

TiN의 충전처리가 확산방지막 특성에 미치는 영향 (I) : Al/TiN/Si 구조

박기철, 김기범
서울대학교 금속공학과

Effect of Stuffing of TiN on the Diffusion Barrier Property(I) : Al/TiN/Si Structure

Ki-Chul Park and Ki-Bum Kim

Department of Metallurgical Engineering, Seoul National University

초 록 Al과 Si사이에서 TiN의 충전처리가 확산방지막 성능에 미치는 영향에 대해서 조사하였다. TiN의 충전처리는 450°C의 N₂ 분위기에서 30분간 열처리함으로써 행하였다. TEM 분석을 통해 갓 증착된 TiN의 결정립 사이에는 약 10-20Å 정도의 고체물질이 없거나 TiN에 비해 밀도가 매우 낮은 공간이 존재함을 알 수 있었다. 또한 충전처리된 TiN의 경우에는 이러한 공간의 폭이 10Å 이하로 줄어들음을 알 수 있었다. RBS와 AES 분석에 의해 갓 증착된 TiN는 약 7at.% 정도의 산소를 함유하고 있었고, 충전처리된 TiN는 약 10-15at.%의 산소를 함유하고 있었다. 갓 증착된 TiN와 충전처리된 TiN를 확산방지막으로 시험한 결과, 갓 증착된 TiN는 650°C, 1시간의 열처리 후에 Al 스파이크와 Si 패임자극의 형성으로 인해 파괴되었다. 하지만 충전처리된 TiN의 경우에는 같은 열처리 조건에서 Al 스파이크나 Si 패임자극을 전혀 찾아볼 수 없었다. 따라서, TiN의 충전처리가 Al과 Si 사이에서 확산방지막 성능을 크게 향상시켜주는 효과가 있음을 알 수 있었다. 이와 같은 충전처리 효과는 TiN의 결정립계의 간격이 줄어들음에 의해서 빠른 확산 경로인 결정립계를 통한 확산이 감소하는 것에 기인하는 것으로 이해된다.

Abstract The effect of stuffing of TiN on the diffusion barrier property between Al and Si was investigated. The stuffing of TiN was performed by annealing in a N₂ ambient at 450°C for 30min. By TEM analysis, it is identified that there are solid-free or open spaces of about 10-20Å between the grains of as-deposited TiN. In the case of stuffed TiN, the width of solid-free or open spaces has been reduced to about 10Å or below. The combination of RBS and AES analyses showed that the as-deposited TiN had about 7at.% of oxygen, and that the stuffed TiN had about 10-15at.% of oxygen. The diffusion barrier test result shows that after annealing at 650°C for 1hour, the as-deposited TiN fails due to the formation of Al spikes and Si pits in the Si substrate. However, in the case of stuffed TiN, there is no indication of Al spikes and Si pits at the same annealing condition. Thus, it is concluded that this stuffing of TiN significantly improves the diffusion barrier property of TiN between Al and Si. It is considered that the stuffing effect results from the reduced diffusion through grain boundaries due to the reduced spacing of grain boundaries.

1. 서 론

집적회로의 집적도가 증가하고 소자의 크기가 감소하여 최소선폭 1μm 이하의 소자들이 보편화됨에 따라 접촉에서의 Al과 Si의 반응으로 인해 기존의 Al 배선공정의 신뢰성이 크

게 감소하였다^{1,2)}. 이와 같은 현상을 개선하기 위해 Al과 Si 사이의 상호확산 및 반응을 감소시키는 확산방지막이 필요하게 되었으며, 고온에서도 열적 안정성이 우수한 내화물 금속이나 이들 사이의 화합물 또는 이들의 질화물들이 이러한 용도로 사용되고 있다. 이 중

에서 TiN는 상대적으로 낮은 비저항의 이점으로 인하여 현재 대부분의 4M DRAM급 이상의 소자에서 확산방지막으로 널리 이용되고 있다.^{3, 4)}

일반적으로 반응성 스퍼터링에 의해 증착된 TiN 박막은 주상정 구조(columnar structure)를 가지는데, 이 때 주상과 주상사이의 결정립계가 빠른 확산 경로로 작용하게 된다. 따라서 TiN를 확산방지막으로 이용하고자 할 경우에 이와 같은 결정립계를 통한 확산을 방지하는 것이 매우 중요하며, 이를 위한 방법들을 통칭하여 충전처리(stuffing)라고 부른다. TiN의 경우에는 증착 후 질소 분위기에서 열처리하면 분위기 중에 잔존하던 산소가 결정립계를 따라 확산해 들어가 새로운 상을 형성하여 결정립계를 물리적으로 차단함으로써 확산방지막의 성능을 향상시키는 것으로 알려져 있다.⁵⁻⁷⁾

하지만, 아직까지 충전처리 전후에 TiN의 미세구조의 변화와 확산방지막의 성능사이의 관계에 대해서 보고된 바가 없었다. 따라서 본 연구에서는 우선 충전처리 전후의 미세구조의 변화에 대해서 조사하고, 갓 증착된 TiN와 충전처리된 TiN를 Al과 Si 사이의 확산방지막으로 평가함으로써, 충전처리 전후의 미세구조의 변화와 확산방지막 성능 사이의 관계에 대해서 고찰하고자 하였다.

2. 실험방법

Si(100) 기판 위에 반응성 스퍼터링으로 1000Å의 TiN 박막을 증착하였다. 증착된 TiN의 색깔은 갈색에 가까웠으며, 비저항은 $705 \mu\Omega\text{-cm}$ 이었다. 증착된 TiN를 450°C의 질소 분위기에서 30분 동안 열처리함으로써 충전처리하였다. 충전처리된 TiN의 색깔은 어두운 녹색색이었으며, 비저항은 $1830 \mu\Omega\text{-cm}$ 이었다. 충전처리 전후의 미세구조와 조성 변화를 분석하기 위해 각각 TEM(transmission electron microscopy)과 RBS(Rutherford backscattering spectrometry)를 이용하였다.

