

## Au/Si(100)기판상에서 Cu-MOCVD 박막의 성장과 상호확산거동

김정열 · 이영기 · 박동구\* · 조범래\*\*

위덕대학교 공과대학 전자재료공학과

\*수원대학교 전자재료공학과

\*\*계명대학교 재료공학과

### Growth and Interdiffusion Behavior of Copper MOCVD Films on Au/Si(100) Substrates

Jung-Yeul Kim, Young-Ki Lee, Dong-Koo Park\* and Bum-Rae Cho\*\*

Dept. of Electronic Materials Engineering, Ui-Duk University, Kyunugju, 780-910

\*Dept. of Electronic Materials Engineering, Suwon University, Suwon, 445-890

\*\*Dept. of Materials Engineering, Keimyung University, Taegu, 704-701

(1997년 3월 29일 받음, 1997년 6월 25일 최종수정본 받음)

**초 록** Si(100) 기판상에 여러 가지 두께의 Au박막을 선행 증착(pre-deposition)한 후, 각각의 Au박막상에서의 Cu-MOCVD 박막의 초기 핵생성과 성장 기구를 고찰하였고, 또한 각 계면에서의 상호 확산 거동을 여러 가지의 분석 장비를 이용하여 조사하였다. 30Å 두께의 Au 박막은 수소 가스 분위기중의 열처리에 의하여 평탄한 표면 상태에서 불연속의 응집된 도상(island) 형태로 변화(Si전체 표면중 약 20%)하였다. 반면에 1500Å 두께의 Au박막상에서 성장한 Cu-MOCVD박막은 순수한 Cu박막이 아니라 Cu/Au계면에서 Cu원자와 Au원자가 상호 확산함으로써 Cu-Au화합물을 형성하였다. 이러한 Au박막의 두께 증가에 따른 미세구조의 차이, 즉 Cu박막중으로 Au원자의 확산여부는 Au박막에 유기되는 열응력(thermal stress)을 완화하는 과정에서 일어난 결과이다.

**Abstract** Chemical vapor deposition of Cu from Cu(II) [Cu(hfa)<sub>2</sub>] on pre-deposited gold of different thickness on a Si(100) substrate has been studied to determine the initial deposition mechanisms of nucleation and growth. Several analytical methods were employed to determine the interdiffusion behavior at the interface. The surface morphology changes of pre-deposited 30Å thick Au film were observed during heat treatment under hydrogen; uniform close packed Au film change into agglomerated island formations on the surface leading to discontinuities covering only 20% of the overall Si surface. When pre-deposited 1500Å thick Au film was used as a substrate, the film at the interface was Cu-Au compound instead of a pure Au as a result of strong interdiffusion at the interface between Au and Cu layers. The microstructural difference owing to the increase in Au film thickness is considered to the result of stress relaxation induced by the difference of the thermal expansion coefficient between Au film and Si substrate during the Cu film deposition.

### 1. 서 론

반도체소자의 집적도는 전자소자의 정확한 설계와 제조 공정의 정밀한 제어가 가능한 이 시대에 sub-micron크기의 소자들이 보편화됨에 따라서 VLSI, ULSI 등으로 초고 집적화 추세를 보이고 있으나, 현재 배선재료로 널리 사용되고 있는 Al 및 Al합금은 저용점, 저강도의 특성 때문에 장시간의 소자 작동시 electromigration(EM) 및 stress-migration (SM) 등의 신뢰성과 관련된 문제점들을 내포하고 있다<sup>1-3)</sup>. 그러나 Cu배선은 Al, Al합금에 비하여 낮은 1.67μΩ·cm의 비저항치를 가져 배선 자체의 저항에 의한 신호 전달 지연이 해소될 뿐만 아니라, 용점이 높고 강도가 큰 특징 때문에 EM 및 SM에 대한 내성이 Al, Al합금 배선에 비하여 우수한 것으로 평가되어 ULSI DRAM세대의 배선재료로서 가장 많이 연구되고 있다<sup>4,5)</sup>. 이러한 Cu박막의 증착방법으로는 evaporation, sputtering, CVD법 등이

주로 연구되고 있는데, 특히 CVD공정은 기판표면의 원자 이동이 활발하므로 evaporation, sputtering 등과 같은 PVD 공정에 비하여 단차피복성(step coverage)이 크게 개선될 수 있어 차세대 초고집적 회로의 신뢰성에 대처할 가장 유리한 제조 공정으로 평가되어 Cu CVD박막에 대한 연구가 활발하며, 그 중에서도 특히 유기 원료를 이용한 MOCVD(Metal-Organic CVD)법이 가장 많이 연구되고 있다<sup>6-12)</sup>. 그러나 Cu CVD박막의 순도, 전기전도도, 미세 구조와 증착속도 등은 증착조건에 따라서 크게 달라지므로 Cu CVD박막의 실제적 응용에 앞서 증착조건 확립이 선행되어야 하며, 이를 해결하기 위한 공정 기술 개발의 필요성이 크게 대두되고 있다. 특히 최근에는 전기전도도를 저해하지 않는 범위에서 증착속도를 증가시키기 위한 water vapor의 반응조내 도입과 같은 연구뿐만 아니라, Cu박막의 증착 이전에 초박막(ultra-thin film)의 금속 seeding 층을 선행 증착(pre-deposition)한 후, 이 활성 금속층상

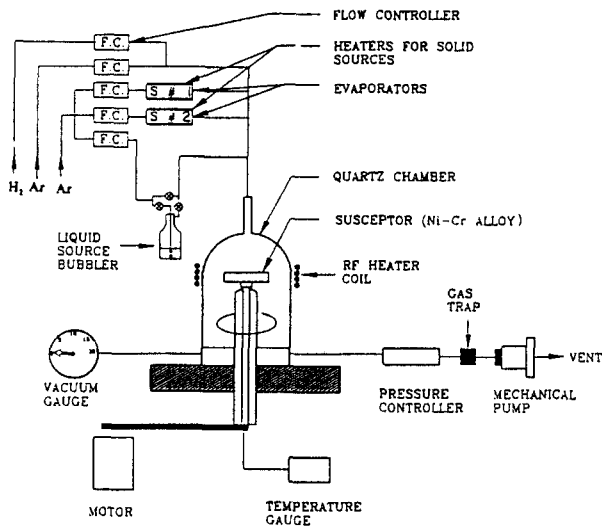


Fig. 1. Schematic diagram of MOCVD system for Cu deposition.

에서 Cu박막의 핵생성 및 성장거동에 관한 연구들이 활발히 진행되고 있다<sup>12~15)</sup>. Lecohier et al.은 300~400°C의 온도에서 Pt, Au 및 W금속 seeding층상에서 Cu CVD박막의 초기 핵생성 거동을 조사하여, Cu CVD박막의 초기 핵생성을 위한 incubation 시간은 금속 seeding층의 존재에 기인하여 촉매활성도(catalytic activity)가 증가하여 동일한 시간 동안에 증착된 Cu박막의 두께를 증가시킨다고 보고했다. 또한 ICB공정으로 선행 증착한 Cu금속 seeding층의 영향을 조사한 연구에서도 seeding층을 형성한 경우, 증착속도의 증가와 Cu결정입도의 균일성이 향상될 뿐만 아니라 Cu박막의 접착력이 향상된다고 보고되었다<sup>16)</sup>.

본 연구에서는 여러 가지 두께의 Au박막을 선행 증착(pre-deposition)한 후, 290~390°C의 온도범위에서 Au박막상에서의 Cu-MOCVD박막의 초기 핵생성과 성장 기구를 고찰하였고, 또한 각 계면에서의 상호 확산 거동을 조사하였다. 그리고 지금까지의 대부분의 연구들은 최적의 금속 seeding층을 조사하는데 그쳤을 뿐, 금속 seeding층의 두께 변화에 따른 미세구조의 상이를 규명하기 위한 연구는 아직까지 미비한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 금속 원자의 확산에 커다란 영향을 미치는 응력(stress), 즉 금속 seeding층과 Si기판과의 열팽창률의 차이에 의하여 발생하는 열응력(thermal stress)에 초점을 맞추어 Cu CVD박막의 증착조건과 동일한 조건하에서 열처리를 실시한 후 각

온도에서의 응력 거동을 조사하였다. 아울러 응력이 Cu/Au계면의 상호 확산 거동에 어떠한 영향을 미치는 지에 대해서도 고찰하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험에서 사용한 기판은 Si(100)이었으며, 금속 seeding층으로 사용할 Au박막을 증착하기 전에 기판 표면에 잔류하는 자연 산화막과 유기물질을 제거하기 위하여 buffered-HF수용액과 deionized수용액을 사용하여 세척하여 초기 진공도가  $1 \times 10^{-7}$ Torr로 유지될 수 있는 전자선 증착기 chamber에 장착하였다. 금속 seeding층인 Au박막의 증착은 고순도 박막의 제조에 유리한 전자선 증착기(Veeco VE-7700)를 이용하였으며, 이때 Au의 증발은 coil상의 W 필라멘트로부터 증발되었다. Au의 증착속도는  $3 \text{ \AA/s}$ 이었으며, 막 두께는 quartz crystal microbalance를 이용하여 제어함으로써 두께 변화에 의한 Cu박막의 물성 변화를 측정하기 위한 30 Å, 100 Å, 1000 Å과 1500 Å 두께의 Au박막을 증착하였다. 증착중의 진공도는  $1 \times 10^{-7}$  Torr이하에서 유지되었고 기판 온도도 50°C를 초과하지 않았으며, 이러한 Au박막은 SAXPS(Selected Area laser-aligned X-ray Photoelectron Spectroscopy)를 이용하여 분석한 결과, 소량의 탄소와 산소가 검출되었으나 산화거동은 확인되지 않았다.

