

III~7]

Cu MOCVD 공정에서 전구체들의 기상반응 메카니즘과 증착 속도에 대한 연구

손종훈, 박만영, 이시우

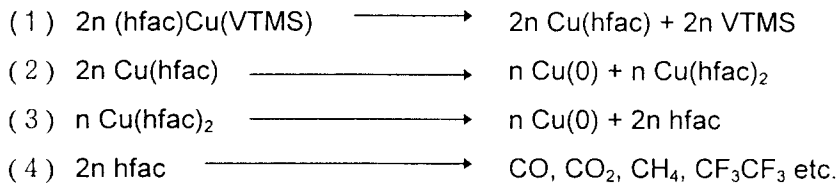
포항공과대학교 화학공학과 정보전자재료화학 연구실

집적회로는 도체, 절연체, 반도체 등이 박막 형태로 적절하게 배열되어 전자회로를 형성함으로써 원하는 기능을 수행하게 된다. 이 가운데 배선을 위한 도체 박막을 만드는 금속화 공정은 집적회로의 신뢰도와 수율에 가장 큰 영향을 주는 공정으로서 초고집적화 시대를 맞이하면서 그 중요성이 더욱 증대되고 있다. 구리는 높은 전기전도성과 열전도성을 지니고 있으며, 현재 회로의 금속 박막으로 널리 쓰이고 있는 알루미늄보다 전기이동도(electromigration)에 대해 더 큰 저항을 나타내어 차세대 배선 재료로서 주목을 받고 있다. 최근에 구리 박막의 증착을 위해 유기금속 화합물을 전구체로 사용하는 유기금속 화학증착공정 (MOCVD ; Metal-Organic Chemical Vapor Deposition)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

MOCVD 공정에서 전구체로 사용되는 구리 화합물은 배위된 리간드의 종류에 따라 I 가와 II 가 화합물로 구분되는데, 음이온 리간드로는 상대적으로 증기압이 크고 안정한 β -diketonate 그룹이 선택적으로 사용되고 있다. 본 연구에서는 대표적인 I 가 화합물인 Cu(hfac)(VTMS)와 II 가 화합물인 Cu(hfac)₂를 전구체로 사용하여 기상에서 이 화합물들의 분해반응 메카니즘을 연구하였으며, 이러한 메카니즘이 실제 구리박막 증착에 미치는 영향을 확인하였다. β -diketonate 기의 일종인 hfac(hexafluoroacetylacetonate)은 분자의 크기와 전기 음성도가 큰 CF₃기가 치환되어 있어서 화합물의 올리고머(oligomer) 형성을 막아 주고 구리와 산소와의 결합을 약화시키므로 β -diketonate 계열의 음이온 리간드 가운데 증기압이 가장 높다. 그리고 VTMS(vinyltrimethylsilane)는 올레핀 계열의 중성 리간드인데 실리콘과 탄소 사이의 결합력이 매우 강하므로 증착시에 다른 화합물로 분해되지 않을 것으로 생각된다.

본 연구에서는 ¹H-NMR, ¹³C-NMR(300MHz)을 이용하여 Cu(hfac)(VTMS)와 Cu(hfac)₂의 구조를 확인하였고 온도 변화에 따른 열적 안정성을 관찰하였다. 그리고 자체 제작한 *in-situ* FT-IR gas cell 을 이용하여 기상에서의 분해반응 메카니즘을 연구하였다. 또한 단일 웨이퍼 공정의 저압 냉벽 반응기를 사용하여 구리 박막을 증착하였고, 증착된 박막의 분석을 위해 XRD, AES, AFM, SEM, TEM 등을 사용하였다.

Fig. 1 은 기판온도 변화에 따른 Cu(hfac)(VTMS)의 증착속도를 나타낸 것이다. 그림으로부터 200°C 이하의 온도 영역에서는 활성화 에너지가 14.8 kcal/mol 인 표면반응 율속단계이며, 200°C 이상의 온도 영역에서는 활성화 에너지가 2.4 kcal/mol 인 물질전달 율속단계를 확인할 수 있다. 그리고 Fig. 2 는 gas cell 의 온도 변화에 따른 Cu(hfac)(VTMS)의 *in-situ* FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 150°C 부근에서 Cu(hfac)₂가 생성되는 것을 관찰할 수 있으며, 200°C 이상에서 free 한 상태의 hfac 과 CO, CO₂, CH₄, CF₃CF₃ 등의 기체가 생성되는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과로부터 Cu(I) 화합물인 Cu(hfac)(VTMS)의 경우에 다음과 같은 기상 분해반응 메커니즘을 예측할 수 있다.



그리고 Cu(hfac)₂의 경우에는 300°C 이상의 기판온도에서 운반 기체 및 환원제로 H₂를 사용하여 구리 박막을 얻을 수 있었다. 이러한 연구 결과들로부터 전구체들의 기상 분해반응과 박막의 증착속도, 증착된 박막의 특성 사이에는 밀접한 관련이 있다는 것을 알 수 있었다.

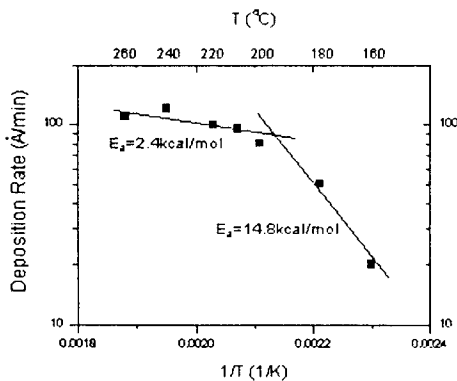


Fig. 1. 기판온도 변화에 따른 Cu(hfac)(VTMS)의 증착속도 변화 (Ar carrier gas 50sccm, P=0.1Torr, T_b=50°C)

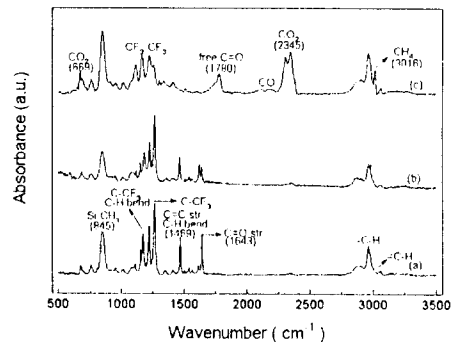


Fig. 2. gas cell 의 온도변화에 따른 Cu(hfac)(VTMS)의 *in-situ* FT-IR 스펙트럼 (P=1.5Torr, T_b=50°C)
(a) 25°C (b) 150°C (c) 250°C