

(hfac)Cu(1,5-DMCOD) 전구체를 이용한 MOCVD Cu 증착 특성에 미치는 환원기체와 첨가제의 영향에 관한 연구

변인재 · 서범석 · 양희정 · 이원희 · 이재갑
국민대학교 금속재료공학부

Reduction Gas and Chemical Additive Effects on the MOCVD Copper Films Deposited From (hfac)Cu(1,5-DMCOD) as a Precursor

I.J. Byun, B.S. Seo, H.J. Yang, W.H. Lee and J.G. Lee
School of Metallurgical and Materials Engineering, Kookmin university, 861-1
Chongnung-dong, Sungbuk-gu, Seoul, 136-702 Korea

(2000년 7월 14일 받음, 2000년 11월 21일 최종수정본 받음)

초 록 (hfac)Cu(1,5-DMCOD) (1,1,1,5,5,5-Hexafluoro-2,4-pentanedionato Cu(I) 1,5-dimethyl-cyclooctadine) 전구체와 He 운반기체를 이용하여 MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) 방법으로 Cu 박막을 형성하였으며, He 운반기체와 함께 H₂ gas 및 H(hfac) Ligand의 첨가가 Cu 박막 형성에 미치는 영향에 대하여 조사하였다. He 운반기체만을 사용한 경우, Cu 박막의 증착율은 기판온도 180~230°C에서 20~125 Å/min 정도로 낮은 값을 보였으며, 특히 기판온도 190°C에서는 매우 얇은 두께(700 Å) 이면서 낮은 비저항(2.8 μΩ-cm)을 갖는 Cu 박막이 형성됨을 알 수 있었다. He 운반기체와 함께 환원가스(H₂) 및 화학첨가제(H(hfac) ligand)의 첨가 실험에서는 낮은 기판온도(180~190°C) 구간에서 현저하게 증착율이 증가하였으며, 얇은 두께(~500 Å)의 Cu 박막이 낮은 비저항(3.6~2.86 μΩ-cm)을 갖는 것으로 나타났다. 또한 얇은 두께의 MOCVD Cu 박막들의 표면 반사도(reflectance)는 300°C에서 열처리한 sputter Cu의 반사도에 근접하는 우수한 surface morphology를 보였다. 결국, (hfac)Cu(1,5-DMCOD) 전구체를 이용하여 얻어진 MOCVD Cu 박막은 얇은 두께에서 낮은 비저항을 갖는 우수한 막질을 보였으며, Electrochemical deposition 공정에서 conformal seed layer로서의 적용이 가능할 것으로 기대된다.

Abstract The deposition characteristics of MOCVD Cu using the (hfac)Cu(I) (1,5-DMCOD)(1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanedionato Cu(I) 1,5-dimethyl-cyclooctadine) as a precursor have been investigated in terms of the effects of hydrogen and H(hfac) ligand addition with He carrier gas. MOCVD Cu using a Helium carrier gas showed a low deposition rate (20~125 Å/min) at the substrate temperature range of 180~230°C. Moreover, the Cu film deposited at 190°C was very thin (~700 Å) and showed the lowest resistivity value of 2.8 μΩ-cm. The deposition rate of MOCVD Cu using H₂ or H(hfac) addition was significantly enhanced especially at the low temperature region (180~190°C). Furthermore, thinner Cu films (~500 Å) provided low resistivity (3.6~2.86 μΩ-cm). From surface reflectance measurement, very thin films deposited by using different gas system revealed good surface morphology comparable with sputtered Cu film (300°C, vacuum-anneal). Hence, Cu film using (hfac)Cu(1,5-DMCOD) as a precursor is expected as a good seed layer in the electrochemical deposition process for Cu metallization.

Key words : MOCVD, DMCOD Cu, metallization

1. 서 론

반도체 소자 개발에서 기존의 Al 금속 배선공정 (metallization)은 소자의 초고집적화에 따라 급격하게 줄어드는 배선 폭과 계속적으로 늘어나는 배선 길이의 영향으로 RC time delay, cross-talk, electromigration 등의 문제가 심각하게 나타나고 있어 소자의 신뢰성이 떨어지고 있다. 따라서 이에 대한 신속한 개발이 요구되고 있으며, 현재까지 다양한 연구들이 진행되어왔다. Cu는 Al에 비하여 매우 높은 용융점(1085°C)과 낮은 비저항(bulk resistivity : 1.67 μΩ-cm)을 나타내며, electromigration 및 stress migration에 대한 저항성이 우수한 것으로 알려져 있어 Al 배선

에 대한 차세대 대체재료로서 제시되고 있다. 또한 소자의 집적화에 대응하여 기존의 배선공정 기술이 갖는 한계를 극복하기 위해 Electroplating과 CVD (Chemical Vapor Deposition) 방법이 가장 적합할 것으로 알려져 있는데, 이미 IBM은 1997년도에 Logic 소자에 대한 Cu 배선을 Electroplating 공정으로 적용한 결과를 발표하였으며¹⁾, Motorola는 low-k material과 상부 5층에 Cu 배선을 적용한 결과를 보여주었다.²⁾ 그러나 이러한 Cu 증착기술은 습식공정을 통하므로 vacuum processing과의 단절과 표면 오염을 피하기 어렵고, 외부전극과의 연결을 위해 seed layer 형성이 필수적이므로 공정의 복잡화 및 seed layer의 conformal 증착이 수행되어야 하는 문제점이 있다. 따

