

저유전상수 폴리머와 SiO₂ 기판위에 형성된 Al/Ti박막의 우선방위 비교

유세훈 · 김영호
한양대학교 재료공학과

Comparative Study of Texture of Al/Ti Thin Films Deposited on Low Dielectric Polymer and SiO₂ Substrates

Sehoon Yoo and Young-Ho Kim

Department of Materials Engineering, Hanyang University, Seoul, 133-791, Korea

초 록: 저유전상수 폴리머와 SiO₂ 위에 형성된 Al/Ti박막의 우선방위에 대해 비교하였다. DC 마그네트론 스퍼터를 이용하여 50 nm 두께의 Ti과 500 nm의 Al-1%Si-0.5%Cu(wt%) 합금 박막을 저유전상수 폴리머와 SiO₂기판위에 증착하였다. Al의 우선방위는 XRD θ -2 θ 와 rocking curve로 측정하였고, Al/Ti박막의 미세조직은 투과전자현미경(TEM)으로 관찰하였다. 저유전상수 폴리머 위에 증착된 Al/Ti박막은 SiO₂위에 증착된 것보다 낮은 우선방위를 가졌다. 단면 TEM으로 Ti을 관찰한 결과, SiO₂위의 Ti의 결정립은 기판에 수직하게 성장하였으나 저유전상수 폴리머 위의 Ti 결정립은 등축정으로 성장하였으며, 저유전상수 폴리머위의 Al/Ti박막이 낮은 우선방위를 갖는 이유는 Ti 미세조직 때문이었다.

Abstract: The comparative study of texture of Al/Ti thin films deposited on low-dielectric polymer and SiO₂ substrates has been investigated. Fifty-nm-thick Ti films and 500-nm-thick Al-1%Si-0.5%Cu (wt%) films were deposited sequentially onto low-k polymers and SiO₂ by using a DC magnetron sputtering system. The texture of Al thin film was determined using X-ray diffraction (XRD) theta-2theta (θ -2 θ) and rocking curve and the microstructure of Al/Ti films on low-k polymer and SiO₂ substrates was characterized by cross-sectional transmission electron microscopy (TEM). Both the θ -2 θ method and rocking curve measurement suggest that Al/Ti thin films deposited on SiO₂ have stronger texture than those deposited on low-k polymer. The texture of Al thin films strongly depended on that of Ti films. Cross-sectional TEM revealed that grains of Ti films on SiO₂ substrates had grown perpendicular to the substrate, while the grains of Ti films on SiLK substrates were formed randomly. The lower degree of (111) texture of Al thin films on low-k polymer was due to Ti underlayer.

1. 서 론

최근 반도체 소자의 집적도가 증가하고 고성능화, 고속도화 됨에 따라 소자의 배선기술의 향상이 요구되고 있다. 즉, 차세대 배선기술은 선폭이 크게 줄어들게 되며, 더 많은 전도층을 요구하게 될 것이다. 반도체 소자에서 고집적도화는 배선층의 RC delay 및 crosstalk를 증가시키게 되는데,¹⁾ 이러한 소자의 성능저하 현상은 절연층의 capacitance를 감소시킴으로써 극복될 수 있다. Capacitance을 줄이기 위해서는 유전상수를 줄여야

하므로, 기존의 절연층인 SiO₂ (유전상수=3.9)보다 낮은 유전상수 값을 갖는 물질을 이용하여야 한다. 현재 유전상수가 3이하인 저유전상수 물질로 교체하려는 시도가 많이 되고 있으며,²⁾ 이러한 저유전상수 물질 중 저유전상수 폴리머는 공정이 쉽고 평탄도가 좋기 때문에 크게 주목되고 있다.³⁾

저유전상수 폴리머를 사용하기 위해서는 배선층과 절연층 사이의 신뢰도 문제를 검증해야 하며, 특히 일렉트로마이그레이션(EM)에 대한 신뢰도 연구는 크게 주목 받고 있는데, 저유전상수 물질을 이용한 절

