

공기 중에 노출된 MOCVD TiN 기판이 MOCVD Cu 증착에 미치는 효과

최정환 · 변인재 · 양희정 · 이원희 · 이재갑

국민대학교 금속재료공학부

Effect of air-contaminated TiN on the deposition characteristics of Cu film by MOCVD

J.H. Choi, I.J. Byun, H.J. Yang, W.H. Lee and J.G. Lee

School of Metallurgical and Materials Engineering, Kookmin university, 861-1 Chongnung-dong, Sungbuk-gu, Seoul, 136-702

(2000년 1월 15일 받음, 2000년 6월 7일 최종수정본 받음)

초 록 (hfac)Cu(1,5-COD)(1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentadionato Cu(I) 1,5-cyclooctadine) 증착원을 이용하여 MOCVD (metal organic chemical vapor deposition)로 Cu 박막을 형성시키고, MOCVD에 의한 TiN 기판 변화가 Cu 증착에 미치는 영향을 조사하였다. 공기 중에 노출시킨 기판은 MOCVD에 의한 Cu 핵생성 및 초기 성장에 영향을 미쳐 입자크기가 작고, 입자간의 연결성이 떨어졌으며, in-situ MOCVD Cu의 경우는 입자크기가 크고, 입자간의 연결성이 우수하여 1900Å 이상의 두께에서는 $2.0\mu\Omega\text{-cm}$ 정도의 낮은 비저항을 유지하였다. 또한 접착력에서는 in-situ MOCVD TiN의 경우가 보다 우수하였다. 이와 같은 결과를 토대로 MOCVD Cu 성장단계를 제시하였다.

Abstract The deposition characteristics of Cu film by MOCVD using (hfac)Cu(1,5-COD)(1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentadionato Cu(I) 1,5-cyclooctadiene) as a precursor have been investigated in terms of substrate conditions. Two different substrates such as air-exposed TiN and non-contaminated TiN were used for the MOCVD of Cu. MOCVD of Cu on the air-exposed TiN affected the nucleation rate of Cu as well as its growth, resulting in the Cu films having poor interconnection between particles with relatively small grains. On the other hand, in-situ MOCVD of Cu led to the Cu films having a significantly improved interconnection between particles with larger grains, indicating the resistivity as low as $2.0\mu\Omega\text{-cm}$ for the films having more than 1900Å thickness. Moreover, better adhesion of Cu films to the TiN by using in-situ MOCVD has been obtained. Finally, initial coalescence mechanism of Cu was suggested in this paper in terms of different substrate conditions by observing the surface morphology of the Cu films deposited by MOCVD.

Key words : Nucleation, air-contaminated TiN, In-situ MOCVD Cu

1. 서 론

Cu는 낮은 비저항과 우수한 electromigration (EM) 특성으로 인하여 현재 고집적회로제조에서 사용되고 있는 Al alloy 재료를 대체할 재료로 고려되고 있으며, 또한 우수한 도포성을 얻고자 금속유기화학증착법 (MOCVD)을 이용한 증착이 널리 연구되고 있다. MOCVD Cu 증착에 있어서는 거친 표면, 접착성불량들을 개선하기 위한 노력이 활발하게 진행되고 있으며, 기판변화가 MOCVD Cu 증착특성에 미치는 효과에 대한 관심도 커지고 있다.^{1,2)}

본 연구에서는 확산억제막의 표면변화가 Cu 증착특성 (성장기구, 표면 거칠기, 접착성, surface morphology)에 미치는 영향을 조사하여, 초기성장기구를 밝히고자 하였다. 이와 같은 성장기구에 대한 이해는 coalescence 관점에서 이루어졌다. 확산억제막 기판 형성은 MOCVD TiN을 사용하였고, MOCVD TiN 증착 후에 동일 반응기 내에서 계속적으로 MOCVD Cu를 증착한 경우와 공기 중에 노출시킨 MOCVD TiN 위에 증착시킨 MOCVD Cu의 증착 특성을

비교하여 표면 변화 효과를 조사하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 (hfac)Cu(1,5-COD)(1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentadionato Cu(I) 1,5-cyclooctadine) 증착원을 사용하여 LPCVD 방법을 이용하여 Cu 증착을 실시하였다. 증착전에 반응기 내부와 운반기체를 가열하면서 Ar을 흘려주어 효과적인 out-gassing을 실시한 후 diffusion pump를 이용하여 초기 진공도를 $2 \times 10^{-6}\text{Torr}$ 로 유지 시켜 주었다. 반응기 내부를 높은 초기진공도 상태로 유지시킨 후 Ar, H₂ 등의 운반 기체를 사용하여 bubbler에 저장된 전구체를 운반 기체관을 통하여 반응기 내부로 이동시켜 기판에 증착이 이루어지도록 하였다. 사용된 운반기체는 99.9999%의 순도를 가지는 것으로 사용하여 운반기체에 의한 막내의 불순물 발생을 최소화하였다.

