

Al 박막의 힐록 형성에 미치는 Mo 하부층의 영향에 관한 실시간 분석

이용덕 · 황수정* · 이제훈** · 주영창* · 박영배†

안동대학교 신소재공학부

*서울대학교 재료공학부, **㈜삼성전자 LCD 연구소

In-situ Analysis on the Effect of Mo Underlayer on Hillock Formation Behavior in Al Thin Films

Yong-Duck Lee, Soo-Jung Hwang*, Je-Hun Lee**, Young-Chang Joo* and Young-Bae Park†

School of Materials Science and Engineering, Andong National University, Andong 760-749, Korea

*School of Materials Science and Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

**LCD R&D Center, LCD Business, Samsung Electronics, Korea

(2006년 11월 2일 받음, 2007년 1월 15일 최종수정본 받음)

Abstract The in-situ scanning electron microscopy observation of real-time hillock evolution in pure Al thin films on glass substrate during isothermal annealing was analyzed quantitatively to understand the compressive stress relaxation mechanism by focusing on the effect of Mo interlayer between Al film and glass substrate. There is a good correlation between the hillock-induced stress relaxation by in-situ scanning electron microscopy observation and the measured stress relaxation by wafer curvature method. It is also clearly shown that the existence of Mo interlayer plays an important role in hillock formation probably due to the large difference in interfacial diffusivity of Al films.

Keywords in-situ SEM, hillock, stress relaxation, Al thin film, Mo underlayer.

1. 서 론

TFT-LCD 배선에서 gate물질로 널리 사용되어온 Al-Nd 계 합금은 최근 RC delay문제로 인해 보다 저항이 낮은 새로운 재료로의 대체가 검토되고 있다. 그 중에서 순수한 Al 박막을 gate 재료로 사용하려는 연구도 활발히 진행 중이다. 그러나, 배선공정 중 온도 변화에 의해 순수한 Al 박막과 glass기판과의 열팽창계수 차이로 인한 열 응력으로 Al 박막은 고온 유지 시 압축응력에 의한 힐록 형성 문제 발생이 예상된다.¹⁻⁴⁾ 한편 Al 박막의 응력완화 기구에 대한 기존의 연구결과는 대부분 열처리 완료 후 발생한 최종적인 힐록 형상으로부터 응력완화 기구를 유추하거나, 웨이퍼 곡률 측정법으로 구한 응력 변화를 통해 간접적으로 응력 완화기구를 논하는 방법이 대부분 이었다.⁵⁻⁷⁾ 그러나 이러한 방법으로는 여러 가지 응력완화 기구 중에서 힐록에 의한 응력완화 거동이 전체 응력완화에서 차지하는 정도에 대한 정량적 평가가 어렵고, 응력 완화 동안 일어나는 실시간 힐록 형성 과정에

대한 정보가 없어서 보다 정량적인 응력완화 기구 규명이 어렵다. 또한 Al 박막의 응력완화 거동에 미치는 하부 계면층의 영향에 대한 정량적인 분석도 충분히 이루어 지지 못했다.

본 연구에서는 glass기판에 스퍼터 증착된 Al 박막의 실시간 응력완화거동에 미치는 Mo 중간층의 영향을 정량적으로 분석하기 위해서, 웨이퍼 곡률 측정법과 실시간 주사전자현미경 관찰 결과를 비교하였다. Mo 중간층 유무에 따른 Al 박막을 주사전자현미경내에서 등온 진공 열처리 동안 실시간 변하는 힐록 면적 변화를 정량화 하여 힐록에 의해 완화된 응력 값을 구한 후, 이를 웨이퍼 곡률법에 의한 박막 응력 완화 값과 비교하였다. 이를 통해 힐록 형성이 전체 응력완화 기구에 미치는 영향을 정량적으로 구하였고, 이러한 응력완화 거동에 미치는 Mo 중간층의 영향에 대한 정량적 분석결과를 논하였다.

