

## 수소 환원기체와 (hfac)Cu(3,3-dimethyl-1-butene) 증착원을 이용한 Pulsed MOCVD로 Cu seed layer 증착 특성에 미치는 영향에 관한 연구

박재범 · 이진형 · 이재갑<sup>†</sup>  
국민대학교 신소재공학부

### Pulsed MOCVD of Cu Seed Layer Using a (hfac)Cu(3,3-dimethyl-1-butene) Source and H<sub>2</sub> Reactant

Jaebum Park, Jinhyung Lee and Jaegab Lee<sup>†</sup>

School of Advanced Materials Engineering, Kookmin University 861-1, Joengneung-Dong,  
Sungbuk-Gu, Seoul, 136-702, Korea

(2004년 7월 15일 받음, 2004년 9월 2일 최종수정본 받음)

**Abstract** Pulsed metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) of conformal copper seed layers, for the electrodeposition Cu films, has been achieved by an alternating supply of a Cu(I) source and H<sub>2</sub> reactant at the deposition temperatures from 50 to 100°C. The Cu thickness increased proportionally to the number of cycles, and the growth rate was in the range from 3.5 to 8.2Å /cycle, showing the ability to control the nano-scale thickness. As-deposited films show highly smooth surfaces even for films thicker than 100 nm. In addition, about a 90% step coverage was obtained inside trenches, with an aspect ratio greater than 30:1. H<sub>2</sub>, introduced as a reactant gas, can play an active role in achieving highly conformal coating, with increased grain sizes.

**Key words** Cu, seed layer, pulsed MOCVD.

#### 1. 서 론

실리콘을 기저로 하는 집적 회로 기술은 소자의 소형화를 통해 집적도의 증가와 회로의 속도 및 성능의 향상을 추구하며 지난 30년 이상 동안 급속한 진전을 이루어 왔다. 그러나 deep submicron 이하의 고집적회로 설계에서 소자의 전기적 기능 향상과 소자 크기가 계속적으로 감소하면서 RC(resistance-capacitance)time delay가 발생하며, 전자-이동(electromigration)에 대한 저항성이 낮아진다. 따라서 현재까지 반도체 제조 공정에 사용되고 있는 알루미늄 금속 배선은 초고속, 고집적 반도체 제조에 적용하는데 한계가 있어 이에 대한 대체 재료가 필요한 상태이다. 구리는 금속화 공정에 사용되는 알루미늄보다 상대적으로 낮은 비저항(1.67 μΩ-cm)값을 보이며, 알루미늄보다 높은 용점(T<sub>mp</sub>=1085°C) 때문에 전자-이동 및 응력-이동(stress-migration)에 대한 저항성이 10배 이상 커서, 현재 차세대 배선 재료로써 구리를 설계 공정에 적용하기 위한 노력이 활발히 진행 되고 있다.<sup>1-7)</sup>

ULSI다층배선(multilevel interconnection; MLI)의 층수가 증가됨에 따라 20 이상이 되는 종횡비(aspect ratio)의 접촉구멍(contacts hole)과 vias을 완벽하게 금속과 같은 물질로 균일하게 채울 수 있는 공정이 반드시 필요하며 집적도가 급속하게 진전됨에 따라서 금속화 공정 또는 배선 공정의 중요성이 크게 부각 되고 있다. 전기도금(electroplating)은 deep submicron 구조를 갖는 트렌치 구조에서 bulk resistivity 수준에 낮은 비저항과 높은 성장율을 갖고, 또한 공핍(void) 없이 구리를 채울 수 있는 보편적인 기술이다.<sup>8-10)</sup> 그러나, 전기도금방법의 경우 외부 전극과의 연결과 균일한 증착을 위해 금속의 얇은 씨앗층(seed layer)이 반드시 필요하다.<sup>12)</sup> 따라서 최근 연구에서는 기존의 박막증착 기술이 갖는 기술적 한계를 극복 할 수 있으며, 특히 표면 거칠기(surface roughness)와 단차 피복률(step coverage) 등을 획기적으로 개선 할 수 있는 공정으로 교대공급 증착기술(alternate deposition technique)가 연구되며 주목을 받고 있다. 이와 같은 방법은, 100 nm 이하의 선폭을 갖는 트렌치 구조에 적용 가능하며, 부드러운 입자에 연결성, 균일한 도포 특성을 갖는 얇은 씨앗층 증착을 목적으로 연구가 진행되고 있다.<sup>11)</sup>

<sup>†</sup>E-Mail : lgab@kookmin.ac.kr

일반적인 원자층증착장치(ALD; atomic layer deposition)을 이용한 구리 증착 공정은 2개의 금속유기화합물 전구체를 사용하여, 양질의 박막을 증착하기 위해서는 증착반응에 수소분자를 환원 기체로서 이용해야 하며, 200°C 이상의 증착 온도가 필요하고, 실온에서 고체상태이기 때문에 휘발성이 적으며 증착 속도가 낮은 특징이 있다.<sup>13-18)</sup> 구리(II)전구체를 이용한 ALD공정과 비교하여, 구리(I)증착원을 사용한 pulsed MOCVD 공정은 기판에 증착 온도, 반응 챔버로 공급되는 구리 전구체의 양에 따라 광범위한 증착을 특성을 갖는다.<sup>19)</sup> 구리(I)전구체는 구리(II)와 비교하여 열적 안정성(thermal stability)이 낮으며, 이것은 기판 위에서 쉽게 분해되는 구리(I)특성에 기인한다. 물론, 구리(I) 전구체는 수소환원기체 없이도 쉽게 분해가 일어나며, MOCVD 공정만으로도 양질에 구리 박막을 얻을 수 있는 증착원이다. 하지만 100°C 미만에서 낮은 기판온도에서는 전구체에 리간드 분해가 쉽게 일어나지 않으며, 이처럼 분해가 되지 못한 (hfac)과 (DMB) 등의 리간드는 구리 박막 내부에 잔류하여 불순물로 작용을 하게 된다.

