

Al 박막의 underlayer로서의 Ionized Physical Vapor Deposition (I-PVD) Ti 또는 I-PVD Ti/Metal-Organic Chemical Vapor Deposition TiN

이원준 · 나사균*

세종대학교 신소재공학과
*대전산업대학교 재료공학과 반도체기술연구소
(1999년 10월 4일 접수)

Ti Prepared by ionized physical vapor deposition (I-PVD) and TiN prepared by metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) as underlayers of aluminum film

Won-Jun Lee and Sa-Kyun Rha*

Department of Advanced Materials Engineering, Sejong University,
98 Kunja-Dong, Kwangjin-gu, Seoul 143-747, Korea

*Department of Advanced Materials Engineering, Institute of Semiconductor Technology,
Taejon National University of Technology, San 16-1 Deokmyeong-Dong, Yooseong-gu, Daejeon 305-719, Korea
(Received October 4, 1999)

요 약 - Underlayer의 종류 및 두께가 Al 박막의 texture 및 면저항 변화에 미치는 영향을 연구하였다. Al의 underlayer로는 ionized physical vapor deposition(I-PVD)에 의해 제조된 Ti와 I-PVD Ti 위에 metalorganic chemical vapor deposition(MOCVD)에 의해 제조된 TiN을 적층한 구조가 사용되었으며, 각각에 대해 두께를 변화시키면서 Al 박막의 배향성, 면저항을 조사하고, 400°C, N₂ 분위기에서 열처리하면서 면저항의 변화를 조사하였다. I-PVD Ti만을 Al의 underlayer로 사용한 경우, Ti 두께가 5 nm이어도 Al 박막이 우수한 <111> 배향성을 나타내었으나, Al-Ti 반응 때문에 열처리 후 Al 배선의 면저항이 크게 상승하였다. I-PVD Ti와 Al 사이에 MOCVD TiN을 적용함에 의해 Al <111> 배향성의 큰 저하없이 Al-Ti 반응에 의한 면저항의 증가를 억제할 수 있었으며, MOCVD TiN의 두께가 4 nm 이하일 때 특히 우수한 Al <111> 배향성을 나타내었다.

Abstract - The effects of the type and thickness of underlayer on the crystallographic texture and the sheet resistance of aluminum thin film were studied. Ti and Ti/TiN were examined as the underlayer of aluminum. Ti and TiN were prepared by ionized physical vapor deposition (I-PVD) metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD), respectively. The texture and the sheet resistance of metal thin film stacks were investigated at various thicknesses of Ti or TiN, and the sheet resistance was measured after annealing at 400°C in a nitrogen ambient. For I-PVD Ti underlayer, the excellent texture of aluminum <111> was obtained even at top of 5 nm of Ti. However, the sheet resistance of the metal stack was greatly increased after annealing due to the interdiffusion and reaction of Al and Ti. MOCVD TiN between Ti and Al could suppress the Al-Ti reaction without severe degradation of aluminum <111> texture. Excellent texture of aluminum was obtained for the MOCVD TiN thinner than 4 nm.

1. 서 론

반도체 소자의 발전은 미세화 기술에 의해 고집적화, 다기능화, 고성능화를 실현해 왔으며, 앞으로도 이러한 방향에는 변함이 없을 것이다. 그러나 미세화가 진행됨에 따라 기존에 사용되던 공정과 재료의 특성이 한계에

다다른 문제점들이 발생하고 있다. 특히 금속배선의 경우 미세화에 따른 단면적 감소와 chip 크기 증가에 따른 길이 증가로 인해 배선저항이 큰 폭으로 증가하고 있으며, 이러한 배선저항의 증가는 signal delay가 소자의 속도를 제한하게 되었다 [1]. 또한, 미세화에 따른 배선단면적의 감소에 의해 배선의 전류밀도 및 응력이

증가함에 따라 배선의 신뢰성 역시 문제가 되고 있다 [2, 3].

