

# Ti glue layer, Boron dopant, N<sub>2</sub> plasma 처리들이 Cu와 low-k 접착력에 미치는 효과

이 섭 · 이재갑<sup>†</sup>  
국민대학교 신소재공학부

## Adhesion Property of Cu on Low-k : Ti Glue Layer, Boron Dopant, N<sub>2</sub> plasma effects

Seob Lee and Jaegab Lee<sup>†</sup>

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

(2003년 4월 21일 받음, 2003년 5월 14일 최종수정본 받음)

**Abstract** Adhesion between Cu and low-k films has been investigated. Low-k films deposited using a mixture of hexamethyldisilane(HMDS) and Para-xylene had a dielectric constant as low as 2.7, showing the thermally stable properties up to 400°C. In this study, Ti glue layer, boron dopant, and N<sub>2</sub> plasma treatment were used to improve adhesion property of between Cu and low-k films. Ti glue layer slightly improved adhesion property. After N<sub>2</sub> plasma treatment, the adhesion property was significantly improved due to the increased roughness and the formation of new binding states between Ti and plasma-treated PpX:HMDS. However, 300°C annealing of N<sub>2</sub> plasma treated sample caused the diffusion of Cu into the PpX:HMDS, degrading the low-k properties. In the case of Cu(B)/Ti/PpX:HMDS, the adhesion was remarkably increased. This enhanced adhesion was attributed to formation of Ti-boride at the Cu-Ti interface. It is because the formed Ti-boride prevented the diffusion of Cu into the PpX:HMDS and the Cu-Ti reaction at the Ti interface.

**Key words** Cu, low-k, Ti glue layer, boron, N<sub>2</sub> plasma

### 1. 서 론

소자의 전기적 기능 향상과 단가를 감소시키기 위하여 반도체 직접화가 지속적으로 진행되면서 소자크기 감소가 계속적으로 이루어지고 있다.<sup>1)</sup> 그러나 소자크기를 감소하게 되면 RC time delay을 일으켜 소자 처리속도나 수행능력이 저하하게 된다.<sup>2)</sup> 따라서 새로운 금속화 공정에서는 낮은 비저항을 갖는 금속배선을 필요로 하고, 3 이하의 낮은 유전상수 값을 갖는 절연막(low-k)이 요구되고 있다. Cu는 기존에 사용하던 Al alloy에 비하여 낮은 비저항(1.67 μΩ-cm)과 우수한 electromigration 특성을 지니고 있어, 고집적 회로 소자배선으로 적용하기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있고,<sup>3-6)</sup> 일부 소자에 부분적으로 사용되고 있다. 그러나, Cu는 아직도 해결하여야 할 재료적인 문제들을 가지고 있으며, 이와 같은 재료적인 문제 중 한 가지는 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 있어 이에 대

한 개선이 필요하다.

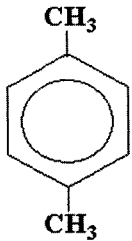
본 연구에서는 Cu와 절연막(low-k)간의 접착력 향상을 위해 Ti glue layer, N<sub>2</sub> plasma 처리, boron dopant들을 이용 하였다. N<sub>2</sub> plasma 처리는 low-k 표면에 존재하는 오염을 제거하며, 표면에 nitrogen의 양을 증가시켜 새로운 결합상태를 유도하며, 또한 표면을 상당히 거칠게 함으로써 Ti층과 low-k 사이의 반응성을 증가시키는 효과가 있다.<sup>7-9)</sup> Cu 박막 내에 첨가된 boron은 계면에서 Ti-boride을 형성하며 Cu와 Ti의 반응성을 억제하고, low-k 기판 속으로 Cu의 확산을 억제하는 작용을 한다. 이러한 효과를 이용하여 Cu와 low-k 사이의 접착력 특성을 향상 시키고자 하였다.

