[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 7, No. 10 (1997)

열처리 조건에 따른 MOCVD Cu 박막의 특성 변화

김 동 원
경기대학교 재료공학과

The Effects of the Annealing Condition on the Property of the MOCVD Copper Films

Dong-Won Kim
Department of Materials Science and Engineering, Kyonggi University, Suwon, 440-760

(1997년 6월 23일 받음, 1997년 8월 26일 최종수정본 받음)

초 록 Sputtering 방법을 통해 Si 기판 위에 Ti와 TiN 박막을 증착하고 저압 반응관내에서 Cu(hfac)(TMVS)를 precursor로 사용 MOCVD Cu 박막을 증착하여 Cu/TiN/Ti/Si 구조의 다층박막을 제조하였고 이에 대한 열처리 방식 및 분위기 변화 등을 통해 열처리 조건에 따른 Cu 박막의 특성 변화에 대해 조사하였다. 열처리 방식으로는 Cu 박막을 형성한 후 공기 중에 노출이 없이 바로 열처리하여 Cu 산화물 형성을 억제할 수 있는 in-situ 열처리 방식이 유리하고, 열처리 분위기로는 Cu 박막의 표면이나 결정립계 내에 존재하는 Cu 산화물을 환원시켜 줄 수 있는 H_2(10%)/Ar 분위기가 표면평탄화, 결정립 크기 증가 및 비저항 감소 측면에서 우수한 특성의 Cu 박막을 얻을 수 있음을 확인하였다.

Abstract The Cu film was deposited on sputter deposited TiN/Ti/Si substrate in a low-pressure reactor using Cu(hfac)(TMVS) as the precursor. The deposited films were annealed by various annealing methods(post anneal, in-situ anneal), and ambients(Ar, H_2(10%)/Ar). The changes of the properties of the Cu film was investigated. The in-situ annealing was more effective than the post annealing in regard to the suppression of Cu oxide formation. H_2(10%)/Ar was more effective than Ar as an ambient gas for the post annealing of Cu films because H_2 enabled the reduction of Cu oxide on the Cu surface and in the grain boundary, causing larger grain size, smoother surface, hence resulting in lower electrical resistivity of the annealed film.

1. 서 론

Cu는 비저항이 낮고(1.67$\mu\Omega \cdot$ cm), EM(electromigration) 저항성이 우수하여 금속 박막의 단면적이 감소하여도 소자의 동작 속도 및 신뢰성을 유지할 수 있을 뿐 아니라 금속유기화합물을 이용한 CVD 공정을 적용할 수 있어서 초고집적회로의 배선재료로 유망하다[1,2].

1990년대에 들어와 열적으로 안정하고 우수한 증발특성을 가진 β-diketonate 계열의 여러 Cu 화합물들이 합성되어 CVD precursor로서의 적합성이 시험되었다[3~8]. 그 중 Cu(hfac)(TMVS)[7]은 상온에서 액체상태로 존재할 뿐만 아니라 증기압이 높고 비교적 열적으로 안정하므로 최근 많은 연구자들이 이를 이용한 CVD 공정에 관한 연구결과들을 발표하고 있다[4,9~10]. 그러나, 이러한 연구들은 주로 Cu 박막의 제조에 국한되어 있고 열처리에 따른 CVD Cu 박막의 특성변화 및 그 기구에 관해서는 정확히 규명된 바가 없다. 일반적으로 금속박막은 계획된 열처리나 후속공정에 의해 미세구조의 변화가 일어나며 미세구조의 변화는 박막의 특성에 직접적으로 영향을 미치게 된다[11~12]. 따라서, 열처리 후의 Cu 박막의 특성 변화를 조사함으로써 열처리가 소자의 작동속도나 신뢰성에 미칠 영향을 예상할 수 있으며 열처리에 의한 배선특성의 향상을 꾀할 수 있다. 한편, Cu 확산방지막의 특성을 평가하기 위하여 Cu/확산방지막/Si의 적층구조를 열처리한 연구결과들이 있으나[13~14] 열처리에 의한 Cu 박막의 특성 변화는 역시 보고된 바가 없다.

본 연구에서는 열처리가 CVD Cu 박막의 특성에 미치는 영향을 연구하기 위해 먼저 Cu(hfac)(TMVS)를 원료기체로 이용하여 확산방지막인 TiN층 위에 Cu 박막을 제조하였고, 열처리 방식과 분위기 등에 변화를 주어 열처리한 다음 열처리 전후의 특성 변화를 조사하였다. 박막의 특성으로는 표면형상, 미세구조, 배향성, 전기비저항, 조성 등이 조사되었다. 또한, 열처리 방식과 분위기에 따른 Cu 박막의 미세구조 변화와 비저항에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실 험 방 법

열처리 방식과 분위기에 따른 Cu 박막 특성 변화를 비교 분석하기 위해 Cu/TiN/Ti/Si 구조의 다층막을 사용하였다. Si 기판으로는 boron이 도핑된 p-type Si <100> wafer를 사용하였으며, 그 위에 Ti와 TiN을 AMK사의 ENDURA5500 Sputtering system을 이용하여 각각 30 nm와 60 nm 두께로 증착 하였다. 이때, Ti 층은 hcp 구조의 α-Ti으로서 (002) 우선방위를 가지고 있었으며 TiN 층은 fcc 구조와 (111) 우선방위을 가지고 있었다. 마지막으로 metal-organic precursor를 source로 사용하여

