

스퍼터 증착조건에 따른 구리박막의 미세구조 분석

조철호, 정진구, 김영호
한양대학교 공과대학 재료공학과

Microstructure Characterization of Cu Thin Films : Effects of Sputter Deposition Conditions

Cheol Ho Joh, Jin Goo Jung* and Young-Ho Kim*
Department of Materials Engineering, Hanyang University, Haengdang-dong,
Seongdong-ku, 133-791, Seoul, Korea
(Received February 28, 1999)

ABSTRACT

The microstructure of Cu thin films in various deposition conditions was characterized. Cr films (50 nm thick) and Cu films (500 or 1000 nm thick) were deposited on polyimide films by DC magnetron sputtering. The Ar pressure during Cu deposition was controlled to 5, 50 and 100 mtorr. The microstructure was characterized using conventional and high resolution SEM and TEM. As sputtering pressure increases, open boundaries are observed more frequently. The Cu film deposited at 5 mtorr has a dense and uniform structure, while low-density regions or open boundaries between columns exist in the film deposited at higher pressure. As the film grows thicker, open boundaries are wider and the density of open boundaries are higher. The comparison between SEM and TEM show that the small features shown in high resolution SEM are grains. High resolution SEM is very effective to characterize the microstructure of the thin films. One column in the films deposited at 50 and 100 mtorr consists of several grains, which are smaller than those deposited at 5 mtorr.

Key words : Microstructure, Sputtering, Open boundaries, High resolution SEM, TEM

서론

박막의 미세구조는 박막의 특성에 큰 영향을 미치

므로 많은 연구가 수행되어 왔다. 스퍼터링 방법으로 증착시킨 박막의 미세구조는 증착공정에 따라 달라 지는데 Thornton의 SZM (Structure Zone Model)에 의 하면 증착압력과 증착시 기판온도에 따라 영역 1

이 논문은 1998년 한국 학술진흥재단의 학술연구비 (1998-017-E00110)에 의하여 지원되었음.

* Correspondence should be addressed to Dr. Young-Ho Kim or Jin Goo Jung, Thin Film Materials & Electronic Packaging Lab., Division of Materials Science & Engineering, College of Engineering, Hanyang University, Seoul, 133-791, Korea. Ph: (02) 2290-0405, FAX: 2293-7445, E-mail: kimyh@email.hanyang.ac.kr (Kim YH) or jingooos@hymail.hanyang.ac.kr (Jung JG)

Copyright © 1999 Korean Society of Electron Microscopy

(zone 1), 천이영역 (Zone T), 영역 2 (Zone 2), 영역 3 (Zone 3)으로 나눈다(Thornton, 1974; Thornton, 1977). 이는 두꺼운 박막의 표면과 단면의 형상을 SEM으로 관찰하여 얻은 결과로 스퍼터 방법으로 제조한 박막의 미세구조를 설명하는데 가장 광범위하게 이용되고 있다. 스퍼터공정에서는 주로 저온에서 증착하는데 기판온도가 낮은 경우 영역 1과 천이영역이 흔히 형성된다(Thornton, 1975). 영역 1은 동형태의 표면을 가지는 주상정 형태이며 그 경계는 void 등의 open boundary로 구성되어 있다. 천이영역은 feature 크기가 작으며 경계면(boundary)이 치밀하여 feature간의 구별이 어려운 fibrous grain 형태이며 표면은 매우 평평하다고 알려져 있다(Ohring, 1992). 최근 들어 SEM의 분해능이 향상되었으며 TEM을 이용한 분석기술도 많이 발달되어 이런 기술을 이용하여 분석의 정확도를 기하고 있다. 박막의 미세구조 모델은 Movchan과 Demchishin (MD)에 의해 처음으로 제시되었는데 (Movchan & Demchishin, 1969) Hentzell은 진공증발법으로 증착한 1000 Å 두께의 박막의 미세구조를 TEM을 이용하여 분석하여 SEM으로 관찰하여 얻은 MD 모델을 수정하였다(Hentzell et al, 1984). 반면 증착압력을 변화시키면서 스퍼터링 방법으로 증착한 금속박막을 TEM을 이용하여 체계적으로 연구한 보고는 거의 없다. 본 연구에서는 이런 고분해능 SEM과 TEM을 이용하여 스퍼터링법으로 증착한 박막의 미세구조를 분석하였으며 SEM의 표면형상과 TEM에서 얻어진 미세구조를 서로 비교하였다.