라서, 이러한 재료적 문제와 실제 공정상의 문제점을 해결하기 위해서는 MOCVD 방법에 의한 Cu 배선공정의 개발이 요구되고 있다. 현재 알려져 있는 MOCVD Cu 전구체로는 β -diketonate 계열의 (II)가 화합물과 (I)가 화합물이 있으며, 이들 중 XCuL 구조를 갖는 (I)가 화합물의 Cu 전구체들은 (II)가 전구체보다 증기압이 높으며, 낮은 온도에서도 증착이 가능하고 열적으로 안정한 특징을 가지고 있어, 이들 전구체에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.³⁻⁵⁾ 그러나 Cu의 이러한 재료적 특징과 MOCVD 공정의 적합성에도 불구하고 실제공정에 적용을 위해 고려되어야 할 몇 가지 문제점으로는 MOCVD Cu 박막과 기판 (dielectric materials) 간의 접착력 향상, 높은 증착율, 표면 거칠기 개선 등을 우선 들 수 있으며, Electroplating 공정 적용 시 conformal seed layer 가 보장되어야 하고, 특히 얇은 두께로 seed layer를 형성할 경우 비저항이 낮아야 electroplating process가 안정적으로 수행될 수 있으므로 이에 대한 개선이 필요하다. 또한 표면반응을 유발하여 박막을 형성하는 MOCVD 공정에서 반응을 지배하는 인자와 그 Mechanism에 대한 연구가 필요하며, 이를 통한 MOCVD 공정의 문제점을 체계적으로 보완해야 한다.

본 연구에서는 (I)가 Cu 전구체로 (hfac)Cu(1,5-DMCOD)를 사용하여 MOCVD 반응의 Mechanism을 조사하였으며, electroplating process에서 우수한 seed layer로 적용될 수 있는 Cu 박막 형성조건을 제시하였다.

2. 실험 방법

Cu 박막의 증착을 위해 (hfac)Cu(1,5-DMCOD) 전구체와 LPCVD 장치를 사용하였다. Cu 박막의 증착을 위한 기판으로는 (100), p-type, 4" Si wafer를 사용하였으며, Cu에 대한 확산방지막으로는 TEMAT (tetrakis ethylmethylamido titanium) 전구체에 의한 MOCVD TiN을 사용하였다. MOCVD TiN은 반응기 내부의 초기 진공도를 2×10^{-6} Torr로 유지시킨 후, Si 기판온도 350°C에서 Ar 운반기체를 bubbler에 흘려주어 TEMAT 전구체를 반응기 내부로 이동시켜 Si 기판에 증착이 이루어지도록 하였으며, 두께는 약 1000 Å을 형성하였다. MOCVD TiN 증착 후 Cu 증착 온도로 기판온도를 조절한 후 in-situ로 다시 2×10^{-6} Torr의 진공도를 유지하고 He 운반기체를 사용하여 Cu 박막을 형성하였으며, 또한 He 운반기체와 함께 H₂ gas 또는 H(hfac)을 일정 유량 첨가하면서 Cu 박막을 형성하였다. MOCVD TiN과 MOCVD Cu 박막의 증착조건은 표 1에 나타내었다.

증착된 Cu 박막의 비저항은 4-point probe를 이용하여 측정하였고, 박막의 두께는 α -step을 사용하였다. 불순물의 분포를 알아보기 위해 AES (Auger Electron Spectroscopy)를 사용하였으며, XRD (X-ray Diffractometer)를 이용하여 증착된 박막의 결정성을 조사하였다. 또한, Cu 박막의 표면 형상을 조사하기 위해 FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy)을 이용하였으며, Nano-spec을 이용한 표면 반사도 측정을 실시하였다.

Table 1. Experimental conditions

| | MOCVD TiN | MOCVD Cu |
|------------------------------------|-----------|----------|
| Deposition temperature(°C) | 350 | 170~230 |
| Carrier gas flow rate(sccm) | Ar(200) | He(100) |
| Working pressure(Torr) | 1 | 0.6 |
| H ₂ gas flow rate(sccm) | 0 | 0, 100 |
| H(hfac) flow rate(mTorr) | 0 | 0, 50 |
| Deposition time(min) | 1 | 10 |

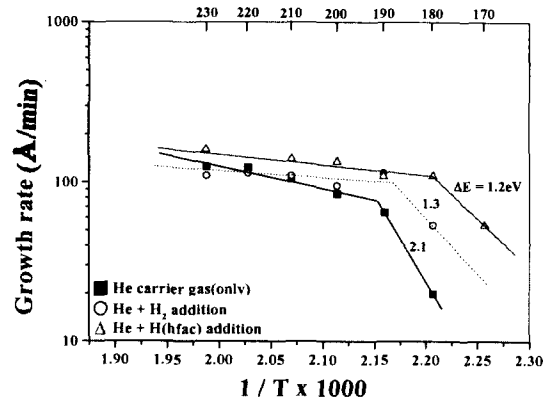


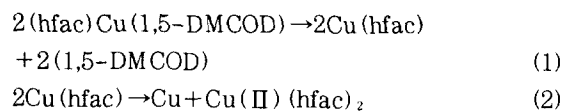
Fig. 1. Effects of adding H₂ gas and H(hfac) on the growth rate of MOCVD Cu films deposited at various substrate temperatures.

