

전처리가 TiN 기판위의 Cu막의 특성에 미치는 효과

권영재 · 이종무

인하대학교 금속공학과

The Effects of Various Pretreatments on Cu Films Deposited on the TiN Substrate

Youngjae Kwon and Chongmu Lee

Department of Metallurgical Engineering, Inha University

초 록 TiN 기판상에 CVD와 무전해 도금을 이용하여 구리막을 성장시킬 때 여러가지 전처리에 따른 증착 양상의 변화에 관하여 조사하였다. Cu(hfac)₂를 선재(precursor)로 사용하여 CVD 증착을 실시할 때 각 전처리에 따른 TiN상의 구리막의 덮힘성(coverage)향상은 Pd-HF 활성화 처리(HF dip)RF remote plasma의 순이었다. 특히 Pd-HF 활성화 처리를 해줄 경우 거의 완전한 연속막을 얻을 수 있었으며 scotch tape peel test 결과 매우 양호한 부착특성을 보였으나, 이에 비해 전처리를 해주지 않은 경우에는 오랜 시간이 경과되어도 연속막으로 성장하지 못하고 섬모양의 큰 결정립을 이룰 뿐이었다. 이러한 차이는 Pd-HF 활성화 처리에 의해 표면에 미세하게 형성된 Pd층이 구리의 핵생성과 부착특성을 크게 향상시켰기 때문인 것으로 사료되며 이러한 효과는 무전해 도금의 경우에도 마찬가지였다. 그리고 기판과 증착온도에 따른 선택성을 보면 350°C이하에서는 Pd-HF 활성화 처리에 의해서 SiO₂에 대하여 TiN으로의 선택성을 가지나 그 이상의 온도에서는 선택성이 상실되었다.

Abstract The morphological changes of Cu films deposited on TiN by CVD and electroless plating were investigated for various pretreatments. In the CVD process with various pretreatments, the coverage of TiN substrate by Cu deposit from Cu(hfac)₂ has been found to be in the order of Pd-HF activation >>HF dip>>rf plasma treatment. Especially, with Pd-HF activation pretreatment, it was possible to obtain completely continuous film with good adhesion property, while the Cu deposit without any pretreatment grew in an island growth mode even after a long time of deposition. The Pd-HF activation pretreatment forms very small Pd nuclei on TiN substrate, which enhance the nucleation and adhesion properties of Cu deposit significantly. The enhancing effect of the Pd-HF activation pretreatments on nucleation and adhesion was also observed in electroless-plating. Therefore high selectivity of Cu deposition on TiN to SiO₂ can be achieved by Pd-HF activation pretreatments, but it is not achieved at the deposition temperature above 350°C.

1. 서 론

구리는 Al에 비해 비저항과 장기신뢰성 면에서 더욱 우수한 장점을 갖고 있으므로 가까운 장래에 Al을 대신하여 상부배선 재료로서 사용될 가능성이 높아 많은 관심을 모으고 있다. 그러나 구리는 실용화에 앞서 반드시 해결해야 할 몇 가지 문제점들을 갖고 있는데, 그중 하나는 구리 원자들이 SiO₂ 막을 통하여 쉽게 확산하여 하부의 Si기판내로 이동함으로써 소자의 전기적 특성을 떨어뜨리는 문제이

다¹⁾. 막과 기판 사이에 확산방지막을 도입함으로써 이러한 단점을 해결하고자 하는 노력들이 많이 시도되고 있는데, 내화금속(Ti, Zr, Nb, Ta, Cr, W)이나 이들의 질화물(TaN, TiN, WN 등...)이 그 후보재료로 유망하다²⁾. 특히 TiN은 Al metallization을 사용하는 기존의 VLSI에서 사용되고 있는 재료이므로 구리의 확산방지막 재료로도 많은 연구가 이루어지고 있다^{3, 4)}. 그러나 선재(precursor)의 종류나 공정조건등에 따라서 TiN상으로의 도포특성에 많은 차이를 나타냄으로써 현재 연구자

들 간에 의견이 서로 엇갈리고 있는 실정이다.