2. 실험 방법

700 μm 두께의 glass 기판 위에 10^{-6} torr 이하의 Ar base압력에서 0.42 Pa, 16 KW 조건에서 증착한 400 nm

†Corresponding author

E-Mail : ybpark@andong.ac.kr (Y. B. Park)

두께의 Al 박막과, Al 박막 증착 전 50 nm 두께 Mo 하부경계층을 증착하여 Glass\50 nm Mo\400 nm Al 및 Glass\400 nm Al의 두 가지 시편을 제작하였다. 등온 진공 열처리동안 Al 박막 표면에서 형성되는 힐록 이미지를 실시간 관찰하기 위하여 시편을 주사전자현미경(S-2500C, Hitachi)내에 자체 제작한 시편holder에 부착한 후 thermocouple을 시편 holder와 시편 위에 각각 부착하여 실제 시편온도와 holder의 온도차이를 측정하여 시편의 온도 값을 보정하였다. 상온에서 194~350°C까지 5°C/min의 승온 속도로 가열 후, 3시간 동안 등온 유지하며, 3~5분 간격으로 Al 표면의 이미지를 얻었다. 또한 전계 방출형 주사전자현미경(JSM-6700F, Jeol)을 이용하여 힐록의 이미지를 확대 관찰하였다. 주사전자현미경으로 실시간 관찰된 이미지의 크기는 49×41 μm²이고, 이미지를 인쇄하여 Overhead Projector Film(OHP) 위에 힐록 이미지를 그린 후 OHP 필름을 스캔하여 이미지 분석 프로그램을 이용하여 각각의 힐록 및 전체 힐록의 면적을 구하였다. 힐록을 반구라고 가정 하여 이미지 분석 방법에서 얻어진 지름 값을 이용해 힐록 부피(V_{hillock})로 환산한 후, 부피 값으로부터 아래 식 (1)을 이용하여 힐록에 의해 완화된 응력 값으로 환산하였다.⁸⁾

$$\sigma = M \left(\frac{V_{\text{hillock}}}{2t_f A_f} \right) \quad (1)$$

여기서 M은 biaxial탄성계수, t_f는 박막의 두께이고, A_f는 관찰된 이미지의 면적이다. σ는 힐록에 의해서 완화된 응력 값을 나타낸다.

Glass기판과 Al박막 사이에 Mo하부경계층이 있는 시편을 웨이퍼 곡률 측정 장비(MOS, Multi-beam Optical System)를 이용하여 응력 값을 측정하였다. 실시간 주사전자현미경 관찰 실험과 동일한 온도 이력을 가하면서 194°C에서 등온 유지하면서 실시간 응력변화를 측정하였다. 이 방법에서는 아래 식 (2)의 Stoney's equation에 의해서 측정된 웨이퍼의 곡률로부터 응력 값을 환산하였다.

$$\sigma_f = \frac{E t_s^2}{1 - \nu 6t_f} \left(\frac{1}{R_{f/s}} - \frac{1}{R_s} \right) \quad (2)$$

여기서 E는 영률, ν는 포와송비, t_f와 t_s는 각각 박막과 기판의 두께이고, R_s와 R_{f/s}는 각각 기판과 기판/박막의 곡률이다. 식 (1) 및 (2)를 통해 구한 실시간 응력변화를 서로 비교하여 응력완화 기구를 규명하고자 하였다.

3. 결과 및 고찰

주사전자현미경내에서 승온과 등온과정을 거치면서 실시간 힐록 이미지를 관찰하여 힐록 형성에 따른 응력완화 정도를 정량적으로 측정하였다. Fig. 1은 Glass\50 nm

