

후속열처리 및 고온고습 조건에 따른 Cu 배선 확산 방지층 적용을 위한 ALD RuAlO 박막의 계면접착에너지에 관한 연구

이현철¹ · 정민수² · 배병현³ · 천태훈⁴ · 김수현⁴ · 박영배^{1,†}

¹안동대학교 신소재공학부 청정에너지소재기술연구센터

²앰코테크놀로지 코리아

³(주)비츠로테크

⁴영남대학교 신소재공학부

Effects of Post-annealing and Temperature/Humidity Conditions on the Interfacial Adhesion Energies of ALD RuAlO Diffusion Barrier Layer for Cu Interconnects

Hyeonchul Lee¹, Minsu Jeong², Byung-Hyun Bae³, Taehun Cheon⁴, Soo-Hyun Kim⁴ and Young-Bae Park^{1,†}

¹School of Materials Science and Engineering, Andong National University, Andong, Gyeongbuk 760-749, Korea

²Amkor Technology Korea Inc., Seoul 133-706, Korea

³VITZROTECH Co., Ltd., Ansan, Gyeonggi-do 425-833, Korea

⁴School of Materials Science and Engineering, Yeungnam University, Gyeongsan, Gyeongbuk 712-749, Korea

(Received May 16, 2016; Corrected May 23, 2016; Accepted May 25, 2016)

초 록: 차세대 반도체의 초미세 Cu 배선 확산방지층 적용을 위해 원자층증착법(atomic layer deposition, ALD) 공정을 이용하여 증착한 RuAlO 확산방지층과 Cu 박막 계면의 계면접착에너지를 정량적으로 측정하였고, 환경 신뢰성 평가를 수행하였다. 접합 직후 4점굽힘시험으로 평가된 계면접착에너지는 약 7.60 J/m²로 측정되었다. 85°C/85% 상대습도의 고온고습조건에서 500시간이 지난 후 측정된 계면접착에너지는 5.65 J/m²로 감소하였으나, 200°C에서 500시간 동안 후속 열처리한 후에는 24.05 J/m²로 계면접착에너지가 크게 증가한 것으로 평가되었다. 4점굽힘시험 후 박리된 계면은 접합 직후와 고온고습조건에서의 시편의 경우 RuAlO/SiO₂ 계면이었고, 500시간 후속 열처리 조건에서는 Cu/RuAlO 계면인 것으로 확인되었다. X-선 광전자 분광법 분석 결과, 고온고습조건에서는 흡습으로 인하여 강한 Al-O-Si 계면 결합이 부분적으로 분리되어 계면접착에너지가 약간 낮아진 반면, 적절한 후속 열처리 조건에서는 효과적인 산소의 계면 유입으로 인하여 강한 Al-O-Si 결합이 크게 증가하여 계면접착에너지도 크게 증가한 것으로 판단된다. 따라서, ALD Ru 확산방지층에 비해 ALD RuAlO 확산방지층은 동시에 Cu 씨앗층 역할을 하면서도 전기적 및 기계적 신뢰성이 우수할 것으로 판단된다.

Abstract: The effects of post-annealing and temperature/humidity conditions on the interfacial adhesion energies of atomic layer deposited RuAlO diffusion barrier layer for Cu interconnects were systematically investigated. The initial interfacial adhesion energy measured by four-point bending test was 7.60 J/m². The interfacial adhesion energy decreased to 5.65 J/m² after 500 hrs at 85°C/85% T/H condition, while it increased to 24.05 J/m² after annealing at 200°C for 500 hrs. The X-ray photoemission spectroscopy (XPS) analysis showed that delaminated interface was RuAlO/SiO₂ for as-bonded and T/H conditions, while it was Cu/RuAlO for post-annealing condition. XPS O1s peak separation results revealed that the effective generation of strong Al-O-Si bonds between AlO_x and SiO₂ interface at optimum post-annealing conditions is responsible for enhanced interfacial adhesion energies between RuAlO/SiO₂ interface, which would lead to good electrical and mechanical reliabilities of atomic layer deposited RuAlO diffusion barrier for advanced Cu interconnects.

Keywords: Cu interconnect, ALD, RuAlO, 4-point bending test, interfacial adhesion energy