연층 구조에서의 EM에 대한 연구는 다양하게 이루어져 왔다.⁴⁻⁸⁾

Al박막이 높은 (111) 우선방위를 가질 때 일렉트로마 이그레이션 신뢰도가 향상이 되는데, Ti 하부층은 Al 우선방위를 향상시키는 것으로 알려져 있다. Al 배선에서 파괴가 일어날 때 전류는 Ti층으로 우회하게 되므로 전체 배선의 평균 파괴시간이 증가하고, Ti 하부층이 Al의 우선방위를 증가시켜 EM 저항성을 향상시킨다. Ti 하부층이 Al 우선방위를 향상시키는 이유는 첫째, Ti 이 기판의 표면에너지를 증가시켜 Al의 젖음성(wettability)를 증가시키며, 젖음성이 증가하면 Al 결정립의 초기 성장이 layer growth로 성장하기 때문이다.⁹⁾ 둘째, Al과 Ti의 lattice matching으로 Ti 하부층이 Al의 우선방위를 향상시키기 때문이다. Al과 Ti의 조밀면(closed packed plane)인 Al(111)과 Ti(0002)에서 가장 가까운 원자간 거리는 Al은 2.8634 Å이고 Ti은 2.9503 Å이며, misfit은 3%정도이다. 따라서 Al은 Ti위에서 에피탁시 성장을 하게 된다.¹⁰⁻¹³⁾ 따라서 비정질기판인 SiO₂위에서 Ti 하부층이 있을 때 더 좋은 Al의 우선방위를 얻을 수 있다.

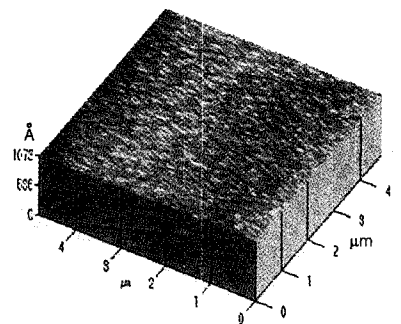
본 연구에서는 Ti 하부층이 있을 때, 저유전상수 절연막과 SiO₂ 기판 위의 Al의 우선방위에 대해 비교 연구하였으며, 기판간의 Al의 우선방위의 미세조직적인 면에서 고찰하고자 하였다.

2. 실험방법

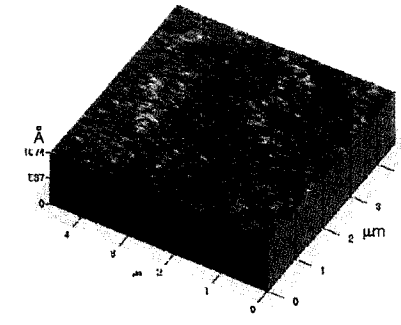
본 연구에서 사용했던 저유전상수 폴리머로는 알루미늄 배선용으로 쓰이는 BCB계열의 폴리머인 SiLK™-G, 그리고 DuPont사의 폴리이미드인 PI2610 이었고, 저유전 상수 폴리머와 비교 실험하기 위하여 SiO₂를 사용하였다. SiLK는 유전상수가 2.65이며, PI2610의 유전상수는 2.9이다. 각 절연막의 두께는 SiO₂가 0.5 μm이었고, SiLK와 PI2610은 1 μm이었다.

준비된 절연막 위에 DC 마그네트론 스퍼터링 시스템을 이용하여 50 nm의 Ti과 500 nm의 Al 합금박막(Al-0.5%Cu-1%Si)을 성장시켰다. 본 실험에서는 Ti과 Al을 연속적으로 증착하였으며, 증착하기 전의 기본 진공도는 6.7×10^{-5} Pa (5×10^{-7} torr) 였으며, 증착시 진공은 0.67 Pa (5 mtorr)를 유지하였다. Ti의 증착 속도는 0.14 nm/s이었다. Al의 증착 속도는 증착 power를 조절하여 2.27 nm/s(2 kW)와 1.38 nm/s (1 kW), 0.34 nm/s (300 W)로 변화시켰고, 타겟과 기판사이의 거리는 130 mm로 유지하였으며, 증착시 기판의 온도는 상온이었다.

