

## 실험계획법을 통한 구리 질화물 패시베이션 형성을 위한 아르곤 플라즈마 영향 분석

박해성<sup>1</sup> · 김사라은경<sup>2,†</sup>

<sup>1</sup>서울과학기술대학교 기계공학과

<sup>2</sup>서울과학기술대학교 나노IT디자인융합대학원

### Analysis of Ar Plasma Effects for Copper Nitride Passivation Formation via Design of Experiment

Hae-Sung Park<sup>1</sup>, and Sarah Eunkyung Kim<sup>2,†</sup>

<sup>1</sup>Department of Mechanical Engineering, Seoul National University of Science and Technology,  
232, Gongneung-ro, Nowon-gu, Seoul 01811, Korea

<sup>2</sup>Graduate School of Nano-IT Design Convergence, Seoul National University of Science and Technology,  
232, Gongneung-ro, Nowon-gu, Seoul 01811, Korea

(Received August 5, 2019; Corrected August 20, 2019; Accepted August 30, 2019)

**초 록:** 구리 표면을 대기 중의 산화로부터 보호하기 위해서 아르곤(Ar)과 질소(N<sub>2</sub>) 가스를 이용하는 two-step 플라즈마 공정으로 산화 방지층인 구리 질화물 패시베이션 형성을 연구하였다. Ar 플라즈마는 구리 표면에 존재하는 이물질을 제거하는 동시에 표면을 활성화시켜 다음 단계에서 진행되는 N<sub>2</sub> 플라즈마 공정 시 질소 원자와 구리의 반응을 촉진시키는 역할을 수행한다. 본 연구에서는 two-step 플라즈마 공정 중 Ar 플라즈마 공정 조건이 구리 질화물 패시베이션 형성에 미치는 영향을 실험계획법의 완전요인설계를 통하여 분석하였다. XPS 분석에 의하면 Ar 플라즈마 공정 시 낮은 RF 파워와 압력을 사용할 경우 구리 산화물 피크(peak) 면적은 감소하고, 반대로 구리 질화물(Cu<sub>4</sub>N, Cu<sub>3</sub>N) 피크 면적은 증가하였다. Ar 플라즈마 공정 시 구리 질화물 형성의 주 효과는 RF 파워로 나타났으며 플라즈마 공정 변수간 교호작용은 거의 없었다.

**Abstract:** To protect the Cu surface from oxidation in air, a two-step plasma process using Ar and N<sub>2</sub> gases was studied to form a copper nitride passivation as an anti-oxidant layer. The Ar plasma removes contaminants on the Cu surface and it activates the surface to facilitate the reaction of copper and nitrogen atoms in the next N<sub>2</sub> plasma process. This study investigated the effect of Ar plasma on the formation of copper nitride passivation on Cu surface during the two-step plasma process through the full factorial design of experiment (DOE) method. According to XPS analysis, when using low RF power and pressure in the Ar plasma process, the peak area of copper oxides decreased while the peak area of copper nitrides increased. The main effect of copper nitride formation in Ar plasma process was RF power, and there was little interaction between plasma process parameters.

**Keywords:** Design of experiment, full factorial, plasma treatment, passivation layer, Cu-Cu bonding

## 1. 서 론

지난 수 십년간 반도체의 집적도는 선평의 미세화를 기반으로 발전이 이루어졌으나 전공정 관련 기술력이 물리적인 한계에 다다름에 따라 후공정인 패키징(packaging)이 스케일링(scaling)의 대안으로 자리잡고 있다. 특히 생

산된 칩(chip)을 수직으로 쌓는 3D 스택킹(stack) 기술은 패키징 기술을 집대성한 것으로 집적도 향상 뿐만 아니라 ① 신호지연 감소 ② 전력소모 감소 ③ 성능향상 ④ 높은 대역폭 ⑤ 폼 팩터 축소 및 ⑥ 이중 집적화 등의 많은 장점을 제공한다.<sup>1-5)</sup>

3D 스택킹 구조물 구현을 위해서는 칩-칩, 칩-웨이퍼

<sup>†</sup>Corresponding author

E-mail: eunkyung@seoultech.ac.kr

© 2019, 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.

또는 웨이퍼-웨이퍼를 수직으로 연결하는 TSV(through Si via)와 본딩(bonding) 기술이 필수적이고, 차세대 적층 구조에서는 미세 피치의 Cu 본딩이 핵심 기술이다.<sup>6,7)</sup> 하지만, Cu의 쉽게 산화되고 녹는점이 높은 화학적 특성 때문에 대량생산 양산공정에서 신뢰성 높은 본딩 공정을 위해서는 해결해야 할 문제점들이 많이 있다. Cu-Cu 계면에서 원자간 확산이 잘 일어나기 위해서는 일정수준 압력과 함께 400°C 이상의 높은 본딩 온도가 필요하지만, 기본적으로 매우 평탄하며 산화막(Cu<sub>2</sub>O, CuO) 및 기타 불순물(Cu(OH)<sub>2</sub>)이 존재하지 않는 순수한 상태의 Cu 표면이 요구된다. 따라서 Cu 증착 후 표면처리부터 본딩까지의 모든 공정이 초고진공(ultra high vacuum) 상태에서 진행되지 않을 경우 대기중에 노출되어 생성된 자연 구리산화막을 제거하거나, 추가 산화로부터 Cu표면을 보호하는 방법에 대한 연구가 지속적으로 보고되고 있다.