재료 및 방법

스퍼터링용 박막 증착 기판은 40 μm 두께의 film 형태로 완전히 curing 된 UBE사의 Upilex-s(BPDA-PDA) 폴리이미드 필름으로 금속박막 증착전에 직류 마그네트론 스퍼터 장치를 이용하여 폴리이미드의 표면을 0.14 W/cm²의 power density로 3분간 아르곤 RF 플라즈마 처리를 하였다. 그위에 Cr을 50 nm, Cu를 500 nm 또는 1000 nm (1 μm)의 두께로 연속적으로 증착하였다. 접착층으로 사용한 Cr은 모든 경우 5 mtorr의 압력에서 동일조건으로 증착하였으나 Cu의 경우 5 mtorr, 50 mtorr, 100 mtorr로 증착압력을 변화

시키면서 증착하였다. 증착조건에 따른 구리박막의 미세구조는 범용 SEM (JEOL JSM-35CF), 고분해능 FE-SEM (JEOL, JSM-6340F; Hitachi S-4200)과 TEM (JEOL 2000EX II, 200 kV)으로 관찰하였다. Cu 표면을 TEM 관찰하기 위한 시편은 Cu의 표면을 TEM으로 관찰하기 위해 폴리이미드 에칭용액인 Hydrazine Monohydrate (85%)를 사용하여 폴리이미드와 금속박막을 분리시킨 뒤 Cr쪽을 선택적으로 ion beam etching 시켜 만들었으며 마지막으로 시편 제조 과정에서 발생할 수 있는 Cu쪽의 오염된 부분제거를 위해 짧은 시간 ion beam etching 시켰다. 단면 SEM 관찰을 위한 시편은 먼저 날카로운 칼로 폴리이미드 필름표면에 미세한 균열을 낸 뒤 액체질소로 냉각시킨 시편을 부러뜨려 제작하였다.

결과 및 고찰

1. SEM을 이용한 미세구조 관찰

그림 1은 폴리이미드필름 기판위에 Cu (1 μm)/Cr (50 nm)를 증착한 후 범용 SEM (점분해능 = 2.5 nm)에서 관찰한 표면 형상이다. 5 mtorr에서 형성된 박막의 표면은 특징이 없고 매우 평평하게 보이는데 이는 Thornton의 model에 의하면 전형적인 영역 T에 해당된다. 50 mtorr와 100 mtorr에서 증착한 시편에서는 많은 미세균열이 관찰되었다. (그림 1b, c) 균열사이의 구조의 표면은 역시 평평하게 보인다. 이는 Thornton의 model에서는 영역 1에 해당된다. 표면의 미세구조는 Thornton의 모델에서 설명한 내용과 일치하였다. 고분해능 (점분해능 = 1.2 nm, 15 kV) 현미경을 이용하여 Cu (500 nm)/Cr(50 nm)와 Cu (1 μm)/Cr (50 nm)의 표면 형상과 단면을 관찰한 결과를 그림 2, 3에 나타내었다. 그림 1과 달리 표면의 굴곡이 매우 뚜렷하게 관찰되었다. 5 mtorr의 압력에서 증착한 구리 박막의 표면은 매우 치밀하여 미세 균열은 관찰할 수 없으나 어떤 특징도 발견하기 힘들던 범용 SEM 사진과는 달리 같은 배율에서 관찰하더라도 고분해능 SEM 사진은 표면에 뚜렷한 계면을 가진 특정 미세형상이 관찰되며 약간의 굴곡도 있어 보인다. 50 mtorr나 100 mtorr에서 증착한 박막은 미세균열이 매우 선명하게 관찰되며 미세균열내의 구조에서도 균열로 둘러싸인