Al의 underlayer는 Al의 미세구조, 특히 배향성과 결정립의 크기를 결정하여 Al 배선의 신뢰성에 지대한 영향을 미치는 것으로 알려져 있다 [4-6]. 일반적으로 sputtering 법으로 제조된 Al 박막은 <111>면이 substrate 표면에 평행하게 배열되어 있는데 [7], Al 배선의 electromigration lifetime은 <111> 배향성의 세기에 비례하여 증가하는 것으로 알려져 있다 [8-10]. 이는 Al grain 간의 misorientation이 적을수록 Al 원자의 결정립계를 통한 확산속도가 느려지며, hillock이나 void와 같이 electromigration에 의한 failure가 <111> 방향이 아닌 결정립 부근에서 일어나기 때문이다 [11, 12]. <002> 방향으로 배향된 Ti는 Al의 <111> 배향성 측면에서 매우 우수한 underlayer이다 [5, 6]. 또한, Ti 위에 증착된 Al은 결정립이 매우 작아서 열처리에 의한 결정립 성장이 매우 빠르고 균일한 장점이 있다 [13]. 이러한 이유들로 인해 Ti underlayer를 적용한 경우에 그렇지 않은 경우에 비해 electromigration lifetime이 증가하는 것이 보고되고 있다 [14, 15]. 그러나, Ti를 underlayer로 사용할 경우에는 Al과 Ti와의 반응에 의해 $TiAl_3$ 와 같은 금속간 화합물이 형성되는데 [16], Al-Ti 반응에 의해 Al의 단면적이 감소하기 때문에 배선의 저항 및 전류밀도가 증가한다. 또한, Al-Ti 반응에 의한 부피수축(약 6%)이 배선의 tensile stress를 증가시켜 stress-induced voiding 혹은 stressmigration을 촉진시킨다. 다층배선공정에서는 배선 형성과 intermetal dielectric(IMD)의 형성을 반복하기 때문에 하층배선이 IMD 증착공정의 heat cycle을 거치게 된다. 따라서, 다층배선의 층수가 증가할수록, 배선이 하층으로 내려갈수록 후속열공정에 의한 Al-Ti 반응이 심하게 일어나 배선저항의 증가와 신뢰성 감소가 심각해진다. TiN을 underlayer로 사용한 경우의 Al <111> 배향성에 대해서는 연구자에 따라서 여러 가지 상반된 결과들이 보고되고 있는데 [17-19], 이는 공정조건에 따라서 TiN의 미세구조가 달라지기 때문으로 <111> 방향으로 배향된 TiN에 대해서는 비교적 우수한 Al <111>이 보고되었다. Ti와 TiN을 적층하여 underlayer로 사용할 경우에는 Ti <002> 위에 TiN <111>이 성장하여 우수한 Al <111> 배향성을 얻을 수 있었으며[4, 6], TiN이 Al-Ti 반응을 억제하여 배선저항 증가를 줄여줄 수 있을 것으로 기대된다. 그러나 이러한 보고들은 주로 conventional

sputtering에 의해 증착된 수십-수백 nm의 비교적 두꺼운 underlayer들에 대한 것으로서, 최소선폭 0.18 μm 이하의 초고집적소자에서 사용하고 있는 underlayer의 두께에 비해 두꺼우며, step coverage가 우수해 barrier metal 공정에 새롭게 적용되고 있는 ionized physical vapor deposition(I-PVD) 방식으로 증착된 Ti [20] 및 metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) 방식으로 증착된 TiN [21] 등에 대해서는 조사된 바가 매우 적다.

따라서, 본 연구에서는 Al의 underlayer로서 I-PVD Ti만을 사용한 경우와 I-PVD Ti 위에 MOCVD TiN을 적층한 I-PVD Ti/MOCVD TiN의 두 가지를 사용하여, underlayer의 종류 및 두께에 따른 Al의 배향성의 변화와 열처리에 의한 배선저항의 변화를 조사하였다. 또한 underlayer의 종류 및 두께를 달리하면서 만든 시편들을 400°C에서 열처리하고 면저항의 변화를 조사하여 소자제조시 다층배선공정에 의해 발생하는 Al-Ti 반응을 고찰하였다.

