

MOCVD에 있어서 구리(I) 전구체들의 열적 안정성이 증착에 미치는 영향

박만영·이시우

포항공과대학교 화학공학과 재료공정연구실

The Effect of Thermal Stability of Cu(I) Precursors on the Deposition in the Metal Organic Chemical Vapor Deposition

Man-Young Park and Shi-Woo Rhee

LAMP(Laboratory for Advanced Materials Processing) Department of Chemical Engineering, POSTECH, Pohang, 790-784

(1997년 10월 27일 받음, 2월 12일 최종수정본 받음.)

초 록 음이온 리간드로 hfac이 배워진 세 가지 종류의 구리(I) 전구체들의 열적 안정성, 기상 분해 특성, 증착 특성 등을 연구하였다. $^1\text{H-NMR}$ 결과로부터 (hfac)Cu(VTMS) (hfac=hexafluoroacetylacetonate, VTMS=vinyltrimethylsilane)와 (hfac)Cu(VTMOS) (VTMOS=vinyltrimethoxysilane)는 열적으로 안정한 화합물이라는 것을 확인할 수 있었으며, (hfac)Cu(ATMS) (ATMS=allyltrimethylsilane)는 다른 전구체에 비해 열적으로 불안정한 화합물이라는 것을 확인할 수 있었다. *In-situ* FT-IR을 이용하여 기상 분해 특성을 연구한 결과 (hfac)Cu(VTMS)의 경우 150°C 부근에서 Cu(hfac), 240°C 부근에서 free한 상태의 hfac의 생성을 확인할 수 있었으며, 이러한 특성이 박막의 증착 속도와 물성에 미치는 영향을 확인하였다. 그리고 이들 전구체들의 증착 특성을 연구하였으며 (hfac)Cu(ATMS)의 경우 아르곤 운반 기체하에서 기판 온도가 60°C일 때 구리 박막이 증착이 시작되는 것을 관찰할 수 있었는데, 이러한 낮은 증착 온도는 상대적으로 약한 구리와 ATMS의 결합력에 의한 것으로 생각된다.

Abstract Metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) of copper using three Cu(I) precursors, (hfac)Cu(VTMS) (hfac=hexafluoroacetylacetonate, VTMS=vinyltrimethylsilane), (hfac)Cu(VTMOS) (VTMOS=vinyltrimethoxysilane) and (hfac)Cu(ATMS) (ATMS=allyltrimethylsilane) was studied. The thermal stability and the gaseous phase reaction mechanism of Cu(I) precursors were identified using $^1\text{H-}$, $^{13}\text{C-NMR}$ and Fourier transform infrared spectroscopy. It was found out that thermal stability of liquid phase (hfac)Cu(VTMS) and (hfac)Cu(VTMOS) were better than that of (hfac)Cu(ATMS) using FT-NMR. From *in-situ* FT-IR experiments, the disproportionation reaction of Cu(hfac), the decomposition reaction of Cu(hfac), and cracking of free hfac ligand were observed. Also the effect of gaseous phase reaction on the deposition rates and film properties was investigated. The minimum temperature that deposition of copper films from (hfac)Cu(ATMS) was as low as 60°C and such a low deposition temperature compared with those of other Cu(I) precursors is believed to be related with weakened Cu-ATMS bond.

1. 서 론

정밀전자산업에서 가속적으로 고집적화되는 integrated circuit의 개발을 위해서는, 금(Au), 은(Ag), 구리(Cu), 알루미늄(Al) 등의 우수한 전기적 특성과 낮은 저항성을 지닌 금속을 사용한 IC metallization이 회로 구성에 필수적이다. IC metallization방법 가운데 chemical vapor deposition(CVD) 공정은 반응 원료를 기체 상태로 반응기 내부에 도입하여 기상 혹은 기판 위에서의 열분해, 산화, 환원과 같은 화학 반응에 의해 원하는 성분과 형태의 박막을 제조하는 공정으로서 관심 있는 연구 대상이 되고 있다.¹⁻³⁾

CVD공정을 이용할 경우 physical vapor deposition(PVD) 공정에서와 같이 원자가 단순 흡착에 의해 증착되는 것이 아니라 기상에서의 확산, 흡착, 표면 반응, 표면 확산, 핵생성, 막성장, 탈착 등의 여러 과정들이 복합적으로 이루어지므로 부착 계수(sticking coefficient)가 낮아서 기판의 모양에 관계없이 기판의 모든 부분에서 균일한 두께

의 박막을 얻을 수 있어 충당힘이 매우 우수하다.

CVD공정 가운데 특히 유기금속 화합물을 전구체(precursor)로 사용하는 metal organic chemical vapor deposition(MOCVD) 공정이 매력적인 연구 대상이 되고 있는데, MOCVD 공정을 이용하여 금속 박막을 증착시킬 경우 균일한 충당힘이나 선택적인 증착이 가능하며, 다른 원료의 혼입이나 추가 장비가 필요 없으므로 공정의 단순화를 꾀할 수 있다. 또한 온도나 압력 등의 증착 변수를 최소화할 수 있어 공정의 제어가 편리하고, 저온에서의 증착이 가능하며 소자의 신뢰도와 공정의 편리함을 도모할 수 있다.

전이 금속들은 alkyl, aryl 화합물이나 alkene, benzene 및 cyclopentadienyl과 같은 π -전자를 갖는 기능기(functional group)와 결합하여 유기금속 화합물을 형성한다.⁴⁻⁶⁾ MOCVD 공정에서 전구체는 반응기 내로의 운반 도중 재응축없이 도입되기 위해 상당한 정도의 증기압을 가져야 하며, 기판 표면에 도달하기 전에 기상에서 미리 분해되어 불순물 원자가 유입되거나 반응 부산물로 인한 오염 없이 증

착이 이루어져야 한다. 전구체의 성질은 배위된 리간드의 특성이나 크기에 영향을 받는데, 배위된 리간드와 금속의 반응성에는 conformational change, polarization change, π -bonding change 등이 포함된다.⁷⁾ 따라서 유기금속 전구체를 이용한 금속박막 증착의 실용화를 위해서는 고체 박막 재료로 쉽게 전이되며, 합성이 용이하고 독성이 없는 전구체의 개발이 절실히 요구된다.

구리 박막의 증착을 위해 사용 가능한 구리 (I) 전구체는 일반적으로 $XCuL$ 로 표시가 가능한데, 대부분의 연구에서 X자리에 음이온 리간드로 증기압이 높고 안정한 β -diketonate 그룹을 선택하여 사용하고 있다.^{8~10)} 이 가운데 hfac (hexafluoroacetylacetonate) 은 분자 크기와 전기 음성도가 가장 큰 CF_3 기가 치환되어 올리고머의 형성을 막아 주고 카보닐기의 신축 운동이 증가되어 금속과 산소의 결합이 약화되므로 증기압이 매우 높다. 그리고 L은 중성 리간드로서 alkene, alkyne과 같은 π -전자를 포함하고 있는데, 현재에는 PR_3 (R=alkyl, aryl), COD (1, 5-cyclooctadiene), VTMS (vinyltrimethylsilane) 등에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.^{11~16)}

