

論文94-31A-12-5

## 고집적회로 금속선 형성을 위한 화학증착 알루미늄의 선택적 증착

## (Selective chemical vapor deposition of aluminum for the metallization of high level IC)

李京一\*, 金映成\*, 朱承基\*

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

## 要約

냉벽 저압 화학증착기에서 삼이소부틸알루미늄의 열분해를 이용하여 고집적회로의 금속선 형성을 위한 알루미늄을 증착하였다. 실리콘/실리콘 산화물 기판에 알루미늄을 선택적으로 증착하였으며 서브마이크론 실리콘 접촉창에서의 접촉저항에 대하여 조사하였다. 기판 온도가 낮을 때 탄소 불순물이 없는 순수 화학 증착 알루미늄 박막을 얻을 수 있었으며 실리콘/실리콘 산화물 기판에서 실리콘 위에만 알루미늄을 선택적으로 증착할 수 있었다. 접촉창의 크기가 0.5  $\mu\text{m}$ 인 화학증착 알루미늄/n<sup>+</sup> 실리콘 접촉창에서의 접촉저항은 20~40 $\Omega$ /개로서 기존의 스퍼터링법에 의한 경우에 비해 30~50%의 낮은 값을 가졌다.

## Abstract

Aluminum films were deposited by the pyrolysis of triisobutylaluminum(TIBA) in a cold wall LPCVD system for the metallization of high level IC. The selectivity on Si/SiO<sub>2</sub> substrate and the contact resistance on submicron contacts were investigated. The carbon free aluminum film could be obtained when the aluminum film was deposited at low substrate temperature. Contact resistances of CVD Al/n<sup>+</sup> Si contacts whose contact size was 0.5  $\mu\text{m}$  were as low as 20~40 $\Omega$ /ea, which is 30~50% of contact resistance obtained by sputtering technique.

## 1. 서론

집적회로 공정에서 알루미늄과 이의 합금은 지금까지 가장 널리 사용되고 있으며 주로 스퍼터링법에 의해 박막을 형성해 왔다. 그러나 초고집적소자(ULSI : ultra large scale integration) 시대로 접어들면

서 신뢰성 있는 금속선 형성이 보다 중요한 문제로 등장하게 되었으며 새로운 금속선 형성 공정 기술에 대한 요구가 증대되고 있다.<sup>1,2</sup> 다층 구조 형성에 치명적인 계단도포성(step coverage)과 선택적 박막 증착 문제는 기존 기술인 스퍼터링법에서 가장 전형적이면서도 심각한 것들이다. 지금까지의 집적도 소자에서는 이러한 문제들이 크게 대두되지 않았으나 초고집적소자의 경우엔 접촉창에서의 큰 종횡비(aspect ratio)와 패턴의 초기세정 때문에 기존의 직시형(line-of-sight) 증착법으로 금속선을 형성하는

\*正會員, 서울大學校 金屬工學科

(Dept. of Met. Eng., Seoul Nat'l Univ.)

接受日字 : 1993年 7月 16日

데 한계가 있으며 이에 따라 화학증착법에 의한 금속선 형성법이 연구되고 있다.<sup>2,4</sup> 화학증착법에 의한 금속선 형성은 증착막의 등각(conformal) 계단도포성 때문에 매우 중요한 위치를 차지하고 있고 미세한 배선에서 그 우수성을 잘 나타내고 있다. 또한 선택적 증착이 가능하여 미세 접촉창에의 충전과 다층 금속선 형성시 필수적인 평탄화를 쉽게 이룰 수 있다.<sup>15,61</sup>

본 연구에서는 고집적회로의 금속선 형성을 위하여 화학증착법에 의해 알루미늄을 선택적으로 증착하였으며 실제 미세 접촉창을 가진 집적회로 구조에서의 선택적 증착 특성과 접촉저항등의 접촉창 특성에 대하여 연구하였다.

