

ICB seeding에 의한 CVD Cu 박막의 증착 및 특성 분석

윤경렬 · 최두진 · 김 석 · 김기환 · 고석근*

연세대학교 세라믹공학과

*한국과학기술연구원 세라믹스부

Copper Film Growth by Chemical Vapor Deposition : Influence of the Seeding Layer

Kyoung-Ryul Yoon, Doo-Jin Choi, Seok Kim, Ki-Hwan Kim and Seok-Keun Koh*

Dept. of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749

*Div. of Ceramics, Korea Institute of Science & Technology, Seoul 136-791

초 록 ICB 공정으로 선행 증착한 Cu seeding층이 이후의 CVD 공정으로 증착하는 최종의 Cu 박막의 기계적 전기적 특성에 미치는 영향을 고찰하였고, seeding을 하지 않은 CVD-Cu 박막과의 특성을 비교하였다. seeding층을 형성한 경우의 CVD-Cu 박막에 있어서 증착 속도가 증가하였으며, grain 크기의 균일성도 향상되는 경향을 보였다. 증착된 Cu 박막은 seeding에 무관하게 모두 FCC 우선배향인 (111)의 결정배향을 나타냈으며, seeding 위에 성장된 박막의 경우 $I_{(111)}/I_{(200)}$ 비가 향상되었다. 180°C의 동일 조건하에서 증착하는 경우 40Å seeding층 위에 성장한 박막의 전기비저항이 $2.42\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 로 낮은 값을 나타내었으며, 130Å seeding 경우는 오히려 전기비저항이 증가하는 경향을 나타내었다. Cu 박막의 접착력은 seeding층의 두께가 0Å에서 130Å으로 증가함에 따라 21N에서 27N으로 향상되었다.

Abstract Cu films were deposited by chemical vapor deposition on the as-received substrates (TiN/Si) and three kinds of Cu-seeded substrates (Cu/TiN/Si) which had the seeding layer in the thickness of 5 Å, 40 Å and 130 Å coated by ICB(Ionized Cluster Beam) method. The effect of Cu seeding layers on the growth rate, crystallinity, grain size uniformity and film adhesion strength of final CVD-Cu films was investigated by scanning electron microscopy(SEM), X-ray diffractometry and scratch test.

The growth rate was found to increase somewhat in the case of ICB-seeding. The XRD patterns of the Cu films on the as-received substrate and ICB Cu-seeded substrates exhibited the diffraction peaks corresponding to FCC phase, but the peak intensity ratio ($I_{(111)}/I_{(200)}$) of Cu films deposited on the ICB Cu-seeded substrates increased compared with that of Cu films on the as-received substrate. The resistivity of final Cu film on 40 Å seeded substrate was observed as the lowest value, $2.42\mu\Omega \cdot \text{cm}$ compared with other Cu films. In adhesion test, as the seeding thickness increased from zero to 130 Å, the adhesion strength increased from 21N to 27N.

1. 서 론

반도체 소자 제조에 있어, 금속 공정(Metalization)은 gate, interconnection, 그리고 contact에 응용되는 중요한 공정이다. 현재 고집적 반도체 소자(VLSI : Very Large Scale Integrated circuit) 제조 공정에 있어서 금속 배선막 형성 재료로서는 공정의 용이성때문에

Al, Al-합금, 다결정 실리콘 등이 사용되고 있다. 그러나, 반도체 소자가 차세대 초 고집적 소자(ULSI-Ultra Large Scale Integrated circuit)급으로 개발되려면 소자간의 필요한 금속 배선의 길이는 증가하는 반면 금속 배선의 선폴은 축소되고, 따라서 작은 단면적을 통한 극히 큰 전류 밀도의 이동과 세선화된 금속 배선간의 충전 절연막 축소 등으로 인한 RC time

delay 문제¹⁾ 및 금속 배선의 신뢰성 문제가 대두되고 있다. 이에 대한 요구를 개선하기 위해 금속 배선은 낮은 저항값과 높은 electromigration 저항성의 특성을 가져야 하는데 이러한 배경하에서 최근 Cu 박막의 공정 기술 개발 연구의 필요성이 크게 부각되고 있다¹⁻⁵⁾.

Al 배선막을 대체할 수 있는 잠재력이 가장 높은 재료인 Cu 박막은 Al 및 Al-base 합금의 비저항치인 $3\sim 3.5\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 에 비해 낮은 $1.67\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 의 비저항치를 가질 뿐만 아니라 electromigration 저항성이 우수하며, 두께가 현재보다 더 얇게 배선되더라도 소자의 동작 속도는 낮추지 않고 신뢰성을 유지할 수 있다. Cu 박막의 제조 방법으로는 evaporation, sputtering, electroless deposition⁶⁾, ICB^{7,8)}, CVD 등의 방법들이 연구되고 있는데 특히 CVD 공정⁹⁻¹¹⁾을 이용한 Cu 박막의 제조는 기존의 PVD 공정과는 달리 기판 표면의 증착 및 원자이동이 유발되므로 step coverage가 우수한 특성을 지니며, 저온 공정으로 불순물의 혼입이 작고, 공정의 용이성 때문에 가격이 저렴하다는 장점을 지니고 있어서, 차세대 초 고집적회로의 신뢰성에 대처할 가장 유리한 제조 방법으로 평가된다. 그러나, Cu가 상기한 장점에도 불구하고 응용이 지연되는 이유로는 i) Cu의 산화 성향, ii) Cu의 기판으로의 확산 문제, iii) 전식 식각의 어려움, iv) 접착성 등의 문제점을 지니고 있기 때문이다^{1,12,13)}. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 공정 기술 및 후처리 과정의 연구를 통한 응용 연구가 세계적으로 집중되고 있다.