[†]Corresponding author
E-mail: ybpark@anu.ac.kr

© 2016, The Korean Microelectronics and Packaging Society

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

비메모리 반도체 소자의 성능이 향상됨에 따라 차세대 반도체 소자에 적합한 금속 배선의 특성 향상을 위해 많은 연구가 진행 중이다. 수년 내에 배선 폭이 임계 폭까지 감소하고, 신뢰성 향상을 위해 새롭게 적용될 재료와 공정, 3D 배선 형성 방법 등 배선 내의 전기 전도도의 향상을 위한 다양한 연구 개발의 필요성이 많이 보고되고 있다.^{1,2)} 소자 내 배선의 크기는 소자의 집적도와 성능을 향상시키기 위해 빠르게 감소하고 있으며, 이때 배선에서 여러 문제점들이 발생하고 있다. 특히, 배선 폭이 30 nm 미만으로 감소하였을 때는 금속 배선에서의 신호 전달 속도는 전자 소자 전체의 속도를 느리게 하는 원인이 되는 것으로 보고되었다.³⁾ 신호 전달 속도를 증가시키기 위해 기존에 사용하던 Al에 비해 상대적으로 낮은 전기적 저항을 가지고 있으며 electromigration 현상에 대해 높은 저항을 가지고 있는 Cu를 금속 배선 재료로 대체하여 비메모리 소자 배선에 널리 사용하게 되었다.^{4,7)} Cu 배선을 결합 없이 형성하기 위해, Al 배선 형성 공정과 달리 전해 도금으로 Cu를 증착하는 이중상감(dual damascene) 공정이 도입되었다. 하지만, Cu 배선을 형성하는 공정에서 Cu가 산화하거나 절연체로 확산하는 것을 막기 위해 피복층(capping layer)과 확산방지층(diffusion barrier layer)을 각각 형성해야 한다. 이렇게 제작된 Cu 배선 구조에서는 배선 선평의 감소에 따라 배선의 저항이 증가하기 때문에 씨앗층(seed layer) 없이 Cu 직접 전해 도금이 가능한 확산방지층 증착법과 얇은 확산방지층을 형성할 수 있는 기술 개발은 고집적화 소자의 성능 향상을 위해 매우 중요하다.⁸⁻¹⁰⁾ 확산방지층에 적용되는 재료 중, Ru은 2334°C의 융점과 $\sim 7.1 \mu\Omega\text{-cm}$ 의 낮은 비저항을 가지며, Cu와의 접착력이 우수하기 때문에 씨앗층 없이 Cu를 도금할 수 있는 장점들로 인해 최근 많은 연구들이 이루어지고 있다.¹¹⁻¹³⁾ 하지만, Ru 박막은 증착 시에 다결정의 주상정 구조로 성장하여 Cu에 가장 짧은 확산 경로를 제공하기 때문에 확산방지층으로서 성능은 떨어진다는 연구결과가 보고되었다.¹⁴⁾ 이를 극복하기 위해 Cu에 대한 확산방지층으로 사용되는 대표적인 전이금속들(Ta, W 등)에 비정질의 실리콘 질화막 또는 Al 질화막을 합성시켜 다결정/주상정 구조의 미세구조를 비정질 혹은 나노결정으로 변화시켜 Cu에 대한 확산방지층으로서의 성능을 향상시키고자 하는 연구도 보고되었다.¹⁵⁾ 이에 본 연구에서는, Cu의 전해도금을 위한 씨앗층으로서 우수한 특성을 보이는 Ru과 미세구조 관점에서 비정질 구조를 가지고 있어 Cu의 대해 우수한 확산방지층 성능을 가질 것으로 예상되는 Al 산화물(AlO_x)의 합성을 통한 ALD RuAlO 박막을 형성시켜, 직접 전해 도금이 가능한 Cu 확산방지층으로서의 적용 가능성에 대해 계면신뢰성 관점에서 연구하였다. 확산방지층은 Cu 배선의 선평 감소를 고려해 볼 때, 우수한 계단 도포성(step coverage)을 가져

야 하는데, 이를 위해 RuAlO를 원자층 증착법(atomic layer deposition, ALD)을 이용하여 형성하였다.¹⁶⁾ 선행 연구에서 RuAlO의 비율에 따른 계면접착에너지를 평가한 결과, Ru과 AlO_x 를 40:6의 비율로 증착하였을 때 AlO_x 와 SiO_2 사이에서 형성되는 Al-O-Si 결합이 증가하기 때문에 가장 높은 계면접착에너지를 갖는 것으로 확인되었다.⁵⁾ 이에 본 연구에서는 후속 고온 열처리 및 고온고습조건에 따른 Cu와 ALD RuAlO 확산방지층 계면의 정량적 계면접착에너지를 측정하였고, 파면에 대한 X-선 광전자 분광법 분석을 통해 계면결합 구조를 분석하였다.

2. 실험방법

Cu 박막과 ALD RuAlO 확산방지층의 정량적인 계면 접착에너지 및 신뢰성을 평가하기 위해 Fig. 1과 같은 구조의 시편을 제작하였다. 500 μm 두께의 4 인치 실리콘 웨이퍼에 SiO_2 를 약 100 nm 정도 화학기상 증착하였고, 웨이퍼 레벨로 시편을 제작하였다. RuAlO 박막은 travelling-wave type의 ALD 반응기(Lucida D100, NCD Technology, Korea)를 이용하여, 225°C의 기판온도에서 증착하였다. Ru를 증착하기 위한 ALD cycle (Ru sub-cycle)을 40 cycles 진행한 후, AlO_x 를 증착하기 위한 ALD cycles (AlO_x sub-cycle)을 6 cycles 진행하는 것을 하나의 기본 super-cycle로 하여, 이러한 기본 super-cycle을 반복함으로써, 원하는 두께의 RuAlO 삼원계 박막을 원자층 증착법으로 형성시킬 수가 있었다. Ru막의 원자층 증착을 위한 선구체로서 $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{Ru}$ [(η 6-1-isopropyl-4-methylbenzene)(η 4-cyclohexa-1,3-diene)Ruthenium]을 사용하였으며, Ru 선구체를 환원시키기 위한 반응체로서 O_2 가스를 사용하였다. 또한 AlO_x 막의 원자층 증착을 위한 선구체로는 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ (Trimethylaluminum, TMA)를 사용하였고 반응체로서 H_2O 를 사용하였으며, 모든 원자층 증착 공정 시 퍼지 가스(purge gas)로는 99.9999% 순도의 N_2 가스를 사용하였다. RuAlO의 원자층 증착 공정 방법은 기 보고된 연구에 자세히 나와 있다.^{16,17)} 이후, RuAlO 위에 Cu 박막을 스퍼터링(sputtering) 방법을 사용하여 약 1.5 μm 의 두께로 증착 하였다. 제작된 시편과 동일한 크기의 평판 실리콘 웨이퍼를 마주보게 정렬하여 에폭시 레진을 도포하여 150°C에서 1시간 동안 유지시켜 접합하여 시편을 제작하였으며, 구조는 Fig. 1과 같은 Si/ SiO_2 /adhesive/Cu/RuAlO/ SiO_2 /Si이다. 접합한 시편은 4점굽힘시험을 위해 30 mm