### 2. 실험 방법

본 실험에서 사용된 low-k(4000 Å) 기판은 PECVD (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition) 방법을 이용해 만들어졌으며, 400°C에서 1시간 동안 열처리 된 PpX(Plasma Polymerized para-Xylene)와 HMDS(hexamethyldisilane)가 혼합된 물질이다. Fig. 1은 Para-xylene과 HMDS 전구체의 화학적인 결합 구조를 나타낸 것이다. PpX:HMDS는 Carbon(85.9%), Oxygen(6.12%),

<sup>†</sup>E-Mail : lgab@kookmin.ac.kr

## Para-xylene



## HMDS

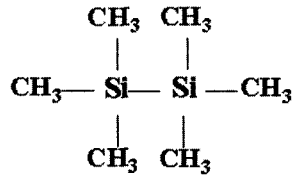


Fig. 1. Chemical structure of Para-Xylene and HMDS precursor.

Silicon(7.98%), Hydrogen로 구성되어 있다. 이러한 PPpX:HMDS는 2.6의 낮은 유전상수 값을 갖고 있으며, 400°C의 열처리 온도까지 낮은 유전상수 값을 유지하는 열적으로 안정한 특성을 지니고 있다.

N<sub>2</sub> plasma 처리를 변수로 하여 각각의 low-k 기판 위에 Ti glue layer을 기저압력  $2 \times 10^{-6}$  Torr, 공정압력 6 mTorr, 130 W에서 200 Å를 증착 한 후, vacuum break 없이 Cu 또는 Cu(4.7at.%B)박막을 기저압력  $2 \times 10^{-6}$  Torr, 공정압력 3 mTorr, 180 W에서 DC magnetron sputtering으로 2000 Å 증착하였다. N<sub>2</sub> plasma 처리는 RF power 150 W에서 90초 동안 ICP(Inductively Coupled Plasma) 장비를 이용하여 실시하였고, 또한 열처리는 진공로로 실시하였다. Low-k와 Cu박막의 접착력을 향상시키기 위해 Ti glue layer, boron dopant 첨가, N<sub>2</sub> plasma 처리를 실시 하였으며, 열처리 온도에 따른 접착력을 관찰하였다. 열처리는 200°C~400°C까지의 온도 범위에서 30분간 실시하였으며, 열처리에 따른 면저항은 4-point probe로, 두께변화는  $\alpha$ -step을 이용하여 측정하였으며, 접착력은 CSEM 장비를 이용하여 diamond tip이 박막을 긁을 때 발생하는 과열음을 측정 하여 평가하였으며, 또한 광학현미경을 통해 긁혀진 이미지를 관찰하였다. 그리고 XRD(X-Ray Diffraction), RBS(Rutherford Backscattering Spectroscopy), TEM(Transmission Electron Microscopy)등의 분석방법을 이용하여 박막내의 상 변화 및 계면의 반응성을 조사하였다. XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) 분석을 통해 low-k 표면과 계면의 결합상태를 조사하였고, AES(Auger Electron Spectroscopy)을 통해서 박막내 원소의 거동과 농도를 조사하였다.

이후로는 PPpX:HMDS이라는 명칭 대신 low-k라는 명칭으로 대신하겠다

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 접착력

Fig. 2는 다양한 처리 조건에 따른 접착력 특성을 나타낸 것이다. low-k 기판 위에 순수한 Cu 박막만 있는 구조는 0.5N의 critical load 값을 나타내었다. 즉 힘이 가해진 초기부터 Cu 박막이 들떠서 접착력 특성이 나쁜 것을 관찰 할 수 있었다. 접착력 개선을 위해 Ti glue

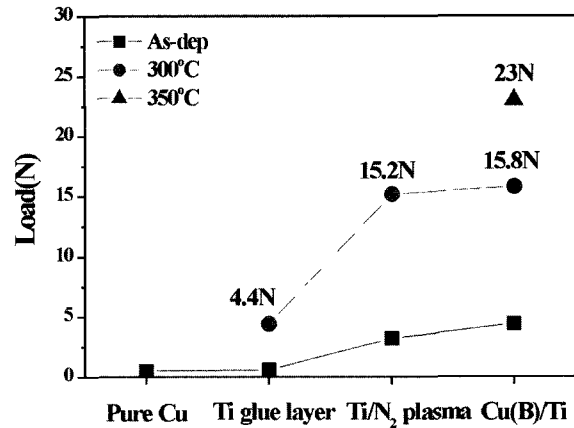


Fig. 2. Adhesion property variation with various treatment.

