

## 화학증착 알루미늄 박막의 표면 상태 개선에 관한 연구

김영성, 이경일, 주승기

서울대학교 대학원 금속공학과

### A study on the Improvement of Surface Topography in CVD Aluminum Thin Films.

Y.-S. Kim, K.-I. Lee, and S.-K. Joo

Department of Metallurgical Engineering, Seoul National University

#### Abstract

Aluminum thin films were deposited on the silicon substrate by the pyrolysis of TriIsoButylAluminum (TIBA) in a cold wall LPCVD reactor. The effect of substrate on the surface topography and the decomposition reaction was investigated. The activation energy for the decomposition of TIBA was turned out to be 1 eV from the Arrhenius plot. The surface topography of the CVD aluminum could be improved by the application of thin metal film, which was in-situ deposited on the silicon prior to CVD process.

#### 1. 서 론

알루미늄은 높은 전기 전도도, 실리콘과의 낮은 접촉저항 및 공정의 용이성 등으로 인하여 지금까지 가장 널리 사용되어 온 금속선 형성 재료이며 주로 스퍼터링법으로 박막을 형성하여 왔다.<sup>1)</sup> 그러나 스퍼터링법과 같은 기존의 직시형 증착법은 박막의 증착시 기판 모양에 따른 음영 효과로 인하여 중형비가 큰 서브마이크론 접촉창에서 국부적 두께 불균일을 나타내므로 소자의 집적도가 더욱 증가하는 초고집적소자에서는 그 적용이 어려워지고 있다.<sup>2)</sup> 반면 화학증착법에 의한 박막 형성은 박막의 핵생성, 성장이 기판 표면의 요철에 관계없이 진행되므로 기판의 모든 면에서 균일한 두께의 박막을 형성하는 등각 계단도포성을 가지게

된다.<sup>3)</sup> 또한, 선택적 증착이 가능하여 다층 금속선 형성시 필수적인 평탄화를 쉽게 이룰 수 있어 지금까지 텅스텐 저압화학 증착법이 이러한 용도로 많이 연구되어 왔다.<sup>4, 5)</sup> 그러나 텅스텐은 박막의 비저항이 크고 알루미늄 배선과 높은 접촉저항을 나타내며 선택적 증착시 실리콘 소모로 인한 신뢰성 문제가 남아 있다. 이에 비해 알루미늄 화학증착법은 우수한 등각 계단도포성으로 서브마이크론 구조에서의 접촉창 충전 소재로 이상적일 뿐 아니라 전기적 저항, 실리콘과 실리콘 산화물과의 접착성, 전식 식각, 외부 연결 접속성 등이 우수해 다층 금속배선을 통한 실제 집적회로의 금속선 형성에 적합하다.<sup>6)</sup>

최근 들어서 알루미늄의 화학증착에 관한 연구가 활발히 진행되고 있으며 알루미늄의 증착원

로는 TIBA가 가장 널리 사용되고 있다. 이는 탄소 함유가 적은 고순도 박막을 얻기가 용이하고 증착 온도가 낮기 때문이다.<sup>6)</sup> 그러나 TIBA의 열분해를 이용한 화학증착 알루미늄 박막은 실리콘 기판에서 섬형 증착 특성을 나타내며 이로 인해 박막의 표면 상태가 매우 나쁘고 연속적인 막의 형성이 힘들어 실제 소자에 적용시 문제가 된다.<sup>7)</sup> 이와같은 실리콘 기판에서의 섬형 증착 특성은 알루미늄의 핵생성 속도가 성장 속도에 비해 매우 작기 때문에 나타난다. 이는 알루미늄의 성장활성화 에너지에 비해 실리콘 기판에서의 핵생성 활성화 에너지가 매우 크기 때문이라고 보고되고 있다.<sup>8)</sup>

본 연구에서는 알루미늄의 화학증착시 기판이 막의 표면 상태에 미치는 영향에 대하여 연구함으로써 화학증착 알루미늄 박막의 표면 상태를 개선하고자 하였다. 알루미늄 화학증착 박막의 섬형 증착 특성은 기판에서의 핵생성 활성화 에너지가 클수록 심하며 금속 기판의 경우 실리콘 기판보다 핵생성 활성화 에너지가 작은 것으로 알려져 있다.<sup>7, 8)</sup> 따라서 실리콘 기판에 알루미늄을 화학증착하기 이전에 실리콘보다 핵생성 활성화 에너지가 작은 금속 박막을 선증착하여 증착 초기 핵생성을 활성화시키고 섬형 증착을 억제시킴으로써 표면 거칠기를 개선하고자 하였다.

