

Cu/Ti/SiO₂/Si 구조에서 Ti 층 두께가 Ti 반응에 미치는 효과

홍 성 진 · 이 재 갑[†]
국민대학교 신소재공학부

Effects of Ti Thickness on Ti Reactions in Cu/Ti/SiO₂/Si System upon Annealing

Sungjin Hong and Jaegab Lee[†]

School of Advanced Materials Engineering, Kookmin University 861-1,
Joengneung-Dong, Sungbuk-Gu, Seoul, 136-702

(2002년 11월 4일 받음, 2002년 11월 19일 최종수정본 받음)

Abstract The reactions of Cu/Ti/SiO₂ structures at temperatures ranging from 200 to 700°C have been studied for various Ti thicknesses. The reaction products initially formed, at around 300°C, were a series of Cu-Ti intermetallics (Cu₃Ti/CuTi) with the oxygen dissolved in the Ti moving from the compounds into the remaining unreacted Ti. At 500°C, the Cu₃Ti was converted into Cu-rich intermetallics, Cu₄Ti, which grew at the expense of the CuTi due to the increased oxygen content in the Ti. In addition, the outdiffusion of Ti, to the Cu surface, and the Ti-SiO₂ reactions, caused an abrupt increase in the oxygen content in the Ti layer, which placed thermodynamic restraints on further Ti reactions. Furthermore, thinner Ti layers showed a higher increasing rate of oxygen accumulation for the same consumption of Ti, which led to significantly reduced Ti consumption. The SiO₂ film under the Ti diffusion barrier was more easily destroyed with increasing Ti thickness.

Key words: Cu, Ti, Diffusion, Metallization

1. 서 론

Cu는 기존에 사용하던 Al alloy에 비하여 낮은 비저항과 우수한 electromigration 특성을 지니고 있어, 고집적 회로 소자배선으로 적용하기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있고^{1~6)}, 일부 소자에 부분적으로 사용되고 있다. 그러나, Cu는 아직도 해결하여야 할 재료적인 문제들을 가지고 있으며, 이와 같은 재료적인 문제 중 한 가지는 SiO₂ 절연막에서 보여지는 접착력 불량이다. 이러한 접착력 불량은 Chemical Mechanical Planarization (CMP) 공정시에 Cu 배선의 벗겨짐 현상을 유발시킬 가능성이 있고, 계면 특성을 크게 저하시켜 신뢰성에도 많은 문제를 야기시키는 것으로 알려져 있다. 이와 같은 문제는 반응성이 높은 Ti을 glue layer로 사용하여 효율적으로 해결할 수 있다. Cu와 SiO₂ 사이의 Ti층은 SiO₂와 반응하여 Ti oxide를 형성하고, Cu와 반응하여 금속간 화합물 (intermetallic compound)을 형성함으로써⁷⁾, Cu와 SiO₂와의 접착력을 크게 향상시키고 있다.

그러나 Cu/Ti/SiO₂ 구조를 열처리를 실시하는 경우, Cu-Ti 계면에서 형성되는 금속간 화합물은 비저항을 크게 증가시키고, 또한 약 550°C 이상의 온도로 가열을 한 경우에 Ti/SiO₂ 계면에서 SiO₂ 층의 분해가 일어나 SiO₂의 열화를 촉

진하면서 Cu에 대한 확산특성을 크게 저하시키고 있다.^{8,9)} 그러므로 이와 같은 반응들에 대한 체계적인 이해가 요구되고 있으며, Ti 반응에 미치는 인자들에 대한 검토와 함께 Ti과 Cu와의 반응 (Ti-Cu 화합물 형성, Ti의 Cu내 고용, Ti이 Cu를 통하여 표면으로 확산 후 표면에서 형성되는 TiO₂ 형성)에 대한 조사와 함께, Ti-SiO₂와의 반응이 조사하고, 이 반응이 Cu-Ti에 미치는 영향과 함께 SiO₂ 열화에 미치는 영향을 조사하고자 한다.

