

# Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> (Dicobalt Octacarbonyl) 전구체를 이용한 MOCVD Co 박막의 균일한 증착 특성 및 높은 순도에 관한 연구

이정길 · 이재갑<sup>†</sup>

국립대학교 신소재공학부

## Highly Conformal Deposition of Pure Co Films by MOCVD Using Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> as a Precursor

Jeonggil Lee and Jaegab Lee<sup>†</sup>

School of Advanced Materials Engineering, Kookmin University 861-1, Jeongneung-dong,  
Seongbuk-gu, Seoul, 136-702, Korea

(2005년 12월 2일 접수, 2006년 1월 31일 최종수정본 접수)

**Abstract** We have investigated the effect of the experimental variables such as temperature and pressure on conformality of Co films deposited over high aspect ratio trenches using Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> as a precursor. The results show that the conformality of Co films is a strong function of temperature and process pressure. Lowering the pressure and temperature significantly improves the conformality. As the pressure decreases from 0.6 Torr to 0.2 Torr at 50°C, the bottom coverage of Co films over 0.2 μm width trenches with an aspect ratio of 13 to 1 significantly increases to 85%. However, further increasing the temperature from 50 to 60°C at the pressure of 0.2 Torr degrades the bottom coverage to 14%. In contrast, the extremely low pressure of 0.03 Torr allows the excellent conformal deposition of Co films up to 70°C. This can be attributed to the suppression of homogeneous reaction in the gas phase, which can create the intermediate products with high sticking coefficient. In addition, the Co films deposited at 50°C show the low resistivity with negligible contamination. As a result, the newly developed Co process using MOCVD can be implemented into the next generation devices with complex shapes.

**Key words** MOCVD Co, Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>, Conformality, Pure Co.

### 1. 서 론

MOS Device에서 신뢰성을 확보하고 우수한 소자 특성을 나타내기 위해 금속과 실리콘 사이에 존재하는 접합층의 역할이 매우 중요하다. 이러한 구조에서 티타늄은 실리콘 표면의 자연산화막을 제거 할 뿐만 아니라 실리콘과 반응하여 쉽게 Silicide를 형성시키으로써 금속과 실리콘간의 접촉저항을 낮춰주기 때문에 우수한 접합층으로 사용되고 있다.<sup>1)</sup> 그러나, 소자의 초고집적화가 진행됨에 따라서 선폭이 0.1 μm 이하의 구조에서 티타늄을 사용할 경우 접촉저항이 높아지는 경향이 있으며, 특히 PMOS device의 경우에서 p<sup>+</sup>층에 도핑된 보론과 티타늄의 높은 반응성으로 인하여 Ti-boride가 형성되어 도핑된 층의 보론이 소모되기 때문에 소자의 특성이 불량해지는 원인을 제공하고 있다. 코발트는 티타늄에 비해 보론과의 반응성이 작고,<sup>2)</sup> Silicide 형성도 용이하기 때문에 p<sup>+</sup>층

의 접합층으로 티타늄 대신에 코발트를 적용 할 경우 접촉저항을 더욱 낮출 수 있다.<sup>3,5)</sup> 따라서 순도 높은 코발트 박막은 기하학적인 구조에 균일하게 증착하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>2,6)</sup> 최근 발표된 연구 성과에 따르면 CCTBA(Dicobalt Hexacarbonyl t-Butylacetylene) 전구체와 수소가스를 첨가하여 증착한 코발트 박막은 매우 우수한 도포성을 보여주었다. 그러나 120~230°C의 온도 구간에서 증착된 코발트 박막은 금속과 탄소간의 강한 결합으로 인하여 박막 내부에 다량의 탄소와 산소를 포함하고 있으며 45 μΩ-cm의 높은 미지항을 갖는다.<sup>7)</sup> Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>(Dicobalt Octacarbonyl) 전구체는 탄소 계열을 포함한 코발트 전구체로 금속 물질은 중심으로 0개의 화학 구조를 지니고, 저온(51°C~)에서도 쉽게 분해되며 추가적인 환원 물질이 없이 높은 순도의 코발트 박막과 낮은 미지항(6 μΩ-cm)을 보이고 있다.<sup>8-10)</sup> Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> 전구체로 증착한 코발트 박막은 복잡한 구조의 contact, via hole에서 도포성이 매우 낮은 분해전이 있고, 0.1 μm 이하의 선폭을 갖는 트렌치 구조에서 도포성에 관련된 인

<sup>†</sup>E-Mail : lgab@kookmin.ac.kr

구결과는 보고 된 적이 없다.

