

전자빔 증착법으로 제작한 Cu 박막의 부착력과 저항율 특성

The Resistivity Properties and Adhesive Strength of Cu Thin Films Fabricated by EBE Method

신중홍^{1,a}, 유충희¹, 백상봉¹
(Joong-Hong Shin^{1,a}, Chung-Hui Yu¹, and Sang-Bong Paik¹)

Abstract

In this thesis, We Fabricated Cu thin films of 1000 Å, 3000 Å, and 6000 Å thickness on the single crystal sapphire, polycrystal alumina, and amorphous slide glass substrates deposited by electron beam evaporation(EBE) method. We investigated properties of resistivity and adhesion of these Cu thin films under various conditions, substrate temperature(room temperature, 100 °C, 200 °C under vacuum) and annealing temperatures(400 °C, 600 °C for 30 min after the deposition). We found that these adhesion was increased in order of slide glass, sapphire, and alumina. The adhesion of the Cu thin films on alumina was high value about 4 times, compared with that of the Cu thin films on slide glass. We found that these resistivities were decreased with increasing substrate temperature and thin film thickness. The resistivity($2.05 \mu\Omega \cdot \text{cm}$) of the Cu thin films with 6000 Å thickness at 200 °C on the slide glass was low value, compared with that of aluminum($2.66 \mu\Omega \cdot \text{cm}$).

Key Words : Cu thin film, EBE, Resistivity, Adhesion, Annealing

1. 서론

박막 소자의 배선 재료로 사용되는 알루미늄과 알루미늄 합금 등은 높은 비저항($2.66 \mu\Omega \cdot \text{cm}$)과 낮은 용점($667 \text{ }^\circ\text{C}$)으로 인한 문제점으로 소자의 신뢰도에 많은 문제를 야기시키고 있다[1,2]. 일반적으로 박막소자 응용을 위한 배선용 금속 재료로는 구리, 금, 은, 텅스텐 등이 있으며 이 중에서 구리는 낮은 비저항($1.67 \mu\Omega \cdot \text{cm}$)과 높은 용점($1083 \text{ }^\circ\text{C}$) 및 우수한 전자이주(EM) 신뢰성, 저렴한 가격 등의 장점을 가지고 있어서 알루미늄을 대체할 차세대 배선 물질로 부각되고 있다[3-6]. 구리를 박막

소자용 배선 재료로 사용하기 위해서는 낮은 비저항 특성과 함께 기판과 부착력이 높아야 한다. 따라서 기판을 단결정, 다결정, 비정질인 재료로 선택하여 그 결과를 고찰하였다.

본 연구에서는 전자빔 증착법으로 제작한 Cu 박막의 부착력과 저항율 특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 실험장치와 제작

본 연구에서 사용된 구리 시료는 순도 99.99 % (純正化學社)를 사용하였으며 단결정 사파이어, 다결정 알루미늄, 비정질 유리를 기판으로 선택하였다. 기판은 아세톤, 에틸 알코올, 증류수 순으로 각각 30분간 초음파 세척하였으며 드라이 오븐에서 1시간 동안 건조하였다. 박막은 전자빔 증착기 (KVE-660, 한국진공)를 사용하였다. 증착시 원하는 크기($2 \times 10 \text{ mm}$)의 구리 박막을 연기 위해 기판

1. 동의대학교 전기공학과
(부산시 부산진구 가야동 산 24)
a. Corresponding Author : jhshin@dongeui.ac.kr
접수일자 : 2004. 10. 6
1차 심사 : 2004. 11. 11
2차 심사 : 2004. 11. 26
심사완료 : 2004. 12. 7

아래에 순동으로 제작한 납축마스크를 사용하였다. 증착 전에 진공조대에서 로타리 펌프 가동 상태에서 할로겐 램프(250 W × 3 EA)를 사용하여 원하는 기판 온도(100 ℃, 200 ℃)로 가열한 후에 고진공 배기시켰다. 증착 초기 5분간은 서티를 달아 구리 시료 표면에 존재하는 불순물 입자들의 기판 증착을 방지하였고, 구리 박막의 두께는 1000 Å, 3000 Å, 6000 Å으로 고정하기 위해 3.2 kV에서 시간과 전류에 따라 증착하였다. 박막의 두께(t)는 α -step(Dektak3, Veeco사)으로 측정하였다. 그림 3.1에 구리 박막의 제작 공정을 나타내었다.

