

운반기체와 Ligand의 첨가가 MOCVD Cu 증착에 미치는 영향에 관한 연구

최정환 · 변인재 · 양희정 · 이원희 · 이재갑

국민대학교 금속재료공학부
(2000년 2월 22일 받음)

A Study of carrier gas and ligand addition effect on MOCVD Cu film deposition

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 Korea

(Received February 22, 2000)

요 약 - (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) Cu 박막을 형성하였고, 운반기체가 MOCVD Cu 증착 특성에 미치는 영향에 관하여 조사하였다. 증착된 Cu 박막은 H₂ 운반 기체를 사용한 경우 Ar을 운반기체로 사용한 경우에 비하여 증착률의 증가와 더불어 낮은 비저항을 갖는 박막을 얻을 수 있었다. 또한 표면 거칠기의 개선과 강한 (111) 우선 배향성을 나타내는 박막을 얻을 수 있었으나 접착성의 경우에 있어서는 H₂ 운반 기체를 사용한 경우 감소하는 결과를 나타내었다. 이러한 접착성 감소의 원인은 AES분석에서 확인된 바와 같이 박막내부에 존재하는 F의 영향인 것으로 사료된다. H(hfac) ligand의 첨가 효과에 대하여 조사한 결과에서는 Ar 운반 기체를 사용한 경우 H(hfac) 첨가 시 증착률의 향상이 이루어졌으나 H₂ 운반 기체의 경우 큰 변화를 나타내지 않았고, 비저항의 경우에는 운반 기체와 관계없이 감소하는 결과를 보여 H(hfac) 사용이 증착 특성 개선에 효과적으로 나타났다. 따라서 본 연구에서는 운반기체 변화 및 H(hfac) ligand의 첨가 실험을 통해 MOCVD Cu의 증착기구를 조사하였으며, 이러한 공정조건의 변화가 Cu 박막의 표면거칠기 개선과 동시에 비저항을 낮추는 역할을 하는 것으로 나타났다.

Abstract - The deposition characteristics of MOCVD Cu using the (hfac)Cu(1,5-COD)(1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentadionato Cu(I) 1,5-cyclooctadine) have been investigated in terms of the effects of carrier gas such as hydrogen and argon as well as the effects of H(hfac) ligand addition. MOCVD Cu using a hydrogen carrier gas led to a higher deposition rate and lower resistivity than an argon carrier gas system. The improvement in the surface roughness of the MOCVD Cu films and the (111) preferred orientation texture was obtained by using a hydrogen carrier gas. However, the adhesion characteristics of the films showed relatively weaker compared to the Ar carrier gas system, probably due to the larger amount of F content in the films, which was confirmed by the AES analyses. When an additional H(hfac) ligand was added, the deposition rate was significantly enhanced in the case of an argon + H(hfac) carrier gas system while significant change in the deposition rate of MOCVD Cu was not observed in the case of the hydrogen carrier gas system. However, the addition of H(hfac) in both carrier gases led to lowering the resistivity of the MOCVD Cu films. In conclusion, this paper suggests the deposition mechanism of MOCVD Cu and is expected to contribute to the enhancement of smooth Cu films with a low resistivity by manipulating the deposition conditions such as the carrier gas and addition of H(hfac) ligand.

1. 서 론

현재 고집적회로(ULSI) 제조에서 금속 배선 재료로 사용되는 Al-based alloy는 집적도의 지속적인 증가에

따른 배선 폭의 감소와 함께 배선 길이의 증가로 인한 급격한 전기 저항의 증가와 더불어 EM(electromigration), stress migration에 의한 metal interconnect의 열화현상으로 인한 신뢰도의 향상에 제한을 가하고 있다 [1].

이러한 Al-based alloy의 재료적 한계를 극복하고자 하는 노력이 진행 중이며 대체 재료에 대한 고려가 이루어지고 있다. 이 중 Cu는 낮은 비저항($1.67 \mu\Omega\text{-cm}$)과 우수한 electromigration 특성으로 인하여 현재 사용되고 있는 Al-based alloy 재료를 대체할 재료로써 고려되고 있으며 특히 우수한 도포성을 얻고자 금속 유기 화학 증착법(MOCVD)을 이용한 증착이 널리 연구되고 있다 [2]. MOCVD Cu 전구체 중 많은 연구가 진행 중에 있는 Cu(I) 전구체는 높은 증기압과 낮은 증착온도를 가지고 있어 실제적 적용에 유리할 것으로 판단되어지고 있다 [3-5]. 그 중 (hfac)Cu(VTMS)가 가장 많이 연구되고 있으나 전구체의 낮은 열적 안정성으로 인한 증착원의 분해와 공정의 신뢰도가 문제점으로 대두되고 있어 이에 대한 개선이 활발히 진행중이며 그 노력으로는 새로운 증착원의 개발과 더불어 ligand의 첨가를 통한 개선의 노력이 주로 이루어지고 있다 [6-8]. 본 연구에서는 공정의 신뢰성을 확보하고자 열적 안정성이 우수한 (hfac)Cu(1,5-COD)(1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentadionato (1,5-cyclooctadine)copper(I) 증착원을 이용하여 운반기체가 Cu 증착에 미치는 영향과 H(hfac) ligand의 첨가가 MOCVD Cu의 증착특성에 미치는 영향에 관하여 조사하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 Cu 증착을 위하여 LPCVD를 사용하여 연구를 진행하였다. Cu의 증착원으로는 (hfac)Cu(1,5-COD)를 사용하였고, 초기 진공도는 diffusion pump를 이용하여 2×10^{-6} Torr로 유지 시켜 반응기 내부를 높은 초기진공도 상태로 유지시킨 후 Ar, H₂ 등의 운반기체를 사용하여 bubbler에 저장된 전구체를 운반기체를 통하여 반응기 내부로 이동시켜 기판에서 증착이 이루어지도록 하였다. 본 연구에 사용된 기판은 (100), p-type, 4" Si 웨이퍼를 사용하였다. Cu의 증착을 위해 먼저 MOCVD TiN을 TEMAT 증착원을 이용하여 350°C에서 1000 Å 두께로 증착하였고 in-situ로 다시 2×10^{-6} Torr 진공도를 유지한 후 Cu 증착온도까지 기판을 냉각시킨 후 Ar 또는 H₂ 운반기체를 이용하여 Cu 증착원을 by-pass 관을 통하여 3분간 흘려 유량을 안정화한 후에 반응기 내부로 유입시키고 동시에 일정 유량의 H(hfac)을 흘려 보내 주며 정해진 증착시간 동안 증착을 실시하였다. MOCVD TiN과 MOCVD Cu