이와 같이 여러 가지 두께의 Au박막을 증착한 후 Cu박막의 증착은 Fig. 1에 나타낸 MOCVD장치를 사용하였다. 실험에 사용한 Cu원료(precursor)는 65°C로 유지한 Hexafluoroacetylacetonate  $[\text{Cu}(\text{hfa})_2]$ 이었으며, gas도입관은 관 내부에  $\text{Cu}(\text{hfa})_2$ 의 응축을 방지하기 위하여 75°C로 유지하였다. 기판은 quartz shaft에 지지된 Ni-Cr susceptor에 장착하여 증착중에 3rpm의 속도로 일정하게 회전시켰으며, 기판 온도는  $\pm 2^\circ\text{C}$ 까지 온도를 조절할 수 있는 유도가열로(induction heater)를 사용하였다. 또한 반응 gas( $\text{H}_2$ )로 충전된 반응조에 증기상의 Cu원료를 수송할 수 있는 수송 gas는 Ar을 사용하였고, 이러한 gas들은 MFC(mass flow controller)로 제어하였다. 그리고 MOCVD장치의 진공도는 증착중에 760에서 1Torr의 범위에서  $\pm 1$ Torr까지 제어가 가능하며, 실험조건은 Table 1에 나타내었다. Cu박막의 증착 후에 반응조와 시료들은 수소 gas분위기하에서 상온까지 냉각시킨 후, 분석을 위하여 공기중에 노출시켰다.

Table 1. Experimental conditions used for copper MOCVD from  $\text{Cu}(\text{hfa})_2$

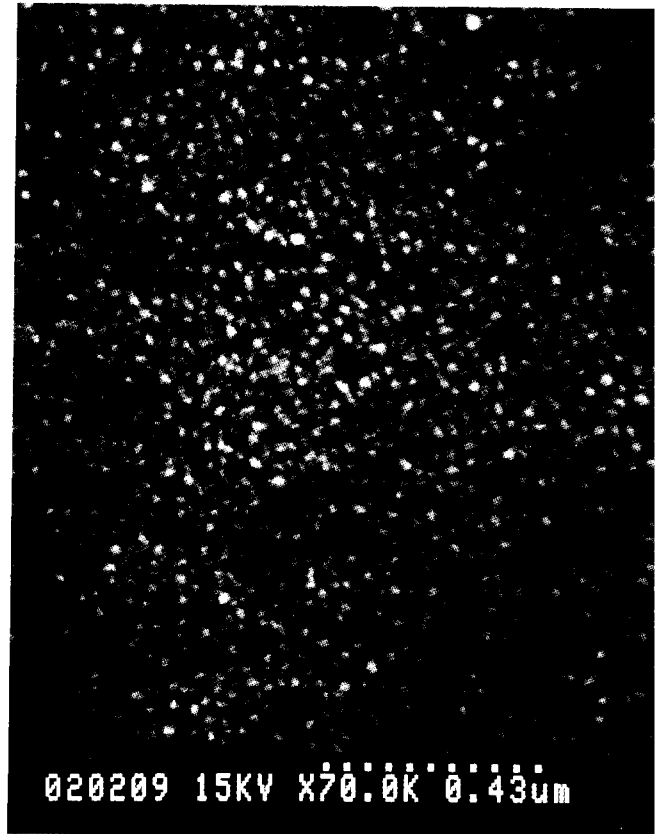
Flow rate of Ar gas through precursor reservoir	20 cc/min
$\text{Cu}(\text{hfa})_2$ reservoir temperature	65-85°C
Flow rate of $\text{Cu}(\text{hfa})_2$	0.6 - 0.9 cc/min
Total Pressure inside the reactor	15Torr
Deposition temperature	290-390°C
Flow rate of hydrogen gas	50cc/min

증착된 Au 및 Cu박막의 표면 형상은 SEM(Scanning Electron Microscopy)을 이용하여 관찰하였고, 확산 및 계면 분석 연구에 유용한 SAXPS(Selected Area laser-aligned X-ray Photoelectron Spectroscopy)를 이용, 깊이 변화에 따른 성분 변화(depth profile)를 조사하였으며, core level의 binding energy shift를 측정하여 화합물 형성 여부를 관찰하였다. 또한 RBS(Rutherford Backscattering Spectroscopy)를 이용하여 깊이 변화에 따른 성분 변화(depth profile)와 Cu박막에서의 Au 농도를 조사하였다. 그리고 증착된 Cu박막의 면저항을 4-point probe를 사용하여 측정한 뒤, surface profilometer로 측정한 박막의 두께를 곱하여 비저항을 구하였고, 박막의 구조 분석은 XRD(X-ray diffraction, Rigaku)를 사용하였다. 이때 X-ray source는  $CuK\alpha$  선을, 그리고 측정 범위는  $30\sim 55^\circ$ 이었으며 scanning rate는  $4^\circ \text{min}^{-1}$ 이었다. 또한 박막의 응력 측정은 two-crystal X-ray를 이용하여, 시편상에서 이동된 거리에 대하여 Si기판의 (400) 회절 peak의 shift를 측정한 후 곡률 반경을 계산하여 응력을 산출하였다.

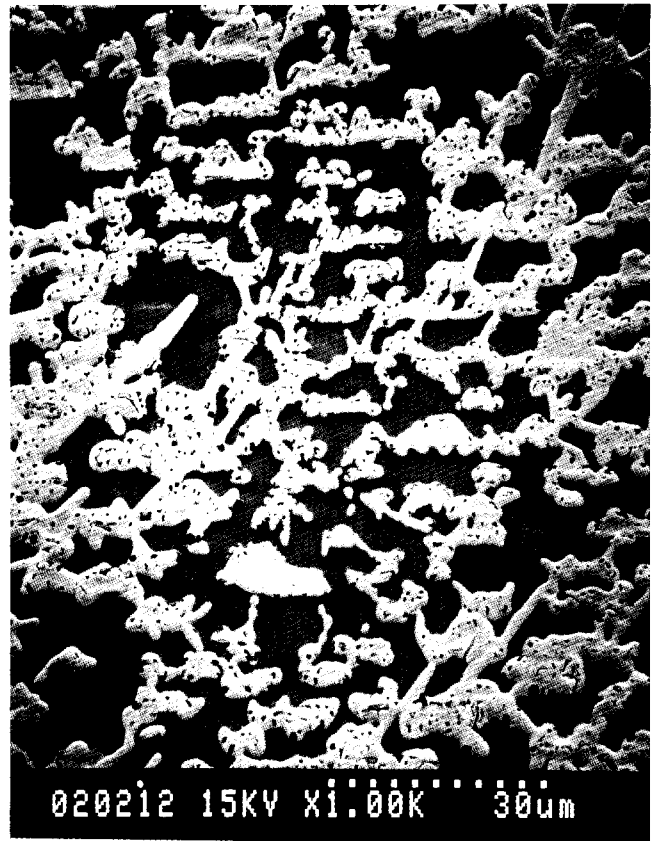
### 3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 Cu박막의 증착전에 본 Cu박막의 증착 조건인  $H_2$ 분위기에서 열처리 변화에 따른  $30\text{\AA}$  두께의 Au박막의 표면 형상을 SEM을 이용하여 관찰한 것이다. (a)는 as-received Au박막이며, (b)는  $330^\circ\text{C}$ 에서 30분간 열처리를 실시한 Au박막의 미세 구조를 나타낸 것으로, 이때  $H_2$ 의 유량은  $50\text{cc min}^{-1}$ 로 일정하였다. 그림에서와 같이 열처리에 의하여 평탄한 표면 상태[Fig. 2(a)]에서 불연속의 응집된 도상(island) 형태[Fig. 2(b)]로 변화하였으며, 이러한 불연속한 응집체는 Si전체 표면중 약 20%를 차지하였다. 본 연구에서 Au박막의 응집 현상은  $330^\circ\text{C}$  이상의 온도에서 관찰되었으며, 이는 지금까지 보고된 온도( $450^\circ\text{C}$ )보다 훨씬 낮은 온도이다<sup>17)</sup>. Kane *et al.*은 열처리에 따른 Au박막( $60\sim 80\text{\AA}$ )의 미세 구조 변화를 조사하여, (1) hole형성 (2) hole성장 (3) 불연속의 도상 형성등과 같은 3단계의 과정을 거쳐 불연속의 응집된 도상 형태로 변화한다고 하였으며, 또한 이러한 박막의 미세구조 변화는 열역학적으로 안정한 구조를 형성하기 위한 표면 자유 에너지의 감소의 결과로써 설명하였다<sup>17,18)</sup>. 이와 같은 응집 현상은 기판 온도를  $330^\circ\text{C}$ 로 유지시킨 Cu-MOCVD박막의 증착 과정에서도 관찰되었다.