이러한 연구중에서 최근에는 Cu CVD 이전에 금속 seeding층을 선행 증착후 이 금속층을 활성화층으로 이용하여 이후의 공정으로 최종의 Cu 배선을 제작하는 연구가 새롭게 대두되고 있다¹⁴⁻¹⁷⁾. Lecohier et al에 의하면 이런 금속 seeding은 소자 제작에 있어서 선택적 증착과 동시에 공정 단계를 간소화하며 증착 속도의 향상을 도모할 수 있다는 여러 가지 장점을 지닌다고 주장하고 있다. 또한, 일반적인 Cu CVD 공정에 있어서 초기의 핵 생성을 위해 요구되는 incubation 시간은^{14,18)} 이러한 금속 seeding에 의해 감소시킬 수 있으며, 이로 인한 동일 시간 하에서의 증착된 박막의 두께 증가를 얻을 수 있다고 보고했다. 위의 효과 이

외에도 seeding층의 두께가 변화함에 따라 seeding층 내의 핵의 크기와 구조가 변화하며 이로 인하여 초기의 incubation 시간이 변화할 수 있으며 이후의 증착 속도에도 영향을 미친다고 보고한 바 있다.

금속 seeding 물질로 주목받는 것으로는 Pt, W, Ta, Al, Pd 등이 있는데 이런 물질들이 사용되는 이유로는 소자 제작에 있어서 사용되는 dielectric SiO_2 와 동일 조건하에서 선택적 증착 특성을 지니고 있기 때문이다. 이중에서 Pt는 다른 금속 물질에 비해서 i) 자연 산화막 형성이 없으며, ii) 촉매 활성도가 크기 때문에 seeding 물질로 특히 주목받고 있다¹⁴⁾.

본 연구에서는 CVD 공정을 통한 Cu 박막의 증착시 초기의 핵 생성 시간을 감소시킴으로써 박막의 증착 속도를 향상시킬 수 있으며 실제적 응용에 있어서 문제점으로 대두되는 TiN 층으로의 접착성을 향상시키기 위해 CVD Cu 박막을 증착하기 이전에 활성화층으로 seeding층을 선행적으로 형성시켰다. 본 실험에서 제조한 seeding층은 격자 부정합 문제를 최소화하기 위하여 CVD 공정에 의해 증착되는 Cu 박막과 동일 물질인 Cu를 사용하여 선행 증착하였다. seeding층의 형성 방법은, PVD 공정으로서 기판에 관계없이 우수한 접착성을 나타내는 ICB 공정^{7,8)}을 사용하였으며, 미리 선행된 seeding층 위에 이후의 CVD 공정에 의한 Cu 박막을 제조하여 얻어진 최종 Cu 박막의 결정성, 미세 구조, 전기적 특성 등의 물성을 분석하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용한 wafer는 4° off to (100) p-type Si wafer에 sputtering 방법으로 TiN층을 약 1000\AA 증착시킨 wafer로서 $1\times 1\text{cm}^2$ 크기로 절단하여서 ICB 공정 이전에 pre-cleaning 작업으로 acetone과 methanol에서 각각 5분씩 ultrasonic으로 세정하여 표면에 잔류하는 유기물을 제거시킨 후 N_2 로 건조시키고, ICB chamber에 장착하여 seeding층을 증착하였다. 선행 공정인 ICB seeding 공정 조건은 Table 1에 나타내었다. ICB 공정에 의한 seeding층의 제작은 두께에 의한 최종 Cu 박막의 물성 변화를 관찰하기 위하여 각각 5\AA , 40\AA , 130\AA 으로 제작하였다. ICB seeding층을 형

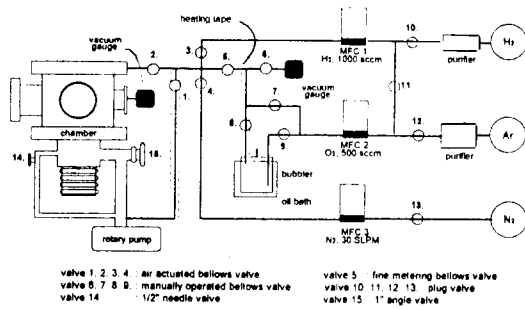


Fig. 1. Schematic diagram of thermal LPMOCVD system for Cu.

Table 1. The ICB seeding condition

Processing Condition	
acceleration potential	3KV
crucible bombardment	1000V, 0.35A
crucible filament	24V, 19.5A
chamber pressure	$4.1 \times 10^{-4} \sim 2.4 \times 10^{-4}$ Torr
source material	Cu 99.99%

Table 2. Cu-MOCVD processing condition

Processing Condition	
deposition temp.	130~270°C
chamber pressure	0.500Torr
bubbler temp.	45°C
bubbler pressure	60~90Torr
gas line temp.	60°C
gas flow rate	H ₂ , 200sccm

성한 각각의 시편들은 이후의 세정 작업 없이 바로 CVD 공정을 실시하였으며, 비교 물성을 관찰하기 위해 사용한 as-received TiN/Si 시편은 ICB 공정과 동일한 세정 작업을 통하여 이후의 CVD 공정을 실시하였고, seeding층을 형성한 시편과 함께 동일 증착 조건하에서 최종으로 목적하는 Cu 박막을 제조하였다. 본 실험에서 사용한 chamber의 개략도를 Fig. 1에 나타내었으며, CVD 실험조건은 Table 2에 나타내었다.

