

차세대 반도체 소자의 배선을 위한 구리박막의 reflow

김동원 · 김갑중 · 권인호 · 이승윤* · 라사균* · 박종욱*

경기대학교 재료공학과, *한국과학기술원 재료공학과
(1997년 2월 24일 접수)

Reflow of copper film for the interconnection of the next generation semiconductor devices

Dong-Won Kim, Kap-Jung Kim, In-Ho Kweon, Seung-Yun Lee*,
Sa-Kyun Rha*, Chong-Ook Park*

Department of Materials Science and Engineering, Kyonggi University

**Department of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology
(Received February 24, 1997)*

요 약 - 차세대 반도체 소자의 배선재료로 사용될 것으로 예상되는 구리의 reflow 특성을 조사하였다. 구리 박막을 hole 및 trench 패턴 위에 금속유기화학증착법으로 증착하고 350°C에서 550°C까지의 열처리 온도 범위 및 질소, 산소 분위기에서 열처리하였다. 질소 분위기에서 열처리 한 경우에는 구리가 패턴을 채우지 못하였고 열처리 온도 450°C 이상의 산소 분위기에서 열처리 한 경우에는 reflow에 의하여 구리가 패턴을 채웠다. 이러한 현상은 구리의 산화시 발생하는 열에 의하여 부분적으로 액상화된 구리가 표면에너지 및 위치에너지를 감소시키기 위하여 패턴을 채우면서 발생하는 것으로 생각된다. 산소 분위기에서 열처리한 경우에는 응집물 표면에 300 Å 이하의 구리 산화물이 형성되었으며 열처리 온도 550°C에서 구리의 응집에 의하여 비저항이 급격하게 증가하였다.

Abstract - The reflow characteristics of copper, which is expected to be used as interconnection materials in the next generation semiconductor devices, were investigated. Copper films were deposited on hole and trench patterns by metal organic chemical vapor deposition and annealed in nitrogen and oxygen ambient with the annealing temperatures ranging from 350°C to 550°C. Copper films were not reflowed into the patterns upon the annealing in nitrogen ambient, but reflowed at the annealing temperature higher than 450°C in oxygen ambient. It is considered that the reflow takes place as the heat generated by the oxidation of copper liquefies the copper film partly and the liquid copper fills the patterns for minimizing the surface energy and the potential energy. Upon the annealing in oxygen ambient, the copper oxide whose thickness was less than 300 Å formed at the surface of an agglomerate and the resistivity of copper film increased drastically at an annealing temperature of 550°C due to the copper agglomeration.

1. 서 론

구리는 기존의 반도체 공정에서 배선재료로 사용되는 Al 합금에 비하여 비저항이 낮고($1.67 \mu \Omega \cdot \text{cm}$) electromigration[1], stress migration[2] 저항성이 뛰어나서 지난 수년간 Al 합금을 대체할 배선재료로 꾸준히 연구되어 왔다. 현재까지는 비교적 비저항이 낮고($3 \sim 4 \mu$

$\Omega \cdot \text{cm}$) 박막 형성 및 패턴 형성이 용이한 Al 합금이 배선재료로 사용되어 왔으나, 배선의 선평이 감소함에 따라 신호지연에 의한 동작속도의 감소 및 electromigration에 의한 배선의 파괴 문제가 야기되어 장래에는 구리가 Al 합금을 대신하여 배선재료로 사용되리라 예상되고 있다. 한편, 구리는 Al 합금과는 달리 전식식각이 어렵다고 알려져 있으며[3] 이러한 패턴 형성 문제를

