

Cu(B)/Ti/SiO₂ 구조를 열처리할 때 일어나는 미세구조 변화에 미치는 Ti 하지층 영향

이 재 갑[†]

국민대학교 신소재공학부

Effects of Ti Underlayer on Microstructure in Cu(B)/Ti/SiO₂ Structure upon Annealing

Jaegab Lee[†]

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

(2004년 10월 19일 받음, 2004년 11월 18일 최종수정본 받음)

Abstract Annealing of Cu(B)/Ti/SiO₂ in vacuum has been carried out to investigate the effects of Ti underlayer on microstructure in Cu(B)/Ti/SiO₂ structures. For comparison, Cu(B)/SiO₂ structures was also annealed in vacuum. Three different temperature dependence of Cu growth can be seen in Cu(B)/Ti/SiO₂; B precipitates-pinned grain growth, abnormal grain growth, normal grain growth. The Ti underlayer having a strong affinity for B atoms reacts with the out-diffused B to the Ti surface and forms titanium boride at the Cu-Ti interface. The formation of titanium boride acts as a sink for the out-diffusion of B atoms. The depletion of boron in grain boundaries of Cu films, as results of the rapid diffusion of B along the grain boundaries and the insufficient segregation of B to the grain boundaries, induces grain boundaries to migrate and causes the abnormal grain growth. The increased bulk diffusion coefficient of B within Cu grains can be responsible for the normal grain growth occurring in the annealed Cu(B)/Ti/SiO₂ at 600°C. In contrast, the Cu/SiO₂ structures show only the abnormal growth of grains and their sizes increasing as the temperature increases above 400°C.

Key words Cu alloy, Cu(B), titanium boride.

1. 서 론

기존의 Al-alloy에 비하여 낮은 비저항과 우수한 신뢰성을 보이는 Cu를 고집적 반도체 소자에 적용하기 위한 연구가 활발하게 이루어지고 있다.¹⁻⁶⁾ 그러나 질연물(Si₃N₄, SiO₂)에 대한 Cu의 낮은 반응성은 계면 접착력을 약화시키고 신뢰성에 손상을 유발시켜, 이에 대한 해결을 필요로 하고 있다. 또한 박막이 얇아짐에 따라 전자 전도에 미치는 표면 및 입자계면 효과가 커지고 있어, 전도성 확보를 위한 균일하고 조대한 입자로 구성된 미세구조 개발이 요구되고 있다.⁷⁾

첨가원소를 Cu에 첨가하는 경우 첨가원소 특성에 따라 다양한 효과 (표면산화방지, 신뢰성향상)들이 관찰되고 있다.⁸⁾ 이와 같은 원소 중 Cu와 아주 낮은 고용성을 보이고 있는 원소(immiscible element)들 가운데 일부 원소로부터 Cu의 조대한 입자성장을 일으키는 것이 관찰되었고, 비고용원소 침전으로 얻어지는 에너지

(precipitation energy)가 조대한 입자 성장에 대한 주된 기여 분으로 이해되고 있다.⁹⁾ 그러나 이와 같은 침전에너지로 얻어지는 조대한 입자들은 입자내부에 많은 결함을 보유하고 있어, 결과적으로 높은 비저항을 보이고 있다. 그러므로 낮은 비저항을 얻기 위하여는 결함이 없는 조대한 입자 개발이 요구되며, 이를 위한 첨가원소들의 열처리 거동과 입자성장에 미치는 영향에 대한 조사가 필요할 것으로 사료된다.

본 연구에서는 비고용원소인 B를 선택하여 B의 거동이 Cu 미세구조 성장에 미치는 영향을 조사하였다. 즉 Cu(B)/Ti/SiO₂/Si 구조를 형성하여 Ti-B의 높은 반응성에 의해서 일어나는 B 확산이 입자성장에 미치는 영향을 조사하였고, 이 결과는 Cu(B)/SiO₂/Si 구조에서 얻어지는 입자성장 변화와 비교 검토되었다.

