

DMEAA를 사용해 CVD법으로 증착한 알루미늄 박막의 증착속도에 관한 수소 효과

장태웅 · 이화성 · 백종태* · 안병태

한국과학기술원 재료공학과

*한국전자통신연구소 공정장비연구실

Hydrogen Effect on Deposition Rate of Aluminum Thin Films from Chemical Vapor Deposition Using Dimethylethylamine Alane

Tae Woong Jang, Hwa Sung Rhee, Jong Tae Baek* and Byung Tae Ahn

Korea Advanced Institute of Science and Technology, Department of Materials Science and Engineering,

373-1 Kusong-dong, Yuseong-gu, Taejeon 305-701

*Process and Equipment section, ETRI, 161 Kajong-dong, Yuseong-gu, Taejeon 305-350

(1997년 10월 17일 받음, 1997년 12월 8일 최종수정본 받음.)

초 록 SiO₂ 기판과 TiN 기판에 dimethylethylamine alane (DMEAA)을 반응소스로 하여 알루미늄을 증착시켜 증착전 전처리 가스 종류와 수소 플라즈마 처리에 따른 증착속도의 차이와 미세조직에 대하여 연구하였다. TiN 기판에 증착된 알루미늄의 증착속도는 증착전 수소 가스에 의한 전처리한 경우 아르곤이나 헬륨에 의한 전처리에 비해 빠른 증착속도를 나타내었다. 아르곤 플라즈마 전처리나 플라즈마 전처리 하지 않고 SiO₂ 기판에 알루미늄을 증착하였을 경우에 비해 수소 플라즈마 전처리에 의해 알루미늄 증착시 잠복기 (incubation time)가 감소하였으며 치밀한 미세조직을 얻을 수 있었다.

Abstract The deposition rate and surface morphology of Al films deposited by MOCVD have been studied on the SiO₂ and TiN(60nm/Si) substrates. Al films were deposited with the pyrolysis of dimethylethylamine alane(DMEAA). When Al was deposited on TiN substrate without carrier gas, Al deposition rate increased with H₂ pre-treatment. The H₂ gas enhances the CVD reaction at the substrate surface. When Al was deposited on SiO₂ substrate, H₂ plasma pre-treatment reduced Al incubation time and made a dense Al film compared with Ar plasma pre-treatment or no pre-treatment.

1. 서 론

반도체 소자의 집적화가 급속하게 증가함에 따라 급속 배선 형성 공정에 있어서 금속박막의 계단도포성의 불량과 접촉저항의 증가로 인한 초고집적 반도체의 수율 및 신뢰성이 저하되는 문제점이 발생하였다. 이의 해결 방안의 하나로 CVD법에 의한 금속 박막의 증착에 관해 연구가 많이 진행되었다¹⁻⁶⁾. 알루미늄은 이러한 초고집적 회로에서 알루미늄의 낮은 비저항과 실리콘과의 compatibility 특성에 의해 배선재료로 가장 많이 사용된다. CVD-Al의 precursor로는 주로 aluminum-organic compound가 사용된다. DMEAA는 alane (AlH₃)과 dimethylethylamine [N(CH₃)₂C₂H₅]의 합성분으로서 amine 계열의 precursor로 최근 주목받고 있으며 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 있다⁷⁾. 그러나 아직까지 많은 연구가 진행되지 않은 관계로 증착 메커니즘에 대해 명확하게 구명되지 않은 실정이다. 본 연

구에서는 DMEAA로 증착한 알루미늄 박막의 증착전 전처리 가스 종류와 수소 플라즈마 처리 따른 증착속도의 차이와 미세조직 변화에 대하여 조사하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 그림 1과 같은 load-lock-type의 MOCVD 장비를 사용하여 DMEAA 소스를 사용하여 반응가스 없이 반응조 안으로 주입하였다. DMEAA는 국내 U.P. Chemical사의 것을 사용하였고 순도는 99.9999%이었다. 실험에 사용된 기판은 sputtered TiN wafer와 thermally grown SiO₂ wafer이었다. 증착전 반응조의 압력은 확산펌프를 사용하여 2×10⁻⁶torr 이하로 유지하였다. 증착전 전처리 가스의 종류에 따른 증착양상의 변화를 알아보기 위한 실험으로는 다음과 같은 방법을 사용하였다. Ar, He, H₂ 가스를 반응조로 유입시켜 TiN 기판을 먼저 전처리한 다음 rotary pump를 이용하여 진공을 뽑은 후 DMEAA 소스만을 사용하여 알루미늄을 증착하였고, DMEAA 소스를 먼저 반응조로 유입후 알루미늄을 증착한 다음 Ar, He, H₂ 가스를 반응조로 유입시키면서 DMEAA 소스도 동시에 흘