갓 증착된 TiN와 충전처리된 1000Å 두께의 TiN 박막 위에 마그네트론 스퍼터링으로 3000Å의 Al을 증착하였다. 증착압력은 2mTorr, 증착속도는 $5\text{Å}/\text{sec}$ 이었고, SiO₂ 위에 증착된 Al의 비저항은 $4.6 \mu\Omega\text{-cm}$ 이었다.

Al/TiN/Si 시편을 수소분위기에서 450°C부터 650°C까지 50°C 간격으로 1시간 동안 열처리하였다.

열처리 후의 시편을 열처리 온도에 따라 four point probe를 써서 면저항을 측정하였으며, XRD(x-ray diffractometry)를 이용하여 상분석을 하였다. 또한 갓 증착된 TiN와 충전처리된 TiN의 확산방지막 성능을 비교하기 위하여 AES(Auger electron spectroscopy) 깊이분석과 단면 TEM 분석을 행하였다.

RBS 분석은 1.6MeV의 He⁺를 이용하였으며, 입사빔과 시편의 각도는 60°, 입사빔과 검출기의 각도는 10°이었다. He⁺의 주사량은 $6 \mu\text{C}$ 이었고, 입사빔의 직경은 2mm정도이었다. XRD 분석시 전압은 50kV, 전류는 100mA이었고, θ - 2θ 스캔을 하였으며 스캔 속도는 $1^\circ/\text{min}$, 샘플링 속도(sampling rate)는 10/degree이었다. AES 분석시 전자총의 전압은 10kV, 전류는 $0.025 \mu\text{A}$ 이었고, 스캔면적은 $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ 이었다. 깊이 분석시 스퍼터링 Ar의 에너지는 3keV이었고, 스퍼터링 속도는 $250\text{Å}/\text{min}$ 이었다. TEM 분석은 Philips CM20을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

Si 기판 위에 증착된 1000Å 두께의 갓 증착된 TiN 박막의 평면 TEM 사진과 회절 패턴을 그림 1(a)에 나타내었다. 갓 증착된 TiN는 삼각형 모양의 결정립을 가지며, 결정립의 크기는 100-300Å 정도임을 알 수 있다. 또한 각각의 결정립들 사이의 간격이 10-20Å 정도 되는 매우 밀도가 낮은 구조임을 볼 수 있다. 그림 1의 (b)와 (c)는 (a)를 각각 300nm씩 under-focus와 over-focus해서 얻은 사진이다. Under-focus했을 때는 흰색의 줄무늬가 TiN의 결정립계를 따라 나타남을 볼 수 있으며, over-focus했을 때는 검은 색의 줄무늬가 나타남을 볼 수 있다. 이와 같은 줄무늬를 Fresnel fringe라고 하는데, 이 줄무늬는 TiN의 결정립계가 고체 물질이 없는 빈 공간이거나 TiN보다 밀도가 현저히 낮은 물질로 이루어졌음을 의미한다. 따라서 갓 증착된 TiN의 결정립계를 따라 고체 물질이 없거나 밀도가 현저히 낮은 공간이 존재함을 알 수 있다.

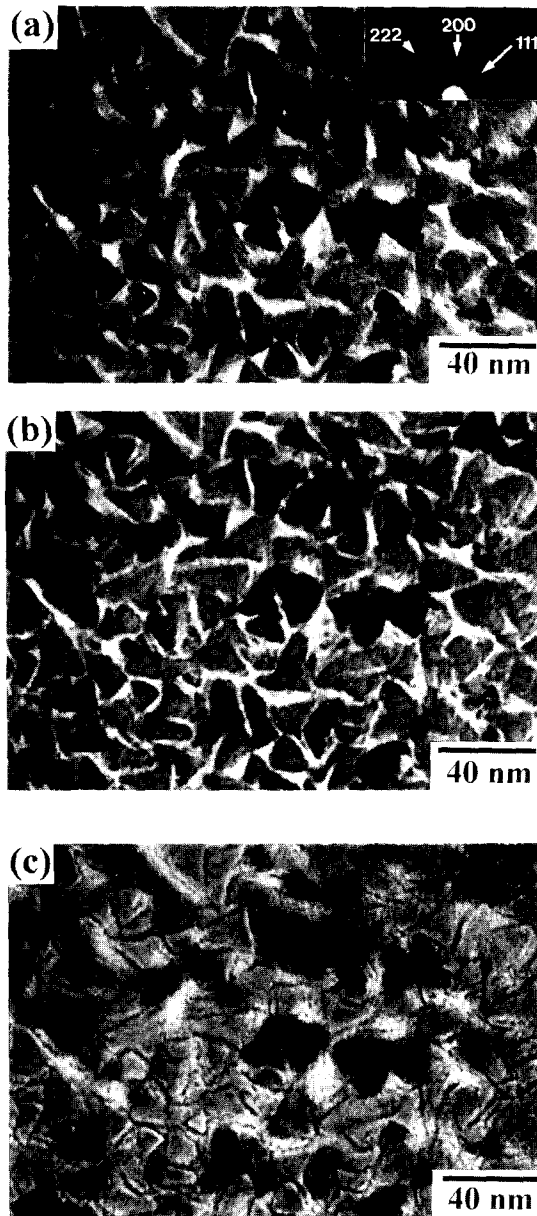


Fig. 1. Plan-view TEM micrographs of the as-deposited TiN film : (a) in-focused image and its diffraction pattern, (b) 300nm under-focused image, and (c) 300 nm over-focused image.

