

Cu 박막의 특성개선을 위한 플라즈마를 이용한 H₂ 전처리 효과

이종현 · 이정환 · 최시영

경북대학교 전자공학과
(1999년 4월 29일 접수)

Effects of H₂ pretreatment using plasma for improved characteristics of Cu thin films

Jong Hyun Lee, Jeong Hwan Lee and Sie Yong Choi

Kyungpook National Univ., Electronic Eng.
(Received April 29, 1999)

요 약 - 본 논문에서는 carrier gas를 Ar, processing gas를 H₂로 하여 분위기압, 기판온도에 따른 Cu 박막의 특성을 분석하였다. 또한, 분위기압 1 Torr, 기판온도 200°C에서 플라즈마를 이용한 H₂ 전처리를 행하여 이의 영향을 조사하여 보았다. 사용된 전구체는(hfac)Cu(tmvs)이며, 분위기압 0.5~1.5 Torr, 기판온도 140~240°C에서 Cu 박막을 성장시켰다. 시료는 H₂ 플라즈마 전처리를 하고 난 후, *in situ*로 Cu 박막을 성장시키기 위해 이중 shower head를 사용하였다. 측정은 AES, four-point probe, stylus profiler, SEM, 그리고 uv-visible spectrophotometer를 사용하여 박막의 순도, 비저항, 두께, 표면 미세구조, surface roughness를 조사하였다. Cu 박막의 분석 결과, H₂ 전처리 공정이 Cu 박막의 성장률과 박막의 특성을 향상시킨다는 것을 알 수 있었다.

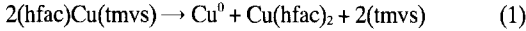
Abstract - Deposition characteristics of Cu thin films using Ar carrier gas and H₂ processing gas at various working pressures and substrate temperatures were investigated. Also, effects of H₂ pretreatment using plasma at 200°C of substrate temperature and 0.6 Torr of chamber pressure were studied. Cu thin films were deposited on TiN/Si substrate at working pressures of 0.5~1.5 Torr, substrate temperatures of 140~240°C with (hfac)Cu(tmvs). Substrates were pretreated by H₂ plasma, and Cu films deposited *in situ* using twofold shower head. The purity, electrical resistivity, thickness, surface morphology, optical properties of the deposited Cu films were measured by the AES, four point probe, stylus profiler, SEM, and the uv-visible spectrophotometer. This study suggests that H₂ plasma pretreatment is an effective method for enhancing deposition rate and for producing high quality copper thin films.

1. 서 론

소자 크기의 감소와 소자의 구조가 복잡해짐에 따라 기존의 배선기술은 다층 금속배선화로 발전되었고, 이에 따라 절연체와 배선금속의 적층현상은 소자의 속도, 성능, 수율과 신뢰성에 중요한 역할을 하게 되었다[1, 2]. 소자의 크기가 축소됨에 따라 소자의 선폭은 더욱 감소되고, 더 밀집해졌다. 그래서, 종래의 Al 금속배선과 SiO₂의 절연체를 가지는 구조의 커패시턴스에 의한 RC 지연시간을 더 이상 무시할 수 없게 되었다. 선폭 0.25 μm 이하에서의 submicron 영역에서는 배선물질의 저항

을 낮추는 것이 필수적이다. 따라서 낮은 전기 저항과 높은 electro-, stress migration resistance를 가지는 Cu 박막은 미래의 고속 ULSI의 배선물질로 그 중요성이 더욱 증가되고 있으며, 현재까지 많은 연구가 진행되고 있다 [3, 4]. 한편, Cu 박막의 형성에 있어서는 다양한 형성방법이 제기되었는데, 이중에서도 MOCVD(metal organic chemical vapor deposition) 공정에 대해 많은 관심이 집중되고 있다. Cu MOCVD법은 1964년 Siever 등[5]에 의해 처음 시도된 방법으로서, 일반적인 CVD 공정 조건에서와 초고진공 조건에서 많이 연구되어 왔다. 이 방법은 불순물이 비교적 적고, 낮은 저항과 좋은 단차 피

복비를 가져 소자의 신뢰성은 높일 수 있으나, 아직까지 낮은 성장률을 보이며, 실제 적용가능한 Cu 박막이 가져야 할 특성을 뚜렷이 나타내지 못하고 있는 실정이다. 특히, Cu 박막의 반응 매카니즘은 식 (1)과 같이 disproportionation reaction으로 나타난다.