본 연구에 사용된 기판은 (100), p-type, 4" Si 웨이퍼를 이용하였으며 Cu에 대한 확산 방지막으로 MOCVD

Table. 1. Experimental conditions.

	MOCVD TiN	MOCVD Cu
precursor	TEMAT	(hfac)Cu(1,5-COD)
deposition temperature(°C)	350	200~310
carrier gas flow rate(sccm)	Ar : 200	Ar, H ₂ : 100
working pressure(Torr)	1	0.6
deposition time(min)	2	7~20

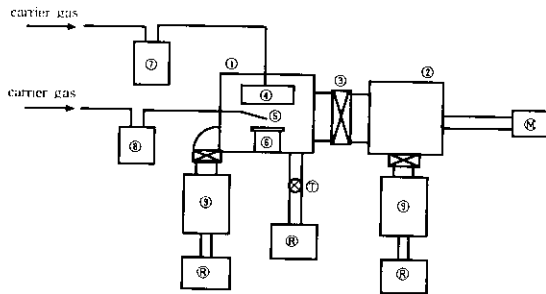


Fig. 1. Schematic diagram of MOCVD system.

① proess chamber, ② load-lock, ③ Gate valve, ④ shower head, ⑤ shower ring, ⑥ Heater, ⑦ TEMAT TiN precursor bubbler, ⑧ 1,5-COD Cu precursor bubbler, ⑨ Diffusion pump, ⑩ Magnetic manipulator, ⑪ Rotary pump, ⑫ Throttle valve

TiN을 증착하여 사용하였다. MOCVD TiN은 TEMAT의 증착원을 사용하여 증착하였으며 두께는 1000Å으로 유지하였다. 또한 MOCVD TiN 기판에 대한 변수로는 공기중 노출 없이 반응기 내부에서 연속적으로 MOCVD Cu/MOCVD TiN을 증착시킨 in-situ 공정과 대기 중에 노출시킨 MOCVD TiN 위에 증착시킨 공정 특성을 비교 조사하였다. MOCVD Cu/in-situ MOCVD TiN 공정은 Fig. 1에 나타난 것과 같은 장치를 이용하여 이루어졌다. MOCVD TiN 증착은 shower head를 통하여 이루어졌고, 이어서 shower-ring을 통하여 MOCVD Cu 증착원의 공급이 이루어지도록 하였다. MOCVD TiN과 MOCVD Cu 각각의 증착 조건은 Table. 1에 나타나 있다.

증착된 박막의 비저항은 4-point probe를 이용하여 측정하였고, 두께는 Scanning Electron Microscopy (SEM)를 사용하였다. Cu 박막내의 불순물 분포는 Auger Electron Spectroscopy (AES)를 사용하여 조사하였으며, 표면 거칠기를 조사하기 위해서는 SEM과 AFM (Atomic Force Microscopy)를 사용하였다. 기판과의 접착성을 평가하기 위하여 scratch test를 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

MOCVD TiN 기판의 표면 상태 변화가 MOCVD Cu 증착 특성에 미치는 영향

대기중 노출 없이 계속적으로 MOCVD Cu/ MOCVD TiN 구조를 형성한 경우와 대기 노출시킨 MOCVD TiN 기판 위에 MOCVD Cu를 증착한 경우에 나타난 증착 특성의 변화에 대하여 조사하였다.

Fig. 2는 대기 노출시킨 MOCVD TiN과 in-situ MOCVD TiN 위에 계속적으로 MOCVD Cu를 증착(증착

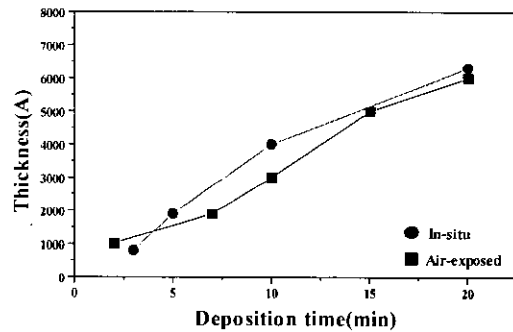
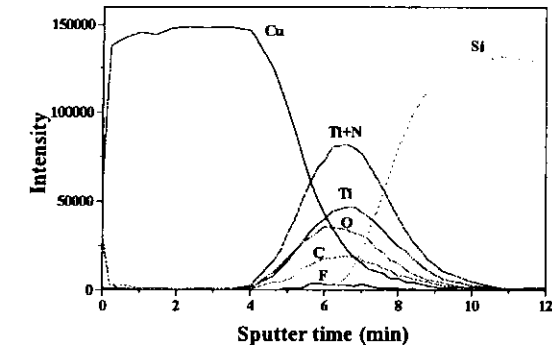


Fig. 2. Thickness variation of MOCVD Cu films as a function of deposition time with different substrate conditions.

