

## 급속열처리에 의한 MOCVD-Cu/TiN/Si 구조의 후열처리 특성

김윤태 · 전치훈 · 백종태 · 김대룡\* · 유형준

한국전자통신연구소 반도체연구단, \*경북대학교 공과대학 금속공학과  
(1996년 9월 25일 접수)

## Effects of post-annealing on the characteristics of MOCVD -Cu/TiN/Si structures by the rapid thermal process

Youn Tae Kim, Chi-Hoon Jun, Jong Tae Baek,  
Dai-Ryong Kim\* and Hyung Joun Yoo

Semiconductor Div., ETRI, P.O.Box 106 Yusong, Taejeon, 305-600 KOREA

\*Dept. of Metallurgical Eng., Kyungpook National University, Taegu, 702-701 KOREA

(Received September 25, 1996)

**요 약** - 급속열처리에 따른 (hfac)Cu(VTMS) 구리원으로 증착한 구리 박막의 특성개선 효과와 TiN 층의 확산방지 특성의 변화를 고찰하였다. 구리 박막의 특성 변화는 열처리 시간보다 열처리 온도의 변화에 더 민감하며, 후열처리에 의해 Cu/TiN 구조의 전기적 특성과 더불어 미세구조 변화가 뚜렷하게 나타났다. 400°C 이상에서 변저항의 증가가 시작되어 600°C 이상에서 구리와 TiN의 상호 반응과 구리박막 표면에서의 산화물 형성이 관찰되었다. 후열처리에 의한 결정립 성장은 (111) 배향을 나타내었고, 500°C 에서 결정립의 성장이 가장 활발하게 나타났다. MOCVD-Cu/PVD-TiN 구조에서 TiN 층의 확산방지 특성을 충분히 유지시키면서 구리 박막의 전기적 특성을 개선시킬 수 있는 열처리 공정 온도는 400°C 정도가 적절한 것으로 판단되었다.

**Abstract** - Effects of rapid thermal annealing on the characteristics of Cu films deposited from the (hfac)Cu(VTMS) precursor and on the barrier properties of TiN layers were studied. By the post-annealing, the electrical characteristics of Cu/TiN and the microstructures of Cu films were significantly changed. The properties of Cu films were more sensitive to the annealing temperature than the annealing time. Sheet resistance started to increase above 400°C, and the interreaction between Cu and Ti and the oxidation of Cu layer were observed above 600°C. The grain growth of Cu with the (111) preferred orientation was found to be most pronounced at 500°C. It revealed that the optimum annealing conditions for MOCVD-Cu/PVD-TiN structures to enhance the electrical characteristics without degradation of TiN barriers were in the range of 400°C.

### 1. 서 론

반도체 소자의 미세화, 고집적화에 따른 금속배선 공정은 우수한 특성의 확산방지막을 요구하고 있다. 특히, 낮은 비저항과 양호한 전자이주 특성에 의해 향후 알루미늄 배선을 대체할 유력한 배선금속으로 예견되는 구리의 경우 비교적 낮은 온도에서도 하부층인 실리콘 또는 확산방지막 등과 반응을 시작하는 바, 상호확산 및 계면반응을 억제할 수 있는 우수한 특성의 확산방지막

개발이 요구되어 왔다[1, 2]. 현재까지 구리 배선공정용 확산방지막으로는 TiN, TaN, WN 등의 내화금속 질화물들이 주로 거론되어 왔고 비정질의 삼원계 (ternary) 화합물의 응용이 시도되고 있으나[3-5], 구리의 활발한 반응성과 빠른 확산에 견딜 수 있는 확산방지 특성과 증착시의 단차피복 특성의 확보측면에서 확실한 물질로 대두되는 것은 아직 없다.

더욱이, 구리배선공정의 경우 증착 후의 후열처리가 필수적으로 요구된다. 즉, 스퍼터링에 의한 구리증착의

경우는 미세패턴의 매립을 위해 부가적인 열처리 공정이 필수적이고, 기상화학증착공정에 의한 경우는 박막의 특성개선 및 morphology 향상을 위한 후열처리 공정이 요구되는 등 구리의 저항율을 비롯한 특성이 후열처리에 의해 많은 변화를 일으키는 것으로 보고되고 있다 [6-8]. 그러나, 구리의 확산은 낮은 온도에서도 쉽게 일어나며, 확산방지막이 없을 경우 200°C 정도부터 실리콘과 반응을 시작하는 것으로 알려져 있다 [9, 10]. 따라서, 구리배선 금속을 위한 확산방지막은 구리원자의 표면확산 증진 및 결정립 성장 등에 의한 박막 자체의 특성개선을 위한 후열처리에서 하부층과의 상호반응을 방지할 수 있어야 한다. 따라서, 하부층으로 증착한 확산방지막이 그 특성을 잃지 않는 공정조건의 범위에서 수행되어야 하기 때문에 이를 위한 정확한 열처리 조건의 process window의 확립이 요구된다.