식 (1)과 같은 반응으로 인해 Cu 박막은 낮은 성장률을 가져서 이에 대한 보상이 요구되고 있으며, 최근에는 Cu 박막의 성장률을 높이기 위해 여러 가지 방법이 연구되고 있는데, John A. T. Norman 등은 웨이퍼의 오염을 제거하기 위해서 Hhfac 리간드를 사용하여 precleaning하였다[6]. 그러나, 이 경우 Cu 박막의 특성이 향상되지 않은 것으로 나타났으며, Nobuyoshi Awaya 등은 hydrogen 전처리 공정시 hydrogen absorption은 SiO₂위에서 catalytic active point로 작용한다고 하였다[7]. 또한 water vapor를 이용하여 성장률의 향상을 가져온 연구들도 있었다[8-9].

따라서, 본 연구에서는 일반적으로 많이 사용되고 있는 Cu 전구체인(hfac)Cu(TMVS)를 이용하여 PVD TiN 위에 thermal CVD법으로 일정량의 H₂ gas를 첨가하여 Cu 성장률에 미치는 영향을 조사하였고, 또한 플라즈마를 이용한 H₂ 전처리 공정을 행하여 플라즈마 power에 따른 영향을 표면 미세구조와 성장률로 분석하여 ULSI 배선기술에 관해 적용성을 알아보았다.

2. 실험

Fig. 1(a)는 본 실험에 사용된 Cu-MOCVD 장치의 개략도이며, (b)는 2중 shower head이다. 반응기는 warm wall type으로 반응기 위에는 inductively coupled plasma (ICP)를 설치하였고, shower head는 H₂ 전처리 공정을 할 수 있도록 특수하게 제작하여 한 반응기내에서 H₂ 전처리를 행한 뒤 *in situ*로 Cu 박막을 성장할 수 있도록 하여 공기 중에 노출을 방지하였다. 실험에 사용된 기판은 스퍼터링으로 형성한 TiN/Si 기판이며, 실험조건은 Table 1에 나타내었다.

본 실험에서는 재현성에 영향을 미치는 기판온도의 변화, 반응기내의 불순물, bubbler에서의 decomposition을 막기 위해서 다음과 같은 방법으로 재현성 실험을 행하였다. 먼저 반응기내의 불순물을 없애기 위해 Ar gas로 purging하여 잔류 오염원을 30분간 제거하고, proces-