본 연구는 구리(I)전구체와 수소 환원제를 이용하여 pulsed MOCVD 공정으로 구리 씨앗층을 증착하였고, 표면 반사도 장치를 이용하여 증착 초기 핵생성 및 성장 거동을 실시간으로 확인하며 증착된 박막과의 상호 관계를 연구 하였다. 수소환원기체의 첨가와 구리(I) 증착원을 이용하여 20이상의 종횡비를 갖는 트렌치 기판 구조 위에 균일한 도포성 향상, 낮은 비저항, 우수한 입자 연결성 형성을 가능하게 하는 구리 씨앗층 증착을 하였으며 이는 구리 배선재료의 신뢰성을 높일 것으로 기대하며 연구를 진행하였다.

## 2. 실험 방법

구리와 실리콘과의 확산 방지막으로 TiN을 사용하였으며, MOCVD TiN(30 nm)을 4인치 실리콘 웨이퍼[p-type; (100)] 또는 patterned pieces 위에 기판온도 300°C에서 25 초 동안 증착 하였다. TiN MOCVD 장치는 cold-wall방식의 반응기를 사용하였으며, 전구체로는 TDMAT(tetrakis(dimethylamido)titanium)을 사용하였다. 운반 기체는 반응기 안에 불순물 형성을 제거하기 위하여 고순도 아르곤 기체 (99.9999%)을 사용하였다. 이와 같이, TiN 증착되어진 실리콘 기판위에 구리(I) 전구체 (hfac)Cu (3,3-dimethyl-1-butene)와 수소 환원제를 교대로 공급하여 pulsed MOCVD 구리를 증착 하였다. 구리 증착 반응기는 스테인레스 강을 재질로 사용하였으며, 내경 4 cm와 높이 2 cm(부피는 25 cm<sup>3</sup>)의 작은 구조로 만들었다. 반응기의 윗면과 아랫면은 각각 직경 5 cm와 두께 3 mm의 석영판을 덮었으며, 반응기와 석영판 사이에 바이톤(Viton)

재질의 O-ring을 끼워서 내부의 진공을 유지할 수 있게 하였다. Pulsed MOCVD 공정은 (구리 전구체공급-아르곤퍼징-수소환원제첨가-아르곤퍼징)순서로 공급하는 사이클로 구성되어 있다. 구리 전구체는 버블러 하우스링 자켓(bubbler housing jacket)을 사용하여 30°C로 향온 가열했으며, 구리 전구체는 일정한 유량의 아르곤(10 sccm) 기체에 의해 반응기로 유입시켰다. 기체 운반 강관(0.25 inch)을 40°C로 유지하였으며, 반응기는 로터리 펌프를 이용하여 배기하였다. 이때 기저 압력은 0.1 torr이며 Baratron 압력계로 측정하였다. TiN과 구리의 실험적 조건은 Table 1에 도표로 만들었다. 할로젠-텅스텐 램프(500 W)를 이용하여 기판의 온도를 가열 하였으며, 기판을 가열하는 동안 반응기 벽면의 온도가 올라가는 것을 막기 위해 물을 이용한 반응기의 냉각을 하고, 성장하는 구리 박막의 반사도를 in-situ로 측정하기 위해서 표면에 대해 수직방향의 10° 각도로 입사되는 헬륨-네온 레이저 빔(파장  $\lambda=632.8$  nm; 빔 직경  $\Phi=0.8$  mm)을 이용하였고, 반사되는 레이저 빔을 실리콘 광다이오드로 입사시키고, 그때 발생하는 광 다이오드의 전기적 신호를 아날로그-디지털 변환 장치를 통해 컴퓨터에 기록하였다. 이러한 반사도를 이용하여 구리 박막의 초기 잠복기를 측정하였고, 측정 되어진 반사도 결과와 구리 표면 morphology와의 관계에 대해 조사하였다. 위의 결과를 취합하여 100 nm에 선폭을 갖는 종횡비 20이상의 SiO<sub>2</sub>/Si 구조의 트렌치 조각 위의 MOCVD TiN을 30 nm 정도 증착한뒤 pulsed MOCVD 로 30 nm 씨앗층 구리를 증착하였다. 박막의 두께를 측정하기 위해서  $\alpha$ -step과 RBS(Rutherford Backscattering Spectrometry)으로 측정하였다. 박막의 식각전에 four point probe를 이용하여 측정한 박막의 면저항과 박막의 두께에 곱으로부터 박막의 비저항을 구하였다. 20이 넘는 종횡비의 트렌치 위에서 구리에 균일한 도포성은 FESEM(field emission scanning electron microscope)로 확인하였으며, 박막의 불순물의 분포성분과 상에 집합조직(phase texture)을 각각 Auger 전자 분

**Table 1.** Deposition conditions of MOCVD TiN and pulsed MOCVD Cu.

Conditions	MOCVD TiN	Pulsed MOCVD Cu
Precursor	TDMAT	(hfac) Cu (DMB)
Deposition Temperature (°C)	300	50-250
Carrier gas flow rate (Ar, sccm)	200	10
Carrier gas flow rate (H <sub>2</sub> , sccm)	·	13
Working pressure (torr)	1	0.4
Bubbler Temperature (°C)	45	30
Duration Time	25 sec	50-200 cycles

광기(AES; auger electron spectroscopy) 와 X선 광전자 분광기(XRD; X-ray diffractometer)로 측정하였다. 박막의 표면 morphology를 AFM(atomic force microscopy)을 사용하여 표면 형상과 rms(root mean square)거칠기를 구하였다. 구리 박막의 그레인 크기는plan-view TEM (Transmission Electron Microscopy)로 관찰하였다.

