

Cu 미세 배선을 위한 무전해 Ni-B 확산 방지막의 Cu 확산에 따른 상변태 거동

최재웅[†] · 황길호 · 송준혜 · 강성근
한양대학교 재료공학부

Phase Transformation by Cu Diffusion of Electrolessly Deposited Ni-B Diffusion Barrier for Cu Interconnect

J. W. Choi[†], G. H. Hwang, J. H. Song and S. G. Kang

Div. of Materials Science and Engineering, Hanyang Univ., Seoul, Korea, 133-791

(2005년 9월 28일 받음, 2005년 10월 24일 최종수정본 받음)

Abstract The phase transformation of Ni-B diffusion barrier by Cu diffusion was studied. The Ni-B diffusion barrier, thickness of 100nm, was electrolessly deposited on the electroplated Cu interconnect. The specimens were annealed either in Ar atmosphere or in H₂ atmosphere from 300°C to 800°C for 30min, respectively. Although the Ni-B coated specimens showed the decomposition of Ni₃B above 400°C in both Ar atmosphere and H₂ atmosphere, Ni-B powders did not show the decomposition of Ni₃B. The Ni₃B was decomposed to Ni and B in Ar atmosphere and the metallic Ni formed the solid solution with Cu and the free B was oxidized to B₂O₃. However, both the boron hydride and free B were not observed in the diffusion barrier after the annealing in H₂ atmosphere. These results revealed that the decomposition of Ni₃B by Cu made the Cu diffusion continued toward the Ni-B diffusion barrier.

Key words electroless Ni-B deposition, diffusion barrier, Ni₃B decomposition, Cu interconnect.

1. 서 론

지난 몇 세대 동안 반도체 제조에서 Al은 미세 배선 금속 재료로, SiO₂는 절연체 재료로 사용되어 왔다.¹⁾ 차세대 집적 회로의 나노 사이즈화로 인하여 배선에 의한 신호 지연(RC delay)은 gate에 의한 지연 효과에 비해 그 중요성은 매우 크게 증대되었다.^{2,3)} 소자 사이즈의 감소에 따라 RC delay에서 배선 재료의 전기 저항이 미치는 영향이 크게 되므로 Al보다 낮은 전기 저항을 갖는 배선 재료의 적용은 RC delay를 감소시키는데 꼭 필요하다. Al보다 낮은 전기 저항을 갖는 금속 배선 후보 재료로는 Au, Ag 및 Cu 서 가지로 한정된다.¹⁾ 이 중에서 Au는 부식과 electromigration에 대한 높은 저항성을 가지고 있으나, 비저항은 Al에 비해 미소한 차이를 보일 뿐이다. 더욱이 Au는 Si 기판에 적용되었을 때 Si energy band gap에 영향을 미쳐 전기적 특성을 변화시키는 단점을 가지고 있다. Al 대체 후보재료중에서 Ag가 가장 낮은 비저항값을 가지나, 낮은 용점으로 인한 응집 특성과 낮은 electromigration 저항성으로 인하여 미

세 배선 재료로 적용되기는 어렵다.⁴⁾ 마지막으로 Cu는 Al보다 낮은 비저항값을 가지며, Al보다 높은 용점으로 인하여 높은 electromigration 저항성을 가진다.⁵⁻¹⁰⁾ 또한 Cu는 자기 확산 계수가 후보 재료중에서 가장 낮아 향상된 안정성을 보인다.^{4,11)} 이와 같은 재료 특성이나 실리콘 소자와의 친밀성 등을 고려할 때, Cu가 Al을 대체할 수 있는 배선 재료로 선택된다.¹²⁾

Active한 Al은 산소와 반응하여 표면에 치밀한 Al₂O₃를 형성하여 Al의 부식과 SiO₂로의 확산을 방지하는 반면, Al에 비해 noble한 Cu는 치밀하고 안정적인 산화막을 표면에 형성시키지 못하므로 SiO₂를 통해 Si으로 확산하고 energy band gap에 영향을 미쳐 소자 특성을 저하시키게 되며 유전체와의 밀착성이 좋지 않은 단점을 가진다.¹⁾

