

DMEAA 소스로 기상화학 증착된 알루미늄 박막의 증착특성

장태웅 · 문 원 · 백종태* · 안병태

한국과학기술원 재료공학과

*한국전자통신연구소 공정장비연구소

Properties of Aluminum Films Deposited by CVD using DMEAA

T.W. Jang, W. Moon, J.T. Baek* and B.T. Ahn

Department of Materials Science and Engineering, KAIST

*ETRI, Process and Equipment Laboratory

초 록 p-type(100) 실리콘 기판과 TiN(50nm)/Si 기판에 dimethylethylamine alane(DMEAA)을 반응소스로 하여 알루미늄을 증착시켜 증착온도와 유량, 반응가스 종류에 따른 방향성, 증착속도, 미세구조 변화에 대해 연구하였다. 알루미늄의 증착속도는 기판온도, 반응가스 종류 및 유량에 따라 100~650nm/min으로 다양하게 조절되었다. DMEAA의 증착 활성화에너지는 TiN 기판에서는 약 0.1eV이었고 Si와 SiO₂ 기판에서는 각각 약 0.23eV, 0.24eV이었다. 알루미늄 박막의 방향성은 증착속도의 감소에 따라 (200)에서 (111) 방향으로 변화하였다. 증착된 알루미늄 박막의 불순물 함량은 산소의 경우 0.2at.%, 탄소의 경우 1.8at.%이었다. DMEAA 소스에 의한 알루미늄의 증착속도는 반응가스가 Ar 일 때 보다 H₂ 가스를 사용하면 증착속도가 크게 증가하였으며 이는 반응가스에 의해 SiO₂ 표면의 흡착 H 농도가 증가하고 흡착 H가 소스 가스와 반응하여 핵생성 site로 작용하는 것으로 생각된다. 알루미늄 박막의 비저항은 표면 미세구조에 크게 영향을 받으며 그 값은 약 3~7μΩcm이었다.

Abstract The electrical resistivity, deposition rate and surface morphology of Al films deposited by MOCVD has been studied on Si and TiN(50 nm)/Si substrate. Al films were deposited with the pyrolysis of dimethylethylamine alane (DMEAA). The deposition rate of Al was varied from 100 to 650 nm/min, depending on substrate temperature, carrier gas, and flow rate. The deposition activation energy (E_a) of DMEAA for Al deposition at the low temperature region was 0.1 eV on TiN substrate, 0.23 eV on Si, and 0.24 eV on SiO₂. The texture of Al films changed from (200) to (111) as the deposition rate decreased. According to AES analysis, the Al film deposited by DMEAA contained about 0.2at.% oxygen and 1.8at.% carbon. Al deposition rate with H₂ carrier gas was higher than that with Ar at low temperature (100~150°C). It is due to the fact that H₂ carrier gas increases the concentration of H adsorbed on SiO₂ and then the adsorbed H reacts with source gas, providing nucleation site. The resistivity of Al films was strongly influenced by surface morphology. The resistivity of Al films was 3~7 μΩcm.

1. 서 론

최근 반도체 소자의 집적화가 급속하게 증가함에 따라 급속배선 형성 공정에 있어서 급속박막의 계단도포성의 불량과 접촉저항의 증가로 인한 초고집적 반도체의 수율 및 신뢰성이 저하되는 문제점이 발생하였다. 이의 해결 방안의 하나로 CVD법에 의한 급속 박막의 증착에 관해 연구가 많이 진행되었다^{1~6)}. 알

루미늄은 이러한 초고집적 회로에서 알루미늄의 낮은 비저항과 실리콘과의 compatibility특성에 의해 배선재료로 가장 많이 사용된다. CVD 알루미늄 반응소스로는 주로 aluminum-organic compound 인 triisobutylaluminum (TIBA), dimethylaluminum hydride(DMAH), trimethylamine alane(TMAA), diethylaluminum chloride(DEAlCl), dimethylethylamine alane(DMEAA) 등이 대표적이다^{7~11)}. MOCVD