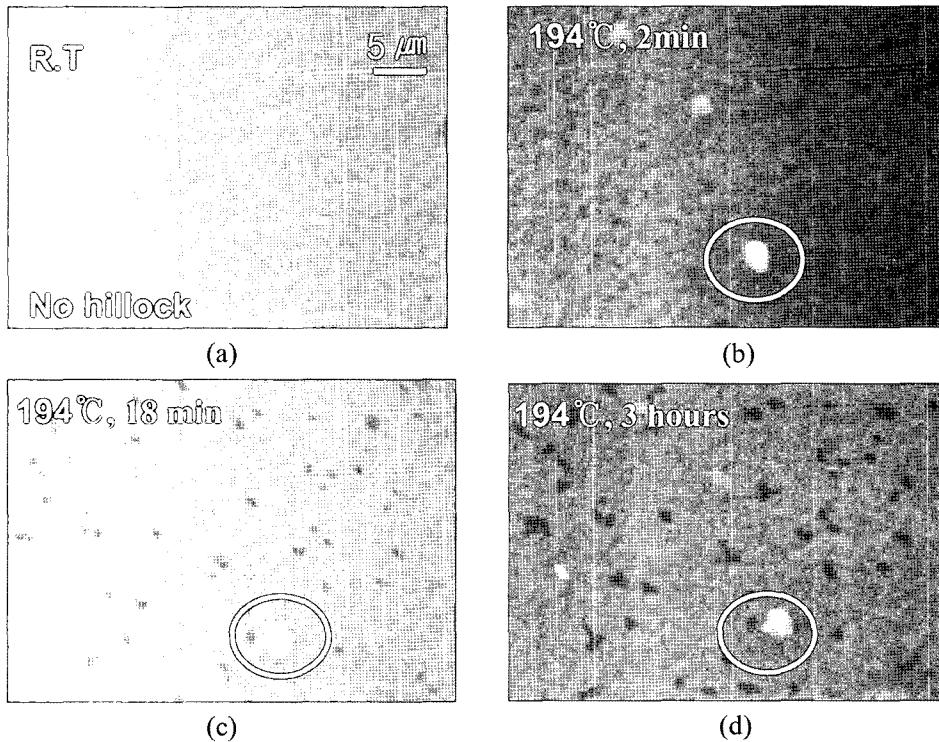


Fig. 1. In-situ SEM images of the sequent hillock evolution of glass/Mo/Al film (a) at room temperature, (b) after 2 min., (c) after 18 min., and (d) after 3 h during isothermal annealing at 194°C.

Mo\400 nm Al 시편을 194°C에서 등온 열처리 하는 동안 실시간 관찰 한 힐록 사진 중 일부분을 보여주고 있다. Fig. 1(a)는 초기에 온도를 가하지 않았을 때의 이미지이며 초기 이미지에서는 Al 박막의 표면에 힐록이나 보이드가 존재하지 않는 상태이다. Fig. 1(b)는 194°C에서 약 2분 경과 후의 사진이다. 온도가 상승함에 따라 힐록이 생성된 이후의 이미지로 힐록은 약 160~174°C 사이에서 처음 발생하였다. Fig. 1(c)는 194°C에서 18분 유지한 후의 이미지로 초기에 힐록이 생성된 이후 약간 성장한 형상을 보여주고 있다. Fig. 1(d)는 194°C에서 3 시간 동안 충분히 온도를 유지 시킨 후의 사진이다. 등온을 유지시키는 구간에서는 힐록 면적의 변화가 거의 없었다. 압축 응력을 받은 Al 박막이 힐록을 형성하는 데는 초기 온도 상승 동안 165~175°C 사이 구간에서 처음 발생 후 등온 열처리의 초기 20분 내에 활발히 성장한 후 안정화 되는 거동을 일반적으로 보여주고 있다.

Fig. 2(a)는 194°C에서 등온 열처리 후 발생하는 힐록의 대표적인 형상을 보여주고 있고, Fig. 2(b)는 일부 시편에서 관찰된whisker를 확대한 이미지이다. 대부분 시편에서는 Fig. 2(a)와 같이 반구 형상과 유사한 힐록이 많이 관찰되었고, 극부적으로 Fig. 2(b)와 같은 whisker 모양과 뒤틀린 모양의 힐록도 일부 관찰할 수 있었다. 따라서 본 연구에서는 힐록을 반구로 가정하여 힐록에 의해 완화된 응력을 구하였다.