그밖에 구리의 metallization에서 반드시 해결해야 할 또 다른 과제로 배선 패턴성의 문제가 있다. 이것은 구리가 기존의 플라즈마 에칭을 거의 받지 않기 때문으로 여러 가지 경로로 그 해결책이 모색되고 있는데, 그중 구리를 일부 영역에만 선택적으로 성장시켜 줌으로써 배선패턴을 형성해 주는 선택적 증착 방법이 특히 많은 관심을 끌고 있다^{5, 6)}. 그러나 이러한 선택성의 결정 조건 역시 아직 확실히 밝혀지지 않고 있는 실정이다.

특히 Cu(hfac)₂ 선재를 사용하여 TiN상에 CVD-Cu막을 증착하려 할 때, 아무런 전처리를 행하지 않고 바로 구리막을 증착하면, 장시간 증착해도 고립된 cluster들만 성장하고, 하나의 연속된 막이 잘 얻어지지 않는다. 또한 SiO₂상에는 구리막이 성장되지 않고 TiN상에서만 구리막이 성장되는 선택성이 좋아야 플라즈마 에칭 공정단계를 거치지 않고 CVD 공정만으로도 구리 배선의 patterning이 가능해지는데, 전처리를 행하지 않고 바로 구리막을 증착하면, 일반적으로 선택성이 매우 불량하다.

이에 본 연구에서는 Cu(hfac)₂와 H₂를 사용하여 TiN 상에 구리막을 성장시킬 때 여러가지 전처리에 따른 증착양상의 변화에 관하여 조사함으로써 선택성이 우수하며, 또한 연속된 구리막을 얻을 수 있는 전처리 조건과 최적 CVD공정조건을 결정하였다. 아울러 무전해 구리 도금에 대해서도 같은 조사를 병행하여 실시하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용한 시편의 제작과정은 앞서의 논문⁷⁾에서 기술한 것과 본질적으로 동일하다. 다만 선택성을 조사하기 위하여 TiN의 증착에 앞서 5000 Å의 SiO₂를 성장시킨 후 같은 방법으로 그 위에 TiN을 증착하고 RIE (reactive ion etching)에칭을 함으로써 폭 0.5 μm의 metal I 시편을 준비하였다. 각 시편들에 대한 전처리는 Pd-HF 활성화 처리, 20 : 1 HF dip, 그리고 rf remote plasma 처리로 나누어서 실시하였다. 활성화 처리 용액의 조성은 앞서의 논문¹⁾에 제시하였으며 plasma 처리시의 출력은 50W로 고정하였다.

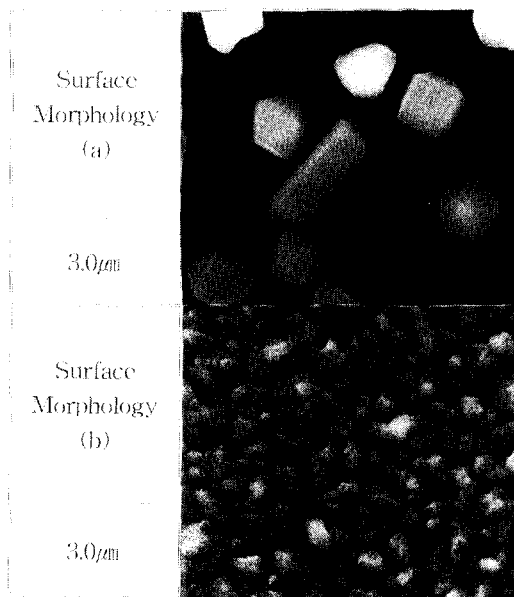


Fig. 1. The surface morphology of CVD-Cu films with various pretreatments. (deposition time : 30min) (a) no pretreatment (b) Pb-HF pretreatment.

