

論文93-30A-7-7

## 형성조건에 따른 TiN/Ti Barrier Metal의 Al 및 Si 과의 열적 안정성

### (Thermal Stability of TiN/Ti Barrier Metals with Al Overlayers and Si Substrates Modified under Different Annealing Histories)

申斗湜\*, 吳在應\*, 柳星龍\*\*, 崔珍奭\*\*, 白壽鉉\*\*, 李相忍\*\*\*, 李亭圭\*\*\*, 李鐘吉\*\*\*

(Doo Sik Shin, Jae Eung Oh, Seong Ryong Yoo, Jin Seog Choi, Su Hyon Paek, Sang In Lee, Jeong Ku Lee and Jong Gil Lee)

#### 要約

16M DRAM 용 Al/Si contact 의 열적안정성을 개선하기 위하여 "stuffed" TiN/Ti diffusion barrier 를 사용하였다. Diffusion barrier 로서의 특성을 개선하기 위한 Al 증착전 TiN/Ti barrier metal 의 열처리 과정중 barrier metal의 두께, 열처리온도, 분위기 등을 변화시켰다. 질소분위기하에서 450℃에서 TiN(900Å)/Ti(300Å) 박막을 열처리하여 "stuffed" barrier metal을 형성 시켰을 경우 Al 원자의 TiN층으로의 확산이 600℃에서 후속열처리한 경우 일어났으나, 700℃까지도 Al-spike를 관찰할 수 없었다. 그러나 "stuffed" barrier metal을 550℃에서 형성한 경우에는 600℃의 후속열처리온도에서 Al이 Si 기판으로 침투했음을 관찰하였다. 박막의 두께를 얇게한 경우, 600℃의 후속 열처리에서 Al-spike가 형성되었음을 확인하였다.

#### Abstract

The thermal stability of "stuffed" TiN/Ti barrier metals with differnt annealing history has been studied to improve the contact reliability of Al/Si contacts in 16M DRAM. The annealing conditions before the Al deposition such as film thickness, the annealing temperature and the annealing ambient have been varied.

For TiN(900Å)/Ti(300Å) annealed at 450℃ in nitrogen ambient to form a "stuffed barrier" by inducing oxygen atoms into grain boundaries, there is no observation of Al penetrations into Si substrates after the post heat treatment of up to 700℃ even though there are massive amounts of Al found in TiN film after the post heat treatment of 600℃, indicating that TiN has a "sponge-like" function due to its ability to absorb several amounts of aluminum at elevated temperature. The TiN/Ti diffusion barrier annealed at 550℃ has, however, failed after the post heat treatment at 600℃. The thinner diffusion barriers with TiN(300Å)/Ti(100Å) failed after the post heat treatment at 600℃.

\*正會員, 漢陽大學校 電子工學科  
(Dept. of Elec. Eng., Hanyang Univ.)

\*\*正會員, 漢陽大學校 材料工學科  
(Dept. of Materials Eng., Hanyang Univ.)

\*\*\*正會員, 三星電子(株)  
(SamSung Electronics Co.)

(※본 연구는 삼성전자 산학 협력 과제로서 수행되었음.)  
接受日字: 1992年 7月 26日

## I. 서론

집적회로의 집적도가 증가하고 sub-micron 크기의 소자들이 보편화 됨에 따라 Al-spike의 현상이나 Si-segregation에 의한 접촉저항의 증가등에 기인하여 기존의 Al 박막의 신뢰성이 크게 감소하였다.<sup>[1,2]</sup> 이와 같은 현상을 개선하기 위하여 알루미늄과 실리콘의 상호확산 및 반응을 감소시키는 diffusion barrier 가 필요하게 되었으며, 대표적인 물질로서 고융점 금속의 질화물들의 사용이 연구되어 왔다. 이 중에서 titanium nitride (TiN) 은 상대적으로 낮은 비저항, 열역학적 안정성, 낮은 diffusivity 등의 이점으로 인하여<sup>[3,4]</sup> 현재 대부분의 4M DRAM 급 이상에서 diffusion barrier 물질로 사용되고있다. 실제 소자적용의 경우에는 TiN 박막과 실리콘 기판과의 ohmic 접촉특성을 개선시키기 위하여 pure Ti 층을 첨가한 다층구조의 TiN/Ti 이 사용된다. 그러나 접촉면의 크기가 감소함에 따라 생기는 step coverage 의 불균일성으로 인하여 contact hole 의 측벽에 Ti-rich 상이 형성되고 또한 측벽의 두께가 얇아짐에 따라 접촉의 신뢰성이 나빠진다. 이러한 문제점을 개선하는 하나의 방안으로서 TiN/Ti 층을 증착한후 공기중에 노출시키든지 혹은 질소분위기에서 열처리 시키는 방법이 널리 사용되고 있다. 이러한 공정 과정을 통하여 일부의 Ti-rich 상은 N-rich 혹은 stoichiometry 상태로 형성되며, 이에 덧붙여서 산소원자들이 TiN 박막의 grain boundary 로 침투하여 grain boundary 를 통한 확산을 감소시키는 "stuffed" barrier 를 형성하게 된다.<sup>[5]</sup>

본 연구에서는 TiN/Ti diffusion barrier 를 여러 가지 열처리조건하에서 열처리하여 그 박막의 특성을 변화 시키므로써 주변물질과 최적의 열적 안정성을 갖는 diffusion barrier 를 제작하고자 하였다. 이와 더불어 poor step coverage 를 simulate 하기 위하여 TiN/Ti 박막의 두께를 낮추어 주변물질과의 열적 반응에 대하여 조사하였다.

## II. 실험방법

Boron-doped된 (100) 방향의 실리콘기판위에 dc magnetron 방법으로 pure-Ti 을 증착시키고, 이어서 reactive sputtering 방법으로 TiN 를 증착하였다. TiN 형성시의 기판온도, 질소분압, sputtering power 등은 stoichiometric TiN 형성조건에 맞추었다. Al 증착전의 "stuffed" barrier 구조를 형성하기 위한 열처리는  $5 \times 10^{-4}$  Torr 정도인 진공열처

리를 사용하여 수행하였으며, 열처리온도 및 열처리시의 분위기기체를 변화 시켰다. 사용한 열처리 조건 및 박막구조를 표 1 에 나타내었다.

표 1. 본 연구에서 사용한 실험조건

Table 1. Experimental conditions used in this work.