표 1. Experimental conditions

	MOCVD TiN	MOCVD Cu
deposition temperature (°C)	350	200~300
carrier gas(flow rate; sccm)	Ar(200)	Ar, H ₂ (100)
working pressure (Torr)	1	0.6
H(hfac) flow rate (mtorr)	0	0, 50
dep-time (min)	1	7~20

의 증착 조건은 표 1에 나타내었다.

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

3. 결과 및 고찰

3.1. 운반 기체가 증착물에 미치는 효과

그림 1은 운반기체 및 증착온도에 따라 달라지는 Cu 박막의 증착율을 나타낸 Arrhenius plot이다. H₂ 운반기체를 사용한 경우, Ar에 비하여 증착률이 크게 증가되는 경향을 보여주고 있다. 증착률에 미치는 운반기체의 영향을 살펴보면, 200°C에서는 비슷한 증착률을 보이나, 증착온도가 증가함에 따라 H₂을 사용한 경우 증착률이 급격하게 증가하면서 250°C에서는 Ar에 비하여

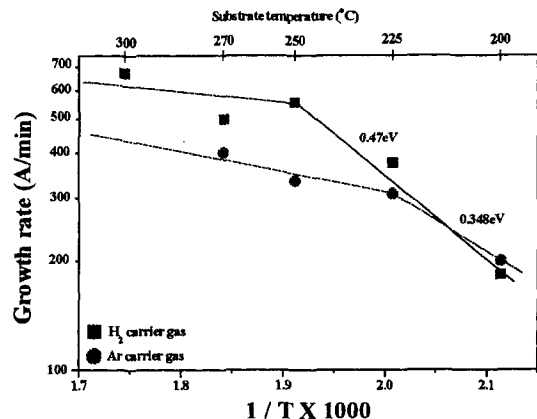
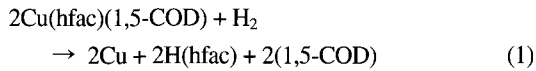
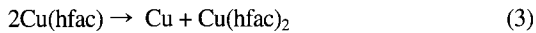
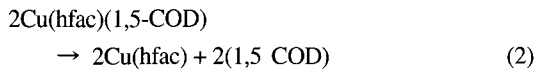


그림 1. Growth rate of MOCVD Cu films deposited using H₂, Ar carrier gas at various substrate temperatures.

2배 정도 높은 증착율을 보이고 있다. Surface reaction limited region에서 H₂를 사용한 경우 증착률은 기판온도에 큰 의존성을 보여 0.47 eV의 활성화에너지값을 보였으며 Ar을 사용한 경우의 0.35 eV에 비하여 크게 증가됨을 알 수 있었다. 이와같이 운반기체 H₂는 MOCVD Cu 증착에 있어 표면반응에 큰 영향을 미치고 있으며, 다음과 같은 Hydrogen reduction 반응을 예상할 수 있다.



표면에서 일어나는 이와 같은 반응이 250°C의 높은 온도에서 큰 증착률을 보이는 것은 다음과 같은 disproportionation 반응에서



Cu(hfac)₂의 desorption rate이 온도가 증가함에 따라 커지면서 결국 Cu(hfac)₂의 흡착률 감소를 유인함으로써 상대적으로 Cu의 생성을 효과적으로 촉진시킬 수 있기 때문이라 사려되며, surface reaction limited 지역에서 높은 활성화 에너지(0.47 eV)는 H₂의 표면 흡착에너지에 해당될 것으로 판단된다.

그림 2는 온도에 따라 변하는 비저항 값을 나타내주는 결과로, 운반기체에 따라 큰 영향을 받고 있음을 알 수 있다. H₂ 운반기체를 사용하는 경우 온도를 225°C

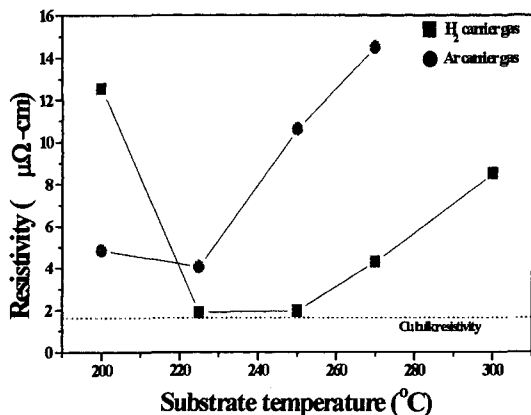
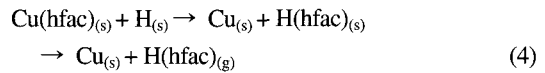


그림 2. Effect of carrier gas on the resistivity of MOCVD Cu films at various substrate temperature.

