

## 산화막과 금속박막 계면에서의 adhesion 개선을 위한 열처리

김 응 수  
부산외국어대학교 컴퓨터전자공학부  
전화 : 051-640-3424

### Annealing for Improving adhesion between Metal layer and Oxide layer

Eung Soo Kim  
Div. of Computer and Electronic Eng., Pusan University of Foreign Studies  
E-mail : eskim@puufs.ac.kr

#### Abstract

The adhesion effect between the oxide layer and the metal layer has been studied by RTP anneal. Two types of oxides, BPSG and P-TEOS, were used as a bottom layer under multi-layered metal film. We observe the interface between oxide and metal layer using SEM (scanning electron microscopy), TEM (transmission electron microscopy), AES (auger electron spectroscopy). Adhesion failure was occurred by interfacial reaction between the BPSG oxide and the multi-layered metal film at 650°C RTP anneal. The phosphorus rich layer was observed at interface between BPSG oxide and metal layer by AES and TEM measurements. On the other hand adhesion was always good in the sample used P-TEOS oxide as a bottom layer. We have known that adhesion between BPSG and multi-layered metal film was improved when the sample was annealed below 650°C.

#### I. 서론

최근의 반도체 공정기술이 발달되면서 메모리 반도체의 경우 giga급까지 연구되고 있다. 이렇게 집적회로의 밀집도가 높아지면서 소자의 크기는 미세화되고

구조는 복잡해짐과 동시에 소자의 요구조건도 까다로워지고 있다. 이 요구조건을 충족시키기 위해 새로운 재료개발과 공정개발이 이루어지고 있지만, 제조공정은 더 복잡하게 되어 여러 가지 현상이 공정중에 발생하는데, 이런 현상들은 소자에 치명적인 영향을 주기도 한다. 이러한 현상들은 주로 적층구조로 된 박막의 계면에서 많이 나타나기에 박막의 계면현상에 대한 연구가 많이 되고 있다. 현재 박막으로 많이 사용되는 것은 산화막과 금속막이다. 산화막으로서 게이트 절연막으로 이용되는 극박막의 gate산화막과 메모리 소자에서의 capacitor 용 유전막이 있고, 소자간의 분리를 위한 field 산화막과 최근에 소자의 집적도가 높아지면서 기존의 LOCOS 공정에 의한 active 영역의 감소와 기판 결함 발생등의 문제점을 해결하기 위해 많이 연구되고 있는 trench를 메우기 위한 산화막이 있다. 또 design rule이 작아지면서 미세패턴 형성을 위한 사진식각공정을 용이하게 하기 위해 금속박막 형성전과 금속박막 사이에 증착되어지는 단차해소를 위한 평탄화용 산화막이다[1-4]. 금속박막으로는 고집적소자의 신뢰성문제를 해결하기 위하여 단일금속박막이 아닌 적층구조의 금속박막이 사용되고 있다. 이러한 금속박막의 적층구조에는 Al, Ti, TiN막이 많이 사용되고 있지만 최근에는 성능향상을 위해 구리배선에 관해서 연구도 활발히 진행되고 있는 실정이다[5,6].

본 논문에서는 적층구조의 금속박막이 산화막위에

형성될 경우 산화막과 금속박막과의 계면반응에 의한 adhesion에 관한 것이다. 산화막으로서는 소자의 단차를 해소하기 위해 많이 사용되고 있는 BPSG (borophosphosilicate glass)와 P-TEOS의 두종류의 산화막을 이용하여 Si wafer위에 성장시킨 후, 이 산화막위에 적층구조의 금속박막을 형성하였다. 이렇게 만든 소자를 열처리 하여 adhesion에 영향미치는 산화막과 금속박막의 계면을 조사하였다.

## II. 소자제작

그림 1과 같은 공정순서로 P-type의 bare Si wafer 위에 두 종류의 산화막을 증착시킨후, 적층구조의 금속박막을 형성하여 소자를 만들었다. 맨 처음에 두 종류의 산화막을 각각 bare Si에 증착시켰다. 첫번째 종류의 산화막으로는 TEOS [tetraethylorthosilicate,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ], TMOP [trimethylorthophosphate,  $\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$ ], TEB [triethylborate,  $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ]를 이용하여 APCVD(atmospheric pressure chemical vapor deposition)법으로 성장시킨 BPSG산화막으로 boron과 phosphorus의 농도가 각 14 mol%와 6 mol%로 전체 농도가 20 mol %가 되도록 하였다. BPSG산화막 증착 후에는 850℃,  $\text{N}_2$  분위기에서 30분간 anneal을 하였다. 두 번째 산화막으로는 TEOS만을 이용하여 PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition)법으로 성장시킨 P-TEOS산화막으로 boron이나 phosphorus는 함유하지 않고 있다. 이렇게 성장시킨 두종류의 시료에 적층구조의 금속박막을 증착시켰다.

