

## 차세대 공정에 적용 가능한 Cu(B)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 구조 연구

이 섭 · 이재갑<sup>†</sup>

국민대학교 신소재공학부

### A Study on Cu(B)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si Structure for Application to Advanced Manufacturing Process

Seob Lee and Jaegab Lee<sup>†</sup>

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

(2004년 1월 27일 받음, 2004년 4월 2일 최종수정본 받음)

**Abstract** We have investigated the effects of boron added to Cu film on the Cu-Ti reaction and microstructural evolution of Cu(B) alloy film during annealing of Cu(B)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si structure. The result were compared with those of Cu(B)/SiO<sub>2</sub> structure to identify the effects of Ti glue layers on the Boron behavior and the result grain growth of Cu(B) alloy. The vacuum annealing of Cu(B)/Ti/SiO<sub>2</sub> multilayer structure allowed the diffusion of B to the Ti surface and forming TiB<sub>2</sub> compounds at the interface. The formed TiB<sub>2</sub> can act as a excellent diffusion barrier against Cu-Ti interdiffusion up to 800°C. Also, the resistivity was decreased to 2.3 μΩ-cm after annealing at 800°C. In addition, the presence of Ti underlayer promoted the growth Cu(111)-oriented grains and allowed for normal growth of Cu(B) film. This is in contrast with abnormal growth of randomly oriented Cu grains occurring in Cu(B)/SiO<sub>2</sub> upon annealing. The Cu(B)/Ti/SiO<sub>2</sub> structure can be implemented as an advanced metallization because it exhibits the low resistivity, high thermal stability and excellent diffusion barrier property.

**Key words** Cu, boron, TiB<sub>2</sub>

### 1. 서 론

소자의 크기가 감소하면서 RC time delay가 발생하며, EM(electromigration)에 대한 저항성이 낮아져 차세대 초고속 반도체 제조에 알루미늄을 더 이상 사용할 수 없다.<sup>1,2)</sup> 대체 재료로써 구리는 알루미늄보다 낮은 비저항 값(1.67 μΩ-cm)을 보이며, 높은 용점(T<sub>mp</sub>=1085°C)을 갖고 있어 EM(electromigration) 및 stress migration에 대한 저항성이 큰 장점을 갖고 있어 많은 연구가 진행되고 있으며, 또한 건식 식각이 어려운 문제점을 CMP(chemical mechanical planarization) 공정을 통해 해결하여 부분적으로 소자공정에 적용되고 있다.<sup>3-6)</sup> 그러나 구리는 기관(Si, SiO<sub>2</sub>)과의 나쁜 접착력, 쉽게 산화되는 특성, 기관 속으로의 빠른 확산이 일어나는 문제점등을 보여 소자공정 적용에 있어 신뢰성을 크게 떨어뜨리고 있다.<sup>7-9)</sup> 이와 같이 구리가 갖고 있는 재료적 문제점들을 해결하기 위하여 구리박막에 고용도가 있어 혼합될 수 있거나, 고용하지 않는 원소가 첨가되는 Cu-alloy공정이 연구되고 있다.

Cu-alloy 공정은 Cu의 재료적 문제점을 복합적으로 해

결하면서 공정을 단순화시킬 수 있을 뿐 아니라 결정립 성장 및 방향성 제어가 가능하다는 장점이 있어 배선재료로서의 성능과 신뢰성을 확보하려는 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>10,11)</sup> 또한 접착력 향상, Cu(111) 우선 배향성 증가, Cu 확산에 대한 방지막으로 Ti glue layer을 사용하고 있다. 그러나 Cu는 Ti에 대하여 고용도를 가지고 있기 때문에 열처리 온도가 증가함에 따라 Cu-Ti 화합물이 형성되어 비저항이 증가하는 문제점을 나타내고 있다. 그러므로 Cu interconnection에서 낮은 비저항 확보를 위해 Cu-Ti 상호확산을 효과적으로 억제 할 필요성이 있다. 이에 대해 높은 열적 안정성과 낮은 비저항을 갖는 TiB<sub>2</sub>는 우수한 확산방지막 특성을 갖고 있어 Cu-Ti상호확산을 효과적으로 억제할 것이다.<sup>12)</sup>

