

## Polyimide 기판을 이용한 CVD-Cu 박막 형성기술

조 남 인\* · 임 종 설\* · 설 용 태\*\*

### Formation of CVD-Cu Thin Films on Polyimide Substrate

Nam-Ihn Cho\*, Jongsul Lim\*, Yongtae Sul\*\*

**요 약** 유기금속 화학기상증착기술에 의해 폴리이미드 기판과 질화티탄 기판 위에 구리박막을 형성하였다. 구리박막을 화학기상 증착기술에 의해 형성하면 종래의 물리적증착기술에 비하여 증착속도가 빠르고 응집력 성질이 좋아 산업체의 제품생산 응용에서 많은 장점이 있다. 이 장점은 제품의 생산성과 신뢰성에 영향을 미친다. 기판의 온도와 구리전구체 증기압력 조건을 변화시키며 반복실험을 실시하였으며, 시편에 따라서는 전기적 성질 향상을 위하여 후속 열처리를 수행하였다. 형성된 구리박막의 미세구조는 전자현미경으로 관찰하였으며, 전기비저항은 4점 프로브를 이용하여 측정하였다. 질화티탄을 기판으로 사용한 경우 구리박막에서는 섭씨 180도의 기판온도에서 만들어진 시편에서 가장 좋은 전기적 성질이 측정되었다. 한편, 폴리이미드 기판을 사용한 경우, 기상과 액상의 혼합상태 전구체를 이용하여 250 nm/min의 매우 높은 증착속도를 얻을 수 있었다.

**Abstract** Copper thin films have been prepared by a metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) technology on polyimide and TiN substrates. The Cu-MOCVD technology has advantages of the high deposition rate and the good step coverage compared with the conventional physical vapor deposition (PVD) technology in several industrial applications. The Cu films have been deposited with varying the experimental conditions of substrate temperatures and copper source vapor pressures. The films were annealed in a vacuum condition after the deposition, and the annealing effect on the electrical properties of the films was measured. The crystallinity and the microstructures of the films were observed by scanning electron microscopy (SEM), and the electrical resistivity was measured by 4-point probe. In the case of the Cu deposition on TiN substrate, the best electrical property of the films was measured for the samples prepared at 180 °C. Very high deposition rate of the Cu film up to 250 nm/min was obtained on the polyimide substrate when the mixture of liquid and vapour precursor was used.

**Key Words:** Polyimide, Chemical vapor deposition (CVD), Copper thin films

### 1. 서 론

구리 코팅 기술은 산업체에서 폭넓게 이용되고 있는 기술 중 하나이다[1-5]. 가장 보편화된 응용분야는 전자 기기와 전자 및 통신시스템에 필수적인 회로연결 보드 기판(PCB: Printed Circuit Board)을 들 수 있다. 구리는 여러 금속 중에서도 전기전도도가 높은 편인데 비하여 가격은 저렴하다는 장점이 있어 응용분야는 더욱 늘어날 전망이다. 이러한 장점 때문에 구리박막을 사용하면 정보 및 통신기기에서 전자파를 효과적으로 차단할 수 있으며, 각종 전자기기에서 전극의 기능을 수행할 수 있다. 지금까지 사용되어온 구리 코팅 기술은 전기도금이 주된 기술이지만, 도금 용액을 사용해야 한다는 제한과 도금 전에 금속처리가 선행되어야 한다는 제한이 있다. 그러므로 이러한 제한을 극복할 수 없는 응용분야에서 이 기술의 사용은 이루어 질 수 없다. 개발된 다른

