

## Cu(Mg) alloy의 비저항에 영향을 미치는 인자에 대한 연구

조홍렬, 조범석, 이재갑, 박원욱\*, 이은구\*\*

국민대학교 금속재료공학부  
 \*한국기계연구원, \*\*조선대학교 금속재료공학부

## A study on the factors affecting Cu(Mg) alloy resistivity

H. L. Cho, B. S. Cho, J. G. Lee, W. W. Park\*, E. G. Lee\*\*

School of Metallurgical and Materials Engineering, Kookmin University,  
 861-1 Chongnung-dong, Songbuk-gu, Seoul, 136-702 Korea

\* Korea Institute of Machinery and Materials

\*\* Department of Materials Science and Engineering, Chosun University, Kwangju 501-759

### Abstract

We have explored the factors affecting the resistivity of Cu(Mg) alloy, which was prepared by sputtering. The results show that the resistivity is a function of Mg content, annealing temperature, annealing time, and Cu-alloy thickness. Addition of Mg to copper increases the resistivity through solute scattering. In addition, increasing Mg content promotes the interfacial reaction between Mg and SiO<sub>2</sub> to produce the free silicon and the generated free silicon dissolves into copper, resulting in a significant increase of resistivity. Furthermore, increasing oxidation temperature rapidly decreases the resistivity at the initial stage of oxidation and then continues to increase the resistivity to the saturation value with increasing oxidation time. The saturation value depends on the residual Mg content and the thickness of the alloy. TEM and AES analyses reveal that dense, uniform MgO grows to the limiting thickness of about 150 Å. However, interfacial MgO does not show the limiting thickness, instead continues to grow until Mg is completely exhausted. From these facts, we proposed the maximum available Mg content needed to form the dense MgO on the surface and suppress the excessive interfacial reaction.

### 1. 서 론

논리소자와 Giga DRAM급 이상의 메모리소자 그리고 대면적 TFT/LCD 등의 성능향상을 위하여 Cu배선에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 특

히 메모리소자 공정에서 기존의 금속배선인 Al은 RC time delay, cross-talk, electromigration 등의 문제가 심각히 대두되고 있다. RC-time delay와 cross-talk은 저저항 배선과 저유전율 재료를 사용하여 낮출수 있어 Cu와 polymer 재료들에 대한

관심이 커지고 있다. Cu는 비저항이  $1.67\mu\Omega\text{-cm}$ 로 현재 상용화되고 있는 Al( $2.67\mu\Omega\text{-cm}$ )이나 Al 합금( $3\sim 3.5\mu\Omega\text{-cm}$ )보다 저항이 상당히 낮고 용접이 높기 때문에 Al 합금에 비해 높은 신뢰성을 보여주고 있다.

IBM은 1997년도에 logic 소자에 Cu 배선을 적용한 시험적 결과를 발표하였다<sup>1)</sup>. 이어서 1998년도에는 생산품에 Cu 배선기술을 사용하여 Cu 재료형성의 실제적인 방법을 제시하였고, 결과적으로 집적회로 배선에 대한 획기적인 기술의 전환점을 마련하였다<sup>2)</sup>. Motorola는<sup>3)</sup> low-k 재료와 함께 상부 5층에 Cu 배선을 사용하여 두가지 차세대 재료들의 성공적인 적용 결과를 보여주어, 향후 metallization에 대한 새로운 재료 및 구조를 확인, 제시하였다. 또한 이외에도 국내외의 다수 회사들이 Cu를 부분적으로 적용하거나, 연차적으로 생산품에 적용할 계획을 가지고 있어, 차세대 배선으로 Cu의 사용 가능성은 매우 높은 것으로 평가된다. Cu 형성기술로는 IBM에서 개발된 기술(Damascene 구조를 적용하여 electroplating 방법으로 Cu를 형성하고 CMP로 patterning을 완성)이 경제성, 기술의 완성도 및 확장성( $0.1\mu\text{m}$  trench 까지 우수하게 채워줌)면에서 매우 우수하여 차세대 배선재료형성에 이용되어질 것이 확실시되고 있다.