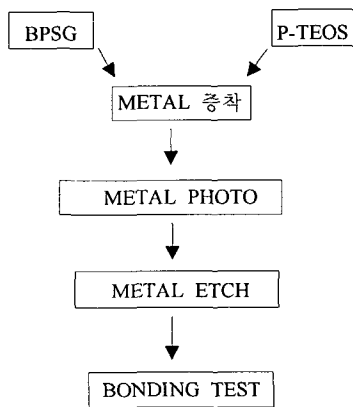


그림 1. 공정순서도.

금속박막 형성을 위해서 먼저 sputter법으로 600 Å의 Ti 막을 산화막위에 증착시키고 연속공정으로 TiN 600 Å을 증착시킨후 650 °C,  $\text{N}_2$  분위기에서 30초간 RTP (rapid thermal process) anneal을 하였다. 이후 공정으로 Al 막을 5000 Å 증착시킨후 anti-reflection 막으로 TiN막을 400Å 증착하였다. 그 다음에 photolithography공정을 통하여  $110 \times 110 \mu\text{m}^2$ 의 PAD 구조를 형성하였다. 이렇게 만든 소자를 이용하여 bonding test를 하였고 산화막과 금속박막의 계면을 관찰하기 위하여 SEM (scanning electron microscopy), TEM (transmission electron microscopy), AES (auger electron spectroscopy)를 사용하였다. 그리고 산화막과 금속박막의 adhesion 개선을 위하여 산화막위에 Ti 막과 TiN 막을 증착시킨후 열처리 온도변화에 대한 효과를 조사하였다.

## III. 결과 및 검토

산화막위에 금속박막 형성을 위해서 600 Å의 Ti 막과 TiN 600 Å을 증착시킨후 650 °C,  $\text{N}_2$  분위기에서 30초간 RTP (rapid thermal process) anneal 하고 Al 막을 5000Å 증착시킨 후, TiN막을 400Å 증착한 소자를 이용하여 bonding test를 한 결과, BPSG산화막 위에 적층구조의 금속박막을 형성한 소자의 경우는 산화막과 금속박막사이의 adhesion이 좋지않아 bonding 된 부분이 떨어져 나가 bonding이 제대로 되지 않았다. 반면 P-TEOS 산화막을 사용한 소자의 경우는 bonding 불량 발생되지 않았다. 그림 2는 bonding 불량이 발생된 PAD 사진과 단면 사진을 보여준다.

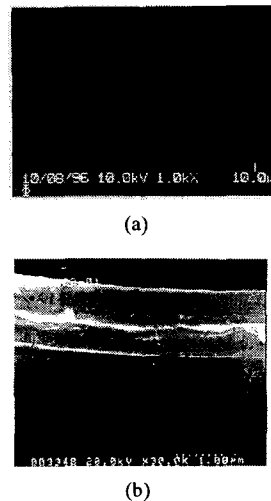


그림 2. 불량이 발생된 소자의 PAD와 단면사진.

BPSG 산화막위에 적층금속박막을 형성한 소자에서 bonding불량이 발생된 PAD를 SEM (scanning electron microscopy)으로 단면 관찰하면 그림 2에서 보이듯이 BPSG 산화막과 금속박막사이에서 adhesion 불량 발생되었음을 알 수 있었다. 이것은 BPSG 산화막위에 적층구조의 금속박막 형성시 RTP anneal공정에서 산화막과 금속박막 계면에서의 반응에 의해 발생되었다고 생각된다.

