

## 저온 Cu-Cu본딩을 위한 12nm 티타늄 박막 특성 분석

박승민<sup>1</sup> · 김윤호<sup>1</sup> · 김사라은경<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>서울과학기술대학교, MSDE학과

<sup>2</sup>서울과학기술대학교, 나노IT융합공학과

### Evaluation of 12nm Ti Layer for Low Temperature Cu-Cu Bonding

Seungmin Park<sup>1</sup>, Yoonho Kim<sup>1</sup>, Sarah Eunkyung Kim<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Manufacturing System and Design Engineering, Seoul National University of Science and Technology, Seoul 01811 Korea

<sup>2</sup>Department of Nano-IT Convergence Engineering, Seoul National University of Science and Technology, Seoul 01811 Korea

(Received July 27, 2021: Corrected August 9, 2021: Accepted August 12, 2021)

**초 록:** 최근 반도체 소자의 소형화는 물리적 한계에 봉착했으며, 이를 극복하기 위한 방법 중 하나로 반도체 소자를 수직으로 쌓는 3D 패키징이 활발하게 개발되었다. 3D 패키징은 TSV, 웨이퍼 연삭, 본딩의 단위공정이 필요하며, 성능향상과 미세피치를 위해서 구리 본딩이 매우 중요하게 대두되고 있다. 본 연구에서는 대기중에서의 구리 표면의 산화방지와 저온 구리 본딩에 티타늄 나노 박막이 미치는 영향을 조사하였다. 상온과 200°C 사이의 낮은 온도 범위에서 티타늄이 구리로 확산되는 속도가 구리가 티타늄으로 확산되는 속도보다 빠르게 나타났고, 이는 티타늄 나노 박막이 저온 구리 본딩에 효과적임을 보여준다. 12 nm 티타늄 박막은 구리 표면 위에 균일하게 증착되었고, 표면거칠기( $R_q$ )를 4.1 nm에서 3.2 nm로 낮추었다. 티타늄 나노 박막을 이용한 구리 본딩은 200°C에서 1 시간 동안 진행하였고, 이후 동일한 온도와 시간 동안 열처리를 하였다. 본딩 이후 측정된 평균 전단강도는 13.2 MPa이었다.

**Abstract:** Miniaturization of semiconductor devices has recently faced a physical limitation. To overcome this, 3D packaging in which semiconductor devices are vertically stacked has been actively developed. 3D packaging requires three unit processes of TSV, wafer grinding, and bonding, and among these, copper bonding is becoming very important for high performance and fine-pitch in 3D packaging. In this study, the effects of Ti nanolayer on the antioxidation of copper surface and low-temperature Cu bonding was investigated. The diffusion rate of Ti into Cu is faster than Cu into Ti in the temperature ranging from room temperature to 200°C, which shows that the titanium nanolayer can be effective for low-temperature copper bonding. The 12nm-thick titanium layer was uniformly deposited on the copper surface, and the surface roughness ( $R_q$ ) was lowered from 4.1 nm to 3.2 nm. Cu bonding using Ti nanolayer was carried out at 200°C for 1 hour, and then annealing at the same temperature and time. The average shear strength measured after bonding was 13.2 MPa.

**Keywords:** Ti passivation, Cu bonding, 3D packaging, Solid state diffusion, Chip bonding

### 1. 서 론

트랜지스터(Transistor)가 개발된 이래로 반도체 칩(Chip)의 성능 향상은 주로 트랜지스터의 크기 축소로 인한 집적도 향상을 통해 이루어졌으나 점차 물리적 한계에 봉착하게 되었다. 이러한 한계를 극복하기 위해 많은 첨단 패키징(Packaging) 기술들이 연구되었고, 이 중 반도체 칩을 수직으로 쌓는 3차원 적층(3D stacking) 기술

은 성능 향상 뿐 아니라 크기 감소와 가격 저하에도 효과적인 방법으로 제안되었다. 3차원 적층 기술은 TSV (Through Si Via), 실리콘 연삭(Grinding), 그리고 본딩(Bonding) 공정이 필요하며, 본딩 공정의 경우 칩과 칩의 본딩, 웨이퍼(Wafer)와 웨이퍼의 본딩 또는 웨이퍼와 칩의 본딩으로 구분된다.<sup>1-3)</sup> 본딩의 소재는 소자의 성능 향상과 미세 피치(pitch)를 위해 주석(Sn) 계열의 금속에서 구리(Cu)로 변화하고 있다. 구리 소재는 전기적 특성

\*Corresponding author

E-mail: eunkyung@seoultech.ac.kr

© 2021, 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.