에서는 precursor의 특성에 따라 증착온도, 증착속도, 박막의 특성 등이 크게 달라지므로 적절한 precursor의 선택과 개발은 매우 중요하다. DMEAA는 최근에 주목받기 시작한 새로운 알루미늄 반응소로서 Al-C의 직접 결합이 없다. 따라서 알루미늄 박막의 증착시 탄소의 막내로의 침투 가능성이 매우 낮을 것으로 예상된다. 또한 상온에서도 비교적 높은 증기압(1.5Torr)을 가지며 pyrophoric하지 않은 장점이 있다¹²⁾. 본 연구에서는 DMEAA를 이용하여 증착한 알루미늄 박막의 미세조직, 반응가스의 변화에 따른 증착속도의 차이 및 비저항값에 대하여 조사하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 알루미늄을 증착하기 위하여 Fig. 1과 같은 stainless steel 반응관으로 된 load-lock-type의 MOCVD 장비를 사용하였다. 알루미늄의 반응 precursor로는 국내 U.P.Chemical 사의 DMEAA를 사용하였으며 DMEAA는 0~30°C로 온도조절이 가능한 버블러를 통하여 반응기로 유입된다. 반응가스로는 고순도(99.999%)의 아르곤과 수소 가스를 사용하였으며 각 기체의 유량은 반응기 전단에 설치된 유량조절기로 조절하였다. 유량조절기를 통과한 반응가스는 항온조 속의 DMEAA와 합해져서 하부 heater에 의해 가열되어 distributor를 통해서 균일하게 분사되도록 조절되었다. 반응기 내의 압력은 증착전에는 확산 펌프를 사용하여 2×10^{-4} torr이하로 유지하고 증착시에는 rotary pump를 사용하여 일정한 압력을 유지하였으며 전형적인 압력은 0.1~1 Torr로 유지하였다. 실험에 사용한 기판은 p-type(100) 방향을 갖는 실리콘 웨이퍼와 SiO₂ 및 실리콘 웨이퍼에 TiN을 스퍼터링 방법에 의해 50nm 입힌 시편도 함께 사용하였다. 계단도포성을 확인하기 위하여 0.45 μ m의 contact을 가진 aspect ratio가 1.2인 시편을 이용하여 알루미늄을 증착하는 실험도 행하였다. 이러한 시편은 표면에 분자, 이온 혹은 원자 상태로 존재하는 유기물이나 무기물 형태의 불순물을 제거하기 위해 trichloroethylene, acetone, methanol의 순으로 10분씩 각각 3회 초음파 세척과정과 자연 산화막을 제거하기 위한 HF 세척과정을 함께 거친다. 세척

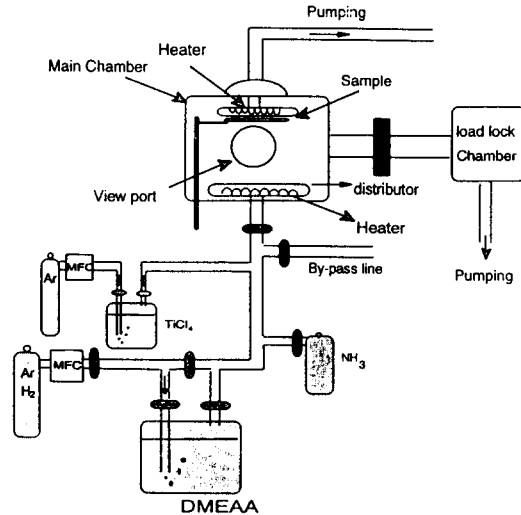


Fig. 1. Schematic diagram of Al-CVD reactor.

이 끝난 시편은 로드락 반응기에 즉시 장입하였다.

증착된 알루미늄 박막의 두께는 SEM과 α -step을 이용하였고 비저항은 4탐침법으로 측정된 면저항과 두께로부터 계산하였다. 알루미늄 박막의 표면과 단면 조사는 SEM을 이용하였고 방향성은 XRD를 사용하여 분석하였고 AES를 이용하여 불순물 함량을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 증착온도 변화와 기판에 따른 증착속도 변화를 보여주고 있다. Si와 SiO₂는 온도증가에 따라 incubation time이 감소하고 TiN의 경우 저온 증착부터 incubation time이 존재하지 않았다. Fig. 2는 incubation time을 뺀 후의 증착속도로 실재는 핵생성 후의 성장 속도에 해당된다. 반응가스를 사용하지 않고 반응기 압력이 0.077 Torr일 때 기판 온도가 증가함에 따라 알루미늄 증착속도도 증가하며 최대값에 도달한 다음부터 증착속도는 다시 감소한다. Si와 SiO₂ 기판위에서는 115~160°C사이에서 불균일 핵생성 및 증착이 일어나며 비슷한 증착속도를 나타내었다. TiN 기판 위에서는 Si와 SiO₂ 보다 높은 증착속도를 가진다. 증착속도는 100~650nm/min으로 매우 높으며 기판온도(T_{sub})와 기판재료에 의존한다. TiN, Si, SiO₂ 기판 모두 160°C에서 최대

