

## 구리 박막의 선택적 화학기상 증착에 대한 운반 기체의 영향과 기관 표면 처리에 의한 선택성 증진 효과

김 석 · 박종만 · 최두진

연세대학교 세라믹 공학과

### The Carrier Gas Effects on Selectivity and the Enhancement of Selectivity by Surface Passivation in Chemical Vapor Deposition of Copper Films

Seok Kim, Jong-Man Park and Doo-Jin Choi

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

(1997년 7월 1일 받음, 1997년 8월 6일 최종수정본 받음)

**초 록** 차세대 반도체 배선분야에서, Cu 박막은 현재의 Al을 대체할 물질로서 대두되고 있으며 CVD에 의한 선택적 증착은 Cu의 patterning과 관련하여 상당한 관심을 일으키고 있다. 본 연구에서는 (hfac)Cu(VTMS)의 유기원료를 사용하여, CVD 공정 변수, 운반 기체, 표면 처리 공정에 따른 SiO<sub>2</sub>, TiN, Al 기관에 대한 선택성을 조사하였다. 선택성은 저온 (150℃), 저압 (0.3 Torr)에서 향상될 수 있었으며, 특히, HMDS *in-situ* predosing 공정에 의해 더욱 향상될 수 있었다. 모든 경우에 대해, H<sub>2</sub> 운반 기체가 Ar 보다 짧은 incubation time과 높은 증착 속도가 얻어졌으며, Cu 입자들의 크기가 작고 연결상태가 보다 양호하였다. 이는, H<sub>2</sub> 경우에 기관표면에 원료가 흡착되어 핵을 형성시키는 위치 (-OH)가 보다 많이 제공되기 때문으로 여겨진다. 이러한 미세 구조의 차이는 H<sub>2</sub> 경우에 보다 낮은 비저항을 얻게 했다. HMDS *in-situ* predosing 공정에 의한 Cu 박막내 불순물 차이는 없었으며 뚜렷한 비저항의 차이도 나타나지 않았다.

**Abstract** Cu is a potential replacement for Al and the selective CVD of Cu gives more attraction based on its potential as a patterning method of Cu. The selectivity of CVD-Cu for SiO<sub>2</sub>, TiN, and Al substrates was investigated using (hfac)Cu(VTMS) with carrier gas of H<sub>2</sub> and Ar as functions of the processing conditions and the surface passivation process. Selectivity could be enhanced at the low deposition temperature (150 °C), low chamber pressure (0.3 Torr), and especially more enhanced by HMDS *in-situ* predosing process. For all the cases, H<sub>2</sub> carrier gas atmosphere had shorter incubation time, higher deposition rate, and more, smaller, better-connected Cu grains than Ar carrier gas. These are considered to be due to the increment of surface adsorption sites (-OH) of precursor in the case of H<sub>2</sub> carrier gas. This influence of H<sub>2</sub> on microstructural morphology of Cu films yielded lower resistivity than Ar. No distinct difference in impurities and resistivity was found in Cu films for the presence/absence of HMDS dosing.

### 1. 서 론

초고집적 반도체 분야 (ULSI ; ultra large scale integrated circuit)에서, 최소 선폭이 감소함에 따라 금속 배선 물질의 비저항, EM 저항성 (electromigration resistance) 등의 특성이 더욱 더 중요해지고 있다. 이로 인해 현재 금속화 공정에 사용되고 있는 Al에 비해 낮은 비저항과 높은 EM 저항성을 갖는 Cu가 새로운 금속 배선 물질로서 대두되고 있다. 또한 공정적인 측면에서도, ULSI의 다층 배선 구조 (multilevel interconnection)에서 나타나게 되는 높은 aspect ratio의 contact/via hole을 채워야 할 필요성으로 인해, 현재의 PVD (physical vapor deposition)에 비해 step coverage 특성이 우수한 CVD (chemical vapor deposition) 공정에 관심이 집중되고 있다. 그러므로 현재, 다양한 금속 유기계의 원료를 사용한 MOCVD (metal organic CVD) 공정으로 양질의 Cu 박막을 증착

시키는 데에 많은 연구가 이루어지고 있다<sup>1, 2)</sup>.

그러나 Cu가 실제 생산 단계에 적용되는 데에는, Si나 SiO<sub>2</sub>로의 빠른 확산속도로 인한 확산 방지막의 필요성, 절연체 위에서의 낮은 접착력, 자연 보호 산화막의 부재 등의 문제점이 있으며, 특히 가장 중요한 문제점은 전식 식각의 난이성에 있다. 현재까지 Cu 박막의 전식 식각에 대해 많은 연구가 있어 왔지만, 반응 부산물 (copper chloride)의 낮은 증기압, 고온 공정으로 인한 새로운 마스크 물질의 개발 필요성 등 많은 문제점이 남아 있다<sup>3, 4)</sup>. 이에 따라, 전식 식각의 대안으로서 선택적 화학 기상 증착에 의한 trench/via의 filling이나<sup>4)</sup> 전면 증착에 이은 CMP (chemical mechanical polishing) 공정이 Cu 박막의 patterning 방법으로 제시되고 있다<sup>5)</sup>.

일반적으로 CVD-Cu 박막은 금속성 기관과 부도성 기관에 대하여 선택적으로 증착이 일어난다. 그러나 매우 많은 인자들이 선택적 증착에 영향을 미치기 때문에, 재현성에

문제가 있고 따라서 아직까지 신뢰성 있게 입증되고 있지 못한 분야이다. 선택적 증착에 영향을 미치는 주된 인자에는 기판과 원료 물질의 반응성, 원료의 특성, CVD 공정 조건 등이 있다. 이 중에서 원료의 특성을 고려해보면,  $\beta$ -diketonate의 종류에 따라 (hfac)Cu[P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], (tfac)Cu[P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], (acac)Cu[P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]의 순서로 보다 낮은 온도에서 Pt와 SiO<sub>2</sub>에 대한 선택성이 사라지는 것으로 보고 되고 있다<sup>6)</sup>. 또한 Lewis base ligand의 종류에 따라서는, 일반적으로 비슷한 공정 조건에서 (hfac)Cu[P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]는 항상 선택적 증착이 가능한 반면, (hfac)Cu(2-butyn)은 전면 증착만이 일어난다. 그러나 (hfac)Cu(COD), (hfac)Cu(VTMS)에 대해서는 문헌마다 상반되는 결과를 보고하고 있는데<sup>7)</sup>, 이는 Cu-L 결합력과 (hfac)Cu(L) 분자와 기판 표면의 흡착 위치와의 결합력간의 상대적 크기에 관련시켜 해석할 수 있다. 즉, SiO<sub>2</sub> 기판에 대해서는 표면의 hydroxyl group (-OH)이 Cu 원료에 대한 adsorption sites 역할을 하는 것으로 알려져 있는데<sup>8)</sup>, (hfac)Cu[P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] 같은 원료는 그 자체가 SiO<sub>2</sub> 기판의 -OH기에 흡착하는 것보다 강한 Cu-L 결합력 (28 Kcal/mol)<sup>9)</sup>을 갖고 있어, 보다 고온에서만 원료의 분해가 일어나 증착이 시작되므로 더 넓은 범위의 조건에서 선택적 증착을 가능하게 한다. 반면에 Cu-L 결합력이 약한 (hfac)Cu(2-butyn) 같은 원료들은 보다 쉽게 분해되어 SiO<sub>2</sub> 기판 위에서 Cu 증착을 진행시킨다. 즉, 선택성을 쉽게 잃는다. 그러므로 Cu-VTMS나 Cu-COD 같이 중간 정도의 결합력 (Cu-VTMS : 12~13 Kcal/mol)<sup>9)</sup>을 갖는 원료들은 조건에 따라 선택적 증착이 가변적으로 나타나게 된다. 이러한 원료에 대해 선택성을 증진시키기 위해, CTMS [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl]<sup>1)</sup>, DCDMS [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>]<sup>10)</sup>, HMDS [(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>NH]<sup>11)</sup> 또는 기타 다른 silylating agent를 이용하여 기판 표면의 adsorption sites (-OH)를 제거시킴으로써 SiO<sub>2</sub> 기판 위에서의 증착을 억제시키려는 시도가 있어 왔다.

본 연구에서는, 위의 (hfac)Cu(VTMS)를 원료로 하는 CVD 공정에 대해 공정 조건과 운반 기체에 대한 선택성의 경향을 확립하고, 반도체 사진식각 공정 (photolithography)에서 산화막과 감광제 (photoresist)와의 접착력을 증진시키기 위해 널리 쓰이는 HMDS를 이용하여 SiO<sub>2</sub> 기판의 -OH를 passivation시킴으로써 선택성을 증진시키고자 하였다. 이러한 passivation 공정은 HMDS의 탈착에 따른 hydroxyl group의 re-expose<sup>11)</sup>를 최소화하기 위해 *in-situ* predosing 공정에 의해 수행되었다. 일반적으로 (hfac)Cu(VTMS) 같은 +1가의 원료들은 (hfac)<sub>2</sub>Cu 같은 +2가의 원료와 달리 환원 기체 없이 자체의 CVD 반응기구 (disproportionation)를 진행시키는 것으로 알려져 있다<sup>12~15)</sup>. 본 연구에서는 이러한 +1가 원료의 CVD 반응에 비활성 운반 기체뿐 아니라 H<sub>2</sub> 같은 환원성 운반 기체를 도입하여 CVD-Cu 박막의 선택성과 물성의 차이를 보고자 하였으며, 이때 운반 기체의 영향과 HMDS에 의한 passivation 효과를 결부시켜 부가적인 현상을 관찰하고 분석하였다. 이러한 선택적 증착에 대한 조건 확립과 신뢰성

향상은, 이후 차세대 반도체에서 Cu 박막의 patterning 방법으로의 적용 가능성을 확인하는데 필수적이라고 여겨진다.

