



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0159281
(43) 공개일자 2022년12월02일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 21/768 (2006.01) H01L 21/3205 (2006.01)
H01L 21/321 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
H01L 21/76864 (2013.01)
H01L 21/32051 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2022-0062948
(22) 출원일자 2022년05월23일
심사청구일자 2022년05월23일</p> <p>(30) 우선권주장
1020210066788 2021년05월25일 대한민국(KR)</p> | <p>(71) 출원인
서울대학교산학협력단
서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동)</p> <p>(72) 발명자
김철
서울특별시 관악구 썩고개로 49-7, 302호
강거산
서울특별시 관악구 신림로11길 39-5, 503호
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
이인행, 김한, 김남식</p> |
|--|---|

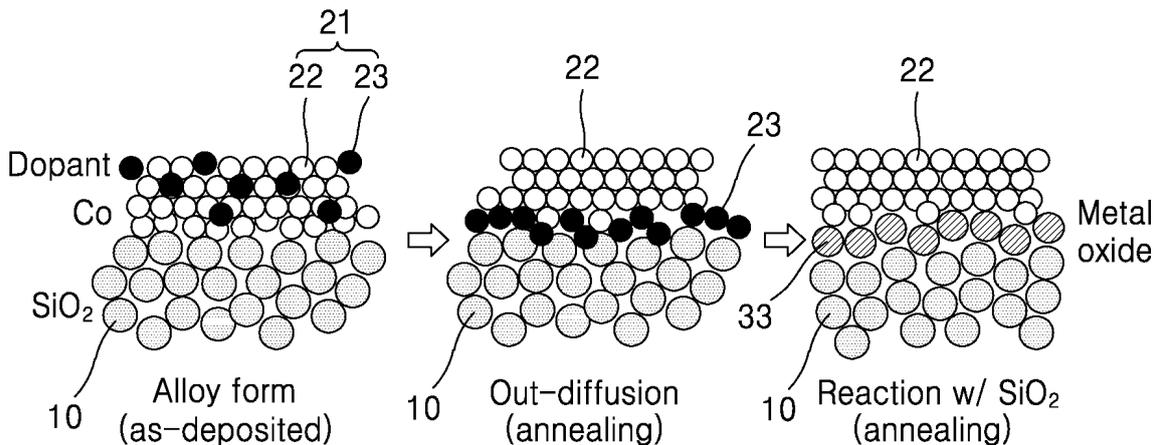
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 배선 형성 방법

(57) 요약

본 발명의 일 실시예에 의한 배선 형성 방법은 제 1 금속원소를 도펀트로 함유하는 코발트 금속 모상을 준비하는 제 1 단계; 및 상기 제 1 금속원소를 도펀트로 함유하는 코발트 금속 모상을 열처리하여 상기 제 1 금속원소가 상기 코발트 금속 모상의 표면으로 확산되어 확산방지막을 형성하는 제 2 단계;를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 21/321 (2013.01)

H01L 21/7682 (2013.01)

H01L 21/76843 (2013.01)

H01L 2221/1047 (2013.01)

(72) 발명자

이윤구

서울특별시 관악구 관악로13길 46, 402호

주영창

서울특별시 관악구 관악로 1, 33동 211호

명세서

청구범위

청구항 1

크롬 원소를 도펀트로 함유하는 코발트 금속 모상을 준비하는 제 1 단계; 및

상기 크롬 원소를 도펀트로 함유하는 코발트 금속 모상을 열처리하여 상기 크롬 원소가 상기 코발트 금속 모상의 표면으로 확산됨으로써, 코발트 금속 및 상기 코발트 금속의 표면에 크롬 산화물로 이루어진 확산방지막을 형성하는 제 2 단계;를 포함하는,

배선 형성 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 단계에서 상기 열처리는 200 ~ 400℃에서 수행하는 것을 특징으로 하는,

배선 형성 방법.

청구항 3

제 1 금속원소를 도펀트로 함유하는 코발트 금속 모상을 준비하는 제 1 단계; 및

상기 제 1 금속원소를 도펀트로 함유하는 코발트 금속 모상을 열처리하여 상기 제 1 금속원소가 상기 코발트 금속 모상의 표면으로 확산되어 확산방지막을 형성하는 제 2 단계;를 포함하는,

배선 형성 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 제 2 단계는 상기 금속 모상의 표면으로 확산된 상기 제 1 금속원소가 산소와 반응하여 제 1 금속원소의 산화물로 이루어진 확산방지막을 형성하는 것을 특징으로 하는,

배선 형성 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 제 2 단계는 순수한 코발트 금속 및 상기 순수한 코발트 금속의 표면에 형성된 상기 확산방지막을 형성하는 단계를 포함하는,

배선 형성 방법.

청구항 6

제 4 항에 있어서,

상기 제 1 단계는 산소 원소를 함유하는 절연 구조체에 인접하여 상기 제 1 금속원소를 도펀트로 함유하는 코발트 금속 모상을 준비하는 단계를 포함하고,

상기 제 2 단계에서 상기 제 1 금속원소와 반응하는 상기 산소는 적어도 일부가 상기 산소 원소를 함유하는 절연 구조체에서 제공되는 것을 특징으로 하는,

배선 형성 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,
상기 산소 원소를 함유하는 절연 구조체는 산소 원소를 함유하는 절연막인 것을 특징으로 하는,
배선 형성 방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서,
상기 산소 원소를 함유하는 절연 구조체는 에어 갭(air gap)인 것을 특징으로 하는,
배선 형성 방법.

청구항 9

제 3 항에 있어서,
상기 제 1 금속원소는 크롬(Cr)인 것을 특징으로 하는,
배선 형성 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,
상기 제 1 금속원소는 주석(Sn), 철(Fe), 니켈(Ni) 또는 아연(Zn)인 것을 특징으로 하는,
배선 형성 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,
상기 제 2 단계에서 상기 열처리는 200 ~ 400°C에서 수행하는 것을 특징으로 하는,
배선 형성 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 박막 형성 방법에 관한 것으로서, 더 상세하게는 배선 형성 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 반도체 배선은 크게 금속과 유전 물질로 구성된다. 너비, 높이, 길이와 같은 geometric factor를 제외하고는 재료 물성(금속의 비저항, 유전막의 유전상수)에 따라서 소자의 동작속도는 큰 영향을 받는다. 그러므로 현재까지 낮은 비저항을 갖는 금속과 낮은 유전상수를 갖는 물질로 변경하려는 많은 연구가 이뤄지고 있다. 특히 낮은 비저항과 유전상수를 갖음에도 불구하고 높은 신뢰성을 담보하는 시스템을 구현하기 어렵다. 높은 신뢰성과 향상된 RC 지연을 보여주는 시스템으로 Al/SiO₂, Cu/Low-k가 개발되어 적용된 바 있다. 앞서 Al-SiO₂ 시스템에서는 높은 비저항과 electromigration (void, hillock)과 같은 신뢰성 이슈로 인해서 Cu-low-k 시스템으로 1998년 변경된 바 있다. 높은 diffusivity를 가지는 Cu를 배선에 적용할 경우 낮은 비저항을 확보할 수 있으나 Cu diffusion을 막기 위해서 Ta/TaN 확산방지막이 필요하다. 이러한 확산방지막 기술을 통해서 Cu 배선 신뢰성을 확보하고 있지만 2.5nm 아래 두께일 경우 확산방지막 특성이 급격하게 나빠지므로 이를 해결할 방법들이 계속해서 제안되고 있는 상황이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 코발트 배선에 대한 연구는 2010년 초반에부터 시작하였기 때문에 아직까지 Co 물질 자체에 대한 연구가 주를

이루고 있으며 코발트 배선의 신뢰성을 높이려는 연구는 매우 미흡한 상황이다. 그렇기 때문에 높은 신뢰성을 가지며 낮은 비저항을 가져서 소자 동작속도에도 이점이 있는 전도유명한 금속/유전체 시스템은 아직까지 제안된 바 없다. 이러한 측면에서 bi-layer가 아닌 얇은 single layer 확산방지막을 형성하여 신뢰성을 높일 수 있다면 차세대 배선에서의 강력한 확산방지막 기술이 될 수 있을 것이다.

[0004] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 포함하여 여러 문제점들을 해결하기 위한 것으로서, 동작 속도 열화를 최소화할 수 있고 신뢰성을 동시에 확보할 수 있는 배선 형성 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 그러나, 이러한 과제는 예시적인 것으로, 이에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 발명의 일 실시예에 따른 배선 형성 방법이 제공된다. 상기 배선 형성 방법은 제 1 금속원소를 도펀트로 함유하는 코발트 금속 모상을 준비하는 제 1 단계; 및 상기 제 1 금속원소를 도펀트로 함유하는 코발트 금속 모상을 열처리하여 상기 제 1 금속원소가 상기 코발트 금속 모상의 표면으로 확산되어 확산방지막을 형성하는 제 2 단계; 를 포함한다.

[0006] 상기 배선 형성 방법의 상기 제 2 단계에서 상기 금속 모상의 표면으로 확산된 상기 제 1 금속원소가 산소와 반응하여 제 1 금속원소의 산화물로 이루어진 확산방지막을 형성할 수 있다.

[0007] 상기 배선 형성 방법에서, 상기 제 2 단계는 순수한 코발트 금속 및 상기 순수한 코발트 금속의 표면에 형성된 상기 확산방지막을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0008] 상기 배선 형성 방법에서, 상기 제 1 단계는 산소 원소를 함유하는 절연 구조체에 인접하여 상기 제 1 금속원소를 도펀트로 함유하는 코발트 금속 모상을 준비하는 단계를 포함하고, 상기 제 2 단계에서 상기 제 1 금속원소와 반응하는 상기 산소는 적어도 일부가 상기 산소 원소를 함유하는 절연 구조체에서 제공될 수 있다.

[0009] 상기 배선 형성 방법에서, 상기 산소 원소를 함유하는 절연 구조체는 산소 원소를 함유하는 절연막일 수 있다.

[0010] 상기 배선 형성 방법에서, 상기 산소 원소를 함유하는 절연 구조체는 에어 갭(air gap)일 수 있다.

[0011] 상기 배선 형성 방법에서, 상기 제 1 금속원소는 크롬(Cr)이며, 상기 제 1 단계에서 상기 크롬은 상기 제 1 금속원소를 도펀트로 함유하는 코발트 금속 모상 중 1 at% 이하로 함유될 수 있다.

[0012] 상기 배선 형성 방법에서, 상기 제 1 금속원소는 크롬(Cr)이며, 상기 제 1 단계에서 상기 크롬은 상기 제 1 금속원소를 도펀트로 함유하는 코발트 금속 모상 중 0.12 ~ 0.7 at%로 함유될 수 있다.

[0013] 상기 배선 형성 방법에서, 상기 제 1 금속원소는 주석(Sn), 철(Fe), 니켈(Ni) 또는 아연(Zn)일 수 있다.

[0014] 상기 배선 형성 방법의 상기 제 2 단계에서 상기 열처리는 200 ~ 400℃에서 수행할 수 있다.

[0015] 본 발명의 다른 실시예에 따른 배선 형성 방법이 제공된다. 상기 배선 형성 방법은 크롬 원소를 도펀트로 함유하는 코발트 금속 모상을 준비하는 제 1 단계; 및 상기 크롬 원소를 도펀트로 함유하는 코발트 금속 모상을 열처리하여 상기 크롬 원소가 상기 코발트 금속 모상의 표면으로 확산됨으로써, 코발트 금속 및 상기 코발트 금속의 표면에 크롬 산화물로 이루어진 확산방지막을 형성하는 제 2 단계; 를 포함한다.

[0016] 상기 배선 형성 방법의 상기 제 2 단계에서 상기 열처리는 200 ~ 400℃에서 수행될 수 있다.

발명의 효과

[0017] 상기한 바와 같이 이루어진 본 발명의 일 실시예에 따른 배선 형성 방법에 의하면, 동작 속도 열화를 최소화할 수 있고 신뢰성을 동시에 확보할 수 있으며, 매우 좁은 선폴에서의 확산방지막의 유효 면적을 최소화할 수 있으면서 순수한 코발트 배선 비저항과 높은 신뢰성을 확보할 수 있으며, 소자 시스템 측면에서 thermal budget를 줄여 성능을 확보할 수 있으며 공정 시간 단축에 의한 비용도 최소화할 수 있다. 물론 이러한 효과에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 배선 형성 방법으로서 자가 형성 확산방지막의 생성 거동을 도해하는 도면이다.

도 2는 코발트 배선에서 자가 형성 확산방지막에 적합한 코발트 합금 설계에 필요한 물질별 산화도를 계산한 열

링검 다이어그램이다.

도 3a 내지 도 3d는 본 발명의 배선 형성 방법에서 고용한도와 금속간화합물 형성을 나타낸 코발트 합금의 이원계 상태도들이다.

도 4는 고용한도와 벌크 비저항을 비교하여 나타낸 그래프이다.

도 5는 코발트 합금에서의 비저항 대비 녹는점을 나타낸 그래프이다.

도 6a 내지 도 6c는 합금별 XPS 깊이 프로파일을 나타낸 그래프이다. 도 6a는 증착 후 박막에 대한 것이며, 도 6b는 450℃에서 어닐링 후 박막 상부 표면에 대한 것이며, 도 6c는 어닐링 후 SiO₂ 계면에서의 합금 도펀트 프로파일에 대한 것이다.

도 7a 내지 도 7c는 각 유전체별로 Co 자가 형성 확산방지막을 형성했을 경우 배리어 예상 모식도이다.

도 8a 내지 도 8c는 합금별 항복전압 켈리티 테스트 결과를 나타낸 것이다.

도 9a 내지 도 9c는 Co-Cr 합금의 TEM-EDS 분석 결과를 나타낸 도면이다.

도 10은 높은 항복 전압 특성을 갖는 Co-Cr 합금에서 전압 대비 누설전류 특성을 나타낸 그래프이다.

도 11a 내지 도 11c는 Cr 도핑 농도에 따른 비저항을 나타낸 도면이다.

도 12는 어닐링 전 Co-Cr 합금의 항복전압 변화를 나타낸 그래프이다.

도 13은 어닐링 후 Co-Cr 합금의 항복전압 변화를 나타낸 그래프이다.

도 14a 내지 도 14d는 Cr 도핑농도에 따른 계면 EDS 프로파일을 나타낸다.

도 15는 어닐링 온도에 따른 항복전압 특성을 나타낸 그래프이다.

도 16a 및 도 16b는 Co-Cr 합금 두께에 따른 항복전압 특성을 나타낸 그래프이다.

도 17은 농도에 따른 EDS 매핑 결과를 나타낸 도면이다.

도 18은 열처리 온도에 따른 최적 Cr 도핑농도 계산을 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 여러 실시예들을 상세히 설명하기로 한다.

[0020] 본 발명의 실시예들은 당해 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이며, 하기 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 오히려 이들 실시예들은 본 개시를 더욱 충실하고 완전하게 하고, 당업자에게 본 발명의 사상을 완전하게 전달하기 위하여 제공되는 것이다. 또한, 도면에서 각 층의 두께나 크기는 설명의 편의 및 명확성을 위하여 과장된 것이다.

[0021] 이하, 본 발명의 실시예들은 본 발명의 이상적인 실시예들을 개략적으로 도시하는 도면들을 참조하여 설명한다. 도면들에 있어서, 예를 들면, 제조 기술 및/또는 공차(tolerance)에 따라, 도시된 형상의 변형들이 예상될 수 있다. 따라서, 본 발명 사상의 실시예는 본 명세서에 도시된 영역의 특정 형상에 제한된 것으로 해석되어서는 아니 되며, 예를 들면 제조상 초래되는 형상의 변화를 포함하여야 한다.

[0022] 본 발명은 코발트(Co) 배선에서의 반도체 배선 신뢰성을 높이기 위한 코발트 합금 자기 형성 확산방지막(Co alloy self-forming barrier) 디자인 및 고신뢰성 배선 시스템에 관한 것이다. 코발트 내부에 특정 불순물(dopant) 금속을 넣어서 열처리를 해줄 경우 그 불순물이 표면으로 확산하여 주변에 위치하는 유전막 등의 산소와 반응하여 산화물(예를 들어, Cr₂O₃) 막질을 형성함으로써 코발트 금속 이온의 확산 및 표류(drift)를 막아주는 확산방지막을 형성한다. 형성된 확산방지막은 금속 이온 침투를 막아주기 때문에 전기장 아래에서의 배선 수명을 크게 향상시킬 수 있다. 또한 코발트 자가 형성 확산방지막은 불순물이 전부 표면 확산하여 산화물 확산방지막을 만들기 때문에 순수한 코발트 배선을 형성시켜 비저항을 확보할 수 있다. 그리고 낮은 열처리 공정 온도와 낮은 유전율의 유전체(Low-κ, ULK(Ultra Low-κ), airgap)에서도 우수한 산화막을 형성시킬 수 있다.

[0023] 본 발명은 차세대 코발트 배선 금속의 고신뢰성을 확보하기 위한 금속 이온 확산 및 표류를 막을 수 있는 금속 확산방지막 물질에 관한 것이다. 반도체 배선 확산방지막 기술은 금속 이온이 유전체로의 이동을 막아주는 역할

을 하며 배선의 수명을 향상시키는 목적으로 적용되고 있다. 배선에서는 전자이동(EM; electromigration), TDDB(time dependent dielectric breakdown), 표면확산(surface diffusion), 박리(delamination) 등과 같은 신뢰성 이슈가 존재한다. 특히 좁은 선폭에서 낮은 유전 상수를 가지는 유전체가 적용될 경우 금속 이온에 의한 유전파괴(dielectric breakdown)는 큰 신뢰성 문제 중 하나이다. 향후 소자에 인가되는 전기장은 훨씬 더 높아질 것이므로 금속 이온에 의한 유전 파괴 거동은 반드시 해결해야할 기술적 장벽이라고 볼 수 있다. 이러한 측면에서 금속 이온 이동을 막아줄 수 있는 금속 기반 확산방지막 기술의 중요성은 점점 더 중요해질 것이다. 금속 이온에 의한 전기적 불량(electrical failure)이 일어날 수 있는 반도체 소자 및 배선, 광학소자, 수광소자 등에 본 발명의 금속 확산방지막 기술 적용이 가능하다.