2. 실험 방법

Ti 박막을 DC magnetron sputtering 방법으로 100nm 열산화막을 성장시킨 Si 웨이퍼 위에 두께를 20, 35, 70nm로 하여 증착한 후, vacuum break 없이 Cu 박막을 200nm 증착하였다. 이렇게 증착한 Cu/Ti/SiO₂/Si 시편은 진공열처리를 실시하였다. 진공열처리는 공정압력 3×10⁻⁵ Torr에서 30분간 실시하였으며, 100~800°C의 온도범위에서 실시하였다.

면저항 측정은 four-point probe를 이용하였고, Ti, Cu, Si, O등의 원소 거동을 살펴보기 위하여 AES (Auger Electron Spectroscopy) 분석을 실시하였다. RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) 분석을 이용하여 금속간 화합물의 화학당량비 (stoichiometry)와 Ti 박막내

[†] E-mail: lgab@kookmin.ac.kr

의 산소농도를 확인하였으며, XRD(X-ray Diffractometer) 분석을 통하여 열처리 온도에 따른 Cu/Ti/SiO₂ 내의 반응물의 상(phase)과 Ti(O)_x 고용체의 산소 농도 변화를 확인하였다.

3. 결 과

Fig. 1은 초기 Ti의 두께가 20, 35, 70nm인 Cu/Ti/SiO₂와 Cu/SiO₂시편을 온도를 변화시켜가며 열처리를 실시한 후 비저항 변화를 나타낸 것이다. Ti 두께 변화에 따라서 Cu/Ti/SiO₂ 시편의 열처리 온도에 따른 비저항 거동이 변하는 것을 확인하였다. Ti 두께가 35, 70nm인 경우, 300°C 열처리부터 비저항이 증가하여 500°C까지 계속적으로 증가였다. 그 후 600°C 열처리 후에 비저항이 크게 감소하였고 700°C 열처리 후에 다시 크게 증가하였다. 이와 비교하여 Ti의 두께가 20nm인 경우에는 400°C 열처리 후부터 비저항이 계속적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 또한, Cu/Ti/SiO₂ 구조의 Ti 두께가 증가할수록 더 낮은 온도에서 박막이 파괴되는 것을 확인할 수 있는데, 이는 Ti의 두께가 증가함에 따라 Ti와 SiO₂의 반응성이 증가하여 SiO₂가 쉽게 파괴되는 것으로 판단된다.

Fig. 2는 Cu/Ti(70nm)/SiO₂ 시편의 열처리하기 전과 100-600°C 열처리 실시 후의 XRD 분석 결과이다. 열처리 전의 박막에서는 Cu와 Ti에 상응하는 peak이 존재하였고, 400°C에서 열처리를 진행한 시편에서는 준안정한 Cu₃Si 상을 확인하였다. 또한, d spacing의 증가에 의하여 α-Ti(002) peak이 이동한 것을 확인하였다. Ti-SiO₂ 구조를 550°C 이상으로 열처리 하는 경우 계면에서 Ti₃Si₃의 형성과 함께 산소가 생성되어 반응하지 않는 Ti 내부로 이동하여 고용도를 증가시키고, c 축을 d spacing을 증가시키는 것으로써 보고되고 있다.⁸⁾ 따라서 Ti peak의 이동은 Ti 박막의 c 축의 확장에 의한 것으로 판단되고, 이와 같은 c 축의 증가는 Ti 내부에 고용되어 있는 산소의 양이 증가된 데 기인하는 것으로 이해된다. 500°C 열처리 후에는 Cu₄Ti peak이 나타났으며, Ti(002) peak의 강도가 크게 감소됨을 알 수 있었다. 또한 d spacing 이 한층 더 증가된 것을