방법으로는 sputtering에 의한 구리층 증착 방법이 있다. Sputtering 의한 구리박막의 형성은 기판을 가열하지 않고 아르곤 플라즈마에 의해서만 물리적으로 증착 가능하다는 장점이 있으나 몇 가지 문제점이 대두되었다. 가장 큰 문제점은 증착 속도가 낮다는 것으로 제품의 생산량을 크게 제한하고 있다. Sputtering 방식에 의하면 2 kV의 높은 전압과 아르곤 가스의 압력을 충분히 크게 하여도 증착 속도는 분당 10 nm 이하의 증착 속도로 국한된다. 또 하나의 문제점은 증착되는 플라스틱 면이 평면구조가 아니고 심한 굴곡이 있으므로 해서 전체 표면의 구리 두께에는 심한 단차가 있다는 것이다. 즉, 응집력이 고르게 되지 않는 단점이 있게 된다. 이러한 단점을 보완할 수 있는 기술로 화학적 기상 증착방법(CVD: Chemical Vapor Deposition)에 의한 구리박막 증착을 들 수 있다. CVD 기술은 일반적으로 증착 속도가 빠르고 응집력 효과가 양호한 결과를 얻을 수 있다는 것이 많은 연구를 통하여 입증되었다. 그럼에도 불구하고 아직 구리 박막의 CVD 증착 기술은 화학반응을

\*선문대학교 전자정보통신공학부, \*\*호서대학교 전기공학과

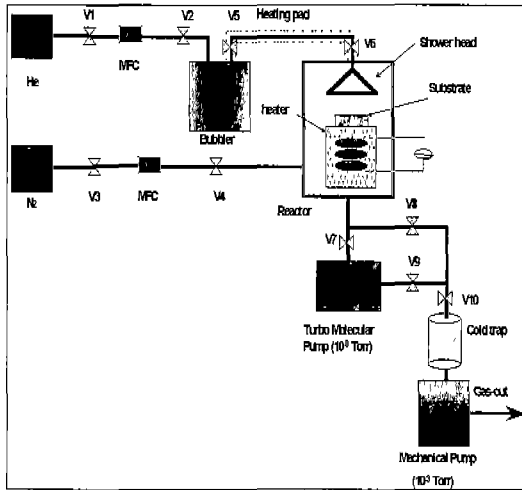


Figure 1. Cu-CVD 장치의 기능구성도.

위하여 500도 이상의 높은 온도를 요구하고 있어서 양산에 필요한 더 많은 기술개발이 요구된다. 그러므로 본 실험의 목적은 섭씨 200도 이하의 낮은 공정온도에서 폴리이미드 또는 플라스틱 재료 위에 신뢰성있는 구리 박막 형성 공정기술을 확보하는 데에 있다. 이를 구현하기 위하여 유기금속 물질을 이용한 CVD 기술(MOCVD; metal organic chemical vapor deposition)을 이용하였다. 이 기술은 반응온도를 크게 낮추는 것으로 알려져 있기 때문에[1-4] 연구의 목적을 달성할 수 있는 적합한 기술로 사료된다. 본 실험에서 사용되는 전구체(precursor)는 일종의 유기금속화합물로서 끓는점이 섭씨 50도 정도에 불과하고 화학 반응 온도도 크게 낮출 수 있다. 구리박막의 유기금속 CVD 기술은 최근 반도체 제조공정의 기술의 발달에 힘입어 등장하게 되었으나 아직까지 국내 산업체에서 이용된 바 없다. 반도체회로 배선공정의 일환으로 진행해 온 이 기술을 많은 응용이 예상되는 물질에 적용하여 발생하는 문제점을 알아보았다. 특히 반응온도를 낮춤으로써 응용성을 증가시키며, 온도 특성이 좋은 폴리이미드 재료를 기판으로 사용하였다.

## 2. 실험방법

실험은 섭씨 200도 내외의 낮은 반응온도에서 CVD 기술에 의하여 실리콘과 폴리이미드에 구리박막을 형성하는 기술에 목표를 두고 있다. 먼저 실리콘 모재를 이용하여 구리를 코팅함으로써 증착 속도와 표면 거칠기 등에 대한 조건을 잡고, 다음에는 활용도가 큰 폴리이미드 재료를 이용하여 구리박막 코팅을 시도하였다. 여러 실험 조건 중에서 특히 증착 온도에 중점을 두어 섭씨