### 3. 결과 및 토의

#### 3.1. 전구체 주입순서 (Precursor Sequences)

Pulsed MOCVD 공정으로 부드러운 입자의 연결성, 균일한 도포 특성을 갖는 얇은 씨앗층을 증착하기 위해서 전구체 구리(I)에 양과 수소 환원 반응가스에 양과 대한 결정이 무엇보다 중요하다. 증착원 구리(I), 수소 환원 반응기체 양 그리고 각 공정의 주입시간을 결정하기 위하여 0.4 torr 공정압력과 100°C 기판온도 조건에서 TiN (30 nm)이 증착되어진 실리콘 기판 위에 구리 첨가시간

을 1에서 5초까지 변화시켜가며 측정 되어진 증착율과 비저항 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 구리의 첨가 시간이 2초일 경우, 비저항은 19에서  $3\mu\Omega\text{-cm}$ 으로 급격하게 감소하였으며, 구리의 첨가시간이 3초일 경우 비저항은  $2\mu\Omega\text{-cm}$ 으로 더욱 낮아졌으며 이때에 증착율은  $11\text{\AA}/\text{cycle}$ 로 측정 되었다. 이후 구리 첨가시간을 4초 이상 늘릴 경우 비저항은 크게 변화 없이 일정하게 유지 되었다. 그리고 구리 첨가시간을 5초 이상 공급하였을 경우, 비저항은 오히려 높아졌으며 표면 거칠기와 입자의 연결성이 현저히 나빠졌다. 오히려 MOCVD Cu증착 방법에 의한 성장거동으로 판단 되어진다. 또한 수소환원기체 공급이 구리 박막 비저항에 미치는 영향에 대해 알아보기 위해, 구리 전구체 공급 시간을 3초로 일정하게 고정 한 뒤 수소환원기체 첨가 시간을 1에서 4초까지 변화시켜가며 측정되어진 구리 박막 두께와 비저항 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 수소환원기체에 공급시간을 증가시키면 비저항과 증착율은 감소하다 3초 이후 일정하게 유

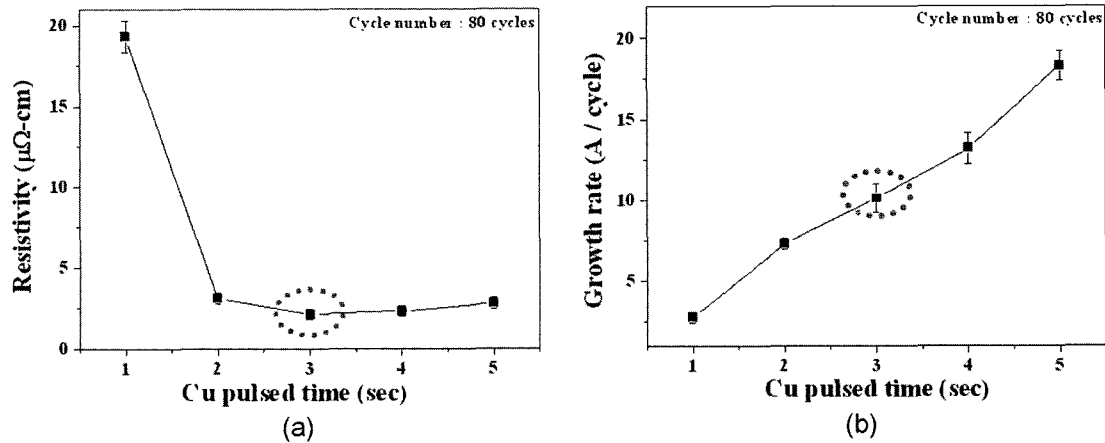


Fig. 1. The effects of Cu pulse time on (a) the growth rates and (b) resistivities of Cu deposited on 30-nm thick MOCVD TiN film at 100°C.

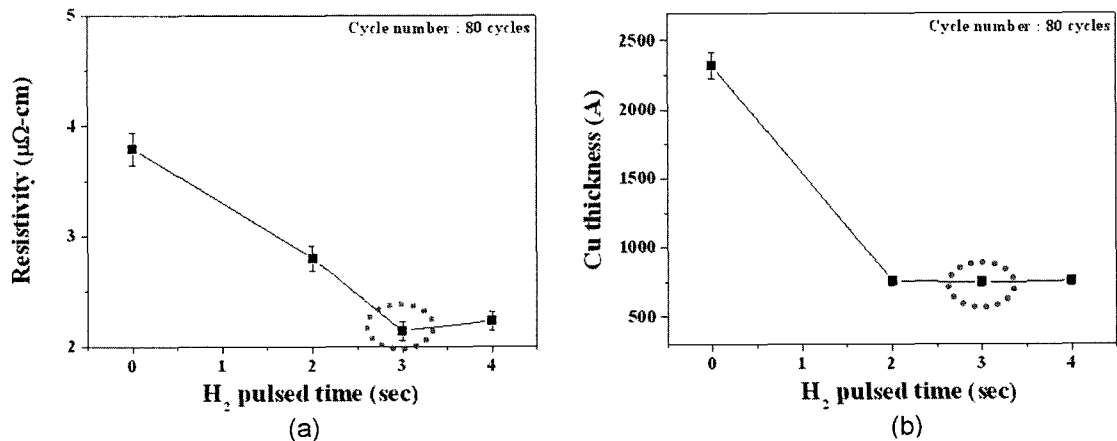


Fig. 2. The effects of H<sub>2</sub> pulse time on (a) the growth rates and (b) resistivities of Cu deposited on 30-nm thick MOCVD TiN film at 100°C.

지 되었다. 아르곤 퍼징 시간은 진공 장비 시스템 의해 6초로 결정하였다.

### 3.2. 비저항과 증착율 변화

수소 환원기체가 pulsed MOCVD Cu공정에 미치는 전기적 특성과 증착율에 미치는 영향을 확인하기 위해, 구리 전구체 3초와 아르곤 퍼징 15초로 구성하여 수소를 첨가한 경우와 전체 공급시간을 같게 하여 구리 박막을 증착 하는 비교 실험을 실시 하였다. 수소 공급에 따른 증착율 변화를 Fig. 3에 나타내었으며, Fig. 4에 수소 공급에 따른 비저항 변화 거동을 나타내었다.