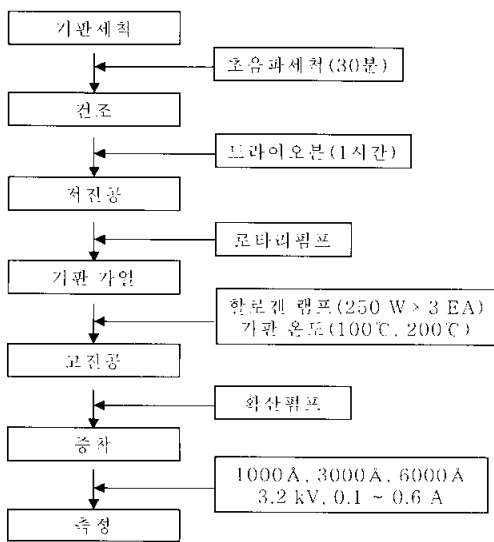


그림 1. 구리 박막의 제작 공정도.
Fig. 1. Fabrication flow chart of the Cu thin film.

2.2 측정

박막의 두께(t)는 α step(Dektak3, veeco사)으로 측정하였다. 비저항(ρ)값은 4 point probe(CMT 2000, changmin tech사)를 사용하여 비저항(R_s)을 측정할 후 식 $\rho = R_s \times t$ 로 계산하였고 비저항값은 각각 5회씩 서로 다른 곳을 측정하여 최고치와 최저치 값을 제외한 나머지 값의 평균을 취하였다. 부착력 측정에는 스크래치 테스트를 사용하여 2 rpm의 속도로 초기 100 g에서부터 50 g씩 변화시키며 광학 현미경(Axiolab 2690/polar, zeiss사)으로 50 ~ 500배의 배율로 관찰하였다. 저항을 측정 후에 기판 온도를 실온, 100 ℃, 200 ℃에서 증착된

6000 Å의 두께를 가지는 구리 박막의 미세 구조의 관찰을 위해서 Scanning Probe Microscope(SPA 400, Seiko사)를 사용하여 Atomic Force Microscope(AFM) 모드로 구리 박막의 표면을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 미세구조 분석

그림 2에는 Movchan과 Demchishin이 제안한 기판 온도에 따른 증착막의 미세 조직 변화가 제시되어 있다[7,12]. 박막온도가 저온에서는 증착막은 비결정적이다. 원자 혹은 분자의 표면 이동이 느리서 작은 수의 핵으로부터 성장된 결정립들이 성장한다. 이 때의 미세 조직은 완전 치밀화되지 못하고 성장된 결정립간에 성장 방향으로 늘어선 수백 Å크기의 기공을 포함한다(영역 1). 높은 기판 온도에서는 기판 위에 부착된 증기입자의 표면 확산 속도가 증가함에 따라 증착막이 완전히 치밀하게 되며 결정립들이 기판의 수직 방향으로 성장한 주상형의 미세 조직이 관찰된다(영역 2). 박구조는 다결정인데 그 결정 하나 하나는 기둥과 같이 한 방향으로 가지런히 되기 쉬운 특징을 가지고 있다. 이 때 주상 결정립의 크기는 증착 온도가 증가함에 따라 커진다. 더욱 높은 기판 온도에서는 동축의 결정립들이 성장하게 된다(영역 3).

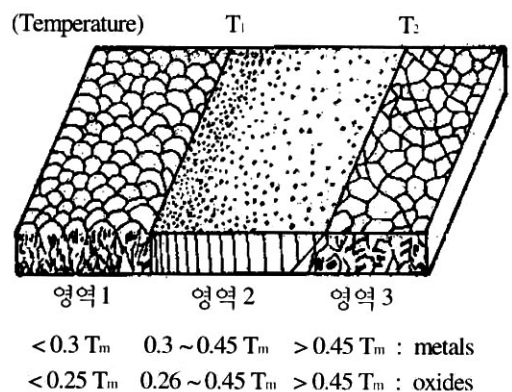


그림 2. 기판 온도의 변화에 따른 후박구조도.
Fig. 2. Structural zones in condensation at various substrate temperature.