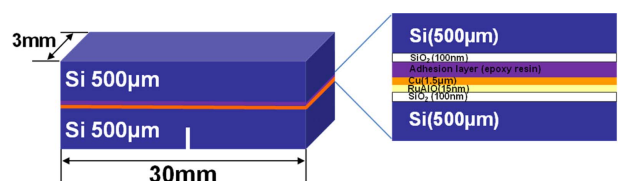


Fig. 1. Schematic of 4-point bending test sample with Si/ SiO_2 /adhesive/Cu/RuAlO/ SiO_2 /Si structure.

× 3 mm 크기로 시편을 절단 하였고, 초기 균열 유도를 위한 노치(notch)를 RuAlO가 증착된 Si 웨이퍼에 400 μm 정도 형성하여 시편을 제작하였다. 고온고습처리와 후속 열처리가 각각 시편의 계면접착에너지에 미치는 영향을 확인하기 위해 고온고습처리는 85°C/85% 상대습도가 유지되는 항온항습 챔버에서 진행되었으며, 후속 열처리는 200°C의 고온에서 진행하였다. 제작된 시편을 고온고습과 후속 열처리 각각의 조건에서 24, 48, 100, 250, 500시간을 유지시키며, 각 분위기 및 시간에 따른 계면접착에너지를 평가하였다. 실험에 사용된 로드셀은 20 N, 로딩 속도는 0.08 μm/s, 핀 간 거리는 5 mm로 설정하였으며, 인장시험기(LRX plus, Lloyd사)로 4점굽힘시험을 진행하였다. 4점굽힘시험은 단일 재료 내부에 균열이 진전할 때 필요한 에너지 해방률(G)을 선형과괴역학적 방법으로 측정하여 박막 간 계면접착에너지(또는 계면과괴인성치)를 측정하는 파괴역학 시험 방법이다.^{18,19)} 이 시험법은 탄성 재료인 실리콘 기판 사이에 계면접착에너지를 평가할 다층의 재료를 증착하여 상하 4개 핀에 고정시킨 후 상부 두 개의 핀에서 하중을 가하며, 일정 하중이 가해질 때 노치에서 초기 균열이 발생하며 하중과 변위 곡선으로 나타난다.²⁰⁾ 곡선의 일정한 하중 영역을 보이는 plateau 구간의 하중 값을 다음 식 (1)에 대입하여 정량적인 계면접착에너지를 도출한다.^{21,22)}

$$G = \frac{21(1-\nu^2)M^2}{4Eb^2h^3} = \frac{21(1-\nu^2)P^2L^2}{16Eb^2h^3} \quad (1)$$

여기서, ν는 기판으로 사용되는 탄성재료의 프와송비(실리콘 웨이퍼: 0.28), E는 기판의 탄성계수(실리콘 웨이퍼: 130 GPa), b는 시편의 너비(3 mm), h는 시편 두께의 절반(500 μm)을 의미하며, 모멘트 M은 PL/2이다. P는 변위 곡선 plateau의 하중 값, L은 핀 간 거리(5 mm)이며, 식으로 도출한 계면접착에너지의 단위는 J/m²이다. 측정된 전형적인 하중-변위 곡선은 Fig. 2와 같이 나타나며, plateau 구간의 하중을 식 (1)에 대입하여 계면접착에너지를 도출

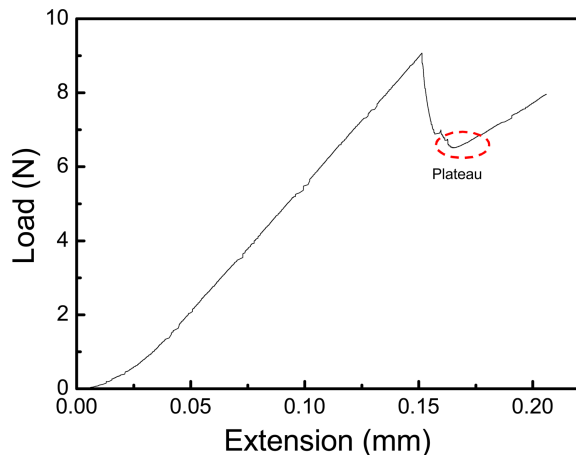


Fig. 2. Typical load-displacement curve during 4-point bending test of Cu/RuAlO sample.

