

ALD법으로 제조된 Al₂O₃막의 유전적 특성

김재범 · 권덕렬 · 오기영* · 이종무†

인하대학교 공과대학 재료공학부, *주성엔지니어링
(논문접수일 : 2002년 7월 11일)

Improvement in Al₂O₃ dielectric behavior by using ozone as an oxidant for the atomic layer deposition technique

Jaebum Kim, Duk-Ryel Kwon, Ki-Young Oh*, and Chongmu Lee†

Department of Materials Science and Engineering, Inha University, Incheon 402-75, Korea

*Jusung Engineering Co. Ltd, 49 Neungpyeong-Ri, Opo-Eup, Kwangju-Si, Kyunggi-Do 464-890, Korea

(Received July 11, 2002)

요 약

지금까지 주로 사용해 오던 TMA(trimethylaluminum, Al(CH₃)₃)와 H₂O를 사용하여 ALD(Atomic Layer Deposition) 방법으로 증착시킨 Al₂O₃막내의 OH기는 Al₂O₃의 우수한 물성을 악화시키는 불순물 역할을 하므로, 이를 개선하기 위하여 본 연구에서는 TMA 와 오존(ozone, O₃)을 이용하여 Al₂O₃막을 증착한 후, 산화제 소스로 H₂O와 O₃을 각각 사용했을 때 그것들이 Al₂O₃막의 유전적 특성에 끼치는 효과에 관하여 비교 조사하였다. XPS 분석결과 O₃를 사용한 Al₂O₃막은 H₂O를 사용할 때와는 다르게 OH기가 감소됨을 관찰할 수 있었다. 화학적 안정성(chemical inertness)의 척도가 되는 wet 에칭을 또한 O₃를 사용한 Al₂O₃막의 경우가 더욱 우수하게 나타났다. TiN을 상부전극으로 한 MIS (metal-insulator-silicon) capacitor 구조로 제작된 Al₂O₃막의 경우 H₂O를 사용한 경우 보다 O₃를 사용한 경우에 누설전류밀도가 더 낮았고, 절연특성이 더 우수하였으며, H₂O보다 O₃를 사용했을 때 C-V 전기적이력(hysteresis) 곡선의 편차(deviation)가 감소하는 것으로 보아 전기적특성이 더 향상되었음을 알 수 있었다.

Abstract

In the present study Al₂O₃ films were deposited by the ALD technique using trimethylaluminum(TMA) and ozone to improve the quality of the Al₂O₃ films, since the OH radicals existing in the Al₂O₃ films deposited using TMA and H₂O degrade the physical and the dielectric properties of the Al₂O₃ film. The XPS analysis results indicate that the OH radical concentration in the Al₂O₃ film deposited using O₃ is lower than that using H₂O. The etch rate of the Al₂O₃ film deposited using O₃ is also lower than that using H₂O, suggesting that the chemical inertness of the former is better than the latter. The MIS capacitor fabricated with the TiN conductor and the Al₂O₃ dielectrics formed using O₃ offers lower leakage current, better insulating property and smaller flat band voltage shift (ΔV_{FB}).

1. 서 론

MOS(metal-oxide-semiconductor) device의 크기가 급속히 감소됨에 따라 고유전체 박막의 사용은 필수

적인 것으로 인식되어 왔다. 그러나, 유전체 박막 중에서 가장 오랫동안 사용돼 오던 SiO₂는 수십 Å 이하의 두께에서는 Tunneling 현상이 일어나므로 sub-0.1 μ m design rule에서는 현실적으로 사용이 불가능한 실

† E-mail : cmlee@inha.ac.kr

정이며, SiO₂막을 대체할 여러 가지 유전체 중에서 Ta₂O₅, TiO₃, STO(SrTiO₃), BST(barium strontium titanate)와 같은 재료들은 대부분 기판에서의 계면반응과 상호확산을 막기 위하여 확산방지막(diffusion barrier layer)을 필요로 한다 [1,2]. 또한, SiN_xO_y는 SiO₂보다는 유전율이 약간 더 높으나 큰 차이가 없고, TiO₂는 유전율은 높지만 누설전류가 큰 단점이 있다 [1]. 이러한 유전체들의 낮은 신뢰성은 MOS device에 유전체막을 적용함에 있어서 아직 큰 문제점으로 남아있다 [3]. 한편, 알루미늄 산화막인 Al₂O₃는 SiO₂만큼의 우수한 열적 안정성을 가지고 있으면서도 SiO₂보다 큰 유전상수, wide band gap 등의 장점을 가지고 있어 SiO₂를 대체할 가장 유망한 재료로 부상하고 있다 [2,4]. 게다가, Al₂O₃는 다결정 실리콘 게이트와 함께 사용할 경우 어떠한 방지막(barrier material)도 필요로 하지 않는다 [2]. 이러한 이유로 최근 들어 Al₂O₃막에 대한 특성들이 많이 연구되고 있다.

