

액상 구리 전구체 hfac(hexafluoroacetylacetonate) Cu(I) DMB (3,3-dimethyl-1-butene)의 특성 평가

이시우 · 강상우 · 한상호*

포항공대 화학공학과 정보전자재료화학연구소
*나노테라소재화학

Property of hfac(hexafluoroacetylacetonate) Cu(I) DMB (3,3-dimethyl-1-butene) as a Liquid Precursor for Chemical Vapor Deposition of Copper Films

Shi-Woo Rhee, Sang-Woo Kang and Sang-Ho Han*

Laboratory for Advanced Materials Processing, Department of Chemical Engineering,
Pohang University of Science and Technology, Pohang, 790-784, Korea

*Nano-Tera Materials, Incorporated, Pohang, Korea

(1999년 8월 14일 받음, 1999년 10월 7일 최종수정본 받음)

초 록 본 연구에서는 기존에 알려진 구리 전구체와 새롭게 개발된 전구체인 hfac(hexafluoroacetylacetonate) Cu(I) DMB (3,3-dimethyl-1-butene)를 비교 평가하였다. (Hfac)Cu(I) (DMB)의 증기압은 40°C에서 3 torr 정도로 기존에 잘 알려진 (hfac)Cu(I) vinyltrimethylsilane (VTMS)보다 10배 정도 높은 것으로 나타났으며 그럼에도 불구하고 상당히 안정하여 65°C에서 일주일 이상 가열하여도 변하지 않았다. 이 전구체로 100-280°C에서 구리 박막을 증착할 수 있었으며 150-250°C 온도 범위에서 2.0 μΩ-cm의 순수한 구리 박막을 얻었다. 구리 박막의 증착속도는 기존의 전구체보다 7~8배 정도 높은 것으로 나타났다.

Abstract An organometallic precursor, hfac(hexafluoroacetylacetonate) Cu(I) DMB (3,3-dimethyl-1-butene) was synthesized, evaluated and compared with other precursors for metal organic chemical vapor deposition of copper thin films. It was found that at 40°C, the vapor pressure was an order of magnitude higher (about 3 torr) than (hfac) Cu vinyltrimethylsilane (VTMS) and films could be deposited at the substrate temperature of 100-280°C with deposition rate substantially higher. The copper films contained no detectable impurities as measured by Auger electron spectroscopy and had a resistivity of about 2.0 μΩ-cm in the deposition temperature range of 150 to 250°C. From the thermal analysis, (hfac)Cu(I)(DMB) is believed to be quite stable and no appreciable amount of precipitation was observed at 65°C heating for more than a month.

1. 서 론

지금까지 반도체 기술의 발전은 다바이스의 소형화를 통해 보다 향상된 기능을 추구함으로써 계속적으로 이루어 왔으며 이에 적합한 박막재료와 공정기술에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 차세대 반도체 소자 관련 금속화 공정에서는 특히 유기금속 화학증착법(MOCVD = metal organic chemical vapor deposition)에 의한 구리의 박막제조 공정이 관심을 끌고 있다. 그 이유는 화학증착법을 사용했을 경우에 물리적 증착법(PVD = physical vapor deposition)보다 층덕힘이 우수하여 미세패턴 제조에 유리하며 구리배선을 사용하는 경우 기존의 금속배선으로 쓰이는 알루미늄배선보다 비저항이 낮고 전류밀도를 10배 이상 높일 수 있어 고속동작이 가능할 뿐 아니라 칩 크기도 줄일 수 있는 장점이 있기 때문이다.

화학증착법으로 구리 박막을 제조하는 공정에서 전구체가 갖추어야 할 조건은 열적 안정성과 높은 증기압이다. 그러나 이제까지는 상당한 안정성을 갖고 있으면서 높은 증착

속도를 얻을 수 있는 구리 전구체가 존재하지 않아 경제적 이고 신뢰성있는 구리 화학증착 공정과 장비가 개발되지 못하고 있는 실정이다.