Fig. 1은 Al 배선을 이용할 때와 Cu 배선을 이용할 때의 스택 방식 차이를 도식적으로 나타낸 것이다.¹⁾ Al 배선은 up-down 방식인 RIE(Reactive Ion Etching)를 통해 패터닝이 이루어지고, Cu 배선은 패터닝을 위한 적절한 건식 에칭법이 없어 Damascene 공정이 이용된다. Damascene 공정에서 유전체에 trench와 via hole은 에칭을 통해 형성되고 Cu와 liner는 패턴을 채우기 위해 증

[†]E-Mail : jwchoi1023@ihanyang.ac.kr

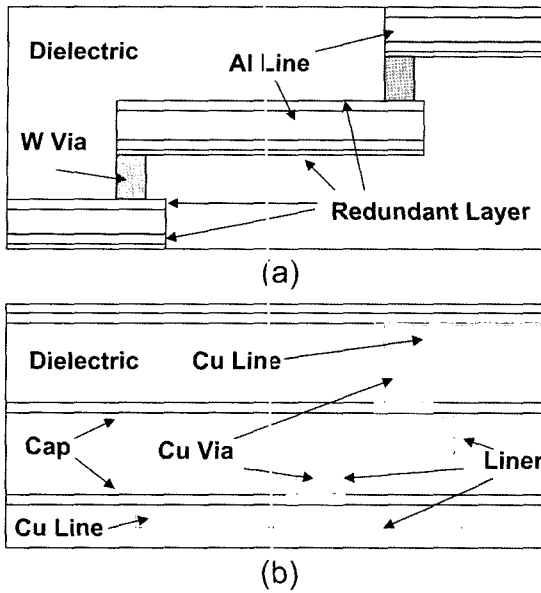


Fig. 1 Cross sections of an Al interconnect(a) and a Cu interconnect(b).

착된다. Fig. 1에서 볼 수 있듯이, 여러 Al 층을 연결하기 위해서 W stud가 일반적으로 사용되는 반면에, Cu 층을 연결하기 위해서는 Cu via가 사용된다. Al 배선의 신뢰성을 향상시키기 위해 산화 절연체와 Al 배선에 대한 밀착성이 우수한 Ti/TiN과 같은 막을 Al 위/아래에 증착시킨다. 더욱이 Ti/TiN 막은 열처리 도중에 Ti는 Al과 반응하여 $TiAl_3$ 를 형성하여 Al과의 밀착성을 더욱 향상시키게 된다. Cu의 dual-damascene 공정에서 절연체와 Cu 배선의 밀착은 확산 방지막인 liner와 cap에 의해 이루어진다.¹⁾

결론적으로, Cu 배선의 확산을 방지하고 self passivation 특성을 지니지 못한 Cu의 산화 방지를 위한 목적으로 형성시키게 되는 확산 방지막은 중요한 기술적 요소가 된다.

확산 방지막에 대한 연구는 진공 증착 장비를 이용하는 건식 방식과 전기화학적 방법으로 형성시키는 습식 방식으로 나눌 수 있다. 건식 방식으로 확산 방지막을 제조 시에는 일반적으로 고용질 특성을 갖는 nitride계나 carbide계 박막을 이용하고 습식 방식으로는 Ni계나 Co계 전해 또는 무전해 도금을 통해 형성시키고 있다.¹³⁻¹⁷⁾ 습식 방식은 건식 방식에 비해 고가의 장비를 필요로 하지 않으며, 선택적으로 형성시킬 수 있는 장점을 가지고 있다. 기존의 연구에 의해 전기 도금법으로 형성된 Ni 확산 방지막 보다는 무전해 Ni-B나 Ni-P 확산 방지막이 우수하며 Ni계 보다는 Co계가 더 우수한 특성을 지니는 것으로 보고되고 있다.¹⁸⁾ 전기 도금법으로 형성된 Ni 확산 방지막보다 무전해 도금에 의한 확산 방지막이 더 우수한 특성을 보이는 이유는 Ni_3B 나 Co_3P 와 같은 화

합물에 의한 영향으로 설명하고 있다.

본 연구에서는 Cu 미세 배선의 확산 방지막으로 무전해 Ni-B 도금을 적용할 때, 제조 공정중 고온에 노출시 발생하는 Cu의 확산 거동 및 Ni-B 확산 방지막내에서 발생하는 상변태에 대해 기술하였으며, 어떠한 원인으로 인하여 확산 방지막으로써의 특성이 저하되는지에 대해 논하였다.

