

## DLI 방법에 의한 TiN 기판상의 구리 화학증착 특성

Growth Behavior of MOCVD-Cu on TiN Substrates  
Using Direct Liquid Injection Method

Chi-Hoon Jun, Youn Tae Kim, Jong Tae Baek, Dai-Ryong Kim,\* and Hyung Joun Yoo

Semiconductor Division, ETRI, Yusong P.O.Box 106, Taejeon 305-600, KOREA

\*Dept. of Metallurgical Engineering, Kyungpook National University, Taegu 702-701, KOREA

(hfac)Cu(VTMS)-Ar계를 이용하여 반응성 스퍼터링법(PVD) 및 급속열처리법(RTP)에 의해 제작한 두 종류의 TiN 기판상에서의 구리 유기금속 화학증착 특성을 고찰하였다. 특히, 온벽형(warm-wall) MOCVD 장치에서 증착조건과 기판종류에 따른 증착속도, 미세구조, 비저항 등의 특성분석을 통해 각 기판상에서의 화학증착 거동과 비저항 변화에 미치는 영향을 연구하였다. 본 연구에서는 원료용기의 상온유지에 의해 전구체의 열화를 방지할 수 있고 정확한 유량제어가 가능한 DLI(Direct Liquid Injection) 시스템(Fig. 1)으로 구리원을 반응로에 도입하였다.

Fig. 2는 반응로 압력 0.6 Torr, 증착온도 200°C, 기화기(vaporizer) 온도 60°C에서 운반기체 유량에 따른 증착속도 변화이다. Ar 50 sccm 이상에서 증착속도가 물질전달에, 200 sccm 이후에는 표면반응에 지배적이었다. Fig. 3은 반응로 압력에 따른 증착속도 변화로서 0.8-1.0 Torr에서 최대값을 보인 후 급감되는데, 이는 반응로 압력의 증가와 함께 구리원의 도입유량이 감소되는 현상에 기인하는 것으로 일정 압력 이상이 되면 기화기로부터 반응로까지의 구리원의 수송율(pick-up rate)에 의해 증착속도가 결정됨을 의미한다. Fig. 4는 증착온도와 증착속도의 Arrhenius plot으로 약 225°C 부근을 경계로 율속영역의 천이가 뚜렷하게 관찰되었다. 표면반응 지배영역의 겉보기 활성화에너지는 12.7~14.1 kcal/mol로 (hfac)Cu(VTMS) 경우의 5~13 kcal/mol에 비해 높은 값을 보였고, 175°C 이상에서는 전자촉매 반응성이 큰 RTP-TiN상이 증착초기 구리 핵생성을 위한 잠복기간이 PVD-TiN상보다 짧으므로 증착속도가 미소하게 높게 나타나고 있다. 물질전달 지배영역에서는 증착속도가 감소되는데, 증착층의 미세조직에서 입자생성이 발견되지 않으므로 기판표면으로부터 흡착종들의 열적인 탈착이 원인으로 사료된다.

Fig. 5는 증착온도에 따른 구리박막의 비저항 변화로서 박막두께 의존성을 최소화하기 위하여 증착시간은 155°C, 165°C에서 20 분, 이후의 온도에서는 10 분으로 고정하여 얻은 결과이다. RTP-TiN상 증착층이 PVD-TiN상보다 대체로 낮은 비저항값을 보이는 것은 증착초기에 RTP-TiN 모재상에서의 구리 핵생성확율이 보다 커서 조밀한 박막을 형성하기 때문으로 판단된다. 165°C에서 박막두께 1500 Å에 대해 5.4  $\mu\Omega$ -cm로 가장 낮은 비저항을 얻을 수 있었으며 이 온도 범위에서 벗어날수록 비저항은 증가되었다. 비저항 거동이 3 개의 영역으로 구분되어 나타나는 것은 박막의 미세구조 변화가 직접적인 영향을 미치는 것으로 사료된다. 표면반응 영역 I에서는 구리입자들이 치밀하고 평탄한 박막을 이루어 비저항이 낮으며, 물질전달 영역 II에서는 박막의 표면거칠기가 불량해짐에 따라 비저항이 급증하게 되고, 물질전달 영역 III에 이르러는 결정립의 조대화에 의해 비저항이 다시 감소하게 되는 것으로 추정된다.