2. 실험 방법

100 nm의 열산화막을 성장시킨 (100) Si-wafer 위에 20 nm 두께의 Ti 박막 층을 DC (direct current) 마그네

[†]E-Mail : lgab@kookmin.ac.kr

트론 스퍼터를 이용하여 증착하였고, 증착조건은 Ar 압력 3 mTorr, 스퍼터 파워 130 Watts 였다. 이때 증착 챔버의 base pressure는 2×10^{-6} Torr를 나타내었다. Ti 증착 후 동일한 챔버 내에서 Cu(4.5 at.% B) 타겟을 이용하여 180 nm 두께의 Cu(B) 박막을 증착하여 Cu(B)/Ti/SiO₂/Si 구조를 만들었고, 이때 증착조건은 3 mTorr (Ar 압력), 180 W (스퍼터 파워)였다. 또한 Cu(B)/Ti/SiO₂/Si 구조와 비교하기 위하여 Cu(B)/SiO₂/Si 구조를 만들어 실험하였으며, 두 결과를 비교함으로써 Ti 하지층이 입자성장에 미치는 효과를 이해하고자 하였다. 증착된 구조는 100-900°C 온도에서 진공열처리(진공압력 = 2×10^{-5} Torr)를 30분간 실시한 후 면저항, 상변화, 입자성장, B 원소의 거동을 다음의 분석방법을 이용하여 조사하였다.

박막의 두께는 surface profilometer를, Cu 박막의 면저항은 four point probe를 이용하여 측정하였다. 또한 AES(Auger Electron Spectroscopy)를 이용하여 박막 내 원소들의 열처리 거동을 조사하였고, XRD(X-ray diffractometer)를 이용하여 온도에 따라 변하는 구리(Cu) 상변화와 함께 집합조직 변화를 확인하였다. TEM(Transmission electron microscopy)은 온도 변화에 따른 미세구조를 조사하는 데 사용되었다.

3. 결과 및 고찰

Cu-B 합금 (~5.3 at.% B)에서 입자성장에 미치는 온도의 효과를 조사하였다. Fig. 1은 TEM을 이용하여 온도에 따라 변하는 미세구조의 변화를 조사한 사진이다. Cu(B)/Ti/SiO₂ 샘플의 경우 온도의 증가에 따라 입자크기가 미세하게 증가되다가 400°C에서 일부 입자가 급하게 성장되는 이상성장(abnormal growth) 형태를 보이고 있다. 500°C에서는 이상적으로 크게 성장된 입자와 구리 박막두께 정도로 성장된 입자들로 구성된 미세구조 형상이 관찰되고, 600°C에서는 이상적으로 성장된 입자는 더 이상 보이지 않고, 약 400 nm 크기의 입자들이 균일하게 성장(정상성장)된 미세구조가 관찰되고 있다.

Fig. 2는 Cu(B)/SiO₂ 구조에서 온도에 따라 변하는 미세구조 변화를 보여주는 사진이다. 300°C까지 미세구조에 큰 변화가 없다가 400°C에서 입자의 크기가 약 400 nm로 크게 성장이 이루어지는 이상성장이 관찰되고 있다. 특징적인 것은 변태가 전반적으로 비교적 균일하게 진행되었고, Ti층이 있는 구조에 비하여 입자내부에 많은 twin 구조가 형성되었음을 알 수 있다. 온도를 500°C 이상으로 증가함에 따라 입자 크기가 계속적으로 성장됨

