

DMEAA를 이용한 초고집적 회로용 알루미늄 박막의 제조

Metalorganic Chemical Vapor Deposition of Aluminum Thin Film for ULSI Using Dimethylethylamine Alane(DMEAA)

이 기 호, 김 병 엽, 이 시 우
포항공과대학교 화학공학과 재료공정연구소

Ki-Ho Lee, Byoung-Youp Kim and Shi-Woo Rhee
Laboratory for Advanced Materials Processing (LAMP)
Department of Chemical Engineering
Pohang University of Science and Technology (POSTECH)
790-784, Pohang, Korea

Aluminum has been deposited selectively on TiN surfaces in the presence of Si, SiO₂ from Dimethylethylamine Alane (DMEAA). The film properties of the deposited Al film were determined by various methods(SEM, Auger, UV-Photospectrometer, Four point-probe, XRD). The effect of *in-situ* H₂ plasma precleaning was studied. The effect of gap distance, pressure and temperature on the properties(crystallinity, resistance, grain size, morphology) of Al film and on the growth rates was investigated.-It was found that the plasma precleaning promotes the growth rate and there exists optimum temperature for maximum growth rate.

1. 서론

알루미늄 또는 이의 합금박막은 전자 디바이스의 주요 배선 재료로 사용되는 물질이다. 벌크 알루미늄의 저항치는 $2.74 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 로서 우수한 전기전도성을 가지고 있으며 쉽게 에칭이 가능해서 현재 집적회로의 금속화 공정에 가장 많이 이용되고 있다. 현재까지 대부분의 전자회로용 알루미늄 박막은 주로 물리 증착(PVD)방법인 스퍼터링이나 증발(evaporation)[1,2]에 의해 증착되어 왔다. 그러나 회로의 고집적화에 따른 비어홀이나 콘택트홀의 중횡비의 증가로 충도힘이 우수하며 단결정에 가까운 막을 제조할 수 있고 다층 구조의 가공성이 용이한 새로운 증착기술이 강력히 요구된다. 이에 따라 균일한 충도힘, 저온증착, 우수한 hole filling, 그리고 선택적 증착이 가능한 저압 기상 화학증착법이 큰 관심을 모으고 있다.[3,4] 알루미늄 유기금속 화합물을 전구체로 이용하는 Al의 MOCVD는 주로 TIBA를 이용하여 연구되어 왔으나 최근에는 Al-C결합이 없고 Al-N결합이 존재해서 카본함입을 줄일 수 있고 선택적 증착이 현저하게 나타나는 Alane계열의 TMAA (Trimethylamine Alane), TEAA (Triethylamine alane), DMEAA (Dimethylethylamine alane)등이 최적의 전구체로 알려지고 있다.[5] 본 연구에서는 DMEAA를 이용하여 순수한 알루미늄 박막의 선택적 증착에 관하여 연구하였다. 수소 플라즈마 *in-situ* precleaning의 효과와 화학증착법의 공정변수인 온도, 압력, 전구체 유량, 기체 유입구와 기판과의 gap distance, 그리고 운반기체가 증착속도와 표면 morphology에 주는 영향에 관하여 연구하였다.

2. 실험

본 실험에 사용된 MOCVD장치는 cold wall형태의 single wafer processing이 행해지는 LPCVD장치이다. 5 inch 기판을 처리 할 수 있으며 로터리펌프와 터보펌프를 이용해 base압력을 10^{-6} mbar까지 유지한 후 throttle 밸브로 반응압력을 조절하였다. 샤워헤드 형태의 기체 유입구를 통해 마주보고 있는 기판에 수직하게 반응기체가 유입되며 반응기 벽쪽으로 방향을 바꾸어 빠져 나간다. 기상온도는 기판위 1 cm위치에 thermocouple을 설치하여 측정했고 *in-situ* 수소플라즈마 전처리의 효과를 알아보기 위해 플라즈마 발생장치를 사용하여 direct plasma cleaning을 실시하였다. Precleaning조건은 기판온도 200°C에서 수소를 100sccm도입하면서 플라즈마 파워를 40watt로 고정하고 5분동안 plasma cleaning을 실시 하였다. 반응기체인 DMEAA의 유량은 MKS사의 1150 type vapor source MFC를 사용하여 조절했고 나머지 기체도 MFC로 유량을 조절하였다. 증착된 박막의 표면 거칠기는 SEM과 UV-photospectrometer의 reflectance측정을 통하여 관찰하였고, 비저항은 four point-probe로 구하였다. 그리고 XRD분석을 통해 박막의 결정성과 그레인 크기를 구하였으며, Auger분석으로 박막의 화학적 조성을 알아보았다.

