

(hfac)Cu(vtms)의 액체분사법에 의한 TiN 기판상 구리박막의 유기금속 화학증착 특성

전치훈 · 김윤태 · 김대룡*

한국전자통신연구원 원천기술연구본부
*경북대학교 금속공학과

Metalorganic Chemical Vapor Deposition of Copper Films on TiN Substrates Using Direct Liquid Injection of (hfac)Cu(vtms) Precursor

Chi-Hoon Jun, Youn Tae Kim, and Dai-Ryong Kim*

Telecommunication Basic Research Laboratory, ETRI, P.O. Box 106 Yusong, Taejeon 305-600

*Department of Metallurgical Engineering, Kyungpook National University, Taegu 702-701

(1999년 7월 12일 받음, 1999년 10월 16일 최종수정본 받음)

초 록 (hfac)Cu(vtms) [$C_{10}H_{13}O_5CuF_6Si$: 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentadionato(vinyltrimethoxysilane)copper (I)] 구리원을 액체분사법으로 공급하여 반응성 스퍼터 증착된 PVD-TiN과 금속열처리 변환된 RTP-TiN 기판상에 구리를 유기금속 화학증착법으로 성장시키고, 증착조건과 기판 종류가 박막의 증착율, 결정구조 및 미세조직, 전기비저항 등에 미치는 영향을 분석하였다. 구리원 유량 0.2ccm에서 증착반응은 Ar 유량 200sccm까지 물질전달 지배과정과 전압 1.0Torr 이상에서 기화기에서의 공급속도를 보였다. 전압 0.6Torr일 때 활성화에너지는 155~225°C의 표면반응 지배영역에서 12.7~14.1kcal/mol의 값을 나타내었으며, 225°C 이상의 기판온도에서는 H₂ 첨가에 따른 증착율 개선이 가능한 것으로 판단되었다. 증착층은 기판온도 증가에 따라 3차원 island 양식으로 성장하였으며, 증착초기 구리 핵생성밀도가 큰 RTP-TiN상 증착층이 PVD-TiN상보다 현저한 (111) 우선방위와 낮은 전기비저항값을 나타내었다. 구리박막의 전기비저항은 결정립간 연결성이 양호한 165°C에서 가장 낮았으며, 증착온도에 따른 박막 미세구조 변화로 인해 그 거동은 3개의 영역으로 구분되어 나타났다.

Abstract We have carried out copper MOCVD(metalorganic chemical vapor deposition) onto the reactive sputtered PVD-TiN and rapid thermal converted RTP-TiN substrates using direct liquid injection for effective delivery of the (hfac)Cu(vtms)[$C_{10}H_{13}O_5CuF_6Si$: 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentadionato(vinyltrimethoxysilane)copper(I)] precursor. Especially, the influences of deposition conditions and the substrate type on growth rate, crystal structure, microstructure, and electrical resistivity of copper deposits have been discussed. It is found that the film growth with 0.2ccm precursor flow rate become mass-transfer controlled up to Ar flow rate of 200sccm and pick-up rate controlled at a vaporizer above 1.0Torr reactor pressure. The surface-reaction controlled region from 155 to 225°C at 0.6Torr reactor pressure results in the apparent activation energies of 12.7~14.1kcal/mol, and above 225°C the growth rate with H₂ addition could be improved compared to the pure Ar carrier. In addition, the copper deposits reveal the typical three-dimensional island growth as substrate temperature increased. The Cu/RTP-TiN structures which have high copper nucleation density in initial stage of growth show more pronounced (111) preferred orientations and lower electrical resistivities than those on PVD-TiN. The variation of electrical resistivity with substrate temperature reflects the three types of film microstructure changes, showing the lowest value for the deposit at 165°C with small grains of good contacts.

1. 서 론

초고집적 반도체는 미세화에 수반된 배선폭 감소 및 배선 길이 증가로 인한 배선의 신호전달 지연 현상의 해결이 소자 고속화의 관건으로 대두되고 있다. 구리는 우수한 전기전도도와 높은 전자이주(electromigration) 내성을 가지고 있어 기존의 알루미늄계 반도체배선을 대체할 수 있는 유력한 물질로서 간주되고 있으며, 유기금속 화학증착법(MOCVD: metalorganic chemical vapor deposition),¹⁾ 플라즈마 화학증착법(PECVD: plasma enhanced chemical vapor

deposition),²⁾ 스퍼터링(sputtering),³⁾ 전착법(electroplating),⁴⁾ 무전해 도금(electroless plating)⁵⁾ 등 고순도 구리박막을 얻기 위한 다양한 증착방법들이 개발되어 왔다.⁶⁾

화학증착법의 구리원으로는 (hfac)Cu(vtms) [$C_{10}H_{13}O_5CuF_6Si$: 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentadionato(vinyltrimethylsilane)copper (I)]를 위시한 Cu(I)계의 유기금속화합물이 널리 사용하고 있지만, 높은 증착율과 낮은 전기비저항 등의 우수한 박막특성의 제공과 더불어 상온에서 열적으로 안정한 특성을 보이는 전구체는 아직 개발중에 있는 실정이다. 또한, 종래의 bubbler를 이용한 액체 구리

원의 반응로에의 전달방법은 장시간 보관중 및 증발과정중의 구리원의 열화로 증착 균일도 및 재현성의 문제가 나타나기 때문에 구리 화학증착법의 실용화에 제약이 되고 있다. 따라서 근본적으로 열적 안정성과 우수한 증착특성을 가지는 새로운 구리원의 합성과 이의 효율적인 전달방법의 개발이 요망되고 있다.

최근 (hfac)Cu(vtms) [C₁₀H₁₃O₅CuF₆Si: 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentadionato (vinyltrimethoxysilane) copper (I)] 구리원이 보고되고 있는데, 이는 (hfac)Cu(vtms)의 vtms 리간드중 Si(CH₃)₃를 산소삽입에 의해 Si(OCH₃)₃ 형태로 수정함으로써 비교적 높은 증기압(0.28Torr, 60°C)을 가지면서도 약 65°C까지 열적으로 안정한 특징을 가지고 있다.⁷⁾ 또한, (hfac)Cu(vtms)를 반응로 직전의 기화기(vaporizer)까지 액체상태로,⁸⁾ 또는 vtms와 희석하여 수송하는⁹⁾ 등의 구리원 전달방법이 고안되고 있으나 (hfac)Cu(vtms)에는 아직 적용된 바 없다.

한편, 구리는 Si나 SiO₂에 용이하게 확산되므로 반도체 배선구조에의 적용을 위해서는 확산방지막이 요구되어, TiN, TaN, Ta, WN 등 박막이 연구되어 왔다.¹⁰⁾ 이중 TiN 박막은 낮은 전기저항, 우수한 확산방지특성 및 양호한 밀착성을 가질 뿐만 아니라 기존의 알루미늄계 다층배선 형성을 위한 확산방지막으로 오랜기간 연구되어 공정의 완성도 측면에서 우수하므로 구리 확산방지막으로 유망한 물질로 간주되고 있다.^{11,12)} 그런데 TiN 박막은 형성방법에 따라 그 물성 및 미세구조가 여러가지 형태로 변화하는 것으로 알려져 있다.¹³⁾ 따라서 구리 화학증착의 반도체 다층 배선구조에의 적용을 위해서는 기판인 TiN 박막의 물성에 따른 구리박막의 화학증착 거동의 규명이 필수적으로 요구되나 현재 이와 관련된 연구결과는 미비한 실정이다.