MOCVD Cu 박막을 증착하였다. Cu precursor로는 U.P. Chemical Co.에서 구입한 액체상태의 Cu(hfac)(tmvs)를 사용하였으며 운반기체인 He 70 sccm과 함께 gas showerhead를 통해 반응관 내에 공급되었다. Cu(hfac)(TMVS)가 충분한 증기압을 갖도록 Cu(hfac)(TMVS) 용기의 온도를 40℃로 유지하였고, 기체 관과 밸브는 precursor의 응축을 막기 위하여 60℃로 유지하였으며, 반응관 내부의 벽면과 gas showerhead는 80℃로 유지하였다. 이때 Cu 박막은 증착온도 180℃, 증착압력 0.5 torr.에서 약 53 nm/min의 증착속도로 증착되었으며 두께는 600 nm(두께 uniformity : $1\sigma < 5\%$)로 고정하였다.

Cu 박막의 열처리 방식으로는 Cu 박막을 증착한 후 반응관 내에서 vacuum breaking 없이 바로 실시하는 in-situ 열처리 방식과 Cu 박막을 증착한 후 시편을 반응관에서 꺼내 공기중에 노출했다가 다시 반응관에서 열처리를 실시하는 post 열처리 방식으로 구분하여 실시하였다. 열처리 분위기로는 He 가스를 사용하며 압력은 2.0 torr.였고 10℃/min의 승온속도로 450℃까지 가열하고 450℃에서 30분 동안 유지한 다음 노냉시켰다. Cu 박막의 열처리 분위기 변화를 위한 열처리 실험은 저항가열방식의 열처리로(furnace) 내에서 실시하였고 열처리 방식으로는 post 열처리 방식을 사용하였다. 먼저 시편을 quartz tube 내에 장입하고 열처리 분위기 기체로 30분간 purging하였다. 그 다음 5℃/min의 승온속도로 450℃까지 가열하고 역시 450℃에서 30분간 유지한 후 노냉시켰다. 열처리 분위기 기체로는 불활성기체인 Ar과 환원성기체인 H_2(10%)/Ar를 사용하였고, 유량은 500 sccm이며, 열처리 압력은 1기압이었다.

열처리 전후의 다층막의 표면형상 변화는 scanning electron microscope (SEM)을 이용하여 관찰하였고, Cu 박막의 미세구조는 Philips CM20 transmission electron microscope (TEM)을 이용하여 200 kV의 전자가속전압으로 bright field image를 촬영하였고, 평면 TEM사진 속의 Cu 결정립의 좌표를 IBM personal computer에 입력하여 grain size를 구하였다. Cu 박막의 비저항 측정을 위하여 linear 4 point probe를 이용하여 면저항을 측정하였다. 열처리 후 Cu 박막의 구조 변화를 관찰하기 위하여 Rigaku사의 X-ray diffractometer를 사용하였는데, Cu $K\alpha$ 선을 이용하였고 X-ray tube의 전압과 전류는 각각 40 KV와 150 mA로 고정하고 2θ 범위를 20~100°로, scanning rate를 4°/min로 하여 diffraction pattern을 얻었다. 또한 열처리한 후 다층박막의 성분분석을 위해 X-ray photoelectron spectroscope (XPS)를 사용하였다. XPS에서는 Mg K_α선을 사용하였으며, Cu와 O의 결합상태를 조사하기 위해 열처리된 시편과 as-deposition 시편들의 Cu 2P peak를 narrow scanning하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

금속유기화학 증착법에 의해 증착된 Cu 박막층은 저온에서 형성되기 때문에 열처리에 의해 미세구조를 개선시켜 Cu 박막의 특성을 향상시킬수 있으며, 열처리 후의 Cu 박막의 특성 변화를 조사함으로써 열처리가 소자의 작동속도나 신뢰성에 미칠 영향을 미리 예측할 수 있다. 따라서 증착된 Cu 박막의 열처리 특성은 매우 중요하다. 열처리 방식의 변화에 따른 Cu 박막의 열처리 전후의 표면 SEM 사진과 평면 TEM 사진을 Fig. 1과 2에 나타내었다. 열처리 후에 Cu 박막은 전체적으로 표면이 평탄해졌고 결정립의 크기가 증가하였다. 특히 vacuum breaking 없이 열처리하는 in-situ 열처리 방식이 post 열처리 방식에 비해 동일한 열처리 조건에서도 표면평탄화나 결정립 크기의 증가 면에서 미세구조적 특성이 우수함을 알 수 있었다. 열처리 전후 평면 TEM 사진을 통해 측정된 결정립의 크기와 4-point probe 사용하여 측정된 비저항값을 Table 1에 나타내었다. 열처리한 후 Cu 박막의 비저항 변화는 열처리 전후 불순물의 변화가 없을 경우 결정립 성장에 따라 결정립계에서 전자 산란이 감소하여 비저항이 감소하게 된다[15]. Table 1에서 볼 수 있듯이 Cu 박막의 비저항 값은 결정립 크기의 증가에 따라 감소함을 보였는데, 열처리 전에 as-dep. Cu 박막의 비저항 평균값이 2.35$\mu\Omega \cdot$ cm이었는데, in-situ 열처리 방식을 사용하여 열처리한 Cu 박막의 비저항 평균값은 2.08$\mu\Omega \cdot$ cm로써, post 열처리 방식의 경우인 2.25 에 비해 비저항 측면에서도 in-situ 열처리 방식이 우수함을 보였다.