XTEM 분석을 통하여 Cu 박막의 미세입자를 관찰하였으며, 기판과의 접착성을 평가하기 위하여 Scratch test와 Scotch tape test를 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. H₂ gas 및 H(hfac) 첨가가 Cu 박막의 증착율과 비저항에 미치는 효과

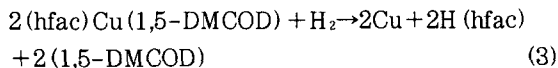
그림 1은 (hfac)Cu(1,5-DMCOD) 전구체와 He 운반기체만을 사용한 경우, He 운반기체와 함께 H₂ gas를 100sccm 첨가한 경우, He 운반기체와 함께 H(hfac) ligand를 50mTorr 첨가한 경우에 대하여 각각 기판온도 변화에 따라 달라지는 증착율을 나타낸 Arrhenius plot 이다. He 운반기체만을 사용한 경우와 H₂ gas를 첨가한 두 경우에는 기판온도 190°C를 경계로 하여 Cu 박막의 증착속도는 기판온도에 따라 크게 달라지는 Surface reaction-limited region 과 기판온도 변화에 대한 의존성이 작은 Mass transport-limited region으로 구분되는 것을 볼 수 있다. 이때 표면 반응의 활성화 에너지 값은 각각 2.1 eV와 1.3 eV를 나타내고 있다. He 운반기체만을 사용한 경우, 일반적으로 알려져 있는 아래와 같은 불균등화 반응 (disproportionation reaction)을 통하여 Cu 박막이 증착되는 것으로 이해할 수 있다.^{6,7)}



이와 같은 기판표면에서의 반응들 중에서 Cu 박막의 증착속도를 결정하는 반응단계에 대해서는 식 (1) 또는 식 (2)를 주장하는 보고들이 있으며, 이에 대해 정확히 규명된 바는 없다.

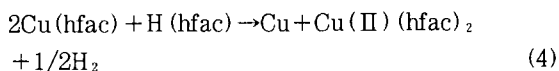
보통 MOCVD 공정에서 전구체의 증기압은 박막 증착율과 비례관계를 가지는데 (hfac)Cu(1,5-DMCOD) 전구체는 62°C에서 증기압이 0.135 Torr, (hfac)Cu(VTMS) 전구체는 약 40°C에서 0.3 Torr, (hfac)Cu(DMB) 전구체는 40°C에서 2 Torr 정도의 증기압을 나타내는 것으로 보고되어 있는 것으로 미루어 볼 때, 본 실험에 사용된 (hfac)Cu(1,5-DMCOD) 전구체의 증착율은 매우 낮을 것으로 예상되었으며 실험결과에서도 주어진 온도구간에서 200 Å/min 이하의 낮은 증착율을 보였다. 그림 1에서 H₂ gas를 첨가한 경우, surface reaction-limited region에서 표면 반응의 활성화 에너지값이 1.3eV로 감소하면서 기판 온도 180~190°C구간에서 증착율이 증가한 것을 볼 수 있다. 이러한 H₂ gas 첨가에 의한 Cu 박막의 증착율 향상은 다음과 같은 반응식으로써 이해될 수 있다.

Hydrogen reduction reaction



일반적으로 Cu(I) 전구체들은 H₂ gas에 의한 분해반응이 없이 반응식 (1), (2)에서와 같이 중성 리간드인 (1,5-DMCOD)가 분리되고, 2Cu(I)(hfac) 분자의 해리에 의한 반응으로 Cu 박막이 형성되는 것으로 알려져 있다.⁹⁾ 그러나 H₂ gas가 첨가되는 경우, 반응식 (3)에서와 같은 H₂ 환원반응을 예상할 수 있으며, 이러한 반응에 의해 surface reaction limited-region에서의 Cu의 증착율이 큰 폭으로 증가한 것으로 이해된다. 또한 활성화 에너지의 감소를 통해 H₂ gas의 첨가가 Cu 증착 초기 및 입자성장과정에 영향을 미치는 것으로 판단되며, 이를 표면반응의 관점에서 보면 첨가된 H₂ gas로부터 분해된 H atom이 TiN 기판표면위에서 Cu 전구체의 음이온 리간드인 2(hfac)과 빠르게 반응하고 탈착되므로써 결국 Cu atom의 형성이 용이해지는 과정으로 이해할 수 있다.

H(hfac) ligand를 첨가한 경우에도 전체 온도구간에 대해서 증착율이 향상된 것을 볼 수 있고, 특히 surface reaction limited-region에서의 증착율이 큰 폭으로 증가하면서 활성화 에너지값도 가장 낮은 1.2eV를 나타내고 있다. 이러한 H(hfac) 첨가에 의한 Cu 증착율의 증가는 다음과 같은 반응식으로써 이해할 수 있다.