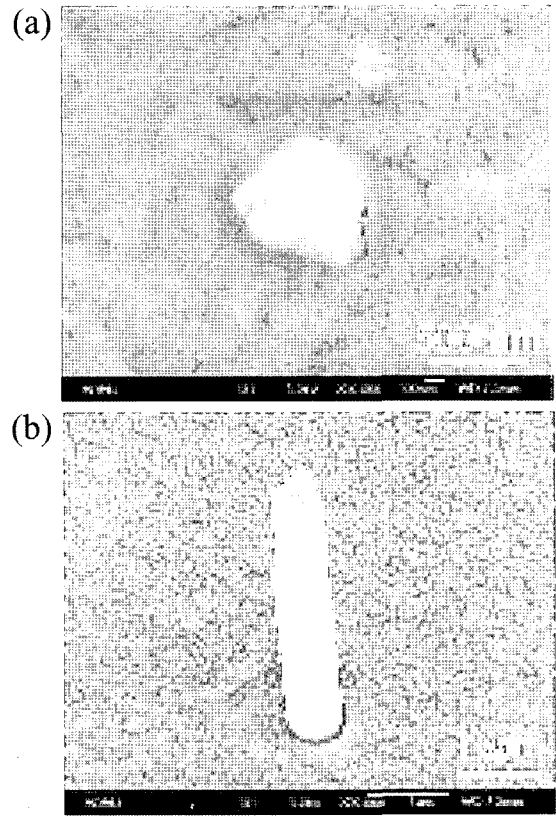


Fig. 2. In-situ SEM images of (a) representative hillock and (b) whisker of glass/Mo/Al film during isothermal annealing at 194°C.

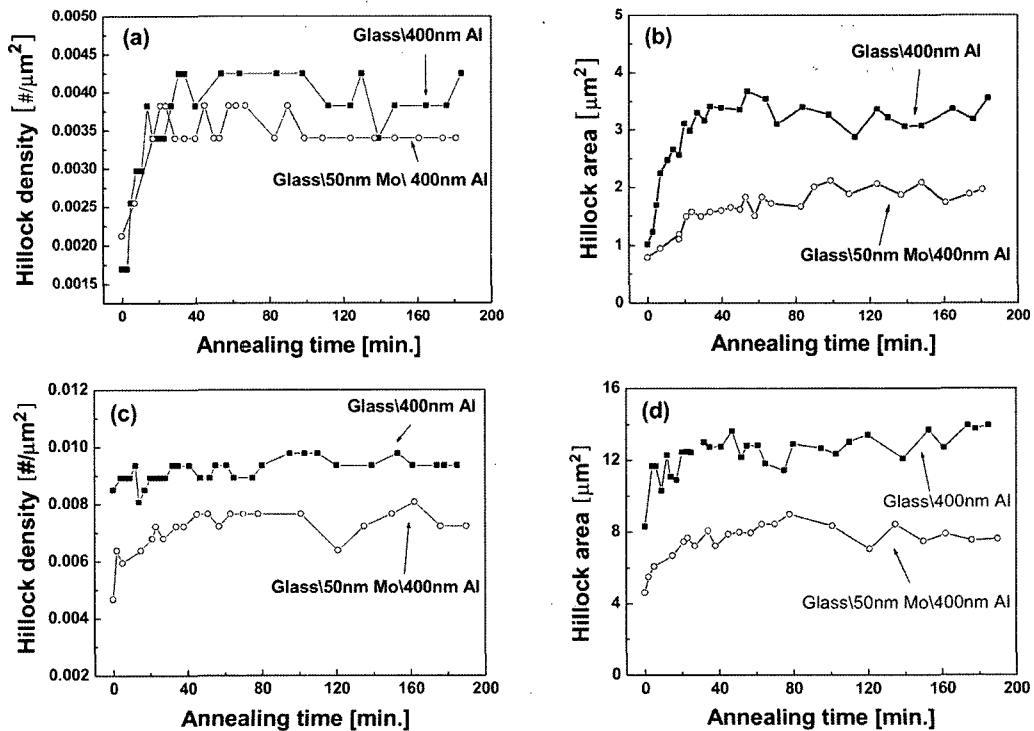


Fig. 3. (a) Hillock density, (b) hillock area of glass\Mo\Al and glass\Al films as a function of annealing time at 194°C, and (c) hillock density and (d) hillock area of glass\Mo\Al and glass\Al films as a function of annealing time at 300°C.