Cu는 저온에서도 산소나 수증기에 의해 쉽게 산화되어 CuO나 Cu_2O 형태의 Cu 산화물을 쉽게 형성한다. XPS를 사용하여 증착된 Cu 박막의 표면을 분석한 바에 의하면 대기 중에 수일 동안 노출된 Cu 박막의 표면에 CuO와 Cu_2O가 혼합된 형태의 Cu 산화물이 수 nm 성장되어 있음을 확인할 수 있었다. 따라서, 증착이 끝난 후 대기 중에 노출된 다음 열처리되는 post 열처리 방식의 경우에 있어서는 Cu 박막의 표면이나 결정립계에 존재하는 Cu 산화물이 결정립의 증가나 표면 평탄화를 억제하였을 것으로 판단된다.

Table 1. Grain sizes and electrical resistivities of MOCVD-copper films in terms of annealing methods.

Annealing condition	Grain sizes(nm)		Resistivity($\mu\Omega \cdot$ cm)	
	Mean value	Standard deviation	Mean value	Standard deviation
As deposited	122	55.9	2.35	0.047
After post-annealing at 450℃ for 30min in an He ambient	213	105.2	2.25	0.052
After in-situ annealing at 450℃ for 30 min in an He ambient	232	95.6	2.08	0.041

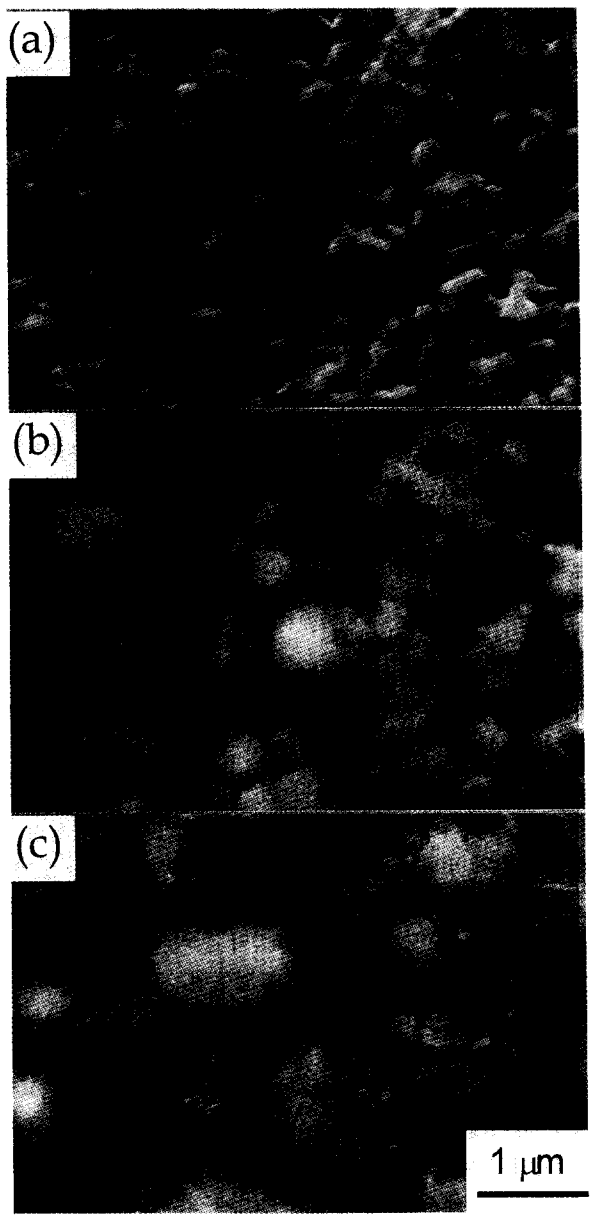

Fig. 1. SEM photographs of the copper films: (a) as deposited, (b) post-annealed, and (c) in-situ annealed at 450℃ for 30 min in He ambient; the thickness of copper films was 600 nm.

열처리 분위기 변화에 따른 Cu 박막의 특성 변화를 고찰하는데는 post 열처리 방식으로 실시하였는데, 열처리 분위기로는 불활성 분위기인 Ar과 환원성 분위기인 H_2(10%)/Ar 가스들을 사용하여 비교하였다. CuO나 Cu_2O의 Cu 산화물들은 모두 자유에너지 측면에서 다른 금속산화물에 비해 비교적으로 안정한 물질이 아니다. Fig. 3[16]으로부터 알 수 있듯이 CuO나 Cu_2O는 둘 다 H_2에 의해 Cu로 환원되는 것이 자유에너지 측면에서 유리하다. 환원성 분위기인 H_2(10%)/Ar 경우에는 열처리 과정에서 Cu가 더 이상 산화되는 것을 막아줄 뿐만 아니라 열처리 전에 이미 Cu 박막의 표면이나 결정립계에 존재하는 Cu 산화물을 환원시켜 줄 것이 기대된다.

