

Cu(Mg) alloy의 산화방지막 형성에 영향을 미치는 인자

조홍렬 · 조범석 · 이원희 · 이재갑

국민대학교 금속재료공학부
(1999년 12월 3일 접수)

Factors affecting passivation of Cu(Mg) alloy film

Heunglyul Cho, Beomseok Cho, Wonhee Lee, and Jaegab Lee

School of Metallurgical and Materials Engineering, Kookmin University,
861-1 Chongnung-dong, Songbuk-gu, Seoul, 136-702 Korea
(Received December 3, 1999)

요 약 - Cu (4.5 at. % Mg) target을 이용하여 sputtering에 의해 증착된 Cu(Mg) alloy 박막의 열처리시 형성되는 산화 방지막 MgO의 박막 특성에 영향을 주는 인자에 대해 살펴보았다. MgO 박막의 산화방지 능력 및 막질에 영향을 주는 인자로는 열처리 온도, O₂ 압력, Mg 농도 등으로 나타났다. MgO 박막의 두께는 열처리 온도가 증가함에 따라 증가하다 500°C 이상에서는 150 Å 정도의 성장한계두께를 나타내었다. 표면에 형성되는 MgO 박막은 O₂ 압력이 낮을수록, Mg의 농도가 높을수록 치밀한 MgO가 형성되어 산화방지에 우수한 특성을 보였으며 전 열처리 과정인 진공 열처리 공정은 1at.% 정도의 낮은 Mg 농도에서도 치밀한 MgO 형성에 매우 효과적임이 확인되었다. 본 연구에서 Cu(Mg) alloy 박막의 열처리를 통해 낮은 저항의 Cu박막의 형성과 동시에 산화방지에 우수한 특성을 보이는 MgO 박막을 열처리 온도, O₂ 압력, Mg 농도등의 최적조건을 이용하여 얻어질 수 있음을 확인하였다.

Abstract - Variables affecting the passivation capability of Cu(Mg) alloy films, which were sputter deposited from a Cu (4.5 at. %) target, have been investigated. The results show that the passivation capability of a Cu(Mg) alloy film is a function of annealing temperature, O₂ pressure, and Mg content in the film. Increasing the annealing temperature up to 500°C favors formation of a dense MgO layer on the surface which has a growth limited thickness of 150 Å. Decreasing the O₂ pressure enhances the preferential oxidation of Mg over Cu. Furthermore, increasing the Mg content in the Cu(Mg) film promotes formation of a dense MgO layer. Vacuum pre-annealing was found to be very effective in segregating Mg to the surface, facilitating the passivation capability of the Cu(Mg) alloy film even when the Mg content is low. In the current study, self-aligned MgO layers with low resistivity and an effective passivation capability over the Cu surface, have been obtained by manipulating these factors when Cu(Mg) thin films are annealed.

1. 서 론

논리소자와 Giga DRAM급 이상의 메모리소자 그리고 대면적 TFT/LCD등의 성능향상을 위하여 Cu배선에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 특히 메모리소자 공정에서 기존의 금속배선인 Al은 RC time delay, cross-talk, electromigration등의 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 μΩ-cm

로 현재 상용화되고 있는 Al(2.67 μΩ-cm)이나 Al 합금 (3~3.5 μΩcm)보다 저항이 상당히 낮고 용점이 높기 때문에 Al 합금에 비해 높은 신뢰성을 보여주고 있다.

IBM은 1997년도에 logic 소자에 Cu 배선을 적용한 시험적 결과를 발표하였다 [1]. 이어서 1998년도에는 생 산품에 Cu 배선기술을 사용하여 Cu 재료 형성의 실제 적인 방법을 제시하였고, 결과적으로 집적회로 배선에 대한 획기적인 기술의 전환점을 마련하였다 [2]. Motorola는 [3] 저 유전율 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 μm trench 까지 우수하게 채워줌)면에서 매우 우수하여 차세대 배선재료형성에 이용되어질 것이 확실시되고 있다.

그러나 Cu의 재료적인 문제점은 낮은 온도에서 쉽게 산화되어 전기적 특성이 저하되고 절연물과의 접착력 불량 그리고 SiO_2 내로의 확산 등의 문제점 때문에 배선공정적용에 있어 개선할 점으로 남아 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 연구로서 Cu-alloy (Mg [4], Al [5, 6], Sn, Ti [7], refractory metal)를 통해 표면에 protective oxide를 형성해 Cu의 산화방지와 접착력 등의 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.