로 증가시킴에 따라 비저항이 급격하게 감소되면서 2 μΩ-cm 이하의 값을 나타내며 250°C까지 유지되고 있다. 그러나, 온도를 계속적으로 증가시키면서 비저항도 함께 증가함을 알 수 있다. Ar의 경우는 온도를 225°C로 증가시킴에 따라 비저항이 4 μΩ-cm로 감소하고, 지속적인 온도 증가는 비저항의 값을 급격하게 증가시키고 있다. 비저항의 변화와 운반기체에 따른 증착된 박막의 morphology와의 상관관계를 규명하기 위해 운반기체와 증착온도에 따른 박막의 SEM사진을 그림 3에 나타내었다. H₂의 경우 온도를 200°C에서 225°C로 증가시킴에 따라 표면이 fluid-like 하게 변하였고 연결성이 크게 향상됨으로서 낮은 비저항을 나타냄을 알 수 있다. 온도를 250°C로 증가시키면 fluid-like한 표면은 유지되지만, 미세한 void가 나타나고 있고 270°C로 증가시킨 경우는 void가 크게 증가되면서, 각 입자들의 facet이 크게 증가되고 있다. 이보다 더 온도를 증가시킨 300°C에서는 매우 큰 입자들로 성장되면서 입자간의 연결이 크게 나빠지고 있다. 이에 따라 비저항이 크게 높아짐을 알 수 있다. Ar의 경우는 전체적으로 입자의 크기가 매우 크며, 독립적으로 facet한 성장을 이루고 있다. 결과적으로 입자간의 연결이 크게 떨어지고 있으며, 이와 같이 크게 떨어지는 연결성은 비저항의 값을 크게 증가시키는 원인으로 작용하고 있다. H₂의 첨가가 증착률을 증진시키고, 입자의 크기를 작게 하면서 표면의 형상을 fluid-like한 morphology로 보이고있는 것은 H₂의 첨가가 초기 단계의 핵생성 및 성장 mechanism에 미치는 영향을 고려함으로써 이해하고자 한다.

H₂의 첨가로 인한 표면반응단계에 있어서 ① 원자 H가 TiN 위에 흡착되어 Cu-precursor에 대한 active adsorption site를 제공하고, ② 표면에서 다음과 같은 반응이 일어나,



Cu의 핵생성을 증진시킴으로서, ③ TiN 표면을 활성화시키는 효과를 보여 주고 있다. 즉, 핵생성 속도의 증가로 인해 작은 핵들이 더욱 조밀하게 형성되고 그로 인한 island생성과 근접 island와의 사이가 더욱 좁아짐에 따라 coalescence가 더 빠르게 진행되는 효과를 기대할 수 있다. 이와 같은 입자성장 mechanism에 의해 void 감소와 더불어 박막은 더욱 dense 해지고 입자간

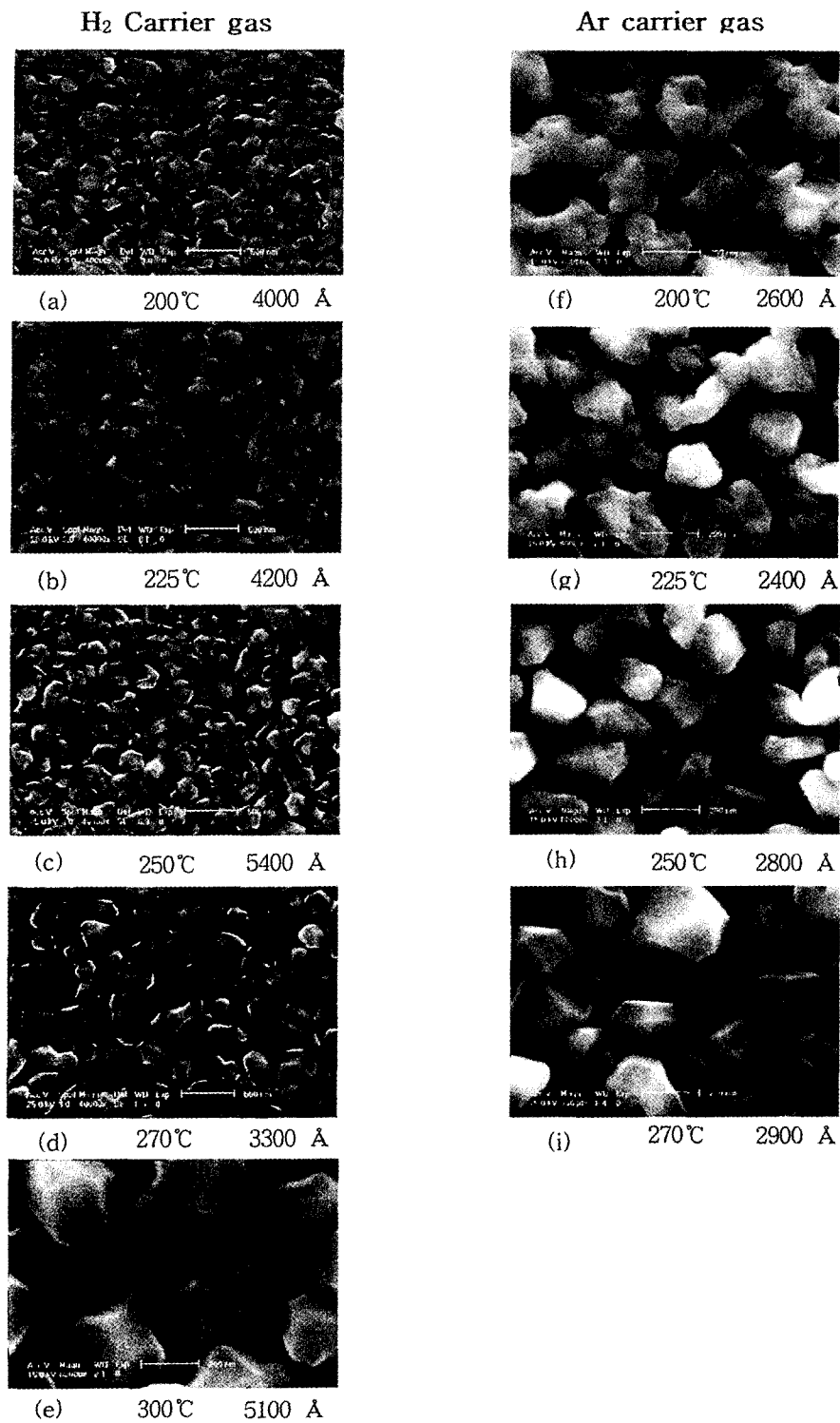


그림 3. SEM images of MOCVD Cu films obtained at various substrate temperatures using H_2 , Ar carrier gas (a~e: H_2 carrier gas, f~i: Ar carrier gas)