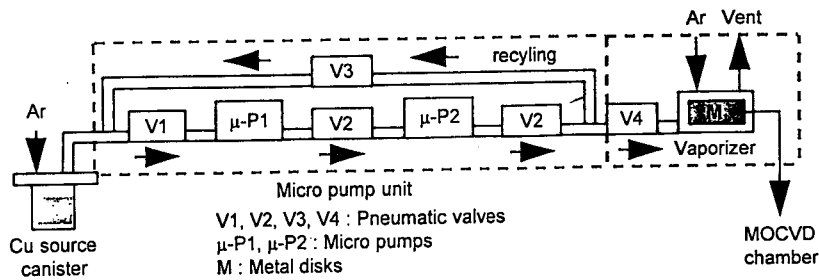


Fig. 1. Schematic diagram of direct liquid injection system.

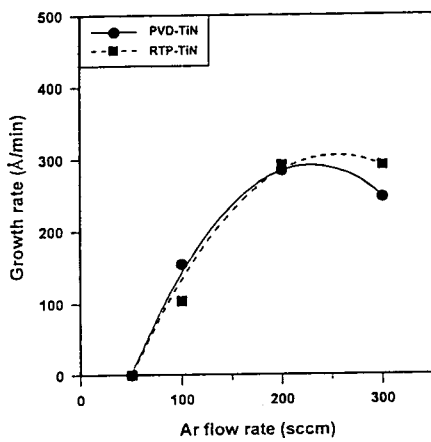


Fig. 2. Dependence of growth rate on Ar flow rate for copper films deposited at 0.6 Torr, 200°C, and 0.2 ccm (hfac)Cu(VTMOs) flow rate.

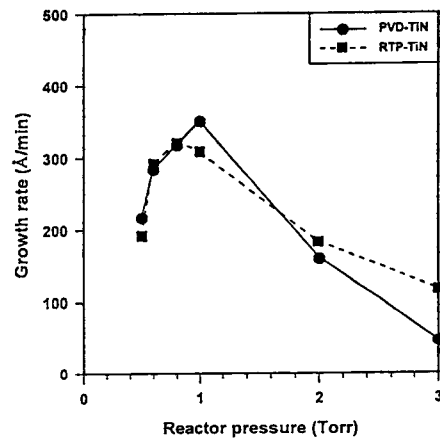


Fig. 3. Dependence of growth rate on total pressure for copper films deposited at 200°C, 0.2 ccm (hfac) Cu(VTMOs) flow rate, and 200 sccm Ar flow rate

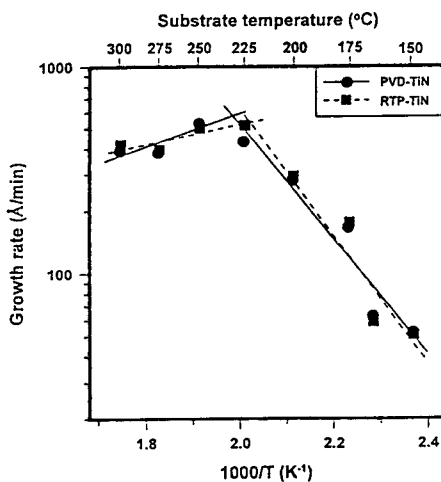


Fig. 4. Dependence of growth rate on substrate temperature for copper films deposited at 0.6 Torr, 0.2 ccm (hfac)Cu(VTMOs) flow rate, and 200 sccm Ar flow rate.

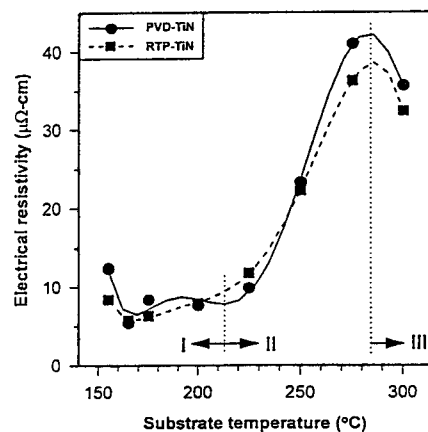


Fig. 5. Dependence of electrical resistivity on substrate temperature for copper films deposited at 0.6 Torr, 0.2 ccm (hfac)Cu(VTMOs) flow rate, and 200 sccm Ar flow rate.