본 연구에서는 Cu-alloy 원소로서 Mg을 이용하여 Cu(Mg) alloy의 산화방지막인 MgO형성에 영향을 미치는 인자들을 알아보고 이에 대한 원인을 조사하였다. Mg을 선택한 이유는 alloy 형성시 낮은 비저항을 나타낼 뿐 아니라 높은 산화력, 빠른 확산계수 그리고 높은 surface segregation 때문에 표면에 치밀한 MgO층을 형성시킬 수 있어 공정에 많은 장점이 있기 때문이다.

2. 실험방법

Cu(Mg) alloy 박막을 DC magnetron sputtering을 이용하여 기저압력 8×10^{-7} Torr, 공정압력 2 mTorr, 180 W에서 1000 Å의 열산화막을 성장시킨 Si 웨이퍼 위에 증착시켰다. Mg 농도가 산화방지막 형성에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 4.5, 2.3, 1, 그리고 1 at. % Mg이하의 Mg농도를 갖는 샘플을 준비하였으며 열처리하는 200°C~800°C의 온도 범위에서 실시하였다. 열처리 압력은 진공열처리시 8×10^{-6} Torr에서 30분간 실시하였으며 O_2 분위기에서의 열처리하는 10 mTorr~30 Torr의 범위의 산소압력에서 실시하였다.

Cu-alloy 조성은 AES(Auger Electron Spectroscopy)

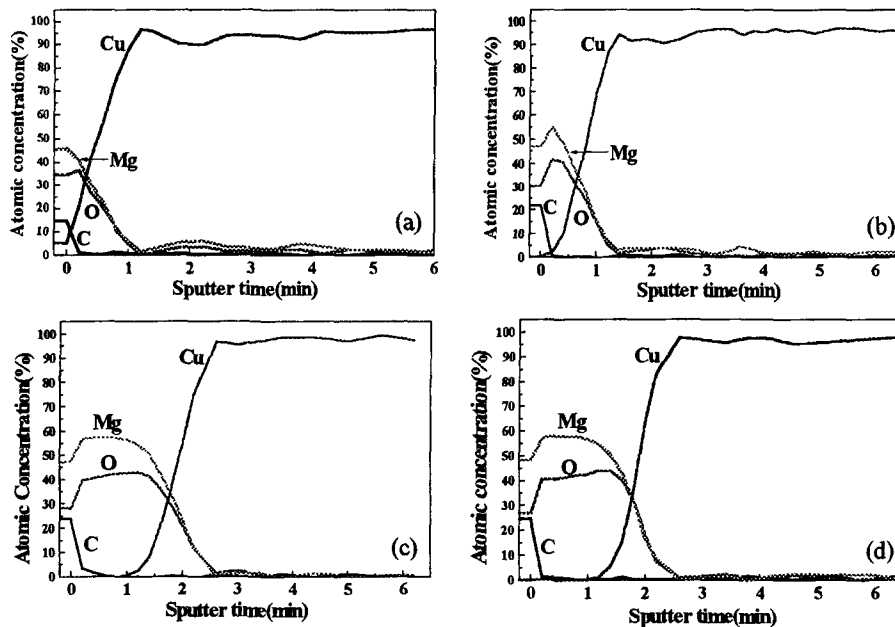


그림 1. AES depth profiles of the Cu(4.5at.%Mg) films on SiO_2/Si substrate at the O_2 pressure of 10 mTorr and the temperature of (a) 300°C, (b) 400°C, (c) 500°C, (d) 600°C, respectively.

를 이용하여 이루어졌고, 열처리에 따라 변하는 면저항 측정은 Four-point probe를 사용하여 이루어졌고 박막의 두께는 surface profilometer와 SEM(Scanning Electron Microscopy)을 이용하여 측정하였으며 열처리에 따라 형성되는 상 및 입자크기는 XRD(X-ray diffractometer)를 이용하여 측정하였다. 또한 XTEM(Cross-sectional Transmission Electron Microscopy)을 이용하여 표면과 계면의 MgO층을 관찰하였다.