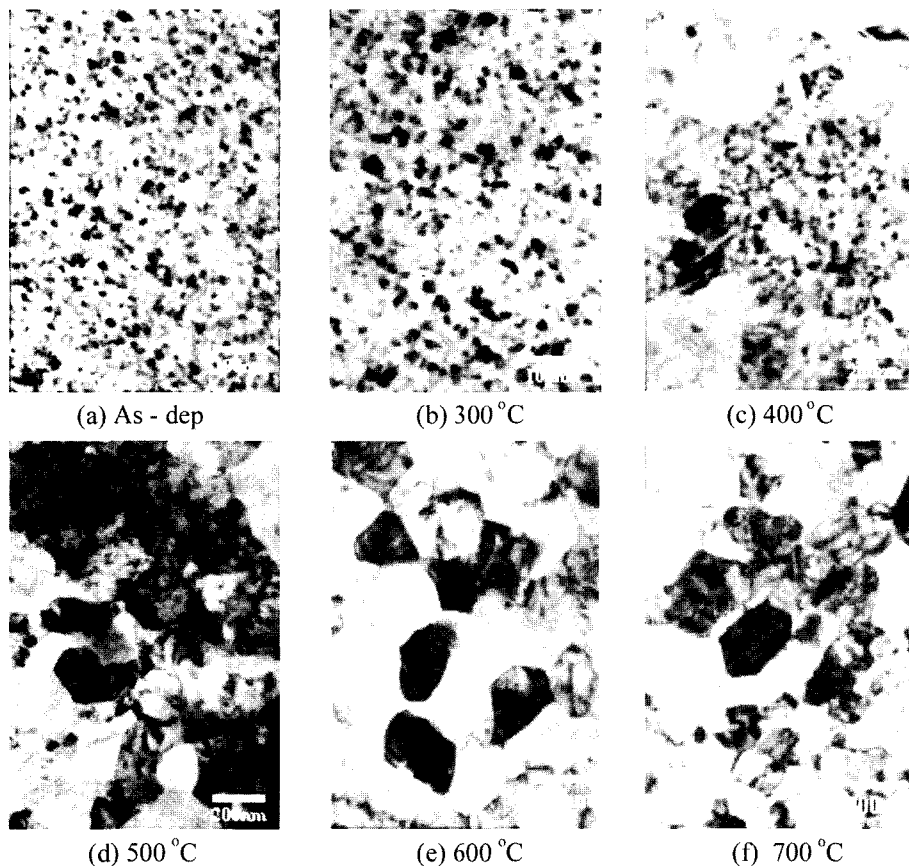


Fig. 1. Plan-view TEM micrographs of the (a) as-deposited Cu(B)/Ti/SiO₂ film and then (b) annealed at 300°C, (c) at 400°C, (d) at 500°C, (e) at 600°C, and (f) at 700°C, respectively.

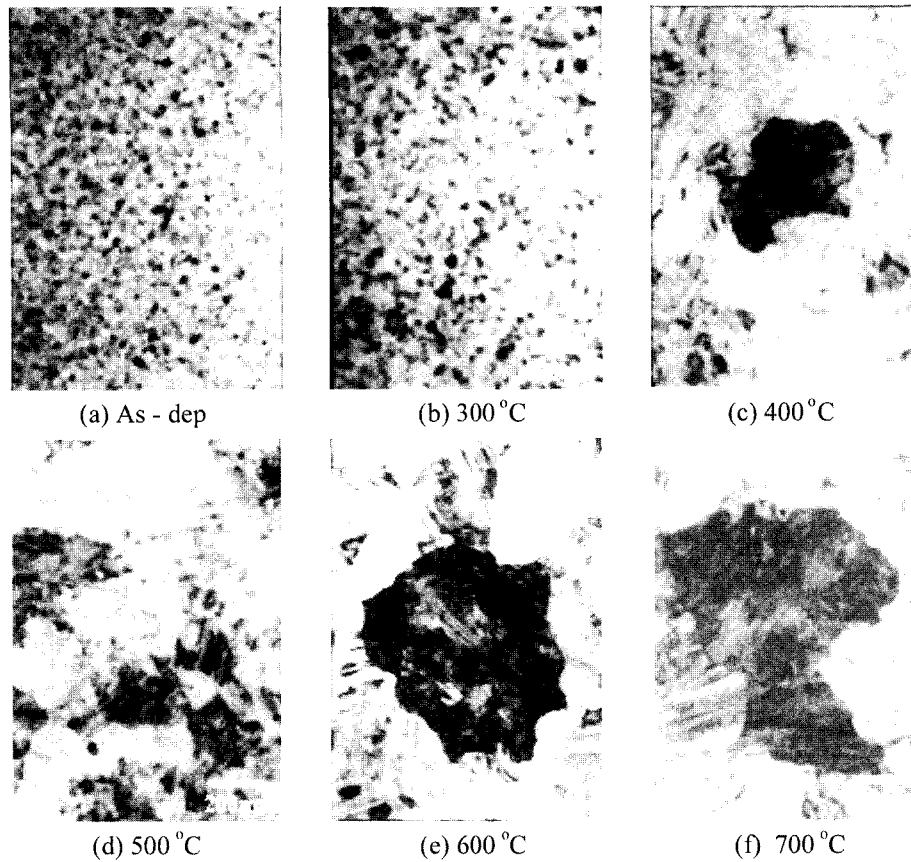


Fig. 2. Plan-view TEM micrographs of the (a) as-deposited Cu(B)/SiO₂ film, (b) annealed at 300°C, (c) at 400°C, (d) at 500°C, (e) at 600°C, and (f) at 700°C, respectively.

