

## Cu(Mg) alloy 금속배선에 의한 TiN 확산방지막의 특성개선

박상기 · 조범석 · 조흥렬 · 양희정 · 이원희 · 이재갑\*

국민대학교 금속재료공학부  
(논문접수일 : 2000년 7월 18일)

### A study on the improvement of TiN diffusion barrier properties using Cu(Mg) alloy

Sanggee Park, Beomseok Cho, Heunglyul Cho, Heejung Yang, Wonhee Lee, Jaegab Lee\*

*School of Metallurgical and Materials Engineering, kookmin University*

(Received July 18, 2000)

#### 요 약

본 연구에서는 Mg을 첨가한 Cu-alloy에 의해 TiN의 확산방지능력을 향상시키고자 하였다. Cu(Mg) 박막은 대기노출시킨 TiN박막위에 증착되었으며 열처리시 Cu 박막내의 Mg은 TiN의 표면에 있는 산소와 반응하여 매우 얇은(~100 Å) MgO를 형성하게 되고 MgO에 의해 TiN의 확산방지능력은 Cu(4.5 at.%Mg)의 경우 800°C까지 향상됨을 알 수 있었다. 그러나 Cu(Mg) alloy는 TiN위에서 접착특성이 좋지 않기 때문에 TiN을 O<sub>2</sub> plasma 처리하였으며 O<sub>2</sub> plasma 처리후 300°C 진공열처리를 통해 접착력이 크게 향상되는 것을 알 수 있었다. 이는 O<sub>2</sub> plasma 처리에 의해 TiN 표면에 Mg과 반응할 수 있는 산소의 양이 증가하는 데 기인하며 이에따라 Mg의 계면이동이 크게 증가되어 치밀한 MgO가 형성됨을 확인하였다. 그리고 O<sub>2</sub> plasma 처리시 RF power를 증가시키면 계면으로 이동하는 Mg의 양이 오히려 감소하였고 이것은 TiN의 표면이 TiO<sub>2</sub>로 변하여 Mg과 결합할 수 있는 산소의 양이 상대적으로 감소하였기 때문인 것으로 생각된다. 또한 접착층으로서 Si을 50 Å 증착하여 접착력을 크게 향상시켰으며 Si증착에 의한 TiN의 확산방지능력은 감소되지 않는 것을 알 수 있었다.

#### Abstract

The diffusion barrier properties of TiN by using Cu(Mg) alloy film have been investigated. Cu(Mg) alloy film was deposited on air-exposed TiN film. Upon annealing, interfacial MgO of 100 Å has been formed due to the reaction of Mg with oxygen existed on the surface of TiN. Combined MgO/TiN structure prevented the interdiffusion of Cu and Si up to 800°C. To improve the adhesion of Cu(Mg) alloy film to the TiN, TiN layer was treated by O<sub>2</sub> plasma, followed by vacuum annealing at 300°C. It was found that increased oxygen on the surface of TiN film by plasma treatment enhanced segregation of Mg toward the interface, resulting in the formation of dense MgO layer. Improved adhesion characteristics have been formed through this treatment. However, increased power of O<sub>2</sub> plasma led to the formation of TiO<sub>2</sub> and decreased the Mg content to be segregated to the interface, resulting in the decrease in adhesion property. In addition, the deposition of 50 Å Si on the TiN enhanced the adhesion of Cu(Mg) alloy to TiN without deteriorating the TiN diffusion barrier characteristics.

## 1. 서 론

Cu는 낮은 전기 비저항과 우수한 EM 저항성을 가지고 있어 0.18  $\mu\text{m}$  이하의 반도체 소자의 배선재료로써 기존의 Al과 Al 합금을 대체할 것으로 기대된다 [1,2]. 그러나 Cu는 낮은 온도에서 쉽게 산화되고 [3] 산화속도가 매우 빠르며 Si과 SiO<sub>2</sub>내로의 확산 [4]이 빠르게 일어나 Si내에 deep donor level [5,6]을 형성하여 p-n 접합내에서 누설 전류를 유발함으로써 소자의 오동작의 원인이 된다. 따라서 Cu의 산화를 방지하고 Si과 SiO<sub>2</sub>내로의 확산 억제는 필수적이다.