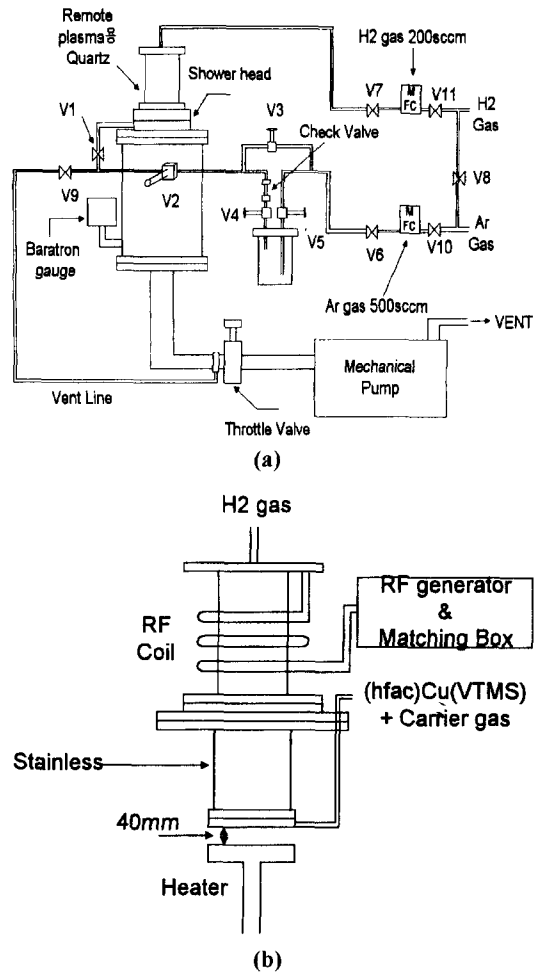


Fig. 1. Experimental apparatus. (a) The Cu MOCVD system, (b) Twofold shower head with inductively coupled plasma.

sing gas에 의한 기판온도의 변화를 막기 위해 processing gas를 주입하면서 원하는 분위기압에서 15분간 기다린 후 bubbler쪽 outlet 밸브를 열고, bubbler안에 존재하는 압력을 낮춘 후, inlet 밸브를 열어 carrier gas를 50 sccm을 주입하고 by-pass 밸브를 잠그고 난 후, carrier gas를 원하는 flow량으로 설정하고 2분간 기다린 다음 Cu 박막을 성장시켰다. 또한 remote 플라즈마를 이용한 TiN 기판의 cleaning 효과를 보기 위해서 H₂ gas를 이용하여 Cu 박막을 성장하기 전에 10분간 H₂ 플라즈마 전처리 공정을 행하였다.

Cu 박막을 성장시켜 특성을 평가 및 분석하기 위해 각각의 조건에서 성장된 Cu 박막을 AES(auger electron

Table 1. The growth conditions of MOCVD Cu films

Process parameters	Values
Substrate temperature (°C)	140~240
RF power (Watt)	50~200
Working pressure (Torr)	0.5~1.5
Carrier gas flow rate (sccm)	150 (Ar gas)
Down stream gas flow rate (sccm)	100 (H ₂ gas)
Bubbler temperature (°C)	50
Chamber wall, heating line and water bath (°C)	65

spectroscopy), four point probe, stylus profiler, SEM (scanning electron microscopy), uv-visible spectrophotometer로 분석하였고, 특히 four point probe와 stylus profiler 측정에서는 여러 번 반복하여 평균값을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. H₂ gas를 첨가한 경우의 Cu 박막의 특성

본 실험에서는 이중 shower head를 이용한 Cu MOCVD를 사용하였으므로 processing gas가 필요하였고, processing gas로 H₂ gas를, 전구체를 운반하는 carrier gas로는 Ar gas를 사용하였다. Fig. 2(a)는 분위기압에 따른 성장률, Fig. 2(b)는 비저항을 나타내고 있다. 이때의 기판온도는 200°C로 그리고 성장시간을 10분으로 고정하였다. 성장률은 1.0 Torr에서 거의 포화되었고, 이 분위기압에서 가장 낮게 나타났다. 여기서, 가장 낮은 비저항은 2.2 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 로 나타났는데, 이는 Cu 박막 증착후 시편을 공기 중에 노출시켜 Cu 박막의 표면이 오염되었고, 박막의 두께 오차에 의해 비저항 값이 증가된 것으로 여겨진다. 따라서, 이 시편을 AES로 Cu 박막의 불순물을 분석하였다. 분석시 Cu 박막 표면에 존재하는 오염을 Ar sputtering으로 제거한 뒤 Cu 박막을 측정하였더니, 불순물이 거의 존재하지 않으면서, noise 정도의 값들이 나타났다. SEM 분석에서는 0.5 Torr에서 Cu 결정립 크기가 1.0 Torr보다 더 작았다. 따라서, 0.5 Torr에서의 비저항이 1.0 Torr보다 증가되었음을 확인 할 수 있었다. 또한 1.5 Torr에서 비저항의 증가는 SEM 분석에서 나타난 Cu 결정립 크기의 증가로 인한 interfacial void의 증가와 Fig. 3에서 나타난 surface roughness의 악화로 1.5 Torr의 비저항이 1 Torr보다 높은 것으로 생각되어진다.