2. 실험 방법

Cu 미세 배선을 형성시키기 위한 기판은 $70 \times 70 \times 1.1$ mm 사이즈의 글라스를 이용하였다. DC magnetron sputter를 이용하여 글라스 표면에 밀착력 향상을 위한 박막으로 Cr layer 1000Å, 전기도금을 위한 전도성 박막으로 Cu layer 1000Å을 형성시켰다. 이 때 박막 형성은 base pressure 5×10^{-6} Torr, working pressure 7.8×10^{-3} Ar Torr에서 실시되었다. Cu 전기도금은 90 g/L의 $CuSO_4 \cdot H_2O$ 와 90 g/L H_2SO_4 용액에서 20 mA/cm²의 전류밀도로 이루어졌다. 무전해 Ni-B 도금은 0.1 M Nickel sulfate($NiSO_4 \cdot 6H_2O$), 0.1 M DMAB($(CH_3)_2NH \cdot BH_3$), 0.1 M Sodium citrate($HOC(CO_2Na)(CH_2CO_2Na) \cdot 2H_2O$)와 12 ppm의 Lead nitrate($Pb(NO_3)_2$)로 이루어진 용액에서 행하여졌다. 이 때 무전해 Ni-B 도금액은 60°C로 유지되었으며, 도금층의 두께는 100 nm로 조절하였다. Ni-B 확산 방지막내 Cu 확산 거동을 조사하기 위하여 Cu 위에 Ni-B 확산 방지막을 형성시킨 시편을 300°C에서 800°C까지 100°C 간격으로 30분간 열처리 하였다. 이 때 열처리는 Ar 가스를 이용한 불활성 분위기와 Ar 가스와 H_2 가스를 2:1의 비율로 혼합한 환원 분위기에서 각각 이루어졌다. 또한 열처리에 따른 Ni-B 도금층의 상변태 거동을 조사하기 위하여 Ni-B 분말도 동일한 분위기에서 열처리 되었다. 그 뒤 열처리 온도에 따른 상변태 및 Cu 확산 거동 조사를 위하여 XRD(X-ray Diffraction), DSC(Differential Scanning Calorimeter), AES(Auger Electron Spectroscopy) 분석이 이루어졌다.

3. 결과 및 고찰

본 실험 조건에서 이루어진 무전해 Ni-B 도금의 전착 속도는 경면화된 스테인레스 강 표면에 도금을 한 후, alpha-step을 이용하여 측정하였는데 약 1400Å/min이었다.

Fig. 2는 Cu에 Ni-B 확산 방지막을 형성시킨 뒤, 불활성 분위기에서 각각의 온도에서 30분간 열처리 후 측정된 XRD 관찰 결과이다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이, Ni-B 확산 방지막이 형성된 직후에는 비정질상으로 존재하기 때문에 Cu 피크만이 관찰되었다. 무전해 Ni-B 도금을 통해 형성된 도금층은 최초에는 비정질상을 나타내

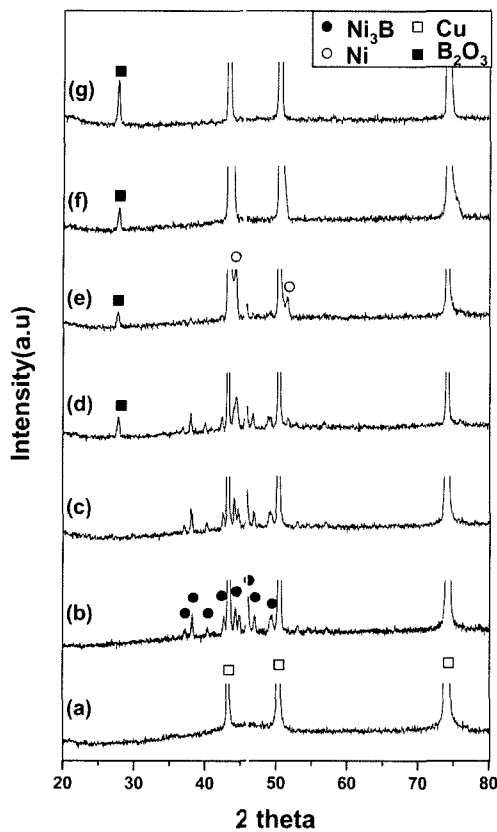


Fig. 2. XRD patterns of electrolessly deposited Ni-B diffusion barrier on Cu as a function of annealing temperature for 30 min in Ar atmosphere. (a) as deposited (b) 300°C (c) 400°C (d) 500°C (e) 600°C (f) 700°C (g) 800°C