Cu alloy 공정 [7-11]은 이러한 문제점을 해결하기 위한 연구로서 진행되어 왔고, Cu의 재료적인 문제점을 복합적으로 해결하면서 공정을 단순화시킬 수 있는 장점이 있다. 또한 TiN은 우수한 확산 방지 특성과 높은 안정성, 낮은 비저항으로 인해 현재 집적회로 금속화 공정에서 가장 널리 쓰이는 재료이다. 현재 Cu가 배선재료로 사용될 0.18  $\mu\text{m}$ 이하의 System IC 배선의 장점을 유지시키기 위해서는 저항이 높은 확산 방지막이 차지하는 공간을 최소화해야 하며 Cu의 확산을 고온까지 효과적으로 억제할 수 있는 확산방지막을 필요로 한다.

본 연구에서는 Cu(Mg) 합금 배선을 이용하여 기존의 TiN 확산방지막의 특성을 개선하고 공정을 단순화하고자 하였으며, 얇은 두께의 TiN 확산방지막을 사용하여 미세배선 구조에서의 Cu의 장점을 유지하고자 하였다. 또한, Cu(Mg) 박막의 TiN위에서의 접착특성을 조사하였으며, TiN층의 O<sub>2</sub> plasma 처리가 접착력에 미치는 영향을 살펴보고, Si 접착층을 이용하여 접착력과 TiN확산방지능력에 미치는 영향을 조사하였다.

## 2. 실험방법

Cu(Mg) alloy 박막을 DC magnetron sputtering을 이용하여 기저압력  $8 \times 10^{-7}$  Torr, 공정압력 2 m Torr, 180 W에서 증착하였다. Cu 내에 Mg 농도는 4.5 at%와 2.3 at%로 하였으며 Cu(Mg) alloy에 대한 Sputter TiN의 확산방지능력을 평가하기 위하여 TiN의 두께를 600 Å 미만으로 증착하였다. 확산방지능력은 500°C

에서 900°C까지 온도를 증가시키며 열처리 하였고 이 결과를 순수한 Cu와 비교하였다. TiN 위에서의 접착력을 향상시키기 위하여 실시한 O<sub>2</sub> plasma 처리는 ICP(Inductively Coupled Plasma) 장치에서 RF power를 300 W까지 증가시키며 실시하였다. 그리고 Si 접착층은 sputtering 장치를 이용하여 50 Å 증착하였다.

Cu(Mg) alloy 조성은 AES(Auger Electron Spectroscopy)를 이용하여 조사하였고 열처리에 따라 변하는 면저항 측정은 Four point probe를 사용하여 이루어졌다. 박막의 두께는 surface profilometer와 SEM을 이용하여 측정하였으며, 열처리에 따라 형성되는 상 및 입자크기를 XRD(X-ray diffractometer)를 이용하여 측정하였다. 또한 접착력 측정은 diamond tip을 이용한 scratch test를 사용하였다.

## 3. 결 과

### 3.1 Cu(Mg) 배선에 대한 TiN의 확산방지능력

TiN/Si 기판위에서 Cu에 Mg이 첨가되었을 때 TiN의 확산방지능력을 살펴보기 위하여 Cu(Mg)/Sputter TiN(600 Å)/Si 구조의 샘플을 600°C~900°C까지 온도를 증가시키며 진공중에서( $8 \times 10^{-6}$  Torr) 30분간 열처리하였다. 이때에 Mg의 농도는 4.5, 2.3 at%로 하였고 순수한 Cu의 결과와 비교하였다. Fig. 1은 열처리 후 면저항 변화를 나타내는 결과이다. 순수한 Cu의 경우 650°C부터 면저항이 증가하였으나 Cu

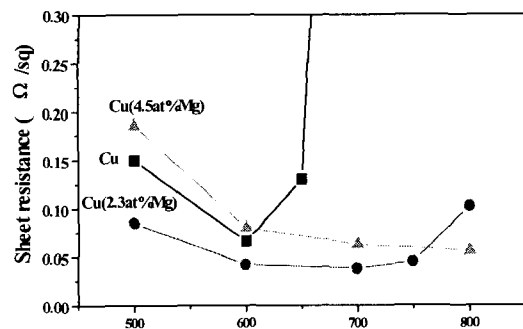


Fig. 1 Sheet resistance variation of Cu(4.5, 2.3 at.%Mg) and pure Cu films deposited on TiN(600 Å) /Si upon annealing in vacuum at various temperatures.