## 2. 실험방법

금속 유기물의 화학 증착이 가능한 냉벽 저압화 증착기에서 TIBA를 열분해하여 5인치 실리콘 웨이퍼에 알루미늄 박막을 증착하였다. 실험에 사용한 증착 장치는 그림 1에 도식적으로 나타내었다. TIBA를 항온조에서 기화시킨 뒤 유량 조절기를 통해 증착조로 반입하였으며 운송 도중 배관내에서 응축되는 것을 방지하기 위하여 배관을 80°C로 가열하였다. 화학증착 알루미늄 박막 형성 이전에 in-situ로 금속 박막을 증착할 수 있도록 로드락에 진공 열증착기를 설치하였다. 실험에 사용된 기판은 P-(100) 웨이퍼이었으며 증착전 시편 세정은 황산 세정(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=2:1)10분, 이온교환수 세정, 분산 세정(20:1~100:1 HF)1~5분, 이온교환수 세정, IPA(IsoPropylAlcohol) 건조의 순서로 행하였다. 증착전 증착조내 초기 압력은 확산 펌프를 사용하여 1×10<sup>-5</sup>torr 이하로

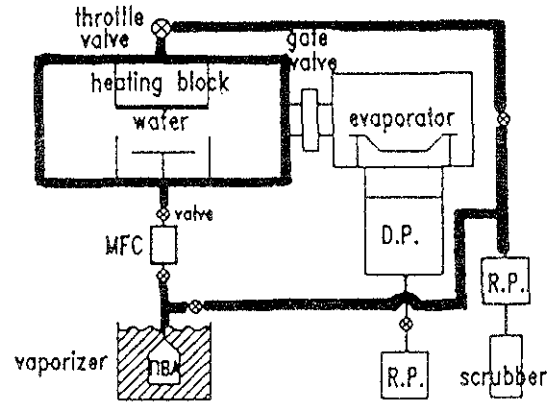


Fig. 1. Schematic drawing of LPCVD system.  
(Heavy solid lines are heated parts.)

유지하였다. 증착조의 압력은 트로틀 밸브를 사용하여 조절하였으며 유량은 MFC로 조절하였다. 증착시 기판의 표면 온도는 200°C~360°C, 증착 시간은 6분~200분 까지 변화시켰다. 증착된 막의 두께는 표면 조도계(surface profilometer:  $\alpha$ -step)와 SEM으로 측정하였으며 막의 두께와 증착 시간으로부터 증착 속도를 계산하였다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

TIBA를 열분해하여 5인치 실리콘 웨이퍼에 집적회로의 금속선 형성을 위한 알루미늄 박막을 증착하였다. TIBA의 유량과 압력이 각각 5sccm, 200mtorr일 때 230°C~360°C의 기판 온도범위에서 0.5~10 $\mu$ m/hr의 증착 속도를 얻었다. 화학 증착 알루미늄 박막 형성시 그림 2에 나타난 것처럼 기판이 실리콘과 in-situ 코발트로서 서로 다른 경우에도 증착 속도는 거의 같았으며 기판 온도에 따른 증착 속도의 의존성도 일치하였다. 기판 온도가 290°C~360°C 범위에서는 기판 온도에 따라 증착 속도가 크게 바뀌지 않았으나 230°C~260°C 범위에서는 온도가 높아짐에 따라 증착 속도가 크게 증가하였다. 이 경우 증착 속도는 기판 온도에 따라 지수적으로 급격하게 변화하였으며 Arrhenius형으로 도시하였을 때 1 eV의 활성화 에너지 값을 얻을 수 있었다. 반응가스의 유량이 충분하고 기판 온도가 낮은 영역에서는 증착 속도가 반응 가스의 양에 관계없이 기판 온도에

