

MOCVD에 의한 Al 박막 증착 중의 표면 반사도 측정을 통한 박막 성장 메커니즘 분석

김기수¹, 서문규^{1,a}

¹ 청주대학교 응용화학과

Analysis of Growth Mechanism of Al Thin Film
by *in-situ* Surface Reflectance Measurement During MOCVD Process

Kisoo Kim¹ and Kyu Seomoon^{1,a}

¹ Department of Applied Chemistry, Cheongju University, Cheongju 360-764, Korea

(Received December 22, 2014; Revised January 19, 2015; Accepted January 20, 2015)

Abstract: Al thin films were deposited on TiN/Si(100) via metal-organic chemical vapor deposition using N-methylpyrrolidine alane as a precursor. Characterization of the deposited films were investigated with SEM, XRD, α -step, AFM, 4-point probe. The early stage of Al thin film deposition was analyzed by *in-situ* surface reflectance measurement with laser and photometer apparatus. The surface reflectance were changed greatly during the initial 30~40 seconds. There were two increases and two decreases in the surface reflectance, thus the sequence of Al films were deposited at 8 significant points of the surface reflectance change. Surface topograph and cross-sectional view of each film were analyzed with SEM. Al films were grown in the complex mechanism of Volmer-Weber and Stranski-Krastanov process.

Keywords: Al MOCVD, N-methylpyrrolidine alane, MPA, Surface reflectance

1. 서론

반도체 소자가 점점 초고집적화하면서 여러 층 사이의 금속화 배선 공정이 중요한 문제로 제기되면서, 상온 부근에서 적절한 증기압을 가지는 유기금속 화합물을 전구체로 사용하여 피착체의 형태를 따라 균일한 두께로 금속을 증착하는 유기금속 화학기상증착법(metal-organic chemical vapor deposition, MOCVD)이 널리 이용되고 있다 [1]. 현재 다층 금속화배선 공정에 사용되는

주요 재료는 Al, W, Cu, Au, Ag 등이며, 전기 저항만을 고려하면 Cu가 가장 우수하지만, Cu는 낮은 온도에서도 Si과 화합물을 형성하고 건식식각이 어려우므로 [2], 현재 가장 많이 쓰이는 금속은 Al이다.

Al 박막 증착을 위한 관련 MOCVD용 전구물질로는 트리메틸알루미늄(TMA), 트리에틸알루미늄(TEA) 등 트리알킬알루미늄 계열 화합물 [2,3]이 먼저 개발되었으나, 공기와 폭발적으로 반응하여 위험하다는 문제점이 있었다. 그 이후 아민(-NH₂)과 alane(AlH₃)이 루이스산-염기로서 결합된 amine-alane adduct 화합물이 개발되어, 공기와 반응안정성을 개선하였으며 낮은 온도에서 손쉽게 Al 박막을 증착할 수 있게 되었다. 지금까지 주로 사용된 amine-alane 화합물로는 트리메틸아민알란(TMAA), 디메틸에틸아민알란(DMEAA) 등

a. Corresponding author; smkyu@cju.ac.kr

이 있다 [4,5]. 최근 개발된 N-methylpyrrolidine alane ($\text{AlH}_3\text{:N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_4$, MPA)은 DMEAA에 비해 가격이 쌀뿐만 아니라 상온에서 훨씬 안정하며, 자연 발화성이 적고, 200°C 이하의 비교적 저온에서 순수한 Al 박막을 증착할 수 있어 효율적인 전구물질로 기대되고 있다 [6,7]. MOCVD에 의한 금속 증착반응에서 주로 고려할 점은 우수한 전구체 개발, 증착속도 향상, 표면 거칠기 억제, 박막 내부의 결함 제어 등이 있다.