본 연구에서는 금속화 공정이 이루어지는 온도 보다 높은 용점(T<sub>mp</sub>=2300°C)을 가지고 있으며, Cu에 대해 고용도가 거의 없는 B를 선택하였다.<sup>13)</sup> Cu-Ti상호확산을 억제하기 위하여 B를 Cu박막에 소량 첨가하였으며, 열처리 온도 증가에 따른 비저항 변화, 첨가원소의 거동, 확산방지막 특성, 입자성장 등을 관찰하고자 하였다. Cu(B)/Ti 구조는 열처리 후 B 확산에 의하여 계면에 Ti boride 형성하며, 형성된 Ti boride는 낮은 비저항, Cu(111) 우선성장 및 높은 열적 안정성을 갖게 하며, Cu-Ti 상호

<sup>†</sup>E-Mail : kicholk@rist.re.kr

확산을 효과적으로 억제하여 Cu 배선재료의 신뢰성을 높일 것으로 기대하여 연구를 진행하였다.

## 2. 실험 방법

Cu(B) 합금 박막은 4.5 at.% B이 함유된 4인치 구리 target을 사용하였고, 기판의 온도를 상온으로 유지하면서 DC magnetron sputtering을 이용하여 기저압력  $2 \times 10^{-6}$  Torr, 공정압력 3 mTorr, Ar 20 sccm, power 180 W의 증착 조건에서 1000 Å의 열산화막을 성장시킨 p-type (100) Si 웨이퍼 위에 2000 Å 증착하였다. 또한 200 Å의 Ti 박막은 DC magnetron sputtering을 이용하여 기저압력  $2 \times 10^{-6}$  Torr, 공정압력 6 mTorr, 130 W에서 진공을 깨지 않고 증착하였다. Cu(B)/SiO<sub>2</sub>와 Cu(B)/Ti/SiO<sub>2</sub> 다층 박막의 시편 열처리에는 진공로를 이용하여  $2.0 \times 10^{-5}$  Torr 이하의 진공 압력에서 100°C - 900°C까지의 온도 범위에서 30분간 실시하였다.

박막의 두께는  $\alpha$ -step을 이용하여 측정하였고, 열처리 온도에 따라서 변화하는 면저항 값은 four-point probe을 이용하여 측정하였다. 그리고 열처리에 온도 증가에 따른 구리 합금 박막의 상(phase)과 집합조직(texture) 변화와 같은 결정학적 정보는 X-Ray Diffractometer(XRD)를 이용하여  $\theta$ -2 $\theta$  방식으로(power = 10 KW) 조사하였다. 박막내의 원소 거동과 분포, 반응성을 조사하기 위하여 AES(Auger Electron Spectroscopy) 분석과 RBS(Rutherford Backscattering Spectrometry) 분석을 이용하였다. 박막의 미세조직 및 입자크기는 plan-view TEM(Transmission Electron Microscopy)을 이용하여 조사하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 비저항 변화

Cu박막 내에 과포화된 B 원자들은 Cu와 원자 크기가 다르기 때문에 박막에 압축응력을 유발시켜 Cu(B) 박막의 비저항을 증가시킨다.<sup>13)</sup> Cu(B)/SiO<sub>2</sub>와 Cu(B)/Ti/SiO<sub>2</sub> 구조의 열처리에 따른 B 침전과 입자성장 그리고 Ti가 비저항에 미치는 영향을 조사하고자 하였다.

Fig. 1은 Cu(B)/SiO<sub>2</sub>와 Cu(B)/Ti/SiO<sub>2</sub> 구조의 열처리 온도에 따른 비저항 결과이다. 두 구조 모두 열처리 온도 증가에 따라 비저항이 감소하고 있으며, 특히 200°C 열처리 후 비저항이 급격히 감소하는 것을 볼 수 있다. Cu(B)/SiO<sub>2</sub> 구조의 비저항은 700°C 열처리 후  $3.67 \mu\Omega\text{-cm}$ 까지 감소하였으며, 이후에 박막이 파괴되어 비저항이 급격히 증가하였다. 반면에 Cu(B)/Ti/SiO<sub>2</sub> 구조는 800°C에서도 낮은  $2.3 \mu\Omega\text{-cm}$ 의 비저항 값을 보이며, 높은 열적 안정성을 나타내었다. 이와 같은 비저항 감소는 열처리 온도 증가에 따른 응력완화와 입자성장에 의한 것이다.<sup>14)</sup> Cu박막 내부의 B 원자들은 확산을 하거나 결정입계를 따라 침전되며, 침전된 B은 Cu 박막의 입자성장과

