

RF 마그네트론 스퍼터링법에 의해 증착된 구리막의 특성

논문
9-7-11

The Properties of Copper Films Deposited by RF Magnetron Sputtering

송재성, 오영우
(Jae-Sung Song, Young-Woo Oh)

Abstract

In the present paper, the Cu films 4 μ m thick were deposited by RF magnetron sputtering method on Si wafer. The Cu films deposited at a condition of 100W, 10mtorr exhibited a low electrical resistivity of 2.3 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ and densed microstructure, poor adhesion. The Cu films grown by 200W, 20mtorr showed a good adhesion property and higher electrical resistivity of 7 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ because of porous columnar microstructure.

Therefore, The Cu films were deposited by double-layer deposition method using RF magnetron sputtering on Si wafer. The dependence of the electrical resistivity, adhesion, and reflectance in the Cu films [Cu_{1-d}(low resistivity) / Cu_d(high adhesion) / Si-wafer] on the thickness of d has been investigated. The films formed with this deposition methods had the low electrical resistivity of about 2.6 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ and high adhesion of about 700g/cm.

Key Words (중요용어) : Copper Film (구리막), RF Magnetron Sputtering (고주파 마그네트론 스퍼터링), Electrical Resistivity (전기 비저항), adhesion (접착력), Double-layer Deposition (이층 증착)

1. 서론

박막 소자에 사용되는 알루미늄 또는 알루미늄 합금(Al-Si, Al-Cu) 등은 높은 비저항으로 인한 RC time delay 문제¹⁾ 및 낮은 용점(melting point 667 $^{\circ}\text{C}$)으로 인한 EM (electromigration)과 stress induced void formation²⁾ 등으로, 소자의 신뢰도에 많은 문제를 야기시키고 있다. 이와 같은 문제점을 해결하기 위해, 현재 Al 합금에 관한 연구 및 EM 저항성 증가에 관한 연구가 이루어지고 있으나, 기본적으로 Al 및 Al 합금의 재료적 특성으로 인해, 어느 한계 이상의 개선은 어려울 것으로 보인다³⁾.

일반적으로 박막 소자에 응용되기 위한 배선용 금속 재료는 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 있으며,⁴⁾ 이런 금속에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이 중에서도 구리는 낮은 전기 비저항(1.67 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$) 및 높은 용점(1085 $^{\circ}\text{C}$)을 가지고 있어 기존의 박막 소자의 배선 재료가 갖는 문제점을 극복할 수 있는 가장 유망한 재료로 부각되고 있다⁵⁾.

한편, 박막 소자의 배선 재료로 유망한 구리는 벌크 비저항에 근접한 박막 저저항 특성, 불순물 혼입량, 저온증착 및 높은 증착속도 등에 있어서 스퍼터링법으로 제조하는 것이 CVD법보다 더 안정적이다. 또한, 수 μm 이상 되는 막을 제조하기 위해서는 CVD법보다 스퍼터링법이 더 유리하다고 알려져 있지만,⁶⁾ 수 μm 이상의 두께를 가진 구리막

* : 한국전기연구소 전기재료연구부
** : 경남대학교 공과대학 무기재료공학과
접수일자 : 1996년 6월 12일
심사완료 : 1996년 8월 16일

을 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 μm 이상의 두께에서도 낮은 전기 비저항 특성 및 높은 접착력을 가지며, 수동 자기소자에 배선재료로 사용될 구리막 제조를 위해서, RF 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 단층 증착법 및 접착력이 우수한 증착 조건과 전기 비저항이 낮은 증착 조건을 동시에 적용한 이중 증착(double-layer deposition)법으로 수 μm 두께를 가진 구리막을 제조하여, 그 특성에 대해 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 두께 $4\mu\text{m}$ 인 구리막을 제조하기 위해 RF 마그네트론 스퍼터링 장치(HRS-521A-TMP)를 이용하였다. 실험에 사용된 타겟은 순도 4N 이상의 직경 4"인 구리를 사용하였고, 기판은 (100)면으로 배향된 Si-wafer를 사용하였으며, 구리막을 증착하기 전에 증류수, TCE(trichloroethylene), 아세톤, 에틸 알코올 순으로 10분간 초음파 세척기를 이용하여 2회 반복하여 기판을 세척하고, 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 유량을 8cc/min으로 일정하게 유지시킨 후, RF 전력을 가하여 플라즈마를 안정하게 형성시켰고, shutter를 닫은 상태에서 20분 정도의 예비 스퍼터링으로 타겟의 표면에 이미 형성되어 있는 산화막 및 오염물 등을 제거한 뒤, 일반적인 단층 증착법 및 이중 증착법을 이용하여 구리막을 제조하였다. 표 1에 본 실험에서 사용한 증착 조건을 나타내었다.