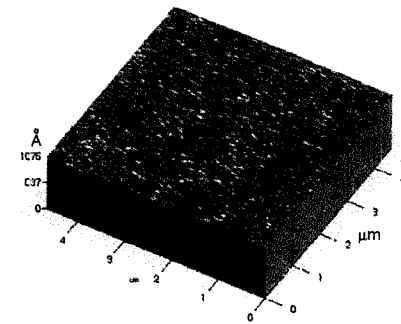
SiO₂와 저유전상수 폴리머 기판의 표면거칠기는 Atomic Force Microscopy (AFM)을 이용하여 표면상태와 표면거칠기를 측정하였다. 우선방위의 측정은 XRD θ -2 θ 법과 ω -rocking curves를 이용하였다. 주사전자 현미경(SEM)은 가속전압 5 kV로 관찰하였으며, Al의 결정립의 크기 및 분포를 관찰하였다. 가속전압이 200 kW인 투과 전자 현미경(JEM 2010)을 이용하여 Al 및 Ti의 단면 미세조직을 관찰하였으며, 기판에 따른 Al의 우선방위를 규명하였다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 1. AFM image of dielectric layers: (a) SiO₂, (b) SiLK, and (c) PI2610.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 SiO₂, SiLK, PI2610 기판의 AFM 이미지이다. SiO₂의 RMS 표면 거칠기 값은 0.5 nm 이었고, SiLK와 PI2610의 표면 거칠기는 0.4 nm으로 표면거칠기 차이가 거의 없었다. 기판의 표면 거칠기는 Al/Ti 박막의 표면 거칠기 및 우선방위에 영향을 주는데, 기판의 표면 거칠기가 작을수록 Al 우선방위는 증가를 하게 된다.¹⁴⁾ 본 연구에서 세 기판의 표면 거칠기 차이는 거의 없었으므로, Al 우선방위의 차이에 대한 기판의 표면 거칠기의 영향은 없음을 알 수 있었다.

Fig. 2는 SiO₂, SiLK, PI2610 기판위에 증착된 Al박막의 XRD θ -2 θ scan과 rocking curve를 나타낸 것이다. Al은 300 W의 power로 증착되었으며, 증착온도는 상온이었다. Al/Ti/SiO₂시편에서 Al (111)과 (200) peak의 intensity의 비는 31.9입에 비하여, Al/Ti/low-k polymer시편의 Al (111)과 (200) peak의 intensity비는 3.4, 3.3으로 SiO₂시편에 비해 아주 작은 값을 보였다. Fig. 2(b)는 Fig. 2(a)와 같은 시편을 rocking curve로 관찰한 것이다. Rocking curve는 Al(111)면($q=19.8^\circ$)에서

Gaussian 분포를 보였으며, 반가폭은 Al/Ti/SiO₂시편이 4.0으로, Al/Ti/SiLK나 Al/Ti/PI2610시편에서 Al의 반가폭보다 작은 값을 나타내었다. I₁₁₁/I₂₀₀의 값이 클수록, rocking curve의 반가폭이 작을수록 (111)면이 기판에 수직한 방향으로 잘 배향된 것이므로, SiO₂위의 Al이 저유전상수 폴리머 위의 Al 보다 더 높은 우선방위를 가짐을 확인할 수 있었다.

Fig. 3은 Al 박막의 증착 power와 우선방위의 관계를 I₁₁₁/I₂₀₀ 및 rocking curve의 반가폭으로 나타낸 것이다. Ti의 증착조건은 모두 동일한 조건에서 실시하였다. Fig. 3(a)의 Al 증착 power-I₁₁₁/I₂₀₀의 그래프에서 증착 power가 증가할수록 I₁₁₁/I₂₀₀은 모든 시편에서 감소하고 있는 모습을 보여주고 있다. Fig. 3(b)의 Al 증착 power-rocking curve의 반가폭 그래프에서는 증착 power가 증가할수록 rocking curve의 반가폭은 증가하고 있음을 보여준다. 일반적으로 낮은 증착 속도를 가질수록 금속박막의 우선방위는 증가하게 되는데, 그 이유는 금속원자가 증착시에 제일 안정한 면인 조밀면(closed packed plane)에 이동하기 위한 시간이 충분하기 때문이며, Al에서 조밀면은 (111)면이므로, 증착

