論文94-31A-10-14

구리 금속선의 산화 방지를 위한 알루미늄 박막의 산화 방지 특성

(Characteristics of the aluminum thin films for the prevention of copper oxidation)

李 京 一*, 閔 庚 益**, 朱 承 基**, 羅 寬 球*, 金 旺 植*

(K.-I. Lee, K.-I. Min, S.-K. Joo, K.-G. Rha and W.-S. Kim)

要約

구리 금속배선을 위한 산화 방지막의 특성에 관하여 연구하였다. 구리의 산화 방지를 위한 방지막으로서는 크롬, TiN 및 알루미늄 박막을 사용하였다. 매우 얇은 알루미늄 막이 본 연구에서 조사된 산화 방지막 중에서 가장 높은 산화 열처리 온도까지 산화 방지막의 역할을 하였다. 산소는 알루미늄 막 표면에 형성된 알루미늄 산화물 박막을 뚫고 구리까지 확산되지 못하기 때문에 매우 얇은 알루미늄 막이 구리배선을 위한 산화 방지막의 역할을 함을 알았다.

Abstract

The characteristics of the oxidation prevention layers for the copper metallization were investigated. The thin films such as Cr, TiN and Al were used as the oxidation prevention layers for copper. Ultra thin aluminum films were found to prevent the oxidation of copper up to the highest oxidation annealing temperature among the barrier layers examined in this study. It was found that oxygen did not diffuse into copper through aluminum films because of the aluminum oxide layer formed on the aluminum surface and the ultra thin aluminum film could be a good oxidation barrier layer for the copper metallization.

I. 서 론

반도체 소자의 집적도가 증가하면서 금속배선 형성 공정에서는 배선의 폭이 좁아짐에 따라 배선 저항 증가에 의한 RC 시정수의 증가와 배선에서의 전류 밀도 증가에 의한 신뢰성 문제가 배선 재료를 선택하는데 있어서 가장 중요한 항목으로 떠오르고 있다.[1] 지금까지의 집적회로에서는 공정의 용이성, 낮은 전기적 저항 때문에 알루미늄과 이의 합금이 가장 많이 사용되어 왔다. 그러나 알루미늄은 열악한 전기적원자이동 (electromigration) 저항성 때문에 배선의 전류 밀도가 더욱 증가하는 초고집적회로 (ULSI) 급의 배선에서는 그 사용에 많은 제약이 따르게 된다. 구리 (1.7 $\mu\Omega$cm)는 알루미늄 (2.7 $\mu\Omega$cm)에 비해 비저항 값이 2/3 정도로 작을 뿐만 아니라 전기적원

*正會員, 金星일렉트론(株) 半導體研究所
(GoldStar Electron Semiconductor Research Laboratory)
**正會員, 서울大學校 大學院 金屬工學科
(Dept. of Metallurgical Eng., Seoul Nat'l Univ.)
接受日字 : 1994年 5月 28日

자이동 저항성이 알루미늄에 비해 100배 이상 뛰어나 차세대 금속배선 재료로서 가장 많은 주목을 받고있다. [2] 이에 따라 구리를 금속배선으로 사용하려는 연구가 많이 진행되고 있으며 이를 위해 선결되어야 하는 과제로서는 낮은 건식각 속도, 실리콘으로의 빠른 확산 및 열악한 내산화성이 주로 거론되고 있다. [3,4,5] 지금까지 식각 개선 및 실리콘으로의 확산 방지를 위한 장벽층에 관한 연구는 많이 진행되어 왔으나 구리배선의 산화를 방지하기 위한 산화 방지막에 대한 연구는 그리 많지 않았다.

TiN층은 화학적으로나 열적으로 매우 안정하며 구리와 상호 고용이 없을 뿐만 아니라 고온까지 안정한 상태로 존재하는 전도성 화합물이기 때문에 금속배선 공정의 확산 장벽에 많이 사용되어 왔으며 구리의 산화 방지막으로도 연구되고 있다. [6] TiN 이외에도 W [7], Cr [5] 등과 같은 단일 원소의 금속층을 사용하려는 시도가 있었지만 열처리 후 표면 상태가 거칠어지는 단점이 있다고 알려져 왔다.