본 연구에서는 Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> 전구체를 사용하여 저온 증착 특성을 확인 하고, 균일한 증착 특성을 갖는 공정 조건을 제시하고자 종횡비가 매우 큰 트렌치 구조에 대한 단차피복성(Step-Coverage)을 조사 하였다. 또한 코발트 박막의 증착 및 도포성에 미치는 증착 온도와 공정압력의 영향을 조사하여 증착 기구를 설명하고, 실험 변수들이 도포성에 미치는 영향을 이해하고자 한다.

### 2. 실험 방법

Si 웨이퍼에 SiO<sub>2</sub>를 성장시키고, 선폭이 0.2 μm, 깊이가 2.6 μm인 트렌치 패턴을 형성시킨 기판에 MOCVD(Metal Organic Chemical Vapor Deposition)방식으로 코발트 박막을 증착시켰다. 코발트 박막의 증착원으로 Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> 전구체를 사용하였으며 증착 공정이 진행되는 동안 비블러를 35°C로 일정하게 유지시켰다. 공정 조건에 따른 도포성의 변화를 관찰하기 위해 공정 압력을 0.03~0.6 Torr로 변화시켰으며 할로겐 램프를 사용하여 기판온도를 50-200°C까지 변화 시켰다. 실험에서 사용된 MOCVD 장비는 cold wall reactor로 구성 되었으며 632.8 nm 파장의 헬륨-네온 레이저 빔을 사용하여 반사도를 측정 함으로써 기판 표면의 변화를 실시간 확인하였다. 또한 챔버내부로 전구체를 유입시키기 위해 고순도(99.9999%) 아르곤 운반 기체를 사용하였으며 유입도중 기체가 응축되는 현상을 방지 하기 위해서 운반 가스 라인을 40°C로 유지 시켰다.

코발트 박막의 면저항은 4-Point Probe를 사용하여 측정 하였고, 두께는 Surface-Profilometer를 사용하였다. 불순물의 분포를 관찰하기 위해 AES(Auger Electron Spectroscopy)분석을 실시 하였고, XRD(X-Ray Diffractometer)를 이용하여 박막의 결정성을 조사하였으며, AFM(Atomic Force Microscopy)을 사용하여 박막의 표면 거칠기를 관찰하였다. 공정 조건에 따른 코발트 박막의 도포성은 FESEM(Field Emission Scanning Electron Spectroscopy)을 사용하여 트렌치 패턴의 단면을 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 증착 온도와 공정 압력에 따른 코발트 박막의 증착율을 보여준다. 공정 압력이 증가함에 따라 코발트 박막의 증착율이 높아지는 경향이 있으며, 증착 온도가 50°C에서 90°C까지 증가함에 따라 코발트 박막의 증착율은 급격히 증가한다. 이와 같은 차이는 기상 반응에 기인하는 것으로 보이며 기상 반응에는 온도와 함께 압력도 큰 영향을 미치는 것으로 판단된다. 특히, 공정 압

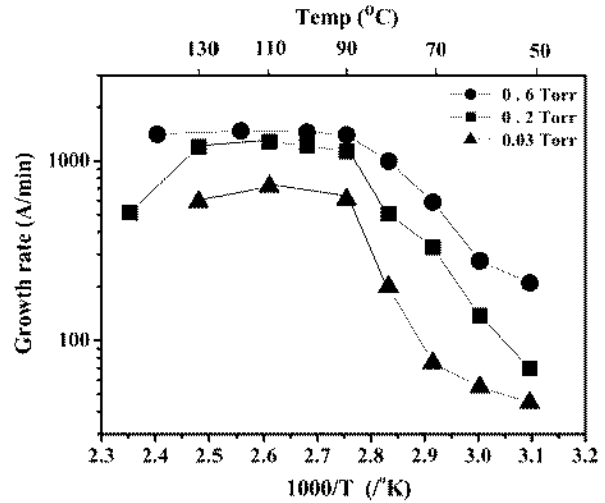
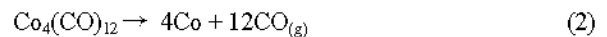
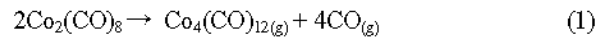


Fig. 1. Arrhenius plot for MOCVD Co films.