그러나 Cu의 재료적인 문제점은 낮은 온도에서 쉽게 산화되어 전기적 특성이 저하되고 절연물의 접착력 불량 그리고  $\text{SiO}_2$  내로의 확산 등의 문제점 때문에 배선공정적용에 있어 개선할 점으로 남아 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 연구로서 Cu-alloy( $\text{Mg}^4$ ,  $\text{Al}^{5,6}$ , Sn,  $\text{Ti}^7$ , refractory metal)를 통해 표면에 산화막 또는 질화막을 형성해 Cu의 산화방지와 접착력등의 문제점을 해결하고자 하는 연구가 진행되어 왔다. Cu-alloy 공정은 Cu의 재료적 문제점을 복합적으로 해결하면서 공정을 단순화시킬 수 있을 뿐 아니라 결정립 성장 및 방향성 제어가 가능하다는 장점이 있어 이에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 그러나 Cu-

alloy 형성시 비저항의 증가가 야기되고 비저항에 영향을 미치는 인자들에 관한 체계적인 연구는 미흡한 상황이다. 본 연구에서는 Cu-alloy 원소로서 Mg을 이용하여 Cu(Mg) alloy의 비저항에 미치는 인자들을 알아보고 이에 대한 원인을 조사하였다. Mg을 선택한 원인은 alloy 형성시 낮은 비저항을 나타낼 뿐 아니라 높은 산화력, 빠른 확산계수 그리고 높은 surface segregation 때문에 표면에 치밀한  $\text{MgO}$ 층을 형성시킬 수 있어 공정에 많은 장점이 있다.

## 2. 실험방법

Cu(Mg) alloy 박막을 DC magnetron sputtering을 이용하여 기저압력  $8\times 10^{-7}\text{Torr}$ , 공정압력  $2\text{mTorr}$ ,  $180\text{W}$ 에서  $1000\text{\AA}$ 의 열산화막을 성장시킨 Si 웨이퍼 위에 증착시켰다. Mg 농도가 비저항에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 Mg의 농도를 4.5, 2.3, 1.0, 그리고  $1.0 > \text{at.}\% \text{Mg}$ 의 샘플을 준비하였으며 열처리 온도는  $200^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ 의 범위에서 열처리를 실시하였다. 열처리 시간은 1-720분까지의 범위에서 실시하여 열처리 중 비저항 변화를 살펴보았다.

Cu-alloy 조성은 AES를 이용하여 이루어졌고, 열처리에 따라 변하는 면저항 측정은 Four-point probe를 사용하여 이루어졌고 박막의 두께는  $\alpha$ -step과 SEM을 이용하여 측정하였으며 그리고 열처리에 따라 형성되는 상 및 입자크기를 XRD를 이용하여 측정하였다. 또한 XTEM을 이용하여 표면과 계면의  $\text{MgO}$ 층을 관찰하였다.

## 3. 결 과

### 3.1. Mg 첨가원소 농도 영향

Fig. 1은 Mg 농도변화에 따른 증착직후 Cu(Mg) alloy의 비저항 변화와  $300^\circ\text{C}$ 에서 진공열처리 하였

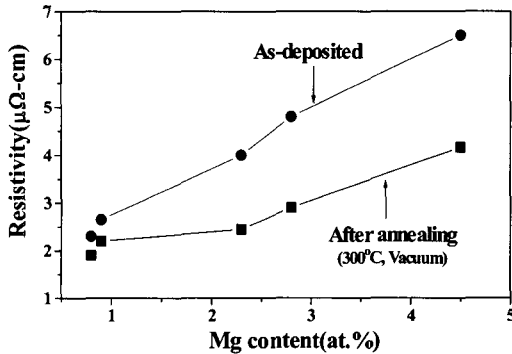


Fig. 1. Resistivity variation of Cu(Mg) films with mg contents before and after 300°C vacuum annealing.

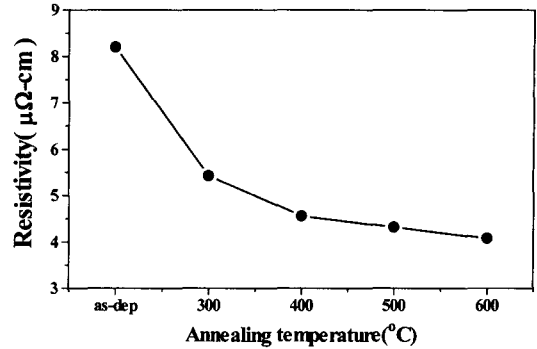


Fig. 2. Resistivity variation of Cu(4.5at%Mg) films on SiO<sub>2</sub>/Si substrate annealed at 10mTorr of O<sub>2</sub> with annealing temperature.