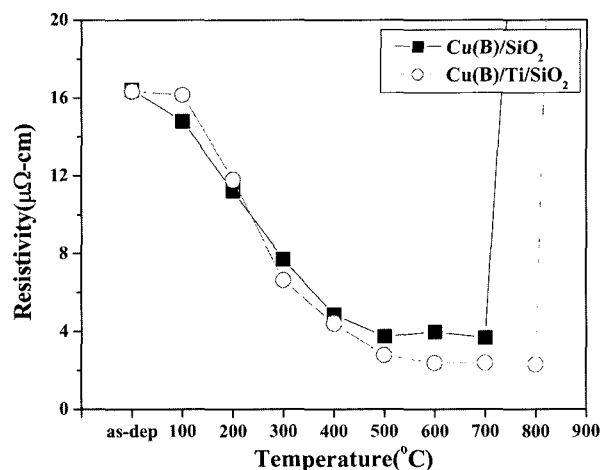


Fig. 1. Resistivity variations of the Cu(B)/SiO<sub>2</sub> and the Cu(B)/Ti/SiO<sub>2</sub> films as functions of the annealing temperature.

응력완화를 유도한다. 또한 B 확산에 의하여 Cu/Ti 계면에 형성된 Ti boride는 Cu 박막의 높은 열적 안정성을 유도한다.

### 3.2. 첨가원소의 거동 및 Cu-Ti 반응성

500°C에서 열처리된 Cu 박막내부의 B 거동을 조사하기 위하여 AES 분석을 실시하였으며, Fig. 2에 나타내었다. Cu(B)/SiO<sub>2</sub> 구조에서는 500°C 열처리 후 다소의 B이 Cu박막 표면으로 확산하였고, 그러나 박막 내부에 많은 양의 B이 일정하게 분포해 있는 것을 볼 수 있다. Cu 박막 내부의 B이 확산하여 결정입계를 따라 침전된 것으로 판단된다. 반면에 Cu(B)/Ti/SiO<sub>2</sub> 구조에서는 500°C 열처리 후 많은 양의 B이 Cu/Ti계면으로 확산하였고, 적은 양의 B이 Cu 박막 내부에 남아 있다. 이런 결과로 볼 때 Cu/Ti계면으로 확산한 B은 Ti와 결합하여 Ti boride를 형성하는 것으로 판단된다.

Fig. 3은 열처리 후 Cu와 Ti사이의 계면 반응을 조사한 RBS 분석 결과이다. As-dep과 500°C 열처리 선이 거의 일치하는 것으로 보아 계면에 형성된 Ti boride 의하여 500°C 열처리 후에도 Cu-Ti 상호확산이 상당히 억제되고 있음을 관찰 할 수 있다. 이와 같이 Cu/Ti 계면에 형성된 Ti boride는 Cu-Ti 반응을 억제하여 높은 온도에서도 낮은 비저항을 유지하며 높은 열적 안정성을 갖게 하였다.

### 3.3. 입자성장

Cu(B) 박막의 입자성장과 크기가 비저항에 미치는 영향을 조사하기 위하여 TEM분석을 실시하였다. Fig. 4의 (a), (b), (c)는 Cu(B)/SiO<sub>2</sub> 구조의 열처리 온도 증가에 따른 입자성장을 나타낸 것이다. 300°C까지는 입자성장이 거의 일어나지 않았으며, 400°C 열처리 후 입자가 급격히 성장한 것을 관찰 할 수 있다. 열처리 온도가 700°C로 더 증가하면 입자크기는 계속적으로 커지며 8000 Å까지 입자가 성장한다. 또한 twin 구조를 갖고 성장하고