충진처리된 TiN의 평면 TEM 사진과 회절 패턴을 그림 2(a)에 나타내었다. TEM 사진에서 볼 수 있는 것과 같이, 결정립계의 구별이 어려워 결정립의 모양을 알기 힘들며, 갓 증착된 TiN에 비해 치밀한 구조를 가지고 있음을 볼 수 있다. 그림 2의 (b)와 (c)는 (a)를 각각 300nm씩 under-focus와 over-focus해서

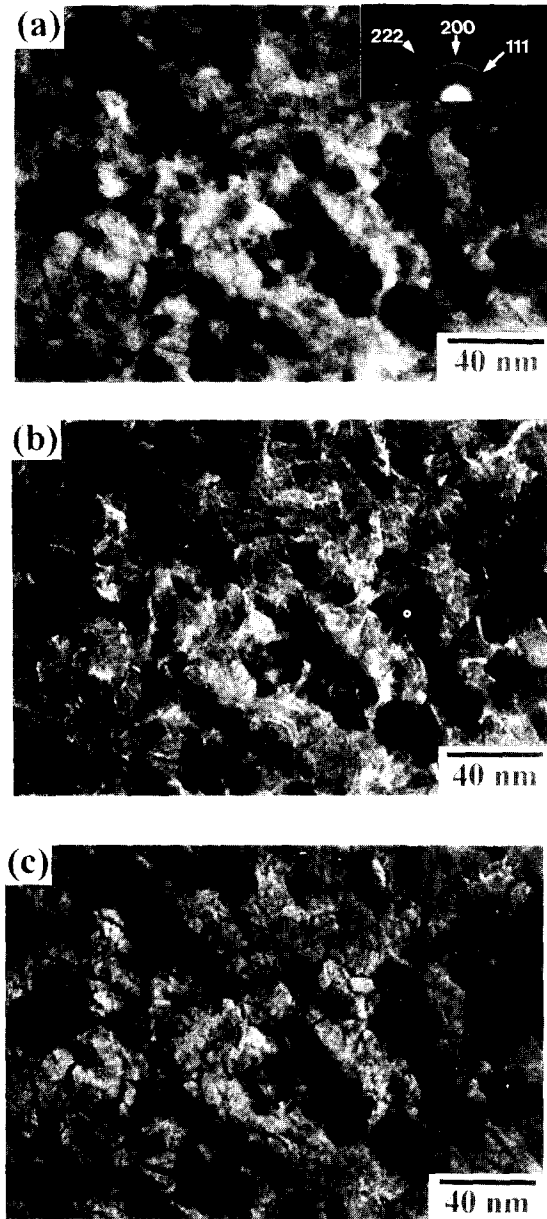


Fig. 2. Plan-view TEM micrographs of the stuffed TiN film : (a) in-focused image and its diffraction pattern, (b) 300nm under-focused image, and (c) 300 nm over-focused image.

얻은 사진이다. Under-focus와 over-focus했을 때 각각 흰색과 검은 색의 Fresnel fringe가 여전히 나타남을 볼 수 있으나, Fresnel fringe의 두께가 갓 증착된 TiN에 비해 대략 반 이하로 줄어들었음을 볼 수 있다. 이것은 갓 증착된 TiN에 비해서 충전처리된 TiN의 결정립계에 존재하는 고체 불질이 없거나 밀

도가 현저히 낮은 공간의 간격이 반 이하로 줄어들었다는 것을 의미한다. 따라서, 충전처리에 의해서 보다 치밀한 미세구조가 형성되었음을 알 수 있다.

충진처리 전후의 TiN 박막의 조성변화를 RBS를 이용하여 조사하였다. 그림 3(a)에서

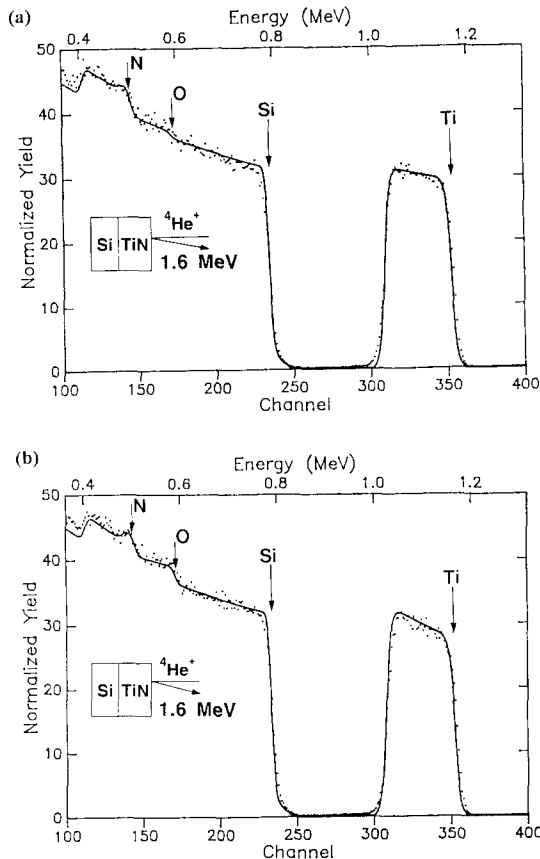
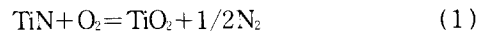


Fig. 3. RBS spectra of the (a) as-deposited TiN/Si and (b) stuffed TiN/Si samples.

