

(hfac)Cu(DMB)를 이용한 Cu MOCVD에서 water vapor의 영향 (Chemical Vapor Deposition of Cu thin film from (hfac)Cu(DMB) and water vapor)

서울대학교 재료공학부 김 훈, 김현미, 김기범

서론

소자의 집적도가 증가함에 따라, 배선 폭의 감소와 길이의 증가에 따른 RC time delay, cross-talk, electro-migration 등의 문제로 인해 기존의 Al계열의 배선재료는 더 낮은 저항과 더 높은 electro-migration에 대한 저항성을 가진 재료인 Cu로 대체 되고 있다. Cu($1.7\mu\Omega\text{-cm}$)는 Al($2.7\mu\Omega\text{-cm}$)에 비해 낮은 비저항으로 신호 지연 효과가 감소되며, 높은 melting point(Cu: 1100°C versus Al-Cu: 600°C)와 높은 원자량으로 인해 electro-migration에 대한 저항성의 향상이 기대되어 차세대 배선 재료로 많은 연구가 진행중이다. 위의 장점을 지닌 반면 건식 에칭이 어려워 배선 형성시 dual-damascene 공정이 사용되고 있으며, 이러한 구조에서 Cu를 증착 해야 하기 때문에 conformal deposition이 가능한 CVD와 electroplating이 유망한 증착방법으로 대두되고 있다. 현재 electroplating은 높은 증착속도와 self-annealing 등의 장점으로 많이 연구되고 있으나 전착을 위한 seed layer가 필요하여 IMP PVD법으로 Cu를 증착하고 있다. 그러나 PVD의 나쁜 계단도포성으로 인해 복잡한 구조에도 좋은 계단도포성을 보이는 CVD 공정을 이용하여 500Å 이하의 두께에서 $3\mu\Omega\text{-cm}$ 이하의 비저항을 나타내는 seed layer의 형성이 요구되고 있다. 따라서 증착 초기 많은 핵 생성으로 얇은 두께에서 연속적인 박막형성이 필요하므로 water vapor와 같이 핵생성을 촉진(1)시키는 첨가제에 대한 연구가 필요하다. water vapor의 효과에 대한 연구는 주로 TiN기판에 대한 연구결과가 발표되었다. 그러나 실제 TaN이 TiN에 비해 더 뛰어난 Cu 확산방지막으로 알려져 있다(2). 따라서 TaN위에서의 CVD Cu 성장에 water vapor가 어떤 영향을 주는지에 대한 연구가 필요할 것이다.

실험방법

기판은 Reactive sputtering 법으로 증착한 TiN(1000Å), TaN(1000Å)으로 하였으며 Bubbler를 사용하여 액상 전구체를 반응기로 수송하였으며 Bubbler 온도는 30°C , 기판온도는 $140^\circ\text{C} \sim 220^\circ\text{C}$ 로 하였다. 전구체로는 나노테라 소재화학에서 개발한 Cu(hfac)(DMB)를 사용하였다. 물은 suction 방법으로 니들 벨브로 부분압을 조절하여 첨가량을 조절하였으며 그 양은 15mTorr로 하였다. 증착 압력은 gate valve를 조절하여 1.5Torr로 하였다. 분석은 SEM으로 morphology를 확인하였고, 4-point probe를 이용하여 면저항을 측정한후 α -step으로 두께를 측정하여 두 값을 곱하여 비저항을 구하였으며, 결정성은 XRD로 확인하였다. 박막 내부나 계면에서의 불순물은 AES로 확인하였다.

실험결과

Cu MOCVD에서 water vapor를 첨가한 결과, 초기 핵생성이 촉진되어 표면의 거칠기가 감소하였고, 저온구간에서는 증착속도가 증가하는 것으로 나타났다. 실험결과 Arrhenius plot은 기판에 관계없이 water vapor를 첨가하면 전 증착온도 구간에서 diffusion controlled regime으로 나타났으며 water vapor 첨가하지 않으면 190°C 이하에서부터 surface reaction controlled regime이 나타나는 것을 확인할 수 있었다. water vapor가 Cu MOCVD에 미치는 영향을 생각해보면, water vapor가 기판에서 H⁺와 OH⁻로 분해된 후 OH⁻는 기판에서 Cu 전구체의 흡착장소를 제공하여 표면에서의 Cu전구체의 밀도를 높여 핵생성 속도를 증가시킴으로 인해 표면의 거칠기를 감소시키는 것으로 생각되고, H⁺는 Cu(hfac)을 직접 환원시켜 저온에서도 높은 증착속도를 나타내어 전 온도 구간에서 Diffusion controlled regime으로 나타나게 하는 것으로 생각된다. 그리고 water vapor를 첨가할 때 TaN 기판과 TiN 기판에서의 증착온도에 따른 morphology의 차이가 생기는데 200°C 이상에서 TaN 기판에서는 저온에서와 같은 morphology를 나타내는 반면 TiN에서는 거칠기가 급격히 증가하는 것으로 나타났다. 그 이유에 대해 생각해보면 각 기판에서 OH가 어느 온도까지 안정하게 흡착되어있는지에 대한 차이로 생각할 수 있다. Ta-O가 Ti-O의 bonding energy보다 더 높아 더 높은 온도까지 표면에 OH가 존재하여 좋은 morphology를 유지하는 것으로 생각된다. 그러나 기판에 따른 정확한 OH의 탈착 온도에 대한 자료가 필요할 것이다. XRD분석결과 TiN 기판에서는 Cu의 (111)이 (200)에 비해 물을 첨가하면 9배까지 증가하나 TaN기판에서는 조건에 관계없이 random한 경향을 나타냈다. 그리고 AES로 박막 내부에는 어떤 불순물도 존재하지 않는 것을 확인하였다.

Reference

- (1) A. V. Gelatos et al. *Appl. Phys. Lett.* 63 (20) (1993) 2842.
- (2) K. H. Min et al. *J. Vac. Sci. & Tech.* B14(5) 3263-3296