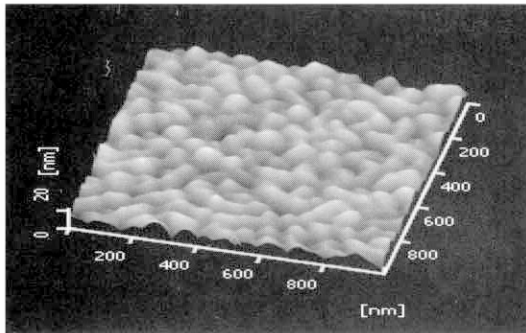
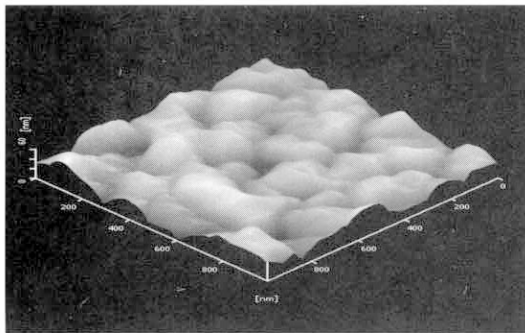
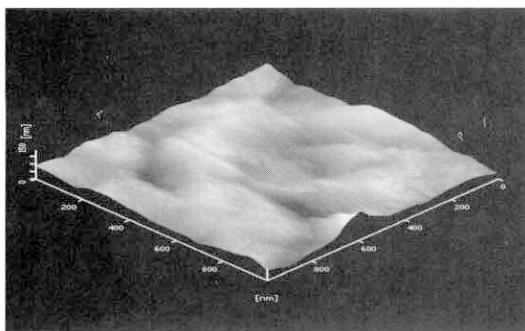


사진 1. 실온에서 증착된 구리 박막의 AFM 표면상태.

Photo 1. AFM surface state of Cu thin films deposited at room temperature.



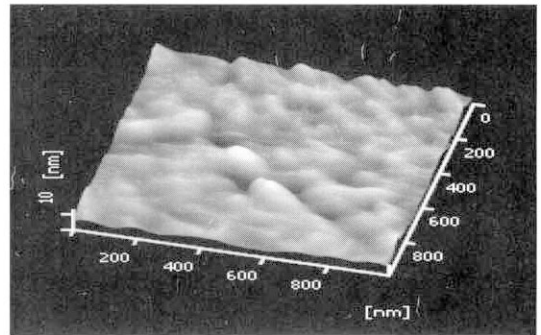
(a) 100 °C



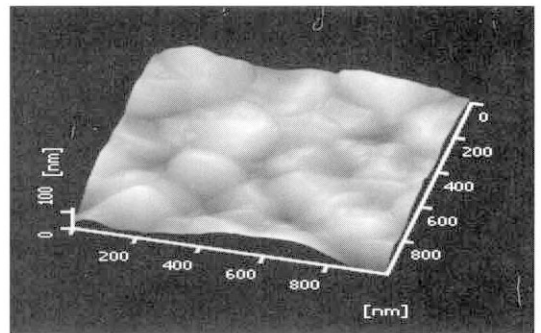
(b) 200 °C

사진 2. 기판 온도에 따른 구리 박막의 AFM 표면상태.

Photo 2. AFM surface state of Cu thin films at various substrate temperature.



(a) 400 °C



(b) 600 °C

사진 3. 열처리한 구리 박막의 AFM 표면 상태.
Photo 3. AFM surface state of Cu thin films at various annealing temperature.

사진 1은 실온에서 증착된 구리 박막으로 치밀하지 못한 경사진 결정립들이 성장되어 있음을 보여주고 있다. 이 때의 미세 조직은 수 백 Å 크기의 기공을 포함하는 영역 1의 전형적인 모습이다. 기판 온도를 100 °C와 200 °C로 가열한 상태에서 증착된 구리 박막 사진 2(b),(c)는 기판 온도의 증가에 따라 기판 위에 부착된 구리 입자의 표면 확산 속도의 증가로 인해 치밀한 조직으로 성장해감을 보여준다. 따라서 사진 1에서는 불순물로 인한 높은 저항율이 예상되며, 기판 온도가 증가함에 따라 저항율이 감소될 것을 예상할 수 있다[13]. 또한 기판 온도의 증가로 인해 기판과 박막사이의 확산도 일어나므로 이에 따른 부착력의 증가도 예상되어질 수 있다[14].