## II. 실험 방법

냉벽저압화학증착기(cold-wall LPCVD reactor)에서 TIBA(triisobutylaluminum)를 열분해하여 집적회로 금속선 형성을 위한 알루미늄 박막을 증착하였다. 알루미늄 박막의 증착은 P (100) 5인치 웨이퍼에서 행하였으며 기관 웨이퍼의 표면 온도는 열전대쌍(thermocouple) 웨이퍼를 사용하여 보정하였다. 시편 세정은 황산 세정( $H_2SO_4 : H_2O = 2 : 1$ ) 10분, 이온교환수 세척 10분, 불산 세정( $20 : 1 : 100 : 1 HF$ ) 5분, 이온 교환수 세척 10분을 한 뒤 HEPA 필터 아래에서 층류(laminar flow)로 건조하였다. 세척이 끝난 웨이퍼를 로드락에 장입한 후 증착조의 초기 진공은  $1 \times 10^{-5}$  torr 이하로 유지하였다. 액체 상태의 TIBA는 증발기에서  $40 \sim 70^\circ C$  로 가열하여 MFC(mass flow controller)를 통하여 증착조로 반입하였으며 증착조 내 TIBA 압력은 200 mtorr로 고정하였다. TIBA의 운송 도중 반송 가스(carrier gas)는 사용하지 않았으며 박막 증착시 웨이퍼의 표면 온도는  $240 \sim 315^\circ C$  이었다. 각 공정 조

표 1. 화학증착 알루미늄 박막의 증착 조건  
Table 1. Deposition Condition of CVD Al films.

프리커서	$(C_4H_9)_3Al$	
기관 온도	$240 \sim 315$	$^\circ C$
증착조 압력	200	mtorr
반송 가스	없음	
유 량	5	sccm
증착 시간	$20 \sim 60$	min
증착 속도	$1 \sim 5$	$\mu m/hr$
초기 진공	$< 1 \times 10^{-5}$	torr

건에서 막의 두께와 면저항은 표면굴곡분석기(surface profilometer)와 주사전자현미경(SEM) 및 4 탐침기(four point probe)를 이용하여 측정하였다. 자세한 화학증착 알루미늄 박막의 증착 조건은 표 1에 나타내었다.

## III. 실험 결과 및 고찰

알루미늄의 화학증착시 대부분의 증착원이 금속 유기물이기 때문에 막내 탄소 불순물의 함유 가능성이 높으나 TIBA의 경우 다른 금속 유기 증착원에 비해 작은 분기 연쇄 알킬로서 탄소 함유가 적은 고순도 박막을 얻을 수 있다고 알려져 있다.<sup>161</sup> 두께가  $1 \mu m$ 인 알루미늄 박막의 표면과 아르곤 가스로 알루미늄을  $200 \text{ \AA}$  스터터 식각한 뒤 박막의 화학 조성을 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)로 분석하였으며 그 결과를 그림 1에 나타내었다. 알루미늄 막내에서는 탄소가 검출되지 않았으며 스터터링시 사용된 아르곤과 금속 상태의 알루미늄만이 검출되었다.

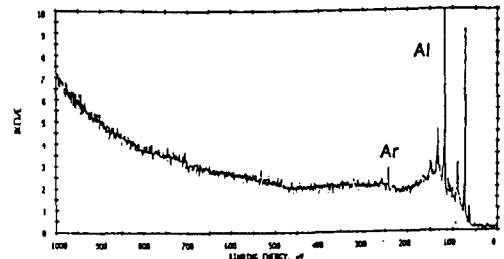


그림 1. 막 표면으로 부터  $200 \text{ \AA}$  밑에서 XPS로 분석한 알루미늄 박막의 화학 조성

Fig. 1. Chemical composition of a CVD aluminum film below  $200 \text{ \AA}$  from surface analyzed with XPS.

알루미늄의 증착원인 TIBA는 알루미늄에 3 개의 이소부틸기가 붙어 있는 구조로 되어있으며 TIBA의 열분해에 의한 알루미늄 막의 형성시 율속 반응은  $\beta$ -hydride 분해 반응으로 알려져 있다.<sup>1671</sup>  $\beta$ -hydride 분해 반응은 이소부틸기의  $\beta$  자리에 있는 hydride가 떨어져 알루미늄과 결합하면서 반응 가스로서 이소부틸렌 가스가 형성되는 반응이다. 이후 알루미늄에 붙어 있던 수소 원자가 합하여져서 수소 가스로 방출되면서 기관 위에는 알루미늄 막이 형성된다. 그러나 분해가 일어나는 기관의 온도가  $300^\circ C$  이상으로 높아지면 TIBA내 이소부틸기의  $\beta$  자리에 있

