[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 5, No. 6 (1995)

Cu(II) Hexafluoroacetylacetonate 프리커서에 의한 구리 화학증착의 열역학적 평형조성 해석

전치훈 · 김윤태 · 백종태 · 유형준 · 박동원* · 최병진** · 김대룡*

한국전자통신연구소 반도체연구단
*경북대학교 공과대학 금속공학과
**보건전문대학 용접공학과

Thermodynamic Equilibrium Analysis of Copper Chemical Vapor Deposition from Cu(II) Hexafluoroacetylacetonate Precursor

Chi-Hoon Jun, Youn-Tae Kim, Jong-Tae Baek, and Hyung-Joun Yoo
Dong-Won Park*, Byung-Jin Choi**, and Dai-Ryong Kim*

Semiconductor Div., ETRI, P.O.Box 106 Yusong, Taejon, 305-600 KOREA
**Dept. of Metallurgical Eng., Kyungpook National University, Taegu, 702-701 KOREA*
***Dept. of Welding Eng., Health Junior College, Taegu, 702-260 KOREA*

초 록 $Cu(hfac)_2$(Cu(II) hexafluoroacetylacetonate)를 프리커서로 하는 구리 화학증착에 대해 자유에너지 최소화법으로 열역학적 평형조성 계산을 수행하였다. $Cu(hfac)_2$-Ar계의 경우 $Cu(hfac)_2$ 프리커서 자체의 열분해로부터 모든 공정조건에서 증착박막내로의 탄소 혼입이 관찰되었다. $Cu(hfac)_2$-H_2계에서는 $Cu(hfac)_2$-Ar계보다 낮은 온도에서 구리박막이 증착되며, H_2 입력비 및 반응온도의 증가에 따라 응축상의 석출형태는 C(s)+CuF(s)로부터 C(s)+CuF(s)+Cu(s), C(s)+Cu(s), Cu(s), C(s)의 순으로 변화되는 것으로 나타났다.

Abstract Chemical vapor deposition of copper from the $Cu(hfac)_2$, Cu(II) hexafluoroacetylacetonate precursor, has been thermodynamically investigated by the minimization of Gibbs free energy of the system. For the $Cu(hfac)_2$-Ar system, carbon incorporation into the deposited films was observed in all the process conditions, which is presumably inherent from the thermal decomposition of the $Cu(hfac)_2$ precursor. For the $Cu(hfac)_2$-H_2 system, lower temperatures were required than those of the $Cu(hfac)_2$-Ar system for the depositon of the copper films. Furthermore, we identified that the appearances of the condensed phases were sequentially changed from the codeposits of C(s)+CuF(s) to C(s)+CuF(s)+Cu(s), C(s)+Cu(s), Cu(s), and C(s), when the H_2 input ratio and the reaction temperature were increased.

1. 서 론

지금까지 반도체의 내부배선용 재료로는 알루미늄계 합금재료가 가장 널리 사용되어 왔다. 이는 알루미늄계 합금재료가 낮은 저항값, 기판과의 양호한 밀착성, 우수한 내산화성, 그리고 미세패턴 형성이 용이한 특성을 가지고 있기 때문이다. 그러나 반도체소자의 초고집적화에 수반된 배선의 미세화 및 배선길이 증가에 의해 알루미늄 배선은 저항증가에 따른 신호전달지연, 전자이주(electromigration)에 의한 배선파단, 소자구조의 3 차원화에 따른 배선의 단차피복성 저하 등의 문제를 초래하여 더욱 낮은 전기저항과 고신뢰성을 확보할 수 있는 대체재료의 개발이 요망되어 왔다[1].

현재까지 가장 유력시되고 있는 물질은 구리로서 다양한 증착방법에 의해 반도체 배선에의 적용 가능성이 검토되고 있다. 이들중 산화상태가 다른 Cu(I) 또는 Cu(II)의 유기금속화합물 프리커서(precursor)로부터의 열

분해반응, 수소환원반응, 불균등화반응(disproportionation)에 의해 구리를 전면도포(blanket) 또는 선택성장(selective)하는 화학증착법(CVD)은 Van Hemert[2]를 필두로 최근까지 많은 연구가 이루어져 왔다[3].

특히, Cu(hfac)$_2$(copper(II)-bis-hexafluoroacetylacetonate : Cu($O_2C_2CH(CF_3)_2)_2$)를 구리 프리커서로 이용하는 경우는, 운반기체로서 Ar이나 He 또는 H_2를 사용하거나 H_2O, CH_3OH 등을 첨가하여 10^2-10^3 Å/min 범위의 구리박막의 증착율을 얻고 있다. 증착된 구리박막의 전기저항율(resistivity)은 1.7-7 $\mu\Omega$-cm 정도로 bulk 구리의 1.673 $\mu\Omega$-cm(20℃)에 비해 높게 나타나고 있는데, 이 차이는 증착시의 탄소, 산소, 불소의 불순물 혼입과 구리와의 반응에 의한 화합물 형성 때문인 것으로 보고되고 있다[4,5,6].

그런데 지금까지의 화학증착법에 의한 구리박막의 연구는 주로 구리 박막의 물성과 증착방법의 개선 등에 관한 것으로 화학증착시 발생하는 반응기구 및 중간생성물의 규명과 공정 그 자체에 관한 연구는 아직 미미한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 Cu(hfac)$_2$-Ar과 Cu(hfac)$_2$-H_2를 공정가스로 하는 구리 화학증착의 열역학적 평형조성 계산을 자유에너지 최소화법을 이용하여 수행하였다. 즉 반응온도, 시스템 압력 및 반응기체의 입력비율과 같은 공정변수 변화에 따른 Cu-C-H-O-F(-Ar)계 내에 존재가능한 반응 중간생성물의 평형농도와 그 상변화를 관찰하여 증착반응이 열역학적으로 발생할 수 있는 반응조건을 규명함과 아울러 고려하여야 할 주요 반응종들의 특성에 관해 고찰하였다.