한다. 시편에 하중을 인가하면서 그래프의 하중은 점점 증가하며 노치에서 초기 균열이 발생할 때 하중이 약간 감소하는 것을 확인할 수 있으며, 하중이 최고치에 달하고 급격한 감소를 보일 때 이중 재료를 사용하여 다층으로 적층된 시편에서 가장 취약한 계면으로 박리가 진전되며, 이 때 plateau 구간을 확인할 수 있다.¹⁹⁾

4점굽힘시험이 완료된 모든 시편은 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM) 및 에너지 분산형 분광기(energy dispersive spectroscopy, EDS)를 이용하여 박리된 계면을 분석하였으며, X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)를 이용하여 화학결합에 대해 분석하였다. XPS 분석은 Thermo Fisher Scientific, Multilab-2000 사의 장비를 사용하였으며, Al-Kα (1486.6 eV)을 X-ray원으로 사용하였다. 이때 결합에너지는 C 1s의 C-C 결합(284.7 eV)을 기준으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

85°C/85% 고온고습 조건 및 200°C 후속열처리 조건에서, 24, 48, 100, 250, 500 시간에 따른 ALD RuAlO 박막과 스퍼터 Cu 박막의 정량적인 계면접착에너지를 4점굽힘시험으로 측정한 결과를 Fig. 3과 같이 비교하였다. 접합 직후의 Cu/RuAlO의 계면접착에너지는 약 7.60 J/m² 이었고, 고온고습조건에서는 24시간후 감소한 후 500시간까지 거의 일정하게 5.65 J/m² 정도를 유지하여, CMP 공정을 견딜 수 있는 기준인 5 J/m² 이상의 계면접착에너지를 유지하였다. 한편, 후속 열처리조건에서는 시간이 증가함에 따라 초반에 급격히 증가한 후, 100시간 이후 500시간까지는 약 24.05 J/m²의 높은 값을 유지하였다. 고온고습조건에서는 약간의 계면접착에너지 감소 경향을 보이지만 5 J/m² 이상을 유지하는 것으로 확인되었으며, 후속 열처리 후에는 열처리 전보다 약 3배 이상 증가함을 확인하였다. 0시간과 500시간 처리 시편에 대해 4

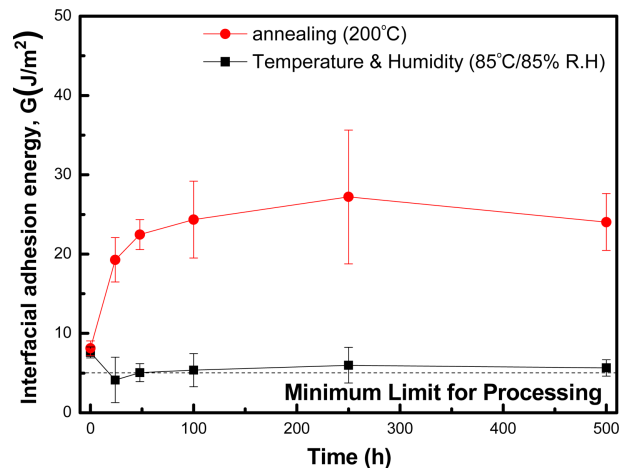


Fig. 3. Effects of post-annealing at 200°C and temperature/humidity treatment at 85°C/85% R.H. on the interfacial adhesion energies of Cu/RuAlO samples.

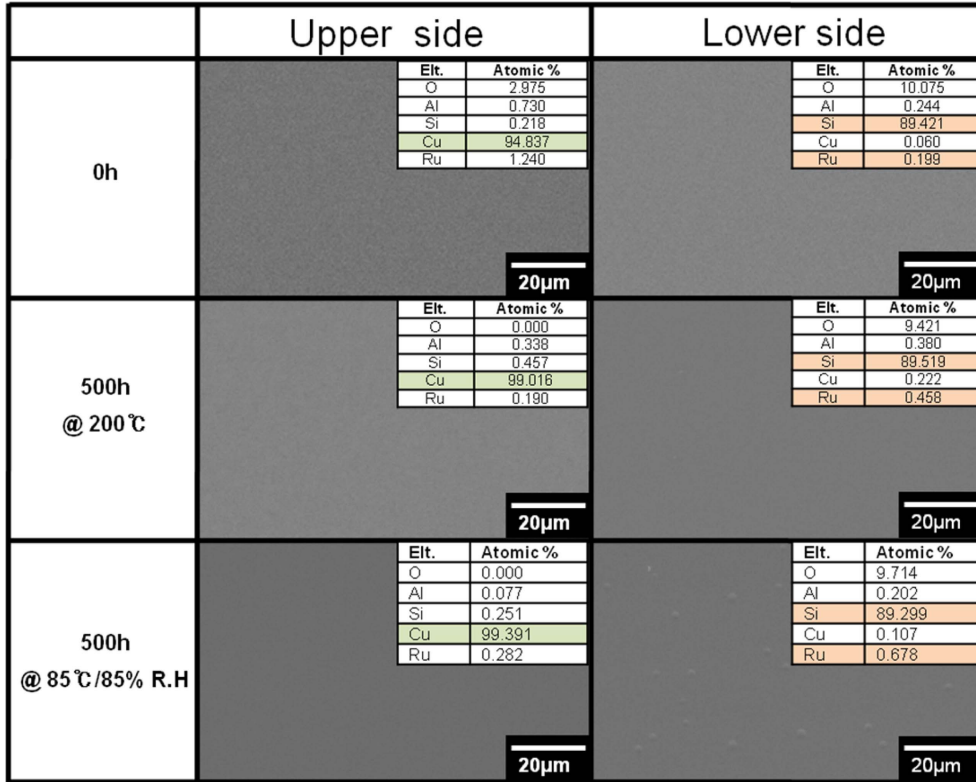


Fig. 4. SEM images and EDS results of the delaminated interfaces: as-bonded (0 h), 200°C annealing, and 85°C/85% T/H treatments for 500 h.