본 연구에서는 구리 금속선 형성을 위한 구리배선의 산화 방지를 목적으로 산화방지층을 구리 위에 형성한 뒤 그 특성에 대하여 연구하였다. 구리배선 및 방지층은 스퍼터링법에 의해 형성하였으며 산화방지층/구리/크롬완충층/절연층/기판의 다층 구조를 형성한 뒤 산화방지층의 종류 및 두께에 따른 내산화 특성에 관하여 살펴보았다. 산화 방지막으로는 지금까지 산화 방지 특성이 우수한 것으로 알려진 TiN, 크롬 뿐만 아니라 새롭게 제안된 알루미늄 박막을 사용하였으며 4점탐침, AES 및 SEM 분석 결과를 바탕으로 산화방지층으로서 사용이 가능한 산화방지층/구리배선의 조합을 제시하고자 하였다.

Ⅱ. 실험 방법

실험에 사용된 기판은 P⁻ (100) 실리콘 웨이퍼 위에 열산화 법으로 1000 Å의 산화막을 형성시켜 사용하였다. 기판은 100:1 불산 세정 10 분, 이온교환수 세정 10 분을 행한 뒤 HEPA 필터 아래에서 층류로 건조하였다. RF 마그네트론 스퍼터링 시스템에서 대기의 노출이 없이 크롬 (200 Å), 구리 (3000 Å) 및 산화방지층 (50 ~ 500 Å)을 연속으로 증착하였으며 시편의 구조는 그림 1.에 나타내었다. 구리 밑의 크롬 (200 Å)층은 기판과 구리의 접착성 증가를 위하여 증착하였다. 스퍼터링 전 초기 진공도는 7×10^{-7} torr 이하로 유지하였으며 10 분간의 전 스퍼터링을 행한 뒤 각각의 막을 증착하였다. 스퍼터링 법에 의해 증착된 각 막의 증착 조건은 표 1에 나타내었다.

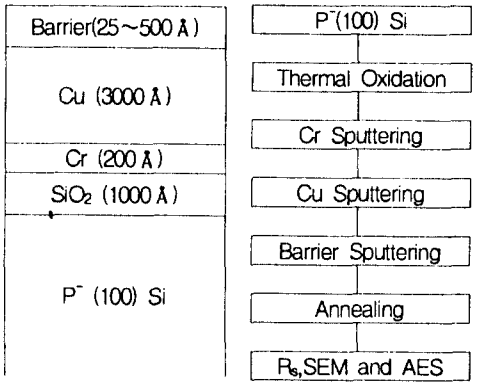

그림 1. 다층 박막 시편의 구조
Fig. 1. Structure of the multi-layered films.

표 1. 스퍼터링법에 의해 형성된 다층 박막의 증착 조건
Table 1. Sputtering deposition condition of the multi-layered films.

Material	Cu	Cr	TiN	Al
Power(W)	100	75	70	70
Sputter Gas	Ar	←	Ar/N_2=4:1	Ar
Dep. Rate(Å/s)	4.0	1.2	0.2	1.6
Sp. Press.(mT)	5	←	←	←

형성된 다층 박막의 산화 열처리는 구리배선이 금속간 절연막 (inter metal dielectric) 증착 도중 산소에 노출되는 분위기를 가상하여 임의로 조정된 산소 분위기 하에서 행하였다. 산화 열처리 도중 시간에 따른 산소의 농도는 그림 2에 나타내었다.

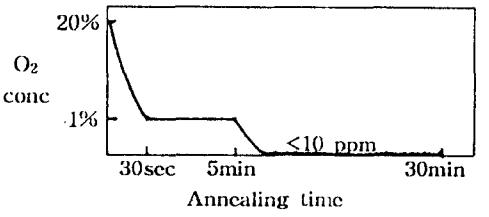

그림 2. 열처리 시간에 따른 산소 농도 변화
Fig. 2. Variation of the oxygen concentration with annealing time.

산화의 정도를 평가하기 위하여 4점탐침법을 이용하

여 열처리 전, 후 다층 박막의 면저항을 측정, 비교하였다. 구리층 내로 확산된 산소의 농도 분포는 AES를 이용하여 분석하였으며 열처리된 박막의 표면 상태는 SEM으로 관찰하였다. 전체적인 실험 순서는 그림 3에 나타내었다.