구리 전구체 중에 가장 큰 관심을 끌고 있는 물질은 일반적으로 XCuL 구조를 가지고 있는 구리 I가 전구체이다. 대부분의 연구에서 X 자리에 음이온 리간드로 증기압이 높고 안정한 β-diketonate 그룹을 선택하여 사용하고 있다. 이 가운데 hexafluoroacetylacetonate (hfac)은 전기음성도가 큰 CF₃가 치환되어 올리고머의 형성을 막아주고 금속과 산소의 결합이 약화되므로 증기압을 높일 수 있어 많이 연구되고 있다. 그리고 중성리간드 L은 Talbe 1에 나타나 있듯이 alkene, alkyne 등과 같은 π-전자를 포함하고 있는 구조를 사용한다. 지금까지 알려진 구리(I) 전구체의 종류와 구조를 Fig. 1에 나타냈다. 이중 가장 많이 알려진 전구체는 (hfac)Cu(VTMS)¹⁻³⁾이며 이에 대해 상당히 많은 연구가 진행되어 왔으나 근래에는 이 전구체의 안정성 문제로 새로운 전구체를 개발하고자 하는 연구가 지속적으로 이어져 왔다.

Table 1. The neutral ligand of copper precursor

Neutral Ligand of Copper Precursor		
Alkyne ⁽¹⁾	Alkene	Others
2-butyne	Allyltrimethylsilane(ATMS) ^{3, 8, 9)}	Cyclooctadiene(COD) ⁽¹²⁾
2-pentyne	Vinyltrimethylsilane(VTMS) ^(1~3)	1,5-methylcyclooctadiene(DMCO) ⁽⁶⁾
2-hexyne	Vinyltrimethoxysilane	1,3-butadiene
3-hexyne	(VTMOS) ⁽³⁾	P(CH ₃) ₃
3-heptyne	Allylcyclopentane(ACP)	P(C ₂ H ₅) ₃
4-octyne	Vinylcyclohexane(VCH) ⁽¹⁰⁾	CO
TMS-acetylene	Vinylcyclopentane(VCP)	
TMS-propyne	3, 3-dimethyl-1-butene(DMB) ⁽⁵⁾	
2-methyl-1-hexene-3-yne	4-methyl-1-pentene(MP) ⁽⁵⁾	
(MHY) ⁽⁷⁾		