[0024] 반도체 배선은 크게 금속과 유전 물질로 구성된다. 너비, 높이, 길이와 같은 기하학적 요소(geometric factor)를 제외하고는 재료 물성(금속의 비저항, 유전막의 유전상수)에 따라서 소자의 동작속도(예를 들어, RC 지연)는 큰 영향을 받는다. 그러므로 현재까지 낮은 비저항을 갖는 금속과 낮은 유전상수를 갖는 물질로 변경하려는 많은 연구가 이뤄지고 있다. 특히 낮은 비저항과 유전상수를 가지면서도 불구하고 높은 신뢰성을 담보하는 시스템을 구현하기 어렵다. 예를 들어, 높은 신뢰성과 RC 지연을 보여주는 시스템으로 Al/SiO₂, Cu/Low-k가 개발되어 적용된 바 있다. 앞선 Al/SiO₂ 시스템에서는 높은 비저항과 전자이동(void, hillock)과 같은 신뢰성 이슈로 인해서 Cu/Low-k 시스템으로 변경된 바 있다. 높은 확산성(diffusivity)을 가지는 구리(Cu)를 배선에 적용할 경우 낮은 비저항을 확보할 수 있으나 구리 확산을 막기 위해서 Ta/TaN 확산방지막이 필요하다. 이러한 확산방지막 기술을 통해서 구리 배선 신뢰성을 확보하고 있지만 2.5nm 이하의 두께일 경우 확산방지막 특성이 급격하게 나빠지므로 이를 해결할 방법들이 계속해서 제안되고 있는 상황이다.

[0025] 하지만 더 나아가 트랜지스터가 소형화되면서 이를 연결해 주는 배선의 선폭 또한 매우 좁아지고 있는 상황이다. 트랜지스터와 연결되는 배선 영역인 콘택플러그/MO/M1을 MOL(middle-of-line)로 일반적으로 지칭한다. 배선의 최하단에 위치하는 MOL의 선폭은 이미 구리의 전자 평균 자유 경로(EMFP; electron mean free path)인 39nm보다 작은 상황이다. 이로 인해 벌크(bulk) 영역에서는 상수였던 비저항이 결정립계(grain boundary)와 측벽(side wall)에서의 산란(scattering)에 의한 비저항 상승폭이 급격히 커져 유효 비저항이 급격하게 올라가고 있는 상황이다. 계속해서 구리 배선을 사용할 경우 높은 비저항으로 인해 소자의 동작 속도는 낮아질 수밖에 없는 상황인 것이다. 따라서, 이를 극복하고자 낮은 EMFP 값을 갖는, 좁은 선폭에서 상대적으로 낮은 유효 비저항을 갖는 코발트(Co), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 이리듐(Ir), 몰리브덴(Mo)과 같은 금속 물질들을 차세대 배선 재료로 고려한다. 현재 가장 적용 가능성이 높은 물질로는 루테튬과 코발트 금속이 있다. 루테튬은 확산방지막이 없는 배선으로 신뢰성이 우수하고 공정상 리플로우(reflow)와 갭필(gap-fill) 특성이 우수하다는 점에서 적용 가능성이 높다. 하지만 배선 구조상 코발트 기반의 캐핑층(capping layer)을 이용하기 때문에 루테튬 배선을 사용할 경우 코발트와 루테튬 간 상호확산(interdiffusion)이 생성되어 비저항이 증가하는 이슈가 존재할 수 있다. 이러한 배선 디자인 측면과 더불어 낮은 비저항, 높은 도포율(step coverage), 선택적 증착(selective deposition)이 가능한 코발트 배선이 구리 배선을 대체할 새로운 배선 물질로 고려할 수 있다.

[0026] 소자 동작 속도 측면에서는 금속의 비저항이 중요한 역할을 하지만 소자 신뢰성 측면에서는 높은 전류 밀도와 전기장 구동 조건을 견딜 수 있는 고신뢰성 물질이 동시에 매우 중요한 상황이다. 소자가 구동될 때 배선과 배선 사이에는 전기장이 발생하고 이로 인해 금속이 전자를 잃어 금속 이온이 생성되게 된다. 금속 이온의 경우 이동성(mobile)을 가지기 때문에 유전체 사이로 확산 및 표류를 하게 된다. 이렇게 확산 및 표류된 금속 이온이 전자를 얻어 금속 원자될 경우 이동성이 없는 부동성(immobile)의 특성을 띄게 되고 계속해서 축적될 경우 필라멘트(filament)를 형성시켜 전기적 불량을 발생시킨다. 이러한 금속 이온을 막아주기 위해서 확산방지막 기술이 점점 더 중요해지고 있으며 Cu/low-k 시스템에서는 Ta/TaN 확산방지막을 적용할 경우 높은 신뢰성을 보여주었다. 하지만 Ta/TaN 이중층의 두께가 2.5nm 이하일 경우 확산방지막 특성이 급격하게 나빠진다고 알려져 있다. 배선 선폭에 계속해서 줄어드는 상황에서 확산방지막 두께가 2.5nm로 고정될 경우 34nm 피치(pitch) 배선에서 구리가 차지하는 유효 면적은 60% 미만으로 확산방지막의 유효 면적이 급격하게 증가하는 문제가 발생한다. 이러한 부분을 해결하고자 구리 기반의 자가 형성(self-forming) 확산방지막 연구가 2000년대 초반에 많이 진행된 바 있다.

[0027] 자가 형성(Self-forming) 확산방지막은 금속 모상에 도펀트를 일정량을 넣은 후 열처리시 도펀트가 표면으로 확산하여 확산방지막을 형성하는 방법론이다. 구리 자가 형성 확산방지막 물질로는 Mn, Mg, Al, Sn, Ni 등 많은 물질들이 연구되었으며 비교적 Mn 실리케이트(MnSi_xO_y)를 형성하는 CuMn 합금이 높은 신뢰성을 보여주어 실제 적용된 바 있다. 실제 Mn 실리케이트는 2~8 nm 두께를 가지며 Cu 확산을 효과적으로 막아주어 높은 배선 신뢰성을

확보하였다.

- [0028] 이러한 점들을 보았을 때 높은 신뢰성을 담보하고 낮은 비저항을 갖는 배선 시스템이 가장 이상적인 배선이라고 볼 수 있다. 하지만 배선 선풍이 계속해서 줄어들면서 Cu/low-k 시스템이 비저항, 신뢰성 측면에서 더 이상 사용이 어렵다는 것을 알 수 있다. 앞으로는 낮은 유효 비저항을 보이는 코발트 배선을 이용한 Co/low-k 시스템이 적용될 가능성이 높으며 추후 낮은 유전상수를 가지는 Co/ULK, Co/airgap 시스템이 사용될 것으로 예상된다. 낮은 유효 비저항을 가지는 순수한 코발트 배선이 소자 성능(낮은 RC 지연) 측면에서는 이점을 가질 수 있으나 Co/low-k, Co/ULK, Co/airgap 시스템에서의 높은 신뢰성을 확보하지 못한 상황이므로 추후 전기적 불량에 대한 해결책이 반드시 필요할 것으로 보인다.
- [0029] 이러한 측면에서 코발트 기반의 자가 형성 확산방지막 물질을 사용하게 된다면 코발트 금속 이온의 확산 및 표류를 효과적으로 막아 신뢰성을 비약적으로 높일 수 있다. 코발트 자가 형성 확산방지막은 코발트를 모상으로 하는 자가 형성 도펀트(self-forming dopant)를 이용하는 것으로 열처리시 도펀트(dopant)가 확산되어 유전막의 산소와의 반응 통해서 우수한 산화막 확산방지막을 형성하면서 동시에 순수한 코발트 배선을 확보하여 낮은 유효 비저항을 확보할 수 있다. 그리고 산화막 확산방지막을 통해서 금속 이온의 확산 및 표류를 방지하여 높은 신뢰성을 확보할 수 있다.
- [0030] 한편, 유전상수를 줄이기 위해서 유전체의 기공도(porosity)를 높이고 있어 계면의 거칠기(roughness)가 커지는 상황이다. 하지만 자가 형성 도펀트(self-forming dopant)를 적용할 경우 거친 표면에서도 산소와의 반응을 위해서 도펀트(dopant)가 확산하기 때문에 컨포멀(conformal)하게 산화막을 형성시킬 수 있다. 그리고 생성된 산화막 확산방지막의 두께가 2.5nm 아래로 아주 얇음에도 불구하고 높은 신뢰성을 보여주기 때문에 확산방지막의 유효 면적을 최소화하고 순수한 코발트 배선의 유효 면적으로 최대화할 수 있다는 장점을 가진다.
- [0031] 높은 배선 신뢰성을 확보하고자 코발트 기반의 합금(alloy), 금속간화합물(intermetallic compound; IMC) 등을 적용한 바 있지만 해당 물질의 비저항이 높기 때문에 동작 속도 측면에서 상당히 손해를 보게 된다. 그리고 추후 표면 거칠기가 높은 low-k, ULK와 같은 낮은 유전상수 물질들이 유전체로 사용될 예정이므로 컨포멀(conformal)한 확산방지막 계면을 형성시키지 못한다. 그러므로 높은 신뢰성을 가지는 얇은 두께의 확산방지막과 순수한 코발트 배선을 가지는 시스템 확보가 가장 이상적인 상태이다.
- [0032] 기존의 코발트 배선이 실제 배선에 적용된 사례는 2017년도 보고된 10nm 콘택/MO 코발트 배선과 17nm 코발트 충전(Co fill) 배선이 있다. 2018년 보고한 바에 의하면 Co/Ti/TiN 시스템은 Cu 합금에 비해 10^4 배 이상 수명 향상을 보였기 때문에 Co/Ti/TiN 배선 신뢰성은 높은 것을 알 수 있다. 하지만 Ti/TiN의 면적이 배선 면적에 차지하는 비율이 높기 때문에 유효 비저항은 매우 높을 것으로 예상된다. 2017년 보고된 바에 의하면, 순수한 Co/SiO₂ 시스템에서는 기대 수명이 매우 낮게 측정되었다. 이는 순수한 Co/SiO₂ 시스템에서는 Co 이온에 의한 신뢰성 열화가 일어난다는 것이며 확산방지막 공정이 반드시 필요하다는 것을 알 수 있다. 현재까지 코발트 배선 확산방지막으로 Ti/TiN 이중층이 가장 많이 사용되고 있으며 이를 적용할 경우 신뢰성을 높일 수 있으나 아직까지 높은 비저항 이슈를 해결하지 못한 상황이다. 코발트 배선에 대한 연구는 2010년 초반에부터 시작하였기 때문에 아직까지 코발트 물질 자체에 대한 연구가 주를 이루고 있으며 코발트 배선의 신뢰성을 높이려는 연구는 매우 미흡한 상황이다.
- [0033] 그렇기 때문에 높은 신뢰성을 가지며 낮은 비저항을 가져서 소자 동작속도에도 이점이 있는 전도유망한 금속/유전체 시스템은 아직까지 제안된 바 없다. 이러한 측면에서 이중층이 아닌 얇은 단일층(single layer) 확산방지막을 형성하여 신뢰성을 높일 수 있다면 차세대 배선에서의 강력한 확산방지막 기술이 될 수 있을 것이다.
- [0034] 본 발명은 자가 형성 확산방지막(self-forming barrier) 방법론을 이용하여 Co/M_xO_{1-x}/SiO₂ (여기에서, M_xO_{1-x}는 금속 산화물임, 유전체는 SiO₂ 이외에도 추후 낮은 유전상수를 갖는 low-k, ULK, airgap 등이 적용 가능함) 시스템을 제안한다. 열처리시 열역학적으로 표면으로 확산하려는 경향이 높은 불순물을 코발트에 넣어서 표면 확산을 유도하고 주변에 위치하는 유전막 등의 산소와의 반응을 통해서 산화물 확산방지막을 형성하는 기술이다.
- [0035] 이하에서는 본 발명의 기술적 사상에 따른 배선 형성 방법을 상세하게 설명한다.
- [0036] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 배선 형성 방법으로서 자가 형성 확산방지막의 생성 거동을 도해하는 도면이다.
- [0037] 도 1을 참조하면, 자가 형성 확산방지막은 3단계로 수행될 수 있다. 증착 과정에서 코발트(22)와 도펀트 금속

(23, dopant metal)로 구성된 코발트 합금층(21, alloy layer)이 형성된다. 그리고 열처리(annealing) 과정에서 도펀트 금속(23)이 산소 원소를 함유하는 절연 구조체(10) 계면으로 확산(out-diffusion)이 일어나게 된다. 산소 원소를 함유하는 절연 구조체는, 예를 들어, 산화실리콘(SiO₂)을 포함할 수 있다. 확산한 도펀트 금속(23)은 SiO₂ 유전체와의 반응을 통해 새로운 상을 형성한다. 상기 새로운 상은 코발트 이온을 막아주는 확산방지막(33)의 역할을 하게 된다. 본 발명의 기술적 사상에서는 자가 형성 확산방지막 형성 메커니즘 중 도펀트의 계면 확산과 확산한 도펀트가 산소 또는 실리콘과의 반응을 제어하는 것이 매우 중요하다고 할 수 있다.

[0038] 도 2는 코발트 배선에서 자가 형성 확산방지막에 적합한 코발트 합금 설계에 필요한 물질별 산화도를 계산한 엘링검 다이어그램이다. 즉, 원소별 온도에 따른 산화 형성(oxidation formation)을 위한 표준 프리 에너지(standard free energy)를 본 발명자가 계산하여 확인한 엘링검 다이어그램(Ellingham diagram)이다.

[0039] 도 2를 참조하면, 엘링검 다이어그램은 합금 원소들과 산소 사이의 깃스 프리 반응 에너지를 제공한다. 먼저 SiO₂ 유전체와 계면 확산한 도펀트의 반응을 고려해야 한다. 엘링검 다이어그램을 통해서 코발트와 실리콘 사이에 위치한 금속은 총 5개(Cr, Fe, Mn, Sn, Zn)를 적절한 산화 경향(oxidation tendency)을 가지는 금속으로 분류하였다. 코발트와 실리콘 사이 정도의 산화 경향을 가지는 것이 바람직하다. 왜냐하면 코발트보다 낮은 산화 경향을 가질 경우 코발트가 산소와 반응하는 구동력(driving force)이 합금 원소(alloying element)보다 높기 때문에 코발트 산화물이 형성할 것으로 예상하기 때문이다. 그리고 실리콘보다 높은 산화도를 가질 경우 확산방지막은 형성되겠지만 너무 많은 산소와의 반응으로 유리 Si(free Si)이 형성될 수도 있기 때문이다. 유리 Si은 SiO₂ 유전체 내에서 전기적 경로로도 역할을 할 수 있어 전기적 신뢰성 측면에서 좋지 않을 것으로 보인다. 단적인 예로 Cu-Mg 합금의 경우 자가 형성 확산방지막 거동이 매우 우수하였으나 Mg의 높은 산화경향성으로 인해서 높은 신뢰성을 보여주지는 못했다. 무엇보다도 자가 형성 확산방지막의 두께가 두꺼울수록 배선 시스템의 저항이 커지게 되므로 적절한 산화 경향을 가지는 물질이 얇은 두께의 산화막을 형성할 수 있을 것으로 판단하였다.

[0040] 표 1은 본 발명자가 코발트 배선에서 자가 형성 확산방지막에 적합한 코발트 합금 설계에 필요한 열역학적 계면 안정상을 계산한 결과이다. Factsage 프로그램을 이용하여 450℃의 어닐링 온도에서 계면 안정상을 계산하였다.

표 1

[0041]

Element	Binary system @450 °C (M-SiO ₂)	Ternary system @450 °C (M-SiO ₂ -Co)
Ag	X	-
Au	X	-
Cr	Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃
Cu	X	-
Fe	Fe ₂ SiO ₄	Fe-Co-Si compound
Ge	X	-
Mn	MnSiO ₃	CoSiO ₃ compound
Ni	Ni ₂ SiO ₄	X
Pd	X	-
Pt	X	-
Ru	X	-
Sn	SnO ₂	SnO ₂
Zn	Zn ₂ SiO ₄	Zn ₂ SiO ₄

[0042] 표 1을 참조하면, Factsage 프로그램으로 어닐링 후 Co와 SiO₂ 계면에 존재할 수 있는 열역학적 안정상을 계산할 수 있다. 엘링검 다이어그램에서는 산화막 형성 표준 프리 에너지를 고려했기 때문에 Si과의 반응을 예상하지 못한다. 배선에서 금속, 확산방지막, 유전체라는 물질계를 고려한다면 좀 더 정확하고 재료 설계 단계에서 시행착오에 들어가는 시간을 많이 줄일 수 있을 것이다. 기존의 Cu-Mn 합금에서는 Mn 실리케이트(MnSi_xO_y)가 계면에 형성된다고 실험적으로 증명되었다. 하지만 Cu-Mn 합금에서 어떠한 안정상이 생기는가에 대한 논란이 있었기 때문에 Co 합금 설계에서는 더 유효한 지표 역할을 할 것이다. 유전체와의 반응상이 중요하기 때문에 M-SiO₂

이원계, Co-M-SiO₂ 삼원계를 고려하여 계산하였다. Factsage 데이터베이스가 없는 물질의 경우 열역학적 안정상 계산이 제한되었다. 표 1에서 합금 원소 별 열역학적 안정상을 볼 수 있다. 이원계와 삼원계에서 화합물(compound) 상을 만드는 금속은 Cr, Fe, Mn, Sn, Zn로 확인하였다. Cr과 Sn을 제외한 3개의 원소들이 이원계 시스템(M-SiO₂)에서 실리케이트를 형성하는 것으로 확인하였고 이를 실리케이트 형성자(silicate former)로 분류하였다. 실리케이트 형성자 중 Fe과 Mn은 삼원계에서 Co와 반응하여 각각 Fe-Co-Si, CoSiO₃ 와 같은 또다른 안정상이 나타났다. Zn 실리케이트 형성자의 경우 이원계, 삼원계에서도 동일한 Zn₂SiO₄상이 형성되었기 때문에 Zn가 배선 확산방지막으로 사용이 적합할 것으로 보인다. 반면 Cr과 Sn은 이원계와 삼원계에서 각각 동일한 Cr₂O₃ 과 SnO₂ 상이 열역학적 안정상으로 계산되어 Co 배선에서 안정한 확산방지막으로 형성될 것으로 판단된다.