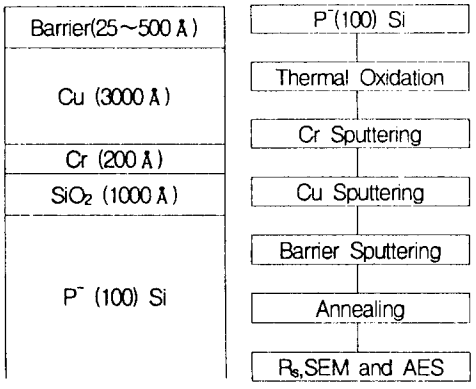

그림 3. 실험 순서
Fig. 3. Experimental procedure.

Ⅲ. 실험 결과 및 고찰

구리는 산화에 대한 저항성이 매우 열악해 저온에서도 산화가 일어나는 것으로 알려져 있다. 대기 분위기에서 30분간 열처리시 150℃ 에서부터 막 색깔의 변화가 일어나 금속 광택을 잃으며 300℃ 의 열처리에도 두께 3000Å 막의 완전 산화가 일어나 막의 저항이 부도체 영역의 값을 가진다. 구리배선의 산화는 패터닝시 오존 플라즈마 하에서의 감광막 제거 또는 금속간 절연막 증착시 주로 일어나게 된다. 금속간 절연막의 경우 절연막 증착 초기에 유입된 산소에 의해 구리배선의 산화가 주로 일어나며 일단 구리 위에 절연막 층이 증착되고 나면 절연층이 산소의 확산을 방지하는 방지막 역할을 하기 때문에 더이상 구리배선이 산소에 직접 노출되지는 않는 것으로 알려져 있다.[5] 그러므로 금속간 절연물 증착시 일어나는 구리배선의 산화는 구리가 열처리 도중 일정한 농도의 산소에 노출되는 산소 분위기보다는 열처리 초기에 구리가 산소 분위기에 노출된 뒤 이후 열공정만을 거치면서 산소가 구리내로 확산되어 일어나므로 이러한 산소 노출 분위기를 가상하여 산소 열처리를 행하였다.

그림 4에 열처리 온도에 따른 다층 박막의 열처리 전, 후 면저항 변화를 나타내었다. 그림에 나타낸 면저항 값의 변화는 열처리 전 다층 박막의 면저항 값을 기준으로 하여 열처리 후 변화된 면저항 값을 나타낸 상대적인 값이다. 산화방지층이 없을 때엔 400℃ 의 열처리에 의해 막의 색이 짙은 회색으로 변하며 면저항이 원래 막의 4 배까지 증가하였다. 이후 500℃ , 600℃ 열처리시에는 구리의 산화에 의해 막이 기판으로 부터 완전히 벗겨져서 막의 면저항을 측정할 수 없었으나 산화방지층이 있는 경우엔 600℃ 열처리시에도 막의 벗겨짐 현상은 일어나지 않았다. 두께가 300Å, 500Å 인 크롬과 TiN 산화방지층을 사용하였을 때에는 열처리 온도가 500℃ 일 때까지 다층 박막의 면저항이 감소하였으며 구리의 산화가 방지된 것으로 보인다. 그러나 600℃ 열처리시에는 막의 면저항이 원래 막의 1000배 이상으로 증가하여 더 이상 산화 방지막의 역할을 하지 못하였다. 400℃ , 500℃ 열처리시 다층 박막의 면저항이 감소하는 것은 스퍼터링법에 의해 형성된 구리의 비저항이 덩어리 구리의 비저항 (1.7 $\mu\Omega$cm)에 비해 높은 3 $\mu\Omega$cm 이었고 열처리 과정을 거치면서 비저항이 낮아졌기 때문으로 판단된다.

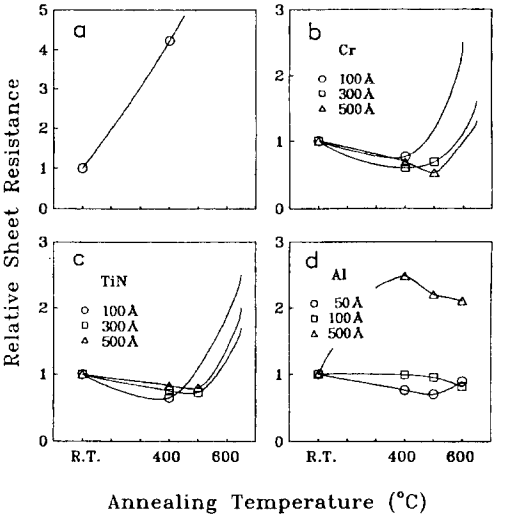

그림 4. 열처리 온도와 방지막 종류에 따른 열처리 후 다층 박막의 면저항 변화. 방지막의 종류는 (a) No barrier, (b) Cr, (c) TiN, (d) Al