2. 열역학적 고찰

2.1 Cu(hfac)$_2$의 화학구조

Fig. 1은 구리 할라이드계 화합물의 수소환원반응에 의한 구리 생성반응의 표준자유에너지변화 ΔG^0_r을 나타내고 있는데, 이로부터 반응의 열역학적 구동력은 CuF_2>CuF>CuCl>CuI의 순서로 커짐을 알 수 있다. 그러나 할라이드계 프리커서들을 사용할 경우 약 400-1200℃의 높은 반응온도가 요구되고 부식성의 반응부생성물이 형성되므로 실제 반도

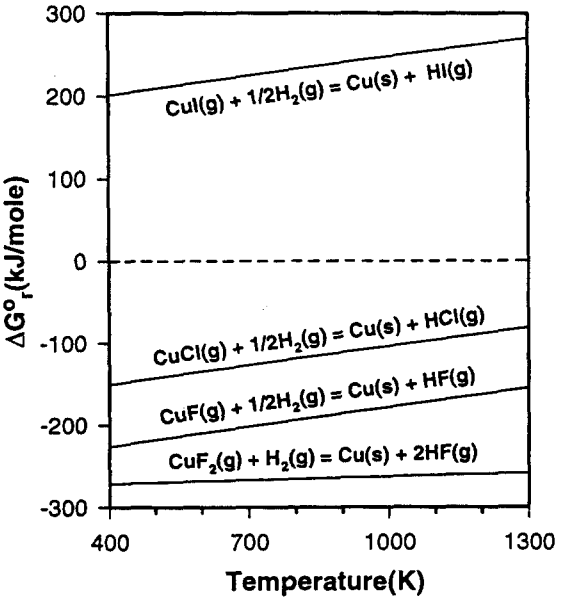


Fig. 1. Variations of the Gibbs free energy changes with temperature for the reductions of copper halides with H_2.

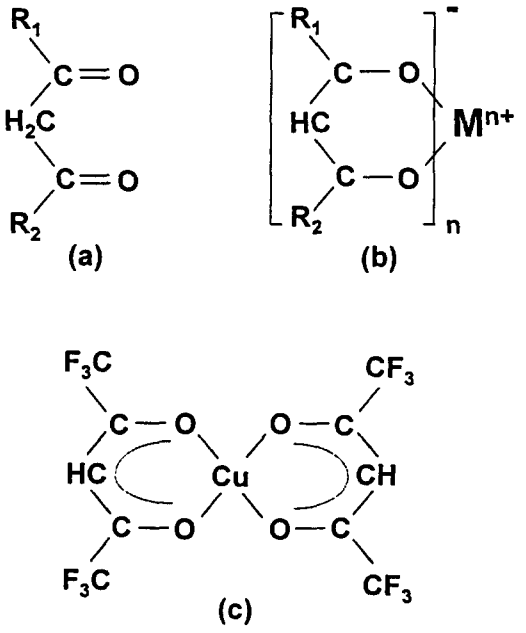


Fig. 2. The chemical structures of β-diketone(a), β-diketonate metal complex(b) and Cu(hfac)$_2$ precursor (c).

체 제조공정에의 적용에는 한계가 있다. 본 연구에서는 이의 해결을 위해 유기금속 화합물로서 열분해가 용이해 증착온도를 400-450 ℃ 정도이하로 낮출 수 있는 Cu(hfac)$_2$(copper(II)-bis-hexafluoroacetylacetonate : Cu($O_2C_2CH(CF_3)_2)_2$)를 구리원으로 사용하는 경우를 모델로 하였다. Cu(hfac)$_2$는 청자색의 결정으로 대기압하에서 용융 및 승화온도가 각각 94-96℃, 180℃이고 100℃에서 약 10 Torr의 비교적 높은 증기압을 가지며 선록색의 Cu(hfac)$_2$ · H_2O 수화물을 탈수함으로써 얻어진다.

Fig. 2는 β-diketone, β-diketonate 금속착체 및 Cu(hfac)$_2$ 프리커서의 구조를 나타내고 있다. (a)의 β-diketone은 2 개의 ketone기가 CH_2를 사이에 둔 형태로 존재하는 유기물로서 여기에서 R_1, R_2는 alkyl기이다. (b)의 β-diketonate 금속착체는 앞의 CH_2의 2 개의 수소원자중 하나가 떨어져 나가 -1 가로 된 β-diketone의 2 개의 산소(2 좌 배위자)가 개입하여 금속이온에 배위결합함으로써 β-diketone이 중심의 금속이온을 취해 에워싼 모양의 큰 분자형태이며 승화성을 가진다[7]. (c)의 Cu(hfac)$_2$는 (b)의 alkyl기인 CH_3의 수소원자들이 전기음성도가 큰 불소(F) 원자들로 치환된 구조로, 불소치환에 의해 금속-산소간의 결합이 약화되어 분해반응이 용이하게 발생될 뿐만 아니라 분자의 휘발성이 커지게 된다.

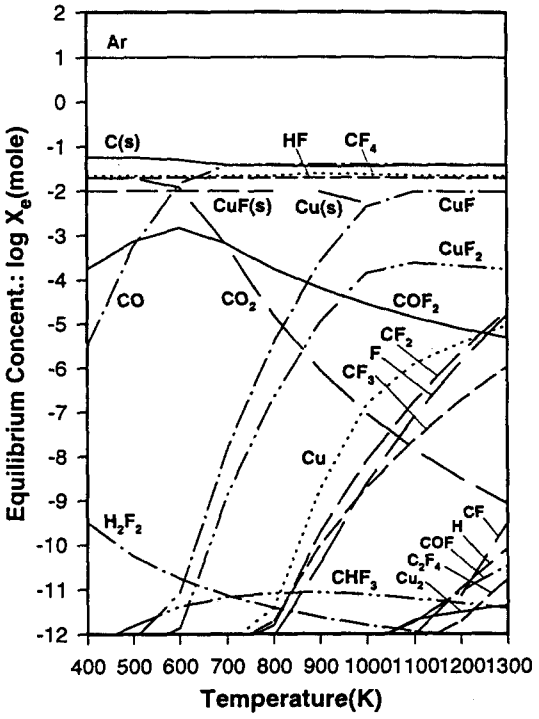
2.2 평형조성 계산

본 연구에서의 열역학적 평형조성 계산을 위하여 White[8]와 Eriksson[9]이 제안한 자유에너지 최소화법(free-energy minimization technique)을 이용하였다. 이는 화학증착반응으로 형성되는 각 화합물의 평형농도를 입력조성과의 물질수지(mass balance)를 유지하면서 자유에너지의 합이 최소가 되는 조건에서 구하는 방법이다. 자유에너지 최소화법을 이용하는 계산 프로그램으로는 SOLGASMIX[10, 11, 12], EKVICALC[13] 등이 있는데, 본 연구에서는 이중 Eriksson과 Besman에 의해 개발된 SOLGASMIX 프로그램의 개정판을 사용하였다. 그리고 고려된 화학종들의 기본적인 열역학값들은 JANAF thermochemical table[14, 15, 16]의 데이타베이스로부터 인용하였고, 고차의 탄수화물 화합물은 Barin의 결과[17]로부터 구하였다.