BPSG 산화막위에 적층구조의 금속박막을 증착한 시료중에서 bonding불량이 발생된 시료의 PAD를 AES (auger electron spectroscopy)로 분석한 결과를 그림 3에서 나타내고 있다. 분석은 bonding시에 적층구조의 금속박막이 떨어져 나갔으므로 BPSG산화막 표면에서 측정하였다. 그림 3에서 보이듯이 B, P, Si, O가 검출되어 BPSG 산화막임을 알 수 있으며, 적층구조의 금속박막을 이룬 원소들은 검출되지 않았으므로 bonding시에 금속박막은 완전히 떨어져 나갔음을 알 수 있다. 그리고 BPSG산화막 표면에서부터 일정영역까지 phosphorus rich영역이 관측되었다. 이 phosphorus rich영역은 PAD의 전영역에서 관측되지 않는다고 일부영역에서 관측되었는데, 두께는 AES 장비에서 Ar에 의한 산화막의 etch rate가 분당 100 Å이기에 이것으로부터 계산하면 약 200 Å임을 알 수 있다. 그림 4는 BPSG 산화막위에 금속박막을 증착한 시료에서 bonding불량이 발생되지 않은 시료의 PAD를 조사한 것으로 BPSG 산화막위에 있는 금속박막을 etching 한 후에 AES로 분석한 결과이다.

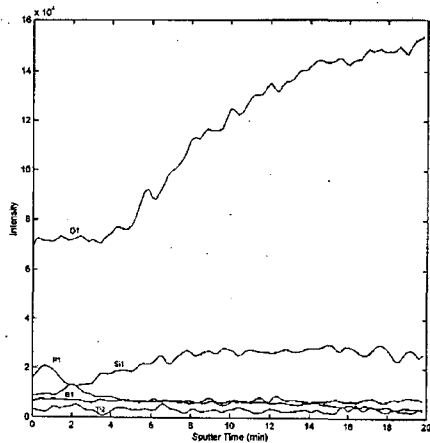


그림 3. BPSG 산화막위에 금속박막이 증착된 시료에서 bonding 불량이 발생된 시료의 AES 분석결과.

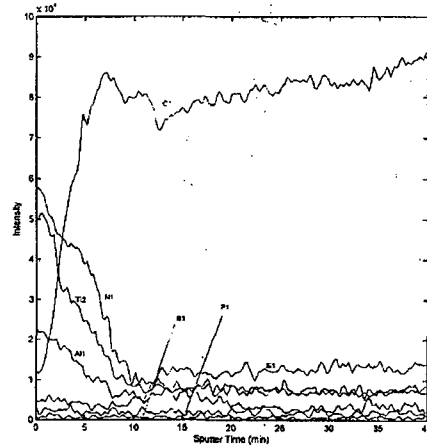


그림 4. BPSG 산화막위에 금속박막이 증착된 시료에서 bonding 불량이 발생되지 않은 시료의 AES 분석 결과.

여기서는 그림 3의 bonding 불량이 발생된 시료에서 관찰된 phosphorus rich영역이 BPSG산화막 표면에서 관찰되지 않았다. 또 oxygen의 profile이 산화막과 금속박막계면에서 다르게 나타나는데, bonding 불량이 발생되지 않은 PAD의 oxygen profile은 산화막내에서는 일정하다가 산화막과 금속박막계면에서부터 금속박막으로 가면서 줄어드는 경향이다. 이것은 금속박막의 RTP anneal 공정에 의해 Ti와 O가 결합한 계면반응에 의해 발생된 것으로 판단된다. 반면 BPSG 산화막위에 금속박막이 있는 시료에서 bonding 불량이 발생되지 않은 PAD의 경우는 phosphorus가 표면에 많이 적층된 것과는 반대로 oxygen은 감소하여 산화막표면에서 감소한 양상이 나타나고 있다. P-TEOS 산화막위에 금속박막을 증착한 시료의 AES 관찰결과는 BPSG 산화막을 사용한 시료중 bonding 불량이 발생되지 않은 시료의 결과와 비슷하였다.

그림 5는 BPSG산화막위에 금속박막을 증착한 시료중 bonding 불량이 발생된 PAD에서 BPSG산화막과 금속박막의 계면을 TEM (transmission electron microscopy)으로 관찰한 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이 BPSG 산화막과 금속박막의 계면에서 양상이 다른 층을 발견할 수 있는데, 이것의 두께는 약 200 Å으로 AES에서 관측된 phosphorus rich 영역의 두께와 일치한다. TEM측정에서 발견된 이러한 영역은 BPSG산화막과 금속박막의 계면전체에서 발견되는 것

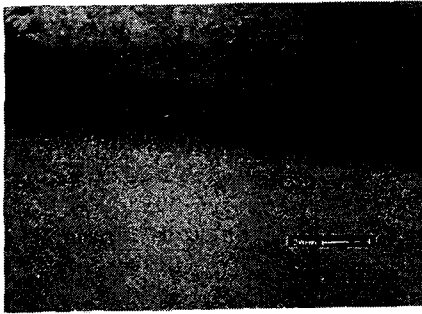


그림 5. BPSG 산화막위에 금속박막이 증착된 시료에서 bonding 불량 발생 시료의 산화막과 금속박막 사이 계면의 TEM 사진.