며, 약 300°C 부근에서 Ni와 Ni₃B로의 결정화가 발생되는 것으로 알려져 있다.^{19,20)} 이 때 결정화 온도의 정확한 위치는 Ni-B 도금층내에 존재하는 B의 함유량에 따라 달라진다.²¹⁻²⁴⁾ 300°C에서 30분간 열처리 후 측정된 Fig. 2(b)의 XRD 관찰 결과를 보면 Ni₃B의 결정화로 인하여 Cu 피크 뿐 아니라 Ni₃B 피크를 관찰할 수 있었다. 500°C에서 열처리된 시편에서는 Ni₃B 외에 B 산화물인 B₂O₃의 형성이 관찰되고 있다. 열처리 온도가 증가함에 따라 Ni₃B 피크의 강도값은 점차 감소하였고 700°C 이후에서는 Cu와 B₂O₃에 해당하는 피크만이 관찰되고 있다. 이 때 형성된 B₂O₃는 열처리시 사용된 Ar 가스내에 함유되어 있는 미량 산소에 의한 것으로 생각되었다.

Fig. 3은 Ni-B 확산 방지막을 형성시킨 동일한 조건에서 제조된 Ni-B 분말을 이용하여 측정된 DSC 분석 결과이다. 이 때 승온 속도는 10°C/min이었고 도금된 시편의 열처리 분위기와 동일하게 Ar 분위기에서 이루어졌다. Fig. 3의 DSC 분석 결과를 보면, 약 300°C 부근에서 하나의 발열 반응이 관찰되었으며, 이는 비정질상에서 Ni와 Ni₃B로의 결정화 반응에 해당한다. Ni-B 확산

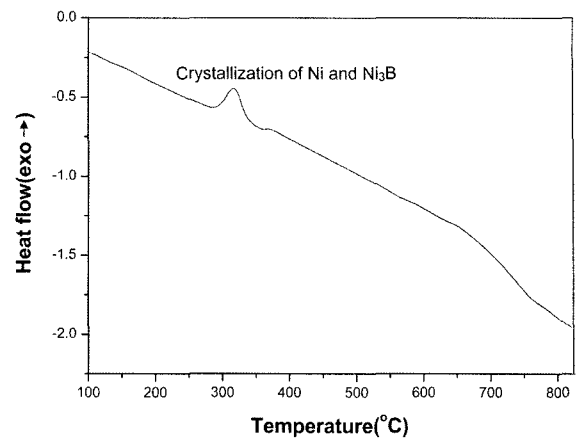


Fig. 3. DSC curve of Ni-B powders at a heating rate of 10°C/min in Ar atmosphere.

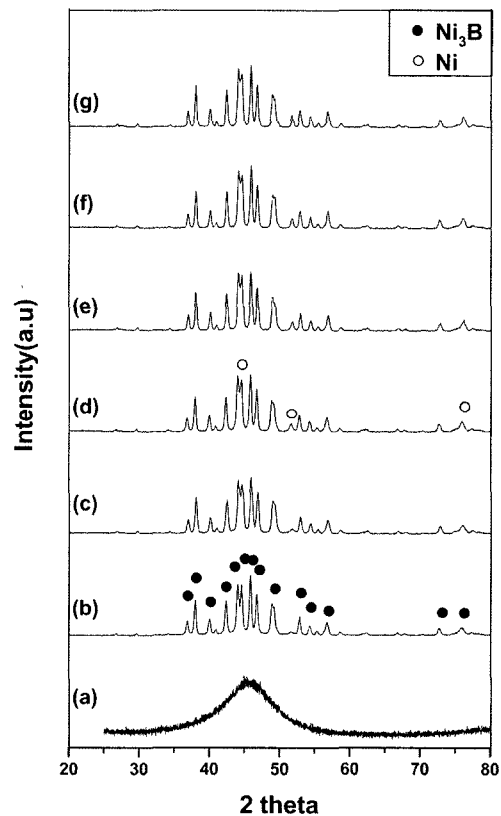


Fig. 4. XRD patterns of Ni-B powders as a function of annealing temperature for 30 min in Ar atmosphere. (a) RT (b) 300°C (c) 400°C (d) 500°C (e) 600°C (f) 700°C (g) 800°C