확산방지막 (TiN)이 증착된 실리콘 기판 위에 Pulsed MOCVD 공정을 이용하여 기판 온도를 50°C에서 250°C 까지 변화하여 증착 하였으며, 같은 기판 온도 조건에서 수소 공급에 따라 구리 박막에 증착을 실시 하였다. 수소 환원기체를 첨가하지 않은 구리 박막의 증착율은 11 Å/cycle 에서 25Å/cycle 까지의 범위에서 관찰 되었으며, 또한 아레니우스 플롯의 기울기로부터 구한 활성화 에너지(0.05 eV)가 낮게 관측 되었다. 반면 수소 기체를 3초 동안 공급한 후 6초 동안 아르곤 퍼징한 경우에는 150°C 미만에 기판온도에서 5Å/cycle 이하 수준으로 수소를 첨가하지 않은 공정에 비해 증착율이 2-4배 감소 하였으며 100°C 미만 기판 온도에서 활성화 에너지(0.18 eV)가 3배 가량 증가하였다. 이것은 수소 기체 첨가로 인하여 구리 반응표면에 흡착된 H가 증착을 감소에 영향을 주며, 흡착된 H는 효과적인 표면 보호 및 (hfac)Cu(DMB) 공급 이후 후속 (hfac)Cu(DMB) pulse 동안 진행되는 흡착을 경쟁적으로 저지하는 특성이 있다.<sup>22)</sup> 수소환원기체를 3초 동안 공급한 경우 증착율이 낮아지는 이러한 결과는 수소의 첨가에 의한 부가적인 기능으로 판단된다. 구리가 증착 되어지는 여러 연계 반응 중에서 반

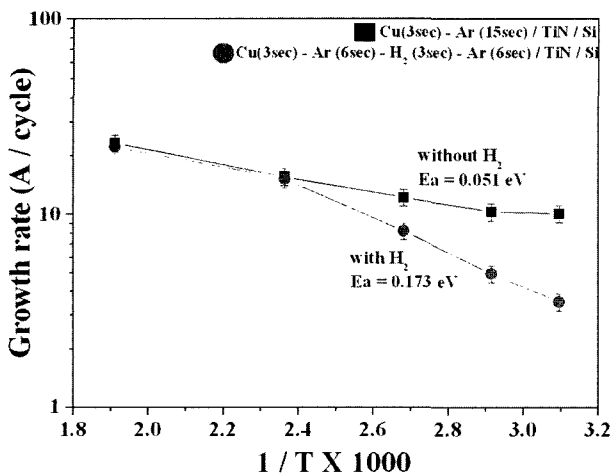


Fig. 3. The temperature dependence of the growth rate of pulsed MOCVD Cu films with H<sub>2</sub> (or without H<sub>2</sub>).

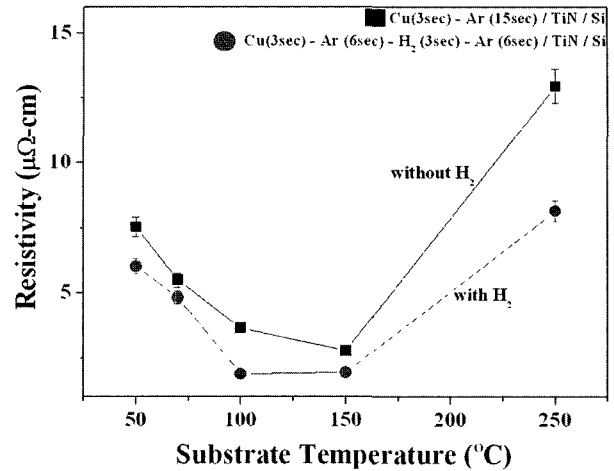


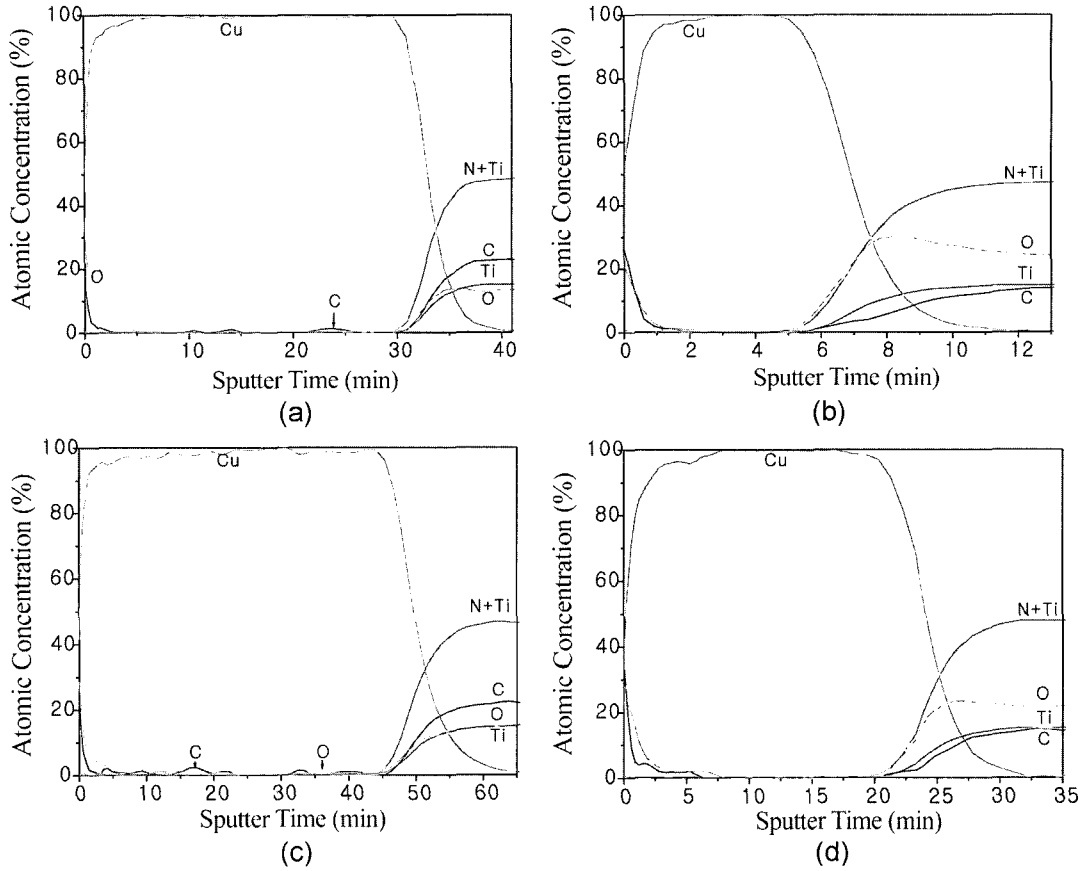
Fig. 4. The effects on resistivity of pulsed MOCVD Cu films at various temperatures.