부분의 표면에서 매우 작은 어떤 특징이 있는 구조가 발견되었다. 이렇게 범용 SEM과 고분해능 SEM에서의 관찰결과의 차이는 SEM의 분해능 때문으로 생각된다. 고분해능 SEM에서 관찰한 결과에 의하면 5 mtorr에서 증착한 시편의 경우 박막의 두께가 500 nm나 1 μm 인 경우 모두 비슷한 결과가 얻어졌다. 두 시편 모두 균열은 발견되지 않았으며 미세 형상의 크기도 60 nm 정도로 박막의 두께에 관계없이 일정하였다. 5 mtorr나 100 mtorr에서 증착한 경우 5 mtorr와는 대조적으로 많은 균열이 존재하는 것을 볼 수 있는데 증착압력이 높을수록 더 크고 넓은 균열이 관찰되었으며 균열의 밀도도 증가하였다. 5 mtorr의 경우와 달리 박막의 두께의 영향도 관찰되었다(Lee, 1985). 두꺼운 박막(1 μm)에서 더 넓고 큰 균열이 발견되며 균열의 수도 증가하였다.

그림 3에 나타난 단면 SEM은 전형적인 주상조직을 보여준다. 폴리이미드기판 위에 매우 얇은 두께의 Cr층이 보이며 그위에 Cu가 주상정을 가지고 자란 것을 알 수 있으며 주상정 입체와 void로 이루어진 균열도 보인다. 대부분의 주상정은 처음부터 거의 같은 두께를 가지고 표면까지 성장하였으나 일부의 경우는 성장이 멈춘 경우도 보인다. 그러므로 그림 2c, d, e, f의 표면균열은 주상정의 계면임을 알 수 있다.

그림 4는 100 mtorr의 증착압력에서 1 μm 두께로 증착한 구리 박막을 고분해능 SEM에서 고배율로 관찰한 SEM 사진이다. 이는 그림 2f의 확대사진으로 미세균열 계면 내부의 구조를 더 선명하게 볼 수 있다. 5 mtorr에서 관찰한 미세형상보다 훨씬 작은 미세 형상이 보이며 미세형상사이의 계면도 관찰할 수 있다.

2. TEM을 이용한 미세구조 분석

Fig. 5에 구리박막의 표면부근을 TEM으로 관찰한 평면사진을 나타내었고 Fig. 6에는 보다 고배율의 평면 TEM 사진을 나타내었다. TEM으로 관찰한 스퍼터 증착층의 표면도 SEM 결과와 마찬가지로 낮은 압력에서 증착한 박막은 균열이 없는 치밀한 구조를 보여준다. 증착압력이 높을수록 주상정 구조가 더 발달되고 증착된 Cu 박막의 주상정 사이에 미세균열이 많이 형성됨을 알 수 있다. 또한 박막의 두께가 500 nm에서 1000 nm로 증가하면 주상정 구조가 더 발달

하여 미세균열이 많아지고 그 폭도 더 커지는 것을 관찰할 수 있다. 또한 고분해능 SEM에서는 관찰할 수 없었던 쌍정들이 많이 관찰된다. Fig. 2의 고분해능 SEM 결과와 Fig. 5의 TEM 결과는 같은 배율이라도 1 : 1로 비교가 가능한데 5 mtorr에서 증착한 시편에서 서로 비교하면 SEM의 특정 미세 형상은 하나의 결정립임을 알 수 있다. 또한 주상정이 잘 발달된 50 mtorr와 100 mtorr에서 증착한 시편에서는 1 개의 주상정 내부에 여러개의 결정립들이 존재한다. 이것을 앞서 관찰한 고분해능 SEM 사진과 비교해 보면 주상정 내부에 보이던 형상이 결정립임을 확인할 수 있다. 5 mtorr에서 증착한 박막의 결정립은 50 mtorr나 100 mtorr에서 증착한 경우의 결정립보다 더 큰 것을 알 수 있다. 같은 증착압력에서 증착한 경우 두께가 증가하더라도 결정립 크기의 변화는 거의 없다.