본 연구에서는 열적 안정성과 우수한 확산 방지 특성 및 낮은 전기비저항 특성을 가져 확산방지막, 접착증진층 및 식각저지층 (etch stop layer) 으로 널리 사용되고 있는 TiN의 구리 후열처리 조건의 변화에 따른 확산방지 특성변화와 MOCVD에 의해 증착한 구리박막의 특성개선 효과의 관계를 고찰하였다. 이에 의해 Cu/TiN 구조에서 TiN 층의 확산방지 특성을 유지시키면서 구리박막의 특성을 개선시킬 수 있는 열처리 공정조건을 제시하였고, 이와 함께 후열처리에 의한 구리박막의 특성개선 효과를 분석 하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에서 사용한 기판은 전기비저항이 6-9 Ω-cm인 P형 <100> 직경 6인치의 실리콘 웨이퍼이다. 기판은 먼저 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 4:1인 혼합용액에서 110°C, 10분간 세척하고 탈이온수로 5분 동안 세정하여 표면의 유기물과 불순물을 제거하였다. 그 다음 HF:H<sub>2</sub>O가 1:100인 DHF 용액에서 23°C, 60-90 초간 담그어 표면에 존재하는 자연산화막을 제거한 후 10분간의 탈이온수 세정 및 회전 건조기로 말려 기본 시편으로 사용하였다. TiN의 증착전에 실리콘 표면의 불순물 제거를 위해 RF 스퍼터링을 수행하여 불순물의 잔류에 의한 TiN/Si 계면특성의 열화를 방지하였다. TiN의 스퍼터 증착은 Endura 5500 (Applied Materials사)을 사용하였는데, base 압력이 10<sup>-8</sup> Torr이며 아르곤과 질소 분위기하 공정압력 2.5 mTorr, 출력 6.5 KW, 기판온도 400°C인 조건에서 증착율 2.77

Å/sec로 1000 Å 증착하였다. 이때 증착된 TiN의 면저항값은 8.07 Ω/sq. 이며 7.38%의 3σ variation을 나타내었다.

구리박막은 순도 99.999%의 (hfac)Cu(VTMS) 구리원자 장입된 bubbler를 40°C로 가열하고 500 sccm의 아르곤 운반기체를 온벽형 화학증착장치에 도입하여 증착하였다. 실험에 사용된 구리박막은 기판온도 200°C, 증착율 210 Å/min의 조건에서 8500 Å 두께로 증착되었으며 전기비저항은 2.16 μΩ-cm이다. Cu/TiN 시편의 열처리는 HeatPulse 급속열처리 시스템 (AG Associate사)의 단일 반응로를 사용하여 2 slm 아르곤 분위기하에서 수행하였으며, 반응로내의 산소 등의 영향을 최소화하기 위해 시편의 장입 및 공정 완료 후 반응로를 각각 5분씩 질소로 purge하였다.

후열처리 조건에 따른 Cu/TiN 구조의 면저항값의 변화는 4 탐침기로 측정하였고, 구리 증착층의 표면 미세구조 변화는 주사전자현미경과 반사율의 측정으로 관찰하였다. 또한, 적층시편의 결정구조 변화는 XRD로 조사하였다.

## 3. 결과 및 논의

### 3.1 전기적 특성

후열처리에 의한 Cu/TiN 구조의 전기적 특성과 TiN 층의 확산방지 특성을 조사하기 위해 Cu/TiN 구조의 열처리에 의한 면저항값의 변화를 고찰하였다. 일반적으로 온도의 상승에 따라 Cu/TiN 과 TiN/Si 계면에서의 상호확산이 활발히 일어나 CuTi<sub>2</sub> 등의 Cu-Ti 화합물이 형성되게 되고, 600°C 이상의 열처리에 의해서는 구리층 하부에 증착한 확산방지막의 파괴에 의해 Cu<sub>2</sub>Si 등의 구리 실리사이드가 형성되는 것으로 보고되고 있다 [11, 12]. Fig. 1은 본 연구에서 수행한 급속열처리에 의한 Cu/TiN/Si 구조의 면저항 변화를 나타내고 있다. 모든 온도범위에서 초기의 면저항 감소 영역과 열처리의 진행에 따라 면저항이 다시 증가하는 영역을 나타내었다. 즉, 400°C 이하의 영역에서는 열처리 시간이 경과함에 따라 면저항 감소율이 매우 낮은 값을 보이고, 30-60초 이후에 점진적인 증가를 나타내고 있다. 한편, 600°C 이상의 고온 공정에서는 매우 짧은 시간의 열처리 영역에서만 면저항의 감소가 나타났다. 즉, 600°C 공정의 경우 20초 열처리에서 최소값을 나타내고, 750°C 공정의 경우 5초 이내의 짧은 시간의 열처리에서만 면저항의 감소를 나타낼 뿐 그 이후의 공정에서는 급격한