Fig. 3(a)는  $30\text{\AA}$  두께의 Au박막 seeding층위에 기판 온도를  $330^\circ\text{C}$ 로 유지한 후,  $H_2$ 유량  $50\text{cc min}^{-1}$ , Ar의 유량을  $20\text{cc min}^{-1}$ 로 조절하여 total pressure 15Torr의 증착조건하에서 30분간 증착한 Cu박막의 표면 형상을 관찰한 것이다. 그림에서와 같이 Cu박막의 증착중에 seeding층인 Au박막이 불연속한 도상의 응집체로 변화하였음을 알 수 있고, 이러한 형상위에 Cu박막이 연속적으로 성장되었음을 관찰할 수 있다. 또한 최종적으로 얻어진 Cu박막은 응집화된 Au층상과 Si표면상에서 각기 다른 성장거동을 나타내었다. Fig. 3의 (b), (c), (d)는 Fig. 3(a)에서 Cu/



(a)



(b)

Fig. 2. SEM micrograph of a pre-deposited  $30\text{\AA}$  Au layer (a) before and (b) after heat treatment at  $330^\circ\text{C}$  in a  $H_2$  flow rate of  $50\text{cc/min}$  for 30min.

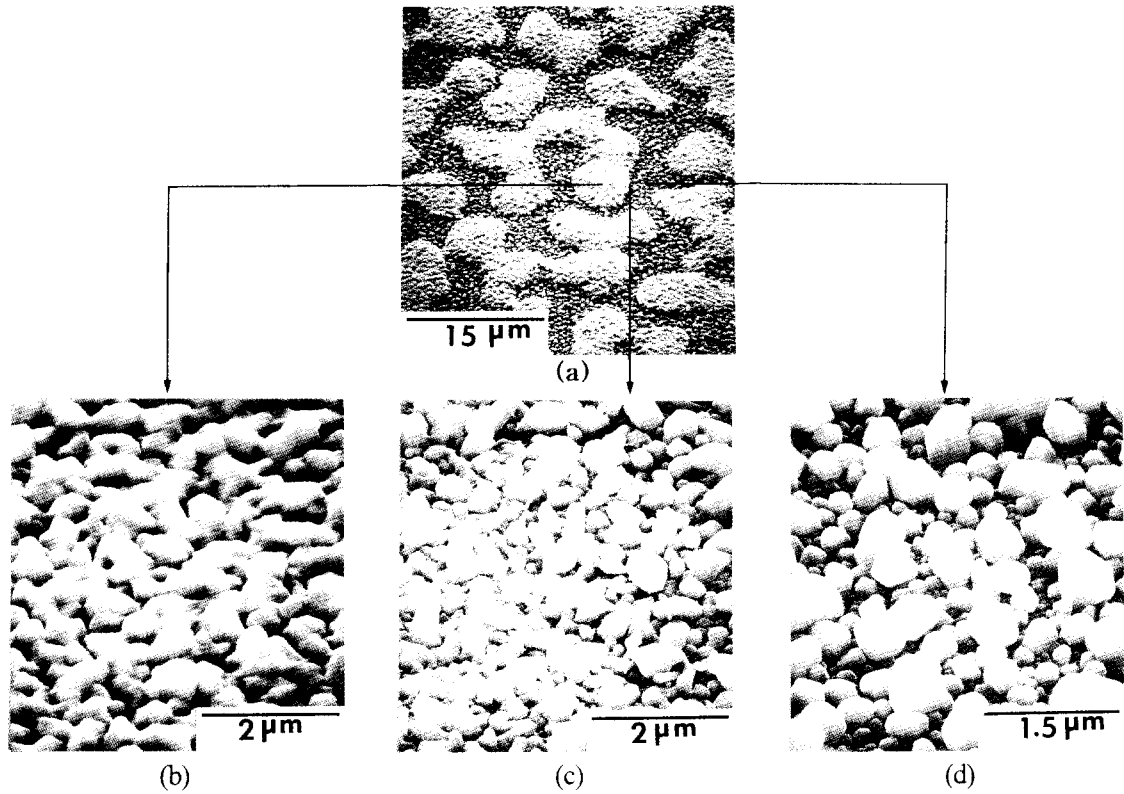


Fig. 3. (a) Typical SEM micrograph of a Cu film deposited on a 30 Å thick Au/Si substrate at a deposition temperature 330°C, a precursor temperature 65°C, 15 total pressure, 50cc/min H<sub>2</sub> flow rate and 20cc/min Ar flow rate. High magnification of SEM micrographs for three different configurations : (b) Cu/Au, (c) the interface and (d) Cu/Si region.

도상의 Au, 도상의 Au와 Si기판과의 계면, Cu/Si기판 부분을 고배율로 관찰한 SEM 사진들을 각각 나타낸 것이다. (b)에서와 같이 도상의 Au층상에 성장한 Cu박막은 Si기판상에서 성장한 것에 비하여 표면 형상이 균일하고 결정입도 또한 조대화되었음을 알 수 있다. 이것은 도상의 Au박막이 Cu CVD공정중에 핵생성 site로 작용하여 CVD증착 초기의 incubation시간을 감소시킴으로서 seeding층이 존재하지 않는 경우에 비하여 상대적으로 장시간의 핵생성이 이루어져, 표면 형상이 균일하고 결정입도 또한 조대화되었을 것으로 생각된다. 반면에 Si기판상에서의 Cu박막(Fig. 3(d))은 미세한 결정립과 모서리가 둥그런 조대한 과립(granular particle)의 입자들이 상호 혼재된 discontinuous한 표면 형상으로 성장하였는데, 이는 Stranski-Krastanov의 성장 mode에 의한 결과라고 생각된다<sup>19, 20</sup>. 따라서 Au seeding층의 존재 유무는 Cu CVD박막의 초기 성장 거동에 크게 영향을 미쳐 최종적으로 얻어진 Cu박막의 표면 형상을 변화시킨다.

Fig. 4는 30 Å 두께의 Au박막 seeding층위에 기판 온도 330°C에서 30분간 증착한 Cu박막의 전형적인 SAXPS depth profile과 각 원소에 대한 scan spectrum 결과를 각각 나타내었으며, 이때 sputtering은 Ar<sup>-</sup>이온을 사용하였다. 그림 4-A의 depth profile과 wide scan spectrum(4-B)의 결과에서 알 수 있듯이 Cu박막의 표면 부근에서 약 20 at.% 정도의 C와 O가 검출되었으나, 5분간의 Ar<sup>-</sup>sputtering 이후 부터는 본 분석장치의 검출한도인 1 at.%

까지 감소하였다. 이러한 Cu박막의 표면 부근에서의 C와 O의 오염은 SAXPS 분석전에 시료를 공기중에 방치함으로써 발생한 결과라고 생각된다. 그리고 5분간의 Ar<sup>-</sup>sputtering 이후 부터는 Cu 2p의 narrow scan spectrum(Fig. 4(c))에서와 같이 순수한 Cu의 특성<sup>21</sup>인 2p<sub>2/3</sub>과 2p<sub>3/2</sub>의 binding energy peak들이 952.5와 932.7 eV에서 각각 관찰되었다.

이는 순수한 Cu박막이라고 생각할 수 있다. 또한 Ar<sup>-</sup>sputtering이 더욱 진행된 Cu/Au계면에서도 뚜렷한 Cu나 Au의 상호 확산 거동을 관찰할 수가 없었고, 이는 RBS 분석에서도 동일한 결과를 얻을 수 있었다. 이와 같은 결과는 30 Å 이하의 Au와 Pt박막상에서 Cu박막의 확산거동을 조사한 Lecohier et al.에 의한 연구 결과와도 잘 일치하였다<sup>13</sup>.

Fig. 5(a), (b)는 30 Å 두께의 Au박막위에 330°C와 370°C의 증착 조건하에서 각각 30분간 증착한 Cu박막의 XRD 결과이다. 그림에서와 같이 측정된 회절 범위(25~80°)에서 뚜렷한 Cu회절 peak들을 관찰할 수 있었으며, 특히 Cu박막들은 증착 온도에 관계없이 Cu(111)면과 (200)면이 우선 성장 배향을 하였다. 이러한 CVD공정에 의한 Cu박막의 (111), (200)면의 우선 배향성은 Pelletier et al.의 연구에서도 보고되었다<sup>22</sup>. 또한 Si (400)회절 peak를 기준으로 하여 Cu (111) peak의 shift로부터 구해진 Cu (111)면의 면간거리 d<sub>111</sub>은 순수한 Cu의 면간거리(3.6151 Å)와 거의 일치하는 3.61 ± 0.01 Å이었다<sup>22</sup>.