본 연구에서는 구리 MOCVD에서 열적 안정성이 뛰어난 (hfac)Cu(vtms)를 새로운 구리원 전달방법인 액체분사법(DLI: direct liquid injection)으로 공급하여 화학증착 조건에 따른 구리박막의 증착특성을 규명하고자 한다. 그리고 증착반응이 발생하는 기판표면층으로 물리화학증착(PVD: physical vapor deposition)에 의한 반응성 스퍼터링과 급속열처리법(RTP: rapid thermal process)으로 열변환된 두 종류의 TiN 박막을 사용하여, 각 TiN 박막의 형성방법에 따른 구리박막의 증착거동을 연구하였다. 이들 실험결과로부터 화학증착 조건과 기판 종류가 구리박막의 증착율, 결정구조, 성분 및 미세조직, 전기비저항 변화 등에 미치는 영향을 분석 및 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용한 기판은 전기비저항이 6~9Ω-cm인 p형 <100> 5인치 실리콘 웨이퍼이다. 웨이퍼는 먼저 H₂SO₄:H₂O₂가 4:1인 혼합용액에서 110°C, 10분간 세척하고 탈이온수로 5분동안 세정하여 표면의 유기물과 불순물을 제거하였다. 그 후 HF:H₂O가 1:100인 불산용액에서 23°C, 60~90초간 담그어 표면의 자연산화막을 제거하고 10분간의 탈이온수 세정 및 회전건조기로 말려 기본 시편

으로 사용하였다. 그리고 TiN/SiO₂/Si 다층구조 시편(이하 PVD-TiN 기판)은 실리콘 웨이퍼상에 PECVD SiO₂를 6000Å 증착후 Ti 타겟을 Ar과 N₂ 분위기하에서 반응성 스퍼터하여 1000Å 두께 TiN을 형성하였으며 시편의 면저항값은 8.57Ω/□이다. 스퍼터 증착에 사용된 장비는 Applied Materials사의 Endura 5500 PVD로 collimator가 부착되었으며, TiN 박막은 기초진공도 10⁻⁶Torr, 공정압력 2.5mTorr, 기판온도 350°C에서 증착율 2.77Å/s로 성장되었다. TiN/TiSi₂/Si 시편(이하 RTP-TiN 기판)은 1000Å 두께 Ti를 실리콘 웨이퍼상에 스퍼터 증착한 후 AG Associate사 HeatPulse 610 RTP의 반응로에 장입하여 5분 N₂ purge한 다음 2SLM 유량의 NH₃를 흘리면서 950°C까지 급속가열하여 60초 동안 열변환시킨 것이다. 이때 Ti 표면에서의 질화분위기에 의한 TiN 반응과 Ti/Si 계면에서의 TiSi₂ 반응이 동시에 발생하며 각 층의 두께는 성장계면이 만나는 순간 두 반응이 순간적으로 정지됨으로써 결정된다. 본 실험에서의 TiN/TiSi₂층은 400Å/2300Å의 두께를 보였고 RTP-TiN 시편의 면저항값은 0.752Ω/□으로 나타났다.

Fig. 1은 증착실험에 사용된 MOCVD 장치의 개략도이다. 반응로는 알루미늄계 원통형 구조로서 반응기체가 axisymmetrical radial jet flow를 이루도록 고안되었으며, 반응로 상부에는 기판상에 반응기체의 균일한 공급이 이루어지도록 이중구조 showerhead형 가스분사기를 장착하였다. 반응로 내벽과 가스분사기는 카트리지 히터로써 60~70°C로 가열하여 warm wall을 유지함으로써 구리원의 응축을 방지하였다. 기판인 웨이퍼는 서셉터위에 놓여져 저항가열 히터에 의해 가열된다.

구리원은 Ultra Pure Chemicals사에서 합성한 순도 99.99%의 (hfac)Cu(vtms)로서 Fig. 2의 DLI-25B 시스템(MKS)¹⁴⁾에 의한 액체분사법으로 반응로에 유입된다. 이 방법은 마이크로 펌프로써 구리원을 원료용기로부터 반응로 유입구 부근의 기화기까지 액체상태로 수송한 후 순간적으로 60°C로 가열 기화시켜 공급하는 것으로, 구리원의 유량을 정확히 제어할 수 있을 뿐만 아니라 원료용기의 상온 유지에 의해 구리원의 열화를 방지하여 증착 균일도 및 재현성을 높일 수 있는 장점이 있다. 본 연구에서는 DLI에 의한 구리원의 반응로에의 분사율을 분당 60회로 설정하였다. 그리고 Ar과 H₂는 DLI의 기화기에 유입되어 운반기체로서 사용되었다. 반응로는 idling 시에는 터보분자 펌프에 의해 5×10⁻⁶Torr 이하의 기초진공도로 유지되며, 실제 증착시는 로타리베인 펌프를 이용하여 공정이 이루어진다. 또한, 반응로의 대기노출을 방지하기 위해 웨이퍼 반송은 별도의 진공격리로를 통해 수행된다.

증착층의 평균두께는 SEM(scanning electron microscopy)에 의한 단면조직 분석을 통해, 증착층의 전기비저항값은 4-point probe에 의해 측정된 면저항값과 박막의 평균두께로부터 구하였다. 증착박막의 결정구조는 CuK_α source(λ=1.5406Å), Bragg 각도 20~95°(2θ), scan speed 2°/min, 30kV/40mA의 조건에서 XRD(x-ray

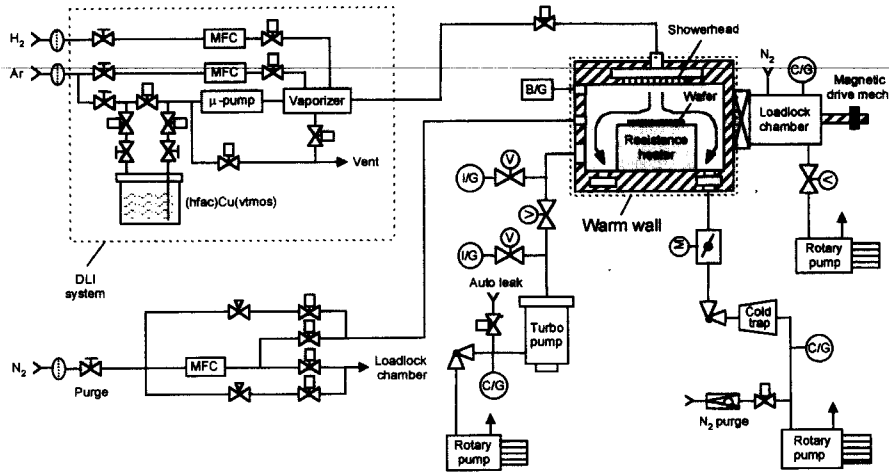


Fig. 1. Schematic diagram of a warm-wall Cu-MOCVD system.

