

W-B-C-N 확산방지막의 특성 및 열적 안정성 연구

김상윤 · 김수인 · 이창우*

국민대학교 나노전자물리학과, 서울시 성북구 정릉동 861-1

(2006년 1월 19일 받음, 2006년 1월 28일 최종수정본 받음)

텅스텐-보론-카본-질소 화합물 박막(W-B-C-N)을 만들기 위하여 박막내에 보론과 카본 그리고 질소의 불순물을 주입한 다음 결정구조를 조사하였으며, 이러한 박막의 식각 특성을 조사하기 위하여 고온에서 열처리한 다음 Cu 박막을 W-B-C-N 박막위에 증착한 다음에 열처리 하였고 여기에서 열적인 특성을 조사하였다. 1000 Å의 박막을 RF magnetron sputtering 방법을 이용하여 증착한 후에 박막의 전기적구조적인 특성을 측정하였으며, scratch test를 통해 박막의 결합력을 측정하였고, XRD 측정을 통하여 결정성을 조사하였으며, 열처리한 후 etching을 하여 nomarski 현미경을 통하여 확산방지막의 안정성을 조사하였다. 이로부터 확산방지막내의 보론과 카본 질소 등의 불순물이 들어감에 따라 Cu가 Si 속으로 얼마나 들어가는가를 효과적으로 조사하였다. W-B-C-N 확산방지막의 역할은 850 °C까지 고온 열처리를 하는 경우에 Cu 원자가 Si 속으로 확산되어 나가는 것을 효과적으로 방지하는 것을 알 수 있었다. 텅스텐-보론-카본-질소 화합물 박막의 비저항은 질소 가스의 유량비를 조절함으로써 쉽게 조절할 수 있었으며, 텅스텐-보론-카본-질소 화합물 박막은 Cu 확산방지막으로 적용했을 때 적절한 질소 농도가 들어간 확산방지막에서는 효과적으로 Cu의 확산을 방지하는 것을 알 수 있었다.

주제어 : W-B-C-N thin film, Diffusion Barrier

I. 서 론

고집적 반도체 회로내의 반도체와 금속사이의 접합에서는 회로에 열이 가해짐으로써 박막의 안정도는 떨어지게 된다[1-3]. 이러한 문제점은 디바이스의 선폭은 계속 줄어들고 고집적화 되면서 발생하는 열의 영향을 가장 많이 받게 되는데 실리콘과 금속의 접합면에서 spike가 생겨 회로에 시간지연이 발생하게 된다[4, 5]. 또한 비저항도 크게 증가하여 전체적인 회로의 신뢰도는 떨어지게 된다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 실리콘과 금속 사이에 확산방지막을 증착하게 되었고 [6], 기존의 확산방지막으로는 Titanium이 연구되었지만 Ti 원자는 실리콘과 반응하는 성질을 보여 TiN과 Si 경계면에 치명적인 손상을 입힐 수가 있다[7, 8].

따라서 본 실험실에서는 tungsten을 main으로 하여 W-B-C-N(tungsten-boron-carbon-nitrogen) 확산방지막을 증착하여 연구를 하였고, 연구에 사용된 텅스텐, 보론, 카본은 모두 녹는점이 높아(텅스텐 : 3407 °C, 보론 : 2027 °C, 카본 : 3827 °C) 열에 강한 가장 큰 장점을 지니고 있으며 비저항 또한 좋은 값을 나타내고 있다. 본 연구에서는 위에서 언급한 4가지 화합물로 이루어진 W-B-C-N 박막의 온도 변화에

따른 박막의 특성을 알아보려고 한다.

II. 실 험

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 각각 100 W, 40 W, 4 W의 세기를 가하였다. 본 실험에 들어가기 전 pre-sputtering을 하여 타겟의 native oxide layer를 제거한 후 상온에서 본 실험에 임하였다.