Fig. 3은 Glass\50 nm Mo\400 nm Al 및 Glass\400 nm Al 시편을 194°C와 300°C에서 등온 열처리하는 동안 관찰한 실시간 주사전자현미경 사진으로부터 구한 힐록 밀도와 총 면적을 열처리 시간에 따라 나타낸 그래프이다. 힐록의 밀도와 면적은 촬영된 힐록을 OHP 필름에 그린 후 스캔하여 이미지 분석프로그램을 이용하여 구했다. 열처리 시간에 따라 초기에 급격한 힐록 밀도 증가가 있는 후, 약 20분 경과 후 안정한 구간이 되는 것을 알 수 있다. 힐록 총 면적도 힐록 면적과 유사한 경향을 보이고 있다. 또한 Glass\400 nm Al 시편이 Glass\50 nm Mo\400 nm Al 시편보다, 300°C에서 열처리한 시편이 194°C에서 열처리한 시편보다 힐록의 밀도와 총면적이 모두 큰 것을 알 수 있다. 열처리 온도가 높을수록 원자의 확산 계수가 커져서 압축응력을 완화하기 위한 원자의 박막의 표면으로의 이동이 활발해서 194°C보다 300°C에서 힐록이 더 많이 형성된 것으로 판단된다. Mo 하부층이 Al 박막의 미세구조에 미치는 영향은 박막의 결정립 크기, (111) 우선방향성, 그리고 계면을 통한 확산계수 등이 있을 수 있다. 또한 힐록을 형성하기 위한 Al 원자의 확산경로는 격자내, 결정립계, 박막표면, 박막계면 등이 가능하다. 본 연구결과에서 Mo층 유무에 따라 힐록 면적의 차이가 크게 나온 가장 주요한 원인은 Glass\50 nm Mo\400 nm Al의 Mo\Al 계면과 Glass\400 nm Al의 Glass\Al 계면의 확산도 차이가 가장 큰 영향을 미치는 것으로 판단되면, Sn박막에 대해 P. Chaudhari가 실험한 결과³⁾와 유사한 결과를 보여주고 있다. 그러나, 계면층이 박막의 미세구조 및 확산경로에 미치는 영향에 대한 보다 체계적이고도 근본적인 원인 규명에 대한 추가 연구가 필요하다.

Fig. 4는 Glass\50 nm Mo\400 nm Al 및 Glass\400 nm Al 시편에 대한 Fig. 3의 결과로부터 식 (1)을 이용하여 힐록 부피를 응력 값으로 환산하여 194°C와 300°C에서 등온 열처리하는 동안 시간에 따라 나타낸 그래프이다. Fig. 3에서 예상되는 바와 같이 Glass\400 nm Al이 Glass\50 nm Mo\400 nm Al보다, 300°C 열처리가 194°C 열처리보다 힐록에 의한 응력완화 정도가 훨씬 큰 것을 알 수 있다. 응력완화 거동 특성을 정량적으로 비교하기 위해 아래와 같은 표준 지수감소함수^{3,7)}를 통해 실험결과를 근사하였다.