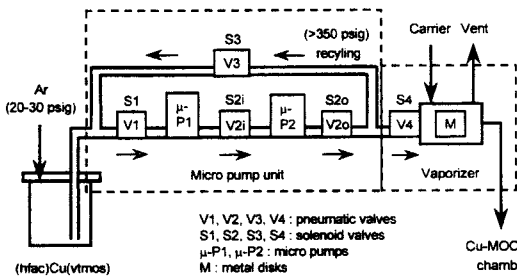


Fig. 2. Schematic diagram of a direct liquid injection system.

diffraction) 분석으로 조사하였으며, 그 측정결과로부터 다음의 Hariss법¹⁵⁾에 의한 집합조직계수 (T.C: texture coefficient) 를 계산하였다.

$$(T.C)_{hkl} = \frac{(I/I_0)_{hkl}}{(1/n) \cdot \sum (I/I_0)_{hkl}} \quad (1)$$

여기에서 (T.C)_{hkl}은 (hkl) 면의 집합조직계수, I(hkl)은 실험적으로 측정된 Cu의 (hkl) 면 회절강도, I₀(hkl)은 JCPDS No. 4-0836¹⁶⁾의 표준 회절강도값, n은 회절파크의 수이다. 그리고 증착층의 표면상태와 깊이방향 조성분석은 Microlab 310-D AES (auger electron spectroscopy) 전자분광기를 이용하여 전자빔 에너지와 이온총 가속 전압이 각각 10keV와 5kV인 조건에서 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

증착조건에 따른 증착을 변화

Fig. 3은 반응로 압력 0.6Torr, 기판온도 200°C, (hfac)Cu(vtmos) 유량 0.2ccm (liquid) 으로 고정시키고, 운반기체인 Ar 유량만을 변화시켰을 때의 TiN 기판상의 구리박막의 증착을 변화이다. 증착층의 성장거동은 총유량에 의해서 변화하는데, 유량이 적을 때는 기판에서의 표면반응속도보다 기상에서 기판표면으로의 반응기체의 전달속도가 느리므로 전체 반응속도는 물질전달 과정에 의해 지배된다. 그리고 총유량이 증가되어 반응기체 유속 *v*가 빨라지게 되

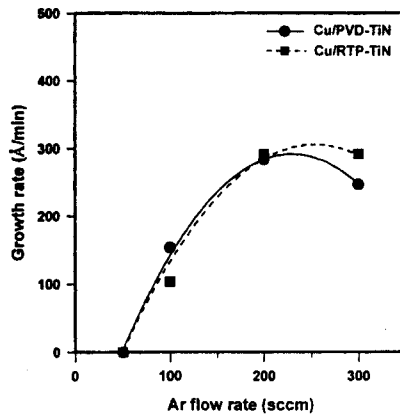


Fig. 3. Dependence of growth rate on Ar flow rate for Cu films deposited on TiN substrates at 0.6Torr reactor pressure, 200°C substrate temperature, and 0.2ccm (hfac)Cu(vtmos) flow rate.

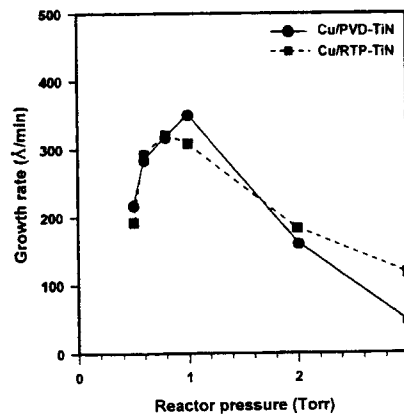


Fig. 4. Dependence of growth rate on reactor pressure for Cu films deposited on TiN substrates at 200°C substrate temperature, 0.2ccm (hfac)Cu(vtmos) flow rate, and 200sccm Ar flow rate.

면 경계층 두께 $\delta \propto v^{-1/2}$ 가 감소되어 기판표면으로의 반응물의 공급량이 증가되므로 증착율이 커지게 된다. 증착율은 Ar 유량에 따라 큰 변화를 보이는데, 50sccm 이하에서는 증착반응이 진행되지 않았으나 이후로는 증착율이 유량

증가와 함께 점차적으로 커져 물질전달 지배영역이 나타났다. 그리고 200sccm 이상에서 증착율이 거의 변화없거나 오히려 감소하는 것은 표면반응이 율속지배됨과 함께 과량의 운반기체 유입에 의해 반응로내 반응기체의 체류시간 $\tau = P_i \cdot V/Q$ (P_i : 반응로 압력, V : 반응로 체적, Q : 공정 기체의 총유량)이 짧아지기 때문이다.

Fig. 4는 기판온도와 Ar 유량이 각각 200°C와 200sccm일 때 반응로 압력에 따른 TiN 기판상의 증착율 변화이다. 증착율은 TiN 기판 종류에 관계없이 반응로 압력 증가와 함께 급격히 커져 0.8~1.0Torr에서 최대값을 보인다. 본 장치의 반응로내 기체 흐름은 이상적인 축대칭 정체점 유동(axisymmetric stagnation-point flow)으로 근사될 수 있으며, 이때 웨이퍼 반경방향의 기체의 경계층 두께는 다음 식으로 표현될 수 있다.¹⁷⁾

$$\delta \approx 2.2 \left(\frac{\mu r_s}{\rho u_\infty} \right)^{1/2} = 2.2 \left(\frac{\mu R T r_s}{M P_i u_\infty} \right)^{1/2} \quad (2)$$

여기에서 μ 는 점성계수, ρ 는 기체밀도, R 은 기체상수, M 은 기체의 분자량, T 는 기체온도, u_∞ 과 r_s 는 가스분사기의 입구부 일정유속 및 유효반경이다. 따라서 위 식에서 $\delta \propto P_i^{-1/2}$ 의 관계를 가지므로 반응로 압력이 커지면 경계층 두께가 감소되어 0.8~1.0Torr까지 증착율이 증가되는 것으로 사료된다.

한편, 증착반응이 물질전달에 의해 지배될 경우 증착율 J 는 다음의 식으로 표현될 수 있다.¹⁸⁾

$$J = \left(\frac{D}{\delta} \right) \frac{P_b - P_{eq}}{RT} \quad (3)$$

$$D = D_0 \left(\frac{P_i}{P_0} \right)^y \left(\frac{T}{T_0} \right)^y \quad (4)$$

여기에서 P_b 는 기상중의 반응기체의 분압, P_{eq} 는 기판표면에서의 열역학적 평형분압이다. D , D_0 는 각각 온도 T , T_0 이고 전압 P_b , 반응종 i 의 분압 P_i 일 때의 확산계수, y 는 양의 상수이다. 그런데 반응로 압력이 아주 높아질 경우 $P_b \gg P_{eq}$ 이고 $\rho \propto P_i$, $u_\infty \propto P_i^{-1}$, $P_b \propto P_i$ 이므로 이들 관계와 식(2)와 식(4)를 이용하면, 식(3)에서 $(\Delta J/\Delta P_i) \approx 0$ 이 되어 반응로 압력변화에 관계없이 증착율은 거의 일정하게 나타난다.