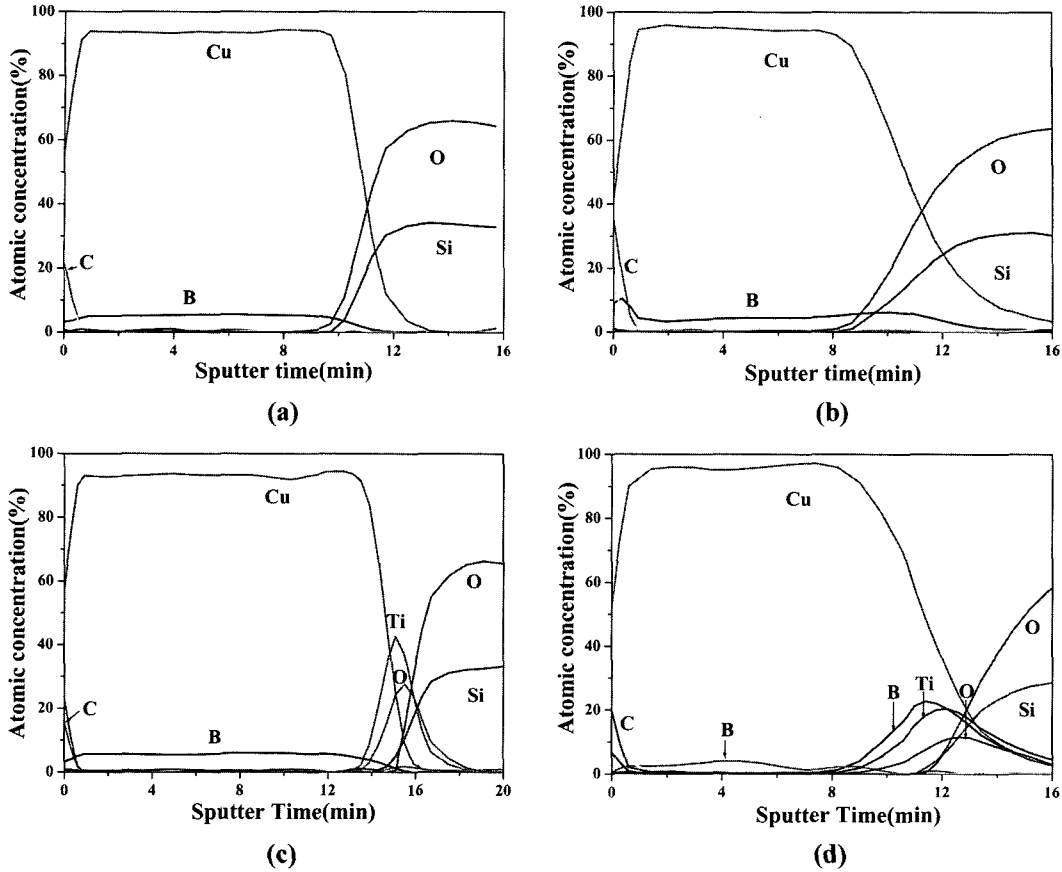


Fig. 2. AES depth profiles of the Cu(B)/SiO<sub>2</sub> film (a) as-deposited and (b) annealed at 500°C, and of the Cu(B)/Ti/SiO<sub>2</sub> film (c) as-deposited and (d) annealed at 500°C.

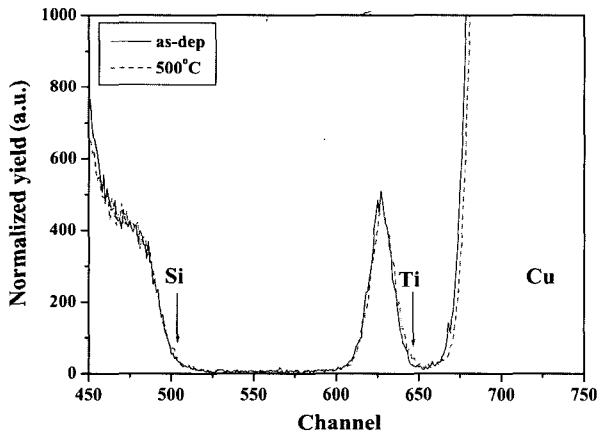


Fig. 3. RBS spectra of the Cu(B)/Ti/SiO<sub>2</sub> film as-deposited and annealed at 500°C.

있으며 박막 두께의 4배 이상 성장하는 조대한 입자 성장을 나타내고 있다. 이러한 급격하고 조대한 입자성장은 침전물에 의한 피닝(pinning) 효과 감소에 기인하는 것으로 이해된다. 반면에 (d), (e), (f)의 Cu(B)/Ti/SiO<sub>2</sub> 구조는 400°C 열처리 후 입자성장이 일어났지만, 부분적으로 작은 입자들이 함께 존재해 있는 것을 볼 수 있다. 열처리 온도가 700°C로 더 증가하면 작은 입자들의 성장도 일어나 전체적으로 균일한 입자크기를 갖게 되

며, twin과 같은 결함이 없고 박막의 두께만큼 성장하는 normal한 입자 성장을 보이고 있다. 이러한 결과는 Ti가 B에 대한 sink 역할을 하고, B 공핍을 유도했기 때문이다. 결과적으로 B의 확산에 의하여 계면에 형성되는 Ti boride와 결함이 없는 입자성장이 Cu(B)/SiO<sub>2</sub> 구조보다 입자크기는 작지만 더 낮은 비저항 값을 갖게 하는 것으로 이해된다.