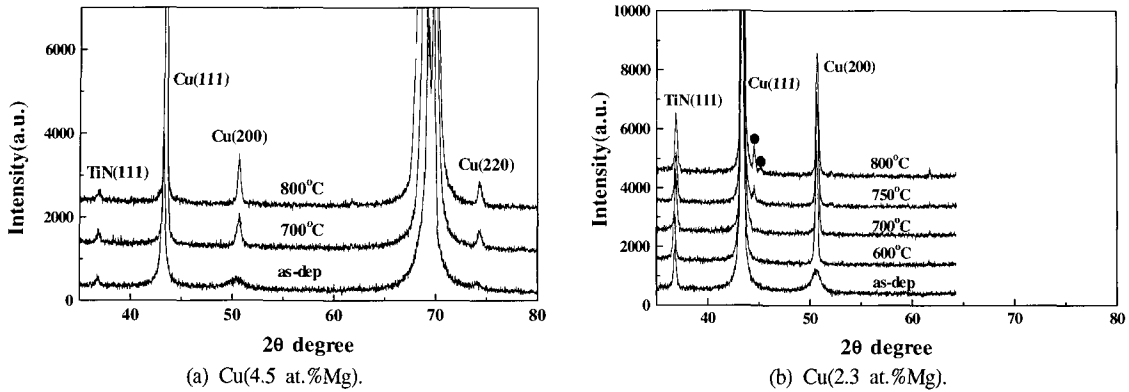


Fig. 2 XRD Patterns of Cu(Mg) on TiN/Si upon annealing in vacuum for 30 min at various temperatures.

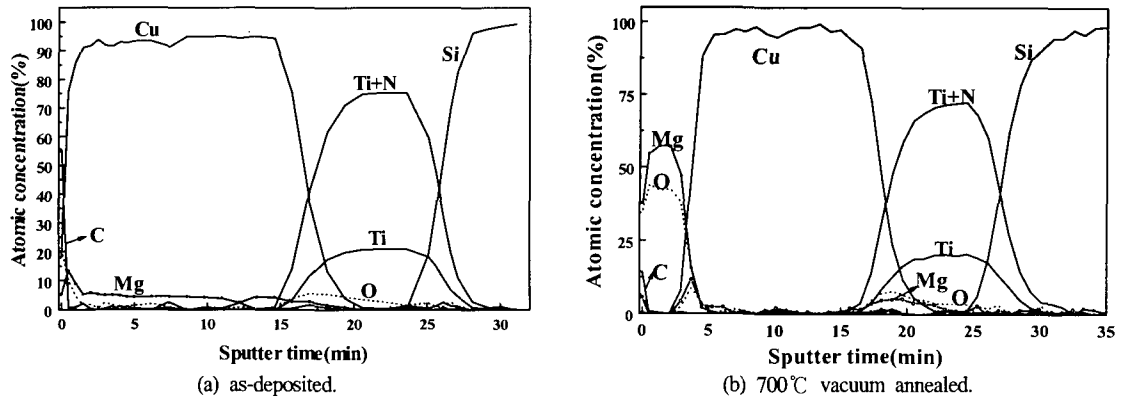


Fig. 3 AES depth profiles of Cu(4.5 at.%Mg)/TiN/Si.

(2.3 at.%Mg)은 750°C부터 증가하였으며 Cu(4.5 at.%Mg)의 경우에는 800°C까지 면저항이 감소하였다. Fig. 2는 XRD 분석결과로서 Cu(2.3 at.%Mg)의 경우는 750°C부터 Cu<sub>3</sub>Si peak가 나타났으며 Cu(4.5 at.%Mg)의 경우는 800°C에서도 Cu와 Si의 반응에 의해 형성되는 어떠한 peak도 나타나지 않았다. 이 결과로부터 Cu에 Mg이 첨가되었을 때 TiN의 확산방지능력이 향상된다는 것을 알 수 있었다. 이에 대한 원인을 살펴보기 위하여 Cu(4.5 at.%)에 대해 AES 분석을 실시한 결과, Fig. 3과 같이 박막내부의 Mg이 표면과 계면으로 확산하여 MgO를 형성하였음을 알 수 있었다. 계면에서 형성된 MgO는 TiN과 함께 확산방지막 역할을 한 것으로 판단되며 이에 따라 TiN의 확산방지 능력이 크게 향상되는 것을 알 수 있었다. Fig. 4는 Cu(4.5 at.%Mg)/Sputter TiN(400 Å)/Si 구조의 시편을 750°C에서 30분간 열처리한 후 TEM분석을 한