볼 수 있듯이, 갓 증착된 TiN 박막 내에는 약간의 산소가 존재하는 것을 알 수 있는데, AES 분석에 의하여, 약 7at.%의 산소가 박막 내에 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있었다. 갓 증착된 TiN 박막 내에 함유된 산소는 증착 후 공기 중의 노출로 인한 결과이다.⁵⁾ RBS 스펙트럼의 모사 결과에 의해서 갓 증착된 TiN 박막의 밀도는 3.76 g/cm^3 이었는데, 이 값은 덩어리 TiN의 밀도인 5.4 g/cm^3 의 70%에 해당되는 값이다. 따라서, 덩어리 TiN와 비교해 볼 때, 갓 증착된 TiN 박막은 밀도가

낮은 구조를 가지고 있음을 알 수 있으며, 이러한 결과는 그림 1의 TEM 분석에서 TiN의 결정립계 사이에 고체 물질이 없거나 밀도가 현저히 작은 약 $10\text{--}20\text{\AA}$ 의 공간이 존재하기 때문으로 이해된다. 충전처리된 TiN의 RBS 스펙트럼을 보면[그림 3(b)], 갓 증착된 TiN에 비해 Ti 피크가 상당한 기울기를 갖고 있고, 상대적으로 O 피크가 큰 것을 볼 수 있다. O 피크가 크다는 것은 직접적으로 충전처리된 TiN가 보다 많은 산소를 함유하고 있다는 것을 의미하는데, AES 분석에 의해서 약 10–15at.%의 산소를 함유하고 있음을 알 수 있었다. Ti 피크가 기울기를 갖고 있다는 것은 Ti의 농도가 TiN의 박막 표면에서 깊이 방향으로 들어가면서 증가한다는 것을 의미하는데, 이를 O 피크의 증가와 연관지어 생각해 보면 충전처리 중에 TiN 박막 내로 산소가 확산해 들어갔음을 알 수 있다. RBS 스펙트럼의 모사 결과에 의하면, 충전처리된 TiN 박막의 밀도는 4.08 g/cm^3 이었다. 따라서 갓 증착된 TiN에 비해 약 6%의 밀도 증가가 있었으며, 이러한 결과가 TEM에 의해서 관찰된 미세구조와 잘 일치함을 알 수 있다.

열역학적으로 TiN의 산화는 상온에서도 가능하다. 즉, 상온에서



의 반응에 대한 Gibbs 자유에너지 변화는 -606.0 kJ/mole 이다.⁶⁾ 아울러 대략 400°C 이상의 온도에서 TiN의 산화로 인해 생성되는 Ti 산화물은 TiO_2 로 알려져 있다.⁹⁾ TiO_2 의 결정구조를 rutile로 가정하고, TiN가 산화하여 TiO_2 로 변할 때의 부피변화를 계산해 보면 약 62%의 부피팽창이 일어나게 된다. 따라서, TEM과 RBS 분석결과를 종합해 볼 때, 충전처리 중에 질소 분위기 중에 잔존하던 산소가 TiN의 결정립계를 따라 확산해 들어가 결정립계에서 TiO_2 를 형성하여 부피가 팽창함으로써 충전처리된 TiN의 미세구조가 갓 증착된 TiN에 비해 보다 치밀한 것으로 이해된다.

이와 같은 미세구조와 조성에서 변화가 TiN의 확산방지막 특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 Si 기판 위에 증착된 100nm의 갓 증착된 TiN와 충전처리된 TiN 위에 300nm의 Al을 증착하여 열처리한 후

반응을 분석하였다. 그림 4는 열처리 온도에 따른 면저항의 변화이다. 갓 증착된 TiN를 확산방지막으로 이용한 경우에는 500°C의 열처리후에, 충전처리된 TiN를 확산방지막으로 이용한 경우에는 550°C의 열처리후부터 면저항이 증가하기 시작하는 것을 볼 수 있다. 이것은 뒤에 열처리 중에 Al의 산화[그림 7참조]와 Al과 TiN 사이의 반응에 기인하는 것이다. 그림 5는 각각의 경우에서 열처리 온도에 따라 XRD 분석을 한 결과이다. 그림 5에서 볼 수 있듯이 갓 증착된 TiN의 경우에는 550°C, 1시간의 열처리 후에 $TiAl_3$ 가 형성되었음을 확인할 수 있다. 반면에 충전처리된 TiN의 경우에는 같은 열처리 조건에서 $TiAl_3$ 의 형성을 확인할 수 없으며, 600°C의 열처리 후에 $TiAl_3$ 피크를 볼 수 있는데 [그림 5의 (b)], 이것은 TiN의 박막 표면에 형성된 TiO_2 에 의해서 Al과 TiN 사이의 반응이 지연되기 때문으로 생각된다.⁷⁾

Al과 TiN는 대략 550°C 이상의 온도에서 반응하여 $TiAl_3$ 와 AlN를 형성한다고 알려져 있으며,^{3, 10, 11)} 본 실험에서도 AlN의 형성은 확인할 수 없었지만(Al과 N의 원자번호가 작아 원자산란인자(atomic scattering factor)가 작기 때문인 것으로 생각됨), Al과 TiN가 반응

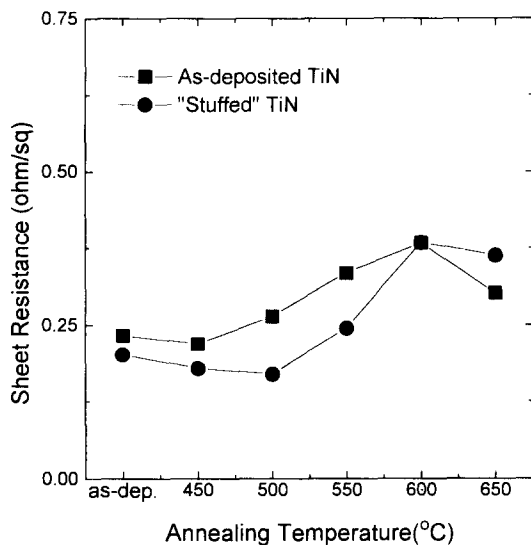


Fig. 4. Sheet resistances of Al/TiN/Si samples as a function of annealing temperature.

