ALD법으로 성장시킨 Al_2O_3 박막의 특성분석

성 석 재, 김 동 진, *배 영 호, 이 정 희, 이 용 현
경북대학교 전기전자공학부, *위덕대학교 전자공학과
전화 : 053-940-8620 / 핸드폰 : 019-510-2831

Characteristic Analysis of Al_2O_3 Thin Films Grown by Atomic Layer Deposition'

Seok-Je Seong, Dong-Jin Kim, *Young-Ho Bae, Jung-Hee Lee, Yong-Hyun Lee
School of Electronic and Electrical Engineering Kyungpook National University,
*Dept. of Electronics Engineering Uiduk University
E-mail : yhlee@ee.knu.ac.kr

Abstract

In this study, Al_2O_3 films have been deposited with Atomic Layer Deposition(ALD) for gate insulator for MPTMA and H_2O at low temperature below 400℃. Conventional methods of Al_2O_3 thin film deposition have suffered from the poor step coverage due to reduction of device dimension and increasing contact/via hole aspect ratio. ALD is a self-limiting growth process with controlled surface reaction where the growth rate is only dependent on the number of growth cycle and the lattice parameter of materials. ALD growth process has many advantages including accurate thickness control, large area and large batch capability, good uniformity, and pinholes freeness.

I. 서 론

다양한 산화막들은 반도체 소자에서 field oxide, 보호막, 층간 절연막, 그리고 게이트 절연막 등으로 응용되고 있으며, 이러한 이유로 MOSFET이 발명된 후 지금까지 수 십년간 산화막 제조와 평가에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

이러한 산화막 중 알루미늄 산화막은 물리적으로나 화학적으로 매우 안정한 산화물로서 절연재, 절삭공구, 전자회로 기판, 의료용 기기 등 넓은 공학 및 산업영역에 응용 가능한 재료이다. 또한 물리적 화학적으로 안정하므로 플라즈마 분위기에서도 식각이 잘 되지 않는 특징을 가지고 있다. 일반적인 특성으로는 알칼리 이온이나 불순물들에 대한 높은 확산 저항성, 비교적 높은 유전율, 높은 열전달 특성 및 넓은 파장대의 투과성 등이 있다. 이러한 특성 때문에 알루미늄 산화막은 게이트 절연막으로 또는 DRAM[1-2]의 유전 박막으로 이용될 수 있다.

낮은 온도에서의 증착, 정확한 두께 제어 특성, 우수한 단차 피복성과 균일성에 대한 관심이 높아지면서 ALD를 이용한 Al_2O_3 박막 성장에 대한 연구가 이루어지고 있다[3-6].

본 연구에서는 직접 제작한 ALD 박막 성장 장치를 이용하여 Al_2O_3 박막을 증착하고, 그 특성을 분석하였다.

II. 실험 및 측정

Al_2O_3 박막의 증착 실험을 위해서 6㎝ × 3㎝ 크기의 (100) 면의 p 형 실리콘 기판을 사용하였다. 기판은 TCE, 아세톤, 메탄올의 순서로 각각 5 분 동안 초음파 세척 한 후, 10:1 HF용액을 사용하여 자연산화막을 제거하고, 탈이온수(deionized water)에

충분히 세척하여 사용하였다. 세척이 끝난 실리콘 기판의 수분을 완전히 제거하기 위해 온도 200℃의 진공 분위기에서 10 분간 가열한 후에 실험하였다.

Al_2O_3 박막의 증착을 위한 Al 전구체로서 MPTMA (MethylPyrrolidineTriMethylAluminum)를 사용하였고, O 전구체로서는 탈이온수 (D.I. water)를 사용하였다. MPTMA는 TMA(TriMethylAluminum)와 $AlCl_3$의 장단점을 보완한 재료로서 TMA 보다는 낮은 평형 증기압을 가지고, TMA와 비슷한 열분해 온도를 가지고 있다. MPTMA는 항온조에서 50 ℃로 유지되며 수송 가스인 질소에 의해 반응로로 주입된다. MPTMA가 가스 라인에 응축되는 현상을 방지하기 위하여 가스 라인을 150 ℃로 가열하였다. 수송 가스 및 제거 가스는 고순도 질소(99.999 %) 가스를 사용하였다. 증착시 반응로의 작업 압력은 0.5 torr, 초기 진공도는 1 mtorr 이하였다.

그림 1은 ALD 방법으로 Al_2O_3 박막을 증착하기 위한 ALD 장치를 나타낸 것이다. 각 가스들이 반응로내로 주입되지 않을 때는 bypass시켜서 일정한 가스의 흐름을 유지할 수 있도록 하였다.