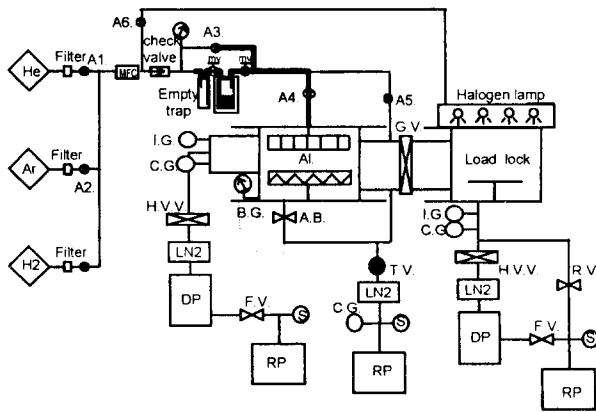


Fig. 1 Schematic diagram of Al-CVD reactor.

려주는 방법도 아울러 행하였다. 또한 플라즈마 처리에 따른 증착양상의 변화를 보기 위하여 행한 실험은 SiO₂ 기판에서 행하였다. 플라즈마는 수소 플라즈마와 아르곤 플라즈마 및 플라즈마 처리하지 않은 SiO₂ 기판을 사용하였다. 플라즈마는 50W의 power를 인가하였다. 플라즈마 처리가 끝난 시편은 반응조로 유입후 진공을 뽑은 후 DMEAA 소스만을 흘려주어서 알루미늄을 증착하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 증착 전 전처리 가스의 종류에 따른 TiN 기판 위에 증착되는 Al의 증착속도의 차이를 보여주고 있다. 아르곤과 헬륨으로 전처리한 경우는 1분 동안에 증착된 알루미늄의 두께가 비슷하였으나 수소로 전처리 한 후 알루미늄을 증착한 경우 이보다 두꺼운 박막을 얻었다. 고온에서 증착한 경우는 전처리 가스의 종류에 관계없이 일정한 두께를 나타내었다. 그림 3에는 전처리 가스처리후 155°C에서 증착한 알루미늄 박막의 미세조직의 변화를 보여주고 있다. 아르곤과 헬륨으로 전처리한 알루미늄 박막의 표면 미세조직은 비슷하였으나 수소로 전처리한 것과는 차이가 있었다. 알루미늄의 핵생성은 전처리에 관계없이 조밀하였으나 수

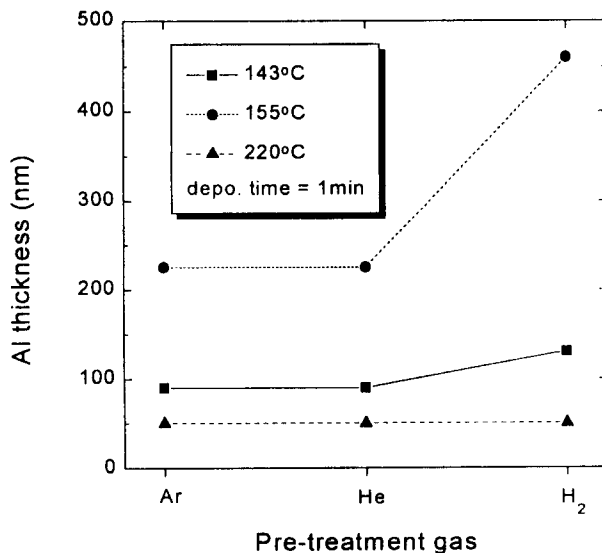


Fig. 2 The thickness of Al films deposited with different pre-treatment gases.