3. 결 과

3.1. 열처리온도

열처리 온도가 Mg의 거동에 미치는 영향에 대해 살펴보기 위하여 10 mTorr의 산소압력에서 온도를 300°C~600°C까지 증가시키며 30분간 열처리를 실시하였다. 그림 1은 열처리후의 AES 결과로서 300°C에서부터 Mg이 표면으로 이동하여 MgO층이 형성된 것을 알 수 있다. 그리고 500°C까지는 온도가 증가할수록 표면으로 이동하는 Mg의 양은 더욱 증가되면서 MgO의 두께가 증가되었다. 500°C에서는 표면에 150 Å 정도의 Cu가 없는 MgO층이 형성되었으나, 600°C에서는 더 이상의 MgO층 성장이 일어나지 않고 있었다. 500°C에서와 600°C에서의 MgO 두께가 비슷한 점을 감안할 적에 150 Å정도가 MgO 두께의 성장한계두께(Growth Limiting Thickness)인 것으로 판단된다. 표면에 형성된 MgO의 형상을 관찰하기 위하여 500°C에서 열처리한 샘플에 대해 XTEM 분석을 실시하였으며(그림 2). 표면에 약 150 Å정도의 균일한 MgO가 2차원적으로 성장 한 것을 볼 수 있었으며 이 결과는 AES 분석결과와 일치함을 알 수 있었다.

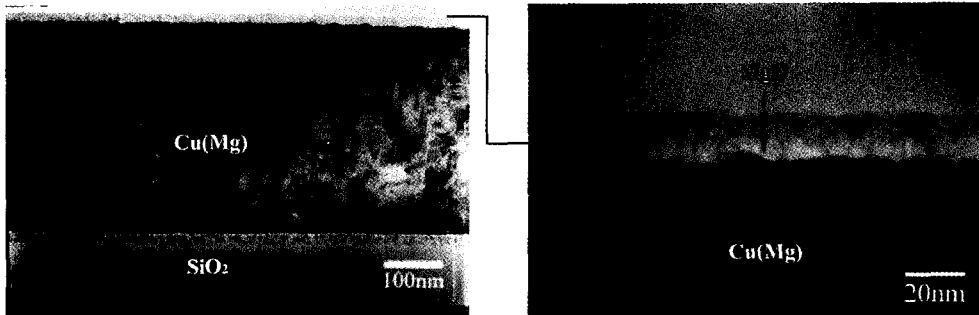


그림 2. Cross-sectional TEM images of Cu(4.5at. %Mg) films on SiO₂/Si substrate annealed at 10 mTorr of O₂.

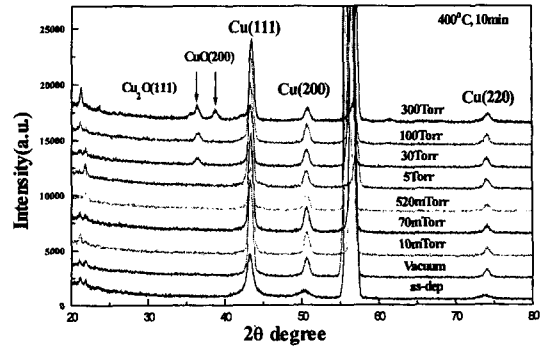


그림 3. XRD patterna of Cu (4.5 at. % Mg)/SiO₂/Si annealed at 400°C for 10 min at various O₂ pressure.

3.2. O₂ 압력

열처리 압력(산소)이 산화방지막 형성에 미치는 영향을 살펴보았다. 그림 3은 400°C에서 30분간 산소압력을 8×10^{-6} Torr에서 300 Torr까지 증가시키며 열처리했을 때의 XRD 결과이다. 5 Torr까지는 표면에 산화방지막이 효과적으로 형성되어 Cu산화물의 peak가 나타나지 않았으나 30 Torr에서부터는 표면에 Cu₂O상이 형성된 것을 알 수 있다. 이 결과로부터 높은 산소 압력에서는 Mg의 선택적 산화에 의한 산화방지막 형성이 어렵다는 것을 알 수 있었다. 이에 대해 좀 더 구체적인 결과를 살펴보기 위해 온도는 200°C에서 500°C까지 증가시켰고, 압력은 위와 같이 2×10^{-6} Torr에서 30 Torr까지 증가시키며 열처리를 실시하여 MgO를 형성하였다. 그리고 이때에 형성된 각각의 산화방지막(MgO)이 산화방지에 어느정도 효과적인지 알아보기 위하여 320°C, 상압에서 10분간 열처리를 실시하였다. 그림 4는 상압에서의 열처리가 끝난 후 비저항 변화와 SEM을 통해