각기 CVD와 무전해 도금을 이용하여 구리막을 성장시킨 후 XRD, ESCA, SEM등을 이용하여 구리막과 기판으로 사용한 TiN의 구성상(phase)과 원소, 표면 morphology, 선택적 증착성등을 조사하였다. 그리고 scotch tape peel test를 통하여 부착강도에 대한 정성적인 평가도 아울러 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig 1은 전처리의 실시 여부에 따른 CVD 구리막의 성장양상의 차이를 보여주는 SEM 사진들이다. Fig 1의 (a)는 아무런 전처리를 하지 않은 경우로, 30분간 성장시켜 주었을 때 구리의 결정립들이 연속막을 형성하지 못하고 지름이 1~3 μm에 이르는 비교적 큰 결정상을 이루고 있는 것을 확인할 수 있다. 증착시간을 더 늘려 주어도 그 크기와 결정립의 개수만이 더 늘어날 뿐 기본적인 양상에는 변화가 없다. 반면에 HF가 첨가된 Pd 활성화 처리를 한 다음 구리막을 CVD법으로 증착한 경우가 Fig 1의 (b)로 0.5 μm 내외의 크기를 갖는 결정립들이 막 전반에 걸쳐 고르게 분포하여 연속막을 이루고 있는 것을 볼 수 있다.

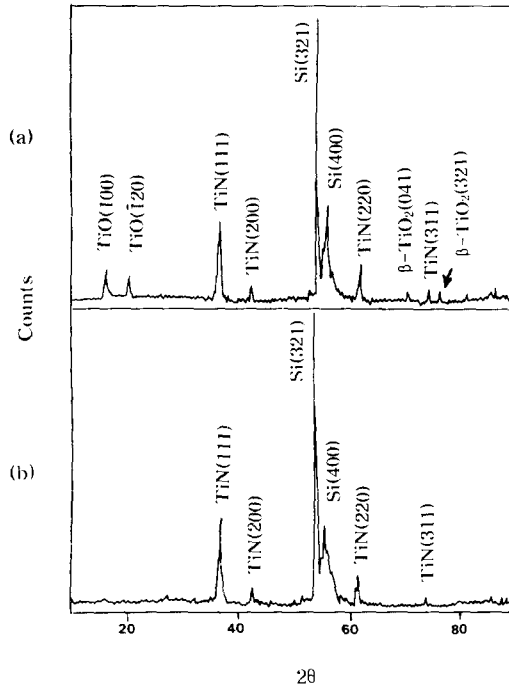


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the TiN substrate. (a) no pretreatment (b) 20 : 1 HF dip.

이러한 차이의 원인으로 우선 TiN 표면의 상태를 고려해 볼 수 있다. 특히 Arita 등⁸⁾은, Cu(hfac)₂에 의한 CVD 구리막의 증착 반응에서 표면의 전자들이 선재의 분해반응에 핵심역할을 하는 것으로 보고한 바 있다. 이 보고에서의 반응기구에 의하면 표면에 존재하는 산화물들은 전자들의 이러한 움직임을 방해할 것으로 보이며, 이러한 결과는 수증기를 첨가하지 않았을 경우 초기에 산화막상에 구리의 핵생성이 어려웠다는 Kim⁹⁾ 등의 보고와도 일치하는 바이다. 여기서 수증기는 선재를 수화(hydration)시킴으로써 해서 구리원자와 주위 리간드(ligand)간의 분해를 보다 용이하게 해주는 역할을 한다⁸⁾. Fig. 2와 3의 XRD와 XPS 자료들은 TiN 표면에 부분적으로 존재하는 산화물과 산소의 존재를 보여주고 있으며, Fig. 2의 (b)를 보면 이러한 전처리에 의해 산화물의 피크가 사라진 것을 볼 수 있다. 그리고 본 실험에서 사용한 TiN 시편상에 존재하는 산소들은 TiN의 확산방지능을 강화시키기 위하여 막의 생성후에 실시하는 N₂분위기에서의 충전처리(stuffing process)중에 개재