력이 0.03 Torr일 때 50°C와 90°C 사이의 온도 구간에서 서로 다른 두가지 거동이 관찰되는데, 50°C와 70°C 사이의 온도 구간에서 증착율이 비교적 완만하게 증가하고(활성화 에너지, E<sub>a</sub>=0.243 eV), 70°C에서 90°C까지 증가함에 따라 증착율은 급격히 증가한다(E<sub>a</sub>=1.122 eV). 50°C와 70°C 사이의 온도 구간에서는 아래의 반응식과 같이 전구체가 표면에 흡착하고, 열분해 되면서 코발트 박막이 형성되는 것으로 예상된다.<sup>11)</sup>



그리고, 증착 온도가 70°C 이상 증가하게 되면 기상 반응에 의해서 증착이 용이한 중간상(예: Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> → 2Co(CO)<sub>4</sub>)이 생성 되고, 불안정한 중간 반응물은 표면으로 비교적 빠르게 흡착되면서 증착율을 크게하는 것으로 예상된다.<sup>12)</sup> 공정 압력을 0.2~0.6 Torr로 증가시키면 증착율이 점차 증가하는 경향이 관찰된다. 이러한 원인은 0.03 Torr의 실험에서 언급한 것과 같이 기상반응에 의한 결과이며, 반응 챔버 내부의 압력이 증가함에 따라 아르곤 가스 및 전구체의 충돌이 더 빈번해지기 때문이다. 즉, 기상 반응은 온도가 낮아지거나 압력이 줄어들수록 현저하게 감소하는 것으로 예상되며 결과적으로 증착 특성에 큰 영향을 미치는 것으로 이해된다.

90~130°C 구간에서 증착율은 거의 일정하게 유지되고, 130 이상의 증착 온도에서 증착율은 감소하는데, 이것은 기상반응 후 생성되는 중간생성물들이 반응에 기여하지 못하고 배출되기 때문이다.<sup>8)</sup>

Fig. 2는 선폭이 0.2 μm이고, 깊이가 2.6 μm로 종횡비가 13/1인 트렌치 웨이퍼에 증착 된 코발트 박막이다. 트

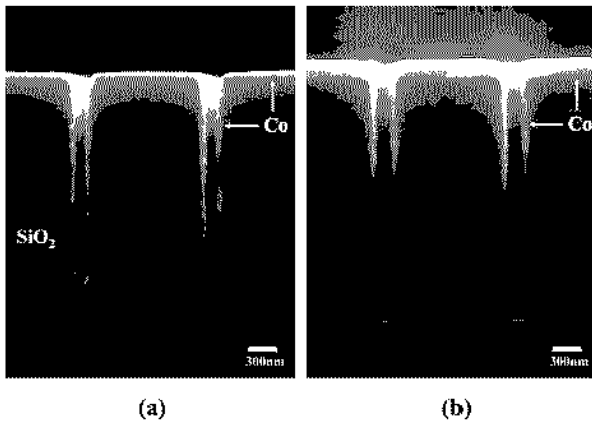


Fig. 2. Cross-sectional scanning electron microscopy (SEM) images of the trenches with an aspect ratio of about 13:1 in which Co films were deposited using Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> at 0.2 Torr, (a) at 50°C and (b) 60°C, respectively.