200도 이하에서 증착 가능한 공정 조건을 수립하였으며, 그 외 실험 조건으로는 전구체의 온도, 연결라인의 온도, 캐리어 가스의 흐름량, 반응용기 내부의 압력 등을 들 수 있다. 산업화에 따른 생산성에 중대를 고려하였으나, 실험조건에 따라 원활한 증착이 이루어지지 않은 경우에는 기판재료의 표면처리와 새로운 증착 기법도 도입하였다. 코팅된 구리박막에 대하여 표면형상, 미세구조, 증착속도, 결정입자크기, 표면거칠기 등을 조사하였다. 실험에 사용된 공정 시스템은 유기금속 화학증착장치(MOCVD; Metal Organic Chemical Vapor Deposition) 라고 하며, 시스템의 구성은 반응용기, 배기 시스템, 가스주입시스템으로 분류된다. Figure 1은 장치의 기능구성도이다. 가스주입 시스템은 화학적 증착에 필요한 반응기체의 유량을 적절히 조절하여 반응용기에 전달하였다. 실험에 사용되는 유기 금속 전구체 원료(MO precursor)는 Hexafluoropentadionato Vinyltrimethylsilane Copper (I) [(hfac)Cu(I) VTMS]를 사용하였다. 이 외에도 유사한 화합물을 사용할 수 있는데, 이 유기금속 전구체는 상온에서는 액체 상태이나 50℃에서 끓는 성질을 가지므로 전구체를 bubbler에 위치시켜 구리박막 증착공정 중 45℃로 가열하여 증기압을 높임으로써 반응용기로 쉽게 전달한다. 가열 시에는 균일한 온도가 유지되도록 실리콘 오일 안에 전구체 용기를 담고 전기히터로서 오일을 가열하였다. 실험에 사용되는 가스는 헬륨(He)과 질소(N<sub>2</sub>)로서 전구체와는 반응하지 않는다. 99.999%의 고순도 헬륨은 증기상태의 전구체를 증착 용기로 오염없이 이동시키는 역할을 하는데 유량은 MFC(Mass Flow Controller)를 사용하여 0~200 sccm 범위 내에서 조절하였다. 질소는 반응 후에 반응용기를 purge하기 위한 목적으로만 사용하였다. 구리박막은 200℃ 내외의 저온 증착이 가능한데 기판에 구리가 형성되는 화학적 메카니즘은 산화와 환원이 동시에 발생되는 불균등화 화학반응에 의한 것으로 알려져 있다[2]. 증착된 구리박막은 주사전자현미경(SEM)으로 박막의 표면형상을 관찰하였고, 동시에 단면을 관찰하여 그 두께를 측정하였다. SEM (Scanning Electron Microscopy : JEOL사의 JSM-6400) 분석 시에는 가속 전압을 20~25 kV로 설정하였고, 배율은 15,000~30,000 범위에서 사용하였다. 한편, AFM(Atomic Force Microscopy) 분석 장비를 이용하여 구리박막의 표면 거칠기도 알아보았다.

## 3. 실험결과 및 고찰

전절에서 기술된 방법에 의하여 코팅된 구리박막에

대한 전기적, 재료적 성능을 평가하였다. 구리 증착 조건을 잡기 위하여 먼저 실험이 용이한 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 기판은 TiN 박막이 600Å의 두께로 실리콘 웨이퍼 전체에 고루 증착된 기판을 사용하였고, 용기의 구리증기압을 0.6 Torr로 일정하게 유지한 상태에서 기판 온도만 변화시켰으며, 증착 시간은 10분을 유지하였다. Figure 2는 반응용기의 압력을 일정하게 하였을 때의 기판 온도와 구리박막의 증착 속도와의 관계를 나타내는 그래프이다. 이 그래프에서 볼 수 있듯이 박막의 증착 속도는 기판 온도의 증가에 따라 크게 증가하여 기판 온도가 140 °C일 때 60 nm/분이나 220 °C의 기판 온도에서는 200 nm/분이 되었다. 이처럼 높은 증착 속도를 나타내는 이유는 헬륨을 운송기체로 사용하였기 때문에 사려되는데 헬륨 분위기에서의 구리 확산속도가 아르곤 분위기에서 보다 월등히 빠르게 기인된다고 보여 진다. 사실상 구리박막이 증착되는 화학적 반응은 운송기체와 구리 전구체의 증기 분위기 안에서 이루어 지고, 기판 온도와 기판 부근의 구리 농도에 의하여 반응속도가 결정된다고 할 수 있다. 기판온도가 일정한 조건이면 크기와 질량이 월등히 작은 헬륨 분위기에서 구리 원자의 확산 속도가 크고 결과적으로 반응속도가 증가한다고 추정할 수 있다. 그러나 본 시스템에서 구리박막을 증착할 경우 전구체 내의 구리 전구체의 소모량이 많았다. 비저항의 변화로 활성화에너지를 구하면 저온 범위에서는 12.5 kcal/mol, 고온범위에서는 1.4 kcal/mol의 값을 얻을 수 있었다.