을 때의 비저항 변화를 나타내는 결과이다. 증착시 4.5at.%의 Mg농도에서는 비저항이  $6.5\mu\Omega\text{-cm}$ 이었으나, Mg 농도감소에 따라 비저항은 비례적으로 감소하면서 1at.%이하의 Mg 농도에서는 비저항이  $2.2\mu\Omega\text{-cm}$ 의 값을 나타내었다. Mg 농도에 따른 비저항 증가율은 1at.%Mg이 첨가될 때마다  $1.1\mu\Omega\text{-cm}$ 씩 커지고 있음을 알 수 있었다. 또한 열처리 후에는 농도별 Cu(Mg) alloy의 비저항이 더욱 감소하였는데, AES 분석에 의하면 이는 Mg이 표면으로 확산하여 MgO층을 형성하면서 소모되고 따라서 박막내부의 Mg농도가 감소하는데 기인하는 것을 알 수 있었다. 그리고 박막의 입자성장도 비저항 감소의 원인이 된다는 것을 XRD를 통하여 확인하였다.

### 3. 2. 열처리 온도

Fig. 2는 Cu(4.5at.%Mg) (1500Å)/SiO<sub>2</sub>(1000Å)/Si 구조의 샘플을 온도를 증가시키며 열처리했을 때의 비저항변화를 나타내는 결과이다. 이때 열처리는 10mTorr의 산소압력에서 30분간 실시하였다. 온도가 증가할수록 비저항은 감소하고 있으며 이에 대한 원인을 조사하기 위하여 AES 분석을 실시한 결과 Fig. 3과 같이 300°C에서부터 많은 양의 Mg이 표면으로 확산한 것을 알 수 있으며

500°C이상에서는 표면에 Cu가 전혀 없는 MgO층이 형성된 것을 알 수 있었다. 표면에 형성된 MgO층은 Cu의 산화를 방지하는 층으로 매우 효과적임을 알 수 있었으며 박막내부의 Mg의 농도는 온도증가에 따라 감소하게 되어 비저항이 감소하고 있음을 확인하였다. Mg은 Cu보다 산소와의 친화력이 매우 높기 때문에 낮은 산소압력에서도 쉽게 반응하여 MgO를 형성하게 된다. 온도증가는 Mg이 표면으로 확산하는 것을 가속화시키기 때문에 더 두꺼운 MgO층을 형성할 수 있게 되고 박막내부의 Mg농도는 감소하게 된다. 그러나 본 연구결과에 의하면 표면에 형성되는 MgO층은 150Å 이상으로 성장하지 못하는 것을 알 수 있었다. 즉, 성장한계두께 (growth limiting thickness)가 존재하기 때문에 아무리 많은 양의 Mg이 있다하더라도 표면으로 확산하는 Mg의 양은 일정하게 된다. 따라서 Cu(Mg) alloy에서 치밀한 MgO 산화방지막 형성과 낮은 비저항을 얻기 위해서는 박막두께에 따른 Mg농도 조절이 요구된다.

### 3. 3. 열처리 시간

Fig. 4는 Cu(4.5at.%Mg) (4000Å)/SiO<sub>2</sub>(1000Å)/Si구조의 샘플을 10mTorr의 산소압력에서 열처리 시간을 증가시키며 열처리했을 때의 비저항