렌치 구조에 균일하게 증착된 코발트 박막은 증착 온도에 민감한 영향을 받는다. 공정 압력 0.2 Torr이고, 증착 온도가 50일 때, 85% 이상의 매우 우수한 바닥 도포성 (Bottom-coverage)를 보이며, 증착 온도가 60°C 이상에서는 14% 이하로 도포성은 현저히 떨어진다. 이와 같이 증착 온도가 증가함에 따라 코발트 박막의 도포성이 감소하는 원인은 트렌치 내부로 접근하여 흡착되는 양이 표면에서 흡착되는 양보다 작기 때문이다. 즉, 증착 온도가 증가함에 따라 기상반응이 유도되며 이때 발생하는 중간상이 표면에서 우선적으로 흡착되기 때문이다. 따라서 표면에서 흡착되는 정도를 낮추기 위해서는 기상반응에 의한 중간상의 생성을 최대한 억제해야 한다.

Fig. 3은 공정 압력을 최대한 낮추기 위해서 운반 기체 없이 전구체만을 주입시킨 결과이다. 이때 기상압력은 0.03 Torr이며 공정압력이 0.2 Torr에서 증착된 코발트 박막과 비교해볼 때, 코발트 박막의 도포성은 더욱 개선되어 50°C에서 99%의 bottom-coverage를 보여준다. 이러한 도포성은 60°C에서도 95%의 우수한 도포성을 보여주며 70°C와 80°C에서 각각 53%, 2%로 점차 낮아진다. 이러한 결과는 증착을 거동에서 언급하였듯이 전구

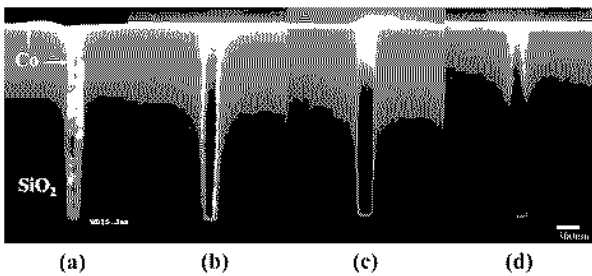


Fig. 3. Cross-sectional SEM images of the Co films deposited at a reduced pressure of 0.03 Torr and temperatures of (a) 50°C, (b) 60°C, (c) 70°C, and (d) 80°C, respectively.

체가 기체 충돌에 의한 기상 반응을 일으켜 불안정한 중간 반응물을 생성시키면서 표면에서 빠른 흡착이 유도되고 있는 것으로 예측 된다.

Fig. 4는 증착 온도에 따른 코발트 박막의 비저항 변화를 보여준다. 50~90°C 온도구간에서 증착된 코발트 박막은 10~15 μΩ-cm의 값을 나타낸다. 또한 박막 내부의 불순물 분포를 확인하기 위한 AES 분석 결과는 Fig. 5에 제시하였다. Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> 전구체로 증착된 코발트 박막은 내부에 0.97 at%의 Carbon만을 함유하는 높은 순도를 나타낸다. 또한 박막 표면에서 관찰되는 산소와 탄소는 각각 37 at%, 15 at%이며, 이러한 표면의 불순물은 박막내부의 조성과 비교해볼 때 증착과정에서 생성된 것이 아니라 표면 오염으로 생성된 것으로 예상된다.

열처리에 따른 코발트 박막의 비저항 변화를 관찰하기 위해 Si 기판에 100 nm로 균일하게 SiO<sub>2</sub>를 증착시킨 후

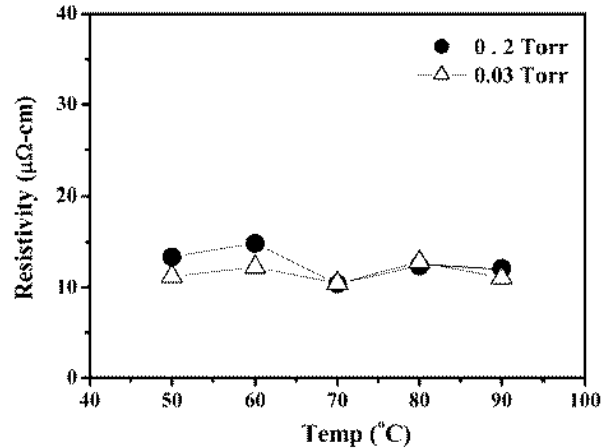


Fig. 4. Variation in the resistivity of MOCVD Co films with temperature and pressure.