SEM 전자현미경(Scanning Electron Microscopy) 분석장비를 사용하여 구리의 입자 (grain) 크기와 형태를 관찰하였는데 기판의 온도 변화에 따라 달라짐을 관찰

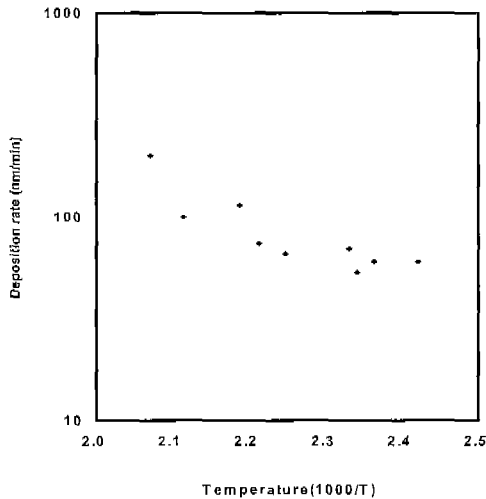


Figure 2. 증착온도에 따른 구리박막 형성속도.

할 수 있었다. Figure 3은 0.6 Torr로 반응용기의 증기압을 고정하고 질화티탄 기판 온도를 변화시켜 입자의 크기가 변하는 과정을 보여 주고 있다. 그림에서 증착온도 140 도에서 약 0.3 마이크로 이던 입자 크기가 250 도에서는 약 0.85 마이크로 크게 증가함을 볼 수 있다. Figure 4는 입자의 모양과 크기를 알기 위한 SEM 표면 관찰 결과이다. Figure 4(a)는 기판온도 160 °C, Figure 4(b)은 250 °C 일 때의 표면 모양이다. 이때 SEM 표면 사진 배율은 모두 15,000 배이다. 온도 증가에 따라 구리결정의 입자 크기가 커짐을 관찰할 수 있으며 입자

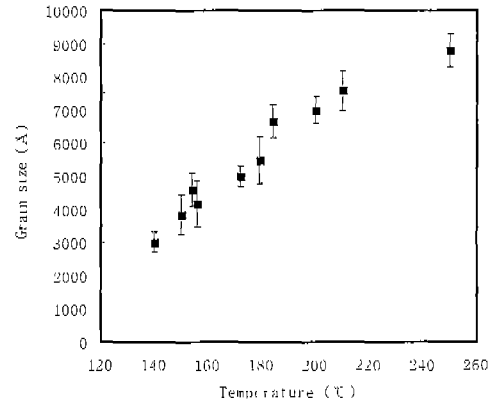


Figure 3. 증착온도에 따른 입자 크기 변화.