layer을 사용한 경우, 열처리 전 시편에서는 Cu/low-k 구조와 비슷한 0.5N의 접착력 특성을 나타냈으며, 공정압력  $2.0 \times 10^{-5}$  torr을 유지하면서 300°C에서 30분간 열처리한 시편에서는 다소 증가한 4.4N의 접착력 특성을 나타내었다. 반면에 Ti glue layer와 N<sub>2</sub> plasma처리를 실시한 경우에는 접착력 특성이 현저하게 개선 되었다. 열처리 전에도 접착력 특성이 다소 증가한 것을 볼 수 있으며, 300°C 열처리 이후 현저하게 증가하여 15.2N의 접착력 특성을 보였다. 이러한 접착력 향상은 N<sub>2</sub> plasma 후 Ti층과 low-k 사이에 일어나는 반응성의 증가때문이라고 판단된다. 또한 Ti glue layer와 boron dopant을 사용한 경우에도 접착력 특성은 열처리 온도에 따라 상당히 증가하는 것을 볼 수 있으며, 300°C, 350°C에서 각각 15.8N, 23N의 접착력 특성을 나타내고 있다. 이러한 접착력 특성은 Cu 박막 내부에 존재하는 boron이 열처리 온도가 증가함에 따라 빠르게 계면으로 확산하여 Cu/Ti 계면에 Ti-boride층 형성하기 때문이라고 판단된다.

#### 3.2. Ti glue layer 및 N<sub>2</sub> plasma 효과

Cu/Ti/low-k와 Cu/Ti/N<sub>2</sub> plasma treated low-k 구조에 대해 열처리 온도에 따른 원소들의 거동을 조사하기 위해 AES 분석을 실시하였으며, Fig. 3에 나타나 있다 Cu/Ti/low-k 구조에서는 증착 초기상태와 비슷하게 300°C 열처리 실시한 이후에도 Ti층과 low-k 사이에 반응이 거의 일어나지 않았으며, N<sub>2</sub> plasma 처리를 실시한 구조에서는 300°C 열처리 이후 Ti가 low-k쪽으로 많이 확산한 것을 볼 수 있었다. Cu의 분포를 보면, N<sub>2</sub> plasma 처리가 안된 구조에서는 열처리 후에도 Cu의 분포가 일정 하였으며, N<sub>2</sub> plasma 처리가 된 구조에서는 열처리 후 Cu의 분포가 low-k 안쪽으로 많이 이동하였다. Ti glue layer을 사용한 경우에는 열처리를 실시함에 따라 Cu와 Ti층의 반응을 유도하여 low-k와 반응할 Ti의 양을 감소시키는 것으로 판단되며, 반면에 N<sub>2</sub> plasma 처리는 증착 초기부터 Ti층과 low-k 사이의 반응을 유도하며, 열처리 후 Ti와 low-k 반응을 더욱 증가시키는 것으로 판단된다.