Parameter	조건
열처리온도	450℃, 550℃, 600℃
박막구조	TiN(90nm)/Ti(30 nm), TiN(30 nm)/Ti(10nm)
열처리 분위기 기체	진공, 질소, 질소+1% 산소
열처리시간	30분
후속열처리시간	30분
후속열처리온도	500℃, 600℃, 700℃
Al overlayer	Al:1% Si

열처리후 600 nm 의 Al:1% Si 를 sputtering 방법으로 증착시켰으며, 이를 다시 질소분위기에서 500℃, 600℃, 700℃ 영역에서 30분간 후속열처리하였다. 열처리에 따른 계면에서의 반응 및 morphology는 cross-sectional transmission electron microscopy (XTEM) 를 사용하여 분석하였으며, 다층 구조의 깊이에 따른 조성비는 Ar-ion etching 에 이은 secondary ion mass spectroscopy (SIMS) 및 x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) 를 사용하여 측정하였다. SIMS 에서는 검출된 secondary ion의 갯수를, XPS 에서는 각각의 성분들을 Si2p, N1s, Ti2p, O1s, Al2p로 검출하여 atomic percent로 나타내었다. XPS 분석을 이용하여 깊이에 따른 화합물 형성에 대한 분석을 core level의 binding energy shift를 이용하여 구하였다. 후속열처리후 잔여 Al 박막을 제거한후 scanning electron microscopy (SEM) 및 electron diffraction spectroscopy (EDS)를 사용하여 surface morphology 및 성분분석을 하였다. 열처리 후 박막의 전기적 특성은 four-point probe method 를 사용하여 측정하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 열처리 분위기에 따른 박막특성변화

그림 1은 열처리 분위기 상태에 따른 TiN(90 nm)/Ti(30 nm) 구조의 열처리 온도변화에 따른 면저항값 변화를 나타낸 것이다. 진공상태 및 질소분위

기에서 열처리된 경우에는 표면산화작용과 silicide 형성이 동시에 일어나고 있으며, 450℃ 이상에서는 silicidation, 600℃ 이상에서는 표면의 산화작용이 주도하고 있다. 질소에 소량의 산소를 함유시킨 경우에는 표면산화작용이 주도하며, 550℃에서 열처리한 경우 박막전체가 Ti-O 로 바뀌게 된다. 산소를 함유한 이유는 fast diffusion path를 제공하는 grain boundary 를 산소원자로서 "stuffing" 시키겠다는 의도이지만, 반대급부적인 효과 즉 면저항값의 증가로 인해서 실용성이 없다. 또한 XPS 결과에 의하면 질소분위기에서 열처리한 경우에도 잔여산소에 의하여 열처리온도를 50℃간격으로 450℃에서 600℃로 증가시키는 과정에서 열처리전에 비하여 약 10% 정도의 산소함유량이 증가한다. 열처리온도의 증가에 따라 증가되는 산소는 TiN 박막내에 Ti원자와 TiO 및 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 형태로 결합되어 있음을 관찰하여 발표한 바 있다.<sup>[6]</sup> 따라서 본 연구에서는 TiN/Ti 박막을 질소분위기하에서 열처리함으로써 최적의 diffusion barrier 특성을 갖는 박막을 얻고자 하였다.

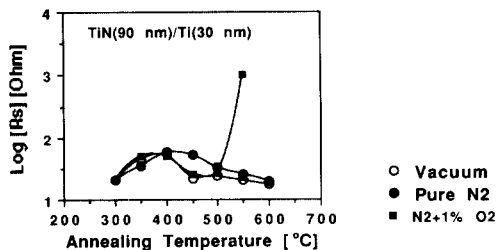


그림 1. 열처리 분위기에 따른 TiN(900Å)/Ti(300Å) 박막의 열처리 온도 변화에 대한 면저항값 변화

Fig. 1. Measured sheet resistance of TiN(900Å)/Ti(300Å) bilayers as a function of annealing temperature in different ambients.

## 2. XTEM 에 의한 계면 반응 분석

그림 2(a)은 후속열처리전 Al:1%Si/TiN/Ti/Si 다층구조의 XTEM 사진으로 "stuffed barrier" 형성 과정을 통하여 Ti와 실리콘 사이의 계면에서 amorphous TiSi가 형성되었음을 보여 주고 있다. 실리콘과의 반응이 일어 나지 않고 남아 있는 Ti과 TiN 층 사이에는 약 25Å 정도의 amorphous 층이 형성되어 있으며, 이는 Ti-O 혼합물로서 구성되어 있다. Al:1% Si 층과 TiN 층 사이에는 얇은 층의

TiO<sub>2</sub>가 형성되어 있음을 알 수 있다.

500℃에서 후속열처리한 다층 구조의 XTEM 사진을 그림 2(b)에서 보여 주고 있다. Ti과 Si 사이의 amorphous TiSi층이 polycrystalline TiSi<sub>2</sub>로 형성되어 있으며, 이 온도가 일반적으로 알려져 있는 C49 phase TiSi<sub>2</sub> 형성 온도보다 낮음은 Si기판의 불순물 농도가 낮으며 또한 거의 완벽한 표면 처리에 의하여 oxygen 원자들에 의한 silicidation 형성 조건의 저해가 없음을 나타낸다.<sup>[7]</sup> TiN 층과 Ti층 사이에 약 70Å 정도의 amorphous 층이 형성 되어 있음을 관찰 할 수 있는데, 이 층의 형성 상태 및 contact 에 대한 영향은 거의 알려져 있지 않은 상태이다. 다만 TiSi<sub>2</sub> 층이 완전히 형성되어 있다는 점에서 생각하여 보면 열처리 전 Ti-O 혼합물에서 Ti-Si-O 혼합물의 형태가 되어 있을 가능성을 가정할 수 있을 것이다. Al:1% Si과 TiN층 사이의 계면에 약 1000Å 정도의 크기를 갖는 precipitation 이 형성되어 있음을 알 수 있다. 이러한 precipitation 은 Si을 함유하고 있는 Al 과 TiN 과의 반응에서만 관찰되는 것으로 알려져 있으며,<sup>[8]</sup> Al-Si-Ti의 혼합물로서 facet구조로 미루어서 coherency 를 갖는 결정 성장의 형태로서 형성되었음을 알 수 있다. 이 precipitation 에 대한 자세한 연구는 현재 수행 중에 있으며, 차후 발표할 예정이다.

그림 2(c)는 600℃에서 후속열처리한 다층 구조의 XTEM 사진이다. XTEM 분석상에서 열처리 온도가 증가함에 따라 관찰 할 수 있는 변화는 TiSi<sub>2</sub>의 grain 크기의 증가와 Ti-O-Si혼합물 층의 두께가 증가함을 알 수 있으며, 또한 Al:1%Si과 TiN 사이의 계면에 형성된 계면 층의 두께가 증가되었음을 알 수 있다. 이 계면에 존재하는 Ti-Al-Si precipitation은 facet의 형태를 그대로 유지하고 있다. 일반적으로 Al:1%Si/TiN/Ti/Si 다층 구조의 600℃에서 후속열처리하는 Al 및 Si의 interdiffusion 이 크게 일어나며, Al spike 가 형성되는 것으로 알려져 있다. 그러나 그림 2(c)에서는 전 영역을 거쳐서 Al spike의 형태를 볼 수 없었다.

실험상의 온도의 오차를 감안 하여 후속열처리 온도를 700℃로 증가 하였다.(그림2(d)) 이 온도는 Al의 용융점보다 높음에 유의하여야 한다. 우선 Al/TiN 계면에 존재하는 precipitation 의 모양이 facet의 형태에서 coherency 가 없어진 형태인 원형으로 변화 되었다. TiSi<sub>2</sub>의 grain의 크기의 증가가 크게 눈에 띄이며, 특히 1μm 이상의 크기를 갖는 grain도 발견 되었다. TiSi<sub>2</sub>와 Si의 계면은 매우 평탄한 편으로, 낮은 불순물 농도 때문에 얻을 수 있는 결과이다.