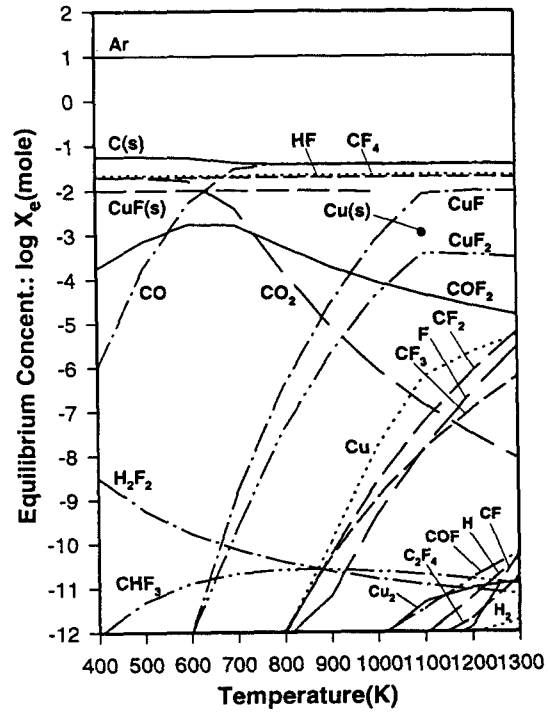
Table 1. List of Chemical Species Considered in the Thermodynamic Calculation.

Elements	Cu, C, H, O, F, Ar
	6 elements
Gaseous species	Ar, C, CF, CF_2, CF_3, CF_4, CF_4O, CH, CHF, CHFO, CHF_3, CH_2, CH_2F_2, CH_2O, CH_2O_2, CH_3, CH_3F, CH_2OH, CH_3O, CH_4, CH_3OH, CO, COF, COF_2, CO_2, C_2, C_2F_2, C_2F_4, C_2F_6, C_2H, C_2HF, C_2H_2, C_2H_3, C_2H_4, C_2H_4O, $C_2H_4O_2$, $C_2H_4O_4$, C_2H_5, C_2H_6, C_2H_5OH, CH_3OCH_3, C_2O, C_3, C_3H_4(propadiene), C_3H_4(propyne), C_3H_6(cyclopropane), C_3H_6(propene), C_3H_6O, C_3H_8, C_3H_7OH, C_3O_2, C_4, C_4H_6, C_4H_8(cyclobutane), C_4H_8(2-methylprop-1-ene), $C_4H_8O_4$, C_4H_{10}, C_5, C_5H_8(cyclopentene), C_5H_8(penta-1,2-diene), C_5H_{10}, C_5H_{12}, Cu, CuF, CuF_2, CuO, Cu_2, F, FO, FO_2, F_2, F_2O, H, HCO, HF, HOF, HO_2, H_2, H_2F_2, H_2O, H_2O_2, H_3F_3, H_4F_4, H_5F_5, H_6F_6, H_7F_7, O, OH, O_2, O_3
	90 species
Condensed species	C(graphite), Cu(s), Cu(l), $CuCO_3$(s), CuF(s), CuF_2(s), CuF_2(l), CuO(s), CuO_2H_2(s), Cu_2O(s),Cu_2O(l)
	11 species
Total	101 chemical species

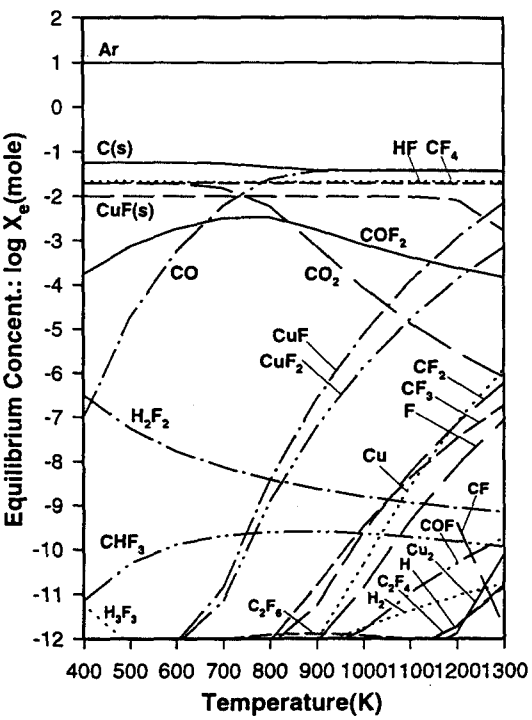
본 연구의 구리 화학증착에 관한 열역학 계산에서는 Cu(hfac)$_2$-Ar, Cu(hfac)$_2$-H_2계를 고려하였는데, 시스템의 입력조성, 온도, 압력을 공정변수로 하여 평형상태에서의 각 화학종들의 평형 몰농도, 분압 및 activity값을 구하였다. Table 1은 본 연구에서 고려한 101 개의 화학종들을 보이고 있다. 여기에서 기판은 응축상과 기체상 모두에 대하여 화학적으로 불활성인 것(inert substrate)으로 가정하여, 계내에 존재가능한 화학종을 Cu, C, H, O, F, Ar의 6 원소를 기본으로 하는 90 개의 기체종과 11 개의 응축상으로 나타낸 것이다. 그런데 Cu(hfac)$_2$에 관한 열역학 데이타가 알려져 있지 않기 때문에 이 물질에 대해서는 Cu(hfac)$_2$(Cu($C_5HF_6O_2$)$_2$) 1 mole에 대하여 Cu(s):C_3O_2:H_2:CF_3=1:2:1:4 mole의 비율인 화학량론적 조성(stoichiometry)으로 입력물질을



(a)



(b)



(c)

Fig. 3. Calculated equilibrium concentrations of chemical species present in the $Cu(hfac)_2$–Ar system as a function of temperature at different total pressures : (a) P_t=0.001 atm, (b) P_t=0.01 atm, (c) P_t=1.0 atm; $[Cu(hfac)_2]$=0.01 mole, $[Ar]/[Cu(hfac)_2]=10^3$.

대체하였다. 또한, 탄수화물의 경우에는 분자의 무게가 커지거나 탄소원자의 결합포화도(degree of saturation)가 증가하면 반응성이 급격히 감소하므로 탄소원자를 6 개 이상 포함하는 탄수화물은 계산에서 제외하였다. 열역학적 평형조성의 계산범위는 시스템 압력을 0.001, 0.01, 1.0 atm으로 고정하고 온도는 400–1300K 범위에서 변화시켰고, 입력조성은 Cu $(hfac)_2$ 0.01 mole에 대해 $[Ar]/[Cu(hfac)_2]$ 및 $[H_2]/[Cu(hfac)_2]$의 입력비가 각각 $1–10^8$ 인 범위에서 수행하였다.