을 알 수 있고, 700°C 열처리를 실시한 경우에는 입자 크기가 약 1 μm로 성장되는 이상성장의 모습을 보이고 있다. 미세회절분석에 의하면 입자의 크기가 매우 크게 성장되었음을 보여주고 있다.

Fig. 3은 온도 증가에 따라 감소되는 비저항을 나타낸 결과로써 비저항에 미치는 Ti하지층의 효과를 잘 보여주고 있다. 온도를 300°C까지 증가시킨 경우 Cu(B)/SiO₂와 Cu(B)/Ti/SiO₂ 구조 모두 비슷한 기울기로 비저항이 감소되고 있다. 그러나 400°C 이상으로 온도를 올리는 경우 Ti 층이 없는 구조에 비하여 Ti층이 있는 구조의 비저항이 급하게 감소됨을 알 수 있다. 또한 Cu(B)/SiO₂ 구조는 500°C 이상으로 온도를 증가시킨 경우에 비저항이 더 이상 감소되지 않고 일정한 값(3.67 μΩ-cm)을 유지하고 있다. 반면에, Cu(B)/Ti/SiO₂ 구조는 800°C 까지 지속적으로 감소되면서 2.3 μΩ-cm의 낮은 저항을 보이고 있다. Fig. 2의 TEM분석에 의하면 Cu(B)/SiO₂구조는 1 μm에 미치는 큰 입자성장을 보이고 있어, 두 구조에서 나타나는 비저항의 다른 거동은 입자 내 결함존재에 기인하는 것임을 알 수 있다.

Fig. 4은 Cu(B)/Ti/SiO₂/Si과 Cu(B)/SiO₂/Si구조들에 대하여 열처리를 실시하고, 온도에 따라 변하는 B 농도를

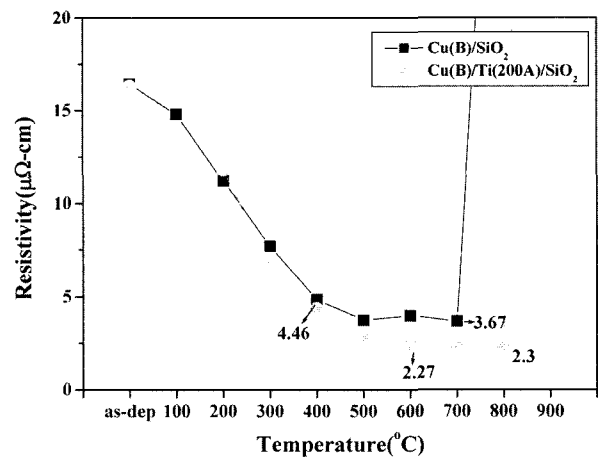


Fig. 3. Resistivity variations of the Cu(B)/SiO₂ and the Cu(B)/Ti/SiO₂ films as functions of the annealing temperature.

조사한 AES depth profile 결과들이다. 예상한 것과 같이 Ti 하지층이 없는 구조는 온도에 따라 Cu 박막 내부의 B 농도의 변화가 크게 일어나지 않고 있다. 반면에 Ti 하지층이 있는 구조에서는 온도가 증가됨에 따라 Cu 박막 내부의 B 농도가 지속적으로 감소되고 있음을 알 수 있다. Cu(B)/Ti/SiO₂에 열처리를 실시하면, Cu 내