한편, 위 실험 결과를 토대로 최적의 분위기압이라고

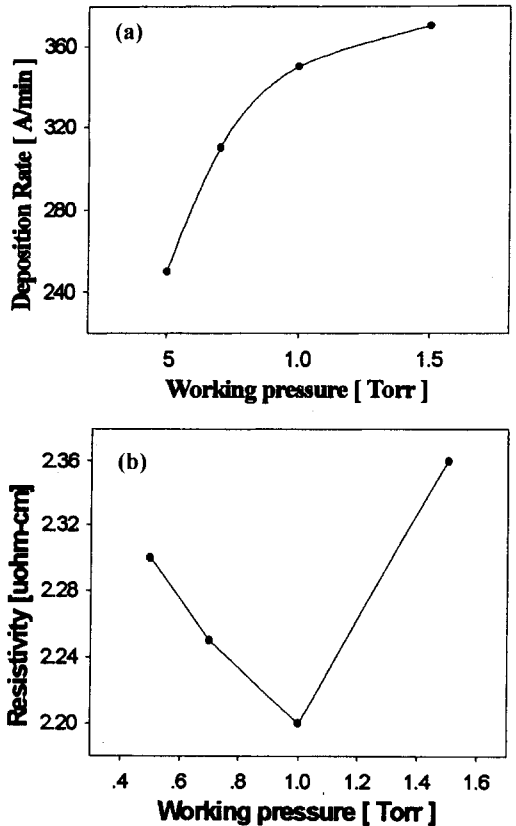


Fig. 2. Deposition rate and resistivity at various working pressures for 10 min. (a) Deposition rate and (b) Resistivity. (Sub. temp: 200°C, Carrier gas: Ar, processing gas: H₂)

여겨지는 1 Torr에서 기판온도에 따른 성장률과 비저항을 조사하였다. Fig. 4에서는 기판온도에 따른 특성을 나타내고 있다. 140°C에서는 매우 낮은 성장률과 매우 높은 비저항을 가져서 Fig. 4에서 이를 제외시켰다. 기판온도에 의한 성장률은 기판온도가 증가할수록 증가하였고, 200°C 이상에서는 거의 변화가 없었다. 이는 200°C보다 높은 고온영역은 성장속도가 기판의 온도에 영향을 받지 않는 물질전달 제한구역(mass transport limited region)으로 여겨진다. 기판온도 180°C부터 240°C까지는 거의 2.2 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 로 낮은 비저항 값을 나타내었고, Fig. 3(b)에서 알 수 있듯이 반사율은 180~240°C까지 비슷한 값을 나타내었다.

3.2. Hydrogen 플라즈마 전처리한 경우의 Cu 박막의 특성

Fig. 5는 H₂ 플라즈마 전처리를 행할 때 플라즈마 전

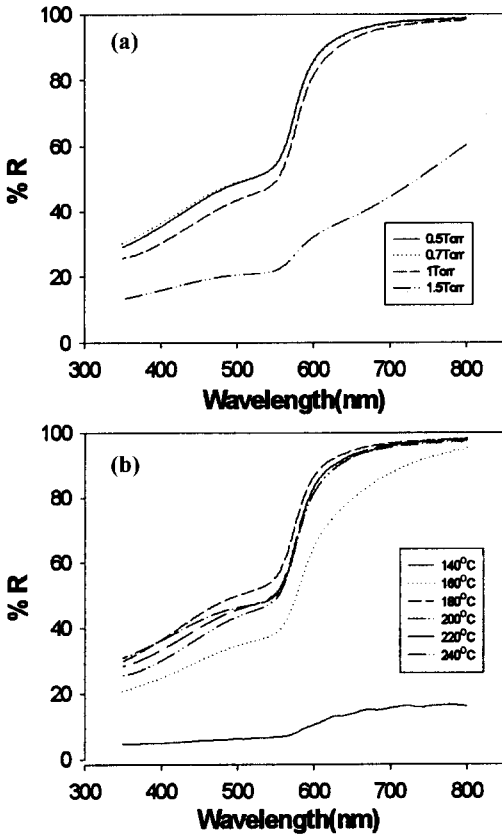


Fig. 3. Reflectance of copper thin films at various deposition conditions for 10 min. (a) Working pressures, (b) Substrate temperatures. (Working pressure: 1 Torr, Carrier gas: Ar, processing gas: H₂)