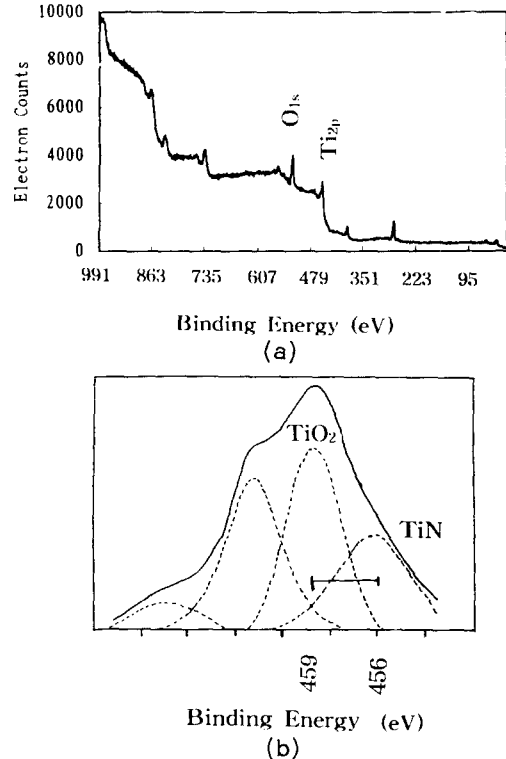


Fig. 3. XPS peak analysis for no pretreatment TiN substrate. (a) survey scan (b) narrow scan for Ti

된 것으로 보인다.

그러나 이러한 산화물의 제거 작용만으로는 Fig 1에서 볼 수 있는 것과 같은 구리의 도포성(coverage)의 두드러진 향상을 모두 설명할 수는 없을 것 같다. Fig 4는 전처리로 각기 rf remote plasma 처리와 20 : 1 HF dip, Pd-HF 활성화 처리를 실시하였을 때 전처리 공정시간에 따른 TiN상의 구리의 도포성의 변화를 보여 주고 있다. 전처리 시간이 길어질수록 전반적으로 도포의 정도가 증가하는 경향을 보이고 있으며, 서로간의 도포성의 차이는 Pd-HF 활성화 처리 >> HF dip > RF remote plasma의 순이었다. 그림에서 보면 특히 Pd-HF 활성화처리의 효과가 매우 큰 것을 볼 수 있다.

구리막의 부착특성을 향상시키는 방법으로 앞에서도 언급한 바와 같이 HF나 plasma 조사에 의해서 표면을 깨끗이 해주거나 요철을 만들어 주어 기계적으로 부착특성을 제고시켜주는 방법 외에도 여러가지가 있는데, 그 중에는 계면에서의 상호 확산 및 반응을 이용하는 방법이 있다. Fig 5는 Cu-Ti-N의 삼원계

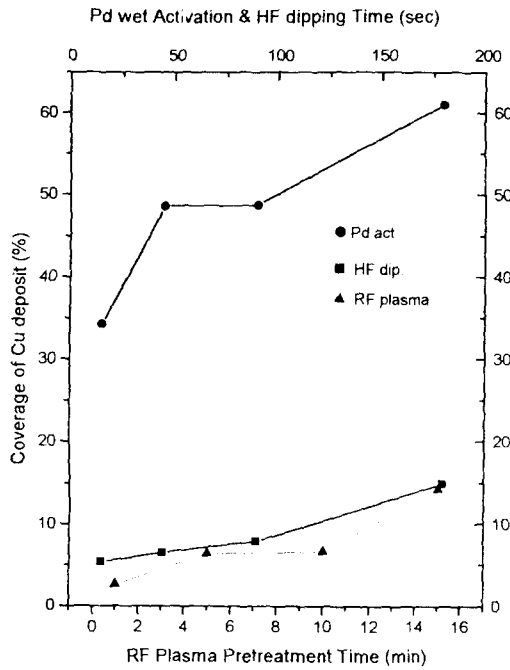


Fig. 4 The relative coverage of Cu on TiN for various pretreatments.

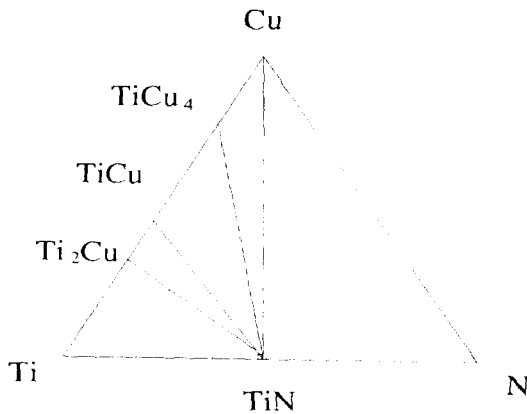


Fig. 5. Ternary phase diagram for Cu-TiN system (Temp. range : 700~1000°C)