## 2. 실험 방법

실험에 사용된 기판은, 실제 반도체 소자에서 그 위에 Cu 박막이 형성될 가능성이 있으며 각각 절연성과 금속성의 특성을 갖고 있는 PECVD-SiO<sub>2</sub> ( $\rho > 10^{16} \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ), TiN ( $\rho = 150 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ), Al ( $\rho = 2 \sim 3 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ )으로 하였다. SiO<sub>2</sub> 기판은 TEOS (tetraethoxysilane)를 원료로 한 PECVD (plasma enhanced CVD) 방법으로 (100) p-type Si wafer 위에 약 2000 Å 두께로 증착된 것이고, TiN과 Al 기판은 sputtering 방법으로 역시 동종의 wafer에 각각 500 Å, 5000 Å 증착된 것이다. 모든 기판은 약 1.5 × 1.5 cm<sup>2</sup> 크기로 절단된 후, TCE (tetrachloroethylene), acetone, methanol, DI water 순으로 화학적 세정을 거치고 N<sub>2</sub> blowing으로 건조시킨 후 CVD chamber에 장착되었다. 본 연구의 CVD 장비에 대한 자세한 도면이나 실험 과정은 이미 보고된 바 있으며<sup>6)</sup>, 간단히 공정 조건을 표 1에 나타내었다.

Table 1. Processing conditions for Cu-MOCVD.

PROCESSING CONDITIONS	
deposition temperature	130~270°C
chamber pressure	0.3~1.0 Torr
bubbler temperature	40°C
bubbler pressure	60 Torr
carrier gas and flow rate	H <sub>2</sub> /Ar, 100 sccm
gas line temperature	60°C
Cu precursor	(hfac)Cu(VTMS)

HMDS *in-situ* predosing 공정은 그림 1에 나타낸 바와 같이 Cu 원료의 bubbler와 동일한 구조의 HMDS bubbling system을 추가 장착하여 다음과 같은 과정으로 수행되었다. 화학적으로 세정된 PECVD-SiO<sub>2</sub>, TiN, Al 기판을 CVD 장비에 장착한 후, 운반 기체를 원료 bubbler의 by-pass line으로 흘리면서 온도와 압력을 맞춘다. 온도와 압력이 안정된 후 실제 증착을 시키기 직전 단계에서 원료 bubbler쪽으로 흐르던 운반 기체를 HMDS가 담겨져 있는 bubbler의 by-pass line으로 흐르게 하면서 HMDS bubbler의 온도와 압력을 조절한다. 원하는 온도와 압력이 맞추어지면 운반 기체를 HMDS bubbler 내부로 흐르게 하여 기화된 HMDS가 운반 기체에 실려 chamber내로 유입되도록 한다. HMDS dosing이 끝난 후 다시 운반 기체를 원료 bubbler쪽으로 흐르게 하여 실제 Cu 증착 공정을 수행한다. 이 때, HMDS의 bubbler 온도는 45°C, HMDS line 온도는 재응축을 방지하기 위해 bubbler의 온도보다 약간 더 높은 60°C로 하였다. line에서 측정되는 압력은, 운반 기체 (H<sub>2</sub>/Ar, 50 sccm)만 흐를 때의 약 4 Torr에서 기상의 HMDS가 같이 실려 나올 때는 약 30 Torr로 증가

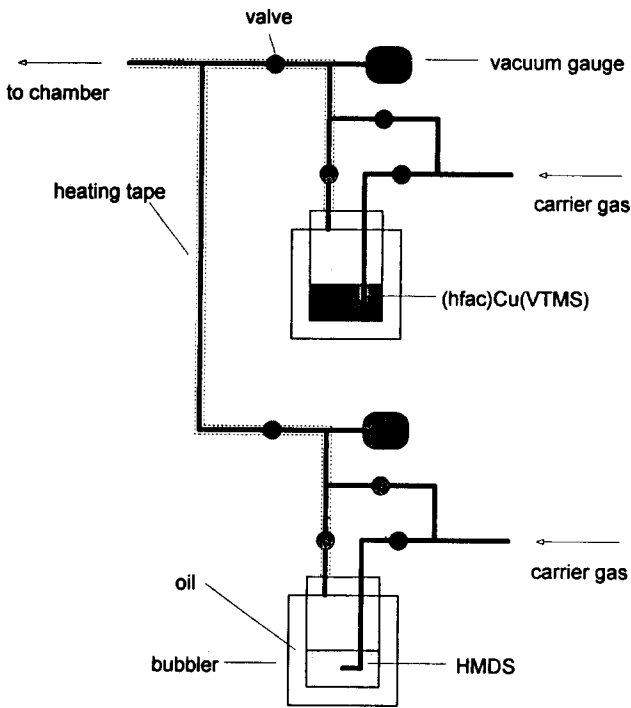


Fig. 1. The schematic diagram of the source and HMDS bubbling system

되었으며, 이 때 chamber의 압력도 원래 설정되어 있던 0.5 Torr에서 3 Torr로 증가되었다. HMDS가 chamber내로 dosing되는 시간은 2분으로 고정하였으며, dosing이 완료된 후 약 3분 이내에 Cu 원료 bubbling에 의한 Cu 박막 증착이 수행되었다.

각 공정 조건에 대하여 증착이 일어났는 지의 여부를, 공정이 종료된 기판과 bare 기판과의 색깔 및 광택을 광학 현미경으로 비교하는 방법으로써 결정하였다. 즉, 각 공정 조건, 기판 위에서 Cu 핵이 형성되기까지 지연되는 시간을 상대적으로 비교하고자 하였으며, 본 논문에서는 이를 *apparent incubation time*이라고 명명하였다. Cu 박막이 증착된 기판은 photoresist (AZ1518)를 사용하여 photolithography 공정을 거친 후, 10 : 1 H<sub>2</sub>O : HNO<sub>3</sub> 용액으로 식각하고 acetone으로 photoresist를 제거하여 두께 측정을 위한 step을 형성시켰다. Cu 박막의 두께는 surface profilometer ( $\alpha$ -step, Tencor Instrument Co.)로 측정되었다.

증착된 Cu 박막의 표면과 단면 형상은 SEM (scanning electron microscopy, HITACHI, S-2000)을 이용하여 관찰되었고, 박막의 비저항은 4-point probe(KEITHELY, 224 PROGRAMMABLE CURRENT SOURCE & 197A AUTORANGING MICROVOLT DMM/ALESSI, C4S 4-PT PROBE)로 측정된 면저항과  $\alpha$ -step으로 측정된 두께로부터 계산되었다. 또한 SiO<sub>2</sub> 기판 표면의 화학종을 FTIR (Fourier transform infrared, JASCO, FT/IR-300E)로 분석하였으며, Cu 박막내의 불순물을 AES (Auger electron spectroscopy, VG scientific, EscaLab 220-IXL)로 depth profile하여 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 운반 기체 효과

그림 2는 H<sub>2</sub> 운반 기체, TiN 기판을 사용하여 CVD 공정을 수행한 경우의 증착 온도에 대한 증착 속도 변화를 나타내고 있는데, 온도의 증가에 따라 180°C 부근에서 증착 기구가 표면 반응 속도 지배 영역에서 물질 전달 속도 지배 영역으로 전이되는 Cu-CVD의 전형적인 Arrhenius plot을 보여주고 있다. 표면 반응 속도 지배 영역에서의 활성화 에너지는 약 13.3 Kcal/mol로서 Cu-MOCVD에 대해 보고되고 있는 값과 비슷하게 나타났다<sup>2)</sup>. 그림에서의 증착 속도는 박막의 최종 두께를 총 증착 시간으로 나누어 계산된 것이다. 즉, incubation time이 고려되지 않은 증착 속도이다. incubation time을 조사하기 위해 여러 시간별로 CVD 공정이 수행되었으며, 그 결과가 그림 3에 나타나 있다.

그림 3은 150°C의 증착 온도에서 운반 기체와 기판의 종류에 따른 증착 시간에 대한 CVD-Cu 박막의 두께 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 두께가 0으로 표시된 영역은 앞서 언급한 *apparent incubation period*에 해당된다. 각 조건에 대한 incubation time의 상대적인 경향을 살펴보면, H<sub>2</sub>/Ar 두 가지 운반 기체의 경우 모두 Al, TiN, SiO<sub>2</sub>의 순서로 기판의 전도도가 감소할수록 incubation time은 증가하고 있으며, 각 기판에 대해 Ar 운반 기체의 경우가 H<sub>2</sub>보다 incubation time이 길게 나타나고 있다. 증착 초기의 이러한 incubation time의 차이는 최종적인 증착 속도에도 영향을 미칠 수 있는 것으로 생각된다.

기판에 대한 incubation time의 차이는 +1가 원료의

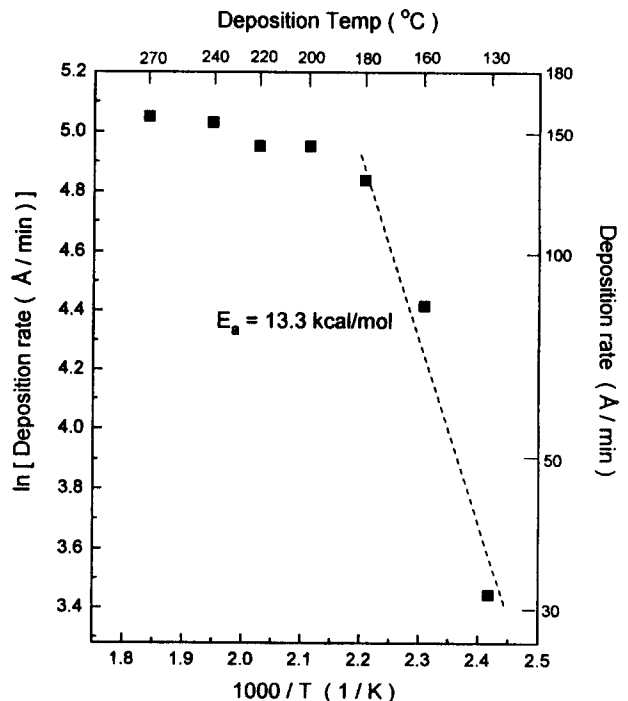


Fig. 2. Log deposition rate vs reciprocal deposition temperature for CVD-Cu films on the TiN substrates. CVD process was carried out in the conditions of the chamber pressure of 0.5 Torr, carrier gas of H<sub>2</sub>.