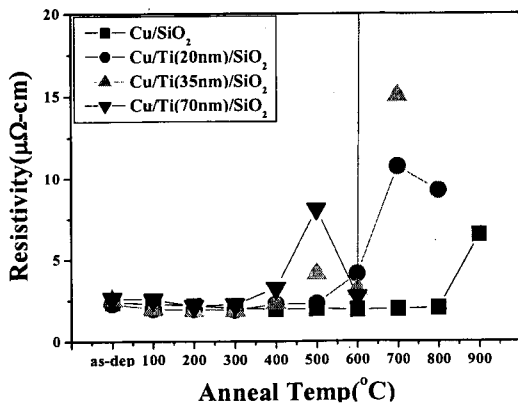


Fig. 1. Resistivity variations for the Cu(160nm)/Ti/SiO₂ (100nm) systems, with different initial Ti film thicknesses(20, 35, 70nm), as a function of the annealing temperature.

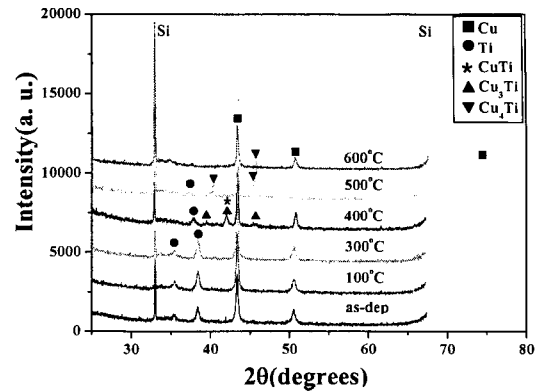


Fig. 2. X-ray spectrum of the as-deposited and as-annealed Cu/Ti(70nm)/SiO₂ samples for 30min at 100-600°C.

알 수 있었다.

Ti(002) peak에 대한 Ti의 격자상수 c를 Bragg's rule을 이용하여 측정한 결과 열처리 전에는 0.468nm 이고 400°C와 500°C 열처리 후에 각각 0.474nm와 0.482nm로 증가하였다. Ti/SiO₂ 구조를 열처리함에 따라 Ti 내의 산소 양의 증가하고, 이에 의하여 c축의 값이 증가된다고 발표되고 있는데⁹⁾, 이 결과를 바탕으로 온도를 증가함에 따라 증가되는 O/Ti 비를 계산해보면, 400°C와 500°C 열처리 후에 Ti(O) 내의 O/Ti 비가 각각 0.15-0.2와 0.4-0.45로 인 것을 알 수 있었다.

Fig. 3은 Cu/Ti(70nm)/SiO₂ 시편의 열처리 온도에 따른 RBS 분석 결과이다. 점선은 Rutherford Universal Manipulation Program(RUMP)을 이용하여 시뮬레이션 한 것이다. 400°C에서 Cu-Ti 계면에 새로운 중간층이 형성된 것을 확인할 수 있었고, RUMP에 의하면 이들 층의 조성은 Cu₃Si와 CuSi로 XRD에 의한 결과와 일치하였다. 또한 Ti는 Cu-Ti 화합물 층과 Cu 층을 통과하여 Cu 표면에서 TiO₂ 층을 생성시키고¹⁰⁾, 일부는 Cu 층 내부에 고용됨을 알 수 있었다. 그러므로, 400°C 열처리 후 비저항이 증가하는 것은 Cu 박막내로 Ti 고용과 Cu-Ti 화합물을 형성시에 Cu의 소비에 의한 Cu 층의 두께 감소에 기인한 것으로 판단된다. 또한 XRD분석으로부터 c축 d spacing 이 증가된 것을 확인할 수 있었는데, 이와 같은 결과는 Ti내에 산소의 고용도가 증가된 데 기인하고 있으며, 이는 RBS 결과와 일치하고 있다. 즉 열처리 전 Ti 박막에 고용된 산소는 열처리에 의하여 형성된 Cu-Ti 화합물로부터 반응하지 않는 Ti 층으로 이동되어 Ti내의 고용 산소농도를 증가시키고 있다. 500°C에서는 준안정상인 Cu₃Ti이 안정상인 Cu₄Ti로 천이하면서 Cu₄Ti의 두께가 증가하고, 또한 CuTi는 두께 감소가 일어나고 있다. 이와 같은 결과는Ti 반응이 진행됨에 따라 고용된 산소의 양이 증가되고, 결과적으로 Ti의 활동도(activity)가 크게 감소되어 Cu-Ti 반응에 공급할 Ti의 양이 크게 감소된 데 기인하는 것으로 이해된다. 그러므로 Cu-Ti중 충분한 양을 갖는 Cu가 Cu₄Ti를 통과하여 CuTi와 반응하여 Cu₄Ti를 성장시키면서 동시에 CuTi 상의 두께를 감소시키는 것으로 생각된다. 600°C 열

