

MOCVD로 증착된 구리 필름의 초기성장 및 증착조건에 따른 박막특성

황의성, 이영록, 이지화
서울대학교 공업화학과

Initial Stage of Film Formation and Material Properties of Cu Film deposited by MOCVD

Euiseong Hwang, Youngrok Lee, Jihwa Lee
Department of Chemical Technology, Seoul National University

Abstract : MOCVD of Cu films were carried out on gold-TiN(1000Å)/Ti/Si wafers from hexa-fluoroacetylacetonate-Cu(I)-vinyltrimethylsilane, Cu(I)(hfac)(vtms), in a small cold-wall type reactor. Effects of the substrate and bubbler temperatures on the film growth rate were studied, and a film with $\rho=1.8\pm 0.1\mu\Omega\cdot\text{cm}$ could be deposited 150nm/min at $T_s=200$ and $T_b=30^\circ\text{C}$, respectively. The initial stage of the film formation was also investigated by *in-situ* laser reflectivity monitoring combined with SEM observations, based on which variations in the film properties depending on the growth conditions were discussed in terms of the nucleation rate and grain size.

1. 서론

현재 반도체소자의 금속배선으로 스퍼터링이나 증발법으로 증착시킨 알루미늄이나 알루미늄합금이 사용되고 있다. 그러나 소자들이 점점 고속화 및 고집적화되는 ULSI 단계로 넘어가면서 그 물질이나 공정방법이 금속배선으로는 부적합하기 때문에 새로운 재료와 공정이 요구되고 있다. 구리($1.6\mu\Omega\cdot\text{cm}$)는 알루미늄($2.66\mu\Omega\cdot\text{cm}$)에 비해 비저항이 작고 electromigration에 대한 저항이 크며, CVD 공정은 스퍼터링이나 증발법에 비해 점점 증가하는 aspect ratio에 대해 좋은 conformality를 보이고, 공정을 단순화 할 수 있는 선택적 증착이 가능하다는 장점 때문에 최근 이 대체 공정에 대해 활발히 연구되고 있다.[1,2]

현재까지 다양한 MOCVD의 구리전구체에 대해 연구되고 있으며, 그 중에서도 LCu(I) β -diketonate (L=Lewis-base ligand)가 증기압이 높고, 그 전구체로부터 250°C 이하의 낮은 온도에서도 좋은 성질을 갖는 구리 박막을 증착할 수 있다.[3,4]

그러나, MOCVD에 의해 성장시킨 구리박막의 성질은 반응기에 유입되는 구리전구체의 양, carrier gas의 종류 및 유량, 기타 반응 첨가물 등 여러가지 변수들에 따라 변한다고 보고되어 있지만, 증착 반응에 대한 변수들의 자세한 역할에 대하여는 아직도 명백히 밝혀져 있지 않다.

본 논문에서는 기판온도와 버블러의 온도에 따라 반응기에 들어가는 구리전구체의 유량을 변화시키면서 증착되는 구리박막의 형상 및 성질의 변화를 살펴보았다. 또한 *in-situ*로 He-Ne 레이저빔에 대한 반사도 변화를 측정하여 증착막 형상의 변화와 정성적인 증착속도를 간접적으로 분석하였다.

2. 실험 방법

그림1은 본 실험에 사용된 소형 MOCVD장치의 개략도이다. 스테인레스 강으로 구성된 cold-wall type 반응기의 윗면과 아랫면에 지름 50mm 유리창을 놓고 O-ring으로 밀봉하였다. 아래 유리창의 바로 밑에 할로겐 램프를 부착하였으며, 램프에 인가하는 전류를 조절하여 기판의 온도를 변화하였다. 알루미늄판의 중앙에 시편 크기와 일치하는 구멍을 뚫어서, 할로겐 램프와 아랫면 유리창 사이에 부착함으로써, 시편 아랫면만 램프의 빛이 입사되도록 하였다. rotary 펌프를 사용하여 반응기 내를 배기하면서 아르곤으로 반응기를 purging하였다.