본 연구에서는 MPA를 전구체로 사용하여 MO-CVD 법에 의한 Al 증착에서 초기 막 생성과정에 대해 조사하였다. 즉 Al 박막이 증착되는 기판 표면에 레이저 빔을 조사하여 막이 생성되는 초기 단계의 표면 반사도 변화를 *in-situ*로 측정하여 Al 결정성장의 초기 단계에 대해 분석하였다. 표면 반사도가 크게 변하는 각 시점에서의 필름을 단계적으로 합성하고 이를 SEM, α -step, XRD, 4-point probe 등으로 분석하여 초기 결정성장 과정을 규명하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용한 MOCVD 장치의 개략도를 그림 1에, 주요 실험 조건을 표 1에 나타내었다. 내경 4 cm, 높이 2 cm(부피 25 cm^3)의 스테인리스 반응기의 윗면과 아랫면은 석영판 (직경 5 cm, 두께 3 mm)으로 제작하여 기판의 표면 반사도 측정을 위한 레이저 빛과 기판의 온도 조절을 위한 할로겐 램프 빛이 통과할 수 있도록 하였다. 기판의 온도는 반응기 밑면 석영판 아래쪽에 설치한 할로겐-텅스텐 램프의 복사열을 이용하여 조절하였고, 램프와 반응기 밑면 사이에는 냉각수가 흐르게 제작하여 반응기가 과열되는 것을 방지하였다. Al 박막은 기판 위에서만 증착되었다 [7].

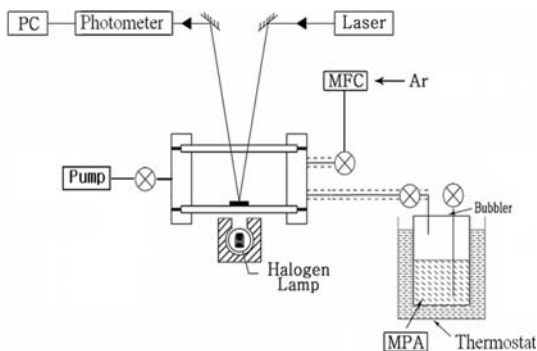


Fig. 1. Schematic diagram of MOCVD system.

Table 1. Experimental conditions.

Parameter	Range
Substrate temperature ($^\circ\text{C}$)	125, 175, 225
Pressure (Pa)	27
Reaction time (s)	90

전구체 MPA는 (주)유피켄으로부터 구입하여 사용하였다. MPA를 스테인리스 강으로 제작한 캐니스터 용기에 넣어 항온조 내에 설치하여 반응 중 일정 온도와 증기압을 유지시켰다. Al 박막 증착은 로타리 펌프를 사용하여 27 Pa (200 mtorr)의 압력에서 진행하였고, 반응기의 압력은 convection gauge로 측정하였다.

Al 박막이 증착되는 기판은 TiN이 약 100 nm 코팅된 Si(100) 웨이퍼를 $10 \times 10\text{ mm}^2$ 크기의 정사각형 모양으로 잘라서 사용하였다. TiN은 증착된 Al 원자가 고온에서 Si 내부로 확산되는 것을 막아주는 확산 방지막 역할을 한다 [7]. Al 증착이 일어나는 초기 과정의 기판의 표면 반사도 측정을 위해서 반응기 위쪽에 레이저 (레이텍 LTD20, 파장 650 nm)와 포토미터 (Edmond optical Korea R54-038)를 설치하여, 일정한 출력의 레이저 빛을 시편 표면에 조사시킨 후 반사되어 나오는 빛을 검출하였다. 이 장치로 필름 형성 초기 단계의 표면 반사도 변화를 *in-situ*로 측정할 수 있었다 [7]. 증착된 필름의 표면 형상 및 제반 물성 측정을 위해 SEM, α -STEP, XRD, AFM, 4-point probe 등을 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Al 필름이 증착되는 Si 기판 온도 125, 175, 225°C 조건에서 90초 동안 MOCVD 반응을 진행시켰으며, 얻어진 필름의 SEM 사진을 그림 2에 보였다.

반응 압력은 모두 27 Pa (200 mtorr)이었다. 기판 온도가 증가할수록 결정의 크기도 점차 커져, 125, 175, 225°C 에서 성장된 Al 입자는 각각 100~200, 200~300, 300~500 nm 정도의 크기를 보였다. 모든 온도에서 Al 입자의 결정면이 비교적 잘 발달하였으며, 기판 온도가 증가할수록 더욱 깨끗한 결정면으로 성장하였다. 그러나 증착된 필름은 빈 공간이 없는 치밀한 조직은 아니었으며, 입자와 입자 사이에 공극이 많이 존재하였다. 알파스텝으로 측정한 필름의 두께는 125, 175, 225°C 에서 각각 550, 680, 705 nm이었으며, 성장 속도는 각각 6.1, 7.6, 7.8 nm/s이었다.