열처리 분위기에 따른 열처리 전후의 표면형상 변화를

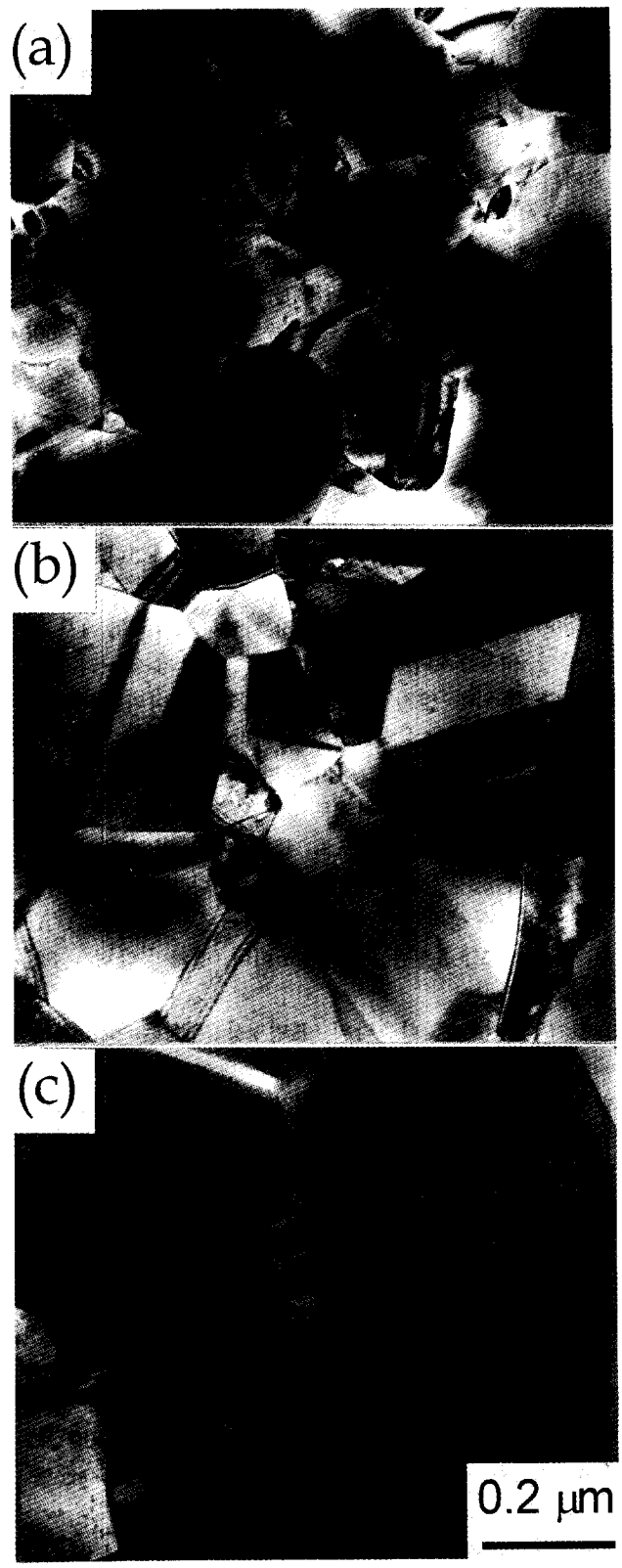

Fig. 2. Plan-view TEM photographs of the copper films: (a) as deposited, (b) post-annealed, and (c) in-situ annealed at 450℃ for 30 min in He ambient; the thickness of copper films was 600 nm.

SEM으로 관찰하여 Fig. 4에 나타내었다. H_2(10%)/Ar 분위기에서 열처리한 Cu박막이 Ar 분위기에서 열처리한

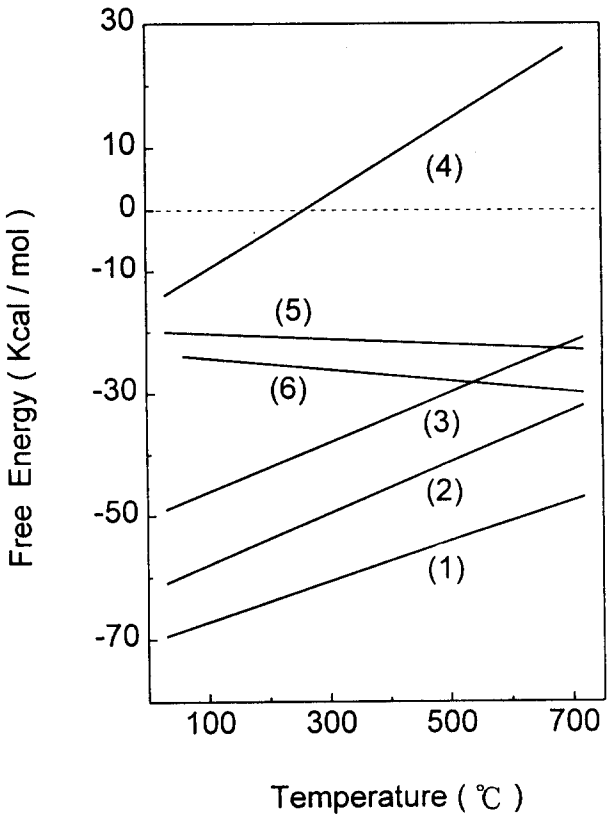

Fig. 3. Dependence of free energy on temperature for copper oxidation and reduction. Oxidation: (1) $4Cu+O_2=2Cu_2O$, (2) $2Cu+O_2=2CuO$, (3) $6Cu+H_2O+O_2=3Cu_2O+H_2$, and (4) $4Cu+2H_2O+O_2=4CuO+2H_2$. Reduction: (5) $Cu_2O+H_2=2Cu+H_2O$ and (6) $CuO+H_2=Cu+H_2O$.