[0043] 다음으로 유전체 계면으로 도펀트가 확산하는 "out-diffusion"에 대한 열역학적 재료 설계가 필요하다. 어닐링 과정에서 도펀트 금속(dopant metal)이 Co 기지 상에서 표면까지 확산하는 단계에서의 기준들을 고려하였다. 어닐링 온도는 실험에는 250℃, 350℃, 450℃로 진행하였으나 재료 디자인의 경우 450℃로 고정하여 계산한 값들로 설명한다. 먼저 고용한도(solubility limit)와 금속간화합물(intermetallic compound; IMC) 형성 유무를 계산하였다. 고용체(Solid solution)는 기지(matrix) 상에서 불안정하기 때문에 안정한 곳으로 탈출하려는 구동력이 있는 상이라고 볼 수 있다. 그렇기 때문에 고용도(solubility)가 있는 이원계 합금을 검토하였다. 고용도가 너무 높을 경우 계면 확산 후에도 Co 기지 에 존재할 수 있기 때문에 고용도가 낮아야만 한다. IMC가 형성될 경우 열역학적으로 매우 안정한 상이므로 out-diffusion 거동이 일어날 구동력이 매우 낮다. 이원계 코발트 합금에서의 IMC 형성과 고용한도는 Factsage 프로그램을 이용하여 계산하였다. Co 도펀트의 고용한도는 450℃에서의 도펀트 고용도로 정의하였다.

[0044] 도 3a 내지 도 3d는 본 발명의 배선 형성 방법에서 고용한도와 금속간화합물 형성을 나타낸 코발트 합금의 이원계 상태도들이다. 어닐링 온도(450℃)에서 도펀트의 고용한도와 합금이 금속간화합물을 형성하는지 여부를 계산하였다. 도면에서는 IMC와 고용도를 고려한 대표적인 Co 합금 상태도를 보여주고 있다. Co-X 합금 도펀트의 고용한도와 금속간화합물 형성에 따라서 4개의 그룹으로 나눌 수 있다. 낮은 용해도와 IMC가 형성되지 않는 Co 합금으로는 Cr, IMC는 형성하지 않지만 높은 용해도를 가지는 Mn, 낮은 용해도와 IMC가 형성되는 Al, 높은 용해도와 IMC가 형성되는 Sn이 대표적이라고 볼 수 있다. 본 Co 합금 자가 형성 확산방지막 기준에 적합한 그룹은 낮은 고용한도와 IMC가 형성되지 않는 물질이 최우선 순위이다.

[0045] 표 2는 39개의 금속에 대해서 Co와의 고용한도와 IMC 형성 유무를 계산한 결과를 나타내었다. 표 2에서 사용한 데이터베이스는 1) FSopp, 2) SGTE, 3) FTlite, 4) FTstel, 5) spMCBN, 6) SGnobl이다.

표 2

[0046]

Element	Solubility (at.% @450℃)	Intermetallic compound formation (Y/N)	Element	Solubility (at.% @450℃)	Intermetallic compound formation (Y/N)
Ag ¹⁾	No	N	Mo ⁴⁾	0.04	Y
Al ¹⁾	1.58	Y	Na ³⁾	4.96E-07	liquid
As ¹⁾	3.11	N	Nb ¹⁾	0.108	Y
Au ²⁾	0.14	N	Ni ¹⁾	100	N
B ³⁾	No	Y	Pd ¹⁾	4.02	N
Be ¹⁾	0.19	N	Pt ¹⁾	100	N
Bi ¹⁾	No	liquid	Re ⁵⁾	0.417	N
Ca ¹⁾	No	N	Rh ⁴⁾	3.427	N
Cd ¹⁾	6.79E-04	liquid	Ru ⁶⁾	~0.3	N
Cr ¹⁾	0.305	N	Sb ²⁾	No	Y
Cu ¹⁾	0.07	N	Sc ⁵⁾	0.2	Y

Fe ¹⁾	10.11	N	Sn ¹⁾	2.12	Y
Ga ²⁾	10.834	Y	Ta ⁴⁾	1.24	Y
Ge ¹⁾	1.17	N	Ti ¹⁾	0.635	Y
Hf ³⁾	No	Y	V ²⁾	1.7	Y
In ¹⁾	No	Y	W ¹⁾	No	Y
K ⁴⁾	X	liquid	Y ²⁾	No	Y
Li ⁴⁾	No	liquid	Zn ¹⁾	4.88	N
Mg ¹⁾	No	Y	Zr ¹⁾	No	Y
Mn ¹⁾	8.11	N			

- [0047] 도 4는 고용한도와 벌크 비저항을 비교하여 나타낸 그래프이다. ○ 항목은 금속간화합물이 형성되는 경우에 해당하며, ● 항목은 금속간화합물이 형성되지 않은 경우에 해당한다. 450℃에서 코발트 내 고용한도를 나타낸다.
- [0048] 도 4를 참조하면, CMOS에 적용할 수 있는 원소들의 비저항 기준을 더해서 비교한 결과가 도시된다. IMC가 형성되는 도펀트는 6개(Al, In, Mg, Mo, Ta, W)이고 IMC를 형성하지 않는 물질은 9개(Ag, Au, Cr, Cu, Pd, Ru, Sn, V, Zn)로 구분할 수 있다. 더 나아가 고용도가 1 at% 아래인 그룹들이 성능 측면에서 유리하다고 볼 수 있으며 5개의 금속(Ag, Au, Cr, Cu, Ru)를 고려해볼 수 있다.
- [0049] 표 3은 합금별 활동계수를 계산한 결과를 나타내었다. 표 3에서 사용한 데이터베이스는 1) FScopp, 2) SGTE, 3) FTlite, 4) FTstel, 5) spMCBN, 6) SGnobl이다.

표 3

Element	Activity coefficient (γ)
Al ¹⁾	3.330E-06
As ¹⁾	3.023
Be ¹⁾	3.217
Cd ¹⁾	1.094E+05
Cr ^{*,1)}	68.572
Cu ^{*,1)}	1.428E+03
Fe ¹⁾	0.263
Ga ²⁾	8.150E-04
Ge ¹⁾	3.137
Mn ¹⁾	0.463
Mo ^{*,3)}	2.075
Ni ^{*,1)}	0.999
Pd ¹⁾	1.29E-08
Pt ^{*,1)}	0.999
Sn ^{*,1)}	2.653
Ta ³⁾	3.89E-07
Ti ¹⁾	3.75E-06
V ²⁾	4.898E-03

Zn ^{*,1)}	0.997
--------------------	-------

[0051] 표 3은 Factsage 프로그램 7.3 라이브러리에서 계산할 수 있는 합금 원소들의 활동계수(activity coefficient) 값을 나타낸다. Co 합금에서의 도펀트의 활동계수는 out-diffusion 거동을 확인할 수 있는 중요한 지표이다. Cu-Mn 합금에서 처음으로 자가 형성 확산방지막 방법론에 적용되었다. Co 합금에서도 동일하게 고용체에서 합금 원소의 안정도 지표로 사용하였으며 활동계수가 1보다 높을 경우에는 도펀트가 Co 기지에서 덜 안정적이므로 out-diffusion 하려는 경향이 크다. 반대로 1보다 낮은 활동계수를 보여줄 경우에는 Co 가지 내부에서 열역학적으로 안정하기 때문에 표면으로의 확산은 일어나기 어렵다고 볼 수 있다. 1보다 큰 활동계수를 보이는 원소는 11개 금속(As, Be, Cd, Cr, Cu, Ge, Mo, Ni, Pt, Sn, Zn)이다. 이 중 앞선 기준들 중 하나라도 만족하는 경우는 7개의 금속(Cr, Cu, Mo, Ni, Pt, Sn, Zn)이 해당한다. 해당하는 원소는 *로 표기하였다.

[0052] 이하에서, 고용한도 대비 FCC 코발트 기지에서의 확산계수(solute diffusivity)를 살펴본다. Co 내부에서의 확산계수를 고려하였다. Out-diffusion 단계에서는 Co 기지 내에 고용되어 있는 도펀트들이 어닐링 과정에서 표면으로 확산해야한다. 그러기 위해서는 고용체(solute) 확산계수가 매우 중요한데 이를 Co 자가-확산계수(self-diffusivity)와 비교해서 더 높은 확산계수를 가지는 물질이 유효한 자가 형성 확산방지막 후보군이라고 고려하였다. 본 지표는 문헌 값을 이용하여 비교하였고 본 연구에서의 어닐링 온도(723K)가 아닌 1500K에서 FCC Co 기지에서의 고용 확산계수와 Co 자가-확산계수(self-diffusivity) 값을 비교하였다. FCC Co 기지 상에서 Co의 자가-확산계수는 $6.6 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ 이다. 상대적으로 높은 확산계수를 가지는가를 중점적으로 확인하였다. 낮은 고용도를 가지는 물질들 중 상대적으로 높은 확산계수를 가지는 금속은 총 11개(Al, Au, Cr, Cu, Mo, Pd, Rh, Ru, Ta, V, Zn)로 확인하였다.

[0053] 도 5는 코발트 합금에서의 비저항 대비 녹는점을 나타낸 그래프이다. FCC 코발트 기지에서의 확산계수를 나타낸다. 코발트보다 녹는점이 높으면서 코발트와 유사한 저항값을 가지는 물질을 ○으로 표시하였다.

[0054] 본 발명에서 CMOS와의 양립 가능성(compatibility), 비저항, 녹는점을 고려해보았다. 먼저 반도체 배선에 적용될 Co 합금이기 때문에 CMOS 공정에 적합한가를 고려해야 한다. 그렇기 때문에 VLSI 공정에 주로 사용되는 20개의 금속 물질을 선정하였다. RC 지연 또한 최소화해야하기 때문에 벌크 비저항(bulk resistivity)이 높을 경우에는 결국 유효 저항(effective resistivity)이 증가하여 성능 열화가 일어날 수밖에 없기 때문이다. 다음으로 고려한 부분은 녹는점(melting temperature)이다. 일반적으로 녹는점이 높을수록 전자이동(electromigration) 저항성이 높기 때문에 모상인 코발트 수준의 녹는점을 가져야 한다고 기준을 정하였다. 물론, 녹는점이 너무 높을 경우 out-diffusion 거동이 일어나기 어려울 수도 있다. 배선에서의 연구가 흥미로운 점은 성능(performance)과 신뢰성(reliability)이라는 두 목표를 달성해야 하는데 항상 둘이 상충되는 점이 존재한다. 3가지 기준을 고려했을 때 Co 합금에서 적절한 후보군으로는 12개의 금속(Cr, Fe, Mo, Ni, Ir, Pd, Pt, Rh, Ru, Ta, V, W)으로 추려볼 수 있었다. 물론 낮은 비저항을 가지지만 녹는 점이 낮은 금속들도 대체 후보군이라고 볼 수 있으며 7개의 금속(Ag, Au, Cu, In, Mg, Zn)이 확인되었다.

[0055] 표 4는 코발트 합금 재료 디자인을 위하여 어닐링 온도(450℃)에서 계면이 안정한 상을 확인하기 위하여 계산한 결과를 나타내었다. 열역학적으로 안정한 상은 이원계(M-SiO₂)와 삼원계(M-SiO₂-Co)에서 계산되었다.

표 4

Design rule of Co self-forming barrier	Cr	Zn	Mn	Fe	Sn
Oxide enthalpy of formation	Moderate	Moderate	Moderate	Moderate	Moderate
Reaction phase with Co/SiO ₂ at 450 °C	Cr ₂ O ₃	Zn ₂ SiO ₄	CoSiO ₃ compound	Fe-Co-Si compound	SnO ₂
Intermetallic compound (IMC) formation at 450 °C	Not formed	Not formed	Not formed	Not formed	Formed
Solubility at 450 °C (at%)	0.31	4.88	8.11	10.11	2.12
Activity coefficient of dopant	68.572	0.997	0.463	0.263	2.653
Resistivity (μΩ·cm)	12.50	5.90	144	9.61	22.8

[0057] 표 4를 참조하면, Co 자가 형성 확산방지막으로 적합한 물질 설계 결과를 보여준다. 비저항의 경우 도펀트 농도

에 따른 Co-X 합금의 비저항을 확인해볼 필요가 있다. 물질 설계에서는 재료의 벌크 비저항을 고려하였고 비저항이 낮을 경우 배선 성능 열화를 최소화할 수 있을 것으로 보았다. 열역학적 디자인 룰을 통해서 종합적으로 Cr이 코발트 자가 형성 확산방지막 물질로 가장 적합할 것으로 보인다. Cr의 경우 벌크 비저항이 비교적 높지만 열처리 과정에서 계면 확산이 용이하며 Cr₂O₃ 안정상을 형성할 것으로 예상된다. 특히 Cr₂O₃는 스테인리스 스틸과 같은 많은 구조 재료의 패시베이션 레이어로 사용되고 있고 고밀도 및 매우 낮은 확산율로 인해 금속이 방출되는 속도를 늦추는 것으로 잘 알려져 있다. 배선에서는 사용된 바 없는 우수한 Cr₂O₃ 부동태가 금속 이온에 의한 외인성 불량을 방지하는데 매우 중요한 역할을 할 것으로 보인다.

[0058] 도 6a 내지 도 6c는 합금별 XPS 깊이 프로파일을 나타낸 그래프이다. 도 6a는 증착 후 박막에 대한 것이며, 도 6b는 450°C에서 어닐링 후 박막 상부 표면에 대한 것이며, 도 6c는 어닐링 후 SiO₂ 계면에서의 합금 도펀트 프로파일에 대한 것이다.

[0059] 도 6a는 Co-Cr, Co-Zn, Co-Mn, Co-Sn 합금 박막에 대한 XPS 깊이 프로파일(depth profile) 결과이다. 박막을 증착하여 표면으로 확산을 유도하였기 때문에 표면 확산 거동이 보인다면 계면에서도 동일한 결과를 예상해볼 수 있다. 열처리 전에는 각 합금 원소가 균일하게 도핑된 것을 알 수 있다. 칩-온 타겟(Chip-on target) 방식의 물리적 기상 증착 공정을 이용하여 합금 증착을 했기 때문에 Cr, Zn, Mn, Sn의 도핑 농도는 각각 1.6 at%, 5.5 at%, 2.7 at%, 3.9 at%으로 확인됐다.

[0060] 도 6b는 열처리 후 상부 표면(top surface)에서 SiO₂ 계면까지의 XPS 결과이다. 어닐링 후에는 네 합금 모두 상부 표면으로 이동하는 것을 확인하였다. 어닐링 과정에서 합금 원소가 Co 기지에서부터 out-diffusion 거동한 것이며 이는 Co 자가 형성 확산방지막 물질 설계가 유효함을 보여준다. Cr, Zn, Mn 전부 표면 확산 거동하였으나 확산되는 개형이 조금 다르다. 표 3을 참조하면 Cr의 경우 68.572이라는 매우 높은 활동계수(activity coefficient) 값을 보여주기 때문에 Co-Cr 합금의 out-diffusion 거동이 어닐링 과정에서 활발하게 일어났다고 볼 수 있다. 반면 Zn와 Mn의 활동계수는 각각 0.997과 0.463이므로 표면 확산의 구동력이 낮다. 다만 산소와의 반응 구동력이 Zn와 Mn 또한 크기 때문에 자가 형성 확산방지막 거동을 보여줬다고 예상해 볼 수 있다. Sn은 IMC를 형성함에도 불구하고 높은 표면 확산 구동력과 산화 구동력이 자가 형성 확산방지막 거동을 나타낸 것으로 보인다. 자가 형성 확산방지막 거동에 있어서 어떠한 기준이 지배적인 영향성을 갖는가는 좀 더 정확한 분석을 통해서 규명할 필요가 있다. 반면, Co-Fe 합금의 경우 열처리 이후에도 표면으로 확산하지 않았다. Co-Fe 합금의 경우 Co 결합 에너지(binding energy)와 Fe 결합 에너지가 겹치기 때문에 XPS 분석으로는 두 원소들을 구분하기 어려웠다. Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) 매핑 분석 결과 어닐링 후에도 여전히 Co 기지에 존재하였다. Co-Fe 합금이 표면 확산을 하지 않은 이유는 Co와 Fe이 대표적인 강자성 물질로 서로 잘 섞이는 경향이 크기 때문이다.