2. 실험방법

Metal thin film stack을 준비하기 위해 사용된 공정 step을 표 1에 정리하였다. Substrate로는 PETEOS가 증착된 Si wafer를 사용하였다. Metal stack 증착은 cluster tool인 Applied Materials사의 Endura system을 사용하였는데, I-PVD Ti 및 MOCVD TiN 각각에 대해서 두께를 변화시키면서 증착하였다. Al 증착은 각각의 underlayer 증착후 air break없이 실시되었는데 system의 substrate heater를 430°C로 하여 실제 wafer 온도가 380°C를 유지하도록 하였고, Al 두께는 500 nm으로 고정하였다.

이렇게 하여 준비된 Al 박막은 as deposited 상태에서 분석되었고, 후속공정의 thermal cycle에 의한 Al의 특성변화 조사를 위해서는 Al 박막 위에 anti-reflective coating(ARC) 층으로 TiN(60 nm)을 증착한 다음, furnace에서 N_2 분위기 400°C에서 250분간 열처리하였다. 열처리를 위해 ARC를 증착한 것은 열처리시 발생할 수 있는 Al에 의한 furnace의 오염을 막기 위함이다.

Film의 두께는 X-ray fluorescence(XRF)를 사용하여 측정하였고, Al의 반사율은 Tencor사의 UV-1250을 이용하여 480 nm 파장에서 측정하였다. 일반적으로 금속 박막의 반사율은 박막 "quality"를 비교적 간단하고 비

표 1. Process flow for the I-PVD Ti/MOCVD TiN splits

Process	Method	Power (kW)	Gas flow (sccm)	Temperature (°C)	Pressure (Torr)
PETEOS	PECVD	0.4	TEOS, O ₂ , He	400	6
Ti	I-PVD	DC, 2; RF coil, 2.5	Ar, 65	200	22.5 m
Under TiN	MOCVD using TDMAT	—	He, 500; N ₂ , 300	450	1.5
	Plasma treatment	750	N ₂ , 200; H ₂ , 300	450	1.3
Al	Sputtering	12	Ar, 50	430**	2 m
ARC Ti	Sputtering	3	Ar : 58	300	0.9 m
ARC TiN	Sputtering	8	Ar, 58; N ₂ , 60	300	1.5 m
Anneal	Furnace	—	N ₂	400	1 ATM

과파적으로 in-line monitor하는데 이용되고 있는데, 이는 대개의 경우 박막표면의 거칠기가 작을수록, 배향성이 좋을수록 반사율이 높게 측정되기 때문이다. Metal film stack의 면저항은 4-point probe를 사용하여 측정하였고, Al의 배향성 분석을 위해 X-ray diffraction (rocking curve)을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Underlayer에 따른 Al의 특성변화

I-PVD Ti 및 I-PVD Ti/MOCVD TiN underlayer에 대해서 각 layer의 두께를 변화시키면서 Al 박막의 반사율, 면저항 및 XRD pattern을 조사하여 그림 1부터 3까지에 나타내었다. 먼저, I-PVD Ti underlayer의 두께를 변화시켰을 때(그림 1)에는 Ti 두께 5nm 이상이면 반사율과 Al <111> 방향의 배향성이 우수하고 10nm이면 saturation 되는 것으로 나타났다. I-PVD에 의해 증착된 Ti는 conventional sputtering 방법에 의해 증착된 Ti에 비해 우수한 배향성을 갖는다고 보고된 바 있으므로 [22] I-PVD Ti 위에서 성장한 Al 박막은 underlayer로 사용한 I-PVD Ti 박막의 우수한 배향성 때문에 우수한 배향성을 나타낸 것으로 판단된다. 앞서 기술한 바와 같이 Al 박막의 배향성은 electromigration 저항성과 밀접한 관련이 있다. Al 결정립 사이의 각도에 따라서 결정립계를 통한 원자의 확산 내지는 electromigration 속도가 결정되므로 결정립들이 일정한 방향으로 배열되어 있으면 결정립계를 통한 확산속도도 작아지고 확산속도의 divergence 역시 작아지게 되어 electromigration 저항성이 향상된다. 따라서 I-PVD Ti를 Al의 underlayer로 사용시 5 nm 이상의 두께이면