이와 같은 반응으로부터 H(hfac)의 첨가가 Cu(II)(hfac)₂ 형성을 용이하게 해주어 Cu 박막의 성장을 가속시키는 것으로 판단되며, 이와 같은 결과는 Schumacher에서

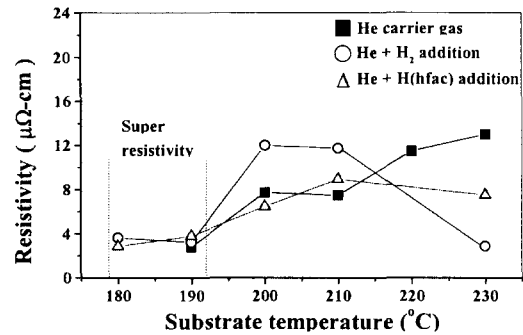


Fig. 2. Resistivity of MOCVD Cu films deposited at various substrate temperatures on different gas systems.

제시한 H(hfac) 첨가효과의 결과와 유사한 것으로 볼 수 있다.⁹⁾

이와 같이 얻어진 Cu 박막의 비저항 변화를 그림 2에 나타냈다. 기판온도 변화 구간내에서 Cu 박막의 두께는 He 운반기체만을 사용한 경우, 200~1250 Å으로 형성되어 있으며, 비저항은 전체적으로 4 μΩ-cm 이상의 비교적 높은 값을 보이고 있으나, 기판온도 190°C에서 얻어진 박막의 비저항은 2.8 μΩ-cm(두께 700 Å)로 매우 낮은 값을 보이고 있다. 또한 H₂ gas 첨가의 경우와 H(hfac) 첨가의 경우에 비저항을 살펴보면, He 운반기체만을 사용한 경우와 유사하게 H₂ gas가 첨가된 경우에도 기판온도 180°C에서 540 Å 두께의 Cu 박막이 3.6 μΩ-cm로 비저항이 낮게 나타났으며, 두께 1100 Å인 190°C에서 3.2 μΩ-cm로 감소하는 것을 볼 수 있다. 또한 H(hfac)이 첨가된 경우에도 기판온도 180°C에서 약 500 Å 두께의 Cu 박막이 가장 낮은 비저항(2.86 μΩ-cm)을 보이고 있다. 이와 같이 증착된 Cu 박막이 매우 좁은 온도구간에서 낮은 비저항을 갖는 원인을 조사하기 위하여 FESEM 분석을 실시하여 Cu 박막의 morphology를 관찰하였다. 그림 3에서 볼 수 있듯이, He 운반기체만을 사용한 경우((a), (b), (c))에 190°C에서 증착된 Cu 박막의 표면 형상은 다른 온도에서 증착된 박막들과는 달리 Cu 입자들간의 연결성이 우수하며, 입자들 사이에 존재하는 void의 분율이 작음을 알 수 있다. 마찬가지로, H₂ gas 첨가((d), (e), (f)) 및 H(hfac) 첨가((g), (h), (i))에 따른 Cu 박막의 표면형상을 살펴보면, 기판온도 180°C에서 각각 매우 우수한 입자 연결성을 보이고 있어 낮은 비저항을 나타내는 원인으로 판단된다. 일반적으로, 불균일계(heterogeneous system)에서의 핵생성과 성장에 관한 kinetics를 고려할 경우, surface reaction limited-region에서는 기판온도가 높아지면 TiN 표면위에서 Cu 핵생성 속도보다 식 (1), (2)에서와 같은 Cu 증착원의 pyrolysis reaction에 의한 Cu 원자의 생성속도가 빨라지므로 Cu island 들간의 coalescence 속도도 증가하게 되어 입자크기가 커지게 되며, mass transport limited-region에서는 기판온도가 증가하여도 Cu 원자의 생성속도가 증가하지 않고 핵생성 속도도 감소하므로 증착 초기에도 Cu 입자들이 큰 것으로 보고되고 있다.¹⁰⁾