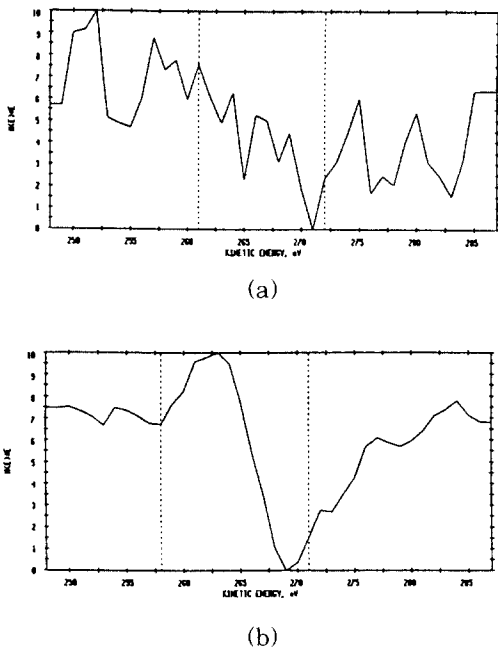


그림 2. AES로 분석한 알루미늄 박막내 탄소. 박막 두께 : 0.6  $\mu\text{m}$ , 측정 지점 : 표면으로부터 0.3  $\mu\text{m}$  아래. 기판 온도는 (a) 260  $^{\circ}\text{C}$  (b) 315  $^{\circ}\text{C}$

Fig. 2. Carbon in aluminum film analyzed with AES. Thickness of the film was 0.6  $\mu\text{m}$  and analyzed position was 0.3  $\mu\text{m}$  below surface. Substrate temperatures were (a) 260  $^{\circ}\text{C}$ , (b) 315  $^{\circ}\text{C}$ .

는 methyl기가 떨어지면서 알루미늄에는 알루미늄-탄소 결합이 남게되며 이후 수소가 가스 상태로 방출되면서 기판 위에 탄소가 함유된 알루미늄 막이 형성되는  $\beta$ -methyl 분해 반응이 일어난다.<sup>[6]</sup> 이 경우 알루미늄 막내에는 탄소가 잔류하게 된다. 알루미늄 막의 증착 속도가 표면의 화학 반응에 의해 결정되어지는 기판 온도 영역에서는 기판의 온도를 증가시킬수록 향상된 증착 속도를 얻을 수 있다.<sup>[8,9]</sup> 그러나 기판 온도가 증가하면서 알루미늄 막의 성장이  $\beta$ -hydride 제거 반응뿐만 아니라  $\beta$ -methyl 제거 반응에 의해서도 일어나므로 막내에는 탄소 불순물을 함유하게 된다. AES(auger electron spectroscopy)를 이용하여 두께 0.6  $\mu\text{m}$ 의 알루미늄 막내 0.3  $\mu\text{m}$  위치에서 탄소 불순물을 검출하였으며 그 결과를 그림 2에 나타내었다. 기판 온도가 260  $^{\circ}\text{C}$  일 때

에는 탄소가 검출되지 않았으나 기판 온도가 315  $^{\circ}\text{C}$  인 경우 ~5%의 탄소가 검출되었다. 기판 온도가 일정 온도 이상으로 증가하면 알루미늄 박막의 비저항이 커지고 그 편차도 심한데 이는 기판 온도가 고온일 경우 알루미늄 막의 성장시  $\beta$ -methyl 제거 반응도 일어나 막내 탄소 불순물이 많아졌기 때문으로 판단된다.

화학증착 알루미늄의 실리콘/실리콘 산화물 기판에 대한 선택적 증착은 기판 온도에 의해 주로 지배된다. 다른 증착 변수에 비해 기판 온도의 영향이 큰 것은 TIBA의 열분해시 율속 반응으로 알려져 있는  $\beta$ -hydride 제거 반응에 의해 알루미늄 핵이 생성되는 속도가 기판에 따라 다르기 때문에 나타난다. 즉, 실리콘과 실리콘 산화물 기판에서 핵생성 활성화 에너지 차가 크기 때문에 선택적 증착이 가능한 것으로 알려져 있다.<sup>[6,9,10]</sup> 핵생성 활성화 에너지가 큰 기판에서는 기판 온도에 따른 핵생성 속도의 변화가 큰 반면 핵생성 활성화 에너지가 작은 기판에서는 기판 온도에 따른 핵생성 속도의 변화가 작다. 따라서 핵생성 활성화 에너지 차가 큰 두 기판이 있는 경우 기판 온도를 낮춤으로서 두 기판에서의 핵생성 속도 차를 크게 할 수 있으므로 선택적 증착이 가능하다. 알루미늄 박막 형성시 핵생성 활성화 에너지는 실리콘 산화물의 경우 4 eV 인데 반해 금속 기판은 ~1 eV로서 일단 연속적인 알루미늄 박막이 형성되면 선택적으로 금속 기판에서만 알루미늄 막이 증착된다.<sup>[6,9-11]</sup> 실리콘 기판의 경우엔 핵생성 활성화 에너지가 3 eV로서 실리콘 산화물에서의 값 4 eV에 비해 작다. 그러나 실리콘 기판과 실리콘 산화물 기판에서의 핵생

