

스퍼터링법에 의한 Cu막 형성 기술

김 현 식*, 송 재 성**, 정 순 중**, 오 영 우*

* : 경남대학교 무기재료공학과, ** : 한국전기연구소 비정질재료연구팀

Fabrication of Copper Films by RF Magnetron Sputtering

Kim Hyun-Sik*, Song Jae-Sung**, Jeong Soon-jong**, Oh Young-Woo*

* : Dept. of Inorganic Materials Eng., Kyungnam Univ., ** : KERI

Abstracts

In present paper, Cu films 4μm thick were fabricated by dual deposition methods using RF magnetron sputtering on Si wafer. The dependence of the electrical resistivity, adherence, and reflection in Cu films [Cu_x(low resistivity) / Cu_y(high adherence) / Si- wafer] on the x thickness have been investigated. Cu films of 4μm thickness formed with dual deposition methods had the low electrical resistivity of about 2.6 μΩ · cm and high adherence of about 700g/cm. In conclusion, it is possible for these films to be used for micro-devices.

1. 서 론

박막 소자에 사용되는 Al 또는 Al 합금(Al-Si, Al-Cu)은 높은 비저항(2.66 μΩcm)으로 인한 RC time delay 문제¹⁾ 및 낮은 용점(melting point 667°C)으로 인한 EM (electromigration) 과 stress induced void formation 저항 특성²⁾ 등이 취약하여, 소자의 신뢰도에 많은 문제를 야기시키고 있다. 이와 같은 문제점을 해결하기 위해, 현재 Al 합금에 관한 연구 및 EM 저항성 증가에 관한 연구³⁾가 이루어지고 있으나, 기본적으로 Si 및 Al 합금의 재료적 특성으로 인해, 어느 한계 이상의 개선은 어려울 것으로 보인다⁴⁾.

일반적으로 박막 소자에 응용되기 위한 배선용 금속재료는 저저항, 고융점, 높은 EM 저항성, 미세 가공성 및 평탄화 등을 만족해야 하는데, 이러한 요구 사항을 만족하는 재료로는 구리(Cu), 금(Au), 은(Ag), 텅스텐(W) 등이 있으며⁴⁾ 이런 금속에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이 중에서도 구리는 낮은 전기 비저항(1.67 μΩcm) 및 높은 용점(1085°C)을 가지는 특성으로 인해 기존의 박막 소자의 문제점을 극복할 수 있는 가장 유망한 재료로 부각되고 있다^{5, 6)}.

한편, 박막 소자의 배선 재료로 유망한 구리는 벌크 비저항에 근접한 박막 저저항 특성, 불순물 혼입량, 저온증착 및 높은 증착속도 등에 있어서 스퍼터링법으로 제조하는 것이 CVD 법보다 더 안정적이다⁷⁾. 또한, 수 μm 이상 되는 막을 제조하기 위해서는 CVD법 보다 스퍼터링법이 더 유리하다고 알려져 있지만, 수 μm이상의 두께를 가진 구리막을 박막 소자용 배선 재료로 응용하기 위해서는 낮은 전기 비저항 특성 및 우수한 접착력이 동시에 만족되어야 하므로, 일반적인 스퍼터링법으로는 이러한 두 가지 요구 사항을 동시에 만족시키는 구리막을 제조하기는 어렵다.

따라서, 본 연구에서는 수 μm이상의 두께에서도 낮은 전기 비저항 특성 및 높은 접착력을 가진 구리막 제조를 위해서, RF 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 단순 증착 및 접착력이 우수한 증착 조건과 전기 비저항이 낮은 증착 조건을 동시에 적용한 이중 증착(dual deposition)법으로 수 μm 두께를 가진 구리막을 증착 조건을 변화시켜 제조하여, 그 특성에 대해 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 두께 4μm인 구리막을 제조하기 위해 RF 마그네트론 스퍼터링 장치(HRS- 521A-TMP)를 이용하였다. 실험에 사용된 타겟트는 순도 4N 이상이며, 직경 4"인 구리를 사용하였고, 기판은 (100)면으로 배향된 Si-wafer를 사용하였으며, 구리막을 증착하기 전에 TCE, 증류수, 아세톤, 에틸 알콜 순으로 10분간 초음파 세척을 2회 반복하여 기판을 세척하였으며, Ar 가스로 건조시킨 후 사용하였다. 그리고, 스퍼터링을 하기 전에 챔버내 불순물을 제거하기 위하여, 로터리 펌프와 TMP(turbo molecular pump)를 이용하여 초기 진공도를 4×10⁻⁷ torr로 한 후, MFC(mass flow controller)와 밸브를 이용하여 챔버내 Ar 압력을 8cc/min으로 일정하게 유지시켰다. 그런 다음 RF 전력을 가하여 플라즈마를 안정하게 형성시켰고, 타겟트의 표면에 형성된 산화막 및 오염물 등을 제거하기 위하여 shutter를 닫은 상태에서 예비 스퍼터링을 20분 정도 행한 뒤, 일반적인 단순 증착법 및 이중 증착법을 이용하여 구리막을 제조하였다. 표 1에 본 실험에서 사용한 증착 조건을 나타내었다.