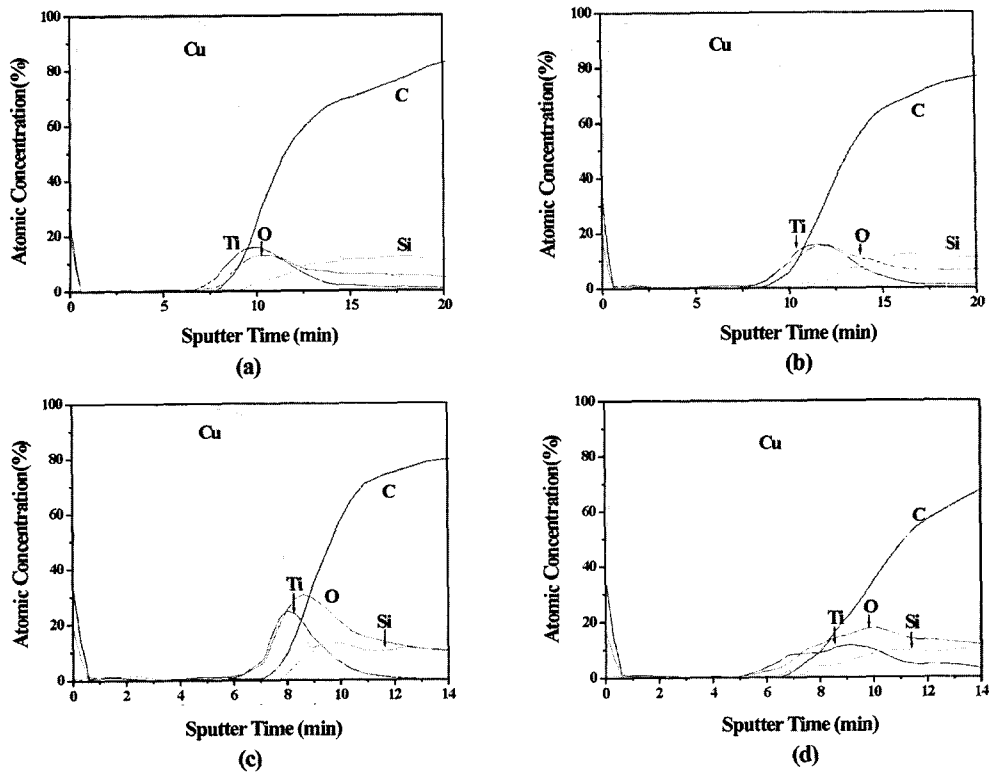


Fig. 3. AES depth profiles of Cu/Ti/low-k (a) as-deposited and (b) annealed at 300°C, and of Cu/Ti/N<sub>2</sub> plasma treated low-k (c) as-deposited and (d) annealed at 300°C.

Fig. 4은 400°C에서 30분간 열처리된 (a) Cu/Ti/low-k 와 (b) Cu/Ti/N<sub>2</sub> plasma treated low-k의 단면 TEM 사진이다. N<sub>2</sub> plasma처리를 안 한 low-k와 Ti층 계면은 반응성 없이 깨끗하였으며, 반대로 N<sub>2</sub> plasma 처리를 한 경우에는 Ti층과 low-k가 반응을 많이 하여 계면이 상당히 거칠어져 있었다. 또한 Cu가 부분적으로 low-k 기판 속으로 확산한 것을 관찰 할 수 있었다. N<sub>2</sub> plasma 처리는 Ti층과 low-k 사이의 반응성을 활발하게 유도하여 접착력 특성을 개선시키지만, low-k 기판 속으로 Cu가 확산하는 것으로 보아 low-k 특성을 저하시키는 것으로 판단된다.

Plasma처리 후 표면의 roughness을 측정하기 위해 AFM 분석을 실시 하였다. Fig. 5는 N<sub>2</sub> plasma 처리전과 후의 AFM 이미지이다. (a)는 As-dep 상태의 low-k 기판 이미지를 나타내고 있으며, 3.66 Å의 rms 값을 갖고 있다. (b)는 N<sub>2</sub> plasma 처리된 low-k 기판의 이미지를 보여주고 있으며 표면이 거칠어 진 것을 볼 수 있었다. 이때 rms 값은 9 Å정도로 상당히 증가한 것을 관찰 할 수 있었다. N<sub>2</sub> plasma 처리된 low-k 기판의 화학적 결합상태의 변화를 조사하기 위해 XPS분석을 하였다. 기판 표면의 plasma 처리 효과를 확인하기 위해 XPS분석은 low-k와 N<sub>2</sub> plasma treated low-k 기판에 대해 스퍼터링 없이 실행되어졌다. Low-k와 N<sub>2</sub> plasma treated low-k의 표면에서 얻어진 C1s, N1s peak의 결과가 Fig. 6에 (a)와 (b)에 나타나 있다. N<sub>2</sub> plasma 처리 후 C1s peak이 상당히 감소한 것으로부터 Carbon의