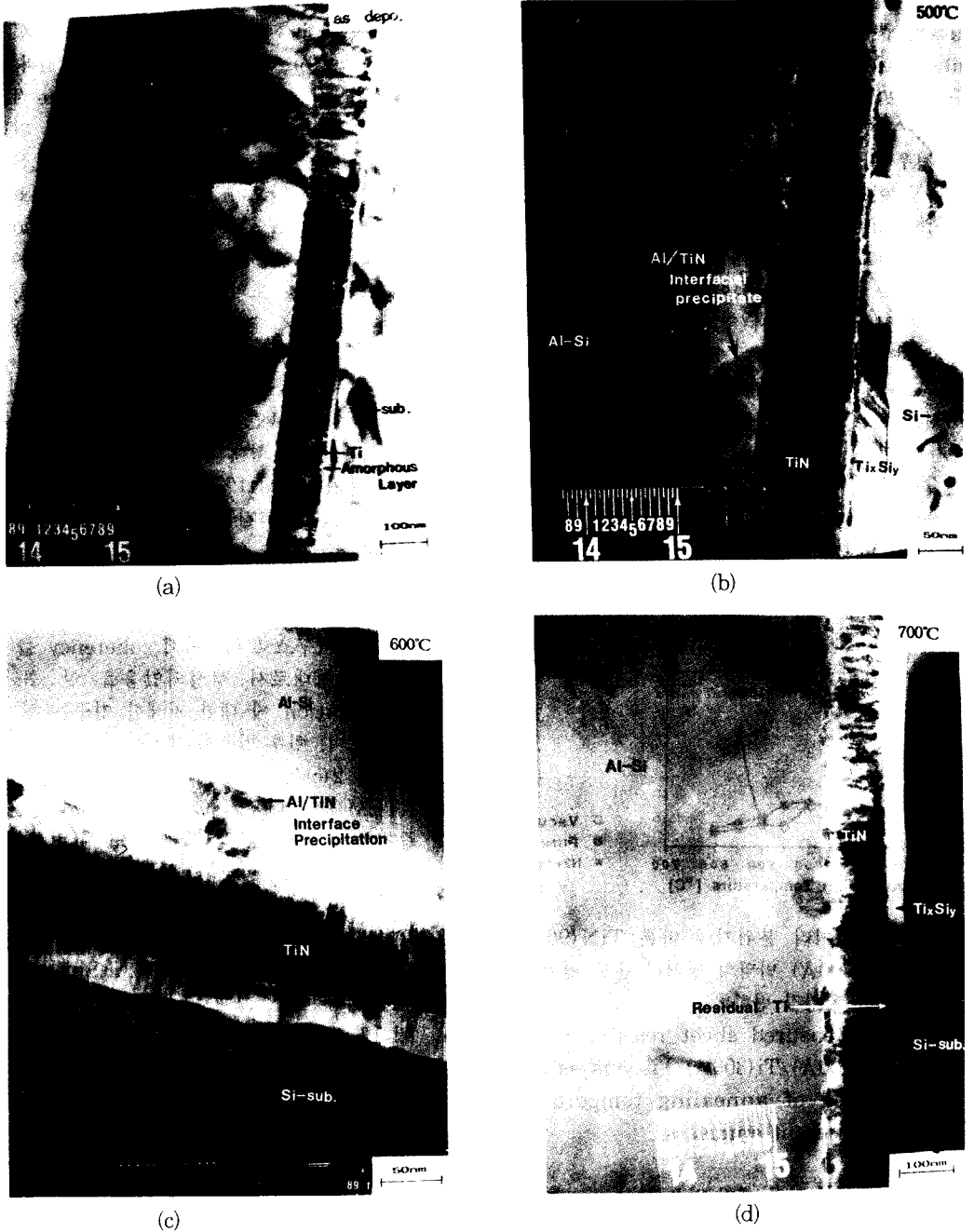
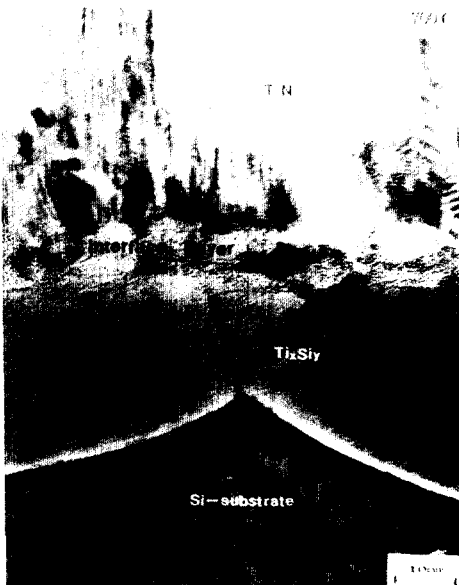


그림 2. 후속 열처리온도에 따른 Al:1%Si/TiN/Ti/Si 다층구조의 XTEM 사진  
 (a) 열처리전 (b) 500°C (c) 600°C (d) 700°C

Fig. 2. XTEM photographs of Al:1%Si(6000Å)/TiN(900Å)/Ti(300Å)/Si structures as a function of post-heat treatment temperatures (a) as-deposited (b) 500°C and (c) 600°C, where TiN(900Å)/Ti(300Å) is annealed at 450°C in N<sub>2</sub> ambient to form a "stuffed" barrier.



(a)



(b)

그림 3. 후속 열처리된 시편의 high-resolution TEM 사진 (\*2,376,400) (a)600℃ (b)700℃  
 Fig. 3. High-resolution TEM photograph of a sample post heat treated at (a) 600℃ and (b)700℃.

전 시편을 거쳐서 Al-spike 의 형태는 발견 할 수 가 없었으며, 그림 3의 (a), (b)에서 보여 주는 high-resolution 사진에서는 각 층들이 어떠한 형태로 변화 되었는지 전체적으로 이해 할수있게 해주며, 각 층들의 lattice image를 잘 보여주고 있다. 이상에서 언급한 바와 같이 Al 증착전 450℃에서 열처리된 TiN/Ti diffusion barrier의 경우 월등히 개선된 특성을 보여 주고 있다.

그림 4에 Al:1%Si/TiN/Ti/Si 다층 구조의 각 층 및 열처리 과정에서 새로이 형성된 층들의 온도에 따른 두께의 변화를 XTEM 사진으로 부터 얻어 나타내었다. 600℃ 이상의 후속열처리에서는 TiSi<sub>2</sub> 과 Ti-O-Si층의 두께가 일정하게 유지되어, 모든 Ti이 이미 소모되었음을 나타낸다. Al 과 TiN 계면에 형성된 층의 두께는 점차적으로 증가하며, 이는 TiN 층의 감소와 그 증감의 양을 같이하고 있는 것으로 미루어서, 이 층은 TiN 층이 Al 및 산소 원자와 결합이 진행되면서 생성되는 층이라는 것을 나타낸다.

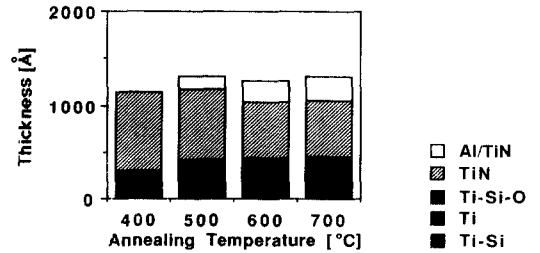


그림 4. Al:1%Si/TiN/Ti/Si다층구조의 각 층 및 후속 열처리 과정에서 새로이 형성된 층들의 열처리 온도에 따른 두께의 변화

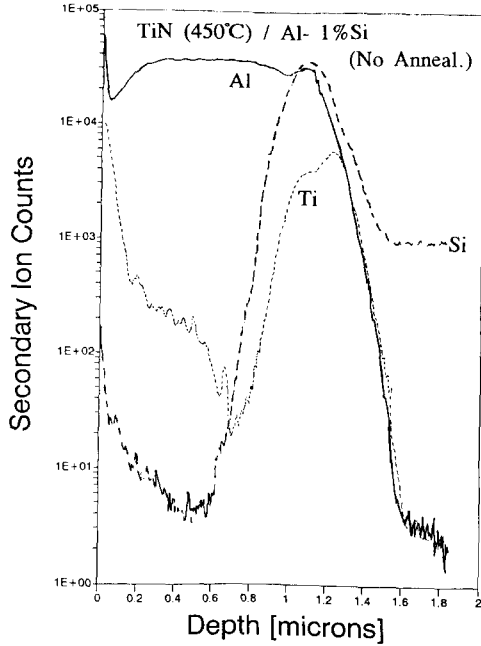
Fig. 4. The thickness changes of each layers formed during the post heat treatment.