또한, 제조된 구리막의 두께는 Tencor 표면 단차 측정기(α-step)를 이용하여 측정하였고, 전기 비저항은 Signatone 4분 탐침법(CMT-SR2000)으로 측정하였으며, 증착된 구리막의 평탄화 정도를 알기 위해 반사도는 ellipsometer를 사용하여 기판으로 사용한 Si-wafer를 기준으로 하여 측정하였다. 그리고 증착된 구리막과 기판과의 접착력은 pull test(direct pull-off test)¹¹⁾ 실험으로 측정하였고, 미세 구조는 SEM(Hitachi, S-2700)을 이용하여 관찰하였으며, 결정구조 변화 및 상 분석은 XRD(Philips, PW 1830)를 이용하여 Ni-filtered Cuka radiation, 주사 속도는 3° / min으로 하고, 2θ는 40° ~100° 범위에서 X-선 회절 실험을 행하였다.

Table 1. Deposition conditions of Cu films.

Parameter	Condition
Vacuum	Less than 3×10 ⁻⁷ torr
Substrate	Si-wafer (100)
Target	Cu (4", 4N)
Power	100W, 200W
Ar Pressure	5, 10, 20, 30mtorr
S-T distance	50 mm
Temperature	R.T.
Gas flow	8cc/min

3. 결과 및 고찰

그림 1은 증착 전력은 100W, 200W로 고정한 후, 증착압력의 변화에 따른 구리막의 전기 비저항의 변화를 나타낸 것이다. 100W의 증착 전력에서 증착된 구리막의 전기 비저항은

200W로 증착하였을 경우보다 전체적으로 낮은 값을 가졌고, 그 중에서도 100W, 10mtorr의 증착 조건에서 제조된 구리막의 전기 비저항은 $2.3 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 으로 가장 낮은 값을 가졌다. 일반적으로 박막 두께가 전자의 평균 자유 행로(mean free path) 정도 되면, 표면과 grain 크기 효과에 의해 전기 비저항 값이 매우 커지게 된다. 구리의 경우, 평균 자유 행로는 대략 400Å 정도이다.⁽⁸⁾ 그러나 본 실험에서 증착된 구리막의 두께가 $4 \mu\text{m}$ 으로 구리의 평균 자유 행로보다는 상당히 크지만 전기 비저항은 벌크의 전기 비저항($1.67 \mu\Omega \cdot \text{cm}$) 보다 약간 높은 것은 박막 형성 중에 미량의 불순물이 함유되거나 증착층 내의 결합에 의한 효과⁽⁹⁾로 사료된다. 그리고 200W에서 증착된 구리막의 전기 비저항 값은 $4 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 이상의 높은 값을 가졌는데, 이는 증착된 구리막이 가진 많은 옹돌과 결합 때문이라 생각된다.

그림 2는 구리막의 평탄화 정도를 관찰하기 위해, 일정한 증착 전력에서 증착압력을 5, 10, 20, 30 mtorr로 변화시켰을 때 나타난 구리막의 반사도 변화를 나타낸 것이다. 반사도는 증착 전력 100W에서 증착된 구리막이 200W에서 증착된 구리막보다 전체적으로 높았으며, 반사도는 100% 이상의 값을 가지며, 양호한 표면 평탄화 특성을 갖는 것으로 사료된다. 또한 증착 압력이 낮을수록 반사도는 증가하는데, 이는 낮은 잔류가스 분압에 의한 적층 결합 감소에 의한 것이라 판단된다. 본 논문에는 제시하지 않았지만, 이 결과는 SEM 사진 분석에 의해 증착 압력이 낮을수록 치밀한 미세 구조를 가진 구리막이 제조되고, 증착압력이 증가할수록 주상정형의 구조를 가지며, 200W에서 제조된 구리막은 모두 주상정형 구조임을 확인할 수 있었다.