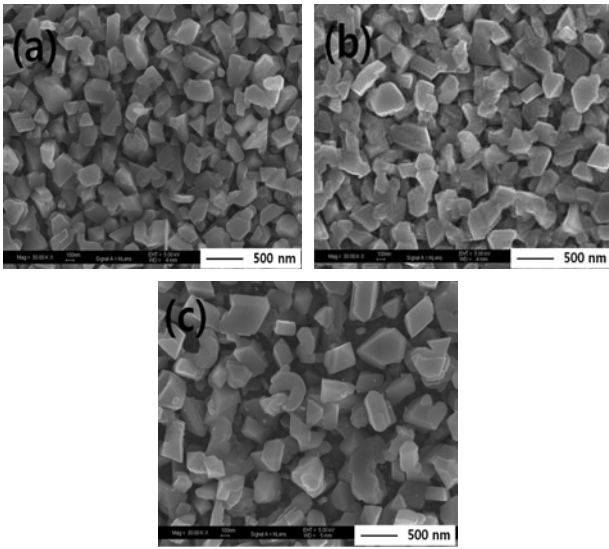


Fig. 2. SEM images of Al films deposited at various substrate temperatures. (a) 125 °C, (b) 175 °C, and (c) 225 °C.

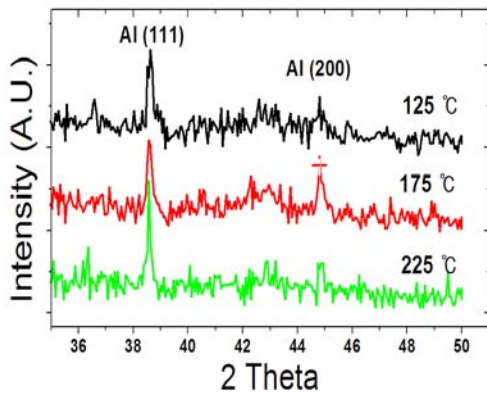


Fig. 3. XRD spectra of deposited Al films.

증착된 필름의 XRD 분석 결과를 그림 3에 보였다. 2 θ 38.5°, 44.8°에서 각각 Al(111), (200) 피크가 검출되어 Al 필름이 증착되었음을 확인하였다.

증착 반응이 진행되는 동안 기판 표면에 레이저 빔을 조사하여 *in-situ*로 측정된 표면 반사도 변화를 그림 4에 나타내었다. 이때 Al 박막이 전혀 증착되지 않은 TiN/Si 기판의 초기 반사도 값을 100%로 표준화하여 도시하였다. 반응기 내부로 MPA 전구체 물질이 도입되면 수 초 이내에 표면 반사도가 크게 변화했다. 175°C에서의 결과를 예를 들어 단계별로 살펴보면 다음과 같다.

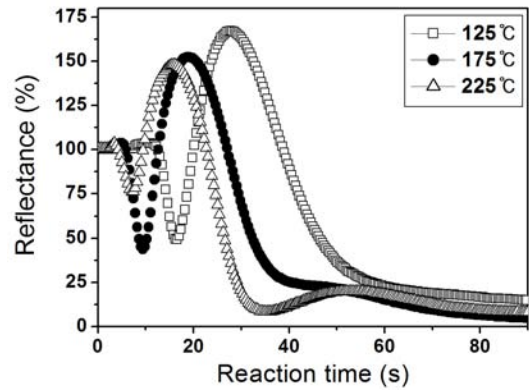


Fig. 4. Surface reflectance change of Al films deposited at various substrate temperatures.