고 찰

앞의 미세구조 관찰결과는 고분해능 SEM이 박막의 구조를 분석하는데 매우 유용하다는 것을 알 수 있다. 즉 분해능이 뛰어날수록 결정입계나 주상정 입계가 선명하게 드러나고 이런 미세구조의 계면은 TEM에 의해 확인되었으므로 고분해능 SEM을 이용하면 결정립크기, 주상정 형태, 주상정 크기 등을 쉽게 관찰할 수 있다. 이는 시편제조가 매우 어려운 TEM 방법을 이용하지 않더라도 박막의 미세구조 분석을 쉽게 할 수 있다는 것을 말해준다. 또한 TEM에서 관찰할 수 있는 부분은 극히 미세한 부분이지만 SEM에서는 넓은 영역에 걸쳐 골고루 관찰할 수 있으므로 결과의 신뢰성이 클 것이다. 물론 SEM으로 내부구조를 관찰하기는 거의 불가능하다는 단점도 있다. 그러므로 이 두가지 방법을 적절히 조화시키면 박막의 미세구조를 효율적으로 분석할 수 있을 것이다.

본 실험의 공정조건에서 제조한 Cu 박막의 미세구조를 분석한 결과 Thornton의 모델과 거시적으로 일치하였다. 본 실험에서는 모든 Cu 박막을 상온에서 증착하였으므로 기판온도 대 용점의 비($T_{\text{sub}}/T_{\text{mp}} = 0.22$)와 증착압력(5, 50, 100 mtorr)을 고려하면 Cu의 미세구조는 Thornton의 모델의 영역 1, 영역 T에 해당된다. 높은 압력에서 스퍼터된 원자는 진공조내의

기체와 충돌하여 에너지를 잃고 기판에 기울어져 도달될 확률이 증가한다(Ohring, 1992). 이 경우 기판의 튀어나온 곳은 더 많은 flux를 받고 움푹 들어간 곳은 flux가 적어지는 그림자 효과의 영향이 커지므로 박막이 성장함에 따라 튀어나온 부근은 상대적으로 빨리 성장하고 그 사이는 void가 연속적으로 성장하여 open boundary 또는 균열이 된다. 박막의 두께가 증가할수록 표면 거칠기가 더 증가하여(Smith, 1997) 주상정이 더 잘 발달하고 더 큰 균열이 많이 생성된다. 낮은 압력에서는 원자의 충돌이 줄어들어 그림자 효과의 영향이 감소하므로 박막이 큰 굴곡을 가지지 않고 연속적으로 자라게 될 것이다. 이때는 주상정 입계가 치밀해져서 열린 계면이 없어지고 결정입계만 존재하므로 주상정을 관찰할 수 없게 된다(영역 T). 액체 질소 온도에서 파괴시키더라도 연성파괴가 일어난다(Chung et al., 1993). 영역 T에 해당되는 미세구조는 매우 평평하여 특정형상이 보이지 않는다는 Thornton의 설명(Thornton, 1986)과는 달리 본 실험에서는 결정입계와 표면굴곡이 뚜렷하게 보이는데 이는 SEM의 분해능 차이라고 보여진다.