이와 같이 통상의 화학증착법에서는 반응로가 일정압력 이상이 되면 증착율은 물질전달 과정에 율속되어 거의 포화된 값으로 나타나나, 본 연구의 경우는 0.8~1.0Torr 이상의 압력에서 증착율이 급격히 감소되어 6.0Torr 이상에서는 증착반응이 거의 이루어지지 않았다. 이것은 Fig. 2의 액체분사법을 사용하는 MOCVD에서는 일반적인 2가지 반응지배기구 이외에 기화기로부터 반응로까지의 구리원의 수송율(pick-up rate)이 중요하게 고려되어야 함을 의미한다. 구리원의 액체분사법 경우 기화기를 통해 최종적으로 반응로에 도입되는 구리원 유량은 다음의 상관관계에 의해 결정된다.¹⁹⁾

$$P_v \geq P_i \left(\frac{Q_{Cu}}{Q_{Ar} + Q_{Cu}} \right) \quad (5)$$

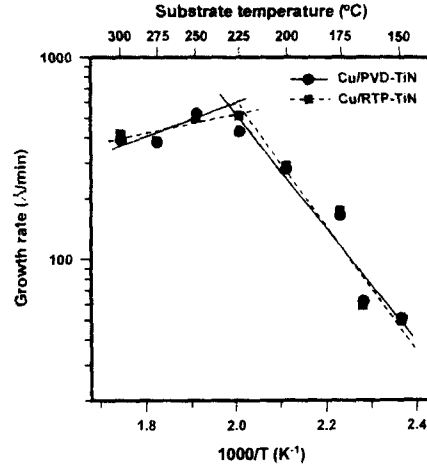


Fig. 5. Dependence of growth rate on substrate temperature for Cu films deposited on TiN substrates at 0.6Torr reactor pressure, 0.2ccm (hfac)Cu(vtmos) flow rate, and 200sccm Ar flow rate.

여기에서 P_v , Q_{Cu} , Q_{Ar} 은 각각 기화기 온도에서의 구리원 증기압, 구리원 및 운반기체인 Ar의 유량을 나타낸다. 일반적으로 $Q_{Ar} \gg Q_{Cu}$ 이므로 위 식에서 $Q_{Ar} + Q_{Cu} \approx Q_{Ar}$ 으로 근사되어 반응로 압력증가와 함께 도입되는 구리원의 유량은 감소된다. 따라서 일정압력 이상에서는 증착율이 운반기체에 의한 기화기로부터의 구리원의 수송율에 의해 지배되어 증착율이 낮아지게 되는데, 앞의 결과로부터 구리원의 공급 율속은 반응로 압력 1.0Torr 부근에서 발생됨을 알 수 있다.

Fig. 5는 증착온도와 증착율의 관계를 Arrhenius plot으로 나타낸 것으로, 약 225°C 부근을 경계로 표면반응과 물질전달 율속영역의 천이가 뚜렷하게 관찰되었다. 225°C 이하의 표면반응 지배영역에서의 결보기 활성화에너지는 12.7~14.1kcal/mol로 (hfac)Cu(vtms) 경우의 5~13kcal/mol에 비해 증가된 값을 보였고, RTP-TiN상 증착층이 PVD-TiN상 경우보다 약간 높은 값을 나타내었다. 이는 PVD-TiN층의 미세조직이 주상정(columnar structure)²⁰⁾으로 이루어진 반면 RTP-TiN층은 미세입상(fine granular)²¹⁾으로 구성되어 증착과정 초기의 흡착자리 밀도에서 차이가 있고, 또한 기판의 전기전도도에 따라 흡착된 구리 전구체의 내부결합 절단을 위한 자유전자의 촉매반응성(electron catalytic activity)이 달리 나타나기 때문인 것으로 판단된다. 한편, 물질전달 지배영역에서는 두 기판 모두 증착율이 감소되는데, 후술하는 증착층의 표면조직에서 기상반응에서 흔히 나타나는 입자생성이 발견되지 않으므로 고온에서의 증착반응시 흡착종들이 기판표면으로부터 열적으로 탈착되는 현상에 기인하는 것으로 사료된다.

Fig. 6은 운반기체내의 H₂ 첨가량이 증착율에 미치는 영향을 조사하기 위하여 반응로 압력 0.6Torr에서 운반기체 총유량을 200sccm으로 고정하고 이에 대한 H₂ 몰분율을 0~1.0 범위에서 변화시켜 PVD-TiN상에 증착실험을 수행한 결과이다. (hfac)Cu(vtmos)에 의한 구리 화학증착의 반응기구는 식(6)의 이분자 불균등화반응(bimolecular disproportionation reaction)으로 진행되는데, H₂를 운반

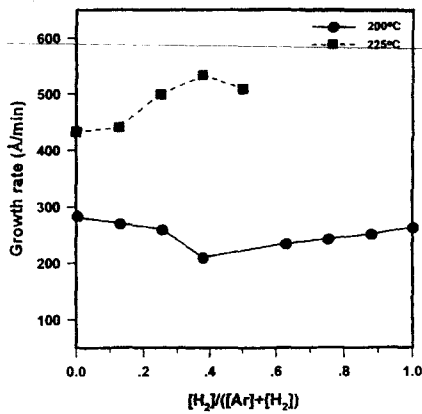
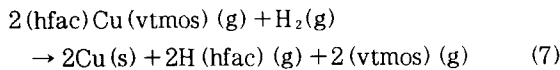
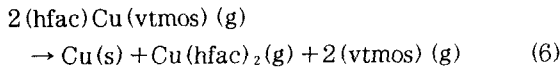


Fig. 6. Dependence of growth rate on H₂ mole fraction for Cu films deposited on the PVD-TiN substrate at 0.6 Torr reactor pressure, 0.2ccm (hfac)Cu(vtmos) flow rate, and 200scm total flow rate of carrier gas.

기체로서 사용할 경우 기판표면에 해리흡착되는 H로 인해 식 (7)의 단분자 수소환원반응이 가능할 것으로 예상되어 구리의 증착율이 향상될 것으로 추측된다.



여기에서 그림에 나타나지 않았지만 175°C 이하에서는 H₂ 물분율에 관계없이 순수한 Ar 운반기체 경우보다 증착율이 낮아지는 경향을 보였다. 그리고 Fig. 6의 증착온도 200°C에서는 H₂ 분율에 따라 증착율은 감소되어 0.375에서 210 Å/min으로 최소의 증착율을 보였다. 따라서 증착온도가 낮고 H₂ 분율이 적을 때는 기판표면에 흡착된 H가 증착반응에 참여할만큼 충분히 여기되지 못하고 오히려 H₂ 입력량 증가에 따른 구리원의 분압 저하로 순수한 Ar 운반기체 경우보다 증착율이 감소됨을 알 수 있다. 그리고 물분율 0.375 이후에는 다시 증착율이 점차 회복되어 물분율 1에서는 순수한 Ar 운반기체만을 사용하는 경우와 동등한 정도로 나타난다. 이는 H₂의 분자량이 Ar보다 훨씬 적으므로 H₂ 분율이 어느 정도 이상 증가하면 증착기구가 기화기로부터의 운반기체에 의한 구리원의 수송율에 지배되어 결정립이 커지고 이에 의해 두께환산 증착율이 크게 나타나기 때문으로 생각된다. 증착온도 225°C에서는 H₂ 입력량이 커짐에 따라 증착율이 점차 증가하여 물분율 0.5에서 순수한 Ar 운반기체 경우보다 최대 약 100 Å 이상 높게 나타난 후 감소된다. 즉, 증착온도가 높아지면 기판표면에 흡착된 H는 구리원의 분해를 위한 촉매작용이 가능하여 H₂ 분율 증가에 따라 증착반응이 촉진되고, 과량의 H₂ 분율에서는 기판표면상에서 H가 구리원과 경쟁흡착하여 증착반응을 저해하는 것으로 사료된다. 따라서 H₂에 의한 구리의 증착반응은 200°C 이하에서는 식 (6)의 이분자 불균등화반응에 의해 주도적으로 진행되며, 225°C 이상의 반응온도에서는 식 (7)의 단분자 수소환원반응의 가능성을 확인할 수 있었다.