박막에 비해 표면이 평탄함을 관측할 수 있다. 열처리 전후의 평면 TEM 사진을 Fig. 5에 나타내었다. 열처리에 의해 결정립이 조대해지고 결정결함이 줄어들었음을 관찰할 수 있었다. 역시 Cu 산화물을 환원시켜 줄 수 있는 H_2(10%)/Ar 분위기에서 열처리한 Cu박막의 경우가 Ar 분위기에서 열처리한 Cu 박막에 비해 동일한 열처리 조건에서 표면 평탄화나 결정립 크기의 증가 면에서 미세구조적 특성이 우수함을 알 수 있었다. 또한 열처리 분위기 변화에 따른 Cu 박막의 배향성 변화를 조사하기 위해 Fig. 6에 나타낸 바와 같이 XRD pattern을 서로 비교하였는데 별다른 변화는 보이지 않았다.

열처리후 결정립 크기와 비저항 변화를 나타낸 Table 2에서 살펴보면 H_2(10%)/Ar 분위기에서 열처리한 경우가 Ar 분위기에서 열처리한 경우보다 결정립이 크게 성장하였

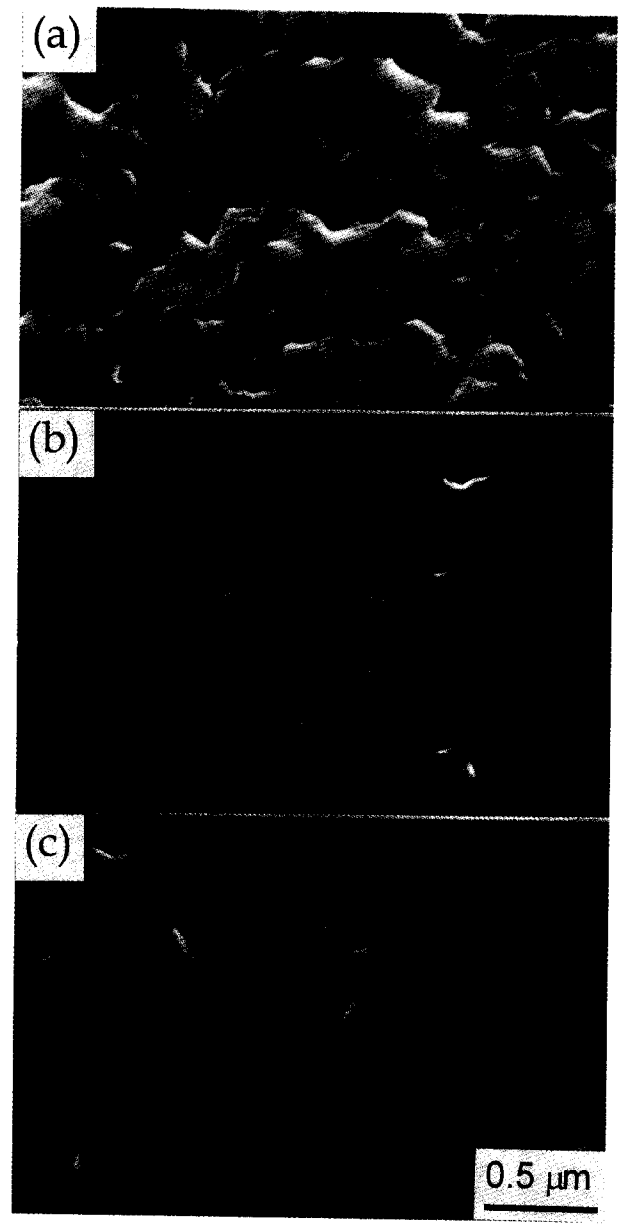

Fig. 4. SEM photographs of the copper films: (a) as deposited; annealed at 450 ℃ for 30 min in (b) an Ar ambient, and (c) an H_2(10%)/Ar ambient; the thickness of copper films was 600 nm.

고 비저항 값도 작음을 알 수 있다. Cu 박막의 비저항은 열처리 전 평균값이 2.35$\mu\Omega\cdot$cm였는데, Ar 분위기 열처리에 의해 2.30$\mu\Omega\cdot$cm으로 감소하였고, H_2(10%)/Ar 분위

Table 2. Grain sizes and electrical resistivities of MOCVD-copper films in terms of annealing ambients.