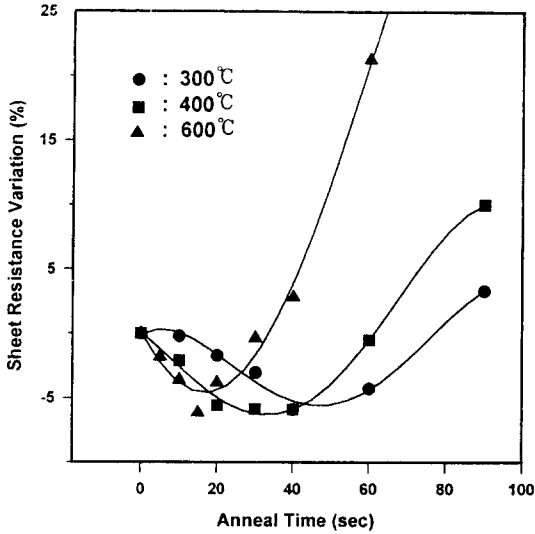


Fig. 1. Sheet resistance change of the Cu/TiN/Si multilayer as a function of annealing time.

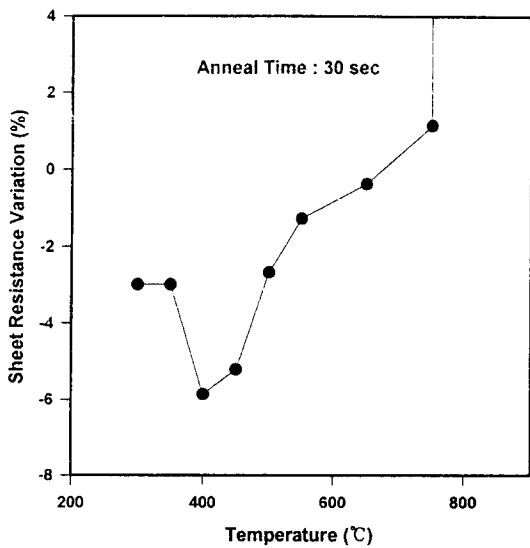


Fig. 2. Sheet resistance change of the Cu/TiN/Si multilayer as a function of annealing temperature for 30 s.

증가를 나타내었다. 특히, 750°C 이상의 공정에서는 800-1000배 정도의 면저항값의 증가를 보였다. 이러한 결과로 보아 구리 결정립의 증가 등에 의한 박막특성의 개선은 열처리 온도의 증가에 따라 매우 짧은 시간내에 급속히 일어남을 알 수 있고, 확산방지막의 열화 및 계면에서의 화합물 형성도 급속한 속도로 진행됨을 알 수 있다.

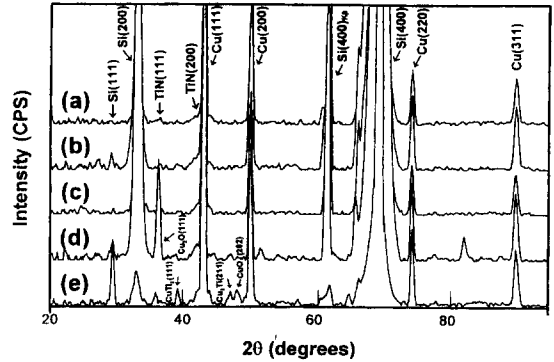


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of Cu/TiN/Si multilayers annealed at various temperatures for 30 s: (a) as-deposited, (b) 300°C, (c) 400°C, (d) 500°C, and (e) 650°C.

