

새로운 단일 전구체를 이용한 Zr silicate의 원자층 화학증착법  
(Atomic Layer Deposition of Zr Silicate Using a new precursor)

포항공과대학교 화학공학과 남원희, 김원규, 이시우

1. 서론

기존의 게이트 절연막으로 사용되어져 온  $\text{SiO}_2$ 를 대체할 고유전 물질로서  $\text{ZrO}_2$ 과  $\text{HfO}_2$ 이 주목 받고 있다. 이들은 열적 안정성이 우수하고 Si과의 계면특성이 우수하다고 알려져 있다. 또한 차세대 게이트 절연막으로 사용되기 위해서는 극초박막 증착기술이 요구되고 있으며, 기존의 PVD나 CVD에 대해 단원자층 증착기술(atomic layer deposition, ALD)이 대안으로 연구되고 있다.

기존의 단원자층 증착방법에 사용되어져 온 전구체로는 halide, alkoxide 등이 있다. 하지만 halide 전구체들은 고체물질로 반응기내로 공급하는데 어려움이 있으며, 부식성이 있어 장비에 부담이 된다. alkoxide는 열에 의한 분해가 쉽게 일어나며, 박막내 탄소가 유입되는 것이 문제점이 있다. 따라서 휘발특성 및 열적안정성이 우수하고, 박막내 불순물 유입이 적은 ALD용 액체 전구체의 개발이 필요하여, 비 halide 계열의 새로운 리간드를 가진 전구체 개발이 관심을 끌고 있다.

Si과의 계면특성을 향상시키기 위해 Silicate 화합물이 새롭게 주목받고 있으며, 이 경우 유전상수는 떨어지지만 Si과의 계면특성이 향상되는 것으로 보고되고 있다. 따라서 Silicate 화합물을 증착하기 위한 전구체의 개발과 단원자층 화학증착공정 개발이 필요하다. 또한 질소가 함유될 경우 Si 계면에서 charge 트랩을 감소시켜 누설전류를 감소시키는 것으로 알려져 있다.

2. 실험방법

실험에 사용된 전구체는  $\text{ZrCl}_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ 으로 리간드에 Si를 포함하고 있으며, 새롭게 합성되었다. 전구체에 대한 기화특성 및 열적안정성을 확인하기 위해 증기압, TGA (Thermogravimetric Analysis) / DSC (Differential Scanning Calorimetry) 분석을 수행하였다.

사용된 기판은 p-type Si(100)을 사용하였다. 운반기체와 퍼지기체는 불활성 기체인 Ar을, 산화제로는  $\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하였고, 유량은 MFC(mass flow controller)를 사용하여 조절하였다. Zr 전구체는 bubbler에 담긴채로 충분한 증기압을 얻기 위해 가열한 상태에서 운반기체에 의해 반응기로 들어가고, 산화제인  $\text{H}_2\text{O}$ 는 상온에서 needle 밸브로 유량을 조절해 주입하였다. 각 반응기체는 solenoid 밸브에 on/off를 조절하여 펄스형태로 반응기에 주입된다. 기판온도는  $20^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$  범위에서, 반응기내 압력은 0.5torr에서 증착하였다.

박막의 두께 및 굴절율은 ellipsometer에 의해 측정하였다. 특히 Si 및 N의 박막내 함유로 인한 박막의 화학적 조성 및 결합상태는 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)에 의해 확인하였다.

3. 실험결과

합성된 전구체는 액상의  $\text{ZrCl}_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ 와 고상의  $\text{ZrCl}_3(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$ 의 혼합물로 증류에 의해 액상의  $\text{ZrCl}_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ 을 얻을 수 있었으며, NMR을 통해 확인할 수 있었다. 증기압 측정결과  $90^\circ\text{C}$ 에서 4.7torr의 증기압을 가지는 것을 확인할 수 있었다. TGA/DSC를 통한 열분석 결과 질소분위기에서  $140^\circ\text{C}$ 에서 기화가 일어나며, 산소분위기에서는  $125^\circ\text{C}$ 부근에서 기화가 일어나며,  $165^\circ\text{C}$ 에서 산화가 일어나는 것을 확인할 수 있었다.

XPS 분석을 통해 박막내에 N과 Si이 함유된 것을 확인하였고, Si 2p, O 1s, Zr 3d peak에서 chemical shift를 확인함으로써 박막내 Zr silicate가 형성된 것을 확인할 수 있었다. 또한 N은 박막내에서 Si-N의 결합을 하고 있는 것을 확인하였다. 탄소의 양은 측정범위 미만으로 확인할 수 없었다.