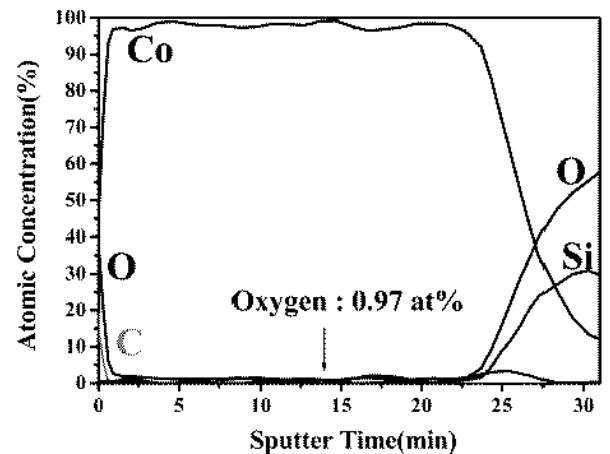


Fig. 5. AES depth profile of MOCVD Co film deposited at 50°C and 0.03 Torr.

100 nm 두께로 코발트 박막을 증착하였다. 이때 증착 조건은 공정압력은 0.03 Torr이고, 증착 온도는 50°C이며 약 14 μΩ-cm의 비저항을 갖는다. 시편은 100-700°C 구간에서 진공 열처리를 실시하였다.

Fig. 6은 열처리 온도에 따른 코발트 박막의 비저항을 보여준다. 300°C로 열처리를 한 결과, 코발트 박막은 입자 성장에 따라 비저항은 8 μΩ-cm로 낮아진다. 이러한 비저항의 감소는 600°C 열처리까지 지속적으로 감소하여 약 6 μΩ-cm까지 낮아진다.(bulk: 5.7 μΩ-cm)

Fig. 7은 열처리에 따른 코발트 박막의 결정 상태를 XRD 분석한 결과이다. 증착 초기에 코발트 박막은 α-Co(hexagonal closed-packed)구조이며 400°C로 열처리가 됨에 따라 비저항은 7.8 μΩ-cm로 감소한다. 또한 결정 상태가 더욱 뚜렷하게 나타나는데, 이것은 입자 성장에 따른 비저항의 감소와 잘 부합되는 결과이다. 그리고 열

처리 온도를 500°C까지 증가시키면 α-Co구조는 β-Co(face-centered cubic)구조로 변화하며 이때 비저항은 7.6 μΩ-cm으로 β-Co가 형성됨으로 인한 박막의 전기적 특성은 큰 변화가 없는 것으로 보인다. 열처리 온도를 600°C로 증가시키면 박막의 비저항은 7.0 μΩ-cm로 낮아진다. 이것은 표면 에너지를 최소화하기 위해 안정한 β-Co(111)방향으로 결정립이 성장하기 때문이며 박막의 비저항은 이러한 기여로 인하여 감소하는 것이다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 코발트 박막의 도포성에 미치는 증착 온도와 공정압력의 영향을 알아보기 위해 다양한 증착 조건에서 증착율과 도포성, 박막의 비저항과 막질을 조사하였다.

공정압력이 0.2 Torr, 증착온도가 50°C일 때 85%의 우수한 도포성이 관찰되었으며, 공정압력이 0.03 Torr일 때, 70°C까지 균일한 증착 특성이 확인되었다. 이는 기상반응에 의한 중간생성물이 기판표면에서 빠르게 흡착되기 때문이며, 기상반응은 기판의 온도와 압력이 증가함에 따라 더욱 활발히 진행되는 것으로 판단된다.

그리고, 우수한 도포성을 갖는 공정 조건 하에서 얻어진 코발트 박막은 내부에 0.97 at%의 Oxygen만을 함유하는 높은 순도를 나타내며 10-15 μΩ-cm의 낮은 비저항을 갖는다.