T. Suga는 Cu 표면을 높은 에너지의 Ar이온으로 충돌시키거나, 아세트산, 황산, 염산 등이 포함된 화학용액에 침수시켜 표면을 클리닝/활성화시키는 표면활성화 접합(SAB, Surface Activated Bonding)을 제안하였고,<sup>8,9)</sup> H. Ju는 알칼리성 용액 TS-40A 처리 후 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>용액 클리닝의 Cu표면 산화막 제거 효과를 실험으로 입증하였다.<sup>10,11)</sup> C. S. Tan은 표면 산화 방지를 위해 메틸기(-CH<sub>3</sub>)를 갖는 alkane-thiol로 일시적인 패시베이션(passivation)을 생성하는 자기조립단분자막(SAM, Self-Assembled Monolayer)에 대한 연구결과를 발표하였고,<sup>12)</sup> A. K. Panigrahy는 Cu에 비해 원자부피가 큰 Ti 패시베이션을 이용하여 산화방지 및 본딩 계면에서의 Cu 원자 확산을 유도하였다.<sup>13)</sup> 그러나 이러한 연구사례들은 기존 반도체 제조공정과 설비에 적용하기 힘들며 산성 화학물에 의한 위험성이 존재한다. 저자의 이전 연구에서는 Ar과 N<sub>2</sub>가스를 혼합한 플라즈마를 이용하여 구리 표면의 클리닝과 구리 질화물(copper nitride) 패시베이션 형성을 연구하였다.<sup>14)</sup> Ar 플

라즈마 처리만 한 경우보다는 산화를 방지할 수 있었으나, Ar 플라즈마의 영향으로 구리 질화물 형성이 적고 공기 중에 산화 될 위험요소가 높다.

이러한 배경에서 본 논문은 일반적인 DC 스퍼터 챔버 내에서 Ar과 N<sub>2</sub> 가스를 이용한 two-step 플라즈마 공정으로 Cu표면을 산화로부터 보호하는 구리 질화물 패시베이션 형성을 연구하였다. Two-step 플라즈마 공정에서, 먼저 Ar플라즈마 공정은 표면을 클리닝 및 활성화시키는 목적이고, 이어서 N<sub>2</sub> 플라즈마 공정은 구리 질화물 패시베이션을 형성하는 목적이다. 본 연구에서는 실험계획법(deisgn of experiment) 중 완전요인설계(full factorial setup)를 통해 첫 번째 플라즈마 공정인 Ar플라즈마 공정 변수가 구리 질화물 패시베이션 형성에 미치는 영향을 분석하였다.

## 2. 실험방법

열 산화(thermal oxidation) 공정으로 SiO<sub>2</sub> 절연막을 700 nm 두께로 균일하게 성장시킨 8인치 실리콘 웨이퍼 위에 Ti(50 nm) 및 Cu(1 μm) 박막을 DC sputtering 방법으로 증착하였다. 플라즈마 공정은 Cu 증착공정 이후 고진공이 유지된 상태에서 DC sputter 챔버 내부 척(chuck) 위에서 연속적으로 진행되었으며 Ar gas와 N<sub>2</sub> gas를 순차적으로 사용하는 two-step 플라즈마 공정을 적용하였다. 본 연구의 핵심인 step.1 공정은 Ar 플라즈마 공정으로 N<sub>2</sub> 플라즈마를 사용하는 step.2 공정 전 구리 질화물 패시베이션 형성에 적합한 Cu 박막 표면 상태를 찾기위해 실험계획법(DOE, design of experiment)을 이용하여 수행하였다. 실험계획법 중 완전요인설계(full factorial setup) 방법에 근거하여 RF 파워, 압력, 처리시간 3가지 요인이 직교하도록 설정하고 2개의 중앙점을 추가하여 진행하였다. 플라즈마 처리한 시험편 개수는 계산식 (2수준)<sup>3</sup>(3요인)+(2 중

**Table 1.** Ar-N<sub>2</sub> plasma treatment conditions

Step	Specimen	Purpose	Gas (sccm)	RF power (W)	Working Pressure (Pa)	Time (s)
Step.1	All	Plama ignition	Ar: 200	200	3.33	Instant
	1			100	1	30
	2			100	1	300
	3			100	3	30
	4			100	3	300
	5	Ar plasma treatment	Ar: 50	200	1	30
	6			200	1	300
	7			200	3	30
	8			200	3	300
	A			150	2	165
B	150	2	165			
Step.2	All	Plama ignition	Ar: 200	200	3.33	Instant
	All	N <sub>2</sub> plasma treatment	N <sub>2</sub> : 45	200	1	300

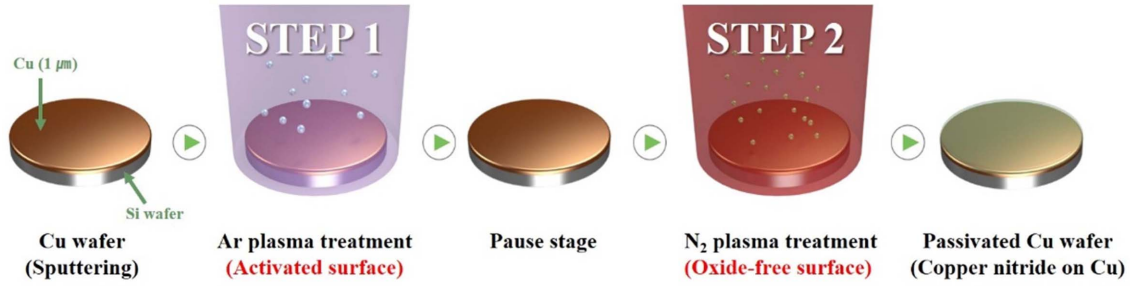


Fig. 1. Schematics of process flow.