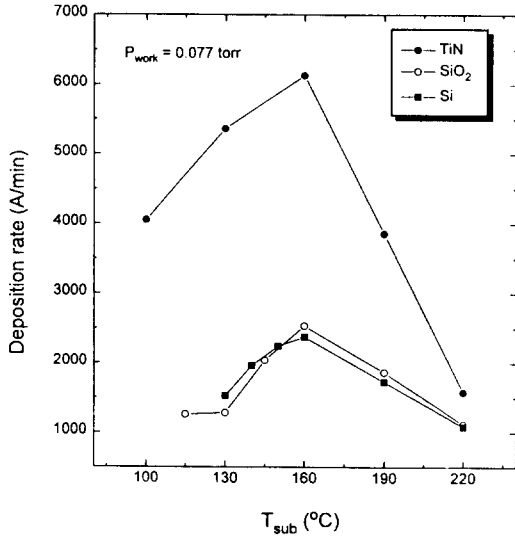


Fig. 2. Al growth rate as a function of substrate and wafer temperature when aluminum was deposited by DMEAA.

증착속도를 나타낸다. TiN에서 높은 증착속도와 낮은 증착온도는 빠른 TiN에서의 핵생성 site 수와 전자공급에 의한 표면 반응속도에 의한 것으로 생각된다^{13~14}. 최대 증착속도 이후에는 온도 증가에 따라 증착속도는 감소한다. DMEAA는 고온 상태에서 기체상 분해되는 것으로 알려져 있다. 고온에서 DMEAA의 분해로 생성된 alane(AlH_3)은 분자량이 작아서 기판에 흡착이 잘 되지 않으므로 이로 인해 기판 표면에 실제 증착되는 알루미늄의 반응 소스가 감소하는 것으로 생각된다. 이에 대한 더 자세한 연구가 계속 필요한 것으로 생각된다. Fig. 3에서 온도에 따른 증착 활성화 에너지값(E_a)을 구하기 위한 Arrhenius plot을 하였다. 반응가스를 사용하지 않고 반응기 압력이 0.077Torr 일 때 TiN 기판에서의 증착된 알루미늄의 증착 활성화 에너지값은 약 0.1eV 이었고, Si 기판에서는 0.23eV, SiO₂ 기판에서는 0.24eV 이었다. 기판의 종류에 따라 Al 증착활성화 에너지가 다른 이유는 알려져 있지 않으며 기판의 전도성과 관련이 있는 것으로 추정된다. 여기서 구한 E_a 값은 알루미늄 반응 소스로 가장 널리 알려져 TIBA 가스의 E_a 값인 금속 기판의 경우 1eV, SiO₂ 기판의 4eV와 비교할 때 매우 낮은 값을 알 수 있다¹⁵. TIBA의 경우 이렇게 기판에 따라

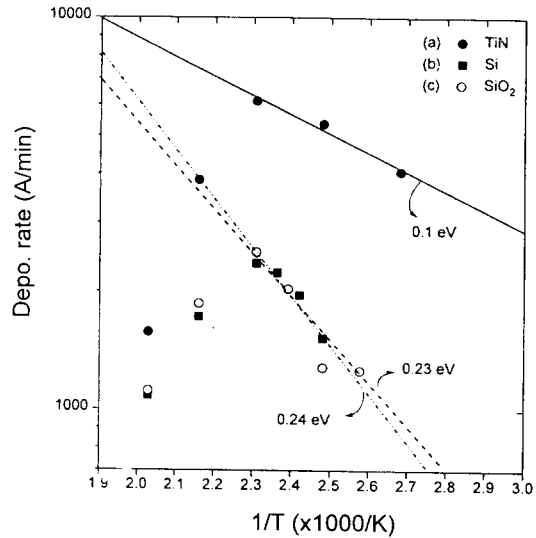


Fig. 3. Arrhenius plots of Al deposition rate on (a) TiN, (b) Si, and (c) SiO₂.