3. SIMS에 의한 깊이에 따른 원소 분석

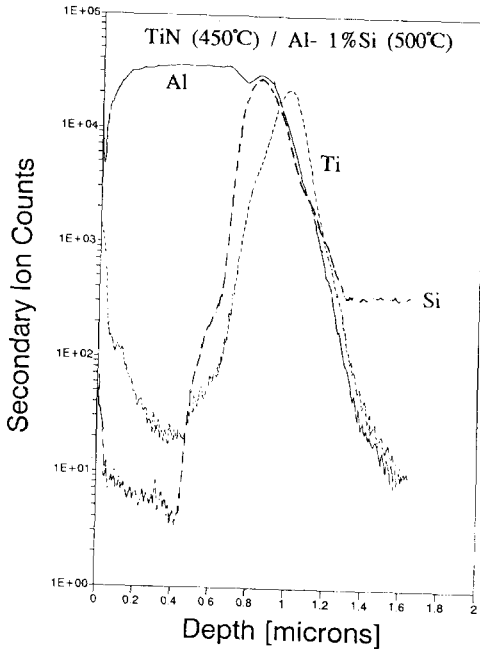
그림 5 (a)-(c) 는 질소분위기에서 450℃로 열처리된 TiN(90 nm)/Ti(30 nm) 위에 Al:1% Si 을 증착시킨후 후속열처리온도를 변화시켜 열처리한 시편의 SIMS depth profile 이다.

그림 5(a)에 의하면 후속 열처리전에 Al 과 Si 이 TiN 층안으로 침투한것 처럼 보이나 이는 ion-beam sputtering 에 의한 crater의 모양에 의하여 일반적으로 나타나는 artifact 이다. Si 기판과 Ti 층 사이의 Si signal 의 형태는 Ti-Si 가 열처리과정에서 이미 형성되어 있음을 나타내고 있다.<sup>[9]</sup> Al profile 의 경우 TiN 표면에 해당하는 곳에서 Ti

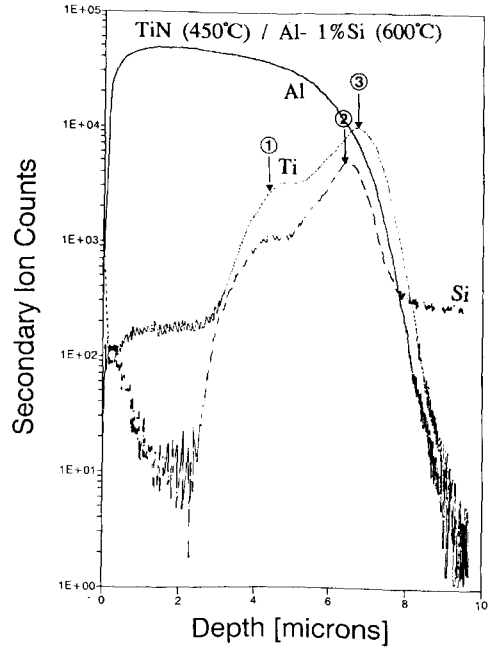
산화물이 존재하고 있음을 나타내며, 그 이후의 tail 은 artifact 이다.



(a)



(b)



(c)

그림 5. 질소분위기 450 에서 열처리된 TiN(900 Å)/Ti(300 Å) 위에 6000 Å의 Al:1%Si 를 증착시킨후 후속 열처리된 시편의 후속 열처리온도에 의하여 변화되는 SIMS depth profile

(a)열처리전 (b)500℃ (c)600℃

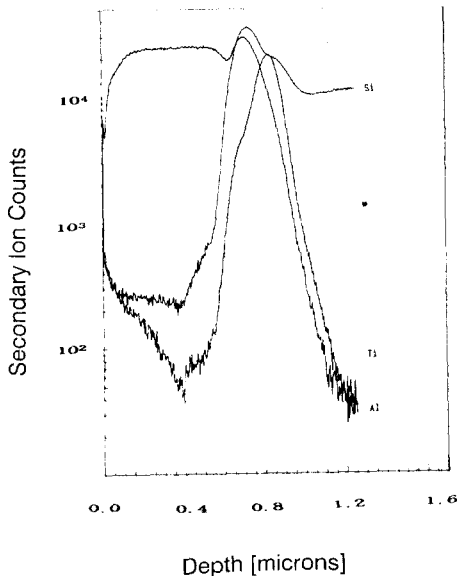
Fig. 5. SIMS depth profiles of Al:1%Si(6000 Å)/TiN(900 Å)/Ti(300 Å)/Si structures as a function of post-heat treatment temperatures (a) as-deposited (b) 500℃ and (c) 600℃, where TiN(900 Å)/Ti(300 Å) is annealed at 450℃ in N<sub>2</sub> ambient to form a "stuffed" barrier.

그림 5(b)는 시편을 500℃에서 후속 열처리함에 따라 Ti-Si 형성이 심화됨을 보이며, Al/TiN 계면에서 Ti 와 Si 의 축적이 관찰된다. 이는 XTEM 및 후에 설명할 EDS 결과에 의하면 TiN 표면에 형성된 Al-Ti-Si precipitation 및 그 matrix 를 나타낸다.<sup>[10]</sup> 그림 5(c)에서 각 분포 변화점을 1, 2, 3이라 명시 하였다. 그림 5(b)와 비교할때, 1영역은 TiN 표면과 Ti-oxide가 Al 및 Si 과의 반응으로 새로운 compound layer 를 형성하였다고 생각되며, 1영역과 2영역 사이에서는 600℃ 후속 열처리에 남아 있는 TiN 층을 나

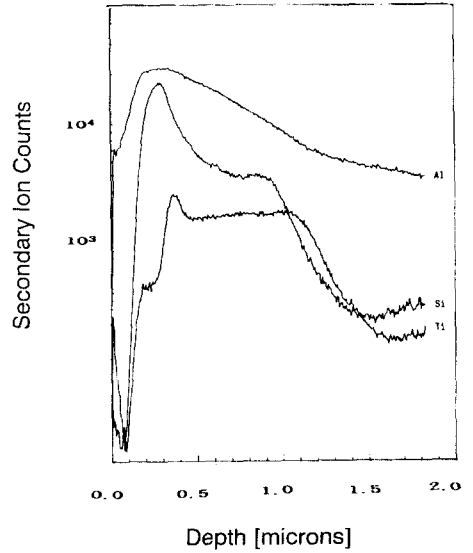
타낸다. Peak 2 즉 Si의 최대치가 Si 기판 쪽으로 이동하여 Ti peak 3 과 거의 일치하는 것으로 미루어서 Ti silicide 의 형성이 완결 되었음을 뜻한다. 그림 5 (c)에서 Al 의 확산이  $TiSi_2$  내까지 일어났는지는 확실히 알 수 없으며, 다만 XTEM 결과로부터 비록 확산이 실제로 일어났다 하더라도 contact 속성을 저해하는 요인인 Al-spike는 형성되지 않았음을 알 수 있다.