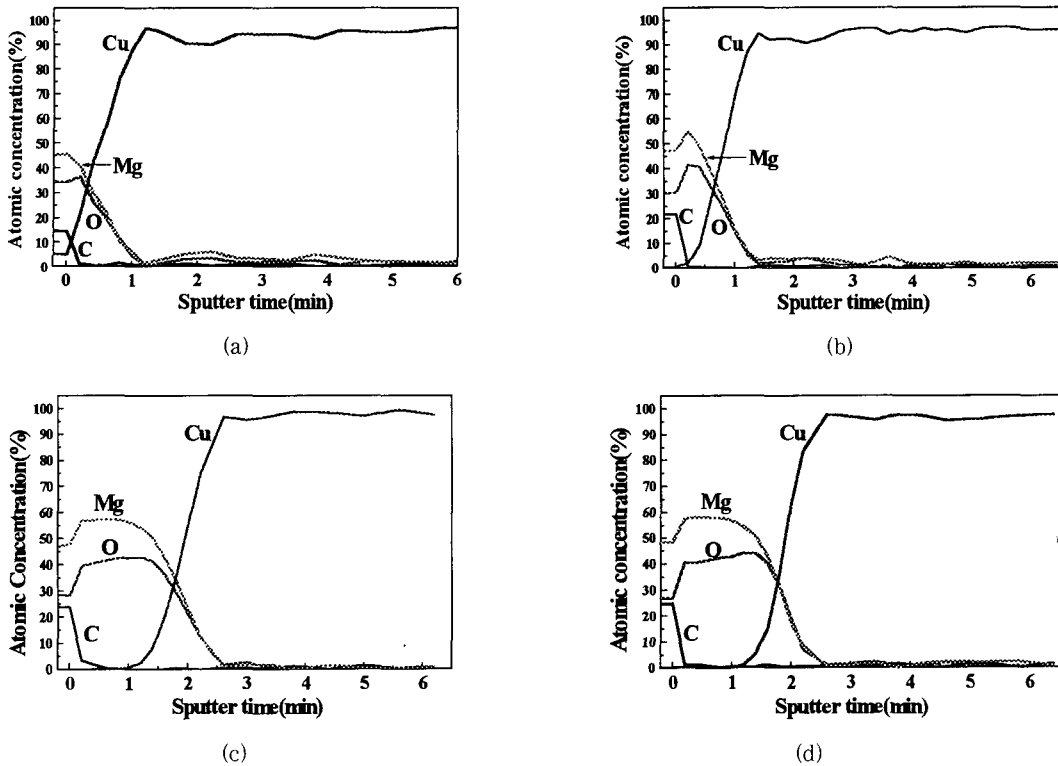


Fig. 3. AES depth profiles of the Cu (4.5at.%Mg) films on SiO<sub>2</sub>/Si substrate at the O<sub>2</sub> pressure of 10mTorr and the temperature of (a) 300°C, (b) 400°C, (c) 500°C, (d) 600°C, respectively.

변화를 나타내는 결과이다. 300°C에서는 열처리 시간에 따라 비저항이 계속적으로 감소하였으나

400°C에서는 1분만에 급격하게 비저항이 감소한 후 30분까지 유지되다가 증가하기 시작하였다. 그리고 500°C에서는 처음 1분만에 비저항이 상당히 감소하였다가 3분만에 비저항이 빠르게 올라가는 경향을 나타내었다. 이에 대한 원인을 살펴보기 위하여 AES분석을 실시하였다. Fig. 5는 AES 결과로서 1분, 3분, 10분에서는 Mg이 표면과 계면으로 확산되는데 표면으로의 확산이 우세하게 일어나는 있었으나 90분 열처리에서는 계면에서의 Mg 양이 급격하게 증가한 것을 통해 계면반응이 우세하게 일어나는 것을 알 수 있었다. 계면에서의 반응을 살펴보면 다음과 같은 것으로 판단되어진다.

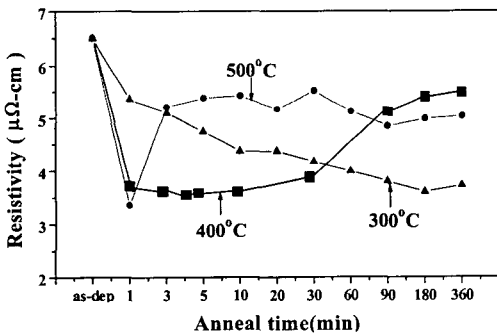
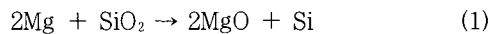


Fig. 4. Resistivity variation of Cu (4.5at.%Mg) films on SiO<sub>2</sub>/Si substrate annealed at 10 mTorr of O<sub>2</sub> and the temperature of 300°C, 400°C, 500°C, respectively, as a function of annealing time.