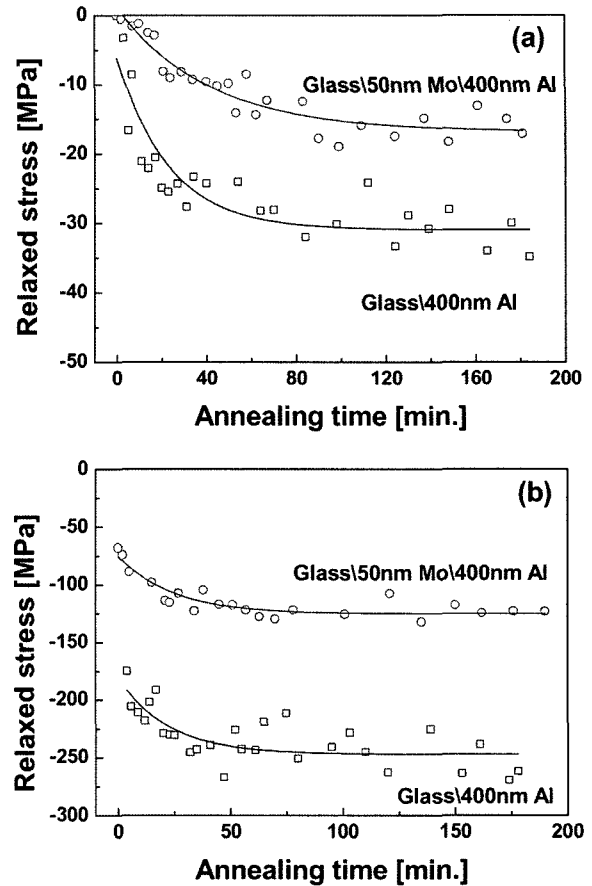


Fig. 4. Relaxed stress of glass\Mo\Al and glass\Al films as a function of annealing time at (a) 194°C and (b) 300°C due to hillock evolution assuming hemispherical hillock shape. The black line is a fit by one exponent function.

$$\sigma = \sigma_{\infty} + \Delta\sigma \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (3)$$

여기서 σ 는 시간 t 에서의 응력, σ_{∞} 는 무한 시간후의 잔류응력, $\Delta\sigma$ 는 응력 완화정도, 그리고 τ 는 응력 완화 시간 상수 값이다. Glass\50 nm Mo\400 nm Al의 τ 및 $\Delta\sigma$ 는 194°C에서 41.6, 17 MPa, 300°C에서 24.5, 55 MPa를 각각 보였다. Glass\400 nm Al의 τ 및 $\Delta\sigma$ 는 194°C에서 23.1, 30 MPa, 300°C에서 22.3, 95 MPa를 각각 보였다. 구한 상수 값들을 Table 1에 정리하였다. Glass\400 nm Al이 Glass\50 nm Mo\400 nm Al보다 $\Delta\sigma$ 가 약 두 배를 보이고 있음을 다시 한번 확인할 수 있었다. 앞

Table 1. Summary of relaxed stress and relaxation time constant of glass\Mo\Al and glass\Al films measured by in-situ hillock observation.

	Glass\50 nm Mo\400 nm Al		Glass\400 nm Al	
Temperature (°C)	194	300	194	300
$\Delta\sigma$ (MPa)	17	55	30	95
τ (min)	41.6	24.5	23.1	22.3

서 설명한 바와 같이 이러한 큰 차이를 보이는 이유는 현재 명확하지 않으나, Al 박막 하부 계면을 통한 원자 확산도의 차이가 가장 큰 원인으로 판단되나, 이 외에 Al 박막 미세구조의 차이가 미치는 영향에 대한 추가 분석이 이루어져야 보다 명확한 원인규명이 가능할 것으로 생각된다. 한편 τ 는 Glass\50 nm Mo\400 nm Al, 194°C를 제외하고 거의 일정한 값을 보이는 것은 서로 유사한 응력완화기구를 보이는 것과 관계가 있는 것으로 생각된다.

Fig. 5는 Glass\50 nm Mo\400 nm Al 박막을 194°C에

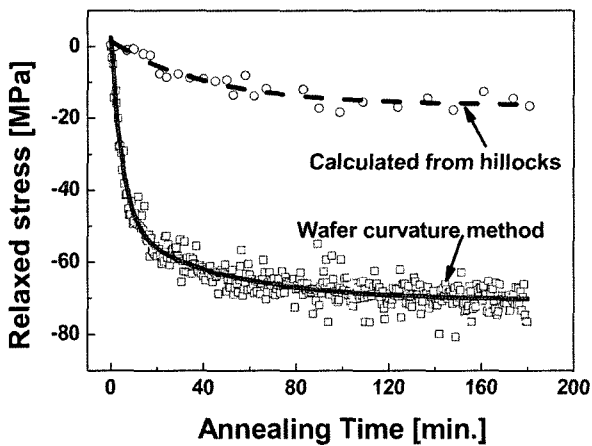


Fig. 5. Relaxed stress measured by wafer curvature method (square) and by hillock evolution (circle) of glass\Mo\Al film as a function of annealing time at 194°C.