사진 3은 실온에서 증착된 구리 박막을 각각 400 °C와 600 °C로 열처리 한 것이다. 이는 Movchan과 Demchishin가 제안한 기판 온도에 따른

증착막 모형에 따라 구리의 용점(T_m)인 1083 °C의 0.3 T_m 인 324.9 °C, 0.5 T_m 인 541.5 °C에서 조금의 여유를 준 것이다. 사진 3(a)는 높은 온도에서 기판 위에 부착된 증기입자의 표면 확산으로 인해 증착막이 완전히 치밀하게 되며, 결정립들이 기판의 수직 방향으로 성장한 주상형의 미세 조직이 관찰되고 있다. 이는 후막구조도의 영역 2로 보여진다. 사진 3(b)는 더욱 높은 기판 온도(600 °C)로 열처리 한 것으로 결정립들이 다시 성장하게 되는 영역 3의 모습을 보여준다. 박막에서의 결정립계와 결정결함은 저항율을 증가시키는 주된 이유로 사진 3(a)에서처럼 박막이 치밀한 조직을 이루어 이러한 요소를 제거함으로써 저항율을 감소시킬 수 있다. 사진 3(b)에서처럼 저항율의 증가에 큰 영향을 미치는 결정립들의 성장이 나타나므로 이에 따른 저항율의 증가를 예상할 수 있다.

3.2 부착력 특성

그림 3은 박막의 두께와 기판에 따른 부착력이다. 사파이어 기판 위의 구리 박막을 긁어내는데 필요한 힘(grams-force)은 전체적으로 5 gf 이하이었다. 이는 사파이어 기판 표면에 요철이 전혀 없고, 또한 단결정으로써 사파이어 원자간의 강한 결합으로 그 결합강도가 높기 때문에 전자빔 증착법으로는 계면에 침투할 수 있는 충분한 에너지를 갖지 못한다고 생각된다. 알루미늄 기판의 경우에는 1700 gf의 높은 부착력이 관찰되었다. 이는 기판의 표면 상태가 기질수준 높은 부착력을 시킨다는 설명과 일치하는 것으로 알루미늄 표면상의 요철이 상당히 큼으로 인해 부착력 증가현상이 일어났음을 알 수 있다[9]. 따라서 사파이어 기판과 알루미늄 기판의 경우는 박막의 두께와 온도에 상관없이 부착력이 일정함을 알 수 있었다.

비정질 유리의 경우에는 기판을 가열하지 않은 상태에서 증착된 구리 박막은 낮은 부착력을 가지고 있으며, 기판 온도와 박막의 두께가 증가할수록 부착력의 증가가 일어났다. 실온에서 최대 190 gf의 부착력을 가졌고 기판온도 100 °C에서 380 gf, 200 °C에서 500 gf 까지 증가하였고 두께가 증가함에 따라 최대 110 gf 정도의 부착력이 증가되었다. 이는 기판이 가열됨으로써 기판 표면의 화학적 작용에 의하여 구리 입자들의 침투 깊이가 크다고 생각되고, 또한 유리가 비정질 물질로 결합력이 단결정 사파이어에 비해 약해서 일어나는 현상이며, 구리입자 상호간의 결합력의 증가와 입자간 확산에 의해서 일어난다고 생각된다[7,9].

사파이어와 유리 기판의 경우에 하중을 받은 박막 주위의 입자들이 깨어지고 떨어져 나가는 것이 관찰되었는데 이는 구리 박막과 기판과의 부착력이 나쁘고 구리 입자들간의 결합력 때문에 일어나는 현상이라 생각된다.

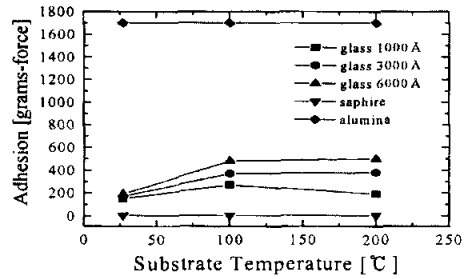


그림 3 박막의 두께와 기판 온도에 따른 부착력.
Fig. 3. The adhesion of various thin film thickness and substrate temperature.

3.3 저항율 특성

3.3.1 온도에 따른 저항율

그림 4 ~ 6은 각각의 기판에 증착한 구리 박막의 저항율을 나타낸다. 각 그림에서 100 °C와 200 °C에서 증착한 구리 박막의 저항율보다 실온에서 증착한 구리 박막의 저항율이 각각 높게 측정되었다. 구리가 벌크 저항율에 근접한 박막 저저항 특성을 가지고 있고, 구리의 전자가 가지는 평균 자유 행로가 대략 400 Å 정도로 본 실험에 사용된 박막의 두께(1000 Å, 3000 Å, 6000 Å)보다 적으므로 박막과 벌크의 저항율이 비슷할 것으로 예상된다. 증착 과정에서 성장되는 박막 조직내에서 발생한 공공 등의 결함과 진공조 내의 기체 입자들이 증착되는 구리 전자와의 충돌로 에너지를 받아서 구리박막에 침투함으로써 발생한 분순물 입자들 등의 여러 가지 결합 때문이다[10,11].