본 실험결과에서 보여지고 있는 Cu 박막들의 입자들은

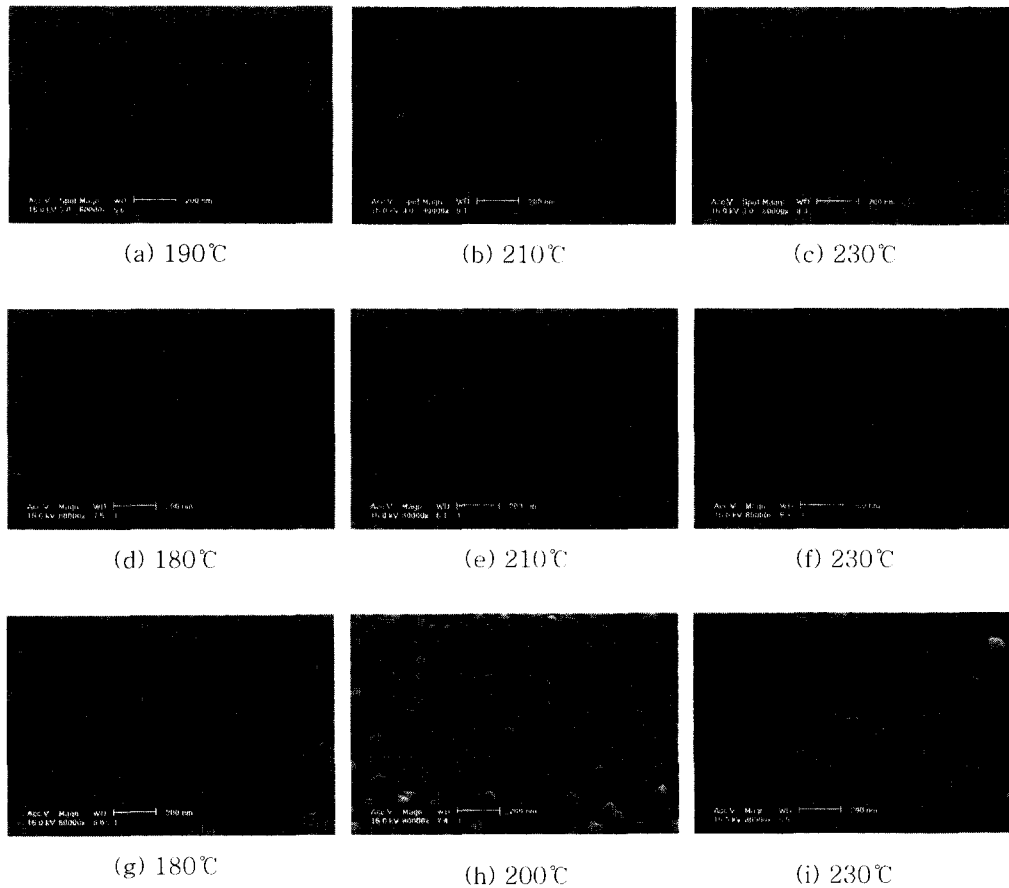


Fig. 3. FESEM morphology of MOCVD Cu films deposited at various substrate temperatures on different gas systems : (a~c: He carrier gas, d~f: He + H₂, g~i: He + H(hfac)).

180~190°C 영역을 제외하고는 island 형태 (Volmer-Weber mode)로 독립적인 성장이 이루어지고 있음을 알 수 있다. 이러한 기판온도 증가에 따른 입자들의 독립적인 성장은 Cu 원자의 표면 이동도로서 설명할 수 있다. 즉, 기판 표면 위에서 생성된 Cu 원자들의 빠른 확산과 앞서 형성된 Cu 핵과의 coalescence 과정으로써 이해되고 있다. 이와 같은 높은 기판온도에서 입자들의 독립적인 성장은 입자들 간에 많은 void를 형성할 수 있어 박막 비저항 증가의 원인으로 여겨진다.

그림 3에서 기판온도 180°C와 190°C는 3가지 경우에서 각각 surface reaction-limited region과 mass transport-limited region의 경계온도 이거나 그 이하온도에 해당하며, Cu 박막의 증착 양상이 유사하였고 다른 온도구간에서 얻어진 박막에 비해 매우 우수한 전기적 성질을 나타내고 있음을 알 수 있다. 따라서 박막의 비저항은 Cu 입자들의 연결성과 밀접한 관련이 있다고 할 수 있으며, (hfac)Cu(1,5-DMCOD) 전구체의 경우 경계온도 근처에서는 핵생성 이후의 입자성장 mode가 빠르게 변화한 것으로 볼 수 있어, 이에 대한 추가적인 실험이 진행되고 있다.

3.2. 표면 거칠기

일반적으로 MOCVD 방법으로 형성되는 Cu 박막이 갖는 문제점으로는 Cu 입자의 3-Dimensional 성장으로 인한 표면 거칠기 증가를 들 수 있으며, 특히 얇은 두께의 박

막에서는 비저항을 높이는 이유가 되는 것으로 알려져 있다. 따라서 앞서 언급한 얇은 두께 (500~700 Å)에서 낮은 비저항을 갖는 박막들에 대한 표면 상태를 정량적으로 알아보기 위하여 다음과 같은 분석을 하였다. 그림 4는 Nano-spec ($\lambda=480\text{nm}$)을 이용하여 얻어진 각 박막들의 표면 반사도를 나타낸 것으로 실험에 사용한 p-type, (100) wafer 표면에 대한 반사도를 기준(100%)으로 하고 각 Cu 박막의 표면 반사도를 상대적으로 나타낸 것이며, 이때 MOCVD Cu 박막에 대한 reference 시편으로는 sputtering 방법으로 Cu를 증착한 후 300°C, vacuum (2×10^{-6} Torr) 분위기에서 30분간 열처리한 것을 사용하였다. 그림에 표시된 타원 내부에 있는 시편들은 각각 (hfac)Cu(1,5-DMCOD) 전구체를 MOCVD 방법으로 증착한 것으로 sputtered Cu (film thickness=400 Å) 박막의 반사도와 매우 근사한 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 또한 H₂ gas가 첨가된 경우 박막 두께가 증가하면서 반사도 값이 떨어지는 것으로 보아 박막 두께가 표면 거칠기 증가에 영향을 미치고 있음을 알 수 있으며, 이러한 박막 두께와 표면 거칠기에 관한 많은 보고들이 있다. 그림 5는 XTEM 분석을 통하여 얇은 두께에서도 낮은 비저항과 높은 표면 반사도를 갖는 MOCVD Cu 박막의 단면을 살펴본 결과이다. 마찬가지로 열처리한 sputter Cu 박막을 함께 비교하였다. He 운반기체만을 사용한 경우 (a)와 H(hfac)을 첨