의 연결성이 크게 향상된다고 사료된다. 기판온도가 mass transport reaction limited region으로 증가함에 따라 void의 형성과 facet이 크게 성장하는 것은 H₂의 condensation 현상이 상대적으로 감소하여 결국 이미 생성된 구리 입자크기의 지속적인 증가와 더불어 구리 원자들의 표면 이동도가 증가하여 주위 핵으로의 확산 및 융합이 용이해지기 때문에 island사이의 void 형성 때문이라 판단된다. 또한 높은 기판 온도에서 생성된 구리 원자들은 큰 표면이동도로 인해 표면에너지가 보다 낮은 (111)면이 발달되면서 핵이 성장하여 다면 입자들의 박막성장이 용이해지며, 이로 인해 성장한 island사이의 접촉면적이 적어져 각 island사이의 많은 void가 형성됨을 유추할 수 있다. 이러한 이유가 표면 거칠기의 증가와 비저항의 증가를 야기 시키는 원인으로 판단된다. 아울러 grain사이의 연결성도 저하되고 grain의 개별적 성장으로 인해 낮은 기판온도에서 증착된 박막에 비해 grain size가 크게 성장되었음을 알 수 있다. 즉, 식 (4)에 의한 표면 adatom Cu 농도의 증가와 TiN 표면의 활성화에 의한 wetting효과가 H₂ 첨가로 인한 핵생성을 증가의 원인으로 사료되며 유사한 결과가 Awaya에 의해 보고된 바 있다 [9]. 또한 H₂ 첨가에 의한 입자의 미세화는 높은 핵생성률과 함께 TiN 표면 활성화에 의한 계면에너지 감소에 기인하는 것으로 판단되며, 계면에너지 감소는 Cu의 2차원 성장을 유도하고, coarsening이 빠르게 진행됨과 동시에 다른 방향성을 가진 입자들의 coalescence를 어렵게하여 결국 입자성장의 억제로 인한 입자의 미세화를 유도할 수 있다.

H₂를 운반기체로 사용한 경우 낮은 기판 온도에서 fluid-like morphology를 보이는 것은 어느 두께 이상 성장된 후 이루어 졌음을 알 수 있다. 이는 구리 원자들이 기판을 100% 채우기 전 H₂의 adsorption site가 void를 채우고 그 void의 adsorption site에 Cu 원자들이 pore filling mechanism에 의해 서로 융합하고 dense한 박막을 형성하여 표면이 매끈하고 흐르는 형상의 박막을 형성하고 있다고 사료된다. 이로 인해 충분한 수소 원자의 존재는 미세 pore로까지의 catalytic site를 제공함으로써 박막 두께 증가에 따라 증가되는 거칠기 또는 defect들의 표면 거칠기를 감소시키는 방향으로 성장이 진행되는 것을 도와주는 효과를 주고 있다. 그러므로, 충분한 수소 원자의 존재와 두께 증가에 따라 증가되는 거칠기 또는 defect들이 표면의 거칠기를 감

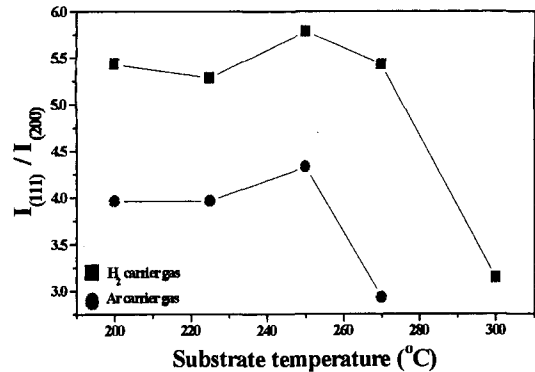


그림 4. XRD intensity ratio of Cu(111) to Cu(200) as a function of substrate temperature in terms of carrier gases.

소시키는 방향으로 진행되면서 성장이 이루어지는 것으로 이해된다.

그림 4는 온도에 따라 변하는 박막의 preferred orientation texture를 보여주는 결과로 θ -2 θ X-ray diffractometer를 이용하여 (111)의 강도와 (200)의 강도를 비교하여 구하였다. H₂을 사용한 경우에 (111) texture가, Ar을 사용했을 때 보다 발달된 것을 볼 수 있으며, 온도를 270°C 이상으로 증가시키면, 그 texture가 감소하는 경향을 띠고 있어 random orientation texture 성장을 보이고 있고, 이와 같은 경향은 입자의 연결성이 떨어지는 경향과 일치하고 있다.

3.2. H(hfac) 첨가효과

그림 5는 H₂와 Ar을 Cu 전구체에 대한 운반기체로 사용하였을 때 H(hfac)의 첨가가 Cu의 증착물에 미치는 효과를 조사한 결과이다. 그림 5(a)에 나타난 결과는 H₂를 운반기체로 사용하여 Cu 전구체로만 증착한 경우와 H(hfac)을 첨가하였을 때 변화된 증착물의 결과이다. H(hfac)를 첨가함에 따라 전체적으로 증착물이 감소하고 있으며, 특히 낮은 온도에서 증착물 차이가 크게 일어나는 경향을 보여주고 있다. 이와 같은 결과는 H₂이 운반기체로 사용되면서 일어나는 식 (1)에 H(hfac)가 첨가되므로써 식 (1)의 역반응을 일으키므로 증착물이 감소되는 것으로 이해된다. 또한 식 (1)에 의한 반응이 surface reaction limited region에서 큰 영향을 미치므로 H(hfac) 첨가 효과도 이 영역에서 크게 나타나고 있으며 낮은 기판 온도에서 H₂의 첨가 효과는 상대적으로 크게 감소되는 것으로 이해된다. 그림 5(b)는 Ar을 운반기체로 이용한 경우 H(hfac) 첨가효과