알루미늄의 증착 활성화에너지가 다른 것은 TIBA의 분해반응의 율속단계인 β -hydride 분해반응이 기판에 따라 이 반응의 증착 활성화 에너지 차이가 있어 핵생성 속도가 다르다고 알려져 있다^{13, 15~16}. DMEAA의 기판에 따른 증착 활성화 에너지의 차이도 TIBA의 경우와 유사한 것으로 생각할 수 있다.

반송가스의 종류에 따른 증착속도의 차이에 대해 알아보기 위하여 반응가스로 수소와 아르곤을 사용하였다. Fig. 4에 SiO₂ 기판위에서 수소와 아르곤을 반응가스로 사용하여 증착한 알루미늄의 증착속도를 나타내었다. 반응가스의 유량은 수소와 아르곤 모두 3sccm으로 고정하였고 증착압력은 100mTorr로 유지하였다. 기판온도 80°C 이하에서는 알루미늄이 증착되지 않았다. 수소를 반응가스로 사용하였을 때 145°C에서 최대 증착속도를 가졌으며 아르곤을 반응가스로 사용하였을 때는 165°C에서 최대값을 가졌다. 반응 가스로 수소를 사용하였을 경우 DMEAA의 알루미늄의 증착속도는 아르곤을 반응가스로 사용하였을 경우보다 낮은 온도에서 더 큰 값을 나타내었다. 그러므로 이 결과는 낮은 온도에서 SiO₂ 표면위에서 수소 반응가스는 CVD 반응을 촉진시키는 역할을 하는 것을 의미한다. 이에 대한 모델을 Fig. 5에 나타내었다. 반응가스에서 표면에 흡착된 H는 표면에서 OH기로 존재할

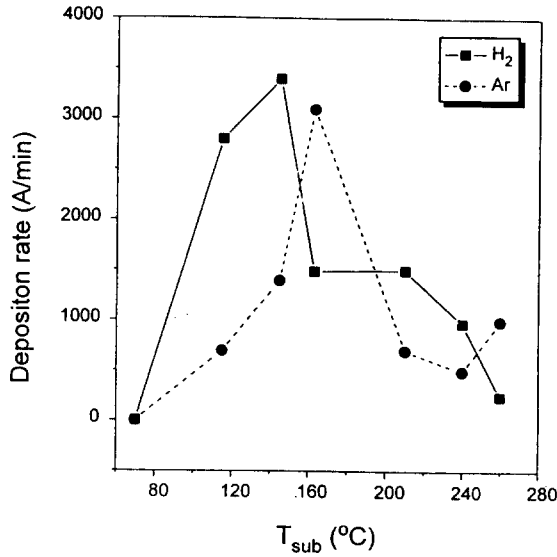


Fig. 4. Deposition rate on SiO₂ substrate as a function of substrate temperature in H₂ and Ar carrier gases.

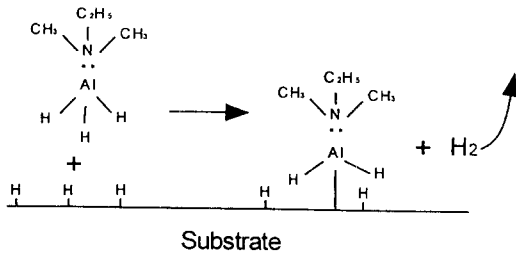
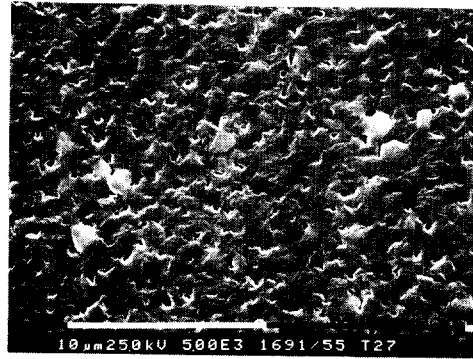
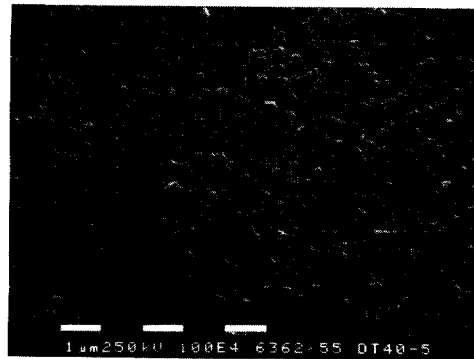


Fig. 5. Model of CVD reaction with DMEAA gas and adsorbed H.