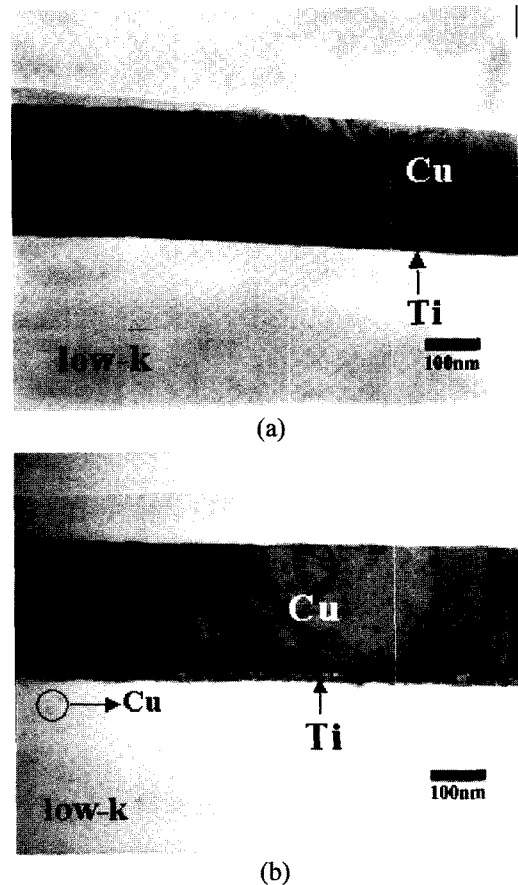


Fig. 4. Cross-section TEM images of (a) Cu/Ti/low-k and (b) Cu/Ti/N<sub>2</sub> plasma treated low-k films annealed at 400°C.

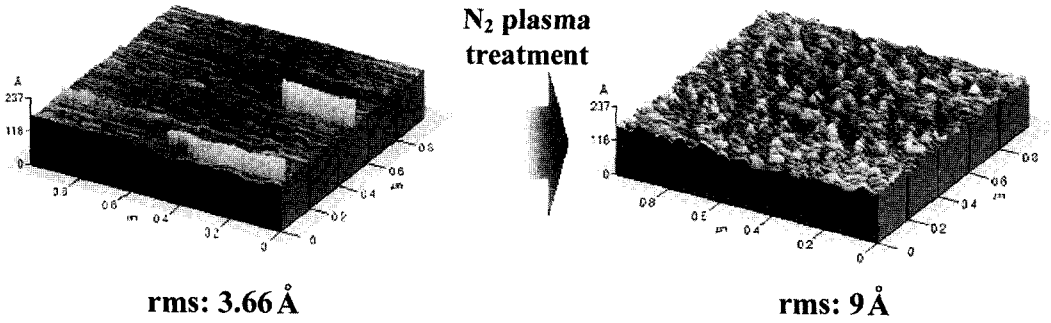


Fig. 5. AFM images of low-k and N<sub>2</sub> plasma treated low-k substrate.

양이 많이 감소한 것을 확인 할 수 있었으며, C-O, C-N, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 등의 새로운 결합상태가 형성된 것도 관찰 할 수 있었다. 또한 low-k 표면에 nitrogen의 양이 상당히 증가한 것을 그림 (b)를 통해 관찰 할 수 있었다.

결과적으로 N<sub>2</sub> plasma 처리는 nitrogen 결합을 유도하고, 표면을 상당히 거칠게 함으로써 Ti와 low-k의 반응성을 증가시켰다. 열처리를 과정을 거치면서 Ti와 low-k의 반응성은 더욱 증가되었으며 접착력 특성도 현저하게 향상 되었다. 그러나 열처리 온도가 증가함에 따라 Cu가 low-k 기판 속으로 확산하는 문제점을 보였다.

### 3.3. Boron dopant 효과

Boron의 확산 거동을 확인하기 위해 300°C에서 30분간 열처리한 시편에 대해 AES 분석을 실시하였으며, Fig. 7에 나타나 있다. 300°C 열처리 이후 boron이 Ti가 있는 계면 쪽으로 확산한 것을 볼 수 있으며, 박막내부에는 3.4 at.% boron이 남아 있는 것을 확인 할 수 있었다. 일반적으로 Ti와 반응한 boron은 화학적으로 안정하고 높은 전기 전도도를 갖는 TiB<sub>2</sub> 상을 형성한다. 본 실험에서도 계면으로 빠르게 확산한 boron은 Ti층과 쉽게 반응하여 결합력이 강한 TiB<sub>2</sub> 상을 형성하는 것으로 판단 된다.

Fig. 8은 (a) Cu/Ti/N<sub>2</sub> plasma treated low-k와 (b) Cu(B)/Ti/low-k 구조의 열처리 온도 증가에 따른 계면 반응성을 보여주는 RBS 분석 결과이다. N<sub>2</sub> plasma 처리한 경우에는 온도가 증가함에 따라 Cu가 확산하여 Ti층과의 반응이 계속적으로 증가하였으며, 이와 다르게 boron을 첨가 한 경우에는 온도가 증가함에 Cu와 Ti의 반응이 거의 일어나지 않는 것을 확인 할 수 있었다.