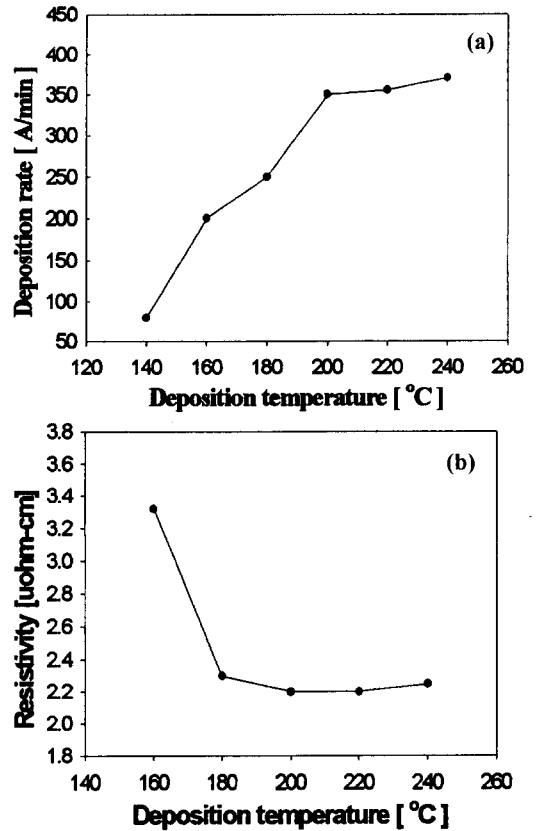


Fig. 4. Deposition rate and resistivity at various substrate temperatures for 10 min. (a) Deposition rate, (b) Resistivity. (Working pressure: 1 Torr, Carrier gas: Ar, processing gas: H₂)

력에 따른 비저항을 나타내고 있으며, Fig. 6은 성장률을 나타내고 있다. 플라즈마 전력이 100 watt 일 때 평균 비저항 값이 가장 낮았으며, 전처리를 행하지 않았을 때는 비저항 값이 약 0.07 μΩ · cm이상의 차이가 나타났다. 성장률에서도 역시 100 watt에서 가장 높았다. 그러나, 이들의 전체 성장시간이 10분으로 상당히 길어서 H₂ 플라즈마 전처리 공정의 목적인 incubation time의 감소에 따른 영향이 두드러지게 나타나지 않았다. 따라서, 본 실험에서는 H₂ 전처리의 효과를 확인할 수 있도록 Si 웨이퍼위에 thermal oxidation으로 SiO₂를 3000 Å 정도로 성장시켜 그 위에 Cu 박막을 성장하여 이를 SEM으로 분석하였다. Fig. 7은 SiO₂ 박막위에 성장한 Cu 박막의 표면사진을 나타내었다. SiO₂ 박막을 사용한 이유는 TiN 표면에 존재하는 native oxide layer를 SiO₂ layer로 바꾸어 incubation time을 더욱 증가시키기 위한 것이

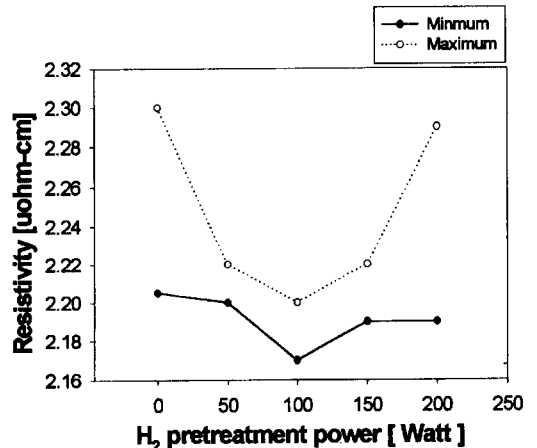


Fig. 5. Resistivity of Cu films at various H₂ plasma pretreatment powers. (Deposition time: 10 min, pretreatment time: 10 min)