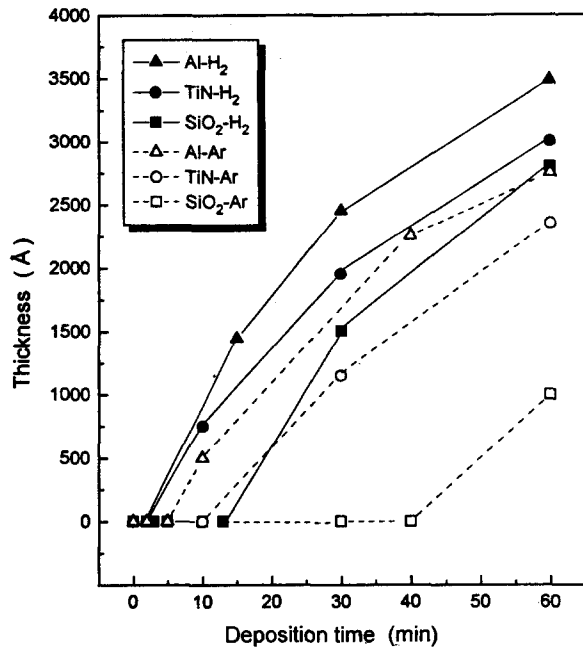
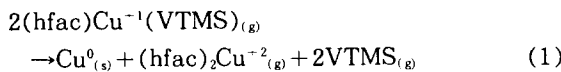


Fig. 3. Thickness variation of the CVD-Cu films deposited at 150°C under 0.5 Torr as a function of the deposition time on the PECVD-SiO<sub>2</sub>, sputtered-TiN, and Al substrates. Solid/dashed line represent the H<sub>2</sub>/Ar carrier gas, respectively.

CVD 반응 기구 (disproportionation)에 의해 해석되어질 수 있다. 즉, 아래의 식과 같이 disproportionation 반응은 중간 생성물인 (hfac)Cu<sup>+</sup>간의 기관을 통한 상호 전자 교환에 의해 Cu<sup>0</sup>의 금속과 (hfac)<sub>2</sub>Cu<sup>+</sup> 부산물을 각각 형성시키고 탈착시키는 반응인데<sup>14,17)</sup>, 이때 기관의 전도도에 따라 상호 전자 교환이 영향을 받을 수 있으므로 SiO<sub>2</sub>에 비해 TiN, Al 기관에서 incubation time이 짧게 나타나게 된다.



증착 온도가 선택적 증착에 미치는 영향을 조사하기 위해, 온도에 대한 증착 속도의 변화율이 큰 표면 반응 지배 영역의 온도에 대하여 그림 3에 나타나 있는 apparent incubation time을 공정 조건 별로 나타낸 것이 그림 4이다. 증착 온도가 증가함에 따라 모든 기관과 운반기체에 대하여 incubation time은 감소하고 있다. 즉, 고온일수록 원료의 분해가 보다 활성화되므로 기관 위에 흡착되고 핵 형성 및 성장을 일으킬 확률이 증가되어 incubation time이 감소하는 것으로 생각할 수 있다. 또한 그림 3에서의 경향과 마찬가지로 온도의 변화에 대해서도, Al, TiN 기관보다는 SiO<sub>2</sub> 기관에서, H<sub>2</sub> 보다는 Ar 운반 기체에서 incubation time이 길게 나타나고 있다.

그림 5에는 incubation time에 대한 증착 압력의 영향이 나타나 있다. 증착 압력이 증가할수록 incubation time은 감소하고 있다. 즉, 증착 압력이 높을수록 원료 기체가 기관 위에 머무르는 시간이 증가되고 그만큼 흡착, 분해, 핵 형성의 확률이 증가되는 것으로 생각할 수 있다.

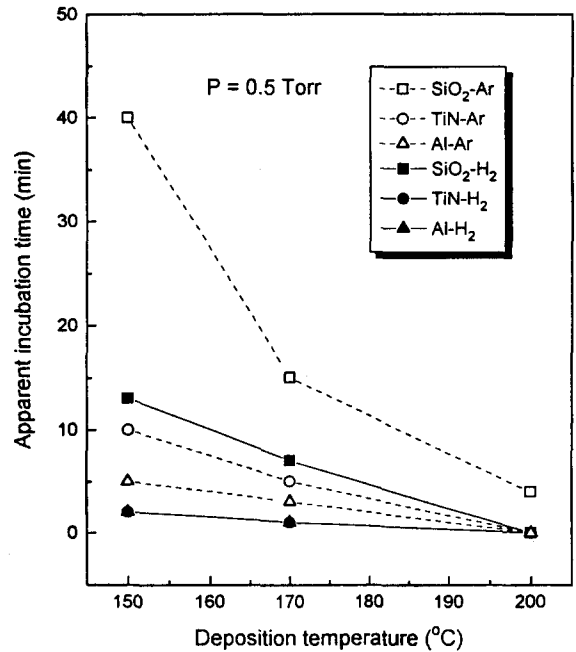


Fig. 4. Apparent incubation time of the CVD-Cu on the SiO<sub>2</sub>, TiN, and Al substrates as a function of the deposition temperature with the chamber pressure of 0.5 Torr. Solid/dashed lines represent the H<sub>2</sub>/Ar carrier gas, respectively.

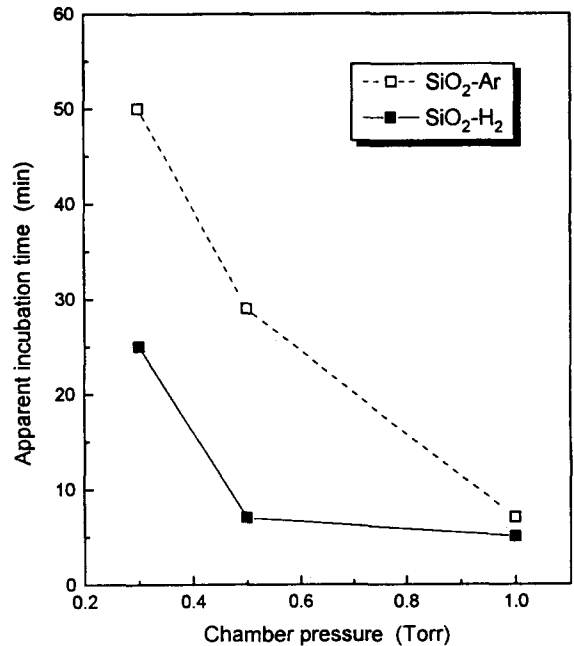


Fig. 5. Apparent incubation time of the CVD-Cu on the SiO<sub>2</sub> substrates as a function of the chamber pressure with the deposition temperature of 170°C. Solid/dashed lines represent the H<sub>2</sub>/Ar carrier gas, respectively.

결과적으로 선택성은, SiO<sub>2</sub> 기관과 TiN, Al 기관에서의 incubation time의 차이가 크게 나타나는 저온 (본 실험에서 150°C), 저압 (0.3 Torr), Ar 운반기체의 조건에서 향상될 수 있었다. 선택성에 대한 증착 온도와 압력의 영향에 대해 이와 비슷한 경향이 보고된 바 있다<sup>18)</sup>. 그러나 본 실험 결과에 의하면, 어떤 온도, 압력에서 정해진 시간 등

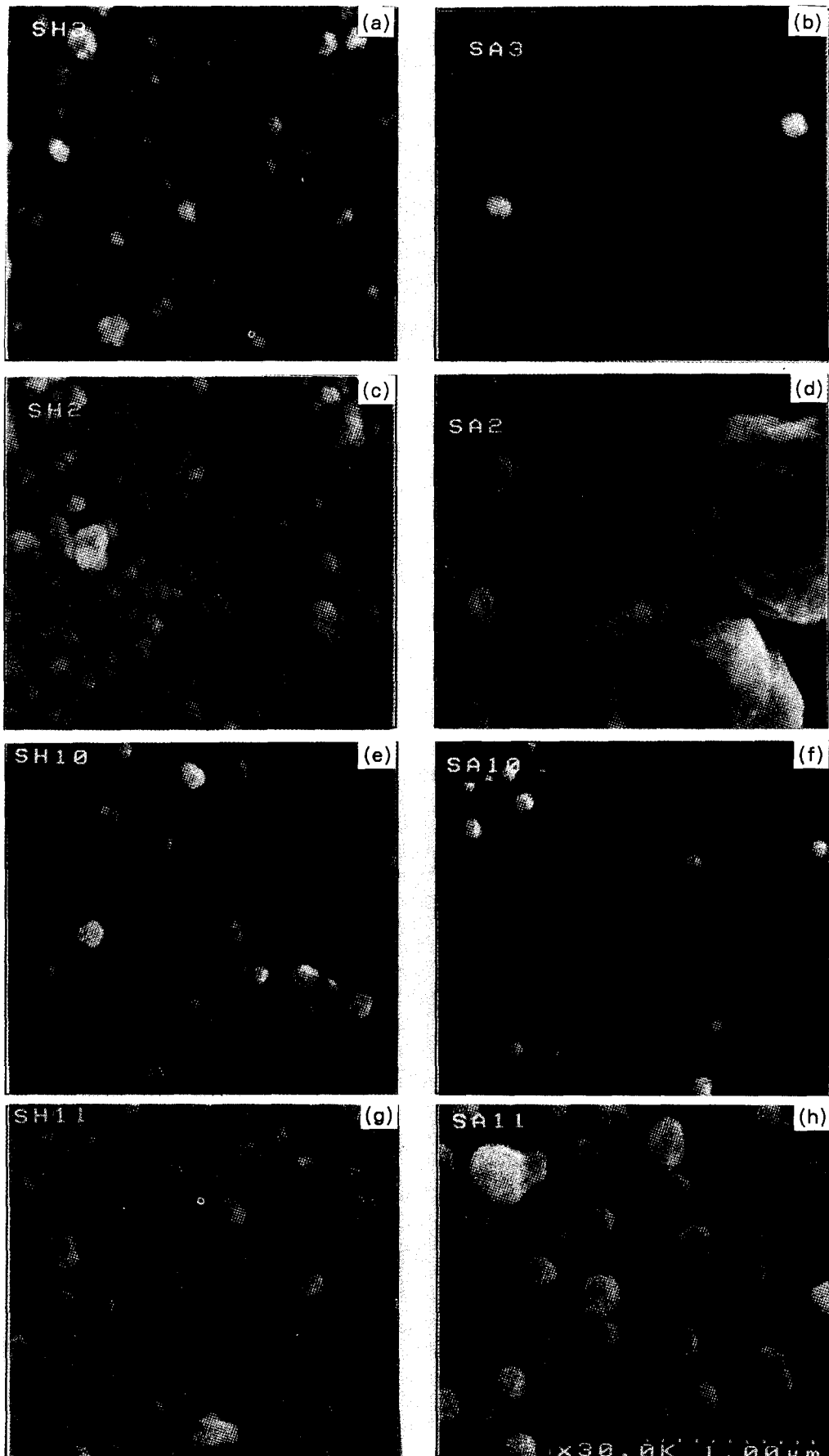


Fig. 6. SEM Surface morphology of the CVD-Cu films deposited on the PECVD-SiO<sub>2</sub> in the conditions of (a), (b) 150 °C, 0.5 Torr, 30 min, (c), (d) 150 °C, 0.5 Torr, 60 min, (e), (f) 170 °C, 0.5 Torr, 10 min, and (g), (h) 170 °C, 1.0 Torr, 10 min. The (a), (c), (e), (g) and (b), (d), (f), (h) were resulted from the H<sub>2</sub> and Ar carrier gas, respectively.