3. 결과 및 논의

3.1 $Cu(hfac)_2$–Ar 시스템

Fig. 3은 반응온도에 따른 Cu-C-H-O-F-Ar 계의 주요 화학종의 평형조성 계산결과를 나타내고 있다. 이때 반응물의 입력조성은 Cu $(hfac)_2$ 0.01 mole에 대해 $[Ar]/[Cu(hfac)_2]$가

10^3이고, 온도는 400−1300K, 반응로 압력은 0.001 atm(0.76 Torr), 0.01 atm(7.6 Torr), 1.0 atm(760 Torr)이다. Fig. 3 (a)의 경우는 반응로 압력이 0.001 atm인 경우인데, 응축상은 800K 이하의 저온영역에서 CuF(s)가, 900-1000K에서는 Cu(s)가, 그리고 전 온도구간에 걸쳐서 C(s)가 나타나고 있다. 또한, 주된 기체종은 CO, CO_2, COF_2, F, HF, Cu, CuF, CuF_2와 운반기체인 Ar 및 CF_2, CF_3, CF_4의 fluorocarbon으로 나타나 Donnelly의 실험결과[18]와도 잘 일치하고 있다. 이외에 소량의 화학종으로 CF, H, H_2F_2, CHF_3, COF, C_2F_4, Cu_2도 존재한다. $Cu(hfac)_2$+Ar을 반응기체로 하였을 때 화학증착의 총괄반응은 다음 식으로 알려져 있다[19].

$$Cu(hfac)_2(g) \rightarrow Cu(s)+2(hfac)(g) \quad (1)$$

위의 반응으로부터 hfac(CF_3-CO-CH=CO-CF_3)의 분해에 의해 CO, CO_2, COF_2, HF 등과 CF, CF_2, CF_3, CF_4의 CF_x(x=1,4) fluorocarbon이 발생되는 것을 유추할 수 있으며, 이들중 CF_4는 기판에 흡착된 hfac의 CF_3 래디컬(radical)로부터 $2CF_3(ads) \rightarrow CF_4(g)+C(ads)+2F(ads)$의 반응에 의해 발생되는 것으로 알려져 있다[18]. 특히 온도에 따른 CO, CO_2, COF_2의 큰 농도변화를 보아 이들이 hfac 분해반응과 직접 관련된 반응부생성물임을 알 수 있다. 또한, hfac의 분해로 생성된 F 함유 반응부생성물과 구리원자의 반응에 의해 CuF, CuF_2의 할라이드 화합물이 생성되는 것도 짐작할 수 있다. 그리고 구리를 포함하는 기체종인 CuF, CuF_2, Cu는 온도가 증가함에 따라 점차 그 평형농도가 증가되고 있으며, 이 변화는 $2CuF(s) \rightarrow CuF_2(g)+Cu(g)$의 반응으로 설명될 수 있다. 그런데 증착막의 화학적 조성을 보면 모든 온도영역에서 탄소성분이 관찰되고 있는데, 이것은 구리 프리커서의 구리-리간드(ligand) 결합에서 리간드 자체의 분해반응에 의해 박막내로의 탄소함량이 증가한 것으로 추정된다. 따라서 C, O, F의 불순물 원자의 박막내로의 혼입과 그 화합물의 형성을 억제하여 구리 증착박막의 저항을 낮추기 위해서는 H_2 등의 환원제를 운반기체로 첨가하는 것이 바람직할 것으로 예상된다.

Fig. 3 (b)(c)는 반응로의 압력을 각각 0.01 atm과 1.0 atm으로 증가시킨 경우의 평형조성 계산결과이다. 응축상의 경우 구리 함유종은 0.01 atm 조건에서는 1000K 이하에서 CuF(s), 1100K에서 Cu(s)가 나타났고, 1.0 atm 조건에서는 Cu(s)가 존재하지 않고 단지 전체 온도구간에서 CuF(s)가 관찰되어 시스템 압력이 증가될수록 CuF(s)의 발생온도영역이 확장됨을 알 수 있다. 그런데 (1)식에서 평형상수 K는 다음 식으로 표현될 수 있다.

$$K=\exp(-\Delta G^0/RT)=P_t^2[X^2_{hfac}/X_{Cu(hfac)2}] \quad (2)$$

여기에서 X는 몰분율, ΔG^0는 반응의 표준자유에너지 변화를 나타낸다.

위의 식에서 알 수 있듯이 K는 온도의 함수로만 표현될 수 있기 때문에 동일 반응온도에서 시스템 압력 P_t가 증가하면 반응입력물에 대한 반응생성물의 비율이 감소하게 된다. 따라서 Cu(s)의 증착 발생온도는 공정압력이 커짐에 따라 고온영역으로 이동될 것으로 예상되며, 이는 앞의 Fig. 3 (b), (c) 경우의 관찰과 잘 일치한다. 압력이 증가함에 따라 기체종의 종류는 H_2, H_3F_3, C_2F_6의 추가외에는 큰 변화가 없고, 주요 기체종의 평형농도는 CF_4, HF, Ar에서는 거의 변화가 없고 CO_2, COF_2, H_2F_2, CHF_3, COF, Cu_2의 화학종에서는 증가되며 나머지 대부분의 화학종은 감소되는 경향을 보인다. 따라서 압력이 증가하면 $n(HF) \rightarrow (HF)_n$ (n=2,3,4…)의 반응이 활발해짐을 알 수 있다. 그리고 두 압력조건 모두에서 Fig. 3 (a)의 경우와 마찬가지로 C(s)가 전체 온도구간에서 관찰되고, 또 온도 증가에 따른 C(s)의 평형농도 변화가 크지 않은 것으로 보아 $Cu(hfac)_2$-Ar계를 이용한 구리 화학증착에서의 증착박막내로의 탄소혼입은 반응로 압력과 온도와는 무관하게 $Cu(hfac)_2$ 프리커서 자체로부터 기인되는 문제임을 알 수 있다. 또한, Fig. 3에서는 $Cu(hfac)_2$-Ar계를 사용한 화학증착 실험에서 보고되고 있는 구리산화물의 존재[20,21]는 나타나지 않아 $Cu(s) \rightarrow Cu_2O(s) \rightarrow CuO(s)$의 구리산화 형태는 발견되지 않는다. 이것은 증착실험에서 사용되는 $Cu(hfac)_2$ 프리커서는 $Cu(hfac)_2 \cdot H_2O$ 수화물로부터 얻어지나, 실제로는 이의 완전한 탈수가 어려울 뿐만 아니라 공정시 반응로내의 습기 등의 존재로 인해 $Cu(hfac)_2 \cdot H_2O(g) \rightarrow CuO(s)+2H(hfac)(g)$의 형태로 반응이 진행되기 때문인 것으로 추정된다.