응속도를 좌우하는 단계를 결정하는 것은 쉽지 않으며 본 실험에서 구한 활성화 에너지도 이 중에서 어떤 단계의 반응 활성화 에너지라고 판단하기는 어렵다.

Fig. 4를 보면 구리 비저항은 수소를 첨가한 경우 전체 온도구간에서 고르게 낮게 관찰 되었으며, 기판온도 100-150°C 구간에서 증착되어진 pulsed MOCVD 구리가 가장 낮은 비저항을 보유한 기판온도구간이었으며, 특히 100°C 기판온도에서 수소환원 기체를 첨가한 경우는 2 μΩ-cm 의 낮은 비저항 특성을 나타내었다. 기판온도가 50-70°C 구간에서는 초기 핵이 작으며 균일한 밀도로 성장 하였으며 응집 반응에 의해 입자가 균일하게 성장하였다. 또한 응집반응에 의해 입자크기가 지속적으로 성장하지 않고 일정 입자 크기를 유지한 채 증착 시간에 따라 박막두께가 성장하였다. 이러한 결과는 낮은 기판온도로 인해 adatoms의 표면확산 에너지가 충분하지 못하고, 입자 크기가 작아서 비저항이 나빠진 것으로 판단 되어 진다. 반면, 250°C의 높은 기판 온도에서는 초기 핵이 크게 발생하고, 불균일 하게 분포하며 밀도 또한 나쁘게 관찰 되었다. 이후 충분한 표면확산 에너지로 인하여 빠르고 지속적인 응집반응에 의해 거대한 다면체 형상의 입자로 성장하는 거동이 관찰되었다. 또한 입자간의 빠른 표면확산에 의해 입자간에 공핍이 발생하였다. 이러한 공핍발생이 원인이 되어 고온의 기판온도에서 비저항이 급격하게 나빠진 것으로 판단 되어진다. 기판온도에 따른 수소첨가효과는 초기 핵의 크기를 작게하며, 균일한 분포와 밀도를 향상키는 효과가 있는 것으로 판단 되어진다.

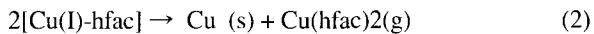
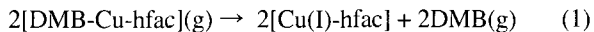
### 3.3. 증착기구와 불순물 거동

(hfac)Cu(DMB)전구체는 수소환원기체 없이도 쉽게 분해가 일어나며, MOCVD 공정에 의해 양질에 구리박막

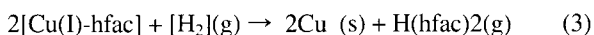


**Fig. 5.** AES depth profiles of pulsed MOCVD Cu films deposited (a) without H<sub>2</sub> and (b) with H<sub>2</sub> at 70°C, and of the Cu films deposited (c) without H<sub>2</sub> and (d) with H<sub>2</sub> at 100°C substrate temperature.

을 얻을 수 있는 구리(I) 증착원이다. 하지만 100°C 미만에 낮은 기판온도에서는 증착원의 리간드 분해가 쉽게 일어나지 않으며, 이처럼 분해가 되지 못한 (hfac)과 (DMB) 등의 리간드는 구리 박막내부에 잔류하여 불순물로 작용을 하게 된다. 여기에 낮은 기판온도에서 구리(I) 증착원의 분해를 촉진시켜주기 위하여 수소환원기체를 사용하였으며 100°C 미만에 기판 온도에서 구리 박막을 형성하는 증착 과정을 아래와 같은 분자 반응식으로 표현하였다.<sup>20,21)</sup>



수소환원 기체를 3초 동안 공급한 후 6초 동안 아르곤 퍼징 과정에서 구리 표면 위에는 중간생성물에 분해가 일어나며, Cu(I)-hfac의 분해과정을 분자 반응식으로 아래와 같이 나타내었다.



구리 표면에 흡착되어진 H는 Cu(I)-hfac에 표면 연결 반응을 어렵게 하며, 100°C 이하에 낮은 온도에서 발생하는 불균형 반응을 억제한다. 따라서, 불균형 반응에 의한 불순물이 생성되지 않으며, (hfac)의 분해를 어렵게 하여 불순물이 제거된 구리박막을 증착 할 수 있었다. 그러므로, 50-100°C 기판온도 조건에서 수소를 첨가하지 않은 공정에 경우는 구리 박막내부에 2-3at%에 탄소 및 산소 불순물이 존재하였으나, 수소를 첨가한 경우는 detection limit 보다 낮게 관찰 되었다. 이에 따라, 수소 환원기체 공급에 따른 불순물(impurity)를 AES로 분석한 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 6은 수소 환원제에 의해 구리와 TiN 계면 사이에서 F원소가 제거 되는 것을 XPS 측정을 통해 분석한 것이다. F(fluorine)은 구리(I) 전구체에 구성되어있으며, MOCVD Cu 박막과 TiN 계면 사이에 존재하여 아주 소량만이 존재하여도 접착성(adhesion)을 나쁘게 하는 주요한 원소로 작용을 하게 된다.<sup>11)</sup> F원소는 AES 분석에 검출되지 않았으며 계면 사이에 F원소에 존재함을 알아보기 위해 구리 박막을 TiN 기판위에 2 nm 정도 얇게 증착한 뒤 구리와 TiN 계면에 F를 XPS 분석을 하

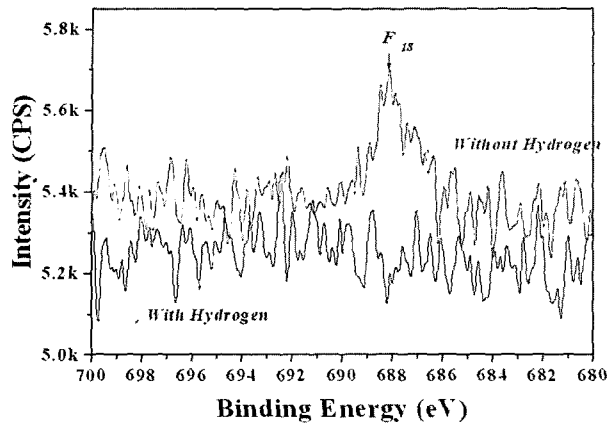


Fig. 6. XPS spectra, in a F1s region, of a 20Å-thick Cu film deposited on a TiN substrate with H<sub>2</sub> (or without H<sub>2</sub>).