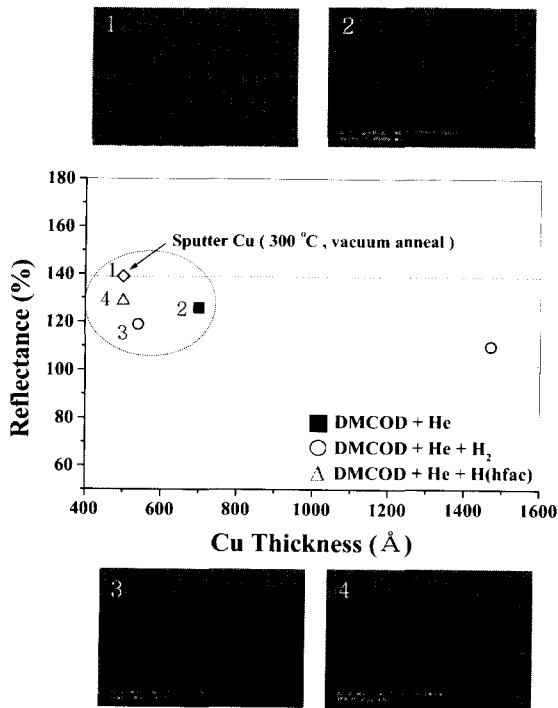


Fig. 4. Reflectance of MOCVD Cu films with various thickness and vacuum-annealed sputter Cu compared to SEM images.

가한 경우 (b) 두 가지 모두 sputter Cu 박막과 유사한 표면 거칠기를 보여주고 있으며, 특히 He 운반기체만 사용한 경우보다 H (hfac) 이 첨가되면서 표면의 거칠기가 더욱 감소하는 것을 볼 수 있다. 보통 입자들이 커지고 두께가 불균일해질수록 표면반사도가 감소하는 관점에서 그림 5의 결과는 앞서 살펴본 표면 반사도 결과와도 일맥상통하는 것이며, MOCVD 방법에 의한 Cu 입자들의 growth mode 가 layer-by-layer mode로 이루어지고 있음을 알 수 있고, H (hfac) 첨가에 의해 이러한 2-Dimensional growth 경향이 더욱 뚜렷해지는 것을 알 수 있다.

3.3. 접착력

그림 6은 Diamond tip을 이용하여 Cu 박막 표면에 20N까지 하중을 가했을 때 얻어지는 Scratch test 결과이다. He 운반기체만을 사용한 경우의 박막 접착력이 가장 우수한 것으로 나타났으며, H₂ gas가 첨가된 경우에는 scratch 자국과 함께 박막이 failure 되는 것을 볼 수 있다. H (hfac) 첨가의 경우도 H₂ gas 첨가에 비해서는 우수해 보이지만, scratch 자국 내부에 미세한 failure 상태를 보이고 있다. 이와 같은 H₂ gas 및 H (hfac) 첨가에 의한 접착력 감소의 원인을 알아보기 위하여 AES 분석(그림 7)을 실시하였다. 확산 방지막인 MOCVD TiN 층과 MOCVD Cu 층의 계면에서 Fluorine (F)의 함량이 다를 수 있다. 접착력이 가장 우수했던 He 운반기체만을 사용한 경우(그림 7(a))에는 계면에 존재하는 F의 함량이 다른 두 경우((b), (c))에 비해 매우 적음을 알 수 있고, 이러한 계면에서의 F 원소가 TiN층위에서의 Cu 원자들의 결합상태를 변화시켜 접착력에 영향을 줄 것으로 판단된다. 또한 F 원소는 TiN 층 전체에 걸쳐 미량으로 존재하고 있