양점)에 따라 총 10개이며 모든 결과는 플라즈마 처리하지 않은 시험편 “N”과 비교분석했다. Step.2는 N<sub>2</sub> 플라즈마를 이용하여 Cu 박막 표면에 구리 질화물 패시베이션을 형성하는 과정이며 공정 조건은 모든 시험편에 대하여 N<sub>2</sub> gas 유량 45 sccm, RF power 200 W, 챔버압력 7.5 mTorr, 처리시간 300초로 일정하게 고정하였고, 전체 플라즈마 처리 조건과 실험과정을 각각 Table 1 및 Fig. 1에 나타냈다.

플라즈마 공정 이후 Cu 표면의 화학적 조성과 결합상태는 X-선 광전자 분광법(XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy)으로 분석했고, monochromated Al K $\alpha$  source (h $\nu$  = 1486.6 eV), 12 kV, 72 W 조건의 K-alpha+XPS system 장비를 사용하여 Cu, N, O 3가지 원소에 대한 peak 프로파일(profile)을 측정하였다. 완전요인설계 분석을 위해 모든 peak 프로파일에 대한 디컨볼루션(deconvolution)을 거쳐 산화반응과 연관된 peak 면적을 반응값(response)으로 입력하였으며 실험계획법(DOE) 분석은 미니탭(minitab) 프로그램을 사용하였다. Ar 공정 변수가 산화 방지 패시베이션 형성에 미치는 영향은 pareto 차트, 잔차 그림(residual plots), 주 효과도 등으로 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 Cu, N, O 원소 각각의 광 방출 스펙트럼에 해당하는 Cu2p<sub>3/2</sub>, N1s 및 O1s 프로파일을 나타낸 것으로 peak 분포와 결합에너지(BE, Binding energy) 변화를 통하여 화학적 조성과 결합상태를 확인할 수 있다. 상대적으로 이온화에너지가 낮은 Cu가 산소원자 O와 결합하여 CuO, Cu<sub>2</sub>O의 형태로 산화되거나, 질소원자 N과 결합하여 구리 질화물 패시베이션을 형성하면 내부 전자밀도가 낮아져 결합에너지가 증가하는 경향을 나타낸다. 따라서 XPS로 측정된 Cu2p<sub>3/2</sub> peak의 결합에너지는 Cu 표면의 화학적 결합 상태를 파악할 수 있는 중요한 지표가 된다. Two-step 플라즈마 공정 전·후 Cu2p<sub>3/2</sub> peak의 결합에너지 분포를 Fig. 3에 나타냈으며 전체적으로 플라즈마 처리 후 0.1~0.2 eV만큼 결합에너지가 증가함을 알 수 있었다. Cu2p<sub>3/2</sub> peak의 결합에너지 변화 원인을 규명하기 위해 N1s, O1s 프로파일을 비교했으며 N1s의 경우 플라즈마

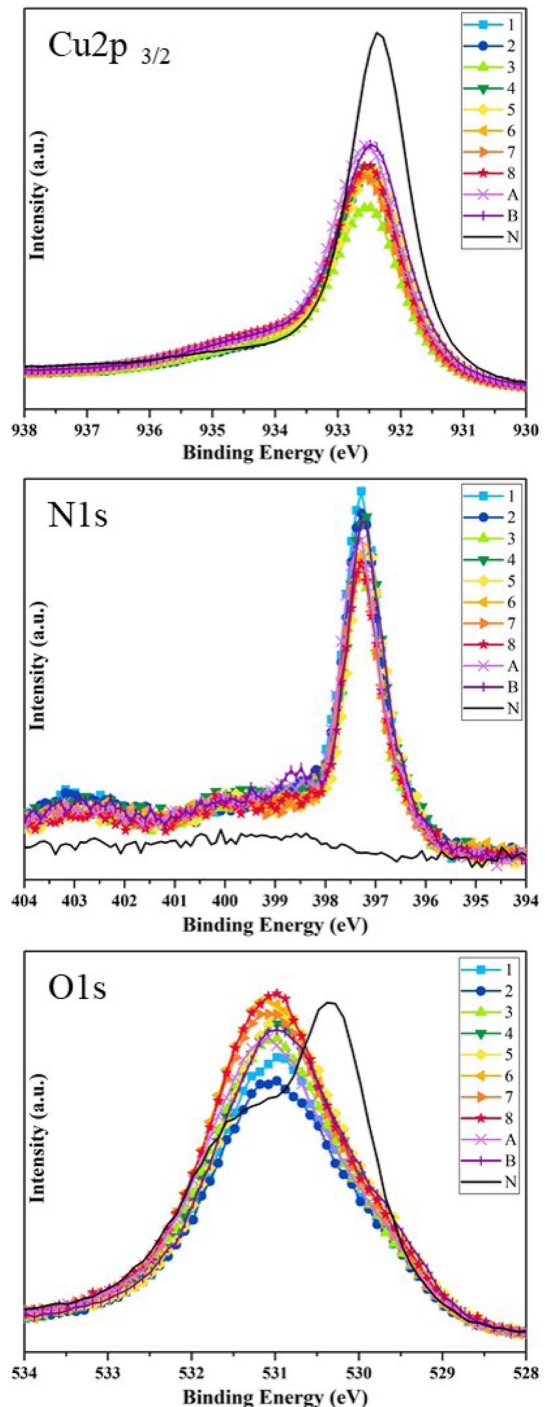


Fig. 2. XPS profiles of Cu2p<sub>3/2</sub>, N1s, and O1s.