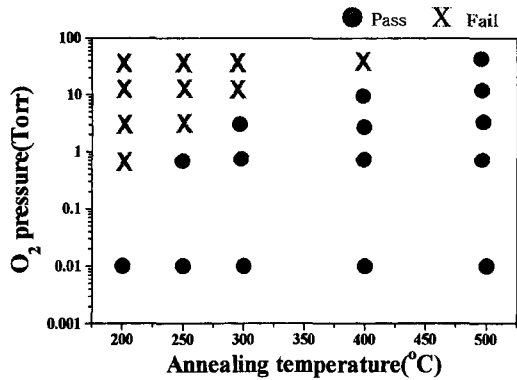


그림 4. Effects of annealing temperature and O₂ pressure on the passivation failure.

Cu의 산화를 관찰하여 Cu의 산화가 일어나면 fail로 산화가 일어나지 않으면 pass로 나타낸 결과이다. 이 결과에 의하면 온도가 증가할수록 그리고 산소압력은 낮을수록 산화방지에 효과적인 MgO가 형성됨을 알 수 있었다.

3.3. Mg의 농도

Cu(Mg) alloy에서 Mg 농도의 변화가 표면에 형성되는 산화방지막에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 Mg의 농도를 4.5%, 2.3%, 그리고 1at.%로 감소시키면서 산화방지막 형성 특성을 조사하였다. 그림 5는 300°C에서 O₂ 압력을 증가시키며 열처리 했을때의 비저항 결과이다. 우선 Mg 농도가 낮을수록 증착시 비저항이 더 낮아지는 것을 알 수 있다. 그러나 산화방지막 형성에 있어서 O₂ 압력이 520 mTorr로 증가하면서 Mg 농도

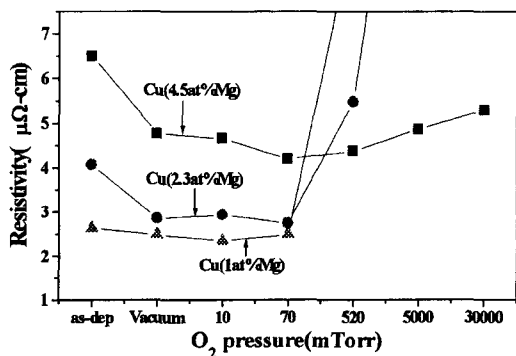


그림 5. Resistivity variation of Cu(4.5, 2.3, 1 at. % Mg)/SiO₂/Si annealed at 300°C at various O₂ pressure.

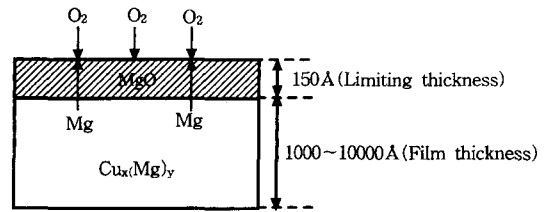


그림 6. A Schematic of showing a limiting thickness (150 Å) of MgO grown on Cu(Mg) alloy ranging from 1000 Å to 10000 Å in thickness.

가 낮은 것은 비저항이 급격히 증가하였으며, SEM에 의해 관찰해 보면 표면에 Cu 산화층이 형성된 것을 알 수 있었다. 이로써 Mg 농도의 감소는 Cu(Mg) alloy 박막의 산화저항능력이 감소되는 것을 알 수 있었다. 그러나 비저항을 감소시키는데는 Mg의 농도감소가 필수적이기 때문에 적절한 Mg 농도에 대한 공정조건 확보가 요구된다. 따라서 본 연구에서는 표면에 치밀한 MgO형성에 필요한 Mg의 농도를 박막의 두께에 따라 이론적으로 계산하였다.