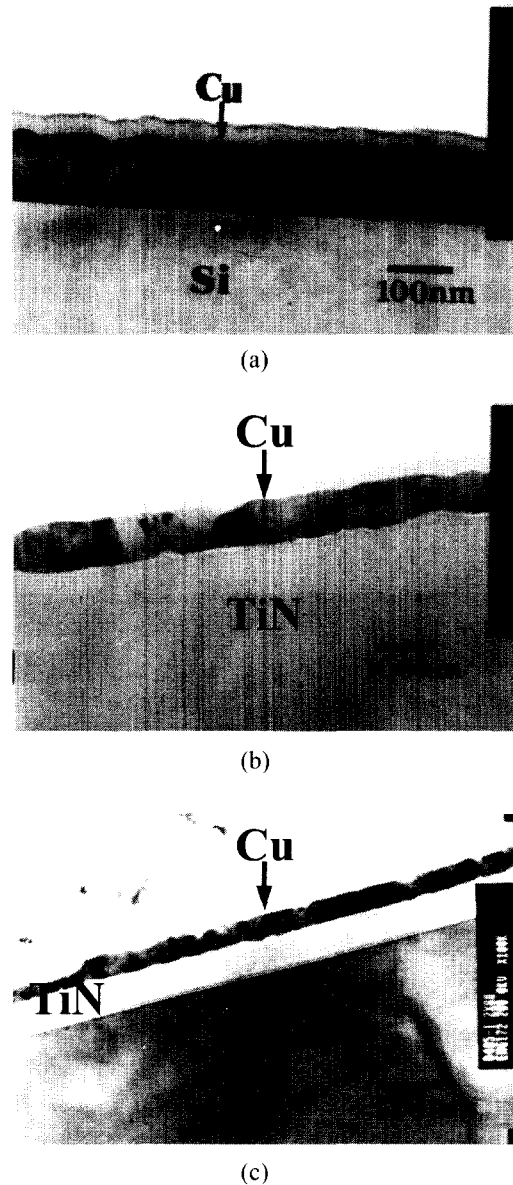


Fig. 5. Cross-sectional TEM images of (a) vacuum-annealed sputter Cu at 300°C (b) MOCVD Cu film deposited using He carrier gas, and (c) MOCVD Cu film deposited using He and H (hfac) carrier gas.

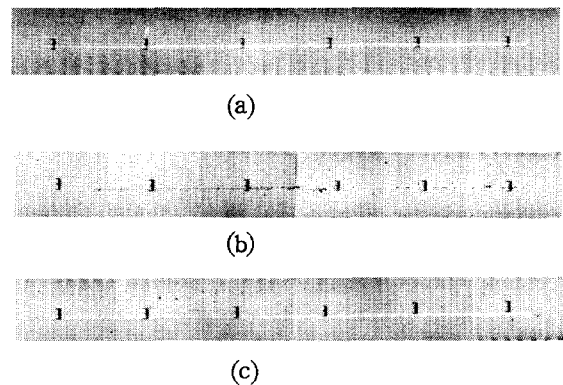


Fig. 6. Scratch images of MOCVD Cu films using (a) He carrier gas, (b) He + H₂ addition, and (c) He + H(hfac) addition.

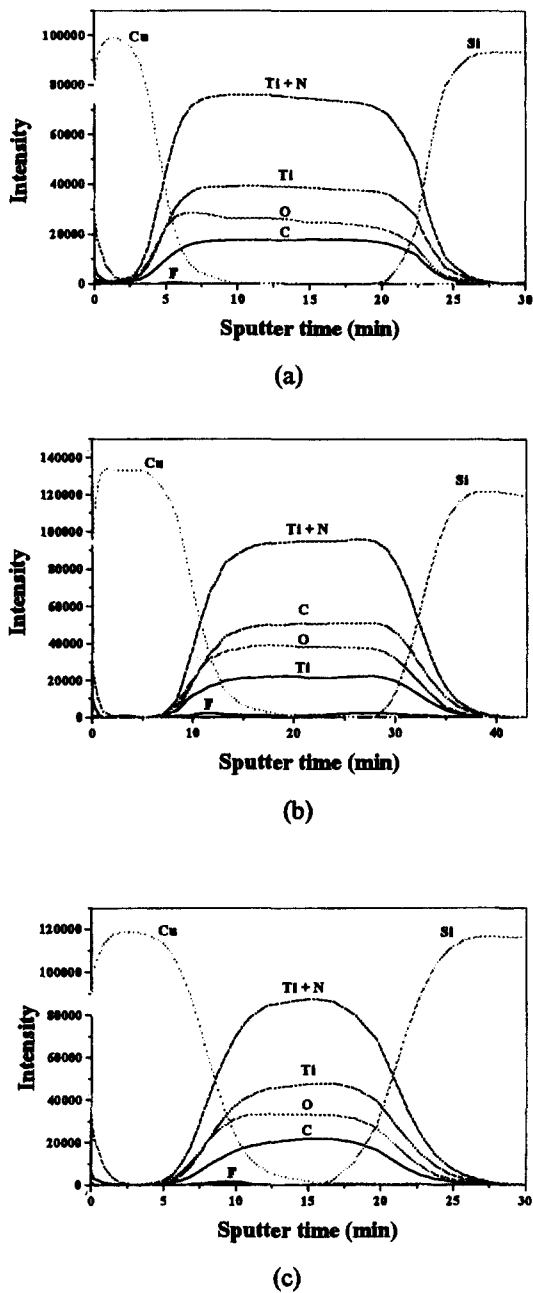


Fig. 7. AES depth profiles of MOCVD Cu films using (a) He carrier gas, (b) He+H₂ addition, and (c) He+H(hfac) addition.

지만, 주로 Cu층과의 계면에 집중되어 있는 것으로 보아 Cu 증착 초기에 급격하게 함유되는 것으로 여겨지며, 이는 Cu 전구체내에 존재하는 (hfac) 음이온 리간드가 TiN 표면에서 Cu 전구체로부터 분해 및 탈착되는 반응 중에 함유되는 것으로 판단된다. 이와 같은 F원소의 TiN 기판과 Cu의 계면에서의 급격한 함유는 F원소와 TiN사이의 흡착력 차이가 원인일 수 있으며, 이에 대한 연구가 계속 진행 중이다.