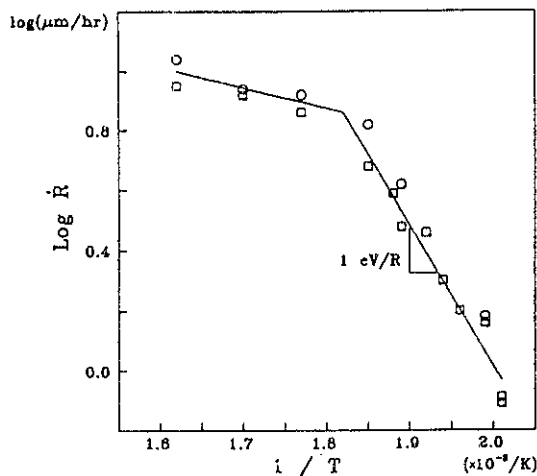


Fig. 2. Effect of the substrate temperature on deposition rate. Substrates were silicon (□) and cobalt(○).

따라서만 지수적으로 변하는 것으로 알려져 있다.<sup>9)</sup> 이러한 경우 증착 속도는 기판에서 일어나는 분해 반응에 의해 지배를 받으며 이때의 반응 활성화 에너지는 기판에서 일어나는 분해 반응과 관계가 있다. 기판 온도가 200~300℃인 경우 TIBA의 열분해에 의한 알루미늄 막의 증착시 그 율속 반응은 β-hydride의 제거 반응이라고 보고되고 있다.<sup>10, 11, 12)</sup> 이 반응은 열적활성화 정도에 의하여 반응 속도가 제어되며 지금까지의 연구 결과에 의하면 활성화 에너지의 값은 0.9 eV~1.4eV이다.<sup>7, 10, 13)</sup> 이 활성화 에너지 값은 본 연구에서 TIBA의 유량이 5sccm, 압력이 200mtorr일 때 230℃~260℃의 기판 온도 범위에서 얻은 활성화 에너지 값 1 eV와 일치한다. 이로부터 본 증착 조건에서 알루미늄 박막을 증착하는 경우 증착속도는 주로 반응의 활성화 에너지 크기가 1 eV인 TIBA의 열분해에 의한 표면 반응에 의해 지배되며 화학증착 알루미늄 박막 형성을 위한 반응의 활성화 에너지 값이 0.9eV~1.4eV인 β-hydride제거 반응이라는 지금까지의 많은 보고들을 뒷받침하여 준다.

화학증착법으로 알루미늄 박막을 증착하는 경우 핵생성과 이에 이은 성장에 의해 막이 증착되며 막의 증착 초기 알루미늄 핵이 생성할 때 핵생성에 대한 장벽이 존재한다. 실리콘 기판에서는

핵생성에 대한 장벽 즉 핵생성 활성화 에너지가 커서 핵생성 속도가 성장 속도에 비해 현저히 작으며 그림 3에 나타난 것처럼 섬형 증착이 일어난다. 일단 섬형 증착이 일어나면 생성된 핵은 계속 성장하는 반면 아직 증착이 되지 않아 기판 표면이 드러난 부분에서는 새로운 핵이 생성되어 자라게 된다. 이러한 핵의 생성은 입자들이 자라서 합체가 일어나고 기판의 대부분이 덮힐 때까지 계속된다. 온도에 따라 차이는 있지만 실리콘 기판의 경우 처음 생성된 핵이 0.1~0.3μm 자라고 난 후에야 입자간의 합체가 일어나며 막의 표면에는 두께와 비슷한 정도의 기복이 생긴다. 또한 알루미늄 입자가 성장할 때 특정한 면으로의 성장 속도가 다른 면의 성장 속도보다 2~5배 크기 때문에 막의 두께가 두꺼워질수록 결정립이 커지게 되며 표면 기복 현상 또한 더욱 심하게 된다.<sup>12)</sup> 실리콘 기판에 0.4μm, 1.5μm, 3.5μm 두께의 알루미늄 박막을 전면 증착한뒤 막의 표면을 SEM으로 관찰한 결과를 그림 4에 나타내었다. 입자의 평균 크기가 두께의 50~80%로서 두께가 두꺼워질수록 입자의 크기가 커지고 표면 상태가 나빠지는 경향이 뚜렷하다. 이러한 거친 표면은 실리콘 기판에서 화학증착 알루미늄의 핵생성 속도가 작은 수의 알루미늄 입자들만이 생성, 성장하여 입자들간의 합체가 일어나고 연속적인 막이 형성