이론적으로 t 라는 박막의 두께에서 박막내부의 Mg이 표면으로 확산하여 150 Å 정도의 성장한계두께(limiting thickness)를 나타내는 MgO를 형성시킬 때 박막내부의 Mg 농도를 구하는 식은 다음과 같이 나타낼 수 있다 (그림 6 참조).

$$\begin{aligned}
 & (\text{MgO 단위부피당 Mg의 개수}) \times \text{성장한계두께} \\
 & (\text{limiting thickness} : \sim 150 \text{ \AA}) \\
 & = (\text{Cu 단위부피당 Cu의 개수}) \times (\text{Cu층 두께}) \\
 & \times (\text{Cu alloy내의 Mg 농도}) \quad (1)
 \end{aligned}$$

즉,

$$N_1 = \frac{N_A \times \rho_{\text{MgO}}}{A_{\text{AgO}}} \quad (2)$$

$$N_2 = \frac{N_A \times \rho_{\text{Cu}}}{A_{\text{Cu}}} \quad (3)$$

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, ρ 는 밀도, A 는 원자량이다. 그림 7는 위의 관계식에 의해 표면에 치밀한 MgO 150 Å을 형성시키는데 필요한

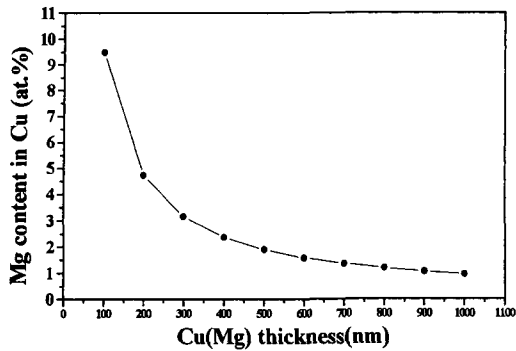


그림 7. Theoretical Mg contents required to form 150 Å-thick MgO on the surface varies upon Cu(Mg) film thickness.

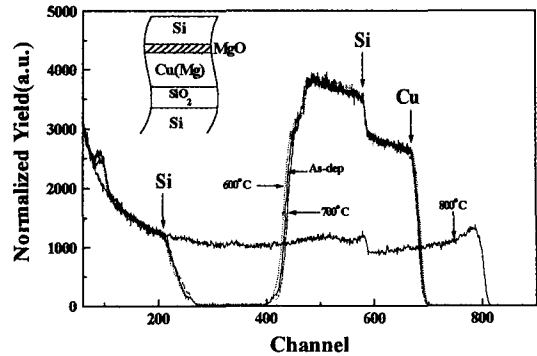


그림 10. RBS spectra of Si/Cu (2.3 at. % Mg)/SiO₂/Si annealed in vacuum at 600, 700, 800°C.

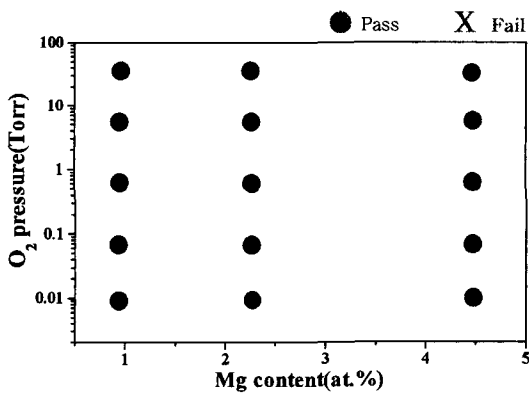


그림 8. Effects of annealing temperature and O₂ pressure on the passivation failure after vacuum annealing at 300°C for 10 min.

Cu-alloy의 두께와 농도의 관계를 나타내는 결과이다. 이 결과에 의하면 박막의 두께가 증가할수록 적은양의 Mg으로도 치밀한 MgO를 형성할 수 있음을 알 수 있다.