이 우수하고, 이종 금속과의 본딩 시 금속 간 화합물 (intermetallic compound) 형성이 적어 전기적, 기계적, 열적 스트레스에 대한 저항이 높은 장점이 있다.<sup>4)</sup> 그러나, 구리 본딩의 경우 구리 계면에서의 구리 확산을 본딩 매커니즘에 이용하는데, 이를 위해서는 불순물이 없는 깨끗한 구리 표면이 요구되고, 구리 표면이 쉽게 산화되는 문제를 해결해야 한다. 구리 표면의 불순물을 제거하고 산화를 억제하기 위해서는 일반적으로 전처리 (pretreatment) 공정, 얼라이닝(aligning) 공정, 본딩 공정, 등 모든 공정을 초고진공(ultra-high vacuum) 상태에서 연속으로 진행해야 하는데, 이는 구리 본딩 공정에서 매우 어려운 제조 문제로 대두되고 있다. 또한 구리 본딩의 경우 구리 계면의 확산을 유도하기 위해 일정 수준 이상의 압력과 함께 400°C 이상의 높은 온도를 가해주어야 한다. 이러한 고압, 고온 공정 조건은 소자의 성능 및 신뢰성 저하를 일으킬 수 있고, 수율을 낮추는 원인이 된다.<sup>5-7)</sup>

구리 본딩 계면에서 구리 사이의 상호 확산을 방해하는 구리 산화물의 생성을 방지하거나 구리 산화물을 제거하여 본딩 품질을 향상시키기 위한 방법으로는 플라즈마(plasma)나 습식화학약품(wet chemical)을 이용한 구리 표면 처리 방법 또는 구리 표면 위에 이종 금속 나노 박막을 코팅하는 방법 등이 개발되고 있다. 최근 구리 본딩의 온도를 200°C 이하로 낮추기 위한 기술 중 은(Ag), 금(Au), 팔라듐(Pd), 티타늄(Ti), 망간(Mn) 합금, 니켈(Ni) 합금, 구리 나노 입자(nanoparticle) 등 이종 금속 나노 박막을 이용한 연구가 많아지고 있다.<sup>8-16)</sup> 각 보고의 본딩 공정 조건을 Table 1에 나타내었다. 3 nm의 금 박막을 이용한 경우 본딩 온도를 140°C로 낮추었고, 본딩 후 접촉저항(contact resistance)이 우수하고, 온도 싸이클 시험(temperature cycle test) 후에도 접촉 저항은 거의 변화하지 않았다고 보고되었다.<sup>8)</sup> 10 nm의 티타늄 박막을 180°C의 온도에서 본딩 한 경우 접촉저항은 전류 싸이클 시험(current cycling test), 온도 싸이클 시험, 그리고 HAST (highly accelerated stress test) 이후에도 감소율이 크지 않다고 보고되었고, 3 nm의 티타늄 박막의 본딩 온도를

160°C의 온도에서 본딩한 경우 높은 전단 강도(shear strength)를 가진다는 보고도 있다.<sup>11-13)</sup> 합금(Alloy)을 이용한 경우로는, 3 nm의 구리-망간 합금을 이용하여 140°C에서 본딩한 경우와 2 nm의 구리-니켈 합금을 이용하여 150°C에서 본딩한 경우가 보고되었고,<sup>14,15)</sup> 186~200 MPa의 높은 본딩 강도(bonding strength)와  $1.45 \times 10^{-7} \sim 2 \times 10^{-8}$  Wcm<sup>2</sup>의 우수한 접촉저항을 보였다. 그리고, 구리 나노 입자를 이용한 구리 본딩의 경우는 비교적 전단 강도가 높고 본딩 압력도 낮았으나, 이종 금속 소재를 이용한 경우와 비교하여 본딩 온도가 300°C로 높았다.<sup>16)</sup>

본 연구에서는 구리 표면의 산화를 방지하고 구리 본딩 품질을 향상시키는 방법으로 구리 표면에 티타늄 나노 박막을 이용한 본딩을 진행하였으며, 본딩 시 티타늄과 구리 간 확산 거동에 대하여 연구하였고, 구리 본딩 품질과 계면을 분석하였다. 티타늄 나노 박막을 이용하여 구리 본딩을 수행하면 구리보다 높은 확산 계수를 가지는 티타늄이 구리보다 더 빠른 속도로 본딩 계면에서 실리콘(Si) 웨이퍼 방향으로 확산이 진행되고, 확산된 티타늄에 의해 본딩 계면에 노출된 순수 구리가 확산을 통해 저온 본딩이 가능한 장점이 있다.<sup>17,18)</sup> 또한, 이산화 티타늄(TiO<sub>2</sub>)은 저항이 매우 낮으며 고체 상태 확산(solid state diffusion)이 가능한 소재이기도 하다.

## 2. 실험 방법

8인치 실리콘 웨이퍼(p-type, (100))를 열 산화(thermal oxidation) 공정으로 700 nm의 실리콘 옥사이드(SiO<sub>2</sub>)를 균일하게 성장시킨 후 1.5 cm × 1.5 cm 칩으로 다이싱(Automatic Dicing Saw System, DAD3350, DHK SOLUTION Corp.)하였다. 다이싱 한 칩을 2500 W의 전력,  $3.7 \times 10^{-3}$  torr의 공정 압력, 80 sccm의 아르곤(Ar) gas flow 조건에서 50 nm의 티타늄과 1 μm의 구리 박막을 스퍼터(Sputtering system, SRN-110, SORONA inc.)로 증착하였다. 이후 구리 표면에 약 12 nm의 티타늄 나노 박막을 동일한 스퍼터 조건에서 증착하였다. Huang 연구진의 10