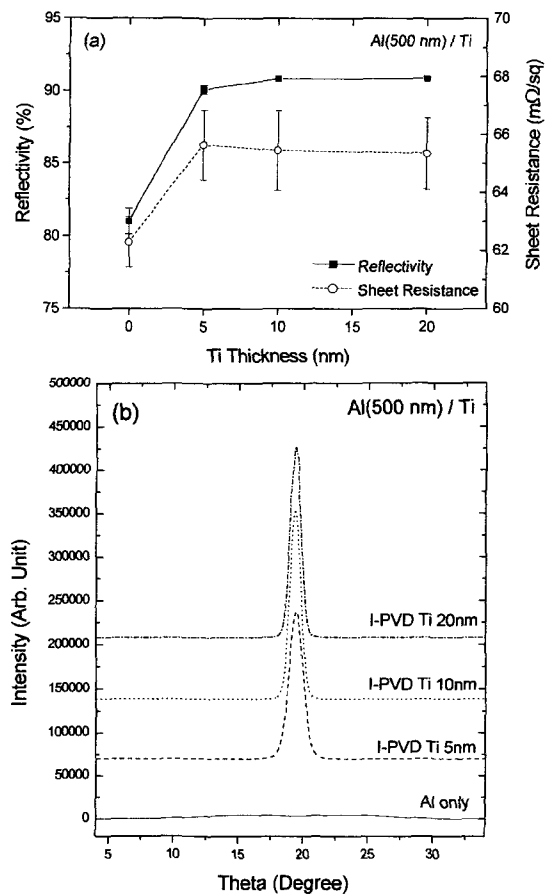


그림 1. (a) Reflectance, sheet resistance, and (b) XRD Al <111> rocking curve of Al/Ti as a function of I-PVD Ti thickness. The thickness of Al was fixed at 500 nm.

우수한 underlayer 역할을 할 것으로 판단된다. 또한 I-PVD Ti underlayer 위에 증착한 Al은 underlayer가

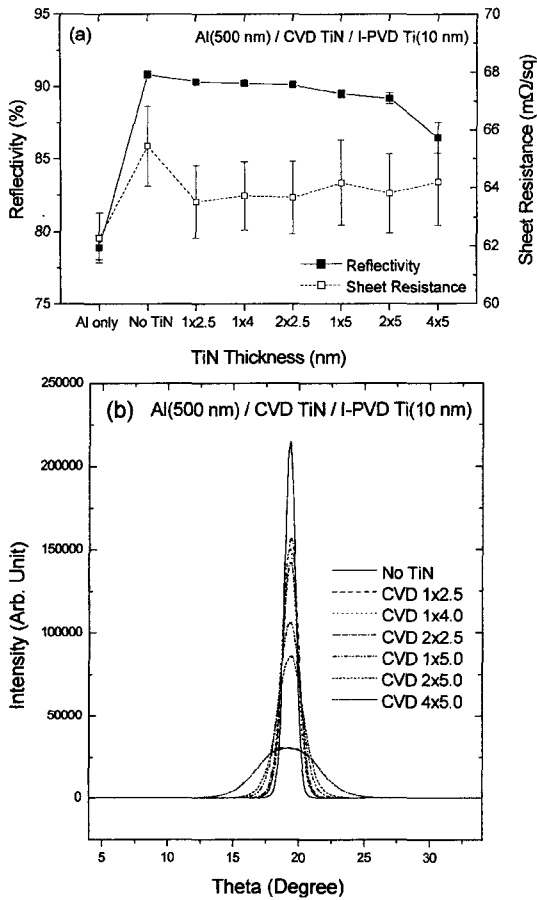


그림 2. (a) Reflectance, sheet resistance, and (b) XRD Al <111> rocking curve of Al/TiN/Ti as a function of MOCVD TiN thickness. The thicknesses of I-PVD Ti and Al were fixed at 10 and 500 nm, respectively.