그림 6(a)와 (b)는 550°C에서 열처리된 TiN/Ti 박막을 diffusion barrier 로 이용한 경우의 후속열처리조건변화에 따른 SIMS depth profile 이다. 500°C에서 후속열처리한 경우 그림 5(b)와 비교하여 Si 기판과 Ti 사이에 silicidation 이 더욱진행되었음을 알 수 있다. 600°C에서 후속열처리한 경우는 많은 양의 Al 과 Si 이 상호 확산 되었음을 알 수 있으며, diffusion barrier 가 파괴되었음을 알 수 있다.

산소원자를 포함하고 있는 "stuffed" TiN/Ti barrier metal 은 높은 온도에서 Al 이 확산되어 들어오는 경우 grain boundary 내의 잉여 산소원자와 결합하여 화학적으로 안정한 Al 산화물을 형성하여 확산속도를 감소시키는 것으로 알려져 있다. 따라서 일반적으로 TiN 내의 산소함량이 높을수록 즉 열처리온도가 높을수록 diffusion barrier 로서의 특성이 개선된다고 예측할 수 있다. 그러나 위의 실험을 통하여 관찰한 바에 의하면 산소함량이 많은 경우에 그특성이 오히려 저하된다. 이러한 결과에 대하여 정확한 이유는 지금 현재로서 알 수 없으나 다음과 같은 모델을 가정하였다.



(a)



(b)

그림 6. 550°C, 질소분위기에서 "stuffed" barrier 형성을 위하여 annealing 한 sample 의 후속 열처리에 따른 SIMS depth profile.

(a) 500°C (b) 600°C

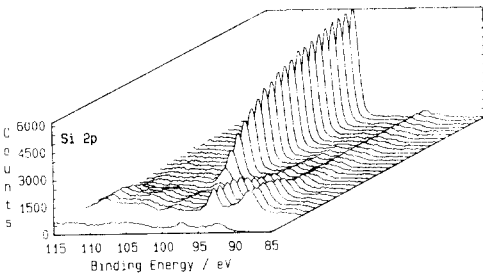
Fig. 6. SIMS depth profiles of Al:1%Si(6000 Å)/TiN(900 Å)/Ti(300 Å)/Si structures as a function of post-heat treatment temperatures. (a) 500°C (b) 600°C, where TiN(900 Å)/Ti(300 Å) is annealed at 550°C in N<sub>2</sub> ambient to form a "stuffed" barrier.

TiN 층내에 존재하는 산소는 온도가 더욱 증가함에 따라 grain boundary 를 통하여 확산하여 TiN 층 밑에 존재하는 Ti 및 Ti-Si 와 결합하여 보다 안정된 상을 이루고자 하며, 결과적으로 Ti-O-Si intermetallic compound 를 형성한다. 이렇게 형성된 박막은 형성조건 즉 산소의 양 및 형성온도에 의하여 그 chemical/mechanical 특성이 결정되며, 산소의 양이 너무 많은 경우 많은 defect 를 포함한 박막구조를 갖게 된다고 보여진다. 이러한 논리는 참고문헌 6 에서 보여준 바와 같이 산소의 함량이 증가한 경우 Ti-Si-O intermetallic compound 층에서

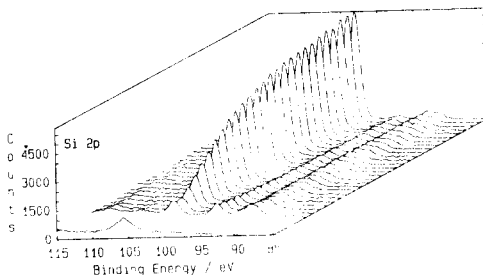
일어나는 blistering 에 의해서 뒷받침된다. 따라서 Al/TiN/Ti/Si 구조에서 TiN/Ti diffusion barrier 는 일단 Al 이 TiN 층내로 침투한 경우에는 그 밑에 존재하는 Ti-O-Si intermetallic compound 의 특성에 의하여 diffusion barrier 로서의 특성이 결정 된다.

4. XPS 에 의한 화학적 반응 분석

그림 7 (a)과 (b)는 각각 후속 열처리전 및 후속열 처리 온도를 700 로 하였을 경우의 깊이 및 binding energy 에 다른 XPS 측정에 의한 Si2p 의 변화를 나타낸 것이다. 우선 후속 열처리의 전에는 Si 의 분포가 급격히 변화 되며, Ti 과의 계면에 작은 binding energy 를 갖는 TiSi<sub>x</sub>가 형성되었음을 나타낸다. (92.6eV,97.2eV) 높은 binding energy 쪽의 peak 는 산소 원자와의 결합에 의한 것이다. Si 원자는 산소 원자 1개에서 4개까지 결합하며 각각 0.9, 1.9, 2.6, 3.4 eV 의 결합 에너지를 갖는다. [11]



(a)



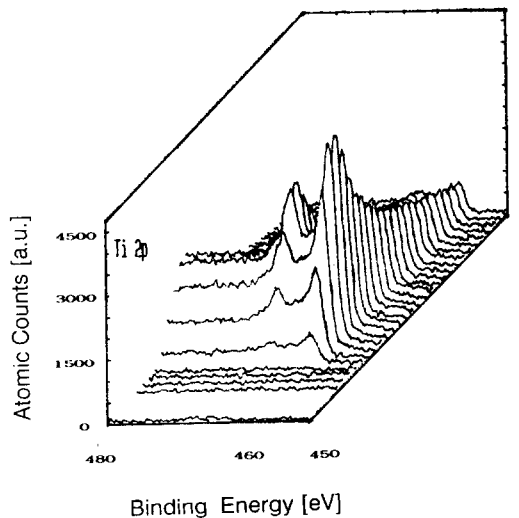
(b)

그림 7. (a) 후속 열처리전과 (b) 700°C에서 열처리 한 후의 XPS spectra에서 Si<sub>2p</sub>의 깊이 및 binding energy에 따른 변화

Fig. 7. XPS depth profiles as a function of binding energy of the samples (a) without and (b) with a post heat treatment at 700°C.

개의 산소 원자와 Si이 결합하고 있음을 나타내고 있다. 후속 열처리 온도가 증가함에 따라 Si의 확산 현상이 일어나며, 동시에 TiSi<sub>x</sub>의 형성이 일어나고 있음을 알 수 있다. 산소 원자와의 계면에서의 반응은 큰 변화를 보이지 않으며, 다만 500°C 이상의 후속열 처리온도 에서는 Al 표면에 SiO<sub>x</sub>가 형성 된다. 이 실리콘 산화물은 Al:1%Si 내의 실리콘이 열처리 중 산소와 결합한 것으로 표면에 열역학적으로 가장 안정된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 같이 존재하고 있음을 뜻한다.