Fig. 2는 Cu/TiN/Si 구조의 면저항 변화를 급속열처리에 의한 후열처리 온도에 따라 나타내었다. 30초 공정의 경우, 400°C 부근까지 면저항의 감소가 나타났고 열처리 온도가 상승됨에 따라 면저항이 점진적으로 증가하였다. 특히, 750°C 이상의 열처리에 의해 면저항의 breakdown 현상을 관찰할 수 있었다. 여기에서 초기의 면저항 감소는 열처리에 의한 구리 결정립 크기의 증가 등에 의한 구리박막 자체의 특성개선에 의한 것이며, 400°C 이상에서의 면저항 증가는 후열처리 온도의 상승에 따른 구리박막 표면에서의 Cu<sub>2</sub>O, Cu/TiN 및 TiN/Si 계면에서의 상호확산과 계면반응에 의한 높은 비저항을 갖는 화합물 생성에 따른 효과가 구리박막 자체의 특성개선에 의한 전기적 특성 개선 효과보다 더 우세한 것에 기인한 것으로 보인다. 한편, 750°C 이상의 열처리에 의한 면저항의 breakdown 현상은 확산방지막의 파괴에 의해 상부층인 구리와 하부의 실리콘 사이에 상호확산이 일어나고 이들의 반응에 의해 구리 실리사이드 등의 화합물을 형성한 것에 기인된 것으로 보인다.

### 3.2 결정구조

Fig. 3은 Cu/TiN/Si 구조의 후열처리에 의한 XRD 측정 결과를 나타내고 있다. 열처리 온도의 증가에 따라 Cu<sub>2</sub>O를 비롯한 구리 산화물의 생성이 점차 활발하게 일어나고, 계면에서의 반응도 점차 활발해져 Cu/TiN 계면에서의 CuTi<sub>3</sub> 등의 형성이 확인되었다. 이러한 현상은 500°C 이상의 열처리에 의해 더욱 뚜렷하게 나타났다.

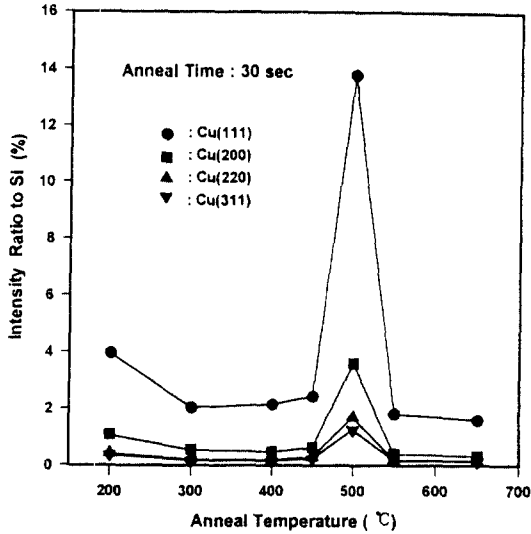


Fig. 4. X-ray intensity ratio of Cu peaks to the Si(400) peak for the Cu/TiN/Si multilayer as a function of annealing temperature for 30 s.

Fig. 4는 열처리에 의한 구리 회절선의 강도 변화를 열처리 온도에 따라 나타낸 것이다. 열처리 온도의 증가에 따라 저온영역에서 회절강도가 약간 감소되고 이후에 점차 증대되어 500°C 영역에서 최대값을 나타내고 있다. 초기의 열처리에 의한 회절강도의 감소는 구리박막의 조밀화 (densification)에 의한 것으로 보이고, 열처리 온도의 상승에 의해 결정립 성장이 활발히 일어나 500°C까지 회절 강도의 증가가 지속되는 것으로 확인되었다. 그리고, 열처리 후의 구리 회절선은 특히 Cu(111) 방향으로 강하게 형성되었다. 한편, 500°C 이상의 열처리에 의해 구리의 회절강도가 다시 급격한 감소를 나타내는데 이는 과도한 열처리에 의해 구리의 표면이 Cu<sub>2</sub>O 등의 산화물로 변화되고, Cu-Ti의 반응에 의한 화합물의 형성에 의한 것으로 보인다. 이러한 현상은 다음의 SEM 관찰결과에서도 확인되었다.

Fig. 5는 300°C와 400°C 후열처리에 의한 구리 회절강도의 변화를 열처리 시간의 변화에 따라 나타내고 있다. 90초 후열처리한 Cu/TiN/Si 구조의 XRD 측정결과 Cu와 TiN의 회절선만 나타났고, 다른 생성물에 의한 피크가 관찰되지 않아 400°C 이하의 열처리에서는 Cu 표면과 계면에서의 화합물의 형성없이 구리의 결정립의 성장만이 일어남을 보여 주었다. 열처리 시간의 증가에 따라 회절강도가 뚜렷하게 증가되었고, 특히 열처리에 의해 (111) 배향성의 결정립 성장이 주로 진행됨을 알 수 있다.