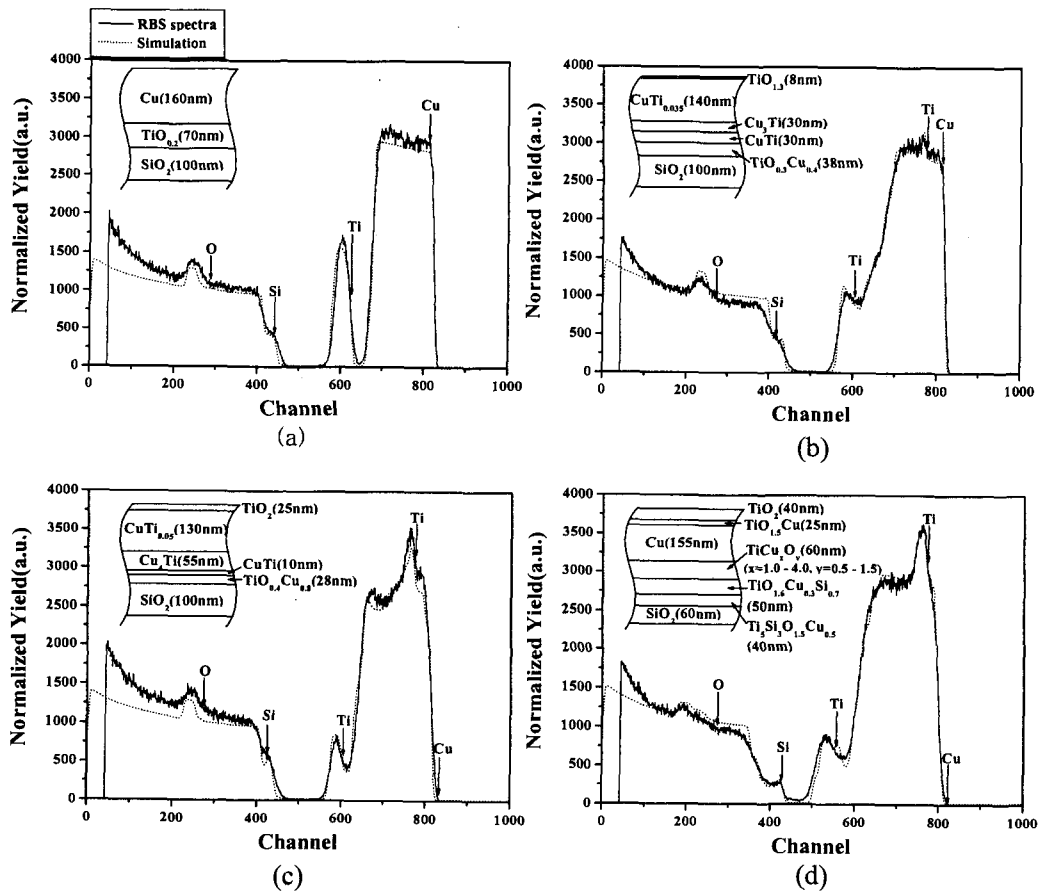


Fig. 3. RBS spectra of Cu/Ti(70nm)/SiO₂ (a)as-deposited and as-annealed at (b)400°C, (c)500°C and (d)600°C.