[0061] 도 6c는 어닐링 후 SiO₂ 계면을 확대한 XPS 프로파일이다. 어닐링 전후로 합금 원소들의 프로파일이 다르게 나타났다. PVD 방식으로 증착하기 때문에 유전체 내부로 금속 침투(metal penetration)가 일어날 수 있다. Mn와 Zn의 경우 어닐링 후에도 여전히 SiO₂ 영역에 존재하는 것을 알 수 있다. 반면 Cr은 열처리 후에는 SiO₂에 남아 있지 않고 계면에만 존재하는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 앞서 계면 안정상 계산과도 잘 맞아떨어진다. Cr, Mn, Zn의 계면 안정상을 계산했을 때 각각 Cr₂O₃, Zn₂SiO₄, CoSiO₃ 화합물이 열역학적 안정상이었다. XPS 결과와 비교해 본다면 Mn과 Zn는 실리케이트 형성자(silicate former)로서 Si과도 반응하기 때문에 SiO₂ 영역 충분히 존재할 수 있는 것이다. 반면, Cr은 산화물 형성자로서 Si과 반응하지 않고 산소와의 반응 구동력이 높아서 SiO₂와의 깨끗한 계면을 형성한 것으로 보인다. 종합적으로 XPS 분석과 디자인룰(design rule)을 통하여 Co 합금 자가 형성 확산방지막 물질로서 Cr이 가장 적합한 자가 형성 확산방지막 거동을 보여주었다. Cr뿐만 아니라 다른 합금 원소(Zn, Mn, Sn)들도 자가 형성 확산방지막 거동을 보여주었다. Fe은 Co와 함께 독특한 자기적 성질을 보여준다는 면을 고려한다면 본 발명의 열역학적 재료 설계 자체가 매우 유효하다고 할 수 있다.

[0062] 도 7a 내지 도 7c는 각 유전체별로 Co 자가 형성 확산방지막을 형성했을 경우 배리어 예상 모식도이다.

[0063] 추가적으로 배리어 형성의 구동력이 확산(diffusion)인 자가 형성 확산방지막 방법론을 적용하는 본 발명의 기술적 사상에 따른 배선 형성 방법은 SiO₂(도 7a) 뿐만 아니라 추후 low-k, ULK(도 7b), 에어갭(도 7c) 등의 유전체에서도 우수한 배리어를 형성할 것으로 보인다.

[0064] 도 7a를 참조하면, SiO₂ 유전체(10)와 코발트 배선 금속(22) 사이의 계면에는 자가 형성 확산방지막(33)이 형성

된다.

- [0065] 특히, 도 7b를 통해 예상해 볼 수 있듯이 다공성의 low-k(ULK) 유전체(11)를 사용할 경우 nm 스케일의 기공(12, pore)이 존재하게 된다. 이러한 기공(12) 상에 기존의 PVD 배리어를 공정할 경우 컨포멀(conformal)한 확산방지막 형성이 매우 어렵다. 반면 Co-Cr 합금의 자가 형성 확산방지막(33)은 확산을 통해 산소와 반응을 하여 Cr₂O₃ 배리어를 형성하기 때문에 스스로 nm-스케일의 기공으로 이동하여 반응하게 될 것으로 예상된다.
- [0066] 도 7c를 참조하면, 에어갭(Airgap) 구조에서도 동일한 결과를 예상할 수 있다. 현재 에어갭 구조는 공정 조건을 이용해서 에어갭(14)을 만들어주는데 이 때 SiO₂ 유전체(13)가 측벽(sidewall)에 존재하게 된다. Cr₂O₃ 형성에 필요한 산소 소스가 측벽에 존재하는 것이다. 추후 에어갭 구조가 순수한 에어로만 형성됐을 때도 여전히 Co-Cr 자가 형성 확산방지막이 유효하다. 공기는 21%의 산소로 이루어지기 때문이다.
- [0067] 앞에서 살펴본 바와 같이, 배선은 금속 배선과 유전체로 형성되어 있기 때문에 유전체를 고려한 종합적인 배선/확산방지막 디자인이 필요하다. 유전 상수가 높은 유전체는 RC 지연을 상승시키므로 낮은 유전상수를 가진 물질 개발을 계속해오고 있다. 유전상수(κ)가 4인 SiO₂에서 SiOF ($\kappa=3.7$), SiOC:H ($\kappa=2.8$), SOP($\kappa=2.5-3.5$), air ($\kappa=1.0$)와 같은 물질이 계속해서 개발되어 배선이 적용되고 있다. Air를 제외하고는 일반적으로 탄소 그룹(carbon group)을 이용하여 다공성(porous) 구조를 만들어주어 유전상수를 줄인다. 기공도(Porosity)를 제어하여 유전상수를 낮은 경우 RC 지연을 낮출 수 있는 장점을 가지지만 유전막의 표면의 거칠기가 높아지고 모듈러스(modulus)와 같은 기계적 특성이 떨어진다고 알려져 있다. 하지만 현재 확산방지막은 PVD 공정을 이용하기 때문에 표면의 거칠기가 클수록 컨포멀(conformal)한 증착이 어려운 문제가 발생하게 된다. 이러한 측면에서 Co 자가 형성 확산방지막은 산소와 반응하여 확산방지막을 형성하기 때문에 도펀트가 반응하는 영역까지 확산되어 컨포멀한 확산방지막 형성에 유리하다. Airgap 공정의 경우 유전 물질이 없이 air를 유전체로 사용하는 방법으로서 금속 배선 및 확산방지막 공정의 난이도가 급격하게 올라가게 된다. 특히 확산방지막 공정은 균일한 얇은 두께의 막을 형성시켜야 하는데 airgap을 사용할 경우 공정 기술도가 매우 높은 상황이다. 자가 형성 확산방지막은 열처리 과정에서 표면 확산 후 산소와 반응하기 때문에 air의 21% 산소와 반응하여 균일한 산화물 막질을 어려움없이 구현해낼 수 있다. 그리고 코발트 배선을 균일하게 감싸고 있기 때문에 우수한 확산방지막 특성을 보여줄 것으로 기대된다.
- [0068] 도 8a 내지 도 8c는 합금별 항복전압 켈리티 테스트 결과를 나타낸 것이다.
- [0069] 도 8a는 순수한 Co와 6 nm 확산방지막을 적용한 MIS 구조 항복전압을 측정한 결과이다. 본 실험에서는 누설전류(leakage current)가 10⁻⁸ A을 넘어섰을 때의 전압을 항복전압(breakdown voltage; VBD)라고 정의하였다. 순수한 Co의 경우 15 V 전에 급작스러운 유전체 항복(dielectric breakdown)이 일어나는 반면 Co/6 nm 배리어의 경우 23 V에서 유전체 항복이 일어났다. Co 이온에 의해 순수한 Co는 초기 외부 항복(early extrinsic breakdown)이 일어난다고 알려져 있다. 6 nm 배리어를 형성했을 경우 Co/SiO₂에 대비해서 누설전류 개형의 차이가 보이는데 이는 전류 전도 거동이 달라졌음을 보여준다. 일반적으로 Cu 배선에서 Ta/TaN 배리어를 적용할 경우, 쇼트키 방출(Schottky emission), Poole-Frenkel 방출, F-N 터널링(tunneling) 전류 전도가 나타나는 것으로 보고되고 있다. Co 합금이 어닐링 과정에서 표면 확산 및 SiO₂와 반응해서 배리어를 형성한다면 이와 같이 배리어 효과(barrier effect)에 따른 누설 전류 변화를 확인할 수 있을 것이다.
- [0070] 도 8b는 순수 Co 및 Co 합금의 항복 전압을 누적 분포 함수(CDF) 그래프로 나타낸 것이다. 순수한 Co 샘플 대비 Co-Cr, Co-Zn, Co-Fe 합금의 항복전압이 향상되었다. Co-Cr 합금 자체의 항복전압도 높게 측정되었고 VBD 변동이 가장 적은 것을 보여준다. Co-Zn 합금과 Co-Fe 합금은 우수한 VBD 특성을 보여주긴 하나 큰 변동 특성을 나타냈다. Co-Sn, Co-Mn 합금의 경우 순수 Co의 VBD보다 낮은 수준을 보여주었다. 일반적으로 높은 VBD는 TDDB 수명도 증가시키기 때문에 높은 VBD 보이는 Co-Cr 합금은 TDDB 수명 특성을 크게 향상될 것으로 보인다.
- [0071] 도 8c는 순수 Co와 Co 합금별 I-V 결과를 도식화하였다. Co-Cr과 Co-Zn의 경우 배리어 효과에 의한 전류 전도 변화가 관찰되었으며 특히 Co-Cr이 매우 우수한 VBD 특성을 보여주었다. Co-Zn의 경우 배리어 효과가 나타나지 않은 결과도 있기 때문에 계면에 컨포멀한 배리어를 형성하지 않은 것으로 예상된다. Co-Cr의 경우 항복전압이 최대 31.2V 관찰되어 매우 우수한 확산 배리어 특성을 가지는 Cr₂O₃ 자가 형성 확산방지막이 형성된 것으로 보인다. 이는 열역학적 재료 설계와도 잘 맞아 떨어지는 결과이다. Co 배선에서 Cr을 도핑할 경우 계면 확산과 산소와의 결합을 통해서 고밀도, 낮은 확산율을 가지는 Cr₂O₃가 생성될 것으로 보였다. 실험적으로도 Co 이온을 잘 막아주는 확산방지막임을 확인하였고 이는 Cu 배선을 대체할 수 있는 Co 배선에서 매우 중요한 배리어 기술임을

입증했다. Co-Mn와 Co-Sn 합금은 6V 영역부터 누설 전류가 증가하는 개형을 보여주었기 때문에 자가 형성 확산 방지막 효과가 없다고 말할 수 있다. Co-Fe 합금은 순수 Co보다 더 높은 VBD 특성을 보여주고 있으나 배리어 효과에 의한 누설 전류 개형 변화를 확인하지 못하였다.

[0072] 도 9a 내지 도 9c는 Co-Cr 합금의 TEM-EDS 분석 결과를 나타낸 도면이다.

[0073] 도 9a는 어닐링 후 Co-Cr 합금의 계면을 HR-TEM 분석한 것이다. TEOS 계면에 Cr₂O₃ 층으로 판단되는 ~1.2 nm 두께의 층을 확인할 수 있었다. 정확한 Cr₂O₃ 상을 확인하기 어려웠으나, VRDB 분석 결과를 같이 고려해보았을 때 자가 형성 확산방지막이 형성된 것을 충분히 알 수 있다. 특히 Co 배선에서는 좁은 면적은 차지하는 아주 얇은 확산방지막 설계가 반드시 필요하기 때문에 Cr₂O₃ 자가 형성 확산방지막은 초박막의 높은 신뢰성을 가지는 배리어 기준에 부합한다고 볼 수 있다. 1 nm 수준의 초박 확산방지막에 대한 결정 구조 및 계면 특성에 대한 연구는 진행 중에 있다.

[0074] 도 9b는 높은 VBD 특성을 보여준 Co-Cr 합금과 SiO₂ 계면을 TEM-EDS 매핑 이미지 결과이다. 어닐링 후 크롬이 Co 기지 상에서 SiO₂ 계면으로 이동한 것을 확인할 수 있다. EDS 분석을 통해서 크롬과 산소가 반응했다고 말할 수는 없지만 앞선 열역학적 계산, 배리어 효과 결과를 종합해 본다면 충분히 Cr이 SiO₂ 계면 확산 이후 계면 안정상으로 Cr₂O₃ 상이 형성된 것으로 이해할 수 있다.

[0075] 도 9c는 Co-Cr 합금의 SiO₂ 계면 EDS 라인 프로파일을 분석한 결과이다. Cr Kα1 피크가 SiO₂ 계면에서 확연히 강도(intensity)가 증가하는 것을 볼 수 있다. Co가 계면에서는 급격히 감소하기 때문에 Cr이 out-diffusion된 것을 잘 보여준다. 추가적으로 계면에서의 Cr₂O₃ 확산 거동을 이해하기 위해서는 배선 부피 대비 적절한 양의 Cr(doping concentration)이 반응 온도와 시간에 따른 Cr₂O₃ 장벽 형성 메커니즘에 대한 연구가 필요할 것이다. 정리하자면, 낮은 저항 특성과 상대적으로 낮은 공정 난이도를 가진다고 평가받고 있는 Co가 배선에 적용되고 있지 못한 이유 중 하나는 금속 이온에 의한 외인성 불량(extrinsic failure)이라는 신뢰성 이슈가 가장 크다. 그러므로 본 발명이 제안하는 Co 자가 형성 확산방지막 재료 설계는 매우 큰 의미를 가진다고 볼 수 있다. 특히 Co-Cr 합금은 우수한 확산방지막 특성과 초박막 두께로 계면에 형성되기 때문에 매우 좁은 배선 피치에서 적용되기 가장 적합한 배선 물질이다. Co-Cr 합금을 Co 배선에 적용할 경우 외인성 불량이라는 신뢰성 문제를 해결할 수 있을 것이다.

[0076] 도 10은 높은 항복 전압 특성을 갖는 Co-Cr 합금에서 전압 대비 누설전류 특성을 나타낸 그래프이다.

[0077] 도 10을 참조하면, 전기적 신뢰성 평가를 통해서 Co-Cr 합금이 계면 확산 후 산소와 반응하여 가장 우수한 자가 형성 확산방지막 거동이 나타났다. Co 배선 신뢰성을 향상시키기 위해서 Co 자가 형성 확산방지막 재료 디자인을 하였다. 산화 형성 에너지, 계면 안정상, 금속간화합물 형성, 고용한도, 활동계수와 같은 열역학적인 변수들을 고려하여 Cr이 가장 적합한 Co 자가 형성 확산방지막임을 확인하였다. 실험 결과와 잘 일치하는 결과로서 Co 자가 형성 확산방지막 열역학적 재료 설계가 효과적인 방법임을 보였다. Co-Cr 합금이 어닐링되는 과정에서 1.2 nm 두께의 매우 얇은 Cr₂O₃ 자가 형성 확산방지막으로 형성되는 것을 열역학적 계산과 실험을 통해서 입증하였다. SiO₂ 계면에 형성된 Cr₂O₃ 확산방지막은 매우 깨끗한 계면 프로파일을 가지고 있으며 항복전압 특성이 순수한 Co 대비 200% 이상 향상되는 결과를 보여주었다. Co-Cr 합금은 Cr의 확산과 산화라는 메커니즘을 통해서 계면 확산방지막을 형성하기 때문에 다공성의 low-k 유전체에서도 충분히 적용 가능할 수 있다. 특히 고밀도 및 매우 낮은 확산율을 가지는 Cr₂O₃ 자가 형성 확산방지막은 Co 배선에서의 외인성 불량 거동을 제어할 수 있을 것으로 보인다.

[0078] 도 11a 내지 도 11c는 Cr 도핑 농도에 따른 비저항을 나타낸 도면이다. 즉, 어닐링 조건(온도와 시간)과 Cr 도핑농도에 따른 Co-Cr 합금 박막 비저항 변화를 보여준다.

[0079] 도 11a 내지 도 11c를 참조하면, 어닐링 온도와 시간에 따라서 비저항이 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 도핑 농도의 경우 4.7 at%까지는 저항이 증가하나 7.5 at%에서는 저항이 감소하였다. 그리고 낮은 도핑 농도에서의 비저항 감소폭을 확인할 수 있는데 350℃에서 2시간 열처리한 0.4 at% Cr 샘플에서 가장 낮은 비저항(11 μΩ cm)이 나타났다. 박막 실험이라는 점에서 트렌치 구조에서는 더 낮은 선저항을 보여줄 것으로 예상된다. 실험 결과를 토대로 낮은 비저항을 확보하기 위해서는 1.6 at% 도핑 농도 아래로 Co-Cr 합금을 제작하는 것이 배선 성능을 확보하는 올바른 방향으로 보인다. 또한 250℃ 어닐링 온도에서 낮은 비저항을 보여주었는데 이는 250℃

에서 충분히 자가 형성 확산방지막 거동이 나타났다고 말할 수 있다. 그러므로 Co-Cr 합금 자가 형성 확산방지막 공정 온도는 최소 250°C 에서 진행 가능할 수 있으며 어닐링 시간은 30분에서도 낮은 비저항을 확보할 수 있었다. 정리하자면 Co-Cr 합금은 반도체 배선 공정에 적용 가능성이 높고 계속해서 낮아지고 있는 어닐링 온도 또한 충분히 대응할 수 있는 공정임을 알 수 있다.

[0080] 도 12는 어닐링 전 Co-Cr 합금의 항복전압 변화를 나타낸 그래프이다. 즉, 순수 Co와 Co 합금 MIS 소자를 어닐링 전에 항복전압을 측정한 그래프이다. 도 12를 참조하면, 20V ~ 25V VBD가 많이 집중되어 있다. 앞서 살펴본 배리어 효과에 따른 VBD 향상이 관찰되지 않고 Cr 도핑농도 따른 VBD 변화도 없다. 왜냐하면 Co-Cr 합금이 고용체 상으로 존재하기 때문에 인가되는 전압에 따른 Co 이온을 막지 못하는 것으로 이해할 수 있다.

[0081] 도 13은 어닐링 후 Co-Cr 합금의 항복전압 변화를 나타낸 그래프이다. 즉, Cr 도핑농도에 따른 Co-Cr alloy 어닐링을 진행한 VBD 분석 결과이다. 즉, 순수 Co뿐만 아니라 Co-Cr 합금에서도 뚜렷한 변화를 확인할 수 있다. 순수 Co는 14.8 V VBD를 보이는데 반해 0.4 at% Cr 와 0.9 at% Cr 샘플은 각각 25.8 V, 24.4 V VBD 라는 높은 배리어 수준을 보여주었다. 반면 Cr 도핑 농도가 1.6 at% 이상이 될 경우 순수 Co와 비슷하거나 떨어지는 결과가 나타났다. 1 at% 아래 Cr 도핑 농도에서는 25 V 이상의 VBD가 측정된 반면 나머지 Co-Cr 합금 샘플들은 순수 Co 와 큰 차이를 보이지 못했다. 그래프에서 0.9 at% Cr 샘플이 가장 높은 VBD를 보여주고 있으나 VBD 분포 측면에서는 0.4 at% Cr 샘플이 좀 더 좁은 좋은 분포를 가지고 있다.