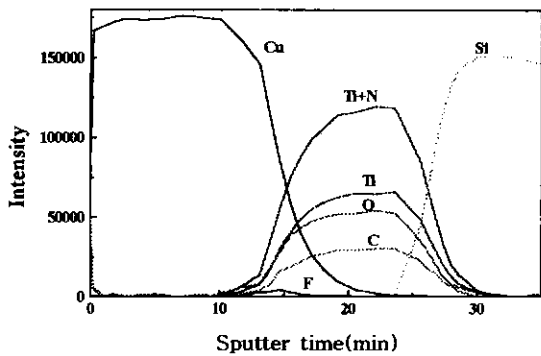
온도 : 180°C ; 증착압력 : 0.6Torr) 시킨 각각의 경우에 대하여, 증착시간에 따라 달라지는 Cu 증착두께를 조사한 결과이다. 공기 중에 노출시킨 경우는 Cu 증착 초기에 Cu 핵생성에 필요한 잠복기 (incubation time)가 존재하는 것으로 보이고 in-situ로 증착시킨 경우는 잠복기가 없거나, 매우 짧은 것으로 나타나고 있다. 핵생성 이후의 두께 성장은 비슷한 기율기로 성장되고 있어, 대기 노출에 의한 TiN 표면의 오염은 핵생성에 큰 영향을 미치고 있는 것으로 판단된다.

Fig. 3은 공기 중에 노출시킨 TiN과 노출시키지 않은 TiN 위에 180°C, 0.6 Torr 압력에서 MOCVD 방법으로 증착시킨 Cu에 대한 AES 분석 결과이다. 공기 중에 노출된 MOCVD TiN에서는 산소의 양이 TiN 단면에 걸쳐 고르게 분포되어 있으며, in-situ로 MOCVD Cu를 증착시킨 경우는 보다 낮은 농도의 산소가 표면에 국한되는 경향이 있어, Cu에 함유된 산소는 Cu를 증착시킨 후 공기 중으로부터 흡입된 산소로 추정된다. 또한 공기 중에 노출시킨 TiN의 경우는 Cu와 TiN 계면에서 비교적 많은 불소 (F) 원소가 검출되고, in-situ로 Cu를 증착시킨 경우는 불소 (F) 원소가 계면면 보다는 TiN 내부로 비교적 고르게 분포되어있는 차이점을 보여주고 있다.

Fig. 4는 3가지 종류의 Cu (in-situ MOCVD Cu/ MOCVD TiN/Si; MOCVD Cu/ air-exposed TiN/Si; Sputter Cu/sputter TiN)에 대하여 Cu 두께의 증가에 따라 변하는 비저항을 조사한 결과이다. Sputter Cu의 비저항은 진공로에서 300°C 열처리를 실시한 후에 측정된 값으로 MOCVD Cu에 대한 두께 효과를 이해하는 데 참고자료로 이용하고자 조사하였다. Sputter Cu에서 두께가 비저항에 미치는 영향을 살펴보면 1000Å 이상의 두께에서는 2.0μΩ-cm의 비저항 값을 유지하다가, 1000Å 이하로 두



(a)



(b)

Fig. 3. AES depth profiles of MOCVD Cu films deposited on (a) In-situ MOCVD TiN and (b) Air-exposed MOCVD TiN.

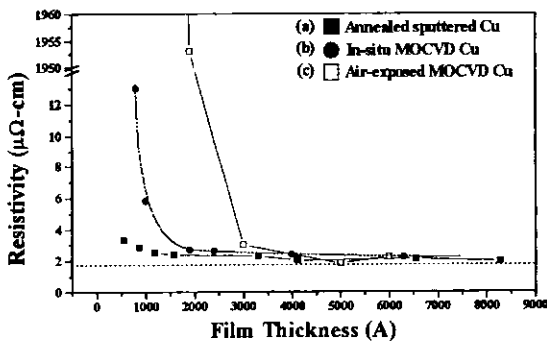


Fig. 4. Resistivity variation of (a) Annealed sputtered Cu/sputtered TiN, (b) MOCVD Cu/in-situ MOCVD TiN and (c) MOCVD Cu/air-exposed MOCVD TiN as a function of film thickness.

께가 감소함에 따라 비저항이 서서히 증가하는 것을 볼 수 있다. Sputter Cu에서 두께 감소에 따라 비저항이 증가하는 이유는 입자크기 및 두께 감소에 의한 입자계면 산란과 표면산란효과의 증가에 기인한 전자 이동도 감소에 기인하고 있다.³⁾

이와 비교되게 in-situ MOCVD Cu의 경우는 800 Å 두께에서 13 μΩ-cm의 비저항을 보이고, 두께가 증가함에 따라 비저항이 급격하게 감소되면서 약 1900 Å의 두께에서 2 μΩ-cm에 근접하는 비저항을 나타내고 있다. 공기 중에 노출시킨 MOCVD TiN 위에 증착 시킨 MOCVD Cu의 경