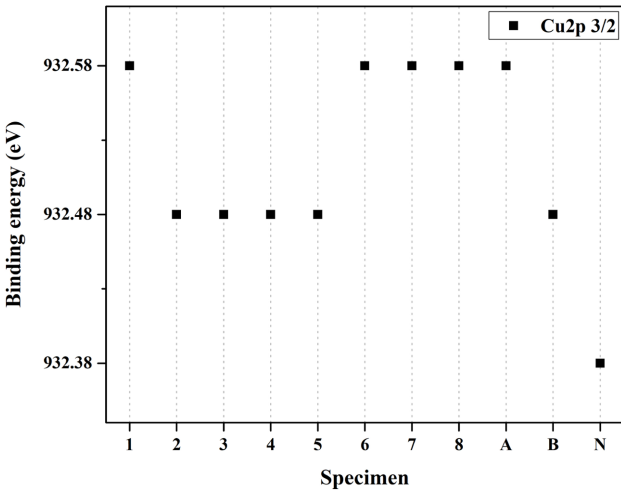


Fig. 3. Binding energy distribution of Cu<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> peaks.

처리 하지 않은 시험편에서는 관찰되지 않던 397.28 eV의 peak가 플라즈마 처리 후 모든 시험편에서 발견되는 것이 확인된 반면, 플라즈마 처리 전 존재하던 O1s의 530.27 eV peak는 오히려 플라즈마 처리 후 제거되었다. 따라서 새로 생성된 N1s 피크는 Step.2 플라즈마 처리 과정에서 질소 이온(N<sup>3+</sup>)과 활성화된 Cu 박막 표면의 화학적 결합에 의한 구리 질화물 패시베이션의 형성을 의미하고, 감소한 O1s peak는 산화가 방지된 효과에 의한 결과로 유추할 수 있었다.

XPS 측정 데이터의 정량적 분석을 위해 디컨볼루션을 실시하였다. Cu<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> 프로파일은 Cu<sup>1+</sup>와 Cu<sup>2+</sup>가 주로 반응하는 구리 질화물 패시베이션(Cu<sub>4</sub>N), 산화구리(CuO) 및 질산구리 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 등 3개의 peak를 사용하였고, N1s 프로파일은 Cu<sub>4</sub>N, 금속계 질화구리(Cu<sub>3</sub>N), Cu 표면에 화

학적으로 흡착한 질소분자(N<sub>chemisorbed</sub>) 등 3개의 peak로 fitting 하였다. O1s 프로파일은 CuO, 하이드록사이드(OH-, Hydroxide) 2개의 peak를 사용했지만 플라즈마 처리하지 않은 시험편의 경우 강도값(intensity)이 현저하게 높은 530.27 eV peak를 고려하여 Cu<sub>2</sub>O peak를 추가해 분석하였다.<sup>15-17)</sup> 분석 프로그램은 XPS peak 4.1을 사용하였고 프로파일 fitting시에는 Shirley 함수로 생성한 백그라운드와 가우시안 함수(GL) 100%를 적용하였다. 주요 peak에 대한 디컨볼루션 결과는 Table 2와 같다.

위의 결과를 토대로 실험적 의미가 높은 구리 질화물 패시베이션과 산화구리에 대한 화학식량을 유추하기 위해 표면을 구성하는 Cu, N, O 원소 각각에 대한 원자농도(atomic concentration)를 계산하였으며 사용한 아래 수식에서 C<sub>x</sub>는 원소x에 대한 원자농도, A<sub>x</sub>는 peak 넓이, S<sub>x</sub>는 상대적인 민감도(RSF, Relative Sensitivity Factors)를 의미한다.

$$C_x = \frac{A_x/S_x}{\sum_k A_k/S_k}$$

상대적인 민감도는 XPS 측정 시 원소에 따라 검출되는 광전자 수가 다르기 때문에 강도(counts/s)값 보정을 위해 사용하는 것으로 탄소(C)가 1일 때를 기준으로 Cu, N, O의 민감도 값을 각각 15.06, 1.8, 2.93로 사용하였다.<sup>18)</sup> 최종적으로 계산한 원자농도와 화학식량은 Table 3과 같고 Cu 박막 표면의 화학적 상태(chemical state)를 정량적 분석한 결과, 대기중에 자연적으로 발생한 구리 산화물과 형성된 구리 질화물 패시베이션의 화학식량이 각각 Cu<sub>2</sub>O, Cu<sub>4</sub>N에 가까운 것으로 나타났다. Cu<sub>4</sub>N은 cubic anti-ReO<sub>3</sub> 결정구조를 가진 Cu<sub>3</sub>N 구조의 빈 공간에 구리 원자가 침입한 준안정 상태의 재료로서 Cu<sub>3</sub>N에 비해 전기전도도