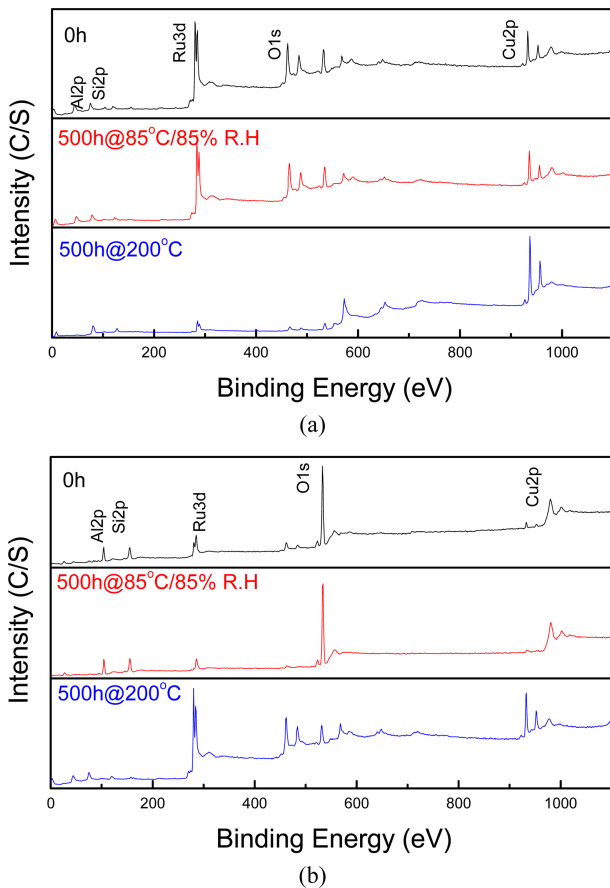


Fig. 5. XPS wide-scan spectra of delaminated interfaces of Cu/RuAlO samples: (a) upper side and (b) lower side.

점접힘시험 후 박리된 파면 양쪽에 대한 SEM 분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 고온고습조건 및 후속 열처리 전 후에 실시한 4점접힘시험으로 박리된 Cu 박막과 ALD RuAlO의 상, 하부 웨이퍼의 양 파면 모두 처리조건에 관계없이 균일한 단일 재료의 표면 형상을 보여주고 있다. 또한, EDS를 이용하여 박리면 조성을 분석한 결과 상부 웨이퍼에는 Cu 스펙트럼이 검출되었고, 하부 웨이퍼에서는 Si 스펙트럼이 다량 검출되었다. ALD RuAlO 확산방지층이 약 15 nm의 두께로 매우 얇기 때문에 Ru와 Al 스펙트럼이 매우 소량 검출되었고, 이로 인하여 SEM EDS를 통한 박리된 계면의 정확한 확인이 불가하였다. 따라서, 파괴된 단면을 보다 정확히 확인하기 위해 XPS 분석을 실시하였다. Figure 5는 상부 및 하부 웨이퍼의 XPS 박리면 분석 결과를 나타내었으며, 표면 원소분석을 통하여 접합 직후 및 고온고습조건 후에 박리된 파면과 후속 열처리 후에 박리된 파면이 다른 것을 알 수 있다. 우선, 접합 직후와 고온고습조건 후에 4점접힘시험을 통하여 박리된 시편의 상부 웨이퍼에서는 Al 2p, Ru 3d, O 1s 피크가 다량 검출되었으며, 하부 웨이퍼에는 O 1s와 Si 2p 피크가 다량 검출되었다. 500시간 후속 열처리 이후에 4점접힘시험으로 박리된 시편의 상부 웨이퍼에는 Ru 3d 피크와 Cu 2p 피크가 다량 검출되었으며, 하부 웨이퍼에는 Ru 2p 피크가 다량 검출되었다. Figure 6은 상부 및 하부 웨이퍼의 XPS 박리면 분석결과를 통한 박리면 모식도를 나타내었다. 접합 직후와 고온고습조건의 경우, 박리 계면

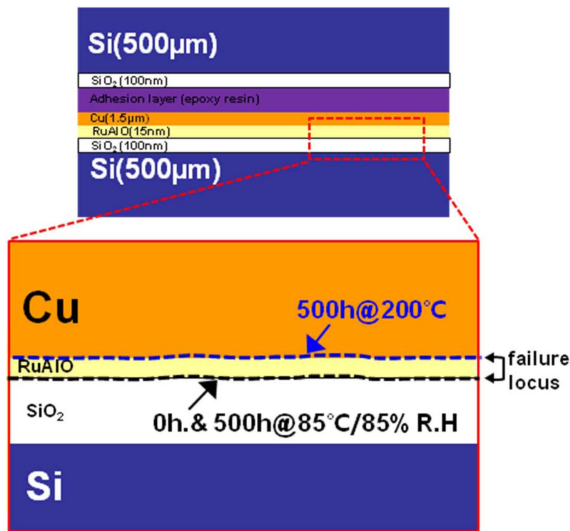


Fig. 6. Schematics of failure locus after 4-point bending test of Cu/RuAlO samples: as-bonded, after 500 h at 85°C/85% T/H and 200°C annealing.

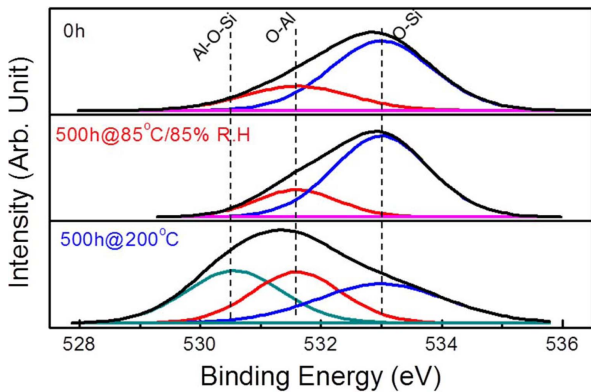


Fig. 7. XPS Gaussian peak fitting results of O 1s peak: as-bonded (0 h), 200°C annealing, and 85°C/85% T/H treatments for 500 h.