해결하기 위하여 패턴을 미리 만들고 구리로 패턴을 매립한 다음 여분의 구리를 chemical mechanical polishing (CMP)으로 제거하는 damascene 공정[4]에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. Damascene 공정에 있어서 구리로 패턴을 매립하는 방법으로는 blanket chemical vapor deposition(CVD)[5], selective CVD[6], electroless plating[7] 등이 있으나 아직까지 이에 대한 완벽한 공정 조건이 확립되지 못하였으며 최근에 새로운 패턴 매립 방법으로 reflow가 연구되기 시작되었다. 외부에서 가해지는 열에너지에 의한 surface diffusion이나 viscous flow에 의하여 금속 원자의 이동 및 재배열이 가능하게 되는데 이러한 물리적인 현상을 이용하여 패턴을 매립하는 것이 reflow 기술로, 단순한 열처리에 의한 reflow는 공정 자체가 간단하고 생산 수율이 높아서 전망이 밝은 매립기술로 생각되고 있다. 현재까지 Al 합금에 의한 Al reflow[8-11]가 여러 건 보고되었으며 현재는 정확한 mechanism 규명 및 최적 공정 조건 확립을 위한 연구가 진행되고 있다. 한편, 구리 reflow에 관한 연구는 초보적인 단계로 XeCl laser를 이용한 reflow[12,13], 초고진공 또는 대기압에서 열에너지에 의한 reflow[14,15] 등이 보고된 바 있으나 자세한 reflow mechanism 및 공정조건은 알려진 바 없으며 단지 reflow의 가능성만을 제시하고 있다. 이에 본 연구에서는 위의 방식과는 다른 단순한 reflow 기술로서 다양한 열처리 온도 및 분위기에서 구리박막을 열처리하고 reflow 특성을 관찰하여 구리 reflow mechanism을 규명하고자 한다.

2. 실험방법

구리박막의 reflow 특성을 관찰하기 위해서 먼저 Si wafer 위에 다양한 aspect ratio의 line & space(L/S) 및 hole 패턴을 형성시켰다. Si wafer 위에 CVD로 SiO₂를 증착한 후 사진 식각 공정(photolithography)을 통하여 패턴을 형성시키고 그 위에 sputtering으로 glue layer 역할을 하는 Ti(500 Å)와 확산방지막 역할을 하는 TiN(1500 Å)을 증착하였다. 패턴된 TiN/Ti/SiO₂/Si wafer 위에 metal organic chemical vapor deposition(MOCVD)으로 구리박막을 증착하였다. Metal organic precursor로는 Cu(hfac)(TMVS)를 사용하였고 증착온도는 180°C, 증착압력은 0.5 Torr로 하였으며 warm-wall CVD reactor에서 1500 Å 두께의 구리 박막을 증착하였다. 증착된 구리박막을 350, 450, 550°C의 열처리 온도 및 질소, 산소

분위기에서 열처리하여 reflow 특성을 관찰하였다. 열처리는 진공로에서 행하여졌으며 진공도는 10⁻¹~10⁻³Torr 범위에서 유지되었다. 각 질소와 산소 기체의 유량은 100 및 50 sccm으로 고정하였으며 질소로 15분간 purging한 후에 열처리를 시행하였다. 승온속도는 8°C/min으로 일정하게 유지하였으며 열처리 온도에 도달하면 그 온도에서 30분간 유지한 후 1~5°C/min의 냉각속도로 냉각하였다. SEM을 이용하여 L/S 및 hole 패턴의 절단면과 구리박막 표면의 morphology를 관찰하였으며, AES를 이용하여 구리박막의 성분분석을 실시하였다. 또한 linear four point probe를 이용하여 열처리 전후의 구리박막의 비저항 변화를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

구리박막을 열처리하게 되면 구리박막 자체의 특성이 변화하게 되므로 후속 열처리를 통하여 구리가 배선으로서 요구되는 특성을 얻을 수 있다. 특히 저온에서 MOCVD로 증착된 구리박막은 미세구조가 치밀하지 못하므로 적절한 온도 및 분위기에서의 후속 열처리를 통하여 미세구조 개선 및 비저항 감소 효과를 얻을 수 있다[16]. 또한 열처리를 통해 배선이 포함된 구조의 신뢰도를 예측할 수 있다. 구리/확산방지막/Si의 적층구조를 열처리하고 이때 발생하는 변화를 관찰하여 확산방지막의 특성을 평가할 수 있다.

증착된 구리박막을 열처리한 후 구리박막 표면의 morphology를 관찰하였다. Fig. 1, Fig. 2는 각각 질소

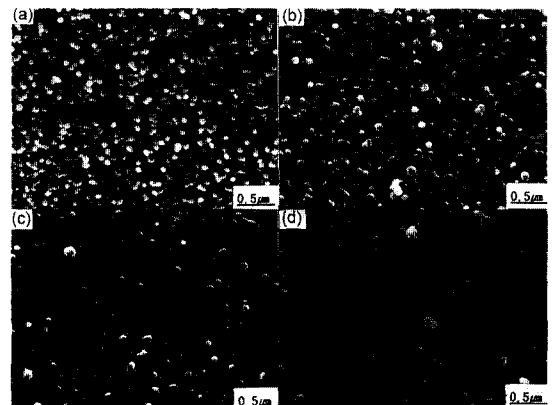


Fig. 1. SEM photographs of the copper films annealed at various temperatures in an N₂ ambient. (a) as-deposited (b) 350°C (c) 450°C (d) 550°C.