**Table 1.** Previous studies of Cu bonding with metal passivation

Ref	Metal	THK (nm)	Temp (°C)	Pressure (MPa)	Time (min)	Shear Strength (MPa)	Contact Resistance (Ωcm <sup>2</sup> )	Remarks
[8]	Ag	15	200	30	60	23.27	-	Atmosphere, CTC bonding
[9]	Au	3	140	0.3	30	10	$1.42 \times 10^{-8}$	4 inch WTW bonding
[10]	Pd	10	150	1.91	50	125 kg (Pull test)	$2 \times 10^{-7}$	-
[11]	Ti	10	180	1.91	50	-	$7 \times 10^{-4}$	WTW bonding
[12]	Ti	3	160	0.25	50	-	-	4 inch WTW bonding
[13]	Ti	3	160	0.4	50	140	-	4 inch WTW bonding
[14]	Cu-Mn alloy (Manganin)	3	140	0.15	50	186	$1.45 \times 10^{-7}$	4 inch WTW bonding
[15]	Cu-Ni alloy (Constantan)	2	150	0.4	50	200	$2 \times 10^{-8}$	4 inch WTW bonding
[16]	Cu nanoparticle	2	300	0.1	30	46.5	-	Formic acid atmosphere, CTC bonding

nm의 티타늄을 이용한 구리 본딩 연구에서 본딩 후 티타늄이 본딩 계면에 남아있지 않았기 때문에,<sup>11)</sup> 본 실험에서는 일반적인 티타늄 자연산화막 두께의 약 3배인 9~12 nm 내에서 티타늄 두께를 선정하였다. 티타늄 박막의 스퍼터 증착 속도를 확인하기 위해서 Fig. 1과 같이 시간별로 박막을 증착 후 두께를 주사전자현미경(High resolution field emission scanning electron microscope, HRFE-SEM, SU8010, HITACHI), 4점 탐침 측정법(4-point probe measurement, Semiconductor parameter analyzer, 4155c, Agilent Technologies Inc.), 그리고 3차원 표면 측정기(3D-Profilor, Dektak 150, Veeco)로 측정하였고, 4점 탐침 측정법의 면 저항(sheet resistance)을 계산하여 구한 두께와 3차원 표면 측정으로 구한 두께를 주사전자현미경으로 관찰한 두께로 보정하여 티타늄 증착 속도를 구하였다. 그리고 1 μm 증착된 구리 표면과 구리 표면 위에 증착된 티타늄 나노 박막 층의 표면거칠기(roughness)와 결정립 크기(grain size)를 주사탐침현미경(Scanning probe microscope, XE-100, PSIA Inc.)을 이용하여 1 μm × 1 μm 범위

로 측정하였고, 티타늄 나노 박막의 구조 및 형상은 투과 전자현미경(Transmission electron microscope, TEM, Titan™ 80-300, FEI Co.)을 이용하여 분석하였다.

본딩 공정 동안 티타늄 나노 박막의 구리로의 확산 거동을 사전 관찰하기 위해서 본딩 전 확산 실험을 진행하였다. 1 μm 구리 박막 위에 12 nm의 티타늄 나노 박막이 증착된 시편을 상온, 그리고 핫 플레이트(hot plate)를 이용하여 100°C, 150°C, 200°C에서 1시간 가열하였고, 이후 엑스선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, K-Alpha XPS system, Thermo Fisher Scientific)의 depth profiling을 통하여 구리와 티타늄의 확산 거동을 분석하였다. 티타늄을 이용한 구리 본딩은 열압력기(Heating press, D3P-05J, Dae Heung Science)에서 30 MPa의 압력과 200°C의 온도에서 1시간 진행하였고, 본딩 이후 200°C의 온도에서 열처리(annealing)를 1시간 진행하였고, 본딩 공정 과정은 Fig. 2에 나타내었다. 본딩 계면의 품질은 본딩 전단 강도 시험기(Bondtester, DAGE 4800, Nordson Corp.), 그리고 주사전자현미경(Scanning electron microscope, SEM, Helios 600i, FEI Co.)을 이용하여 분석하였다.

### 3. 결과 및 토론

증착된 티타늄 나노 박막의 두께와 구조 및 형상을 확인하기 위해 투과전자현미경을 이용하여 분석하였다. 스퍼터 증착된 구리와 티타늄은 (111) 방향을 따라 성장하였고, 티타늄 나노 박막의 두께는 Fig. 3과 같이 약 12 nm의 두께로 증착되었음을 확인하였다. 박막 표면에 약 3 nm 두께의 비정질(amorphous)의 티타늄 산화막이 형성되어 있는 것이 확인되었다. 티타늄은 대기 중에 노출이 되면 순간적으로 빠르게 산화가 되지만, 자연산화막 형성 이후 산화막 성장이 느려지는 passive film으로 알려져 있다.<sup>19)</sup> 구리와 티타늄의 표면 거칠기와 결정립 크기를 측정 한 주사탐침현미경 사진을 Fig. 4에 나타내었다. 스퍼

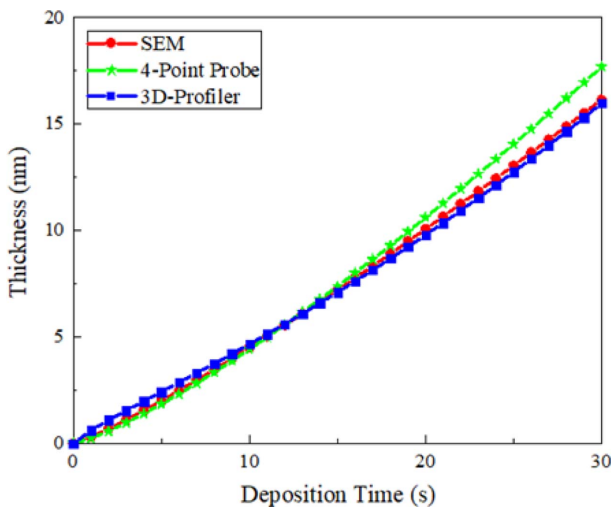


Fig. 1. Deposition rate of sputtered Ti layer.