였다. 수소를 첨가한 경우의 pulsed MOCVD 공정에서의 구리 박막은 F 원소가 계면 사이에 전혀 검출 되지 않았다. 즉, 수소환원기체의 공급으로 인해 낮은 기판 온도에서도 (hfac)Cu(DMB)전구체의 분해가 완벽하게 이루어졌음을 간접적으로 확인할 수 있었다. Pulsed MOCVD Cu와 TiN 계면 사이에 접착성은 Scotch tape로 정성적인 평가를 하였고, 구리박막이 TiN에서 벗겨지지 않는 것으로 보아 접착력이 우수한 것으로 판단된다.

### 3.4. 입자 성장

수소 환원기체 첨가가 구리 박막 입자 성장에 미치는 영향을 반사도 측정을 통해 확인한 후, 기판 온도를 100°C로 일정하게 유지하고 Fig. 7에 나타낸 각각에 4가지 다른 공정조건에서 구리 두께를 100 nm로 일정하게 증착한 뒤 FESEM을 이용하여 표면 이미지를 관찰하여 서로 비교하였다. 수소를 첨가한 경우는 첨가하지 않은 경우보다 더욱 크게 성장하였다. pulsed MOCVD Cu는 일반적인 MOCVD Cu에 비해 결정립 크기가 평균 3배 이상 크게 성장하였다. 이는 구리 pulse와 후속 구리 pulse 사이에 15초라는 지연 시간 (duration time)이 존재하므로 구리의 adatoms의 충분한 표면 이동 시간을 확보하여, 충분한 응집 시간을 주었기에 가능한 것으로 판단된다. 그리고 pulsed MOCVD Cu 경우는 수소를 첨가하지 않아도 평균 결정립 크기가 320 nm로 성장하였으며, 수소를 첨가한 경우 480 nm로 급격하게 성장하였다. 이는 수소첨가에 의해 탄소가 제거된 박막의 lateral 형태의 성장을 촉진시켰기 때문이라 판단 된다. 이러한 결정립 크기의 성장을 비저항 감소에 원인으로 예측할 수 있었다. Fig. 8은 TiN 기판 위에 100°C에 증착 온도에서 수소를 첨가한 pulsed MOCVD Cu 공정으로 25 사이클에서 200 사이클까지 증착한 후, 각 시편의 두께 및 면저항을 측정하여 비저항을 나타낸 결과이다. 25 사이클에

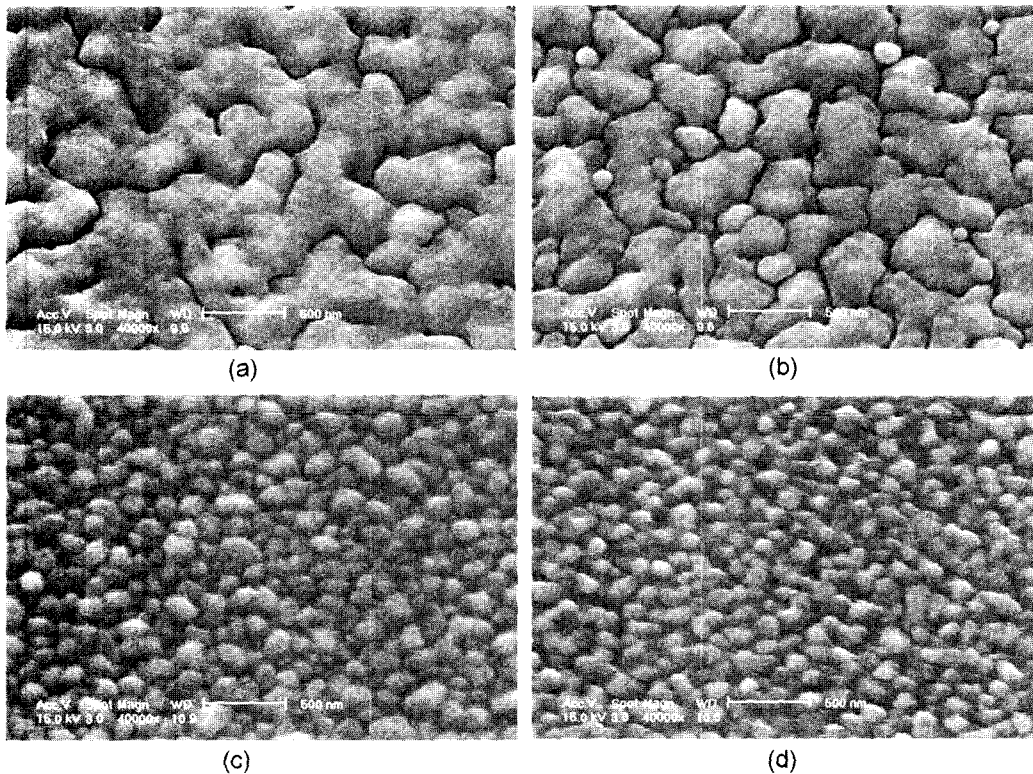


Fig. 7. Plan-view SEM of about 100 nm-thick Cu films deposited at 100°C by using (a) pulsed MOCVD with H<sub>2</sub> pulse, (b) pulsed MOCVD without H<sub>2</sub> pulse, (c) MOCVD with H<sub>2</sub>, and (d) MOCVD without H<sub>2</sub>.