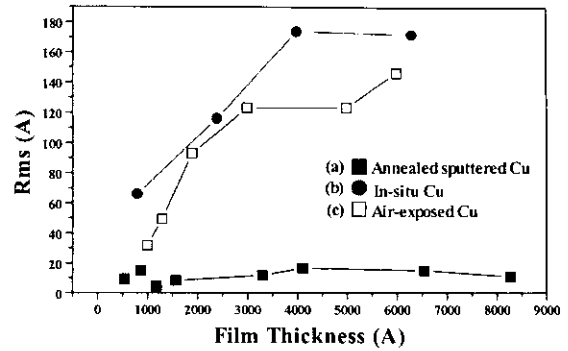


Fig. 5. Surface roughness variation of (a) Sputtered Cu on sputtered TiN, (b) MOCVD Cu on in-situ MOCVD TiN, and (c) MOCVD Cu on air-exposed MOCVD TiN as a function of film thickness.

우 1000 Å의 두께에서는 7210 μΩ-cm의 높은 값을 나타내고, 1500 Å로 두께에서는 1950 μΩ-cm로 급격히 감소하고 2800 Å의 두께에서 2.9 μΩ-cm, 계속적인 두께의 증가로 2.0 μΩ-cm에 접근하는 최소치의 저항을 보여주고 있다. 이와 같은 비교에서 알 수 있는 바와 같이 MOCVD Cu박막의 경우, sputter Cu에 비하여 비저항이 최소화되는 입계 두께의 값이 매우 큰 값을 나타내고 얇은 두께에서 현저하게 증가되는 비저항 값을 나타내고 있는 데, 이와 같은 두께의 영향은 표면이나 입자계면의 효과라기 보다는 입자의 연결성 또는 표면 거칠기에 기인할 것으로 이해된다. 이와 같은 원인을 조사하기 위하여 AFM을 이용하여 표면 거칠기의 변화를 조사하고, SEM을 이용하여 입자크기를 조사하였다.

Fig. 5는 Sputtered Cu와 공기 중에 노출된 기관과 노출되지 않은 기관 위에 증착된 MOCVD Cu에 대한 두께에 따라 증가되는 표면 거칠기를 조사한 결과이다. In-situ MOCVD Cu의 경우 두께의 증가에 따라 표면의 거칠기가 직선적으로 증가하다가, 약 4000 Å 이상의 두께에서는 180 Å rms로 더 이상의 거칠기 증가가 일어나지 않고 있다. 공기 중에 노출시킨 경우는 얇은 두께에서는 in-situ보다 낮은 거칠기를 보이나 두께가 증가됨에 따라 급격하게 거칠기가 증가되고 있다. 그러나 약 2500 Å 이상의 두께에서는 거칠기가 다소 서서히 증가하는 경향을 보여주고 있다. 이와 같은 거칠기 증가의 이유는 두께에 따라 입자크기의 성장에 기인하는 것으로 이해되고 있다. 얇은 두께에서 거칠기의 변화가 비저항에 미치는 영향을 고려하여 보면, MOCVD Cu의 거칠기는 3000 Å 이하의 두께에서 두께가 감소함에 따라 직선적으로 감소되고 있다. 그러나 두께에 대한 거칠기의 비율이 증가하여 두께가 얇아짐에 따라 거칠기에 의한 비저항의 증가부분은 커질 것으로 쉽게 예견될 수 있다. 하지만 가장 얇은 두께인 800 Å의 경우에 두께에 대하여 표면 거칠기가 차지하는 비율은 약 7.5% 정도에 머물고 있어 거칠기 증가가 두께 감소에 의하여 급격하게 증가되는 비저항에 대한 주요한 원인으로 이해되기는 어렵다. 그러므로 MOCVD Cu의 두께에 대한 비저항의 급격한 증