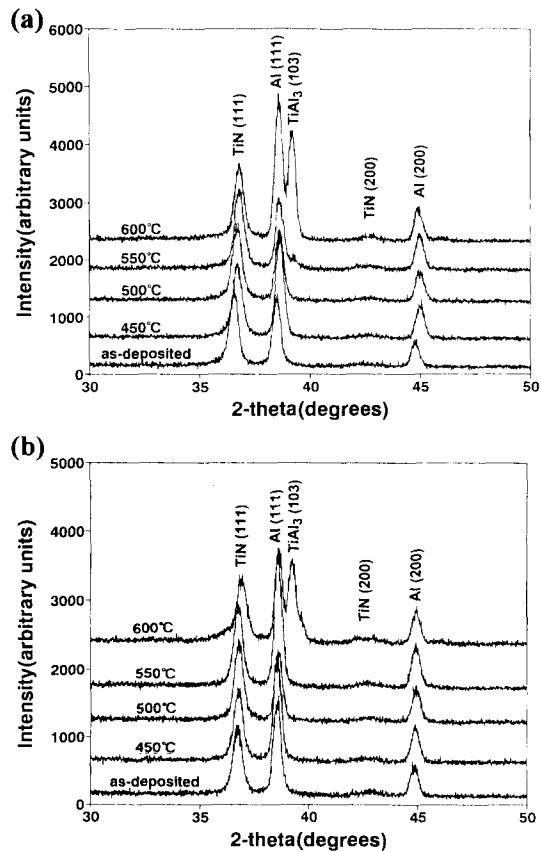


Fig. 5. XRD patterns of Al/TiN/Si samples as a function of annealing temperature : (a) Al/as-deposited TiN/Si and (b) Al/stuffed TiN/Si.

하여 $TiAl_3$ 를 형성함을 확인하였다. 이와 같은 결과는 삼원계 상태도를 통하여 열역학적으로 이해할 수 있다. 그림 6은 Al-Ti-N 삼원계 상태도의 등온 단면도이다. 그림에서 두 상 사이에 존재하는 선을 공액선(tie line)이라고 하는데, 두 상 사이에 공액선이 존재하는 것은 등온 단면도가 그려진 온도에서 두 상이 열역학적으로 평형상태에 있다는 것을 의미한다. 반대로 공액선이 존재하지 않는 것은 두 상이 열역학적으로 안정하지 않다는 것을 의미하는데, 그림 6에서 Al과 TiN는 반응하여 $TiAl_3$ 와 AlN를 형성함을 알 수 있다. 따라서 이러한 상태도의 분석 결과와 실험 결과가 일치함을 알 수 있다.

그림 7은 Al/as-deposited TiN/Si 시편의 열처리 전과 550°C에서 1시간 동안 열처리한 후의 AES 깊이분석 결과이다. 열처리 전의

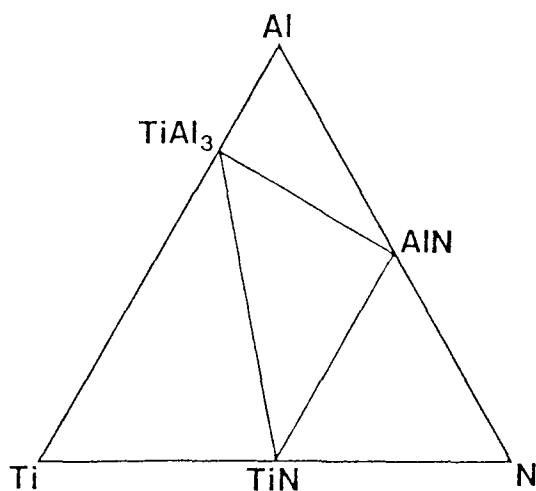


Fig. 6. Isothermal section of ternary phase diagram for Al-Ti-N at 600°C.

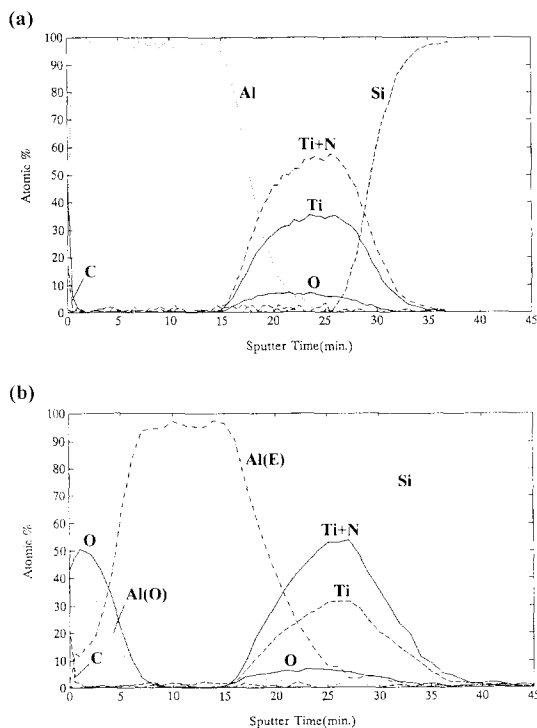


Fig. 7. AES depth profiles taken from the Al/as-deposited TiN/Si samples : (a) before heat treatment and (b) annealed at 550°C for 1 hour.