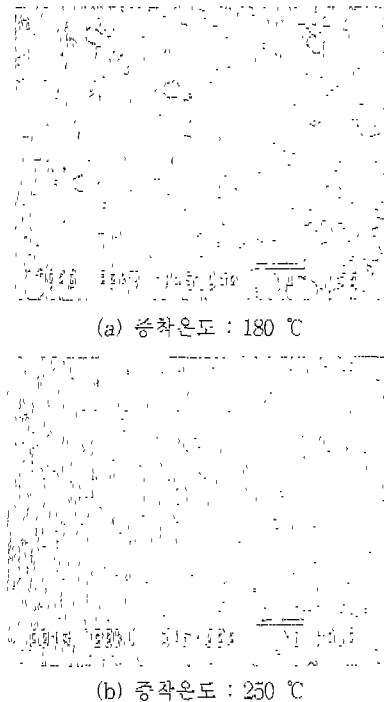


Figure 4. SEM을 이용한 구리박막의 표면구조.

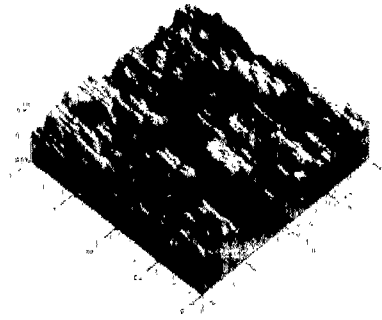


Figure 5. 질화티탄 위의 구리박막 표면의 AFM 관찰 결과.

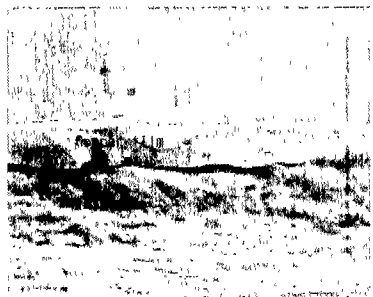


Figure 6. SEM을 이용한 폴리이미드 기판 위에 증착된 구리박막의 단면구조.

간의 경계면도 양호하게 연결됨을 볼 수 있었다. 한편 Figure 5는 질화티탄을 기판으로 사용한 경우 CVD 방법에 의해 형성된 구리박막에 대해 AFM 분석장치로서 표면의 거칠기를 알아본 결과이다. 구리박막을 제조하기 위한 조건은 내부압력 0.6 Torr, 온도 180 °C, 증착시간 10분 이었다. 이 때 평균 거칠기가 350Å 정도로써 양호한 결과를 보여주고 있다.

다음, 폴리이미드 기판을 사용하여 같은 실험조건에 의하여 구리박막의 증착을 시도하였다. 반응용기 압력의 변화를 1 Torr까지, 온도 변화는 250 °C까지 반복 실험을 수행하였으나 폴리이미드 위에는 구리박막 형성에 실패하였다. 단지 표면에 섬모양으로 극히 얇은 구리박막을 관찰하는 결과만을 얻을 수 있었는데, 그것도 기판의 온도가 250 °C로 가장 높은 경우에 한해서만 가능하였다. 즉, 질화티탄과 폴리이미드 사이에는 증착 선택성이 존재함을 알 수 있었으며, 폴리이미드 기판을 사용하는 경우에 생산성이 양호한 구리박막을 얻기 위하여 표면의 전처리나 필수적임을 알 수 있었다. 동일 반응용기 내에서 전처리 효과를 내기 위하여 증기 전구체 대신 액체 전구체를 사용하는 기법을 도입하였다. 즉, 질화티탄 기판인 경우에는 증기 전구체 만을 반응용기에 주입하고도 높은 구리코팅 속도를 얻을 수 있었으나, 폴리이

미드 기판인 경우에는 액체상태인 전구체를 일부 사용하였다. 사실상, 사용되는 전구체는 상온에서 액체상태이나, 버블러에서 가열하여 증기압을 높이고, 운송기체인 헬륨으로 전구체의 강제 주입이 이루어진다. 이때, 버블러의 반응용기 쪽 연결라인의 끝 부분을 액체전구체 표면 가까이 위치시키면 액체상태와 기체상태가 혼합된 전구체가 반응용기에 강제 주입되게 된다. 일부의 액체전구체는 폴리이미드 상에 구리박막 형성을 용이하게 하고, 일단 폴리이미드 상에 구리박막이 형성되면, 계속하여 주입되는 증기상태 구리전구체 만으로도 증착속도가 큰 구리코팅이 이루어질 수 있다. Figure 6은 이런 과정에 의해 형성된 구리박막의 단면 SEM 관찰 결과이다. 양호하게 구리박막이 형성되어 있음을 관찰할 수 있으며, 이 경우 구리박막의 증착속도는 180°C의 반응온도에서 분당 약 250 nm로 측정되었다. 이는 Figure 2에서 보여진 질화티탄 기판을 이용한 결과보다 2배 이상의 높은 생산성을 가짐을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