증착층의 특성분석 방법으로는 surface profilometer와 4-point probe를 이용하여 Cu 박막의 두께와 비저항을 측정하였고, 증착된 Cu 박막의 표면 및 단면 형상은 SEM(Scanning Electron Microscopy, HITACHI, S-2000, JAPAN)을 이용하여 관찰하였다. 증착된 Cu

박막의 구조 분석을 위해 XRD(X-ray diffraction, Rigaku)를 사용하였으며 이때 X-ray source는 Cu K_α선이었고, 2θ 는 $30^\circ \sim 60^\circ$ 의 범위에서 측정하였으며, scanning rate는 $4^\circ/\text{min}$ 이었다. TiN 기판과 증착된 Cu 박막의 접착력 측정은 CSEM Revetest scratch adhesion test법으로서 측정 장비는 Rockwell C hardness tester이고, 측정 조건은 하중 속도를 100N/min, 그리고 scratch 속도를 10mm/min으로 하였다. 접착력의 크기를 나타내는 임계 하중(critical load) 값은 optical microscopy로 관찰하여 scratch channel내에 나타나는 물결 무늬의 시작점을 찾아 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 본 실험 조건하에서 ICB 공정으로 Cu seeding층을 갖는 Cu/TiN/Si 시편과 ICB 공정을 거치지 않은 TiN/Si 시편 위에 CVD 공정으로 증착한 Cu 박막의 증착 온도에 따른 증착 속도의 변화를 나타낸 것이다. 일반적인 (hfac)Cu(VTMS)의 증착 속도와 증착 온도의 관계는 200°C 전후에서 mass-transfer controlled 영역과 surface-reaction controlled 영역이 전이하는 것으로 보고되고 있으며^{6,19)}, 본 실험에서 얻어진 결과 또한 문헌과 유사한 200°C 전후에서 증착 기구의 전이가 이루어지고 있다. Fig. 2에 의하면 동일 온도하에서 시편의 종류에 따른 Cu 박막의 증착 속도는 as-received TiN 시편에 비해 ICB 공정으로 seeding층을 형성시킨 시편의 경우가 증가함을 관찰할 수 있었다. 이것은 ICB 공정으로 형성시킨 Cu 핵들이 CVD 반응 초기에 있어서 핵 생성에 요구되는 incubation 시간을^{14,18)} 감소시킴으로서 seeding층을 형성시키지 않은 기판에 비해 증착 속도의 증가를 가져올 수 있는 것으로 사료된다. Fig. 2에서 seeding층의 두께에 따른 CVD Cu 박막의 증착 속도는 130Å, 40Å, 5Å seeding을 갖는 시편 순으로 다소 향상됨을 관찰할 수 있었다. Lecohier¹⁷⁾에 의하면 seeding층의 두께가 얇은 경우 seeding층내에 존재하는 핵의 퍼짐 정도가 커짐으로 인해 seeding층 내의 핵이 갖는 촉매 작용의 활성화 정도를 증가시켜 최종에 얻어지는 박막의 증착 속도를 증가시킬 수 있는 것으로 보고하고 있으며, 본 실험에서도 seeding층이 is-

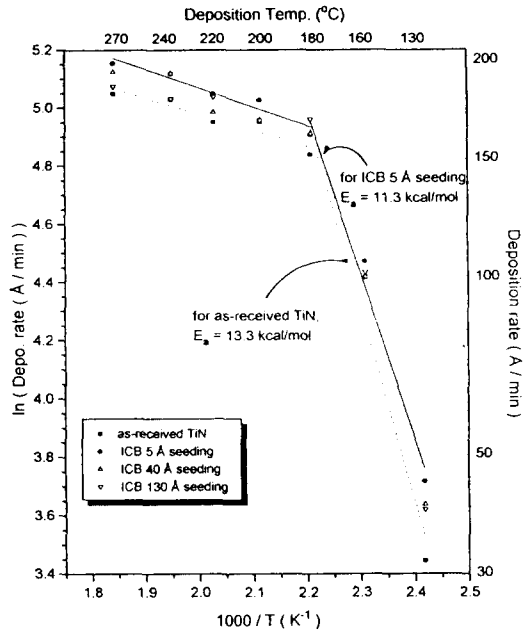


Fig. 2. The Arrhenius plot of Cu deposition rate on as-received TiN, Cu 5 Å seeded TiN, Cu 40 Å seeded TiN and Cu 130 Å seeded TiN.

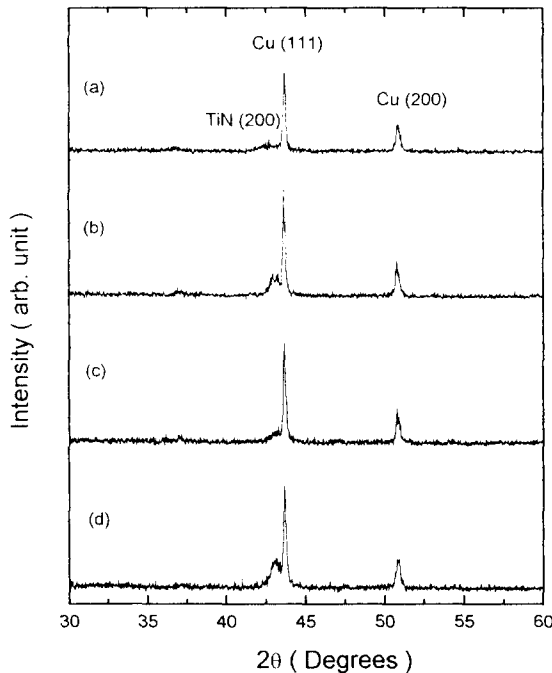


Fig. 3. XRD patterns of Cu films deposited on (a) as-received TiN, (b) Cu 5 Å seeded TiN, (c) Cu 40 Å seeded TiN and (d) Cu 130 Å seeded TiN.