결과이다. 얇은 두께의 TiN층으로도 Cu(4.5 at.%Mg)와 Si 사이의 상호확산을 750°C까지 방지한 것을 알 수 있었다. Mg은 산소와의 친화력이 매우 크고 segregation 효율이 높기 때문에 TiN의 표면에 소량의 산소만 존재하게 되더라도 쉽게 MgO를 형성할 수 있으며, 또한 표면에 형성된 MgO는 Cu(Mg) 박막의 산화를 방지하는 보호막으로서의 역할을 하기 때문에 공정상에 상당히 유리할 것으로 여겨진다. Fig. 5는 TiN의 두께를 150 Å으로 감소시켰을때의 확산방지능력을 나타내는 면저항 결과이다. 순수한 Cu의 경우에는 650°C부터 면저항이 급격하게 증가하였으나 Cu(4.5 at.%Mg)의 경우에는 150 Å 두께의 TiN으로 750°C까지 Cu와 Si의 확산을 방지할 수 있음을 알 수 있었다. 이와같이 열처리중 계면에 형성된 MgO와 TiN의 이중구조 확산방지막은 상당히 우수한 확산방지 특성을 나타내는 것을 확인 할 수 있었다.

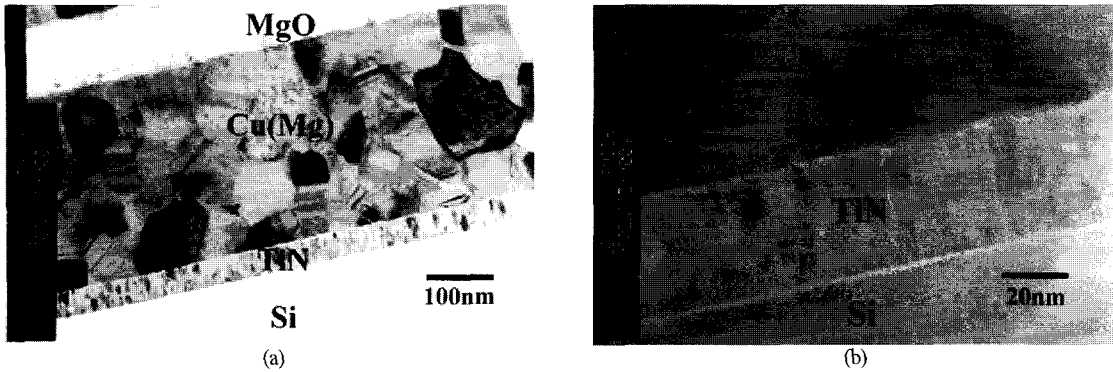


Fig. 4 Cross-sectional TEM images of Cu(4.5 at.%Mg)/TiN(400 Å)/Si annealed in vacuum at 750°C for 30 minutes ((b) was magnified from (a)).

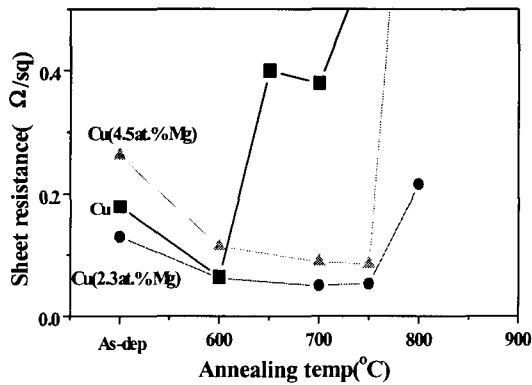


Fig. 5 Sheet resistance variation of Cu(4.5, 2.3 at.%Mg) and pure Cu on TiN(150 Å)/Si upon annealing in vacuum at various temperatures.