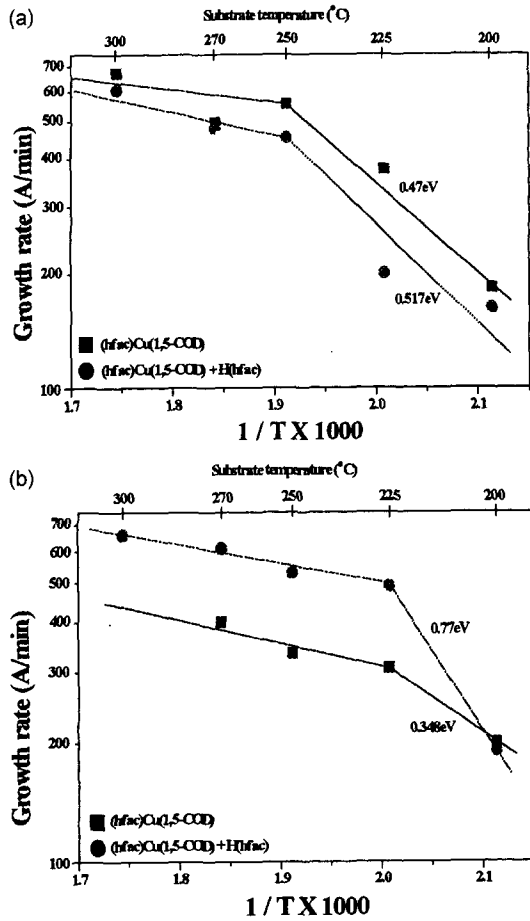
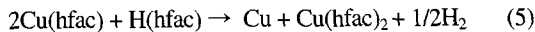


그림 5. Effects of H(hfac) addition of the growth rate of MOCVD Cu films deposited at various substrate temperatures using (a) H₂ carrier gas and (b) Ar carrier gas, respectively.

를 보여주는 결과이다. Ar의 경우 H(hfac)를 첨가함으로써 surface reaction limited region에서 증착율이 크게 증가되면서 높은 활성화 에너지 (0.77 eV)를 보여 주고 있다. 결국, H(hfac) 첨가로 표면 반응이 크게 향상됨을 알 수 있고, 이는 다음과 같은 반응식으로 이해 될 수 있다.



이와 같은 반응이 진행됨에 따라 표면에서의 Cu(hfac)₂ 형성을 쉽게 하여 전체적인 반응을 향상시키는 것으로 이해된다. 0.77 eV에 해당하는 활성화에너지는 H(hfac)의 TiN 표면 흡착에너지에 해당할 것으로 여겨진다. 그러므로 H(hfac) 첨가량을 증가시키면, surface reaction

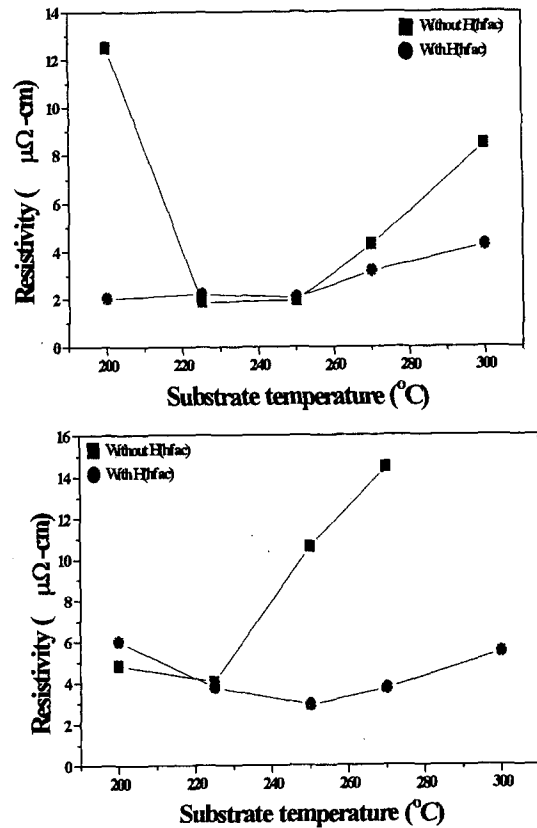
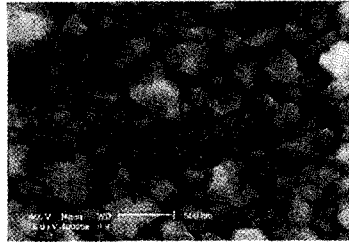


그림 6. Effects of H(hfac) addition on the resistivity of MOCVD Cu films deposited at various substrate temperatures using (a) H₂ carrier gas and (b) Ar carrier gas, respectively.

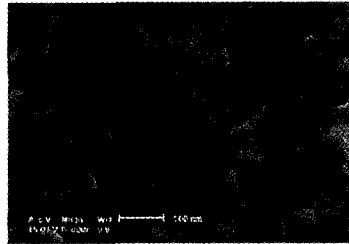
limited 지역에서는 증착률의 증가가 크지 않고 그 대신 gas transport limited 지역으로 바뀌는 현상이 나타날 것으로 예상된다. 이에 대한 조사는 계속 진행 될 예정이다.