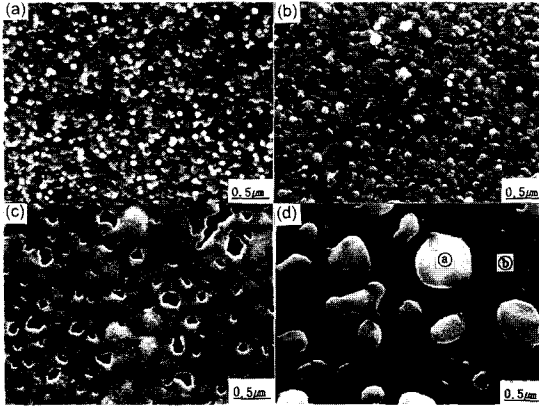


Fig. 2. SEM photographs of the copper films annealed at various temperatures in an O₂ ambient. (a) as-deposited (b) 350°C (c) 450°C (d) 550°C.

및 산소 분위기에서 열처리된 구리박막 표면의 SEM 사진으로 열처리 분위기 및 열처리 온도에 따라 서로 다른 morphology를 보이고 있다. 질소 분위기에서 열처리한 것은 as-deposited 시편과 비교하여 보았을 때 구리 결정립의 크기가 열처리 온도에 따라 증가되는 것을 제외하고는 특별한 변화를 관찰할 수 없으며, 산소 분위기에서 열처리한 것은 열처리 온도가 높아질수록 구리가 응집되면서 기판이 드러나는 정도가 심화되는 것을 관찰할 수 있다. 이는 응집된 구리 부분과 기판으로 예상되는 부분을 성분분석함으로써 알 수 있는데, Fig. 3(a),

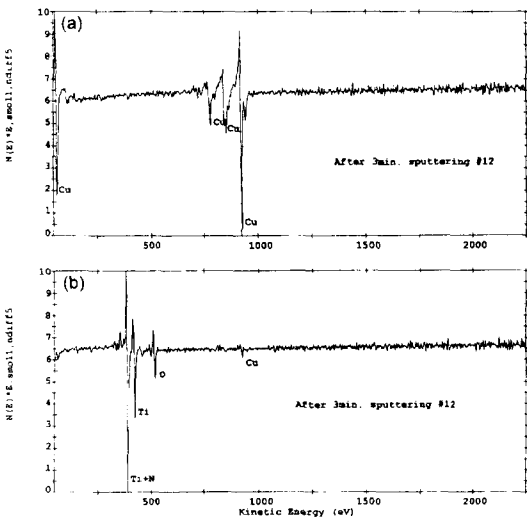


Fig. 3. AES spectra of (a) ① region in Fig. 2(d) and (b) ② region in Fig. 2(d).

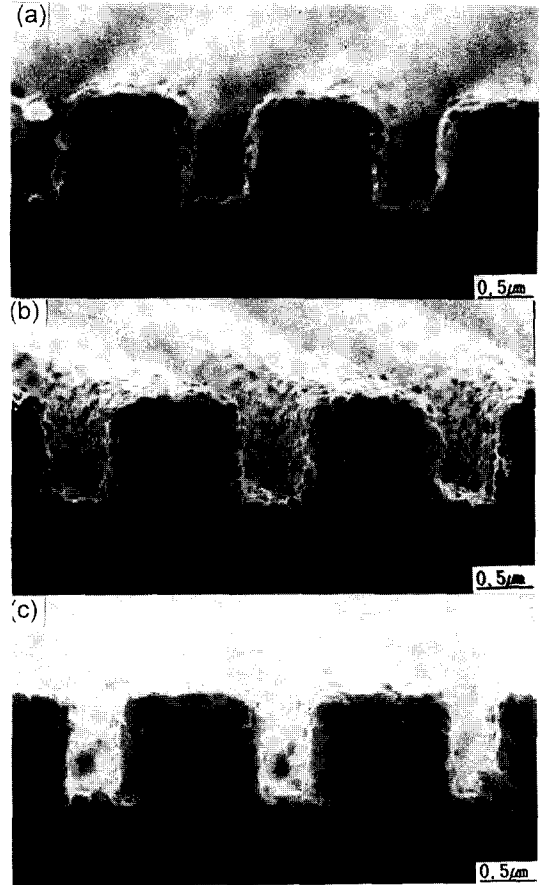


Fig. 4. Cross sectional views of the copper films annealed at various temperatures in an N₂ ambient. (L/S patterns) (a) 350°C (b) 450°C (c) 550°C.