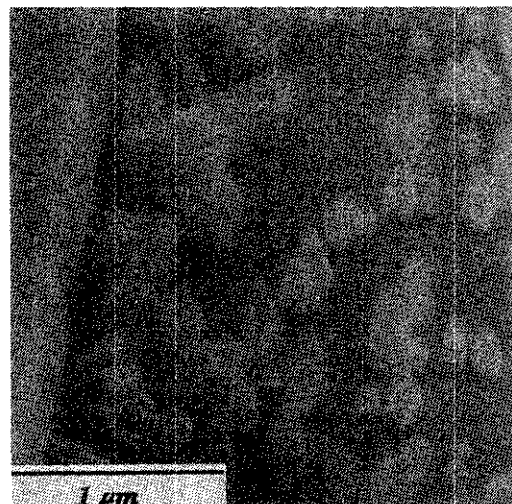


Fig. 3. Island growth characteristics of CVD aluminum in the early stage of deposition.

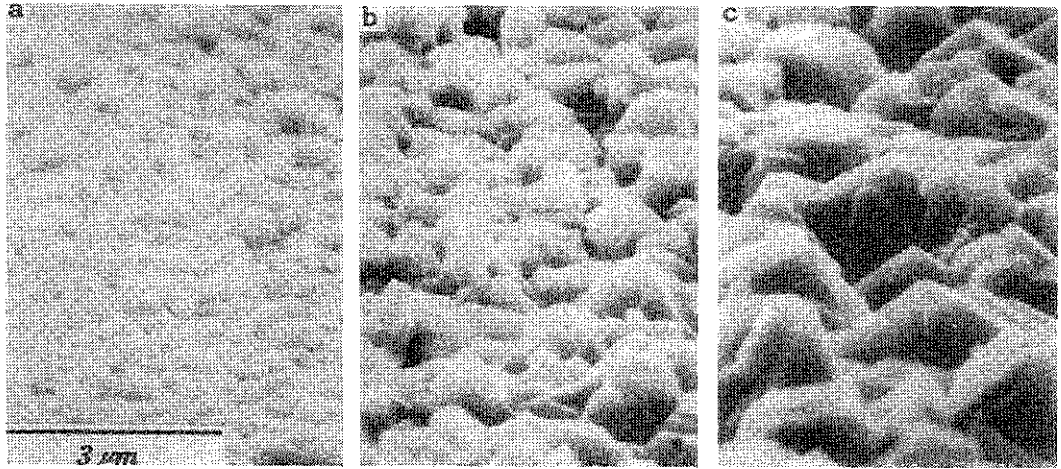


Fig. 4. Variation of Surface topology with aluminum thickness. Thicknesses were (a)  $0.4\mu\text{m}$ , (b)  $1.5\mu\text{m}$ , and (c)  $3.5\mu\text{m}$ .

되었을 때 평균 입자 크기가 크기 때문이다. 따라서 기판을 활성화함으로써 핵생성 장벽 에너지를 낮추고 핵의 생성 속도를 크게하여 증착 초기에 핵을 조밀하게 생성하면 연속적인 막이 형성되었을 때 표면 거칠기가 개선될 것이다.