### 3.2 TiN위에서의 접착력

Cu는 절연물위에서 접착력이 좋지 않은 재료이다. 이러한 접착력 문제는 Cu의 공정적용을 어렵게 하고 있다. 또한 Cu는 TiN위에서도 접착력이 좋지 않기 때문에 본 연구에서는 Mg 첨가시 TiN 위에서의 접착력 변화를 살펴보았다. 접착력의 측정은 diamond tip을 이용한 scratch test를 사용하였으며 tip에 의해 긁힌 이미지와 acoustic emission을 통해 접착력을 계산하였다. Fig. 6(a)는 TiN 위에서 Cu(4.5 at.%Mg)에 대해 접착력을 측정 한 후의 이미지이다. 이때에 tip을 누르는 힘은 0에서 20 N까지 증가시켰으며 초

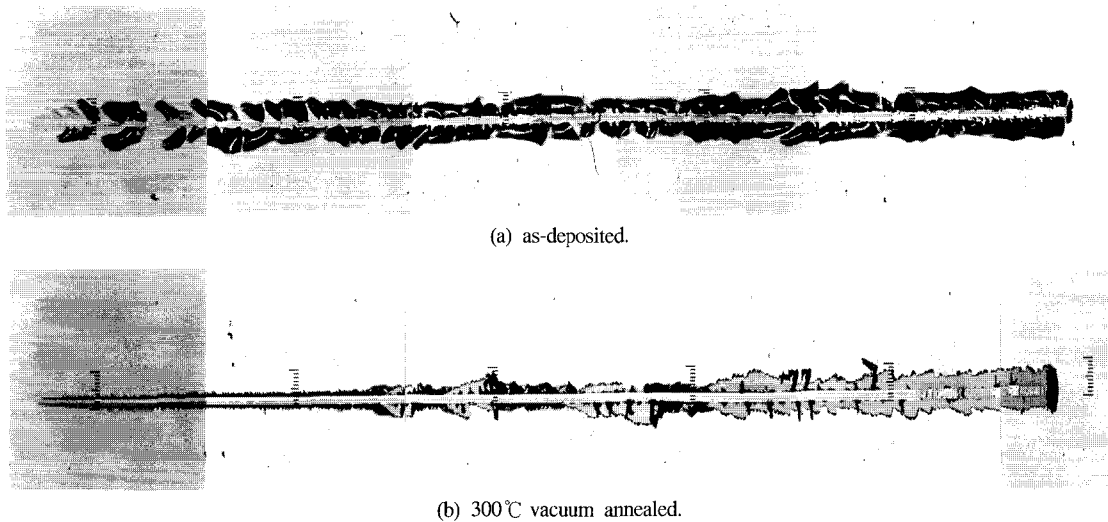


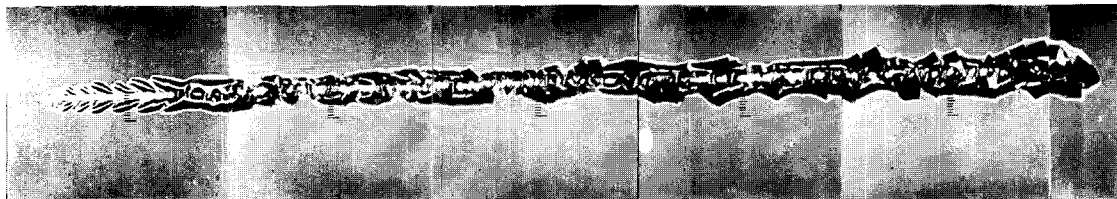
Fig. 6 Scratched images of Cu(4.5 at.%Mg)/TiN/Si.

기부터 tip 주변의 박막이 들뜨는 현상이 나타났고 이는 접착특성이 좋지 않다는 것을 의미하고 있다. 동일한 시편을 300°C 진공중에서 열처리 한 후의 접착력을 측정한 결과 Fig. 6(b)에 나타난 바와 같이 접착특성이 개선된 것을 알 수 있었다.