(b)는 각각 Fig. 2(d)의 ①, ② 부분을 3분 동안 Ar으로 sputtering 한 후에 얻은 AES spectrum으로 ① 부분은 순수한 구리이며 ② 부분은 산화된 TiN 기판이라는 것이 규명되었다.

위와 같은 열처리 분위기 및 온도에 따라 나타나는 미세구조의 변화가 구리박막의reflow 성질에 미치는 영향을 조사하였다. L/S 패턴의 절단면을 SEM으로 관찰하여 구리박막의 reflow 특성을 확인하였다. Fig. 4는 질소 분위기에서 열처리된 시편의 L/S 패턴의 절단면으로 표면 morphology 결과와 마찬가지로 열처리 온도에 따른 특별한 변화가 관찰되지 않는다. 반면에 산소 분위기에서 열처리한 경우에는 Fig. 5에서와 같이 열처리 온도에 따라 구리박막의 reflow 특성이 크게 변화되는 것을 관찰할 수 있다. 열처리 온도 350°C에서는 구리박막의

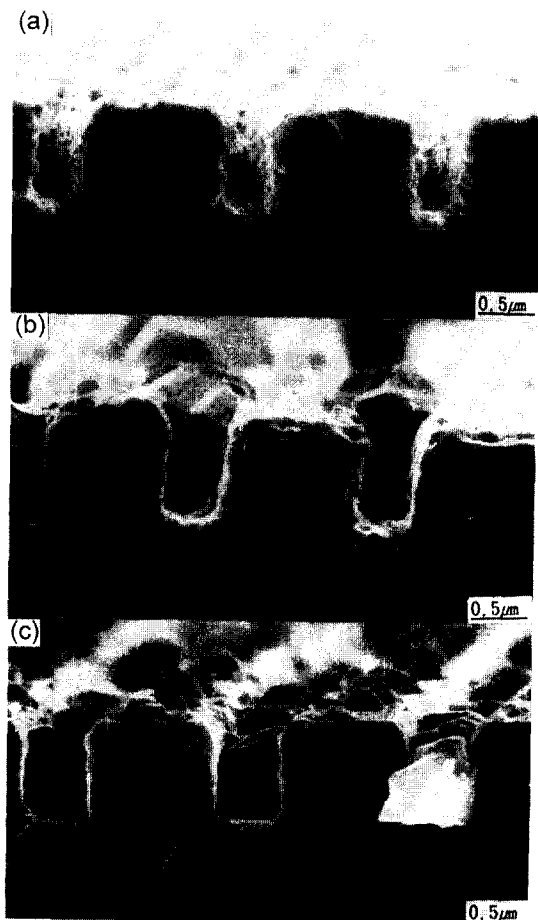


Fig. 5. Cross sectional views of the copper films annealed at various temperatures in an O₂ ambient.(L/S patterns) (a) 350°C (b) 450°C (c) 550°C.

reflow가 전혀 일어나지 않은 것을 관찰할 수 있으며 450°C, 550°C에서는 reflow가 일어나서 trench 내부가 구리로 채워진 것을 관찰할 수 있다. 특히 열처리 온도 550°C의 경우에는 구리가 trench 외부의 평평한 부분에는 불연속적으로 존재하지만 trench 내부에는 고르게 분포하는 것을 볼 수 있다. 이러한 현상은 Fig. 6에서 볼 수 있듯이 hole 패턴에서도 나타난다. Fig. 5와 마찬가지로 as-deposited 시편과 비교하여 보았을 때 열처리 온도 450°C, 550°C에서는 구리박막의 reflow가 발생하여 hole 내부가 구리로 채워진 것을 알 수 있다. 또한 L/S나 hole 패턴의 내부 및 표면과의 경계 부분에서 완벽한 구리 매립은 L/S나 hole 패턴 주위의 구리 양이 충분(구리 두께가 클 때)하거나 매립이 강하게 나타나는 산화조건일 때 이루어질 수 있다.