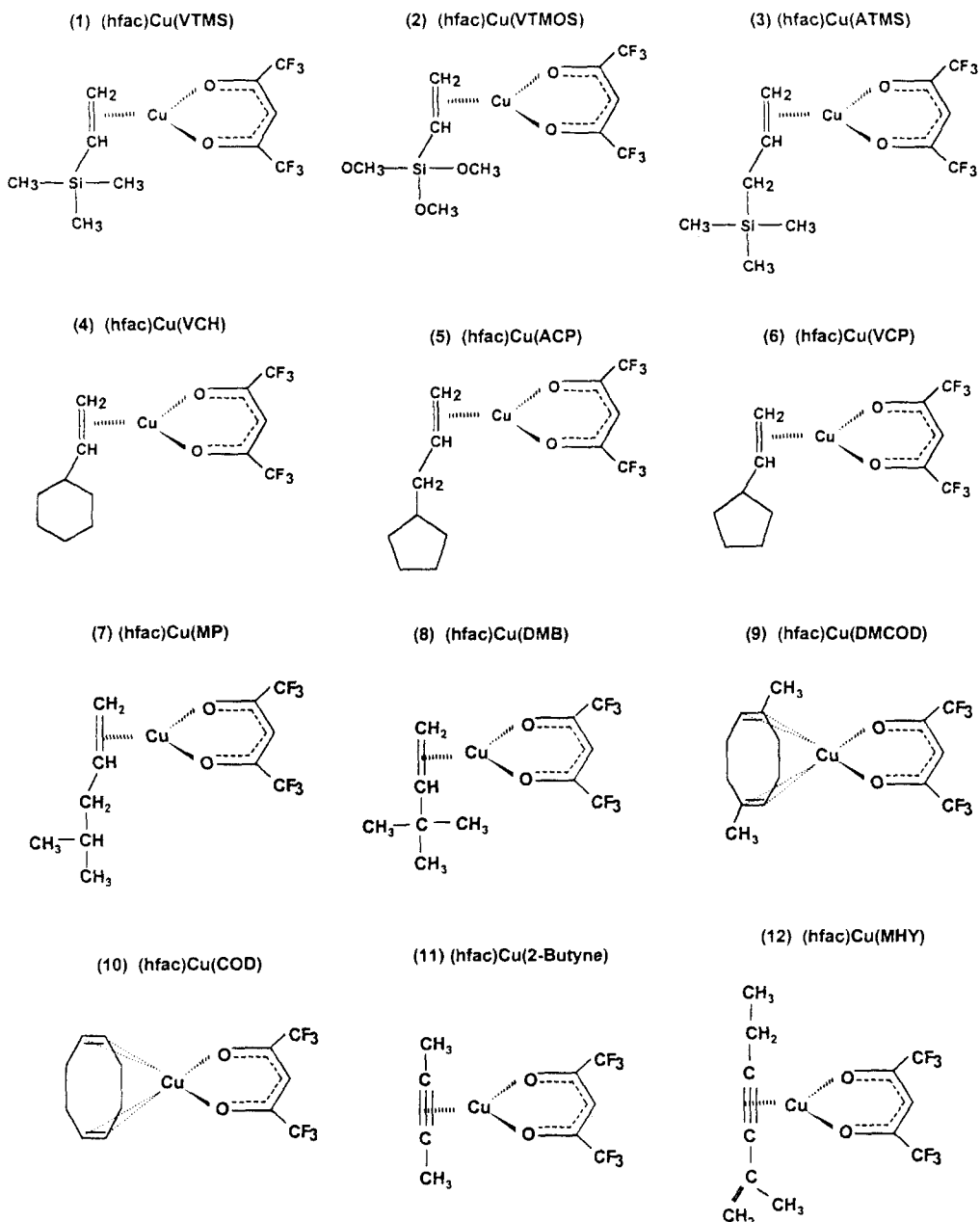
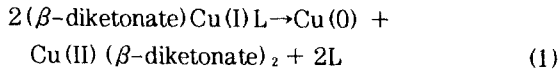


Fig. 1. The molecular structure of copper precursor.

리간드에 따라 Cu-L 결합의 세기와 분자 전체의 특성이 바뀌어 전구체의 상태, 증기압과 열적 안정성 같은 물리적, 화학적인 특성을 바꿀 수 있다. 그러나 아직까지는 이에 대한 원리가 확실히 규명되어 있지 않아 최적 분자의 설계에는 이르지 못하여 실험을 통해 합성하고 물질의 특성을 평가하는 상황이다. 구리(I) 전구체는 아래와 같은 열 비균등화 (disproportionation) 반응에 의해 증착되기 때문에 순수한 구리 박막을 얻을 수 있는 장점이 있다.⁴⁾



여기에서 Cu-L 결합이 끊어지는 온도와 L이 표면에서 탈착하는 정도가 증착온도 및 속도에 영향을 줄 것으로 생각되나 이에 대해서는 아직까지 규명된 바가 없다.

본 연구에서는 새롭게 합성된 hfac(hexafluoroacetylacetonate)Cu(I)DMB (DMB = 3,3-dimethyl-1-butene)⁵⁾의 특성이 특히 우수하여 기존에 알려진 구리 전구체와 비교 평가하였다. 이 전구체는 나노테라 소재화학에서 합성하였으며 합성법은 G. Doyle에 의해 소개된 방법을 사용하였다.¹⁴⁾

2. 실험 결과

증착에 사용되는 전구체는 종류에 따라 bubbler에 담아 45°C의 일정한 온도로 유지하였고, 운반기체(Ar)는 50 sccm로 반응기에 주입했다. 반응기의 전체 압력은 0.3 torr이고, 기판온도는 70~300°C의 범위에서 실험하였다. 증착에 사용한 기판은 Si wafer 위에 PVD법으로 증착된 polycrystalline TiN을 사용하였다. 중성 리간드의 결합력과 액상에서의 안정성을 측정하기 위해 DSC(differential scanning calorimetry)와 TGA(thermogravimetric analysis)를 이용하였다. DSC/TGA는 질소 40 sccm 분위기에서 15°C/min로 온도를 올리면서 피크를 확인하였다.