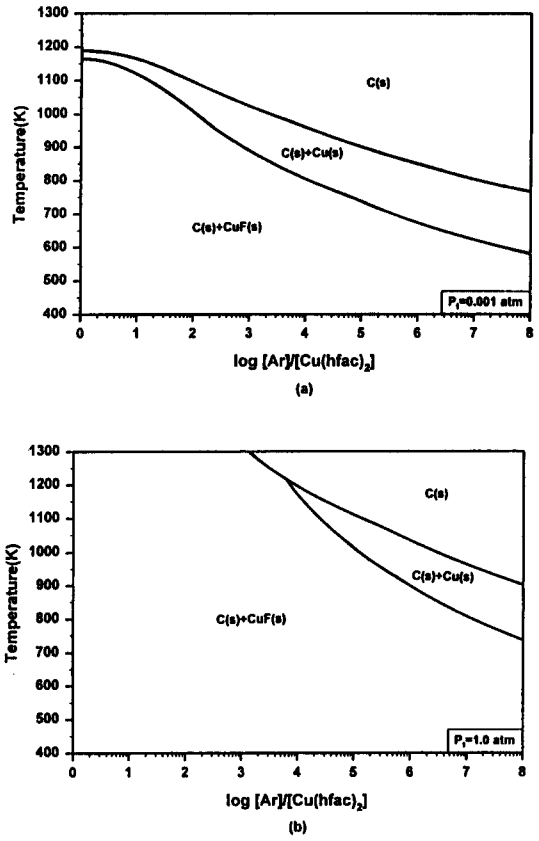


Fig. 4. Calculated CVD phase diagrams for the Cu(hfac)$_2$–Ar system at different total pressures: (a) P_t =0.001 atm, (b) P_t=1.0 atm; [Cu(hfac)$_2$]=0.01 mole.

Fig. 4는 Cu(hfac)$_2$–Ar계의 CVD 상태도(phase diagram)로서 시스템 압력이 0.001 atm 및 1.0 atm일 때 [Ar]/[Cu(hfac)$_2$]의 입력비 1–10^5, 반응온도 400–1300K 범위인 조건에서 구한 결과이다. 두 압력조건 모두에서 C(s), Cu(s), CuF(s)의 응축상이 존재하나 구리만의 단일상으로는 생성되지 않는다. 특히 탄소와 구리의 공존상은 0.001 atm 조건에서 입력비 10^0의 1170K 및 1190K와 입력비 10^8의 590K 및 765K를 연결하는 영역에서 나타나며, 이를 경계로 저온, 낮은 Ar 입력비에서는 탄소와 불화물의 공존상이, 그리고 고온, 높은 Ar 입력비에서는 유리탄소가 석출된다. 그리고 Fig. 4 (b)의 1.0 atm 조건에서는 앞의 탄소와 구리 공존영역은 입력비 6×10^3의 1215K 점과 입력비 10^5의 735 및 905K 점으로 구성되는 공간으로 나타나, 압력이 증가됨에 따라 고온, 고입력비의 증착조건이 요구되어지고 또한 이를 위한 process window도 좁아짐을 알 수 있다.

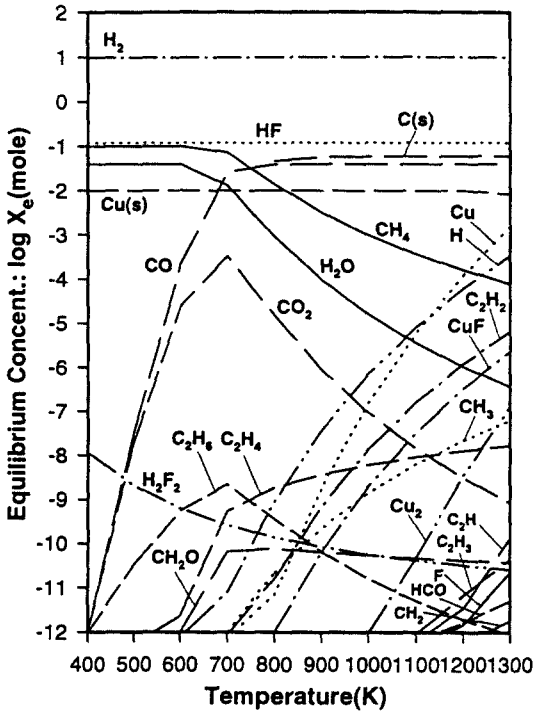
3.2 Cu(hfac)$_2$–H_2 시스템

Fig. 5는 Cu–C–H–O–F계의 반응온도에 따른 주요 화학종의 평형조성 계산결과를 나타내고 있다. 이때 반응물의 입력조성은 Cu(hfac)$_2$ 0.01 mole에 대해 [H_2]/[Cu(hfac)$_2$]가 10^3이며 다른 조건은 Cu(hfac)$_2$–Ar계의 경우와 동일하다. Fig. 5 (a)의 경우 응축상은 계산의 전체 온도구간에서 Cu(s)가, 800K 이상에서는 C(s)가 나타나며 Cu(hfac)$_2$–Ar계의 경우에서 관찰되었던 CuF(s)는 나타나지 않는다. 또한, CO, CO_2, H_2O, H, HF, CH_3, CH_4, C_2H_2, C_2H_4, Cu, Cu_2, CuF와 운반기체인 H_2가 주된 기체종으로 나타났고, HCO, CH_2O, C_2H, C_2H_3, C_2H_6, F, H_2F_2가 소량의 화학종으로 존재하였다. 앞의 Fig. 3의 경우와 비교하여 특기할 만한 점은 F를 함유하는 fluorocarbon 등의 화학종의 수가 H_2의 환원반응으로 현저하게 감소된 것이다. Cu(hfac)$_2$+H_2를 반응기체로 하였을 때의 총괄적인 화학증착반응은 다음 식으로 알려져 있다[22].

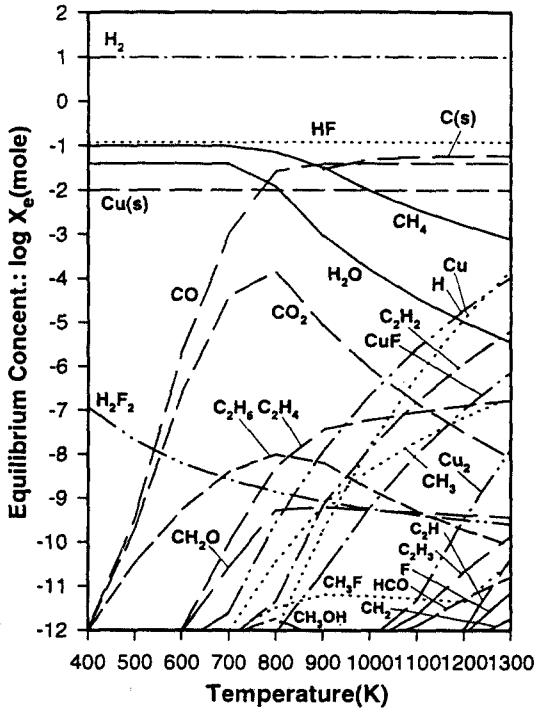
$$Cu(hfac)_2(g)+H_2(g)\rightarrow Cu(s)+2H(hfac)(g) \quad (3)$$

여기에서 H(hfac)는 hexafluoropentanedione ($CF_3COCH_2COCF_3$)를 나타낸다.