4. 결 론

MOCVD 방법으로 (hfac)Cu(1,5DMCOD) 전구체의 증착 특성을 He 운반기체를 사용하여 조사하였으며, He

운반기체와 더불어 H₂ gas 및 H(hfac)이 첨가되면서 변화되는 증착 특성을 조사하였다. H₂ gas 및 H(hfac)이 첨가되면서 Cu 박막의 증착 특성은 surface reaction limited region에서 크게 영향을 받는 것을 알 수 있다. 특히, 전이 온도 근처에서 얻어지는 얇은 두께의 박막들이 매우 우수한 전기적 성질과 표면 거칠기를 보여 주고 있다.

결국 본 연구에 사용된 Cu 전구체의 증착특성 중 얇은 두께에서 낮은 비저항을 얻을 수 있는 공정조건은 증착반응에 참여 하는 첨가 gas나 H(hfac) ligand의 효과가 영향을 미치고 있었으며, 특히 좁은 온도구간에서만 이와 같은 특성이 나타날 수 있는 것으로보아 기판표면에 가해지는 온도에 대한 의존성이 매우 큰 것으로 판단된다. 또한 Cu박막의 비저항은 Cu 박막의 두께 및 Cu 입자들간의 연결성 정도에 따라 영향을 받는 것을 알 수 있었으며, 본 연구에 사용된 전구체의 경우 매우 얇은 두께에서도 낮은 비저항을 나타내었다. 이러한 경향은 H₂ gas 및 H(hfac)의 첨가로 더욱 향상되는 결과를 볼 수 있었다. XTEM 분석으로부터 MOCVD Cu 박막의 성장형태가 layer-by-layer 형태로 이루어졌음을 확인하였으며, 이러한 사실은 Cu 박막의 높은 표면 반사도 결과와도 일치하는 것으로 나타났다.

(DMCOD) Cu 박막의 접착력은 scotch tape test 결과에서 박막 peeling이 일어나지 않았으며 scratch test 결과에서도 비교적 우수하였으나, TiN 기판과의 계면에 존재하는 F 원소의 함량에 따라 영향을 받고 있음을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 시스템 집적반도체 연구개발 사업단 '시스템 집적반도체 기반기술 개발사업'(98-B4-C1-00-05-00) 지원으로 수행되었으며 지원에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. D. Edelstein, J. Heidenreich, R. Goldblatt, W. Cote, C. Uzoh, N. Lustig, P. Roper, T. McDevitt, W. Motsiff, A. Simon, J. Dukovic, R. Wachnik, H. Rathore, R. Schulz, L. Su, S. Luce, and J. Slattery "International Electron Devices Meeting" December 7-10, 1997, p. 773.
2. P. Gilbcr, I. Yang, C. Pettinato, M. Angyal, B. Boeck, C. Fu, T. Van Gompel, R. Tiwari, T. Sparks, W. Clark, C. Dang, J. Mendonca, B. Chu, K. Lucas, M. Kling, B. Roman, E. Park, F. Huang, M. Woods, D. Rose, K. McGuffin, A. Nghiem, E. Banks, T. McNelly, C. Feng, J. Sturtevant, H. De, A. Das, S. Veeraraghavan, F. Nkansah, and M. Bhat "International Electron Devices Meeting" December 6-9, 1998, p. 1013.
3. E.S. Hwang and J. Lee, "Correlation between the early stage of copper metal organic chemical vapor deposition and the material properties of thin film", J. Vac Sci. Technol. **B16**, 3015 (1998).

4. G. Braeckelmann, et al. "Chemical vapor deposition of copper from Cu(I)hexafluoroacetylacetonate trimethylvinylsilane for ultralarge scale integration applications", J. Vac. Sci. Technol. **B14**, 1828 (1996).
5. P. Doppelt, Coord. Chem. Rev., **178-180**, 1785 (1998).
6. Ho-Young Yoen, Young-Bae Park, Shi-Woo Rhee, "Growth of copper thin films on sputtered-TiN surfaces by metallorganic chemical vapour deposition from (hfac)Cu(I)(VTMS)", J. Materials Science Materials in Electronics. **8**, 189-194, (1997).
7. S.L. Cohen, M. Liehr, and S. Kasi, J. Vac. Sci. Tech. **A**, 10, 863 (1992).
8. T.T. Kodas and M. J. Hampden-Smith, "The chemistry of metal CVD", (VCH, N.Y. 1994).
9. John A.T. Norman, David A. Roberts, Arthur K. Hochberg, Paul Smith, Gary A. Petersen, John E. Parmeter, Chris A. Applett, Thomas R. Omstead, "Chemical additives for improved copper chemical vapour deposition processing", Thin Solid Films **262** (1995).
10. Eui Seong Hwang and Jihwa Lee, "Correlation between the early stage of copper metal organic chemical vapor deposition and the material properties of thin film", J. Vac. Sci. Technol. **B16(6)**, Nov/Dec 1998.