즉, 계면반응에 의해 free Si이 형성되는데 이

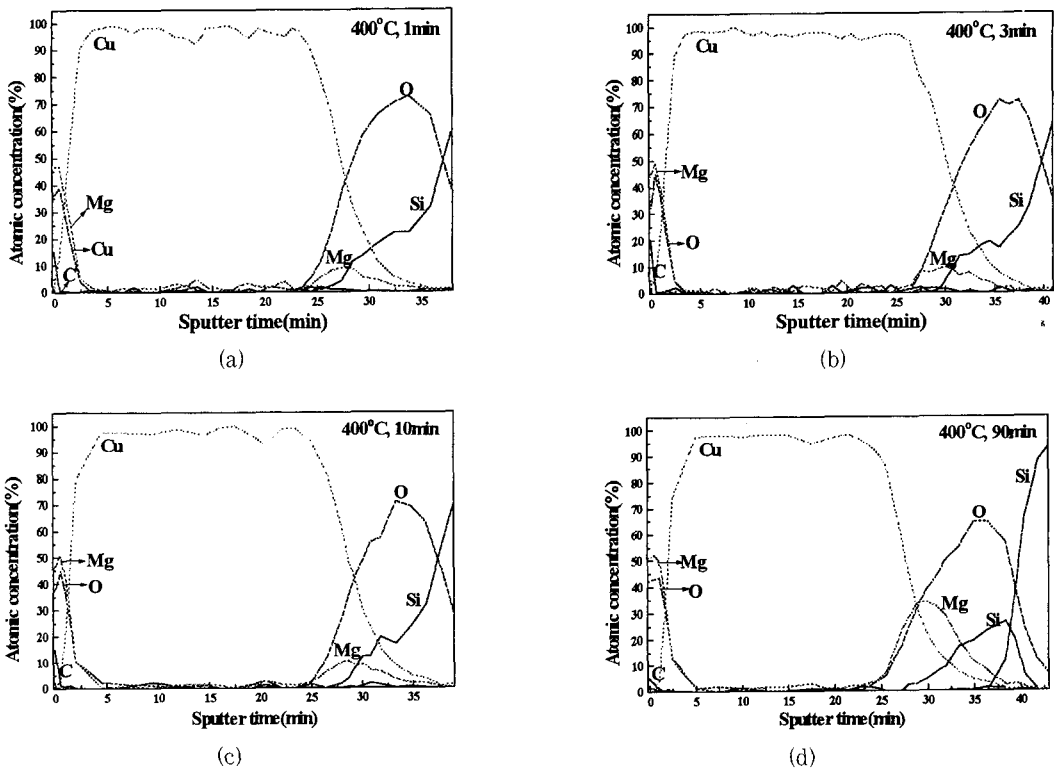


Fig. 5. AES depth profiles of the Cu(4.5at%Mg) films on  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  substrate at the  $\text{O}_2$  pressure of 10mTorr and the temperature of (a) 1 min, (b) 3min, (c) 10min, (d) 90min, respectively.

Si이 Cu(Mg)층으로 확산되어 비저항이 증가되는 것으로 여겨진다. Fig. 6은 표면과 계면의 형상을 살펴보기 위하여  $500^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 샘플에 대해 XTEM 분석을 실시한 결과이다. 표면에서는 약  $150\text{\AA}$  정도의 균일한 MgO가 2차원적으로 성장한 것을 볼 수 있었으며 이는 Cu 기판과 밀접한 관계를 유지하면서 MgO 성장이 이루어진 것으로 예상된다(참고: MgO는 NaCl; Cu는 FCC구조를 가지고 있음). 그러나  $\text{SiO}_2$ 와의 계면에서는  $160\text{\AA}$  두께에 걸쳐  $30\sim 40\text{\AA}$  정도의 입자가 3차원적으로 성장한 것을 알 수 있었다. 위의 반응에 의해 MgO층이 형성된 것을 볼 수 있으나, 이 막은 Mg이동에 확산억제 역할을 못하는 층으로 판단된다. 결과적으로 계면 반응에 의해 형성된 free Si이 Cu 내부로 공급되어 비저항 증가를 야기시키는 것으

로 여겨진다. 그러므로 free Si의 생성을 억제하기 위해서는 Mg의 농도의 양을 줄이는 것이 바람직한 것으로 여겨진다. Fig. 7은 Mg의 농도를 2.3%로 감소시켜 열처리를 실시하였다. 시간에 따라  $300^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$  모두 비저항은 계속적으로 감소하였으며, 위의 결과와 비교해 볼 때 이는 박막내의 Mg이 표면으로 확산하여 MgO를 형성하면서 대부분 소모되었기 때문에 계면반응이 감소하여 비저항에 영향을 줄 정도의 free Si이 형성되지 않은데 기인하는 것으로 여겨진다.