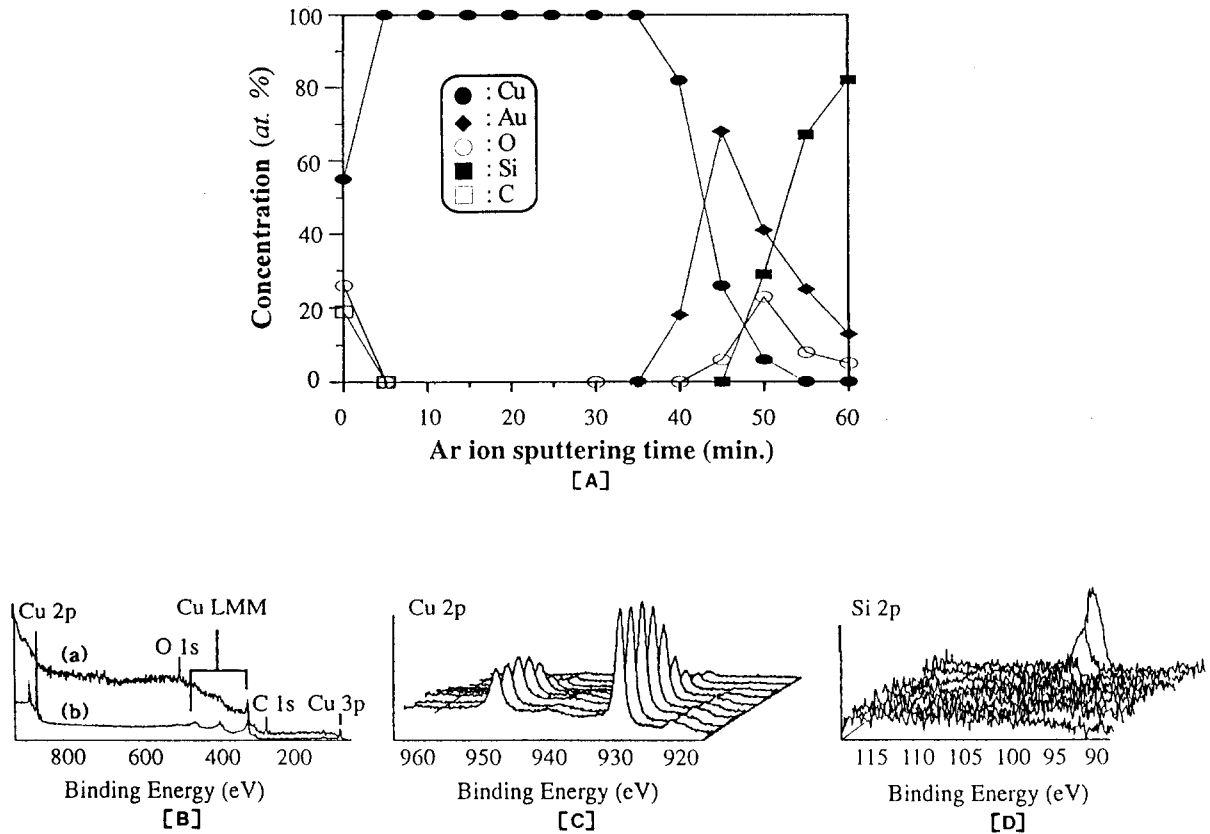


Fig. 4. (A) Typical SAXPS depth profile of the Cu film on a 30Å thick Au/Si substrate, (B) XPS wide scan spectra of the film surface (a) before and (b) after 5min Ar<sup>+</sup> sputtering, (C) SAXPS depth profile spectra of Cu 2p region after 25min Ar<sup>+</sup> sputtering, and (D) SAXPS depth profile spectra of Si 2p 2p region. The experimental condition was identical with the deposition conditions in Fig. 3.

이와 같은 사실은 만약에 원자반경이 1.28 Å 인 Cu 박막층으로 Cu보다 원자반경이 큰 Au(1.44 Å)가 확산되어 Cu 원자와 치환된다면, Cu 박막의 격자상수가 증가하여 Cu의 회절 peak들이 저각도쪽으로 shift할 것으로 추론되지만 XRD 결과로부터는 peak shift가 일어나지 않은 점으로 미루어 Cu/Au 계면에서의 상호 확산은 일어나지 않았다고 생각할 수 있다. 또한 본 연구에서 검토된 증착온도중에서 가장 고온인 370°C에서조차도 SAXPS나 RBS에 의하여 뚜렷한 상호 확산 거동을 관찰할 수 없었다. 그러나, Au seeding층의 두께를 증가시켜 30 Å의 경우와 동일한 증착 조건하에서 성장된 Cu 박막들은 30 Å의 경우와는 전혀 다른 성장 거동을 나타내었다.

Fig. 6은 1500 Å 두께의 Au seeding층상에 기판온도 330°C에서 증착시간의 변화에 따른 Cu 박막의 표면 형상을 관찰한 것이다. 이때 증착조건은 30 Å의 경우와 동일한 H<sub>2</sub> 유량 50cc min<sup>-1</sup>, Ar 유량 20cc min<sup>-1</sup>이었고 total pressure는 15 Torr이었다. 증착시간 5분의 Fig. 6(a)에서와 같이 Cu의 island가 존재하는 것으로 미루어 Cu CVD 공정중 증착초기에는 Cu 박막이 3차원 성장 mode인 Volmer-Weber mode로서 성장하는 것으로 생각된다. 즉, Au seeding층상에서 Cu 원자와 강한 chemical bonding을 하는 site가 Cu의 핵생성을 유발하여 이것들이 핵으로써 성

장하고, 증착이 더욱 진행됨에 따라 이러한 핵들이 점차 성장(island)하여 인접한 island들과 상호 접촉함으로써 합체(coalescence)가 일어나게 되어 궁극적으로는 continuous한 Cu 박막(Fig. 6(d))이 형성된다.

Fig. 7은 1500 Å 두께의 Au 박막상에 기판온도 330°C에서 30분간 증착된 Cu 박막에 대한 SAXPS spectra를 깊이 및 binding energy의 함수로서 나타낸 것이다. 5분간의 Ar<sup>+</sup> sputtering 후에 Cu 2p의 scan spectrum에서는 순수한 Cu의 특성인 2p<sub>2/1</sub>과 2p<sub>2/3</sub>의 binding energy peak들이 952.5와 932.7 eV에서 각각 관찰되었으나, Ar<sup>+</sup> sputtering이 더욱 진행됨에 따라 Cu 2p<sub>2/3</sub>의 binding energy peak가 933.2 eV으로 shift하였으며 Au의 4f<sub>7/2</sub> peak 또한 84.0 eV에서 84.4 eV로 shift하였다. 이것은 Cu 박막의 표면부근에는 순수한 Cu층이 존재한다는 것, 그리고 이와 같은 Cu층 이하에는 Au seeding층으로부터 확산된 Au 원자들이 증착된 Cu 원자들과 상호 확산하여 Cu-Au 화합물을 형성하였다는 것을 각각 의미한다. 이러한 Au 원자의 확산영역은 상당히 넓은 범위에 걸쳐 존재하였고, Cu 박막의 깊이 및 증착온도의 증가에 따라 Au의 농도가 점차 증가는 경향을 보였다. RBS 분석 결과에 의하면 증착온도 330°C에서는 13at.% Au, 350°C 27at.% Au, 그리고 370°C에서는 35at.% 정도의 Au가 확산하였으며, 이것은

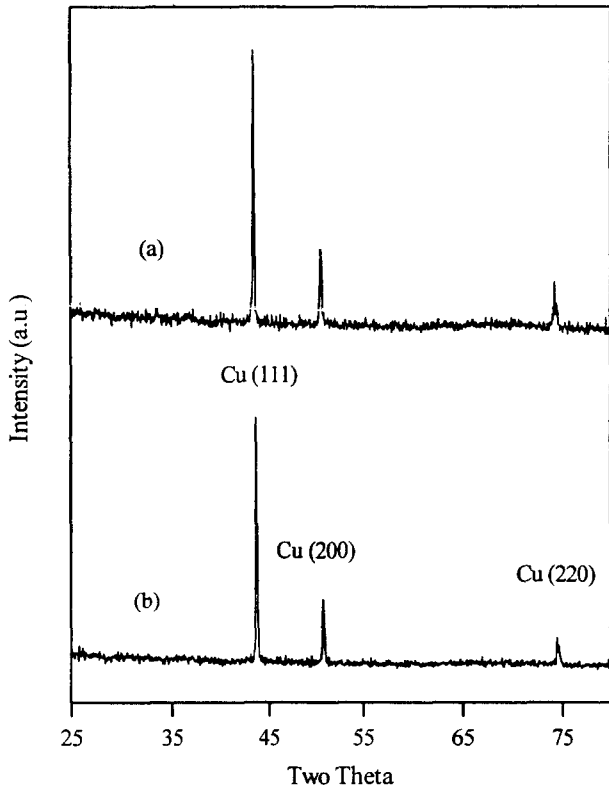


Fig. 5. XRD patterns of the Cu film on a 30Å thick Au/Si substrate as a function of the deposition temperature : (a) 330°C and (b) 370°C.