저항율은 온도가 증가함에 따라 낮아지고 있음을 보여주는데 이는 구리 입자들의 확산으로 결정 입자가 성장하고 이로 인한 재배열로 박막내의 기포(공공) 등의 결함들이 안정되기 때문으로 생각된다[15].

3.3.2 기판의 종류에 따른 저항율

그림 4 ~ 5에서는 유리와 사파이어 기판에 증착한 구리 박막의 저항율을 나타내고 있는데 미세한 저항율의 차이가 보여진다. 그림 6은 알루미늄 기판에 증착한 구리 박막의 저항율을 나타낸다. 유

리와 사파이어 기판에 증착한 구리 박막의 저항율에 비해 높은 저항율을 나타내고 있다. 이는 진공 증착에서 증착 원자는 직진성을 가지고 있어서 그들이 되는 부분에는 증착되지 않는다는 원리로 설명될 수 있는데 알루미늄 표면의 요철로 인해서 상당 부분에서 이러한 현상이 발생한 것 때문이라 생각된다.

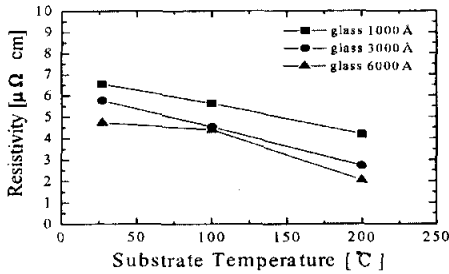


그림 4. 유리 기판에 증착한 구리 박막의 저항율.
Fig. 4. The resistivity of Cu thin film deposited on glass substrate.

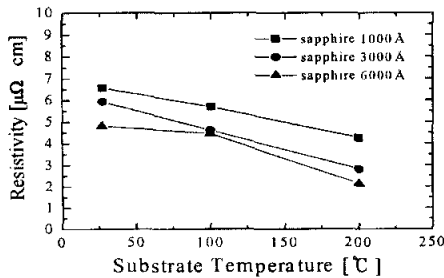


그림 5. 사파이어 기판에 증착한 구리 박막의 저항율.
Fig. 5. The resistivity of Cu thin film deposited on sapphire substrate.

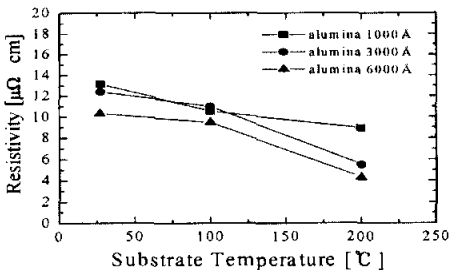


그림 6. 알루미늄 기판에 증착한 구리 박막의 저항율.
Fig. 6. The resistivity of Cu thin film deposited on alumina substrate.

4. 결론

본 연구에서는 전자빔 증착법으로 단결정 사파이어, 다결정 알루미늄, 비정질 유리 기판 위에 1000 Å, 3000 Å, 6000 Å 두께를 가지는 구리 박막을 기판 온도 실온, 100 °C, 200 °C로 변화하면서 제작하였으며 실온에서 증착한 6000 Å 두께의 구리 박막을 열처리하였다. 증착된 구리 박막의 미세 구조와 부착력 특성, 그리고 저항율 특성을 조사하여 얻어진 실험적 결과는 다음과 같다.