이론적으로  $t$ 라는 박막의 두께에서 박막내부의 Mg이 표면으로 확산하여  $150\text{\AA}$  정도의 성장한계 두께(limiting thickness)를 나타내는 MgO를 형성시킬 때 박막내부의 Mg 농도를 구하는 식은 다음과 같이 나타낼 수 있다(Fig. 8참조).

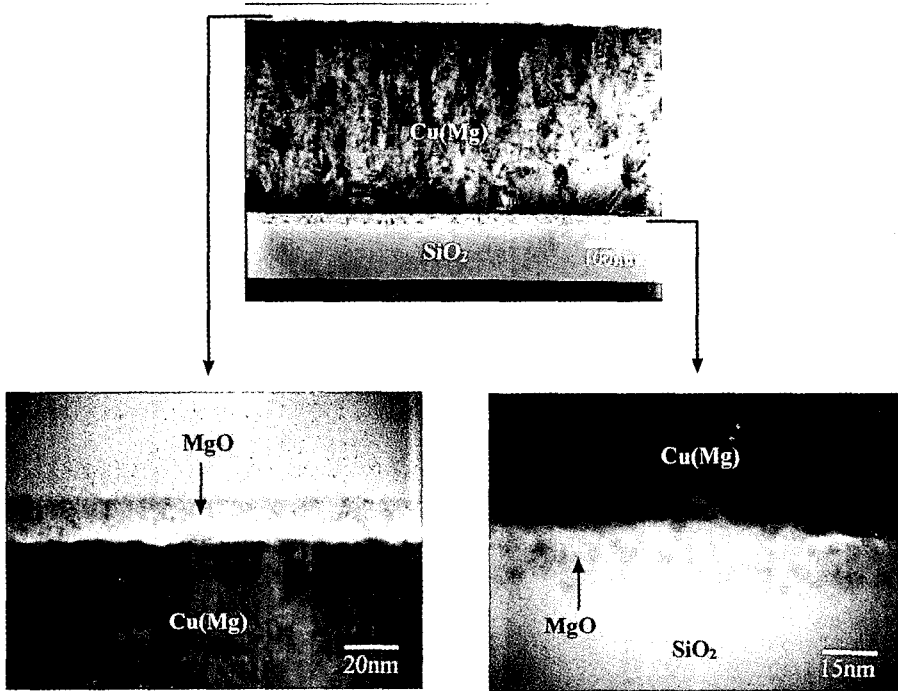


Fig. 6. Cross-sectional TEM images of Cu (4.5at.%Mg) films on SiO<sub>2</sub>/Si substrate annealed at 10mTorr of O<sub>2</sub>.

(MgO 단위부피당 Mg의 개수)  
 × 성장한계두께 (limiting thickness : ~150Å)  
 = (Cu 단위부피당 Cu의 개수) × (Cu층 두께)  
 × (Cu alloy내의 Mg 농도) (2)

$$\text{즉, } N_1 = \frac{N_A \times \rho_{MgO}}{A_{MgO}} \quad (3)$$

$$N_2 = \frac{N_A \times \rho_{Cu}}{A_{Cu}} \quad (4) \text{ 라고 정의하면}$$

$N_1 \times 150 \text{ \AA} = N_2 \times t(\text{Cu alloy 두께}) \times y(\text{Mg 농도})$   
 라는 관계식에 의해 계산될 수 있다.  $N_1$ 과  $N_2$ 는 단위부피당 MgO 분자수와 Cu 원자수,  $N_A$ 는 아보가드로수,  $\rho$ 는 밀도,  $A$ 는 원자량이다. Fig. 9는 위의 관계식에 의해 표면에 치밀한 MgO 150Å을

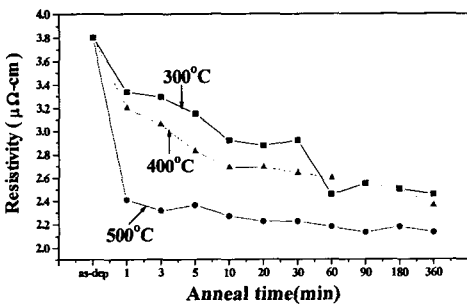


Fig. 7. Resistivity variation of Cu (2.3at.%Mg) films on SiO<sub>2</sub>/Si substrate annealed at 10 mTorr of O<sub>2</sub> and the temperature of 300°C, 400°C, 500 °C, respectively, as a function of annealing time.