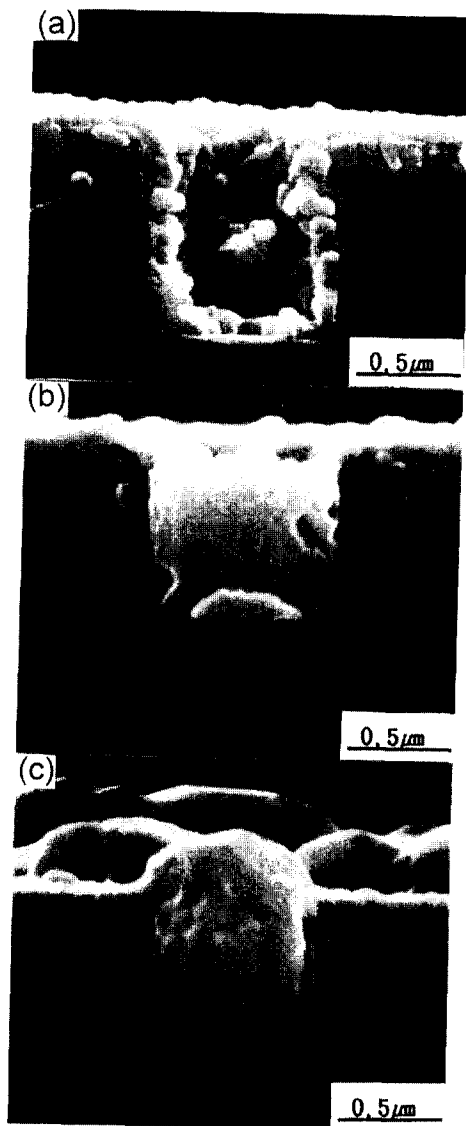


Fig. 6. Cross sectional views of the copper films annealed at various temperatures in O₂ ambient.(hole patterns) (a) as-deposited (b) 450°C (c) 550°C.

이상의 실험결과에서 관찰할 수 있는 바와 같이 산소 분위기에서의 구리 reflow 현상은 산소에 의한 구리의 산화와 밀접한 관계가 있는 것으로 생각된다. Fig. 7[17]은 온도에 따른 구리 산화 반응의 자유에너지 변화를 나타낸 것으로 열처리가 시행된 온도 범위 내에서 Cu₂O 및 CuO가 생성되는 산화반응은 발열반응이란 사실을 알 수 있다. 산소 분위기에서 구리박막 표면이 산화되고 이때 발생한 열이 구리박막을 부분적으로 액상

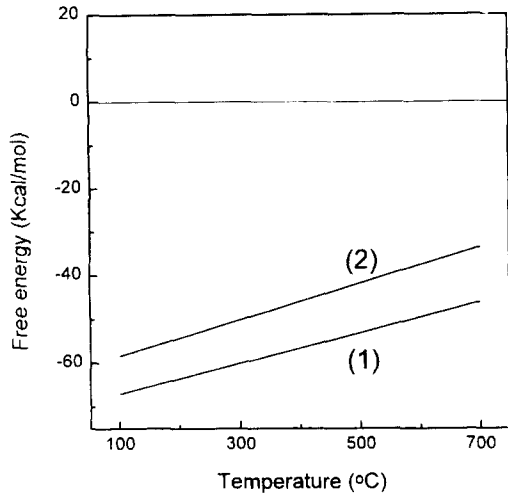


Fig. 7. Dependence of free energy on the temperature for copper oxidation [17]. Reaction: (1) $4\text{Cu} + \text{O}_2 = 2\text{Cu}_2\text{O}$, (2) $2\text{Cu} + \text{O}_2 = 2\text{CuO}$

화시켜서 trench 및 hole 내부로 구리가 이동되어 agglomerates를 형성하는 것으로 생각된다. 산소 분위기에서 발열반응에 의한 구리의 액상화를 확인하기 위하여 정상적으로 구리박막층이 지면 위를 향한 시편(Fig. 8(a))과 구리 박막층이 지면 아래를 향한 시편(Fig. 8(b))을 열처리한 후에 reflow 특성을 관찰하였다. Fig. 8(b)의 결과로부터 as-deposited 구리박막이 산화반응에 의한 발열량에 의하여 액상화되고 액상화된 구리가 중력의 영향을 받아서 trench를 채우지 못하고 trench 입구 쪽에서 응집된다는 사실을 알 수 있다. 결론적으로 구리 reflow 현상은 구리가 산화될 때 발생하는 열에 의하여 구리박막이 액상화되고 액상화된 구리가 표면에너지 및 위치에너지를 최소화 할 수 있는 패턴 내부로 이동하여 agglomerates를 형성함으로써 패턴을 채우게 되어 발생한다고 말할 수 있다. Fig. 9는 hole 패턴이 연속적으로 있는 부분과 없는 부분의 경계의 표면 morphology로 위에서 언급한 내용을 확실하게 뒷받침해 준다. 사진의 왼쪽이 hole 패턴이 연속적으로 있는 부분이고 오른쪽이 없는 부분으로, 왼쪽 부분에서는 규칙적으로 배열된 hole 패턴을 채운 구리 agglomerates를 관찰할 수 있으며 오른쪽 부분에서는 불규칙적으로 배열된 구리 agglomerates를 관찰할 수 있다. 따라서 산화 분위기에서의 구리 reflow 현상은 hole이나 L/S의 trench 부분에서 reflow가 우선적으로 발생하는 특성을 나타내고 있다.