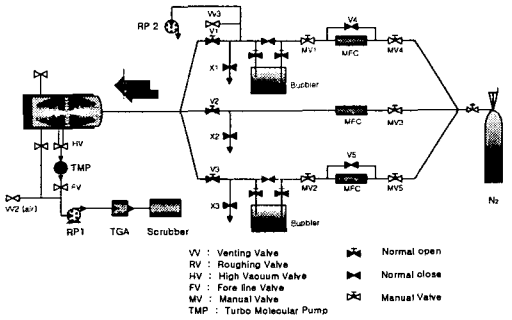

그림 1. ALD 장비개략도

Fig. 1. Schematic diagram of ALD system

그림 2는 반응물들의 순차적인 주입을 나타낸 것이다. Al_2O_3박막의 증착시 각 가스들을 H_2O / N_2 / MPTMA / N_2의 순서로 주입하여 각 반응 물질들의 주입이 교대로 이루어지도록 하였다[3-6]. 각각의 반응 가스의 유량은 수송용 N_2 가스는 H_2O와 MPTMA 각 30 sccm, 제거용 N_2 가스는 300 sccm을 유지하였다. 성장 온도를 150 ~ 400 ℃로 변화시켰고, H_2O와 MPTMA의 펄스 시간을 변화시키면서 Al_2O_3 박막의 특성 변화를 관찰하였다. 증착된 Al_2O_3 박막의 결정성 측정을 위하여 HR-XRD을 사용하였고, 두께 측정을 위해 HR-XRD 및 Ellipsometer를 사용하였다. 전기적 특성 분석을 위해서 HP 4280A 1MHz C meter / C-V plotter와 HP 4145B semiconductor parameter analyzer를 사용하여 C-V, I-V측정을 하였다. Al_2O_3 박막내의 불순물을 조사하기 위해 AES (Auger Electron Spectroscopy)를 사용하였고, 표면 형상의 관찰을 위해 SEM (Scanning Electron Microscopy) 및 AFM (Atomic Force Microscopy)을 이용하였다.

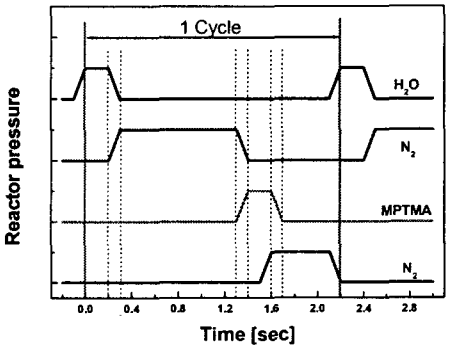

그림 2 반응물의 순차적 주입에 의한 스위칭 과정.

Fig. 2 switching cycle which describes sequential injection of reactants.

Ⅲ. 실 험 결 과

그림 3은 증착 온도의 변화에 따른 cycle당 증착율의 변화를 나타내고 있다. 결과에서 나타나듯이 Al_2O_3 박막은 증착 온도가 150 ~ 400 ℃의 범위에서 증착 온도에 따라 0.80 ~ 1.05 Å/cycle의 증착율을 나타내었다. 최적 증착률은 ~ 1.00 Å/cycle로 나타났다.

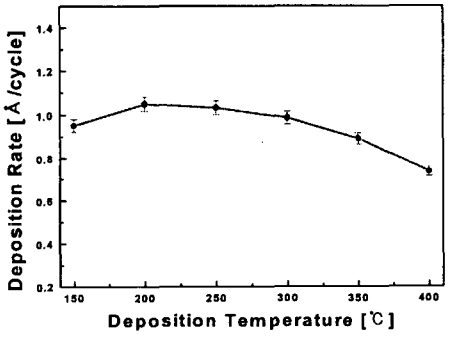

그림 3. 증착 온도에 따른 증착률의 변화.

Fig. 3. Deposition rate as a function of temp.

이런 결과는 Al_2O_3 박막이 소스의 열분해에 의한 기상 반응으로 박막이 증착된 것이 아니라, 표면 포화 반응이 일어나는 ALD 반응 기구에 의해 증착

되었음을 보여준다. 증착 온도가 250 ~ 300 ℃에서 가장 우수한 증착률을 나타냈다. 하지만 증착 온도가 상승할수록 증착률은 감소하는 경향을 보였다. 그 이유는 온도가 증가할수록 표면의 -OH group의 감소, 즉 dehyroxylation[7-8]에 의한 Al 소스의 흡착 자리부족에 의한 것으로 보인다. 그리고 300 ℃이하의 증착 온도에서 증착율이 비교적 일정하였지만 반응 부산물의 의한 particle의 발생이 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 그 이유는 표면 반응에 필요한 열적 구동에너지의 감소에 의한 것으로 여겨진다. 이는 표면 반응 이외에 MPTMA의 표면 반응온도 이하에서 발생되는 입자들의 물리적 흡착이 주요한 반응으로 전환되기 시작하는 시점으로 볼 수 있다.