상태도의 등온단면도를 보여주고 있는데³⁾, 그림에서 두 상간에 존재하는 선을 공액선 (tie line)이라고 하며, 공액선이 존재하는 것은 두상이 그 온도에서 열역학적으로 평형상태에 있음을 의미하는 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이, 구리와 TiN사이에는 공액선이 존재하므로 구리와 TiN은 서로 반응하여 새로운 상을 생성하지 않음을 알 수 있다. 따라서

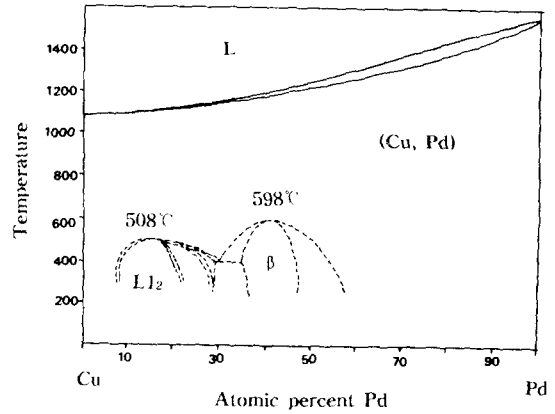


Fig. 6. Binary phase diagram for Cu-Pd system



Fig. 7. The surface morphology of TiN substrate with Pd-HF activation pretreatment. (pretreat. time : 3min)

이러한 점에서 CVD로 순수한 TiN위에 구리를 증착할 때 안정한 구리막의 생성과 성장이 어려운 것으로 생각할 수 있다. 이에 반해, Fig 6은 구리와 Pd간의 상태도¹⁰⁾로서 이를 보면 350°C에서 Pd은 구리에 대해 12%의 용해도를 가지며 그 이상에서는 Cu₃Pd 상을 형성함을 알 수 있다. 따라서 TiN보다는 Pd상에서 구리막이 좀 더 안정하게 핵생성되고, 성장하는 것으로 생각된다.

그리고 TiN상의 구리막의 부착특성을 평가하기 위하여 scotch tape peel test를 실시하였다. 이 방법은 부착특성을 비록 정성적으로밖에 평가할 수 없지만 가장 간단하게 실시할 수 있기 때문에 부착특성의 기초 자료 평가에 비교적 널리 사용되고 있다. 5분간 Pd-HF 활성화 전처리를 거친 후 각각 500nm와 1μm로 성장시킨 CVD와 무전해 구리막에 대하여 peel test를 실시한 결과 두 경우 모두 막이

