

논문 22-7-1

N-methylpyrrolidine Alane 전구체를 사용한 Al 필름 합성 및 특성 분석

Synthesis and Characterization of Al Film using N-methylpyrrolidine Alane

서문규^{1,a}
(Kyu Seomoon^{1,a})

Abstract

Al thin films were synthesized on TiN/Si substrate by MOCVD using N-methylpyrrolidine alane (MPA) precursor. Effects of substrate temperature, reaction pressure on the deposition rate, surface roughness and electrical resistivity were investigated. The early stage of Al thin film formation was analyzed by *in-situ* surface reflectivity measurement with a laser and photometer apparatus. From the Arrhenius plot of deposition rate vs. substrate temperature, it was found that the activation energy of surface reaction was 91.1 kJ/mole, and the transition temperature from surface-reaction-limited region to mass-transfer-limited region was about 150 °C. The growth rate increased with the reaction pressure, and average growth rates of 200~1,200 nm/min were observed at various experimental conditions. Surface roughness of the film increased with the film thickness. The electrical resistivity of Al film was about 4 μΩ · cm in the case of optimum condition, and it was close to the value of the bulk Al, 2.7 μΩ · cm.

Key Words : Al, MOCVD, MPA, Surface reflectivity

1. 서 론

반도체 소자가 초고집적화함에 따라 최소선폭을 가지는 공정개발과 더불어 다층 금속화배선 공정이 매우 중요하게 대두되었으며, 그 중에서도 단일화합물을 전구체로 사용하여 반응 공정을 단순화시킨, 유기금속 화학기상증착법(metal-organic chemical deposition, MOCVD)에 의한 금속 증착이 활발히 연구되고 있다. 현재 사용되는 금속화배선 공정의 주요 재료는 Al, W, Cu, Au, Ag 등이며, 전기저항 면으로는 Cu를 이용한 공정이 가장 바람직하지만, Cu를 사용하는 경우의 단점은 Si과 화합물을 형성한다는 점과 견식식각이 어렵기 때문에[1], 현재 가장 많이 쓰이는 금속은 Al이다.

Al 관련 MOCVD 용 전구물질로는 trimethylaluminum (TMA), triethylaluminum (TEA) 등 trialkylaluminum 계열 화합물[2,3]이 먼저 개발되었으나, 공기와 만나면 폭발적으로 반응하여 사용상 어려움이 있었다. 그 이후 amine (-NH₂)과 alane (AlH₃)이 루이스 산-염기로서 배위공유결합된 amine-alane adduct 화합물이 개발되어, 공기와 의 반응안정성을 한층 개선하고 비교적 낮은 온도에서 쉽게 Al 박막을 증착할 수 있게 되었다. 지금까지 주로 사용된 amine-alane adduct 화합물로는 trimethylamine alane (TMAA), dimethylethylamine alane (DMEAA) 등이 있다[4,5].

최근 새로운 Al MOCVD용 전구체로 개발된 N-methylpyrrolidine alane (AlH₃:N(CH₃)(CH₂)₄, MPA)은 DMEAA에 비해 가격이 싸고 상온에서 안정하며, 자연 발화성이 적고, 비교적 저온(100~200 °C)에서 불순물 없는 순수한 Al 박막을 증착할 수 있어 효율적인 전구물질로 기대되고 있다[6,7].

1. 청주대학교 응용화학과
(충북 청주시 상당구 내덕동 36)
a. Corresponding Author : smkyu@cju.ac.kr
접수일자 : 2009. 5. 20
1차 심사 : 2009. 6. 9
심사완료 : 2009. 6. 12

본 연구에서는 MPA를 전구물질로 사용하여 Al MOCVD 반응을 수행하였다. 기판의 온도, 반응 압력 등 CVD 반응의 기본 변수의 영향을 조사하였으며, 박막의 성장속도, 비저항, 표면 형상, 결정의 우선성장방위 등을 분석하여 고찰하였다. 또 Al 박막이 증착되는 기판 표면의 반사도를 *in-situ*로 측정하여 결정성장의 초기 단계에 대해 분석하였다.