처리 후에는 Ti 층에서 확산하여 Cu 박막내부에 고용되어 있던 Ti이 표면으로 확산하여 약 40nm 두께의 TiO₂ 층을 생성하면서, Cu 박막에는 Ti이 존재하지 않게 되는 것을 알 수 있다. 또한 Cu 층의 두께가 155nm로 증가하여, 보다 적은 양의 Cu가 Cu-Ti 화합물 형성에 쓰인 것을 알 수 있다. 이와 함께 600°C 열처리 후, Ti은 하부층인 SiO₂ 층과 반응하여 산소를 생성하고, 계면에 약 40nm 두께의 Ti₃Si₂O₇층이 형성됨을 알 수 있다. S. W. Russell 등에 의하면 550°C 이상으로 열처리를 실시한 경우 Ti-SiO₂ 계면에서 Ti₃Si₂O₇와 산소가 생성되고, 생성된 산소는 반응되지 않은 Ti 층에 고용되면서 Ti(O)_x 형성시킨다는 내용을 보고하고 있다.⁸⁾ 본 실험에서도 반응에 의하여 생성되는 산소가 Ti 층으로 고용되고, Ti 박막의 O/Ti 비율은 대략 1.6이 됨을 확인하였다. Ti 박막에 고용된 산소농도의 급격한 증가에 의하여 Ti의 활동도가 감소한다. 이에 의하여 Cu-Ti 반응을 할 수 있는 Ti 농도가 감소하게 되고, 화합물을 형성하는데 소비되는 Cu가 감소하게 된다. 또한, SiO₂를 소비하면서 Ti₃Si₂O₇의 형성하기 때문에 SiO₂ 층의 두께가 얇아지고, Ti-silicide는 Cu 배선의 확산방지막의 역할을 하지 못하므로, SiO₂ 층의 빠른 파괴를 초래하는 것으로 사료된다. 이와 같이, Ti 두께가 증가함에 따라 SiO₂가 쉽게 파괴되는 것은 Ti 두께가 증가함에 따라 Ti와 SiO₂간의 반응이 활발해지기 때문이다.

4. 고 찰

Ti 박막의 Ti 은 Cu-Ti 계면에서는 Cu-Ti 금속간 화합물, 표면에서는 TiO₂, Ti-SiO₂ 계면에서는 Ti₃Si₂O₇를 형성하는데 쓰인다. 이 세가지 반응은 온도와 Ti의 활동도에 반응 진행 정도가 큰 영향을 받고있으며, 특히 Ti(O)_x 고용체중의 Ti의 활동도는 Ti 박막의 산소 농도에 큰 영향을 받기 때문에 박막내부의 O/Ti 비가 Ti 소비를 결정할 것으로 이해된다.

Fig. 4는 열처리 온도와 Ti 두께에 따른 Cu-Ti 화합물 형성에 소비되는 Ti의 양을 나타낸 것이다. Ti의 두께가 70nm인 경우에는 300°C부터 Cu와 Ti층의 반응이 일어나기 시작하고 400°C 열처리로부터 급격하게 반응이 일어난다. 그러나 열처리 온도가 더 높아지면 Cu와 Ti의 반응이 감소하게 된다. 또한, 초기 Ti의 두께가 얇은 것이 더 높은 온도에서 Cu-Ti 반응이 일어나는 것을 확인할 수 있으며, 온도가 증가함에 따라 Ti은 표면으로 확산하여 표면에TiO₂를 형성하고 있다. Fig. 5는 RBS 분석으로부터 표면의 TiO₂를 형성할 때 소모되는 Ti양을 구하고, 소모되는 Ti 양에 대하여 열처리 온도와 초기의 Ti 두께를 변수로 나타낸 결과이다. Ti의 두께가 70nm일 때를 살펴보면, 약 400°C부터 표면으로 확산한 Ti와 O가 반응하여 표면에 TiO₂를 형성하였고, 온도가 상승함에 따라 지수 함수적으로 증가하