없는 경우에 비해 면저항이 약간 높았으나, Ti 두께 증가에 따라 면저항이 증가하지는 않았다. 이는 Al 증착이 진행되는 조건인 380°C, 2~3분간의 열처리로는 Al과 Ti와의 반응이 충분히 진행되지 않기 때문으로 생각된다.

Al/MOCVD TiN/I-PVD Ti 구조에서 I-PVD Ti만을 underlayer로 사용시 Al <111> 방향의 배향성이 saturation 되는 10 nm로 I-PVD Ti 두께를 고정하고, MOCVD TiN 두께 및 plasma treatment 조건을 변화시켰을 때(그림 2)에는 TiN 두께가 얇을수록, plasma treatment를 자주 실시할수록 반사율 및 배향성이 좋은 것으로 나타났다. 특히, 1×2.5 nm와 1×4 nm 그리고 2×2.5 nm에 대한 rocking curve가 거의 유사한데 반

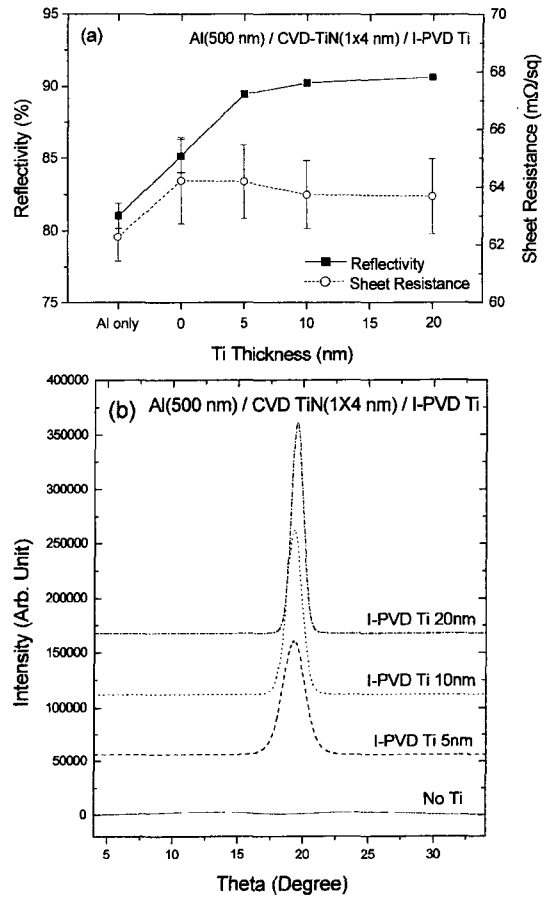


그림 3. (a) Reflectance, sheet resistance, and (b) XRD Al <111> rocking curve of Al/TiN/Ti as a function of I-PVD Ti thickness. The thicknesses of MOCVD TiN and Al were fixed at 4 and 500 nm, respectively.

해 1×5 nm의 rocking curve는 차이를 나타내는 것으로 보아 MOCVD TiN 박막의 두께 4 nm까지는 Ti층의 정보를 비교적 잘 유지하고 성장하나 5 nm 이상에서는 그렇지 않음을 알 수 있고, 같은 5 nm의 두께라도 plasma treatment를 2.5 nm마다 실시한 경우에는 배향성이 더 우수함을 볼 수 있다. 이는 MOCVD TiN 형성시 plasma treatment는 TiN 박막의 결정화를 촉진시켜 앞서 형성된 I-PVD Ti 층의 정보를 효과적으로 전달하는 역할을 하고 있기 때문으로 생각된다. MOCVD TiN의 두께가 1×5 nm, 2×5 nm, 4×5 nm로 증가할수록 배향성 및 반사율은 나빠지며 4×5 nm의 경우에는 상당히 특성이 나쁨을 알 수 있었다. 면저항은 MOCVD TiN 적용에 의해 감소하였다.