그림 6은 H(hfac) 첨가가 비저항에 미치는 영향을 조사한 결과이다. 전반적으로 H(hfac) 첨가에 따라 비저항이 감소되고 있으며, 비교적 높은 저항을 나타내는 온도 구간에서 비저항이 크게 감소하는 성향을 주고, 결과적으로 넓은 온도 구간에서 낮은 비저항을 보이고 있다. Ar의 경우는 H₂에 비하여 비교적 높은 저항을 보이지만 높은 온도 구간에서의 비저항 감소는 훨씬 큰 효과를 보이고 있다. 이와 같은 비저항 감소에 미치는 원인을 조사하기 위하여 SEM을 이용하여 표면형상 변화를 검토하였다. 그림 7은 각각의 다른 운반기체들에 대하여 증착온도를 달리한 시편들에 대한 SEM 사진이

H₂ carrier gas + H(hfac)



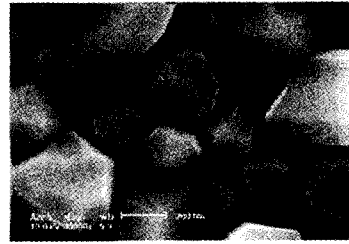
(a) 200°C 4500 Å



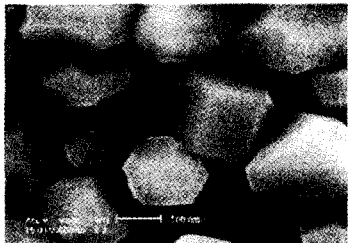
(b) 225°C 2800 Å



(c) 250°C 5500 Å

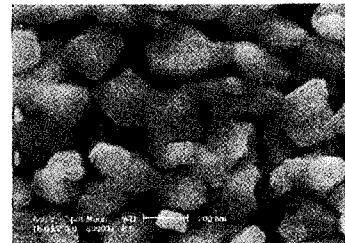


(d) 270°C 4500 Å

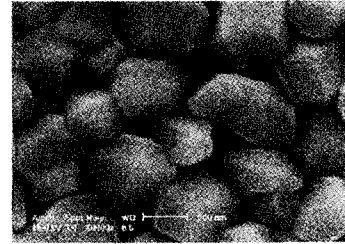


(e) 300°C 6000 Å

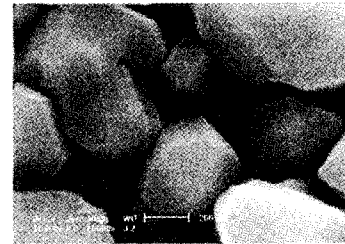
Ar carrier gas + H(hfac)



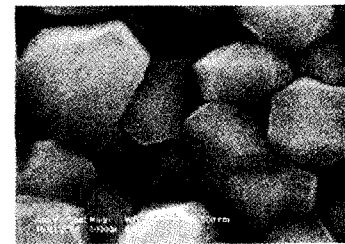
(f) 200°C 3200 Å



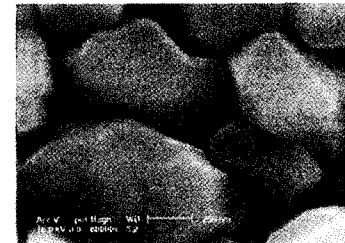
(g) 225°C 6000 Å



(h) 250°C 5700 Å



(i) 270°C 4500 Å



(j) 300°C 5000 Å

그림 7. SEM images of MOCVD Cu films deposited using H(hfac) (a-e: H₂ carrier gas + H(hfac), f-j: Ar carrier gas + H(hfac)).

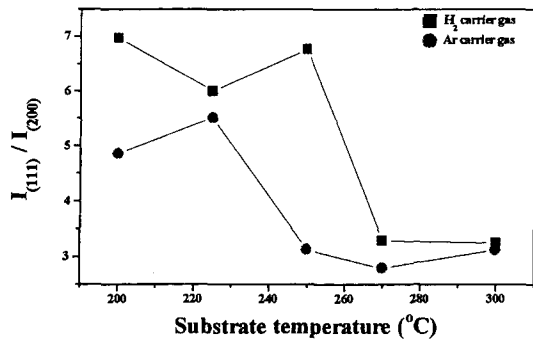


그림 8. XRD intensity ratio of Cu(111) to Cu(200) as a function of substrate temperature in terms of carrier gases.

다. H₂ 운반기체에 대하여 H(hfac)를 첨가한 경우 200 °C에서 표면의 연결성이 보다 향상된 것을 볼 수 있으며, 이와 같은 표면 형상변화가 비저항을 낮추는 원인인 것으로 이해된다. 표면의 연결성은 225°C까지 우수

하게 나타나고 있으며, 온도를 250°C로 증가시키면, 입자의 크기가 현저하게 증가되고 있으며, 뚜렷한 facet이 관찰이 되고 있다. 더 이상의 온도 증가는 입자 크기에 큰 변화가 없고 입자간의 연결성이 저하되는 경향을 보이고 있다. Ar 운반기체의 경우도 H(hfac)를 첨가함에 따라 입자의 크기가 현저하게 증가되면서 표면의 연결성이 크게 향상되고 있다. 이와 같은 연결성은 225 °C에서 더욱 향상되고 각 입자들은 facet의 모양을 보여주고 있다. 온도를 250°C로 증가시키기에 따라 입자의 크기는 지속적인 온도 증가에 따라 입자가 계속적으로 증가하고 있다. 결국 H(hfac)의 첨가는 표면의 연결성을 향상시키면서, 입자의 성장을 촉진시키고 있다.

Ar 운반기체를 사용한 경우 H(hfac)의 첨가는 Cu의 핵생성과 성장 mechanism에 효과적인 역할을 한다는 사실은 그림 3과 그림 7을 비교해봄으로 확인할 수 있었다. 즉, H(hfac)은 H₂와 같은 역할로 더욱 조밀한 핵생성 자리를 제공함으로써 void를 감소시킴과 동시에