안 선택성이 유지되었다 할지라도 보다 장시간이 경과하면 선택성을 잃었다. 즉 영구적인 선택성은 없는 것으로 생각된다.

위와 같은 광학현미경적 관찰 이외에도 SEM을 통한 미시적 관찰이 수행되었다. 그림 6의 (a), (b)에서 볼 수 있듯이, SiO<sub>2</sub> 기판 위에서 150 °C, 30분의 조건에서 Ar 운반 기체의 경우에는 Cu 핵이 거의 형성되지 않은 반면, H<sub>2</sub> 운반 기체의 경우에는 Cu 증착이 일어난 것이 보인다. 그러나 증착 시간이 증가되면 Ar 운반 기체의 경우에도 많은 Cu cluster들이 관찰되고 있다 [그림 6 (d)]. 광학현미경적 관찰에 의해 incubation 영역으로 판단되었던 조건도 미시적 관찰에 의하면 일부 우연적인 핵 형성 (accidental nucleation)에 의해 선택성이 소실된 것을 알 수 있다 [그림 6 (b)]. SiO<sub>2</sub> 표면에서 일부 국부적인 Cu 핵 형성이 보고되고 있는데<sup>19)</sup>, 이는 표면에 존재하는 일부 결함이나 불순물 등이 Cu 핵 형성의 active sites 역할을 하여 다양한 모양, 크기와 밀도의 Cu 결정체를 성장시키는 경우인 것으로 유추되고 있다. 그림 6 (d)에서 보이는 Cu의 거대 집합체 (agglomerates)도 이러한 결함 등에서 장시간 증착에 의해 비정상적으로 성장된 것으로 생각된다.

증착 온도가 증가함에 따라, 더 짧은 증착 시간에도 많은 입자들이 보이고 있으며 [그림 6 (b),(e),(f)], 200 °C 경

우에는 그림 4에서 알 수 있듯이 동일 시간에 대해 연속적인 Cu 박막이 형성되고 있다. 또한, 증착 압력이 증가하면 서도 더 많고 큰 입자들이 형성된 것이 확인되고 있으며 [그림 6 (e)~(h)], 1.0 Torr 에서 H<sub>2</sub> 운반 기체의 경우에는 연속적인 Cu 박막이 형성되고 있다. 증착 온도와 압력에 대해 Chiou<sup>18)</sup> 등이, 기판 표면에 대한 원료 기체의 흡착률과 탈착률의 관계로부터 식을 유도하여 설명한 바 있다.

또한 전체적으로 보면, H<sub>2</sub>에 비해 Ar 운반 기체의 경우에 Cu 입자들의 크기가 크고, 그 밀도는 낮은 것을 알 수 있다. 이러한 경향은 그림 7에서와 같이 TiN이나 Al 기판 위에서도 관찰되고 있다. 일부 연구에서<sup>20, 21)</sup> Cu<sup>+1</sup> 원료의 CVD 공정에 대한 CO, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, He 등 여러 운반 기체의 영향을 보고하고 있는데, CO나 H<sub>2</sub> 경우에는 그 자체가 원료의 반응 경로를 변경시킬 수 있는 반응물로서 간주될 수 있다. H<sub>2</sub>가 주로 증착 속도에 미치는 영향과 관련하여 몇 가지의 모델이 제시되고 있는데, 첫째는, Cu<sup>+1</sup> 원료의 disproportionation 반응 이외에 그 중간 생성물인 (hfac)Cu<sup>+1</sup>의 H<sub>2</sub>에 의한 환원 반응 가능성이다. 즉, 아래의 식과 같이 환원 반응에 의해 부가적인 금속 Cu<sup>0</sup>가 생성될 수 있기 때문에 증착 속도가 증가한다는 것이다<sup>22)</sup>.

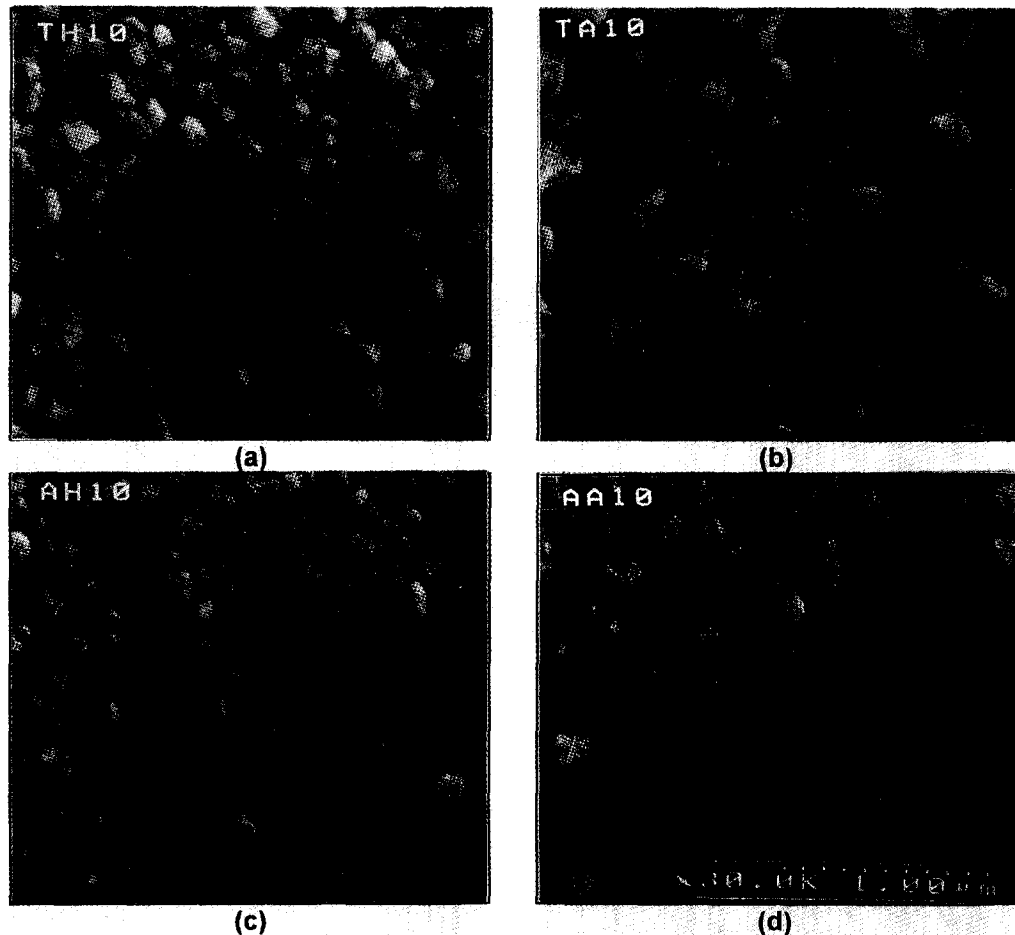
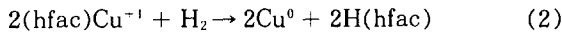


Fig. 7. SEM Surface morphology of the CVD-Cu films deposited on the (a), (b) TiN and (c), (d) Al substrates in the conditions of 170 °C, 0.5 Torr, 10 min. The (a), (c) and (b), (d) were resulted from the H<sub>2</sub> and Ar carrier gas, respectively.



두 번째는  $\text{H}_2$  기체의 낮은 점도와 관련하여, CVD 증착 중에 기관 위에 형성되는 stagnant layer에서 원료 기체의 확산 속도 차이에 기인한다는 가정과<sup>22)</sup> bubbler내에서  $\text{H}_2$  운반기체에 실려 나오는 원료 물질의 양 증가에 원인을 두고 있는 모델이 있다.<sup>23, 24)</sup> 본 실험에서의 증착 온도 영역은 150~200 °C의 표면 반응 지배 영역으로, 물질 전달 속도는 증착 속도에 영향을 미치지 않을 만큼 충분히 빠르기 때문에  $\text{H}_2$ 와 Ar에 따른 물질 전달 속도 차이가 큰 영향을 미칠 것으로 생각되지는 않는다. 더욱이, 증착 속도뿐만 아니라 미세구조적으로도  $\text{H}_2$ 와 Ar에 큰 차이가 보이고 있다. 이에, 본 연구에서는 표면 흡착 위치의 밀도 측면에서 미세구조적 차이를 해석하고자 하였다.

$\text{SiO}_2$  기관 표면의 흡착위치에 대한 정량적 분석을 위해 FTIR이 이용되었다. FTIR은 기관 표면의 strained siloxane ring이나 hydroxyl group 같은 functional group에 대한 직접적인 정보를 제공하기 때문에 이러한 표면 흡착 위치를 분석하는 데 유용하다. 그림 8은 MOCVD chamber내에서 증착 직전의 단계까지 CVD 공정과 동일한 과정을 거친 PECVD- $\text{SiO}_2$  기관의 FTIR spectra이다.  $\text{H}_2$  분위기 ( $\text{H}_2$ , 100 sccm, 0.5 Torr)에서 200 °C로 약 30 분간 가열된 경우에는 3450  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 넓은 -OH band가 관찰되고 있는 반면, Ar 경우에는 나타나고 있지 않다.