증착온도가 증가할수록 강한 계면 반응이 일어난 결과라고 생각할 수 있다.

Fig. 8은 1500 Å 두께의 Au박막상에 310°C(a), 330°C(b), 350°C(c) 및 370°C(d)의 여러 가지 증착 온도에서 각각 30분간 증착한 Cu박막들의 XRD결과이다. 그림에서와 같이 증착온도가 증가함에 따라서 Cu의 회절 peak가 급격하게 증가하였는데, 이는 증착 온도의 증가로 증착속도가 증가하여 최종적으로 얻어진 Cu박막의 두께가 증가하였기 때문이며, 실제로 증착후에 surface profilometer로 측정된 박막의 두께는 Table 2에서 나타낸 바와 같이 증착온도가 증가함에 따라 2700 Å에서 4300 Å까지 증가하였다. 또한 증착온도가 증가됨에 따라서 Cu (111)면이 우선 성장 배향을 하였으며, 특히 350°C의 경우는 Table 2에서와 같이  $I_{(111)}/I_{(200)}$ 의 비가 10.6으로서 뚜렷한 (111)배향성을 나타내었다. Li et al.에 의하면 Cu박막의 산화속도는 박막의 표면방위에 의존하며, (111)과 (100)면보다는 (100)면이 가장 산화속도가 빠르다고 하였다<sup>23)</sup>. 따라서 이러한 (111)배향성은 200°C 이하의 저온에서 조차 산화되기 쉬운 Cu박막의 산화특성을 개선할 것으로 생각된다. 그리고 증착온도 310°C 이하에서는 Cu (111)면의 회절 peak가 순수한 Cu( $2\theta=43.298^\circ$ )와 거의 동일한  $2\theta=43.3^\circ$ 에 위치하여 3.61 Å의 격자상수를 나타내었고, 330°C 이상에서는 Au원자의 확산에 의한 Cu격자상수의 증가를 의미하는 저각도 쪽으로 shift하였다. 그러나 350°C 이상의 온도에서

서는 약한 강도의 순수한 Cu의 회절 peak( $2\theta=43^\circ$  부근)과 함께 Cu<sub>3</sub>Au<sub>2</sub>상으로 판명된 40.95° 부근의 새로운 회절 peak가 관찰되었다. 이와 같은 순수한 Cu의 회절 peak는 SAXPS depth profile에서 확인되었던 Cu박막의 표면 부근에 존재하는 Cu층으로부터 나타난 것이며, 이것의 형성은 증착온도의 증가에 따라 증착속도가 증가함으로써 Au seeding층으로부터 Au원자가 Cu박막의 표면까지 충분히 확산되지 못하였기 때문이라 사료된다. 이상과 같은 Cu (111)면의 peak shift로부터 310°C 이하에서 증착된 Cu의 경우 Au원자의 확산이 거의 일어나지 않았으나, 증착온도의 증가에 따라 Au원자의 확산이 활발히 일어나서 350°C와 370°C 증착온도에서는 각각 Cu<sub>3</sub>Au<sub>2</sub>과 CuAu 화합물이 형성되었다.

Fig. 9는 30 Å과 1500 Å의 각기 다른 Au seeding층상에 여러 가지 증착온도에서 증착한 Cu박막의 비저항값을 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 Cu/Au계면에서 상호 확산 반응이 전혀 일어나지 않은 290°C에서조차도 bulk-Cu의 비저항값( $1.67\mu\Omega \cdot \text{cm}$ )에 비하여 높은 값을 나타내었는데, 이것은 증착된 박막이 bulk보다 구조적으로 치밀하지 못한 미세구조를 가진다는 점과 SAXPS로부터 관찰된 표면부근의 C, O 등이 불순물로 존재하여 이들이 산란 중심으로 작용하였기 때문이라 생각된다. 그리고 30 Å의 Au seeding층위에 성장된 Cu박막의 비저항값은 증착온도의 증가에도 불구하고 거의 동일한  $2.5 \pm 0.3\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 를 나타내었는데, 이것은 Cu/Au계면에서 상호 확산 반응이 일어나지 않았기 때문이라 생각할 수 있다. 그러나 1500 Å의 경우에는 온도 증가에 따라 비저항이 증가하고, 특히 330°C 이상에서는  $5 \pm 1\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 로 비저항값이 급격히 증가하는 결과를 보였으며 370°C 이상에서는 오히려 감소하였다 (Table 2 참조). 이러한 비저항값의 변화는 Cu/Au계면에서의 상호 확산 거동과 관련지어 생각할 수 있다. 즉, 330°C 이상에서는 Au원자가 Cu박막으로 확산하여 Au원자가 불순물로서 작용하여 이것들에 의한 산란현상으로 비저항이 급격히 증가하며, 370°C 이상에서의 비저항의 감소는 Cu박막의 표면 부근에 존재하는 Au 불순물의 포화 (saturation)에 기인된다고 사료된다.

이상과 같은 30 Å과 1500 Å 두께의 Au seeding층상에 각각 성장된 Cu박막의 미세구조와 비저항값의 차이는 Au원자의 확산 여부가 깊이 관여하고 있으며, 이런 현상은 Au seeding층의 특성차이가 확산에 큰 영향을 미쳤기 때문이라 생각된다. 일반적으로 동일한 물질내의 확산거동은 확산에 사용한 물질의 성장방법과 확산방법의 차이에 의해서도 확산특성이 크게 달라질 수도 있다. Fig. 2의 H<sub>2</sub>분위기중에서의 열처리 결과 및 Fig. 3과 Fig. 6에서의 Cu CVD공정 처리후의 표면 형상은 아주 상이하였다. 즉, 30 Å의 Au 층상에 증착된 Cu박막은 Fig. 3에서와 같이 불연속한 도상의 Au응집체와 Si표면상에서 성장되었으나, 1500 Å의 Au 층상에 증착된 Cu박막은 Fig. 6에서와 같이 연속적인 Au층상위에 증착이 일어남으로써 연속적인 표면으로 성장되었다. 따라서 이러한 Au seeding층의 변화에