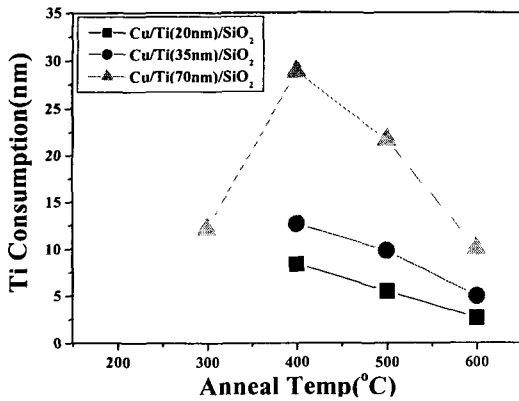


Fig. 4. Variation in the consumption of Ti for the formation of the Cu-Ti compounds as functions of temperature and initial Ti thickness.

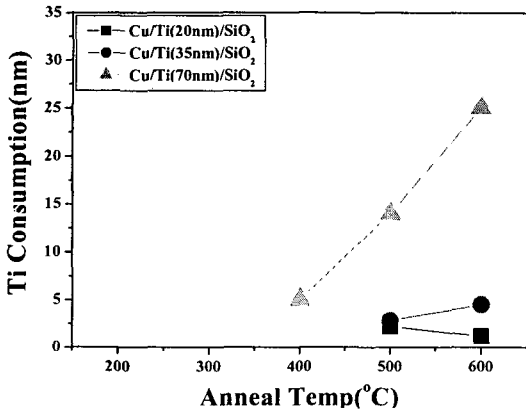


Fig. 5. Variations in the consumption of Ti for the formation of the surface TiO₂ as functions of annealing temperature and initial Ti thickness.

여, Cu-Ti 반응시 Ti 소모량이 400°C 이상의 열처리 온도에서 감소한 것과 비교되는 결과를 보인다. 따라서 열처리 시 박막내의 Cu-Ti 화합물 생성과 표면의 TiO₂ 형성하는 Ti 소모량이 연관되어 있음을 확인할 수 있다. Ti 두께가 35nm일 경우에도 온도가 증가함에 Ti 소모량이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 그러나, Ti 20nm일 때는 앞선 두 가지 경우와는 달리 500°C보다 600°C 열처리 후에 더 적은 양의 Ti이 소모된 것을 확인할 수 있었다. 이는 Ti 박막내에 많은 양의 산소가 고용되면서, 표면의 TiO₂ 층을 형성할 수 있는 Ti의 양이 현저하게 감소하기 때문이다.

Fig. 6은 열처리 온도와 Ti 두께 (70nm, 35nm)에 따른 박막내의 O/Ti 비를 나타낸 것이다. 반응한 Ti 박막의 O/Ti 비는 산소의 원자 번호가 낮은 이유로 RBS 분석이 어렵기 때문에 Ti의 RBS 분석결과와 RUMP 시뮬레이션을 이용하여 확인하였다. 세 가지 온도 구간을 확인할 수 있는데, 낮은 온도구간에서는 Ti 박막의 산소농도가 비교적 일정하게 유지되고, 다음 온도 구간에서는 산소 농도가 점차적으로 증가하며, 500-600°C의 고온 영역에서는 산소농도가 크게 증가하는 것을 볼 수 있었다. O/Ti 비가 증가하기 시작하는 온도는 초기 Ti 두께에 영향을 받는 것을 확인할 수 있고, Ti 두께가 두꺼운 경우에 더 낮은 온도에서 O/Ti