Ar과 N₂의 량은 mass flow controller를 사용하여 정확하게 조절하였고, 증착시의(N₂+Ar) 압력은 3 mTorr를 유지하였고 N₂/(N₂+Ar)의 비율을 0 %에서 7.5 %까지 조절하여 각각의 실험에 임하였다. W 타겟의 cosputtering condition은 2 W/cm², W2B 타겟은 1 W/cm², WC 타겟은 0.2 W/cm² 이었으며 1000 Å의 확산방지막을 증착하였다. 증착 후 700 °C에서 1000 °C까지 N₂ 분위기에서 30분간 열처리를 하여 열처리전과 후의 확산방지막을 4-point probe 장비를 사용하여 비저항을 측정하였고, X-Ray diffraction(XRD)을 사용하여 결정구조를 분석하였으며, 박막의 접착력(adhesion)을 측정하기 위하여 Scratch Test를 실시 하였다.

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

이렇게 측정된 결과값으로 W-B-C-N 확산방지막의 열적 안정성을 연구하였다.

III. 결과 및 검토

Fig. 1에서 온도가 증가함에 따라 전체적으로 비저항은 계속하여 감소하는데 질소 비율이 0%는 150.5 $\mu\Omega\text{-cm}$ 에서 47.1 $\mu\Omega\text{-cm}$ 로, 2.5%는 159.8 $\mu\Omega\text{-cm}$ 에서 30.4 $\mu\Omega\text{-cm}$ 로, 5%는 185.1 $\mu\Omega\text{-cm}$ 에서 35.4 $\mu\Omega\text{-cm}$ 로, 7.5%는 247.9 $\mu\Omega\text{-cm}$ 에서 166.9 $\mu\Omega\text{-cm}$ 로 감소하는 모습을 보여준다. 질소분압이 5% 이하일 경우에는 온도가 올라가면서 W-B-C-N 박막내에

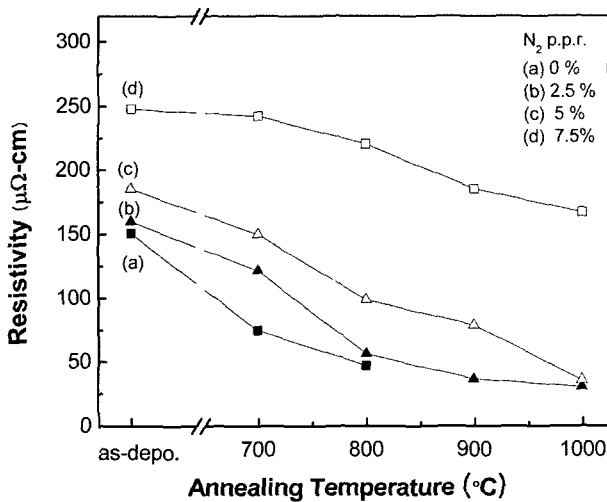


Fig. 1. Resistivity of W-B-C-N/Si thin film for various N₂ p.p.r. as a function of annealing temperature.

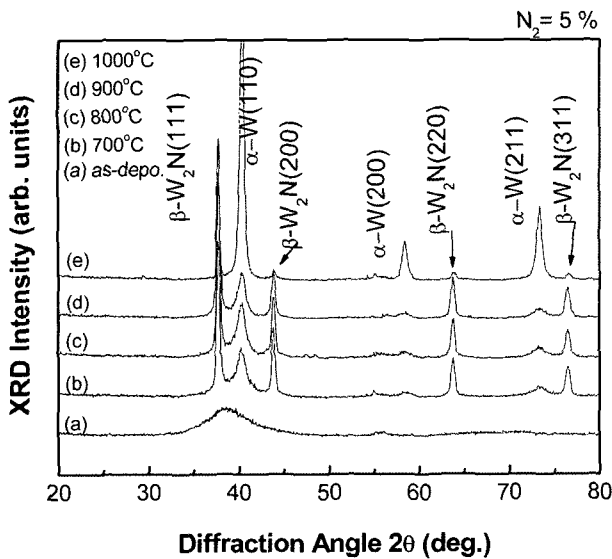


Fig. 2. XRD patterns of W-B-C-N(5%)/Si thin film for as-deposited and annealed states.