본 논문은 장차 그 수요가 증대될 것으로 예상되는 저온 구리 코팅기술에 대한 것이다. 구리코팅 기술은 종래의 도금방법이 산업체에서 선호되어 왔는데, 플라스틱, 폴리이미드와 같이 전기전도성이 없는 물질에 대해서는 전극 형성이 앞서 이루어져야 하는 단점이 있었다. 이 단점을 극복하기 위한 방법으로 CVD 기술을 도입하여 실험을 실시하였으며, 실험은 (1) 구리코팅을 위한 시스템 설계 및 제작, (2) 이 시스템을 이용한 구리의 코팅 작업, (3) 코팅된 구리의 분석으로 이루어졌다. 이 실험을 통하여 도금기술을 사용하지 않고도 생산성 있는 구리 코팅이 가능함을 확인할 수 있었다.

코팅기술로는 유기금속 화학기상증착기술을 사용하였으나, 기판으로는 폴리이미드 기판과 질화티탄 기판을 사용하였다. 기판의 온도과 구리 전구체 증기압력 조건을 변화시키며 반복실험을 실시하였다. 형성된 구리박막의 그레인 크기와 미세구조는 SEM 전자현미경으로 관찰하였으며, AFM으로는 표면 거칠기를 분석하였다. 질화티탄을 기판으로 사용한 경우 구리박막에서는 섭씨 180 °C의 기판온도에서 만들어진 시편에서 가장 좋은 전기적 비저항 값이 측정되었다. 한편, 폴리이미드 기판을 사용한 경우, 기상과 액상의 혼합상태 전구체를 이용하여 250 nm/min의 매우 높은 증착속도를 얻을 수 있었다. 구리박막을 화학기상증착기술에 의해 형성함으로써 종래의 물리적 증착기술에 비하여 증착속도가 빠르고 충당률 성질이 향상된 제품을 얻을 수 있었다. 이 장점은 산업체의 제품생산 응용에서 생산성과 신뢰성에 큰 영향을 미칠 것으로 예상된다. 또한 이 기술은 전체

용액 없이 구리코팅이 가능하며, 골극이 있는 기판 위에 저온 코팅기술을 개발함으로써 제품으로의 활용도를 높일 수 있다. 응용제품으로는 각종 전자파 차단장치와 반도체장비의 플라즈마 처리용 부품을 들 수 있다.

### 감사의 글

이 논문은 호서대학교 반도체제조장비국산화연구센터의 지원에 의한 것임.

### 참 고 문 헌

- [1] N. I. Cho and Y. Sul, "Preparation of copper films by metal organic vapor deposition on various substrates" *Materials Science and Engineering*, Vol. B72, pp. 184-188, 2000.
- [2] R. Kroger, M. Eizenberg, D. Cong, N. Yoshida, L. Y. Chen, S. Ramaswami, and D. Carl, "Properties of copper films prepared by chemical vapor deposition for advanced metallization of microelectronic devices", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 146, No. 9, pp. 3248-3254, 1999.
- [3] N. I. Cho and D. I. Park, "Microstructure of copper thin films by chemical vapor deposition" *Thin Solid Films*, Vol. 308, pp. 465-469, 1997.
- [4] Z. Wu, C. Wang Y. Liu, "Electrical reliability issues of integrating thin Ta and TaN barriers with Cu", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 146, No.11, pp. 4290-4297, 1999.
- [5] A. V. Gelator, B. Y. Nguyen, "Cu interconnection into BiCMOS technology", *VLSI Technology Digest*, pp. 25-28, 1995.