제조된 구리막의 두께는 Tencor 표면 단차 측정기(α -step)를 이용하여 측정하였고, 전기 비저항은 Signatone 4분 탐침법(CMIT SR2000)으로 측정하였으며, 증착된 구리막의 평탄화 정도를 알기 위해 반사도는 ellipsometer를 사용하여 측정하였다. 그리고 증착된 구리막과 기판과의 접착력은 pull test(direct pull-off test)⁽¹¹⁾ 실험으로 측정하였고, 미세 구조는 SEM(Hitachi, S-2700)을 이용하여 관

찰하였으며, 결정구조 변화 및 상 분석은 XRD(Philips, PW 1830)를 이용하여 Ni-filtered $\text{CuK}\alpha$ radiation, 주사 속도는 $3^\circ/\text{min}$ 으로 하고, 2θ 는 $40^\circ \sim 100^\circ$ 범위에서 X-선 회절 실험을 행하였다.

표 1. 구리막 증착 조건

Table 1. Deposition conditions of Cu films.

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

3. 실험 결과 및 고찰

그림 1은 rf 전력을 100W, 200W로 고정된 후, 증착 압력의 변화에 따른 구리막의 전기 비저항의 변화를 나타낸 것이다. 100W의 rf 전력에서 증착된 구리막의 전기 비저항은 200W로 증착하였을

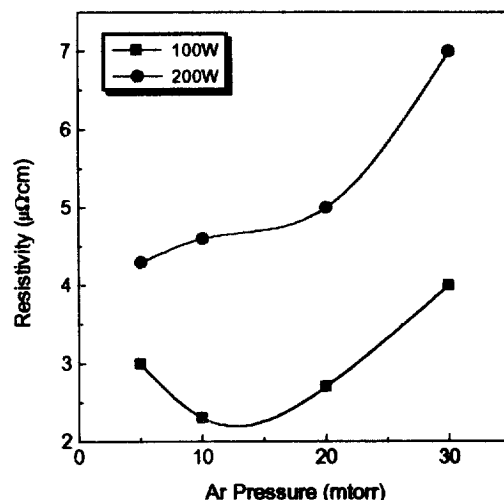


그림 1. 증착 압력 변화에 따른 구리막의 전기 비저항의 변화 특성

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

경우보다 전체적으로 낮은 값을 가졌으며, 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) 정도로 되면, 표면과 grain 크기 효과에 의해 전기 비저항 값이 매우 커지게 된다. 구리의 경우, 전자의 평균 자유 행로는 대략 400\AA 정도로⁽⁸⁾ 본 실험에서 증착된 구리막의 두께가 $4\mu\text{m}$ 으로 구리 전자의 평균 자유 행로보다는 상당히 커서 박막과 벌크의 비저항이 비슷할 것으로 예측되었으나, 박막층의 비저항이 벌크의 전기 비저항($1.67\mu\Omega \cdot \text{cm}$)보다 약간 높은 것은 박막 형성 중에 미량의 불순물이 함유되어 있거나, 증착층 내의 결함에 의한 효과⁽⁹⁾로 사료된다. 200W에서 증착된 구리막의 전기 비저항 값은 $4\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 이상의 높은 값을 가졌는데, 이는 증착 속도가 빨라짐으로 인해 증착된 구리막의 많은 응력과 결함이 형성되었기 때문이라 생각된다.