증착된 박막의 비저항은 four-point probe, 박막의 결정성은 XRD(X-Ray Diffraction), 표면의 미세구조는 SEM(Scanning Electron Microscopy)으로 확인하였고, 화학적인 조성은 AES(Auger Electron spectroscopy), 표면의 거칠기 측정은 UV spectrophotometer와 AFM(Atomic Force Microscopy)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2에는 (hfac)Cu(I)(DMB)와 (hfac)Cu(I)(VTMS)의 증기압을 비교하였다. (hfac)Cu(I)(DMB)는 40°C에서 약 2 torr의 증기압을 갖는 것으로 나타났으며 같은 온도에서 (hfac)Cu(I)(VTMS)의 증기압 약 0.3 torr에 비해 7배 정도로 높은 것을 알 수 있다. 비교적 안정한 화합물로 알려진 (hfac)Cu(I)DMCOD (DMCOD = 1,5-dimethyl-1,5-cyclooctadiene)⁶⁾의 경우 62°C에서 0.135 torr, 그리고 (hfac)Cu(I)MHY (MHY = 2-methyl-1-

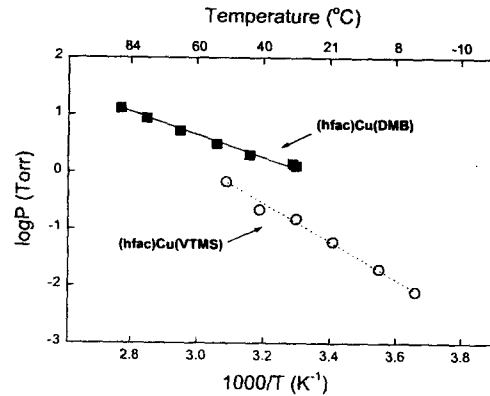


Fig. 2. The vapor pressure of copper precursor, (hfac)Cu(VTMS)와 (hfac)Cu(DMB).

hexene-3-yne)⁷⁾의 경우 65°C에서 0.7 torr로 알려진 것과 비교할 때 상당히 높은 값이라는 것을 알 수 있다.

구리가 증착되는 메커니즘은 열 비균등화 반응으로 나타낼 수 있으며 (반응식 (1)) 이러한 반응은 기판 표면에서 뿐만 아니라 보관중인 액상의 전구체에서도 또한 기화된 후 운반되는 기상에서도 일어날 수 있다.³⁾ 전구체의 액상의 안정성은 열분석을 통해 확인하였고, 열분석을 통해 중성리간드와 구리원자간의 결합력도 확인할 수 있었다. 실험결과를 Fig. 3에 나타내었다. DSC 분석 결과에서 보는 첫번째 흡열 피크는 중성리간드의 분리를 나타내는 것으로 보인다. 이 온도로부터 중성리간드의 결합력을 확인할 수 있으며 이 온도가 높을수록 안정성이 높은 것으로 판단된다. Fig. 3에서 알 수 있듯이 Cu-(DMB)와 Cu-(MP), Cu-(VCH), Cu-(ACP) 결합은 각각 88°C와 80°C, 72°C, 82°C에서 끊어졌으며 Cu-(ATMS)^{3,8,9)}는 이보다 낮은 54°C에서 그리고 Cu-(VTMS)는 63°C에서 결합이 끊어졌다. (hfac)Cu-(COD)는 105°C에서 녹으며 동시에 이 온도에서 리간드 분리가 일어나는 것으로 생각된다. 이 온도는 버블러 온도나 DLI(direct liquid injection) 시스템에서 사용되는 기화기의 온도를 정하는 기준을 제시한다. DSC분석 결과에서 나타난 나머지 피크는 중성리간드가 분리된 후 생성된 Cu(II)(hfac)₂와 리간드가 증발되면서 나타난 흡열 피크들이다. 이러한 결과의 해석은 잔류물의 양이 2~10%로 비균등화 반응으로 생성된 구리 석출물의 이론치인 7%와 비슷한 양이 남는 것으로도 알 수 있다.

