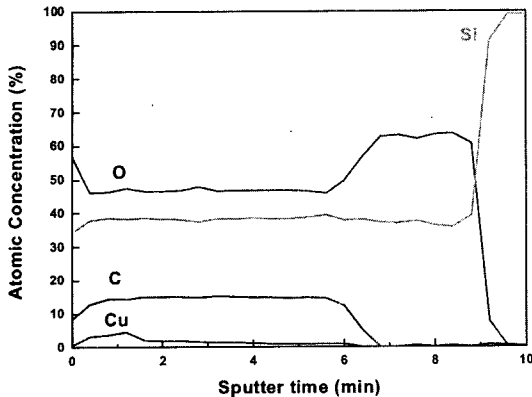


Fig. 8. AES result of copolymer after BTS.

양은 Si와 O에 비해서 매우 작기 때문에 상대적인 원소의 비율을 보여주는 AES 분석의 특성상 금속 이온의 양은 매우 적게 나타나고 있다. 하지만 BTS 실험을 통해서 저 유전 물질이 전기적으로 불안정해지는 원인이 금속 이온의 확산임을 분명히 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 PMSSQ-based matrix의 copolymer low-k 물질을 대상으로 해서 전기적 특성을 평가하였다. 전기적 신뢰성은 TDDB, C-V방법을 통해서 살펴보았다. 전기적인 신뢰성을 평가하기 위해서 MIS 구조의 시편을 제작해서 probe station에서 BTS를 가하였다. 다공성이 0%에서 40%까지 변하는 copolymer 시편에 대해서 TDDB 실험을 수행한 결과 30% 이상의 다공성에서 전기적인 파괴 시간이 큰 폭으로 감소함을 확인하였다.

이는 다공성이 증가함에 따라서 copolymer 내부에 존재하는 기공의 형태가 고립된 closed pore에서 서로 인접한 기공들이 연결된 open pore로 바뀌에 따라서 Cu 이온의 확산 경로가 bulk migration에서, 활성화 에너지가 훨씬 낮은 surface migration으로 전환되기 때문이다. 또한 같은 물질에 대해서 온도를 달리 하면서 파괴 시간의 변화를 측정해서 copolymer를 통한 Cu 이온 확산의 활성화 에너지 값이 1.51eV 임을 계산하였다. 이 값은 기존 상용 물질인 SiLK™의 활성화 에너지 (0.92eV) 보다 큰 값이다.⁴⁾ 따라서 copolymer 물질이 기존 상용 물질보다 Cu 확산을 억제하는 성질

이 뛰어남을 확인할 수 있었다. C-V 실험에서도 Cu에 BTS를 가했을 때 copolymer 물질 속으로 확산하였고, TDDB 결과와 동일하게 20%와 30% 사이의 다공성에서 flatband 전압의 shift 되는 정도가 크게 증가함을 확인하였다. 한편 AES 조성 분석을 통해서 실제 TDDB와 C-V 실험에서 유전 물질 안으로 확산한 것이 Cu임을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 시스템 집적 반도체 기반 기술 개발 사업 (SYSTEM IC 2010)의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. S. P. Murarka, "Multilevel interconnections ULSI and GSI era", Mater. Sci. Eng., R 19, 87 (1997).
2. Ennis T. Ogawa, Jinyoung Kim, Gad S. Homi C. Mogul, and Joe W. McPherson, "Leakage, breakdown, and TDDB characteristics of porous low-k silica-based interconnect dielectrics", Physics symposium, p.166 (2003).
3. D. Y. Yoon, H. W. Ro, E. S. Park, and J. K. Lee, MRS Symposium Proceeding, Vol. 766 (2003).
4. Alvin L. S. Loke, T. Wetzel, Paul H. Townsend, Tsuneaki. Danabe, Raymond N. Vrtis, Melvin P. Zussman, Devendra Kumar, Changsup Ryu, and S. Simon Wong, "Kinetics of copper drift of low-k polymer interlevel dielectrics", IEEE trans. on Electron Devices, 46(11), 2178 (1999).
5. C. Y. Chang, S. M. Sze, "ULSI technology", McGraw-Hill Company inc. p.679 (1996).
6. F. Iacopi, Zs. Tokei, M. S.H. Brongersma, D. Vanhaeren, and K. Maex, "Characterization of porous structure in ultra-low-k dielectrics by depositing thin conductive cap layer" Microelectronic Engineering, 65, 123 (2003).
7. F. Iacopi, C. Zistl, C. Jehoul, Zs. Tokei, Q.T. Le, A. Das, C. Sullivan, G. Prokopowicz, D. Gronbeck, M. Gallagher, J. Calvert, K. Maex, "Dependence of the minimal PVD Ta(N) sealing thickness on the porosity of Zirkon™ LK dielectric films" Microelectronic Engineering 64, 351 (2002).
8. A. Mallikarjunan, S.P. Murarka, and T. -M.Lu, "Metal drift behavior in low dielectric constant organosiloxane polymer", APL 79, 1855 (2001).
9. A. Mallikarjunan, Jasbir Juneja, Guangrong Yang,

- S.P. Murarka, and T.M. Lu, "The effect of interfacial chemistry on metal ion penetration into polymeric films", MRS B9.60.1, (2003).
10. M. Kimura, H. Koyama, "Mechanism of time dependent time-dependant oxide breakdown in thermally grown SiO₂ films" JAP, 85, 7671 (1999).
 11. A. M. Yassine, H.E. Nariman, M. McBride, M. Uzer, and Kola R. Olasupo, "Time dependent breakdown of ultrathin gate oxide" IEEE trans. on Electron Devices, 47, 1416 (2000).
 12. K.N. Lee, C.K. Hu, In situ scanning electron microscope comparison studies on electromigration of Cu and Cu(Sn) alloys for advanced chip interconnects, JAP, 78, pp.4428 (1995).
 13. D. B. Butrympwicz et al., J. Phys. Chems. Ref. Data, 2, 643 (1977).