Annealing condition	Grain sizes(nm)		Resistivity($\mu\Omega\cdot$cm)	
	Mean value	Standard deviation	Mean value	Standard deviation
As deposited	122	55.9	2.35	0.047
After annealing at 450℃ for 30min in an Ar ambient	203	86.2	2.30	0.046
After annealing at 450℃ for 30 min in an H_2(10%)/Ar ambient	219	93.9	2.12	0.042

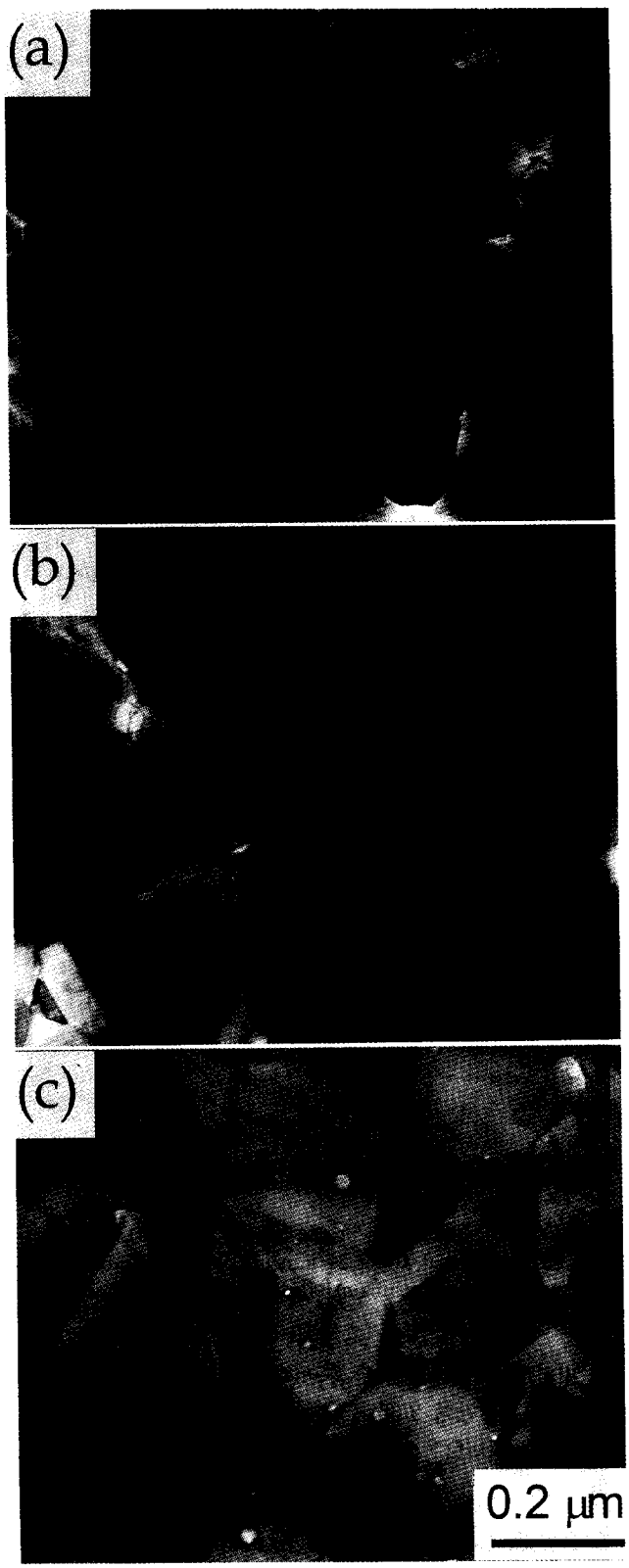

Fig. 5. Plan-view TEM photographs of the copper films: (a) as deposited; annealed at 450℃ for 30 min in (b) an Ar ambient, and (c) an H_2(10%)/Ar ambient; the thickness of copper films was 600 nm.

기 열처리에 의해서는 2.12$\mu\Omega \cdot$ cm로 감소하였다. Fig.7은 Cu 박막의 Cu 2p XPS 스펙트럼들이다. Fig. 7(a)와

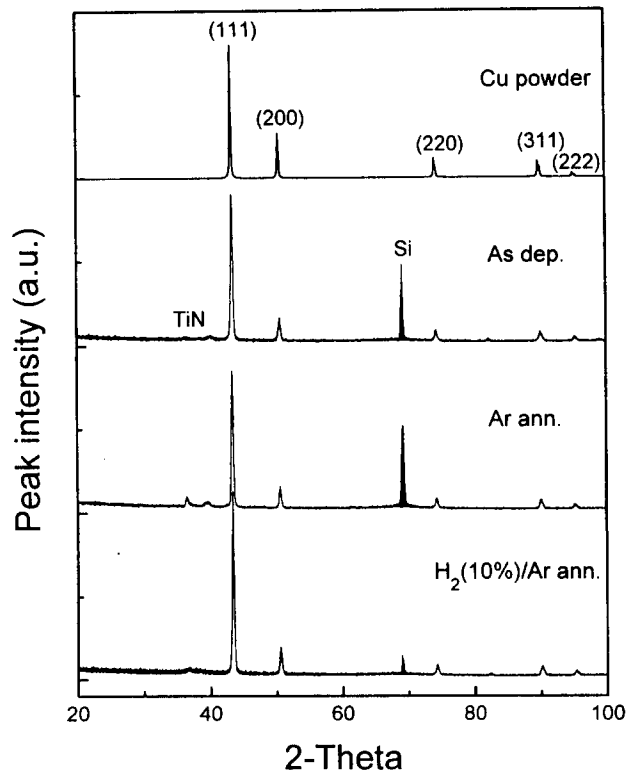

Fig. 6. XRD patterns of the copper films annealed at 450℃ for 30 min in various ambient.