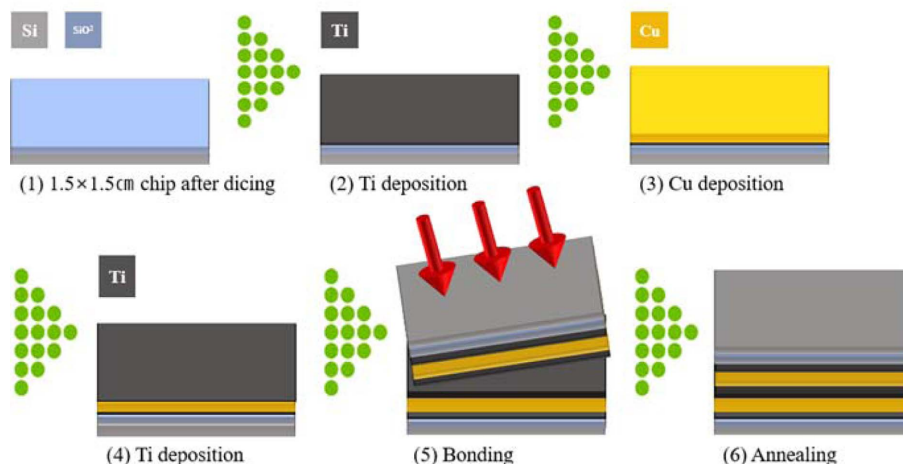


Fig. 2. Schematic diagram of sample preparation and bonding process flow.

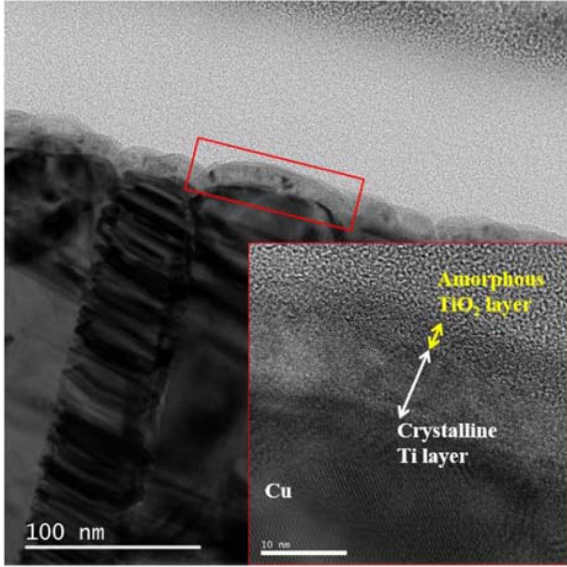


Fig. 3. TEM analysis of sputtered Ti nanolayer on Cu thin film.

터로 1  $\mu\text{m}$  증착된 구리의 표면거칠기( $R_q$ )는 4.1 nm이고, 결정립 크기는 133.5 nm이었다. 반면 구리 위에 증착된 12 nm 티타늄 나노 박막의 표면거칠기( $R_q$ )는 3.2 nm로 구리의 표면보다 더 좋은 표면거칠기를 가지며, 결정립 크기는 158.1 nm로 커진것으로 관찰되었다.

본딩 전 티타늄과 구리 사이의 확산을 관찰하기 위한 가열 테스트 후 진행한 XPS depth profiling 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 티타늄과 구리 사이에 확산은 상온에서도 발생하였으며 표면에는 티타늄 자연산화막이 형성되었고, 200°C의 온도에서는 티타늄 자연산화막을 포함한 12 nm 두께의 티타늄이 모두 구리 내부로 확산되었으며 표면에 노출된 구리가 자연산화된 것을 확인할 수 있다. 25°C와 100°C의 온도에서는 표면에 남아있는 티타늄 자연산화막이 구리의 산화를 방지하고 있는 것을 관찰할 수 있고, 150°C의 온도에서는 표면에 티타늄이 줄어들고 구리가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 본 XPS data를 바

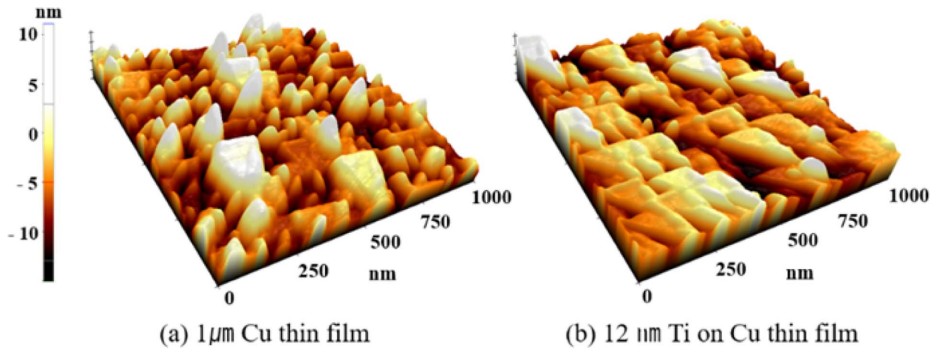


Fig. 4. AFM analysis: (a) Cu thin film and (b) sputtered Ti nanolayer on Cu thin film.