3.4. 진공 전열처리

Cu(Mg) alloy가 실제 배선에 적용되려면 치밀한 산화방지막 형성에 의해 산화방지를 이룩하여야 할 뿐 아

니라 낮은 비저항($\leq 2.5 \mu\Omega\text{-cm}$)을 가져야 한다. 그러므로 비저항을 가장 효과적으로 낮추려면 Mg의 농도를 감소시켜야 한다. 그러나 Mg의 농도를 감소시키면 산화방지능력이 감소되기 때문에 이 문제를 해결하기 위하여 진공분위기에서 전(前)열처리를 실시하였다. 그림 8은 300°C에서 10분간 진공중에서 열처리한 후 10 mTorr~30 Torr의 산소압력에서 열처리하여 표면에 MgO를 형성한후 failure test(test 방법: 그림 9참조)한 후의 결과이다. 그 결과 모든 압력범위에서 치밀한 MgO가 형성됨을 알 수 있었다. 이는 진공전열처리시 Mg의 표면확산이 활성화 되어 O₂ 분위기에서의 열처리 시 빠른 시간내에 표면으로의 이동이 가능하기 때문에 치밀한 MgO가 형성되는 것으로 여겨진다.

3.5. MgO층의 확산방지특성

Cu내에 Mg은 낮은 온도에서도 쉽게 표면으로 확산하게 된다. 이러한 특성 때문에 외부에서 공급되는 O₂와의 반응으로 인하여 MgO를 쉽게 형성할 수 있게 된다. 표면에 형성된 MgO는 Cu의 취약점인 산화를 방지할 수 있는 산화방지막으로서의 역할을 하게 된다. 따라서 표면에 형성된 MgO의 확산방지특성을 알아보

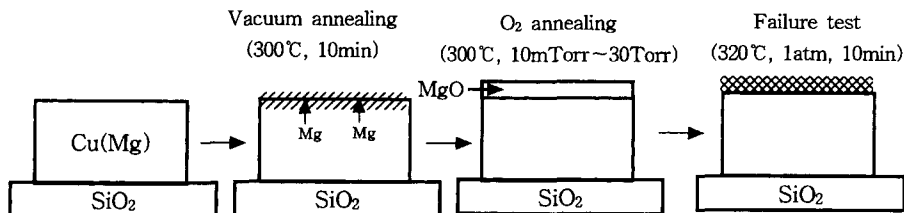


그림 9. Schematic of failure test.

기 위하여 Cu(2.3at.%Mg)/SiO₂/Si구조의 샘플을 500°C, 10 mTorr의 산소압력에서 30분간 열처리를 실시하여 MgO를 약 150 Å 성장시킨 후(AES에 의해 확인) Sputter Si를 약 4000 Å 증착시켜 전체구조는 Si/MgO/Cu(Mg)/SiO₂/Si로 준비하였다. 이 샘플을 500°C~800°C 까지 진공중에서 30분간 열처리하여 Si과 Cu층 사이에 있는 MgO의 확산방지막 특성을 조사하였다. 그림 10은 열처리 후 RBS 결과로서 700°C까지 MgO가 Cu와 Si의 확산을 방지하는 것을 알 수 있었다. 그러나 800°C에서는 Si과 Cu의 상호확산이 활발하게 진행되어 막 전체가 혼합된 것을 확인할 수 있었다. 하지만 150 Å의 MgO 확산방지막에 의해 700°C까지 견딜 수 있다는 것은 MgO의 막질이 상당히 치밀하다고 것을 보여주고 있다.

4. 결 론

본 연구에서 얻은 결과를 요약하면,

- 1) Cu(Mg) alloy에서 성장된 MgO는 150 Å 정도의 성장한계두께를 가지고 있다.
- 2) 열처리 온도를 높고 산소압력이 낮은수록 산화방지에 효과적인 MgO가 형성되었다.
- 3) Mg의 농도가 증가할수록 치밀한 MgO가 형성되었으나 진공전 열처리를 통해 낮은 Mg농도에서도 산화방지에 효과적인 산화방지막을 형성할 수 있었다.
- 4) 표면에 치밀한 MgO를 형성하기 위한 Cu(Mg) 박막의 두께별 최적 Mg농도를 구하였다.

감사의글

본 연구는 산업자원부와 과학기술부에서 시행한 선도 기술개발(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), 2897 (1994).
- [5] W. A. Lanford, P. J. Ding, W. Wang, S. Hymes, and S. P. Muraka, Thin Solid Films **262**, 234 (1995).
- [6] P. J. Ding, W. A. Lanford, S. Hymes, and S. P. Muraka, J. Appl. Phys. **75**, 3627 (1994).
- [7] J. Li, J. W. Mayer, and E. G. Colgan, J. Appl. Phys. **70**(5), 2820 (1991).