(b) 스펙트럼은 Ar 분위기 및 H_2(10%)/Ar 분위기에서 열처리된 Cu 박막의 as-received 상태이며, Fig. 7(c) 스펙트럼은 as-dep. Cu 박막을 30nm Ar ion sputter etching한 상태를 나타내고 있다. Fig. 7(a)에서 볼 수 있듯이, Ar 분위기에서 열처리된 시편은 Cu_2O와 CuO의 혼합물로 구성된 산화물층으로 다른 시편들에 비해 산화가 많이 진행된 상태를 나타내고 있으며, H_2(10%)/Ar 분위기에서 열처리된 시편(4eV phase shift됨)은 Fig. 7(c)의 순수한 금속 peak와 유사하게 약간의 Cu_2O 결합만을 보여주고 있다. 따라서 위의 결합형태를 비교하여 보면 H_2가 Cu의 산화물을 환원시켜 줄 뿐만 아니라 passivation 효과도 있는 것으로 사료된다.

Cu 박막의 표면이나 결정립계에 존재하는 산화물은 Cu의 결정립 성장을 방해할 것이므로 열처리 중 동 산화물을 환원시켜 줄 수 있는 H_2가 포함된 H_2(10%)/Ar 분위기에서 Cu 박막의 경우 결정립이 조대해지며[17], 또한 Fig. 3에서 알 수 있는 바와 같이 환원반응이 진행될 때에 발열반응을 나타내므로 450℃의 열처리 온도 분위기외에 반응열이 추가되어 더욱 더 Cu 박막의 결정립이 성장하게 된다. 따라서 비저항측면에서도 결정립을 크게 성장시킨 H_2(10%)/Ar 분위기에서 열처리된 Cu 박막의 경우가 더 감소하게 나타나고 있다.

따라서, Cu 확산을 고려하지 않고 Cu 박막 자체의 특성만을 고려하는 경우 열처리 방식으로는 Cu 박막 형성후 공기에 노출이 없이 바로 열처리하는 in-situ 열처리 방식이 유리하고, 열처리 분위기로는 Cu 산화물을 환원시켜줄 수

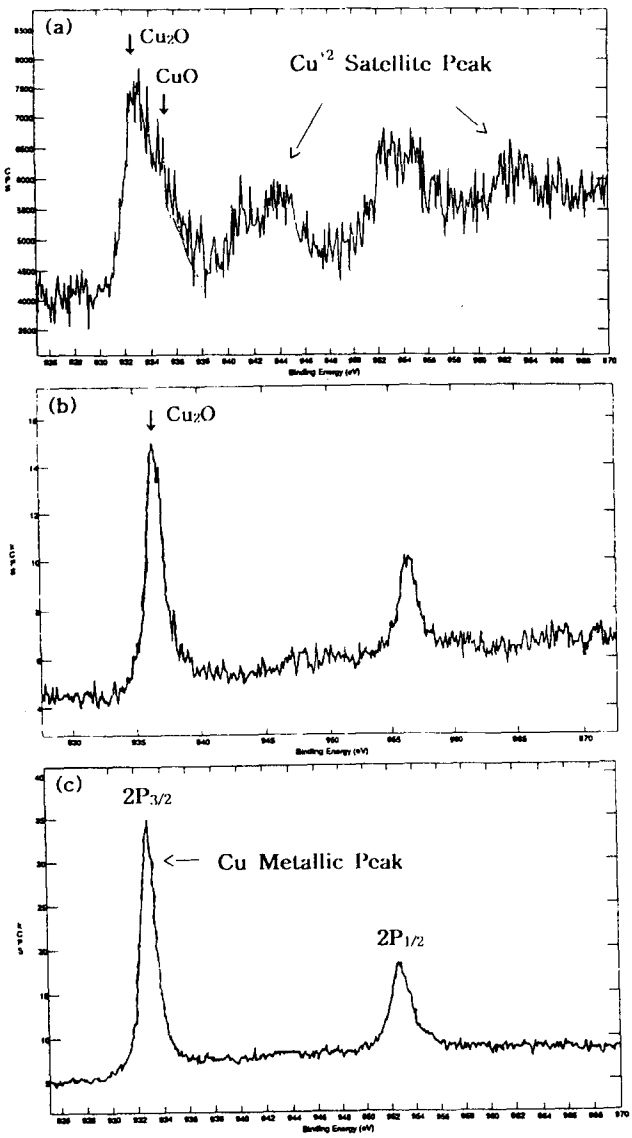

Fig. 7. XPS Cu 2P spectra of the copper films annealed in (a) Ar ambient annealed Cu(as-received state), (b) H_2(10%)/Ar ambient annealed Cu(as-received state), (c) as-dep. Cu after 30 nm sputtering.