[0082] 도 14a 내지 도 14d는 Cr 도핑농도에 따른 계면 EDS 프로파일을 나타낸다. 도 14a는 0.4 at% Cr 샘플의 SiO₂ 계면을 촬영한 투과전자현미경 사진이고, 도 14b는 0.4 at% Cr 샘플의 SiO₂ 계면 EDS 라인 프로파일(line profile)을 분석한 결과이고, 도 14c는 7.5 at% Cr 샘플의 SiO₂ 계면을 촬영한 투과전자현미경 사진이고, 도 14d는 7.5 at% Cr 샘플의 SiO₂ 계면 EDS 라인 프로파일(line profile)을 분석한 결과이다. 0.4 at% Cr 결과를 보면 Cr Kα1 피크 SiO₂ 계면에서 확연히 강도(intensity)가 증가하는 것을 볼 수 있다. 반면, 7.5 at% Cr 샘플은 Cr Kα1 피크가 SiO₂ 계면에서 존재하긴 하지만 Si Kα1이 눈에 띄게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 Cr 도핑농도에 따라서 계면 상태가 변하고 이에 따라서 배리어 수준(barrier quality)이 큰 영향을 받을 수 있다는 것을 보여준다. 높은 도핑 농도의 경우 많은 양의 금속 크롬이 계면에 존재하여 SiO₂의 산소와 반응하여, 결과적으로 유리 Si(free Si)이 생성되어 계면 특성이 열화된다.

[0083] 도 15는 어닐링 온도에 따른 항복전압 특성을 나타낸 그래프이다.

[0084] 도 15를 참조하면, 어닐링 온도(Annealing temperature)에 따른 I-V 특성을 확인할 수 있다. 450°C 어닐링 샘플보다 350°C, 250°C 어닐링 샘플이 배리어 수준 특성이 나타났다. 여기서 주의할 점은 앞선 분석에서는 누설 전류가 10⁻⁸ A를 불량 기준으로 정의했다면 저온 공정 샘플들은 급작스러운 전류 증가가 관찰됐을 때를 전기적 불량 기준으로 설정했다. 왜냐하면 배리어 특성이 우수하여 누설전류가 선형적으로 증가하는 영역이 매우 넓어졌기 때문이다. 앞서 250°C ~ 350°C의 낮은 공정 온도에서도 낮은 비저항을 갖는 결과와 동일하게 높은 배리어 특성을 보여주므로 공정 가능성(process compatibility)가 매우 높다고 볼 수 있다. 어닐링 온도에 따른 항복전압 평균값과 표준편차를 나타낸 그래프에서, 450°C 대비 저온 공정에서 훨씬 높은 VBD와 좁은 표준 편차를 확인됐다. 저온 공정을 진행할 경우 1.6at% Cr에서도 높은 배리어 특성을 확인할 수 있었다. 저온 공정에서는 금속 Cr이 계면에서 산화물을 만드는 구동력이 450°C보다 낮기 때문에 높은 도핑 농도에서도 좋은 배리어 특성을 나타낸다. 특히 VRDB 신뢰성 분석이 배선 저항이 큰 영향을 주지 않기 때문에 이러한 결과가 나온 것으로 예상하고 있다. 궁극적으로는 낮은 비저항을 갖는 Co-Cr 합금이 적용되기 때문에 저온 공정에서의 배리어 품질 결과와 TDDB 수명(lifetime) 평가를 같이 고려해서 최적 어닐링 공정을 고려해야 한다.

[0085] 금속 라인폭(Metal linewidth) 크기 효과에 따른 Co-Cr 합금 배리어 특성을 확인하였다. 다마신(Damascene) 구조를 이용한 신뢰성 평가는 선폭을 작게 만들 수 있는 패터닝 기술이 반드시 필요하다. 현재 3 nm 노드(node) 이하의 공정이 개발되고 있는 시점에서는 IDM 기업만이 배선 선폭을 구현해낼 수 있다. 그러므로 MIS와 같이 박막의 두께를 조절해서 수십 나노의 금속 선폭 구조를 반영하고자 하였다. 본 실험에서는 150 nm 두께의 금속 라인폭을 고려했으나 향후 24 nm 금속 라인폭을 고려하여 20nm 두께로 줄여서 Cr₂O₃ 자가 형성 확산방지막 거동이 나타나는지를 확인하였다.

[0086] 도 16a 및 도 16b는 Co-Cr 합금 두께에 따른 항복전압 특성을 나타낸 그래프이다. 도 16a는 합금 두께가 150nm 인 경우이며, 도 16b는 합금 두께가 20nm인 경우이다.

- [0087] 도 16a 및 도 16b는 Co-Cr 합금 두께에 따른 VBD 변화를 CDF 도표화한 것이다. 도 16a에 도시된 Cr 도핑 농도 구분은 도 16b에도 동일하게 적용된다. 20 nm 두께에서도 순수 Co보다 Co-Cr 합금들이 배리어 효과에 의해 VBD가 증가하였다. 이는 150 nm 두께 샘플과 일치하는 결과이다. Cr이 표면 확산하거나 확산 방지막을 형성하는 부분에서 금속 라인폭(metal linewidth)의 크기 효과(size effect)가 큰 영향을 주지 않는 것으로 보인다. 다만 150 nm Co-Cr 합금과 다른 점이 있다면 Cr 도핑농도가 증가할 수록 더 높은 VBD 특성을 보여주는 점이다. 순수 Co 대비 Co-Cr 합금이 좋은 VBD 특성을 보여주고 있고 특히 7.5 at% Cr 샘플이 매우 우수한 배리어 품질을 보여준다. 150 nm 두께의 Co-Cr에서의 도핑 효과와 20 nm 두께의 Co-Cr의 도핑효과는 반대의 VBD 경향을 보인다. 20 nm Co-Cr에서 더 높은 VBD 특성을 보여주고 있으며 도핑 농도가 높을수록 VBD 특성이 더욱 우수한 특성이 나타났다. 살펴본 바와 같이, Co-Cr 합금의 두께에 따라 최적의 Cr 도핑 농도는 달라지는 것으로 확인된다. 실제 Co-Cr 합금의 두께(다마신 구조에서의 width)에 따라서 Cr 농도에 의한 신뢰성 특성이 다르게 나타난다. 이러한 거동은 두께에 따라서 계면 확산하는 Cr의 농도에 따른 Cr₂O₃ 확산방지막이 형성되는 메커니즘이 달라진 것으로 보인다. 어닐링 온도와 시간에 따른 계면 Cr 농도에 따른 Cr₂O₃ 확산방지막 형성 및 성장 모델에 대한 물리적 모델링이 통해 이를 규명해볼 수 있을 것이다.
- [0088] 도 17은 농도에 따른 EDS 매핑 결과를 나타낸 도면이다. 고해상도 EDS를 이용하여 20nm Co-Cr 합금(0.4 at% Cr, 7.5 at% Cr)에 대하여 EDS 매핑 이미지를 나타내었다. 도 17에서 보는 바와 같이 열처리 후 SiO₂ 계면에 Cr이 명확하게 존재함을 알 수 있다. 도핑 농도가 증가할수록 Cr₂O₃가 두꺼워지고 SiO₂에서 Si의 세기가 증가함을 관찰할 수 있다. 이전에는 150nm Co-Cr의 Cr 도핑 농도가 7.5at%일 때 너무 많은 Cr이 계면에서 산소와 반응하여 유리 Si를 형성하는 것으로 앞선 라인 EDS 분석을 통해서 확인하였다. PVD 시드(seed)층으로도 Cu-Mn 합금을 적용하였기 때문에 PVD 시드층 사용 시 Cr 도핑 농도가 높은 Co-Cr 합금을 사용하는 것이 유리할 것으로 보인다. 20nm Co-Cr 합금 샘플에서 도핑 농도가 증가함에 따라 VBD 특성이 향상되었다. 그 이유는 Co-Cr 두께 효과와 Cr₂O₃ 두께 효과로 설명할 수 있다. 계면에 확산된 일정 수준의 Cr이 충분한 온도에서 불순물이 적은 Cr₂O₃ 자기 형성 장벽을 형성하면 높은 도핑 농도에서도 Co 이온을 효과적으로 차단할 수 있을 것으로 보인다.
- [0089] 도 18은 열처리 온도에 따른 최적 Cr 도핑농도 계산을 나타낸 도면이다.
- [0090] 도 18과 같이 자가 형성 확산방지막 금속으로 Cr을 적용했을 때 열처리 온도에 따라서 Cr₂O₃ 막질이 형성되는 Cr 도핑 농도 한계를 계산할 수 있다. 200℃ ~ 400℃ 열처리 온도에서 Cr 도펀트의 최적 도핑 농도는 0.12 ~ 0.70at%로 계산된다. 더 많은 Cr 도핑을 할 경우 Co와 Cr이 균일하게 섞인 금속(metallic) 성분인 시그마(sigma)상이 존재하게 된다. 그리고 450℃ 열처리 온도에서는 Cr의 도핑 한계가 0.62at%로 줄어드는 것을 알 수 있고 HCP 상이 존재하는 것을 알 수 있다. 이와 같이 계산을 통해서 자가 형성(self-forming) 금속의 도핑 농도를 열처리 온도에 따라서 확보할 수 있기 때문에 공정 개발 및 분석에 따른 시간과 비용을 최소화할 수 있다.
- [0091] 지금까지 본 발명의 기술적 사상에 따른 배선 형성 방법을 설명하였다.
- [0092] 배선의 계면 신뢰성 분석은 광전자 분광법(photoelectron spectroscopy; XPS)과 같은 구조 분석을 통해 입증해왔다. 하지만 아주 얇은 확산방지막 두께를 가지고 있기 때문에 분석을 통해 정의하는 방법은 공정 조건 및 도펀트가 바뀔 때마다 긴 분석시간과 비용이 소요되게 된다. 본 발명은 열역학적 계산을 통해서 계면의 안정상을 예상할 수 있으며 TEM, XPS 분석을 통해서 계산과 실제 생성된 안정상이 일치함을 확인하였다. 이를 통해 도펀트의 조성, 열처리 온도, 열처리 시간 등 공정 조건이 바뀌어도 열역학적 계산을 통해 손쉽게 계면 안정상을 예상하여 신뢰성 메커니즘을 확보할 수 있다는 장점이 있다.
- [0093] 또한, 불순물이 표면으로 전부 확산하기 때문에 순수한 Co 비저항을 갖는 Co/M_xO_{1-x}/SiO₂ 시스템을 구성할 수 있다. 순수한 Co 비저항을 확보할 경우 동작 속도 측면에서 매우 유리한 조건을 가지게 된다. 이는 기존의 Co관련 기술들이 최종적으로 대부분 합금 형태로 제안했다는 점에서 다르다고 볼 수 있다. Co 합금 형태의 경우에 적은 양의 합금 원소가 들어가도 산란 사이트(scattering site)가 많아 비저항이 크게 상승하기 때문에 비저항 측면에서는 좋지 않은 접근 방법이다. 또한, 배선 선폭이 감소하면서 코발트 배선 또한 유효 비저항이 커가는 상황에서 Co 합금 형태의 배선을 형성할 경우 유효 비저항 변화폭은 훨씬 더 클 것으로 예상하고 있다. 선폭이 충분히 넓은 경우 결정립계 산란(grain boundary scattering), 표면 산란(surface scattering)에 의한 비저항 상승폭이 매우 낮기 때문에 벌크 비저항을 보여주지만 선폭이 좁아질 경우 두 가지 산란(scattering) 영향이 커지므로 낮은 EMFP를 가지는 순수한 금속 배선으로 반도체 배선을 형성시키는 것이 가장 이상적이라고 볼 수 있다. 이러한 측면에서 자가 형성 확산방지막 방법론을 적용했을 때는 확산방지막 형성에 필요한 적절한 양의 도펀트

를 넣어주어 도펀트 전부를 표면 확산을 시키기 때문에 순수한 코발트 배선을 형성시킬 수 있다. 앞선 언급한 바와 같이 상대적으로 낮은 EMFP를 가지는 코발트 배선 ($EMFP_{Co} = 11.8$)을 불순물이 없이 우수한 확산방지막을 가진 채 순수한 배선을 형성시킬 수 있다면 동작 속도 열화를 최소화할 수 있고 신뢰성을 동시에 확보할 수 있다. 본 발명에 의하면, 2nm 두께 아래의 아주 얇은 두께의 산화물 확산방지막을 이용해서 높은 신뢰성을 확보할 수 있다. 본 발명은 Co를 모상으로 Cr, Sn, Fe, Ni, Zn를 도펀트로 넣었을 때 신뢰성이 순수한 코발트 배선보다 높은 신뢰성을 갖는 것을 확인하였다. 자가 형성 확산방지막을 구현함에 있어서, 순수한 코발트 배선과 함께 형성된 확산방지막이 금속 이온들을 효과적으로 막아주어 높은 신뢰성을 확보한 것이다. 그 중 Cr 도펀트를 이용할 경우 계면에 1.15nm 초박막 두께의 Cr_2O_3 산화물 확산방지막이 형성되어 Co 이온을 막아주어 순수한 코발트 배선보다 상당한 수준으로 향상된 항복전압(breakdown voltage)을 보여주었다. 항복전압과 TDDB 수명 평가는 선형적인 관계를 가지기 때문에 Cr_2O_3 확산방지막이 적용된 Co/ Cr_2O_3 / SiO_2 (또는 SiO_2 대신 low-k, ULK, airgap) 시스템은 매우 높은 수준의 신뢰성을 가질 것으로 예상된다. 매우 좁은 선폭에서의 확산방지막의 유효 면적을 최소화할 수 있으면서 높은 신뢰성을 확보했다는 측면에서 매우 중요하다고 볼 수 있다.

[0094] 한편, 본 발명의 배선 형성 방법의 특징은 자가 형성에 필요한 낮은 열처리 온도와 시간이다. 이를 확인하기 위해서는 도펀트가 자가 형성되는지를 확인할 필요가 있다. 예를 들어, 박막(thin film) 형태로 증착하여 진공 열처리를 하게 된다면 도펀트가 표면으로 확산하게 되어 하나의 층(one layer)을 형성하게 된다. 해당 레이어의 면저항을 측정하여 도펀트 비저항과 비슷한 값이 나올 경우 자가 형성(self-forming)이 됐다고 볼 수 있다. 현재 MOL(Middle of Line) 배선을 형성시킨 후 열처리 공정을 진행하는데 일반적으로 400°C에 1시간을 진행한다. MOL 배선 아래에는 MOSFET 연산 소자가 형성되어 있기 때문에 실제로 열처리 온도 및 시간 등 열적 부담(thermal budget)을 줄이려는 연구가 많이 진행되고 있다. 본 발명에서 제안하는 Co 기반의 자가 형성 확산방지막에서 산화물 확산방지막을 형성하는 최소 열처리 온도와 시간은 250°C와 30분이다. 트랜지스터를 형성하고 배선을 형성하는 과정에서 여러 번의 열처리를 거치지만 MOL 형성 후 열처리가 소자에 미치는 영향이 가장 클 것이다. 신뢰성을 담보할 수 있는 산화물 확산방지막을 250°C에 30분 열처리를 통해 형성시킬 수 있다는 점은 트랜지스터 성능뿐만 아니라 소자 시스템 측면에서 열적 부담을 줄여 성능을 확보할 수 있으며 공정 시간 단축에 의한 비용도 최소화할 수 있다.

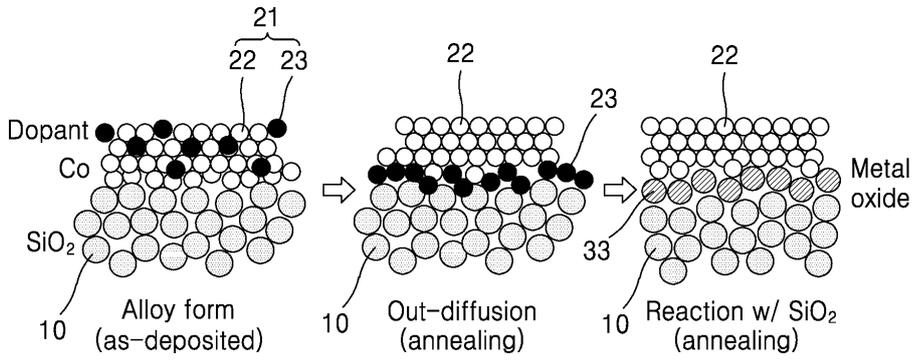
[0095] 또한, 본 발명의 배선 형성 방법의 특징은 자가 형성 Cr_2O_3 확산방지막의 경우 SiO_2 와의 계면에서의 깨끗한 확산방지막 계면을 형성한다는 점이다. 유전체 파괴 거동에서 금속 이온의 침투 및 금속 필라멘트가 형성되는 요인이 가장 큰 포지션을 가진다. Cr을 도핑한 Co(1.6at% Cr)은 열처리 후 Cr이 SiO_2 영역에 존재하지 않음을 알 수 있다. 반면, 자가 형성은 됐지만 열처리 이후 SiO_2 영역에 여전히 Mn과 Zn가 존재하는 것을 알 수 있다. Mn과 Zn의 상의 여부에 따라서 유전체 파괴에 부정적인 영향을 줄 수 있을 것으로 예상할 수 있다.

[0096] 본 발명을 이용해 금속 이온에 의한 전기적 불량일 수 있는 반도체 소자 및 배선, 광학소자, 수광소자 등에 Co 기반 자가 형성 확산방지막 기술 적용이 가능하다. 또한 Co 기반의 산화물 자가 형성 확산방지막을 통해 낮은 비저항, 높은 신뢰성을 확보할 수 있는 물질은 현재까지 보고된 바가 거의 없기 때문에 학술적, 산업적으로 적용이 기대되는 바가 매우 크다고 할 수 있다.