구리 전구체는 황녹색 액체인 Cu(I)(hfac)(vtms) (hexafluoroacetylacetonate-Cu(I)-vinyltrimethylsilane)를 UP Chemical 사에서 구입하였다. 이 구리전구체를 버블러 용기에 담은 후, 항온조에서 항온을 시키면서 아르곤으로 bubbling하여 반응기 내로 유입하였다. 또한 버블러에서 반응기를 통하지 않고 직접 펌프 쪽으로 by-passing 라인을 연결하여 반응기를 아르곤으로 purging하는 동안에도 증착실험 동안과 같은 유량조건 하에서 기판의 온도가 안정화 되도록 하였으며, 버블러와 반응기 사이의 튜브에 구리전구체가 응집되는 것을 막기위하여 50℃로 가열하였다.

기판은 스퍼터링으로 증착한 gold-TiN (1000Å thickness)를 1cm×1cm로 잘라서 사용하였다. TiN는 금속성질을 갖고 있으며, 구리에 대해 좋은 확산 방지막이라고 알려져 있다. 기타 자세한 구리박막 증착조건들을 표1에 정리하였다.

성장하는 구리박막의 반사도 변화를 *in-situ*로 측정하기 위하여 10mW He-Ne 레이저(Melles Griot 사, $\lambda=6328\text{\AA}$)를 광원으로 사용하였다. 빔의 입사각은 표면수직방향과 25°이며, 기판에서 반사되는 빛의 세기를 실리콘 포토다이오드로 측정하고, 그 신호를 A/D 변환기를 통하여 컴퓨터에 기록하였다.

증착한 구리박막의 두께는 감광막을 사용하여 선택적 습식식각을 한 후에 α -step (Tencor 사)로 측정하였고, four-point probe를 이용하여 막의 비저항을 측정하였다. 또한 SEM을 이용하여 성장한 구리박막 표면 형상을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

(1) 기판 및 버블러 온도 효과

버블러 온도를 0-40℃ 범위에서 항온함으로써 구리전구체의 분압 변화가 구리박막 증착에 미치는 영향을 살펴보았다. 이 때 아르곤 버블링은 20sccm 유량으로 행하였다.

그림2는 TiN 기판온도 T_s 와 캐리어 기체(20sccm 아르곤)에 의해 운반되는 전구체의 유입량을 버블러 온도 T_b 의 조절로 변화시켰을 때 증착된 구리박막의 평균증착속도를 보인 것이다. T_b 가 0℃인 경우 낮은 증기압으로 인해 전구체의 유입량이 제한되어 모든 온도에서 25~30nm/min의 낮은 증착속도를 보였다. 그러나 T_b 가 20 또는 30℃에서는 기판온도가 높을수록 증착속도가 커지는 표면반응 제한 양상을 보였다. T_b 가 30℃인 경우 활성화에너지는 약 $13.0\pm 0.8\text{kcal/mol}$ 이다.

그림3은 증착된 구리박막의 비저항 결과이다. 기판온도가 200℃이고 버블러 온도가 30℃일 때 $1.8\pm 0.1\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 의 구리박막을 얻을 수 있었으며, 이것은 벌크 구리의 비저항 $1.67\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 에 근접한 매우 우수한 성질의 박막이다.

그림4에 버블러 온도가 20℃일 때 10분간 구리를 증착하면서 기록한 증착시간과 초기값에 대한 상대 반사도의 관계를 나타내었다. 구리전구체가 반응기에 유입되자마자 반사도가 급격히 감소하며, 극소값을 지나면 TiN의 반사도에 비해 ~2.6배까지 빠른 속도로 증가한다. 기판온도가 높을수록 반사도가 극소값 및 최대값이 도달하는 시간이 짧아지며, 증착이 더 진행될수록 반사도가 떨어지는 경향이 커지고 산란하는 정도가 커진다. 10분간 증착한 구리박막을 SEM으로 분석한 결과 기판온도가 높을수록 입자 크기가 크고 표면이 더 거칠었으며, 이것은 반사도 데이터와 일치하고 있다. 따라서, 반

사도를 직접 기록한 데이터는 상대적인 증착속도의 대소와 증착된 박막의 표면 거칠기를 유추할 수 있는 좋은 정보이다.

버블러온도가 30℃일 때는 반사도가 극소값과 최대값에 도달하는 시간이 20℃와 유사하지만, 최종 반사도는 약간 향상된 경향을 보였다.