증착층의 결정구조 및 성분

Fig. 7은 증착에 사용된 기판 특성을 분석하기 위하여 갖 증착된 PVD-TiN 및 RTP-TiN 다층박막 시편을 XRD 분석한 것이다. (a)의 PVD-TiN 기판에서는 TiN(111)과 TiN(200)면의 회절선이 보이는데, 이들 피크는 collimator를 사용한 반응성 스퍼터 TiN 박막에서 특징적으로 발견된다. 그리고 (b)의 RTP-TiN 기판 표면은 오로지 TiN(111)면만으로 결정성장이 이루어진 것으로 나타났다. Scherrer 공식을 적용하여 근사적으로 구한 기판 표면 TiN 박막의 (hkl)면 결정립 크기는 PVD-TiN 경우 TiN(111) 및 TiN(200)면에 대해 각각 162 Å, 217 Å, 그리고 RTP-TiN의 TiN(111)면에서는 91 Å으로 나타나 두께가 얇은 열변환 TiN 박막이 더욱 미립상태로 나타나고 있다.

Fig. 8은 구리박막의 증착온도에 따른 결정배향성 변화를 고찰하기 위하여 XRD 결과로부터 집합조직계수를 계산하여 나타낸 것이다. 이때 증착조건은 반응로 압력 0.6 Torr, Ar 유량 200scm이다. 무작위적으로 분포된 분말 시편에서는 각 결정면의 T.C값은 1이므로 이보다 높은 값을 가지는 경우는 결정의 우선방위가 존재한다. PVD-TiN 상 증착층은 175°C에서 뚜렷한 우선방위가 없으나, 200°C부터는 (111)면이 지배적이면서 결정면의 T.C값들의 변동이 적어 증착온도 증가에 따라 박막의 결정성과 미세구조가 일정하게 유지된 채로 결정립 성장이 진전되고 있음을 알 수 있다. 그리고 (111) 결정면으로만 이루어진 RTP-TiN 상에서는 모재로부터의 orientation transfer로 인해 증착층은 PVD-TiN 상에서보다 (111)면의 발달이 더욱 현저하게 나타나고 있다. 한편, 반도체 금속배선에서 전자이주 현상으로 인한 배선과단은 배선층이 (111) 배향을 가질 때 임계확산계수를 낮추어 가장 효과적으로 저지할 수 있다고 알려져 있을 뿐만 아니라²²⁾ 구리박막에서는 높은 내산화성도 가지는 것으로 보고되고 있으므로²³⁾ 본 연구에서 얻어진 증착층의 (111) 배향은 실제 배선구조에의 적용을 위한 바

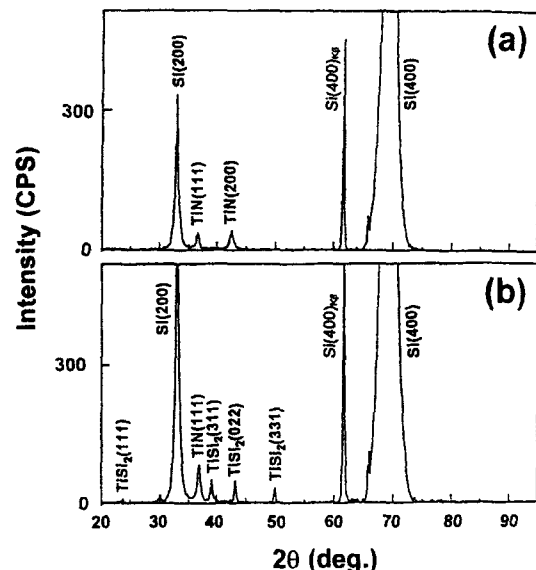


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of the as-deposited (a) PVD-TiN and (b) RTP-TiN substrates.

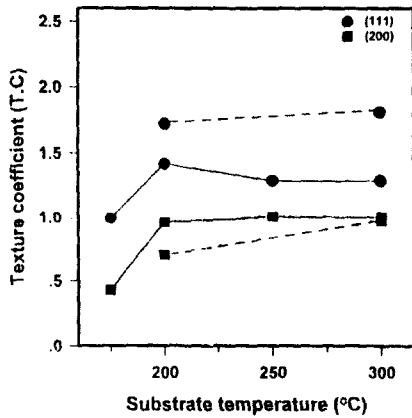


Fig. 8. Effect of substrate temperature on texture coefficients of Cu films deposited on the PVD-TiN(—) and RTP-TiN(- -) substrates at 0.6Torr reactor pressure, 0.2ccm (hfac)Cu (vtmos) flow rate, and 200sccm Ar flow rate.

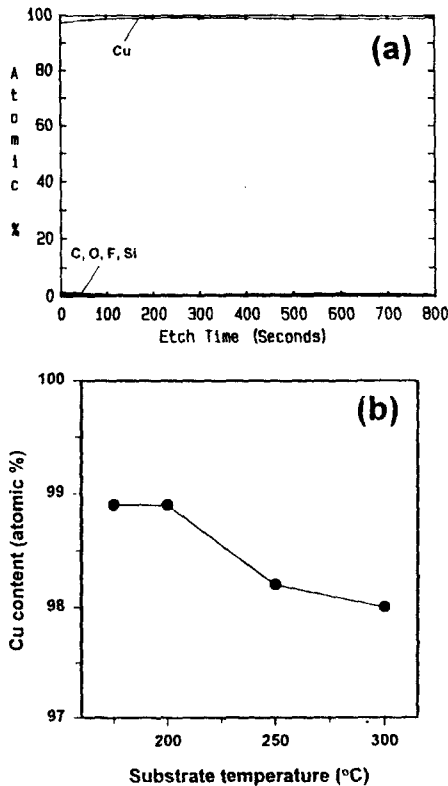


Fig. 9. Effect of substrate temperature on Cu content in deposited films on the PVD-TiN substrate at 0.6Torr reactor pressure, 0.2sccm (hfac)Cu(vtmos) flow rate, and 200sccm Ar flow rate: (a) AES depth profile at 200°C substrate temperature and (b) Cu content at 800sec etch time.

람직한 결과라 할 수 있다.