본 연구에서는 구리 (I) 화합물 가운데 음이온 리간드로 증기압이 높은 hfac이 포함된 (hfac)Cu (VTMS) (hfac = hexafluoroacetylacetonate, VTMS = vinyltrimethylsilane), (hfac)Cu (VTMOS) (VTMOS = vinyltrimethoxysilane), (hfac)Cu (ATMS) (ATMS = allyltrimethylsilane) 등의 물리적 특성, 기상 분해 반응, 증착 속도, 박막의 표면성질 등을 관찰하여 전구체의 물성이나 열 분해 특성이 실제 박막의 증착 속도나 막질에 미치는 영향을 확인하고자 한다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 전구체들의 증착을 위해서 전체가 quartz로 되어있는 소형 반응기와 버블러 (bubbler) 를 자체에서 설계 및 제작하였다. Fig. 1은 (hfac)Cu (ATMS) 를 이용하여 구리 박막을 증착시키기 위해 고안된 quartz 반응기를 나타낸 것이다. 운반 기체는 불활성 기체인 아르곤을 사용하였으며, 질량 유속기 (mass flow controller) 를 통과하여 유량이 제어된 후 가열되고 있는 버블러를 거쳐 반응기 내로 전구체를 도입할 수 있게 되어 있다. 실험에 사용된

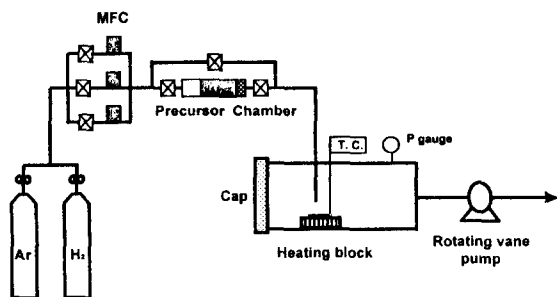


Fig. 1. Experimental apparatus for Cu MOCVD of (hfac)Cu (ATMS).

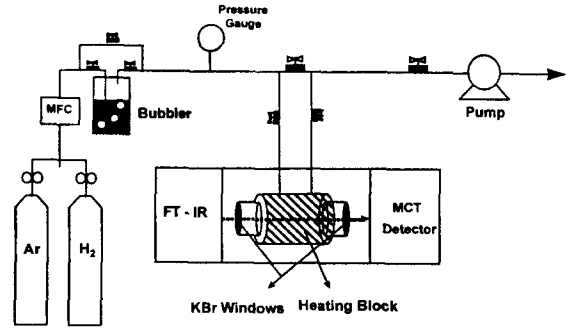


Fig. 2. Experimental apparatus of IR gas cell for MOCVD using Cu (I) precursors.

(hfac)Cu (VTMS) 와 (hfac)Cu (VTMOS) 는 UP Chemicals사에서 합성하였으며, (hfac)Cu (ATMS) 는 일본의 MITSUBISHI Materials사에서 합성한 것을 전구체로 사용하였다. 증착은 60~260°C의 기판 온도 범위에서 실시하였으며, 버블러의 온도는 (hfac)Cu (VTMS) 와 (hfac)Cu (VTMOS) 의 경우에 60°C, (hfac)Cu (ATMS) 의 경우에는 40°C를 유지하였다. 증착에 사용된 기판은 실리콘 웨이퍼와 SiO_2 박막 위에 DC magnetron sputtering에 의해 500~2000 Å의 두께로 증착된 8인치 TiN 웨이퍼였다.

Fig. 2는 전구체의 기상 반응 메커니즘을 규명하기 위해 고안된 IR gas cell과 FT-IR 실험 장치를 나타낸 것이다. IR gas cell은 전체가 quartz로 구성되어 있으며 heating block과 thermocouple을 부착하여 100~400°C 범위 내에서 온도 조절이 가능하도록 하였다. IR gas cell을 FT-IR (MIDAC, USA) 의 내부로 옮긴 후 IR beam을 조사하였으며 액체 질소로 냉각되는 MCT (Hg-Cd-Te) detector로 분석하였다. 또한 펌핑 라인에 needle valve를 설치하여 전체 압력을 일정하게 유지하였으며, 이러한 실험 장치를 이용하여 wavenumber 400~4000 cm^{-1} , resolution 4~8 cm^{-1} , scan 30~50의 조건하에서 IR 스펙트럼을 얻을 수 있었다. 이러한 연구를 통해 전구체들의 기상 분해반응 특성이 박막의 증착 속도와 물성에 미치는 영향을 확인할 수 있었다.

FT-NMR (Bruker Aspect 300) 을 이용하여 구조적으로 유사한 이들 전구체들의 온도 변화에 따른 열적 안정성을 연구하였으며, Auger electron spectroscopy (AES), X-ray diffraction (XRD), Atomic force microscopy (AFM) 등의 분석 장비를 이용하여 전구체의 구조적 특성이 실제 박막의 증착에 미치는 영향을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

구리 박막의 증착을 위해서 사용되는 전구체 가운데 Cu (I) 화합물은 Cu (II) 화합물에 비해 다소 낮은 휘발성을 나타내지만, 순수한 구리 박막을 얻을 수 있으며 상대적으로 낮은 온도에서 증착이 가능하기 때문에 보다 많은 연구가 이루어지고 있다.

Figs. 3~5는 실온과 각각 70°C, 85°C, 60°C의 온도에

Table 1. Data for Cu(I) precursors from ¹H- and ¹³C-NMR spectra.

Precursor	Data from ¹ H- and ¹³ C-NMR
(hfac)Cu(VTMS)	¹ H-NMR : 6.164ppm(singlet, 1H, hfac) 4.094ppm(multilet, 3H, CH ₂ =CH) -0.044ppm(singlet, 9H, Si(CH ₃) ₃) ¹³ C-NMR : 175.48ppm(quartet, CO) 117.25ppm(quartet, CF ₃) 96.44ppm(singlet, CH(hfac)) 87.15ppm(singlet, CH ₂ (vinyl)) 86.07ppm(singlet, CH(vinyl)) -4.489ppm(singlet, Si(CH ₃) ₃)
(hfac)Cu(VTMOS)	¹ H-NMR : 5.910ppm(singlet, broad, 1H, hfac) 4.506ppm(doublet, 1H, CH ₂ =CH) 4.286ppm(doublet, 1H, CH ₂ =CH) 4.106ppm(triplet, 1H, CH ₂ =CH) 3.335ppm(singlet, 9H, Si(OCH ₃) ₃)
(hfac)Cu(ATMS)	¹ H-NMR : 6.239ppm(singlet, 1H, hfac) 4.636ppm(multilet, 1H, CH(vinyl)) 3.557ppm(doublet, 2H, CH ₂ (vinyl)) 1.012ppm(doublet, 2H, -CH ₂ -) 0.199ppm(singlet, 9H, Si(CH ₃) ₃) ¹³ C-NMR : 178.80ppm(quartet, CO) 111.56ppm(quartet, CF ₃) 107.46ppm(singlet, CH(hfac)) 90.66ppm(singlet, CH ₂ (vinyl)) 80.80ppm(singlet, CH(vinyl)) 25.13ppm(singlet, -CH ₂ -) -1.826ppm(singlet, Si(CH ₃) ₃)