결과적으로 Cu 박막 내에 첨가된 boron은 계면으로 확산하여 결합력이 강한 Ti-boride을 형성시키며, Cu/Ti 계면에 형성된 Ti-boride는 Cu와 Ti의 반응을 억제함으로써 Ti와 low-k의 반응을 증가시켜 접착력을 향상시켰다. 또한 low-k 기판 속으로 Cu가 확산하는 것을 억제하여 low-k 기판의 손상 없이 접착력 특성을 개선하였다. 이와 같은 우수한 특성을 보이는 Cu(B)/Ti/low-k 구조는 확산방지막 없이 사용이 가능하며 우수한 접착력 특성을 갖고 있어 차세대 구조에 적용이 가능하다고 판단 된다.

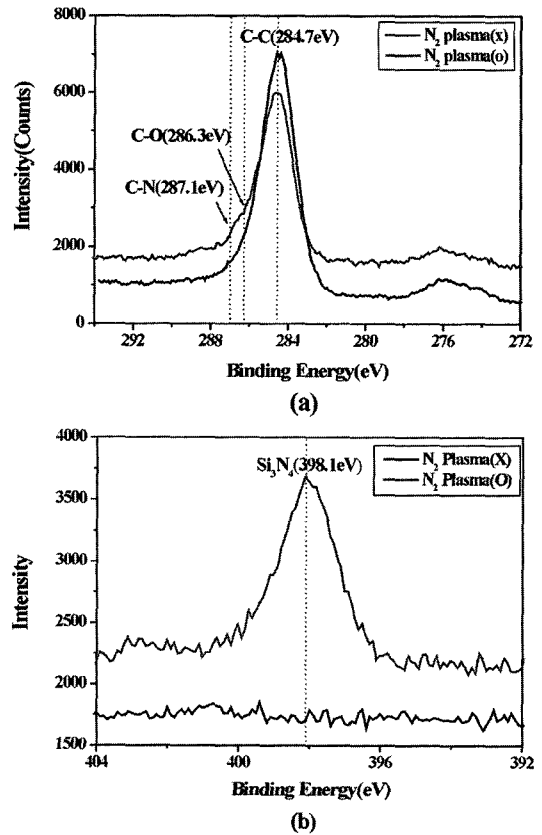


Fig. 6. (a) C1s and (b) N1s XPS lines from surfaces of low-k and N<sub>2</sub> plasma treated low-k substrate.

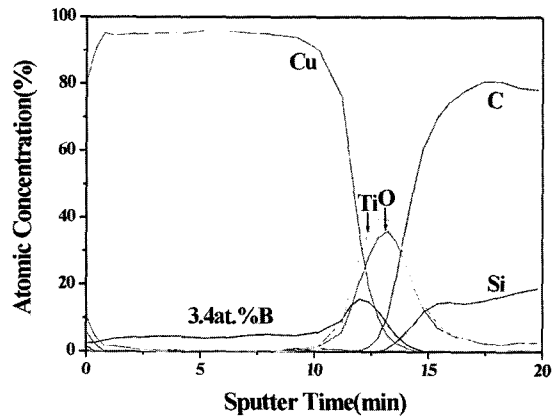


Fig. 7. AES depth profiles of Cu(B)/Ti/low-k film annealed at 300°C.