1. 구리 박막의 부착력은 사파이어, 유리, 알루미늄 기판 순으로 증가하였다.
2. 사파이어 기판은 거의 부착력(5 gf)을 보이지 않았고 유리는 기판 온도 200 °C에서 최대 500 gf의 부착력을 보였으며 알루미늄 기판에 증착된 구리 박막의 부착력은 1700 gf 이상의 부착력이 관찰되었다.
3. 구리 박막의 저항율은 기판 온도와 박막 두께가 증가할수록 감소하였다.
4. 동일조건에서의 실험변수에서 구리 박막의 저항율은 유리, 사파이어, 알루미늄 순으로 증가하는 것으로 나타났다.
5. 기판 온도 200 °C에서 유리 기판 위에 6000 Å으로 증착된 구리 박막의 저항율($2.05 \mu\Omega \cdot \text{cm}$)은 알루미늄 저항율($2.66 \mu\Omega \cdot \text{cm}$)보다 낮은 것으로 나타났다.
6. 실온에서 증착한 구리 박막은 비정질 상태의 치밀하지 못한 미세 구조였으며, 기판 온도가 증가할수록 미세 구조가 안정되어 400 °C로 열처리한 박막에서 완전히 치밀한 다결정의 미세 구조가 관찰되었고, 600 °C로 열처리한 박막에서는 결정립들이 재성장한 모습이 나타났다.

결과적으로 구리는 박막 소자에 사용되는 알루미늄을 대체할 배선 재료로써 사용할 수 있다고 생각되어지며, 부착력과 저항율을 고려하여 구리를 박막 소자의 배선 재료로 사용하는데 있어서 유리 기판이 상대적으로 적합한 것으로 사료된다. 또한 기판의 온도에 의해 구리 박막의 부착력을 향상시

킨 수 있었지만 600 °C 이상의 온도에서는 저항율의 증가가 일어나 저항율 특성을 저해하였다.

감사의 글

본 연구는 2004년도 동의대학교 학술연구비 지원에 의해 수행되었음.

참고 문헌

- [1] S. W. Russell, S. A. Rafalski, R. L. Spreitzer, J. Li, M. Moinpour, F. Moghadam, and T. L. Alford, "Enhanced adhesion of copper to dielectrics via titanium and chromium additions and sacrificial reactions", *Thin solid film*, Vol. 262, p. 154, 1995.
- [2] D. Adams, T. L. Alford, N. D. Theodore, S. W. Russell, R. L. Spreitzer, and J. W. Mayer, "Passivation of Cu via refractory metal nitridation in an ammonia ambient", *Thin Solid Film*, Vol. 262, p. 199, 1995.
- [3] T. Maruyama and T. Morishita, "Copper nitride thin films prepared by radio-frequency reactive sputter", *J. Appl. Phys.*, Vol. 78, No. 6, p. 4104, 1995.
- [4] T. Shacham Diamand, V. Dubin, and M. Angyal, "Electroless copper deposition for ulsi", *Thin Solid Films* Vol. 262, p. 92, 1995.
- [5] R. P. Vinci, E. M. Zielinski, and J. C. Bravman, "Thermal Strain and Stress in Copper Thin Films", *Thin Solid Films*, Vol. 262, p. 142, 1995.
- [6] P. J. Ding and W. A. Lanford, "Effects of the addition of small amount of Al to copper: Corrosion, resistivity, adhesion, morphology, and diffusion", *J. Appl. Phys.*, Vol. 75, No. 7, p. 3627, 1994.
- [7] 小宮宗治, "超高真空がひろく世界", Chap. 3, Blue Backs, 1978.
- [8] H. K. Pulker, "Coatings on Glass", Elsevier Science Ltd, 1984.
- [9] 小林, "스ハッタ 薄膜", Chap. 5, 日刊工業新聞社, 1993.
- [10] S. O. Kasap, "Principles of Electrical Engineering Materials and Devices", Chap 1-2, IRWIN, 1997.
- [11] 송재성, 오영우. "RF 마그네트론 스퍼터링법에 의해 증착된 구리막의 특성", *전기전자재료학회지*, 9권, 7호, p. 727, 1996.
- [12] B. A. Movchan and A. V. Demchishin, "Metaloved", *Fiz. Matal. Metalloved*, Vol. 28, p. 83, 1969.
- [13] 이우선, 정용호, 이상일. "RF 스퍼터링 증착에 의한 질화 텅스텐 박막의 비저항 특성", *전기전자재료학회지*, 8권, 2호, p. 196, 1995.
- [14] W. J. Lee, J. S. Min, S.K. Rha, N. S. Chun, D. W. Kim, and C. O. Park, "Copper chemical vapor deposition using copper hexafluoroacetate trimethylvinylsilane", *J. Mater. Sci.; Mater. Electron.*, Vol. 7, p. 111, 1996.
- [15] 조남인, 김용석, 김장교. "화학적기상증착법에 의한 구리박막의 전기전도도 개선에 관한 연구", *전기전자재료학회논문지*, 13권, 6호, p. 459, 2000.