3. 결과 및 고찰

A. 수소 플라즈마 전처리의 효과

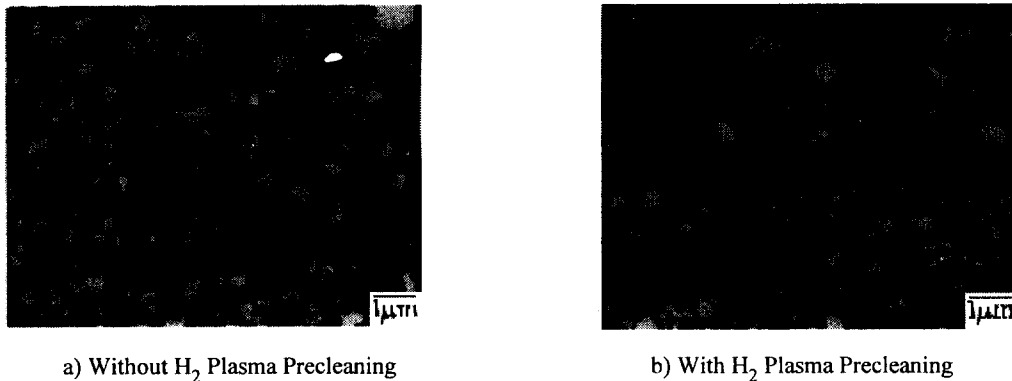


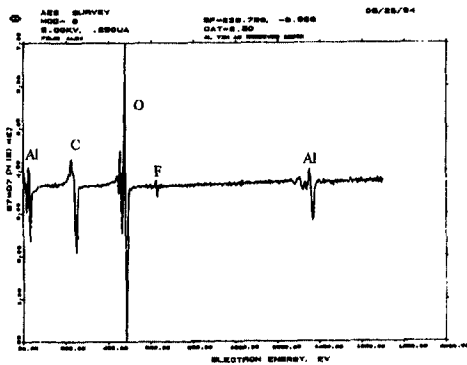
그림 1 The Effect of H₂ Plasma Precleaning on TiN surface
Plasma Power 40 watt, H₂ 100sccm, 0.9 mbar, 200°C

그림 1의 SEM 사진 b)는 증착 전에 기판 온도 200°C에서 수소를 100sccm 흘리면서 플라즈마 파워 40 watt로 고정하고 5분 동안 수소 플라즈마 전처리를 한 후 알루미늄을 TiN 기판 위에 증착한 결과이다. 플라즈마 처리를 하지 않은 SEM 사진 a)와 비교해 보면, 수소 플라즈마 전처리를 한 시편의 표면 morphology가 더 매끈하고 각 결정립들이 치밀한 구조로 붙어 있는 것을 알 수 있다. 그리고 증착속도를 비교한 결과 전처리를 한 기판에서 증착속도가 더 높게 나타났다. 증착 시간을 달리하여 TiN 기판 위에 알루미늄을 증착한 후 증착 속도를 측정한 결과, *in-situ* 수소 플라즈마 전처리를 하지 않은 TiN 기판에서는 초기 막 성장에 걸리는 시간인 induction time이 약 1분 정도로 나타났으나, 수소 플라즈마 전처리를 한 기판에서는 induction time이 거의 나타나지 않았다. 그리고 전처리 전/후 기판의 질량을 측정한 결과 미세한 질량차