산소 분위기에서 구리의 산화에 의해 어느 정도의 산

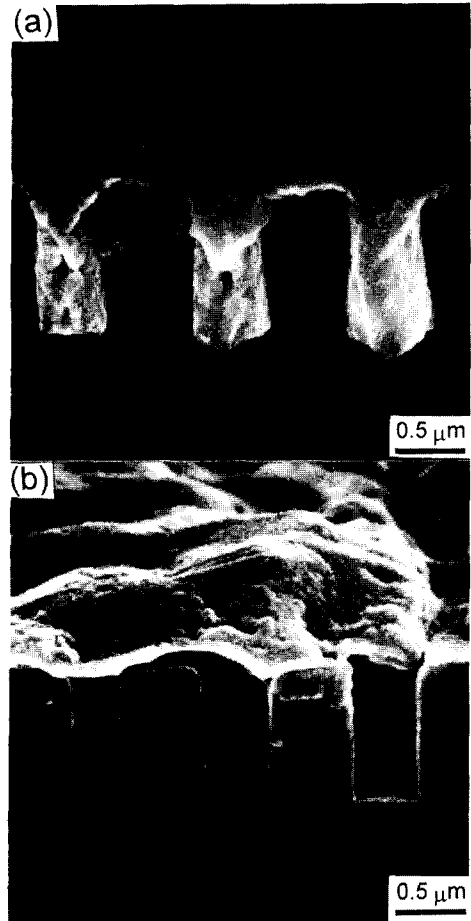


Fig. 8. Cross sectional views of the copper films annealed at 550°C in O_2 ambient. (L/S patterns) (a) for the copper film whose surface was directed upward during the annealing (b) for the copper film whose surface was directed downward during the annealing.

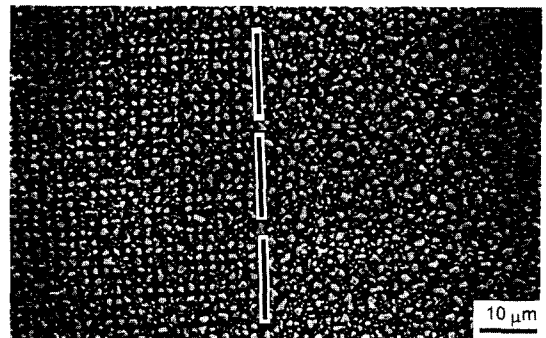


Fig. 9. SEM photograph of the copper film annealed at 550°C in O_2 ambient.

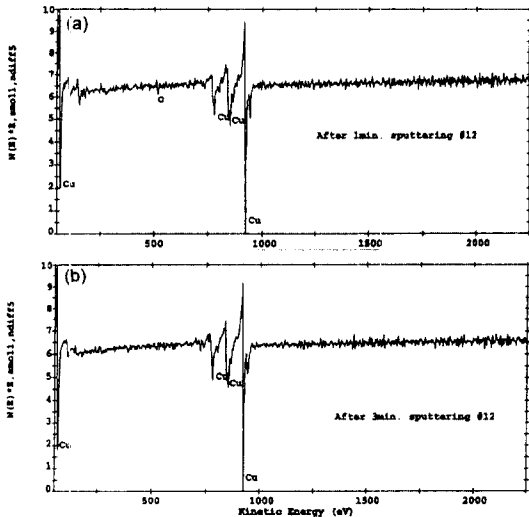


Fig. 10. AES spectra of the agglomerate formed by the annealing at 550°C in an O₂ ambient. (a) after 1min. Ar sputtering (b) after 3 min. Ar sputtering.