서 등은 열처리 하는 동안 웨이퍼 곡률 측정법과 실시간 주사전자현미경 관찰법으로 각각 구한 실시간 응력완화 거동을 함께 표시한 그래프이다. 웨이퍼 곡률법으로 측정된 응력 값은 열처리 초반에 급격히 감소하는 구간을 보인 후, 완만하게 감소하는 구간을 보이는 두 가지 모드 of 구간이 관찰되었다. 이러한 거동을 하나의 지수 감소함수로 근사하는 것이 어렵기 때문에 두 개의 지수 함수에 의해 각각 근사한 결과,⁹⁾ 지수함수의 기울기에 해당하는 τ 및 $\Delta\sigma$ 는 초기 급격히 감소하는 구간에서는 각각 4.4, 51.9 MPa, 완만하게 감소하는 구간에서는 31.9, 21.2 MPa을 얻었다. 본 결과를 앞서 194°C에서 구한 실시간 주사전자현미경으로 구한 힐록에 의해 완화된 응력으로부터 얻은 τ (41.6), $\Delta\sigma$ (17 MPa)와 비교하였다. 본 결과로부터 Al 박막은 등은 열처리 동안 두 가지 모드의 응력완화 기구가 존재함을 알 수 있었고, 웨이퍼 곡률법으로 측정된 응력의 완만하게 감소하는 구간과 힐록에 의한 응력감소 구간이 지수함수 기울기 값과 완화된 응력 값이 서로 유사한 값을 보이고 있음을 알 수 있다. 초반의 급격한 응력완화 구간은 Nabarro-Herring creep과 같은 단거리에서 원자의 이동에 의한 것으로⁵⁾ 판단되고, 두번째 느린 응력완화 구간이 힐록에 의한 응력완화가 지배하는 것으로 판단된다. 또한 Mo 하부층의 영향에 대한 평가 결과로부터 힐록에 의한 응력완화 거동에는 Al 박막 하부계면을 통한 확산도가 매우 중요한 역할을 함을 간접적으로 알 수 있었다.

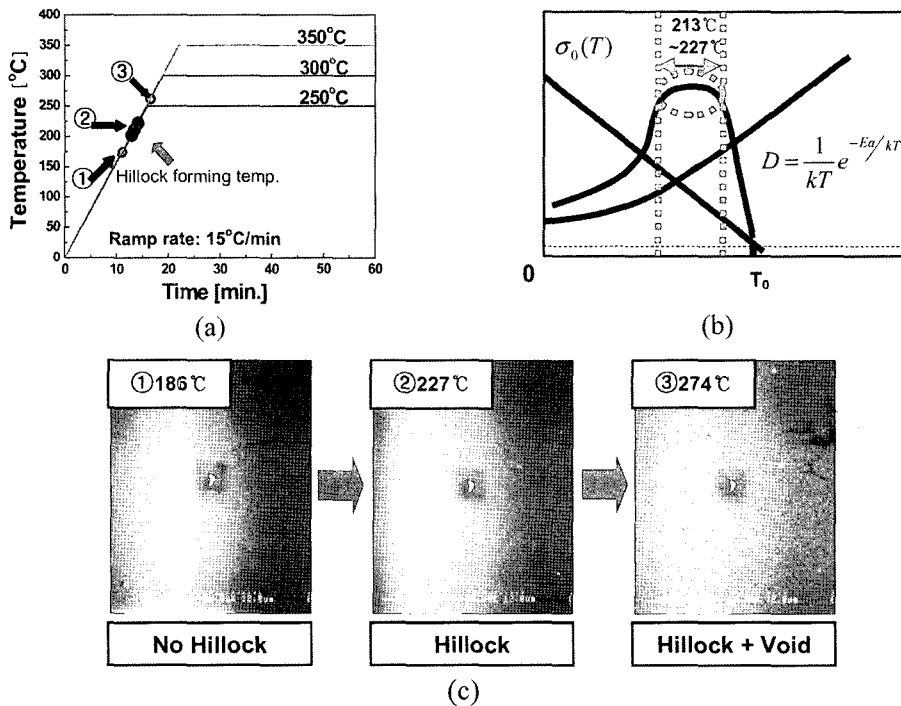


Fig. 6. Effect of annealing temperature on hillock forming temperatures: (a) annealing temperature vs. time diagram, (b) schematic of hillocking forming driving forces, (c) in-situ SEM image during annealing at 350°C.