Al₂O₃막을 증착시킬 수 있는 방법으로는 MBE(molecular beam epitaxy), CVD(chemical vapor deposition), PEMOCVD(plasma enhanced metal organic chemical vapor deposition), reactive sputtering, 원자빔 증착(atomic beam deposition), ALD(atomic layer deposition) 등이 있다 [3]. 이 중에서 ALD법은 연속적 포화 표면반응(saturative surface reaction)을 기반으로 한 자기제한적(self-limiting) 반응특성을 지니고 있고 저온공정이 가능하며 매우 우수한 두께 균일도를 나타내며 particle의 생성 또한 적다 [5,6].

발표된 몇몇 연구결과에 따르면 Si 기판과 Al₂O₃막 사이에 수 Å에서 수 nm에 이르는 두께의 계면층이 형성되는 것으로 알려졌다 [3]. 그러한 계면층은 결함 발생 가능성을 높일 뿐만 아니라 charge trapping 지역으로 전락될 수도 있다. 이러한 특성은 Al₂O₃막이 DRAM(Dynamic Random Access Memory)에서의 capacitor용 유전체 막으로 사용되어 지는 데에 악영향을 끼칠 수 있다. 보통, 저온 공정을 통해 성장된 막의 경우 이러한 성향을 나타내게 되는데, 저온공정이 가능한 ALD법 또한 예외가 아닐 수 없다. 그러므로, 이러한 계면층의 형성이 저온공정에서 Al₂O₃와 Si 사이의 화학적 결함 때문인지, reaction effect [3]와 관련한 명확한 성장 방법 상의 문제인지를 밝

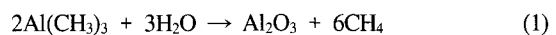
히는 것이 중요하며 무엇보다 그 계면층 즉, Al-Al bonds와 OH기를 제거하는 것이 필수적이다. 본 연구에서는 ALD법으로 증착한 Al₂O₃막의 이러한 문제점을 해결하기 위한 연구를 수행하였다.

ALD Al₂O₃박막을 다룬 기존의 연구들 [8-10]은 Al과 O에 대한 소스로서 각각 TMA(trimethylaluminum, Al(CH₃)₃)과 H₂O를 사용해 왔다. 그런데, 그 과정에서 OH기가 계면에서 불순물 역할을 할 수 있고 Al₂O₃막의 특성을 악화시키는 불순물 역할을 한다는 것은 이미 잘 알려진 사실이다 [3]. 그러므로, H₂O를 대체할 다른 산화제를 이용하여 OH기의 형성을 최소화시켜야 한다. 본 실험에서는 Al₂O₃막에 대한 산화제로서 H₂O와 오존(O₃)을 각각 이용하여 실험을 하였다.

2. 실험방법

기판은 p형 (100) Si 웨이퍼 기판을 사용하고 공정 조건 중 공정 온도는 350~400℃로 하였다. 알루미늄 소스로는 TMA(trimethylaluminum)를, 산화제 소스로는 오존(ozone, O₃)과 H₂O를 각각 사용하였다. TMA의 챔버내로의 유입을 위한 carrier gas로는 Ar을 사용하였다. 소스가 유입되는 가스분배기인 injector를 chamber상단부에 설치하여 유입되는 가스를 일정하게 기판 전체에 골고루 분사될 수 있도록 하였다. 기판 아래에는 히터를 설치하여 기판을 가열할 수 있게 하였다. 공정 압력은 400 mTorr로 유지시켰다. TMA와 O₃의 유량은 각각 50 sccm, 300 sccm, Ar의 유량은 500sccm으로 고정하여 injector를 통해 분사하였다. 각 공정매개변수 등 실험조건을 표 1에 나타내었다.

산화제로서 H₂O를 사용하였을 때, Al(CH₃)₃와 H₂O의 화학적 상호교환에 의하여 Al₂O₃가 형성된다는 것은 이미 잘 알려진 사실이다[3,7,8].



한편, Al₂O₃ 박막성장을 위해 H₂O대신 O₃을 사용할 경우 O₃는 활성적인 산화제로서의 역할을 수행하며 다음과 같은 반응을 일으킨다 [3,8].