구리 증착이 진행되면서 반사도가 극소값을 지나 최대값으로 올라가는 양상은 Stumm등[5,6]이 보고한 바와 유사하지만 본 실험에서는 증착 초기의 잠복기가 보이지 않고 증착속도가 훨씬 빠른 결과를 얻었다.

버블러가 40℃일 때, 구리 증착에 재현성이 없고, 반사도가 극소값에 도달하는 시간이 20℃와 30℃일 때 보다 더 길었다. 이 사실들로부터 40℃일 때 버블러 내에서 구리 전구체 일부가 분해되어 구리 증착에 영향을 미친다고 생각된다.

(2) 초기 성장 과정

$T_b=0℃$ 로 하여 증착속도를 낮추고 반사도(그림5)의 각 점에서 증착을 멈추고 SEM으로 필름성장 진행과정을 분석하였다.(그림6) 초기 핵생성 및 성장 단계에서 구리입자는 대부분 반구형을 유지하며 시간이 지날수록 입자의 숫자가 많아지고 크기도 커지기 때문에 반사도가 감소한다. 또한 입자들이 합체하기 시작하면서 반사도가 증가하기 시작하며, 최대값을 지나 표면 거칠기에 따라 일정한 값을 유지한다. B.Lecohier등[4]은 $Cu(II)(hfac)_2$ 전구체를 이용하여 반사도 측정을 하였으며, 극소값에 도달할 때 까지의 반사도 변화가 단순히 입자의 숫자는 일정하고 지름과 시간이 선형 비례한다는 가정 하에서 반사도에 대해 간단히 모델화하였다. 그러나, 본 실험에서 분석한 결과, 30초 증착시간 까지는 입자크기의 증가보다 숫자의 증가가 반사도에 더 큰 영향을 줄을 알았다.

또한 기판온도가 200℃인 경우는 150℃일 때보다 구리입자의 지름이 1.5-2배 더 크다. 그러므로, $T_s=150\sim 200℃$ 범위에서는 온도가 높을수록 grain이 커지기 때문에, 표면이 거칠어 반사도가 작고 grain boundary가 감소하여 비저항이 낮게 된다.

4. 결론

소형 MOCVD 장치를 사용하여 $Cu(I)(hfac)(vtms)$ 전구체로부터 $1.8\pm 0.1\mu\Omega\cdot cm$ 의 비저항 특성을 갖는 우수한 구리 박막을 150nm/min의 속도로 증착시킬 수 있었다. 버블러 온도가 높을수록 증착속도가 커지고 표면 균일성이 향상되며 구리 박막의 비저항이 낮아진다. 그러나, 버블러가 40℃일 때는 버블러 내에서 전구체 일부가 분해되어 구리 증착에 악영향을 준다. 150~200℃ 사이의 기판온도에서는 온도가 높을수록 핵생성 및 성장이 빨라져서 증착속도가 증가하고, 결과적으로 grain size가 커서 비저항은 낮아지지만 표면이 거칠어져서 반사도는 낮아지게 된다.

필름 성장 초기단계에서 반사도는 cluster가 접합할 때까지 감소하며, 이 과정에서는 핵의 수 증가가 크기 증가보다 더 지배적으로 반사도 감소에 기여 하였다.

본 연구는 한국전자통신연구소의 차세대반도체 선행기초기술연구사업의 지원으로 수행되었다.

[참고문헌]

1. S.P.Murarka, R.J.Gutman, A.E.Kaloyeros, and W.A.Lanford, Thin Films, 236, 257, 1993
2. J.Li, T.E.Seidel, and J.W.Mayer, MRS Bulletin, 19(8), 15, 1994
3. P.Doppelt and T.H.Baum, MRS Bulletin, 19(8), 41, 1994
4. A.E.Kaloyeros and M.A.Fury, MRS Bulletin, 18(6), 22, 1993

5. T.H.Stumm and H. van den Bergh, Mater.Sci.Eng., **B23**, 48, 1994
6. B.Lecohier, B.Calpini, J.M.Philippo, H. van den Bergh, D.Laub, and P.Buffat, J.Electrochem.Soc., **140**(3), 789, 1993

Table 1. Experimental conditions used in the MOCVD of Cu.