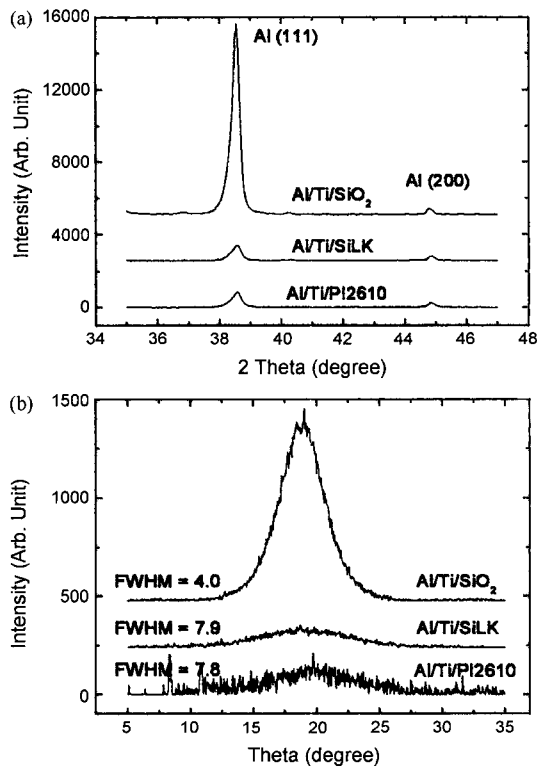


Fig. 2. (a) XRD θ -2 θ scan and (b) rocking curves of Al on various substrate. The deposition temperature was RT.

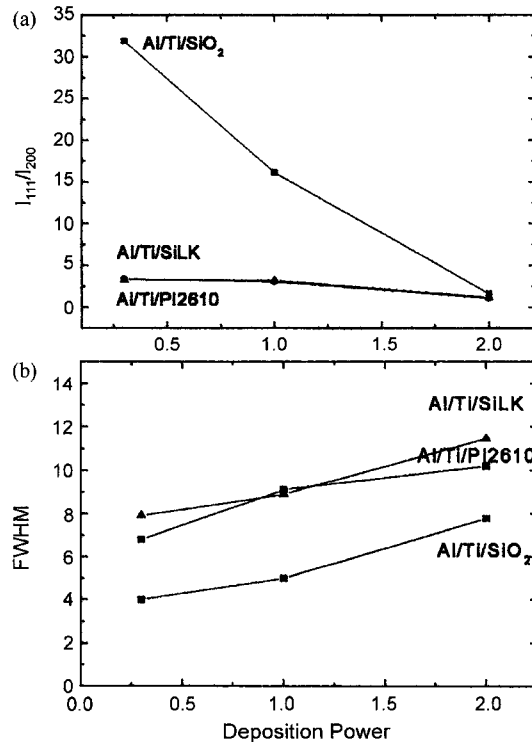


Fig. 3. (a) I₁₁₁/I₂₀₀ from θ -2 θ curves and (b) FWHM from 111 ω -rocking curves for Al/Ti/SiO₂ and Al/Ti/low-k polymer as a function of deposition power.

power가 낮을수록 (111)면으로 배향하려는 경향을 가진다.

Fig. 2-3에서 같은 증착 조건에서 Al/Ti/SiO₂ 시편의

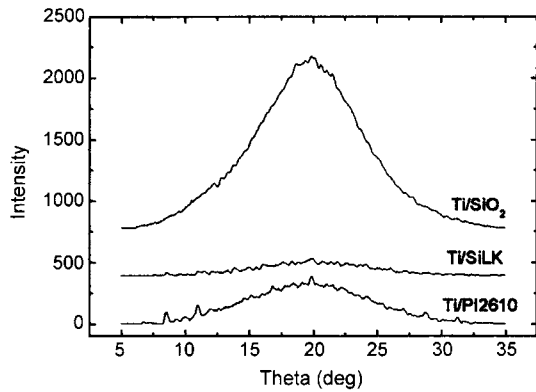


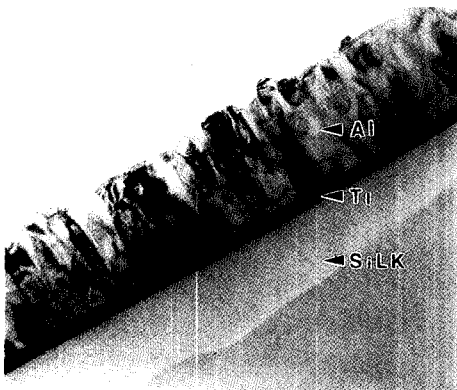
Fig. 4. Rocking curves of Ti on various substrates. The deposition power was 200 W and deposition temperature was RT.