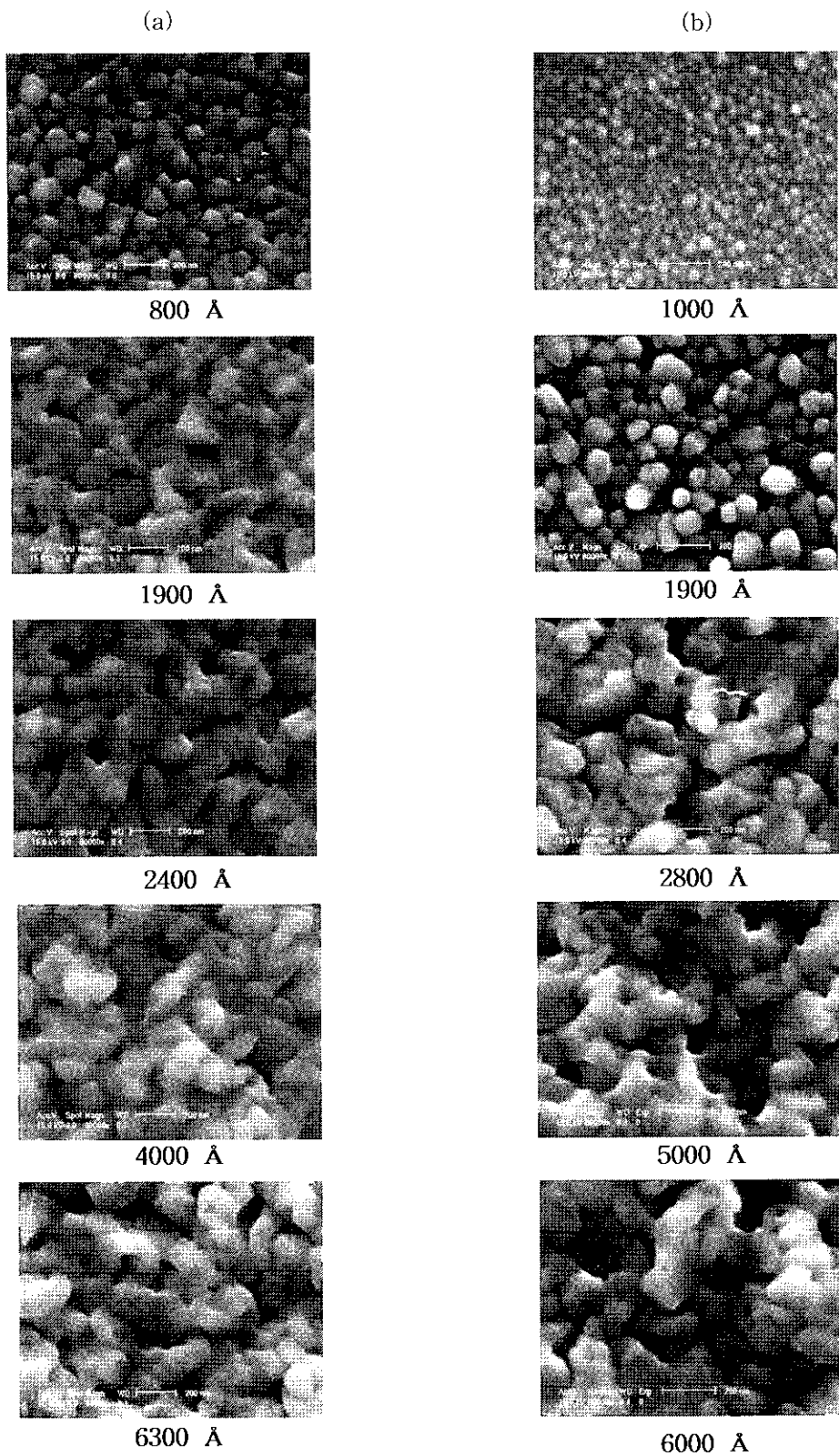


Fig. 6. SEM micrographs of (a) MOCVD Cu/in-situ MOCVD TiN and (b) MOCVD Cu/air-exposed MOCVD TiN with variation of thickness.

가는 입자간에 형성되어있는 void에 기인하며, 이와 같은 void의 형성은 입자간의 연결성을 크게 저하시켜 비저항을 크게 증가시키는 주요한 원인으로 이해된다. Sputtered Cu의 경우 두께의 증가에 따른 표면의 거칠기는 매우 낮은

Rms값과 uniform한 특성을 보여주고 있다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 sputtered Cu의 경우, MOCVD Cu 박막에 비하여 낮은 두께에서도 낮은 비저항을 보이는 원인은 이러한 특성에 기인한 것으로 이해된다.

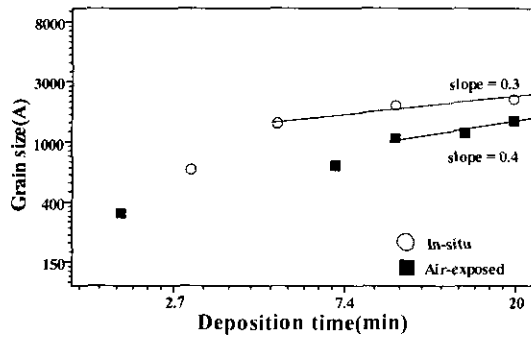


Fig. 7. Variation of grain size measured from SEM image as a function of deposition time different substrate conditions.

Fig. 6은 두 가지 다른 종류의 MOCVD TiN 기판 위에서 증착된 MOCVD Cu 두께에 따른 표면 형상을 보여주는 SEM 사진이다. 두께가 증가함에 따라 입자의 크기가 증가되고 있으며, 특기할 만한 것은 어느 이상의 크기의 입자부터는 facet 형상이 없어지고 표면이 녹아 있는 형상을 보여주고 있다. 또한 녹은 모습의 표면형상 형성은 비저항을 급격하게 감소시키고 있다. 이와 같은 사실로부터 표면의 녹은 형상 형성은 입자의 연결성을 크게 향상시키고 있다는 것을 알 수 있다. 또 하나 특기할 만한 것은 in-situ MOCVD Cu가 공기 중에 노출된 MOCVD TiN 위에 증착된 MOCVD Cu에 비하여 비슷한 두께에서 보다 큰 입자크기를 나타내고 있으며, facet이 없어지는 시점이나 비저항이 급격히 감소되는 두께가 보다 얇은 두께를 보이고 있다. 이와 같은 사실은 표면의 녹음 현상은 입자의 크기 및 형상에 밀접한 관계가 있을 것으로 이해된다.