화물이 형성되는 지를 알아보기 위하여 AES로 성분분석을 실시하였다. Fig. 10은 열처리 온도 550°C, 산소 분위기의 열처리를 통해서 생성된 구리 agglomerate의 AES spectrum으로 Ar으로 1분 동안 sputtering 한 경우에는 미량의 산소가 검출되지만 3분 동안 sputtering 한 경우에는 전혀 산소가 검출되지 않는다는 것을 알 수 있다. Ar에 의한 구리의 sputtering rate(약 100 Å/min)를 고려할 때 SEM 사진에서 관찰되는 agglomerate는 표면 아래쪽으로 300 Å 이하의 두께를 갖는 구리 산화물과 순수한 구리로 구성되어 있다고 생각할 수 있다. 각 열처리 온도와 분위기에서 열처리한 1500 Å의 구리박막의 비저항 변화를 Fig. 11에 나타냈다. 열처리 온도에 따른 비저항의 변화는 열처리 분위기에 관계없이 비슷한 양상을 보인다. 열처리 온도 450°C까지는 as-deposited 상태보다 비저항이 감소하며 열처리 온도 550°C에서 급격히 증가한다. Fig. 1, Fig. 2의 표면 morphology 결과로부터 450°C까지의 비저항 감소는 박막의 결정립 성장에 의한 것이며 550°C에서의 비저항의 급격한 증가는 구리박막의 연결상태 불량에 의한 것이라 추론할 수 있다. 특히 산소 분위기에서 열처리한 것이 질소 분위기에서 열처리한 것보다 비저항이 항상 높은 것은 구리의 응집에 의해 박막의 연결상태가 더욱 불량해졌기 때문이다. 따라서 산화 분위기에서 구리 reflow를 발생시켰을 때 구리 박막의 비저항 증가는 아직까지는 문제로 제시

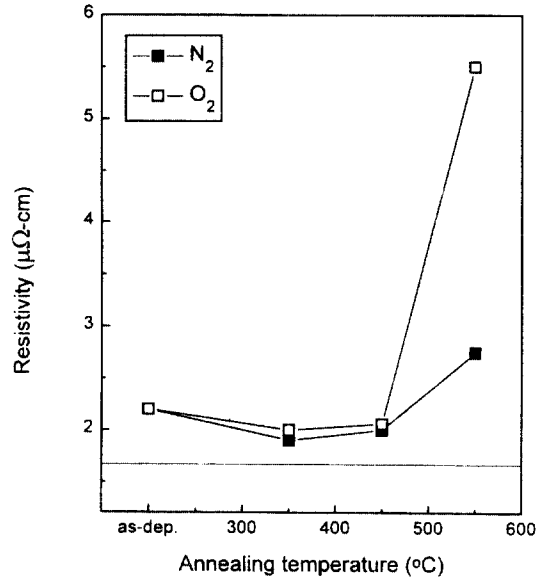


Fig. 11. Resistivity of the copper film as a function of the annealing temperature.

되고 있으며, 위의 해결방안으로는 구리 reflow 및 agglomeration이 기관으로 사용되는 확산방지막에 의해 영향을 받기 때문에 다른 모든 표면상태가 일정한 조건하에서는 TiN 기관보다는 상대적으로 표면에너지가 높은 새로운 확산방지막을 사용하여 접촉각이 큰 agglomerates를 제거함으로써 개선될 수 있을 것으로 사료된다.

이상의 결과로부터 산소 분위기에서 열처리하는 경우 구리의 reflow에 의하여 L/S 및 hole 패턴의 매립이 가능하며 이것은 구리 산화시 발생하는 열에 의한 구리의 부분적인 액상화에 의하여 발생하는 현상이라고 결론을 내릴 수 있다. 위와 같은 reflow기술은 laser reflow 나 초고진공하에서 열적 reflow에 비해 비교적으로 저온 공정, 단순한 열처리로 비유절감 및 수율이 높은 점들이 장점으로 여겨지며 반면에 단점으로는 산화막이 구리 표면에 형성되며 또한 agglomerates들의 형성으로 표면이 평탄하지 못하여 배선재료의 비저항값이 증가하게 된다. 위와같은 산화물의 제거나 표면 평탄화의 문제점들은 H₂ 환원효과나 확산방지막의 적절한 선택으로 개선될 수 있을 것으로 여겨진다. 따라서 이러한 구리 reflow 현상을 이용하여 1 giga 급 이상의 via 및 contact hole을 매립하고 후속 공정으로 CMP 공정을 적용한다면 기존의 Al 합금을 사용한 배선보다 동작속도 및 재현성이 우수한 차세대 배선을 제조할 수 있으리라 생각된다.