섬형 증착 특성은 성장 속도에 비해 핵생성 속도가 매우 작을 때 나타나는 현상으로서 실리콘 기판에 알루미늄 막을 증착할 때 나타나는 섬형 증착 특성은 실리콘 기판에서의 핵생성 활성화 에너지가  $\sim 3\text{ eV}$ 로서 매우 크기 때문인 것으로 알려져 있다.<sup>8)</sup> 성장에 대한 활성화 에너지는 그림 2에서 얻은 것처럼 기판에 관계없이 일정하며 그 값은  $1\text{ eV}$ 로서 실리콘에서의 핵생성 활성화 에너지  $3\text{ eV}$ 보다 매우 작은 값을 갖는다. 이처럼 성장 활성화 에너지와 핵생성 활성화 에너지의 차이가 크기 때문에 핵의 생성이 어렵고 일단 생성된 핵은 쉽게 성장하므로 섬형 증착 특성을 나타낸다. 그러므로 실리콘 기판보다 핵생성 활성화 에너지를 낮추어 준다면 증착 초기 핵생성 속도를 크게할 수 있으며 그림 2에서 나타난 것처럼 기판이 다르더라도 막의 성장 속도가 같아서 막두께가 같은 경우라도 이전보다 개선된 표면 상태를 얻을 수 있을 것이다.

금속 기판은 알루미늄 막의 증착시 기판의 촉매 작용에 의하여 TIBA 분해가 용이하게 일어나며 실리콘 기판에 비하여 작은 핵생성 활성화 에너지 값을 갖는다고 알려져 있다.<sup>14)</sup> 이 때문에 금속 기

판에서는 실리콘 기판보다 더 개선된 표면 상태를 얻을 수 있을 것이다. 실리콘과 금속 기판에서의 알루미늄의 증착 특성을 비교하기 위하여 실리콘 기판에 마스크를 이용하여 기판의 일부를 가리고 진공 열증착 법으로  $100\sim 500\text{ \AA}$  두께의 in-situ 금속 박막을 증착한 뒤 두 종류의 기판(금속과 실리콘)이 공존하는 기판 웨이퍼에 화학증착 알루미늄 박막을 형성하였다. 그림 2의 결과에서도 알 수 있듯이 실리콘과 금속 기판에 각각 화학증착법으로 알루미늄 막을 증착하였을 때 증착 시간이 40분 이상으로 충분히 길었을 경우엔 두 기판에서 증착 속도의 차이가 크게 나지 않았다. 그러나 그림 5에 나타난 것처럼 기판 온도가  $230^\circ\text{C}$  일 때 증착 시간이 짧을수록 두 기판에서 같은 증착 시간 동안 증착된 두께가 차이를 보였다. 특히 증착 시간이 6분일 때 금속 기판에서는  $1500\text{ \AA}$ 의 연속적인 막이 얻어졌으나 실리콘 기판에서는 알루미늄 막이 전혀 증착되지 않았다. 일단 알루미늄 막이 형성되면 두 기판에서 알루미늄이 성장하는 속도는 같으므로 실리콘 기판에서 알루미늄 막이 형성되지 않는 것은 실리콘 기판에서의 높은 핵생성 활성화 에너지로 인한 낮은 핵생성 속도 때문으로 설명할 수 있다. 이처럼 증착 초기 막의 두께에 차이가 나는 것은 핵생성 속도가 다르기 때문이며 이는 금속과 실리콘 기판에서의 핵생성 활성화 에너지의 차이를 설명하여 준다. 금속과 실리콘의 두 기판 위에 연속적인 화학증착 알루미

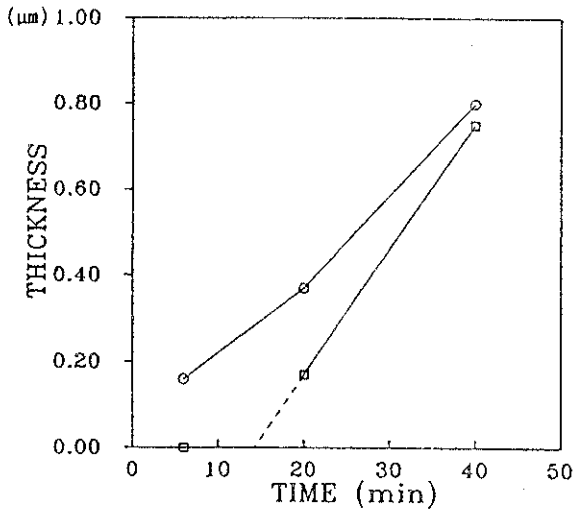


Fig. 5. Thickness variation with deposition time. Substrates were silicon(□) and cobalt (○). Substrate temperature was 230 °C.