2. 실험

본 실험에서 사용한 Al MOCVD 장치의 개략도를 그림 1에 나타내었다. 반응기는 스테인리스 강을 사용하여 내경 4 cm, 높이 2 cm(부피 25 cm³)로 제작하였다. 윗면과 아랫면은 석영판(직경 5 cm, 두께 3 mm)으로 제작하였는데, 윗면에는 기판의 표면 반사도 측정을 위한 레이저 빛이, 아랫면엔 기판의 온도 조절을 위한 할로겐 램프 빛이 통과할 수 있도록 하였다.

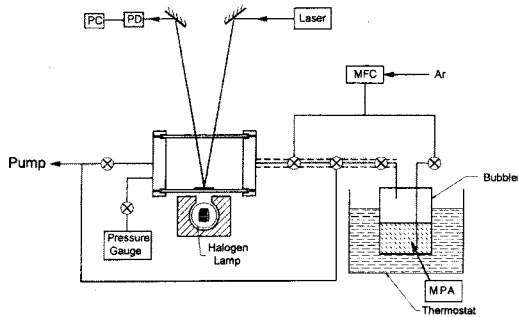


그림 1. Al 증착용 MOCVD 반응기의 개략도.
Fig. 1. Schematic diagram of the MOCVD reactor for Al deposition.

본 연구에서 사용한 MPA는 국내 유피켄으로부터 구입하여 사용하였으며, 스테인리스강으로 제작한 버블러에 넣어 항온조 내에 설치하여 반응 중 일정 온도와 증기압을 유지시켰다. 반응기의 압력은 convectron gauge로 측정하였고, 반응기의 진공을 위해서는 일반적인 로터리펌프를 사용하였다.

기판의 온도는 반응기 밑면 석영판 아래쪽에 설치한 할로겐-텅스텐 램프의 복사열을 이용하여 조절하였고, 램프와 반응기 밑면 사이에는 냉각수가 흐르게 제작하여 Al 박막 증착은 기판 위에서만 일어나도록 하였다.

Al이 증착되는 Si 기판은 TiN이 약 100 nm 코팅된 Si(100) 웨이퍼를 10×10 mm 크기의 정사각형 모양으로 잘라서 사용하였다. TiN은 증착된 Al 원자가 Si 내부로 확산되는 것을 막아주는 확산 방지막 역할을 한다.

Al 증착이 일어나는 초기 과정의 기판의 표면반사도 측정을 위해서 반응기 위쪽에 레이저와 포토미터를 설치하여, 일정한 출력의 레이저 빛을 시편 표면에 조사시킨 후 반사되어 나오는 빛을 검출하였다. 이 장치로 필름 형성 초기 단계에서의 표면 반사율 변화를 *in-situ*로 측정할 수 있었다.

증착된 필름의 표면 형상 및 제반 물성 측정을 위해 SEM, AFM, α -STEP, XRD, 4-point probe 등을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 기판 온도의 영향

기판 온도를 120~250 °C까지 변화시켜 증착한 Al 필름의 SEM 및 AFM 사진을 그림 2에 보였다. 이때 반응 압력은 150 mtorr, 반응시간은 120 sec로 모두 동일하게 하였다.

그림 2를 보면 기판 온도가 120 °C로 낮은 경우 (A)에는 필름을 구성하는 입자의 크기도 작을 뿐만 아니라 그 형태도 울퉁불퉁한 모양을 보인다. 온도가 증가함에 따라 입자의 크기도 점차 증가하였으며, 200 °C(D)에서부터는 결정면의 발달도 두드러져 사각형의 (200) 면과 삼각형의 (111) 면이 군데군데 잘 관찰된다. 그러나 225, 250 °C의 경우 입자의 크기가 계속 증가하지는 않아 200 °C에서와 비슷한 크기를 보였다. 또한 결정면에도 여전히 multiple twinning이 많이 일어나 깨끗한 결정면을 형성하지는 않았다. 이는 CVD에 의한 Al 합성이 매우 빠른 속도를 진행되기 때문으로 여겨진다. 또 200 °C 이상의 영역에서는 결정면이 발달함과 함께 void가 많이 생성되었음을 확인할 수 있었다. 그림 2의 오른쪽에 보인 AFM 사진에서도 동일한 경향의 변화를 3차원적으로 확인할 수 있다.