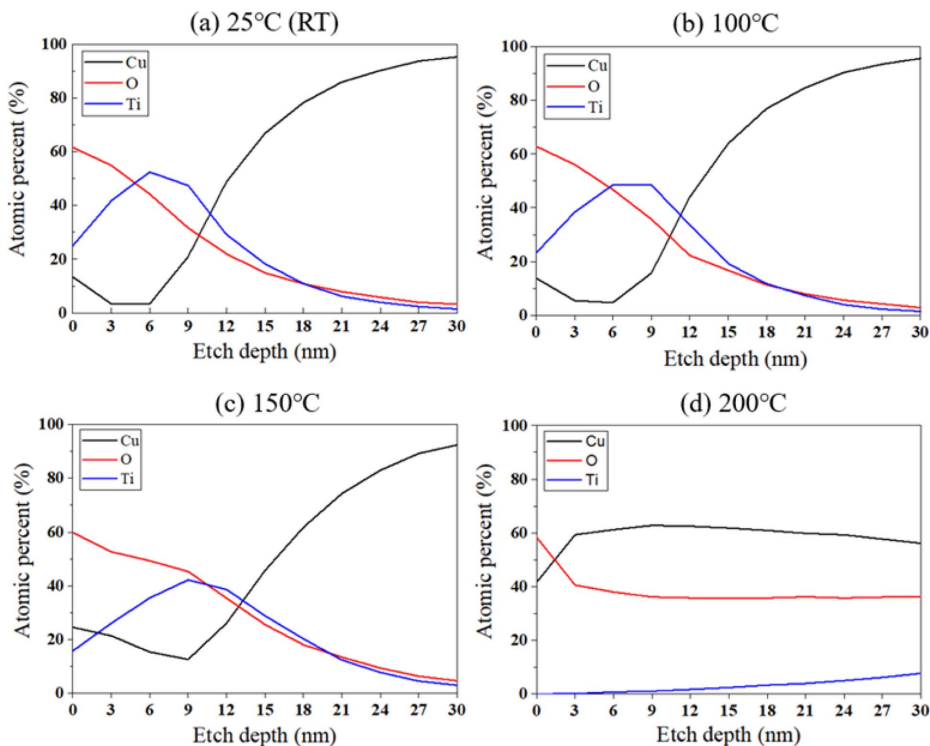


Fig. 5. XPS depth profiling after heating tests: (a) room temperature, (b) 100°C, (c) 150°C, and (d) 200°C.

탕으로 티타늄과 구리의 확산 거동을 도식화하여 Fig. 6에 나타내었다.

티타늄과 구리의 확산 계수(diffusion coefficient)와 활성화에너지(activation energy)를 XPS(atomic percent) 측정값을 아레니우스 방정식(Arrhenius equation)에 적용하여 티타늄에서 구리로의 확산 계수와 구리에서 티타늄으로의 확산 계수를 계산하였다. 방정식 (1)에서 K는 XPS로 측정된 원자량이고, A는 pre-diffusion constant이고,  $E_a$ 는 활성화에너지이고, R은 gas constant이며, T는 온도이다.

$$K = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

$$\ln(K) = \ln(A) - \left(\frac{E_a}{R}\right) \frac{1}{T} \tag{1}$$

계산된 확산 계수와 활성화에너지 값은 참고문헌<sup>20, 21)</sup>의 고온에서의 bulk 티타늄과 구리의 확산계수와 비교하여 Fig. 7에 나타내었다. 고온에서 bulk 티타늄과 구리의 확산의 경우 티타늄에서 구리로의 확산 계수와 구리에서 티타늄으로의 확산 계수가 비슷하지만, 본 연구인 저온에서 나노 박막 확산의 경우 티타늄에서 구리로의 확산 계수가 구리에서 티타늄으로의 확산 계수보다 높다. 즉, 티타늄에서 구리로의 확산 속도가 더 빠른 것을 확인할 수 있다. 일반적으로 확산 계수는 온도가 증가할수록 증가하는 경향을 보인다.<sup>22)</sup> 본 연구에서 사용된 티타늄의 매우 낮은 두께로 인해 본 실험에서 사용된 저온 범위에서도 상대적으로 높은 확산계수를 가짐을 확인하였다. 이는 Ref. 17과 18에서 측정된 Bulk 상태 시편에서 고온 범위에서 측정된 확산 계수보다 높은 값이었다.