그림 2는 구리막의 평탄화 정도를 관찰하기 위해, 일정한 rf 전력에서 증착 압력을 5, 10, 20, 30 mtorr로 변화시켰을 때의 구리막의 반사도 변화를 나타낸 것이다. 반사도는 rf 전력 100W에서 증착된 구리막이 200W에서 증착된 구리막보다 전체적으로 높았으며, 반사도는 80% 이상의 값을 가졌으며, 양호한 표면 평탄화 특성을 갖는 것으로 사료된다. 또한 증착 압력이 낮을수록 반사도는 증가하

였는데, 이는 낮은 잔류가스 분압에 의한 적층 결함 감소에 의한 것이라 판단되며, SEM 사진 분석에 의해서도 증착 압력이 낮을수록 치밀한 미세 구조를 가진 구리막이 제조되었고, 증착 압력이 증가할수록 주상정형의 구조를 가졌으며, 200W에서 제조된 구리막은 모두 주상정형 구조를 갖고 있음을 확인하였다.

제조된 구리막을 소자에 응용하기 위해서는 낮은 전기 비저항 특성뿐만 아니라 높은 접착력을 가져야 한다. 따라서 그림 3에 증착 압력의 변화에 따른 접착력의 변화를 나타내는데, 본 실험에서는 Belser와 Hicklin이 제안한 pull test(direct pull-off test)⁽¹¹⁾법을 이용하여 접착력을 측정하였다. 증착 압력이 일정할 때, rf 전력이 200W인 경우 100W보다 접착력이 높았으며, 이는 rf 전력이 높을수록 스퍼터링 시 원자의 에너지가 높아져서 기판 표면에 결함을 생기게 하여 기판과의 결함 에너지를 증가시키고, 침투 깊이(penetration depth)가 상대적으로 커서 기판과 박막사이에 전이층이 생성되었기 때문이라 생각된다. 또한, 200W, 20mtorr의 증착 조건에서 $4\mu\text{m}$ 의 두께로 제조된 구리막의 접착력은 820 g/cm^2 로 가장 높은 값을 가졌다. 이 값은 구리와 퍼집성(wettability)⁽¹⁰⁾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.

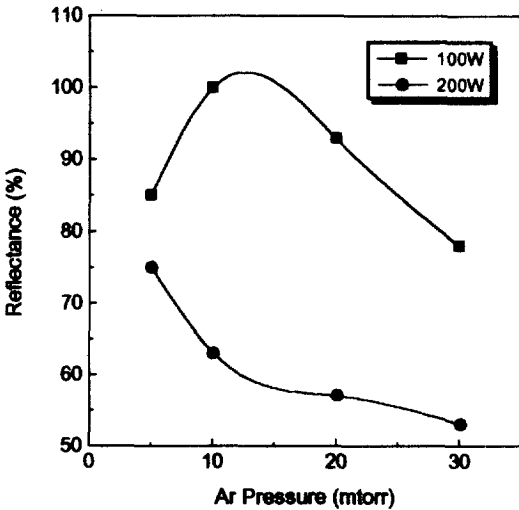


그림 2. 증착 압력 변화에 따른 구리막의 반사도의 변화 특성

Fig. 2. Changes in the reflectance(%) as a function of Ar pressure for the sputtered copper films.

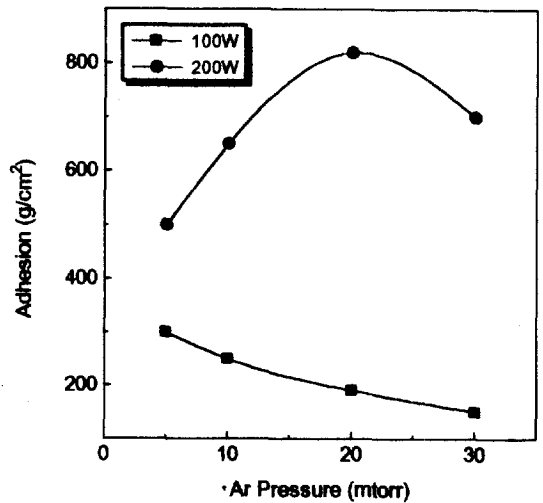


그림 3. 증착 압력 변화에 따른 구리막의 접착력의 변화 특성

Fig. 3. Changes in the adhesion(g/cm^2) as a function of Ar pressure for the sputtered copper films.