3.4. texture 변화

Cu(B)/SiO<sub>2</sub>와 Cu(B)/Ti/SiO<sub>2</sub> 구조의 열처리 온도에 따른 texture 변화를 조사하기 위하여 XRD 분석을 하였으며, Fig. 5에 나타내었다. Cu(B)/SiO<sub>2</sub> 구조에서는 800°C 열처리 후 Cu와 Si의 상호확산이 일어나 금속간화합물(Cu<sub>x</sub>Si)이 형성된 것을 볼 수 있으며, 박막이 파괴된 것을 확인하였다. 반면에 Cu(B)/Ti/SiO<sub>2</sub> 구조에서는 800°C 열처리 후 Cu와 Si 반응에 의해 생긴 화합물 peak를 볼 수 없으며, 700°C 열처리 후부터 TiB<sub>2</sub> (101)peak이 형성된 것을 관찰 할 수 있다. B 확산에 의하여 Cu/Ti 계면에 Ti boride가 형성되는 것으로 판단된다. 또한 두 구조 모두 300°C 열처리 후 Cu(111) peak의 2θ값이 다소 높은 값으로 증가한 것을 볼 수 있다. 이러한 결과는 Cu 박막 내부에 존재하던 B이 결정입체로 확산하여 결정입체를 따라 침전되면서 Cu 박막의 응력완화를 유도하기

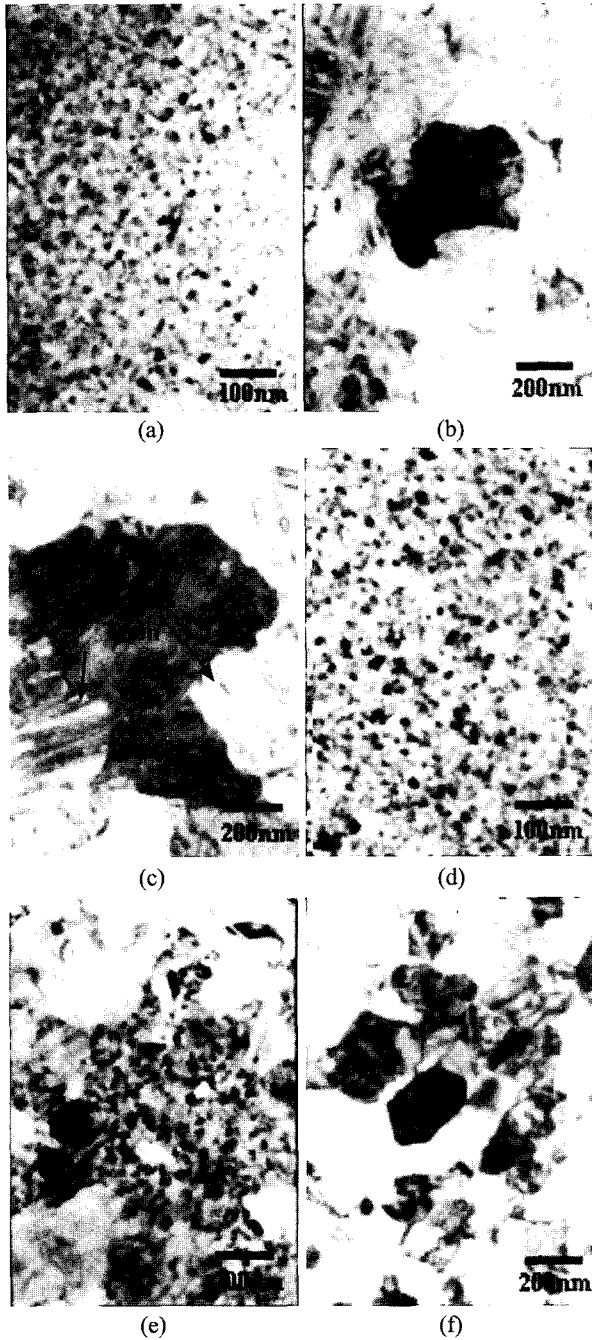


Fig. 4. Plan-view TEM micrographs of the Cu(B)/SiO<sub>2</sub> film (a) as-deposited, (b) annealed at 400°C, and (c) annealed at 700°C, and of the Cu(B)/Ti/SiO<sub>2</sub> film (d) as-deposited, (e) annealed at 400°C, and (f) annealed at 700°C.