제조된 구리막을 소자에 응용하기 위해서는 낮은 전기 비저항 특성뿐 아니라 높은 접착력을 가져야 하며, 일반적으로 접착력의 근원은 기판과의 화학적 결합력 및 물리적 결합력에 의해 좌우되며, 기판의 표면 청정도, 증착 조건, 중간층(Cr, Ti, TiN 등)의 유무 및 박막의 두께 등이 중요한 변수로 작용한다.⁽¹⁰⁾ 따라서 그림 3에 증착 압력의 변화에 따른 접착력의 변화를 나타내었다. 본 실험에서 행한 접착력 측정 실험은 Belsler와 Hicklin이 제안한 pull test(direct pull-off test)⁽¹¹⁾법을 이용하여 측정하였다. 증착 전력 200W일 경우 100W보다 접착력이 높았으며, 이는 스퍼터링 시 원자의 에너지가 높아져서 기판 표면에 결합을 생기게 하여 기판과 결합 에너지를 증가시켰고, 침투 깊이(penetration depth)가 상대적으로 커서 기판과 박막사이에서 전이층이 생성되었기 때문이라 생각된다. 또한, 본 실험에서 200W, 20mtorr의 증착 조건에서 $4 \mu\text{m}$ 의 두께로 제조된 구리막의 접착력은 820g/cm^2 로 가장 높은 값을 가졌다. 이 값은 구리와 퍼짐성(wettability)이 좋은 중간층(Cr, Ti, TiN 등)의 증착⁽¹²⁾ 및 열처리⁽¹³⁾와 같은 공정 변수를 조정함으로써 더 높은 값을 얻을 수 있으리라 기대된다.

표 2에 100W와 200W에서 증착 압력을 변화시켰을 때의 증착 속도를 나타내었다. 증착 전력에 증가함에 따라 증착 속도가 증가함에 나타났다. 이는 입사 이온당 방출된 타겟 원자의 갯수로 정의되는 스퍼터링 효율(sputtering yield)⁽¹⁵⁾로 설명할 수 있으며, 입사 이온의 에너지가 증가할수록 스퍼터링 효율이 커지며, 동일한 압력에서 증착 전력의 증가는 전자를 더욱 가속시키고, 이는 이온의 에너지를 증가시키게 되므로, 스퍼터링 효율이 높아져 증착 속도가 증가되었다고 생각된다. 또한, 일정한 증착 압력에서 증착 압력을 변화시켰을 때, 타겟로부터 스퍼터된 원자가 기판에 도달하기 전에 진공조 내의 기체 원자와 충돌하여 산란(scattering)될 확률이 커지고, 원자의 평균 자유 행로(mean free path)의 감소로 인해 증착 압력이 증가할수록 증착 속도는 감소한다고 생각된다.

위의 실험 결과에 의해 단순 증착법으로 제조된 구리막은 낮은 비저항과 높은 접착력을 동시에 만족하는 증착 조건을 얻을 수 없었으며, 소자의 배선 재료로 응용하기에는 부적합하다고 생각되었다. 따라서 접착력이 우수한 증착 조건인 200W, 20mtorr에서 1차로 증착한 후, 전기 비저항이 낮은 100W, 10mtorr의 증착 조건에서 2차 증착한 이중 증착법으로 $4 \mu\text{m}$ 의

Table 2. Changes of Deposition Rate.

Power Ar Press.	100 W	200 W
5 mtorr	671 Å/min	1360 Å/min
10 mtorr	600 Å/min	1300 Å/min
20 mtorr	275 Å/min	1250 Å/min
30 mtorr	110 Å/min	990 Å/min