방지막을 형성시킨 시편에서는 500°C에서 열처리 시 B₂O₃의 형성이 관찰되었으나 열분석에서는 300°C 부근에서 발열 반응에 의해 형성된 Ni₃B의 분해나 B의 산화에 해당하는 반응은 관찰되지 않았다. 그 뒤 800°C에 이를 때까지 어떠한 반응도 관찰되지 않았는데 각각의 온도에서 30분간 불활성 분위기에서 열처리 후 측정된 Fig.

4의 Ni-B 분말의 XRD 결과에서도 알 수 있다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이, 최초의 Ni-B 분말은 비정질상을 유지하고 있으며, 300°C에서 열처리 후 발열 반응에 의한 결정화로 인해 Ni₃B가 형성되었음을 확인할 수 있었다. 그 뒤 800°C에 이를 때까지 열처리 초기에 형성된 Ni₃B와 Ni은 어떠한 상변태 발생 없이 유지되어 Cu에 도금 후 측정된 XRD와는 상이한 결과를 보였다. 그리하여 B의 산화 방지를 위해 환원 분위기에서 Ni-B 확산 방지막을 열처리 하였다. Fig. 5는 Cu에 Ni-B 확산 방지막을 형성시킨 뒤, 환원 분위기에서 각각의 온도에서 30분간 열처리 후 측정된 XRD 관찰 결과이다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이, Ni-B 확산 방지막이 형성된 직후에는 Cu에 해당하는 피크만이 관찰되고 있다. 300°C에서 30분간 열처리 실시 후 측정된 Fig. 5(b)의 XRD 관찰 결과를 보면 불활성 분위기에서 열처리한 결과와 동일하게 Ni 및 Ni₃B의 결정화로 인하여 Cu 피크 뿐 아니라 Ni₃B 피크도 관찰할 수 있었다. 500°C에서 열처리된 시편에서는 환원 분위기로 인하여 B₂O₃의 형성은 관찰되지 않았고 붕소 수소화물의 형성도 관찰되지 않았다. 그러나 열처리 온도가 증가함에 따라 Ni₃B 피크의 강도값은 점차 감소

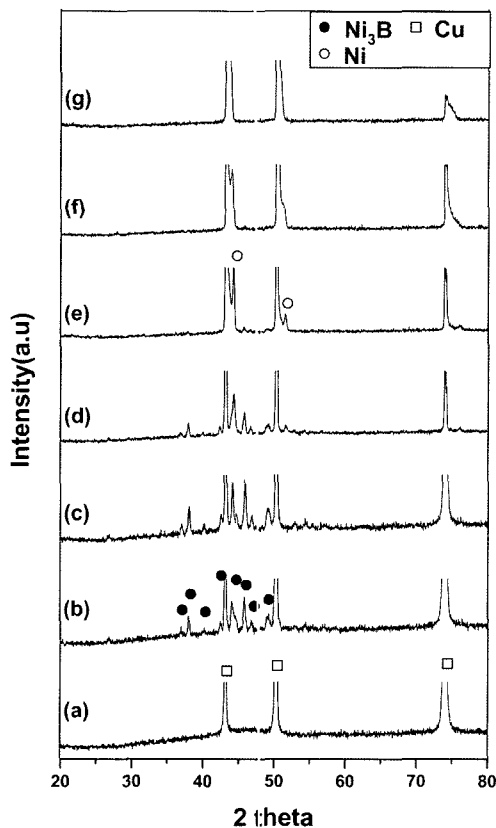


Fig. 5 XRD patterns of electrolessly deposited Ni-B diffusion barrier on Cu as a function of annealing temperature for 30min in H₂ atmosphere. (a) as deposited (b) 300°C (c) 400°C (d) 500°C (e) 600°C (f) 700°C (g) 800°C