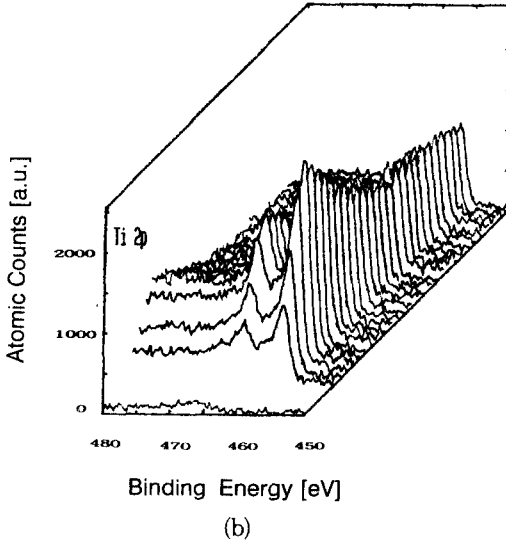
그림 8 (a), (b) 각각 후속 열처리전 과 700°C에서 후속열처리 후의 Ti2p의 XPS spectra 를 깊이 및 binding energy 의 함수로서 나타낸 것이다. Ti2p peak는 doublet 구조로서 나타나며 각 peak 의 사이에 background 가 산화물과의 결합 정도를 나타내고 있다. 열처리 전에는 Ti 의 분포가 매우 급격히 변화 되며 TiN 의 표면에서 관찰된 spectra로부터 상당량의 TiO<sub>x</sub>가 존재함을 알 수 있다. 600°C의 후속열처리 온도에서 부터 Ti doublet 사이의 background 가 감소하기 시작하며, 그림 8(b)에서 보는 바와 같이 700°C 후속열처리 온도 에서는 매우 선명한 doublet 를 관찰할 수 있다. 이는 TiO<sub>x</sub>가 600°C 이상의 후속열처리온도에서 열적 분해되는 것을 뜻하며, 참고 문헌 11 에서도 관찰된 바 있다. 이 결과는 앞의 SIMS 결과와도 잘 일치하고 있다. 분해되어 남은 산소원자는 열역학적으로 좀더 안정된 형태인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 결합될 것으로 여겨진다. 700°C 후속 열처리 온도 에서 Ti peak 의 강도가 급격히 감소하며, 심각한 확산 현상을 동시에 보여 주고 있다.



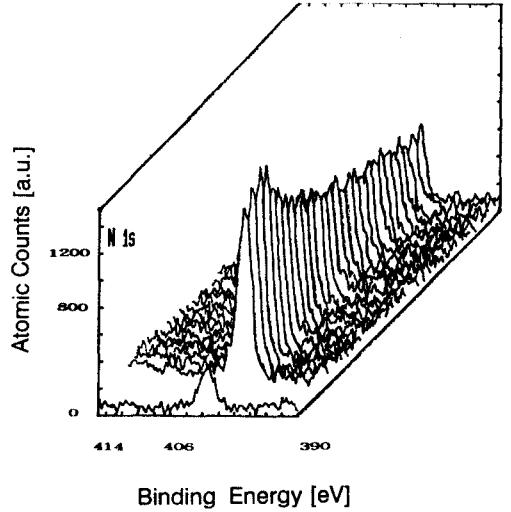
(a)

본 실험에서 나타나는 peak 는 105.5 eV 로서 3





(b)



(b)

그림 8. (a) 후속 열처리전과 (b) 700℃에서 열처리 한 후의 XPS spectra에서 Ti<sub>2p</sub>의 길이 및 binding energy에 따른 변화

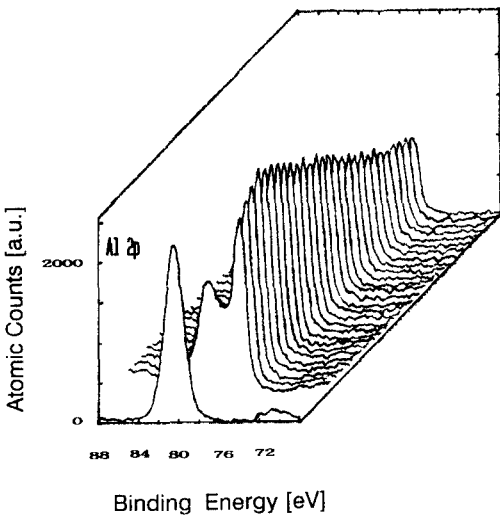
Fig. 8. XPS depth profiles as a function of binding energy of the samples (a) without and (b) with a post heat treatment at 700 °C.

그림 9(a)와 (b)는 700℃에서 후속 열처리 한후의 Al 2p 및 N 1s의 XPS spectra를 binding energy 및 깊이의 함수로 나타낸 것이다.

그림 9. 700℃에서 후속열처리 한 후의 (a) Al<sub>2p</sub>와 (b) N<sub>1s</sub>의 XPS spectra변화

Fig. 9. XPS spectra of (a) Al<sub>2p</sub> and (b) N<sub>1s</sub> of the sample annealed at 700 °C.

600℃이상의 후속열처리 온도에서 Al의 확산이 시작되며, 700℃의 후속열처리 온도에서는 상당량의 Al이 확산되어 들어감을 알 수 있다. 또한 Al 2p보다 높은 binding energy를 갖는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 Al/TiN 계면에서 관찰되고 있다. 700℃에서 후속 열처리 후 N 1s peak이 시편 표면에서 관찰된다. 이는 TiN를 구성하는 일부 질소 원자들이 분해되어 바깥쪽으로 확산되고 있음을 뜻한다. 이와는 반대로 Ti은 오직 Al과의 계면에서 약간의 확산이 관찰되었다. 따라서 Ti의 확산은 stoichiometry 조건이 깨어진 이후 결과로서 일어나는 현상으로서 생각된다.



(a)

5. 박막두께에 따른 변화

그림 10 (a)-(d)는 450℃에서 열처리된 TiN(90 nm)/Ti(30 nm) diffusion barrier 와 Al:1% Si를 여러온도에서 후속열처리한 시편을 황산으로서 Al을 stripping 한 표면의 SEM morphology 사진이다. 온도가 증가함에 따라서 황산용액에 의하여 제거되지 않는 "worm-shaped" 구조가 나타나며, 이는 온도가 증가함에 따라 커지며, 700℃에서 후속열처리한 경우 약 1 - 2 μm 정도의 크기가 된다. 이 구조는 TiN 표면의 산화물이 분해되어 형성된 Al 산화물 혹은 SIMS 나 XTEM 결과에서 나타나는 Al-Ti-Si precipitation 이다.