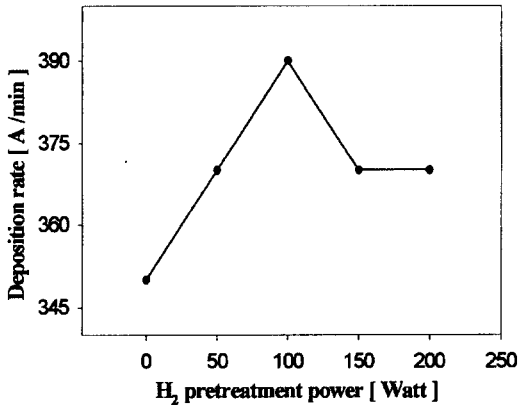
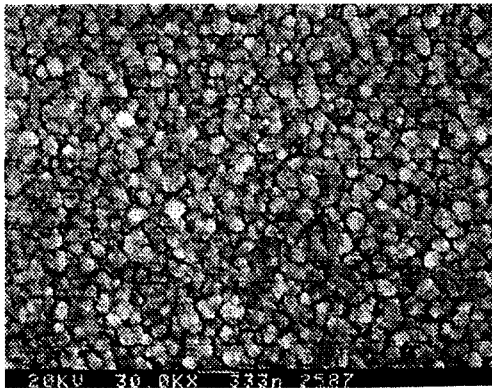
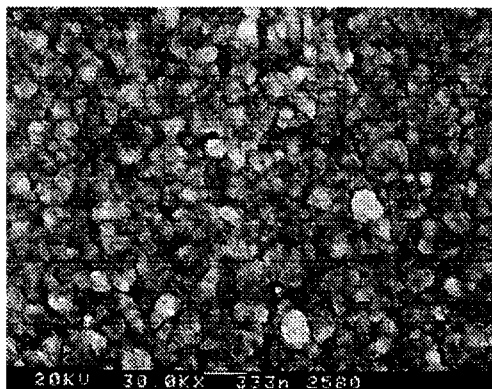


Fig. 6. Deposition rate of Cu films at various H₂ plasma pretreatment powers. (Deposition time: 10 min, pretreatment time: 10 min)

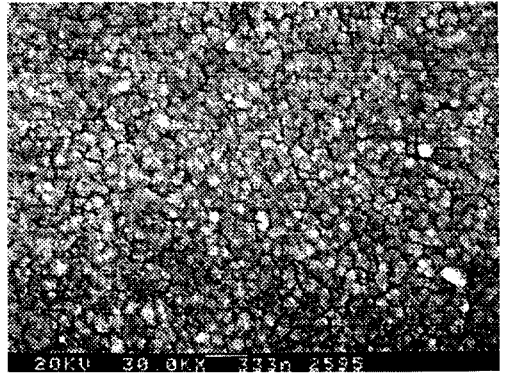


(a)

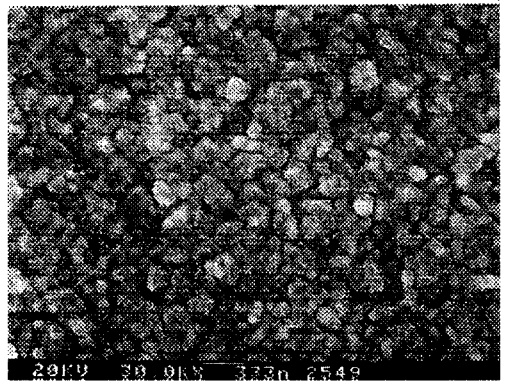


(b)

Fig. 7. SEM photographs of copper films on SiO₂/Si wafer. (a) Nonpretreatment, (b) H₂ plasma pretreatment. (100 watt) (Deposition time: 10 min, pretreatment time: 10 min)



(a)