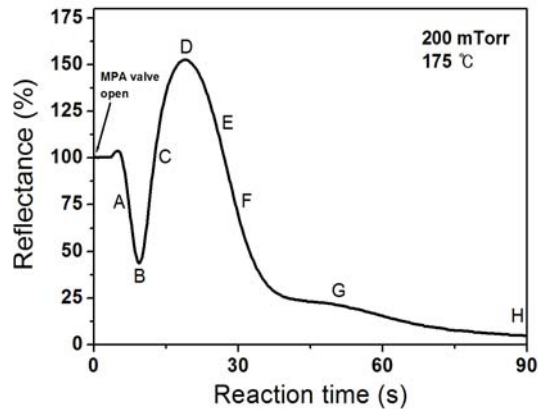


Fig. 5. Surface reflectance change as a function of the deposition time. SEM images examined at points labeled on the curve are shown in Fig. 6.

- (1) 초기 증가기 : 도입 후 3.5초 이후부터 표면 반사도의 변화가 나타나기 시작하며, 5초 후까지 초기 반사도의 약 4% 정도 약간 증가함.
- (2) 1차 감소기 : 5초 이후에 빠르게 감소하여 9초 후 초기 표면 반사도의 43%까지 감소함.
- (3) 2차 증가기 : 9초 이후 표면 반사도가 급격히 증가하여 19초에서 초기 Si 기판의 표면 반사도의 1.5배까지, 9초에서의 최소 표면 반사도의 3.5배까지 크게 증가함.
- (4) 2차 감소기 : 19초 이후 표면 반사도는 비교적 빠르게 감소하여 40초에서는 초기 표면 반사도 값의 25%, 90초에서는 초기값의 5%의 매우 낮은 반사도를 보임.

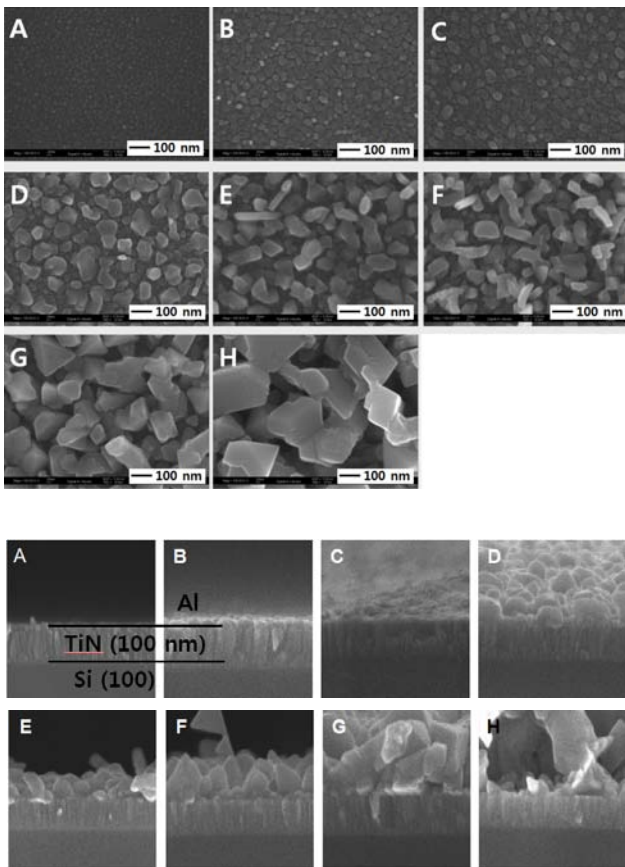


Fig. 6. SEM images of Al films deposited at the labeled point in Fig. 5. Top: top view, Bottom: cross-sectional view.

기판 온도를 변화시켜도 비슷한 경향이 관찰되었는데, 기판 온도를 올리면 변화가 진행되는 시간이 점점 짧아졌다. 이는 기판 온도가 증가할수록 표면반응이 빨라져 결정성장 과정의 변화도 빨라지기 때문으로 여겨진다.

그림 4의 결과를 종합하면 MOCVD에 의한 Al 필름 증착 반응에서 반응 초기 30~40초 이내에 표면 반사도가 매우 크게 증가하거나 감소하는 변화를 보이는데, 이는 이 시기의 결정성장 과정에 현격한 변화가 일어나고 있음을 시사한다. 따라서 그 과정에서 일어나는 일련의 변화를 확인하기 위해 표면 반사도가 크게 변화하는 주요 지점까지만 CVD 반응을 진행시킨 시편들을 제조하였다.