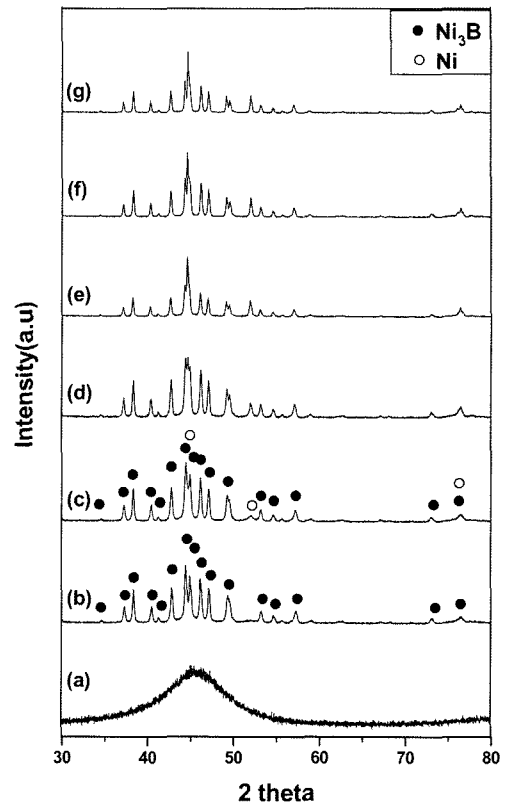


Fig. 6 XRD patterns of Ni-B powders as a function of annealing temperature for 30min in H₂ atmosphere. (a) RT (b) 300°C (c) 400°C (d) 500°C (e) 600°C (f) 700°C (g) 800°C

하였고 700°C 이후에서는 Cu 피크만이 관찰되고 있다. Fig. 6은 환원 분위기에서 Ni-B의 상변태 거동을 관찰하기 위해 각각의 온도에서 30분간 열처리 후 측정된 Ni-B 분말의 XRD 관찰 결과이다. Fig. 6에서 볼 수 있듯이, 최초의 Ni-B 분말은 비정질상을 유지하고 있으며, 300°C에서 열처리 후 발열 반응에 의한 결정화로 인해 Ni₃B가 형성되었음을 확인할 수 있었다. 환원 분위기에서 열처리한 Ni-B 분말은 불활성 분위기에서 열처리한 Ni-B 분말의 상변태 거동과 동일하게 800°C에 이를 때까지 열처리 초기에 형성된 Ni₃B와 Ni은 어떠한 상변태 발생 없이 유지되고 있어 Cu에 도금 후 측정된 XRD와 상이한 결과를 보임을 알 수 있었다. Fig. 7은 열처리 온도에 따른 Cu의 확산 거동 및 그에 따른 Ni₃B의 상변태 거동을 조사하기 위해 측정된 AES 분석 결과이다. 이 때 AES 분석에는 환원 분위기에서 열처리한 시편을 이용하였다. Cu에 Ni-B 확산 방지막을 형성시킨 직후 측정된 Fig. 7(a)의 AES 분석 결과를 보면, 확산 방지막 표면에서부터 Cu와의 계면에 이르기까지 Ni과 B이 균일하게 분포하고 있음을 알 수 있었다. 이러한 분포는 열처리 온도가 400°C에 이를 때까지 유지되고 있어 Ni-B 도금을 확산 방지막에 적용할 때 400°C 이하의 범위에