Fig. 6은 Glass\50 nm Mo\400 nm Al 시편을 250°C, 300°C, 350°C에서 각각 열처리 하는 동안 실시간 힐록 관찰한 후, 힐록이 처음 발생하는 온도 구간을 표시한 그래프이다. 최종 등온 열처리 온도에 무관하게 승온 구간 중 약 213~227°C 사이에서 힐록과 보이드가 처음 생성되는 것을 관찰하였다. 힐록 형성이 보이드의 형성과 유사한 시기에 형성이 되어 힐록과 보이드의 형성이 서로 연관되어 있음을 알 수 있다. 힐록이 일정한 승온 구간에서 형성되는 이유는 힐록 발생이 확산계수 및 열응력 구동력이 이라는 두 가지 효과에 의해 발생하는 것으로 이해 할 수 있다. 즉, 온도 상승에 따른 확산속도 증가와 열응력 구동력 감소 경향에 따라 210~230°C 사이에서 두 효과의 곱이 최대가 되는 힐록 발생 최적온도가 존재하는 것으로 생각된다.

4. 결 론

Glass 기판에 스퍼터 증착된 Al 박막의 실시간 응력완화 및 힐록 형성 거동에 미치는 Mo 하부층의 영향을 정량적으로 평가하기 위해서, 웨이퍼 곡률 측정법과 실시간 주사전자현미경 관찰 결과를 정량 비교하였다. Mo 중간층 유무에 따른 Al 박막을 주사전자현미경내에서 등온 열처리 동안 실시간 변하는 힐록 면적 변화를 정량화 하여 힐록에 의해 완화된 응력 값을 구한 후, 이를 웨이

퍼 곡률법에 의한 박막 응력 완화 값과 비교하였다. 두 방법으로 구한 응력완화거동에는 좋은 상관관계가 존재하였고, Mo중간층에 의해 힐록에 의한 응력완화 정도가 크게 감소하여, Al 박막 하부 계면을 통한 원자 확산거동이 힐록 형성에 매우 중요한 인자가 될 수 있음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. J. Koike, S. Utsunomiya, Y. Shimoyama, K. Maruyama and H. Oikawa, *J. Mater. Res.*, **13**, 3256 (1998).
2. M. Legros, K. J. Hemker, A. Gouldstone, S. Suresh, R.-M. Keller-Flaig and E. Arzt, *Acta Mater.*, **50**, 3435-3452 (2002).
3. D. Gerth, D. Katzer and M. Krohn, *Thin Solid Films*, **208**, 67-75 (1992).
4. C. A. Volkert, C. F. Alofs and J. R. Liefting, *J. Mater. Res.*, **9**(5), 1147-1155 (1994).
5. P. Chaudhari, *J. Appl. Phys.*, **45**(10), 4339 (1974).
6. D. K. Kim, B. Heiland, W. D. Nix, E. Arzt, M. D. Deal and J. D. Plummer, *Thin Solid Films*, **371**, 278 (2000).
7. E. Iwamura, T. Ohnishi and K. Yoshikawa, *Thin Solid Films*, **270**, 450-455 (1995).
8. D. K. Kim, W. D. Nix, R. P. Vinci, M. D. Deal and J. D. Plummer, *J. Appl. Phys.*, **90**(2), 781-788 (2001).
9. S. J. Hwang, Y. D. Lee, Y. B. Park, J. H. Lee, C. O. Jeong and Y. C. Joo, *Scrip. Mater.*, **54**, 1841-1846 (2006).