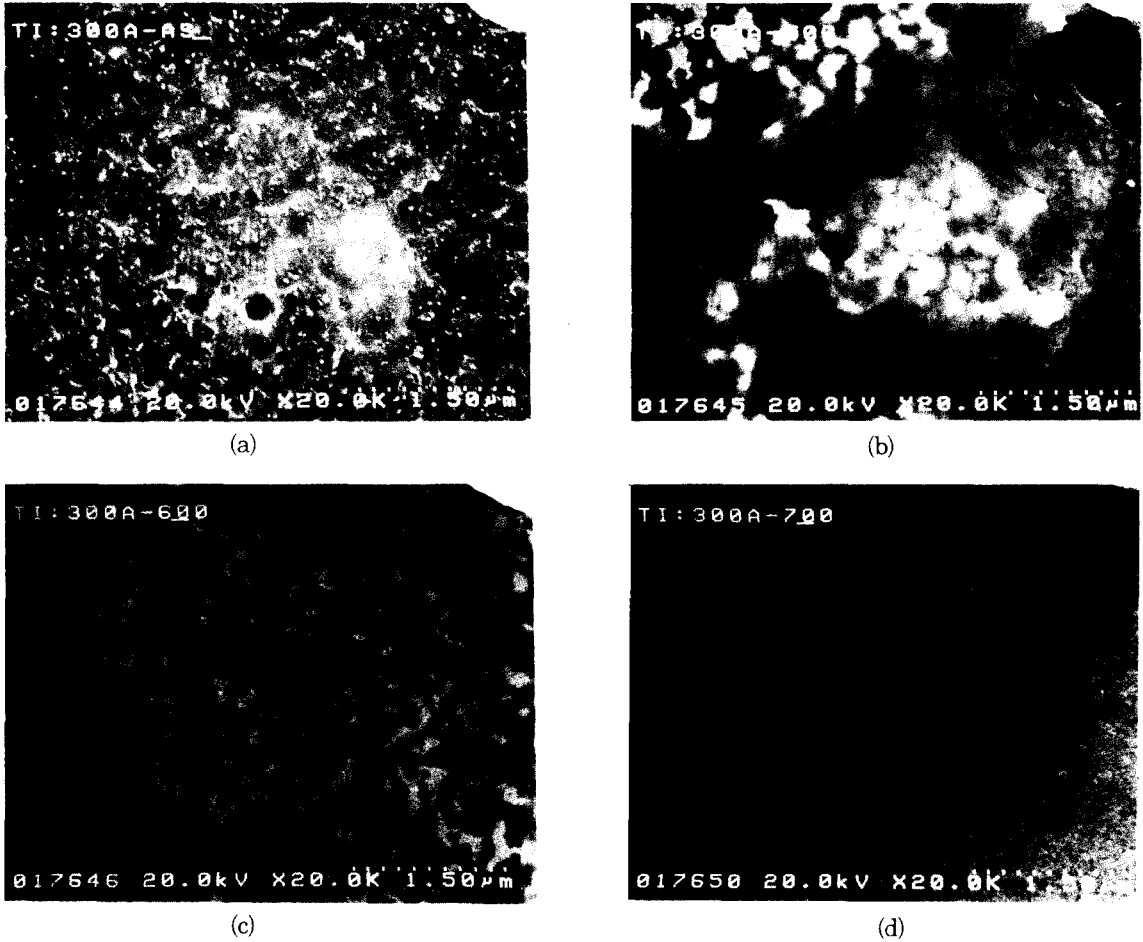


그림 10. 450°C에서 열처리된 TiN(900Å)/Ti(300Å) 위에 6000Å Al:1%Si을 증착하여 여러 조건 하에서 열처리한 후, Al overlayer를 strip한 표면의 SEM 사진  
(a) 열처리전 (b) 500°C (c) 600°C (d) 700°C

Fig. 10. SEM surface morphology pictures of the samples (a) without and with the post heat treatment at (b) 500°C, (c) 600°C and (d) 700°C, after stripping Al overlayers.

이와는 달리 그림 11(a)-(d)에서는 TiN(30 nm)/Ti(10 nm)를 같은 조건에서 열처리 및 후속열처리한 경우는 이러한 worm-shaped 구조 대신에 지름 약 100 nm 정도의 반점이 나타나며, 반점의 밀도는 온도가 증가함에 따라 증가한다. 반점에 대한 정확한 분석을 위하여 700°C에서 후속열처리된 시편의 표면을 electron diffraction spectroscopy (EDS)를 사용하여 scanning 하였다. 그림 12(a)는 SEM 사진의 기판부분에 대하여 나타나는 부분의 EDS spectra이다. Al-Ti-Si 화합물이라는 것을 알 수 있으며, Al과 TiN 계면에 이러한 화합물이 형성

된다는 것을 입증한다. 이와는 달리 반점에 대한 EDS spectra는 그림 12(b)에서 보는바와 같이 Al-Si의 화합물로서 기판내부까지 침투한 Al spike를 나타낸다는 것을 나타내고 있다.

이러한 일련의 결과는 TiN/Ti가 Al/Si 구조에서 diffusion barrier로 작용하는 것은 두께에 의하여 한시적인 것이며, 이러한 현상은 Nicolet 등에 의하여 "sacrificial" barrier로서 구분되어 있다.<sup>[12]</sup> 따라서 contact 크기가 작아짐에 따라 일어나는 두께의 불균일성은 TiN/Ti diffusion barrier의 역할을 감소시킨다는 것을 알 수 있다.

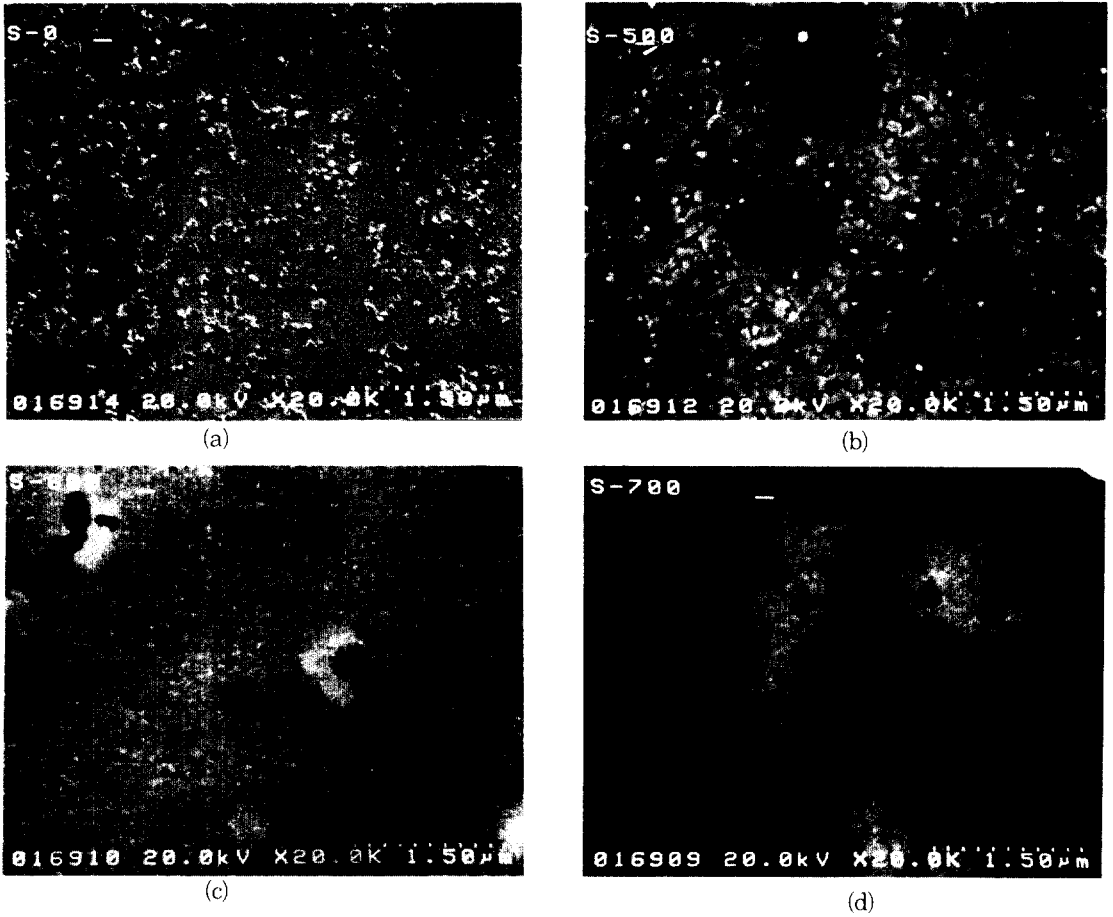


그림 11. 450℃에서 열처리된 TiN(300Å)/Ti(100Å) 위에 6000Å Al:1%Si를 증착하여 여러 조건하에서 열처리한 후, Al overlayer를 strip한 표면의 SEM 사진  
 (a) 열처리전 (b) 500℃ (c) 600℃ (d) 700℃

Fig. 11. SEM surface morphology pictures of the samples (a) without and with the post heat treatment at (b) 500℃, (c) 600℃ and (d) 700℃ after stripping Al overlayers.