이 RuAlO/SiO₂ 계면이고 후속 열처리 시 Cu/RuAlO 계면에서 바리된 것을 확인할 수 있었다. XPS 분석으로 접합 직후, 고온고습조건과 후속 열처리를 통하여 바리된 계면이 다른 것을 확인하였으며, 계면의 정확한 화학 결합을 확인하기 위해 가우시안 피크 피팅을 하였다. Figure 7은 O 1s 피크의 가우시안 피크 피팅을 통해 화학 결합을 면적 비율로 나타내었다. 이러한 분석들을 통해, 접합 직후와 고온고습조건인 경우, RuAlO/SiO₂ 계면에서 533.0 eV의 O-Si 결합과 531.6 eV의 O-Al 결합으로만 존재하는 것을 알 수 있었다.^{5,23)} 반면 후속 열처리의 경우, Cu/RuAlO 계면에서 접합 직후와 고온고습조건에서 볼 수 없었던 530.9 eV의 Al-O-Si 결합이 생성된 것을 알 수 있었다.^{5,23)}

다양한 환경 조건에 따라 Cu/확산방지층의 계면접착에너지를 평가한 연구 결과들이 보고되어 있는데,²⁴⁻²⁶⁾ 특히 고온고습조건에서 시편의 가장 취약한 계면을 통한 산소 유입으로 인하여 계면이 산화되고 흡수되어 계면접착에너지가 감소된다는 연구들이 보고되어 있다.^{24,25)} 또한, 후

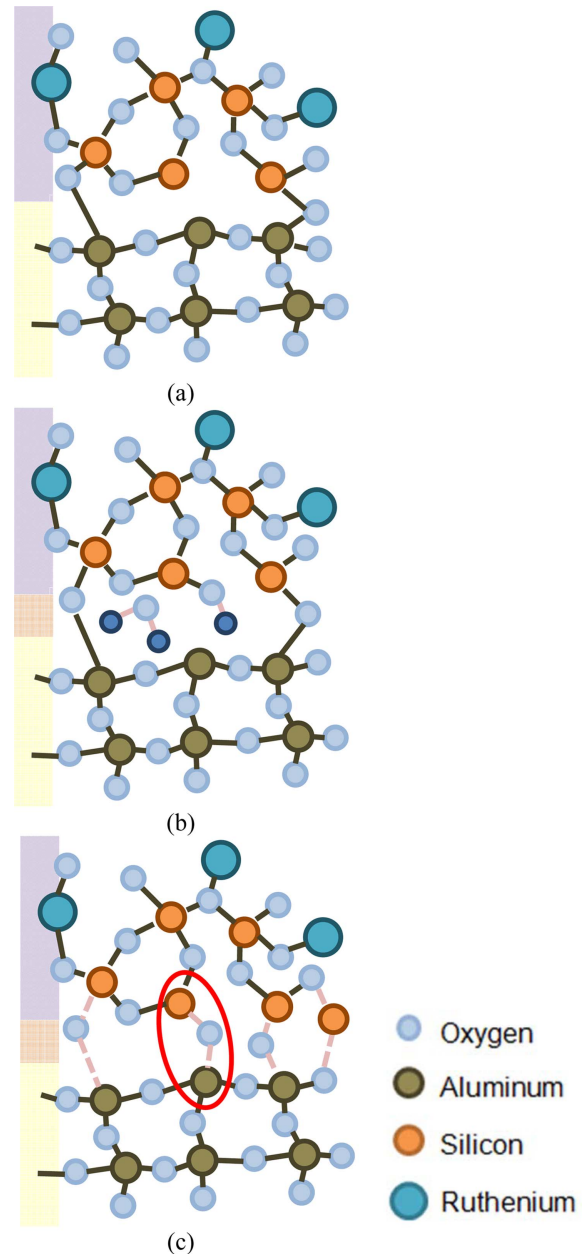


Fig. 8. Schematic of chemical bonds between RuAlO and SiO₂ interface: (a) as-bonded, (b) after 85°C/85% T/H treatments, and (c) after 200°C annealing.

속 열처리 및 열 사이클에 따라 계면접착에너지가 감소하는 원인은 대기 중에서 후속 열처리가 진행되어 취약한 계면에서 SiO₂와 CuO의 산화막이 생성되고, 이종 재료간 열팽창계수 차이에 의해 계면접착에너지가 감소한다는 연구 결과도 보고된바 있다.^{2,26)} 또한, Al₂O₃/SiO₂ 또는 AlO_xN_y/Si 등 MO/M'O 계면에서 새로운 M-O-M' 화학 결합을 형성하였다고 보고된 결과도 있으며,²⁷⁻³¹⁾ RuAlO 확산방지층을 형성할 때 AlO_x 비율이 증가할수록 AlO_x/SiO₂ M-O-M' cross-link bonds²⁹⁾라고 여겨지는 Al-O-Si 결합이 생성되며 계면접착에너지가 증가하였다는 기 연구 결과가 보고되었다.⁵⁾ ALD RuAlO 확산방지층의 특성에 대한 기존 연구에 의하면, AlO_x의 비율에 따라 비저