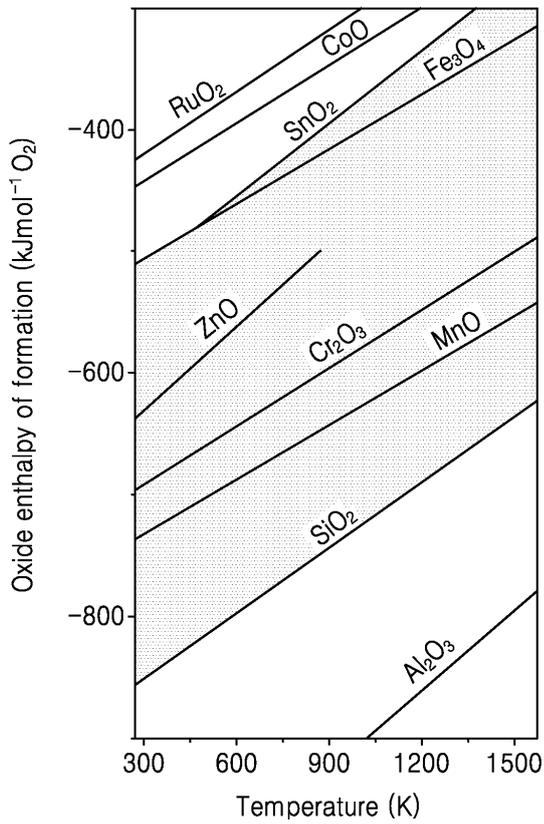
[0097] 본 발명은 도면에 도시된 실시예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.