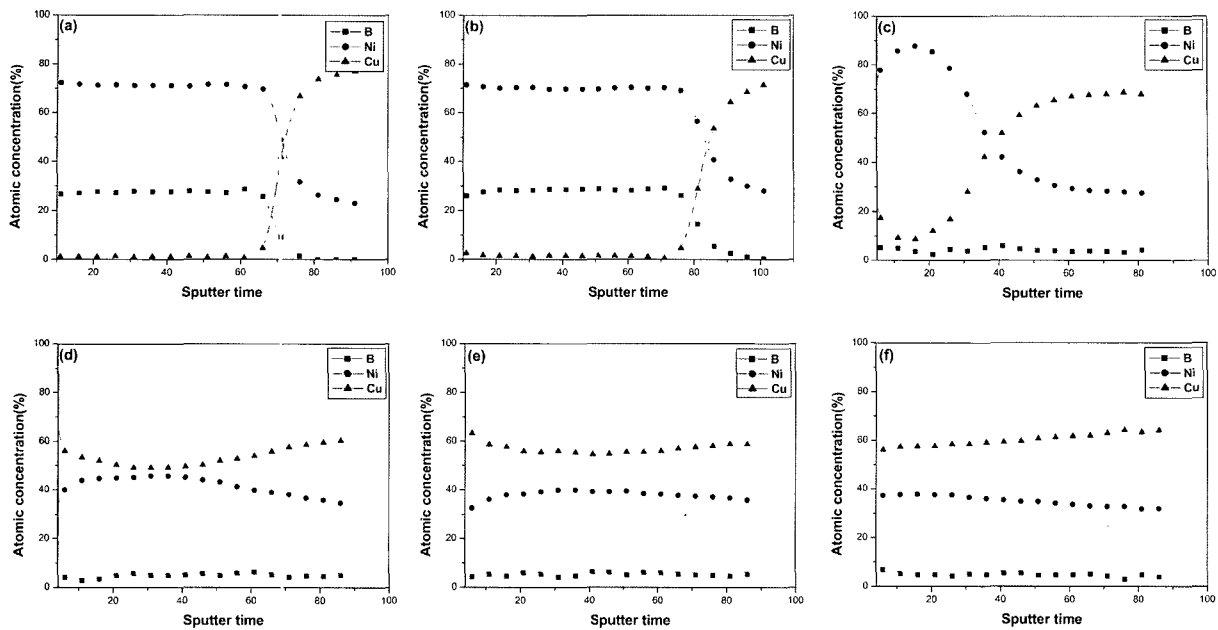


Fig. 7 AES depth profiles of electrolessly deposited Ni-B diffusion barrier on Cu as a function of annealing temperature for 30min in H_2 atmosphere. (a) 300°C (b) 400°C (c) 500°C (d) 600°C (e) 700°C (f) 800°C

서 신뢰성을 가짐을 알 수 있었다. 열처리 온도가 500°C에 도달되었을 때, Ni-B 확산 방지막으로 Cu의 확산이 발생하였음을 관찰할 수 있었고, 열처리 온도가 500°C 이상으로 상승됨에 따라 Cu는 Ni-B 확산 방지막을 통과하여 표면까지 확산되었음을 알 수 있었다.

이러한 결과를 볼 때, Ni-B가 단독으로 존재할 때에는 열처리 온도의 증가에도 불구하고 약 300°C 부근에서의 발열 반응을 통해 형성된 Ni_3B 가 어떠한 상변태 없이 유지되고 있음을 알 수 있었다. 그러나 Cu의 확산 방지막으로 적용되었을 때, 400°C 이상에서 Ni_3B 의 분해가 발생하는 것을 관찰할 수 있었으며 미량의 산소를 함유한 불활성 분위기에 분해된 B는 B_2O_3 로 산화되었고, 환원 분위기에서는 산화되지 않고 확산 방지막내에 분산되어 있는 것으로 생각되었다. 이 때 분해된 Ni은 Cu 격자내에 고용되어 고용체를 이루는 것으로 생각되었다. 이는 400°C 이상에서 Cu와 Ni-B 확산 방지막 계면에서부터 Ni_3B 의 Ni과 B으로의 분해가 발생되고 Ni-B 확산 방지막으로의 계속된 Cu의 확산으로 인하여 Ni-B 확산 방지막 전체에서 Ni_3B 의 분해가 발생하는 것으로 생각되었다. 그러므로 무전해 도금을 통한 100 nm의 Ni-B 도금막을 Cu의 확산 방지막으로 사용할 때에는 Cu에 의한 Ni_3B 의 분해가 발생되기 전인 400°C 이하에서 확산 방지막으로의 신뢰성을 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