Al은 Al/Ti/low-k polymer시편의 Al보다 높은 (111) 우선방위를 보였다. Ti 하부층은 Al의 우선방위에 영향을 주므로, Ti의 우선방위를 각 기판에 대해 조사하였다. Fig. 4는 SiO₂와 SiLK 및 PI2610기판 위에서의 Ti의 우선방위를 rocking curve로 관찰한 것이다. Ti의 증착 조건은 200 W, RT이었다. Fig. 4의 rocking curve에서도 저유전상수 폴리머 위의 Ti의 우선 방위가 SiO₂에 비해 작음을 알 수 있었다. 따라서, Al/Ti/low-k polymer 구조에서 Al의 우선방위가 Al/Ti/SiO₂에 비해 작은 이유는 Ti의 우선방위가 작았기 때문이었다.

Fig. 5는 SiO₂ 및 SiLK 기판 위의 Al 및 Ti을 TEM으로 관찰한 것이다. Al의 증착 조건은 300 W, RT이었고, Ti의 증착 조건은 200 W, RT이었다. Al 결정립은 주상정으로 성장한 모습을 보였으며, 결정립 크기는 두 시편 모두 비슷하였으며, 80-100 nm의 크기를 가졌다. Fig. 6은 Ti 부분을 확대하여 관찰한 것이다. Ti의 결정립의 크기는 약 20 nm이었으며, SiO₂위의 Ti은 주상정

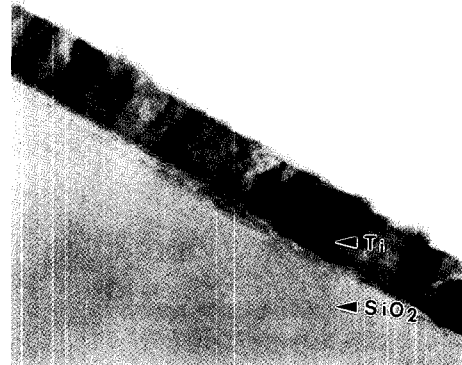


(a)

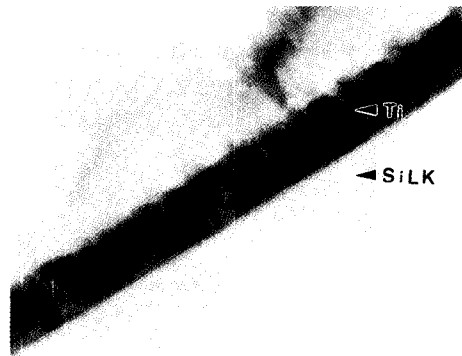


(b)

Fig. 5. TEM micrographs of (a)Al/Ti/SiO₂ and (b)Al/Ti/SiLK.



(a)



(b)

Fig. 6. Cross-sectional TEM micrographs of (a) Ti/SiO₂ and (b) Ti/SiLK.

의 형태를 띄며, 기판에 수직인 반면에, SiLK위의 Ti는 random한 방향으로 성장하였고, 결정립은 등축정에 가까운 형태를 띄고 있다. Fig. 7은 다른 부분에서 관찰한 암시야상인데, SiO₂위의 Ti과 SiLK위의 Ti의 미세조직의 차이를 분명하게 관찰할 수 있었다.