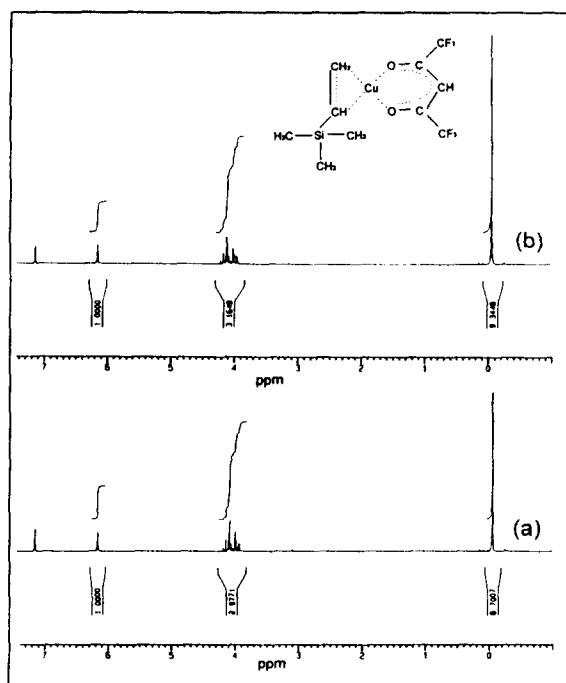


Fig. 3. ¹H-NMR spectra of (hfac)Cu(VTMS) (300MHz, C₆D₆). (a) 25°C (b) 70°C

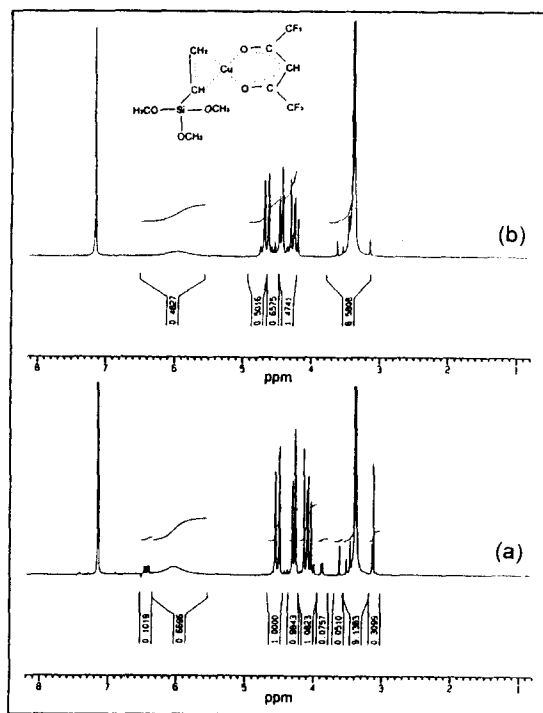


Fig. 4. ¹H-NMR spectra of (hfac)Cu(VTMOS) (300MHz, C₆D₆). (a) 25°C (b) 85°C

서 (hfac)Cu(VTMS), (hfac)Cu(VTMOS) 및 (hfac)Cu(ATMS)의 ¹H-NMR 스펙트럼을 나타낸 것이며, 각각

의 피크 위치는 Table 1에 요약하여 나타내었다. Fig. 3 (a)는 (hfac)Cu(VTMS)의 화학적 구조와 ¹H-NMR 스

펙트럼을 나타낸 것인데, hfac에 해당하는 수소의 위치가 본래의 6.4ppm에서 6.1ppm으로, VTMS의 vinyl기에 해당하는 수소의 위치가 5.9ppm에서 4.1ppm으로, VTMS의 메틸기에 해당하는 수소는 0.1ppm에서 -0.2ppm으로 highfield쪽으로 이동한 것으로 보아 hfac과 VTMS가 구리에 배위되어 있음을 확인할 수 있었다. 그리고 수소의 면적비가 1 : 3 : 9 인 것으로부터 (hfac)Cu(VTMS)의 화학적 구조를 확인할 수 있었다. 한편 Fig. 3 (b)는 70°C의 온도에서 12시간 동안 가열한 후에 측정된 (hfac)Cu(VTMS)의 ¹H-NMR 스펙트럼을 나타낸 것인데, 그림에서 보는 바와 같이 (hfac)Cu(VTMS)는 70°C의 고온에서도 높은 열적 안정성을 나타내었다.

Fig. 4는 (hfac)Cu(VTMO)의 화학적 구조와 ¹H-NMR 스펙트럼을 나타낸 것인데, 5.9ppm 부근에서 hfac에 의한 피크가 broad하게 나타나는 것을 관찰할 수 있다. 그리고 VTMO의 vinyl기에 의한 피크가 본래의 6.0ppm에서 4.0~4.6ppm으로, 메톡시기에 의한 피크가 3.6ppm에서 3.4ppm으로 highfield로 이동한 것으로 보아 hfac과 VTMO가 구리에 배위되어 있음을 확인할 수 있었다. 한편 피크의 면적비는 이론치인 1 : 3 : 9 보다 hfac의 함량이 다소 적은 1.0 : 4.2 : 12.0으로 나타났다. Fig. 4 (b)에는 85°C에서 12시간 동안 가열한 후 측정된 (hfac)Cu(VTMO)의 ¹H-NMR 스펙트럼을 나타낸 것인데, hfac에 해당되는 수소의 면적비가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. (Hfac)Cu(VTMO)의 경우 85°C 이하에서는 높은 열적 안정성을 나타내었으나, 85°C 이상에서는 소량의 붉은 구리빛 침전과 Cu(hfac)₂에 의한 것으로 추측되는 진한 녹색 침전이 생성되는 것을 관찰할 수 있었다.