그림 5에 보인 바와 같이 90초 동안의 CVD 반응 중 표면 반사도가 크게 변하는 주요 지점인 A~H까지 8단계로 구분하여 시편을 제작하였다. 반응 압력 27

Pa, 기판 온도 175°C의 동일한 조건에서 총 8번의 실험을 수행하면서, 미리 얻은 표면 반사도 곡선의 각 지점(A~H)에 이르면 전구체인 MPA 공급을 차단하여 MOCVD 반응을 중단시켰다. MPA 공급을 차단함과 거의 동시에 표면 반사도가 더 이상 변하지 않고 일정한 값을 유지하였는데, 이는 Al MOCVD 반응이 중단되었다는 것을 의미한다.

그림 5의 각 지점까지 반응시켜 제조한 시편의 표면과 단면의 SEM 사진을 그림 6에 보였다. 반응 초기에 표면 반사도가 크게 감소하는 단계인 A에서는 10~20 μm 크기의 입자들이 생성되기 시작하였다. 최소 반사도를 보이는 B점에서는 입자의 크기가 40~50 μm 정도로 성장하였으며, 일부 입자는 두 결정 입자들의 합체(coalescence)가 일어나기도 했지만 대부분 입자들은 합체가 일어나지는 않았고, 결정 입자들 사이에 듬성듬성한 빈 공간이 많이 보인다. 그로 인해 표면 난반사가 크게 증가하여 표면 반사도가 가장 낮은 값을 보이는 것으로 추정된다. 다시 표면 반사도가 증가하는 단계인 C점을 거쳐 최대 반사도가 얻어진 D점에 이르는 동안 결정 입자들 사이의 빈 공간이 많이 줄어들었음을 확인할 수 있다. 또한, D점에서는 합체된 결정 입자들의 결정면도 뚜렷하게 관찰되며, 기판과 나란한 방향으로 배열되어 최대 반사도를 나타내는 것으로 여겨진다. 그러나 D점의 사진을 면밀하게 관찰하면 바닥면에 비슷한 크기의 결정 입자들이 빈틈없이 밀착되어 필름을 형성한 이후에는 그 중 일부의 입자들이 크게 성장하는 것을 볼 수 있다. 또한, 이 영역에서는 TiN/Si의 초기 반사도에 비해 오히려 반사도가 증가하여 150~170%의 반사도를 나타냈는데, 이는 Al 금속의 반사도가 TiN의 반사도보다 높기 때문이다.

이상을 종합하면 MOCVD에 의한 Al 결정 성장은 초기에는 군데군데 핵이 생성된 후 결정이 커져가다가 합체가 일어나는 Volmer-Weber [8] 반응으로 진행된다. 그러나 Al 입자가 한 층을 완전히 덮고 성장한 D점 이후에는 layer-by-layer (Frank-van der Merwe [8]) 방식으로 평평한 표면 형태를 유지하며 성장하는 것이 아니라, 증착된 Al층 위에서 군데군데 새로운 2차 핵이 생성되어 성장하는 Stranski-Krastanov [8] 방식이 복합적으로 섞여서 진행되는 것으로 보인다. 표면 반사도가 다시 감소하기 시작하는 E점 이후에는 Al 입자의 크기가 점차 커져서 H점(반응시간 90초)에서는 300~500 nm 정도로 성장했으며, 또한 입자의 크기가 커질수록 주변의 공극도 점차 커져서 증착 필름 내부에 빈 공간이 많아짐을 볼 수 있다.