폴리머는 SiO₂보다 낮은 표면에너지를 갖고 있는데 (SiO₂의 표면에너지 663 mJ/m²,¹⁴) PMDA-ODA 폴리이미드 38 mJ/m²,¹⁶) 에폭시 40 mJ/m²,¹⁶) 이러한 낮은 표면에너지는 Ti의 성장모드를 변화시킨다. 박막의 성장모드는 Young's equation을 이용하여 알아낼 수 있다 (Fig. 8). Young's equation은

$$\cos \theta = \frac{\sigma_s - \sigma_i}{\sigma_f}$$

으로 나타내어 지는데, 표면에너지(σ_s)가 작을수록 cos

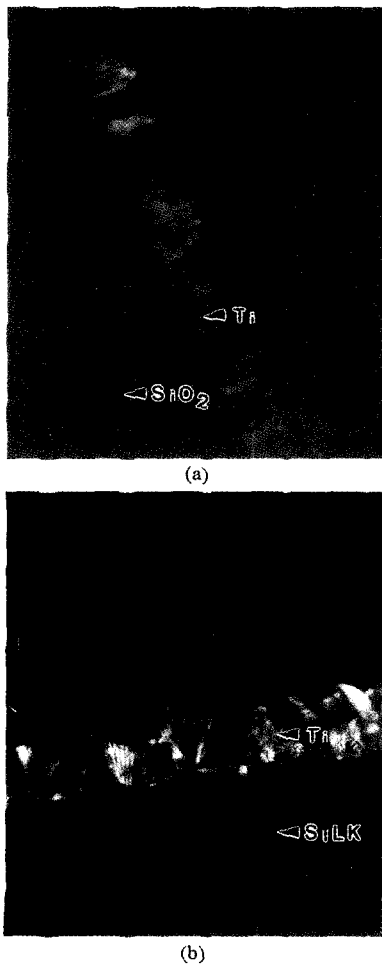


Fig. 7. Dark field images of (a)Ti/SiO₂ and (b)Ti/SiLK.

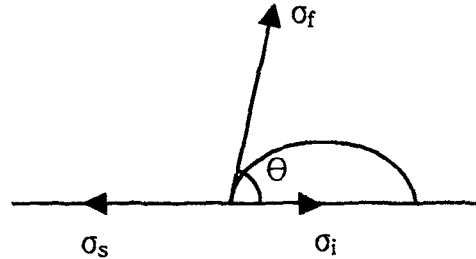


Fig. 8. Schematic illustration of the terms in Young's equation.

θ 가 작아지게 되는데, $\cos \theta$ 가 작아질수록 θ 는 커지게 되므로, 박막의 초기성장은 island growth를 하게 되며, random한 결정립 성장을 하게 될 것이다. SiLK위의 Ti는 SiLK의 낮은 표면에너지 때문에 random한 결정립 성장이 일어나게 되며, Ti의 우선방위도 작아지게 되는 것이라고 예상되며, Ti (0002)면위에서 Al(111)면이 에 피탁시 성장을 하기 때문에, Al도 낮은 우선방위를 갖게 됨을 알 수 있었다. 따라서, 저유전상수 폴리머위의 낮은 Al 우선방위는 저유전상수 폴리머를 ULSI의 배선재료로 적용하였을 때의 일렉트로마이크레이션 신뢰도에 큰 영향을 줄 것임을 예상할 수 있다.

4. 결 론

저유전상수 폴리머와 SiO₂ 기판 위에 증착된 Al박막의 우선방위를 비교 분석하였다. SiO₂, SiLK, PI2610기판의 표면거칠기의 차이는 거의 없었다. Al/Ti/low-k polymer 구조에서 Al박막은 Al/Ti/SiO₂의 Al박막에 비해서 낮은 (111)우선방위를 갖고 있음을 확인하였다. 저유전상수 절연막위의 Ti도 SiO₂위의 Ti에 비해 낮은 우선방위를 갖고 있음을 알 수 있었으며, TEM으로 관찰한 결과 SiO₂위의 Ti는 기판에 수직하며, 주상정으로 자라고 있는 반면에, SiLK위의 Ti는 random하게 성장하고 있음을 알 수 있었다. 저유전상수 절연막 위의 Al과 Ti의 낮은 우선방위는 Ti의 random한 성장에 기인한 것임을 알 수 있었다.

감사의 글

SiLK-G를 공급해주신 Dow-Chemical Co.에 감사드립니다. 본 연구는 2000년도 한양대학교 교내연구비 지원으로 이루어 졌으며 이에 감사드립니다. 본 연구에 참여한 연구원(유세훈)은 한양대학교 신소재공정공학원의 장학지원에 대하여 감사의 뜻을 전합니다.