가능이 많으며 표면에 H가 많이 흡수될수록 핵생성 site로 작용하여 저온에서 빠른 증착이 일어난다고 생각된다. 수소 반응가스는 SiO₂ 표면에 흡착되어 DMEAA에 존재하는 알루미늄에 결합된 수소와 반응하여 H₂ 형태로 방출되는 것으로 생각된다. 여기서 DMEAA의 구조상 알루미늄과 질소간의 결합은 배위공유 결합이므로 결합력이 매우 낮다. 따라서 DMEAA에서 alane(AlH₃)의 분리는 기관에 증착됨과 동시에 매우 빠른 속도로 일어날 것으로 예상된다. 또한 고온 부분에서 증착속도가 온도가 증가함에 따라 감소하는 것은 Fig. 2에서 설명한 것과 같이 알루미늄 증착소스의 기체상 분해반응에 의해 실제 기관에 흡착되는 알루미늄의 절대량 감소에 의한 것으로 생각된다. 이에 대한 정확한 메카니즘을 구명



(a)



(b)

Fig. 6. Surface morphology of Al film deposited on TiN at (a) 200°C, 1 Torr, 5 sccm Ar carrier gas; (b) 120°C, 0.07 Torr, no carrier gas.

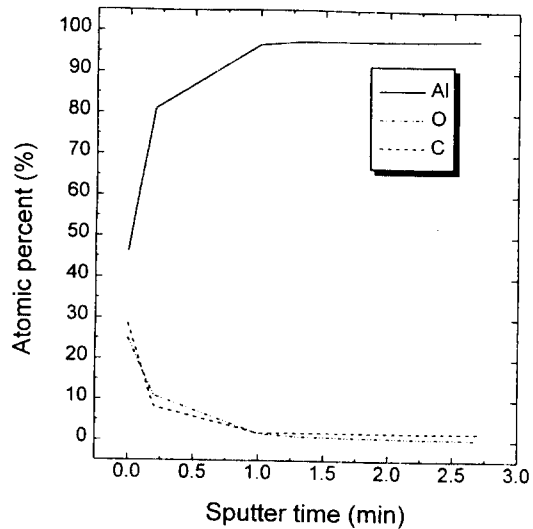
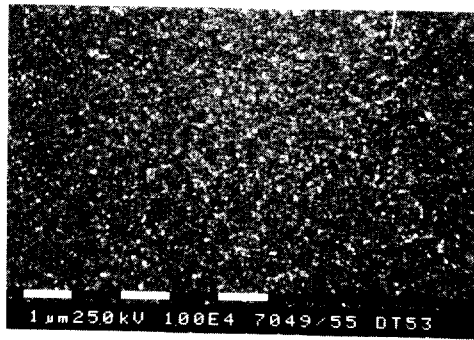
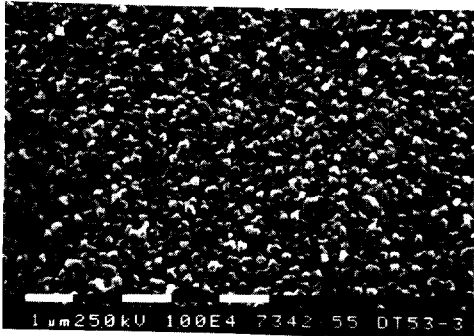


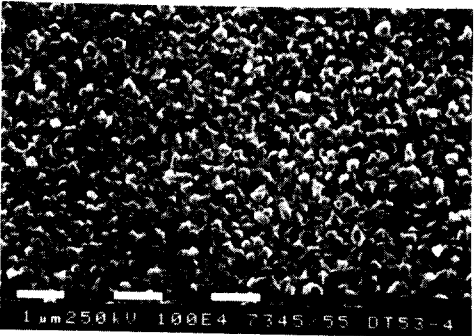
Fig. 7. AES analysis of Al film.



(a) $t = 1 \text{ min}$



(b) $t = 1.5 \text{ min}$



(c) $t = 2 \text{ min}$

Fig. 8. SEM micrographs of Al films with different deposition time at 160°C in 0.1 Torr on TiN substrate.

하기 위하여는 계속적인 연구가 진행되어야 할 것이다.