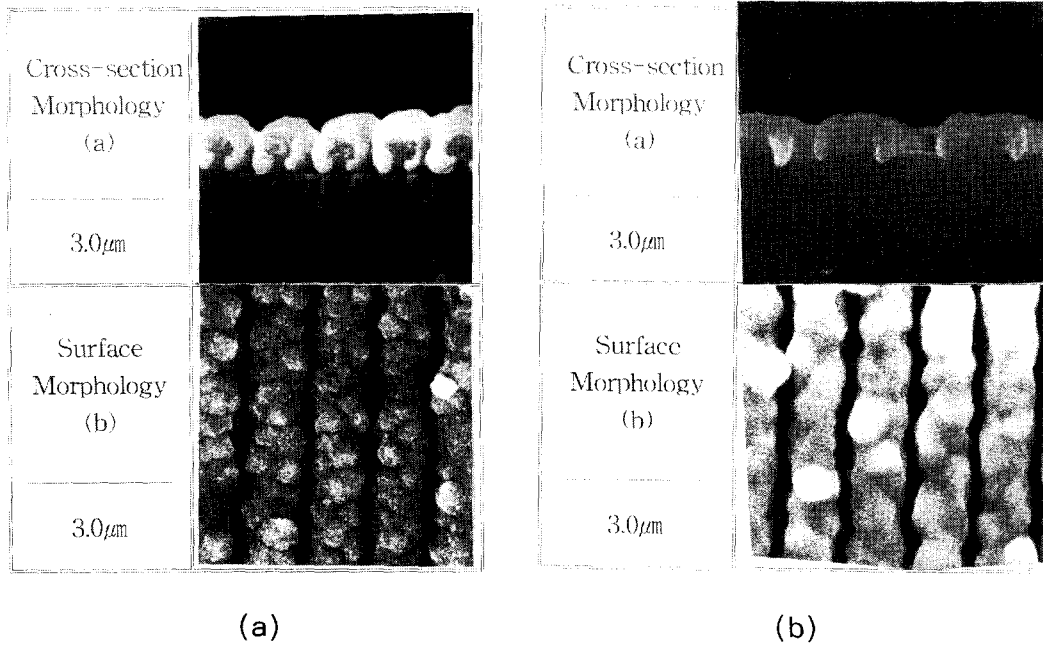


Fig. 8. Selective Cu deposition by CVD and electroless-plating.
(a) electroless-plating (b) CVD deposition, (line width : 0.5 μm)

떨어져 나간 흔적인 발견할 수 없었다.

Fig 7은 Pd-HF 활성화 처리에 의하여 TiN 상에 형성된 Pd의 미세한 핵을 보여 주고 있다. 핵들의 크기는 100~300 Å 정도였으며 비교적 전면적에 걸쳐 고르게 생성되었다. 이런 Pd층의 생성은 수용액 중에서 국부적인 galvanic cell의 형성에 기인한다. 즉 기관과 수용액 중의 Pd 이온간에 전자의 주고받음이 일어나야 하는데, 전도성 화합물인 TiN상에서는 이런 현상이 가능하지만 glass등의 부도체 위에서는 불가능하다. 따라서 이런 특성을 이용하여 SiO₂에 대하여 TiN상에 선택적으로 구리막을 성장시킬 수 있다. Fig 8은 CVD와 무전해 도금을 이용하여 폭 0.5 μm의 TiN metal I 배선 위에 구리막을 선택적으로 성장시킨 것을 보여 주고 있다. 사진에서도 확인할 수 있듯이, 두 방법 어느 쪽으로나 비교적 균일한 선택성을 얻을 수 있었다.

그러나 이러한 선택성의 결정 조건에는 기관외에 공정온도 또한 큰 영향을 미침을 알 수 있었다. MOCVD에 의해 BPSG와 SiO₂상에 성장시킨 구리막에 관한 앞서의 연구결과¹¹⁾에 의하면 증착온도가 400°C 이상일 경우 산화막

상에서도 구리가 연속막을 이룸을 관찰할 수 있었다. 따라서 이 온도 이상에서는 TiN과 SiO₂의 두 경우 모두 연속막을 이룰 수 있었으며 SiO₂상의 구리막의 면저항이 약간 더 높기는 하였으나 전반적으로 표면 morphology상에는 큰 차이가 없었다. 이렇게 온도에 따라서 선택성에 큰 차이가 생기는 것은 일단 350°C와 400°C 사이에서 증착반응이 달라지기 때문이 아닌가 생각된다. 즉 고온에서는 저온에서와 달리 Cu(hfac)₂의 H₂와 전자에 의한 분해·환원 반응이 우세한 것이 아니라 오히려 자체의 열분해 반응이 더 우세한 것이 아닌가 생각된다. 따라서 TiN상뿐만 아니라 SiO₂ 위에도 고르게 핵생성과 성장이 일어남으로써 선택성이 상실되게 되는 것이다. 이에 대해 Hazuki등¹²⁾은 bubbler와 chamber내의 온도에 따라서 Cu(hfac)₂의 분해 생성분자들의 형태가 달라지는데, 기관의 온도가 400°C이고 bubbler의 온도가 100°C 이상일 경우 선재가 상당히 극성을 띤 분자들(highly polarized molecules), 즉 CuC₂HO₂H, CuC₂O₂F₂, 그리고 CuC₂HOF₂ 같은 분자들로 분해가 일어나면서 이들이 SiO₂상에 흡착되어 후속 구리증착의 seed layer

로 작용하였다는 보고를 한 바 있다.

4. 결 론

CVD와 무전해 도금을 이용하여 TiN 상에 구리를 증착할 때 전처리로서 실시한 rf remote plasma, HF dip, Pd-HF 활성화 처리에 따른 증착양상의 변화에 관한 결과를 정리하면 다음과 같다.