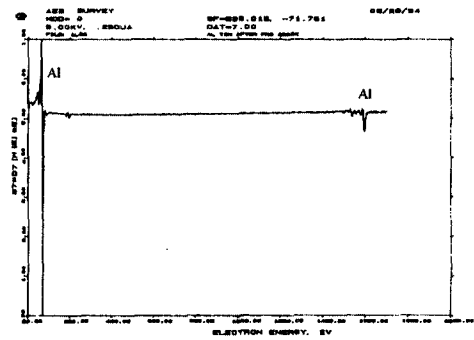
가 나타났는데(약 $2.75 \times 10^{-3}\%$ 감소), 이것은 수소 플라즈마가 여기 되면서 기상에 존재하게 되는 원자상 수소가 기판 표면에 흡착되어 있던 카본 또는 산소 계열의 흡착물과 결합하여 휘발성이 높은 화합물을 만들게 되어 표면에 존재하는 불순물을 제거하는 역할을 하는 것으로 생각된다.

B. 박막의 화학적 조성

그림 2의 a)는 표면에 Al, C, O, F 가 존재하는 것을 보여주는 Auger 표면 분석이다. O 와 C는 일반적인 표면 오염으로 보이며 F 는 분석에 사용된 박막이 WF_6 를 이용하여 텅스텐 nucleation 을 시도한 이후에 제조된 박막인데 아마 이로 인한 잔류 영향으로 보인다. b)의 두 번째 Auger원소 분석은 ion milling 하고 난 이후의 원소 분석 결과인데 제조된 박막은 Auger 의 분석 한계를 넘는 순수한 알루미늄이었다.



a) Al surface before ion milling



b) Al surface after 2500 Å ion milling

그림 2 Elemental Survey of the Auger spectroscopy

C. 증착속도

수소 플라즈마 전처리 효과의 확인을 바탕으로 본 연구에서는 모든 시편에 대해서 전처리를 한 후 알루미늄 박막을 증착하였다. 온도, 압력, gap distance가 증착속도에 미치는 영향을 알아보기 위해 기판온도 100~250°C 범위에서 DMEAA 유량을 2sccm으로 고정하고 운반기체 없이 gap distance 3cm에서 압력이 0.3mbar일때와 0.18mbar일때, 그리고 압력이 0.18mbar일때 gap distance를 각각 3cm와 5cm로 변화시켜 실험하였다.(그림 3) 그림에서 우선 140~160°C 범위에서 최대 증착속도가 존재함을 알 수 있다. 고온에서의 증착속도 감소현상은 homogeneous nucleation으로 인한 기상 입자 생성때문일 것으로 생각되며 실제 반응기 내부에 TEM-grid를 설치해서 입자생성을 확인할 수 있었다. Gap distance를 변화시킬 경우 증착속도 profile의 형태는 비슷하나 최대 증착속도가 얻어지는 온도는 gap distance가 작아짐에 따라 더 커지는 것을 볼 수 있었다. 이는 gap distance가 작아짐에 따라 열경계층의 두께가 감소해서 기상반응이 상대적으로 비활성화되기 때문일 것이다. 다른 조건을 고정시키고 압력을 변화시킬 경우 0.18mbar일 때 보다 0.3mbar일때가 더 높은 증착속도를 나타냈다.

D. 선택도

기판에 따라서 알루미늄의 초기 막생성 시간은 서로 다르기 때문에 선택적 증착이 가능하게 된다. Alane계열의 전구체는 금속기판에 대한 선택도를 가지는데 이는 alane의 AlH_3 가 기판 표