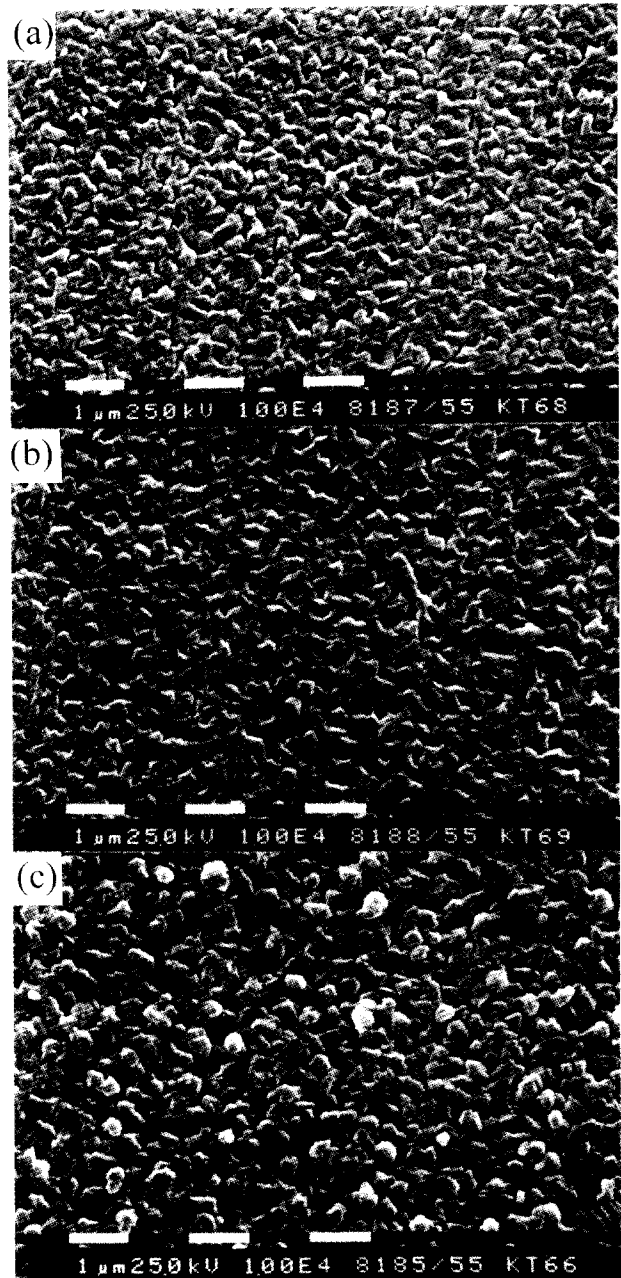


Fig. 3 SEM micrographs of Al films with pre-treatment gases : (a) Ar, (b) He, (c) H₂ gas at 155°C on TiN substrate.

소로 전처리한 경우의 표면이 보다 거칠고 입자가 컸다. 이는 증착 두께가 수소 전처리한 경우가 아르곤이나 헬륨으로 전처리한 경우 보다 두꺼웠기 때문이다⁹⁾.

증착전 전처리 가스에 의한 효과 실험에 앞서 우리는 수소와 아르곤 운반 기체를 사용하여 알루미늄을 증착시키는 실험을 통해 수소를 운반 기체로 사용할 경우 증착속도의 증가를 보여주는 결과를 얻었다⁸⁾. 하지만 증착속도 변화에 대한 운반 기체의 영향은 gas phase reaction에 미치는 영향, thermal diffusion에 의한 증착률 감소 효과, 운반 기체에 따라 운반되는 증착원의 양의 변화 등과 같이 여러 가지 관점에서 해석될 수 있다^{9,10)}. 전처리 가스 변화를 주어 실험한 결과에서는 이러한 문제점을 배제할 수 있으므로 다음과 같은 해석을 내릴 수 있다. TiN 기판위에 증착되는