표 2에 rf 전력 100W와 200W에서 증착 압력에 따른 증착 속도의 변화를 나타내었다. Rf 전력이 증가함에 따라 증착 속도가 증가함을 보였고, 이는 입사 이온의 에너지가 증가할수록 스퍼터링 효율 (sputtering yield)⁽¹⁵⁾이 커지고, 동일한 압력에서 rf 전력의 증가는 전자를 더욱 가속시키며, 이는 이온의 에너지를 증가시키게 되므로, 스퍼터링 효율이 높아져 증착 속도가 증가되었다고 생각된다. 또한, 일정한 rf 전력에서 증착 압력을 변화시켰을 때, 타겟으로부터 스퍼터된 원자가 기판에 도달하기 전에 진공조 내의 기체 원자와 충돌하여 산란 (scattering)될 확률이 커져 원자의 평균 자유 행로의 감소하기 때문이라 생각된다.

표 2. Rf 전력 및 Ar가스 압력에 따른 증착 속도의 변화

Table 2. Changes of deposition rate, as a function of rf power and Ar gas pressure.

RF power \ Ar Pressure	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

한가지 증착 조건에서 박막을 성장시키는 단층 증착법으로는 낮은 비저항과 높은 접착력을 동시에 만족하는 구리막을 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 μm 의 구리막을 제조하였는데, 이 구리막의 1차 증착막의 두께에 따른 전기 비저항과 반사도의 변화를 측정된 결과를 그림 4에 나타내었다. 여기서 d는 접착력이 우수한 증착 조건(200W, 20mtorr)에서 제조된 구리막의 두께를 나타낸 것으로, d가 증가함에 따라 전기 비저항은 증가하고, 반사도는 감소하는 경향을 나타내었다. SEM 및 X-선 회절 분석 실험 결과, 증착된 구리의 표면 평탄성 및 표면 구조가 전기 비저항의 변화와 관계가 있음을 알 수 있었고, 이는 그림 1과 2의 결과와 일치하였다. d가 1일 때 전기 비저항 값이 2.6 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 로 100W, 10mtorr의 증착조건에서 단

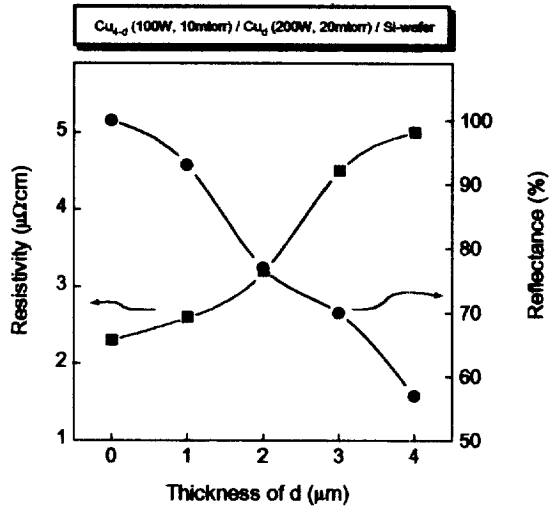


그림 4. 증착 압력 변화에 따른 이중 증착된 구리막의 전기 비저항과 반사도의 변화 특성

Fig. 4. Changes in the electrical resistivity ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$) and the reflectance(%) as a function of Ar pressure for the sputtered copper films using double-layer deposition method.