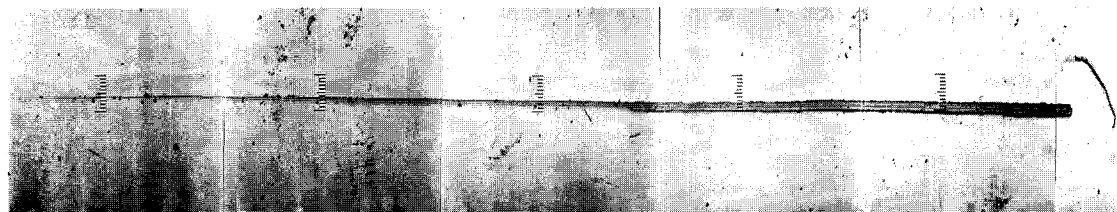
### 3.3 O<sub>2</sub> plasma 처리

본 연구에서는 접착력 향상을 위하여 TiN을 O<sub>2</sub> plasma 처리하였으며 이는 Cu 박막내에 존재하는 Mg이 산소와의 반응성이 매우 크기 때문에 TiN 표면에 Mg과 반응할 수 있는 산소의 양을 충분하게 하여 계면에서의 치밀한 MgO 형성을 촉진시키기 위해서이다. TiN의 O<sub>2</sub> plasma 처리시 기판온도는 200°C로 하였으며 RF power는 120 W와 300 W로 변화시켰으며 bias는 20 W를 인가하였다. Fig. 7(a)는 TiN을 O<sub>2</sub> plasma 처리한 후 Cu(4.5 at.%Mg)을 증착하여 접착력을 측정한 이미지로서 plasma 처리 전후의 접

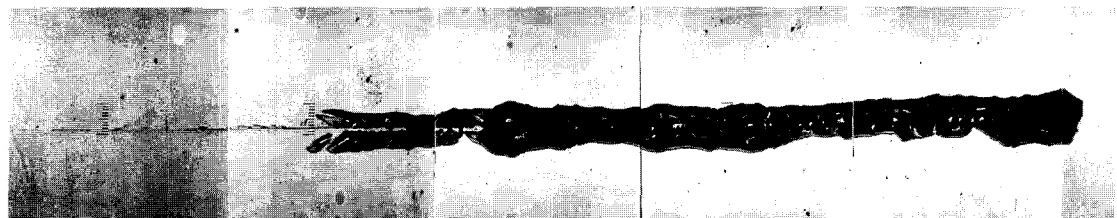
착력에 큰 변화가 없는 것을 알 수 있었다. 그러나 이 시편들을 300°C 진공중에서 열처리 한 후의 접착력은 상당히 향상된 것을 알 수 있었다.(Fig. 7(b)) 그리고 RF power를 120 W로 TiN을 O<sub>2</sub> plasma 처리하였을 때 350 W로 한 경우보다 더 좋은 접착특성을 나타내었다(Fig. 7(c)). 이에 대한 원인을 살펴보기 위하여 AES 분석을 실시한 결과, Fig. 8(a)와 같이 O<sub>2</sub> plasma 처리 후 TiN 표면에 상당히 많은 산소가 존재하고 있었으며 이에따라 계면으로 이동한 Mg의 양 또한 상당히 많은 것을 알 수 있었다. 계면으로 이동한 Mg은 O<sub>2</sub>와의 반응에 의해 치밀한 MgO를 형성함으로써 접착력이 크게 향상되는 것으로 판단된다. 그러나 RF power를 350 W로 증가시켜 O<sub>2</sub> plasma 처리한 경우에는 TiN 표면에 산소의 양은 더욱 증가하였지만 계면으로 이동하는 Mg의 양은 상대적으로 감소하였다. 이는 plasma power가 증가함으로써 TiN 표면과 산소가 반응하여 치밀하고 안정한 TiO<sub>2</sub>를 형성함으로써 열처리시 Mg과 반응할 수



(a) as-deposited Cu(4.5 at.%Mg)/O<sub>2</sub> plasma treated(200°C, 120 W(source power), 20 W(bias power)) TiN/Si.



(b) 300°C vacuum annealed Cu(4.5 at.%Mg)/O<sub>2</sub> plasma treated(200°C, 120 W(source power), 20 W(bias power)) TiN/Si.



(c) 300°C vacuum annealed Cu(4.5 at.%Mg)/O<sub>2</sub> plasma treated(350°C, 350 W(source power), 20 W(bias power)) TiN/Si

Fig. 7 Scratched images of Cu(4.5 at.%Mg)/TiN/Si.