Al 필름의 성장속도, 표면거칠기 및 비저항을 측정하여 그림 3에 나타내었다. α -step을 이용해 구한 필름의 성장속도(그림 3의 아래쪽 그림)를 보면, 150 °C까지는 온도에 따라 빠르게 증가하지만, 그 이후의 온도에서는 비교적 느리게 증가하였으며 150 °C에서 약 1.0 $\mu\text{m}/\text{min}$ 의 성장속도를 나타내었다. 즉 150 °C를 경계로 그 이하의 온도는 표면 반응 제한영역(surface-reaction-limited region)이고,

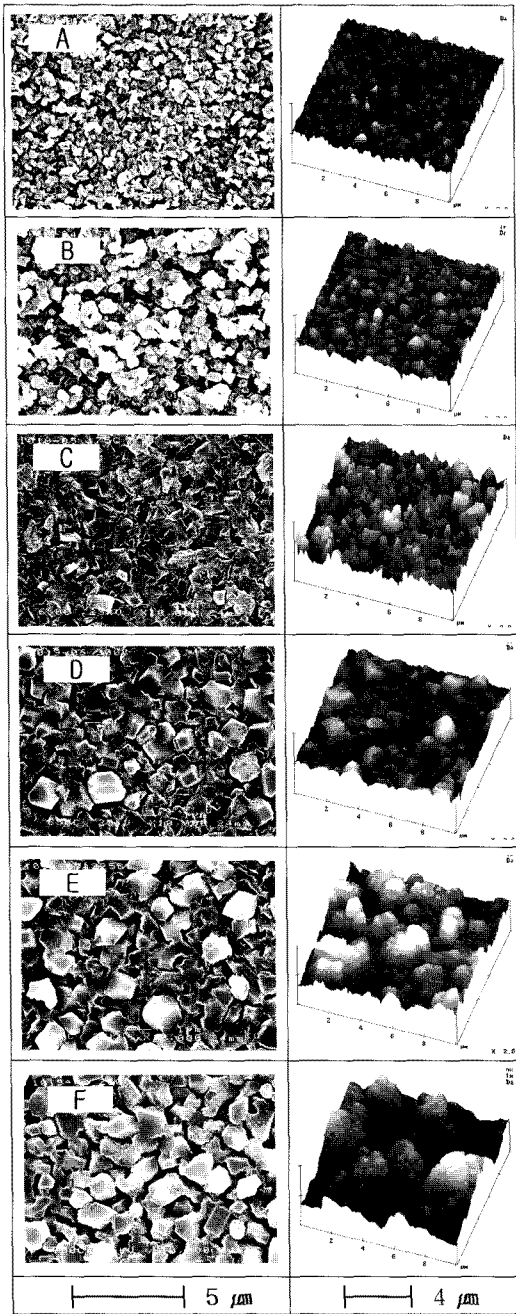


그림 2. 다양한 기판 온도에서 생성된 Al 필름의 SEM(왼쪽) 및 AFM(오른쪽) 사진.
 (A) 120 °C (B) 150 °C (C) 175 °C
 (D) 200 °C (E) 225 °C (F) 250 °C

Fig. 2. SEM(left) and AFM(right) images of Al films deposited at various substrate temperatures.