이상의 결과로부터 (hfac)Cu(I)(DMB)는 증기압이 상당히 높음에도 불구하고 그 안정성이 상당히 뛰어난 것을 알 수 있다. 실제로 65°C의 가열 상태에서 (hfac)Cu(I)(VTMS)는 곧 분해가 되어 침전물이 나타났으나 (hfac)Cu(I)(DMB)는 한달 이상 아무런 변화가 없었다.

Fig. 4는 여러 가지 전구체를 이용해 증착한 경우 증착속도를 나타내는 그래프이다. 증착온도는 중성리간드가 끊어지는 온도가 낮은 전구체 일수록 낮아지는 것으로 생각된다. (hfac)Cu(ATMS)의 경우 리간드 분해 온도가 전구체들 중 가장 낮게 나타났는데 증착온도 범위도 가장 낮게 나타났다. (hfac)Cu(DMB) 경우 증착속도는 기존의 전구체

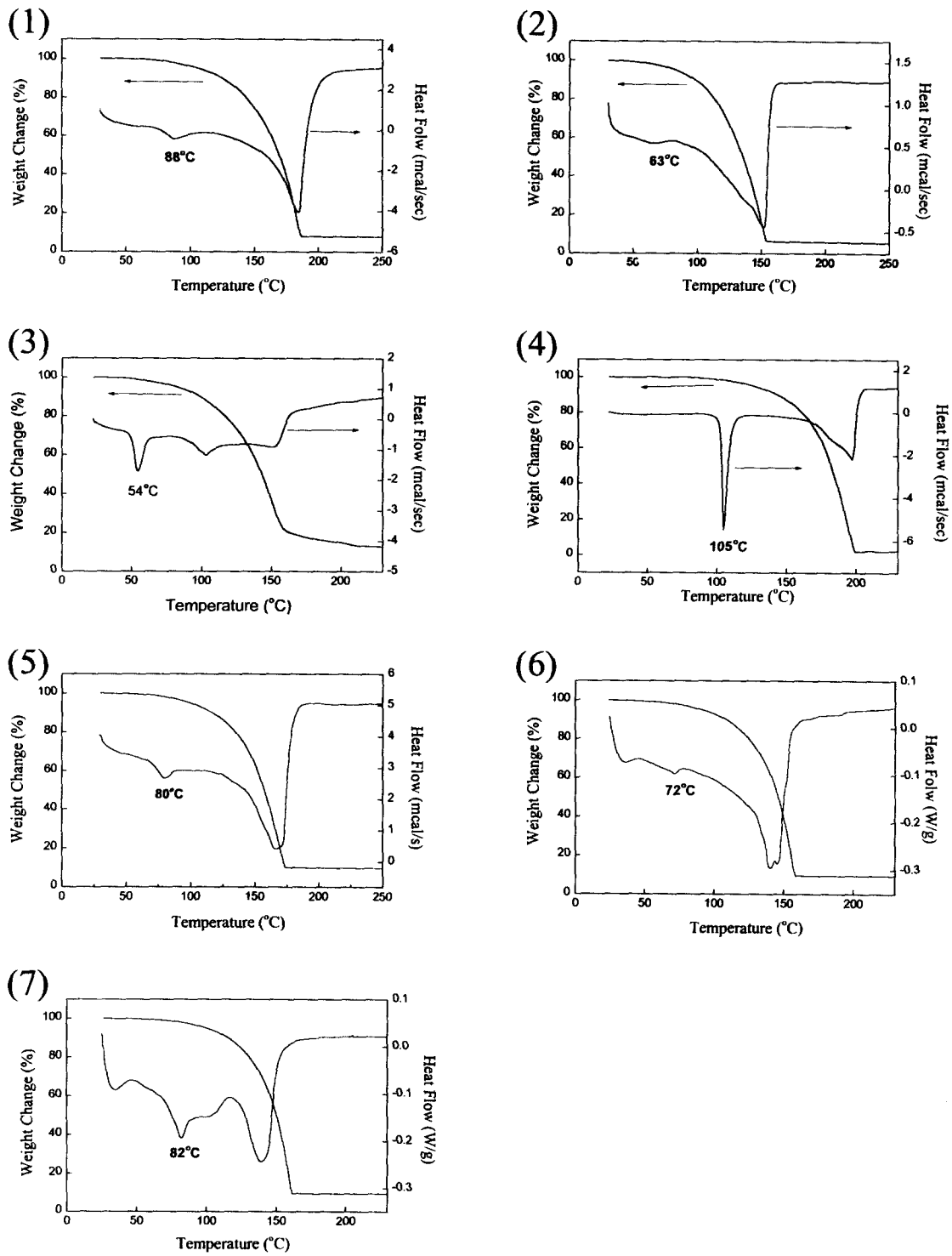


Fig. 3. Thermogravimetric and differential scanning calorimetric analysis of the copper precursor. (1) (hfac)Cu(DMB) (2) (hfac)Cu(VTMS) (3) (hfac)Cu(ATMS) (4) (hfac)Cu(COD) (5) (hfac)Cu(MP) (6) (hfac)Cu(VCH) (7) (hfac)Cu(ACP)