때문에 일어난다. 또한 Ti가 있는 구조도 낮은 온도 열처리 후 B의 침전이 일어남을 관찰 할 수 있다. Fig. 6은 두 구조의 열처리 온도 증가에 따른 Cu(111)/Cu(200) peak의 강도비를 나타낸 것이다. Cu(B)/Ti/SiO<sub>2</sub> 구조가 Cu(B)/SiO<sub>2</sub> 보다 강한 Cu(111) 우선 성장을 보이고 있으며, 400°C 열처리 이후 급격히 증가하는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과로 400°C 열처리 후 일어나는 Cu(B)/Ti/SiO<sub>2</sub> 구조의 입자성장이 Cu(111) 방향으로 일어남을 알 수 있다. 또한, 700°C 이상으로 온도를 증가시킨 경

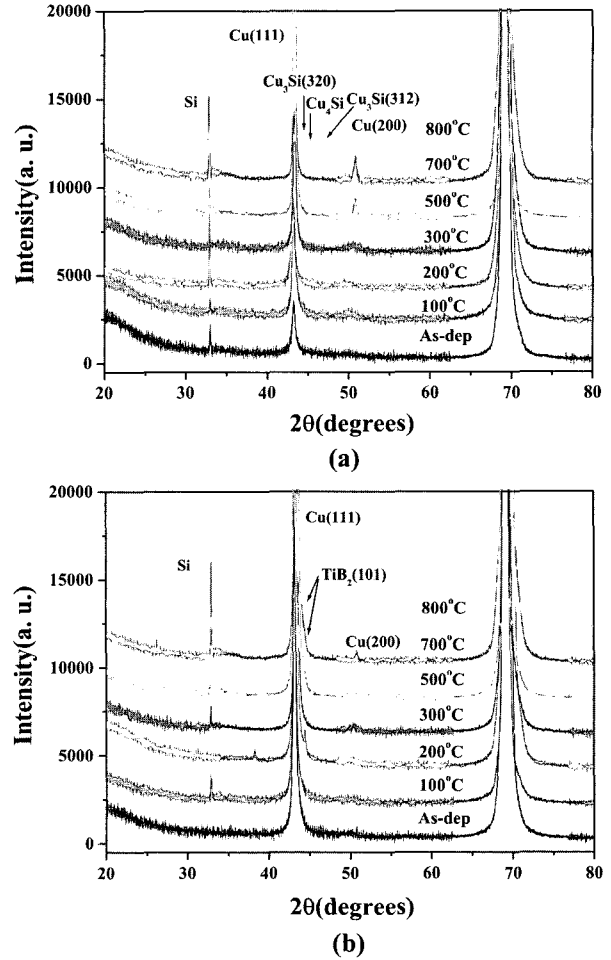


Fig. 5. XRD patterns of (a) the Cu(B)/SiO<sub>2</sub> and (b) the Cu(B)/Ti/SiO<sub>2</sub> films for various annealing temperatures.

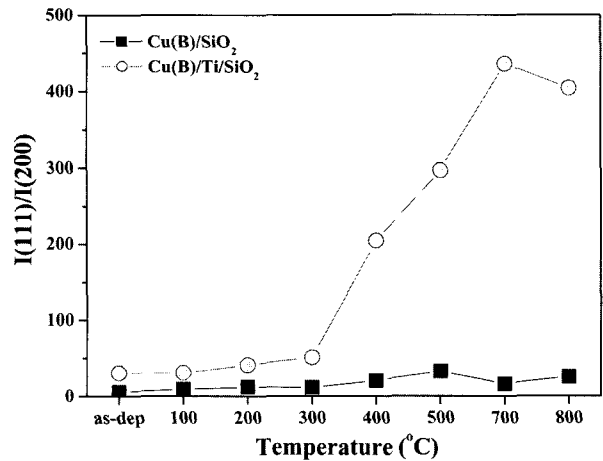


Fig. 6. Texture variation of the Cu(B)/SiO<sub>2</sub> and the Cu(B)/Ti/SiO<sub>2</sub> films as functions of the annealing temperature.