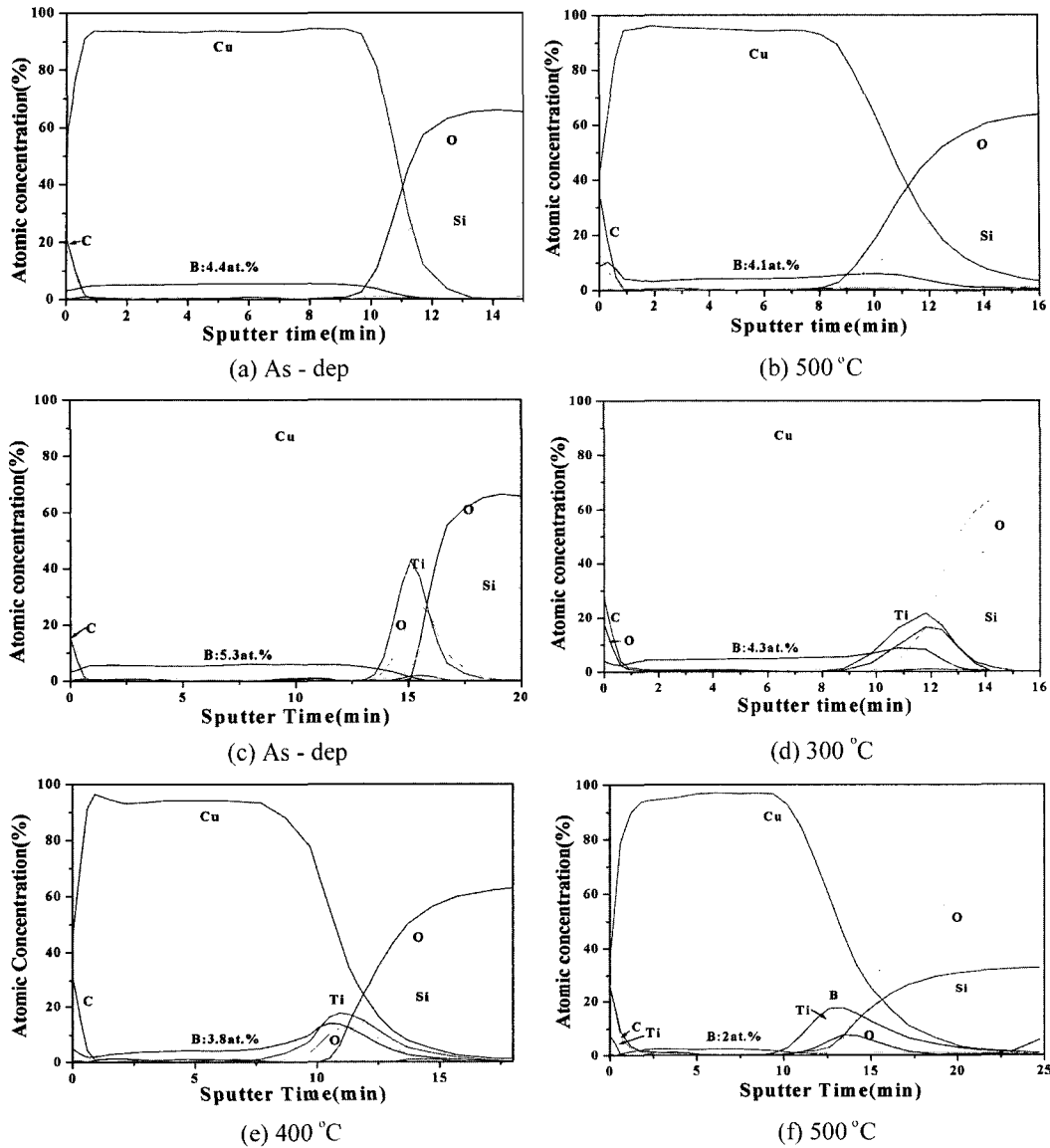


Fig. 4. AES depth profiles of the (a) as-deposited Cu(B)/SiO₂ film, and (b) annealed at 500°C, and of the (c) as-deposited Cu(B)/Ti/SiO₂ film (d) annealed at 300°C, (e) at 400°C, and (f) at 500°C, respectively.

부의 B의 일부는 표면으로 이동하여 B₂O₃를 형성하고, 일부는 Ti 표면으로 이동하여 TiB₂를 형성하면서, Cu 내부의 B 농도를 감소시키고 있다. 특기할 것은 온도 증가에 따라 표면으로 이동하는 B의 양의 증가는 크지 않으나, Ti boride형성에 참여하는 B의 양은 급격하게 증가되고 있다. 결과적으로 온도 증가에 따라 급격하게 감소되는 Cu 내부의 B 양은 대부분 Ti boride 형성에 소모되는 것이라고 판단할 수 있다.