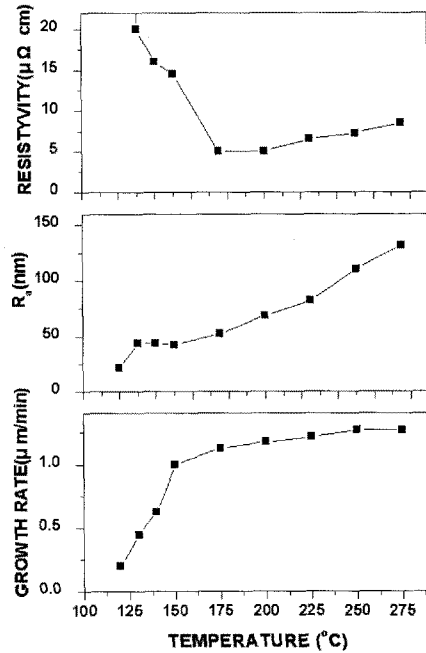


그림 3. 기판 온도에 따른 비저항, 표면거칠기, 필름 성장속도의 변화.
 Fig. 3. Plots of growth rate, roughness and resistivity us substrate temperature.

그 이후의 온도는 물질전달 제한영역(mass-transfer-limited region)임을 알 수 있었으며, 관련 그림을 Arrhenius plot하여 구한 표면반응의 활성화에너지는 91.1 kJ/mole이었다.

AFM으로 측정된 표면거칠기 분석 결과(그림 3의 중간)를 보면, 기판 온도가 증가할수록 표면거칠기도 함께 증가하였다. 기판 온도 150 °C 부근에서는 약 50 nm, 250 °C 부근에서는 약 115 nm의 거칠기를 나타내었는데, 필름 두께에 대한 표면거칠기의 비는 2.5 % 정도로서 평활한 편이라 할 수 있다. 그러나 연마된 Si 기판의 거칠기가 수 nm 정도인 점을 고려하면 Al 필름은 비교적 울퉁불퉁하며, 이는 그림 2의 SEM 사진을 통해서도 알 수 있듯이, 기판 온도가 증가함에 따라 입자의 크기가 증가하며, 또 고온에서는 빈 공간이 많이 생성되기 때문으로 여겨진다.

4-point probe 법으로 측정된 비저항 결과를 보면 기판 온도 175~200 °C에서 생성된 Al 필름의 비저항이 약 5 μΩ·cm로 가장 낮은 값을 보였으나 금속 Al의 비저항값인 2.7 μΩ·cm에 비하면 약 2 배 정도의 값을 나타내어 비교적 많은 내부

결함이 있음을 시사해준다. 한편 200 °C 이상의 영역에서는 기판 온도에 따라 비저항도 서서히 증가하여 275 °C에서는 8.5 μΩ·cm의 값을 보였고, 120 °C에서는 80 μΩ·cm의 비저항값을 나타내어 온도가 낮은 경우 증착된 필름의 결정성이 현저히 좋지 않음을 알 수 있었다.

증착반응이 일어나는 동안 기판에 레이저를 투사하여 표면반사도 변화를 측정된 결과를 그림 4에 보였다. 기판 온도에 따라 표면반사도 패턴의 절대치는 크게 달라지지만, 전체적인 경향은 비슷하다. 즉 반응 초기에는 표면반사도가 약간 감소하지만 수 초 이내에 급격히 증가하여 초기 반사도의 약 2 배 이상의 최고 반사도를 보인 후 다시 감소하여 반응 시작 후 약 10~수십 초 이후에는 거의 0 %의 반사도를 나타내었다.

이는 Al 필름의 초기 생성과정에서 기판 표면의 급격한 변화를 시사하는 매우 흥미로운 결과로서, 다음과 같이 설명할 수 있다. 반응이 시작되기 전에는 매끄러운 Si 표면에서 레이저 빛이 일정하게 반사되지만, CVD 반응에 의해 Al 입자가 여기저기에서 생성되면 레이저 빛이 산란되기 때문에 반사도가 감소하며(과정 A), Al 입자에 의해 Si 표면이 완전히 덮이는 B에서 최소반사도를 보인다. 그 이후 서로 접한 Al 입자들의 합체되어 입자가 커지고 골짜기와 빈 공간들이 채워져(C와 D 과정) 평탄한 Al 층이 생성되면 초기 Si 표면에 비해 2 배 이상의 반사도를 보인다. 그러나 Al의 빠른 성장 때문에 입자의 크기가 급격히 커지면 비교적 치밀하게 형성되었던 표면도 2차 결정화, 쌍정 생성 등으로 인해 심하게 망가져 울퉁불퉁해진다. Al 입자가 더욱 커지면서 표면의 요철은 더욱 심해지고, 부분적으로 facet이 뚜렷하게 관찰되는 결정면이 생성되지만 반사도는 그로 인해 더욱 감소한다. 왜냐하면 결정면 중 기판 표면과 나란하게 배열될 확률이 낮기 때문이다(E).