Fig. 7은 SEM을 이용하여 시간에 따라 변화하는 입자성장을 조사한 결과이다. 입자성장의 변화를 시간에 따라 fitting을 시켰을 적에 어느 정도 시간이 지남에 따라 $t^{0.3-0.4}$ 의 관계로 증가되는 것을 알 수 있다. 입자성장이 coarsening 기구에 의하여 지배를 받을 경우는 입자의 크기가 $t^{1/3}$ 에 비례하여 증가하는 사실로부터⁴⁾ Cu 증착과정에서 일어나는 입자성장은 coarsening 기구에 의하여 이루어지는 것으로 판단된다. 또한 부분적으로 channeling이 형성되는 것으로부터 coalescence 기구에 의한 continuous한 박막 증가도 함께 일어나는 것으로 이해된다.

Cu 박막 형성 기구

이와 같은 결과를 종합하여 기판이 MOCVD Cu 형성에 미치는 영향을 살펴보면 공기 중에 노출된 기판과 in-situ 기판에 있어 입자크기와 입자간의 연결성 면에서 큰 차이를 나타내고 있다. Cu 성장단계는 핵생성 및 coalescence에 의한 초기성장단계와 coarsening에 의한 입자성장과 coalescence에 의한 continuous film이 생성되는 단계로 나누어 생각할 수 있다. 기판이 미치는 효과는 핵생성단계를 포함한 초기성장단계에 큰 영향을 미칠 것으로 판단된다. 공기 중에 노출된 기판은 표면 오염에 의하여 TiN의 표면에너지가 크게 낮아지면서, 반응성이 떨어져, 결과적으로 Cu와

높은 계면에너지를 유지하게 된다. 이와 같은 높은 에너지는 dewetting 형상을 유도하면서 핵생성에 보다 높은 장에 에너지 (barrier energy)를 나타내어 결과적으로 낮은 핵생성율을 보일 것으로 이해된다. 또한 TiN 기판의 낮은 표면반응성은 Cu 증착원의 표면이탈 (desorption)을 쉽게 하여 수직된 핵 성장을 유도할 것이다. (Fig. 8 참조) 결과적으로 공기 중에 노출시킨 기판에서의 Cu 핵 성장은 수직된 방향으로 이루어지면서 뚜렷한 입자계면을 형성시켜 이웃한 핵들과의 합체에 어려움을 보일 것으로 예상되어 in-situ 경우 보다 작은 입자가 형성되는 것으로 설명될 수 있다.

이와 같이 핵생성 이후의 초기단계에서의 입자성장은 coalescence 과정에 의하여 크게 지배를 받을 것으로 이해되며, 계속적인 입자성장은 국부적인 coarsening 과정에 의한 입자성장과 함께 전반적으로는 coalescence에 의한 void의 성장 및 소멸에 의하여 이루어지고 있으며, 이와 같은 과정에서 입자간의 연결성이 크게 향상되고 있다.

또한 facet이 없어지면서 표면녹음형상이 관찰되고 있는 시점과 입자간의 연결성이 크게 향상되는 것과 일치하는 경향이 있다. 표면녹음형상의 시작은 Cu 성장이 어느 임계두께 이상에서, 또는 입자크기가 어느 크기 이상 성장된 후에, 또는 거칠기가 어느 이상의 값으로 증가된 후에 이루어지는 것을 알 수 있다. 이와 같은 표면형상의 변화의 구동력은 coalescence 과정에 의한 표면에너지 감소에 기인하는 것으로 이해되며, 감소되는 표면에너지는 Cu를 부분적으로 녹이는 데 이용되어 표면반응을 촉진시켜, 결과적으로 표면녹음 현상을 이룰 것으로 기대된다.

다음과 같은 계산에 의하여 감소되는 표면에너지가 입자 성장에 따라 얼마나 효율적으로 Cu를 녹일 수 있는지를 계산하고, 이를 근거로 표면녹음형상의 구동력을 유추하여 보기로 하자. 500Å의 입자성장에서 얼마의 에너지가 방출되고 녹는점의 어느 정도에 해당하는지를 계산하면 다음과 같다. 식 (1)은 r의 반경을 가진 두 개의 구들이 완전하게 합체된 구의 반지름이 $2^{1/3}r$ 이라는 계산 하에 감소된 표면 에너지를 나타내는 식이다.

$$E = \alpha\gamma 4\pi[(2^{1/3} - 1)r]^2 \quad (1)$$

여기에서 α 는 형상에 관련된 인자, γ 는 Cu의 표면에너지이다. α 는 1.0, γ 의 값을 1670mJm^{-2} 을⁵⁾ 대입하여 계산하면, 감소된 표면에너지는 $3.54 \times 10^{-15}\text{J}$ 이다.