Al/MOCVD TiN/I-PVD Ti 구조에서 MOCVD TiN 두께를 1×4 nm으로 고정하고 I-PVD Ti 두께를 변화시켰을 때(그림 3)에는 I-PVD Ti 두께 5 nm에서도 비교적 우수한 반사율 및 배향성을 나타냈으나 I-PVD Ti 두께가 증가할수록 반사율 및 배향성이 미세하지만 향상되는 것으로 나타났다. 이는 그림 1에서 I-PVD Ti 두께가 증가함에 따라 Al 박막의 반사율 및 배향성이 향상되는 결과와 잘 일치하는 결과이다. 면저항 측면에서는 underlayer가 없는 경우보다 약간 높은 값을 보였으며, I-PVD Ti만을 underlayer로 사용했을 경우와 마찬가지로 Ti 두께에 따라서 크게 변화하지는 않았다.

이상으로부터 I-PVD Ti 만을 Al 박막의 underlayer로 사용했을 경우 I-PVD Ti의 두께가 5 nm 이상이면 Al 박막의 반사율 및 배향성이 우수한 특성을 보임을 알 수 있었고, I-PVD Ti/MOCVD TiN의 경우에는 I-PVD Ti의 두께가 10 nm 이상이고 MOCVD TiN의 두께가 4 nm 이하일 때 특히 우수한 특성을 보임을 알 수 있었다.

3.2. 열처리에 따른 metal thin film stack의 면저항 변화

앞에서 기술한 바와 같이 다층배선공정에서는 low level 배선의 저항이 후속열공정에 의해 배선저항이 증가하는 것이 일반적이다. 따라서, 본 연구에서는 underlayer가 열처리에 의한 배선저항의 증가에 미치는 영향을 조사해 보고자 하였다. 그림 4에 I-PVD Ti 및 MOCVD TiN 층의 두께를 변화시키면서 준비된 metal stack의 증착직후 상태 및 400°C , 250분 동안 열처리된 상태의 Al 배선의 면저항 값을 비교해서 나타내었다. I-PVD Ti 만을 Al 배선의 underlayer로 사용한 경우에 증착직후 상태에서는 면저항 값이 큰 차이를 보이지 않고 있어서 경향이 뚜렷하지 않으나(그림 1(a)) 열처리 후에는 I-PVD Ti 두께가 두꺼울수록 배선저항이 증가하였다(그림 4(a)). 그림 1에 의하면 I-PVD Ti가 두꺼울수록 Al의 배향성 및 반사율이 우수한 것으로 나타났으므로, 열처리 후의 배선저항과 배향성 및 반사율 사이에는 trade off 관계가 있음을 알 수 있었다. 그러나, 그림 4(b)와 (c)에서 볼 수 있듯이 I-PVD Ti/MOCVD TiN 구조에서는 Ti 두께가 증가하거나 TiN의 두께가 감소해도 면저항이 크게 변화하지 않았으며, (c)에서 볼 수 있듯이 MOCVD TiN 1×4 nm 만을 적용한 경우에도 면저항이 증가함을 보였다. I-PVD