위와 같은 결과들로부터,  $\text{H}_2$  운반 기체의 경우에 보다 많은 표면 흡착 위치 (-OH)가 형성되고 이로 인해 incuba-

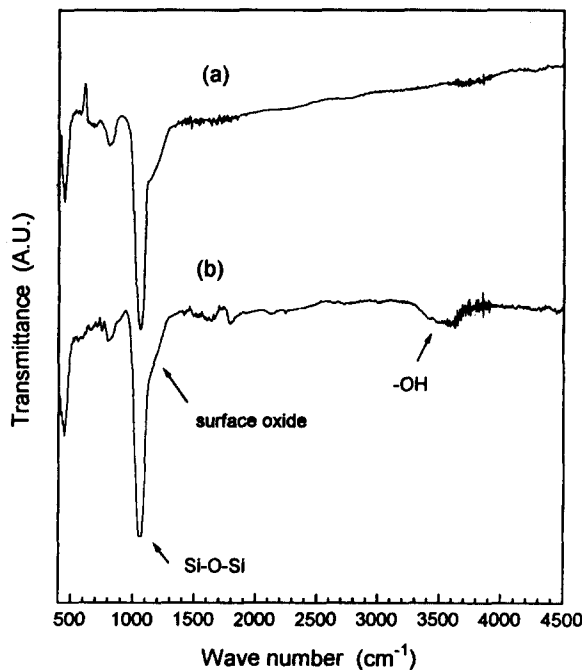


Fig. 8. FTIR spectra of the PECVD- $\text{SiO}_2$  substrates chemically cleaned and then heated at 200 °C for about 30 minutes under ambient of (a) Ar and (b)  $\text{H}_2$  in the MOCVD chamber of pressure of 0.5 Torr. The measuring was executed promptly after unloading samples from the chamber.

tion period가 감소되는 것으로 생각할 수 있다. 이러한 효과는  $\text{H}_2$ -환원 반응 [식(2)]과 더불어 증착 속도를 증진시키는 결과를 가져오고 또한, 운반 기체의 종류에 따른 Cu 표면 미세 구조의 차이를 유발했다고 생각된다. Ar 운반 기체의 경우,  $\text{H}_2$ 에 비해 적은 수의 흡착 위치에서 Cu 핵이 형성되면, 이러한 금속 Cu 핵 위에서의 반응이 Cu 입자들 사이에 노출되어 있는  $\text{SiO}_2$  표면에서의 반응보다 우세하기 때문에, 유입된 Cu 원료 기체는 주로 Cu 핵 위에서 반응하고 그 성장을 촉진시켜 상대적으로 큰 입자들이 형성되게 된다. 반면,  $\text{H}_2$  운반 기체의 경우에는, 상대적으로 많은 흡착 위치에서 Cu 핵이 형성되므로, 크기가 작고 그 수가 많은 Cu 입자들이 형성되며 그 연결 상태도 Ar 경우보다는 양호하게 나타나게 된다. 이러한 미세 구조의 차이는 Cu 박막의 전기적 물성에도 영향을 미칠 것으로 예상된다.

그림 9는 각 운반 기체로 증착된 Cu 박막의 비저항 변화를 나타내고 있다. 그림 9 (a)에서, 증착 시간이 증가할수록 비저항이 감소되고 있는데, 일반적으로 박막의 두께가 증가되면서 표면 산란 (surface scattering)의 감소에 따른 비저항 감소를 생각할 수 있지만, CVD-Cu 박막 형성이 핵 형성 및 입자 성장의 기구를 따르는 것을 고려하면, 증착 초기의 불완전한 입자간 연결 상태가 높은 비저항의 주된 원인으로 생각된다. 따라서 Ar 경우에 동일 시간 증착에 대해  $\text{H}_2$  경우보다, 또  $\text{SiO}_2$  기관 위에서 TiN 기관에 비해 높은 비저항이 나타나고 있는 것도 마찬가지로 미세구조적 입자 연결성으로 해석할 수 있다.

그림 9 (b)에서, 증착 온도가 200 °C 정도까지 증가하면서는 비저항이 감소하다가 그 이상 온도에서는 다시 약간 증가되고 있다. 이 결과는 동일 두께를 가진 박막의 비저항이 비교된 것이 아니고, 각 온도에서 동일 시간 동안 증착된 박막의 비저항을 나타낸 것이므로 온도에 따른 입자 형성 및 성장 정도의 차이가 확연히 존재하게 되고 입자 연결성에도 차이가 나게 된다. 즉 보다 고온에서 입자 형성 및 성장이 우세하기 때문에 입자 연결 상태가 양호해지면서 낮은 비저항이 나타나게 된다. 200 °C 이상에서 다시 비저항이 증가하는 것은, 고온에서 원료 자체의 분해로 인한 불순물 함입이나, 증착 기구가 물질 전달 지배 영역으로 전이될 때 수직 방향의 입자 성장이 우세해지면서 형성된 globular 형태<sup>25)</sup> 입자간의 불량한 연결 상태에 기인하는 것으로 생각할 수 있다. 증착 온도에 대한 비저항의 변화에서도 역시 Ar 경우가  $\text{H}_2$  보다 높은 비저항을 보여 주고 있다. 결과적으로, 선택성 측면에서는 Ar 운반 기체가 유리하지만 물성적인 측면에서는 단점을 가지고 있다. 선택성과 물성적 측면을 상호 보완하기 위해 각 운반 기체에 대해 HMDS를 이용한 기관 표면 처리 공정이 수행되었다. 또한 그림 6과 7의 SEM 사진에서 나타난 바와 같이 국부적인 핵 형성을 억제하여 선택성을 증진시키기 위해서도 표면 처리 공정의 필요성이 있다.

#### 표면 처리 효과

그림 10은, 각 기관, 운반 기체, HMDS *in-situ* predosing

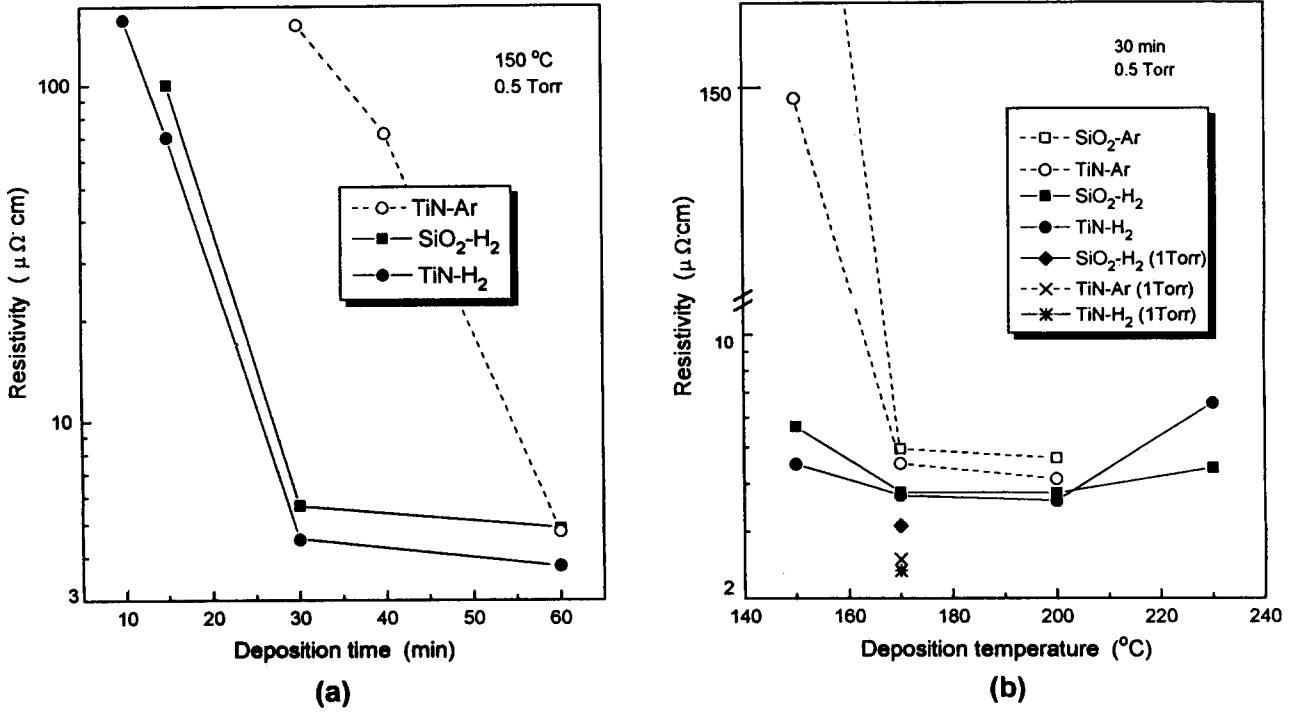


Fig. 9. Resistivity of CVD-Cu films deposited on the  $\text{SiO}_2$  and TiN substrates as functions of the (a) deposition time and (b) deposition temperature. Solid/dashed lines represent the  $\text{H}_2/\text{Ar}$  carrier gas, respectively.

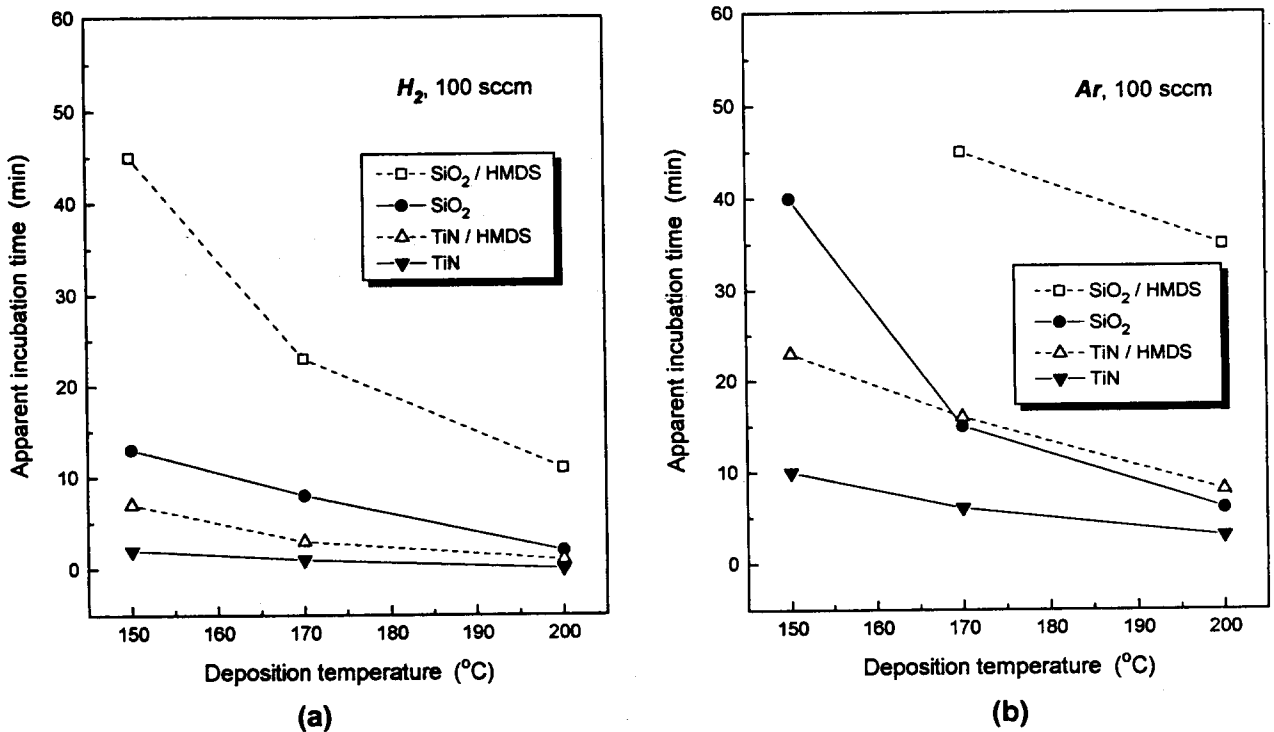


Fig. 10. Apparent incubation time of the CVD-Cu on the  $\text{SiO}_2$ , TiN, and Al substrates as a function of the deposition temperature in the absence (solid lines)/presence (dashed lines) of the HMDS *in-situ* predosing process under (a)  $\text{H}_2$  carrier gas and (b) Ar carrier gas atmosphere.