Cu precursor	Cu(I)(hfac)(vtms)
Substrate	gold-TiN(1000Å)/Ti/Si
Flow rate of carrier gas(Ar)	5, 20 sccm
Bubbler temperature	0~40°C
Substrate temperature	150, 175, 200°C
Delivery line temperature	50°C
Pressure in reactor	0.8Torr at Ar 5sccm 1.6Torr at Ar 20sccm
Deposition time	2~10min

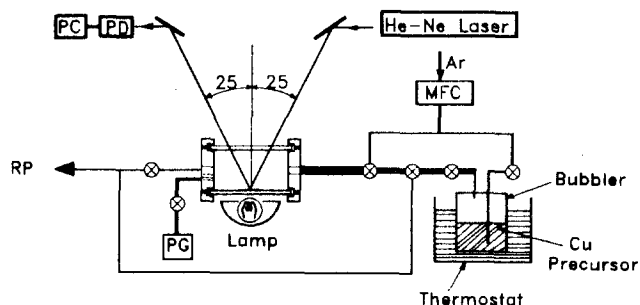


Fig.1. Schematic diagram of Cu MOCVD system. : RP=rotary pump, PG=pressure gauge, PD=photodiode, PC=personal computer.

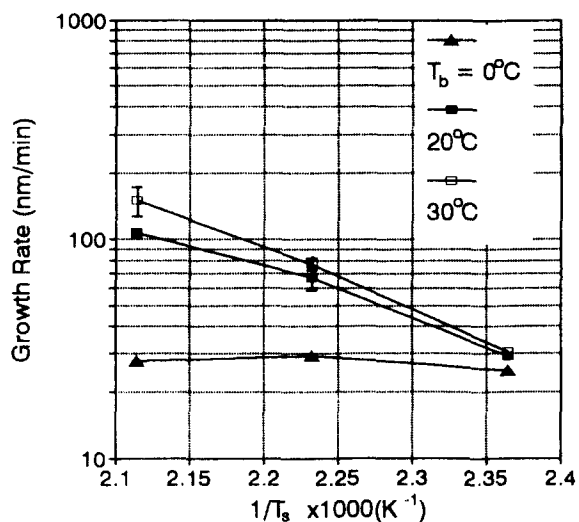


Fig.2. Growth rate of Cu films at various substrate and bubbler temperature.

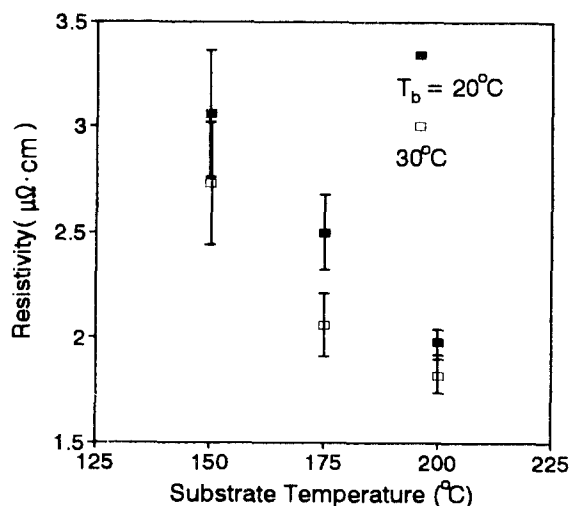


Fig.3. Resistivity of Cu films at various substrate and bubbler temperature.

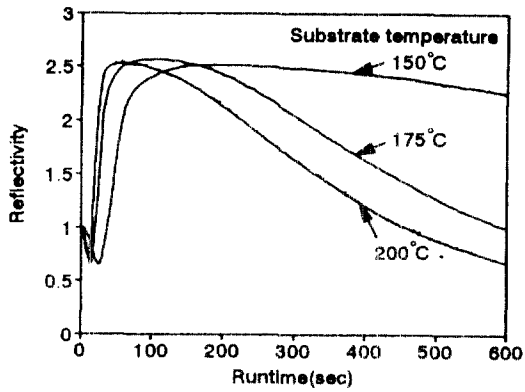


Fig.4. Laser beam($\lambda=6328\text{\AA}$) reflectivity change during the Cu film growth at three substrate temperature.