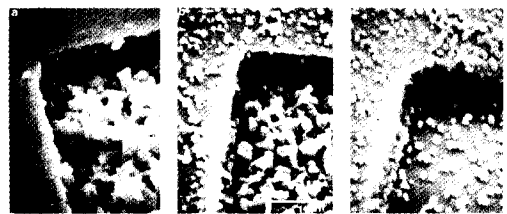


그림 3. Si/SiO<sub>2</sub> 기판에서 온도에 따른 선택성 상실. 기판 온도는 (a) 240  $^{\circ}\text{C}$ , (b) 255  $^{\circ}\text{C}$ , (c) 270  $^{\circ}\text{C}$

Fig. 3. Selectivity loss dependence on Si/SiO<sub>2</sub> substrate with temperature. Substrate temperatures were (a) 240  $^{\circ}\text{C}$ , (b) 255  $^{\circ}\text{C}$  and (c) 270  $^{\circ}\text{C}$ .

성 활성화 에너지 차이가 실리콘 기판과 금속 기판에서의 차이보다는 작다. 따라서 알루미늄이나 다른 금속층이 이미 증착된 기판과 실리콘 산화물 기판에서는 매우 넓은 기판 온도 범위에서 선택적 증착 특성을 나타내지만 실리콘과 실리콘 산화물 기판에서는 기판 온도가 충분히 낮아 두 기판에서의 핵생성 속도 차이가 클 때에만 선택적 증착이 가능하다. 기판 온도가 높아지면 실리콘과 실리콘 산화물 기판에서의 핵생성 속도 차이가 작아져 증착 초기 두 기판 모두에서 핵이 생성되므로 선택성이 상실된다. 그림 3에 기판 온도가 240℃ 에서 270℃ 로 증가함에 따라 실리콘과 실리콘 산화물 기판에서의 선택성 상실도가 커지는 경향을 나타내었다.

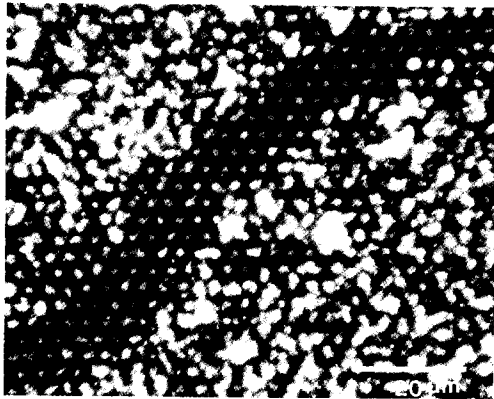


그림 4. 알루미늄이 선택적으로 충전된 서브마이크론 접촉장을 광학 현미경으로 관찰한 암시야상

Fig. 4. Optical microscopic dark field image of selectively plugged aluminum on submicron contacts.

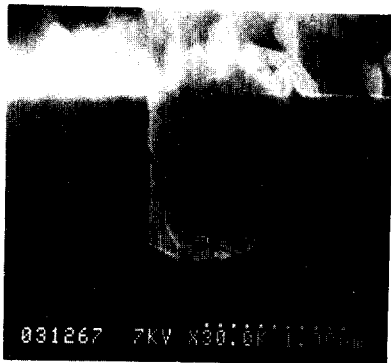


그림 5. 접촉장에 선택적으로 충전된 알루미늄의 SEM 사진

Fig. 5. SEM image of aluminum selectively plugged on a contact.