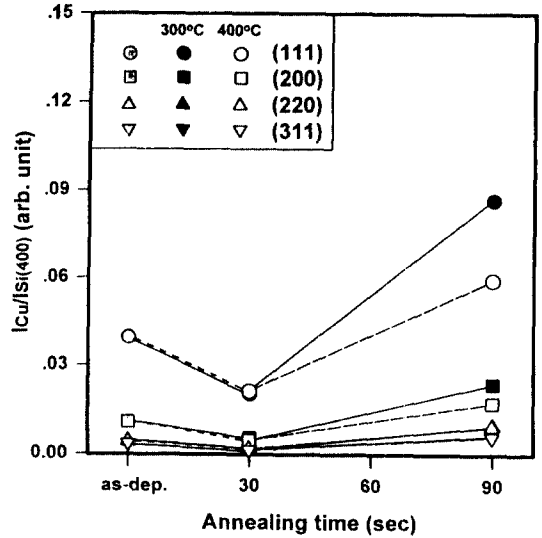
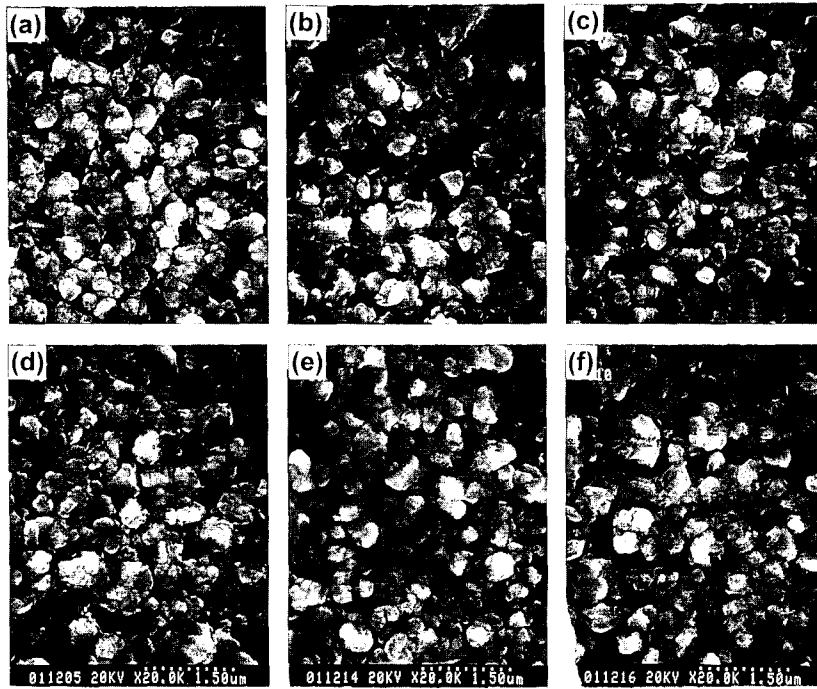


Fig. 5. X-ray intensity ratio of Cu peaks to the Si(400) peak for the Cu/TiN/Si multilayer as a function of annealing time at 300°C and 400°C