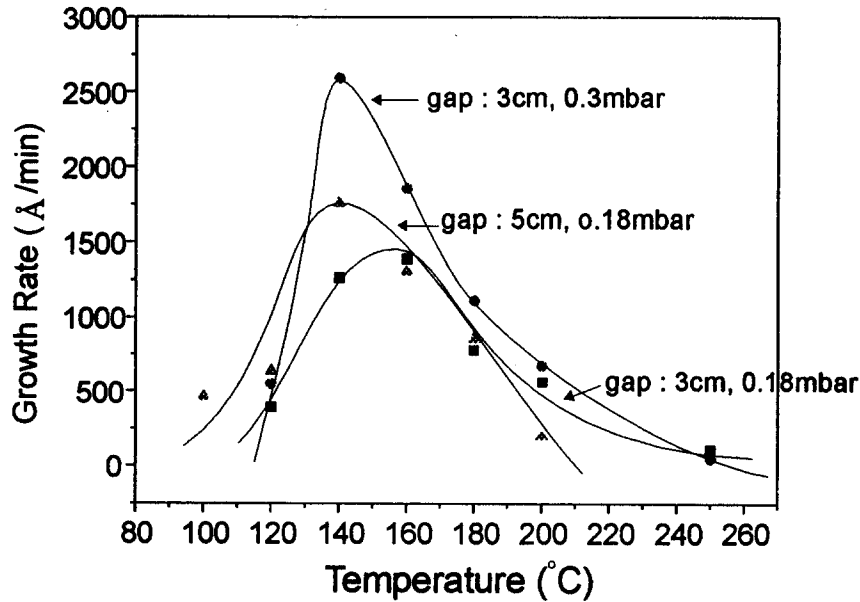


그림 3 The effect of the pressure and gap distance on the growth rate of Al, DMEAA 2sccm

면에 흡착된 후 수소가 H₂로 탈착되면서 알루미늄이 환원되어야 하는데 금속 기판은 알루미늄을 환원시키는데 필요한 전자의 이동이 활발하지만 Si나 SiO₂의 경우에는 이러한 과정이 일어나기 어렵기 때문이다. 따라서 Si, SiO₂기판에서의 증착은 상대적으로 더 높은 활성화 에너지를 필요로 한다고 알려져 있다.[8] 본 연구에서는 TiN, p-type Si(III), SiO₂의 기판을 가지고 선택적 증착 실험을 해 보았다. 증착 실험 결과, 기판 온도 100~200°C, 전체 압력 0.3 mbar에서 5분 동안 증착한 경우 Si, SiO₂ 기판에서는 증착이 일어나지 않아 DMEAA가 TiN에 대해 가지는 선택적 증착성은 매우 뛰어난 것으로 나타났다. 일반적으로 기판에 따른 선택성은 온도가 높고, 반응 기체의 분압이 높으며, 증착 시간이 길어 질수록 떨어진다고 알려져 있다. 이를 확인하기 위해 온도, 압력, 그리고 시간을 변화시켜 실험해 보았다. 0.18mbar, 250°C 조건에서 증착시켰을 경우 선택성이 사라지고 증착이 되었다. 그리고, TiN 기판에서의 증착 속도가 107 Å/min, Si 기판에서는 50 Å/min, SiO₂ 기판에서는 60 Å/min으로 나타났다. 이때 Si 기판과 SiO₂ 기판이 가지는 induction time을 계산한 결과, Si 기판에서는 2분 40초, SiO₂ 기판에서는 2분 10초가 얻어짐을 확인하였다. 그리고 증착 압력을 0.3mbar로 높일 경우 기판에 관계없이 거의 같은 증착 속도를 나타내었다.

E. 결정성 및 morphology

일반적으로 박막의 결정구조는 증착 온도가 증가함에 따라 fine and random → columnar → large equiaxed grain 구조를 가지게 된다.[10] 온도가 낮을 때는 불규칙적으로 배향된 작은 그레인 구조가 형성되나 증착 온도가 증가함에 따라 기판에 흡착된 adatom들의 mobility가 증가하게 된다. 이에 따라 표면확산과 격자확산이 충분히 활성화되므로 adatom들이 낮은 에너지 상태를 가지는 격자로 이동하여 성장함으로써 보다 좋은 결정성을 띄고 그레인의 크기도 증가하게 된다. 그림 4는 그레인의 크기와 비저항과의 관계를 나타내었다. 그림에서 보면 박막의 비저항치는 그레인의 크기가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었는데, 이 결과는 본 연구실에서 이미 수행한