거의 질소가 빠져나가게 됨으로써 비저항값이 거의 30 $\mu\Omega\text{-cm}$ 정도까지 줄어든 것을 알 수가 있다. 한편, 질소분압이 7.5%에서는 1000°C까지 열처리했음에도 불구하고 비저항값이 약 170 $\mu\Omega\text{-cm}$ 정도에서 포화상태를 보이고 있음을 알 수 있고, 이로부터 1000v까지 열처리를 하더라도 W-B-C-N 박막내의 질소가 완전히 빠져나가지 않음을 알 수 있다. Fig. 2는 질소비율이 5%인 W-B-C-N 확산방지막을 열처리하여 XRD pattern을 보여주는 그림이다. Fig. 2(a)는 비정질 상태를 나타내고 있으며, Fig. 2(b)-(e)까지는 700°C에서 1000°C까지 열처리한 상태를 나타내고 있다. 700°C 이상에서 열처리를 한 경우부터는 결정성이 나타나고 있어서 다결정 박막을 이루고 있음을 알 수 있다. 그리고 (111), (200), (220), (311) 방향의 W₂N 결정이 자라는 것을 알 수 있고, (110) 방향의 W 결정이 함께 있음을 알 수 있다. 900°C까지 열처리를 한 경우에도(Fig. 2(d)) (110) 방향의 W peak이 일정한 값을 가지는 것을 알 수 있고, 이로서 결정내의 질소의 농도는 거의 일정함을 예측할 수 있다. 그리고 Fig. 2(e)에서와 같이 1000°C에서 열처리한 경우 전체적인 W₂N 결정의 peak intensity가 급격하게 감소함을 알 수 있고, (110), (211) 방향의 텅스텐 peak이 커지는 것으로부터 박막내의 질소의 농도는 줄어들고 있음을 알 수 있다. 그러나 silicide peaks 들이 전혀 나타나지 않고 있는 것을 확인하였고, 이로부터 W-B-C-N 박막은 Si과의 계면에서의 반응을 1000°C까지 확산을 막아내고 있음을 알 수 있다.

Fig. 3은 질소 비율에 따른 W-B-C-N 확산방지막의 접착력(adhesion)을 측정하기 위하여 Scratch Test 결과를 나타낸 그림이다. 질소가 첨가되지 않은 경우에는 시작점에서부터 바로 스크래치가 발생함을 알 수가 있다. 그러나 질소를 첨가한 경우, 질소의 양이 증가함에 따라 0.5에서 2 sccm까지는

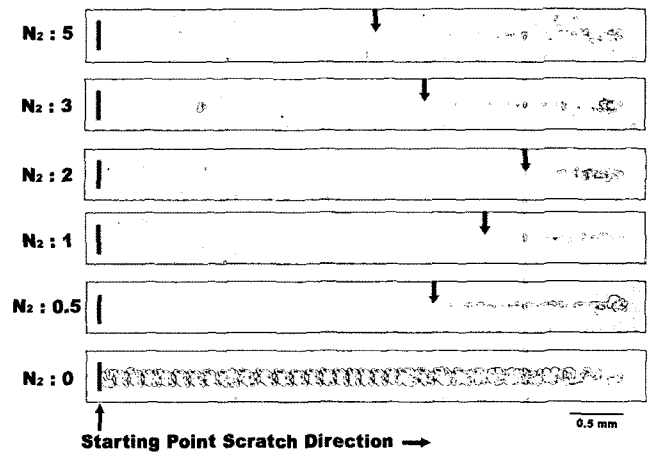


Fig. 3. Nomarski micrographs for the scratch trajectory on the surface of W-B-C-N thin films.