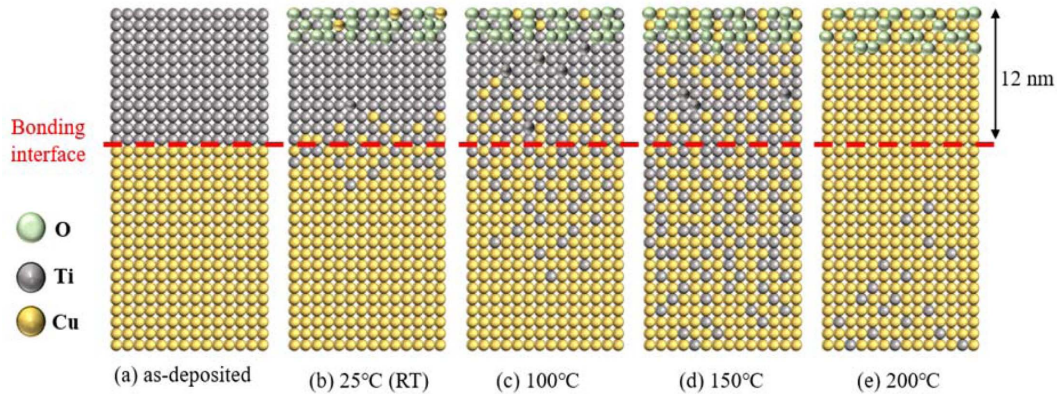


Fig. 6. Schematic diagram of Ti and Cu diffusion behavior.

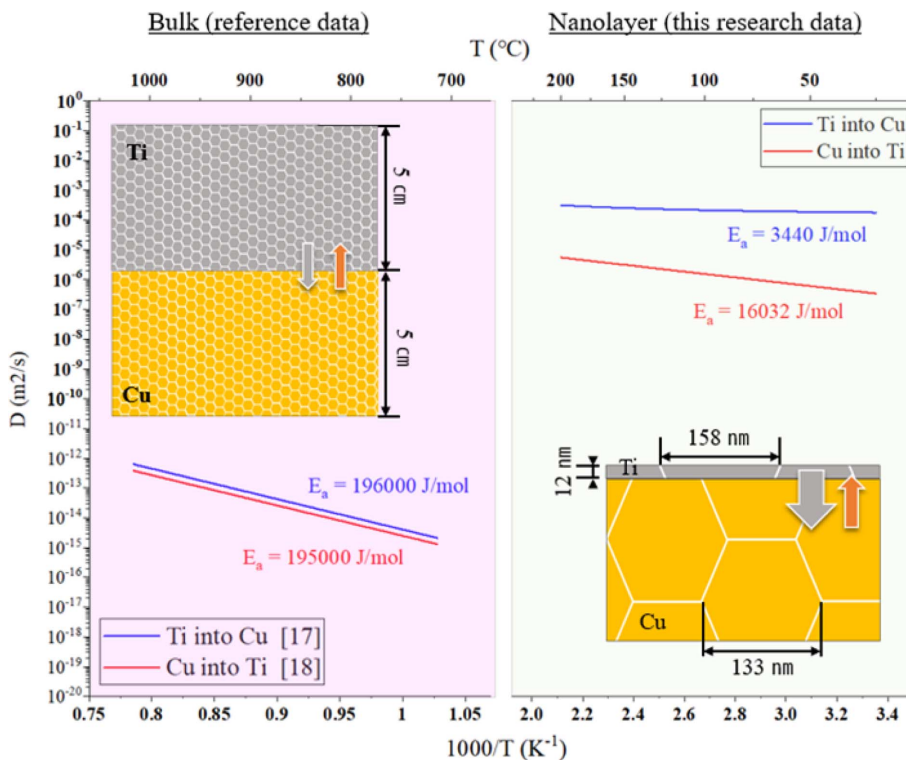


Fig. 7. Diffusion coefficient and activation energy of bulk Ti diffusion vs. nanolayer Ti diffusion.

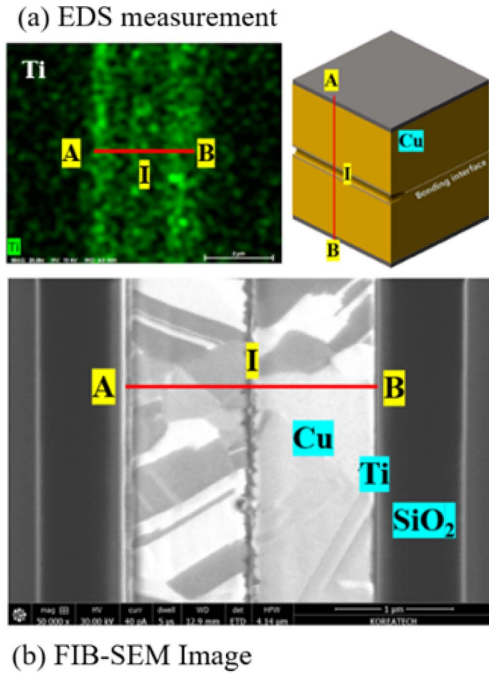


Fig. 8. SEM and EDS analysis of bonding interface.