구리막을 제조하여 전기 비저항과 반사도의 변화를 그림 4에 나타내었다. x는 접착력이 우수한 증착 조건(200W, 20mtorr)에서 제조된 구리막의 두께를 나타낸 것이다. x가 증가함에 따라 전기 비저항은 증가하였고, 반사도는 감소하는 경향을 나타냈으며, 증착된 구리의 표면 평탄성 및 표면 구조가 전기 비저항의 변화에 관계가 있고, 이는 그림 1과 2의 결과와 일치하였다. 또한, x가 1일 때 전기 비저항이 $2.6 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 로 100W, 10mtorr의 증착조건에서 증착한 구리막의 전기 비저항 값($2.3 \mu\Omega \cdot \text{cm}$) 보다 조금 증가한 반면, x가 2일 때 전기 비저항 값은 급격히 증가하였다. 그리고 이중 증착법에 의해 제조된 구리막의 접착력 변화를 그림 5에 나타내었다. x가 증가함에 따라 접착력은 증가하지만, x가 1일 때 접착력이 700g/cm^2 의 값을 가졌으며, x가 더욱 증가하여도 접착력의 변화율은 크지 않았다. 이는 접착력이 우수한 초기 조건이 전체의 접착력을 좌우함을 의미한다. 이러한 현상은 증착된 구리막의 미세 구조에 큰 영향을 받으리라 생각된다. 따라서, 이중 증착법에 의해 증착된 구리막의 미세구조를 관찰하기 위해 SEM 사진을 단순 증착법으로 제조된 구리막과 비교하여 사진 1에 나타내었다. 그 결과 증착된 구리막은 모두 $4 \mu\text{m}$ 정도로 일정하였으며, 사진에서 알 수 있듯이 증착 조건이 100W, 10mtorr일 때 매우 치밀하고, 결합이 거의 없는 미세 구조를 갖고 있었으며, 이로 인해 낮은 비저항 특성을 나타냈다고 생각되며, 200W, 20mtorr의 증착조건에서는 증착된 구리막의 표면에 void가 많아서, 밀도가 낮은 다공성 결정 구조(porous structure consisting of tapered crystalline)를 이루고 있고, 단면 구조는 전형적인 주상정(columnar)형의 미세구조를 가지고 있었다. 이는 Thornton이 제시한 모식도의 Zone I⁽¹⁴⁾과 일치함을 알 수 있었다. 이러한 미세 구조로 인해 전기 비저항이 높은 값을 가졌다고 생각된다. 또한, 이중 증착법으로 제조된 구리막의 단면 구조는 아주 치밀한 주상정형 구조를 하고 있었으며, 이는 200W, 20mtorr의 증착 조건에서 다공성 주상정 구조를 형성된 후, 100W, 10mtorr의 증착 조건에서 치밀화가 이루어졌기 때문이다. 전체적으로는 두 가지 조건이 복합된 새로운 미세 구조를 가지고 있고, 이러한 치밀한 주상정 구조를 가진 구리막은 높은 접착력, 낮은 전기 비저항 특성을 나타냈다고 생각된다.

4. 결론

RF 마그네트론 스퍼터링법으로 Si wafer를 기판으로 사용하여 증착 조건에 따라 단순 증착 및 이중 증착하여 제조한 $4 \mu\text{m}$ 두께의 구리막에 대해 연구한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 증착 속도는 증착 전력에 높을수록, 증착 압력이 낮을수록 선형적으로 증가하였고, 증착 조건의 변화에 관계없이 증착된 구리막의 결정 구조는 변하지 않았다.
2. 증착 조건이 100W, 10mtorr일 때 치밀한 미세구조를 가지며, 전기 비저항이 $2.3 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 으로 가장 낮았지만, 접착력은 200g/cm^2 로 낮았고, 접착력이 우수한 증착 조건은 200W, 20mtorr으로 주상정형 단면 구조를 가졌고, 접착력은 800g/cm^2 이었지만, 전기 비저항이 매우 높았다.
3. 단순 증착법으로 증착한 수 μm 의 구리막은 낮은 전기 비저항과 높은 접착력 특성을 동시에 만족시키는 증착조건을 얻을 수 없었다.
4. 접착력이 우수한 200W, 20mtorr의 증착조건에 $1 \mu\text{m}$ 증착한

후, 전기 비저항이 낮은 100W, 10mtorr의 증착조건에서 3 μ m 두께로 증착한 이중 증착법으로 제조된 구리막은 치밀한 주상정형 미세 구조로 형성된 복합 구조를 가졌으며, 전기 비저항은 2.6 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 이고, 접착력은 700g/cm²인 우수한 특성을 가졌다.