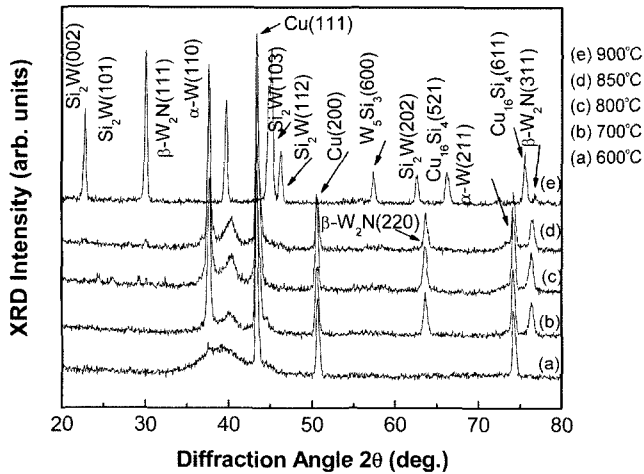


Fig. 4. XRD patterns of Cu/W-B-C-N(5%)/Si thin film as a function of annealing temperature.

접착력이 계속적으로 증가함을 알 수 있고, 질소유량이 2 sccm에서 가장 접착력이 우수한 것을 알 수가 있다. 한편, 질소 농도가 2 sccm 이상에서는 다시 접착력이 감소하고 있음을 알 수 있고, 5 sccm까지 질소량을 증가시키면서 W-B-C-N 박막을 증착한 경우 접착력은 계속적으로 감소함을 알 수 있다. 그러나 질소를 넣지 않은 경우에 비해서는 상당히 우수한 접착특성을 가지는 것을 알 수가 있다.

Fig. 4에서는 금속에서 W-B-C-N 박막이 확산방지막의 특성을 가지는지를 알아보기 위하여 W-B-C-N/Si 위에 Cu 박막을 증착하여 Cu/WBCN/Si 구조의 다층 박막을 구성하여 열처리하면서 금속과의 열적인 특성에 대하여 조사 하였다. Fig. 4는 질소 비율이 5%인 W-B-C-N 확산방지막으로 이루어진 다층 박막을 600°C에서 900°C까지 열처리한 경우, XRD pattern을 나타낸 그림이다. Fig. 4(d)와 같이 850°C까지는 Cu silicides나 W-silicides peaks들이 전혀 없는 것을 알 수가 있고, 이로부터 W-B-C-N 박막은 850°C까지 Cu와 전혀 반응을 하지 않고 있음을 알 수가 있다. 한편, Fig. 5(e)의 경우, 900°C에서 열처리한 경우인데, Cu silicide peaks들이 보이며, W silicide peaks들이 보이고 있는것으로부터 900°C에서는 W-B-C-N 박막이 Cu의 확산을 막아내지 못하고 있음을 알 수 있다. 따라서 W-B-C-N 확산방지막은 Cu에 대하여 850°C까지 안정한 확산방지막의 역할을 하는 것을 알 수가 있다. Fig. 5은 Fig. 4의 조건과 같이 질소 비율이 5%인 W-B-C-N 박막에 대하여 700°C에서 900°C까지 각각의 온도에 대하여 열처리 한 다음, Cu 및 W-B-C-N 박막을 에칭한 다음 Si 표면에 대한 Nomarski 현미경 사진이다. 850°C까지는 Si 표면이 거의 손상되지 않아 spike가 발생하지 않는 것을 알 수 있고, 900°C에서는 (100) 방향의 Si기판이기 때문에 Cu가 Si 속으로 파고 들어간 spike 형태가 rectangular