도면

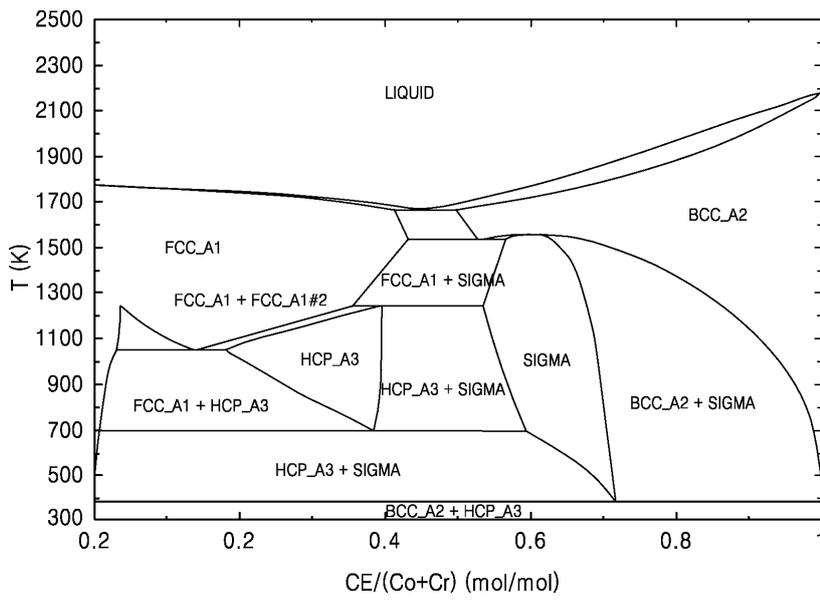
도면1



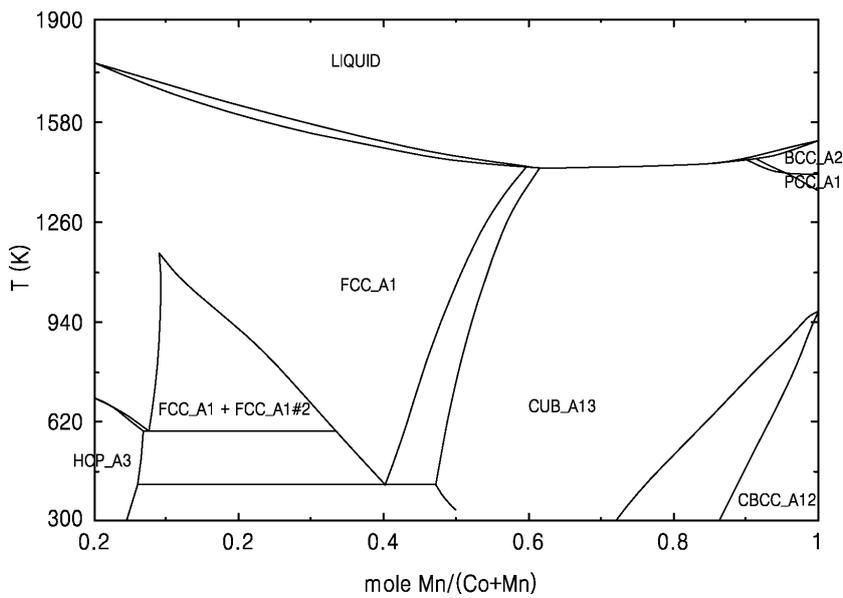
도면2



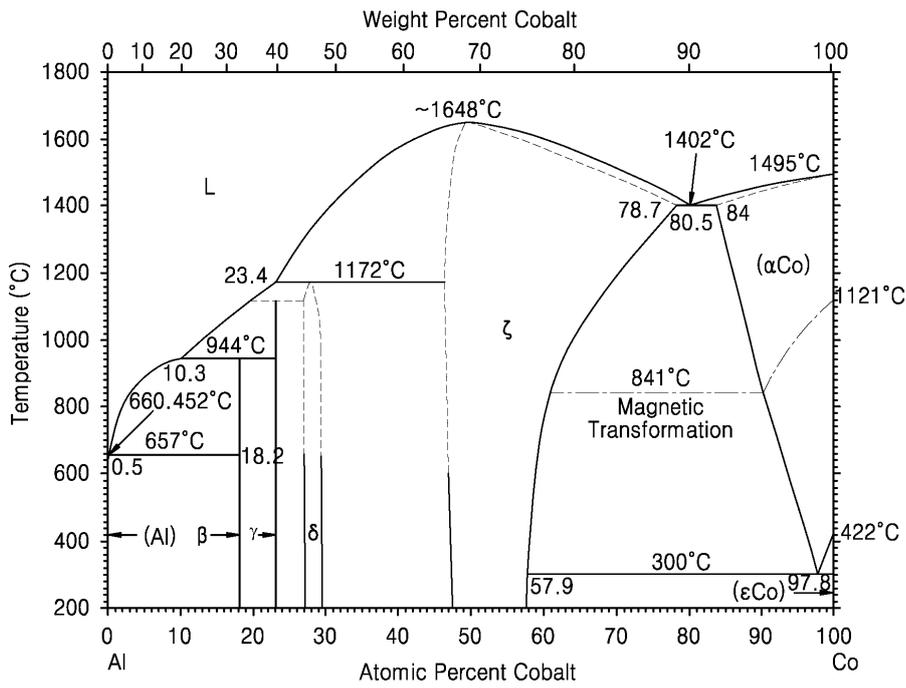
도면3a



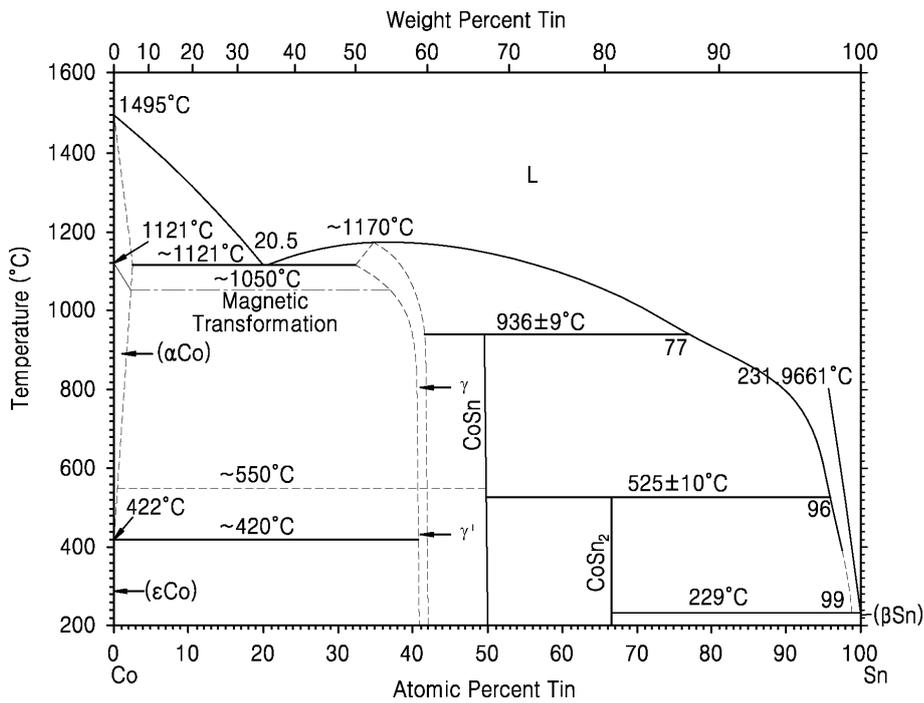
도면3b



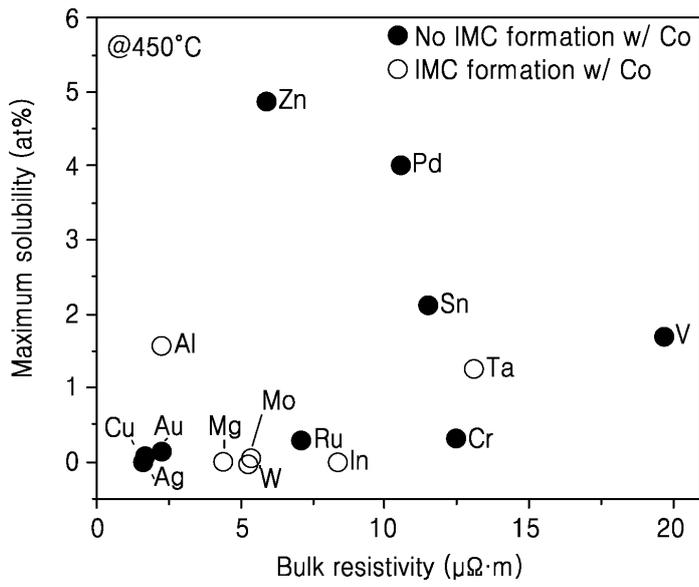
도면3c



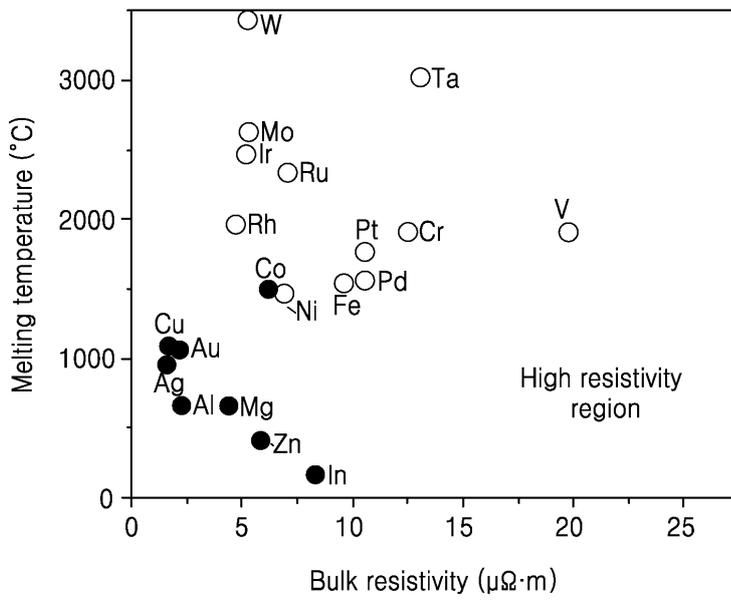
도면3d



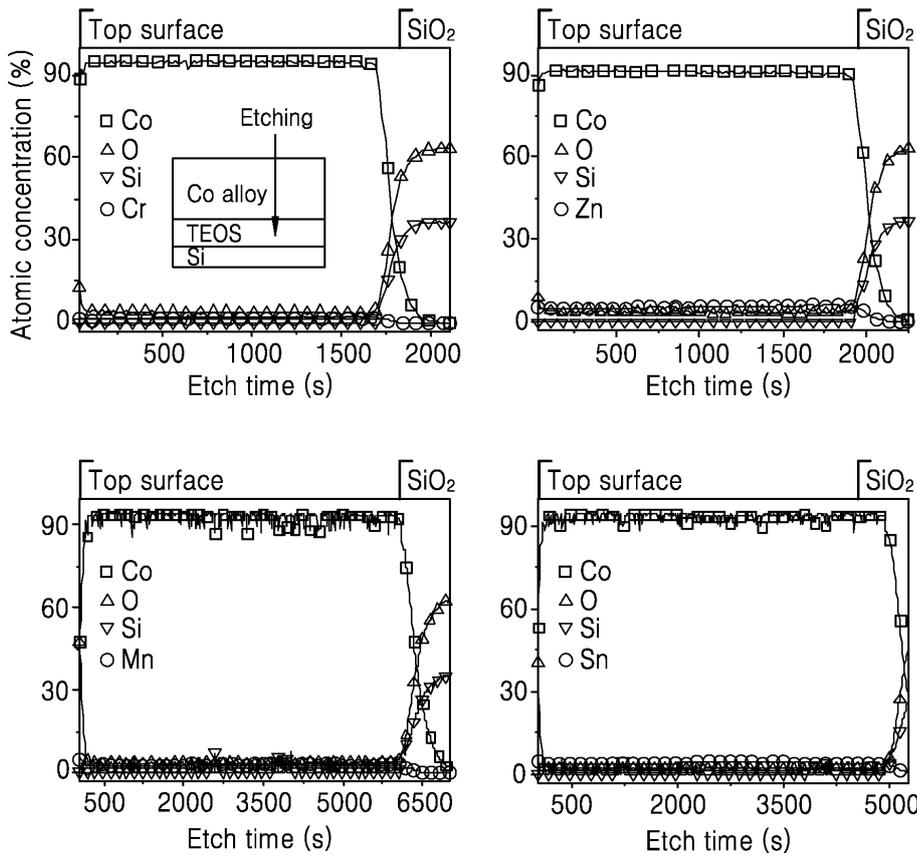
도면4



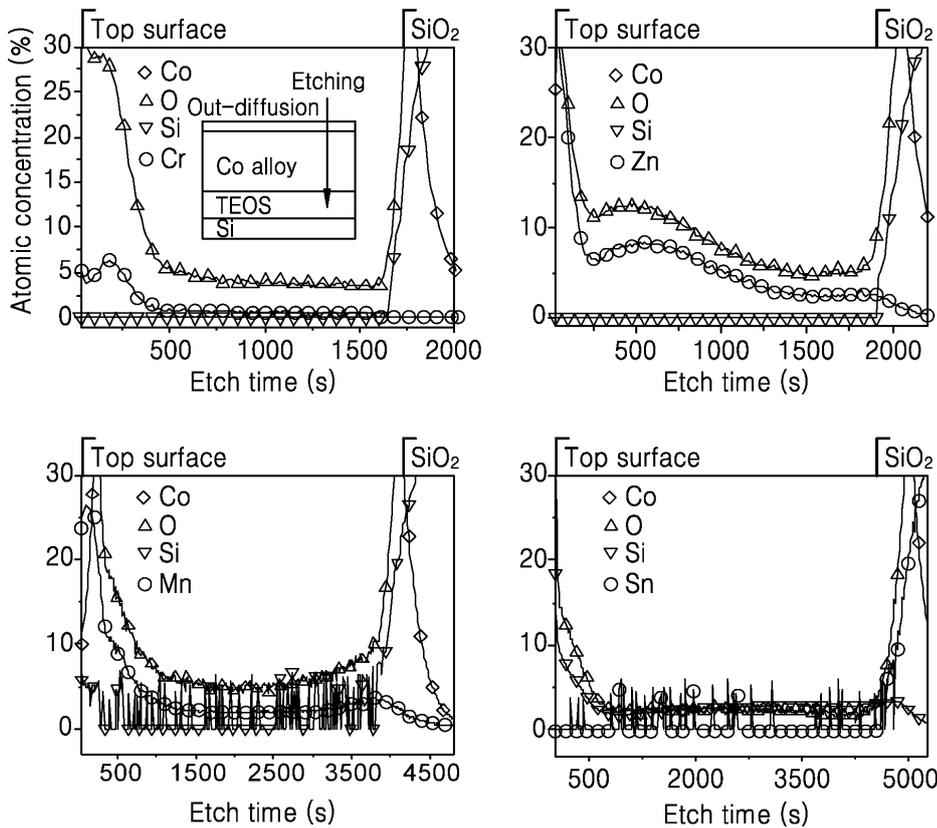
도면5



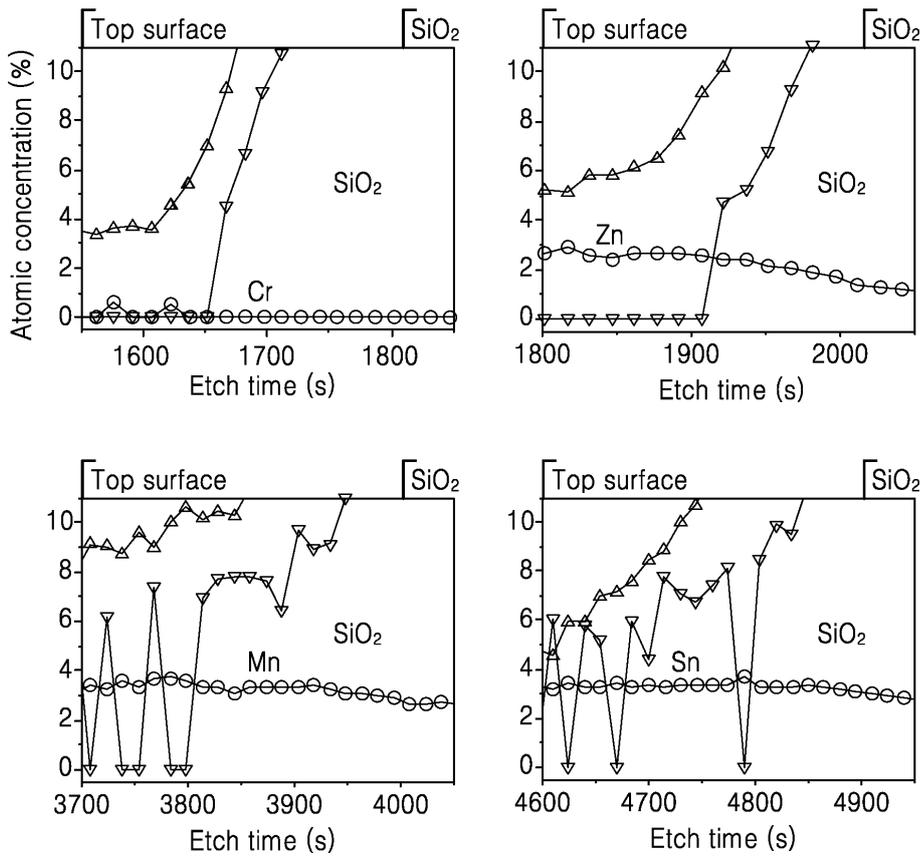
도면6a



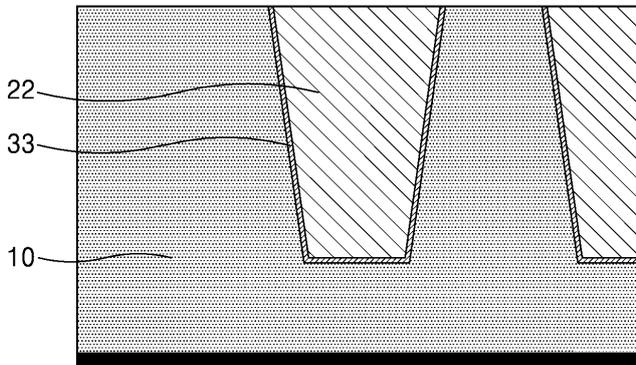
도면6b



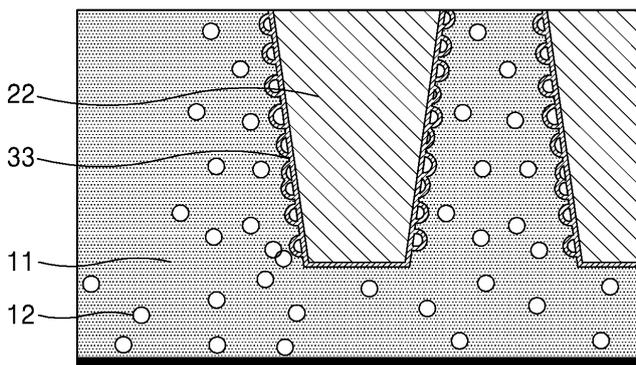
도면6c



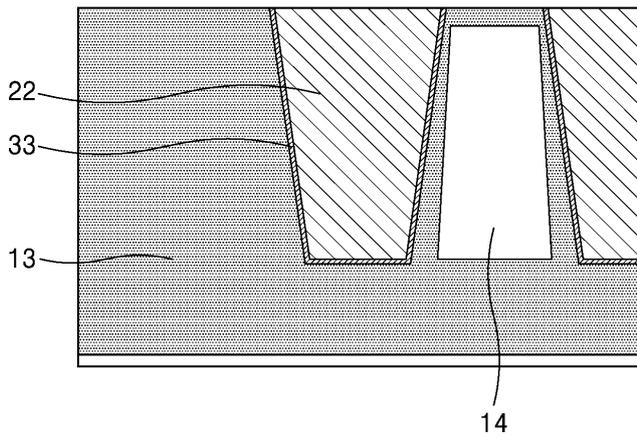
도면7a



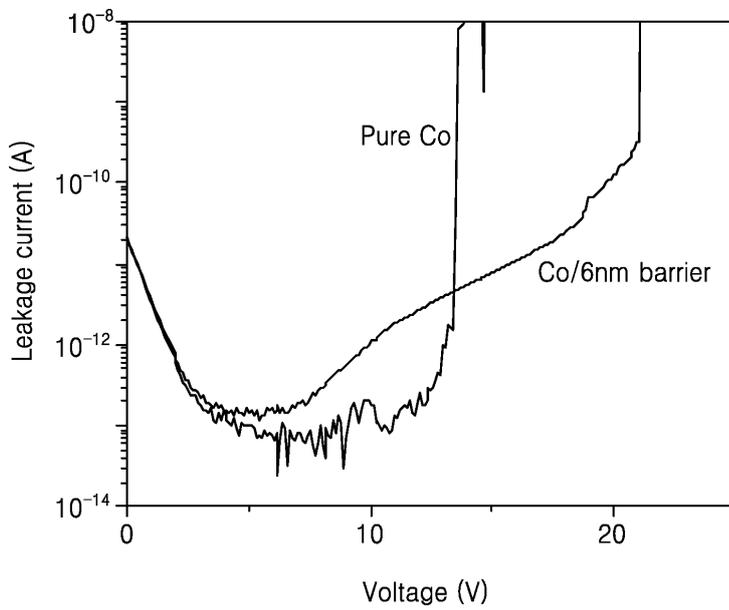
도면7b



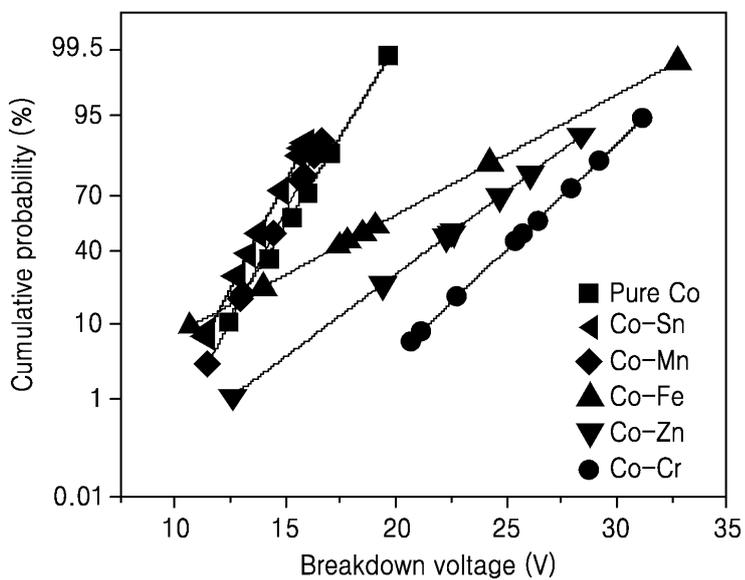
도면7c



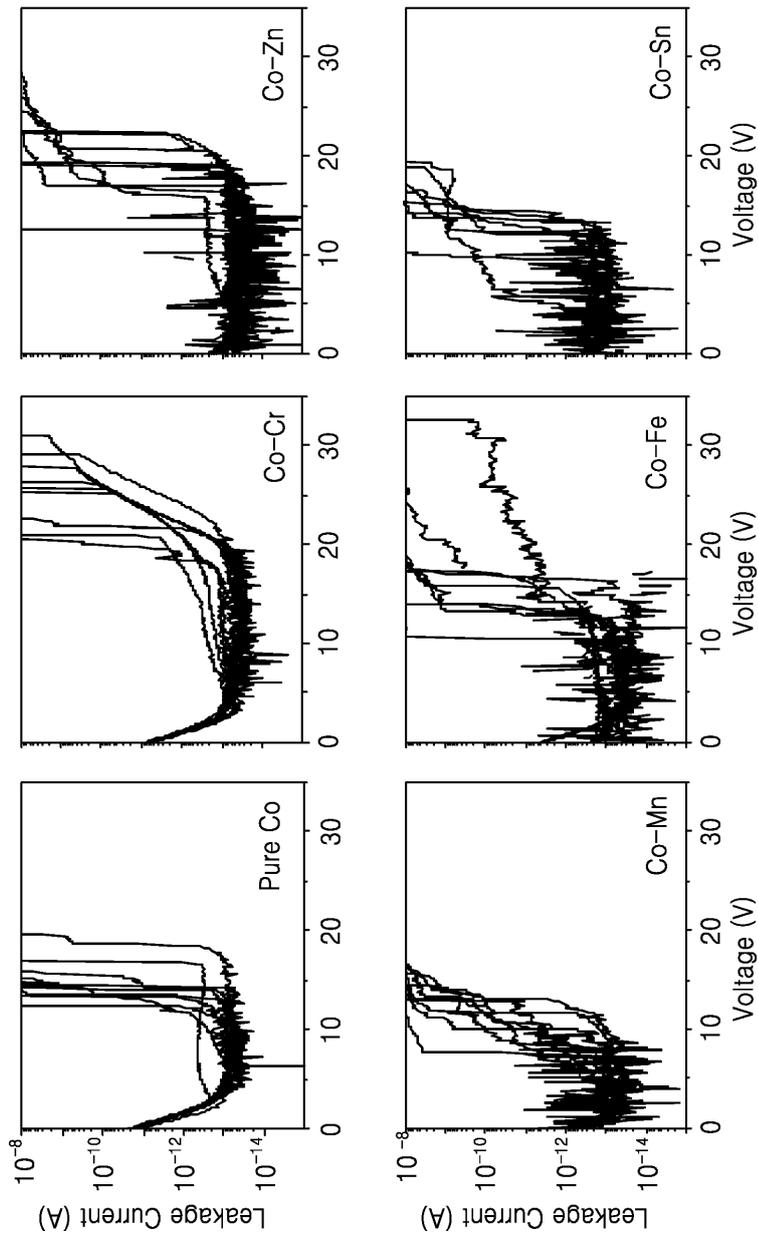
도면8a



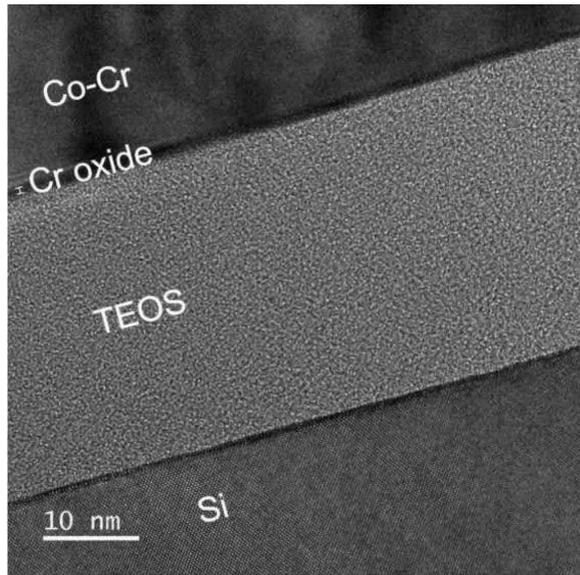
도면8b



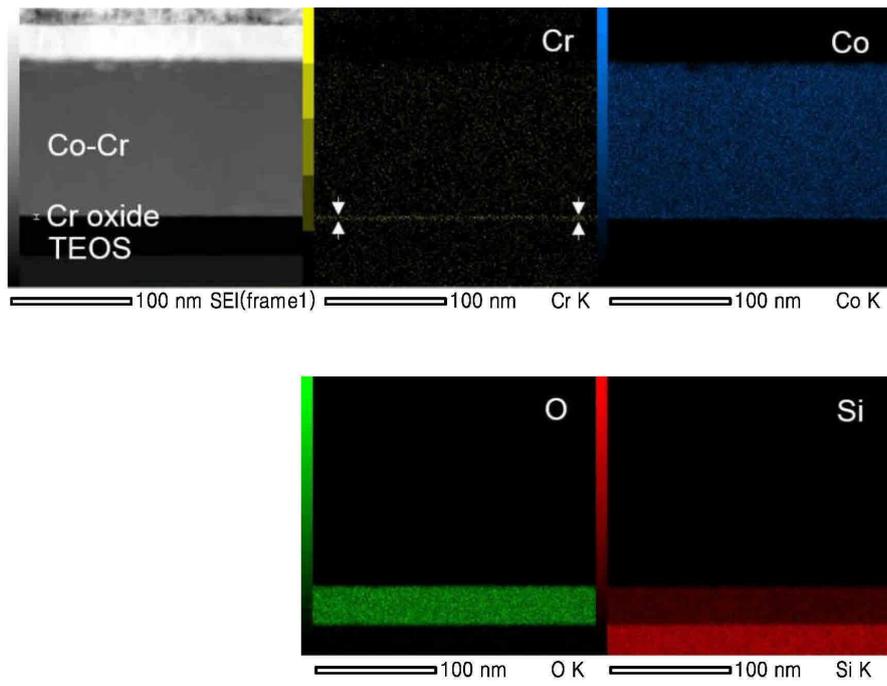
도면8c



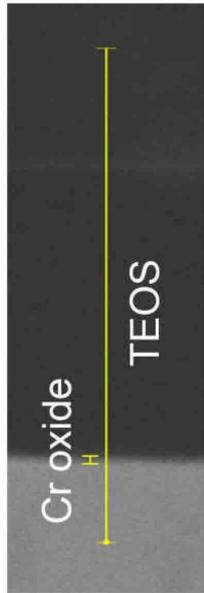
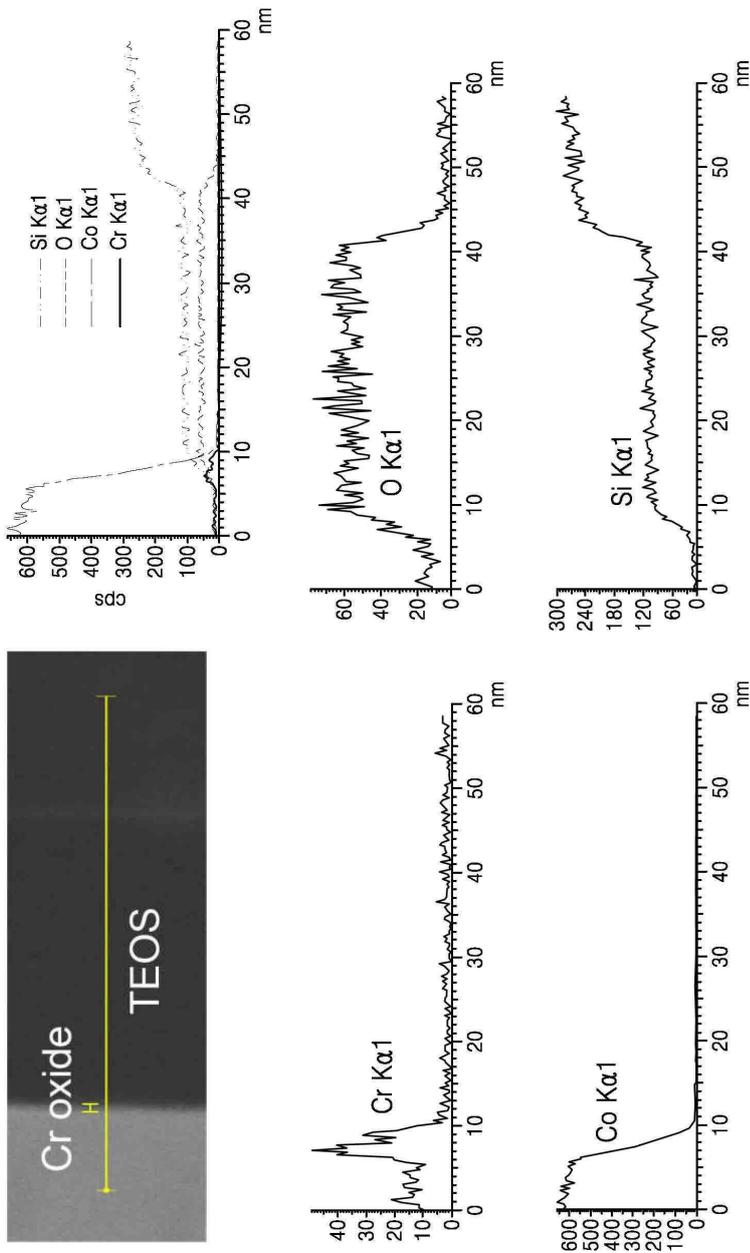
도면9a



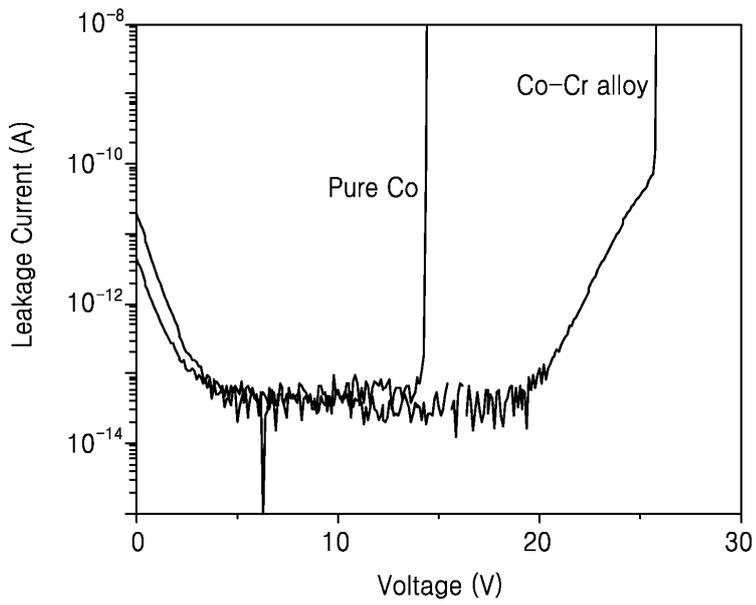
도면9b



도면9c



도면10



도면11a

annealing time: 30m

Concentration of Cr (at%)

Annealing Temperature (°C)	Concentration of Cr (at%)				
	0.4	0.9	1.6	4.7	7.5
RT	22.8	26.4	32.7	72.6	54.1
150	25.4	29.7	33.8	76.9	52.6
250	18.6	23.6	28	67.8	47.2
350	11.3	20.2	29	65.4	50.5
450	12.6	13.5	14.4	55.6	37.6

도면11b

annealing time: 2hrs
Concentration of Cr (at%)