참고 문헌

1. H. B. Bakoglu, IEEE Trans, Electron device, ED-32, 5, pp.903 (1985)
2. J. E. Sanchez JOM, SEP., pp.41, (1990)
3. S. P. Murarka, in "Tunsten and Other Advanced Metals for ALSI Applications 1990", ed. by G. C. Smith and R. Blumenthal, MRS, pp.179, (1991)
4. Y. Kawano. in "Advanced Metallization for ULSI Applications in 1993" ed. by D. P. Favreau, Y. Shacham-diamond, and Horike, MRS, pp.317, (1994)
5. E. J. Rymaszewski, J. Electron. Mater., 18, pp.217, (1990)

6. G. Larrabee and P. Chatterjee, Semicon. Inter., 14, pp.84, (1991)
7. W. C. Holton, "Advanced Technique for Intergrated Circuit Processing" SPIE 1392, pp.27, (1990)
8. E. I. Tochitsii and N. M. Belyavskii, Phys. Stst. Sol., (a)61, pp. k21, (1980)
9. C. D. Miller, j. Electrochem. Soc., 121, pp.298, (1974)
10. H. K. Pulker "Coatings on glass", Elsevier, pp.51, (1984)
11. R. B. Belser and W. H. Hicklin, Rev. Sci. Instrum., 27, pp.293, (1956)
12. M. Caulton, W. L. Sked, and F. S. Woznik, RCA rev., 40, pp.115, (1979)
13. K. Chopra "Thin Film Phenomena", McGraw-Hill, (1969)
14. J. A. Thornton, J. Vac. Sci. Technol., 11, pp.666, (1974)
15. B. Chapman, "Glow Discharge Process", John Wiley and Sons, NY, (1980)

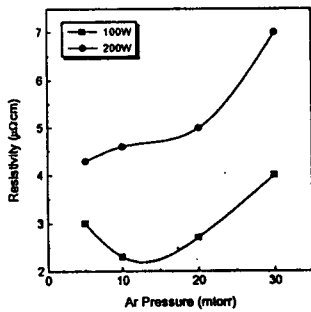


Fig. 1. Change in the electrical resistivity($\mu\Omega \cdot \text{cm}$) as a function of Ar pressure for copper films.

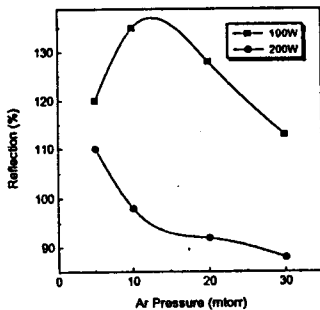


Fig. 2. Change in the reflection(%) as a function of Ar pressure for copper films.

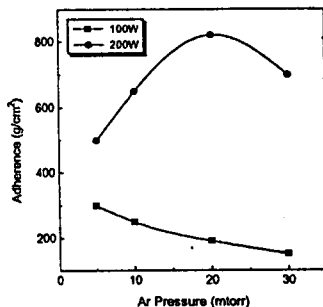


Fig. 3. Change in the adherence(g/cm²) as a function of Ar pressure for copper films.

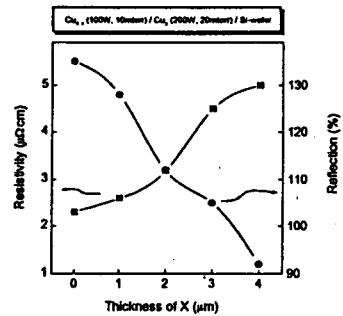


Fig. 4. Change in the electrical resistivity($\mu\Omega \cdot \text{cm}$) and the reflection(%) as a function of Ar pressure for copper films fabricated dual deposition method.

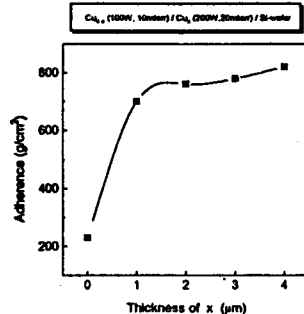


Fig. 5. Change in the adherence(g/cm²) as a function of Ar pressure for copper films fabricated dual deposition method.

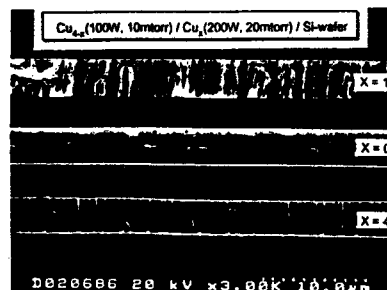


Photo. 1. SEM images of copper films fabricated different deposition conditions.