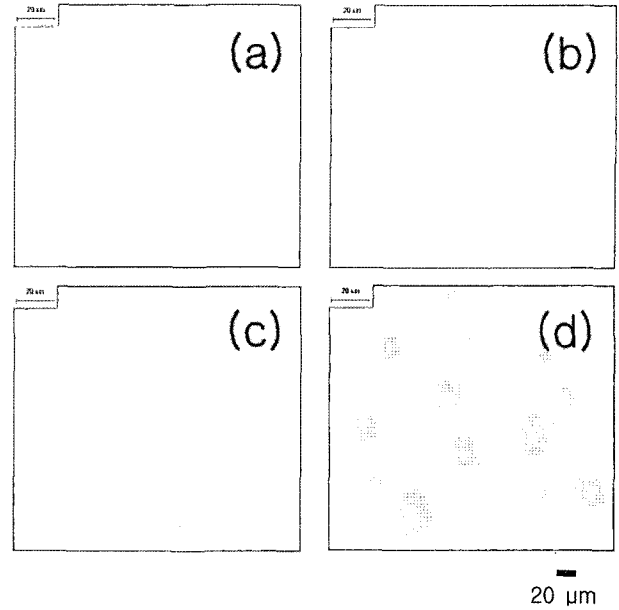


Fig. 5. Nomarski micrographs of Cu/W-B-C-N(5%)/Si thin film as a function of annealing temperature.

shape를 나타내고 있음을 알 수 있고, 또한 spike의 크기는 약 10 μm 이상임을 알 수가 있다. 이로부터 W-B-C-N 박막은 850°C까지 Cu의 확산을 방지하는 열적으로 아주 우수한 확산방지막 특성을 가지는 것을 알 수 있다.

IV. 결 론

여러 온도 열처리 결과 W-B-C-N 확산방지막은 Si 기판과 계면에서 1000°C까지 안정한 열적 특성을 가지는 것을 확인하였고, Cu 금속의 확산에 대하여 Cu/W-B-C-N/Si 구조로 열적인 특성을 조사하였는데, W-B-C-N 확산방지막은 850°C까지 안정한 확산방지막 특성을 가짐을 확인하였다. 또한 질소비율에 따른 접착력에서도 적은 질소함량을 통해 접착력이 향상됨을 보여 주었다. 이로 인하여 우리는 고온에서도 W-B-C-N 확산방지막은 우수한 열적 안정성을 가짐을 알 수 있었다.

감사의 글

본 논문은 국민대학교의 재정적인 도움을 받았음을 밝힙니다.

참고문헌

- [1] C. C. Baker, J. Vac. Sci. Technol. **A20**, 5 (2002).
- [2] C. W. Lee, J. Korean. Phys. Soc. **37**, 324 (2000).
- [3] A. D. Feinerman, J. Electrochem. Soc. **137**, 3683 (1990).

- [4] Y. T. Kim, C. W. Lee, and S.-K. Min, Appl. Phys. Lett. **61**(5), 537 (1991).
[5] C. Weaver, Adhesion of thin films, J. Vac. Sci. Technol. **12**, 18 (1975).
[6] Y. T. Kim and C. W. Lee, Jpn. J. Appl. Phys. **32**(12B), 6126 (1993).
[7] Y. T. Kim and C. W. Lee, Phil. Mag. **B74**, 293 (1996).
[8] D. S. Williams and S. P. Murarka, J. Vac. Sci. Technol. B **5**, 1723 (1987).

Diffusion and Thermal Stability Characteristics of W-B-C-N Thin Film

Sang Yoon Kim, Soo In Kim, and Chang Woo Lee*

Dept. of Nano & Electronic Physics, Kookmin University

(Received 19 January 2006, in final form 28 January 2006)

In case of contacts between semiconductor and metal in semiconductor circuits, they become unstable because of thermal budget. To prevent these problems, we use diffusion barrier that has a good thermal stability between metal and semiconductor. So we consider the diffusion barrier to prevent the increase of contact resistance between the interfaces of metals and semiconductors, and the increase of resistance and the reaction between the interfaces. In this paper we deposited tungsten boron carbon nitride (W-B-C-N) thin film on silicon substrate. The impurities of the 1000 Å-thick W-B-C-N thin films provide stuffing effect for preventing the inter-diffusion between metal thin films (Cu - 2000 Å) and silicon during the high temperature (700~1000 °C) annealing process.

Key words : W-B-C-N thin film, diffusion barrier