아르곤의 유량이 5sccm이고 온도가 200°C 일 때 TiN 기판위에 증착된 알루미늄 박막의 주사전자 현미경 사진을 Fig. 6(a)에 나타내었는데 증착된 알루미늄 박막은 우유빛의 색깔을 나타내었고 표면 미세구조가 치밀하였다. 중간중간에 약간의 void가 있는 것은 고온 열처리 과정을 거칠 경우 줄어들 것으로 예상된다. Fig. 6(b)는 증착 조건을 달리하여 반응가스를 사용하지 않고 기판온도 120°C,

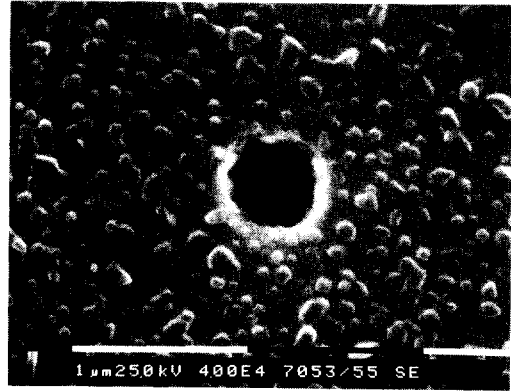


Fig. 9. SEM micrographs of Al film deposited at 160°C in 0.1 Torr on SiO₂ substrate.

증착압력 0.07Torr에서 TiN 기판위에 증착한 알루미늄 박막의 미세조직이다. 결정립이 매우 작고 박막이 치밀하여 void가 보이지 않음을 알 수 있으며 육안으로 보면 거울면처럼 매끄럽고 금속광택이 나는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 6(a)에 보여준 알루미늄 박막의 불순물 함량을 조사하기 위하여 AES 분석을 행한 것을 Fig. 7에 나타내었는데 탄소 함량은 1.8at.%이고 산소 함량은 Auger 검출한계 이하로 나타났다. 표면의 높은 불순물 함량치는 분석시 공기중에 노출되는 것에 의한 것임을 알 수 있다.

Fig. 8은 증착시간에 따라서 박막의 표면 미세구조가 어떻게 변하는지를 보여준다. 반응가스는 사용하지 않고 TiN 기판위에 알루미늄을 증착할 때 초기에는 알루미늄의 핵생성 밀도가 매우 높은 것을 관찰할 수 있는데 증착시간이 증가함에 따라 증착된 알루미늄의 두께도 따라서 증가하는 것과 더불어 표면 미세구조도 거칠어지는 것을 볼 수 있다. 이는 알루미늄 입자의 합체하는 속도가 위쪽 방향으로 성장하는 속도보다 느린 것을 의미한다. Fig. 9는 Fig. 8과 같은 조건에서 SiO₂ 기판위에서 1분간 증착한 알루미늄 박막의 미세조직 사진이다. TiN 기판에서와는 달리 핵생성 밀도가 낮고 island 형태로 성장하는 것을 관찰할 수 있다.

Fig. 10은 Si 기판과 TiN 기판위에 증착된 알루미늄 박막의 XRD pattern을 보여준다. 실험 조건은 기판 온도 200°C이고 반응조 압

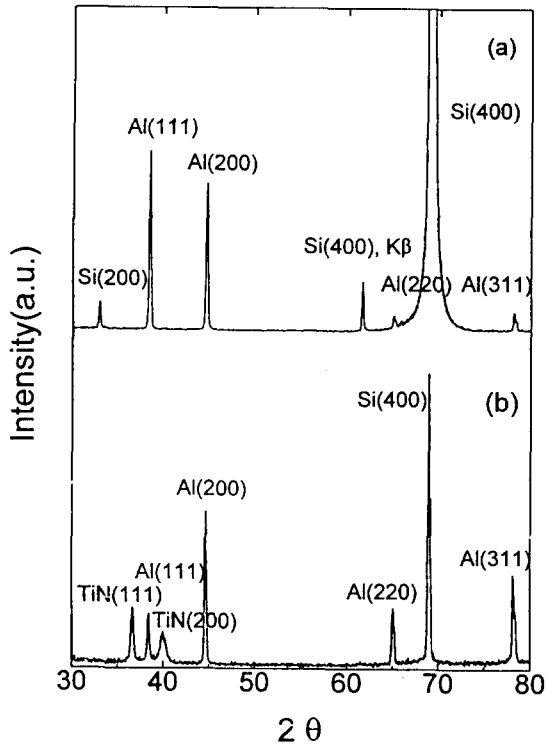


Fig. 10. XRD patterns of Al film formed on (a) Si; (b) TiN/Si using DMEAA.