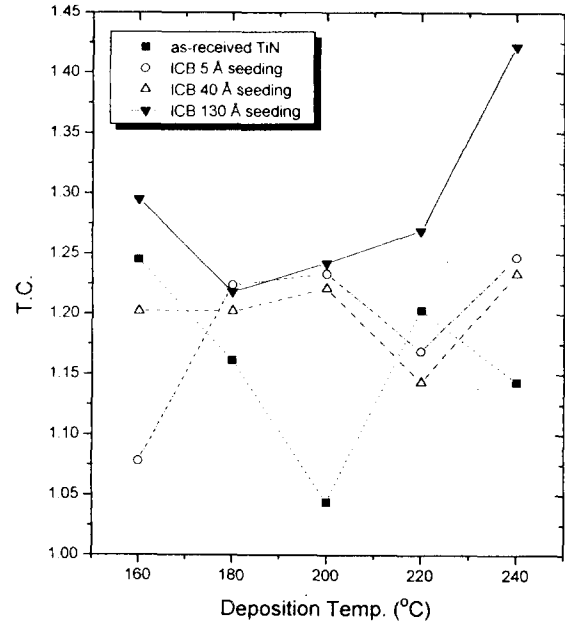


Fig. 4. Variation of texture coefficients of Cu (111) and (200) planes of CVD-Cu films as functions of the deposition temperature and the thickness of Cu seeding layer.

land 형태로 존재하는 5 Å의 seeding층 위에 증착하는 경우가 연속적 막으로 존재하는 130 Å의 seeding층 위로 증착하는 경우에 비해 높은 촉매 활성화 작용으로 인하여 증착 속도가 증가함을 관찰할 수 있었다. 문헌에 의하면 surface-reaction controlled 영역에서의 활성화에너지는 약 10kcal/mol로 보고되고 있으며^{6,19)}, 본 실험을 통하여 얻어진 surface-reaction controlled 영역에서의 활성화에너지는 seeding층을 갖지 않는 시편의 경우 13.3kcal/mol, 5 Å, 40 Å, 130 Å의 seeding층을 갖는 경우는 11.3kcal/mol, 12.1kcal/mol, 12.7kcal/mol로서 문헌에 보고되는 값들과 유사한 값을 나타내었다.

Fig. 3은 200 °C의 증착 조건하에서 ICB-seeding 기판과 as-received TiN 기판위에 20분간 증착한 3000 Å 두께의 Cu 박막의 XRD (X-ray diffraction) 결과이다. Fig. 3에 의하면 증착한 Cu 박막들의 XRD 패턴은 seeding의 유무에 무관하게 Cu의 (111)면과 (200)면이 우선 성장 배향으로 나타났다. 문헌을 통한 CVD 공정에 의해 증착된 Cu 박막의 우선 배향은 (111)과 (200)면으로 성장하는 것으로

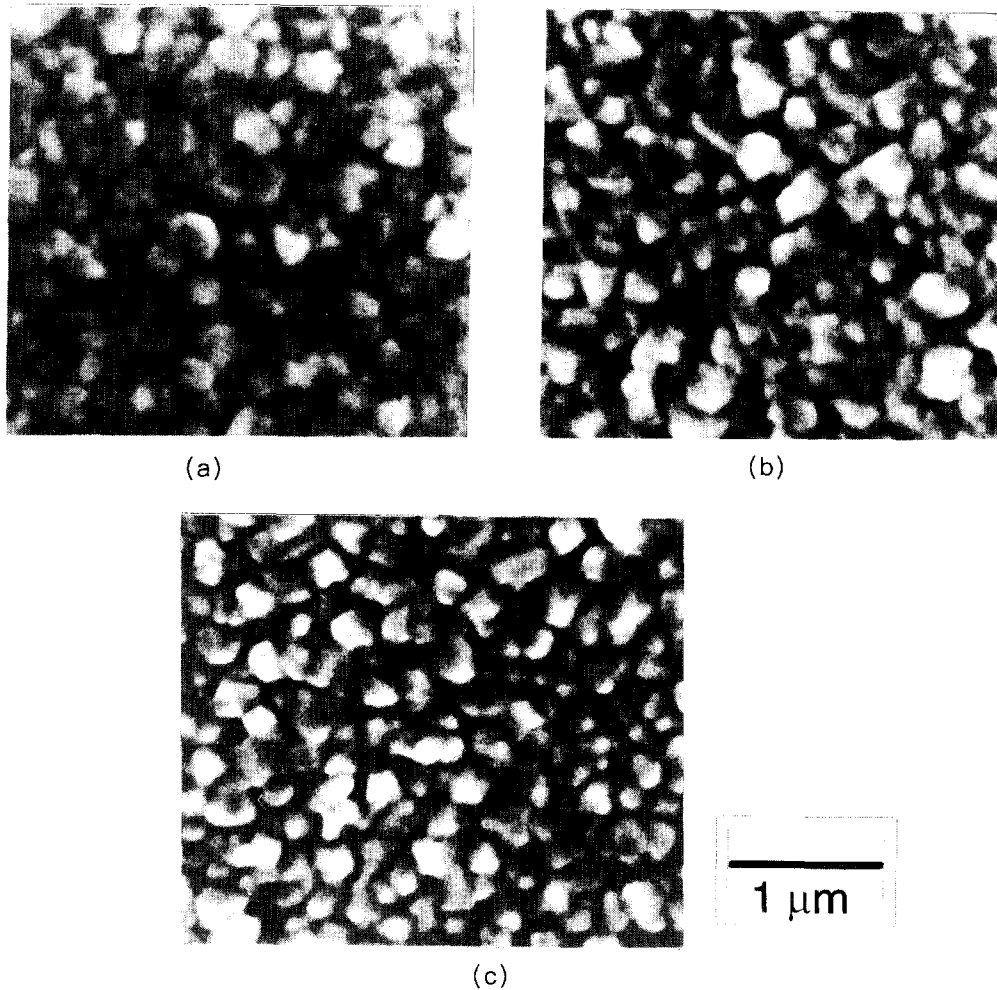


Fig. 5. SEM micrographs of Cu films on (a) as-received TiN, (b) Cu 40 Å seeded TiN, (c) Cu 130 Å seeded TiN.

보고되고 있으며, 본 실험에서 얻어진 결과, 역시 문헌과 일치하는 (111)과 (200)의 우선 배향성을 보이고 있다^{4,11)}.