Fig. 9는 구리박막의 화학증착시 (hfac)Cu(vtmos) 구리원에 의한 C, O, F, Si 불순물의 개재 유무를 파악하기 위하여, AES 깊이분석을 통해 반응로 압력 0.6Torr에서 증착온도를 달리하여 PVD-TiN상에 10분 증착한 시편의 구리함량을 조사한 것이다. 먼저 박막 표면을 4분간 Ar 스퍼터링하여 화학증착후 대기노출로 인한 표면산화막과 불순물을 제거하였다. (a)는 기판온도 200°C에서의 AES 깊

이분석 결과로 증착박막 조성의 대부분을 Cu가 차지하고 있는 반면 불순물 함량은 아주 낮은 값으로 나타나고 있다. (b)는 시편을 800초 etch한 때의 Cu signal을 atomic %로 환산한 값으로 기판온도가 175°C에서 300°C로 변화함에 따라 박막내 구리조성은 98.9%에서 98.2%로 점차 감소하고 있다. 그런데 AES 성분분석의 오차 한계가 최대 1at.%인 점을 감안하면, 표면반응 지배영역에서는 C, O, F, Si원을 함유하는 불안정한 반응부산물을 과생함이 없이 순수한 구리박막이 석출됨을 알 수 있다. 그리고 고온의 물질전달 지배영역에서는 식 (6)의 구리 석출과정중에 Cu (hfac)₂와 vtmos 반응부생성물의 분해가 미소하게 진행되거나 반응로내 입자 혼입 등으로 인해 약 1at.% 미만의 불순물이 증착막내에 개재되는 것으로 사료된다.

증착층의 미세조직

Fig. 10은 반응로 압력에 따른 TiN 기판상 증착층의 SEM 표면조직 변화로서, 증착조건은 기판온도 200°C, 구리원 0.2ccm, Ar 200sccm, 증착시간 10분이다. 구리박막은 반응로 압력이 증가함에 따라 결정립이 다소 커지면서 조밀한 미세구조를 유지하나, Fig. 4에서 살펴본 바와 같이 1.0Torr 부근을 경계로 박막성장이 운반기체에 의한 기화기로부터의 구리원의 수송량에 율속지배되어 압력이 증가할수록 구리원 유입량이 적어지므로 결정입자의 개수가 감소함과 함께 그 크기가 현저히 증가하고 동시에 많은 공극이 포함된다. 특히, 3.0Torr에서는 구리입자가 비저항 측정이 불가능한 cluster 형태의 박막으로 변환됨과 함께 각각 PVD-TiN과 RTP-TiN 모재에 의해 잘 발달된 (200)과 (111) facet을 보인다. 이와같이 반응로 압력에 따라 증착층의 표면구조가 급격히 변화하는데, 비저항 특성이 양호한 박막을 얻기 위해서는 조밀한 표면구조를 가지는 0.8Torr 이하의 증착조건이 바람직할 것으로 예상되었다.

Fig. 11과 Fig. 12는 반응로 압력 0.6Torr에서 증착온도를 달리하여 TiN상에 10분 증착한 박막의 표면 및 단면 미세구조 변화를 나타낸 것이다. 증착초기 핵생성 및 성장이 반복되는 165°C의 저온에서는 TiN 기판 종류에 따라 구리입자의 핵생성 밀도가 현저한 차이를 보였고, 200°C 경우는 치밀하고 연속적인 박막이 형성되었으며 이후로는 표면구조가 커지고 결정입계가 뚜렷해짐과 함께 거칠고 많은 빈공간을 가져 미세기공의 밀도가 증가되고 있는 것을 알 수 있다. 그리고 증착온도 증가에 따라 TiN 기판 종류와 무관하게 결정립들이 전체적인 표면 미세구조를 유지한 채로 조대하게 자라고 있어 구리박막은 3차원적인 성장형태를 취하는 것으로 판단된다. 그런데 물질전달 율속범위로 Fig. 5에서 증착율이 가장 큰 250°C 경우는 큰 결정립들 사이 중간중간에 whisker 조직에 가까운 rod 형태 구조가 나타나 표면 및 단면구조가 크게 거칠어지고 있다. 이는 일반적으로 물질전달 지배영역에서는 기판표면상의 불균일한 부위에서 우선성장이 발생한 후 반응기체를 향한 연속적인 성장이 이루어지는 특성에 기인한다. 그리고 300°C에서는 rod 형태가 없어지고 잘 발달된 결정면을 가진 현저히 조대화된 구조가 나타나며 표면거칠기는 250°C 경우보다 개선되고

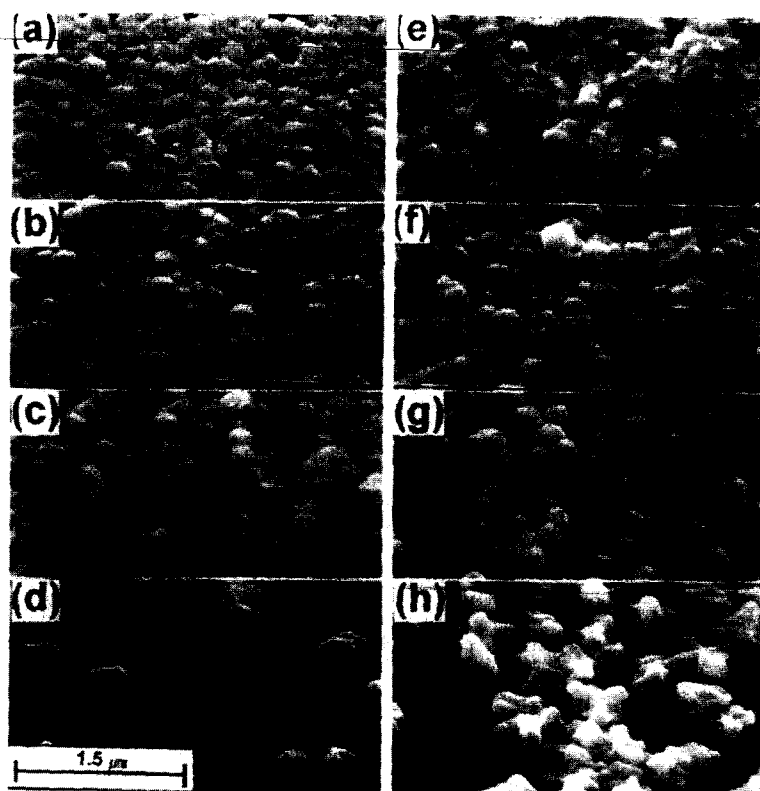


Fig. 10. Surface morphologies of Cu films deposited on the (a~d) PVD-TiN and (e~h) RTP-TiN substrates at various reactor pressures for 10min: 200°C substrate temperature, 0.2ccm (hfac)Cu(vtmos) flow rate, and 200sccm Ar flow rate; (a, e) 0.5Torr, (b, f) 0.8Torr, (c, g) 1.0Torr, and (d, h) 3.0Torr.