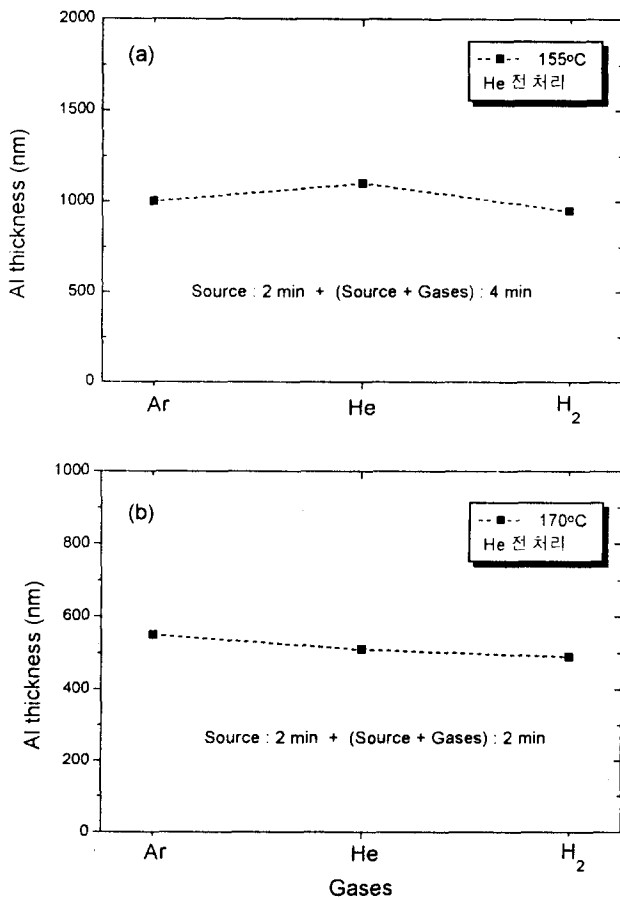


Fig. 4 Al thickness change with injection gases (Ar/He/H₂) during deposition.

알루미늄 박막의 증착속도는 헬륨이나 아르곤을 전처리한 것에 비해 수소로 전처리한 경우 증착속도의 증가를 보여준다. 이는 수소 전처리로 기판 표면에 흡착된 수소에 의해 DMEAA의 흡착을 증가시키는 것으로 보인다.

즉, 전처리에 의해 기판 표면에 흡착된 수소는 DMEAA에 존재하는 알루미늄에 결합된 수소와 반응하여 H₂ 형태로 방출되는 것으로 사료된다. 고온에서 증착하는 이와는 달리 기상분해반응에 의해 알루미늄이 증착되어 기판표면의 영향은 상대적으로 줄어들어서 증착속도에 차이가 나지 않는 것으로 사료된다.

TiN 기판에 수소의 표면 흡착을 없애고 증착중 유입가스의 종류에 따라 증착속도의 차이가 있는가를 알아보았다. DMEAA 소스를 기판 표면에 먼저 증착 시킨후 수소/헬륨/아르곤 가스를 각각 유입하면서 알루미늄을 증착 하였을 경우는 유입가스의 종류에 관계없이 일정한 증착속도를 가짐을 확인할 수 있었다(그림 4). 이는 앞서 언급한 증착속도에서 수소 가스의 전처리에 의해 표면 흡착된 수소에 의한 증착속도의 증가는 증착속도의 증가와 관계가 있으며 증착중 분위기와는 무관함을 나타낸다.

그림 5에는 SiO₂ 기판을 플라즈마 처리하지 않고 알루미늄을 증착한 경우와 수소 및 아르곤 플라즈마 처리 후 알루미늄을 증착하였을 때 나타나는 증착두께와 시간과의 관계를 보여주고 있다. 수소 플라즈마 처리한 경우와 아르곤 플라즈마 처리한 경우 및 플라즈마 처리하지 않은 SiO₂ 기판

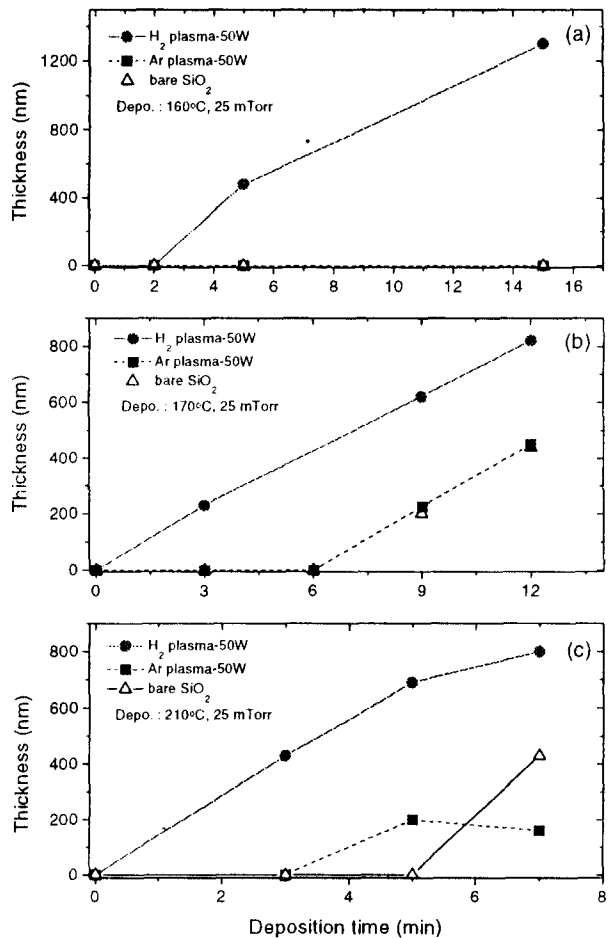


Fig. 5 The relation of Al thickness and deposition time as a function of plasma treatment and substrate temperature: (a) 160°C, (b) 170°C, (c) 210°C.