Table 2. Deconvolution results of each profiles

Specimen	[Cu2p <sub>3/2</sub> ] Cu <sub>4</sub> N		[Cu2p <sub>3/2</sub> ] Cu(OH) <sub>2</sub> or CuO		[N1s] Cu <sub>4</sub> N		[N1s] Cu <sub>3</sub> N		[O1s] CuO	
	BE(eV)	Area	BE(eV)	Area	BE(eV)	Area	BE(eV)	Area	BE(eV)	Area
1	932.53	529090	934.14	41868	397.23	13886	398.62	1663	529.69	20101
2	932.52	517285	934.10	32759	397.24	13090	398.59	1238	529.73	19419
3	932.53	447516	934.15	43255	397.25	11908	398.62	1309	529.71	21658
4	932.48	545526	934.10	46166	397.18	12957	398.77	1087	529.66	21448
5	932.44	542148	934.10	50263	397.14	12218	398.55	861	529.63	24621
6	932.55	533245	934.19	54670	397.25	10920	398.73	614	530.06	33925
7	932.57	533578	934.21	45574	397.26	11621	398.68	579	529.97	31527
8	932.53	551185	934.17	56418	397.24	11239	398.72	1218	529.91	31189
A	932.55	605766	934.20	45277	397.28	12894	398.81	1606	529.91	28967
B	932.47	617238	934.11	43880	397.18	12732	398.55	1301	529.95	33472
Specimen	[Cu2p <sub>3/2</sub> ] Cu <sup>0</sup> or Cu <sub>2</sub> O		[Cu2p <sub>3/2</sub> ] CuO		[N1s] Cu <sub>4</sub> N & Cu <sub>3</sub> N		[O1s] CuO		[O1s] Cu <sub>2</sub> O	
	BE(eV)	Area	BE(eV)	Area	BE(eV)	Area	BE(eV)	Area	BE(eV)	Area
N	932.29	705298	933.53	89951	x	x	529.82	26062	530.27	46846

**Table 3.** Calculation of Stoichiometry (XPS)

Specimen	R.S.F (S <sub>i</sub> )			Atomic%			Chemical composition
	Cu2p <sub>3/2</sub>	N1s	O1s	Cu2p <sub>3/2</sub>	N1s	O1s	
1				73.1	15.0	11.9	Cu <sub>4.39</sub> N <sub>0.90</sub> O <sub>0.71</sub>
2				73.6	14.4	12.0	Cu <sub>4.42</sub> N <sub>0.86</sub> O <sub>0.72</sub>
3				71.4	14.2	14.3	Cu <sub>4.29</sub> N <sub>0.85</sub> O <sub>0.86</sub>
4				74.5	13.2	12.4	Cu <sub>4.47</sub> N <sub>0.79</sub> O <sub>0.74</sub>
5				73.8	12.2	14.1	Cu <sub>4.43</sub> N <sub>0.73</sub> O <sub>0.84</sub>
6	15.06	1.8	2.93	71.1	10.3	18.6	Cu <sub>4.26</sub> N <sub>0.62</sub> O <sub>1.12</sub>
7				71.1	11.2	17.7	Cu <sub>4.27</sub> N <sub>0.67</sub> O <sub>1.06</sub>
8				72.2	11.0	16.9	Cu <sub>4.33</sub> N <sub>0.66</sub> O <sub>1.01</sub>
A				72.7	12.2	15.0	Cu <sub>4.36</sub> N <sub>0.73</sub> O <sub>0.90</sub>
B				71.7	11.5	16.8	Cu <sub>4.30</sub> N <sub>0.69</sub> O <sub>1.01</sub>
N				69.2	0.0	30.8	Cu <sub>2.08</sub> O <sub>0.92</sub>

**Table 4.** Minitab worksheet for full factorial design

StdOrder	RunOrder	CenterPt	Blocks	Time (s)	Pressure (Pa)	RF power (W)	[Cu2p <sub>3/2</sub> ] Cu4N/CuO	[N1s] Cu4N	[O1s] CuO
1	1	1	1	30	1	100	12.6371	13886	20101
8	2	1	1	300	3	200	9.7697	11239	31189
4	3	1	1	300	3	100	11.8166	12957	21448
10	4	0	1	165	2	150	14.0665	12732	33472
6	5	1	1	300	1	200	9.7539	10920	33925
7	6	1	1	30	3	200	11.7079	11621	31527
2	7	1	1	300	1	100	15.7906	13090	19419
5	8	1	1	30	1	200	10.7862	12218	24621
9	9	0	1	165	2	150	13.3791	12894	28967
3	10	1	1	30	3	100	10.3460	11908	21658

가 우수하고 분해온도가 더 낮기때문에 본딩 과정에서 쉽게 분해되어 저온 Cu-Cu 본딩에도 크게 기여할 것으로 기대된다.<sup>19-21)</sup>

다음으로 실험설계법을 이용하여 설계한 Ar 플라즈마 공정 변수가 구리 질화물 패시베이션 형성에 미치는 영향을 분석하였다. 상용화된 미니탭 프로그램을 사용하였고, 반응값으로 N1s의 Cu<sub>4</sub>N peak 면적과 O1s의 CuO peak 면적을 입력하여 Table 4와 같은 워크시트(worksheet)를 작성하였다. 2수준 3요인을 사용하므로 완전요인설계에 해당하며 분석 시 최대 차수는 2차로 설정하였다. 또한 모든 구간에 대해 95%의 신뢰 수준을 설정하고, 작성한 선형 회귀 모델로부터 구한 이론값과 실제 측정값의 차이를 의미하는 잔차(residual)는 표준화(standardized)하여 분석하였다. 그리고, P-value가 신뢰구간에 유의하면서 정규성을 만족하기 위해 2회에 걸쳐 풀링(pooling)을 진행하였고, 풀링이란 유의하지 않은 교호작용을 순차적으로 제거하는 기법을 말한다.