Fig. 4. Variation of sheet resistance of the multi-layered films with annealing temperature and barrier layers after annealing. (a) No barrier, (b) Cr, (c) TiN and (d) Al

알루미늄 산화방지층은 50Å 의 매우 얇은 두께에서도 600℃ 까지 구리의 산화를 방지하였으며 두께가 100Å, 500Å 인 경우에도 구리배선의 산화 방지막 역할을 하였다. 그러나 열처리 온도와 알루미늄 방지막의 두께에 따라 다층 박막의 면저항 값에는 큰 차이가 있었다. 구리의 산화 방지막으로 사용되기 위해서는 방지막이 산소의 확산을 억제해야 할 뿐만 아니라 구리배선의 비저항을 증가시키지 않아야 하기 때문에 구리와의 상호 고용에 의한 합금이 형성되지 않아야 한다. 이러한 이유로 화학적으로나 열적으로 안정한 TiN이나 구리와의 상호 고용도가 거의 없는 크롬이 구리의 산화방지층으로 연구되어 왔다. [5,7] 알루미늄의 경우 융점이 낮을 뿐만 아니라 300℃ 이하의 저온에서도 구리 내로 20 a/o 가량의 알루미늄이 고용되어 구리배선의 비저항을 증가시키므로 구리배선의 산화 방지막으로 사용되기에는 적합하지 않았다. 구리의 경우 산소와 결합하면 구리 표면에서 구리 산화물이 형성되고 이 막이 치밀하지 못하기 때문에 산소의 계속적인 확산이 용이하게 일어나는 반면 알루미늄은 대기에 노출 즉시 매우 얇은 Al_2O_3 막이 표면에 생성되며 이 막이 매우 치밀하고 산소의 확산을 방지하므로 더 이상의 산화는 쉽게 일어나지 않는다.

알루미늄 산화방지층의 두께가 500Å 일 때에는 50Å , 100Å 일 때에 비해서 모든 열처리 온도에서 열처리 후 다층 박막의 상대 면저항 값이 2 배 가량 컸다. 또한 알루미늄 방지막의 두께가 50Å ~ 100Å 으로 얇을 때엔 400℃ , 500℃ 열처리 후까지는 50Å 방지막을 사용한 경우가 다층 박막의 면저항 값이 낮았고 600℃ 열처리 후엔 100Å 방지막을 사용한 경우가 면저항 값이 낮았다. 알루미늄 방지막의 두께가 50Å , 500Å 일 때 600℃ 열처리 후 막 깊이에 따른 알루미늄, 구리, 산소의 농도를 AES로 관찰하였으며 그 결과를 그림 5에 나타내었다. 알루미늄 막의 두께가 50Å 일 때에는 표면에만 알루미늄이 존재하며 구리층 내에서는 알루미늄이 검출되지 않았다. 알루미늄과 산소 농도 모두 표면에서부터 농도가 급격히 줄어들고 구리층 내에서 알루미늄은 검출되지 않는 반면 소량의 산소가 검출되는 것으로 보아 표면에서 검출된 알루미늄은 전부가 Al_2O_3의 형태로 존재하는 것으로 판단된다. 구리층 내에도 소량의 산소가 포함되어 있지만 다층 박막의 면저항이 600℃ 열처리 후에도 원래막 수준으로 유지되는 것으로 보아 전반적인 구리층의 산화를 일으키지는 않은 것으로 판단된다. 알루미늄의 두께가 500Å 일 때에는 산소는 표면에서만 검출되는 반면 알루미늄은 구리층 내에서도 일정한 양 검출되었다. 산소가 존재하는 표면에서 검출된 알루미늄은 Al_2O_3의 형태로 존재하지만 산소가 없는 구리층 내에서 검출된 알루미늄은 알루미늄-구리의 중간상 합금 형태로 존재하며 이러한 이유로 다층 박막의 비저항이 원래막의 2 배까지 증가한 것으로 판단된다.