들보다 5~7정도 높은 것을 확인할 수 있었고, (hfac)Cu(MP)⁵⁾도 2~5배 정도 높게 나타났다. 그 이유는 일단 증기압이 높기 때문인 것으로 판단된다. 동시에 리간드의 표면에서의 탈착속도도 증착속도에 영향을 미치리라고 생각되나 이에 대한 연구는 보고되고 있지 않다. 이러한 현상을 규명하기 위해서는 표면과학적인 기초연구가 필요하다고

생각된다. 구리의 증착속도는 전구체의 특성뿐 아니라 전구체의 운송방법, 반응기의 형태 등에 따라 변화한다. Fig. 4는 동일한 조건에서 비교한 것으로 상대적인 증착속도는 비교가 되나 절대적인 증착속도 값은 장비에 따라 변할 수 있다고 생각된다. 증착된 박막의 비저항은 175~250°C 영역에서 벌크 구리와 비슷한 값을 나타냈다 (Fig. 5). (hfac)

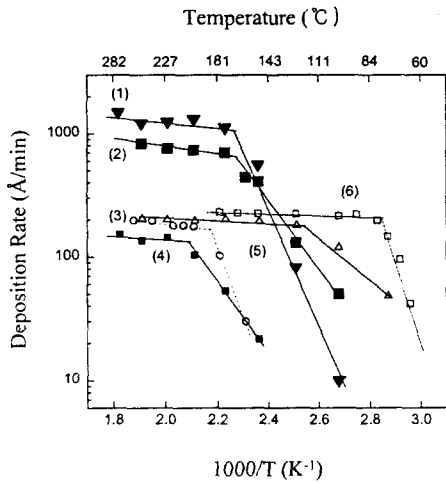


Fig. 4. Deposition rate of the copper film as a function of the substrate temperature. (1) (hfac)Cu(DMB) (2) (hfac)Cu(MP) (3) (hfac)Cu(VTMS) (4) (hfac)Cu(DMCO) (5) (hfac)Cu(VCH) (6) (hfac)Cu(ATMS)

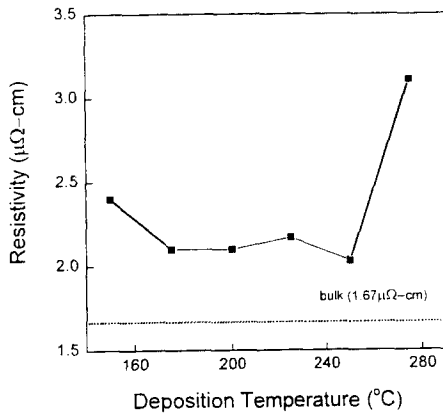


Fig. 5. Resistivity of the copper film as a function of the deposition temperature using (hfac)Cu(DMB).

