

**Chloride 화합물과 Alkoxide 화합물을 이용한
Zr Silicate 박막의 원자층 화학증착
(ALCVD of Zr Silicate Films Using Chloride/Alkoxide Compounds)**

포항공과 대학교 김원규, 강상우, 이시우

1. 서론

반도체 소자의 집적도가 빠른 속도로 증가함으로 인해 기존의 게이트 산화막으로 사용되고 있는 SiO_2 가 한계에 도달하고 있다. $0.1\mu\text{m}$ 보다 작은 소자를 구현하기 위해서는 등가 산화막의 두께가 $10 \sim 15 \text{ \AA}$ 정도는 되어야 하지만, SiO_2 의 경우 direct tunneling 에 의해 누설전류가 급격히 증가하는 등 여러 가지 문제점이 나타난다. 따라서 같은 정전용량을 유지하면서 누설전류를 감소시키기 위해서는 높은 유전상수를 갖는 두꺼운 박막이 요구된다. 지금까지 연구된 고유전 물질의 대부분은 Si 계면과 열적으로 불안정하여 interfacial oxide 나 silicide 가 형성되는 등 계면 특성이 나빠지는 것이 확인되었다. 이를 해결하기 위해 Si와 열적으로 안정하고 계면 특성은 우수한 silicate 산화막에 대한 연구가 진행 중이다. 본 연구실에서는 Zr의 함량에 따라 유전상수가 $12 \sim 16$ 정도이고, Si 계면과 열역학적으로 안정한 Zr Silicate에 대해서 연구하였다. 증착공정 초기에 계면에 자연산화막의 생성되는 것을 억제하기 위해서 chlorine과 alkoxy기의 강한 반응성만을 이용한 원자층 화학증착 (ALCVD : Atomic Layer Chemical Vapor Deposition) 공정이 이용되었다. 이 공정은 Si 전구체와 Zr 전구체를 따로 주입하여 소스의 공급 도중에 생길 수 있는 기상반응을 억제함으로써 반응성이 높은 전구체도 사용할 수 있는 장점이 있다. 사용된 전구체의 조합은 ZrCl_4 , TBOS ($\text{Si}(\text{O}^n\text{C}_4\text{H}_9)_4 = \text{tetra-n-butyl orthosilicate}$)와 $\text{ZTB}(\text{Zr}(\text{O}^n\text{C}_4\text{H}_9)_4 = \text{zirconium tetra-tert-butoxide})$, SiCl_4 이고 이 두가지 조합으로 증착된 박막들의 특성을 비교하여 살펴보았다.

2. 실험 방법

p형 Si(100) 기판이 박막의 증착에 사용되었다. 시편은 wet cleaning에 의해 native oxide를 제거한 후 실험하였다. 공정압력은 1 Torr로 고정하였고, 기판의 증착 온도는 $\text{ZrCl}_4 + \text{TBOS}$ 의 경우 $300 \sim 500^\circ\text{C}$, $\text{SiCl}_4 + \text{ZTB}$ 의 경우에는 $125 \sim 225^\circ\text{C}$ 로 변화시켰다. 운반기체와 퍼지기체로는 Ar을 사용하였고, 전구체의 주입시간은 슬레노이드 밸브의 on/off 시간을 $0.2 \sim 10$ 초 범위에서 변화시키면서 조절하였다. 운반기체는 $10 \sim 20 \text{ sccm}$ 범위에서 실험하였다. 증착에 사용된 전구체의 증기압은 버블러의 온도를 ZrCl_4 ($160^\circ\text{C} : 40\text{Torr}$), TBOS ($95^\circ\text{C} : 2\text{Torr}$), SiCl_4 ($0^\circ\text{C} : 77\text{Torr}$), ZTB ($50^\circ\text{C} : 2.1\text{Torr}$)로 고정하였다. 박막의 두께는 spectroscopic ellipsometer를 사용하여 측정하였고, 조성은 XPS (x-ray photo-electron spectroscopy)를 이용하여 분석하였다. C-V, I-V를 통해 전기적 특성을 측정하였고, 계면 특성을 확인하기 위해서 HRTEM (high resolution transmission electron microscopy)를 사용하였다.

3. 실험 결과

증착 온도 변화에 따른 박막의 조성변화를 확인하기 위해서 주입시간과 조건들을 증착속도가 사이클 수의 선형함수로 증가하는 영역에서 고정하고 기판의 온도를 변화시키면서 증착된 박막의 조성비를 살펴 보았다. 증착한 박막의 사이클당 증착 속도는 기판의 온도가 증가함에 따라 서서히 감소하고, 박막 내의 $\text{Zr}/(\text{Zr}+\text{Si})$ 의 성분비나 불순물(탄소, 염소)의 함량도 온도가 증가함에 따라 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 계면의 특성을 HRTEM으로 살펴본 결과 열처리 온도가 800°C 이하에서는 비정질을 유지하고 두께나 전기적 특성 등이 크게 변하지 않음을 알 수 있었다.