의 경우에 있어서의 각 온도에서의 증착에 필요한 잠복기 (incubation time)의 변화를 관찰할 수 있었다. 수소 플라즈마 처리한 SiO₂ 기판 위에 알루미늄을 증착하였을 때 160°C에서는 약 2분의 잠복기가 관찰되었고 170°C 이상의 온도에서는 잠복기가 없어졌다. 아르곤 플라즈마 처리한 경우와 플라즈마 전처리하지 않았을 때는 160°C에서는 약 15분 동안 증착하여도 알루미늄이 증착되지 않았고 170°C에서 증착한 경우에도 약 6분의 잠복기가 존재하였다. 170°C의 온도에서 12분 동안 증착된 알루미늄 박막의 미세조직 사진을 그림 6에 나타내었다. 아르곤 플라즈마 처리한 경우와 플라즈마 처리하지 않은 경우의 알루미늄 박막의 미세조직은 매우 비슷하며 알루미늄 입자들이 연결되어 있지 못하고 떨어져 있어서 박막에 완전히 도포되어 있지 않으나 두께가 약 4000 Å으로 측정된 것은 α-step에 의한 측정상의 결함에 의한 것이다. 또한 증착된 알루미늄은 adhesion이 좋지 않았다. 스카치 테이프에 의한 알루미늄 제거시 대부분이 쉽게 제거되는 것을 관찰하였다. 수소 플라즈마 처리한 경우는 이와 달리 SiO₂ 기판을 완전히 채우며 알루미늄 입자들이 연결되어 있으며 테이프에 의한 제거 방법으로는 벗겨지지 않았다. 이러한 수소 플라즈마 처리에 의한 증착 양상의 차이를 그림 7에서와 같은 모델을 통해 설명하고자 한다. 수소 플라즈마에 의해 SiO₂ 표면에 dangling