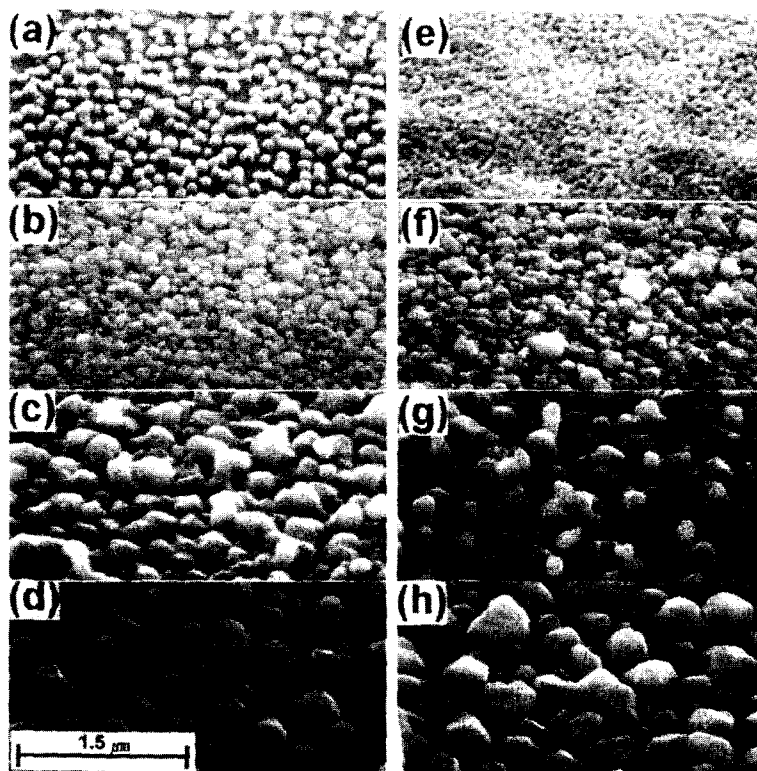


Fig. 11. Surface morphologies of Cu films deposited on the (a~d) PVD-TiN and (e~h) RTP-TiN substrates at various substrate temperatures for 10min: 0.6Torr reactor pressure, 0.2ccm (hfac)Cu(vtmos) flow rate, and 200sccm Ar flow rate; (a, e) 165°C, (b, f) 200°C, (c, g) 250°C, and (d, h) 300°C.

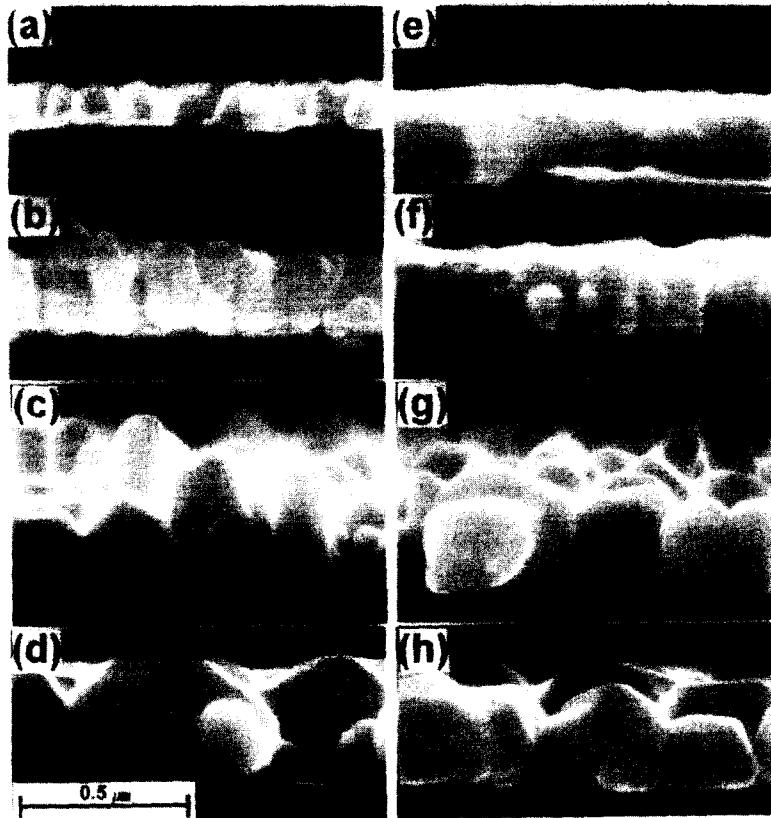


Fig. 12. Cross-sectional SEM micrographs of Cu films deposited on the (a~d) PVD-TiN and (e~h) RTP-TiN substrates at various substrate temperatures for 10min; 0.6Torr reactor pressure, 0.2ccm (hfac)Cu(vtmos) flow rate, and 200sccm Ar flow rate; (a, e) 165 °C, (b, f) 200°C, (c, g) 250°C, and (d, h) 300°C.

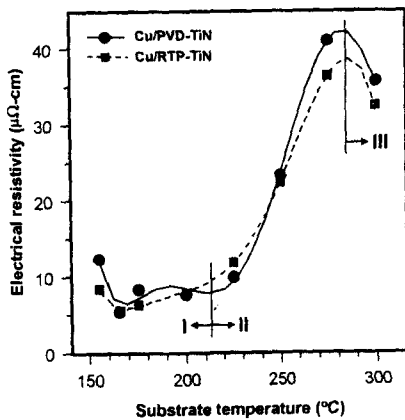


Fig. 13. Dependence of the electrical resistivity on substrate temperature for Cu films deposited on various substrates at 0.6Torr reactor pressure, 0.2ccm (hfac)Cu(vtmos) flow rate, and 200sccm Ar flow rate for 10min(175~300°C) and 20min(155~165°C).

있다. 즉, 300°C 경우는 구리입자의 표면확산속도가 커질 뿐만 아니라 Fig. 5에서 증착율도 감소되어 결정립들간의 상호합체하는 속도가 위쪽 방향으로의 성장속도보다 빨라졌음을 알 수 있다.

증착층의 전기비저항

Fig. 13은 증착온도와 기판 종류가 구리박막의 전기비저항 변화에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 이때 비저항의 박막두께 의존성을 최소화하기 위하여 증착시간은 155°C,

165°C에서 20분, 그리고 이후의 온도에서는 10분으로 고정하였다. TiN 기판상 증착층은 기판온도 165°C일 때 가장 낮은 비저항을 얻을 수 있었으며, 이 온도에서 벗어날수록 비저항이 증가된다. 즉, 비저항값의 변화는 155°C로부터 감소하여 165°C에서 5.41 μΩ-cm로 최소값을 보인 후 200°C까지 미소하게 상승하며, 이후 275°C까지 증착온도 증가에 따라 급격하게 큰 값을 보인 후 300°C에서는 감소되는 형태로 3개의 영역으로 뚜렷하게 구분되어 달리 나타나고 있다. 이는 Fig. 9에서 증착온도에 따른 구리의 성분 변화가 최대 0.7at.%로 크지 않고, 또한 300°C에서 불순물 함량이 가장 큼에도 불구하고 비저항이 다시 낮아지는 경향으로 보아, 불순물 혼입에 따른 비저항 변화보다는 증착박막의 미세구조 변화에 의한 영향이 더욱 크게 나타나는 것으로 판단된다. 즉, Fig. 11과 Fig. 12에 보인 바와 같이 Fig. 13의 표면반응 영역 I에서는 구리입자들이 치밀하고 평탄한 박막을 이루어 비저항이 낮으며, 물질전달 영역 II에서는 whisker에 가까운 rod 형태 구조의 발달로 입간의 공극이 커지고 미세구조가 불량해짐에 따라 비저항이 급증하고, 물질전달 영역 III에 이르러는 결정립의 조대화에 의해 비저항이 다시 감소되는 것으로 추정된다.