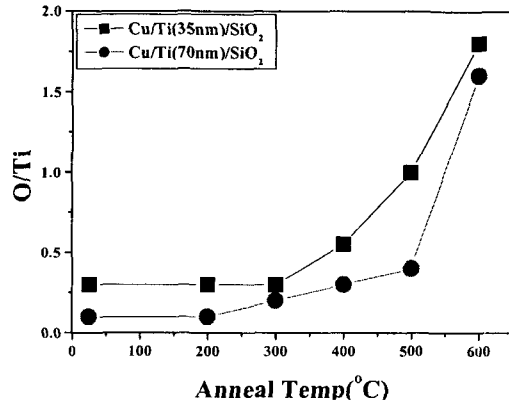


Fig. 6. Variations in the O/Ti ratio of Ti films as functions of annealing temperature and initial Ti thickness(70nm, 35nm Ti).

비가 증가하였다. 또한 O/Ti 비가 증가하는 온도는 Cu-Ti 화합물이 형성하기 시작하는 온도와 일치하며, Cu-Ti 화합물로부터 반응하지 않은 Ti 층으로 산소가 확산하는 것이 Ti 층의 산소 농도를 높이는 주요 요인인 것이다. 그러므로 Cu-Ti 화합물이 형성할 때 두꺼운 Ti 층보다 얇은 Ti 층에 더 많은 산소가 존재하게 된다. 300-500°C 열처리 구간에서 Ti이 얇은 시편의 O/Ti 비율이 더 크게 증가하였고, 고온 열처리 후에는 O/Ti 비가 현저하게 증가하여 1.6-1.8의 값을 갖는다. 이러한 박막내 산소량의 급격한 증가는 Ti과 SiO₂의 반응에 의한 것이다. Ti과 SiO₂의 반응이 진행됨에 따라 Ti(O)_x의 산소 농도가 증가하여 x=1.2까지 계속된다.⁹⁾ 1.2 이상으로 O/Ti 비가 증가하는 것은 Ti이 Cu를 통해 확산하여 표면에 TiO₂를 형성하기 때문이라고 할 수 있다. Ti은 Ti(O)_x 조성이 한계값(x=2)이 될 때까지 Cu 박막 표면으로 계속 확산한다.

결과적으로, Ti 두께가 Cu-Ti 반응과 표면의 TiO₂ 생성에 영향을 주는 이유는 Ti(O)_x 층의 산소농도가 증가함에 의하여 Ti 활동도가 감소하기 때문이라고 이해할 수 있다. Cu-Ti 화합물의 상(phase)과 성장은 Ti과 Cu의 공급에 의하여 크게 영향을 받는다. Ti(O)_x층의 산소 농도가 증가하면 Ti의 공급이 현저하게 감소하게 되고 Cu는 CuTi 층으로 확산하지 않게 된다. 이로 인하여 Cu양이 충분하게 되고, CuTi 영역에서의 Cu₂Ti의 형성과 성장이 열역학적으로 우선시되어, 이러한 반응은 대략 x=1.2까지 진행된다. 이와 마찬가지로 표면의 TiO₂ 반응도 Ti(O)_x 층의 산소 농도에 영향을 받는다. 그러나 Table 1에서 확인할 수 있듯이 TiO₂의 열역학적 자유에너지가 매우 큰 값을 갖기

Table 1. Gibbs formation energies for the compounds produced in Cu/Ti/SiO₂ system upon heating^(11, 12)

Compounds	ΔG_f° (kJ/mol)
TiO ₂	-882.9
Ti ₅ Si ₃	-581.386
Cu ₄ Ti	-5.588
CuTi	-10.739

때문에 TiO₂와 일치하는 $x=2$ 인 조성이 될 때까지 반응이 진행된다. 결과적으로 얇은 Ti 박막이 더 많은 양의 산소를 함유하게 되고, 이에 의하여 Cu-Ti 반응과 표면의 TiO₂ 형성에 Ti이 참여하는 것이 더 줄어들 것으로 예상된다.