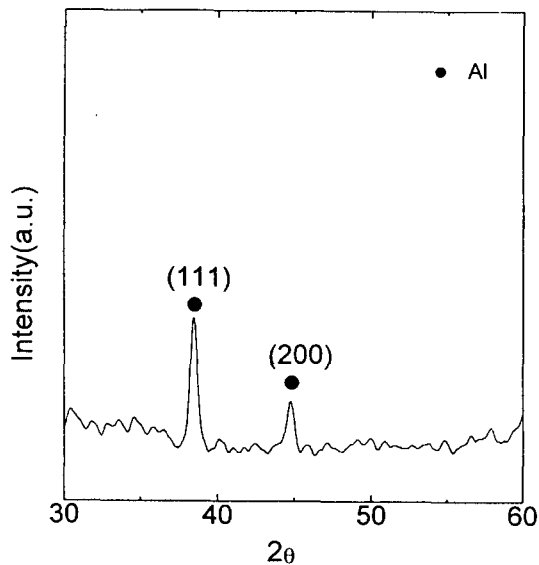


Fig. 11. XRD pattern of Al films deposited at low deposition rate.

력은 1 Torr, 그리고 아르곤의 유량은 5sccm 이었다. 이 조건에서의 TiN 상에는 증착속도

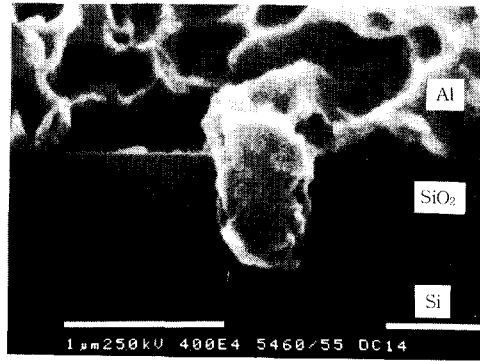


Fig. 12. Al contact filling morphology for diameter 0.45 μm, aspect ratio 1.2.

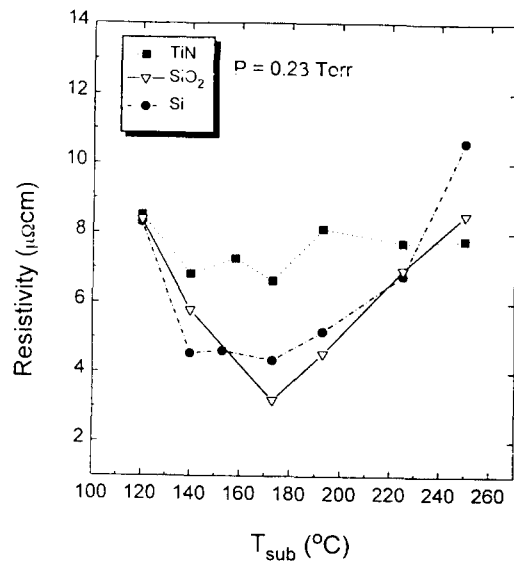


Fig. 13. Resistivity of Al films as a function of substrate temperature.

는 약 500nm/min, Si 상에는 400nm/min으로 상당히 높다. TiN 기판위에 증착된 알루미늄 박막은(200) 방향이 강하고 (111) 방향은 약한 강도를 가졌다. 그러나 기판이 TiN에서 Si로 변하면 (200)에서 (111) 방향으로 변하였다. 증착속도를 100nm/min으로 낮추었을 경우 Si 기판위에 증착된 알루미늄 박막의 XRD pattern을 Fig. 11에 나타내었다. 알루미늄 박막의 방향성은 Si 기판 위에서 증착속도를 낮추면 증착속도가 높을 때 보다 (111) 방향으로 배향되는 것으로 볼 수 있다.

Fig. 12는 지름 0.45μm 중횡비 1.2인 contact hole에 채워진 알루미늄의 SEM 미세조직

사진으로 그림에서 보듯이 contact은 완전히 채워졌다. 그러나 빠른 증착속도로 인하여 박막의 모든 contact이 채워지지는 않았다. 증착속도의 감소가 모든 contact을 완전히 채우는데 필수적이다. SiO₂ 기판위에서의 표면 미세조직은 매우 거칠다. 이는 island성 핵생성에 기인된다. 실제 SiO₂ 상에 증착하지 않으므로 큰 문제는 없을 것으로 보인다. Si contact hole은 증착속도가 빠르고 SiO₂는 증착속도가 낮도록 하는 증착속도를 조절하여 선택성 증착을 할 수 있는 추가 연구가 진행중이다. 현재까지의 연구에서는 Si과 SiO₂는 선택적으로 증착되지 않았고 TiN과 Si, TiN과 SiO₂는 낮은 온도에서 선택성 증착을 할 수 있었으며 이에 대한 연구가 진행중이다.