은 아니고 부분적으로 존재하였다. 이 결과로부터 BPSG 산화막위에 적층구조의 금속박막을 형성한 소자의 bonding test 에서 시료 모두가 불량나지 않고 일부분만 불량이 발생한 것은 phosphorus rich 영역이 형성된 면적이 PAD 전체에서 어느 정도 이상 되었기에 bonding시 불량이 나타났고, 그렇지 않은 것은 bonding 불량이 발생하지 않은 것으로 생각된다. 그러므로 BPSG 산화막위에 적층구조의 금속박막을 형성한 소자에서 RTP anneal에 의해 BPSG 산화막과 금속박막사이 계면의 일정 영역에서 phosphorus rich 영역이 생성됨으로 인하여 산화막과 금속박막사이의 adhesion이 나빠서 bonding test에서 bonding불량이 발생한 것으로 생각된다. RTP anneal온도를 변경하여 실험한 결과 P-TEOS 산화막을 사용한 소자의 경우 RTP anneal 온도와 관계없이 bonding 불량이 발생되지 않았으나, BPSG 산화막 위에 적층구조의 금속박막을 형성한 소자의 경우는 저온에서는 bonding 불량이 발생되지 않았으나 고온에서는 bonding 불량이 발생되었다. 이 결과로부터 BPSG 산화막을 underlayer로 사용하는 경우 RTP anneal온도가 650℃ 이상일 때 BPSG 산화막과 금속박막사이 계면에서의 반응으로 인하여 phosphorus rich 영역이 생성되고, 이 결과로 산화막과 금속박막사이의 adhesion이 나빠서 bonding 불량이 발생된다고 판단할 수 있다.

#### IV. 결론

Bare Si위에 BPSG 산화막과 P-TEOS 산화막을 증

착하고, 이들 산화막 위에 적층구조의 금속박막을 증착하여 bonding을 하였다. bonding의 결과 P-TEOS 산화막위에 적층구조의 금속박막을 증착한 시료의 경우는 bonding 불량이 발생되지 않았으나, BPSG 산화막 위에 적층구조의 금속박막을 증착한 시료의 경우는 산화막과 금속박막사이의 adhesion이 나빠 bonding 불량이 발생되었다. BPSG 산화막을 사용한 소자에서 bonding 불량이 발생한 것은 AES와 TEM측정에서 관찰하였듯이, RTP anneal공정에서 BPSG 산화막과 금속박막사이 계면에서 phosphorus rich 영역이 생성되는 것에 기인한다는 것을 알 수 있다. 그리고 이러한 계면반응은 RTP anneal온도가 650℃ 이상에서 이루어지므로 BPSG 산화막위에 금속박막을 증착하여 anneal할 경우 온도를 650℃ 보다 작은 온도에서 anneal 하여야 함을 알 수 있다.

#### 참고문헌

- [1] W. J. Cho, S. K. Sung, E. S. Kim, K. K. Rha, and H. S. Kim, Extended Abstracts (The 44th Spring Meeting, 1997); The Japan Society of Applied Physics and Related Societies, 661.
- [2] W. J. Cho, E. S. Kim, J. J. Kang, K. K. Rha, and H. S. Kim, Extended Abstracts (The 44th Spring Meeting, 1997); The Japan Society of Applied Physics and Related Societies, 662.
- [3] M. Nandakumar, A. Chatterjee, S. Sridhar, K. Joyner, M. Rodder and I. C. Chen, IEDM, 1998, 133.
- [4] D. Többen, D. Groteloh, and O. Spindler, Proceedings of 2nd Inter. Dielectrics for VLSI/ULSI Multilevel Interconnection Conference 29, 1996.
- [5] P. T. Chu, T. M. Peng, T. H. Lin, and Y. C. Chao, 1996 VMIC Conf., 345.
- [6] M. Igarashi, A. Harada, H. Kawashima, N. Morimoto, Y. Kusumi, T. Saito, A. Ohsaki, T. Mori, T. Fukuda, Y. Toyoda, K. Higashitani and H. Arima, IEDM 1998, 829.