층 증착법으로 증착한 구리막의 전기 비저항 값 (2.3 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$) 보다 약간 크게 나타났으나, d가 증가함에 따라 전기 비저항 값은 급격히 증가하였다. 그리고 이중 증착법에 의해 제조된 구리막의 접착력 변화를 그림 5에 나타내었다. d가 증가함에 따라 접착력도 크게 증가하여 d가 1일 때 접착력이 700g/cm²의 값을 가졌으며, 그 이상의 d 값에서는 접착력의 변화가 거의 없었다. 이는 접착력이 우수한 초기 조건이 전체의 접착력을 좌우함을 의미하며, 이러한 현상은 증착된 구리막의 미세 구조와 관계가 있는 것으로 판단되어 증착된 구리막의 미세 구조를 SEM으로 관찰한 결과를 사진 1에 나타내었다. 사진에서 알 수 있듯이 증착된 구리막은 모두 4 μm 정도로 일정하였으며, 증착 조건이 100W, 10mtorr일 때 매우 치밀하고, 결함이 거의 없는 미세 구조를 가지고 있었으며, 이로 인해 낮은 비저항 특성을 나타냈다고 생각되며, 200W, 20mtorr의 증착조건에서는 증착된 구리막의 표면에 void가 많아지고, 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 1⁽¹³⁾과 일치함을

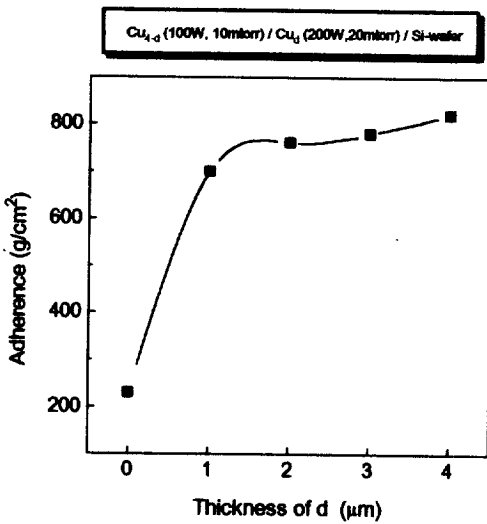


그림 5. 이중 증착된 구리막의 접착력의 변화 특성

Fig. 5. Changes in the adhesion(g/cm²) as a function of Ar pressure for the sputtered copper films fabricated using double-layer deposition method.

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 형성한 후, 100W, 10mtorr의 증착 조건에서 치밀화가 이루어졌기 때문이다. 전체적으로는 두 가지 조건이 복합된 새로운 미세 구조를 가졌으며, 이러한 치밀한 주상정 구조를 가진 구리막이 높은 접착력, 낮은 전기 비저항 특성을 나타냈다고 생각된다.

그림 6은 각각의 증착 조건에서 제조된 구리막의 X-선 회절 실험 결과를 나타낸 것이다. 증착 조건의 변화에 따라 전체적인 회절 피크는 큰 변화가 없어, 결정 구조 변화나 상 변화는 없었고, 또한 회절 피크를 분석한 결과, (111) 면이 주피크인 전형적인 구리임을 확인하였다.

이러한 결과로부터 접착력이 우수한 조건에서 1 μm 두께로 증착한 후, 비저항이 낮은 조건에서 3 μm 두께로 증착한 이중 증착법에 의해 제조된 4 μm의 구리막은 치밀한 주상정 구조를 가진 순수한 구리로 비저항이 2.6 μΩ·cm이며, 접착력이 700g/cm²로 박막 소자의 배선 재료로써 사용 가능할 것으로 사료된다.

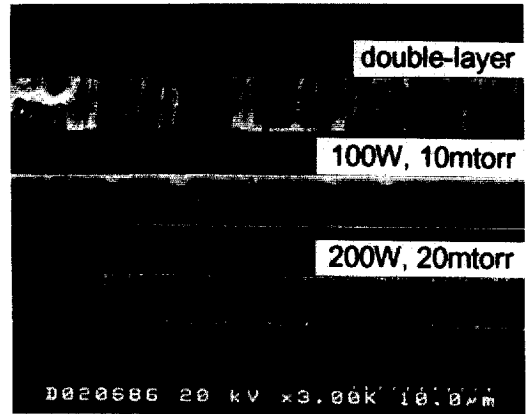


사진 1. 각각의 증착조건에서 증착된 구리막의 단면 SEM 사진

Photo. 1. SEM images of the sputtered copper films under the different deposition conditions.