알루미늄 박막의 비저항값을 0.23 Torr의 압력에서 반응가스를 사용하지 않고 온도를 변화시키면서 증착하였을 때 박막의 저항값을 4탐침법을 통해 구한 값을 Fig. 13에 나타내었다. 증착된 알루미늄의 비저항값을 140~193°C의 범위에서 낮았다. 이 온도 범위 밖에 구간에서는 알루미늄 표면 미세조직을 보면 거칠고 많은 빈 공간을 가지고 있는데 저온 부분에서는 불순물의 함량이 다소 높게 검출되었고 고온부분에서는 불순물의 함량은 비저항값이 낮은 온도구간에서와 비슷한 수치를 나타내었다. 따라서 낮은 온도구간에서는 미세조직과 불순물에 의해서 높은 온도구간에서는 미세조직의 불량에 의해 높은 비저항값을 갖는 것으로 보인다.

4. 결 론

본 연구에서는 알루미늄을 DMEAA를 이용하여 화학 증착법으로 증착시켜 증착온도와 유량, 반응가스 종류에 따른 방향성, 증착속도, 미세구조 변화에 대해 연구하였다. 증착된 알루미늄 박막은 증착속도는 유량과 증착온도에 따라 다르나 매우 높은 값을 얻었다(100~650nm/min). DMEAA의 증착 활성화에너지(E_a)는 TiN 기판위에서는 약 0.1eV이었고 Si 기판위에서는 약 0.23eV, SiO₂ 기판위에서는 약 0.24eV 이었다. 반응가스의 종류에 따른 증착속도의 차이는 반응가스와의 표면반응의 차이에 기인한다고 모델링을 하였으며 이에 대한 확인연구가 진행중이다. 알루미늄 박막

의 결정성은 증착속도가 감소함에 따라 (200)에서 (111) 방향으로 변화되었다. DMEAA로 증착된 알루미늄 박막의 불순물 함량은 매우 낮았으며 비저항값은 3~7μΩcm이었으며 이는 표면 미세조직에 크게 영향을 받는다.

후 기

본 연구의 일부가 교육부 학술진흥재단의 연구비 지원(ISRC-94-E-1103)에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. M. J. Cooke et al., Solid State Technology, Vol. 25, p62 (1982)
2. D. R. Biswas, C. Gosh and R. L. Layman, J. Electrochem. Soc., Vol. 130, p234 (1983)
3. M. L. Green, R. A. Levy, R. G. Nuzzo and E. Coleman, Thin Solid Films, Vol. 114, p367 (1984)
4. R. A. Levy, P. K. Gallogher, R. Contolini and F. Schrey, J. Electrochem. Soc., Vol. 132, p457 (1985)
5. H. W. Piekaar et al., Proc. 6th International IEEE VLSI multilevel interconnection Conf., p122 (1990)
6. S. Wolff et al., Proc. Proc. 8th International IEEE VLSI multilevel interconnection Conf., p307 (1991)
7. C. Sasaoka et al., Appl. Phys. Lett., Vol. 55, p21 (1989)
8. T. Shinzawa et al., Tungsten and Other Advanced Metals for VLSI Applications V, edited by S. Wong and S. Furukawa, p377 (1990)
9. W. L. Gladfilter et al., Chemistry of Materials I, p339 (1989)
10. D. B. Beach et al., J. Vac. Sci. Technol. A7, p3117 (1989)
11. K. Werner and A. P. David, RCA Review, June, p187 (1970)
12. M. G. Simmonds, E. C. Phillips, J. W. Hwang, and W. L. Gladfelter, Chemtronics 5, 155 (1991)
13. K. P. Cheung et al., VMIC conf., June,

- p303 (1990)
14. K. Sugai et al., VMIC conf., June, p463 (1993)
15. K. I. Lee et al., J. Electrochem, Soc., 139 (12), p3578 (1992)
16. B. E. Bent et al., J. Am. Chem. Soc., 111, p1634 (1989)