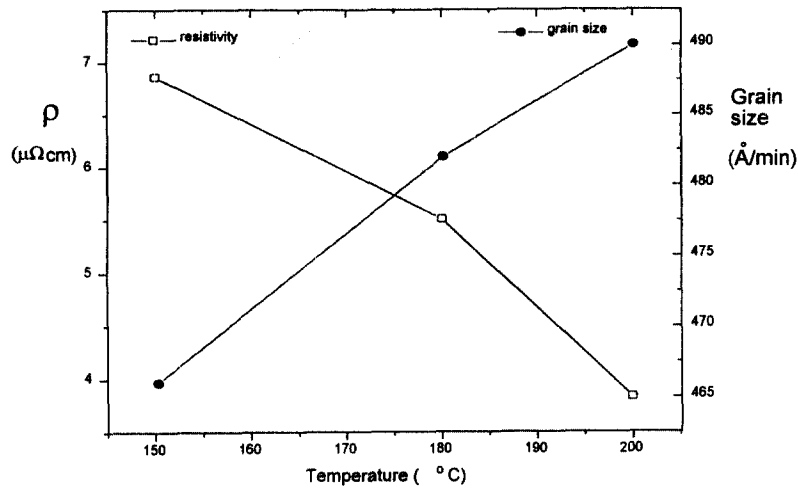


그림 4 Grain size and resistivity of Al film with deposition temperature
DMEAA 1.7sccm, 0.3 mbar, gap distance 7 cm

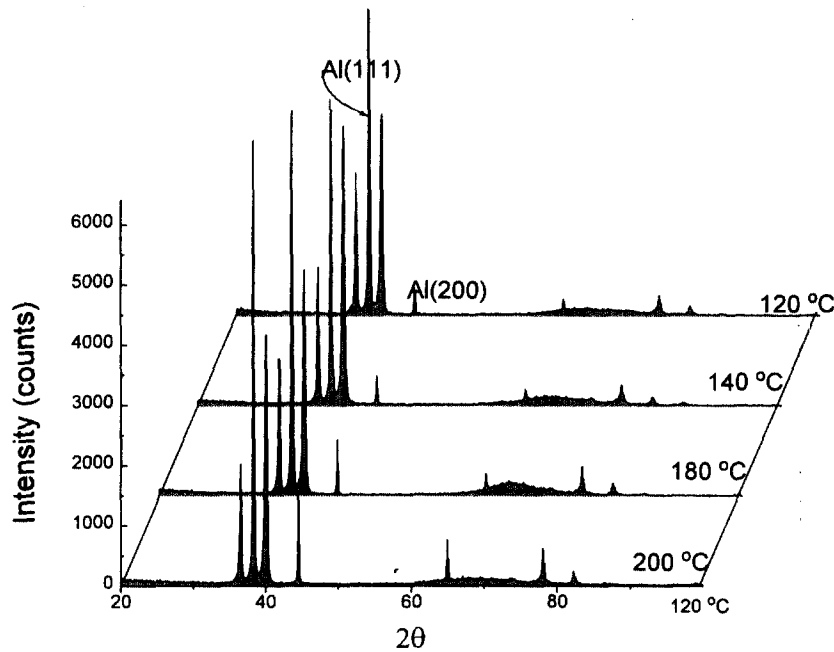


그림 5 XRD peak variation with deposition temperature
DMEAA 2 SCCM, 0.3 mbar, gap distance 3 cm

텅스텐 박막 합성 연구를 통해 얻은 결과와 일치한다[9]. 그림 5는 DMEAA의 유량 2 sccm, 압력 0.3 mbar, gap distance 3 cm의 조건에서 5 분 동안 증착시킨 후의 X선 회절 분석 결과이다. 그림에서 보면 모두 다결정 Al의 기준인 $I(111) / I(200) = I_0/I = 100/46$ 을 넘는 (111) 배향성이 큰 다결정 알루미늄인 것으로 나타났다. I_0/I 는 (111)의 intensity인 I_0 와 (200)의 intensity의 비인데 (111) 방향의 배향성 정도를 나타내는 수치이다. 그리고 저온(120°C)에서 고온(200°C)으로 증착 온도가 변화함에 따라서 점차로 (200) 방향의 피크가 성장하는 것을 관찰할 수 있다. 온도가 증가할 수록 I_0/I 의 비가 감소해 배향성이 다소 떨어지는 무질서한 막이 얻어지는데 이는 온도 증가에 따른 기상 반응의 활성화로 기상에서 생성된 입자가 막내로 함입되기 때문일 것으로 생각된다. 이러한 현상은 막의 morphology에도 영향을 주는데 그림 6에서 UV reflectance 결과를