저온에서 확산이 진행될 경우 확산은 결정립계(grain boundary)를 통해 주로 발생하며 결정립계에서의 확산 활성화에너지는 일반적인 활성화에너지보다 낮다.<sup>23)</sup> 또한 확산이 진행되는 온도가 금속의 녹는점(melting Temperature)의 1/3 보다 낮을 경우 활성화에너지는 더욱 낮아진다.<sup>24)</sup> Fig. 7에서 보듯이 티타늄에서 구리로의 확산은 저온 범위에서 구리의 결정립계를 통한 확산으로 낮은 활성화에너지를 가지게 되고, 반면 구리에서 티타늄으로의 확산은 12 nm로 결정립 크기보다 현저히 낮은 티타늄 나노 박막의 두께가 낮은 활성화 에너지를 가지게 하는 원인이라 하겠다. 또한, 결정의 크기가 작아질수록 활성화에너지는 감소하고, 활성화에너지가 감소함에 따라 확산 계수가 증가하며, 이에 나노 사이즈의 결정 크기에서는 상온에서도 확산이 발생하게 된다.<sup>25)</sup> 본 연구에서 진행된 확산 실험에서 상온에서 티타늄의 확산이 일어난 이유는 티타늄의 매우 낮은 두께로 인해 활성화에너지가 낮아졌기 때문으로 예상된다.

본딩 계면을 주사전자현미경과 에너지분산형 분광분석법을 이용하여 분석하였고, 측정 이미지를 Fig. 8에 나타내었다. 티타늄이 구리 내부에 균일하게 확산되어 있지만, 일부 티타늄이 본딩 계면에 남아 있는 것으로 보인다. Fig. 8(b) SEM 이미지의 경우 계면이 떨어진 것이 아니고, EDS 결과나 전단 강도 시험을 보았을 때 구리 확산이 완전하게 일어나지 않은 상태의 계면이 FIB (focused ion beam) 공정에서 손상된 것으로 보인다. 대기중에서의 heating 시험과 달리 본딩 계면에서의 티타늄 확산이 다소 늦은 것으로 보이고, 향후 티타늄의 두께를 더 낮추어 연구를 수행할 예정이다. 본딩된 시편을 2 mm × 2 mm 크기로 다이싱 한 후 전단 강도 시험을 진행하였다. 측정

된 전단 강도는 평균 13.23 MPa, 최대 31.8 MPa로 나타났다. 약 88%의 시험편이 구리 본딩 계면에서 분리되었고, 나머지 12%의 시험편은 전단 강도 시험 도중 힘이 이기지 못하고 부서졌다. 본 실험의 전단 강도는 Panigrahi 연구진[13]의 티타늄을 이용한 웨이퍼 레벨의 진공에서의 구리 본딩 실험과 비교하여 매우 낮은 값을 보인다. 그러나, 대기 중에서 blanket 구리 칩 본딩의 전단 강도로는 나쁘지 않으며, 또한 아직 구리 본딩을 이용한 제품의 신뢰성에 필요한 전단 강도 값은 아직 명확하게 보고된 바 없다.

#### 4. 결 론

12 nm 두께의 티타늄 나노 박막을 이용하여 구리 표면의 산화를 방지하고 저온에서의 구리 본딩을 연구하였다. 스퍼터를 이용하여 증착한 티타늄 나노 박막은 200°C 이하의 저온 범위에서 티타늄에서 구리로의 확산이 구리에서 티타늄으로의 확산보다 낮은 활성화에너지를 갖고 높은 확산 계수를 가짐을 확인하였다. 티타늄 나노 박막을 이용해 구리 본딩을 진행한 결과 구리의 산화 방지 뿐만 아니라 저온 본딩에서도 평균 13.23 MPa의 전단 강도를 얻을 수 있음을 보여주었다. 본 연구 결과를 바탕으로 향후 10 nm 이하 두께의 티타늄 나노 박막을 이용하여 200°C 이하의 저온 구리 본딩 연구를 수행하고자 한다.

#### 감사의 글

This research was supported by the Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea funded by the Ministry of Science and ICT (NRF-2018R1A2B6003921) and also was partially supported by the Ministry of Trade, Industry & Energy (#20003524).

#### 참고문헌

1. P. Ramm, A. Klumpp, R. Merkel, J. Weber, R. Wieland, A. Ostmann, and J. Wolf, "3D System Integration Technologies", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 766, E5.6.1 (2003)/
2. S. E. Kim, and S. Kim, "Wafer level Cu-Cu direct bonding for 3D integration", *Microelectron. Eng.*, 137, 158-163 (2015)/
3. H. Seo, H. Park, and S. E. Kim, "Cu-SiO<sub>2</sub> Hybrid Bonding", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 27(1), 17-24 (2020)/
4. K. Banerjee, S. J. Souri, P. Kapur, and K. C. Saraswat, "3-D ICs: A Novel Chip Design for Improving Deep-Submicrometer Interconnect Performance and Systems-on-Chip Integration", *Proc. IEEE*, 89(5), 602-633 (2001)/
5. K. N. Chen, C. S. Tan, A. Fan, and R. Reif, "Copper Bonded Layers Analysis and Effects of Copper Surface Conditions on Bonding Quality for Three-Dimensional Integration", *J. Electron. Mater.*, 34(12), 1464-1467 (2005)/