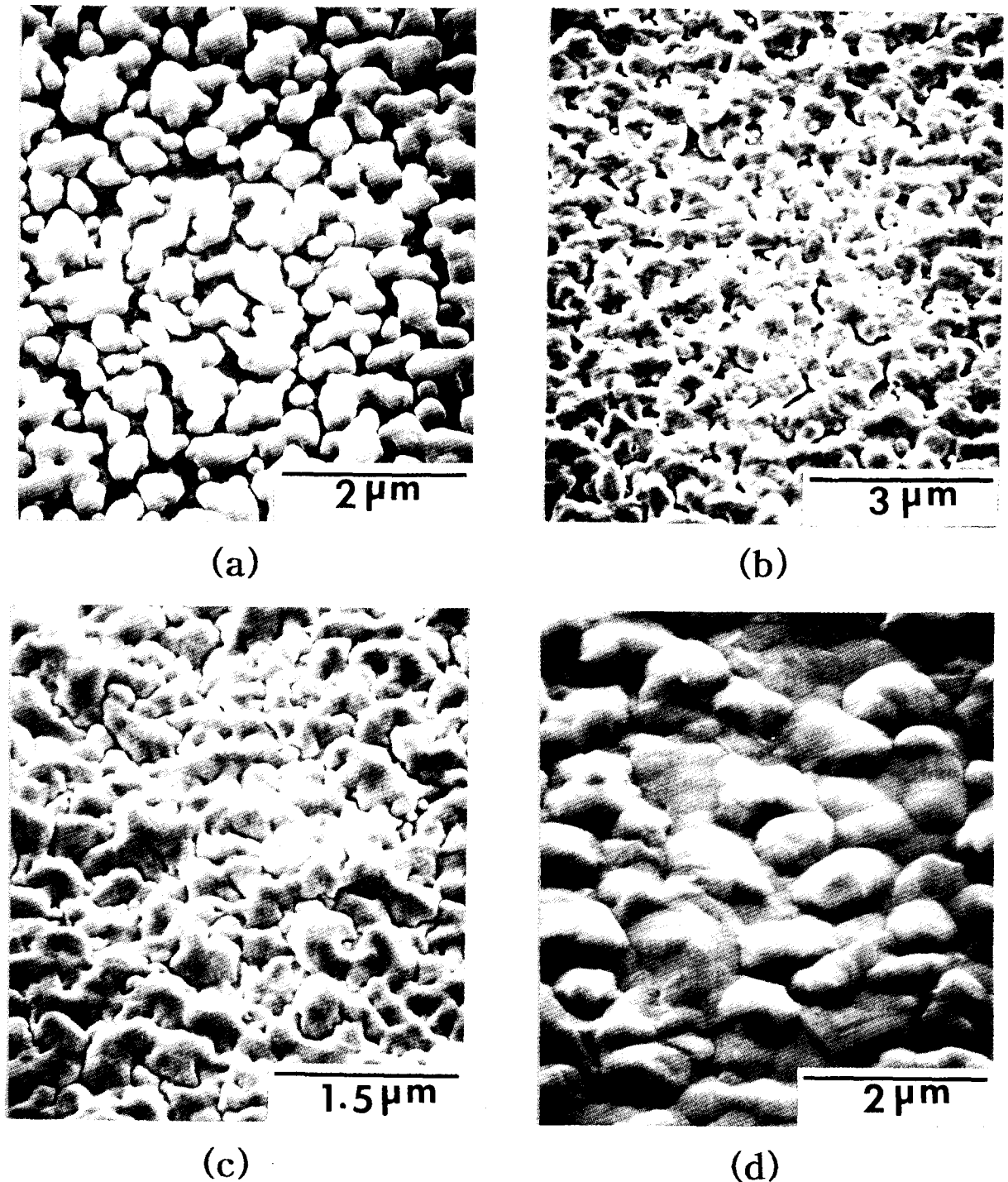


Fig. 6. Typical SEM micrograph of a Cu film deposited on a 1500Å thick Au/Si substrate as a function of the deposition time at a deposition temperature 330°C, a precursor temperature of 65°C, 15 total pressure, 50cc/min H<sub>2</sub> flow rate and 20cc/min Ar flow rate : (a) 5min, (b) 15min, (c) 20min and (d) 1h.

따른 확산과 표면 형상의 변화는 Cu CVD공정중에 Au seeding층의 미세구조 변화에 따른 응력 거동의 상이로 생각할 수 있다. Kinbara et al.은 여러 가지 기판상에서 Au 박막의 두께변화에 따른 응력거동을 조사하여 만약 박막의 형상이 discontinuous(island structure)하다면 박막의 증착에 따른 응력은 유기되지 못하고 단지 박막의 표면 밀도가 어떤 임계값 이상이 되었을 때만 응력이 유기된다고 하였다<sup>24)</sup>. 또한 Fujimura et al.은 CVD법으로 Si-rich비정

질 WSi<sub>2.6</sub>을 (100)Si기판상에 증착시켜 과잉 Si의 석출거동과 결정화에 미치는 외부 응력의 영향을 조사하여, 박막에 인가된 응력의 형태(압축 혹은 인장 응력)에 따라 Si의 석출거동 및 결정화는 서로 상이한 거동을 나타낸다고 하였다. 이들은 WSi<sub>2.6</sub>박막의 내부응력(internal stress)이 인장응력의 경우에는 350°C의 열처리중에 과잉의 Si이 계면 쪽으로 이동하여 계면에서 석출하나, 압축응력의 경우에는 계면에서의 석출은 일어나지 않고 그 대신 결정화가 일어난

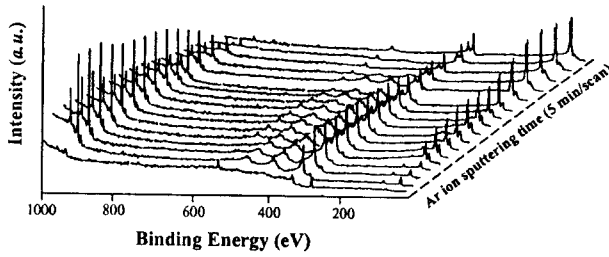


Fig. 7. Typical SAXPS elemental depth profile of the Cu film on a 1500 Å thick Au/Si substrate. The film was deposited at a deposition temperature 330 °C, a precursor temperature of 65 °C, 15 total pressure, 50cc/min H<sub>2</sub> flow rate and 20cc/min Ar flow rate for a total deposition time of 30min.

다고 하였으며, 이러한 현상을 Nabarro-Herring creep과 유사한 stress-assisted diffusion이라고 결론지었다<sup>25)</sup>. 이상과 같은 여러 연구자들의 연구결과를 종합해 보면 Au seeding층의 두께에 따른 미세구조 변화 즉, 확산거동의 차이는 Au박막중에 유기된 응력에 의하여 나타났다고 생각된다. 따라서 본 연구에서는 금속 원자의 확산에 커다란 영향을 미치는 응력(stress), 즉 Au의 seeding층과 Si기판과의 열팽창계수 차이에 의하여 기인되는 열응력(thermal stress)에 초점을 맞추어 Cu CVD박막의 증착조건과 동일한 조건하에서 열처리를 실시한 후 각 온도에서의 응력거동을 조사하였다. Au박막의 응력 측정은 double-crystal X-ray를 이용하여 상온에서 기판의 곡률 반경을 측정하여 박막의 응력을 산출하였다. 이 때 곡률 반경  $R_{f+s}$ 은 시편 상에서 이동된 거리  $\Delta X/\Delta\theta$ 에 대하여 Si기판의 (400)회절 peak의 shift분  $\Delta\theta$ 를 측정하여  $R_{f+s} = \Delta X/\Delta\theta$ 의 관계식으로부터 구하고, 박막의 응력  $\sigma_f$ 는 다음의 (1)식으로부터 산출하였다.

$$\sigma_f = \frac{E_s t_s^2}{6(1-\nu_s)t_f} \cdot \left( \frac{1}{R_{f+s}} - \frac{1}{R_0} \right) \quad (1)$$

여기서,  $E_s$  : Young's modules of a Si substrate,  $\nu_s$  :

Poisson's ratio of a Si substrate,  $t_s$  : thickness of a Si substrate,  $t_f$  : thickness of the Au film, 그리고  $R_0$  : 증착전의 기판의 곡률반경이다<sup>26)</sup>. 박막의 응력 산출시 (100)Si에 대한  $E_s/(1-\nu_s)$ 는  $1.805 \times 10^{12}$ (dyn/cm<sup>2</sup>)를 사용하였다<sup>27)</sup>.

Fig. 10은 상온에서 증착된 Au박막의 두께에 따른 내부 응력의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 (100)Si기판상에 전자선 증착법에 의하여 성장된 Au박막은 10<sup>9</sup>dyn/cm<sup>2</sup> order의 인장응력(tensile stress)을 나타내었으며, 두께의 증가에 따라 거의 직선적으로 증가하는 경향을 보였다. 이와 같은 응력거동은 여러 가지 기판상에 진공증착법으로 성장된 Au박막과 금속 박막의 경우에서도 유사한 결과를 보였으며<sup>24)</sup>, Story와 Hoffman은 금속 박막에서의 인장응력을 증착중에 생성된 전위나 공공등과 같은 격자결함의 증가로서 설명하였으며<sup>28)</sup>, 또한 Kinoisita et al.은 continuous한 박막의 형성중에 인접한 island들이 합체하는 과정에서 일어난다고 하였다<sup>29)</sup>.

Fig. 11은 30 Å과 1500 Å Au박막의 열처리 온도에 따른 내부 응력의 변화를 나타낸 것으로 이때 열처리하는 Cu박막의 증착 조건인 H<sub>2</sub>분위기하(유량 50cc min<sup>-1</sup>)에서 실시하였다. 그림에서와 같이 30 Å과 1500 Å Au박막의 응력은 전혀 다른 거동을 보였으며, 특히 30 Å의 경우 290 °C 이상에서는 응력이 유기되지 못한 거의 "0"의 응력값을 보였는데 반하여 1500 Å Au박막의 경우에는 오히려 증가하였다. 그리고 30 Å의 경우 200 °C까지는 응력의 변화를 관찰할 수 없었으나 250 °C부터 응력이 감소하기 시작하여 290 °C 이상에서는 거의 "0"의 응력값을 나타내었다. 이것은 Fig. 2에서 보여준 열처리에 따른 Au박막의 미세구조 변화와 Kane et al.의 연구결과<sup>17,18)</sup>로서 설명할 수 있으며, 그림에서 "A"로 표시된 부분은 hole이 형성됨에 따라 응력이 감소하기 시작하여 온도 증가에 따라 hole이 성장하여 응력이 더욱 감소하였으며, 거의 "0"의 응력값을 나타낸 "B"에서는 불연속의 island로 변화하였기 때문이라 사료된다.

Table 2. Summary of XRD Data and Film Resistivity ( $\rho$ ) for the Deposited Film on a 1500 Å Thick Pre-deposited Au Layer as a Function of Deposition Temperatures.