Fig. 5 (a)는 (hfac)Cu(ATMS)의 화학적 구조와 ¹H-

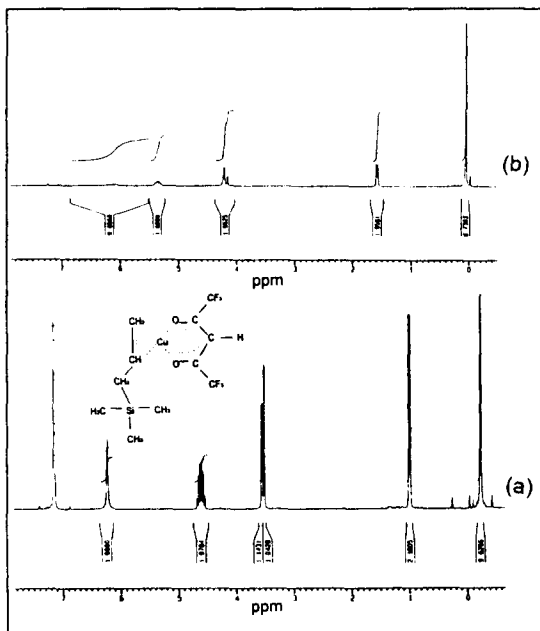


Fig. 5. ¹H-NMR spectra of (hfac)Cu(ATMS) (300MHz, C₆D₆). (a) 25°C (b) 60°C

NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 6.2 ppm에서 관찰되는 피크는 hfac, 5.1ppm과 4.2ppm 부근에서 나타나는 피크는 ATMS에 존재하는 vinyl기, 0.89ppm 부근에서의 피크는 ATMS의 메틸렌(-CH₂-) 기에 의한 것이다. 그리고 0.14ppm에서 관찰되는 피크는 실리콘에 배위되어 있는 메틸기에 의한 것이며, 이러한 결과로부터 hfac과 ATMS가 구리에 배위되어 있다는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 Fig. 5 (b)는 60°C에서 12시간 동안 가열한 후 측정된 ¹H-NMR 스펙트럼을 나타낸 것인데, 위에서 살펴본 (hfac)Cu(VTMS) 혹은 (hfac)Cu(VTMO)의 경우와는 달리 (hfac)Cu(ATMS)는 열적으로 매우 불안정하여 hfac에 의한 수소의 면적비가 현저하게 감소되는 것을 볼 수 있었다. 특히 (hfac)Cu(ATMS)의 경우 50°C 이상 가열했을 경우에 플라스크의 벽면에 붉은 구리빛 침전과 바닥에 진한 녹색 침전을 관찰할 수 있었다. 그리고 ¹H-NMR 이외에 ¹³C-NMR, ¹⁹F-NMR 및 quadrupole mass spectroscopy (QMS) 등을 이용하여 이들 전구체들의 화학적 구조를 확인하였다. 이러한 결과로부터 (hfac)Cu(VTMS)와 (hfac)Cu(VTMO)는 비교적 열적으로 안정한 화합물이라는 것을 확인할 수 있었으며, (hfac)Cu(ATMS)는 위의 두 화합물에 비해 열적으로 불안정한 화합물이라는 것을 알 수 있었다.

전구체들의 실제적인 열적 특성을 비교하기 위해 약 0.2Torr의 압력하에서 일정 온도를 유지하면서 가열시켜 열적 안정성을 비교하였다. Fig. 6에는 일정 온도에서 약

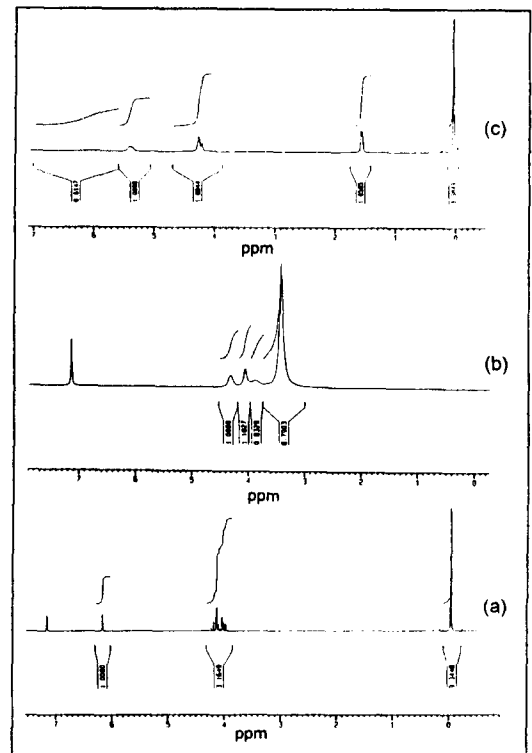


Fig. 6. ¹H-NMR spectra of Cu(I) precursors at different temperature (300MHz, C₆D₆). (a) (hfac)Cu(VTMS) (b) (hfac)Cu(VTMO) (c) (hfac)Cu(ATMS)

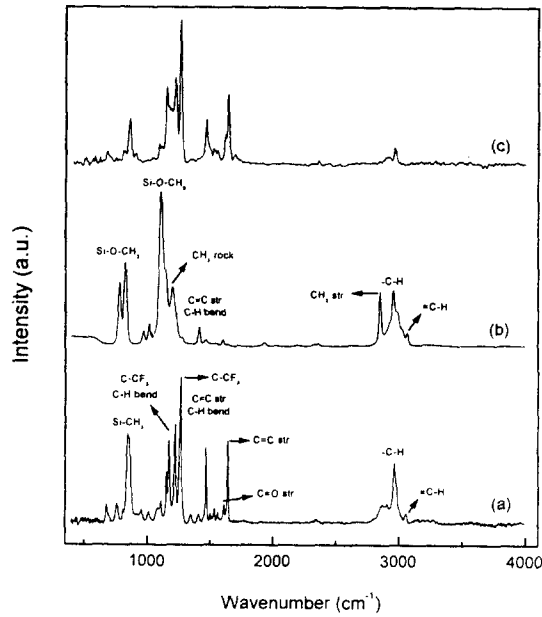


Fig. 7. IR spectra of Cu(I) precursors.
 (a) (hfac)Cu(VTMS) ($T_b=60^\circ\text{C}$, $T_s=70^\circ\text{C}$, Ar 15sccm)
 (b) (hfac)Cu(VTMS) ($T_b=60^\circ\text{C}$, $T_s=70^\circ\text{C}$, Ar 50sccm)
 (c) (hfac)Cu(ATMS) ($T_b=40^\circ\text{C}$, $T_s=40^\circ\text{C}$, Ar 15sccm)

30분 동안 가열한 후에 측정된 전구체들의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 나타내었다. (Hfac)Cu(VTMS)의 경우에는 70°C 에서 색깔이 짙어지기는 하였으나 1 : 3 : 9의 면적비가 그대로 유지되는 것을 확인할 수 있었다. 이에 비해 (hfac)Cu(VTMS)의 경우에는 플라스크의 벽면에 다량의 붉은 빛갈의 침전, 바닥에는 진한 녹색 침전이 급격히 생성되는 것을 확인할 수 있었는데, 붉은 빛갈의 침전은 구리 금속이며 진한 녹색의 침전은 Cu(II) 화합물인 Cu(hfac)₂인 것으로 생각된다. (Hfac)Cu(VTMS)의 경우에 침전을 제외한 액체 부분을 C₆D₆ 용매에 녹여 $^1\text{H-NMR}$ 을 측정된 결과 Fig. 6(b)와 같은 결과를 얻을 수 있었는데, 피크들이 broad하게 나타나는 것을 볼 수 있었다. 이러한 결과로부터 (hfac)Cu(VTMS)에 비해 (hfac)Cu(VTMS)이 저압하에서 매우 불안정하며, 기상에서 빠른 속도로 분해반응이 일어난다는 것을 알 수 있었다. 그리고 (hfac)Cu(ATMS)의 경우에는 Fig. 6(c)에서 보는 바와 같이 60°C 의 낮은 온도에서도 불안정한 열적 특성을 나타내었다.

한편 이들 전구체들의 기상에서의 분해 특성을 확인하기 위해 Fig. 2에 나타낸 *in-situ* FT-IR 장치를 이용하였다. Fig. 7에는 운반 기체로 아르곤을 흘려 주면서 측정된 전구체들의 IR 스펙트럼을 나타내었다. (Hfac)Cu(VTMS)와 (hfac)Cu(VTMS)의 경우에 버블러 온도는 60°C 를 유지하였으며, (hfac)Cu(ATMS)의 경우에는 40°C 의 온도를 유지하였다. (Hfac)Cu(VTMS)와 (hfac)Cu(ATMS)의 경우에는 각각의 화학적 구조에 해당하는 스펙트럼을 얻을 수 있었으나, (hfac)Cu(VTMS)의 경우에는 hfac에 의한 피크가 거의 관찰되지 않았다. 이러한 사실은 아르곤 운반 기체 하에서 버블러 내의 (hfac)Cu(VTMS)가 반응기 내로 거의 도입되지 못한다는 것을 의미하는데, 실제로