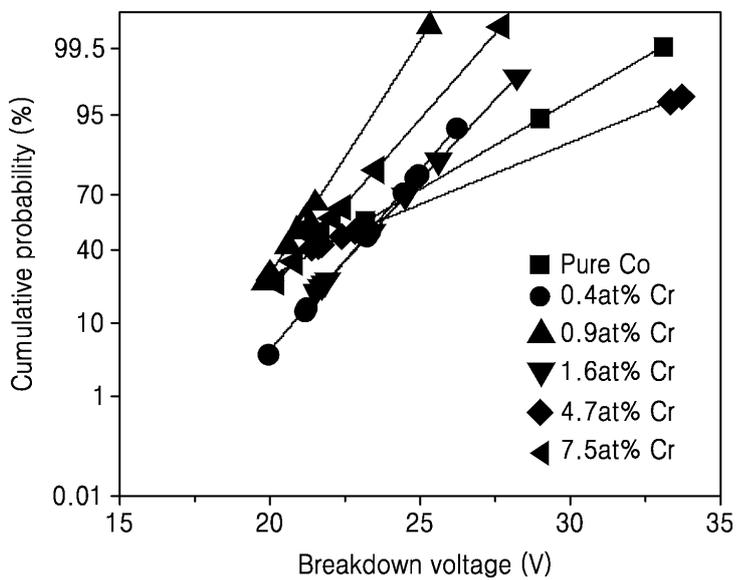
	0.4	0.9	1.6	4.7	7.5
Annealing Temperature (°C)					
RT	22.8	26.4	32.7	72.6	54.1
150	23.7	30.2	32.6	74	54.1
250	18.5	20.1	28.2	74.3	51.7
350	11	18.8	24.6	66.7	46.3
450	13.2	13.5	14.4	58.7	34.7

도면11c

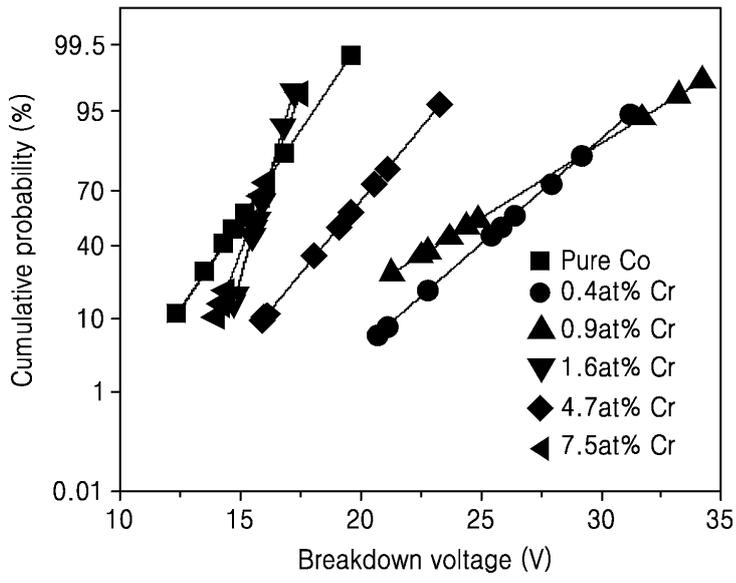
annealing time: 10hrs
Concentration of Cr (at%)

	0.4	0.9	1.6	4.7	7.5
Annealing Temperature (°C)					
RT	22.8	26.4	32.7	72.6	54.1
150	18.7	28.1	30.9	71.6	52.7
250	18.4	20	30.2	75	56.3
350	11.6	13.8	17.2	58.3	41.2
450	11.2	13.9	16.8	52.8	26.8

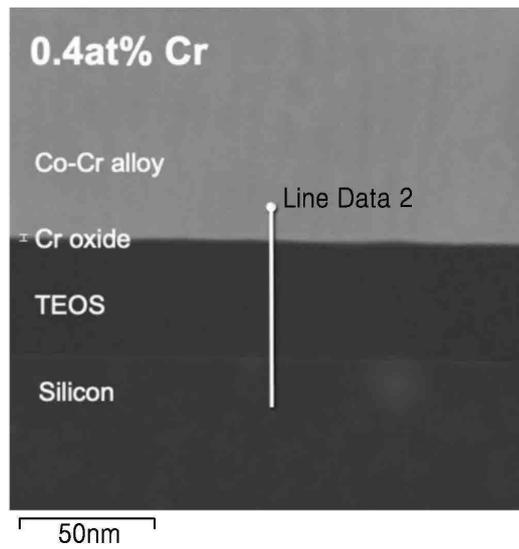
도면12



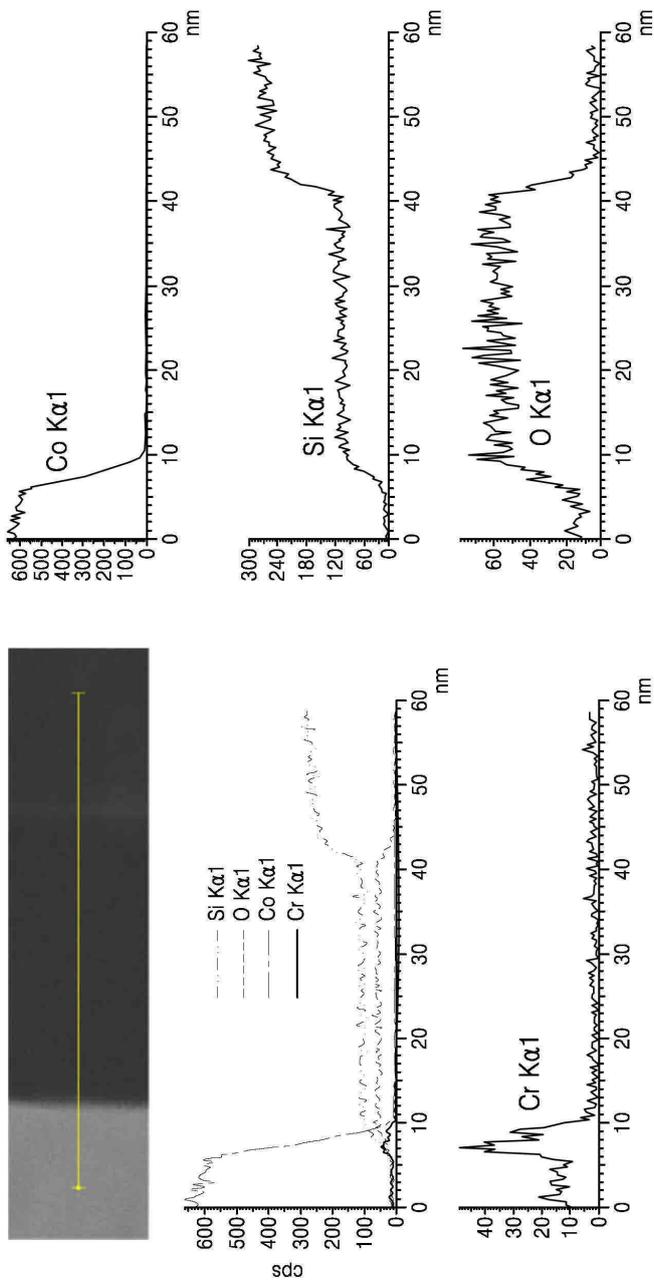
도면13



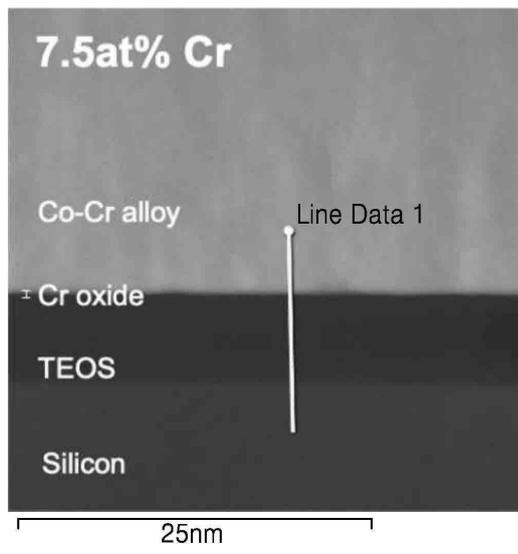
도면14a



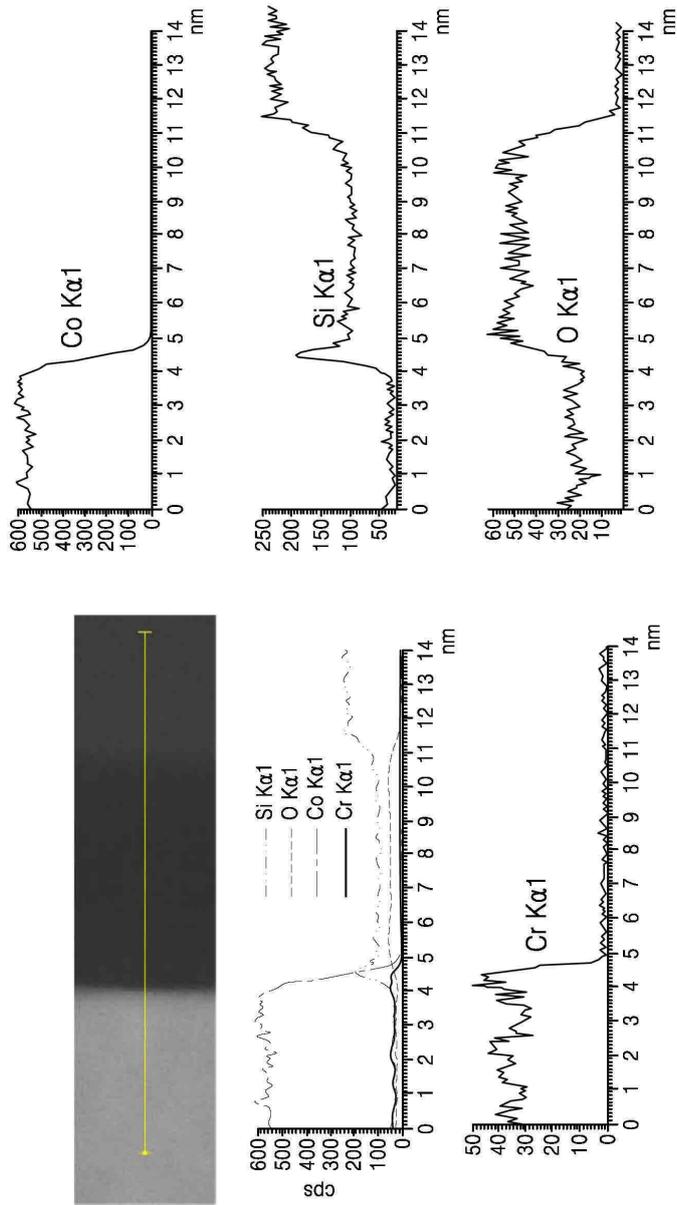
도면14b



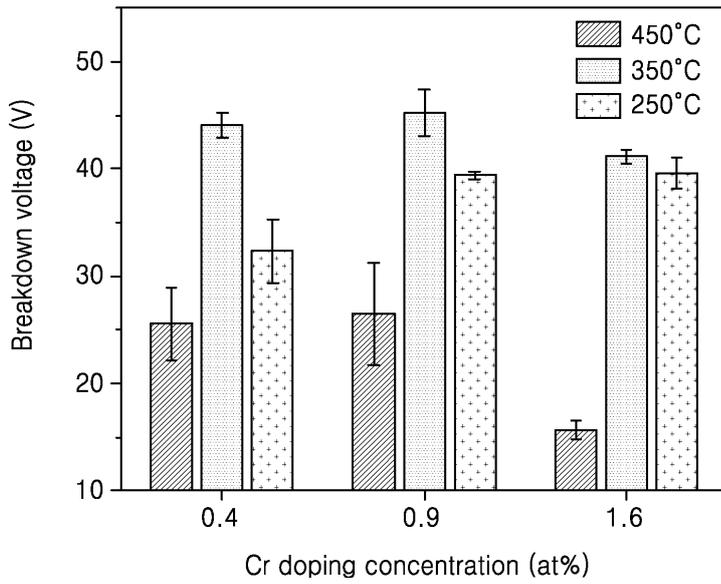
도면14c



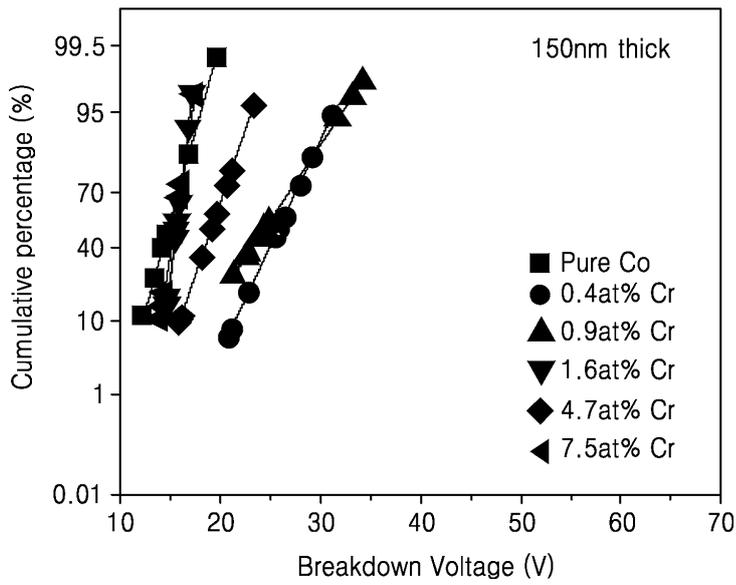
도면14d



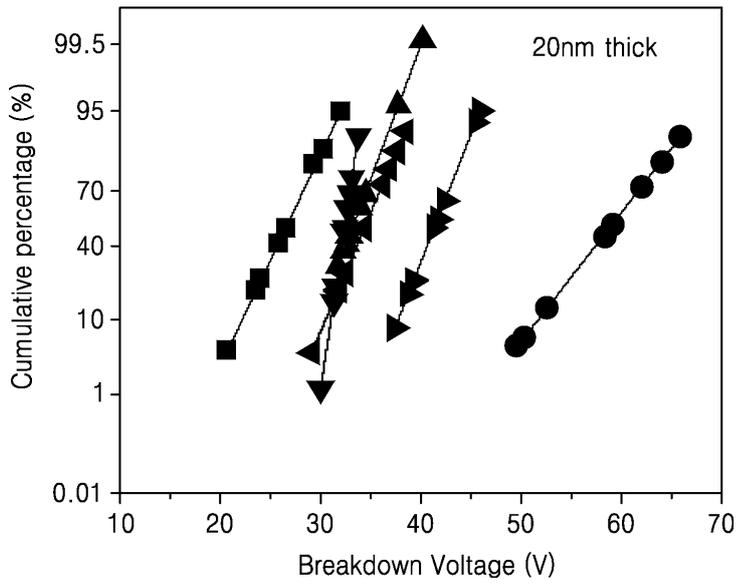
도면15



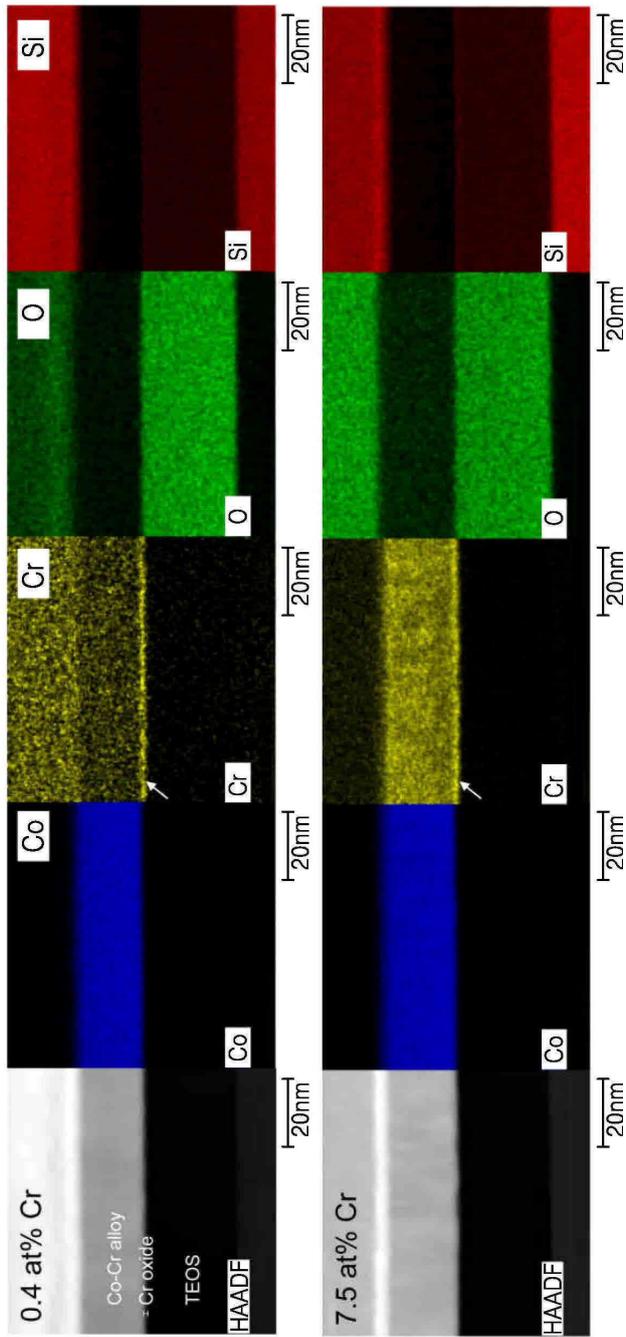
도면16a



도면16b



도면17



도면18

- Cr 도펀트 최적농도
- 200°C: 0.12at%
- 250°C: 0.22at%
- 300°C: 0.34at%
- 350°C: 0.49at%
- 400°C: 0.70at%
- 450°C: 0.62at%