따라서 저온 공정으로 고순도의 코발트 박막을 중형비가 큰 contact에 균일한 두께로 증착함으로써 CMOS device에 안정한 contact 구조를 형성시킬 수 있다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부/한국과학재단 우수연구센터육성 사업에(R11-2005-048-00000-0) 지원으로 수행되었으며 지원에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. S. Wolf, in Silicon Processing for the VLSI Era, 2, 127, Lattice Press, California (1986).
2. S. B. Kang, H. S. Kim, K. J. Moon, W. H. Sohn, G. H. Choi, S. H. Kim and N. J. Bae, Tech. Dig. Int. Electron Devices Meet., 20, 501 (2003).
3. D. K. Sohn, J. S. Park, B. H. Lee, J. U. Bae, K. S. Oh, S. K. Lee, J. S. Byun and J. J. Kim, Tech. Dig. Int. Electron Devices Meet., 137, 1005 (1998).
4. K. Ishida, Y. miura, K. Hirose, S. Harada and T. Narusawa, Appl. Phys. Lett., 82, 12 (2003).
5. T. I. Selinder, D. J. Miller and K. E. Gray, Appl. Phys. Lett., 67, 11 (1995).
6. M. E. Gross, K. S. Kranz, D. Brasen and H. Luftman, J.

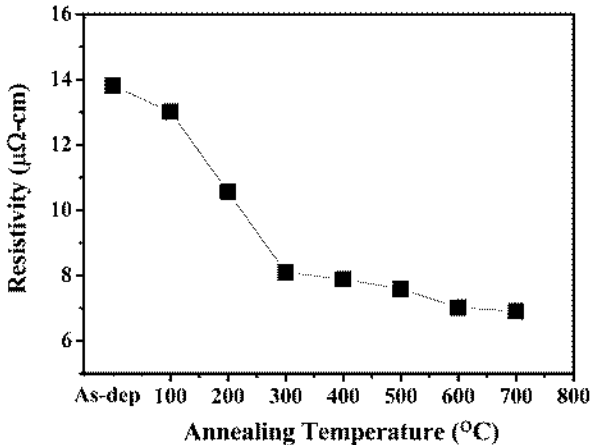


Fig. 6. Variation in the resistivity of the Co thin films as a function of the annealing temperature.

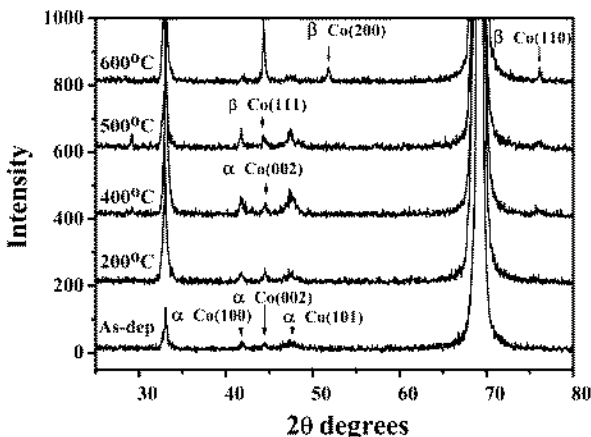


Fig. 7. XRD patterns of the annealed Co films at various temperatures.

- Vac. Sci. Technol. B, **6**, 1548 (1988).
7. B. Y. Lim, A. Rahtu and R. G. Gordon, *Nature Materials*, **2**, 749 (2003).
  8. G. J. M. Dormans, G. J. B. M Meekes and E. G. J. Staring, *J. Cryst. Growth*, **114**, 364 (1991).
  9. H. S. Rhee and B. T. Ahn, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 2720 (1999).
  10. Y. K. Ko, D. S. Park, B. S. Seo, H. J. Yang, H. J. Shin, J. Y. Kim, J. H. Lee, W. H. Lee, P. J. Reucroft and J. G. Lee, *Mater.Chem. Phys.*, **80**, 560 (2003).
  11. D. Miksa and T. B. Brill, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 5151 (2002).
  12. *Synthesis, Functionalization and Surface Treatment of Nano-Particles*, M. I. Baraton, Editor, p. 107, American Scientific Publishers, France (2003).