1) 각기 세가지 전처리의 실시에 따른 구리 도포성의 증가는 Pd-HF 활성화 처리>>HF dip>rf remote plasma 처리의 순이었으며 특히 5분간 Pd-HF 활성화 처리를 해준 경우 완전히 연속된 구리막을 얻을 수 있었다.

2) 이에 반해 전처리를 하지 않은 경우 오래 시간이 경과되어 연속막을 이루지 못하고 1~3 μ m 크기의 결정립의 형태로 고립돼 성장하는 경향을 나타내었다.

3) Pd-HF 활성화 처리를 거친 TiN 기판상에 CVD와 무전해 도금을 통하여 성장시킨 구리막의 부착특성을 정성적으로 조사하기 위하여 scotch tape peel test를 실시하였는데, 두 경우 모두 막의 박리가 일어나지 않았으며 우수한 부착특성을 보여 주었다.

4) 폭 0.5 μ m로 배선 패턴된 SiO₂ 기판상의 TiN metal I 구조상에 구리를 선택적으로 증착시킬 때 Pd-HF 활성화 처리는 두 가지 구리 증착 방법 모두에 대해 TiN으로의 구리의 선택성을 크게 향상시켰다.

5) 그러나 CVD 구리 증착의 경우 온도가 400°C를 넘어서면서 위와 같은 선택성을 상실하였다.

이상과 같은 사실들을 종합해 볼 때 Pd-HF 활성화 처리가 양 증착방법에 있어서 모두 TiN 상의 구리증착을 촉진시키는 이유는 먼저 HF에 의한 표면 cleaning 효과와 표면에 미세한 요철들을 만들어 줌으로써 기계적으로 부착특성을 성장시켜 주는 효과 외에 Pd층이 구리에 대한 seed layer 및 adhesion promoter 역할을 하는 효과에도 크게 기인하였음을 알 수 있다. 그리고 이러한 활성화 특성은 TiN에만 국한되기 때문에 SiO₂에 대한 TiN의 선택성을 매우 안정적으로 얻을 수 있다.

후 기

본 논문은 '94년도 교육부 반도체 분야 학술

연구조성비에 의한 연구비 지원과 RETCAM의 논문출판비 지원에 의하여 출판되었으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Jian Li, J. W. Mayer, MRS bulletin, 18(6), pp. 55 (1993).
2. S.Q. Wang, MRS bulletin, 18(8), pp. 55 (1994).
3. S.Q. Wang, I. Raaijmakers, B.J. Burrow, S. Suthar, S. Redkar, K. B. Kim, J. Appl. Phys., 68, pp. 5167 (1990).
4. J.O. Olowolafe, J. Li and J. W. Mayer, J. Appl. Phys., 68, pp. 6207 (1990).
5. N. Awaya and Y. Arita, Digest of Technical Papers, Symp. on VLSI Tech., Kyoto, pp. 103 (1989).
6. E.T. Eisenbraun et al, in Advanced Metallization for ULSI Applications, edited by V. Rana, R.V. Joshi, and I. Ohdomari (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. V7, Pittsburgh, PA, 1992) pp. 397.
7. to be published in Kor. J. Mat. Res.
8. N. Away and Y. Arita, in Advanced Metallization for ULSI Applications, edited by V. Rana, R.V. Joshi, and I. Ohdomari (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. V7, Pittsburgh, PA, 1992) pp. 345.
9. J.-Y. Kim, "Nucleation and Growth Mechanism of Copper Film from MOCVD", Univ. of Kentucky, Dept. of Mat. Sci. and Eng., Ph. D Thesis, (1994)
10. T.B. Masslski, H. Okamoto, P.R. Subranian, and L. Kacprzak, "Binary Alloy Phase Diagram" 2nd ed., Vol2, ASM/NIST(1988).
11. 한성희, "CVD-Cu의 핵생성 및 성장에 관한 연구", 인하대학교 금속공학과 석사학위논문 (1994).
12. Y. Hazuki, H. Yano, K. Horioka, N. Hayasaka, and H. Okano, "in Tungstan and other Advanced Metals for VLSI/ULSI Applications V", edited by S.S Wang and S. Furukawa, (MRS, Pittsburgh, PA, 1990) pp. 351.