남 막을 증착시킬 때, 금속 기판과 실리콘 기판 위에서의 화학증착 알루미늄 박막의 표면 거칠기를 비교하기 위하여 로드락에서 실리콘 기판의 반을 가리고 in-situ로 알루미늄 막을 열증착한 뒤

알루미늄과 실리콘 두 종류의 기판이 공존하는 기판 웨이퍼에 화학증착 알루미늄 박막을 증착하여 기판에서의 화학증착 알루미늄 박막의 단면과 표면을 SEM으로 관찰하였으며 그 결과는 그림 6에 나타내었다. 막의 두께는 큰 차이가 없었지만 실리콘 위에서의 막의 표면 상태는 상당히 거친 반면 같은 시편 내에서도 열증착법에 의해 in-situ로 알루미늄 박막이 선증착된 곳에서는 상대적으로 연속적이고 깨끗한 표면이 얻어졌다.

핵생성 활성화를 위한 금속 박막층을 in-situ로 하지 않는 경우 즉, 금속 박막층이 화학증착법으로 알루미늄을 증착하기 전에 대기 중에 노출되었을 때의 표면 사진을 그림 7에 나타내었다. 매우 적은수의 핵만이 생성되었음을 알 수 있는데 일단 생성이 된 핵은 정상적으로 자란 것으로 보아 금속 박막의 표면이 대기 중에 노출됨으로써 핵생성 장벽이 높아졌기 때문이라고 판단된다. Mantell은<sup>15)</sup> 기판이 산화물인 경우 TIBA의 흡착이 힘들 뿐만아니라 TIBA 분해의 활성화 에너지도 크며 분해된 알루미늄도 자유롭게 움직이지 못하고 고정되기 때문에 핵생성이 더 어렵다고 보고하였다. 본 연구의 경우 알루미늄의 화학증착시

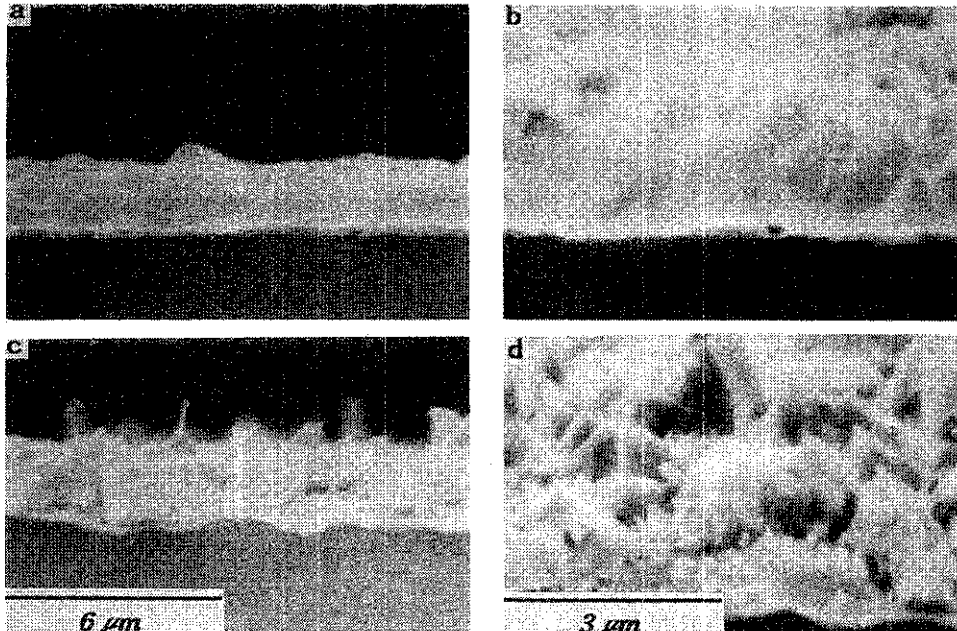


Fig. 6. Cross-sectional (a, c) and top (b, d) view of the CVD aluminum films. Substrates were in-situ aluminum (a, b) and silicon (c, d). Substrate temperature was 280 °C.