프로파일에서 Al/TiN와 TiN/Si 계면이 확장되어 보이는 것은 갓 증착된 Al의 표면이 거칠기 때문이다. 550°C에서 1시간 동안 열처리 한 후의 프로파일[그림 7(b)]을 보면 Al이 산

화되어 약 900 Å 정도의 Al_2O_3 를 형성하고 있는 것을 볼 수 있다. 프로파일에서 순수한 Al과 산화물을 형성한 Al을 각각 Al(E)와 Al(O)로 구별하여 표시하였다. 열처리 전의 프로파일과 비교해 볼 때 Al과 Si의 확산이 약간 심화되었지만, Al과 Si이 TiN를 통과하지 못한 것을 볼 수 있다.

Al/stuffed TiN/Si 시편의 열처리 전과 550°C에 1시간 동안 열처리한 후의 AES 깊이분석 결과를 그림 8에 나타내었다. 열처리 전의

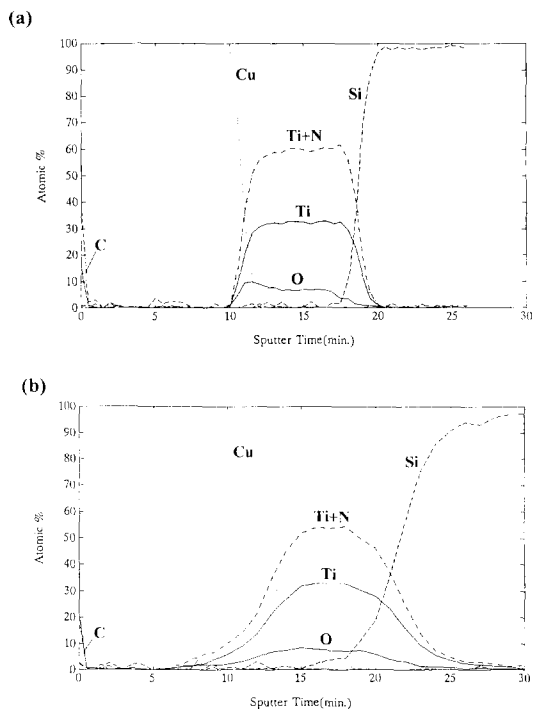


Fig. 8. AES depth profiles taken from the Al/stuffed TiN/Si samples : (a) before heat treatment and (b) annealed at 550°C for 1 hour.

프로파일에서 충전처리된 TiN 박막 내에 보다 많은 산소가 함유되어 있음을 볼 수 있다. Al/as-deposited TiN/Si 시편과 마찬가지로 Al 표면이 거칠어서 열처리 전임에도 불구하고 Al/TiN와 TiN/Si 계면이 확장되어 있는 것을 볼 수 있다. 550°C 열처리 후의 프로파일을 보면, 갓 증착된 TiN의 경우와 마찬가지로 Al의 표면이 산화되어있음을 볼 수 있으며, 열처리 전의 프로파일과 비교해 볼 때 Al과 Si의 확산이 심화된 것을 볼 수 있다. 하지만, Al과 Si이 TiN 박막을 통과하지 못한

것을 볼 수 있다. 또한 그림 7과 8을 비교해 볼 때, TiN의 증진처리가 Al과 Si의 확산에 큰 영향을 미치지 않는 것처럼 보인다. 하지만, 본 실험의 경우에는 갓 증착한 Al의 표면이 거칠 뿐만 아니라 열처리 후에는 Al의 산화로 인해 표면이 매우 거칠어져서 그림 7과 8의 AES 분석결과에서는 정확한 증진처리의 효과나 미세한 계면반응을 분석해내기가 힘들 것으로 생각된다.

그림 9는 열처리 전에 Al/as-deposited TiN

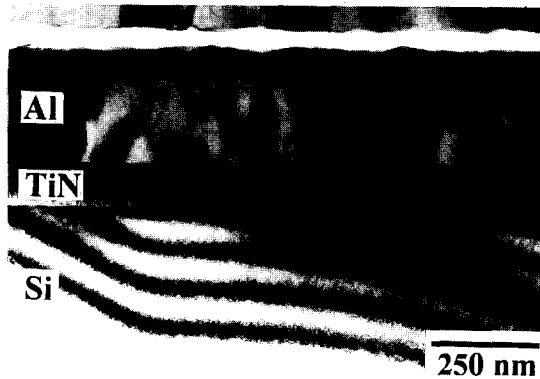


Fig. 9. Cross-sectional TEM micrograph obtained from the Al/as-deposited TiN/Si sample before heat treatment.

/Si 시편의 단면 TEM 사진이다. TiN가 미세한 주상정 구조로 자리있음을 볼 수 있다. 또한 Al/TiN와 TiN/Si 계면에서 어떠한 반응의 흔적도 볼 수 없다. 이를 650°C에서 1시간 동안 열처리한 후의 단면 TEM 사진을 그림 10에 나타내었다. 그림 10을 보면 여러 가지 변화가 일어났음을 알 수 있는데, 첫째, AES 분석에서도 볼 수 있었듯이 Al의 표면이 산화되어 Al₂O₃층을 이루고 있고, 둘째, Al/TiN 계면을 따라 반구 모양의 새로운 상들이 형성되어 있으며, 그 아래에 비교적 밝게 빛나는 층이 있고, 셋째, TiN/Si 계면을 따라 Si 패임 자국들과 석출물들이 존재하는 것을 볼 수 있다.