Fig. 4는 본 실험 조건하에서 증착한 Cu 박막의 XRD 결과를 이용하여 Cu의 (111)면의 texture coefficient를 증착 온도에 따라 나타낸 것이다. Fig. 4에 의하면 180°C~200°C의 온도 범위에서 seeding층 위에 증착된 Cu 박막의 경우가 as-received TiN 기판위에 증착된 Cu 박막에 비해 (111) 배향성이 높은 값으로 나타났으며, 특히 200°C의 경우 Cu 박막의 (111)면의 texture coefficient 값은 as-received TiN 기판의 경우 1.044인 반면 130Å seeding의 경우는 1.242의 값으로 다른 증착 온도에 비하여 Cu의 (111) 배향성이 높게 나타났

다. 문헌에 의하면 ICB 공정으로 증착한 Cu 박막의 XRD 패턴은 $I_{(111)}/I_{(200)}$ 의 비가 다른 여러 증착법에 비하여 큰 값을 가지는 것으로 보고되고 있으며²⁰⁾, 본 실험에서 130Å seeding층 위에 증착된 Cu 박막의 $I_{(111)}/I_{(200)}$ 비가 as-received TiN 위에 증착된 Cu 박막에 비해 크게 나타난 결과는 이러한 ICB seeding층의 배향성이 최종 CVD Cu 박막의 (111) 배향성에 영향을 미친 것으로 사료된다.

Fig. 5는 증착 온도 180°C에서 증착한 Cu 박막들의 SEM(Scanning Electron Microscopy) 미세 구조이다. (a)는 as-received TiN 기판위로 증착된 Cu 박막이며, (b)와 (c)는 ICB 공정으로 각각 40Å, 130Å 씩 seeding한 기판위에 증착된 Cu 박막의 미세 구조를 나타낸

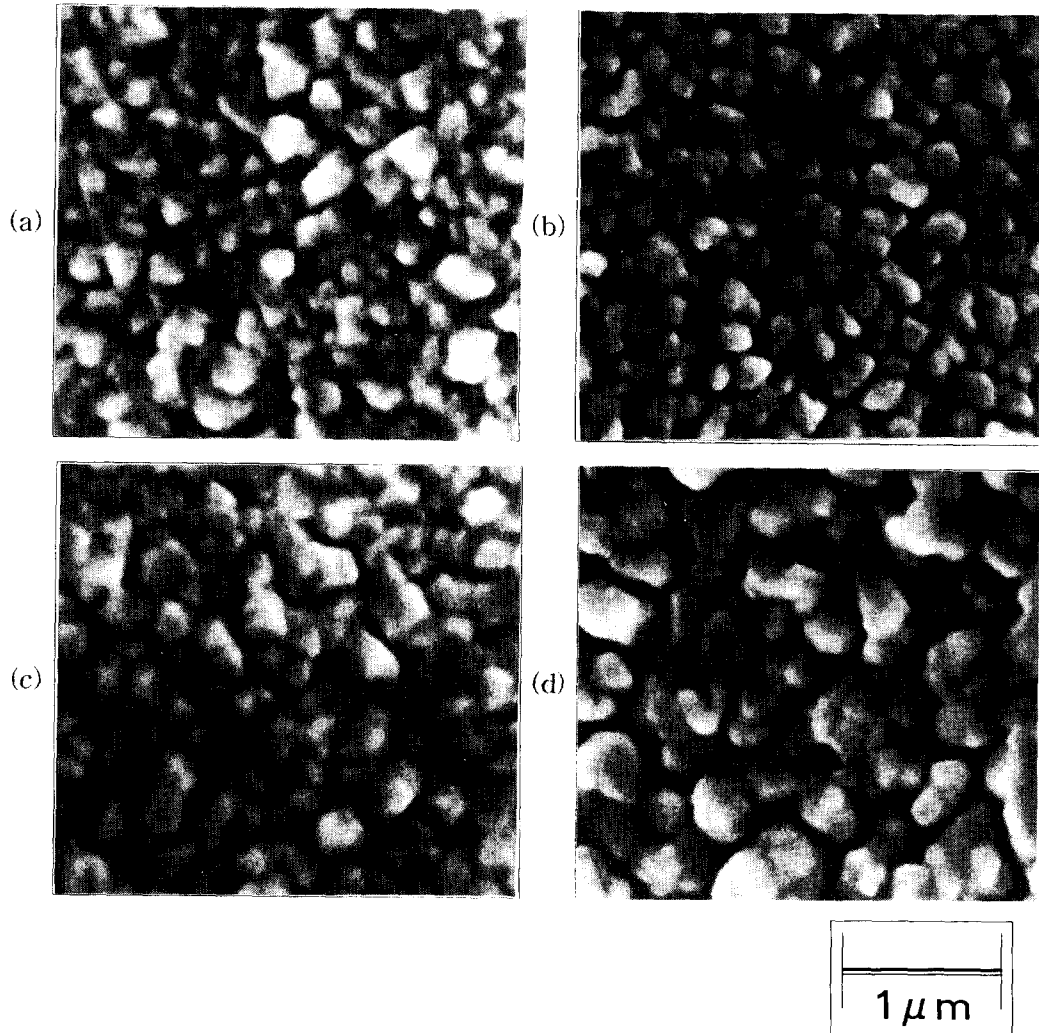


Fig. 6. SEM micrographs of Cu films deposited on Cu 40 Å seeded TiN.

The deposition temperatures were (a) 180 °C, (b) 200 °C, (c) 220 °C, and (d) 240 °C.

것이다.

Fig. 6은 40 Å의 seeding층을 갖는 기판에 증착 온도를 180 °C, 200 °C, 220 °C, 240 °C로 변화시켜 증착한 Cu 박막의 SEM 표면 형상이며, Fig. 7은 앞의 Fig. 5와 Fig. 6의 SEM 사진을 통하여 증착 온도에 따른 grain들의 평균 크기를 계산하여 나타낸 것이다. 여기서 사용한 grain의 평균 크기 계산 방법은 SEM 사진 위에서 무작위로 추출한 단위 길이안에 존재하는 grain의 숫자를 단위 길이로 나누어 계산하였다.