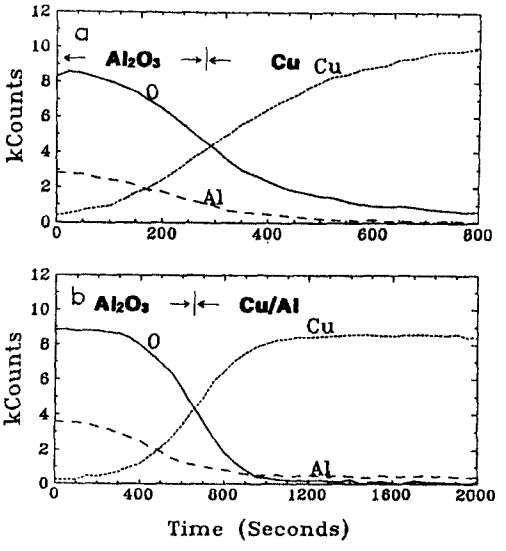

그림 5. 산화 열처리 (600 , 30 분) 후 다층 박막의 깊이에 따른 막내 산소, 알루미늄, 구리 농도 분포. 방지막의 종류는 (a) Al : 50 , (b) Al : 500

Fig. 5. Cu, Al and O depth profiling of the multi-layered films after oxidaton annealing (600 , 30 min.). Barrier layers were (a) Al : 50 and (b) Al : 500.

알루미늄 방지막이 100Å 일 때 400℃ , 500℃ 열처리까지는 표면에 존재하는 알루미늄의 일부는 산화되어 Al_2O_3의 형태로 존재하지만 나머지 산화되지 않은 일부의 알루미늄이 구리와 합금을 이루었기 때문에 다층 박막의 비저항이 50Å 의 알루미늄 방지막을 사용한 경우보다 높았던 것으로 판단된다. 600℃ 열처리시 50Å 알루미늄 방지막을 사용한 경우가 100Å 방지막을 사용한 때보다 면저항이 증가한 것은 그림 5의 AES 결과에 나타난 것처럼 50Å 알루미늄 방지막의 경우 구리내에 소량의 산소가 존재하는 것으로 보아 구리배선의 산화가 일어났기 때문으로 판단된다. 알루미늄 산화방지층은 산화 후 알루미늄이 구리층 내로 확산되지 않고 표면에서 Al_2O_3의 형태로 존재하도록 두께를 조절하면 매우 얇은 막 두께에서

도 구리의 산화를 효과적으로 방지할 수 있다. 패터닝이 된 구리 배선 위에 매우 얇은 알루미늄 박막을 스퍼터링법으로 증착하게 되면 음영효과(shadowing effect) 때문에 배선의 측벽이나 모서리 부분에는 알루미늄이 증착되기 어려워지나 이러한 문제는 화학증착법에 의해 증착함으로서 해결될 수 있을 것이다.

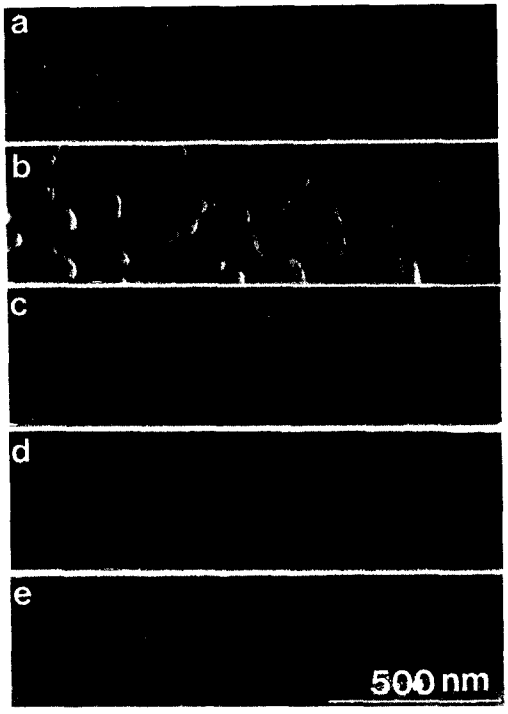

그림 6. 방지막에 따른 열처리 후 다층 박막 표면 상태. 방지막의 종류는 (a) Cr : 500 , (b) TiN : 500 , (c) Al : 50 , (d) Al : 100 , (e) Al : 500

Fig. 6. Surface topography of the multi-layered films with barrier layers after annealing. Barrier layers were (a) Cr : 500 , (b) TiN : 500 , (c) Al : 50 , (d) Al : 100 and (e) Al : 500.