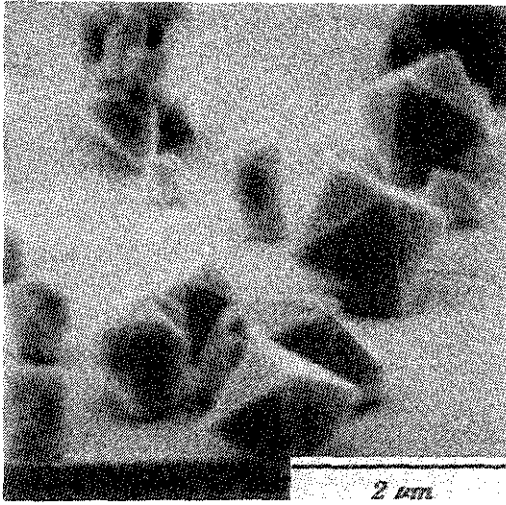


Fig. 7. CVD aluminum grown on sputtered aluminum, which was exposed to the air prior to deposition.

해생성의 활성화를 위해 선증착한 금속 박막층의 해생성 장벽이 더 높아진 것은 금속 박막층이 대기에 노출되면서 표면에 산화막이 생성되었기 때문으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 냉벽 저압 화학증착기에서 TIBA를 열분해하여 실리콘 기판에 알루미늄 박막을 증착하여 증착 속도의 기판 온도 의존성과 기판이 막의 표면 상태에 미치는 영향에 대하여 연구하였으며 다음과 같은 결론을 내릴 수 있었다.

1. TIBA의 열분해에 의한 알루미늄 박막 증착시 기판 표면에서 일어나는 분해 반응의 활성화 에너지는 1 eV 이다.
2. 실리콘 기판에 알루미늄을 화학증착하기 이전에 진공 열증착법에 의해 in-situ로 금속 박막을 증착함으로써 실리콘 기판에서 보다 화학증착 알루미늄 막의 표면 상태를 개선할 수 있었다. 이는 실리콘 기판보다 금속 기판에서 알루미늄의 해생성 활성화 에너지가 낮아 증착 초기 해생성이 활성화됨으로써 섬형 증착 특성이 억제되었기 때문인 것으로 판단된다.

#### 후 기

본 연구는 금성 일렉트롬(주) 및 RETCAM의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참고 문헌

1. D. Pramanik and A.N. Saxena : Solid State Technol., 1 (1983) 127
2. M.L. Green and R.A. Levy : J. Metals, (1985) 63
3. J. Kaniki, et al., : Plasma processing, MRS, (1985) 1243
4. M.L. Green and R.A. Levy : J. Electrochem. Soc., 132 (1985) 1243
5. E.K. Broadbent and W.T. Stacy : Solid State Technol., (1985) 51
6. R.A. Levy, M.L. Green, and P.K. Gallagher : J. Electrochem. Soc., 131 (1984) 1275
7. K.P. Cheung, C.J. Case, R.J. Schutz, and R. S. Wagner : VMIC Technol. Dig., (1990) 303
8. K.-I. Lee, Y.-S. Kim, and S.-K. Joo : J. Electrochem. Soc., 139 (1992) 3578
9. C.E. Morosanu : Thin Film by Chemical Vapor Deposition, Elsevier, (1990)
10. D.A. Mantell : J. Vac. Sci. Technol., A9 (1991) 1045
11. G.S. Higashi, K. Raghavachari, and M.L. Steigerwald : J. Vac. Sci. Technol., B8 (1990) 103
12. B.E. Bent, R.G. Nuzzo, and L.H. Dubois : J. Am. Chem. Soc., 111 (1989) 1634
13. K.W. Egger : J. Am. Chem. Soc., (1969) 2869
14. M.J. Cooke, R.A. Heinecke, and R.C. Stern : Solid State Technol., 12 (1982) 62
15. D.A. Mantell : J. Vac. Sci. Technol., A7 (1989) 630