Fig. 5에 의하면 Fig. 7의 계산에서도 알 수 있듯이 ICB-seeding을 한 (b), (c)의 경우가 seeding층을 갖지 않는 (a)에 비해 보다 큰

grain을 형성함을 관찰할 수 있었다. Fig. 5에 의하면 증착 온도 180 °C에서의 평균 grain 크기는 as-received TiN, 40 Å seeding, 130 Å seeding의 시편에 대해 각각 2300 Å, 2700 Å, 2800 Å으로, 그 편차는 10.6%, 8.2%, 4.6%로 나타났으며, 이것은 CVD 공정 이전에 ICB 공정으로 형성시킨 Cu 핵들이 이후의 CVD 공정에서 nucleation site로 작용하여 CVD 증착 초기의 incubation time^{14,15)}을 감소시키고, 따라서 seeding을 하지 않은 경우에 비해 상대적으로 더 오랜 시간동안 핵 성장이 이루어지므로, 최종의 박막에 있어서는 seeding을 한 (b)와 (c)의 grain들이 seeding을 하지 않은 (a)에 비해 보다 큰 grain을 형성하였을 것으로 추정

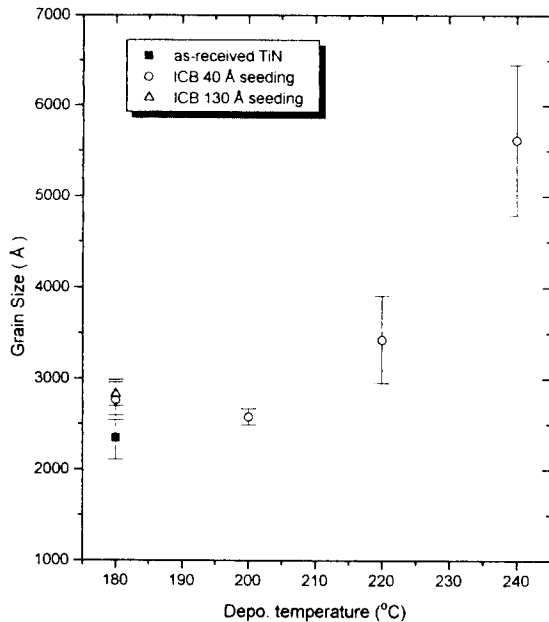


Fig. 7. Grain size of the Cu films as a function of the deposition temperature and the thickness of Cu seeding layer.

된다. Fig. 5에서 의하면 ICB seeding을 한 (b), (c)의 경우가 asreceived TiN 위로 증착된 Cu 박막에 비해 보다 균일한 Cu grain이 형성됨을 알 수 있었는데, 이것은 문헌에 보고되고 있는 바와 같이 ICB 증착법에 의해 seeding되어 증착된 박막의 경우 일반의 CVD 증착 방법만에 의해 증착된 경우에 비해 균일한 밀도의 nucleation site 형성에 의해 균일한 크기의 grain을 갖는 박막을 얻을 수 있다는 특성에 기인하는 것으로 사료된다^{7,8)}. Fig. 5의 (b)와 (c)에 의하면 seeding층의 두께를 island 형태의 seeding(40 Å)에서 연속적인 막 형태의 seeding(130 Å)으로 증가시키는 경우, grain의 균일성이 향상되는 반면 grain 사이에 존재하는 discontinuous path가 다소 증가하여 접촉이 불량해짐을 알 수 있었다.

Fig. 6에 의하면 증착 온도 및 증착 속도의 증가에 따라 Cu 박막의 grain 크기가 점차적으로 증가함을 알 수 있었으며, 앞서 Fig. 2에서 언급한 바와 같이 mass-transfer controlled 영역에 해당하는 220°C, 240°C에서 증착한 Cu 박막의 경우 수천 Å의 크기를 갖는 과대 grain들이 생성됨을 알 수 있었다. 그러나, 200°C 부근에서는 180°C에 비해 오히려 평균 grain 크

기가 감소하는 전이 영역이 관찰되었는데 이것은 이 온도 영역에서는 표면 형상에 의한 전이가 grain 크기의 감소를 유발시키기 때문으로 추정된다¹⁹⁾.

Fig. 8은 증착 조건을 증착 온도 180°C로 하여 ICB-seeding 기판과 as-received TiN 기판 위에 증착한 Cu 박막의 adhesion test 결과를 광학 현미경으로 관찰한 것이다. Cu 박막 제조의 문제점 중의 하나로 지적되는 접착력은 Cu가 Si으로의 확산방지층인 TiN으로의 불량한 접착력으로 인해 대두된다. 증착층의 접착력은 증착층 자체의 특성뿐 아니라 기판과 증착층간의 계면 특성이 접착력의 크기에 영향을 미치며 이러한 계면 특성을 좌우하는 인자로서는 기판의 조도, 세척 정도 및 증착 반응 전에 chamber내에 존재하는 불순물 등이 있다^{10,21)}. 본 실험에서는 기판의 종류에 무관하게 우수한 접착력을 가지는 ICB 공정^{7,8)}으로 CVD 공정에 이전에 Cu seeding층을 형성시키 이후의 CVD 공정으로 형성되는 최종적인 Cu 박막의 접착력을 향상시키고자 하였다. 일반적으로 접착력 측정시 증착된 박막의 두께 영향을 배제할 수 있는 박막의 두께를 1000 Å 이상으로 볼 때, 본 실험에서는 2000 Å 이상의 두께를 가지는 박막을 제조하여 접착력을 측정하였다. Fig. 8에 의하면 각각의 기판위에 성장한 Cu 박막의 파괴시 임계 하중값은 as-received TiN의 경우 21N, 40 Å seeding층을 갖는 기판의 경우 25N, 130 Å seeding을 갖는 기판의 경우 27N으로 나타났으며, 이로부터 기판에 무관하게 우수한 접착력을 나타내는 ICB 공정^{7,8)}으로 선행 증착한 Cu seeding층이 최종의 CVD Cu 박막의 접착력을 향상시킴을 알 수 있다. 그러나, 이러한 seeding층에 의한 접착력 증가에 대한 정확한 향상 기구는 밝혀지지 않았다.