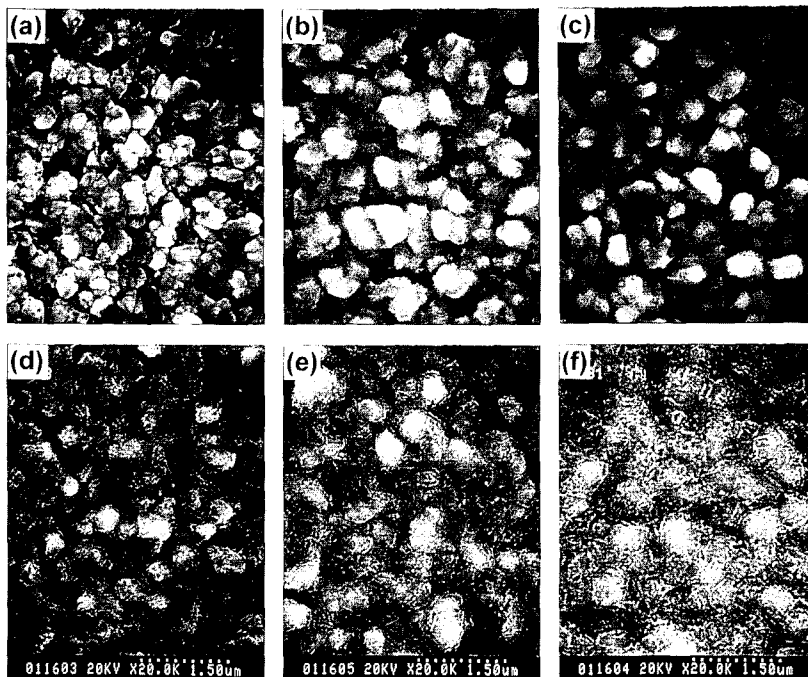
### 3.3 미세구조

Fig. 6에서 Fig. 9는 300°C-850°C에서 급속열처리 시간에 따른 구리박막 표면의 SEM 관찰결과를 나타내고 있다. Fig. 6의 300°C 공정의 경우 열처리 시간의 경과에 따라 결정립 크기 증가가 매우 느리게 일어나고, 표면에 다른 형태의 화합물 생성이 관찰되지 않았다. Fig. 7의 400°C 공정의 경우 30초 공정까지는 초기 증착 상태의 구리 구조를 유지하면서 결정립 크기만 증대되고, 40초 이후의 공정에서는 결정립간의 응집이 활발히 일어나 구리박막 표면의 형태가 서서히 변화되고 있다. 그러나 이 경우도 구리의 구조를 완전히 잃는 것이 아니고 morphology의 변화만 일어나는 것으로 관찰되는 바, 이는 앞서의 XRD 결과로 부터 산화물 등의 다른 형태의 화합물이 발견되지 않은 것과 잘 일치한다. 한편, Fig. 8의 650°C 공정의 경우 20초 에서부터 미립 형태의 반응물이 표면에 생성되고 있는데, 이는 XRD 분석에서도 확인된 구리의 산화물, 즉 CuO와 Cu<sub>2</sub>O의 형성에 의한 것으로 예측된다. Fig. 9의 850°C 공정의 경우는 5초 이상의 열처리에서 미세한 반응물이 표면에 생성되고 있어, 고온의 열처리에 의해 구리의 결정립 성장이 매우 짧은 시간에 순간적으로 발생됨을 알 수 있다.

Fig. 10은 열처리 시간을 30초로 고정된 경우의 온도 변화에 따른 박막표면 변화를 SEM으로 관찰한 것이다. 500°C 공정까지는 구리 결정립의 형태가 유지되면서 그



**Fig. 6.** SEM micrographs of copper films annealed at 300°C for various periods: (a) as-deposited, (b) 10 s, (c) 20 s, (d) 30 s, (e) 60 s, and (f) 90 s.



**Fig. 7.** SEM micrographs of copper films annealed at 400°C for various periods: (a) as-deposited, (b) 10 s, (c) 30 s, (d) 40 s, (e) 60 s, and (f) 90 s.

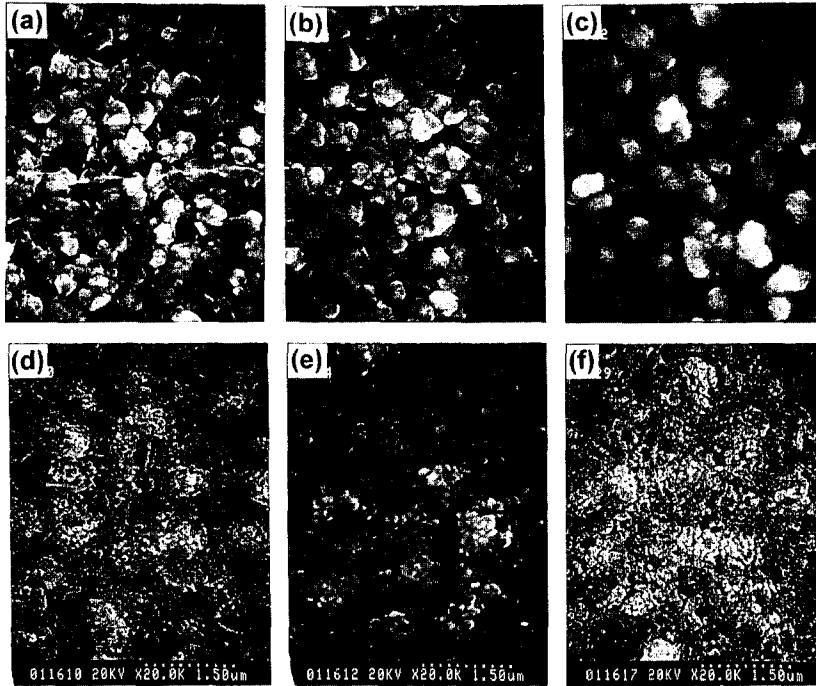


Fig. 8. SEM micrographs of copper films annealed at 650°C for various periods: (a) as-deposited, (b) 5 s, (c) 10 s, (d) 20 s, (e) 30 s, and (f) 90 s.