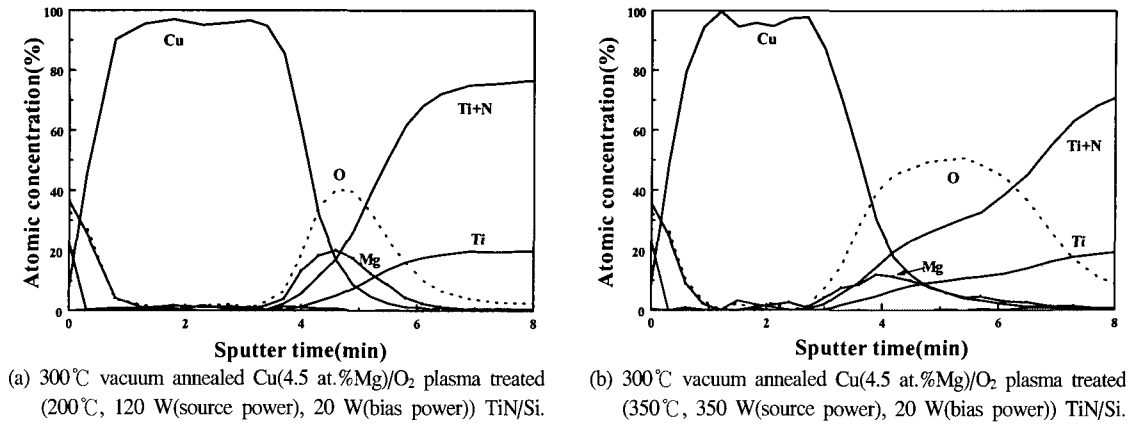


Fig. 8 AES depth profiles of Cu(4.5 at.%Mg)/TiN/Si.

있는 산소의 양은 상대적으로 줄어들고 이에 따른 Mg의 계면이동이 감소하여 접착력 향상에는 큰 영향을 주지 못하는 것으로 판단된다.(Fig. 8(b))

### 3.4 Si 접착층

TiN위에서 Cu(Mg) alloy의 접착력 향상을 위하여 TiN위에 접착층으로서 Sputter Si을 50 Å 증착하였으며 이는 Cu와 Si의 반응성이 크기 때문에 계면에서의 Cu<sub>3</sub>Si 형성을 유도하기 위해서이다. Fig. 9(a)는

Cu(4.5 at.%Mg)/Si/TiN/Si구조에서의 접착력 측정후 이미지로서 접착력이 상당히 향상된 것을 알 수 있었다. 그리고 동일한 시편의 300°C 열처리 후에는 critical load가 20N이상의 접착특성을 나타내고 있었으며(Fig. 9(b)) 이는 계면에서의 반응성이 증가한 것에 기인하는 것으로 여겨진다. 또한 Si 접착층에 의한 TiN의 확산방지능력 변화를 살펴본 결과, Fig. 10과 같이 800°C까지 TiN의 확산방지능력이 유지되었으며, 이는 Si층에 의한 TiN의 확산방지능력은 감소하지 않는다는 것을 보여주고 있다.