그림 4에서 보면, 기판 온도를 올리면 최소 및 최대반사도를 보이는 시간이 점차 빨라지고 최대 반사도 값도 증가하는데 이는 성장속도 및 결정성이 증가하기 때문이다. 그러나 200, 250 °C에서는 최대반사도 값이 감소하며, 그 이후 반사도가 감소하는 과정에서 2차 피크가 얻어졌는데 이는 2차 결정 생성으로 인한 것으로 여겨진다.

결과적으로는 모든 반응조건에서 최종 증착면의 반사도는 매우 낮게 얻어졌는데, 빠른 성장속도를 가지면서 평탄한 Al 필름을 증착시키는 추가 연구가 필요하다 하겠다.

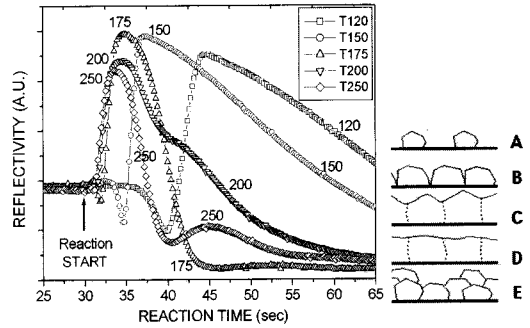


그림 4. 반응시간에 대한 표면반사도 변화(왼쪽)와 제안 모형(오른쪽).

Fig. 4. Surface reflectivity changes as a function of the reaction time (left) and the proposed scheme (right).

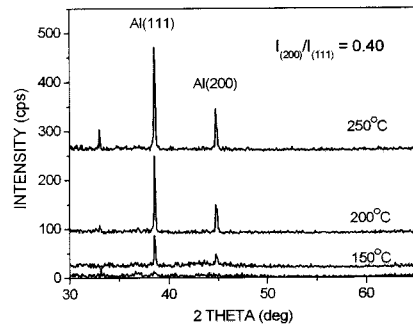


그림 5. 증착 필름의 XRD 스펙트럼.

Fig. 5. XRD spectra of deposited films.

각 기판 온도에서 생성된 Al 필름의 우선성장방위를 알아보기 위해 XRD 분석을 수행하여 그림 5에 보였다. 각 조건에서 생성된 필름에서 모두 Al의 주요 특성 피크만이 검출되어 Al 필름이 증착되었음을 잘 보여주었다. Al 주요 피크 중 (111)면과 (200)면의 피크 강도비인 $I_{(200)}/I_{(111)}$ 는 모든 조건에서 0.40으로 동일한 결과를 보였으며, 이는 분말법 측정 강도비와 유사하여 본 실험에서 증착된 Al 필름은 특별한 우선성장방위를 보이지 않음을 확인할 수 있었다.