항이 증가하는 것을 알 수 있었으며, Cu와 SiO₂ 계면에 적용되는 확산방지층으로 성능이 향상된다는 결과가 보고되었다.¹⁷⁾

따라서, 고온고습조건에서 시간에 따라 계면접착에너지가 다소 감소한 원인은 RuAlO/SiO₂ 계면에 고온고습조건에서 공급된 충분한 수분이 가장 취약한 계면인 RuAlO/SiO₂에 확산하여 계면의 안정된 화학결합을 방해하기 때문으로 생각된다. 반면, 후속 열처리의 경우, 대기에서 공급되는 산소가 RuAlO/SiO₂에 공급되면서 강한 결합에너지를 갖는 Al-O-Si 결합(cross-link bonds)을 생성하여, 계면접착에너지를 크게 향상시킨 것으로 판단된다. 이에 따라 기존 취약 계면인 RuAlO/SiO₂계면에서 상대적으로 보다 취약해진 계면인 Cu/RuAlO 계면으로 바뀐 경향이 변경된 것으로 판단된다.

Figure 8은 RuAlO/SiO₂ 간 화학 결합 변화 모식도를 나타낸 것이다. 증착 직후 계면에 일부 존재하는 강한 Al-O-Si 결합들이, 고온고습조건에서는 흡습으로 인하여 Al-O-Si 결합이 부분적으로 분리되어 계면접착에너지가 약간 낮아진 것으로 생각된다. 반면, 적절한 후속 열처리 조건에서는 효과적인 산소의 계면 유입으로 인하여 강한 Al-O-Si 결합이 크게 증가하여 계면접착에너지도 크게 증가한 것으로 판단된다. 따라서, ALD Ru 확산방지층에 비해 ALD RuAlO 확산방지층은 동시에 Cu 씨앗층 역할을 하면서도, Cu 박막과의 계면접착에너지^{16,17)} 및 계면 신뢰성도 매우 뛰어난 것으로 판단된다. 따라서 차세대 Cu 배선의 확산방지층으로 ALD RuAlO를 적용하면 전기적 및 기계적 신뢰성이 우수할 것으로 판단된다.

4. 결 론

초미세 Cu 배선 확산방지층 적용을 위한 ALD RuAlO 확산방지층과 Cu 박막 계면의 계면접착에너지를 85°C/85% 고온고습 조건 및 200°C 후속열처리 조건에 대해 4 점굽힘시험으로 측정하였다. 접합 직후의 Cu/RuAlO의 계면접착에너지는 약 7.60 J/m²이었고, 고온고습조건에서는 24시간 후 약간 감소한 후 500시간까지 거의 일정하게 5.65 J/m² 정도를 유지한 반면, 후속 열처리조건에서는 시간이 증가함에 따라 초반에 급격히 증가한 후, 100시간 이후 500시간까지는 약 24.05 J/m²의 높은 값을 유지하였다. 고온고습조건에서 다소 감소한 원인은 RuAlO/SiO₂ 계면에 공급된 충분한 수분이 확산하여 계면의 안정된 Al-O-Si 화학결합을 방해하기 때문으로 생각된다. 반면, 적절한 후속 열처리 조건에서는, 공급되는 산소가 Al-O-Si 결합(cross-link bonds)을 생성하여, 계면접착에너지를 크게 향상시킨 것으로 판단된다. 따라서, ALD Ru 확산방지층에 비해 ALD RuAlO 확산방지층은 동시에 Cu 씨앗층 역할을 하면서도 전기적 및 기계적 신뢰성이 우수할 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2015학년도 안동대학교 연구비에 의하여 연구되었음.

References

1. P. Kapur and J. P. McVittie, "Technology and reliability constrained future copper interconnects", *IEEE Transactions Electron. Dev.*, 49(4), 590 (2002).
2. M. Jeong, J. K. Kim, H. O. Kang, W. J. Hwang and Y. B. Park, "Effects of wet chemical treatment and thermal cycle conditions on the interfacial adhesion energy of Cu/SiN_x thin film interfaces", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 21(1), 45 (2014).
3. M. J. Kim and J. J. Kim, "Electrodeposition for the fabrication of copper interconnection in semiconductor devices", *Kor. Chem. Eng. Res.*, 52(1), 26 (2014).
4. M. T. Bohr, "Interconnect scaling - The real limiter to high performance ULSI", *Proc. IEEE IEDM Tech. Dig.*, 241-244 (1995).
5. J. K. Kim, T. H. Cheon, S. H. Kim and Y. B. Park, "Interfacial adhesion energy of Ru-AlO thin film deposited by atomic layer deposition between Cu and SiO₂: Effect of the composition of Ru-AlO thin film", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 51, 05EB04 (2012).
6. S. P. Murarka, "Multilevel interconnections for ULSI and GSI era," *Mater. Sci. Eng. R.*, 19, 87 (1997).
7. M. H. Jeong, J. W. Kim, B. H. Kwak, B. J. Kim, K. W. Lee, J. D. Kim, Y. C. Joo and Y. B. Park, "Intermetallic compound growth characteristics of Cu/thin Sn/Cu bump for 3-D stacked IC package", *Kor. J. Met. Mater.*, 49, 180 (2011).
8. K. M. Latt and Y. K. Lee, H. L. Seng, and T. Osipowicz, "Diffusion barrier properties of ionized metal plasma deposited tantalum nitride thin films between copper and silicon dioxide", *J. Mater. Sci.*, 36, 5845 (2001).
9. B. Li, T. D. Sullivan, T. C. Lee and D. Badami, "Reliability challenges for copper interconnects", *Microelectron. Reliab.*, 44, 365 (2004).
10. T. P. Moffat, M. Walker, P. J. Chen, J. E. Bonevich, W. F. Egelhoff, L. Richter, C. Witt, T. Aaltonen, M. Ritala, M. Leskelä and D. Josell, "Electrodeposition of Cu on Ru barrier layers for damascene processing", *J. Electrochem. Soc.*, 153(1), C37 (2006).
11. W. Sari, T. K. Eom, S. H. Choi and S. H. Kim, "Ru/WN_x Bilayers as Diffusion Barriers for Cu Interconnects", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 50, 05EA08 (2011).
12. H. Kim, "Atomic layer deposition of metal and nitride thin films: Current research efforts and applications for semiconductor device processing", *J. Vac. Sci. Technol.*, B21, 2231-2261 (2003).
13. D. Josell, D. Wheeler, C. Witt and T. P. Moffat, "Seedless Superfill: Copper Electrodeposition in Trenches with Ruthenium Barriers", *Electrochem. Solid-State Lett.*, 6(10), C143 (2009).
14. K. V. Sagi, H. P. Amanapu, L. G. Teugels and S. V. Babu, "Investigation of Guanidine Carbonate-Based Slurries for Chemical Mechanical Polishing of Ru/TiN Barrier Films with