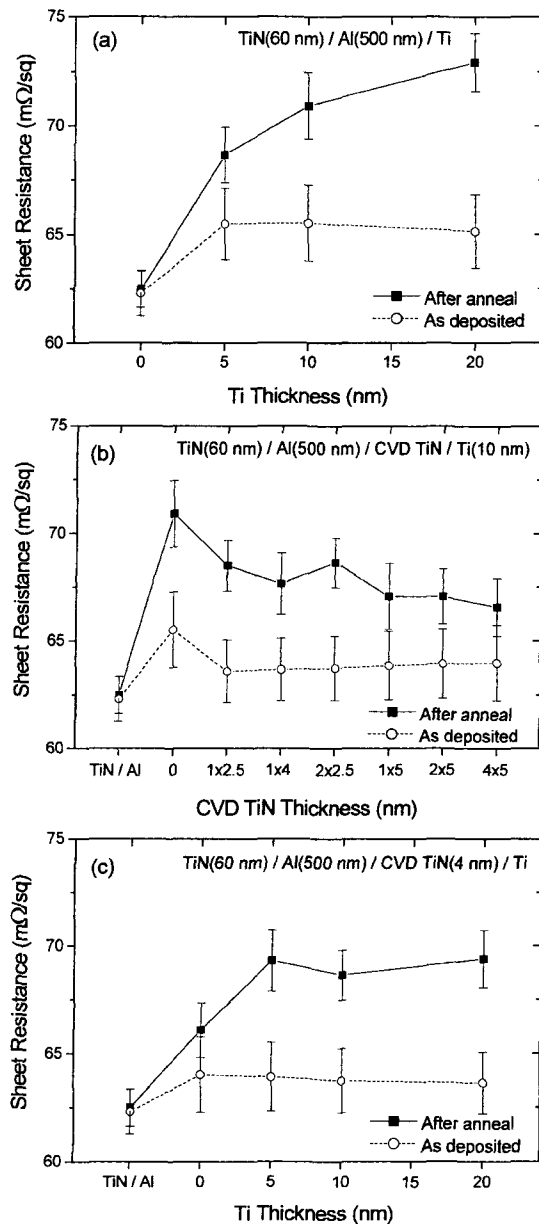


그림 4. Sheet resistance of metal thin film stack as a function of I-PVD Ti or MOCVD TiN layer thickness, as deposited and after annealing in an N_2 ambient at 400°C for 250 min.

Ti/MOCVD TiN를 Al 배선의 underlayer로 사용한 경우 I-PVD Ti의 두께에 둔감한 것으로 보아 MOCVD TiN이 Al과 Ti의 interdiffusion을 효과적으로 막고 있는 것으로 판단되며, MOCVD TiN만 적용한 경우에도 면저항이 증가한 것은 MOCVD TiN 박막이 Ti-rich이

기 때문으로 추측된다. 또한, 같은 5 nm의 MOCVD TiN이어도 1×5 nm보다 2×2.5 nm의 경우에 면저항이 더 크게 증가하는 것으로 나타나는 것도 plasma treatment에 의해 TiN의 stoichiometry가 Ti-rich로 변화했을 가능성을 보여준다. 한편, 1×5 nm보다 2×2.5 nm의 경우에 면저항이 더 크게 증가하는 것은 plasma treatment에 의해 MOCVD TiN의 구조가 columnar 구조로 변화 [21]함에 따라 Al과 Ti 사이의 diffusion barrier로서의 특성이 나빠졌을 가능성도 있기 때문에 정확한 원인은 추후에 좀더 조사가 필요하다. 이상의 결과로부터 I-PVD Ti/MOCVD TiN 구조는 열처리후 배선저항 측면에서 underlayer가 없는 경우에 비해 우수하지는 않으나 MOCVD TiN 층이 Al-Ti 반응을 효과적으로 막아주고 있는 것으로 판단되며 Ti 또는 TiN의 두께를 변화시켜도 면저항이 크게 변화하지 않아 공정 window가 넓음을 알 수 있었다.