Petrov 등^{10, 11)}은 Al/TiN/SiO₂ 구조를 600°C에서 150분 동안 열처리한 시편으로부터 Al과 TiN의 반응에 관한 한 매우 비슷한 단면 TEM 사진을 얻었다. 그들의 결과에 의하면, Al/TiN 계면에 형성된 밝은 층은 B3 zinblende 결정구조를 가지는 AlN이며, 그

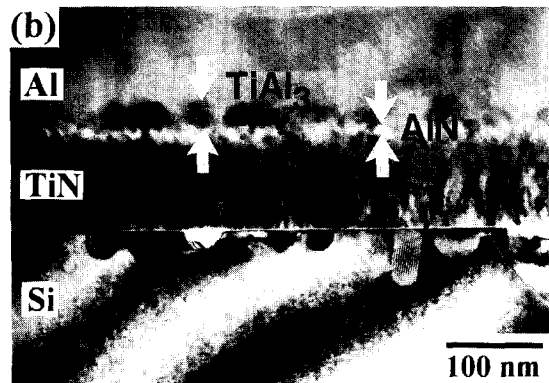
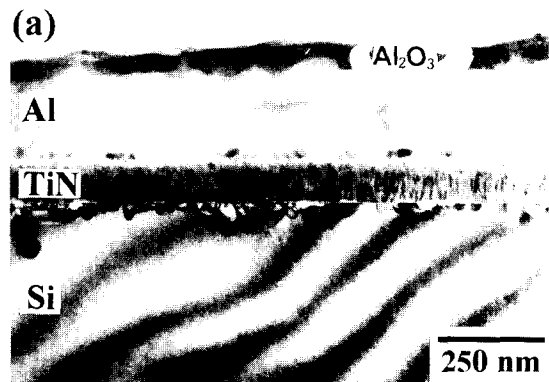


Fig. 10. Cross-sectional TEM micrographs obtained from the Al/as-deposited TiN/Si sample annealed at 650°C for 1 hour (a) and (b) magnified image.

위에 형성된 반구 모양의 결정립들은 $a=b=0.385\text{nm}$, $c=0.858\text{nm}$ 인 DO22 결정구조를 가지는 정방정 TiAl₃와 잘 일치하였다. TiN/Si 계면을 따라 형성된 석출물들을 보면 그 안에 Moiré fringe가 존재함을 볼 수 있는데[그림 10(b)], 이것으로부터 개개의 석출물들이 Si기판과는 다른 면간거리를 가진 삼차원적인 결정구조를 가지고 있다는 것을 알 수 있으며, 따라서 Al 스파이크임을 알 수 있다. 결과적으로 Al/TiN/Si 구조에서 갓 증착된 TiN는 650°C에서 1시간의 열처리 후에 Al의 안쪽 확산으로 인한 Al 스파이크의 형성과 Si의 바깥쪽 확산으로 인한 Si 패임자국의 형성에 의해서 파괴됨을 알 수 있다.

그림 11은 Al/stuffed TiN/Si 시편을 650°C에서 1시간 동안 열처리한 후의 단면 TEM 사진이다. 열처리 전에는 갓 증착된 TiN의 경우와 마찬가지로 Al/TiN와 TiN/Si 계면에서 어떠한 반응의 흔적도 볼 수 없었다. 그림 11

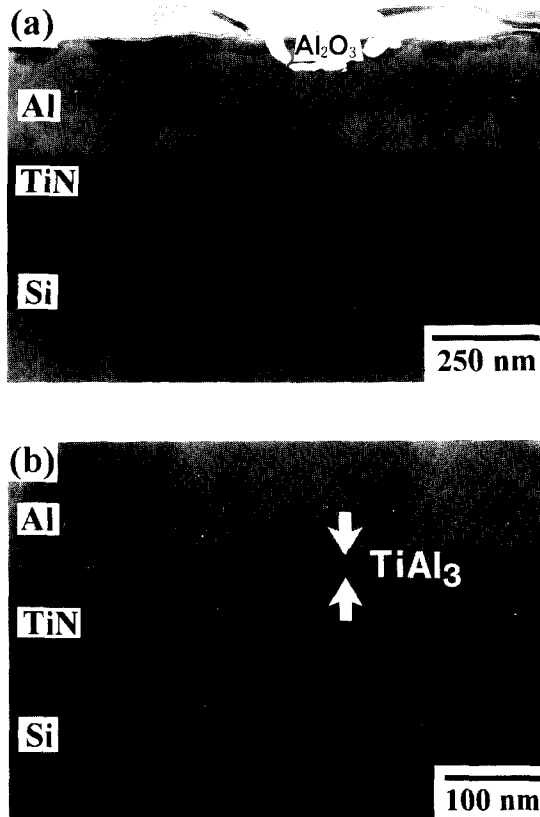
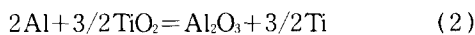


Fig. 11. Cross-sectional TEM micrograph obtained from the Al/stuffed TiN/Si sample annealed at 650°C for 1 hour (a) and (b) magnified image.

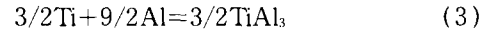
을 보면 650°C에서 1시간 동안 열처리한 후에 Al 표면에 Al_2O_3 가 형성되어 있는 것은 갓 증착된 TiN의 경우와 같으나, Al/TiN의 계면에 형성된 $TiAl_3$ 의 두께가 갓 증착된 TiN에 비해서 반 정도 작음을 알 수 있다. 또한 갓 증착된 TiN의 경우에는 $TiAl_3$ 층 밑에 밝게 빛나는 AlN 층이 있음을 볼 수 있었으나, 충전처리된 TiN의 경우에는 AlN 층이 거의 없음을 볼 수 있다. 이 두 가지 모두 TiN를 충전처리함으로써 Al과 TiN 사이의 반응이 현저히 줄어들었다는 것을 의미한다.