4. 결 론

구리박막을 질소 및 산소 분위기에서 열처리하여 구리 reflow 특성을 관찰하였다. 질소 분위기에서 열처리한 경우에는 as-deposited 상태에 비해 큰 변화를 보이지 않았으며, 산소 분위기에서 열처리한 경우에는 열처리 온도 450°C 이상에서 L/S 및 hole 패턴이 reflow에 의하여 구리로 채워진다는 사실을 확인하였다. 이러한 reflow 현상은 구리의 산화시 발생하는 열에 의한 구리의 부분적인 액상화에 따라 발생하는 것으로 액상화된 구리는 표면에너지 및 위치에너지를 최소화 할 수 있는 패턴 내부로 이동하여 agglomerates를 형성함으로써 패턴을 매립하게 된다. 이 reflow 기술은 매우 단순한 방법으로 매립하는 특성을 갖는다. 산소 분위기에서의 열처리에 의하여 표면으로부터 300 Å 범위 이내에서 구리 산화물이 형성되었으며, 구리의 응집에 따른 구리박막의 연결상태 불량에 의하여 비저항이 증가된다는 사실을 확인하였다. 구리 reflow를 이용하여 패턴을 구리로 매립하고 후속공정으로 CMP 공정을 적용한다면 동작속도 및 재현성이 우수한 1 giga급 이상의 차세대 배선을 제조할 수 있으리라 생각된다.

감사의 글

본 연구는 경기대학교 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. S. Vaidya and A. K. Sinha, *Thin Solid Films* **75**, 253 (1981).
2. K. Hinode, M. Owada, T. Nishida and K. Munkai, *J. Vac. Sci. & Technol.* **B5**, 518 (1987).
3. G. C. Schwartz and P. M. Schiabile, *J. Electrochem. Soc.* **130**, 1777 (1983).
4. C. Kaanta, S. G. Bombardier, W. J. Cote, W. R. Hill, G. Kerszykowski, H. S. Landis, D. J. Poindexter, C. W. Pollard, G. H. Ross, J. G. Ryan, S. Wolff and J. E. Cronin, *Proc. VMIC Conf.*, 1991, p. 144.
5. N. Awaya and Y. Arira, *Thin Solid Films* **262**, 12 (1995).
6. J. A. T. Norman, B. A. Muratore, P. N. Dyer, D. A. Roberts and A. K. Hochberg, *Proc. VMIC Conf.*, 1991, p. 123.
7. I. Ohno, *Mat. Sci. Eng.* **A146**, 33 (1991).
8. C. S. Park, S. I. Lee, J. H. Park, J. H. Sohn, D. Chin and J. G. Lee, *Proc. VMIC Conf.*, 1991, p. 326.
9. K. Kikuta, Y. Hayashi, T. Nakajima, K. Harashima, and T. Kikkawa, *Tech. Dig. IEDM*, 1994, p. 101.
10. I. S. Park, S. I. Lee, Y. J. Wee, W. S. Jung, G. H. Choi, C. S. Park, S. H. Park, S. T. Ahn and M. Y. Lee, *Tech. Dig. IEDM*, 1994, p. 109.
11. K. Hirose, K. Kikuta and T. Yoshida, *Tech. Dig. IEDM*, 1994, p. 353.
12. S. Q. Wang and E. Ong, *Proc. VMIC Conf.*, 1990, p. 431.
13. Y. H. Sun, S. Chen, D. S. Gardner and C. Mu, *Proc. VMIC Conf.*, 1996, p. 493.
14. D. S. Gardner and D. B. Fraser, *Proc. VMIC Conf.*, 1995, p. 287.
15. K. Mikagi, H. Ishikawa, T. Usami, M. Suzuki, K. Inoue, N. Oda, S. Chikaki, I. Sakai, and T. Kikkawa, *Tech. Dig. IEDM*, 1996, p. 365.
16. S.-K. Rha, W.-J. Lee, S.-Y. Lee, D.-W. Kim, C.-O. Park, and S.-S. Chun, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 5781 (1996).
17. Y. Arita, N. Awaya, K. Ohno, and M. Sato, *Mater. Res. Soc. Bull.* **19**(8), 68 (1994).