4. 결 론

I-PVD Ti만을 Al의 underlayer로 사용한 경우 underlayer를 사용하지 않은 경우에 비해 우수한 Al <111> 배향성을 나타내었고, 후속열처리 과정에서 $TiAl_3$ 가 형성되어 Al 배선의 면저항이 급격히 상승하였다. Ti가 두꺼울수록 Al의 배향성과 반사율은 우수해지나 열처리후 저항은 나빠지는 경향을 보여서 배향성과 열처리후 저항 사이에 trade-off가 있음을 알 수 있었다. I-PVD Ti/MOCVD TiN을 Al의 underlayer로 사용한 경우에는 I-PVD Ti의 두께가 10 nm 이상이고 MOCVD TiN의 두께가 4 nm 이하일 때 특히 우수한 Al <111> 배향성을 보였고, 배선저항 측면에서는 underlayer가 없는 경우에 비해서는 우수하지는 않으나 열처리 후에도 MOCVD TiN 층이 Al-Ti 반응을 효과적으로 막아주고 있는 것으로 판단된다. I-PVD Ti/MOCVD TiN underlayer는 step coverage가 우수할 뿐만 아니라 Al의 underlayer로서도 우수한 특성을 나타내었으므로, 앞으로 Al plug 공정 등에 많은 응용이 기대된다.

참고문헌

- [1] H. B. Bakoglu, IEEE Trans. Electron Devices **32**, 903 (1985).
- [2] J. E. Sanchez, Jr., J. W. Morris, Jr., and J. R. Lloyd, JOM September, 41 (1990).
- [3] H. Okabayashi, Mater. Sci. Eng., **11**, 191 (1993).
- [4] D. P. Tracy, D. B. Knorr and K. P. Rodbell, J. Appl. Phys. **76**, 2671 (1994).
- [5] J. M. E. Harper and K. P. Rodbell, J. Vac. Sci. Technol. B **15**, 763 (1997).
- [6] D. B. Knorr, S. M. Merchant, M. A. Biberger, J. Vac. Sci. Technol. B **16**, 2734 (1998).
- [7] D. B. Knorr, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **309**, 75 (1993).
- [8] S. Vaidya and A. K. Sinha, Thin Solid Films **75**, 253 (1981).
- [9] D. B. Knorr, D. P. Tracy, and K. P. Rodbell, Appl. Phys. Lett. **59**, 3241 (1991).
- [10] D. B. Knorr and K. P. Rodbell, J. Appl. Phys. **79**, 2409 (1996).
- [11] J. L. Hurd, K. P. Rodbell, D. B. Knorr, and N. L. Koligman, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **343**, 653 (1994).
- [12] W. C. Shih, A. Ghiti, K. S. Low, A. L. Greer, A. G. O'Neill, and J. f. Walker, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **428**, 249 (1996).
- [13] D. S. Gardner, T. L. Nichalka, K. C. Saraswat, T. R. Barbee, Jr., J. P. Macvittie, and J. D. Meindl, IEEE Trans. Electron Devices **32**, 174 (1985).
- [14] K. Hashimoto, K. Touchi, and H. Onoda, 32th IEEE/IRPS Conf. Proc., 185 (1994).
- [15] E. M. Atakov, J. Ling, J. Maziarz, A. Shepela, B. Miner, C. England, W. Harris, and D. Dunnell, 33rd IEEE/IRPS Conf. Proc., 342 (1996).
- [16] R. W. Bower, Appl. Phys. Lett. **23**, 99 (1973).
- [17] K.-Y. Fu, H. Kawasaki, J. O. Olowolafe, and R. E. Pyle, Proc. SPIE 1805, 263 (1993).
- [18] M. Kageyama, K. Hashimoto, and H. Onoda, 29th IEEE/IRPS Conf. Proc., 97 (1991).
- [19] K. Hinode and Y. Homma, 28th IEEE/IRPS Conf. Proc., 25 (1990).
- [20] S. M. Rossnagel, J. Vac. Sci. Technol. B **16**, 2585 (1998).
- [21] A. J. Konecni, G. A. Dixit, J. D. Luttmmer, and R. H. Havemann, Proc. 13th VMIC, 1990, p. 181.
- [22] Y.-W. Kim, I. Petrov, J. E. Greene, and S. M. Rossnagel, J. Vac. Sci. Technol. A **14**, 346 (1996).