이 표면에너지는 온도상승과 녹이는 데 소요된다고 하면 다음과 같은 관계식을 만들어 줄 수 있다.

$$V\rho Lf \sim E \quad (2)$$

V는 최종 구의 부피, Cp는 단위부피당 열용량, ρ 는 밀도, L은 Cu의 용융잠재열, f는 녹는 부분율이다. V는 $1.047 \times 10^{-15}\text{cm}^3$, Cp는 5.41cal/k mole (= $4.184 \times 5.41/\text{K}$ $7.09\text{cm}^3 = 3.19\text{ J/cm}^3$) 이고, ρ 는 8.96g/cm^3 , L은

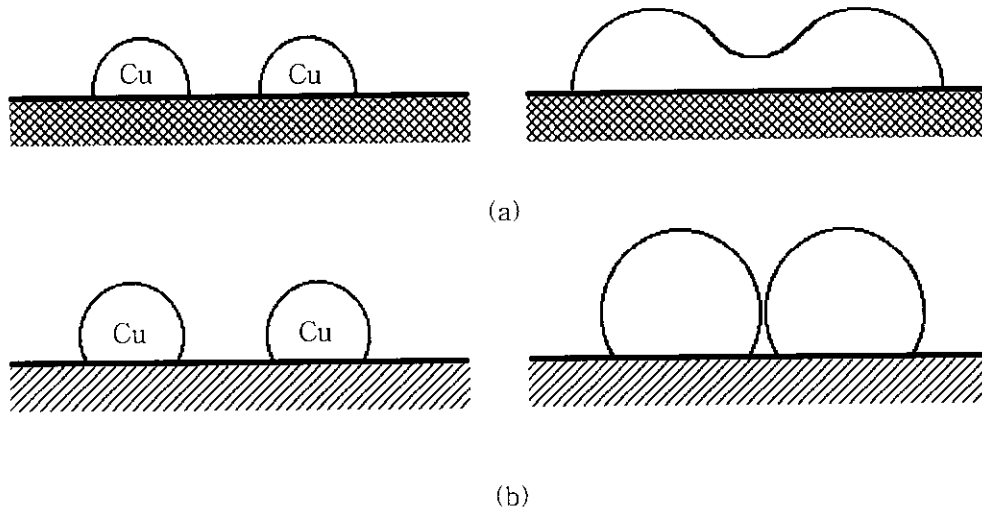


Fig. 8. Schematic diagram showing the initial coalescence of Cu nuclei on (a) in-situ MOCVD TiN and (b) air-exposed MOCVD TiN.

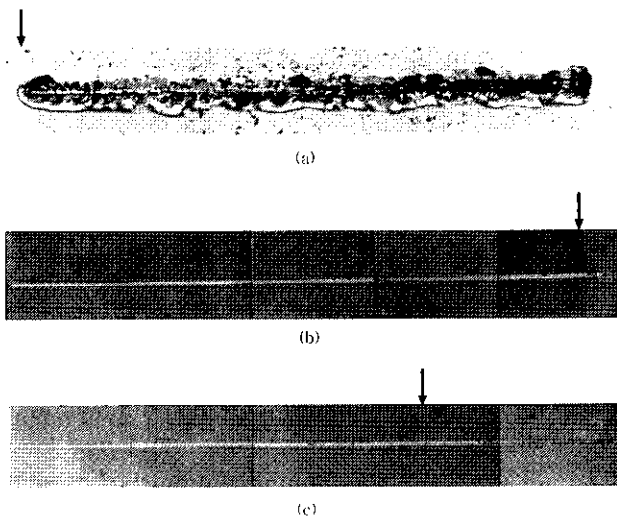


Fig. 9. Scratch images of (a) sputter Cu/MOCVD TiN/Si, (b) MOCVD Cu/in-situ MOCVD TiN/Si, and (c) MOCVD Cu/air-exposed MOCVD TiN/Si.

00187에 해당된다. 반경이 1000 Å 인 경우는 0.00093에 해당되어 표면에너지 감소에 기인하기보다는 거칠기 증가, α의 증가 또는 다른 defect (즉 twin) 구조의 감소 등에 기인하는 것으로 판단되며, 이를 위하여 계속적으로 TEM 분석을 실시하고자 한다.

접착력

Fig. 9는 공기 중에 노출된 기판이 MOCVD Cu 접착력에 미치는 효과와 이와 비교되는 Sputter Cu/MOCVD TiN 접착력 차이를 보여주는 scratch test 결과이다. Sputter Cu에 비하여 MOCVD Cu의 접착력이 크게 향상되었음을 알 수 있고, MOCVD Cu 중에는 공기 중에 노출시킨 경우보다 in-situ로 증착 시킨 경우에 접착력이 향상되었음을 알 수 있다. Fig. 10은 기판의 변화가 Cu에 대한 확산억제 능력에 미치는 효과를 보여주는 결과이다. 공기 중에 노출시킨 MOCVD TiN의 경우에 약간 향상된 확산억제능력을 보여주고 있다.