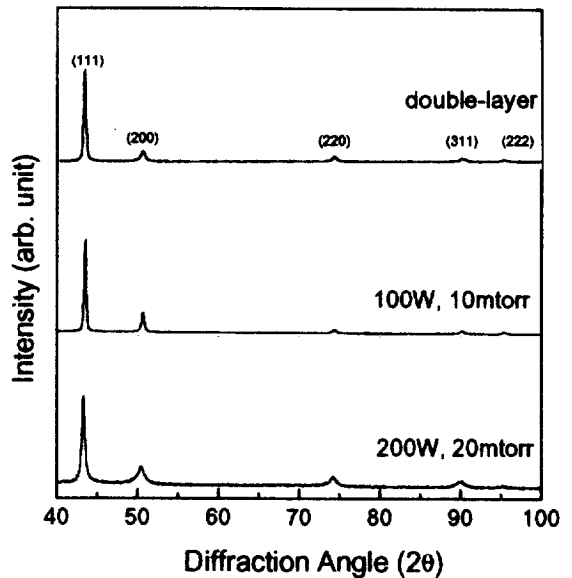


그림 6. 각각의 증착 조건에서 증착된 구리막의 X-선 회절 피크

Fig. 6. X-ray diffraction patterns of the sputtered copper films under the different deposition conditions.

4. 결 론

RF 마그네트론 스퍼터링법으로 Si wafer 기판 위에 4 μm 두께의 구리막을 증착 조건을 변화시켜 단층 증착법 및 이중 증착법으로 제조하여 특성을

평가한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 증착 속도는 rf 전력이 높을수록, 증착 압력이 낮을수록 선형적으로 증가하였고, 증착 조건의 변화가 증착된 구리막의 결정 구조의 변화에 영향을 미치지 않았다.
2. 증착 조건이 100W, 10mtorr일 때 구리막은 치밀한 미세구조를 가지며, 전기 비저항이 $2.3 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 으로 가장 낮았지만, 집착력은 $200\text{g}/\text{cm}^2$ 정도였으며, $820\text{g}/\text{cm}^2$ 의 우수한 집착력을 가지는 증착 조건은 200W, 20mtorr로써, 증착된 구리막은 다공성의 주상정형 단면 구조로 되어 전기 비저항이 높았다.
3. 집착력이 우수한 200W, 20mtorr의 증착조건에 $1\mu\text{m}$ 증착한 후, 전기 비저항이 낮은 100W, 10mtorr의 증착조건에서 $3\mu\text{m}$ 두께로 증착한 이중 증착법으로 제조된 구리막은 치밀한 주상정형 미세 구조로 형성된 복합 구조를 가졌으며, 전기 비저항은 $2.6 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 이고, 집착력은 $700\text{g}/\text{cm}^2$ 로 우수하였다.

참 고 문 헌

1. H. B. Bakoglu, IEEE Trans. Electron devices, 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., Vol. 18, pp.217, (1990)
6. G. Larrabee and P. Chatterjee, Semicon. Inter., Vol. 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. of Electrochem. Soc., Vol. 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., Vol. 27, pp.293, (1956)
12. M. Caulton, W. L. Sked, and F. S. Woznik, RCA Rev., Vol. 40, pp.115, (1979)
13. K. Chopra, "Thin Film Phenomena", McGraw-Hill, (1969)
14. J. A. Thornton, J. Vac. Sci. Technol., Vol. 11, pp.666, (1974)
15. B. Chapman, "Glow Discharge Process", John Wiley and Sons Inc, NY, (1980)

저자소개



송재성

1956년 8월 31일생. 1980년 서울대학교 공과대학 금속공학과 졸업. 1991년 한국과학기술원 재료공학과 졸업 (박사). 현재 한국전기연구소 전기재료연구부 비정질재료연구팀 팀장.



오영우

1951년 5월 30일생. 1978년 부산대학교 공과대학 무기재료공학과 졸업. 1988년 동대학원 무기재료공학과 졸업 (석사, 박사). 1990년 Carnegie-Mellon Univ. Post-Doc. 현재 경남대학교 공과대학 무기재료공학과 교수.