Table 2. The boiling point and molecular weight of a neutral ligand.

Neutral Ligand	Boiling Point	Molecular weight(g/mole)
DMB	41°C	84
MP	53°C	84
VTMS	55°C	100
ATMS	84°C	114
VCH	128°C	110
ACP	125°C	110
COD	150°C	108

Cu(VTMS)의 경우에도 비슷한 온도 영역에서 낮은 비저항치를 보였다. 일반적으로 알려진 구리 1가 전구체는 특정 온도 영역에서 벌크 구리와 비슷한 낮은 비저항치를 보인다.

중성 리간드의 물리적 특성은 Table 2에 나타내었다. 표에서 알 수 있듯이 끓는점이 낮고 분자량이 적을수록 전구

체의 증기압이 커지는 것으로 생각되나 리간드가 전구체의 분자구조 및 특성에 미치는 효과의 규명을 위해서는 좀 더 기본적인 연구가 필요하다고 생각된다.

4. 결 론

이 논문에서는 (hfac)Cu(I) (DMB)의 물리적, 화학적 특성을 기존의 전구체들과 비교해 보았다. 이 전구체는 기존의 전구체 보다 높은 증기압과 열적 안정성을 가지고 있음을 확인할 수 있었다. 특히 가장 많이 알려져 있는 (hfac)Cu(VTMS)와 비교하였을 때에도 증기압은 40°C를 기준으로 2 torr 정도로 7배정도 높으며, 더 높은 열적 안정성을 가지고 있었다. 이를 확인하기 위해 65°C에서 한달 이상 가열하였는데 (hfac)Cu(VTMS)는 전구체의 분해에 의한 침전을 보이는 반면 (hfac)Cu(I) (DMB)의 경우에는 보이지 않았다. 전구체의 우수한 물성으로 인해 증착속도도 기존의 전구체보다 5~7배정도 높게 나타났으며 저항치도 2.0 μΩ-cm 정도로 낮게 나타났다. (hfac)Cu(I) (DMB)의 이러한 특성은 장비 개발이나 소자의 제조에 유용하게 활용될 수 있는 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. M. J. Hampden-Smith and T. T. Kodas, *Polyhedron*, **14**, 699 (1995).
2. H. Y. Yoen, Y. B. Park and S. W. Rhee, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **8**, 189 (1997).
3. M. Y. Park, J. H. Son, S. W. Kang and S. W. Rhee, *J. Mater. Res.* **14** (3), 975 (1999).
4. S. L. Cohen, M. Liehr, and S. Kasi, *J. Vac. Sci. Tech. A*, **10**, 863 (1992).
5. S. W. Kang, S. H. Han and S. W. Rhee, *Thin Solid Films*, **247**, 1 (1999).
6. P. Doppelt, *Coord. Chem. Rev.*, **178-180**, 1785 (1998).
7. P. Doppelt, T. Y. Chen, R. Madar and J. Torres, *Advanced Metallization Conference*, 213 (1998).
8. M. Y. Park, J. H. Son, and S. W. Rhee, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **1**, 32 (1998).
9. J. H. Son, M. Y. Park and S. W. Rhee, *Thin Solid Films*, **335**, 229 (1998).
10. S. W. Kang, M. Y. Park and S. W. Rhee, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **2**, 22 (1999).
11. T. H. Baum and C. E. Larson, *J. Electrochem. Soc.*, **140** (1), 154 (1993).
12. 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).
13. E. S. Choi, S. K. Park, H. K. Shin and H. H. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **68** (7), 1017 (1996).
14. G. Doyle, K. A. Eriksen, and D. Van Engon, *Organometallics*, **4**, 830 (1985).