또한 그림 4에서 보듯이 cycle에 비례하여 성장하는 우수한 두께 제어 특성은 표면 반응에 의한 자기제어 성장이 된 것으로 설명할 수 있다[3-6].

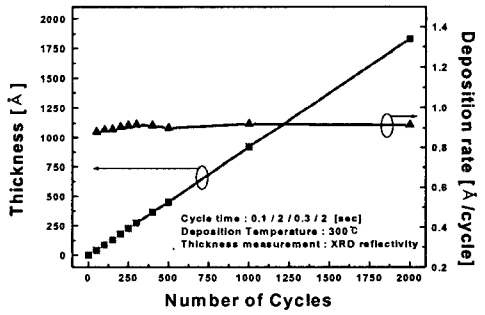

그림 4. Cycle 횟수에 따른 박막의 두께변화
Fig. 4. Thickness as function of number of cycle

그림 5는 증착된 Al_2O_3 박막의 AES 깊이 방향 분석 결과를 나타낸 것이다. 결과에서 4 % 정도의 탄소가 함유되어 있는 것을 알 수 있다. 이런 탄소는 박막의 누설전류를 증가시키며, 막질의 저하를 초래한다. 따라서 우수한 질의 박막을 증착하기 위해서는 탄소의 영향을 줄이는 것이 중요하다.

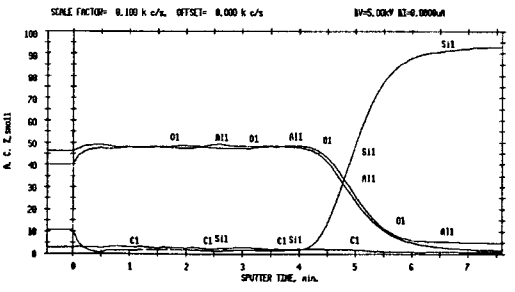

그림 5. Al_2O_3 박막의 AES 깊이 방향 분석
Fig. 5. AES depth profile of Al_2O_3 thin film

본 연구에서 증착한 Al_2O_3 박막은 표면에 반응 부산물에 의한 particle이 탄소에 의한 영향보다 크게 나타났다. 그러므로 초기 진공도를 높이고, Al_2O_3 박막의 증착 과정에서 충분한 purging과 적절한 소스 주입량을 결정하여 완벽한 반응을 유도한다면 particle에 의한 영향을 줄이면 더욱 우수한 막질의 Al_2O_3 박막을 증착할 수 있을 것으로 생각된다.

그림 6은 두께 300 Å인 Al_2O_3 박막을 3 ㎛ × 3 ㎛ 크기에서 표면의 거칠기를 AFM으로 조사한 것이다. 박막의 평균 거칠기(r.m.s roughness) 값은 1.82 Å 정도의 매우 우수한 평탄도를 나타내었다.

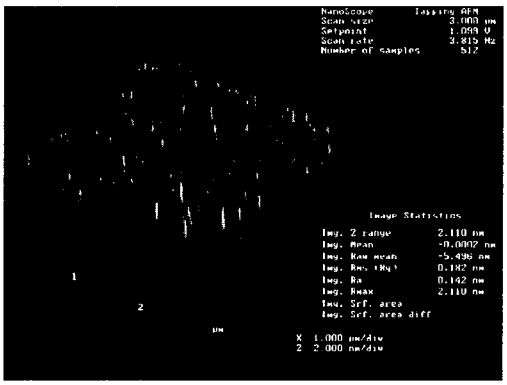

그림 6. Al_2O_3 박막의 AFM 사진 (300℃)
Fig. 6. AFM image of Al_2O_3 film at 300℃

성장된 박막내의 전하 분포를 정성, 정량적으로 평가하기 위해 증착 된 박막을 가지고 MOS 구조를 만든 후 C-V특성 및 I-V특성을 조사하였다. 그림 7에는 300 ℃에서 증착된 Al_2O_3 박막의 고주파 C-V를 나타낸 것이다.

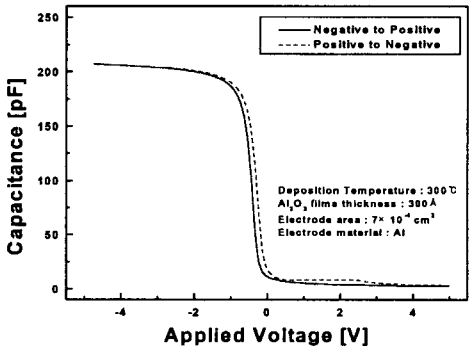

그림 7. Al_2O_3 박막의 C-V 특성
Fig. 7. C-V characteristics for Al_2O_3 thin film

성장된 박막의 C-V 측정 결과로부터 증착된 박막은 7 ~ 8의 유전 상수 값을 가지는 것으로 나타났으며, flat band 전압이 양의 방향으로 이동된 것을 알 수 있다. 이로부터 oxide fixed charge가 음전하로 이루어져 있음을 알 수 있다. ALD방법으로 증착된 Al_2O_3 박막의 경우 negative fixed oxide charge를 갖는 것으로 미루어 excess oxygen, OH^-과 같은 acceptor trap이 negative charge의 원인으로 작용하는 것으로 여겨진다.