TiN 표면의 산소 오염은 Cu에 대한 확산억제능력 향상에 한가지 원인으로 이해된다.

4. 결 론

MOCVD TiN 기판을 공기 중에 노출시킨 경우와 노출시키지 않은 경우 MOCVD Cu 증착특성에 미치는 효과를 조사하였다.

1) 기판의 상태와 무관하게 Cu 성장률이 비슷한 값을 나타내고, 또한 공기 중에 노출된 경우는 핵생성 잠복기가 존재하는 것으로 판단된다.

2) AES 분석 결과에 의하면, 기판에 무관하게 MOCVD Cu는 불순물 함량이 적었으며, 특기할 만한 것은 in-situ의 경우 불소(F) 원소가 MOCVD TiN 내부로 비교적 균일하게 존재하였으나, 공기 중에 노출시킨 경우는 불소원소가 계면에 축적이 많이 되어있었다. 이와 같은 사실은 공기 중에 노출시킨 MOCVD TiN에서 의 접착력이 떨어지는 원인 중 하나일 수 있다.

3) MOCVD Cu의 비저항은 MOCVD Cu 두께에 따라

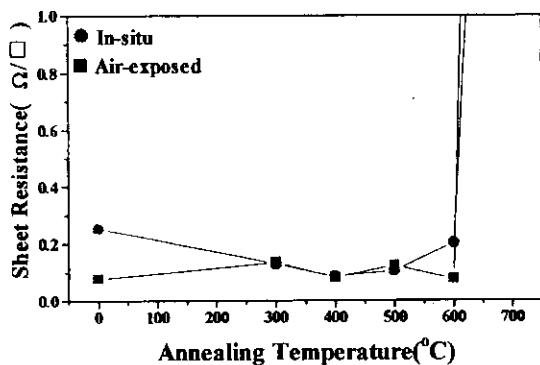


Fig. 10. Sheet resistance(Rs) variation of Cu films deposited on in-situ MOCVD TiN and air-exposed MOCVD TiN substrate as a function of annealing temperature.

13.138KJ/mole(= 206J/g). 반경이 500 Å 인 경우 $V\rho$ 은 1.93×10^{-12} 이고 이 값은 감소된 표면 에너지의 0.

큰 영향을 받고 있었다. 공기 중에 노출된 경우 약 4000 Å 이내의 두께에서는 비저항이 급격하게 증가하였고, in-situ의 경우는 약 2000 Å 두께 이내에서 비저항이 급하게 증가하기 시작하였다. 이와 같이 비저항이 급격하게 증가하는 원인은 Cu 입자들간의 연결성이 크게 떨어지는 데 기인하고 있으며, 이와 같은 연결성은 입자에서 facet이 사라지고, 녹음형상이 형성되기 시작하면서 크게 향상되고 있었다. 이와 같은 녹음형상이 형성되는 시점은 입자크기와 형상, 저철기 들과 밀접한 관계가 있을 것으로 기대되며, 이에 대한 보다 더 세밀한 분석이 진행되어야 한다.

4) MOCVD Cu의 증착기구는 핵생성 및 초기coalescence 단계와 coarsening에 의한 입자성장과 channeling이 형성되는 coarsening 단계로 나누어 진행되는 것으로 이해될 수 있다. 표면이 contamination된 경우는 핵생성을 저하시키고, coalescence를 어렵게 하고, 수직적인 방향으로의 성장을 유도하여, 같은 두께에 비하여 합체과정을 어렵게 하는 것으로 이해된다. 결과적으로 유사한 두께에 대하여 작은 입자크기를 형성시키고 있으며, 이는 녹음형상이 일어나는 것을 어렵게 하는 것으로 이해된다.

5) 공기 중에 노출시킨 경우 확산억제능력은 향상되는 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 서울 대학교 반도체 공동 연구소 (ISRC 97-E-1033) 지원으로 수행되었으며 지원에 감사를 드립니다.

참고 문헌

1. L. Chen, B. Ekstrom, and J. Kelber, "The effect of surface oxides on Cu/Ta interfacial interactions", *Mat. Res. Soc. Symp. Vol. 564* 1999 Material Research Society p. 287-291.
2. S. S. Wong, C. Ryu, H. Lee, and K.-W. Kwon, *Barriers for copper interconnections*, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 514*, 75 (1998).
3. A. F. Mayadas and M. Shatzkes, *Phys. Rev.*, **B1**, 1382 (1970).
4. W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition, John Wiley & Sons New York, 1976, p. 428.
5. J. M. Howe, *Interfaces in Materials*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1997, p. 56.