그림 4에 서브마이크론 접촉장에 알루미늄이 충전된 표면 상태를 광학 현미경의 암시야상(dark field image)으로 관찰한 결과를 나타내었다. 기판 위치에 따라 알루미늄 증착시 선택성 상실도가 크게 차이남을 알 수 있다. 이 경우에는 기판 세정시 오염(H, OH기의 잔존)에 의해 기판의 일부에서 핵생성 활성화 에너지가 변하였기 때문으로 판단된다.<sup>112)</sup> 기판 세정시 오염에 의한 선택성 상실은 없는 경우 실리콘과 실리콘 산화물 기판에서는 ~250℃ 이하의 기판 온도에서 알루미늄 막을 증착할 때 선택성이 나타난다. 그림 5에 서브 마이크로 접촉장에 선택적으로 충전된 알루미늄의 단면 사진을 나타내었다.

화학증착에 의한 선택적 증착시 가장 큰 장점은 접촉장을 선택적으로 충전함으로써 다층 배선 소자 제조시 필수적인 완전 평탄화가 가능하다는 것이다. 서브마이크론 접촉장에 알루미늄을 선택적으로 충전한 뒤 배선을 기존의 스퍼터링법으로 형성한 단층 평탄화 배선을 행하였으며 그림 6에 SEM으로 관찰한 결과를 나타내었다. 종횡비 2, 폭 0.5 μm인 접촉장에 화학증착 알루미늄을 선택적으로 충전함으로써 평탄화된 금속선 표면을 얻을 수 있었다.

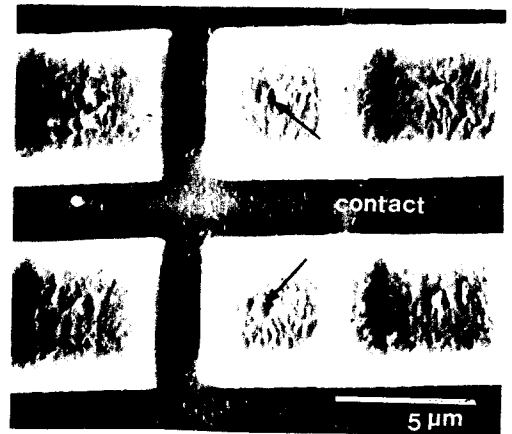


그림 6. 알루미늄을 화학증착법으로 선택 충전하고 스퍼터링법으로 배선을 행하여 평탄화시킨 서브마이크론 접촉장의 SEM 사진

Fig. 6. SEM image of planarized surface of a submicron contact string plugged with CVD aluminum and interconnected by sputtered aluminum film.

TIBA의 열분해에 의해 형성되는 화학증착 알루미늄 박막은 막내 불순물이 거의 없는 순수한 박막을 얻기가 용이하고 실리콘, 실리콘 산화물 기판에서의 선택성이 뛰어나 기존의 직시형 증착법으로는 적용이 어려워지고 있는 미세 접촉창 금속선 형성시 적용 가능성이 크다. 이러한 화학증착 알루미늄을 폭 0.5  $\mu\text{m}$ 의 서브마이크론 접촉창에 선택적으로 충전한 뒤 실리콘과의 접촉저항을 측정하였다. 화학증착 알루미늄과 실리콘의 접촉저항은 접촉창열(contact string)과 켈빈저항(Kelvin resistor)을 이용하여 n<sup>+</sup> 실리콘 접합층에서 측정하였다. n<sup>+</sup> 실리콘 접합층과 접촉창열, 켈빈저항의 자세한 사양에 대해서는 표 2에 나타내었다. 접촉창열과 켈빈저항이 있는 시험 패턴에 240의 기판 온도에서 알루미늄을 선택적으로 충전하

였으며 접촉창의 표면을 광학 현미경의 암시야상으로 관찰한 결과 그림 7에 나타난 것처럼 실리콘 실리콘 산화물 기판에서 선택성 상실이 없이 알루미늄이 선택적으로 충전됨을 알 수 있었다. 이 때 서브마이크론 접촉창열 패턴에 선택적으로 충전된 화학증착 알루미늄을 SEM으로 관찰하였으며 그림 8에 그 결과를 나타내었다. 접촉창간의 배선은 스퍼터링법을 이용하여 두께 1  $\mu\text{m}$ 의 Al-Si-Cu 합금 박막으로 형성하였다. 접촉창 크기에 따라 접촉창열과 켈빈저항을 이용하여 측정된 접촉저항을 그림 9에 나타내었다. 기존의 고집적회로 소자에서 접촉창내 금속선 형성은

표 2. n<sup>+</sup> 접합층과 접촉창열, 켈빈 저항의 사양  
Table 2. Specifications of n<sup>+</sup> junction, contact string and kelvin resistor.