6. B. Rebhan, and K. Hingerl, "Physical mechanisms of copper-copper wafer bonding", *J. Appl. Phys.*, 118(13), 135301 (2015).
7. Y. M. Lin, C. J. Zhan, K. S. Kao, C. W. Fan, S. C. Chung, Y. W. Huang, S. Y. Huang, J. Y. Chang, T. F. Yang, J. H. Lau, and T. H. Chen, "Low Temperature Bonding using Non-conductive adhesive for 3D chip stacking with 30um-Pitch Micro Solder Bump Interconnections", *IEEE 6th IMPACT*, 478-481 (2011).
8. Y. Kim, S. Park, and S. E. Kim, "Effect of Ag Nanolayer in Low Temperature Cu/Ag-Ag/Cu Bonding", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 28(2), 59-64 (2021).
9. S. Bonam, A. K. Panigrahi, C. H. Kumar, S. R. K. Vanjari, and S. G. Singh, "Interface and Reliability Analysis of Au-Passivated Cu-Cu Fine-Pitch Thermocompression Bonding for 3-D IC Applications", *IEEE Trans. Comp. Packag. Manuf. Technol.*, 9(7), 1227-1234 (2019).
10. Y. P. Huang, Y. S. Chien, R. N. Tzeng, and K. N. Chen, "Demonstration and Electrical Performance of Cu-Cu Bonding at 150°C With Pd Passivation", *IEEE Trans. Electron Devices*, 62(8), 2587-2592 (2015).
11. Y. P. Huang, Y. S. Chien, R. N. Tzeng, M. S. Shy, T. H. Lin, K. H. Chen, C. T. Chiu, J. C. Chiou, C. T. Chuang, W. Hwang, H. M. Tong, and K. N. Chen, "Novel Cu-to-Cu Bonding With Ti Passivation at 180°C in 3-D Integration", *IEEE Electron Dev. Lett.*, 34(12), 1551-1553 (2013).
12. K. Panigrahi, S. Bonam, T. Ghosh, S. G. Singh, and S. R. K. Vanjari, "Ultra-thin Ti Passivation mediated breakthrough in high quality Cu-Cu bonding at Low Temperature and pressure", *Mater. Lett.*, 169, 269-272 (2016).
13. K. Panigrahi, S. Bonam, T. Ghosh, S. R. K. Vanjari, and S. G. Singh, "High quality fine-pitch Cu-Cu Wafer-on-Wafer bonding with optimized Ti passivation at 160°C", *2016 IEEE 66th ECTC*, 1791-1796 (2016).
14. K. Panigrahi, T. Ghosh, S. R. K. Vanjari, and S. G. Singh, "Demonstration of sub 150°C Cu-Cu thermocompression bonding for 3D IC applications, utilizing an ultra-thin layer of Manganin alloy as an effective surface passivation layer", *Mater. Lett.*, 194, 86-89 (2017).
15. K. Panigrahi, T. Ghosh, S. R. K. Vanjari, and S. G. Singh, "Oxidation Resistive, CMOS Compatible Copper-Based Alloy Ultrathin Films as a Superior Passivation Mechanism for Achieving 150°C Cu-Cu Wafer on Wafer Thermocompression Bonding", *IEEE Trans. Electron Devices*, 64(3), 1239-1245 (2017).
16. R. Gao, J. Li, Y. A. Shen, and H. Nishikawa, "A Cu-Cu Bonding Method Using Preoxidized Cu Microparticles under Formic Acid Atmosphere", *2019 IEEE ICEP*, 159-162 (2019).
17. W. F. Gale, and T. C. Totemeir, "Smithells Metals Reference Book", Elsevier (2013).
18. S. Tsukimoto, T. Kabe, K. Ito, and M. Murakami, "Effect of Annealing Ambient on the Self-Formation Mechanism of Diffusion Barrier Layer Used in Cu(Ti) Interconnects", *J. Electron. Mater.*, 36(3), 258-265 (2007).
19. E. Gemelli, N. H. A. Camargo, "Oxidation kinetics of commercially pure titanium", *Revista Matéria*, 12(3), 525-531 (2007).
20. Y. Iijima, K. Hoshino, and K. I. Hirano, "Diffusion of Titanium in Copper", *Metall. Trans. A* 8.6, 997-1001 (1977).
21. Taguchi, and Y. Iijima, "Diffusion of copper, silver and gold in  $\alpha$ -titanium", *Philos. Mag. A*, 72(6), 1649-1655 (1995).
22. H. Mehrer, "Diffusion in Solid: fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes", Springer Science and Business Media, 155 (2007).
23. S. Bokstein, V. I. Vunkov, E. V. Golosov, M. I. Karpov, Y. R. Kolobov, D. A. Kolesnikov, V. P. Korzhov, and A. O. Rodin, "Structure and Diffusion Processes in Laminated Composites of a Cu-Ti System", *Russ. Phys. J.*, 52(8), 811-815 (2009).
24. K. Y. Lim, Y. S. Lee, Y. D. Chung, I. W. Lyo, C. N. Whang, J. Y. Won, and H. J. Kang, "Grain Boundary Diffusion of Cu in TiN Film by X-ray Photoelectron Spectroscopy", *Appl. Phys. A*, 70(4), 431-434 (2000).
25. Q. Jiang, S. H. Zhang, and J. C. Li, "Grain Size-dependent Diffusion Activation Energy in Nanomaterials", *Solid State Commun.*, 130(9), 581-584 (2004).