Ti 표면으로 이동한 B은 Ti와 직접 반응하는 대신 Cu-Ti 계면서 미리 형성된 CuTi 화합물과 반응하여 TiB₂를 형성하는 것으로 이해된다. Cu/Ti 이종구조에 대하여 열처리를 실시하는 경우 Cu-Ti계면에서 반응이 진행되고, 약 300°C 정도에서 형성되는 초기화합물은 CuTi 화합

물로 보고 되고 있다.¹⁰⁾ 그러므로 계면으로 확산된 B과 빠르게 형성되는 CuTi가 반응하여 다음과 같은 반응물을 형성하는 것으로 이해된다.¹¹⁾



이와 같은 설명을 뒷받침해주는 결과는 Ti 박막 내부에 증착 시에 고용된 O이 TiB₂ 형성에 따라 Ti-SiO₂ 계면 쪽으로 이동하고 있는 사실이다. O에 대한 B의 친화력은 매우 커서 TiB₂가 선택적으로 형성된다고 판단하기 어렵다. 대신 산소에 대한 고용도가 낮은 CuTi가 형성되면서 O를 밀어내고, 이어서 CuTi와 B 반응이 진행됨에 의하여 이와 같은 결과가 얻어진 것으로 이해된다.

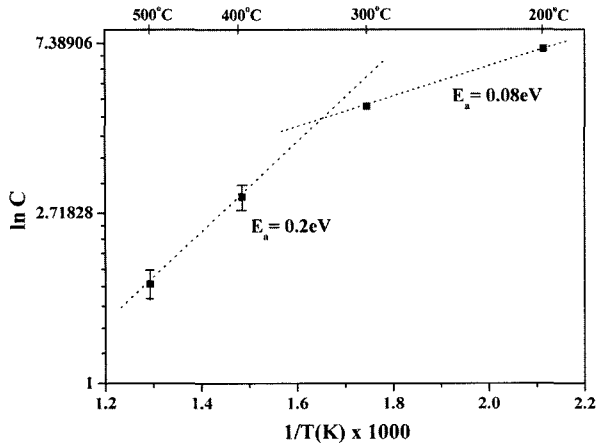


Fig. 5. Arrhenius plot for boron concentration of Cu(B)/Ti/SiO₂ film

Cu내의 B 농도 감소에 대한 Arrhenius plot을 Fig. 5에 나타내었다. 300°C와 400°C 사이에서 두 가지 다른 활성화 에너지를 보이는 두 가지 온도 구간으로 구분되어지고 있다. 낮은 활성화 에너지를 보이는 구간에서는 B의 농도 감소속도가 느리게 진행되나 높은 활성화 에너지 (약 0.2 eV)를 보이는 온도구간에서는 Cu 내의 B 농도 감소가 급격하게 일어남을 알 수 있다. 약 0.2 eV 활성화 에너지로부터 TiB₂ 형성반응이 B 확산보다는 계면반응 또는 Ti 활성도에 의하여 제어되는 것으로 이해된다. 또한 AES 농도 분포에 의하면, 300°C, 400°C에서 B 농도 분포가 Cu 내부에서 균일한 분포를 이루면서 감소되고 있어, 이와 같은 설명을 잘 뒷받침해주고 있다.

Titanium boride 형성이 B 확산에 지배 받지 않는다는 가정하에 Cu 박막 내에서 일어나는 B의 확산계수를 구하고자 한다. Cu 박막 내에 일정한 양의 B이 포함되어 있는 초기조건과 다음의 식 (2)의 확산식을 이용하여 우리는 표면 Cu 농도의 실제 값을 대입하여 실제 일어난 B 겉보기확산계수(apparent diffusion coefficient)를 구할 수 있다.¹²⁾

$$C_s = \frac{Q}{(\pi Dt)^{1/2}} \quad (2)$$

C_s는 표면 B농도, Q는 Cu박막내 함유된 초기 B농도, D는 입계 확산 계수, t는 시간을 나타낸다.

이와 같은 식을 이용하여 구한 확산계수는 300°C, 400°C, 500°C에서 각각 2.43×10^{-15} , 3.11×10^{-13} , 7.8×10^{-13} 의 값을 나타내었다. Cu 내 B의 격자확산계수 (lattice diffusion coefficient)와 비교하면 매우 큰 값을 보여주고 있어, B의 확산이 300-500°C 온도구간에서 입자계면을 통하여 일어남을 알 수 있다.