Junction	n <sup>+</sup> :	As doped
	X <sub>j</sub> =	0.3 $\mu\text{m}$
	R <sub>s</sub> =	32 $\Omega/\square$
Contact String	100 pair n <sup>+</sup> contact	
	W =	0.5 $\mu\text{m}$
	H =	1.0 $\mu\text{m}$
Kelvin Resistor	W =	0.5, 0.7, 0.9 $\mu\text{m}$
	H =	1.0 $\mu\text{m}$

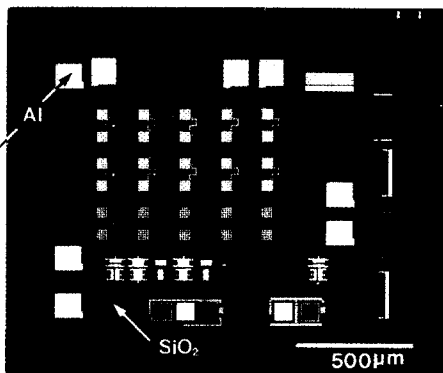


그림 7. 알루미늄이 선택적으로 충전된 시험 패턴 접촉창을 광학현미경으로 관찰한 암시야상  
Fig. 7. Optical microscopic dark field image of aluminum selectively plugged on contacts in test patterns.

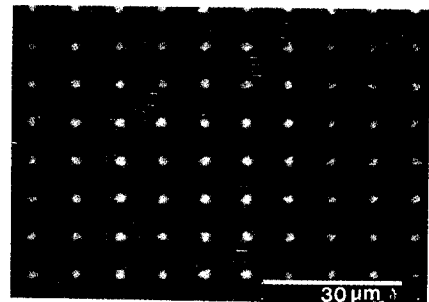


그림 8. 서브마이크론 접촉창열에 선택적으로 충전된 표면의 SEM 사진

Fig. 8. SEM image of selectively plugged aluminum on a submicron contact string.

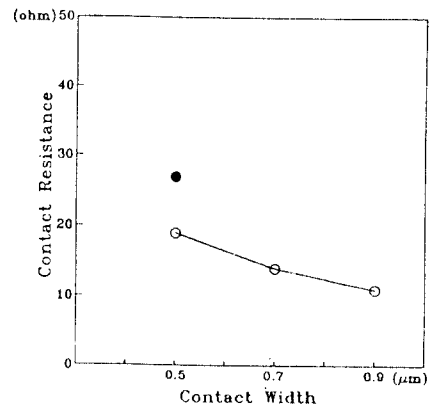


그림 9. 접촉창 폭에 따른 접촉 저항의 변화. 접촉창의 높이는 1  $\mu\text{m}$ . 접촉창열 (●), 켈빈저항 (○)

Fig. 9. Contact resistance with contact width. Contact height : 1  $\mu\text{m}$ . Contact string(●), Kelvin resistor(○).

알루미늄 합금의 스퍼터링이나 텅스텐의 화학증착법에 의해 주로 형성하며 폭 0.5~0.9  $\mu\text{m}$ 의 접촉장에서 n 실리콘과의 접촉저항이 50~100 $\Omega$  인 반면 화학증착 알루미늄으로 접촉장을 충전했을 때에는 접촉저항이 20~40 $\Omega$  으로서 기존의 방법에 의한 경우에 비해 30~50% 낮은 접촉저항 값을 나타내었다.