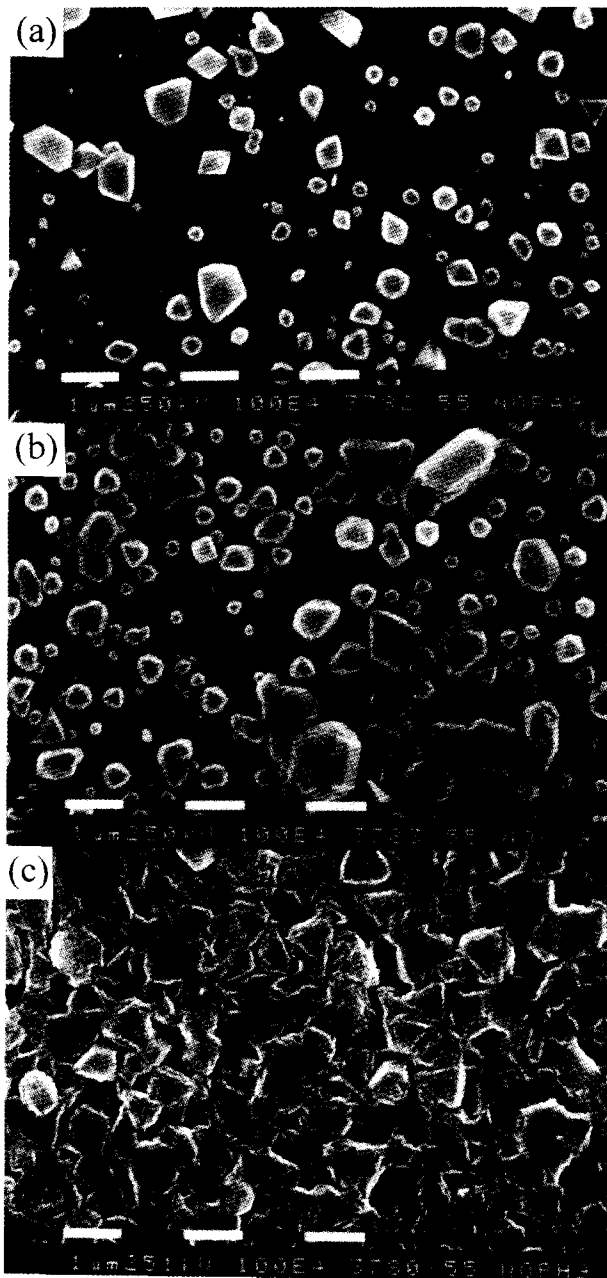


Fig. 6 SEM micrographs of Al films with plasma treatments at 170°C in 25 mTorr on SiO₂ substrate : (a) Ar plasma treatment, (b) No treatment, (c) H₂ plasma treatment.

bond 외에도 OH 기가 많이 생성되어 이러한 OH 기의 생성으로 인해 DMEA A와의 반응성이 향상된 것에 의해 잠복기가 없어진 것으로 사료된다.

4. 결 론

TiN 기판에 알루미늄을 증착할 때 증착 전 수소 가스를 흘려준 후 알루미늄을 증착하면 아르곤이나 헬륨 가스를 흘려준 경우보다 빠른 증착속도를 나타내었다. 이는 수소가스에 의해 기판표면에서 CVD 반응을 촉진시키는 것으로 사료된다. 또한 SiO₂ 기판에 알루미늄을 증착할 때 증착전 수소 플라즈마로 전처리한 경우 아르곤 플라즈마로 전처리하거나 전처리 하지 않았을 때와 비교하면 잠복시간이 짧아졌다. 이는 수소 플라즈마에 의해 SiO₂ 표면에 OH 기의 생성

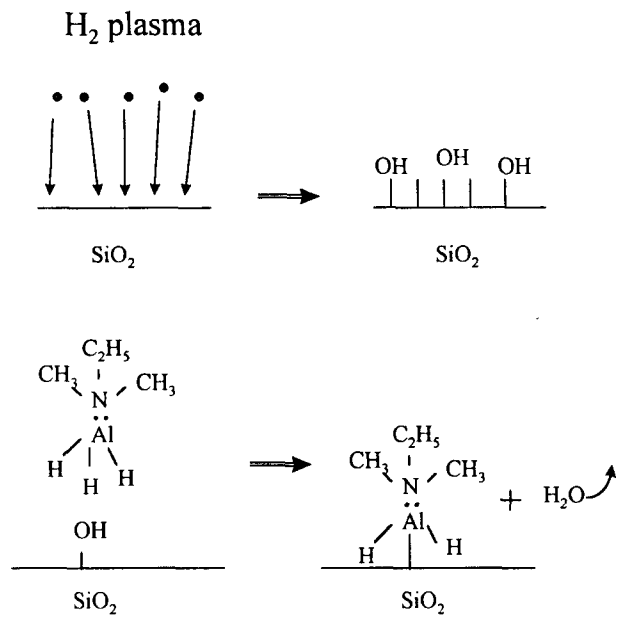


Fig. 7 Adsorption model with H₂ plasma treatment.

으로 인한 흡착 반응성의 향상에 의한 것으로 보인다.

감사의 글

본 연구는 교육부 학술진흥재단의 연구비 지원 (ISRC-95-E-1103) 에 의해 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. M. J. Cooke, R. A. Heinecke, R. C. Stern, and J. W. C. Maes, 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. Gallagher, R. Contolini, and F. Schrey, J. Electrochem. Soc., Vol. 132, p457 (1985)
5. H. W. Piekaar, L. F. Tz. Kwakman, and E. H. A. Granneman, Proc. 6th Intl. IEEE VLSI multilevel interconnection Conf., p122 (1989)
6. S. Wolff, J. Chang, J. Estabil, S. Luce, and E. Granneman, Proc. 8th Intl. IEEE VLSI multilevel interconnection Conf., p307 (1991)
7. M. G. Simmonds, E. C. Phillips, J. W. Hwang, and W. L. Gladfelter, Chemtronics 5, p155 (1991)
8. T. W. Jang, W. Moon, J. T. Baek, and B. T. Ahn, Korean Journal of Materials Research, Vol. 6, No. 3, p333 (1996)
9. D. R. Gaskell, An Introduction to Transport Phenomena in Materials Engineering, Macmillan Publishing Company, New York (1990)
10. W. L. Holstein, J. Electrochem. Soc. : Solid-State Science and Technology, July, p1788 (1988)