Cu(B)/Ti/SiO₂ 구조에서 Cu의 미세구조 변화는 열처리

온도 구간에 따라 입자성장 억제 구간 (100°C-약 300°C), 이상성장 구간 (약 400-500°C), 정상성장 구간(600°C 이상)으로 구분된다. 이와 같은 Cu 입자 성장 차이는 B의 열처리거동과 밀접한 관계를 가지고 있다. 열처리 시 Cu 내의 B는 입자계면으로 이동하여 B segregation을 일으키거나, 입자내부/ 입자계면에서 B 침전물을 형성하거나, 입자계면을 통하여 Ti 쪽으로 B이 이동하여 입자계면내 B 고갈을 일으킬 수 있다. 이와 같은 현상들은 미세구조 성장에 밀접한 영향을 미칠 것으로 이해되며, B 거동들이 세가지 온도구간에서 미치는 영향을 다음과 같이 기술할 수 있다.

낮은 온도구간에서는 입자 내부/계면에 B 침전물이 형성되어 입자성장이 다음과 같은 식 (3)에 따라 억제 (pinning effects)되고 있다.¹³⁾

$$G_p = \frac{4r}{3f} \quad (3)$$

G_p는 억제된 입자크기, r은 침전물 크기, f는 B침전 입자의 부피분율이다. B 침전물 성장에 비례적으로 입자성장이 이루어질 것으로 기대된다.

계속적인 온도 증가에 따라 Cu-Ti 계면에서 TiB₂ 형성되면서, 입자계면을 통한 B 확산이 활발하게 일어나게 된다. 또한 느린 B 격자확산은 입자계면 내 B segregation을 적게 하여, 입자계면 내 소모되는 B를 충당 시켜 주지 못하면서, B depletion 효과를 크게 할 것으로 이해된다. 결과적으로 B 침전에 의한 입자성장 억제 효과는 크게 감소되면서 입자계면 중 일부가 이동할 것으로 이해된다. 이와 같은 설명은 400°C 온도에서 B의 입자계면을 통한 diffusion characteristic length가 100 nm에 해당되고, 상대적으로 lattice diffusion characteristic length는 10 nm에 미치지 못하는 사실로부터 설득력을 얻고 있다. 또한 과도한 입자성장은 입자내부에 침전된 B이 이동되는 입자계면을 통하여 Ti 표면으로 이동하고, 이에 상응하는 공공 (vacancy)를 생성하여 입자계면의 이동 속도를 크게 하는, 확산유도입자계면이동(DIGM) 현상으로 이해된다.¹⁴⁾

온도를 더 증가시킨 경우에는 격자확산계수가 충분히 커져, 입자 내부의 B이 빠르게 제거되면서 과도한 입자성장이 일어나지 않는 것으로 사료된다. 그러므로 이 기준으로는 입자크기에 해당하는 격자확산 characteristic length와 Cu 박막 두께에 해당하는 입자계면 diffusion characteristic length가 비슷한 값을 나타내는 온도부터 정상성장이 이루어질 것을 기대된다.

입자 내와 입자 계면을 통한 확산율을 비교하기 위하여, 격자를 통하여 입계로 이동한 거리와 입계를 통하여 Ti 표면으로 이동한 거리를 각각의 확산계수로 나타내고

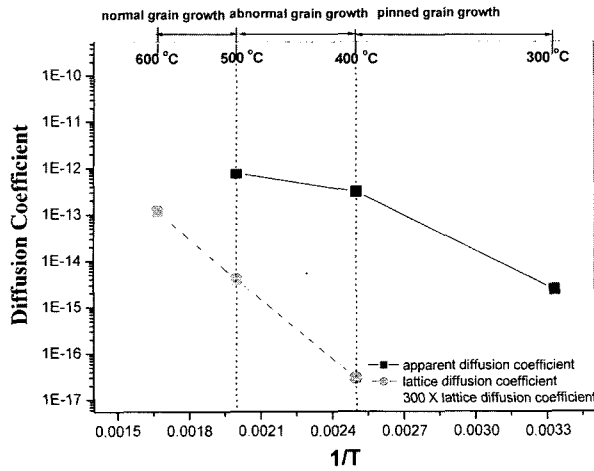


Fig. 6. Diffusion coefficient of B in Cu(B)/Ti/SiO₂ as a functions of annealing temperature.