특히, 155~175°C에서 박막 두께가 약 1100~1800 Å으로 증착온도에 따른 그 차이가 미소함에도 불구하고, 비저항값의 편차가 크게 나타나고 있다. 155°C의 저온에서는 기판에 흡착된 반응종들의 표면확산 속도가 느려 박막이 미세한 crystallite 상태로 증착되고, 175°C 경우는 Fig. 5에

서 증착율이 급증되어 표면이 거칠어지기 시작하기 때문에 비저항이 높게 나타나는 것으로 사료된다. 따라서 (hfac)Cu(vtmos)에 의한 증착시 낮은 전기비저항의 박막을 얻기 위해서는 적절한 증착온도의 선정이 매우 중요함을 알 수 있다. 한편, 165°C에서의 PVD-TiN상 증착층은 3660 Å으로 두께가 증가됨에 따라 비저항이 4.17 μΩ-cm로 감소되는데, 이는 증착초기에는 구리입자의 핵생성 및 성장이 반복하여 발생되다가 증착층의 두께가 증가함에 따라 핵생성보다 결정립 성장이 주도적으로 일어나기 때문으로 판단된다. 그러므로 비저항에 미치는 전자의 표면산란 및 입계산란 효과가 감소하게 되는 일정두께 이상에서는 박막의 비저항이 체적비저항에 가까운 값으로 포화될 것으로 예상된다.

4. 결 론

본 논문에서는 (hfac)Cu(vtmos) 구리원의 액체분사법에 의한 PVD-TiN 및 RTP-TiN 기판상 구리박막의 유기 금속 화학증착 특성을 연구하였다. 화학증착 조건과 기판 종류에 따른 구리박막의 증착특성 변화를 고찰한 결과 다음의 결론을 얻었다.

(hfac)Cu(vtmos) 유량 0.2ccm의 조건에서 구리박막의 증착율은 Ar 유량 200scm까지 물질전달 과정에 지배되어 총유량이 커짐에 따라 증가되었으며, 전압 1.0Torr 이상에서는 기화기로부터 반응로까지의 구리원의 공급을속으로 인해 증착율이 급감되고 결정립 크기와 공극율이 커졌다.

기판상의 증착반응은 전압 0.6Torr에서 225°C 부근을 경계로 율속기구의 천이가 발생하였고, 표면반응 지배영역의 활성화에너지값은 PVD-TiN과 RTP-TiN상에서 각각 12.7kcal/mol, 14.1kcal/mol로 나타났다. 또한, 225°C 이상의 기판온도에서는 H₂ 첨가에 따른 증착율 개선이 가능한 것으로 판단되었다.

증착층은 거시적인 표면구조가 유지된 채로 3차원 island 성장을 하여 증착온도가 높아짐에 따라 조대화되고 공극율이 증가되었으며, RTP-TiN상 증착층이 보다 큰 (111) 우선방위를 나타내었다.

증착층의 비저항 거동은 증착온도 증가에 따른 박막 미세구조 변화로 인해 3개의 영역으로 구분되어 달리 나타났다. 표면반응 영역인 165°C에서 가장 낮은 값을 보였으며, 이후 물질전달 영역에서는 증착온도 증가에 따라 커지고 300°C에 이르러 다시 감소하였다. 그리고 증착초기 구리 핵생성확율이 보다 큰 RTP-TiN상 증착층이 PVD-TiN상보다 대체로 낮은 비저항값을 보였다.

참 고 문 헌

1. A. Kobayashi, A. Sekiguchi, K. Ikeda, O. Okada, and T. Koide, Trans. IEICE, **J82-C-II(8)**, 439 (1999).
2. N. Awaya and Y. Arita, Jpn. J. Appl. Phys., **30** (8), 1813 (1991).
3. T. Ohmi, T. Saito, M. Otsuki, and T. Shibata, J. Electrochem. Soc., **138** (4), 1089 (1991).
4. L. Vanasupa, D. Pinck, Y. C. Joo, T. Nogami, S. Pramanick, S. Lopatin, and K. Yang, Electrochem. Solid-State Lett., **2** (6), 275 (1999).
5. J. S. H. Cho, H. K. Kang, S. S. Wong, and Y. Shacham-Diamond, MRS Bulletin, **18**, 31 (1993).
6. A. E. Braun, Semiconductor International, Aug., 58 (1999).
7. H. K. Shin, Material Safety Data Sheets, Ultra Pure Chemicals, Inc. (1995).
8. G. Braeckelmann, D. Manger, A. Burke, G. G. Peterson, A. E. Kaloyeros, C. Reidsema, T. R. Omstead, J. F. Loan, and J. J. Sullivan, J. Vac. Sci. Technol., **B14** (3), 1828 (1994).
9. G. A. Petersen, J. E. Parmeter, C. A. Apblett, M. F. Gonzales, P. M. Smith, T. R. Omstead, and J. A. T. Norman, J. Electrochem. Soc., **142** (3), 939 (1995).
10. J. Li and J. W. Mayer, MRS Bulletin, **18**, 52 (1993).
11. J. Hems, Semiconductor International, Nov., 101 (1990).
12. D. Pramanik and V. Jain, Solid State Technol., **16** (1), 73 (1993).
13. Y. T. Kim, C. H. Jun, J. H. Lee, J. T. Baek, and H. J. Yoo, J. Vac. Sci. Technol., **A14** (6), 3245 (1996).
14. Tech. Bulletin DLI25B-7/97, MKS Instruments, Inc. (1997).
15. S. G. Yoon, J. D. Park, J. H. Choi, and H. G. Kim, J. Vac. Sci. Technol., **A9** (2), 281 (1991).
16. L. G. Berry, Powder Diffraction File, No. PD15-5iRB, 3rd ed., Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Philadelphia (1974).
17. D. L. Smith, Thin-Film Deposition, International ed., McGraw-Hill, Inc., New York, 324 (1996).
18. R. F. Bunshah, Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, 2nd ed., Noyes Publications, New Jersey, 405 (1994).
19. J. F. Loan and J. J. Sullivan, Proc. CVD Symp., 40, Korean Vac. Soc., Feb. 16, Seoul (1995).
20. N. Kumar, J. T. McGinn, K. Pourrezaei, B. Lee, and E. C. Douglas, J. Vac. Sci. Technol., **A6** (3), 1602 (1988).
21. A. Kamgar, F. A. Baiocchi, A. B. Emerson, T. T. Sheng, M. J. Vasile, and R. W. Haynes, J. Appl. Phys., **66** (6), 2395 (1989).
22. H. W. Piekaar, L. F. Tz. Kwakman, and E. H. A. Granneman, Proc. VMIC, 122, Jun. 12-13, Santa Clara (1989).
23. J. Li and Y. Schacham-Diamond, J. Electrochem. Soc., **139** (4), L37 (1992).