보면 온도가 증가할 수록 표면 거칠기가 증가해서 반사도가 떨어지는 것을 볼 수 있다. 반도체 소자에 사용되는 알루미늄 배선의 경우, 가장 큰 문제점으로 대두되는 것은 electromigration에 대한 저항성이 약하다는 것이다. Electromigration에 대한 저항성이 크기 위해서는 전기 저항이 낮아야 하며, 그래인이 고르게 분포하면서 커야 하고 (111)배향성이 강해야 하는 것으로 알려져 있다. 그래인의 크기를 증가 시키고, 박막의 저항을 낮추기 위해서 높은 온도에서 조업할 필요가 있다. 그리고, 박막의 (111) 배향성은 증착속도와 밀접한 관계가 있으며 압력이 높을 경우, 고온에서 기상 반응과 빠른 증착 속도로 인해 (111) 배향성이 떨어지는 것으로 나타났다.

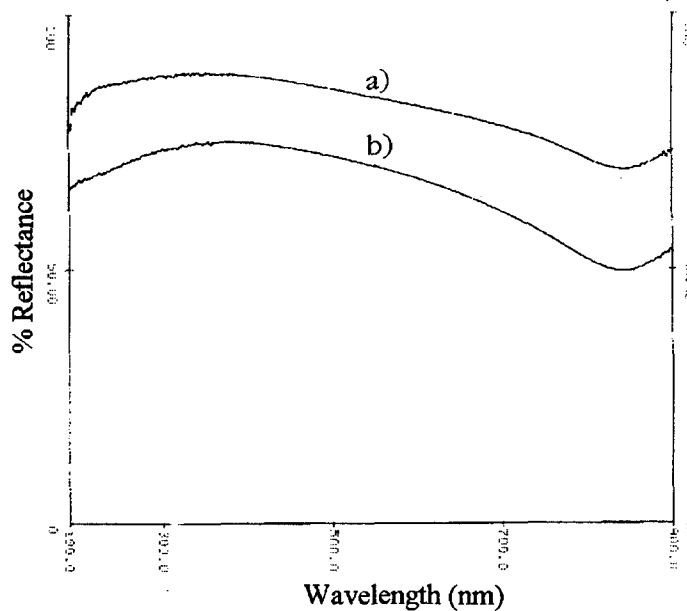


그림 6 UV-Reflectance test on CVD Al films deposited on TiN
a) 120 °C b) 180 °C reference of sputtered Al

4. References

1. Graper, E. B.: *J. Vac. Sci. Technol.*, 8, 333 (1971).
2. Hoffman, V. : *Solid State Technol.*,19(12), 57 (1976).
3. Levy, R. A. and Green, M. L. : *J. Electrochem. Soc.*,134, 37C (1987).
4. Raupp, G. B. and Cale, T. S. : *Chem. Mater.*,1, 207 (1989).
5. John. A. Glass, Jr., Shreyas Kher and James T. Spencer : *Thin Solid Films*, Vol. 207, 15~18, (1992)
6. Michael G. Simmonds , Wayne L. Gladfelter, Haojiang Lo and Peter H. McMurry, *J. Vac. Sci. Technol*, A 11(6), 3026, (1993)
7. Simmonds, M. G., Gladfelter, W. L., Nagaraja, R., Szymanski, W., W., Ahn, K.-H. and McMurry, P. H. : *J. Vac. Sci. Technol.*, A9, 2782 (1991).
8. Michael G.Simmonds, Isabelle Taupin, and Wayne L. Gladfelter : *Chem. Mater.* Vol. 6, No7, 935~942(1994)
9. Hee-Seok Choi and Shi-Woo Rhee : *J. Electrochem. Soc.*, 475, Vol. 141, No. 2 (1994)
10. Ohring, *The Material Science of Thin Films*, ed., Academic press. inc, p226 (1992)
11. 이시우, 이 전, *CVD Handbook*, 반도체출판사, p62 (1993)