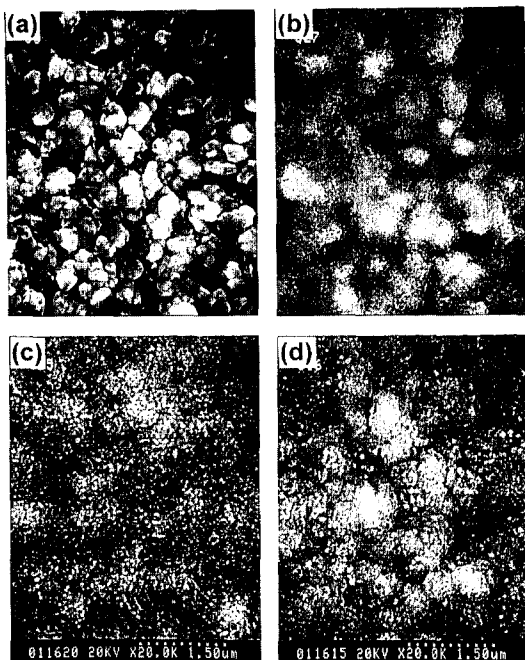


Fig. 9. SEM micrographs of copper films annealed at 850°C for various periods: (a) as-deposited, (b) 5 s, (c) 15 s, and (d) 30 s.

크기 증가와 응집이 이루어지고 있으나, 그 이상의 온도에서는 산화물 등이 표면에 형성되어 박막 morphology가 완전히 변화됨을 보여주고 있다.

### 3.4 반사율

Fig. 11은 열처리에 의한 구리박막 표면의 Si에 대한 상대반사율 변화를 나타낸 것이다. 구리의 열처리 결과 10초 공정에서는 반사율 변화가 거의 나타나지 않았고, 20-30초 공정의 경우는 500°C 이상의 공정온도에서 급격한 감소를 나타내었다. 이러한 현상으로 보아 열처리 온도 500°C까지는 구리의 특성이 유지되면서 결정립의 성장과 응집이 이루어지고, 그 이상의 온도에서는 Cu<sub>2</sub>O 등이 표면에 부분적으로 생성되기 시작하고 하부의 Cu-TiN 계면에서의 반응도 시작되어 600-700°C 온도영역까지 표면의 거칠기는 계속 악화되는 것으로 판단된다. 그러나, 750°C 이상의 고온 영역에서는 반사율이 다시 개선되고 있는데, 이는 구리박막 표면에 부분적으로 생성되었던 구리 산화물 등의 화합물이 박막의 표면 전체에 걸쳐 생성 및 성장됨에 따라 표면의 거칠기가 개선된 것에 의한 것으로 보인다.

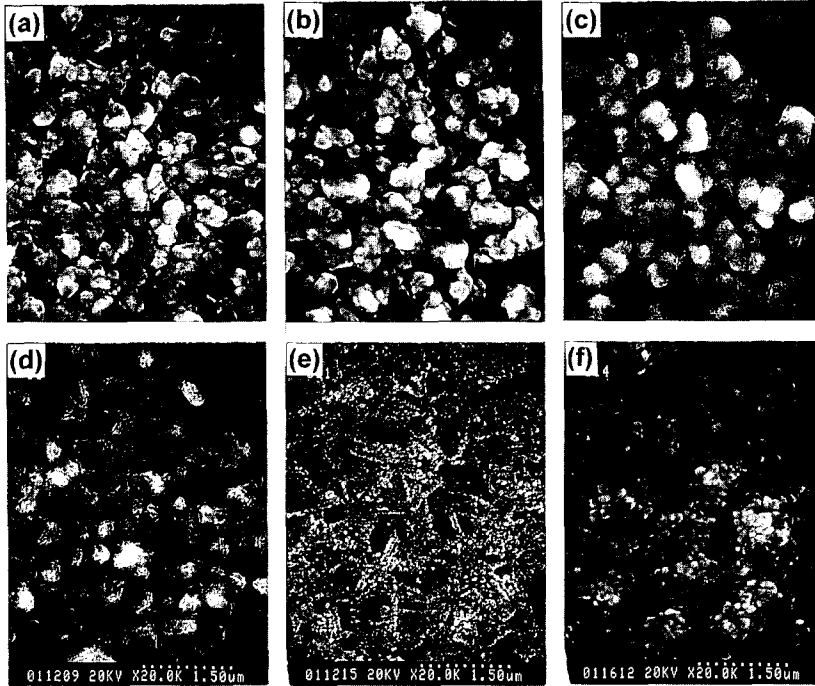


Fig. 10. SEM micrographs of copper films annealed at various temperatures for 30 s: (a) as-deposited, (b) 350°C, (c) 450°C, (d) 500°C, (e) 550°C, and (f) 650°C.