공정에 대한 incubation time의 변화를 그림 4와 같은 방식으로 증착 온도에 대해 나타낸 것이다. 각 조건에 대하여

HMDS dosing 공정에 의해 incubation time이 증가되었음을 알 수 있다. 특히, 그 증가폭은 TiN 기판에서보



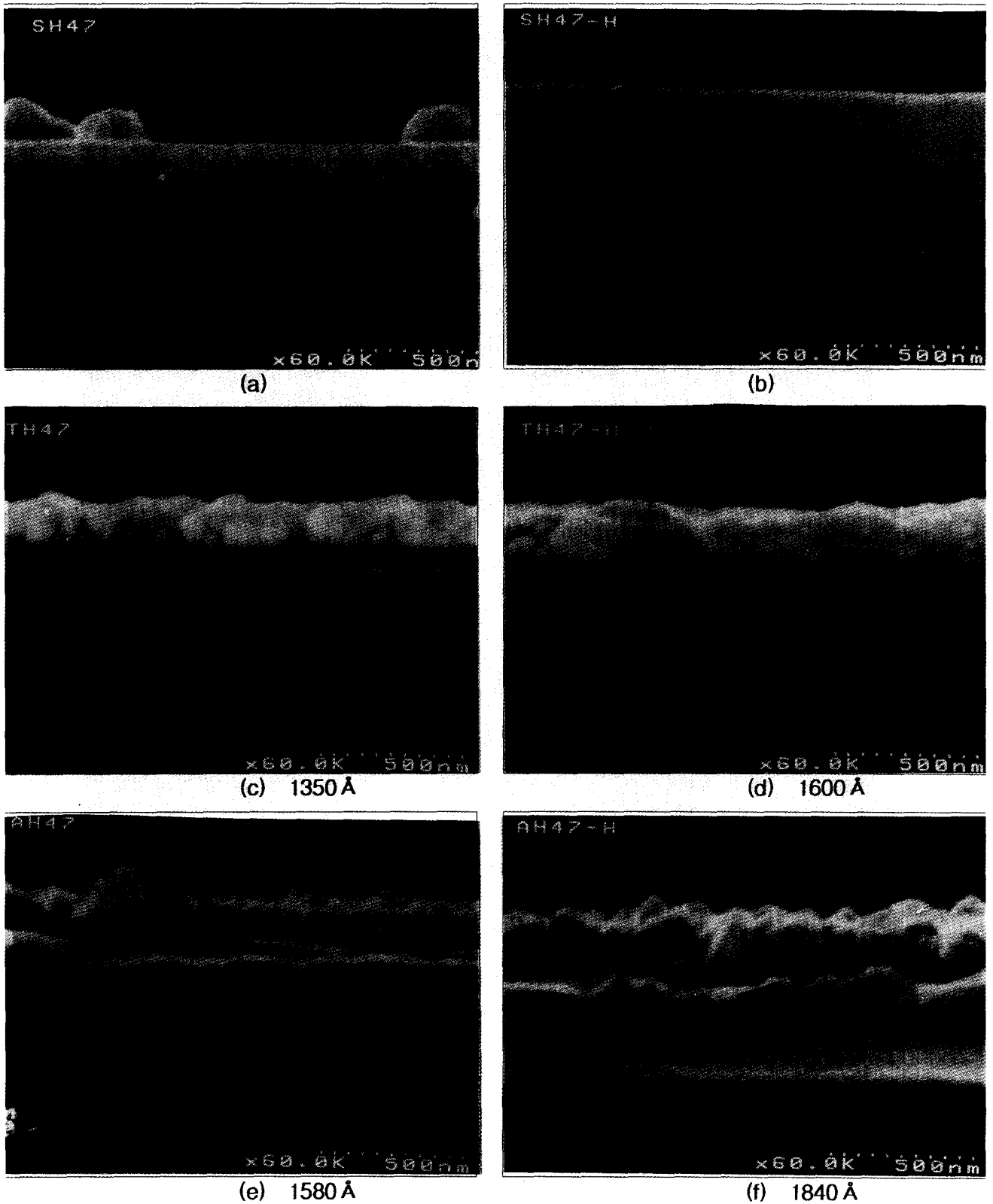
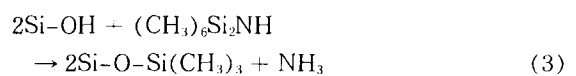


Fig. 11. SEM cross-sectional view of the Cu films deposited at 170 °C for 15 minutes on the (a), (b) SiO<sub>2</sub>, (c), (d) TiN, and (e), (f) Al substrates in the (a), (c), (e) absence/(b), (d), (f) presence of the HMDS *in-situ* predosing process under H<sub>2</sub> carrier gas atmosphere. Inserted number indicates the Cu film thickness measured by surface profilometer.

다도 SiO<sub>2</sub> 기판에서 더 크게 나타났다. 일반적으로 HMDS는 SiO<sub>2</sub> 표면과 아래와 같이 반응하여 -OH기를 제거시키게 된다.



이러한 표면 처리 효과는 TiN 표면에서보다는 SiO<sub>2</sub> 표면

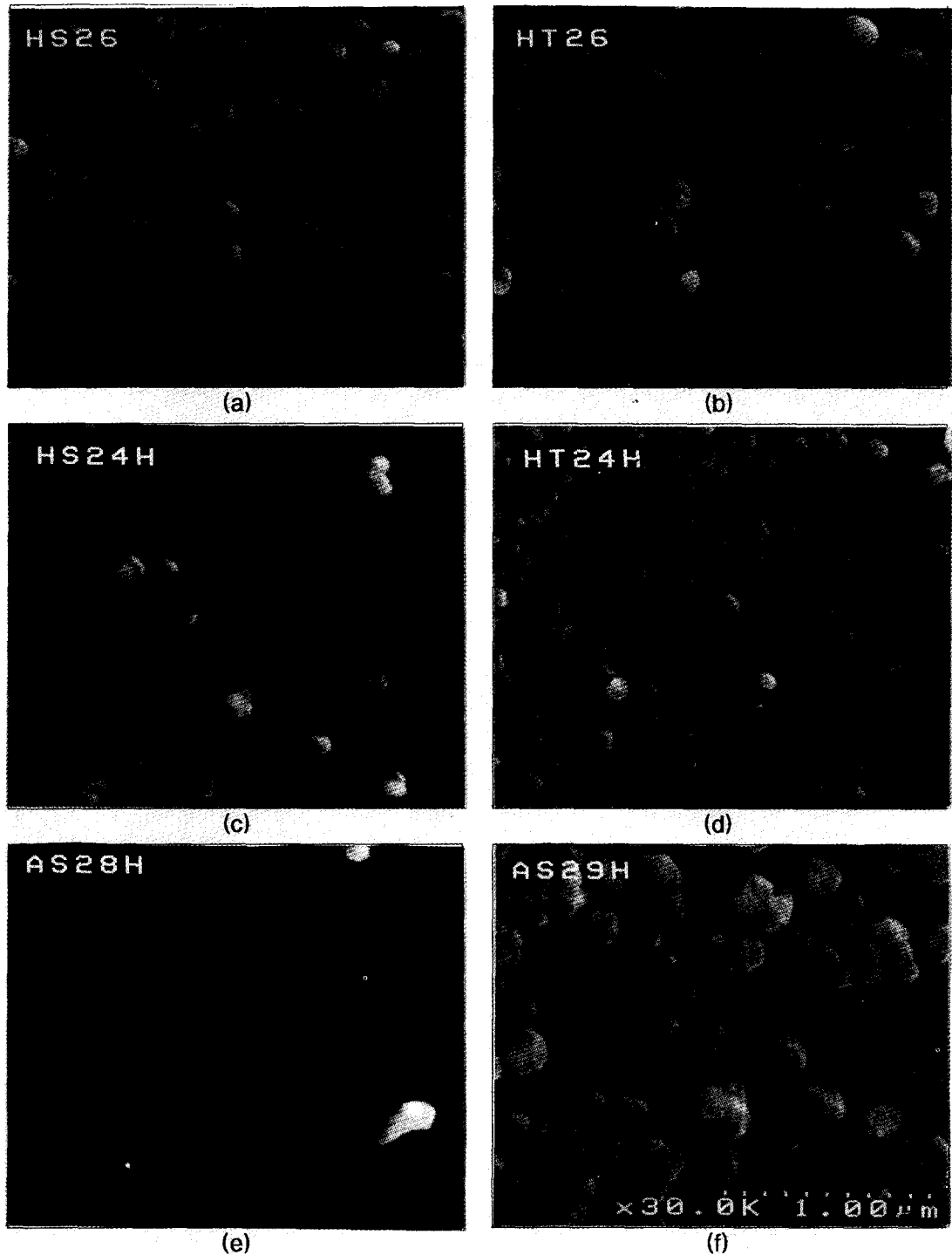


Fig. 12. SEM Surface morphology of the CVD-Cu films deposited at 170 °C on the (a),(c),(e),(f) SiO<sub>2</sub> and (b),(d) TiN substrates in the (a),(b) absence/(c)-(f) presence of the HMDS *in-situ* pre-dosing process under (a)-(d) H<sub>2</sub> carrier gas and (e), (f) Ar carrier gas for (a)-(d) 20 min, (e) 30 min, and (f) 65 min, respectively.

에서 더욱 효과적으로 작용하여 Cu-CVD의 선택성을 향상시킬 수 있는 것으로 판단된다.