우 박막 내부의 B이 대부분 Ti와 반응하여 TiB<sub>2</sub>를 형성하였기 때문에, B 이동에 의한 입자성장 및 우선방향 성장에 대한 구동력이 제한을 받아 Cu(111)방향에 대한 성장이 이루어지지 않는 것을 확인 하였다. 강한 Cu(111) 우선 성장은 Ti의 효과로 생각되며, EM(electromigration)

에 대한 저항성을 크게 하여 Cu 배선재료의 신뢰성을 높일 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 Cu박막 내부에 B를 첨가하여 비저항, 첨가원소의 거동, 입자성장, 확산방지막 특성에 미치는 영향에 대하여 조사하여 최적의 Cu-alloy 공정을 확보하고자 하였다.

Cu(B)/SiO<sub>2</sub> 구조에서는 700°C 열처리 후 3.67  $\mu\Omega\text{-cm}$ 의 비저항 값을 나타내었다. 박막 내부의 B이 결정입계를 따라 침전되면서 twin과 같은 결함을 유도하였고, 입자크기가 박막 두께의 4배 이상으로 커지는 abnormal한 입자성장을 이끌었다. 이러한 입자성장은 침전에 의한 pinning 효과의 급격한 감소에 기인하는 것으로 판단된다. 반면에 Cu(B)/Ti/SiO<sub>2</sub> 구조는 800°C 열처리 후에도 2.3  $\mu\Omega\text{-cm}$ 의 낮은 비저항 값을 보이며, Cu(B)/SiO<sub>2</sub> 구조보다 높은 열적 안정성을 나타내었다. 이러한 결과는 B의 확산에 의하여 계면에 형성된 Ti boride가 Cu-Ti 상호확산을 효과적으로 억제하기 때문이다. 또한 Ti glue layer는 B의 빠른 확산을 유도하여 결함이 없는 normal한 입자성장을 일으키고 있으며, Cu(B)/SiO<sub>2</sub> 구조보다 높은 Cu(111) 우선 성장을 유도하였다. 결론적으로 Cu(B)/Ti 구조는 높은 열적 안정성, Cu (111) 우선 성장, 결함 없는 입자성장, 우수한 확산방지막 특성을 가지므로 차세대 interconnection 배선구조로서 기대가 되며, 공정에 적용이 가능하다고 판단된다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(1999-1-30100-002-5)지원으로 수행되었으며 지원에 감사함을 드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. S. P. Murarka, Solid State Technol., **39**, (1996) 83.
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 1992 J. Electron. Mater., **21**, 959.
4. A. Jain, T. Kodas, R. Jairath and M.J. Hampden-Smith, J. Vac. Sci. Technol. B, **11**, 2107 (1993).
5. J. Lin and M. Chen Jpn. J. Appl. Phys, **1**, 38, 4863 (1999).
6. S. P. Murarka and S. Hymes, Crit. Rev, Solid State Mater. Sci, **20**, 87 (1995).
7. R. Liu, C. S. Pai and E. Martinez, Solid State Electron., **43**, 1003 (1999).
8. X. W. Lin and D. Pramanlk, Solid State Technol., **41**, 63 (1998).
9. W. A. Lanford, P. J. Ding, W. Wang, S. Hymes and S. P. Murarka, Mater. Chem. Phys., **41**, 192 (1995).
10. P. J. Ding, W. A. Lanford, S. Hymes and S. P. Murarka, Appl. Phys. Lett., **64**, 2897 (1994).
11. W. A. Lanford, P. J. Ding, W. Wang, S. Hymes and S. P. Murarka, Thin Solid Films, **262**, 234 (1995).
12. C. S. Choi, G. C. Xing, G. A. Ruggles and C M. Osburn, J. Appl. Phys., **69**, 7853 (1991).
13. S. L. Zhang, J. M. E. Harper and F. M. D'heurle, Journal of Electronic Materials, **30**, L1 (2001).
14. K. Barmak, G. A. Lucadamo, C. Cabral, Jr., C. Lavoie and J. M. E. Harper, J. Appl. Phys., **87**, 2204 (2000).