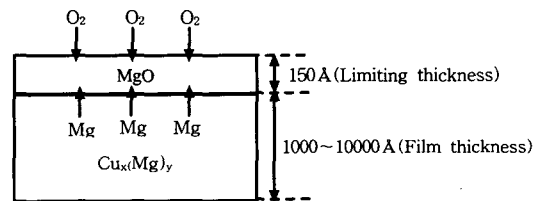


Fig. 8. Schematic of showing a limiting thickness (150Å) of MgO grown on Cu(Mg) alloy ranging from 1000Å to 10000Å in thickness.

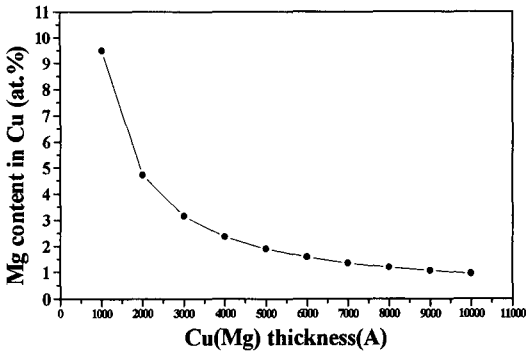


Fig. 9. Theoretical Mg contents required to form 150Å-thickness MgO on the surface varies upon Cu(Mg) film thickness.

형성시키는데 필요한 Cu-alloy의 두께와 농도의 관계를 나타내는 결과이다. 이 결과에 의하면 두께가 4000Å인 Cu(Mg)에서 표면에 150Å의 MgO를 형성시키기 위해서는 2.36%의 Mg이 필요한 것을 알 수 있으며 이는 위의 Cu(2.3at.%Mg) 박막이 시간에 따라 비저항이 증가하지 않은 것은 Mg이 대부분 표면으로 소모되어 계면반응이 거의 발생하지 않는다는 결과와 일치하고 있음을 알 수 있다.

### 3. 4. 박막의 두께

Fig. 10은 Cu(4.5at.%Mg)의 박막두께에 따른 비저항 변화와 열처리 후 비저항 변화를 나타내는

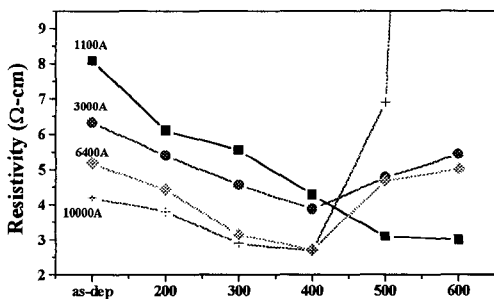


Fig. 10. Resistivity variation of Cu(4.5at.%Mg) films on SiO<sub>2</sub>/Si substrate annealed in vacuum for 30min as functions of temperature and film thickness.

결과이다. 박막의 두께가 증가할수록 비저항은 감소하고 있다. 이는 두께가 작을수록 표면으로 이동하는 전자의 밀도가 높기 때문인 것으로 여겨진다. 그리고 각 두께의 샘플에 대해 진공중에서 30분간 열처리 실시한 결과 두께가 1100Å인 경우에는 온도증가에 따라 비저항이 감소하였으나 두께가 3000Å과 6400Å인 경우에는 비저항이 감소하다가 500°C에서 증가하였고 1μm의 경우에는 500°C에서 급격한 비저항 증가를 나타내었다. 이에 대한 원인은 앞의 결과에서와 같이 표면으로 이동하는 Mg이 성장한계두께에 의해 제한을 받으면 계면으로의 이동이 가속화되기 때문에 계면에서의 free Si이 형성되는데 기인하는 것으로 여겨진다. Si의 형성을 확인하기 위하여 600°C에서 열처리한 1μm 샘플에 대해 AES 분석을 실시한 결과 Fig. 11에서와 같이 박막전체에 상당히 많은 Si이 있음을 확인하였다.