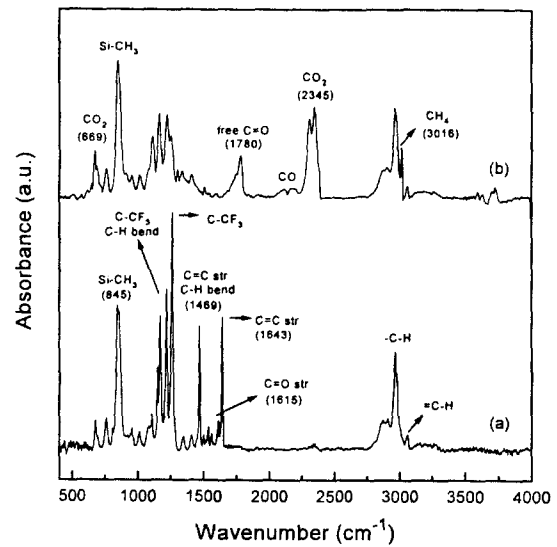


Fig. 8. IR spectra of (hfac)Cu(VTMS) in the flow system ($P=0.5\text{Torr}$, $T_b=60^\circ\text{C}$). (a) 70°C (b) 270°C

(hfac)Cu(VTMS)의 MOCVD에 대해 연구한 논문들에 의하면 운반 기체의 유속을 매우 빠르게 했을 경우에만 구리 박막을 얻을 수 있었다.^{17,18)} 이러한 결과는 Fig. 6에서 살펴 본 저압하에서 측정된 $^1\text{H-NMR}$ 결과와 거의 일치한다. 즉 (hfac)Cu(VTMS)는 VTMS에 비해 상대적으로 분자량이 큰 VTMS가 치환되어 화합물 자체의 안정성은 증가되었으나, 휘발성이 떨어지고 기상에서 매우 불안정하여 반응기내로의 전구체 도입에 문제점을 지니고 있다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 8은 (hfac)Cu(VTMS)의 기상 분해 특성을 연구하기 위해 IR gas cell을 이용해서 cell의 온도 변화에 따라 측정된 IR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 아르곤 운반 기체를 이용하여 약 0.5Torr의 (hfac)Cu(VTMS)를 IR gas cell 내에 도입시키면서 측정하였는데, 150°C 부근에서 Cu(hfac)의 불균일화반응(disproportionation)에 의한 Cu(hfac)₂의 생성을 의미하는 1615cm^{-1} 부근의 hfac의 C=O 피크가 관찰되었다. 그리고 240°C 에서 hfac 리간드가 구리로부터 떨어져 나가 생성된 free한 상태의 hfac에 의한 C=O 피크가 1780cm^{-1} 부근에서 관찰되었는데, 1615cm^{-1} 부근의 hfac의 C=O 피크와 1780cm^{-1} 부근의 free한 상태의 hfac에 대한 C=O 피크는 구리 금속과 hfac의 배위여부를 확인할 수 있는 매우 중요한 피크이다. 즉 두 피크의 상대적인 면적비를 이용하여 기상에서 분해된 hfac의 양을 예측할 수 있다. 이러한 결과로부터 (hfac)Cu(VTMS)는 150°C 부근에서 불균일화반응에 의해 Cu(hfac)₂를 생성하고, 240°C 부근에서 hfac 리간드가 구리로부터 떨어져 나가 free한 상태의 hfac이 생성된다는 것을 알 수 있었다. 그리고 free한 상태의 hfac의 경우에는 240°C 이상의 고온에서 분해가 촉진되어 CO, CO₂, CH₄ 등의 기체를 발생한다는 것을 확인할 수 있었다. 한편 VTMS 리간드의 경우에는 온도 변화에 따라 피크의 위치가 거의 변하지 않았다.

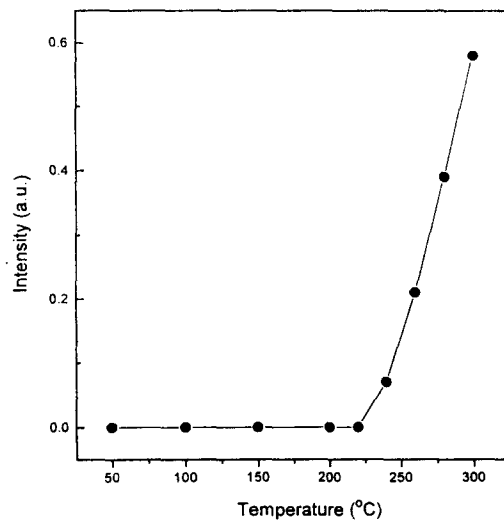


Fig. 9. The variation of C=O band on the cell temperature of (hfac)Cu(VTMS) in the flow system ($T_b=60^\circ\text{C}$, $P=0.5\text{Torr}$)

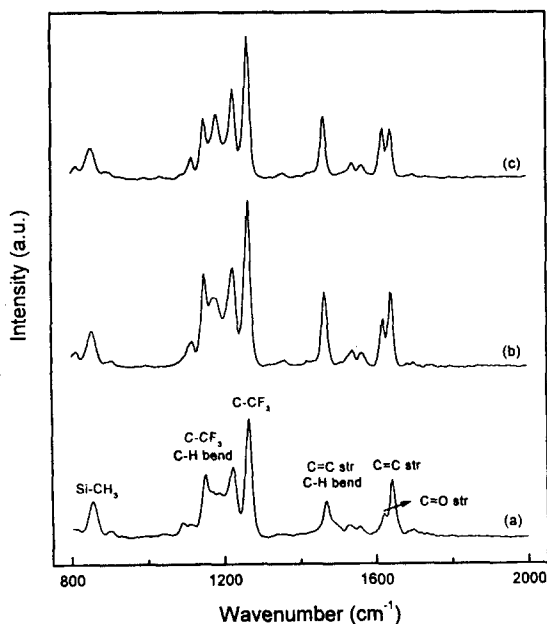


Fig. 10. IR spectra of (hfac)Cu(ATMS) at different cell temperature. (a) 40°C (b) 60°C (c) 150°C (flow system, $P=0.7\text{Torr}$, $T_b=40^\circ\text{C}$, Ar 15sccm)

Fig. 9는 아르곤을 운반 기체로 하여 약 0.5Torr의 (hfac)Cu(VTMS)를 gas cell에 도입시키면서 cell의 온도 변화에 따라 측정된 (hfac)Cu(VTMS)의 IR 스펙트럼으로부터 얻은 1780cm^{-1} 에서의 C=O 피크의 세기 변화를 나타낸 것이다. 1780cm^{-1} 에서의 C=O 피크의 세기 증가는 (hfac)Cu(VTMS)가 기상에서 분해되어 free한 상태의 hfac이 생성된다는 것을 의미한다. 기상에서의 여러 반응은 반응 중간체를 생성하여 박막 증착에 도움을 주기도 하지만 대부분의 경우에 전구체의 분해를 촉진시켜 나쁜 영향을 준다. 이러한 기상에서의 반응은 전체 박막의 증착 경로를 변화시키므로 박막의 물성에 증대한 영향을 미치게 된

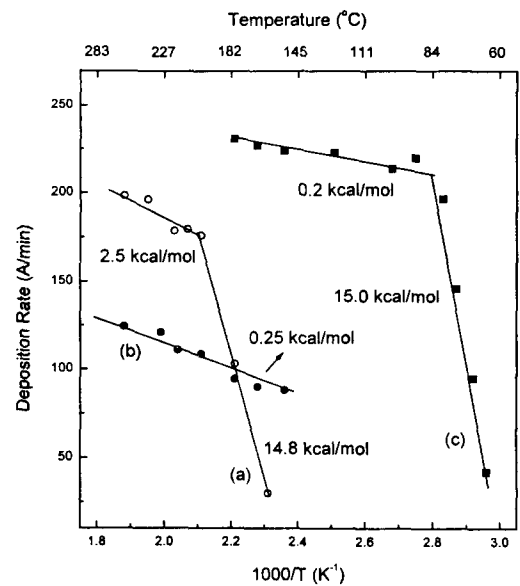


Fig. 11. The effect of substrate temperature on the deposition rate.