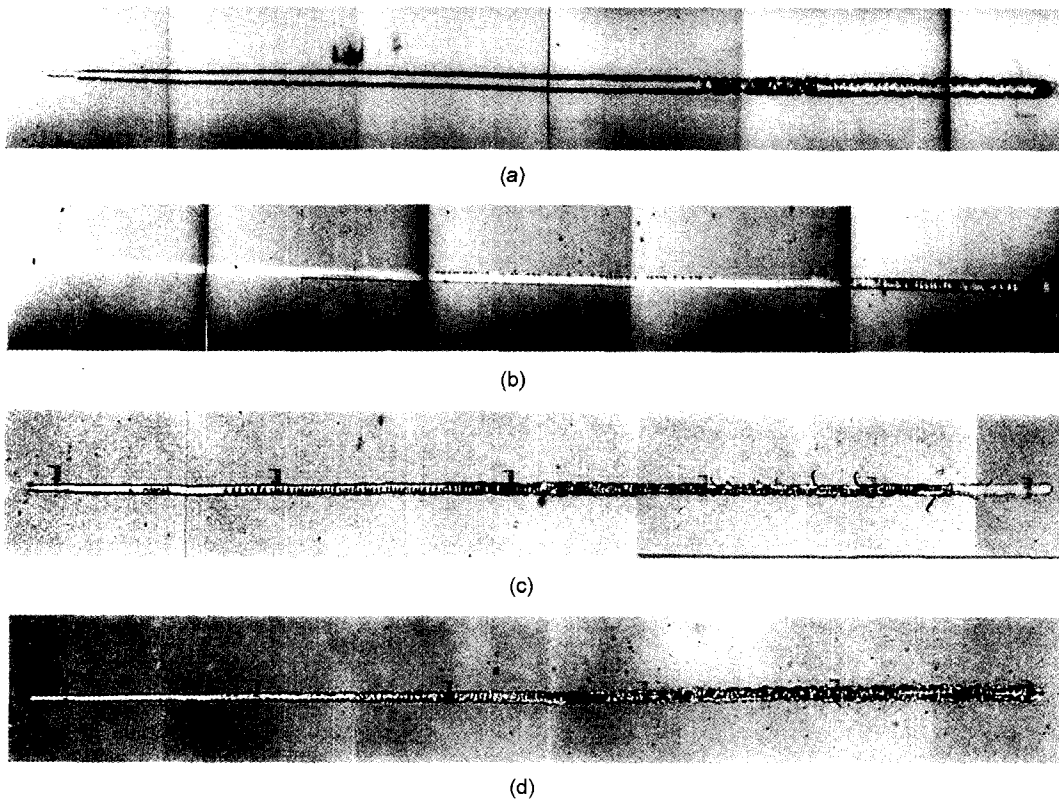
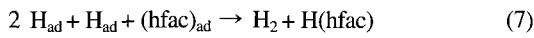
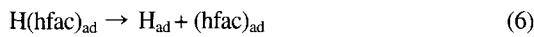


그림 9. Scratch images of MOCVD Cu films deposited at the substrate temperature of 225°C using (a) H₂ carrier gas, (b) Ar carrier gas, (c) H₂ carrier gas + H(hfac), (d) Ar Carrier gas + H(hfac), respectively.

핵생성 속도를 증가시켜 grain들과의 연결성을 향상시켰음을 알 수 있다. 하지만, H₂ 운반기체를 사용할 경우 H(hfac)의 첨가는 surface reaction limited region에서는 박막 morphology에는 큰 영향을 보이지 않았으나 온도가 mass transport reaction limited region으로 높아질 때는 H(hfac)의 첨가는 입자의 급성장과 표면 거칠기 증가의 효과를 보여 주고 있다. 이는 기판 온도가 증가하므로 H(hfac)의 첨가가 흡착된 H₂ site를 제거하여 표면 촉매 역할을 억제하고 있다고 사료된다. 즉,



식 (6) 및 (7)과 같은 반응에 의해 높은 기판 온도에서는 구리의 핵생성을 억제하여 조밀하지 못한 구리 핵성장을 유도하여 결국 비교적 큰 void형성과 더불어 큰 입자의 성장을 촉진하고 있음을 알 수 있다 [10]. 결국 Ar gas를 운반기체로 사용할 경우 H(hfac)의 첨가는 핵생성 속도의 증가로 인해 조밀하고 낮은

비저항의 박막을 얻을 수 있었으며 H₂을 운반기체로 사용할 경우 surface reaction limited region에서는 H(hfac)의 첨가가 H₂과 함께 active adsorption site를 제공하는 역할을 하여 낮은 비저항의 박막과 조밀한 구조 및 smooth한 표면을 갖게 해주고 기판 온도가 높아지면 오히려 poisoning 현상이 일어나 박막의 거칠기 증가와 독립적 구리의 성장으로 인해 큰 입자를 가진 Cu성장을 유도하는 결과를 보이고 있다.

그림 8은 H(hfac) 첨가에 따라 향상되는 texture를 보여주는 결과이다. H₂의 경우는 250°C까지 비교적 강한 (111) preferred orientation texture를 보이다가 270°C에서 크게 감소하고 있다. Ar의 경우는, 225°C까지 texture가 크게 향상되다가 250°C부터 texture가 크게 떨어지고 있다. 이로부터 texture의 변화와 입자의 연결성과는 크게 상관되어 있음을 알 수 있다. 그림 9는 Cu의 접착력을 scratch tester를 이용하여 조사한 결과이다. Ar운반기체만을 사용한 경우에는 우수한 접