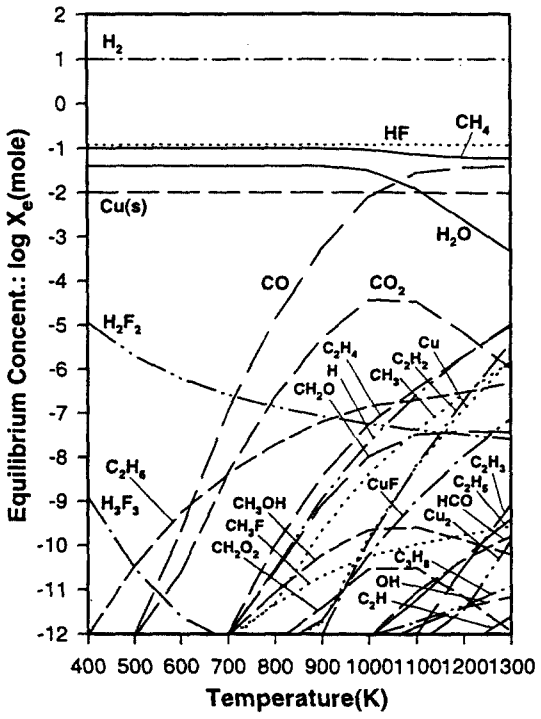
Steger에 의한 구리시편에 흡착된 H(hfac)의 온도에 따른 cracking pattern의 연구결과[23]를 보면, CO, CO_2, HF, H_2O, CuF, CuF_2, C(s) 등이 관찰되어 Fig. 5의 주요 화학종과 부합됨을 알 수 있다. 그리고 Fig. 5를 Fig. 3과 비교할 때 전체 온도구간에서 Cu(s)가 나타나고 HF의 평형농도가 더 크게 관찰된다. 이는 H_2를 운반기체로 사용하면 구리 할라이드 화합물이 $2CuF+H_2\rightarrow 2Cu+2HF$ 반응 및 $CuF_2+H_2\rightarrow Cu+2HF$의 반응에 의해 Cu의 화학종으로 전환되며 반응부산물로서 HF가 생성되기 때문이다. 그리고 온도에 따른 CO, CO_2, H_2O의 변화는 $CO_2+H_2\leftrightarrow H_2O+CO$의 반응과도 관련있을 것으로 예상된다. 또한, 기체종으로 나타나는 hydrocarbon 화합물의 발생에는 CH_4가 중요한 역할을 하리라 판단되며, 이는 Cu(hfac)$_2$–H_2계의 환원분위기가 Cu(hfac)$_2$–Ar계



(a)



(b)



(c)

Fig. 5. Calculated equilibrium concentrations of chemical species present in the $Cu(hfac)_2$-H_2 system as a function of temperature at different total pressures: (a) P_t=0.001 atm, (b) P_t=0.01 atm, (c) P_t=1.0 atm; $[Cu(hfac)_2]$=0.01 mole, $[H_2]/[Cu(hfac)_2]=10^3$.

의 CF_4 대신에 CH_4가 주된 화학종으로 나타나게 하는 원인이 됨을 짐작할 수 있다. Roscoe[24]에 의하면 CH_4의 열분해 경우 다음의 단계에 의해 중간생성물이 생성되며 이중 CH_3는 아래의 반응을 위한 가장 중요한 래디컬로 알려져 있다.

$$\underline{CH_4} \rightarrow \underline{CH_3} + H \quad (4)$$

$$H + CH_4 \rightarrow \underline{CH_3} + H_2 \quad (5)$$

$$2CH_3 \rightarrow \underline{C_2H_6} \quad (6)$$

$$CH_3 + C_2H_6 \rightarrow CH_4 + \underline{C_2H_5} \quad (7)$$

$$C_2H_5 \rightarrow \underline{C_2H_4} + H \quad (8)$$

$$CH_3 + C_2H_4 \rightarrow CH_4 + \underline{C_2H_3} \quad (9)$$

$$C_2H_3 \rightarrow \underline{C_2H_2} + H \quad (10)$$

한편, 온도가 증가함에 따른 Cu(s)의 평형농도는 거의 변화가 없는 것으로 관찰되어 일반적인 화학증착 실험에서와 같은 증착율의 온도의존성은 나타나지 않는다. 이것은 본 연구에서는 순수한 열역학적 평형상태를 가정하였지만, 실제의 화학증착 공정에서는 물질전

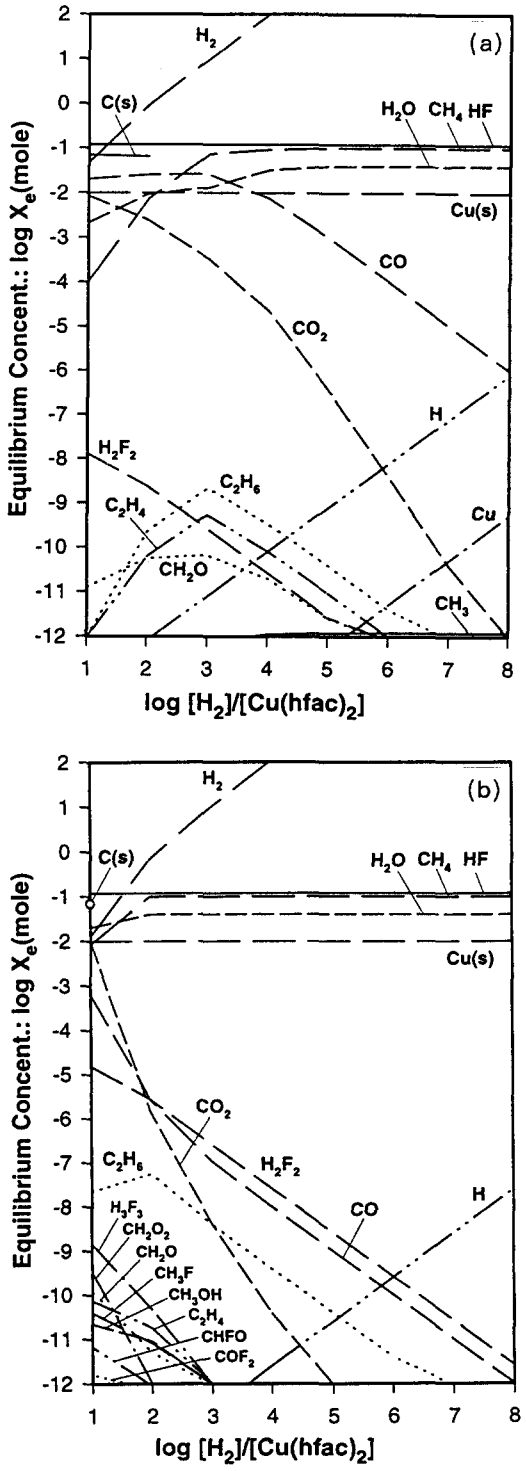


Fig. 6. Calculated equilibrium concentrations of chemical species present in the $Cu(hfac)_2$–H_2 system as a function of input mole ratio at different total pressures: (a) P_t=0.001 atm, (b) P_t=1.0 atm; $[Cu(hfac)_2]$ =0.01 mole, T=700K.