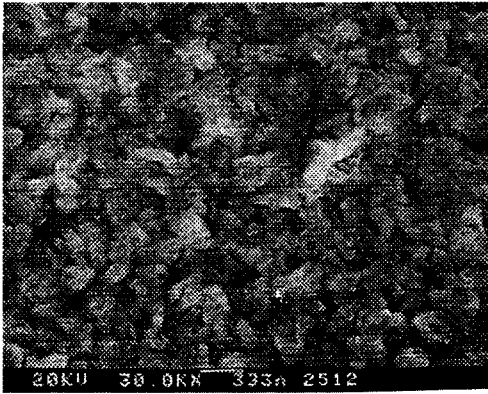


(b)

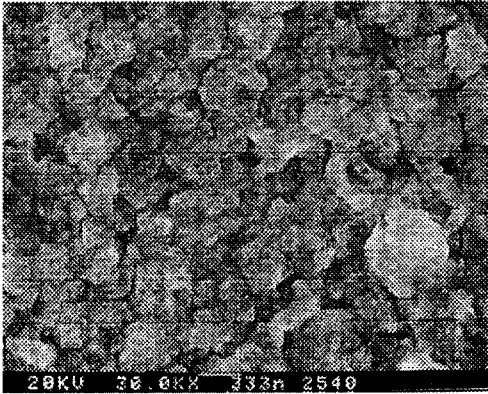
Fig. 8. SEM photographs of copper films on TiN/Si wafer for 3 min. (a) Nonpretreatment, (b) H₂ plasma pretreatment. (10 min, 100 watt)

며, 이런 native oxide layer의 존재는 AES 표면분석에서 쉽게 관찰할 수 있었다. Fig. 7(a)에서는 Cu 결정립이 매우 작은 것으로 나타나 있고, 7(b)에서는 7(a)보다 훨씬 큰 Cu 결정립들이 생성되었음을 볼 수 있다.

또한 incubation reduction 현상을 보기 위하여 TiN/Si 기판 위에 Cu를 3분간 성장시켜 nucleation 상태를 만들어 SEM으로 관찰하였다. 이의 결과는 Fig. 8에 나타나 있다. Fig. 8(a)는 전처리를 행하지 않은 경우인데, 이때는 상당히 많은 void(검은 부분)를 나타내고 있으며, Cu 결정립 또한 매우 작았다. Fig. 8(b)는 전처리를 행한 경우인데, void가 많이 없어졌음을 알 수 있었다. 따라서, 이 결과로 볼 때 H₂ 전처리의 영향은 Cu 초기 핵생성에 직접적인 영향을 주고, 10분간 성장시킨 Cu 결정립에서는 그 영향이 크지 않았다. 이의 원인은 전처리가 TiN위의 native oxide를 제거하여 Cu 핵생성을 도와주



(a)



(b)

Fig. 9. SEM photographs of copper films on TiN/Si wafer. (a) Nonpretreatment, (b) H₂ plasma pretreatment. (100 watt) (Deposition time: 10 min, pretreatment time: 10 min)

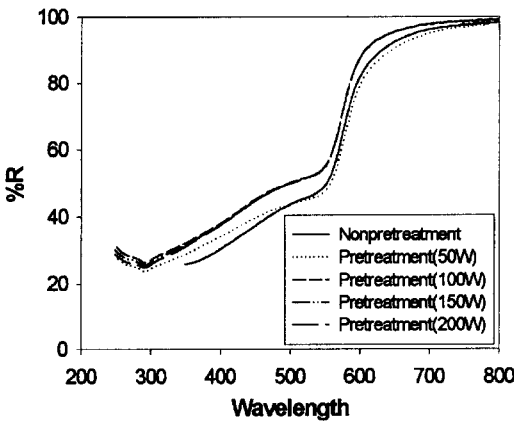


Fig. 10. Reflectance of copper thin films at various H₂ plasma pretreatments. (Deposition time: 10 min, pretreatment time: 10 min)