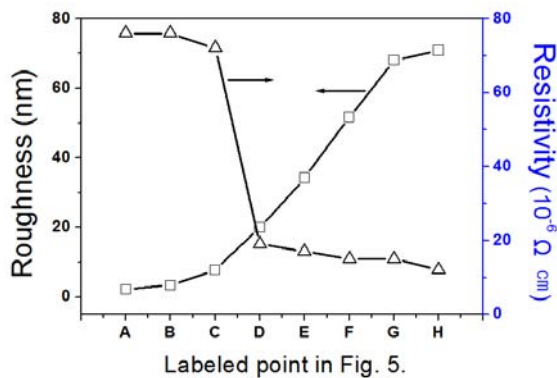


Fig. 7. Surface roughness and resistivity of the Al films deposited at points labeled on the curve in Fig. 5.

이상의 변화 경향을 그림 6 아래의 단면 사진을 통해서도 잘 확인할 수 있다. 증착된 Al이 Si 내부로 확산되어 들어가는 것을 막기 위한 방지막으로 TiN을 100 nm 스퍼터 코팅한 Si(100) 기판을 사용하였는데, 모든 사진에서 columnar 형태로 성장한 TiN 결정층이 보인다.

반응 초기의 A~C까지는 평탄한 표면을 이루지만, D 이후에서는 선택적인 결정 성장이 이루어져 요철이 매우 심해짐을 확인할 수 있다. 각 지점에서 증착된 Al 필름의 표면 거칠기와 비저항을 각각 AFM과 4-point probe 법으로 측정하여 그림 7에 보였다.

표면 거칠기는 C점 이후에 크게 증가하여 H 점에서 증착된 필름의 경우 71 nm로서 이는 필름 전체 두께 680 nm의 약 10%에 해당하였다. 비저항은 Al 필름층이 형성된 D 이후의 시편에서 크게 감소하였다. 그러나 D 이후 증착된 필름의 비저항은 $1.2 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$ 로서 순수한 Al의 비저항값 $2.7 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}$ 에 비하면 약 4배 정도 큰 결과를 나타냈는데, 이는 그림 6의 SEM 사진에서 보듯 결정 내부에 공극 부분이 많이 존재하기 때문으로 여겨진다.

4. 결론

Al MOCVD 증착반응에서 기판 표면에 레이저 빔을

조사하여 증착반응이 일어나는 초기 과정의 표면 반사도 변화를 *in-situ*로 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 증착반응이 진행되는 동안 표면 반사도는 증가, 감소, 2차 증가, 2차 감소의 패턴을 보이며 반응 초기 30~40초 이내에 큰 변화를 보였다.

(2) 표면 반사도는 최초 반사도의 50% 이하로 감소했다가 다시 급격히 증가하여 최초 반사도의 150%까지 증가한 후 다시 감소하여 거의 10% 이하로 유지되었다.

(3) MPA를 전구체로 하여 MOCVD 법으로 증착시킨 Al 필름 성장은 Volmer-Weber 반응기구와 Stranski-Krastanov 반응기구가 복합적으로 섞여 성장하였다.

(4) 필름의 두께가 두꺼워질수록 표면 거칠기는 증가하고 비저항은 감소하였다.

감사의 글

이 논문은 2013-2014학년도에 청주대학교 산업과학 연구소가 지원한 학술연구조성비(특별 연구과제)에 의해 연구되었음.

REFERENCES

- [1] S. P. Murarka, *Mater. Sci. Eng.*, **R19**, 87 (1997).
- [2] S. P. Murarka, R. J. Gutmann, A. E. Kayoyeros, and W. A. Lanford, *Thin Solid Films*, **236**, 7 (1993).
- [3] K. H. Kim, C. H. Ho, T. G. Suh, S. Prakash, and R. F. Bunshah, *J. Mat. Eng.*, **13**, 199 (1991).
- [4] G. T. Wang and J. R. Creighton, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 1094 (2006).
- [5] D. H. Kim and B. Y. Kim, *Kor. J. Chem. Eng.*, **17**, 449 (2000).
- [6] T. C. Xenidou, A. G. Boudouvis, N. C. Markatos, D. Samélor, F. Senocq, N. P. Homme, and C. Vahlas, *Surf. and Coat. Technol.*, **201**, 8868 (2007).
- [7] K. Seomoon, *J. KIEEME*, **22**, 549 (2009).
- [8] M. Ohring, *Materials Science of Thin Films*, 2nd ed. (Academic Press, London, 2002), p. 358.