한가지 흥미로운 결과는 그림 2와 그림 5, 6에서 크기를 비교해 보면 낮은 압력에서 증착한 Cu 박막의 결정립이 높은 압력에서 증착한 경우에 비해 매우 크다. 이 현상은 흡착된 원자의 표면이동도와 밀접한 관계가 있다. 기판에 들어오는 원자의 운동에너지가 큰 경우 기판 표면에 충돌한 흡착된 원자의 표면확산이 빨라지고(Levenson, 1989) 박막표면에 흡착된 잔류기체가 증착되는 원자의 표면이동을 방해하므로(Craig et al., 1981) 증착압력이 낮은 경우 흡착된 박막 원자의 표면이동이 상대적으로 활발하여 결정립이 증가하였다.

후 기

이 논문은 1998년 한국 학술진흥재단의 학술연구비(1998-017-E00110)에 의하여 지원되었음

참 고 문 헌

Chung TG, Kim YH, Yu J: The effects of plasma treatment of

polyimide surface on the adhesion of chromium/polyimide. Journal of Korean Institute of Surface Engineering 26 : 2, 1993. (Korean)

Craig S, Harding GL: Effects of argon pressure & substrate temperature on the structure & properties of sputtered Copper films. Journal of Vac Sci Technol 19 : 205, 1981.

Hentzell HTG, Grovenor CRM, Smith DA: The development of grain structure during growth of metallic films. Journal of Vac Sci Technol 2 : 218, 1984.

Lee HJ: Texture and morphology of sputtered Cr thin films. Journal of Appl Phys 57, 8 : 4037, 1985.

Levenson LL: Anisotropic surface mobility of aluminum on Si(111) during the initial stage of vapor deposition. Journal of vacuum science & technology. A, Vac 7, 3 : 1206, 1989.

Movchan BA, Demchishin AV: phys Met Metallogr 28 : 83, 1969.

Ohring M: The Materials Science of Thin Films. Academic press, CA. pp. 223-234, 1992.

Smith DL: Thin-film deposition : principles and practice. McGraw-Hill. pp. 161-171, 1997.

Thornton JA: Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings. Journal of Vac Sci Technol 11(4) : 666, 1974.

Thornton JA: Influence of substrate temperature and deposition rate on structure of thick sputtered-copper coatings. Journal of Vac Sci Technol 12(4) : 830, 1975.

Thornton JA: Ann Rev Mater Sci 7 : 239, 1977.

Thornton JA: The microstructure of sputter-deposited coatings. Journal of Vac Sci Technol A4(6) : 3059, 1986.

< 국문초록 >

DC 마그네트론 스퍼터링방법으로 공정조건을 변화시키며 증착된 구리박막의 미세구조를 분석하였다. 폴리이 미드위에 두께 50 nm의 Cr 박막을 증착한 뒤 두께 500 nm 또는 1000 nm의 Cu 박막을 아르곤 압력을 5, 50, 100 mtorr로 변화시키며 증착하였으며 박막의 미세구조는 범용 SEM과 고분해능 SEM, TEM을 사용하여 관찰하였다. 스퍼터링 압력이 증가할수록 열린 계면이 더 많이 관찰되었다. 5 mtorr에서 형성된 박막의 표면은 균일하고 치밀한 구조인 반면에 높은 압력에서 증착된 시편에는 많은 미세 균열이 관찰되었다. 50, 100 mtorr에서 증착된 시편은 박막 두께의 영향도 관찰되어 500 nm의 경