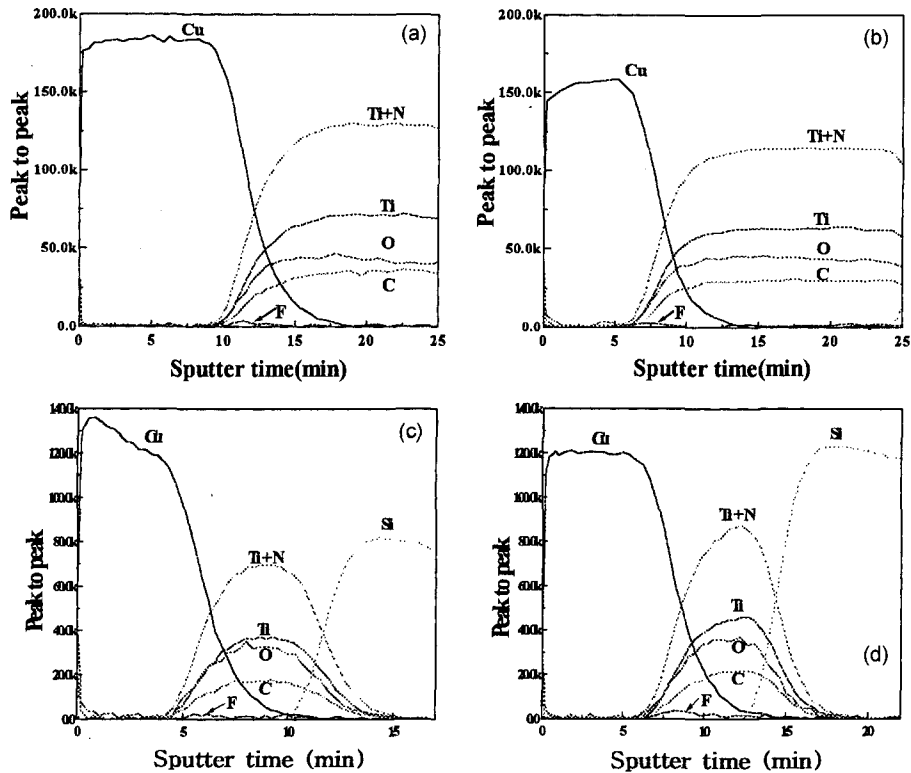


그림 10. AES depth profiles of MOCVD Cu films deposited at the substrate temperature of 225°C using (a) H₂ carrier gas, (b) Ar carrier gas, (c) H₂ carrier gas + H(hfac), (d) Ar carrier gas + H(hfac), respectively.

착특성을 보여주고, H₂의 경우는 비교적 양호한 결과를 보여주고 있다. 이 두 가지 경우는 scotch tape로 접착력 시험을 통해 전혀 peeling이 일어나지 않아 우수한 접착특성을 보여주고 있다. 그러나, H(hfac)을 첨가한 경우는 Ar, H₂ 운반기체에 무관하게 현저히 떨어지는 접착특성을 보여주고 있다. Scotch tape 시험에서도 대부분 지역이 peeling이 일어나고 있었다.

접착력과 박막내부의 불순물과의 상관 관계를 규명하기 위해 각 박막의 AES 분석을 하였으며, 그림 10은 각각의 운반기체를 이용하여 증착시킨 MOCVD Cu에 대한 그 결과들이다. 운반기체에 무관하게 Cu 내부에는 불순물의 함유량이 AES 검출한계 내로 존재하고 있음을 알 수 있으며, TiN 내부에 존재하는 F의 양에는 많은 차이가 발견되었다. 즉, 운반기체에 무관하게 H(hfac)를 사용하지 않은 경우에는 비교적 낮은 F양이 검출되었으나, H(hfac)를 사용한 경우에는 뚜렷하게 증가된 결과를 보여주고 있어, Cu 증착시 TiN 내부로 확산되어 들어가는 F이 접착력에 큰 영향을 미칠 것으로 기대되며, H(hfac) 첨가시에 증가되는 F은 접착력 약화의 원인인 것으로 판단된다.

4. 결 론

(hfac)Cu(1,5-COD) 전구체를 사용하여 MOCVD Cu를 증착하였다. 증착된 박막에 대하여 운반기체가 증착 특성과 전기적, 재료적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 H(hfac) ligand를 첨가하여 증착 특성의 개선 여부를 조사하였다. Cu(I) 증착원의 경우 일반적으로 운반기체의 도움 없이 증착이 이루어지는 것으로 알려졌다. 본 연구 결과 H₂를 운반기체로 사용한 경우 증착률의 증가 및 비저항의 감소 효과를 볼 수 있었으며 (111) 우선 배향성과 표면 거칠기 개선에도 매우 효과적임을 나타냈다. 그러나 Ar 운반 기체에 비하여 TiN 기판과의 낮은 접착성을 보여 이 점은 개선되어야 할 문제점으로 나타났다. H(hfac)의 첨가에서도 운반기

체에 큰 영향을 받는 것으로 나타났다. H₂ 운반 기체에서는 많은 변화가 나타나지 않았으나 Ar 운반 기체에서는 증착률을 크게 향상시키는 반면 비저항을 증가시키고 있어 이에 대한 추가적인 연구가 진행 중이다.

감사의 글

본 연구는 시스템 집적반도체 연구개발 사업단 '시스템 집적반도체 기반기술 개발사업'(98-B4-C1-00-05-00) 지원으로 수행되었으며 지원에 감사를 드립니다.

참고문헌

- [1] James G. Ryan, John E. Heidenreich, William J. Cote, *Advanced Metallization and Interconnect Systems for ULSI Applications in 1997*, Materials Research Society, 399 (1997).
- [2] C. S. Ryu, K. W. Kwon, Alvin L. S. Loke, H. B. Lee, Takeshi Nogami, Valery M. Dubin, Rahim A. Kavari, Gary W. Ray, and S. Simon Wong, *IEEE Transactions on Electron Devices*, **46**(6), 1113 (1999).
- [3] A. Jain, A. V. Gelatos, T. T. Kostas, M. J. Hampden-Smith, R. Marsh, C. J. Mogab, *Thin Solid Films*, **262**, 52 (1995).
- [4] James B. Webb, Daniel Northcott, Ismail Emesh, *Thin Solid Films*, **270**, 483 (1995).
- [5] V. M. Donnelly and M. E. Gross, *J. Vac. Sci. Technol., A* **11**(1), 66 (1993).
- [6] Pascal Doppelt, *Coordination Chemistry Reviews*, **178-180**, 1785 (1998).
- [7] John A. T. Norman, David A. Roberts, Arthur K. Hochberg, Paul Smith, Gary A. Petersen, John E. Parmeter, Chris A. Applett, Thomas R. Omstead, *Thin Solid Films*, **262**, 46 (1995).
- [8] James B. Webb, Daniel Northcott, Ismail Emesh, *Thin Solid Films*, **270**, 483 (1995).
- [9] N. Awaya and Y. Arita, *Thin Solid Films*, **262**, 12 (1995).
- [10] Y. S. Hwang, "Novel concept in Cu MOCVD: Iodine adsorbate as catalytic surfactant" Ph. D. Thesis, 1999.