충진처리에 의해서 TiN 박막 표면에 TiO_2 가 형성되어 있을 때, Al은 TiO_2 와 직접적으로 접촉하게 된다. 열역학적으로 Al_2O_3 는 TiO_2 에 비해서 안정하다. 즉,



의 반응에 해당하는 상온에서의 Gibbs 자유에

너지의 변화는 $-248.2kJ/mol$ 이다. 또한 순수한 Ti보다는 $TiAl_3$ 가 안정하므로 Al은 Ti와 반응하여 $TiAl_3$ 를 형성할 것이다. 즉,



의 반응에 해당하는 상온에서의 Gibbs 자유에 너지의 변화는 $-255.8kJ/mol$ 이다. 따라서, Al이 TiO_2 와 접촉하게 되면, Al_2O_3 와 $TiAl_3$ 가 형성될 것으로 예상된다. 이러한 관점에서 본다면, Al과 TiO_2 의 반응에서는 N이 발생하지 않기 때문에 그림 11에서 AlN가 형성되지 않은 것이 잘 설명된다.

그림 11에서 가장 주목할 만한 것은 TiN/Si 계면에서 Si 패임자극이나 Al 스파이크를 찾아볼 수 없다는 것이다. 즉, Al/TiN/Si 구조에서 충전처리된 TiN의 경우에는 650°C, 1시간의 열처리 후에도 TiN 층을 통한 Al이나 Si의 확산이 거의 없다는 것을 말해준다. 따라서, Al/TiN/Si 구조에서 TiN를 충전처리함으로써 TiN의 확산방지막 성능이 크게 향상된 것을 알 수 있다.

다결정질 박막을 확산방지막으로 이용하는 경우에 결정립을 통한 확산보다 결정립계를 통한 확산이 훨씬 더 빠르다는 것은 잘 알려진 사실이다. 본 연구에서는 TEM을 통해서 충전처리 전후에 TiN의 미세구조를 관찰한 결과, 충전처리에 의해서 TiN의 결정립계를 따라 존재하는 고체 물질이 없거나 밀도가 현저히 낮은 공간의 간격이 반 이하로 줄어들음을 확인하였다. 또한 단면 TEM 분석을 통하여, 갓 증착한 TiN는 650°C, 1시간의 열처리 후에 Al 스파이크와 Si 패임자극의 형성에 의해 파괴되었지만, 충전처리된 TiN의 경우에는 같은 열처리 조건에서 Al 스파이크나 Si 패임자극을 전혀 찾아볼 수 없었다. 따라서, 본 연구에서 밝혀진 충전처리효과는 빠른 확산 경로인 결정립계의 간격이 줄어들었으므로 결정립계를 통한 확산이 감소하는 것에 기인하는 것으로 이해된다.

4. 결 론

Al과 Si 사이의 확산방지막으로 1000 Å 두께의 갓 증착된 TiN와 충전처리된 TiN에 대해서 조사하였다. 충전처리된 TiN는 갓 증착된 TiN에 비해서 보다 치밀한 구조를 가지고

있었으며, 약 5at.% 정도 많은 산소를 함유하고 있었다. 갓 증착한 TiN는 650°C, 1시간의 열처리 후에 Al의 안쪽 확산으로 인한 Al 스파이크의 형성과 Si의 바깥쪽 확산으로 인한 Si 패임자극의 형성에 의해 완전히 파괴되었지만, 충전처리된 TiN의 경우에는 같은 열처리 조건에서 Al 스파이크나 Si 패임자극을 전혀 찾아볼 수 없었다. 따라서 Al 배선공정에서 충전처리가 TiN의 확산방지막 성능을 매우 향상시켜줄 수 있음을 알 수 있었다. 이와 같은 충전처리 효과는 빠른 확산 경로인 결정립계의 간격이 줄어들어 결정립계를 통한 확산이 감소하는 것에 기인하는 것으로 이해된다.

감사의 글

본 연구는 93년도 교육부 학술연구조성비 (ISRC 93-E-1023)와 한국전자통신연구소 차세대 반도체 사업단의 연구지원에 의해서 수행되었음을 밝히며, 이에 감사드립니다. XRD 분석을 도와주신 한국표준과학연구원의 김창수 박사님과 AES 분석을 해주신 한국과학기술연구원의 이정희씨에게 감사드립니다.

참고문헌

1. I. Suni and M. Blomberg, J. Vac. Sci. Technol. A3, 2333(1985)
2. T. Maeda and T. Nakayama, IEEE Trans. Electron Devices, ED-34, 599(1987)
3. M. Wittmer, J. Appl. Phys. 53, 1007 (1982)
4. C.Y. Ting, J. Vac. Sci. Technol. 21, 14 (1982)
5. W. Sinke, G.P.A. Frijlink, and F.W. Saris, Appl. Phys. Lett. 47, 471(1985)
6. S.E. Hornstrom, A. Charai, O. Thomas, L. Krusin-Elbaum, P.M. Fryer, J.M.E. Harper, S. Gong, and A. Robertsson, Surf. Interface Anal. 14, 7(1989)
7. C. Ernsberger, J. Noser, and H. Melchior, J. Appl. Phys. 52, 6659(1981)
8. M.W. Chase, Jr., C.A. Davis, J.R. Downey, Jr., D.J. Frurip, R.A. McDonald, and A.N. Syverud, "JANAF Thermochemical Tables", American Chemical Society and American Institute of Physics for the National Bureau of Standards (1985)
9. L. Soriano, M. Abbate, J.C. Fuggle, P. Prieto, C. Jiménez, L. Galán, and S. Hofmann, J. Vac. Sci. Technol. A4, 2784 (1986)
10. I. Petrov, E. Mogab, F. Adibi, J.E. Greene, L. Hultman, and J.-E. Sundgren, J. Vac. Sci. Technol. A11, 11(1993)
11. L. Hultman, S. Benhenda, G. Radnoczi, J.-E. Sundgren, J.E. Greene, and I. Petrov, Thin Solid Films 215, 152(1992)