반응값에 대한 완전요인설계 분석 결과는 Fig. 4와 같고, 이 중 pareto plot은 실험계획법에서 설계요인들 중 반

응값 변화에 가장 영향을 미치는 요인을 순서로 보여준다. Fig. 4(a)의 Cu4N 반응값 Pareto plot에서 Ar 플라즈마 공정에 사용되는 3가지 요인 중 구리 질화물 패시베이션 형성에 가장 큰 영향을 주는 요인은 RF 파워로 나타났다, Fig. 4(b)의 CuO 반응값 Pareto plot에서는 산화 발생 정도에 가장 큰 영향을 주는 요인이 또한 RF 파워로 나타났다. 이는 RF 파워가 증가하면 Ar 플라즈마 내 이온의 에너지 증가로 인하여 Cu 표면이 거칠고 불균일하게 되며 구리 질화물 패시베이션 형성을 방해하는 요인으로 보인다. 주효과도의 두번째 영향 요인은 Cu4N 반응값의 경우 “처리시간-압력”의 교호작용이었고, CuO 반응값의 경우 “처리시간-RF 파워”의 교호작용이었다. 하지만, 이들 값은 P-value가 신뢰수준 95%에 해당하는 유의수준 α=0.05보다 크게 나타나 유의하다고 보기 어렵다. Fig. 4에서 선형 대각선의 데이터 분포를 나타낸 정규 확률도 plot과 좌우 대칭형태로 나타난 히스토그램 plot은 분석 데이터의 정규성이 유의하다는 것을 의미하고, 데이터 산포도가 표준화 잔차 범위(95% 확률) 내에서 불규칙적으로 분포한 적합치 plot은 데이터가 등분산성을 가