스퍼터링법에 의해 접촉장에 충전된 알루미늄 합금은 단순히 물리적으로 접촉장에 올라가 있는 상태이며 실리콘과의 계면에서 자연 산화막이 존재하므로 열처리를 행하지 않으면 접촉저항이 매우 높게 나온다.<sup>13)</sup> 그러나 화학증착법으로 충전된 알루미늄은 서브마이크론 접촉장에도 완전히 충전이 가능할 뿐 아니라 실리콘 기판에서 알루미늄 핵이 생성, 성장하므로 접촉장이 충전되고난 뒤 특별한 열처리를 하지 않아도 스퍼터링법에 의한 경우보다 낮은 접촉저항을 갖는다. 특히 폭이 작은 접촉장에서는 알루미늄 입자가 단결정으로도 충전이 가능하기 때문에 접촉저항이 낮을 뿐만 아니라 접촉장에서의 전기적 원자 이동 저항성과 실리콘의 확산으로 인한 스파이킹 저항성도 우수한 것으로 알려져 있다.<sup>14)</sup>

#### IV. 결론

TIBA의 열분해법을 이용하여 고집적회로의 금속선 형성을 위한 선택적 알루미늄 박막을 화학증착법으로 형성하였다. 기판 온도를 조절함으로써 서브마이크론 접촉장에서 선택적 증착이 가능하였으며 탄소 불순물이 없는 순수한 박막을 얻을 수 있었다. 증착 중 기판 온도를 250 이하로 낮추어 줌으로써 서브마이크론 접촉장에 알루미늄을 선택적으로 충전할 수 있었으며 접촉장의 폭이 0.5  $\mu\text{m}$  인 서브마이크론 접촉장에서 20~40의 알루미늄/n실리콘 접촉저항을 얻었다.

#### 參 考 文 獻

[1] R. R. Uttecht and R. M. Geffken, "A four-level-metal fully planarized interconnect technology for dense high performance logic and SRAM applications", *VMIC Technical Digest*, p.20, June, 1991.

[2] M. L. Green and R. A. Levy, "Chemical vapor deposition of metals for integrated circuit applications", *J. Metals*, p.63, June, 1985.

[3] R. A. Levy, M. L. Green and P. K. Gallagher, "Characterization of LPCVD aluminum for VLSI processing", *J. Electrochem. Soc.*, 131, 9, p.2175, 1984.

[4] T. Kato and T. Ito, "CVD of aluminum enhanced by magnetron plasma", *J. Electrochem. Soc.*, p.455, 1988.

[5] E. K. Broadbent and W. T. Stacy, "Selective tungsten processing by LPCVD", *Solid State Technology*, p.51, 1985.

[6] B. E. Bent, R. G. Nuzzo and L. H. Dubois, "Surface chemical reactions in the metal-organic chemical vapor deposition of aluminum films", *J. Am. Chem. Soc.*, vol.111, p.1634, 1989.

[7] K. W. Egger, "Kinetics of the intramolecular four center elimination of isobutylene from triisobutylaluminum in the gas phase", *J. Am. Chem. Soc.*, p.2869, 1969.

[8] C. E. Morrosaw, "*Thin Films by Chemical Vapor Deposition*", Elsevier, p.444, 1990.

[9] G. S. Higashi, K. Raghavachari and M. L. Steigerwald, "Mechanism of surface selectivity in aluminum chemical vapor deposition", *J. Vac. Sci. Tech.*, B8, p.103, 1990.

[10] K.-I. Lee, y.-S. Kim and S.-K. Joo, "Effect of substrate temperature on the selectivity in low pressure chemical vapor deposition of aluminum", *J. Electrochem. Soc.*, p.3578, 1992.

[11] K. P. Cheung, C. J. Case, R. Liu, R. J. Schutz and R. S. Wagner, "Improved CVD aluminum deposition using in-situ sputtered nucleation layers", *VMIC Technical Digest*, p.303, 1990.

[12] L. H. Dubois and B. R. Zegarski, "Selectivity and copper chemical vapor deposition", *J. Electrochem. Soc.*, p.3295, 1992.

[13] D. Pramanik and A. N. Saxena, "VLSI

metallization using aluminum and its alloys", *Solid State Technology*, 1, p.127, 1983.

aluminum chemical vapor deposition", *J. Vac. Sci. Tech.*, A10, 4, p.856, 1992.

[14] K. Tsubouchi and K. Masu, "Selective

---

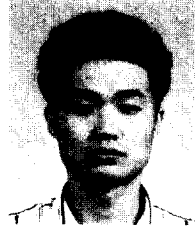
著者紹介

---

李 京 一(正會員) 第 31卷 A編 第 10號 參照

.

朱 承 基(正會員) 第 31卷 A編 第 10號 參照



金 映 成(正會員)

1988年 ~ 1992年 서울대 금속과 졸업. 1992年 ~ 1994年 동대학원 석사. 1994年 동대학원 박사과정