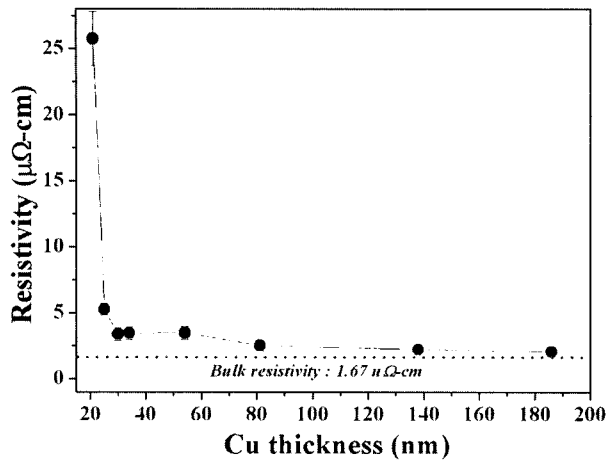


Fig. 8. The resistivity of Cu films deposited with H<sub>2</sub>, pulse at 100°C on a 30-nm thick MOCVD TiN film as a function of thickness.

서는 35 사이클로 증착시간이 늘어날 경우 비저항이 25 μΩ-cm에서 3 μΩ-cm로 급격하게 감소하였다. 이에 대한 각각의 시편을 TEM 분석을 하여 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 두께 21 nm에 구리 두께에서 그레인 크기가 30-60 nm 크기를 나타내었다. 그리고 입자 간격마다 void가 관찰되고 있으며 이러한 연결성에 불량이 비저항에 증가 원인으로 판단 되어진다. 30 nm 두께이상 구리 박막에서는 점차 이러한 void가 응집 반응에 의해 제거가 되어지고, 평균 결정립 크기도 100 nm 크기로 성장하였다. 이처럼 그레인의 입자 연결성 향상이 구리에 비저항이 3 μΩ-cm까지 급격하게 감소할 수 있었던 원인으로 판단 되어지며 이후 두께가 증가할수록 비저항은 2 μΩ-cm까지 지속적으로 감소 한다. 이때에 구리 박막의 두께는 사이클 숫자에 따라 직선적으로 증가하였으며, 증착율은 기판온도 100°C에서 사이클 당 9Å으로 초

기 핵성장 이후 수백 사이클 까지 일정하게 유지 되었다.

### 3.5. 도포성

Fig. 10은 선폭 100 nm, 종횡비 22:1을 가지는 트렌치 웨이퍼위에 MOCVD TiN을 확산방지막으로 30 nm 증착한 뒤 구리(I)소스와 수소환원제를 이용하여 pulsed MOCVD Cu 공정으로 씨앗층을 형성하여 균일하게 증착되어진 도포성을 cross-sectional FESEM 으로 확인한 결과이다. TiN이 증착되면 트렌치 웨이퍼의 바닥 선폭은 80 nm로 감소하며 깊이는 2.5 μm로 종횡비는 30으로 더욱 증가하여 균일한 씨앗층의 증착이 어렵게 된다. 구리 씨앗층은 기판온도 100°C와 공정압력 0.4 torr 조건에서 50 cycles 증착을 하였다. 구리 씨앗층은 30이 넘는 종횡비의 트렌치 웨이퍼 위에서 90% 수준에 도포성을 보였으며, 우수한 표면 거칠기를 확보 하였다. 반면에 수소를 첨가하지 않고 증착되어진 구리박막은 TiN이 증착된 트렌치 웨이퍼에서 54% 수준에 도포성을 보이며, 거친 표면 거칠기를 나타내었다. 이러한 결과는 active sites에 경쟁적으로 채워지는 전구체의 흡착을 저지하는 수소 환원기체 영향에 의하여 구리(I) 전구체의 낮은 sticking coefficient에 원인이 있음을 의미한다.

## 4. 결 론

수소 환원제를 첨가한 Pulsed MOCVD 공정으로 증착되어진 구리 박막은 20-50 nm의 얇은 두께에서도 낮은 비저항을 보이고 입자간에 부드럽게 연결되어 표면 거칠기를 향상시키는 특징을 갖는다. 또한, 수소 환원기체의 공급은 100°C 미만에 낮은 기판온도에서 구리 박막 표면 위에 발생하는 Cu(I)-hfac 중간 생성물의 분해를 촉진시켜주어 박막 내부의 불순물 감소를 촉진 시켰다. 또

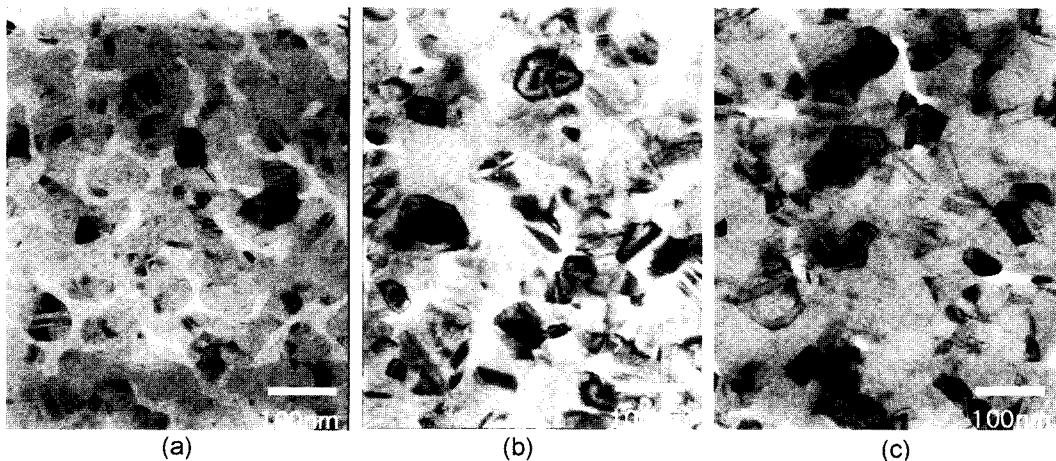
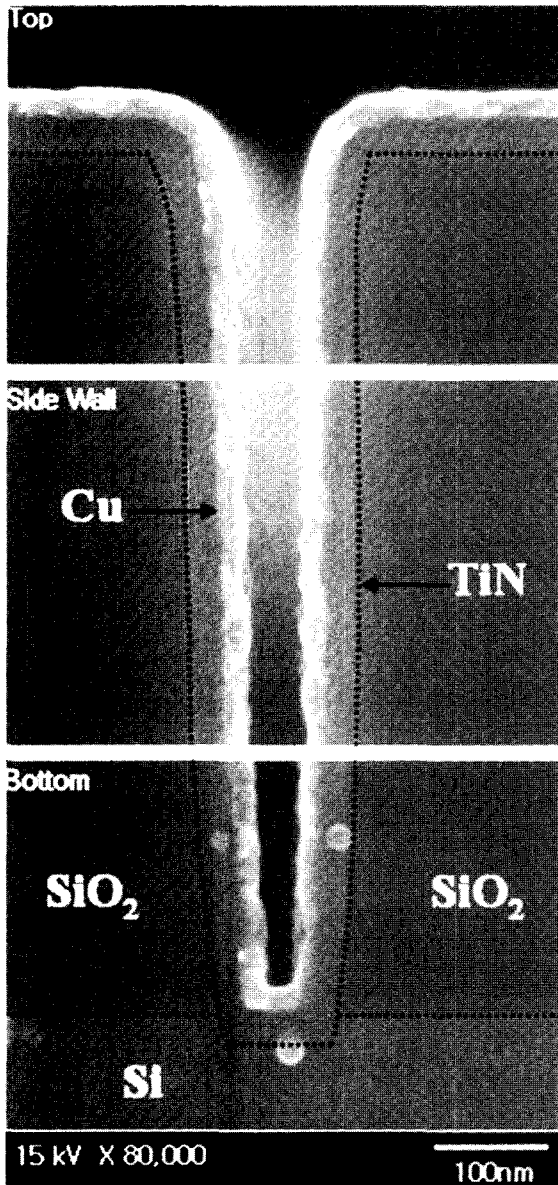