TiN 기판과 SiO<sub>2</sub> 기판에서의 차이를 명확히 하기 위하여, 각 기판, 운반 기체에 대하여 170 °C, 15분의 공정 조건으로 증착된 Cu 박막의 단면을 SEM을 통해 관찰한 결과가 그림 11에 나타나 있다. 이 공정 조건은 그림 10에서 나타낸 바와 같이 SiO<sub>2</sub>-HMDS 경우에 대해서는 incuba-

tion period에 해당되는 조건이다. HMDS dosing 공정을 한 경우에는 SiO<sub>2</sub> 위에서 Cu 핵 형성이나 성장이 일어나지 않은 반면, HMDS dosing 공정을 하지 않은 경우에는 일부 Cu islands가 보이고 있다[그림 11 (a),(b)]. TiN이나 Al 기판 위에서는 모두 Cu 박막이 증착되었음을 알 수 있고, HMDS dosing 공정 유/무에 따라 그 두께에 큰 차이는 보이지 않고 있다.

앞서 언급했던 바와 같이, Cu-CVD 기구의 초기 단계를 기판의 전도도와 관련하여 다음과 같이 구별할 수 있다. 전도성 기판에서는 전자 이동을 통한 disproportionation 반응에 의해 핵 형성이 이루어지는 반면, 부도성 기판에서는 흡착 위치에 원료의 흡착에 의해 확률적으로 핵 형성이 이루어진다. 본 실험에서 HMDS가 SiO<sub>2</sub> 표면에서는 이러한 흡착을 억제하지만 전도성을 갖는 TiN이나 Al 표면에서는 SiO<sub>2</sub>에서만큼 큰 역할을 하지 못하는 것으로 생각된다. W-patterned SiO<sub>2</sub> 표면에 대해서도 이와 같은 silylating agent에 의한 passivation 효과가 Jain<sup>1,10,11</sup> 등에 의해 보고되었었다.

그림 12의 SEM 표면 형상을 보면, HMDS dosing에 의한 passivation 효과와 운반 기체의 효과가 확연히 드러난다. H<sub>2</sub> 운반 기체로 170 °C, 20 분간 증착된 경우 SiO<sub>2</sub> 기판 위에서 Cu 박막의 증착이 일어나고 있으나 HMDS dosing 공정에 의해서 증착이 상당 부분 억제되고 있는 것이 보인다 [그림 12 (a),(c)]. 그러나 Ar 운반 기체에서는 보다 긴 시간에도 훨씬 낮은 밀도의 Cu 핵만이 관찰되고 있다 [그림 12 (e)]. H<sub>2</sub>의 경우에 표면 흡착 위치 증가 효과가 있음을 고려하면 H<sub>2</sub> 분위기 하에서 HMDS dosing 공정을 수행하는 경우, H<sub>2</sub>에 의한 -OH 증가 효과와 HMDS에 의한 -OH 감소 효과가 서로 상충하게 된다. 반면에 Ar 경우에는 HMDS에 의한 -OH 제거 효과만이 작용하게 되어 보다 긴 incubation time을 갖게 된다. 그러나 Ar의 경우에서도 장시간이 경과하면 선택성이 사라지고 있다 [그림 12 (f)]. TiN 기판 위에서는 표면 형상에 약간의 차이가 존재하고는 있지만, 모든 조건에 대해 증착이 일어나고 있다 [그림 12 (b),(d)].

HMDS dosing 공정에 의한 -OH passivation 효과를 확인하기 위해 FTIR 분석이 수행되었다. 그림 8에서 나타나 있듯이 dense한 박막의 경우에는 -OH signal과 noise와의 비가 매우 낮은데, 비표면적이 큰 silica를 사용하게 되면 그 비를 증대시킬 수 있다. 이러한 이유로, 약 90 %의 기공율과 ~1000 m<sup>2</sup>/g의 높은 비표면적을 갖는 aerogel silica pellet을 CVD chamber내에서 그림 8과 동일한 처리를 하여 분석을 하였다. 물론 이러한 경우가 실제 반도체 공정에서의 SiO<sub>2</sub>와 동일한 상황은 아니지만, 확장된 -OH peak로부터 운반 기체와 HMDS dosing 공정의 효과를 확인하는데 만 그 목적을 두고 있다.

그 결과는 그림 13에 나타나 있는데, 그림 8의 PECVD-SiO<sub>2</sub> 박막의 경우와는 다르게 1380과 1470 cm<sup>-1</sup>에 다양한 C-H deformation peaks, 2980 cm<sup>-1</sup>에 C-H stretching peak, 3750cm<sup>-1</sup>에 Si-OH stretching mode of isolated surface silanols 등이 관찰되고 있다. 이는 aerogel silica 본래의 특성으로 알려져 있다<sup>26</sup>. 3000 cm<sup>-1</sup>대에 넓고 거대한 -OH band가 보이고 있으며, 그 integrated area는 H<sub>2</sub> 운반 기체, Ar 운반 기체, Ar 운반 기체-HMDS dosing 공정의 순으로 감소하고 있다. 특히, HMDS dosing 공정의 경우 3750 cm<sup>-1</sup>의 isolated hydroxyl peak이 noise signal과 혼재되어 있는 것이 보인다. 일반적으로

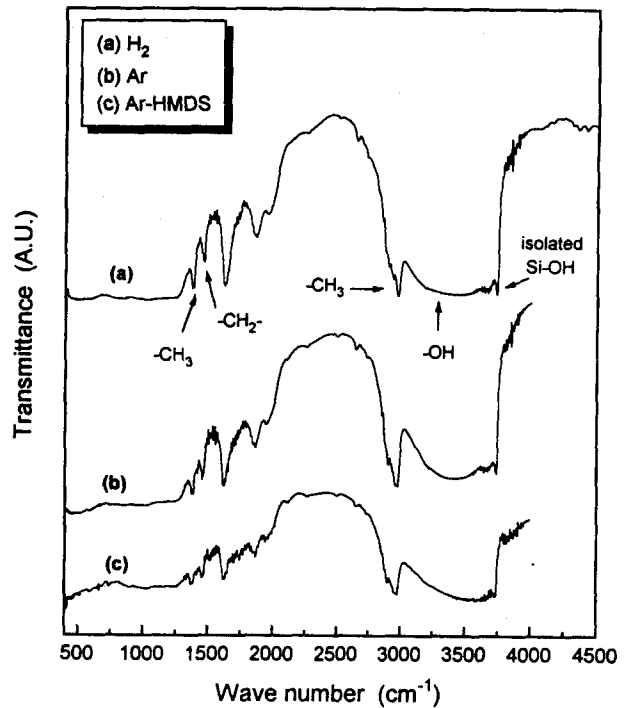


Fig. 13. FTIR spectra of the aerogel silica pellets heated at 200 °C for 30 minutes under ambient of (a) H<sub>2</sub> and (b), (c) Ar in the MOCVD chamber of pressure of 0.5 Torr. The HMDS dosing process of 10 minutes was added to the sample of (c). The measuring was executed promptly after unloading samples from the chamber.

SiO<sub>2</sub> 표면에는 non-strained siloxane rings 뿐만 아니라 hydrogen-bonded나 isolated hydroxyl groups 등이 존재하고 있다. HMDS는 이중에서 주로 isolated hydroxyl groups과 반응하고 hydrogen-bonded hydroxyl groups과는 반응성이 미비할 것이라는 가정이 보고되었었다<sup>11</sup>. 본 실험 결과가 이러한 가정에 일치하고 있는 것으로 생각할 수 있다.

HMDS와 SiO<sub>2</sub> 표면과의 이러한 반응은 역반응이 일어날 수도 있다. 그렇게 되면 증착 공정 중에 HMDS passivating layer가 다소 소멸되면서 Cu 증착이 일어나게 된다. 본 연구의 초기에는 시편을 chamber에 장착하기 전에 HMDS fume에 의한 wet-pretreatment로서 기판 표면 처리를 시도했었다. 그러나 이 경우에는 선택성이 오랜 시간 유지되지 못했었다. 이는, 시편이 chamber에 장착된 후 CVD 공정을 거치면서 고온에서 HMDS의 탈착에 의한 hydroxyl groups의 복원 (re-expose)이 일어났기 때문으로 생각되었고, 이에 chamber내에서 증착 직전 단계에 처리를 하는 in-situ predosing을 고안하게 되었다. Jain<sup>10</sup> 등도 CTMS나 DCDMS를 이용한 SiO<sub>2</sub> 표면 개질 (surface modification) 과정에서 이러한 ex-situ와 in-situ 공정의 차이를 확인한 바 있으며, 더 나아가 선택성 향상을 위해서는 predosing 뿐만 아니라 Cu 원료 기체와 동시에 흘려주는 simultaneous dosing 공정을 제시했었다<sup>1,10</sup>. 그러나 이 경우에는 HMDS에 의한 불순물 혼입 가능성을 완전히 배제할 수 없다. 따라서 본 실험에서는 predosing 공정만이 시