600℃ , 30 분간 열처리 후 다층 박막의 표면 상태는 SEM으로 관찰하였으며 그림 6에 그 결과를 나타내었다. Cr, TiN 방지막을 사용하였을 때 표면이 거친 반면 알루미늄 방지막의 경우 상대적으로 표면이 매끄러웠다. Al (50Å) 방지막 시편 표면에서 약간의 hillock 모양이 관찰되기는 하지만 Al (100Å) 방지막 시편의 표면은 매우 매끄러웠다. 알루미늄 방지막의 두께가 500Å 으로 두꺼웠을 때 표면이 거친 것은 600℃ 의 고온 열처리시 Al-Cu의 합금에 의한 aggromeration 때문인 것으로 판단된다.

Ⅳ. 결 론

알루미늄 산화 방지막은 두께가 50Å 일 때에도 두께가 500Å 인 크롬, TiN보다 더 높은 온도까지 구리의 산화 방지를 하였다. 알루미늄 산화 방지막을 사용할 경우 알루미늄 표면에 생성된 알루미늄 산화물 때문에 산소의 확산이 억제되며 구리의 산화가 방지되었다. 알루미늄의 두께가 두꺼울 때에는 알루미늄 산화물 형태로 존재하지 않는 알루미늄이 구리와 합금을 이루어 구리의 비저항을 크게 만들었다. 알루미늄 산화 방지막은 산화 열처리 후 알루미늄이 구리와 합금되지 않고 Al_2O_3의 형태로 존재하도록 두께를 조절하면 매우 얇은 막 두께에서도 구리의 산화를 효과적으로 방지할 수 있다.

參 考 文 獻

[1] P.-L. Pai and C. H. Ting, "Copper as the future interconnection materials", *Proceedings of VLSI Multilevel Interconnection Conference*, pp.258-264, June, 1989.

[2] H.-K. Kang, J. S. H. Cho, I. Asano and S. S. Wong, "Electromigration properties of electroless and CVD copper metallization", *Proceedings of VLSI Multilevel Interconnection Conference*, pp.337-343, June, 1992.

[3] G. Schwartz and P. Shaible, "Reactive ion etching of copper films", *J. Electrochem. Soc.*, 130, p.1777, 1983.

[4] S.-Q. Wang, "Diffusion barriers for Cu metallization on silicon", *Proceedings of the Advanced metallization for ULSI applications in 1993*, pp.31-47, Oct., 1993.

[5] T. Fukada, Y. Toyoda, M. Hasegawa, H. Kurokawa, K. Sato and M. Nunoshita, "Prevention of Cu oxidation in ULSI process", *Proceedings of the Advanced metallization for ULSI applications in 1993*, pp.109-115, Oct.,

1993.

[6] K. Hoshino, H. Yagi and H. Tsuchikawa, "TiN-encapsulated copper interconnects for ULSI applications", *Proceedings of VLSI Multilevel Interconnection Conference*, pp.226-232, June, 1989.

[7] J. S. H. Cho, H.-K. Kang, M. A. Beiley and S. S. Wong, "Copper interconnection with tungsten cladding for ULSI", *Technical Digest of VLSI Technology*, pp.39-40, May, 1991.

著者紹介

李京一(正會員)
1984年 서울대학교 공과대학 금속공학과(학사). 1986年 한국과학기술원 재료공학과(석사). 1993年 서울대학교 대학원 금속공학과(박사). 1986年 ~ 현재 금성일렉트론. 주관심 분야는 집적회로 배선 등임.

•

朱承基(正會員) 第 28卷 A編 第 3號 參照
현재 서울대학교 금속공학과 교수

•

金旺植(正會員) 第 18卷 第 9號 參照
현재 금성일렉트론 근무중

閔庚益(正會員) 第 28卷 A編 第 3號 參照
현재 서울대학교 금속공학과 박사과정 재학중

•

羅寬球(正會員)
1982年 성균관대학교 공과대학 전자공학과(학사). 1987年 ~ 현재 금성일렉트론 선임연구원. 주관심 분야는 집적회로 배선 및 평탄화 등임.