전기 도금법으로 형성시킨 Cu 미세 배선의 확산 방지

막으로 무전해 Ni-B 도금을 적용하였을 때 Ni-B가 단독으로 존재할 때에는 다른 상변태 거동을 보였다. 확산 방지막으로 적용된 Ni-B는 400°C 이상의 온도에서 열처리 분위기와 무관하게 Ni-B 확산 방지막과 접하고 있는 Cu에 의해 Ni-B 확산 방지막내에 존재하는 Ni_3B 가 Ni과 B로 분해되어 Cu의 확산이 계속적으로 발생하게 되었다. 이 때 분해된 Ni은 Cu와 고용체를 이루었으며, B은 미량의 산소를 함유하고 있는 불활성 분위기에서 열처리된 경우에는 B_2O_3 로 산화되었고, 환원 분위기에서 열처리된 경우에는 붕소 수소화물의 형성이나 B는 관찰되지 않았다. 무전해 Ni-B 도금을 Cu 미세 배선의 확산 방지막으로 사용할 때에는 Cu에 의한 Ni_3B 의 분해가 발생되지 않는 400°C 이하에서 적용되어야 확산 방지막으로써의 신뢰성을 확보할 수 있을 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. B. Li, T. D. Sullivan, T. C. Lee, D. Badami, *Microelectron. Reliab.*, **44**, 365 (2004).
2. A. K. Stamper, M. B. Fushelie, X. Tian, "Advanced wiring RC delay issues for sub-0.25-micron general CMOS" in "Proceedings of Int. Interconnect Tech. Conf. (IITC)", **62** (1998).
3. S. P. Murarka, *Solid State Technol.*, **3**, 83-90 (1996).
4. T. L. Alford, Y. Zeng, P. Nguyen, L. Chen and J. W. Mayer, *Microelectron. Eng.*, **55**, 389 (2001).
5. K. Yamashita and S. Odanaka, *IEEE T. Electron Dev.*, **47**, 90 (2000).
6. X. W. Lin and D. Parmanik, *Solid State Technol.*, **63** (1998).

7. J. R. Lloyd and J. J. Clement, *Thin Solid Films*, **262**, 135 (1995).
8. D. S. Gardner, J. Onuki, K. Kudoo, Y. Misawa and Q. T. Vu, *Thin Solid Films*, **262**, 104 (1995).
9. S. P. Murarka, I. V. Verne: and R. J. Gutmann, "Copper-Fundamental Mechanism for Microelectronic Applications", Wiley, New York, (2000).
10. S. T. Lin, Y. L. Kuo and C. Lee, *Appl. Surf. Sci.*, **220**, 349 (2003).
11. H. K. Kang, I. Asano, C. Ryu and S. S. Wong, in 1993 VMIC Conf. Proc., 223 (1993).
12. H. Kizil and C. Steinbrueckel, *Thin Solid Films*, **449**, 158 (2004).
13. H. Ono, T. Nakano and T. Ohta, *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 151 (1994)
14. S. Saito, K. Matsuda, K. Nishizawa and K. Sakiyama, *Mater. Res. Soc.*, **319** (1987).
15. S. Q. Wang, I. Raaijmakers, B. J. Burrow, S. Suthar, S. Redkar and K. B. Kim, *J. Appl. Phys.*, **68**, 5176 (1990).
16. K. Holloway, P. M. Fryer, C. Cabral Jr., J. M. E. Harper, P. J. Bailey and K. H. Kelleher, *J. Appl. Phys.*, **71**, 5433 (1992).
17. J. Imahori, T. Oku and M. Murakami, *Thin Solid Films*, **301**, 142 (1997).
18. M. Paunovic, P. J. Bailey, R. G. Schad and D. A. Smith, *J. Electrochem. Soc.*, **141**(7), 1843 (1994).
19. J. W. Choi, S. J. Hong, H. Y. Lee and S. G. Kang, *Kor. J. Mat. Res.*, **13**(2), 101 (2003).
20. H. Zhang, X. Zhang and Y. K. Zhang, *Plat. and Surf. Finish.*, **80**(4), 80 (1993).
21. T. V. Gaevskaya, I. G. Novotortseva and L. S. Tsybulskaya, *Met. Finish.*, **94**, 100 (1996).
22. K. Masui, *Met. Finish.*, **84**, 33 (1986).
23. T. S. N. Sankara Narayanan and S. K. Seshadri, *J. Alloys and Comp.*, **365**, 197 (2004).
24. H. Li, H. Li and J. F. Deng, *Mater. Lett.*, Aug., 41 (2001).