달(mass transfer) 및 반응속도론(chemical kinetics)적인 제약으로 비평형적인 조건에서 증착이 발생할 수 있기 때문이다.

Fig. 5 (b)(c)는 시스템 압력을 각각 0.01 atm, 1.0 atm으로 증가시킨 경우의 평형조성 계산 결과이다. 응축상의 경우 구리 함유종은 두 조건 모두 0.001 atm의 경우와 같이 전체 온도범위에 걸쳐 Cu(s)가 나타나며, C(s)는 압력이 증가됨에 따라 생성온도가 높아져 1.0 atm의 경우에는 나타나지 않는데, 이는 (2)식에서와 같이 반응입력물에 대한 반응생성물의 비율이 감소하기 때문이다. 따라서 $Cu(hfac)_2$–H_2계를 사용하는 구리 화학증착에서는 C(s)의 생성억제 및 고온으로 인한 기판 손상 방지를 위해 적절한 공정온도 및 반응로 압력의 선정이 중요함을 알 수 있다. 압력이 증가함에 따라 소량의 OH, CH_2O_2, CH_3OH, CH_3F, C_2H_5, C_3H_8, H_3F_3의 기체종이 추가되며, 주요 기체종의 평형농도는 H_2, HF에서는 일정하게 유지되고 CO_2, H_2O, HCO, CH_2O, H_2F_2, CH_3, CH_4, C_2H_3, C_2H_4, C_2H_6의 화학종에서는 증가되며 나머지 기체종들은 감소되는 경향을 보인다. 이것은 압력증가에 따라 CH_4의 농도가 커져 (4)–(10)식에 따라 hydrocarbon이 생성되고 이중 반응성이 큰 CH_3 래디컬이 F 함유종 및 H_2O 등과 결합하여 다수의 화합물들을 형성하기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 6은 반응온도 700K에서 $[H_2]/[Cu(hfac)_2]$의 입력비를 변화시킨 경우의 Cu-C-H-O-F계의 열역학적 평형조성 계산결과를 나타낸 것이다. Fig. 6 (a)에서 증착박막은 입력비 약 10^3 이하에서는 Cu(s)+C(s)의 형태로 석출되며, H_2 입력을 더욱 증가시키면 순수한 Cu(s)로 나타남을 알 수 있다. 따라서 C(s)의 증착박막내 혼입에 따른 영향을 배제하기 위해서는 약 10^3 이상의 입력비가 필요함을 알 수 있다. 같은 조건에서 시스템 압력만을 1.0 atm으로 증가시킨 Fig. 6 (b)의 경우에는 낮은 입력비에서 C(s)가 생성되어, 동일 반응온도와 입력비 조건에서 C(s)의 석출을 억제하기 위해서는 반응로 압력을 높이는 것이 효과적인 것으로 판명된다. 그런데 두 경우 모두 H_2 입력비가 증가하여도 Cu(s)의 평형농도가 약 0.01 mole로 일정하게 유지되는 것으로 보아 700K에서 구리의 열역학적 수율

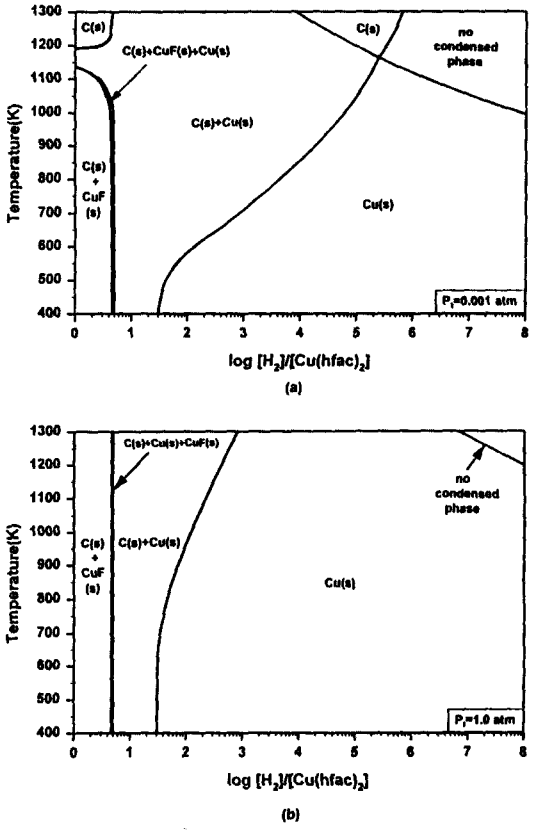


Fig. 7. Calculated CVD phase diagrams for the Cu(hfac)$_2$-H$_2$ system at different total pressures: (a) P_t=0.001 atm, (b) P_t=1.0 atm; [Cu(hfac)$_2$]=0.01 mole.

이 100%에 근접하는 것으로 추측된다.