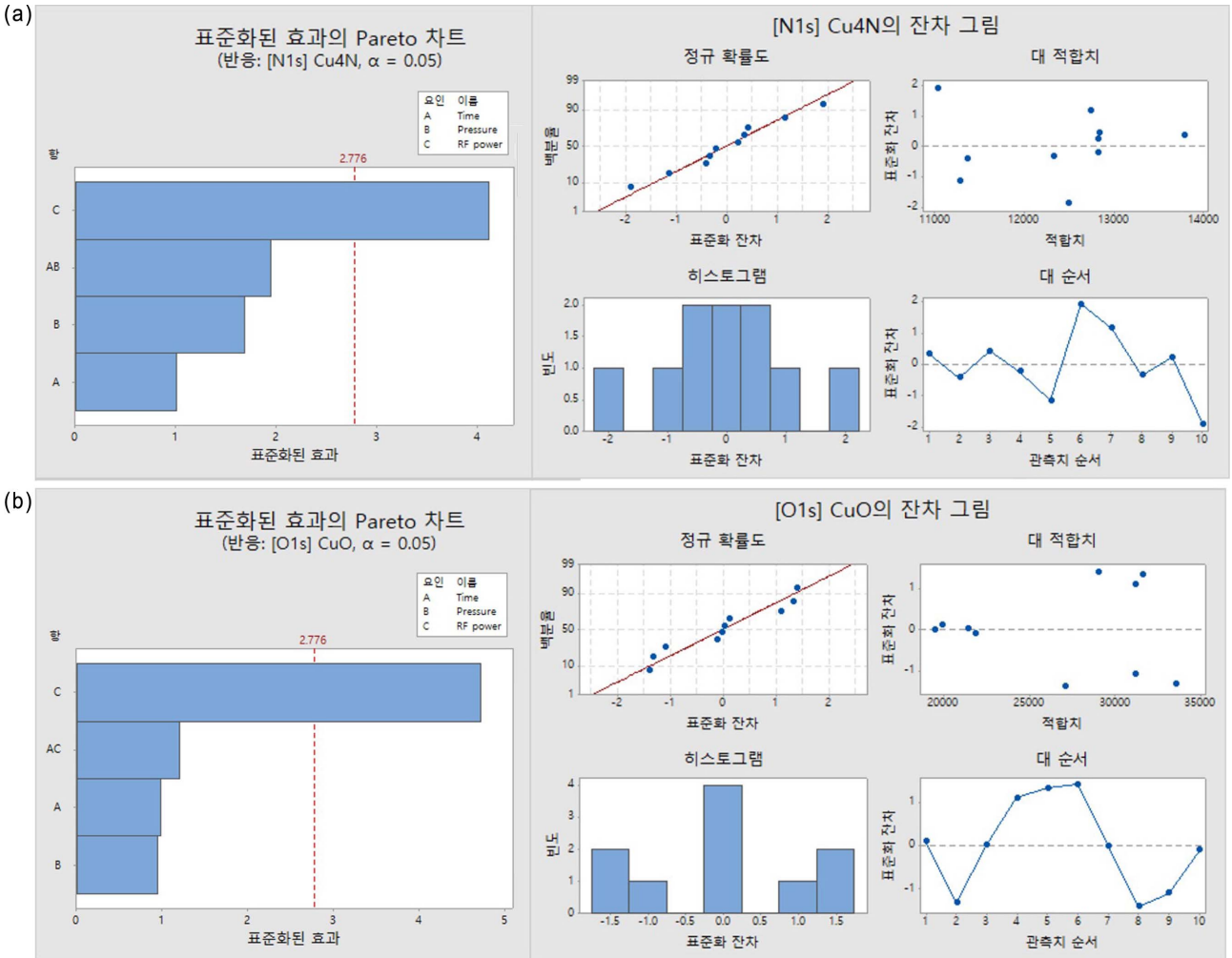


Fig. 4. Pareto plots of standardized effects & residual plots (by DOE): (a) Pareto plot & residual plots (Response: XPS Cu<sub>4</sub>N peak area) and (b) Pareto plot & residual plots (Response: XPS O1s peak area).

졌음을 보여준다. 또한, 대 순서 plot은 무작위 패턴으로 시편 제작 순서 간 영향이 없으며 독립성을 유지하였음을 설명하고 있다. 이는 본 DOE 분석이 표준정규분포 특성을 따르고 있다는 의미한다.

Fig. 5는 N1s profile의 Cu<sub>4</sub>N peak 면적 그리고 O1s profile의 CuO peak 면적을 반응값으로 한 주효과도를 나타내며, Fig. 4 Pareto plot과 달리 기울기 정도로 실험에 사용한 공정 요인이 미치는 영향력을 알 수 있다. Ar 플라즈마 공정 중 RF 파워가 구리 질화물 패시베이션 형성에 가장 큰 영향을 주며, RF 파워가 낮을수록 구리 질화물 패시베이션이 잘 형성되는 상관관계로 나타났다. 이는 낮은 RF 파워는 낮은 Ar 이온 에너지로 Cu 표면에 damage를 적게 주면서 표면 클리닝과 활성화를 시키고, 이는 구리 질화물 패시베이션 형성에 도움을 준 것으로 보인다. 반면 압력과 시간은 상대적으로 영향을 적게 미치는 것으로 나타났으나, 압력의 경우 압력이 너무 높아지면 챔버내 기체 양이 증가하여 Ar 이온들간 심한 충돌과 산란(scattering)으로 표면 클리닝과 활성화 기능을 감소시킬 수 있기 때문에 낮은 압력이 구리 질화물 패시베

이션 형성에 도움을 주는 것으로 나타난 것이다. 구리 질화물 패시베이션이 잘 형성되기 위해서는 낮은 RF 파워와 낮은 압력의 Ar 플라즈마 공정이 효과적인 것을 확인하였다.

#### 4. 결 론

Cu표면을 산화로부터 보호하기 위해 Ar gas와 N<sub>2</sub> gas를 이용한 two-step 플라즈마 공정으로 표면 클리닝 및 활성화 이후 구리 질화물 패시베이션을 형성하였다. 실험계획법(deisgn of experiment) 중 완전요인설계(full factorial setup)를 통해 Ar플라즈마 공정 변수가 구리 질화물 패시베이션 형성에 미치는 영향을 분석하였으며, RF 파워, 압력, 그리고 처리시간 요인 중에서 RF 파워의 영향이 가장 크게 나타났다. 구리 질화물 패시베이션 효과는 RF 파워와 압력이 모두 낮은 공정 조건을 사용한 실험에서 크게 나타났고, 본 연구 결과를 토대로 추후에는 N<sub>2</sub> 플라즈마 공정의 최적화 조건을 연구하고 Cu-Cu 웨이퍼 본딩과 함께 정량적 분석을 수행하고자 한다.

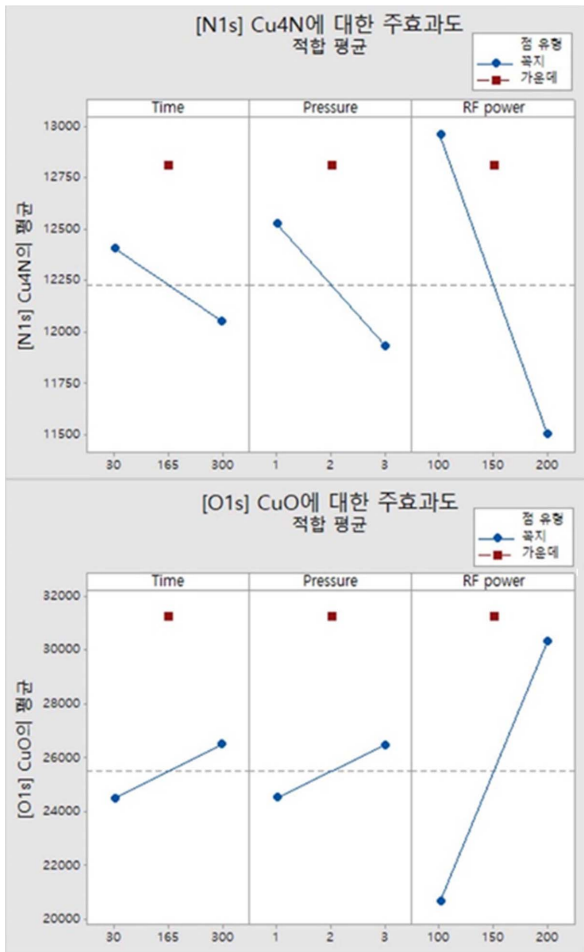


Fig. 5. Main effect analysis (by DOE).