Temp	$2\theta_{(111)}$	$2\theta_{(200)}$	a(Å)	a*(Å)	$I_{(111)}/I_{(200)}$	Thickness	$\rho(\mu\Omega\text{cm})$
Pure Au	38.185°	44.383°	4.0786		1.92		2.35
Pure Cu	43.298°	50.434°	3.6151		2.17		1.67
1500 Å Au/Si	38.192°	44.389°	4.077		20		2.39
290 °C	43.30°	50.4°	3.61		3	2700 Å	2.9
310 °C	43.30°	50.4°	3.61		3.3	2900 Å	3.6
330 °C	42.72°	49.8°	3.668		6.9	3200 Å	5.4
350 °C	43.29°	50.4°	3.61	3.793	10.6	3500 Å	5.7
370 °C	43.29°	50.4°	3.61	3.854	11.6	3800 Å	5.6
390 °C	43.29°	50.4°	3.61	3.915	11.9	4300 Å	4.9

a\*(Å) represent the value of the lattice parameter of the strong new peak shown at 40°~43°



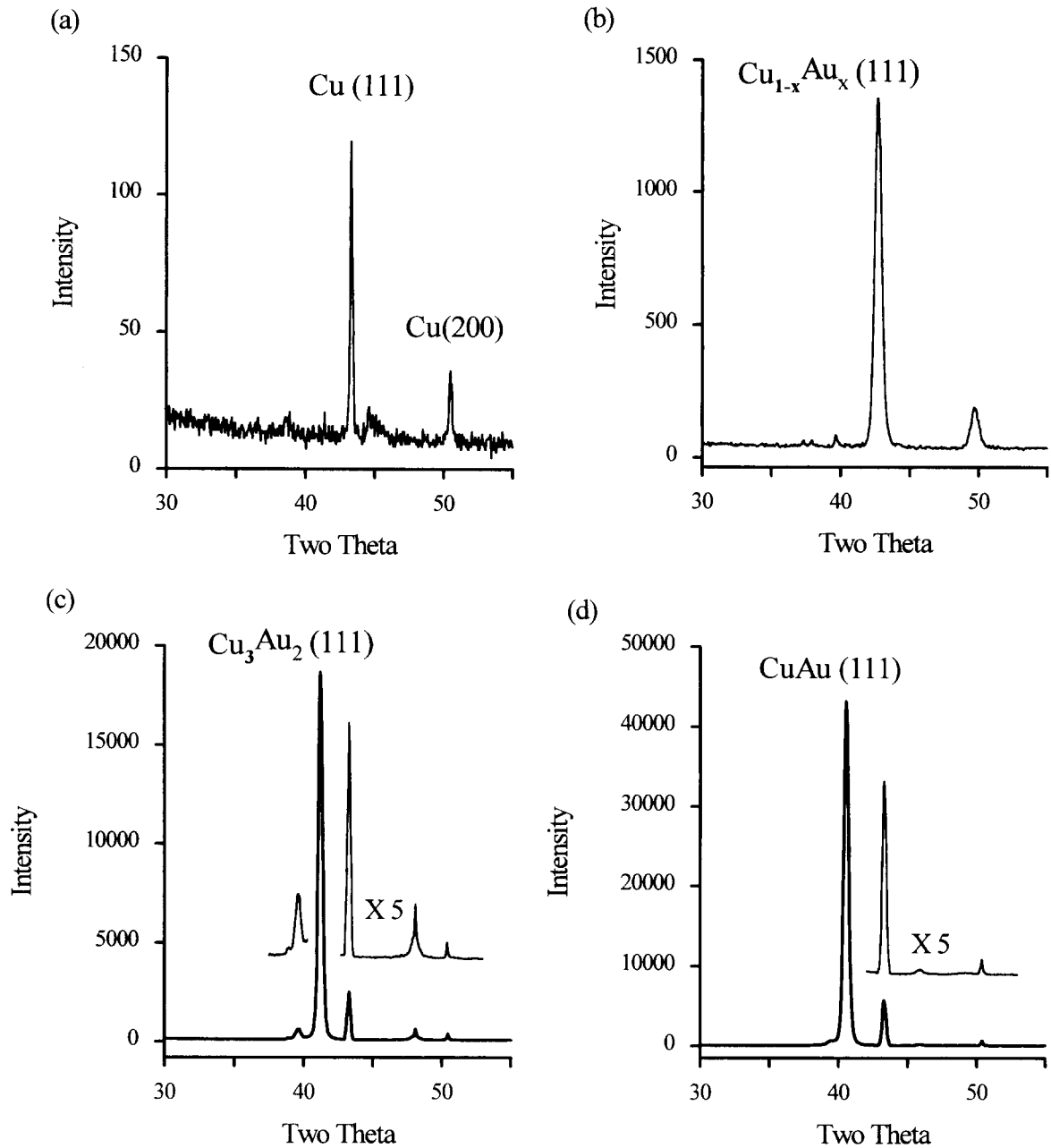


Fig. 8. XRD patterns of the Cu film on a 1500 Å thick Au/Si substrate as a function of the deposition temperature : (a) 310°C, (b) 330°C, (c) 350°C and (d) 370°C.

그러나 1500 Å에서의 응력값의 증가는 다음의 (2)식에서와 같이 열처리 온도의 증가에 따른 Au층과 Si기판과의 열팽창계수 차로부터 기인된 열응력(thermal stress)에 의한 결과라고 생각된다.

$$\left(\frac{1}{R}\right)_{DTE} = \frac{6E_i(1-\nu_s)t_i}{E_s(1-\nu_i)t_s^2} \cdot (\alpha_i - \alpha_s)\Delta T \quad (2)$$

여기서,  $\alpha_i$ 과  $\alpha_s$ 는 박막과 기판의 열팽창계수이고  $(1/R)_{DTE}$ : 열응력에 따른 기판의 곡률반경이므로 기판의 곡률반경(응력)은 (2)식에서와 같이 열팽창계수차와 온도차에 의하여 직선적으로 증가할 것이다. 그런데  $\alpha_{Au}$ 는  $14.2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 이고  $\alpha_{Si}$ 는  $2.33 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 로서 Au의 열팽창계수  $\alpha_{Au}$

가 Si기판의 열팽창계수  $\alpha_{Si}$ 보다 크다. 따라서 열처리 온도의 증가에 따른 Au박막의 내부응력은 압축응력이 유리되고, 온도가 내려가면 박막은 인장응력 상태로 바뀌게 되어 상온에서 인장응력을 나타내며, 이러한 인장응력은 290~390°C의 온도범위에서 열처리온도의 증가에 따라 증가된다. 이와 같은 열처리온도의 증가에 따른 인장 응력거동은 quartz와 glass기판상에 성장된 Au박막의 결과<sup>24)</sup>와 일치하였다. 따라서 이상과 같은 30 Å과 1500 Å Au박막의 내부 응력의 변화로서 Cu CVD공정중에 확산거동의 차이를 다음과 같이 고찰할 수 있다. 즉, 30 Å Au박막의 경우 Cu 박막의 증착온도인 290~390°C에서 불연속의 island형성의 결과로 거의 "0"의 응력값을 나타냄으로써 Cu/Au계면

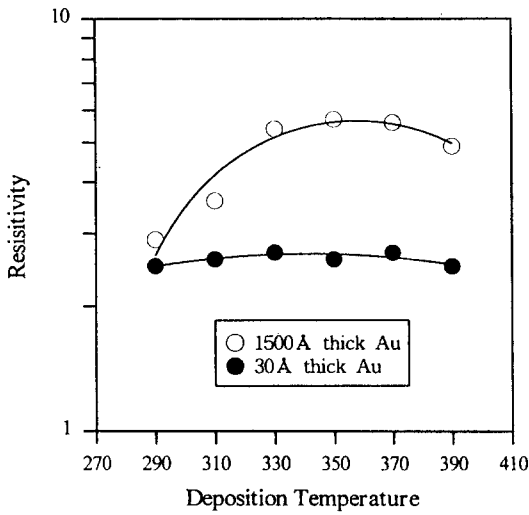


Fig. 9. Variation of the film resistivity as a function of the deposition temperature on two different pre-deposited Au film thickness: (●) 30 Å thick and (○) 1500 Å thick.

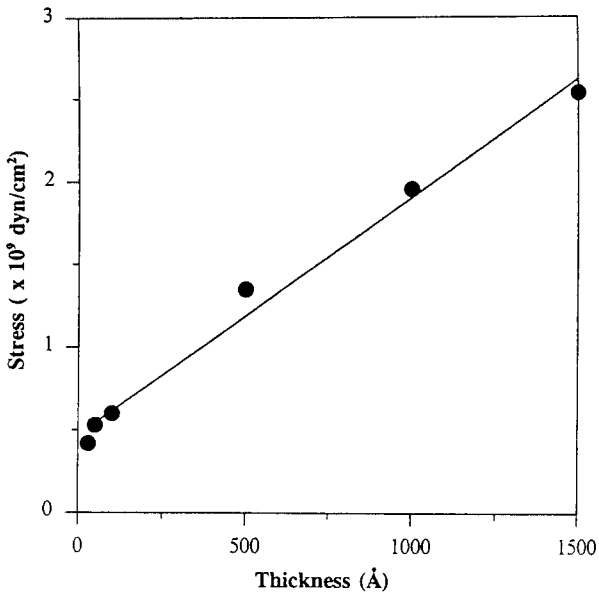


Fig. 10. Variation of internal stress as a function of Au film thickness deposited at room temperature.