Fig. 7은 입력물질의 입력비 [H$_2$]/[Cu(hfac)$_2$]가 1-10^{8}이고 반응온도가 400-1300K 범위일 때 시스템 압력이 0.001 atm 및 1.0 atm인 조건에서 구한 Cu(hfac)$_2$-H$_2$계의 CVD 상태도를 보이고 있다. 반응로 압력이 0.001 atm일 때 Cu(hfac)$_2$-H$_2$계의 구리 화학증착에서 응축상으로 나타나는 것은 C(s), Cu(s), CuF(s)의 3 가지이며, H$_2$ 입력비와 반응온도의 증가에 따라 그 증착형태는 C(s)+CuF(s) →C(s)+CuF(s)+Cu(s)→C(s)+Cu(s)→Cu(s)→C(s)로 변화됨을 알 수 있다. 이것은 H$_2$ 입력비가 5 이하인 경우는 앞의 Cu(hfac)$_2$-Ar계와 마찬가지로 프리커서 자체의 분해반응으로 인해 응축상으로 유리 탄소 및 불화물이 나타나며, 입력비가 그 이상인 경우에는 H$_2$의 환원반응에 의해 C 및 F 화합물이 점차적으로 소멸되기 때문으로 추측된다. 특히, 입력비가 30 이상이고 온도가 400-1160K 범위일 때는 Cu(s)가 단일상으로 생성되며, 1160K 이상의 온도로서 입력비가 9×10^3-6×10^5 경우는 고온에서의 hydrocarbon의 활발한 열분해에 의해 탄소만이 응축상으로 나타나게 된다. Fig. 7 (b)는 반응로 압력을 1.0 atm으로 증가시킨 경우이다. 여기에서는 Fig. 7 (a)의 2 개의 C(s) 영역이 H$_2$의 저입력비 및 고입력비 조건에서 각각 C(s)+CuF(s) 및 Cu(s) 단일상으로 변화되며, C(s)+Cu(s) 이상 영역은 축소된다. 따라서 Cu(hfac)$_2$-H$_2$계에서는 반응로 압력이 증가됨에 따라 Cu(s) 단일상을 증착시킬 수 있는 process window가 확장됨을 알 수 있다. 그리고 구리 화학증착을 실제 반도체 금속배선의 후공정(back end of the line processes)에 적용하기 위해서는 약 723K(450℃) 정도이하의 낮은 증착온도가 요구되는데[25], 이때 구리박막만을 단일상으로 증착하기 위한 H$_2$의 입력비는 위의 CVD 상태도로부터 0.001 atm에서는 400K-723K 범위에 걸쳐 30-1500 이상, 그리고 1.0 atm 조건인 경우는 동일 온도구간에서 30-35 이상이 요구되어진다.

4. 결 론

구리 화학증착시 원료기체로 사용되는 Cu(hfac)$_2$-Ar과 Cu(hfac)$_2$-H$_2$ 시스템에 대해 자유에너지 최소화법으로 열역학적 평형조성 계산을 수행하여 공정조건에 따른 반응 중간생성물의 평형농도와 그 상변화를 고찰하였다.

Cu(hfac)$_2$-Ar계에서 반응에 참여하는 주요 기체종은 CO, COF_2, CO_2, HF, CF_4, CuF, CuF_2이며, Ar 입력비와 반응온도의 증가에 따라 그 증착형태는 C(s)+CuF(s)→C(s)+Cu(s)→C(s)로 변화되어 증착박막내로의 탄소 혼입은 반응로 압력과 온도와는 무관한 프리커서 자체의 분해반응으로부터 기인되는 문제임을 알 수 있었다.

Cu(hfac)$_2$-H$_2$계는 Cu(hfac)$_2$-Ar계보다 낮은 온도에서 구리증착이 가능할 것으로 예견되며, 반응에 참여하는 주요 기체종은 CO, CO_2, CH_4, H_2O, HF, H, H_2, Cu이며, 특히 소량의 hydrocarbon 화합물들의 발생에는 CH_4가 중요한 역할을 하는 것으로 나타났다. 그리고 동일 반응온도와 H$_2$ 입력비 조건에서 탄소의

석출을 억제하기 위해서는 반응로 압력을 높이는 것이 효과적인 것으로 판명되었다. 또한, H_2 입력비와 반응온도의 증가에 따라 박막의 증착형태는 C(s)+CuF(s)→C(s)+CuF(s)+Cu(s)→C(s)+Cu(s)→Cu(s)→C(s)로 변화되었다.

참 고 문 헌

1. L. S. White, R. O. C. Blumenthal, and H. McAdams, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., VLSI VI, 3(1991).
2. R. L. Van Hemert, L. B. Spendlove, and R. E. Sievers, J. Electrochem. Soc., 112(11), 1123(1965).
3. A. E. Kaloyeros and M. A. Fury, MRS Bulletin, XVIII(6), 22(1993).
4. D. Temple and A. Reisman, J. Electrochem. Soc., 136(11), 3525(1989).
5. A. E. Kaloyeros, A. Feng, J. Garhart, K. C. Brooks, S. K. Ghosh, A. N. Saxena, and F. Luehrs, J. Electronic Materials, 19(3), 271(1990).
6. Y. Arita, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., VLSI V, 335(1990).
7. 平井敏雄, 山根久典, 應用物理, 59(2), 134 (1990).
8. W. B. White, S. M. Johnson, and G. B. Dantzing, J. Chem. Phys., 28(5), 751 (1958).
9. G. Eriksson, Acta Chem. Scand., 25, 2651 (1971).
10. G. Eriksson, Chemica Scripta, 8(3), 100 (1975).
11. T. M. Besmann, ORNL/TM-5775(1977).
12. J. A. Peters, Tech. Report, No. TR88-008, Pennsylvania State Univ., Appl. Res. Lab. (1988).
13. B. Nolang, Thesis, Acta Univ. Ups. (Fac. Sci.), 691(1983).
14. D. R. Stull and H. Prophet, JANAF Thermochemical Tables, 2nd ed., Natl. Bur. Std. (US) Ref. Data, Ser. 37(1971).
15. M. W. Chase, J. L. Churnutt, A. T. Hu, H. Prophet, A. N. Syverud, and L. C. Walker, JANAF Thermochemical Tables, 1974 Suppl., J. Phys. Chem. Ref. Data, 3, 311 (1974).
16. M. W. Chase, J. L. Churnutt, J. R. Downey, R. A. McDonald, A. N. Syverud, and E. A. Valenzuela, JANAF Thermochemical Tables, 1982 Suppl., J. Phys. Chem. Ref. Data, 11, 695(1982).
17. I. Barin, F. Sauert, E. Schultze-Rhonhof, and S. S. Wang, Thermochemical Data of Pure Substances, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weindheim, FRG(1989).
18. V. M. Donnelly and M. E. Gross, J. Vac. Sci. Technol., A11(1), Jan/Feb, 66(1993).
19. G. L. Griffin, W. G. Lai, A. W. Maverick, R. Kumar, and P. K. Ajmera, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. on Advanced Metallization for ULSI Applications, V-7, 367 (1992).
20. N. Arita and Y. Arita, Proc. 103 Symp. on VLSI Tech., 103, Kyoto, Japan, (1989).
21. D. N. Armitage, N. I. Dunhill, R. H. West, and J. O. Williams, J. Crystal Growth, 108, 683(1991).
22. W. G. Lai, Y. Xie, and G. L. Griffin, J. Electrochem. Soc., 138(11), 3499(1991).
23. R. Steger, L. Cadwell, and R. Masel, AIChE Proc. Synthesis & Processing of Electronic Materials, Nov. 14-16, San Francisco, 142(1994).
24. J. M. Roscoe and M. J. Thomson, Int. J. Chem. Kinetics, 17, 967(1985).
25. P. Singer, Semiconductor International, Feb., 55(1995).