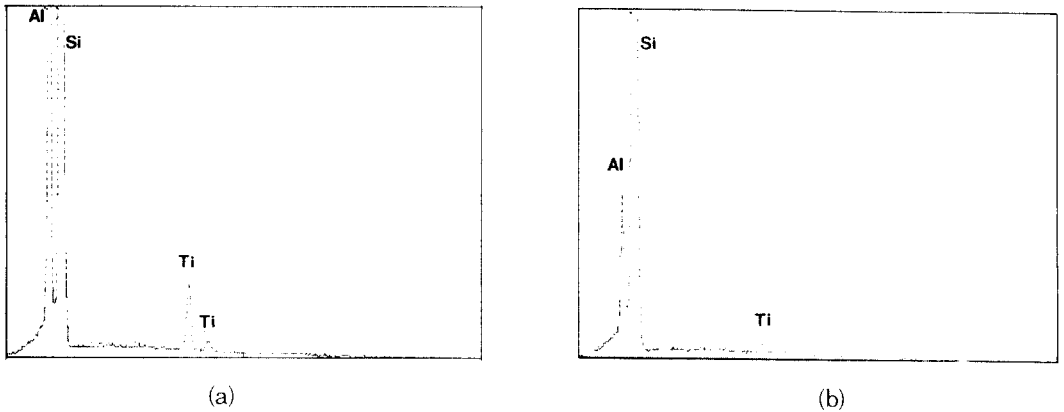


그림 12. 700℃에서 후속열처리된 시편의 표면의 EDS spectra (a)기판 부분 (b)반점 부분  
 Fig. 12. EDS spectra of (a) the substrate area and (b) the dark area in Fig. 11(d).

## IV. 결론

본 연구에서는 TiN/Ti barrier metal의 두께를 변화시키고 열처리 조건을 변화 시킴으로서 Al-based metallization 에서 TiN/Ti 구조의 diffusion barrier로서의 역할에 대하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 1) "Stuffed" barrier metal을 형성할때 흡수된 산소의 용량이 과다할 시에는 intermetallic compound는 큰 defect 밀도를 가지며, 이로 인하여 박막의 특성을 저해 시킨다. 2) 이 intermetallic compound는 확산되어 들어온 Al 과 서서히 반응하며, 일단  $TiSi_2$  층으로 Al 이 확산 되었을 때에는 Al-Si 화합물을 형성하여 실리콘 기판대로 침투 한다. 3) Failure Temperature는 "stuffed" barrier metal의 형성온도와 박막의 두께에 의존한다. 4) 기존의 TiN/Ti diffusion barrier 후속열처리에 따른 차이점은 TiN/Ti 사이의 계면에 약 90Å 정도의 amorphous layer 가 새롭게 형성된다는 것이다. 이 층은 TiN 및 Ti이 포함하고있던 산소원자, Ti 그리고 Si에 의한 혼합물로서 여겨진다. 이 층에 대한 자세한 연구가 좀 더 필요할 것이며, 기존의 결과와는 달리 Al spike가 700℃의 후속 열처리 온도 까지

전혀 발견되지 않은 것은 새롭게 형성된 intermetallic compound 가 Al에 대한 보다 효율적인 diffusion barrier로서 작용하는 것이라고 믿어진다.

## 參考文獻

- [1] I. Suni and M. Blomberg, "Performance of TiN in Al-Ti metallization schemes for intergrated circuits", *J. Vac. Sci. Technol.* A3(6), 2333(1985)
- [2] T. Maeda and T. Nakayama. *IEEE Trans. Electron Devices*, vol ED-34, 599

- (1987)
- [3] M. Wittmer, *J. Appl. Phys.* 53(2), 1007 (1982)
- [4] C. Y. Ting, *J. Vac. Sci. Technol.* 21, 14(1982)
- [5] M. Nicolet, in *Tungster and other Refractory Metals for Very Large Scale Integration Applications II*, edited by E. K. Broadbent (MRS, Pittsburg), 19 (1987)
- [6] 유성룡, 오원웅, 최진석, 백수현, 오재응, 전자공학회 추계 종합 학술 대회 논문집, 353 (1991)
- [7] W. Lur and L. Cohen, *Appl. Phys. Lett.* 54, 1217(1989)
- [8] I. Suni and M. Blomberg, "Performance of TiN in Al-Ti metallization schemes for intergrated circuits", *J. Vac. Sci. Technol.* A3(6), 2333(1985)
- [9] W. Lur and L. J. Chen, "Growth kinetics of amorphous interlayer founded by interdiffusion of polycrystalline Ti thin-film and single-crystal silicon," *Appl. Phys. Lett.* 54, 1217(1989)
- [10] D. S. Willams and H. Hoffman, "Diffusion barrier properties of Ti/TiN investigated by TEM," *J. Appl. Phys.* 68, 2127(1990)
- [11] A. Cros, C. Pirri, and J. Derrien, *Surfau Science* 152/153, 1113(1985)
- [12] M. Nicolet, in *Tungster and other Refractory Metals for Very Large Scale Integration Applications II*, edited by E. K. Broadbent (MRS, Pittsburg), 19 (1987)

著 者 紹 介



申斗湜(正會員)

1969年 3月 1日生. 1992年 한양대학교 전자공학과 졸업. 1992年 3月 ~ 현재 한양대학교 전자공학과 석사과정 재학중. 주요관심분야는 초고속소자제작 및 VLSI 공정 기술 개발 등임.

柳星龍(正會員)

현재 우진 계측 기술연구소 연구원

崔珍奭(正會員)

현재 삼성반도체 연구소 선임 연구원

吳在應(正會員)

1959年 9月 19日生. 1981年 2月 한양대학교 전자공학과 졸업. 1984年 University of nebraska 전기공학 석사 및 박사학위 취득. 1987年 부터 1989年 까지 University of Michigan의 Center for High Frequency Microelectronics에서 Assistant Research Professor로서 초고속 및 광 소자 제작을 위한 Molecular beam epitaxy 연구. 현재 한양대학교 전자공학과 조교수 재임. 주관심분야는 초고속 화합물소자 결정성장 및 공정기술 개발. VLSI 공정 기술 개발. 초고속집적회로 설계 및 제작기술 개발 등임.

白壽鉉(正會員) 第 28卷 A編 第 10號 參照

현재 한양대학교 재료공학과 교수

李相忍(正會員)

현재 삼성반도체 연구소 선임연구원

李亭圭(正會員)

현재 삼성반도체 기흥연구소

李鐘吉(正會員)

현재 삼성반도체 연구소 상무이사