- (a) (hfac)Cu(VTMS) ($P=0.3\text{Torr}$, $T_b=60^\circ\text{C}$, Ar 50sccm)
- (b) (hfac)Cu(VTMS) ($P=5.0\text{Torr}$, $T_b=60^\circ\text{C}$, Ar 500sccm)
- (c) (hfac)Cu(ATMS) ($P=0.5\text{Torr}$, $T_b=40^\circ\text{C}$, Ar 50sccm)

다. 기상에서 분해반응이 활발하게 일어난다는 사실은 표면 반응보다는 기상 반응에 의해서 화학 반응이 이루어 진다는 것을 의미하며, 이는 증착된 박막의 막질을 떨어뜨리는 중요한 요인이 된다. 이러한 결과로부터 240°C 이상에서 free한 상태의 hfac이 생성되고, 생성된 hfac은 다시 CO, CO_2 , CH₄, 등으로 분해되어 구리 박막내에 카본이나 기타 불순물의 함량을 증가시킬 것으로 추측된다.

Fig. 10은 (hfac)Cu(ATMS)의 경우에 아르곤을 운반 기체(15sccm)로 하여 IR gas cell의 온도 변화에 따라 측정된 스펙트럼을 나타낸 것이다. (Hfac)Cu(VTMS)의 경우 150°C 부근에서 불균일화반응에 의해 Cu(hfac)₂가 생성되었으나, (hfac)Cu(ATMS)의 경우에는 60°C 부근에서 Cu(hfac)₂의 생성을 의미하는 1615cm^{-1} 부근의 C=O 피크의 세기가 점차 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 지금까지 알려진 Cu(I) 전구체의 증착 메카니즘 가운데 실제 구리 박막이 증착되는 과정인 Cu(hfac)의 불균일화반응이 매우 낮은 온도에서도 진행될 수 있다는 것을 보여주는 중요한 결과라고 할 수 있다.

Fig. 11은 아르곤을 운반 기체로 하여 bubbler를 통해 반응기내로 전구체들을 도입하여 기판 온도의 변화에 따라 측정된 전구체들의 증착 속도 변화를 나타낸 것이다. (Hfac)Cu(VTMS)의 경우 $160\sim 200^\circ\text{C}$ 의 범위에서는 증착 속도가 반응물의 표면반응속도에 의존하는 표면반응 속도단계이며, $200\sim 260^\circ\text{C}$ 에서는 증착 속도가 기상으로부터 경계층을 거쳐서 표면으로 전달되는 반응물의 물질 전달에 의존하는 물질전달 속도단계를 보여준다(Fig. 11(a)). (Hfac)Cu(VTMS)의 경우 박막의 증착이 시작되는 160°C 는 IR 실험에서 Cu(hfac)₂가 관찰되기 시작하는 150°C 와 거의 일치한다. 그리고 표면반응 속도단계와 물질전달

울속영역에서의 겉보기 활성화 에너지는 각각 14.8kcal/mol, 2.5kcal/mol로 나타났다. 기존의 연구에 의하면 (hfac)Cu(VTMS)를 이용하여 얻은 겉보기 활성화 에너지는 각각의 실험 조건과 기판의 종류에 따라 다르지만 일반적으로 반응기 내부의 부분압에 따라 10~43kcal/mol의 변화를 보여준다.^{8,9)} (Hfac)Cu(VTMS)의 경우에는 아르곤 유속을 500sccm으로 하였을 때 150°C 부근에서 증착이 시작되었으며, 표면반응 울속단계와 물질전달 울속영역의 구분 없이 0.25kcal/mol의 낮은 활성화에너지를 나타내었다(Fig. 11 (b)). 이러한 결과는 IR 스펙트럼에서 아르곤의 유속이 50sccm 일 때 hfac에 의한 피크가 관찰되지 않았던 것과 거의 일치하는데, (hfac)Cu(VTMS)는 (hfac)Cu(VTMS)에 비해 휘발성이 낮고 저압하에서 불안정하여 기상에서 쉽게 분해되므로 표면반응 울속단계를 거치지 않고 대부분이 기상 반응에 의해 증착되는 것으로 생각된다.

한편 Fig. 11 (c)에서 보는 바와 같이 (hfac)Cu(ATMS)의 경우에는 60~90°C의 낮은 온도 영역에서 표면반응 울속단계를 나타내고 있으며, 90~170°C의 영역에서는 물질전달 울속단계를 나타낸다. 표면반응 울속영역과 물질전달 울속영역에서의 겉보기 활성화 에너지는 각각 15.0kcal/mol과 0.2kcal/mol로 나타났으며, 표면반응 울속단계에서의 활성화에너지는 (hfac)Cu(VTMS)의 경우와 거의 일치한다. (Hfac)Cu(ATMS)의 경우에 60°C의 매우 낮은 기판 온도에서 구리 박막의 증착이 시작되었는데, 이러한 온도는 Cu MOCVD와 관련된 연구 결과 가운데 지금까지 보고된 가장 낮은 증착 온도이다. 이러한 결과는 Fig. 10의 IR 스펙트럼에서 살펴본 것과 일치하는데, (hfac)Cu(ATMS)의 IR 스펙트럼으로부터 60°C의 cell 온도에서 Cu(hfac)₂가 생성되기 시작하는 것을 볼 수 있었다. 이와 같이 (hfac)Cu(VTMS)와 (hfac)Cu(ATMS)의 경우에 증착이 시작되는 온도가 다르게 나타나는 가장 큰 이유는 구리와 중성 리간드 사이의 결합력이 다르기 때문이다.

Fig. 12는 (hfac)Cu(VTMS)의 경우 표면반응 울속단

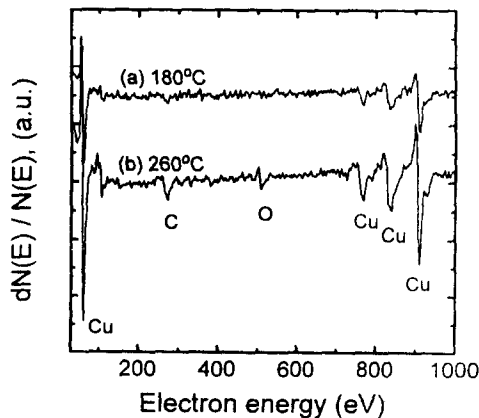


Fig. 12. Auger elemental survey of deposited Cu films using (hfac)Cu(VTMS).