### 감사의 글

This research was supported by Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea (NSF) funded by the Ministry of Science and ICT (NRF-2018R1A2B6003921).

### References

- R. S. List, C. Webb, and S. E. Kim, "3D wafer stacking technology", Proc. Advanced Metallization Conference, San Diego, CA, USA, 18, 29, (2002).
- J. H. Lau, M. Li, M. L. Qingqian, T. Chen, I. Xu, Q. X. Yong, Z. Cheng, N. Fan, E. Kuah, Z. Li, K. H. Tan, Y. M. Cheung, E. Ng, P. Lo, W. Kai, J. Hao, K. S. Wee, J. Ran, C. Xi, R. Beica, S. P. Lim, N. C. Lee, C. T. Ko, H. Yang, Y. H. Chen, M. Tao, J. Lo, and R. S. W. Lee, "Fan-out wafer-level packaging for Heterogenous Integration", IEEE Trans. Compon. Packag. Manuf. Technol., 8(9), 1544 (2018).
- C. T. Ko, and K. N. Chen, "Low Temperature Bonding Technology for 3D Integration", Microelectron. Reliab., 52(2), 302 (2012).
- C. S. Tan, "Wafer Level 3-D ICs Process Technology", pp.1-11, Springer Science & Business Media, Springer (2009).
- P. Morrow, M. J. Kobrinsky, S. Ramanathan, C. M. Park, M. Harmes, V. Ramachandrarao, H. Mog Park, G. Kloster, S. List, and S. Kim, "Wafer level 3D Interconnects via Cu Bonding", Proc. Advanced Metallization Conference, San Diego, CA, USA, 125 (2004).
- S. E. Kim, and S. D. Kim, "Wafer level Cu-Cu Direct Bonding for 3D Integration", Microelectron. Eng., 137(1), 158 (2015).
- S. Kang, J. Lee, E. Kim, N. Lim, S. Kim, S. Kim, and S. E. Kim, "Fabrication and Challenges of Cu-to-Cu Wafer Bonding", J. Microelectron. Packag. Soc., 19(2), 29 (2012).
- T. H. Kim, M. M. R. Howladar, T. Itoh, and T. Suga, "Room Temperature Cu-Cu Direct Bonding using Surface Activated Bonding Method", J. Vac. Sci. Technol. A, 21(2), 449 (2003).
- W. Yang, H. Shintani, M. Akaike, and T. Suga, "Low Temperature Cu-Cu Direct Bonding using Formic Acid Vapor Pre-treatment", Proc. IEEE Electronic Components and Technology Conference (ECTC), Lake Buena Vista, FL, USA, May (2011).
- H. J. Ju, Y. H. Lee, S. S. Nho, E. H. Choi, S. K. Rha, and Y. S. Lee "Surface Cleaning Method for Elimination of Cu-oxide Layer Formed on Cu Film", Proc. 18th International Symposium on the Physical and Failure Analysis of Integrated Circuits (IPFA), Incheon, Korea (2011).
- H. Ju, Y. H. Lee, Y. S. Lee, and S. K. Rha, "Surface Pre-treatments for Remove of Native Cu Oxide Layer", J. Surf. Anal., 17(3), 287 (2011).
- D. F. Lim, J. Wei, K. C. Leong, and C. S. Tan, "Cu Passivation for Enhanced Low Temperature (300°C) Bonding in 3D Integration", Microelectron. Eng., 106, 144 (2013).
- A. K. Panigrahi, T. Ghosh, S. Vanjari, and S. 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 (2017).
- H. Park, and S. E. Kim, "Structural Characteristics of Ar-N<sub>2</sub> Plasma Treatment on Cu Surface(in kor.)", J. Microelectron. Packag. Soc., 25(4), 75 (2018).
- M. Okada, L. Vattuone, K. Moritani, L. Savio, Y. Teraoka, T. Kasai, and M. Rocca, "X-ray Photoemission Study of the Temperature-dependent CuO Formation on Cu(410) using an Energetic O<sub>2</sub> Molecular Beam", Phys. Rev. B., 75(23), 233413 (2007).
- C. Biesinger, "Advanced Analysis of Copper X-ray Photoelectron Spectra", Surf. Interface Anal., 49(9), 1325 (2017).
- A. Miura, T. Takei, and N. Kumada, "Synthesis of Cu<sub>3</sub>N from CuO and NaNH<sub>2</sub>", J. Asian Ceram. Soc., 2(40), 326 (2014).
- CasaXPS from <http://www.casaxps.com>
- G. H. Yue, P. X. Yan, J. Z. Liu, M. X. Wang, M. Li, and X. M. Yuan, "Copper Nitride Thin Film Prepared by Reactive Radio-frequency Magnetron Sputtering", J. Appl. Phys., 98, 103506 (2005).
- J. Blucher, K. Bang, and B. C. Giessen, "Preparation of the Metastable Interstitial Copper Nitride, Cu<sub>4</sub>N, by d.c. plasma ion nitriding", Mater. Sci. Eng. A., 117, L1 (1989).
- F. Guto, A. Simon, J. Jürgen Köhler, and R. K. Kremer, "Li-Cu Exchange in Intercalated Cu<sub>3</sub>N - With a Remark on Cu<sub>4</sub>N", Angew. Chem. Int. Ed., 43(15), 2032 (2004).