지만, 핵생성이 이루어진 다음엔 Cu 성장물에 영향을 주지 않는 것으로 생각된다. 이에 대해서 좀 더 확실한 분석을 위하여 10분간 성장시킨 Cu 박막의 미세구조를 Fig. 9에 나타내었다. 예상된 바와 같이 전처리 공정을 하지 않은 경우 (a)와 행한 경우 (b)의 Cu 결정립의 크기가 다르며, (b)의 결정립 크기가 더 큰 것으로 나타났다. Fig. 10은 전처리 공정을 하지 않은 시편과 50~200 watt로 전처리 공정을 한 시편의 반사도 측정 결과이다. Fig. 10에서 알 수 있듯이 전처리 하지 않은 경우의 반사도가 가장 낮았으며, 100 watt 이상에서는 거의 비슷한 특성을 나타내고 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 H₂ 플라즈마 전처리를 행하여 TiN 표면의 native oxide를 제거하여 incubation time을 줄이고, 그에 대한 변화를 분석하고자 하였다. 먼저, 최적 분위 기압과 최적의 기판온도를 선정하기 위해서 0.5~1.5 Torr, 140~240°C까지 Cu 박막을 성장하여, 그에 대한 박막의 특성을 조사하였다. 본 실험에서 최적 조건은 1 Torr, 200°C이고, 이 시편은 H₂ 플라즈마 전처리 공정을 하지 않았다. 그 다음 최적 조건에서 H₂ 플라즈마 전처리 공정을 행하여 Cu 박막의 특성을 분석한 결과, 10분간 Cu 박막을 성장시킬 때는 박막의 surface roughness가 증가하였으며, 박막의 성장률은 변화폭이 50 Å/min으로 나타났다. 그러나, 3분간 성장하였을 경우, 표면 미세구조의 변화가 뚜렷이 나타나, Cu 결정립의 크기가 증가하였다. 또한 Cu nuclei density가 증가하였다. 이는 native oxide를 제거한 H₂ 플라즈마 전처리의 효과를 나타내는 것으로 SiO₂층에서도 Cu 결정립의 크기와 Cu nuclei density면에서 차이를 나타내었다. 이런 전처리 효과는 Cu 결정립의 변화를 가져와 비저항을 감소시키는 것으로 나타났고, 성장물 측면에서도 TiN 계면에서 Cu nuclei generation을 증가하여 좀 더 빨리 성장하도록 하였다. 따라서, 플라즈마를 이용한 H₂ 전처리 공정은 Cu metallization에서 적용 가능한 것으로 여겨지며, H₂ 플라즈마 전처리 effect에 관한 많은 연구가 기대된다.

참고문헌

[1] J. Onuki, Y. Koubuchi, E. Minowa, *IEEE Trans. Electron Device*, **39**, 1332 (1992).
 [2] Jong-Hyun Lee, Byung-Nam Park, Sie-Young Choi,

- J. Korea. Phys. Soc.* **33**, S112 (1998).
- [3] Ronald J. Gutmann, T. Paul Chow, Shyam P. Murarka, *Thin Solid Films* **262**, 177 (1995).
- [4] W. M. Kuschke, A. Kretschmann, R. M. Keller, R. P. Vinci, C. Kaufmann, E. Arzt, *J. Mater. Res.* **13**, 2962 (1998).
- [5] Pascal Dopplet, Thomas H. Baun, *MRS BULLETIN* **19**, 41 (1994).
- [6] John A. T. Norman, David A. Roberts, Arthurk. Hochberg, Paul Smith, Gary A. Petersen, John E. Parameter, Thomas R. Omstead, *Thin Solid Films* **262**, 46 (1995).
- [7] Nobuyoshi Awaya, Kazuhide Ohno, Yashinobu Arita, *J. Electrochem. Soc.* **142**, 3173 (1995).
- [8] A. V. Gelatos, A. Jain, R. Marsh, C. J. Mogab, *MRS BULLETIN* **19**, 49 (1995).
- [9] B. Lecohier, F. K. Philipoz, B. Calpini, T. Stumm, H. Van den Bergh, *J. Phys. Suppl.* **1**, 287 (1991).