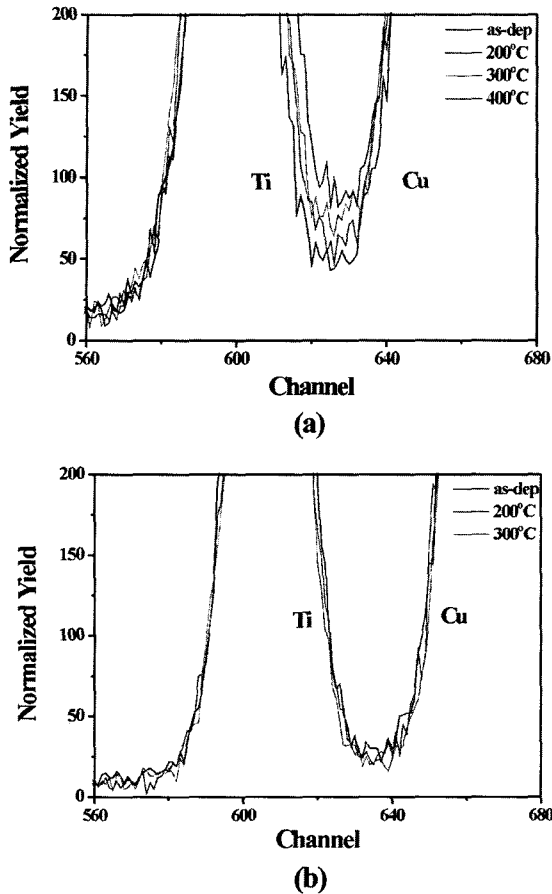


Fig. 8. RBS spectra of Cu/Ti/N<sub>2</sub> plasma treated low-k and Cu(B)/Ti/low-k films with annealing temperature.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 Ti glue layer, boron dopant, N<sub>2</sub> plasma 처리들이 Cu와 low-k사이의 접착력에 어떠한 영향을 미치는지 조사하였다.

Ti glue layer을 사용한 경우, 열처리 전에는 0.5N의 접착력 특성을 보였으며, 300°C 열처리 후에 다소 접착력 특성이 향상된 것을 관찰 하였다. 그러나 열처리 온도가 증가함에 따라 Cu-Ti 반응이 진행되어 low-k와 반응할 Ti이 양을 감소시켜 현저한 접착력 향상을 볼 수

는 없었다. 반면에 boron dopant, N<sub>2</sub> plasma 처리 등은 현저한 접착력 향상을 가져왔다.

N<sub>2</sub> plasma 처리는 low-k 표면에 nitrogen의 새로운 결합상태를 형성하였고, 표면의 거칠기도 상당히 증가시켰다. 또한 N<sub>2</sub> plasma 처리에 의해 Ti와 low-k 사이의 반응이 현저하게 증가 하였으며, 열처리 과정을 거치게 되면 반응이 더욱 증가하는 것을 관찰 할 수 있었다. 이러한 효과로 Cu와 low-k 사이에 우수한 접착력 특성을 확보 할 수 있었다. 하지만 N<sub>2</sub> plasma 처리는 Cu가 low-k 기판 속으로 확산케 하며, low-k 기판 특성을 저하시키는 문제점을 보였다.

박막 내에 첨가된 boron은 계면으로 빠르게 확산을 하며, Ti층과 반응하여 결합력이 강한 Ti-boride을 형성하였으며. 이렇게 계면에 형성된 Ti-boride층은 Cu와 Ti의 반응을 억제하였다, 또한 low-k 기판 속으로 Cu가 확산해 들어가는 것을 억제하였다. 이러한 boron의 효과 때문에 low-k 기판의 손상이 없이 우수한 접착력을 확보 할 수 있었다.

결과적으로 Cu와 low-k 사이의 접착력 향상을 위해서는 low-k 기판에 손상을 주지않는 Cu 박막 내에 boron dopant을 첨가하는 방법이 매우 효과적인 것으로 판단 된다.

#### 참 고 문 헌

1. S. P. Muraka, Solid State Technol., **39**, 83 (1996).
2. S. P. Jeng, R. H. Hanemann and M. C. Chang, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **337**, 25 (1994).
3. N. Awaya and Y. Arita, J. Electron. Mater., **21**, 959 (1992)
4. A. Jain, T. Kodas, R. Jairath and M.J. Hampden-Smith, J. Vac. Sci. Technol., **B11**, 2107 (1993).
5. J. Lin and M. Chen Jpn. J. Appl. Phys, **1**, 38, 4863 (1999).
6. S. P. Muraka and S. Hymes, Crit. Rev. Solid State Mater. Sci., **20**, 87 (1995).
7. K. S. Kim, Y. C. Jang, H. J. Kim, Y. C. Quan, J. Choi, D. Jung and N. E. Lee, Thin Solid Films, **377-378**, 122 (2000).
8. L. J. Gerenser, J. Adhes. Sci. Technol., **A16**, 155 (1998).
9. E. M. Liston, L. Martinue and M. R. Wertheimer, J. Adhes. Sci. Technol., **7**, 1091 (1993).