자 한다. 즉 입자내를 통하여 10 nm(증착 시편의 초기 입자크기)를 이동한 거리와 입계면을 통하여 180 nm를 이동한 거리를 각각의 diffusion characteristic length로 다음과 같이 표현함으로써 두 경로를 통한 확산율을 개략적으로 비교하고자 한다.

$$\sqrt{D_a t} \cong 180 \text{ nm} \quad (4)$$

$$\sqrt{D_l t} \cong 100 \text{ nm} \quad (5)$$

위의 식들을 비교하여 입자계면을 통하여 Ti표면으로 확산되는 양과 입내에서 입자계면으로 확산되는 양이 300배 정도에 이를 때 비슷한 값이 될 것으로 사료된다. 그러므로 격자확산, 입계확산, 그리고 격자확산에 300배 곱한 값을 Fig. 6에 나타내어 위 설명의 타당성을 살펴보자 하였다. 비교 결과는 500°C 이상에서 효율적인 입내 확산과 입계확산이 같아지고 있으며, 400°C에서는 효율적인 입내확산이 입계확산에 비하여 100배 이상 낮은 값을 나타내 입계를 통한 확산이 매우 크고, 상대적으로 입계 편석이 적어 입계 고갈이 클 것으로 기대 되어, 위 설명이 타당함을 보여주는 것으로 사료된다.

4. 결 론

열처리를 실시하는 경우, Cu(B)/Ti/SiO₂ 구조에서 Ti 하지층이 Cu 미세구조변화에 미치는 영향을 조사하였다.

Ti과 B의 강한 결합력은 Cu 내 B를 제거시키면서 입자성장과 결정방향성 개발에 큰 영향을 미치고 있다. 300°C 이하의 온도에서는 B 침전과 Ti-B의 낮은 반응

성으로 Cu 입자성장이 B 침전물 형성에 제어 받으며, 400°C부터는 Cu-Ti 계면에서 생성되는 TiB₂ 영향으로 B 확산이 Ti 표면으로 크게 증가하기 시작하였다. 결과적으로 400°C에서 일어나는 B의 빠른 계면확산과 입자계면으로의 낮은 B 편석은 일부 입자계면에 대한 B 침전물 억제 효과를 감소시켜 입자계면의 움직임을 원활하게 한다. 또한 입자내부의 B는 움직이는 입자계면을 통하여 확산, 제거되고, 이 때 생성되는 vacancy는 입자성장을 가속시키면서 과도한 입자를 생성시키는 B diffusion induced grain boundary migration (DIGM)을 일으키는 것으로 사료된다. 온도를 600°C 이상으로 증가시키는 경우 충분히 증가된 격자확산계수에 의하여 B이 입자계면으로 쉽게 이동하면서, 과도한 입자성장이 억제되고, 결과적으로 정상 입자가 성장되는 것으로 이해된다.

참 고 문 헌

1. N. Awaya and Y. Arita, J. Electron. Mater., **21**, 959 (1992).
2. A. Jain, T. 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. Thompson, J. Appl. Phys., **85**, 3546 (1999).
6. C. Whitman, M. M. Moslehi, A. Paranjpe, L. Velo and T. Omstead, J. Vac. Sci Technol., **A 17**, 1893 (1999).
7. J.-W. Kim, K. Mimura and M. Isshiki, Applied Surface Science, 217 (2003).
8. W. H. Lee, B. S. Cho, B. J. Kang, H. J. Yang, J. G. Lee, I. K. Woo, S. W. Lee, J. Jang, G. S. Chae and H. S. Soh, Appl. Phys. Lett., **79**, 24 (2001).
9. J. M. E. Harper, J. Gupta, D. A. Smith, J. W. Chang, K. L. Holloway, C. Cabral, Jr., D. P. Tracy and D. B. Knorr, Appl. Phys. Lett., **65**(2), 11 (1994).
10. S. J. Hong, S. Lee, H. J. Yang, H. M. Lee, Y. K. Ko, H. N. Hong, H. S. Soh, C. K. Kim, C. S. Yoon, K. S. Ban and J. G. Lee, Semicond. Sci. Technol. **19** (2004).
11. Fried Sauert, Ernst Schultze-Rhönhof and Wang Shu Sheng, Thermochemical Data of Pure Substances (Brain, Ihsan) (1989).
12. King-Ning Tu, James W. Mayer and Leonard C. Feldman, Electronic Thin Film Science (Macmillan Publishing Company) (1992).
13. J. M. E. Harper, C. Cabral, Jr., P. C. Andricacos, L. Gignac, I. C. Noyan, K. P. Rodbell and C. K. Hu, J. Appl. Phys., **86**(5), (1999).
14. T. C. Chou, C. Y. Wong, and K. N. Tu, J. Appl. Phys., **62** (1987).