3.2 반응 압력의 영향

기판 온도 175 °C의 동일한 조건에서 반응 압력을 75~500 mtorr까지 변화시켜 증착한 Al 필름을 SEM으로 분석한 결과를 그림 6에, 증착 필름의

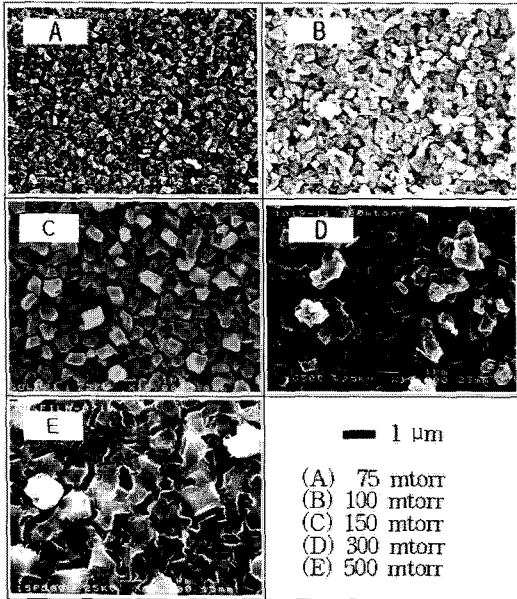


그림 6. 다양한 압력에서 증착된 Al 필름의 SEM 사진.

Fig. 6. SEM images of Al films deposited at the various reaction pressure.

비저항, 표면거칠기, 성장속도 분석 결과를 그림 7에 나타내었다. 전체적으로 압력이 증가할수록 입자의 크기 및 표면거칠기가 크게 증가하였다.

반응 압력 75 mtorr에서 증착된 경우(A) 입자의 크기는 0.2 ~ 0.3 μm 정도로 작지만 크기가 비슷하고, 결정면이 깨끗하게 발달되었다. 이는 기판 온도가 175 °C이므로 표면반응을 위한 에너지는 충분히 공급되는 반면, 표면으로 확산해 오는 MPA의 양이 적기 때문에 결정이 안정한 형태로 배열되어 성장할 수 있는 시간이 충분하기 때문이다. 압력이 150 mtorr(C)로 증가하면 입자의 크기가 약 0.7 ~ 1 μm 정도로 커지며 결정면도 깨끗하게 발달하였다. 그러나 300 mtorr(D) 이후에는 큰 변화가 보이는데, 결정면 위에 새로운 결정이 생성되어 꽃봉오리 형태로 성장하면서, 부분적으로 기둥처럼 솟은 형태를 보인다. 이는 압력이 증가함에 따라 표면반응 성장속도가 급격히 빨라지기 때문이며, 표면의 높낮이의 차이가 많아져 표면거칠기도 급격히 증가하였다. 500 mtorr(E)에서는 앞의 300 mtorr에서의 꽃봉오리 입자들은 사라지고 입자의 크기는 커졌지만 결정성은 나빠져 결정면도 깨끗하지 않은 모습을 보인다.

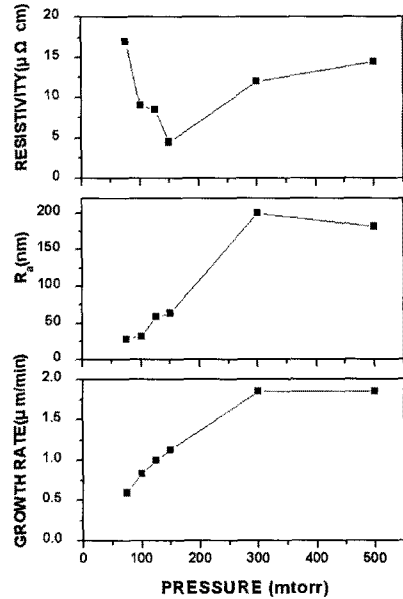


그림 7. 반응 압력 vs 비저항, 표면거칠기, 성장속도 그림.

Fig. 7. Plots of resistivity, roughness and growth rate of the films vs pressure.

그림 7을 보면, 필름의 성장속도와 표면거칠기는 압력에 따라 거의 직선적으로 증가하다가 300 mtorr 이상에서는 일정해지는 비슷한 경향을 나타내었다.