Fig. 9는 증착 온도의 변화에 따라 증착된 Cu 박막의 전기 비저항값을 나타낸 것이다. 일반적으로 박막이 bulk 물질의 비저항에 비해 높은 값을 나타내는 것은 박막의 두께의 영향에 의한 표면 산란, bulk 물질에 비해 상대적으로 높은 불순물 함량비, grain간의 경계 영역에서의 산란 등의 영향에 기인한다²²⁾. 본 실험에서는 Cu 박막의 두께를 3000 Å으로 동일하게 제작하여 표면 산란 영향을 제외시켰

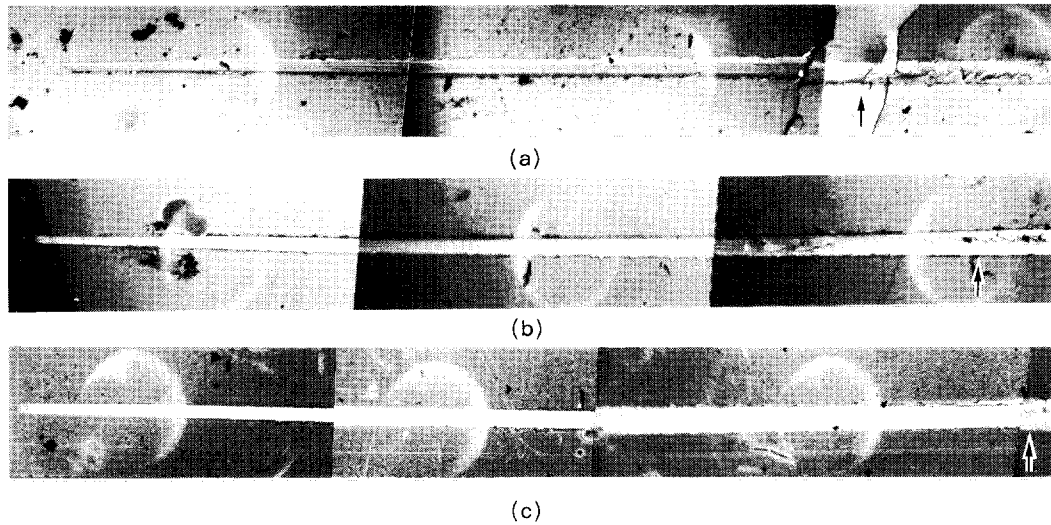


Fig. 8. Microscopic photographs of scratch channel at CVD-Cu films on (a) as-received TiN, (b) Cu 40 Å seeded TiN and (c) Cu 130 Å seeded TiN.

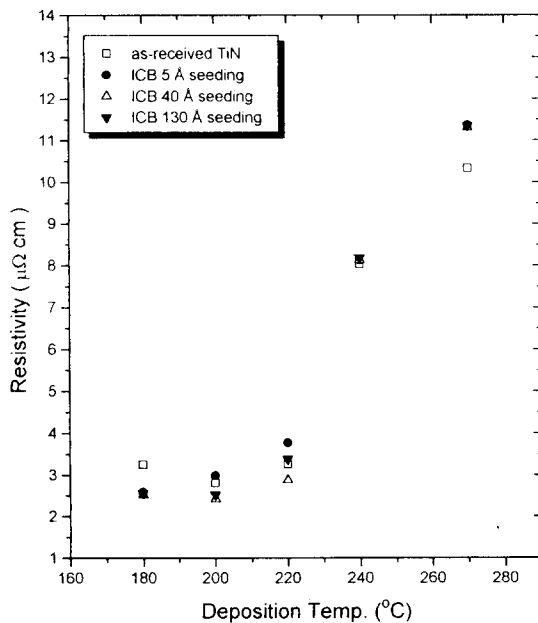


Fig. 9. Resistivity of Cu films as a function of the deposited temperature and the thickness of Cu seeding layer. (The thickness of Cu films is $3000 \text{ \AA} \pm 10\%$)

으며, Cu 1가 precursor인 (hfac)Cu(VTMS)를 사용하여 CVD 공정으로 증착한 Cu 박막의 경우 박막내 존재하는 불순물이 1% 미만의 극미량으로 보고하는 문헌에 기초하여^{4, 9, 15)} 불순물에 의한 산란 영향을 제외시킬 때, 본 실험

에서 증착한 최종의 Cu 박막의 비저항은 박막내의 grain 경계 영역에서의 산란 영향에 기인하는 것으로 고려할 수 있다. Fig. 9에 의하면 증착 온도가 180°C로부터 270°C로 증가함에 따라 증착된 Cu 박막의 비저항이 커지는 경향을 보이고 있는데, 이것은 일반적으로 알려진 바와 같이 증착 온도가 mass-transfer controlled 영역의 고온으로 증가함에 따라 grain 크기의 증가에도 불구하고 grain과 grain간의 연결이 불량해짐으로 grain 경계 영역에서 전자의 산란에 의한 것으로 사료된다. 최근에 발표된 문헌에 의하면 CVD 공정으로 증착한 Cu 박막내 grain의 aspect ratio(height to width)는 고온으로 갈수록 증가하는 것으로 보고되고 있다²³⁾. 본 실험에서의 증착 온도 증가에 따른 전기 비저항의 증가 원인 또한 문헌에 보고된 바와 같이 고온에서 나타나는 grain의 수평 방향에 대한 수직 방향으로의 빠른 성장이 grain간의 연결을 불량하게 만들어 전자의 grain 경계 영역에서의 산란을 증가시키기 때문으로 사료된다. Fig. 9에서 볼 때 증착 온도 200°C 경우 Cu 박막들의 비저항은 40Å의 seeding층을 갖는 경우가 $2.42 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 로 가장 낮은 저항치를 나타냈으며, 130Å의 seeding층을 갖는 경우와 as-received TiN의 경우는 각각 $2.53 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 와 $2.81 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 의 비저항값을 갖는 것으로 나타났다. 이것은 앞의 Fig. 5에

서 언급한 바와 같이 surface-reaction controlled 영역에서는 seeding층을 갖는 기판위에 증착한 박막의 경우가 seeding 공정을 하지 않은 박막의 경우에 비해 grain 크기의 증가를 보일 뿐 아니라, grain 크기의 균일성이 향상되기 때문에 seeding을 하지 않은 기판에 비해 보다 낮은 비저항값을 갖는 것으로 사료된다. 그러나, mass-transfer controlled 영역에 해당하는 220°C 이상의 고온에서는 seeding층이 갖는 촉매 작용이 증착 초기의 급속한 성장을 유발시켜 grain간의 discontinuity를 증가시킴으로서 seeding층을 갖지 않는 경우에 비해 전기 비저항값을 상대적으로 증가시키는 것으로 사료된다.