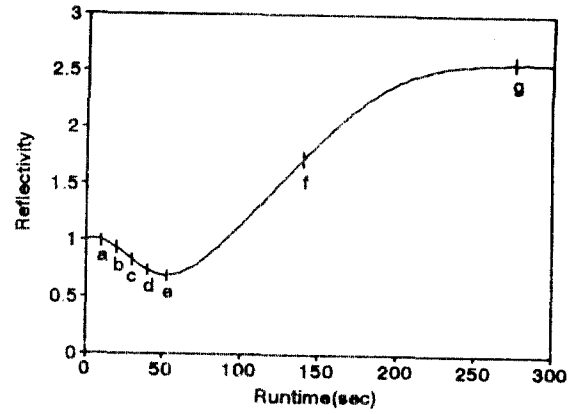


Fig.5. Reflectivity change as a function of the deposition time : $T_b=0^\circ\text{C}$, $T_s=200^\circ\text{C}$, and Ar flow rate= 5sccm .

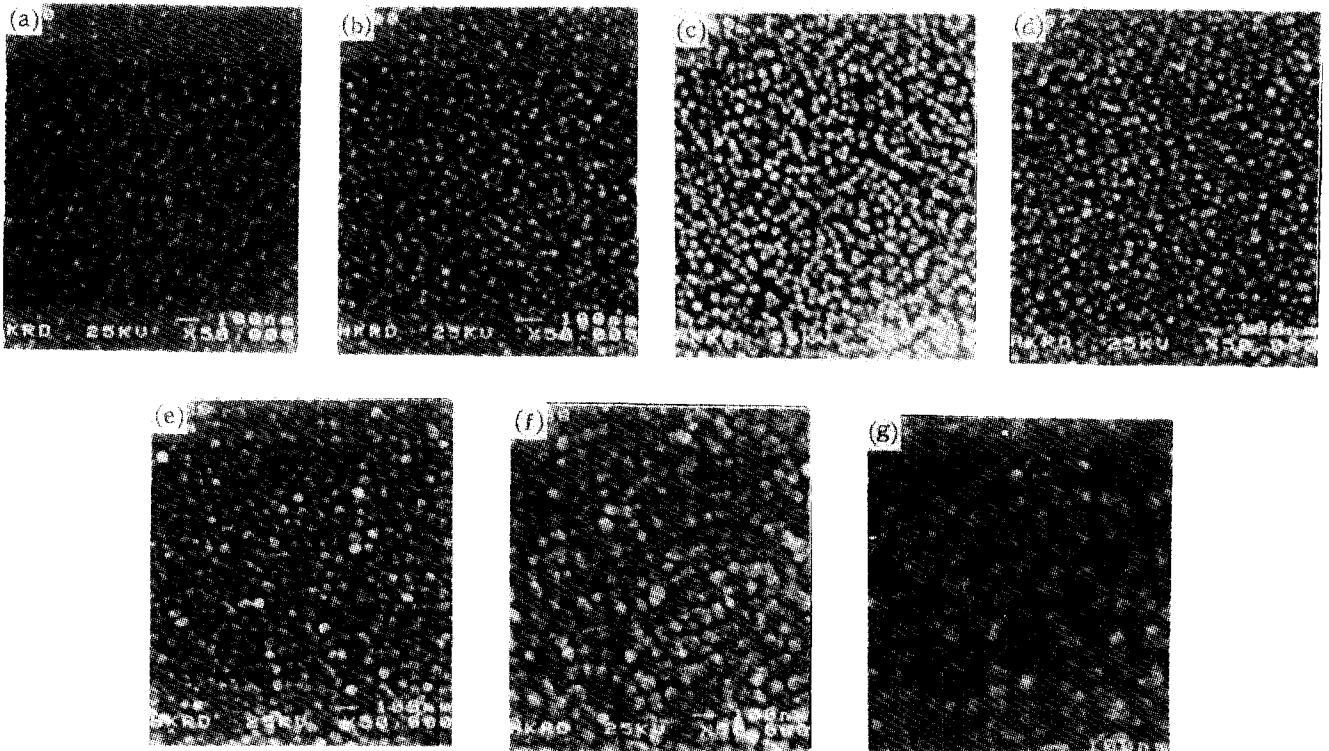


Fig.6. SEM micrographs of the copper deposits at various growth stages corresponding to the labels in Fig.5 : a=10, b=20, c=30, d=40sec; e=minimum, g=maximum point of the reflectivity.