Fig. 9. The plan-view TEM of pulsed MOCVD Cu films deposited with H<sub>2</sub>, pulse at 100°C on a 30-nm thick MOCVD TiN film as a function of (a) a 21-nm thick Cu, (b) a 30-nm thick Cu, and (c) 54 nm-thick Cu.



**Fig. 10.** Conformal coverage of a Cu film, on a trench pattern (A/R 22: 1), covered with a TiN film, by pulsed MOCVD Cu and H<sub>2</sub>.

한 수소 환원기체의 공급으로 증착된 박막은 우수한 접착성을 유지하며 lateral 형태의 입자 성장이 촉진되어 bulk 수준의 낮은 비저항 (구리 박막두께 30 nm에서 3.3  $\mu\Omega\text{-cm}$ ) 특성을 보였다. 그리고 수소환원제 공급에 의해 감소되어진 전구체의 sticking probability와 구리 기판 위에 흡착된 H 효과에 의해, 80nm의 선폭을 갖는 30 이상의 종횡비의 트랜치 구조에서 씨앗층의 균일한 증

착(step coverage: 90%)이 가능하였다. 결론적으로, 수소 기체를 첨가한 Pulsed MOCVD 공정은 차세대 interconnection 배선재료에 사용 가능한 공정으로 기대가 되며, submicron 반도체 구리 배선 재료의 적용이 가능하게 할 것으로 판단된다.

## 참 고 문 헌

1. D. Edelstein, et al, 1997 IEEE Int. Electron Devices Meet. Digest, 773 (1997)
2. N. Awaya and Y. Arita, J. Electron. Mater., **21**, 959 (1992).
3. A. Jain, T. Kodas, R. Jairath and M. J. Hampden-Smith, J. Vac. Sci. Technol. **B 11**, 2107 (1993).
4. J. Lin and M. Chen, Jpn. J. Appl. Phys., **Part 1 38**, 4863 (1999).
5. S. P. Murarka and S. Hymes, Solid State Mater. Sci., **20**, 87 (1995).
6. Y. J. Park, V. K. Andleigh and C. V. Thompson, J. Appl. Phys., **85**, 3546 (1999).
7. C. Whitman, M. M. Moslehi, A. Paranjpe, L. Velo and T. Omstead, J. Vac. Sci. Technol., **A17**, 1893 (1999).
8. V. M. Dubin, et al, Proc. of the 1998 Advanced Metallization Conference for ULSI Applications, 405 1998.
9. P. C. Andricacos, C. Uzoh, J. Dukovic, J. Horkans and H. Deligianni, IBM J. Res. Dev., **42**, 567 (1998).
10. A. F. Burnett and J. M. Chech, J. Vac. Sci. Technol., **A11**, 2970 (1993).
11. W. H. Lee, Y. K. Ko, I. J. Byun, B. S. Seo, J. G. Lee, P. J. Reucroft, J. U. Lee and J. Y. Lee, J. Vac. Sci. Technol., **A 19**(6), 2974 (2001).
12. C-K. Hu, L. Gignac, S. G. Malhotra and R. Rosenberg, Appl. Phys. Lett., **78**, 904 (2001).
13. M. Juppo, M. Ritala and M. Leskela, J. Vac. Sci. Technol. **A15** 2330 (1997).
14. P. Martensson and J. O. Carlsson, Chem. Vap. Deposition, **3**, 45 (1997).
15. P. Martensson and J. O. Carlsson, J. Electrochem. Soc., **145**, 2926 (1998).
16. M. Juppo, M. Vehkamaki, M. Ritala and M. Leskela, J. Vac. Sci. Technol. **A16** 2845 (1998).
17. R. Solanki and B. Pathangey, Electrochem. Solid-State Lett., **3**, 479 (2000).
18. B. S. Lim, A. Rahtu and R. G. Gordon, Nature Materials, **2**, 749 (2003).
19. K. Kim and K. Yong, Electrochem. Solid-State Lett., **6**, 106 (2003).
20. W. H. Lee, B. S. Seo, I. J. Byun, Y. G. Ko, J. Y. Kim, J. G. Lee and E. G. Lee, J. Korea Phys. Soc., **107**, (2002).
21. S. L. Cohen, M. Liehr and S. Kasi, Appl. Phys. Lett., **60**, 1585 (1992).
22. A. L. Cabrera, J. Vac. Sci. Technol., **A8**, 3229 (1990).