있는 H_2(10%)/Ar 분위기가 표면평탄화, 결정립 크기 증가 및 비저항 감소 측면에서 우수한 특성의 Cu 박막을 얻을 수 있음을 확인하였다. 또한, Cu의 확산에 대한 타 연구자들의 실험 결과에 의하면 H_2 분위기에서 열처리한 경우에는 다른 분위기에서 열처리한 경우에 비해 높은 온도에서 Cu와 확산방지막간의 반응이나 Cu의 확산이 관찰되었으므로[18~19], Cu의 확산 문제를 고려할 경우에도 Cu 산화물을 환원시킬 수 있는 분위기인 H_2를 포함한 열처리가 더욱 바람직할 것으로 판단된다.

4. 결 론

Sputtering 방법을 통해 Si 기판 위에 Ti와 TiN 박막을 증착하고 저압 반응관내에서 Cu(hfac)(tmvs)를 precursor로 사용하여 금속유기 화학증착법에 의해 Cu 박막을 증착하여 Cu/TiN/Ti/Si 구조의 다층박막을 제조하였고, 이에 대한 열처리 방식 및 분위기 변화 등을 통해 열처리 조건에 따른 Cu 박막의 특성 변화에 대해 조사하였다.

열처리 방식으로는 Cu 박막을 형성한 후 공기 중에 노출이 없이 바로 열처리하여 Cu 산화물 형성을 억제할 수 있는 in-situ 열처리 방식이 유리하고, 열처리 분위기로는 Cu 박막의 표면이나 결정립계 내에 존재하는 Cu 산화물을 환원시켜 줄 수 있는 H_2(10%)/Ar 분위기가 표면평탄화, 결정립 크기 증가 및 비저항 감소 측면에서 우수한 특성의 Cu 박막을 얻을 수 있음을 확인하였다. 금속유기 화학증착법에 의해 증착된 Cu 박막을 H_2(10%)/Ar 분위기에서 열처리 온도 450℃로 열처리 한 경우 결정립 크기는 열처리 전 122 nm에서 열처리 후 219 nm로 증가하였으며, 비저항은 열처리 전 2.35$\mu\Omega \cdot$ cm에서 열처리 후 2.12$\mu\Omega \cdot$ cm로 bulk에 가까운 비저항 값을 얻을수 있었다.

감사의 글

본 연구는 경기대학교 연구비 지원에 의하여 연구되었으며, 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. S.P. Muraka, in *Tungsten and Other Advanced Metals for VLSI Applications 1990,* pp.179, edited by G. C. Smith and R. Blumenthal, Material Research Society, Pittsburgh, (1991).
2. P. Singer, *Semiconductor International,* **13**(9), 34 (1993).
3. A. Jain, K.-M. Chi, T. T. Kodas, M. J. Hampden-Smith, J. D. Farr, and M. F. Paffett, Chem. Mater., **3**, 995 (1991).
4. J. A. T. Norman, B. A. Muratore, P. N. Dyer, D. A. Roberts, and A. K. Hochberg, *in Proceedings of the 8th International IEEE VLSI Interconnection Conference, Santa Clara,* pp.123, The Institute of Electrical and Electronics Engineers, New York, (1991).
5. S. K. Reynolds, C. J. Smart, E. F. Baran, T. H. Baum, C. E. Larson, and P. J. Brock, Appl. Phys. Lett., **59**, 2332 (1992).
6. H-K. Shin, K-M Chi, M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas, J. D. Farr, and M. F. Paffett, Chem. Mater., **4**, 788 (1992).
7. T. H. Baum, and C. E. Larson, J. Electrochem. Soc., **140**, 154 (1993).
8. P. Dopelt and T. H. Baum, *MRS Bulletin,* **19**(8), 41 (1994).
9. J. A. T. Norman, B. A. Muratore, P. N. Dyer, D. A. Roberts, A. K. Hochberg, and L. H. Dubois, Mater. Sci. & Eng., **B17**, 87 (1993).
10. A. Jain, K.-M. Chi, T. T. Kodas, and M. J. Hampden-Smith, J. Electrochem. Soc., **140**, 1434 (1993).
11. S. Vaidya and A. K. Sinha, Thin Solid Films, **75**,

253 (1981).
12. J. Cho and C. V. Thompson, J. Electron Mater., **19**, 1207 (1990).
13. H. Ono, T. Nakano, and T. Ohta, Appl. Phys. Lett., **64**, 1511 (1994).
14. K. Holloway, P. M. Fryer, C. Cabral, Jr., J. M. E. Harper, P. J. Bailey, and K. H. Kelleher, J. Appl. Phys., **71**, 5433 (1992).
15. Won-Jun Lee, Jae-Sik Min, Sa-Kyun Rha, Young-Jong Lee, Woo-Sik Kim, Dong-Won Kim, and Chong-Ook Park, J. Kor. Vac. Soc., **4**(2), 164 (1995).
16. Y. Arita, N. Awaya, K. Ohno, and M. Sato, *MRS Bulletin*, **19**(8), 68 (1994).
17. Sa-Kyun Rha, Won-Jun Lee, Seung-Yun Lee, Dong-Won Kim, Chong-Ook Park and Soung-Sun Chun, Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996).
18. Y.-T. Shy, S. P. Murarka, C. L. Shepard, and W. A. Lanford, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **181**, 537 (1990).
19. C. L. Shepard, W. A. Lanford, Y.-T. Shy, and S. P. Murarka, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **181**, 105 (1990).