(P=0.3Torr, T₀=60°C, Ar 50sccm)

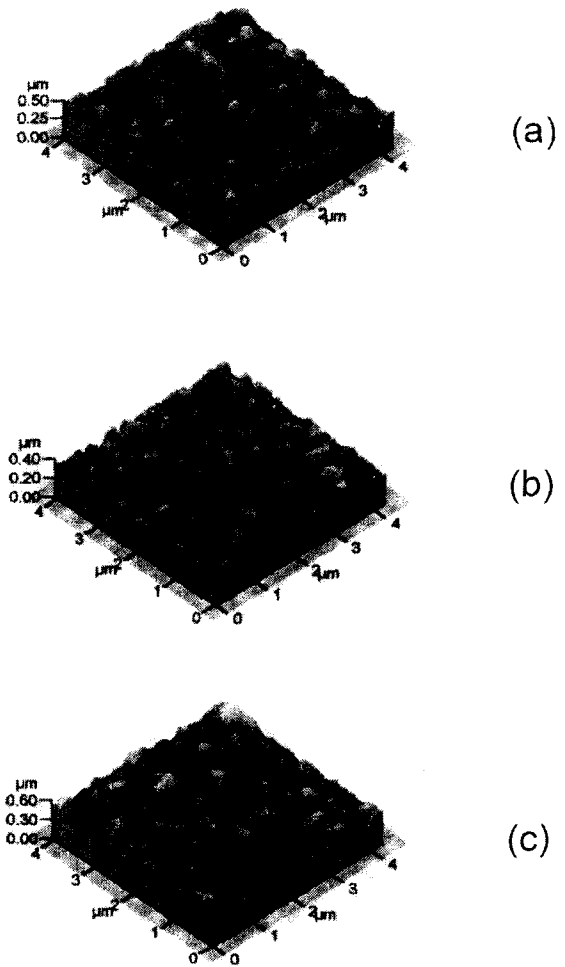


Fig. 13. AFM images of deposited Cu surface at different temperature.

(a) 180°C (b) 220°C (c) 240°C (P=0.3Torr, T₀=60°C, Ar 50sccm)

계인 180°C과 물질전달 울속단계인 260°C의 기판에서 증착된 구리 박막(3000 Å)의 AES 분석 결과를 나타낸 것이다. 그림으로부터 180°C의 기판 온도에서 증착된 박막은 불순물이 거의 존재하지 않는데 비해, 260°C에서 증착된 박막에는 탄소와 산소의 불순물이 존재하는 것을 볼 수 있다. 이러한 사실로부터 기판 온도가 180°C인 경우에는 증착 속도가 반응물의 표면반응에 의해 의존하므로 박막의 막질이 우수하다는 것을 알 수 있었다. 260°C에서 증착된 박막의 경우에 불순물이 관찰되는 이유는 앞에서 살펴본 바와 같이 240°C 이상의 고온에서는 (hfac)Cu(VTMS)의 기상 반응이 활발하게 진행되면서 결정립의 크기가 증가하고 분해 반응이 촉진되어 막질에 좋지 않은 영향을 미치기 때문인 것으로 생각된다. 이러한 사실로부터 증착된 박막의 막질은 전구체의 기상 분해반응과 밀접한 관련이 있다는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 13은 서로 다른 기판온도에서 증착한 구리 박막의 표면 morphology를 AFM으로 관찰한 결과를 보여주고 있다. 기판 온도가 증가하면서 구리 박막의 표면이 섬(island) 형태로 거칠어 지는 것을 볼 수 있으며, 섬 형태의 표면에 이웃하는 입자들 사이에 미세 경계면이 관찰되었다. 이러한 3차원 섬 형태의 표면은 핵성장이 흡착

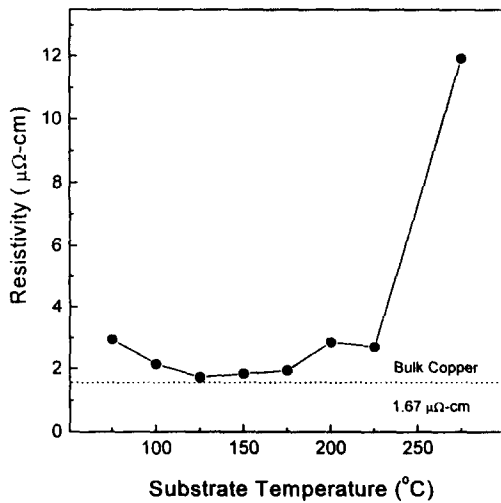


Fig. 14. The effect of substrate temperature on the resistivity of Cu films using

(hfac)Cu(ATMS). (P=0.5Torr, T_b=40°C, Ar 50sccm)

된 원자들의 표면 확산(surface diffusion)이나 이웃하는 흡착 반응물에 의한 박막 형성에 의해서 보다 핵에 직접적으로 반응물이 흡착되면서 박막이 형성되는 메카니즘이 지배적일 때 나타나는 형태이다. 그러므로 높은 기판 온도에서는 표면 흡착 원자의 표면 확산이나 반응물 흡착에 의한 속도보다 핵에 직접적으로 반응물이나 기상 반응의 생성물인 Cu(hfac), Cu(hfac)₂ 등이 핵에 직접적으로 흡착하는 속도가 더 크다는 것을 알 수 있다. (Hfac)Cu(VTMS)의 경우에 기판 온도 변화에 따른 박막의 거칠기는 220°C 이하에서는 약 400 Å으로 거의 변화가 없었으나 그 이상의 온도에서는 선형적으로 증가하는 경향을 나타내었다.

(Hfac)Cu(ATMS)의 경우에 기판 온도의 변화에 따른 박막의 비저항을 Fig. 14에 나타내었다. 증착된 구리 박막

Table 2. Physical properties and film deposition results of Cu(I) precursors.

	Phase (color)	Vaporized temp.(°C)	Decomposition temp.(°C)	Thermal stability (liquid)	Thermal stability (vapor)	Substrate temp.(°C)	Deposition rate (Å/min)	Carrier gas
(hfac)Cu(VTMS)	liquid (green)	60	75	stable	stable	160-260	200-300	Ar 50sccm
(hfac)Cu(VTMOS)	liquid (green)	60	85	stable	unstable	150-250	100-200	Ar 500sccm
(hfac)Cu(ATMS)	solid (yellow)	40	60	unstable	unstable	60-275	100-300	Ar 30sccm

의 비저항은 100~170°C의 온도 영역에서 bulk copper의 비저항(1.67 μΩcm)에 가까운 매우 우수한 도전 특성을 나타내었다. 일반적으로 기판 온도에 따른 비저항의 급격한 증가는 막내의 불순물의 함유 여부와 결정립사이의 결정성에 깊이 관련되는 것으로 알려져 있다. 특히 270°C의 고온에서 11.9 μΩcm의 높은 비저항값을 나타내는 것을 관찰할 수 있는데, 이는 앞에서 설명한 바와 같이 기판 온도가 높아짐에 따라 박막의 거칠기가 증가하고 전구체의 기상 분해 반응이 활발해지면서 막내에 불순물이 함유되기 때문인 것으로 생각된다.