참고문헌

1. R.H. Havemann, M.K. Jain, R.S. List, A.R. Ralston, W.-Y. Shih, C. Jin, M.C. Chang, E.M. Zielinski, G.A. Dixit, A. Singh, S.W. Russell, J.F. Gaynor, A.J. McKerrow, and W.W. Lee, "Overview of Process Integration Issues for Low K Dielectrics," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 511, 3 (1998).
2. C.H. Ting, T.E. Seidel, "Methods and Needs for Low K Material Research," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 381, 3 (1995).
3. E.T. Ryan, T. Cho, I. Malik, J.-H. Zhao, J.K. Lee, and P.S. Ho, "New Methodologies for Characterization of Low Dielectric Constant Thin Films," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 476, 135 (1997).
4. S.P. Jeng, K. Taylor, M.-C. Chang, L. Ting, C. Lee, P. Mcanally, T. Seha, K. Numata, T. Tanaka and R.H. Havemann, "Process Integration of Low-Dielectric-Constant Materials," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 381, 197 (1995).
5. J.T. Wetzal, Y.T. Lii, S.M. Filipiak, B.-Y. Nguyen, E.O. Travis, R.W. Fiordalice, M.E. Winkler, C.C. Lee, and J. Peschke, "Integration of BPDA-PDA Polyimide with Two Levels of Al(Cu) Interconnects," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 381, 217 (1995).
6. P.-H. Wang, P. Ho, J. Pellerin, R. Fox, "Electromigration Study of Al/Low Dielectric Constant Polymer and Al/SiO₂ Dioxide Line Structures," *J. Appl. Phys.*, 84, 6007 (1998).
7. C.-K. Hu, "Reliability and Copper Interconnections with Low Dielectric Constant Materials," *Mat. Res. Soc. Proc.* 511, 305 (1998).
8. M. Iguchi, Y. Matsubara, S. Ito, K. Endo, K. Koyanagi, K. Kishimoto, H. Gomi, T. Tatsumi, T. Horiuchi, "Aluminum Wiring Reliability of Fluorinated Amorphous Carbon Interlayer," *Mat. Res. Soc. Proc.* 511, 341 (1998).
9. H. Onoda, K. Touchi and K. Hashimoto, "Al-Si Crystallographic-Orientation Transition in Al-Si/TiN layered Structures and Electromigration Performance as Interconnects," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34, 1037 (1995).
10. K. Kamoshida and Y. Ito, "Highly Preferred (111) Texture Aluminum-Copper Films formed with Argon Plasma Treatment of the Titanium Underlayer and their Electromigration Endurance as Interconnects," *J. Vac. Sci. Technol. B*, 15, 961 (1997).
11. H. Shibata, M. Muroda and K. Hashimoto, "The Effect of Al(111) Crystal Orientation on Electromigration in Half-Micron Layered Al Interconnects," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32, 4479 (1993).
12. M. Kageyama, Y. Tatara and H. Onoda, "Influence of Interface Structure between Overlayered Titanium Nitride Film and Aluminum on Multilayered Interconnects," *Jpn. J. Appl. Phys.* 32, 4694 (1993).
13. A. Kamijo and T. Mitsuzuka, "A Highly Oriented Al[111] Texture Developed on Ultrathin Metal Underlayers," *J. Appl. Phys.*, 77, 3799 (1995).
14. H. Onoda, T. Narita, K. Touchi, and K. Hashimoto, "Effects of Insulator Surface Roughness on Al-alloy Film Properties and Electromigration Performance in Al-alloy/Ti Insulator Layered Interconnects," *J. Vac. Sci. Technol. B* 14, 2645 (1996).
15. M. Menezes, I.M. Roberts, and H.K. Birnbaum, "Measurement and Improvement of the Adhesion of Copper to Polyimide," *J. Mater. Res.*, 14, 4025 (1999).
16. A.V. Zhuk, A.G. Evans, J.W. Hutchinson, G.M. Whitesides, "The Adhesion Energy between Polymer thin films and Self-Assembled Monolayers," *J. Mater. Res.*, 13, 3555 (1998).