- Minimal Corrosion”, *J. Solid State Sci. Tech.*, 3(7), 227 (2014).
15. J. S. Reid, E. Kolawa, R. P. Ruiz and M. A. Nicolet, “Evaluation of amorphous (Mo, Ta, W)-Si-N diffusion barriers for Si/Cu metallizations”, *Thin Solid Films*, 236, 319 (1993).
 16. T. Cheon, S. H. Choi, S. H. Kim and D. H. Kang, “Atomic layer deposition of RuAlO thin films as a diffusion barrier for seedless Cu interconnects”, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 14(5), D57 (2011).
 17. T. E. Hong, T. Cheon, S. H. Kim, J. K. Kim, Y. B. Park, O. J. Kwon, M. J. Kim and J. J. Kim, “Effects of AlO_x incorporation into atomic layer deposited Ru thin films: Applications to Cu direct plating technology”, *J. Alloys Comp.*, 580, 72 (2013).
 18. R. H. Dauskardt, M. Lane, Q. Ma and N. Krishna, “Adhesion and debonding of multi-layer thin film structures”, *Eng. Fract. Mech.*, 61, 141 (1998).
 19. J. W. Kim, K. S. Kim, H. J. Lee, H. Y. Kim, Y. B. Park and S. M. Hyun, “Characterization and observation of Cu-Cu thermo-compression bonding using 4-point bending test system”, *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 18(4), 11 (2011).
 20. J. K. Kim, E. K. Lee, M. S. Kim, J. H. Lim, K. H. Lee and Y. B. Park, “Interfacial adhesion energy of Ni-P electroless-plating contact for buried contact silicon solar cell using 4-point bending test system”, *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 19(1), 55 (2012).
 21. P. G. Charalambides, J. Lund, A. G. Evans and R. M. McMeeking, “A Test Specimen for Determining the Fracture Resistance of Bimaterial Interfaces”, *J. Appl. Mech.*, 56(1), 77 (1989).
 22. Z. Huang, Z. Suo, G. Xu, J. He, J. H. Prévost, N. Sukumar, “Initiation and arrest of an interfacial crack in a four-point bend test”, *Eng. Fract. Mecha.*, 72, 2584 (2005).
 23. C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis and J. F. Moulder, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer, Eden Prairie, MN, p.44 (1978).
 24. M. W. Lane, J. M. Snodgrass and R. H. Dauskardt, “Environmental effects on interfacial adhesion”, *Microelectron. Reliab.*, 41, 1615 (2001).
 25. R. P. Birringer, R. Shaviv, P. R. Besser and R. H. Dauskardt, “Environmentally assisted debonding of copper/barrier interfaces”, *Acta Mater.*, 60, 2219 (2012).
 26. M. S. Jeong, B. H. Bae, J. K. Kim, H. O. Kang, W. J. Hwang, J. M. Yang and Y. B. Park, “Effects of post-annealing/temperature/humidity treatments on the interfacial reliability of Cu capping layer for advanced Cu interconnects”, *Proc. 15th International Conference on Electronic Materials and Packaging and 12th International Symposium on Microelectronics and Packaging (EMAP/ISMP)*, Seoul, KMEPS (2013).
 27. A. Barranco, F. Yubero, J. P. Espinós and A. R. González-Elipe, “The chemical state vector: a new concept for the characterization of oxide interfaces”, *Surf. Interface Anal.*, 31, 761 (2001).
 28. M. S. Chen and D. W. Goodman, “An investigation of the TiO_x-SiO₂/Mo(112) interface”, *Surf. Sci.*, 574, 259 (2005).
 29. R. Reiche, F. Yubero, J. P. Espinos and A. R. Gonzalez-Elipe, “Structure, microstructure and electronic characterisation of the Al₂O₃/SiO₂ interface by electron spectroscopies”, *Surf. Sci.*, 457, 199 (2000).
 30. E. A. A. Jarvis and E. A. Carter, “Exploiting covalency to enhance metal-oxide and oxide-oxide adhesion at heterogeneous interfaces”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 86(3), 373 (2003).
 31. G. He, S. Toyoda, Y. Shimogaki and M. Oshima, “Thermal stability and chemical bonding states of AlO_xN_y/Si gate stacks revealed by synchrotron radiation photoemission spectroscopy”, *Appl. Surf. Sci.*, 257, 1638 (2010).