그림 8은 성장된 Al_2O_3 박막의 누설전류 특성을 분석하기 위해 I-V 특성을 조사하였다.

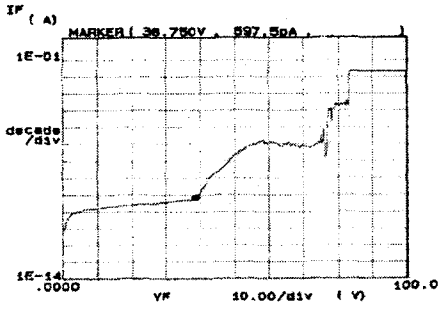

그림 8. Al_2O_3 박막의 I-V 특성

Fig. 8. I-V characteristics for Al_2O_3 thin film

300℃에서 증착된 두께 500Å인 박막의 경우 누설전류의 값은 1 V에서 2×10^{-12} A 이하로 나타났고, 10 MV/㎝ 정도의 항복 전압장을 가지는 우수한 전기적 성질을 갖는 박막이 증착된 것으로 평가 되어진다.

Ⅳ. 결 론

본 논문에서는 직접 제작한 ALD 장치에 의해 MPTMA, H_2O과 N_2를 이용하여 Al_2O_3 박막을 증착시킨 후 그 박막의 특성을 조사하였다.

Al_2O_3 박막을 ALD 반응에 의해 증착하기 위하여 150 ~ 400℃ 범위의 증착 온도에서 증착하였다. 증착 온도에 따라서 박막의 증착률은 변하였으며 평균 ~ 1 Å/cycle의 증착률을 나타내었다. Al_2O_3 박막의 두께는 주기 수에 따라 선형적으로 증가하는 경향을 보였다. 증착된 Al_2O_3 박막 내의 탄소 함유량은 ~ 4.6 %로 비교적 낮은 탄소 함유량을 보였다.

증착된 박막의 전기적 특성은 증착 온도가 증가할수록 누설 전류량이 줄어드는 경향을 보였고, 1V에서 2×10^{-12} A 이하의 값을 보였다. 항복전압은 10 MV / cm로 측정 되었다. C-V측정으로부터 증착된 박막은 7 ~ 8의 유전 상수 값과 음전하의 fixed oxide charge값을 가지고 있음을 알 수 있었다.

이번 연구의 결과로부터 증착 온도가 박막의 전기적 성질에 다른 공정 변수보다 크게 영향을 미치는 것으로 나타났다.

덧붙여, ALD 방법으로 증착한 Al_2O_3 박막은 저온 공정이 가능하므로 반도체 디바이스는 물론 TFT - LCD (Thin Film Transistor-Liquid Crystal Display)의 절연막으로 응용될 수 있을 것으로 생각된다.

후 기

이 논문은 LGPhilips-LCD와 BK21 사업의 지원에 의한 연구결과의 일부입니다.

측정에 도움을 주신 기초과학지원센터 대구분소에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. G. Kitsukawa, M. Horiguchi, Y. Kawahara, T.Akiba, Y. Kawase, T. Tachibana, T. Sskai, M. Aoki, S. Shukuri, K. Sagara, R. Nagai, Y. Ohji, N. Hasegawa, T. Yokoyama, T. Kusi, H. Yamashita, T. Kure and T. Nishida, IEEE J. Solid State Circuits, 28 (1933) 1105.
2. Y. Nakagome and K. Itoh, IEICE Tran., E-74 (1991) 799.
3. Tuomo Suntola, "Atomic layer epitaxy," Thin Solid Films, 216, 84-89(1992)
4. J. R. Gong et al., "Atomic layer epitaxy of AlGaAs," Appl. Phys. Lett., 57(4), 400-402 (1990)
5. S. M. Bedair et al., "Atomic layer epitaxy of Ⅲ-Ⅴ binary compounds," Appl. Phys. Lett., 47(1), 1985
6. Gyula Eres, "Kinetic modeling of the atomic layer epitaxy processing window in group IV semiconductor growth," Appl. Phys. Lett., 67(12), 1727-1729(1995)
7. A.W. Ott, J.W. Klaus, J.M. Johnson, S.M. George, Thin Solid Films 292 (1997) 135.
8. A.W. Ott, J.M. Johnson, J.W. Klaus, S.M. Georg, Appl. Surf. Sci. 112 (1997) 205.