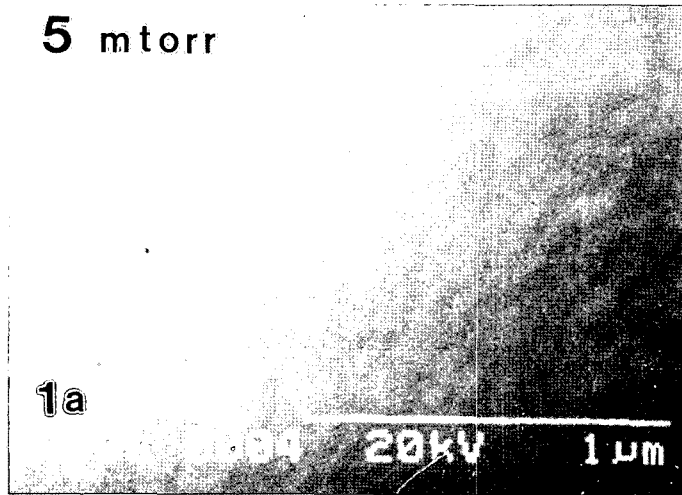
우에 비해 두께가 1 μm 인 두꺼운 박막에서 더 넓고 큰 균열이 발견되며 균열의 수도 증가하였다. 고분해능 SEM과 TEM으로 관찰한 결과 5 mtorr에서 증착된 시편의 특정 미세 형상은 하나의 결정립이며 주상정이 잘

발달된 50, 100 mtorr에서 증착된 시편에서는 1개의 주상정 내부에 여러개의 결정립이 존재하였다. 증착압력이 증가할수록 구리박막의 결정립 크기가 감소하였는데 이는 구리원자의 표면 확산이 방해 받았기 때문이다.

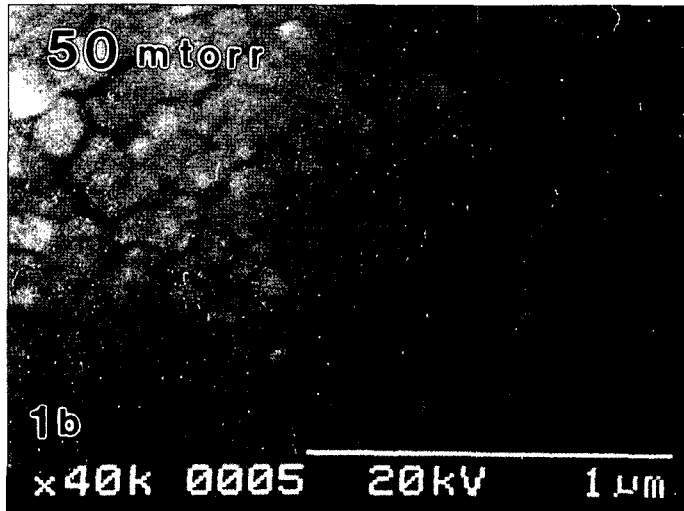
FIGURE LEGENDS

- Fig. 1.** Conventional SEM micrographs showing surface morphologies in the Cu film (1 μm thick) deposited at (a) 5 mtorr, (b) 50 mtorr, (c) 100 mtorr
- Fig. 2.** Field emission SEM micrographs showing surface morphology as functions of sputtering pressure and Cu films thickness.
(a) 5 mtorr, 500 nm (b) 5 mtorr, 1000 nm (c) 50 mtorr, 500 nm
(d) 50 mtorr, 1000 nm (e) 100 mtorr, 500 nm (f) 100 mtorr, 1000 nm
- Fig. 3.** Cross-sectional view of 1 μm thick Cu films deposited at 100 mtorr.
- Fig. 4.** High magnification Image of Fig. 2f.
- Fig. 5.** TEM images showing the microstructure of near surface region in Cu thin films. (a) 5 mtorr, 500 nm (b) 5 mtorr, 1000 nm (c) 50 mtorr, 500 nm (d) 50 mtorr, 1000 nm (e) 100 mtorr, 500 nm (f) 100 mtorr, 1000 nm
- Fig. 6.** High magnification TEM images showing the microstructure of near surface region in Cu thin films. (a) 5 mtorr, 500 nm (b) 5 mtorr, 1000 nm (c) 50 mtorr, 500 nm (d) 50 mtorr, 1000 nm (e) 100 mtorr, 500 nm (f) 100 mtorr, 1000 nm

5 mtorr



50 mtorr



100 mtorr