일반적으로 금속 박막의 화학 증착에서는 여러 가지 방향성을 가진 결정립들이 섞여 혼합되어 있는 다결정 박막이 얻어지게 된다. 그러나 증착 조건, 기판의 특성에 따라 대다수의 결정립이 어느 일정한 방향성을 가지는 우선 방위(preferred orientation) 현상이 나타나게 된다. 구리 박막의 경우도 이런 현상이 나타나게 되는데, 특히 구리를 TiN 기판에 증착시킬 경우 TiN의 결정 배향성에 따라 구리의 배향성이 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 본 실험에서 사용한 TiN 기판은 (111) 방향을 우선 방위로 갖는 다결정 박막이었다. Electromigration의 영향을 줄이기 위해서는 증착된 박막이 (111) 우선 방위를 가지도록 하는 것이 중요함데, 그 이유는 (111)의 경우 (200)나 (222) 등

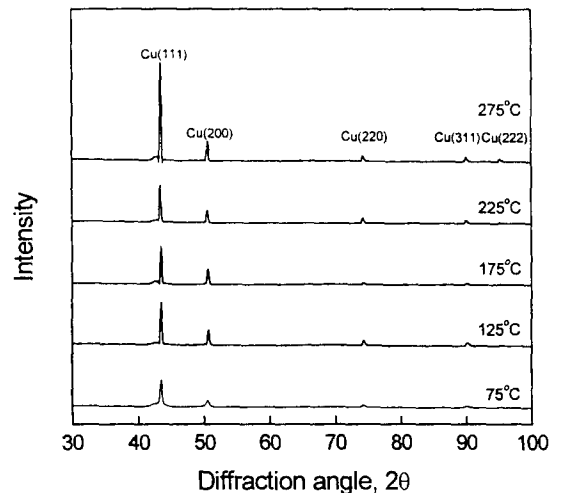


Fig. 15. XRD patterns of deposited Cu films using (hfac)Cu(ATMS) at various temperatures.

에 비해 단위 면적당 원자 밀도가 높기 때문이다. Fig. 15는 (hfac)Cu(ATMS)의 경우에 박막의 결정성을 비교하기 위하여 기판 온도를 변화시키면서 4000 Å으로 구리 박막을 증착시킨 후 powder X-ray 방법에 의해 분석한 결과이다. 증착 온도에 관계없이 순수한 구리 박막에서 얻을

수 있는 (111), (200), (220), (311), (222) 등의 피크가 관찰되었으며, 구리 산화물에 대한 피크는 관찰되지 않았다. 증착된 구리 박막은 모두 JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)에서 제시한 $I_{(111)}/I_{(200)} = 100/46 = 2.174$ 를 넘는 (111) 배향성을 지닌 다결정성 박막인 것으로 나타났다.

지금까지 살펴본 세 가지 전구체의 물리적 특성과 증착 결과를 Table 2에 요약하여 나타내었다. (hfac)Cu(VTMS)는 비교적 우수한 특성을 나타내었으나, (hfac)Cu(VTMS)의 경우에는 기상에서 매우 불안정하여 반응기 내로의 도입에 문제점을 나타내었다. 또한 (hfac)Cu(ATMS)는 열적으로 매우 불안정하였으나 전구체의 온도를 40°C 정도로 낮게 유지하면서 증착을 하였을 경우 비저항 값이 낮고 (1.7~1.9 $\mu\Omega\text{cm}$) 불순물이 없는 구리 박막을 얻을 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 음이온 리간드로 hfac이 배워진 세 가지 종류의 구리(I) 전구체들의 열적 안정성, 분해 특성, 증착 특성 등을 연구하였으며, 그 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(hfac)Cu(VTMS)와 (hfac)Cu(VTMS)는 열적으로 매우 안정하며, (hfac)Cu(ATMS)는 이들에 비해 열적으로 불안정한 화합물이라는 것을 확인할 수 있었다. 특히 (hfac)Cu(VTMS)는 VTMS에 비해 상대적으로 분자량이 큰 VTMS가 치환되어 화합물 자체의 안정성은 증가되었으나, 휘발성이 떨어지고 기상에서 매우 불안정하여 반응기내로의 전구체 도입에 문제점을 지니고 있다는 것을 알 수 있었다.

In-situ FT-IR을 이용하여 기상에서의 분해 특성을 연구한 결과 (hfac)Cu(VTMS)의 경우 150°C 부근에서 Cu(hfac)₂의 생성, 240°C 부근에서 free한 상태의 hfac의 생성을 확인할 수 있었다. 그러나 (hfac)Cu(ATMS)의 경우에는 (hfac)Cu(VTMS)에 비해 현저하게 낮은 60°C 부근에서 Cu(hfac)₂의 생성을 확인할 수 있었는데, 이러한 사실은 불균일화반응이 매우 낮은 온도에서도 일어날 수 있다는 것을 보여 주는 매우 중요한 결과이며, 이를 근거로 (hfac)Cu(ATMS)의 증착 특성을 설명할 수 있다.

이들 전구체들의 증착 특성을 연구한 결과 (hfac)Cu(ATMS)의 경우 아르곤 운반 기체하에서 기판 온도 60°C에서 구리 박막의 증착이 시작되는 것을 관찰할 수 있었다. 구리 박막의 증착 속도, 박막의 조성, 비저항과 같은 증착

특성들은 전구체의 열적 안정성과 분해 특성에 크게 의존한다는 것을 확인할 수 있었으며, 이러한 결과로부터 MOCVD 공정을 이용한 박막 증착시에 적절한 전구체의 선택이야말로 가장 중요한 요소라는 것을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. K. C. Saraswatt and F. Mohammadi, *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-29, 645 (1982)
2. G. E. Moore, *Proceedings of International Electron Devices Meeting*, Washington D. C., p11, Dec. 1975
3. R. W. Keyes, *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-26, 277 (1979)
4. D. C. Bradley, *Chem. Rev.*, 89, 1317 (1989)
5. R. Kumar, F. R. Fronczek and G. L. Griffin, *Chem. Mater.*, 4, 577 (1992)
6. L. H. Dubois and B. R. Zegarski, *J. Electrochem. Soc.*, 139 (11), 3295 (1992)
7. E. C. Constable, *Metals and ligand reactivity*, Ellis Horwood (1990)
8. T. H. Baum and C. E. Larson, *J. Chem. Soc.*, 140 (1), 154 (1993)
9. A. Jain, K. M. Chi, M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas, M. F. Paffett and J. D. Farr, *J. Mater. Res.*, 7, 261 (1992)
10. B. Lecohier and J. M. Phillipoz, *J. Electrochem. Soc.*, 140 (3), 789 (1993)
11. R. E. Sievers J. E. Sadlowski, *Science*, 201 (4352), 217 (1978)
12. H. Y. Yeon, Y. B. Park and S. W. Rhee, *J. Mater. Sci.*, 8, 189 (1997)
13. A. Jain, K. M. Chi, T. T. Kodas and M. J. Hampden-Smith, *J. Electrochem. Soc.*, 140 (5), 1434 (1993)
14. S. L. Cohen and M. Lier, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 10 (4), 863 (1992)
15. Y. B. Park, J. H. Hong and S. W. Rhee, *J. Vac. Sci. Tech.*, B15 (6), 1995 (1997)
16. S. K. Reynold, C. J. Smart and E. F. Baran, *Appl. Phys. Lett.*, 59 (18), 2332 (1991)
17. E. S. Choi, S. K. Park and H. H. Lee, *J. Electrochem. Soc*143 (2), 624 (1996)
18. E. S. Choi, S. K. Park, H. K. Shin and H. H. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, 68 (7), 1017 (1996)