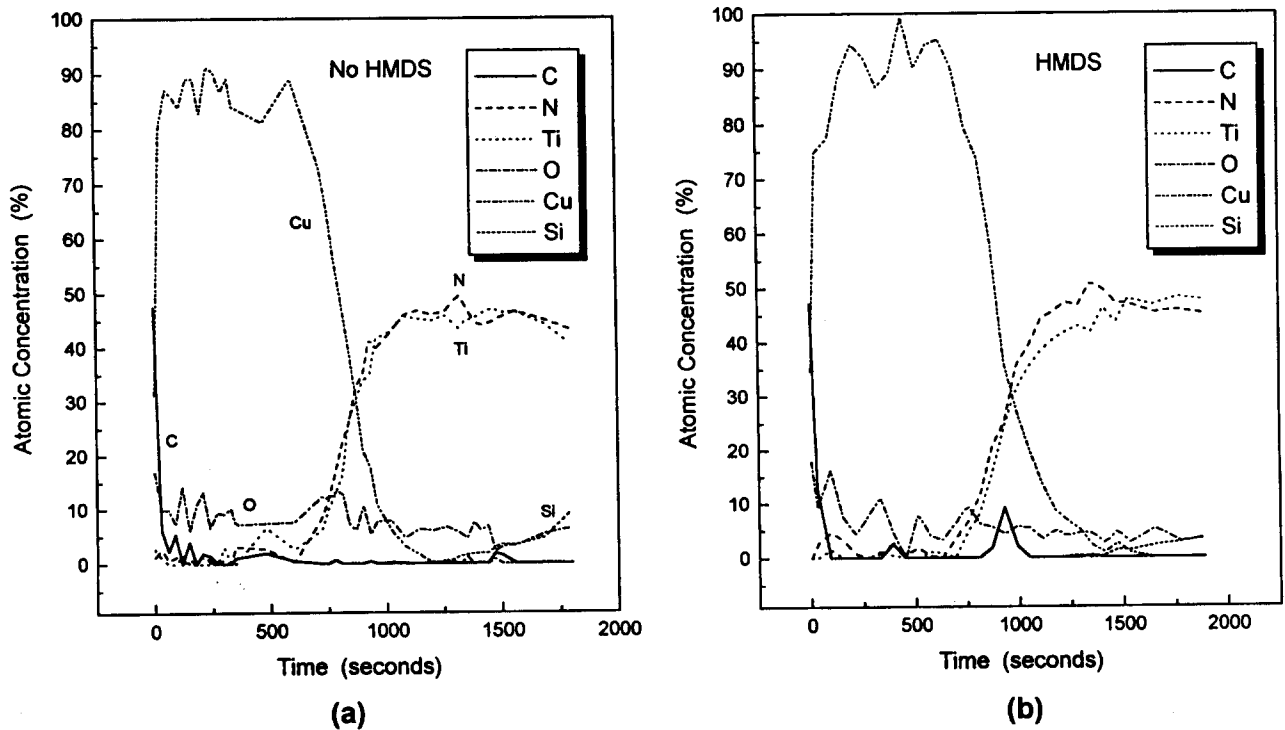


Fig. 14. AES depth profiles of Cu films deposited at 170°C on TiN substrates in the (a) absence/(b) presence of the HMDS *in-situ* predepositing process under H<sub>2</sub> carrier gas atmosphere.

도되었고 이 경우의 Cu 박막내 불순물을 AES로 분석하였다.

그림 14는 HMDS dosing 공정 유/무에 따른 Cu 박막의 AES depth profile을 보여주고 있다. 두 경우 모두 Cu 박막 표면에서는 흡착 carbon이 보이고 있지만 내부에서는 AES 검출 한계 이상으로는 관찰되지 않고 있다. 그러나 HMDS dosing의 경우에는 Cu와 TiN 기판 계면에 residual carbon의 존재가 보이고 있는데, 이는 기판 표면에 형성된 HMDS passivation layer에서 기인하는 것으로 생각되며, 또한 역으로 HMDS에 의한 passivation layer 존재를 간접적으로 증명하고 있다. 그러나 계면의 이러한 carbon이 Cu 박막 자체의 물성에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 생각된다. 실제, H<sub>2</sub> 운반 기체 하에서 5000 Å 이상 증착된 Cu 박막의 비저항은 두 경우 모두 2.5~3.5 μΩ·cm 범위 내의 값을 나타내었으며, HMDS dosing 공정 유/무에 따른 뚜렷한 차이는 보이지 않았다. 이 비저항 값들은 실제 bulk Cu의 비저항 (1.67 μΩ·cm) 보다는 높은 값인데, 이는 박막을 형성하는 Cu 입자들 간의 불완전한 연결 상태에 기인할 수도 있으며, 그림 14의 결과에서 보듯이 Cu 박막내 존재하는 10% 내외의 oxygen에 의한 불순물 산란 (impurity scattering)을 고려할 수도 있다. 여기서 비교적 높은 oxygen 함량은 장비적인 문제로 생각되며 실제 생산 공정에서는 충분히 제어할 수 있는 부분이라고 여겨진다.

#### 4. 결 론

결론적으로 각 기판에서의 incubation time은 SiO<sub>2</sub>, TiN, Al의 순으로 기판의 전도도가 증가할수록 감소하였다. 이는 기판을 통한 전자 이동의 용이성에 기인하는 것으

로 생각된다. 증착 온도와 증착 압력이 증가할수록 incubation time은 감소하였는데, 이는 고온에서 원료의 반응 활성화도 증가와 고압에서 원료의 residence time 증가에 의한 것으로 판단된다.

모든 공정 조건에 대해, H<sub>2</sub> 운반 기체의 경우에 Ar 보다 짧은 incubation time과 높은 증착 속도 그리고 크기가 작고 그 밀도가 높은 Cu 입자들을 얻을 수 있었다. 이는 H<sub>2</sub> 운반 기체가 기판 표면의 -OH 증가 효과를 일으키기 때문인 것으로 생각되며, 이로부터 기인된 미세구조 차이는 박막의 비저항에도 영향을 미쳤다.

HMDS *in-situ* predepositing 공정에 의한 passivation 효과에 의해 각 기판에서의 incubation time이 증가되었으며, 그 증가 정도는 TiN 보다 SiO<sub>2</sub>에서 더 크게 나타나서 효과적으로 선택성을 증진시킬 수 있었다. 또한 HMDS dosing 공정에 의한 incubation time의 증가 폭은 -OH 증가 효과와 -OH 제거 효과가 상충하는 H<sub>2</sub> 보다도 -OH 제거 효과만이 작용하는 Ar 운반 기체에서 더 크게 나타났다. HMDS *in-situ* predepositing 공정에 의한 Cu 박막내 불순물 차이는 없었으며 뚜렷한 비저항의 차이도 나타나지 않았다.

결론적으로 선택성은 낮은 증착 온도 (본 실험에서 150°C), 낮은 증착 압력 (0.3 Torr)과 Ar 운반 기체의 조건에서 SiO<sub>2</sub> 기판에서의 긴 incubation time으로 인해 증진될 수 있었다. 이때 일부 accidental nucleation은 HMDS에 의한 표면 처리 공정에 의해 제어될 수 있었으며, H<sub>2</sub> 운반 기체를 사용한 경우, Ar에서 나타나는 SiO<sub>2</sub>와 TiN의 incubation time 차이에 견줄 만 한 차이를 얻을 수 있었다. 즉, 선택성과 물성적인 측면을 모두 고려하면, H<sub>2</sub> 운반 기

체를 사용하여 HMDS *in-situ* predosing 공정 처리를 하는 경우가 유리한 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 (주) LG 반도체의 차세대 반도체 기반 기술 개발 위탁 과제에 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. A. Jain, J. Farkas, T. T. Kodas, K. M. Chi, and M. J. Hampden-Smith, *Appl. Phys. Lett.*, **61**, pp. 2662 (1992).
2. A. Jain, K. M. Chi, T. T. Kodas, and M. J. Hampden-Smith, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, pp. 1434 (1993).
3. S. Broydo, *Solid State Technol.*, **26**, pp. 159 (1983).
4. A. V. Gelatos, A. Jain, R. Marsh, and C. J. Mogab, *Mat. Res. Soc. Bull.*, **19**, pp. 49 (1994).
5. Z. Stavreva, D. Zeidler, M. Plotner, and K. Drescher, *Appl. Surf. Sci.*, **91**, 192 (1995).
6. T. Kodas and M. J. Hampden-Smith, *The Chemistry of Metal CVD*, VCH, Weinheim, Germany, Chap. 5-7, pp. 275-289, 1994.
7. L. H. Dubois and B. R. Zegarski, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, pp. 3295 (1992).
8. J. Farkas, F. D. Hardcastle, M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas, T. Omstead, C. Peden, and R. Blewet, *Advanced Metallization For ULSI Applications*, AT&T Bell Lab. Murray Hill, NJ, pp. 413, 1992.
9. G. M. Nuesca, J. Prasad, and J. A. Kelber, in *Advanced Metallization for Devices and Circuits-Science, Technology and Manufacturability*, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **337**, pp. 177 (1994).
10. A. Jain, T. T. Kodas, R. Jairath, and M. J. Hampden-Smith, *J. Vac. Sci. Technol. B* **11**, pp. 2107 (1993).
11. A. Jain, T. T. Kodas, and M. J. Hampden-Smith, *Thin Solid Films*, **269**, pp. 52 (1995).
12. N. Awaya and Y. Arita, in *Advanced Metallization for ULSI Application*, *Mat. Res. Soc. Conf. Proc.*, Pittsburgh, PA, pp. 345, 1991.
13. A. E. Kaloyeros, A. Feng, J. Garhart, K. C. Brooks, S. K. Ghosh, A. N. Saxena, and F. J. Luehers, *J. Electronic Maters.*, **19**, pp. 271 (1990).
14. S. L. Cohen, M. Liehr, and S. Kasi, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, pp. 50 (1992).
15. M. B. Naik, W. N. Gill, R. H. Wentorf, and R. R. Reeves, *Thin Solid Films*, **262**, pp. 60 (1995).
16. K. R. Yoon, S. Kim, D. J. Choi, K. H. Kim, and S. K. Koh, in *Advanced Metallization for Future ULSI*, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, Pittsburgh, PA, Vol. 427, pp. 225, 1996.
17. G. S. Girolami, P. M. Jeffries, and L. H. Dubois, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, pp. 1015 (1993).
18. J. C. Chiou, K. C. Juang, and M. C. Chen, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, pp. 177 (1995).
19. D. H. Kim, R. H. Wentorf, and W. N. Gill, *J. Vac. Sci. Technol. A* **12**, pp. 153 (1994).
20. G. L. Griffin, W. G. Lai, A. W. Maverick, R. Kumar, and P. K. Ajmera, in *Advanced Metallization for ULSI Applications*, *Mat. Res. Soc. Conf. Proc.*, Pittsburgh, PA, pp. 367, 1991.
21. R. Kumar, F. R. Fronczek, A. W. Maverick, W. G. Lai, and G. L. Griffin, *Chem. Mater.*, **4**, pp. 577 (1992).
22. N. Awaya and Y. Arita, *Thin Solid Films*, **262**, pp. 12 (1995).
23. S. D. Hersee and J. M. Ballingall, *J. Vac. Sci. Technol. A* **8**, pp. 800 (1990).
24. R. Kumar, A. W. Maverick, F. R. Fronczek, G. Lai, and G. L. Griffin, in *201st American Chemical Society Meet.*, Atlanta, GA, April 1991, Abstract INOR 256.
25. W. J. Lee, J. S. Min, S. K. Rha, S. S. Chun, C. O. Park, and D. W. Kim, *J. Mater. Sci.*, **7**, pp. 111 (1996).
26. M. H. Jo, J. K. Hong, H. H. Park, J. J. Kim, and S. H. Hyun, *Microelectronic Engineering*, **33**, pp. 343 (1997).