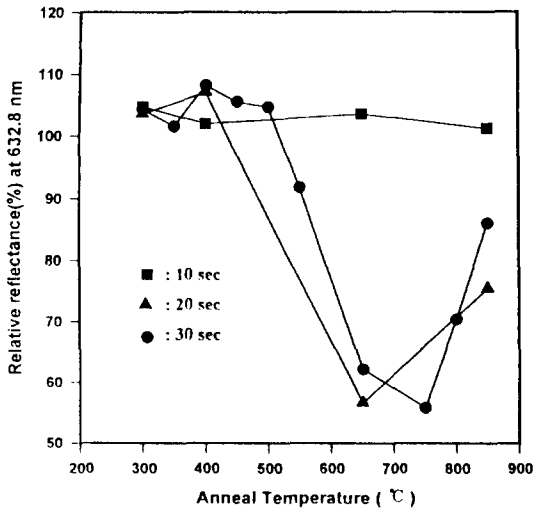


Fig. 11. Effects of annealing temperature and time on relative reflectance of Cu/TiN/Si. Reflectance was calibrated against an as-deposited copper film.

#### 4. 결 론

MOCVD-Cu/PVD-TiN/Si 구조의 후열처리 조건 변화에 따른 특성과 구리박막의 특성 변화의 관계를 고찰하

였다. 상기의 결과로 보아 구리 박막의 특성은 열처리 온도에 매우 민감하며, 후열처리에 의해 Cu/TiN 구조의 전기적 특성과 더불어 미세구조 변화가 뚜렷하게 관찰되었다. 400°C 이상의 온도에서 면저항의 증가가 시작되고 특히, 600°C 이상의 고온영역에서 Cu와 TiN 간의 상호반응과 구리박막 표면에서의 산화물 형성이 관찰되었다. 후열처리에 의한 결정립 성장(111) 배향을 나타내었고, 500°C 열처리에 의해 결정립의 성장이 가장 활발하게 나타났다. 결론적으로, MOCVD-Cu/ PVD-TiN 구조에서 화학증착된 구리박막의 특성을 개선시킬 수 있는 열처리 공정조건은 500°C, 30초 정도로 분석되었으나, 하부층에서의 TiN 층의 확산방지 특성을 충분히 유지시키면서 전기적 특성을 개선시킬 수 있는 공정 온도는 400°C 정도가 적정한 것으로 판단되었다.

#### 감사의 글

본 연구는 정보통신부, 통상산업부, 과학기술처에서 공동으로 실시한 차세대 반도체 선행기초기술 연구사업의 일환으로 수행되었습니다.

### 참고문헌

1. S.P. Murarka, *J. Vac. Sci. Technol.* **B2**, 693 (1984).
2. M. Witter, *J. Vac. Sci. Technol.* **A2**, 273 (1984).
3. Y.T. Kim, C.H. Jun, J.T. Baek, J.H. Lee and H.J. Yoo, *J. Vac. Sci. Technol.* **A14(6)**, 3245 (1996).
4. E. Kolawa, P.J. Pokela, J.S. Reid, J.S. Chen, R.P. Ruiz, and M.-A. Nicolet, *IEEE. Electron Device Lett.* **12**, 321 (1991).
5. J.S. Reid, X. Sun, E. Kolawa, and M.-A. Nicolet, *IEEE. Electron Device Lett.* **15**, 298 (1994).
6. D.S. Gardner, T.A. Marieb, I.J. Yang, P.A. Flinn, and D.B. Fraser, *AVS Proc.*, 208 (1995).
7. C.Y. Mak, S. Nakahara, Y. Okinaka, H.S. Trap, and J.A. Taylor, *J. Electrochem. Soc.* **140**, 2363 (1993).
8. H.D. Merchant, *J. Electron. Mater.* **22**, 631 (1993).
9. T. Chang, W. Wang, L. Wang, J. Hwang, and F. Huang, *J. Appl. Phys.* **75**, 7847 (1994).
10. M.O. Aboelfotoh, and L. Krusin-Elbaum, *J. Appl. Phys.* **70**, 3382 (1991).
11. A. Cros, M.O. Aboelfotoh, and K.N. Tu, *J. Appl. Phys.* **67**, 3328 (1990).
12. J. Li, Y. S-Diamond, J.W. Mayer, and E.G. Colgan, *VMIC Proc.*, 153 (1991).