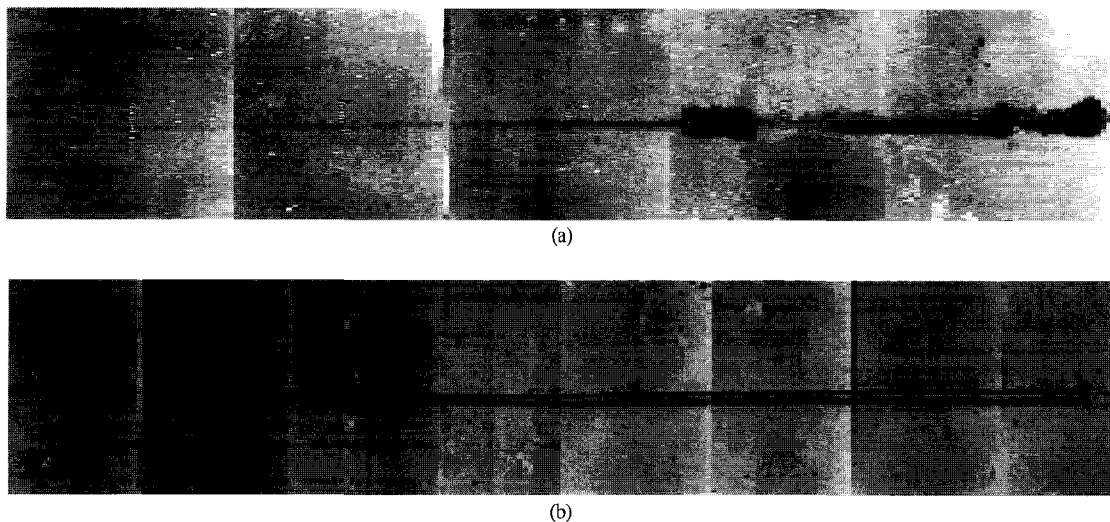


Fig. 9 Scratched images of (a) as-deposited Cu(4.5 at.%Mg)/Si(50 Å)/TiN/Si and (b) 300°C vacuum annealed Cu(4.5 at.%Mg)/Si(50 Å)/TiN/Si, respectively.

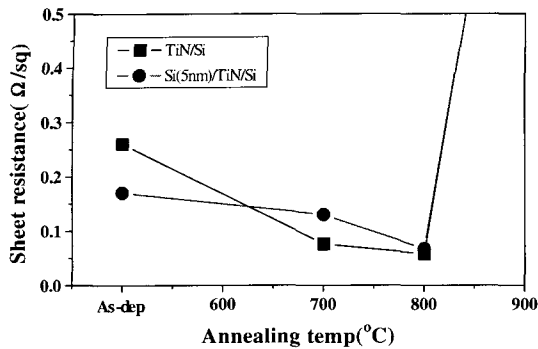


Fig. 10 Sheet resistance variation of Cu(4.5 at.%Mg)/TiN/Si and Cu(4.5 at.%Mg)/Si(50 Å)/TiN/Si upon annealing in vacuum at various temperatures.

#### 4. 결 론

대기 노출시킨 TiN/Si 기판위에 Cu(Mg)을 증착하여 확산방지능력을 조사한 결과 열처리중 계면에서 형성된 MgO와 600 Å 두께의 TiN과의 이중구조 확산 방지막 형성은 800°C까지 Cu 와 Si의 확산을 방지하였고, TiN 위에서의 Cu(Mg) alloy의 접착력은 TiN기판을 O<sub>2</sub> plasma 처리한후 300°C에서 진공 열처리를 통해 상당히 향상되는 것을 알 수 있었다. 이는 O<sub>2</sub> plasma에 의해 TiN 표면에 많은 oxygen이 존재하게 되고, 따라서 계면으로 이동하는 Mg의 양이 증가함으로써 계면에서의 치밀한 MgO 형성에 의해 접착력이 크게 향상된 것을 알 수 있었다. 또한 50Å 두께의 얇은 Si 박막을 TiN 기판위에 증착함으로써 Cu(4.5at%Mg)/Si/TiN/Si 구조에서 Cu(Mg) alloy 박막의

접착력이 크게 향상되었으며 800°C까지 TiN 기판의 확산방지능력을 유지시킬 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

1. H. K. Kang, J. S. H. Cho, and S. S. Wang, IEEE Electron Device Lett. 448 (1992).
2. C. W. Park and R. W. Vook, Appl. Phys. Lett. 59, 175 (1991).
3. S. A. Chambers, V. A. Lobes, and K. K. Chakravorty, J. Vac. Sci. Technol. A 8, 875 (1990).
4. J. D. McBrayer, R. M. Swanson, T. W. Sigmon, J. Electrochem. Soc. 133, 1242 (1986).
5. N. Toyama, Solid-State Electron. 26, 37 (1983).
6. Y. Shacham-Diamond, A. Dedhia, D. Hoffstetterand, and W. G. Oldham, J. Electrochem. Soc. 140, 2477 (1993).
7. P. J. Ding, W. A. Lanford, S. Hymes, and S. P. Muraka, Appl. Phys. Lett. 64(21), 2897 (1994).
8. W. A. Lanford, P. J. Ding, W. Wang, S. Hymes, and S. P. Muraka, Thin Solid Films 234 (1995).
9. P. J. Ding, W. A. Lanford, S. Hymes, and S. P. Muraka, J. Appl. Phys. 75, 3627 (1994).
10. K. L. Lee, C. K. Hu, K. N. Tu, J. Appl. Phys. 78(7), 4428 (1995).
11. J. Li, J. W. Mayer, and E. G. Colgan, J. Appl. Phys. 70(5), 2820 (1991).