4. 결 론

ICB 공정에 의해 선행 증착된 Cu seeding층이 CVD 공정에 의해 최종적으로 제조되는 Cu 박막에 미치는 영향을 연구하였다. 본 실험을 통하면 seeding에 의한 초기 핵 생성에 요구되는 incubation 시간의 단축은 최종의 CVD Cu 박막의 증착속도를 향상시킬 수 있었으며, 특히 seeding의 두께가 5Å의 island 형태에서는 촉매 활성화도의 증가로 인해 보다 큰 증착 속도의 증가를 가져올 수 있었다. 증착한 Cu 박막의 XRD 분석 결과로서 seeding의 유무에 관계없이 증착된 Cu 박막의 배향성은 FCC 구조인 (111) 우선배향을 보였으며, seeding층이 연속적인 막으로 존재하는 130Å의 seeding층 위에 증착된 Cu 박막의 경우는 seeding층의 배향성의 영향으로 인해 as-received TiN 기판 위에 증착된 Cu 박막에 비해 Cu의 (111)면의 배향 정도가 증가하였다. seeding에 의해 성장된 Cu 박막의 grain들은 seeding을 하지 않은 경우에 비해 입자 크기의 향상이 이루어졌으며, 초기의 Cu 핵들의 균일성에 의해 최종의 grain 크기의 균일성이 향상되었다. 증착한 Cu 박막의 접착력 측정에서 as-received TiN 기판 위에 증착한 Cu 박막이 21N의 임계 하중값을 보인 반면 130Å seeding층위에 증착한 Cu 박막은 27N의 임계 하중값을 나타냄으로서 기판의 종류에 무관하게 우수한 접착력을 나타내는 ICB 공정을 거친 경우가 CVD 공정만으로 증착하는 경우에 비해 Cu 박막의 접착력을 향상시킬 수 있음을 관찰하였다. 증착 온도 영역

에 따른 표면 미세 구조의 변화는 최종의 Cu 박막의 전기 비저항에 영향을 미쳤으며, surface-reaction controlled 영역에 해당하는 180°C에서는 40Å seeding층 위에 증착된 Cu 박막이 $2.42\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 로 가장 낮은 비저항값을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. S.P.Murarka, R.J.Gutmann, A.E. Kaloyeros, and W.A.Lanford, *Thin Solid Films*, **236**, pp. 257 (1993).
2. Gregory S.Girolami and Lawrence H. Dubois, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, pp. 1015 (1993).
3. W.G.Lai, Y.Xie, and G.L.Griffin, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, pp. 3499 (1991).
4. D.H.Kim, R.H.Wentorf, and W.N.Gill, *J. Electrochem. Soc.*, **140** (11), pp. 3499 (1993).
5. A.Jain, K.M.Chi, T.T.Kodas, and M.J. Hampden-Smith, *J. Electrochem. Soc.*, **140** (5), pp. 1435 (1993).
6. J.Li and Y.Shacham-Diamond, *J. Electrochem. Soc.*, **139** (L37) (1992).
7. I.Yamada, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, B **37**, pp. 77 (1989).
8. T.Takagi, *Ionized-Cluster Beam deposition and Epitaxy*, Noyes Publications, New Jersey (1988).
9. D.Temple and A.Reisman, *J. Electrochem. Soc.*, **136** (11), pp. 3525 (1989).
10. D.H.Kim, R.H.Wentorf, and W.N.Gill, *J. Electrochem. Soc.*, **140** (11), pp. 3273 (1993).
11. J.Pelletier, R.Pantel, and J.C.Oberlin, *J. Appl. Phys.*, **70** (7), pp. 3862 (1991).
12. J.Li, J.W.Mayer, and E.G.Colgan, *J. Appl. Phys.*, **70**, pp. 2820 (1991).
13. G.Rossi and I.Landau, *Phys. Rev.*, B **28**, pp. 3597 (1983).
14. B.Lecohier, B.Calpini, J.M.Pilippos, H.V. Bergh, D.Laub, and P.A.Buffat, *J. Electrochem. Soc.*, **140** (3), pp. 789 (1993).
15. B.Lecohier, B.Calpini, J.M.Pilippos, and

- H.V.Bergh, *J. Appl. Phys.*, **72** (5), pp. 2022 (1993).
16. B.Lecohier, B.Calpini, J.M.Pilippos, and H.V.Bergh, *Appl. Phys. Lett.*, **60** (25), pp. 3114 (1993).
17. B.Lecohier, J.M.Pilippos, and H.V.Bergh, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **10** (1), pp. 262 (1992).
18. H.D.Kaes, et al., *New J. Chem.*, **14**, pp. 527 (1990).
19. 이원준, 민재식, 라사균, 김동원, 박종욱, 한국진공학회지, **4**, pp. 108 (1995).
20. S.K.Koh, K.H.Kim, W.K.Choi, and H.J. Jung, submitted to *J. Vac. Sci. Technol.*
21. T.Nguyen, L.J.Charneski, *Proc. Advanced Metallization for ULSI Applications Conference*, pp. 129 (1994).
22. M.Ohring, *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press, pp. 455 (1992).
23. S.S.Yoon, S.W.Kang, and S.S.Chun, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **391**, pp. 315 (1995).