## 4. 결 론

본 연구에서 얻은 결과를 요약하면,

1) Cu(Mg) 박막의 비저항에 영향을 미치는 가장 큰 인자는 Mg의 양이었으며 Cu(1at%Mg) 박막의 증착시 비저항은 2.2μΩ-cm의 값을 나타내었

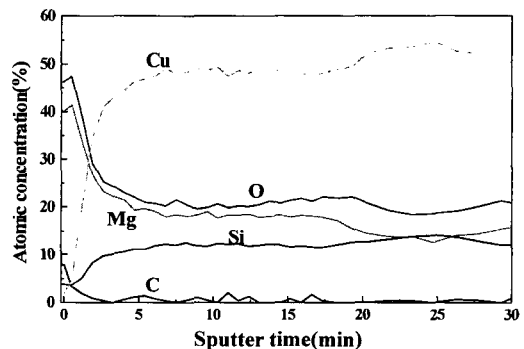


Fig. 11. AES depth profiles of the 1μm-thickness Cu(4.5at.%Mg) film on SiO<sub>2</sub>/Si substrate annealed in vacuum for 30min at 600°C.

고 300℃ 열처리 후에는 비저항이  $2.0\mu\Omega\text{-cm}$ 로 감소되었다.

2) 열처리 온도증가에 따라 표면에 형성되는 MgO의 두께가 증가하게 되고 이로인해 Cu(Mg) 박막 내부의 Mg 농도감소로 인하여 비저항은 감소하였다. 또한 입자성장도 비저항감소의 원인이 되고 있음을 XRD를 통해 확인하였다.

3) 열처리시 SiO<sub>2</sub> 위에서 Mg과 SiO<sub>2</sub>는 화학반응하여 free Si을 형성시켜 비저항의 증가를 야기시키기 때문에 열처리시간과 Mg의 농도가 비저항에 크게 영향을 미치고 있다.

4) 박막의 두께증가에 따라 비저항은 감소하였으나 두께가 증가할수록 계면으로 이동하는 Mg의 양이 증가하기 때문에 계면에서의 free Si 형성에 의한 비저항 증가와 박막의 degradation이 발생하였다.

### 감사의글

본 연구는 산업자원부와 과학기술부에서 시행한 선도기술개발(G-7)사업의 지원에 의하여 이루어진 연구로서, 관계부처에 감사 드립니다.

### 참고문헌

1. D. Edelstein, J. Heidenreich, R. Goldblatt, W. Cote, C. Uzoh, N. Lustig, P. Roper, T. McDevitt, W. Motsiff, A. Simon, J. Dukovic, R. Wachnik, H. Rathore, R. Schulz, L. Su, S. Luce, and J. Slattery "International Electron Devices Meeting" December 7-10, 1997, p.773.
2. Panos C. Andricacos "INTERFACE", Vol. 8, NO. 1 spring 1999.
3. P.Gilbert, I. Yang, C. Pettinato, M. Angyal, B. Boeck, C. Fu, T. VanGompel, R. Tiwari, T. Sparks, W. Clark, C. Dang, J. Mendonca, B. Chu, K. Lucas, M. Kling, B. Roman, E. Park, F. Huang, M. Woods, D. Rose, K. McGuffin, A. Nghiem, E. Banks, T. McNelly, C. Feng, J. Sturtevant, H. De, A Das, S. Veeraraghavan, F. Nkansah, and M. Bhat "International Electron Devices Meeting" December 6-9, 1998,p.1013.
4. P. J. Ding, W. A. Lanford, S. Hymes, and S. P. Muraka, Appl. Phys. Lett., 64(21), 23 May, 1994, 2897-2899.
5. W. A. Lanford, P. J. Ding, W. Wang, S. Hymes, and S. P. Muraka, Thin Solid Films, 262(1995), 234-241.
6. P. J. Ding, W. A. Lanford, S. Hymes, and S. P. Muraka, J. Appl. Phys., 75(1994) 3627.
7. J. Li, J. W. Mayer, and E. G. Colgan, J. Appl. Phys. 70(5), September 1991, 2820-2827.