필름의 비저항(ρ) 분석 결과를 보면, 반응압력 150 mtorr에서 생성된 Al 필름의 비저항이 약 4.0 μΩ·cm로 가장 좋은 결과를 보였으며, 그 전후의 압력에서는 약 10~20 μΩ·cm 정도로 나빠졌다. 그러나 기판 온도 120 °C의 경우 약 80 μΩ·cm 정도였던 것과 비교하면 매우 우수한 결과를 보였으며, 이는 결정성에 보다 중요한 변수는 반응 압력보다 기판 온도임을 시사한다. 그림 2, 5의 SEM 사진에서 보듯 기판 온도가 120~150 °C로 낮은 조건에서 성장한 필름에 비해 175 °C에서는 모든 압력 범위에서 비교적 결정면이 잘 발달된 결과와도 잘 일치한다 하겠다.

4. 결론

N-methylpyrrolidine alane (MPA)을 전구체로 사용하여 MOCVD법으로 Al 필름을 합성하는 실험을 수행하여 다음과 같은 결과를 얻었다. 반응조

건에서 Al 필름의 성장속도는 약 200~1,200 nm/min이었으며, 20~200 nm의 표면거칠기를 나타내었다. 175 °C, 150 mtorr의 전형적인 조건에서 필름 전체 두께에 대한 표면거칠기는 약 2.5 %로 비교적 평활한 편이었다. 온도에 따른 성장속도 분석 결과, 150 °C 이하의 온도에서는 표면반응 제한 영역, 150 °C 이상에서는 물질전달 제한영역임을 알 수 있었고, 표면반응의 활성화에너지는 91.1 kJ/mole이었다. Al 필름 증착 초기과정의 표면반사도를 분석해보면, 반응시작 약 10 초 전후에 초기 반사도의 약 200~250 %의 높은 반사도를 보이는 균일한 필름이 얻어지지만, 그 이후 부분적으로 너무 빠른 결정성장 및 심한 multiple twinning 등이 일어나 다시 급격히 반사도가 감소하였다. 증착된 Al 필름의 비저항은 4~30 $\mu\Omega\text{cm}$ 로서 금속 Al의 비저항인 2.7 $\mu\Omega\text{cm}$ 보다는 높지만 같은 10^{-6} Ωcm order로 나타나 양질의 Al 필름이 생성되었음을 확인하였다.

참고 문헌

- [1] S. P. Murarka, R. J. Gutmann, A. E. Kayoyeros, and W. A. Lanford, "Advanced multilayer metallization schemes with copper as interconnection metal", *Thin Solid Films*, Vol. 236, p. 7, 1993.
- [2] K. H. Kim, C. H. Ho, T.-G. Suh, S. Prakash, and R. F. Bunshah, "Ultrafine aluminum oxide powder prepared by chemical vapor deposition of trimethylaluminum", *J. Mat. Eng.*, Vol. 13, No. 3, p. 199, 1991.
- [3] G. T. Wang and J. R. Creighton, "Complex formation of trimethylaluminum and trimethylgallium with ammonia: evidence for a hydrogen-bonded adduct", *J. Phys. Chem. A*, Vol. 110, No. 3, p. 1094, 2006.
- [4] D.-H. Kim and B.-Y. Kim, "Characteristics of aluminum films prepared by metalorganic chemical vapor deposition using dimethylethylamine alane on the plasma-pretreated TiN surfaces", *Kor. J. Chem. Eng.*, Vol. 17, No. 4, p. 449, 2000.
- [5] T. C. Xenidou, A. G. Boudouvis, N. C. Markatos, D. Samélor, F. Senocq, N. P. Homme, and C. Vahlas, "An experimental and computational analysis of a MOCVD process for the growth of Al films using DMEAA", *Surf. and Coat. Technol.*, Vol. 201, p. 8868, 2007.
- [6] Y. Liu, L. J. Overzet, and M. J. Goeckner, "Chemical vapor deposition of aluminum from methylpyrrolidine alane complex", *Thin Solid Films*, Vol. 510, No. 1, p. 48, 2006.
- [7] J.-Y. Yun, G.-H. Choi, B.-H. Kim, J.-M. Lee, S.-G. Yang, and J.-H. Seo, "Methods of forming metal interconnections of semiconductor devices by treating a barrier metal layer", US Patent 7,384,866, 2008.