에서의 상호 확산 반응은 일어나지 않았다고 생각된다. 그러나, 1500 Å의 경우는 Cu CVD공정중 290~390°C의 증착온도로 유지된 Au seeding층에 압축응력이 유기됨으로써 Cu박막의 증착중에 Au seeding층의 Au 원자가 표면 (Cu/Au 계면)쪽으로 이동하여 성장중의 Cu박막으로 확산하게 되며, 또한 증착온도(특히 330°C 이상)의 증가에 따라 압축응력은 더욱 증가하여 Cu/Au계면에서의 확산거동은 더욱 활발하게 일어날 것으로 생각된다. 이러한 경향은 Fig. 9의 Cu박막에 대한 증착온도 증가에 따른 비저항값의 증가 거동과 SAXPS 및 XRD결과로부터 알 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 여러 가지 두께의 Au박막을 선행증착

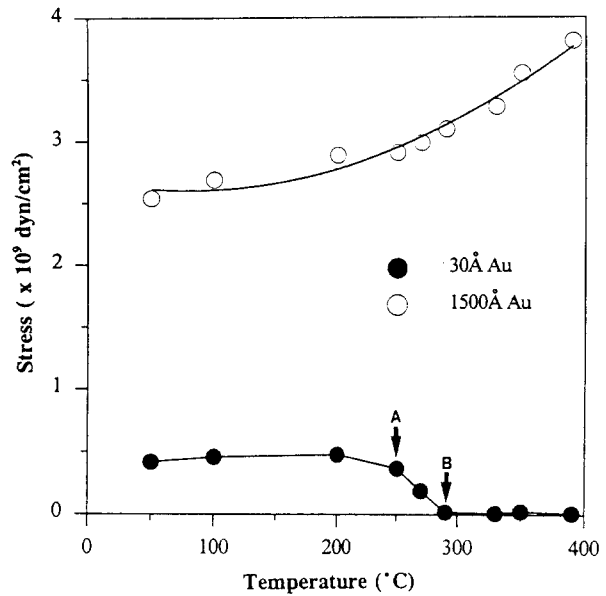


Fig. 11. Variation of internal stress as a function of annealing temperature on two different Au film thickness deposited at room temperature: (●) 30 Å thick and (○) 1500 Å thick.

(pre-deposition)한 후, 290~390°C의 온도범위에서 Cu-MOCVD박막의 초기 핵생성과 성장기구 및 계면에서의 상호 확산 거동을 조사하였다. 30 Å의 Au seeding층은 Cu CVD공정중에 Au의 불연속한 도상의 응집체로 변화하였고, 이때 도상의 Au층상에 성장한 Cu박막은 형상이 균일하고 결정입도 또한 조대화되었으나, Si기판상에서의 Cu박막은 미세한 결정립과 모서리가 둥그런 조대한 과립 (granular particle)의 입자들이 상호 혼재된 discontinuous한 형상으로 성장하였다. 그러나, Au seeding층의 두께를 1500 Å로 증가시켜 30 Å의 경우와 동일한 증착조건 하에서 성장된 Cu박막들은 30 Å의 경우와는 전혀 다른 성장 거동을 나타내었다. 즉, 증착초기에는 Au seeding층에서 Cu 원자와 강한 chemical bonding을 하는 site가 Cu의 핵생성을 유발하여 이것들이 핵으로써 성장하고, 증착이 더욱 진행됨에 따라 이러한 핵들이 점차 성장 (island)하여 인접한 island들과 상호 접촉하거나 혹은 합체 (coalescence)가 일어나 궁극적으로는 continuous한 Cu박막이 형성되는 3차원 성장 mode인 Volmer-Weber mode로서 성장하였다. 또한 30 Å의 경우는 290~390°C의 온도에서 증착온도의 증가에도 불구하고 Cu/Au계면에서 상호 확산 반응이 일어나지 않았으나, 1500 Å의 경우는 330°C 이상에서 Au 원자의 뚜렷한 확산거동이 관찰되었다. 이러한 현상은 Au seeding층의 특성차이가 확산에 큰 영향을 미쳤기 때문이며, 본 연구에서는 금속 원자의 확산에 커다란 영향을 미치는 응력 (stress), 즉 Au의 seeding층과 Si기판과의 열팽창계수 차이에 의하여 기인되는 열응력 (thermal stress)에 초점을 맞추어 각 온도에서의 응력거동을 측정하여, Cu CVD공정중에 Au seeding층의 두께에 따른 확산 거동의 차이는 Au박막에 유기되는 열응력 (thermal stress)을 완화하는 과정에서 나타난 결과라고 생각하였다.

## 참 고 문 헌

1. M.J. Attardo and R. Rosenberg, *J. Appl. Phys.*, **41**, 2381 (1970)
2. S. Vaidya and A.K. Sinha, *Thin Solid Films*, **75**, 253 (1981)
3. J. Curry, G. Fitzgibbon, Y. Guan, R. Muollo, G. Nelson and A. Thomas, *Proc. Reliability Physics Symp., IEEE*, **6** (1984)
4. P.L. Pai and C.H. Ting, *IEEE Electron Device Lett.*, **10**, 423 (1991)
5. H.K. Kang, J. Choe, I. Asano and S. Wong, *Proc. 9th Int. Very Large Scale Integration Multilevel Interconnection Conf., Santa Clara, CA, June 11-12, IEEE, New York*, p. 280 (1992)
6. D. Temple and A. Reisman, *J. Electrochem. Soc.*, **136**(11), 3525 (1989)
7. J. Pelletier, R. Pantel and J. C. Oberlin, *J. Appl. Phys.*, **70**, 3862 (1991)
8. P.M. Jeffries and G.S. Giloorami, *Chem. Mater.*, **1**, 8 (1989)
9. S.L. Cohen, M. Liehr and S. Kasi, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 50 (1992)
10. A.V. Gelatos, R. Marsh, M. Kotte and C. J. Mogab, *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 2842 (1993)
11. N. Awaya and Y. Arita, in V. V. S. Rana, R. V. Joshi and I. Ohdomari (eds.), *Advanced Metallization for ULSI Application*, *Mater. Res. Soc., Pittsburgh*, p. 345 (1992)
12. J.Y. Kim, H.A. Marzouk, P.J. Reucroft, C.C. Eloi and J.D. Robertson, *J. Appl. Phys.*, **78**, 249 (1995)
13. B. Lecohier, J.M. Philipoz and H. van der Bergh, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B10**, 262 (1992)
14. B. Lecobier, B. Calpini, J.M. Philipoz and H. van der Bergh, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 3114 (1993)
15. B. Lecohier, B. Calpini, J.M. Philipoz, H. van der Bergh, D. Laub and P.A. Buffat, *J. Electrochem. Soc.*, **140**(3), 789 (1993)
16. K.R. Yoon, D.J. Choi, S. Kim, K.H. Kim and S.K. Koh, *Korean J. Mater. Res.*, **6**(7), 723 (1996)
17. W.H. Kane, J.P. Spratt and L. W. Hershinger, *J. Appl. Phys.*, **30**, 2085 (1966)
18. W.H. Kane, J.P. Spratt and L. W. Hershinger, *J. Appl. Phys.*, **43**, 3637 (1972)
19. D.W. Pashley, in H.G. Danielli, A.C. Riddiford and M. Rosenberg (eds.), *Recent Progress in Surface Science*, Vol.3, Academic Press, New York, p. 23 (1970)
20. E. Bauer and H. Poppa, *Thin Solid Films*, **12**, 167 (1972)
21. J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol and K.D. Bomben, in J. Chastain (ed.), *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Perkin Elmer Corp., Physical Electronics Div., Eden Prarie, MN (1992)
22. W.B. Pearson, *Handbook of Lattice Spacing and Structures of Metals and Alloys*, Pergamon, New York, (1958)
23. J. Li and Y. Shacham-Diamand, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, L37 (1992)
24. A. Kinbara and H. Haraki, *J.J. Appl. Phys.*, **4**(4), 243 (1965)
25. N. Fujimura, S. Tachibana, T. Ito and N. Hosokawa, *J. Appl. Phys.*, **73**(2), 733 (1993)
26. R.J. Jaccodine and W.A. Schlegel, *J. Appl. Phys.*, **37**, 2429 (1966)
27. W.A. Bantley, *J. Appl. Phys.*, **44**, 534 (1973)
28. H.S. Story and R.W. Hoffman, *Proc. Phys. Soc. in London*, **B70**, 950 (1957)
29. K. Kinoshita, K. Maki, K. Nakamizo and K. Takeuchi, *J.J. Appl. Phys.*, **6**(1), 42 (1967)