5. 결 론

Cu/Ti/SiO₂/Si 시편을 200-700°C 온도구간에서 진공 열처리를 실시하여 온도와 초기 Ti의 두께에 따른 비저항 변화를 조사하였다. 비저항의 변화는 Cu/Ti와 Ti/SiO₂에서 일어나는 Ti 반응을 반영하고, SiO₂ 박막이 파괴가 일어나는 온도를 나타낸다. Ti 두께가 증가함에 따라 박막의 파괴가 더 낮은 온도에서 발생하는 것은 Ti과 SiO₂와의 반응에 의하여 SiO₂ 박막 두께가 감소하는 데 기인하는 것으로 판단된다.

Ti 반응은 Ti 층의 O/Ti 비에 영향을 받으며, 이것은 Ti 두께에 의존하는 것을 나타낸다. 300°C 열처리에서 Ti은 Cu와 반응하여 Cu-Ti 화합물을 생성하고, 생성된 화합물은 산소를 Ti층으로 이동하게 하여 Ti(O)_x 고용체의 O/Ti 비율을 증가시킨다. 400°C에서는 Ti이 Cu 표면으로 확산하여 표면에 TiO₂를 생성하기 때문에 Ti(O)_x 층의 Ti 양이 감소하고, 따라서 O/Ti 비율이 더 증가하게 된다. 또한, 600°C에서 Ti(O)_x 층의 산소 농도가 급격히 증가하는데, 이는 Ti과 SiO₂와의 반응에 의하여 산소가 생성되기 때문이다.

Ti(O)_x 층의 산소농도의 증가는 Ti의 활동도를 감소시키면서 Ti의 세가지 반응 (Ti-Cu 계면반응, 표면 TiO₂ 형성, Ti-SiO₂ 계면반응)에 다른 정도의 영향을 미치게 된다. 낮은 자유에너지를 갖는 Cu-Ti 화합물을 생성하는 Ti의 소비량은 400°C 이상에서 Ti(O)_x 층의 O/Ti 비율이 증가함에 감소한다. 표면으로 일어나는 Ti 확산은 TiO₂의 조성이

만족될 때까지 계속적으로 진행된다. 또한, Ti과 SiO₂의 반응은 550°C 이상에서 일어나고, Ti(O)_x가 한계값인 $x=2.0$ 이 될 때까지 계속적으로 진행되면서, 확산능력에 직접적인 영향을 미치고 있다. 결과적으로 Ti 두께가 감소할 때, 전체적인 Ti 반응이 현저하게 감소되는 것을 알 수 있다.

참 고 문 헌

1. N. Awaya and Y. Arita 1992 J. Electron. Mater. **21**, 959
2. A. Jain, T. Kodas, R. Jairath and M.J. Hampden-Smith, J. Vac. Sci. Technol. B, **11**, 2107 (1993).
3. J. Lin and M. Chen Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, **38**, 4863 (1999).
4. S.P. Murarka and S. Hymes, Crit. Rev. Solid State Mater. Sci., **20**, 87 (1995).
5. Y.J. Park, V.K. Andleigh and C.V. Thomson 1995 J. Appl. Phys. **85**, 3546
6. C. Whitman, M.M. Moslehi, A. Paranjpe, L. Velo and T. Omstead 1999 J. Vac. Sci Technol. A, **17**, (1893).
7. C. Apblett, D. Muira, M. Sullivan and P. J. Ficalora, J. Appl. Phys., **71** (10), 4925 (1992).
8. S.W. Russell, J.W. Strane, J.W. Mayer and S.Q. Wang, J. Appl. Phys., **76** (1), 257 (1994).
9. Yuxiao Zeng, Linghui Chen and T.L. Alford, Applied Physics Letters, **76** (1), 64 (2000).
10. G.S. Chae, H.S. Soh, W.H. Lee and J.G. Lee, J. Appl. Phys., **90** (1), 411 (2001).
11. N. Saunders, CALPHAD, **9** (4), 297 (1985).
12. Fried Sauert, Ernst Schultze-Rhonhof and Wang Shu Sheng, "Thermochemical Data of Pure Substrates"