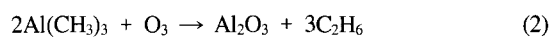


Table 1. Experimental condition.

Parameter	Condition
Substrate	Si(100)
Source	Al(CH ₃) ₃ : TMA
Oxidant	O ₃ : ozone
Purging Gas	Ar
Flux(TMA/O ₃ /H ₂ O)	50/300/500 sccm
Process pressure	400~600 mtorr
Process temperature	350-400 °C

여기서, 기판에 TMA를 주입하면 화학적으로 증착된 후 물리적인 결합을 형성한다. 잔류하고 있는 TMA는 Ar purging에 의하여 제거되고, 이어서 주입된 O₃는 TMA에 의하여 흡착된다. 이때 O radical의 Al과의 결합력이 CH₃ radical의 그것보다 더 크므로 CH₃ radical은 불안정한 상태에서 Al로부터 분리된 후 CH₃ radical끼리 서로 결합하여 C₂H₆의 휘발성 물질이 되어 Ar purging시에 제거된다.

H₂O와 O₃를 각각 사용한 Al₂O₃막의 특성을 살펴 보기 위해 XPS분석을 실시하여 Al-O bonds의 결합 에너지를 조사하였고, OH기의 형성 여부를 알아보기 위해 전압에 따른 누설전류를 측정하여 막의 절연성을 확인하였다. Al₂O₃막의 전기적 특성은 C-V plot을 통해 살펴보았으며, 화학적 안정성(chemical inertness)을 알아보기 위한 방법으로는 열처리 온도에 따른 wet 에칭율을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Al 2p peak의 XPS 스펙트럼들이다. Al₂O₃막의 두께는 100 Å 이었다. 그림에서 나타나는 스펙트럼들은 알루미늄 산화물(aluminum oxide)과 산수산화물(oxyhydroxide), 수산화물(hydroxide)의 결정구조를 나타낸다. 그 결정구조 중 대부분은 α-Al₂O₃와 γ-Al₂O₃, α-AlO(OH) (diaspore), γ-AlO(OH) (boehmite) 등의 산수산화물이며, bayerite와 gibbsite, nordstrandit의 구조의 수산화물도 일부 포함되어 있다. 그림 1(a)는 TMA와 H₂O를 사용하여 Al₂O₃막을 증착시킨 경우인데, 기판에서 계면 쪽으로 가면서 Al 2p peak의 결합 에너지값이 74.9 eV에서 72.8 eV 사이에서 나타나므로, 이 결합 에너지값을 통하여

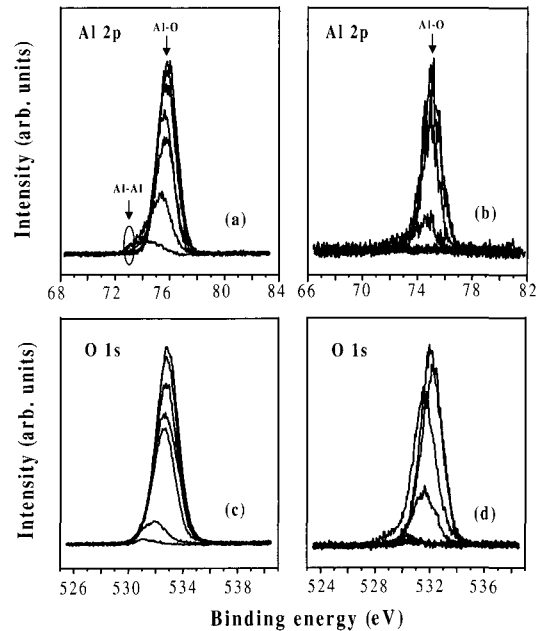


Fig. 1. XPS depth profiling analysis of Al₂O₃ films: Al 2p peaks for films prepared with H₂O (a) and O₃ (b); and O1s peaks for films prepared with H₂O (c) and O₃ (d).

74.9 eV의 Al-O bonds와 72.8 eV의 Al-Al bonds를 각각 나타나고 있음을 알 수 있다 [9,10]. 그림 1 (b)를 보면 TMA와 O₃를 사용하여 Al₂O₃막을 증착시킨 경우에는 Al-O bonds의 결합 에너지값이 분명하게 나타난다 [11].

H₂O를 사용했을 경우에는 Al cluster(Al-Al bonds)를 형성하는 시간 사이에 계면 근처에서 산소성분이 결합된 Al₂O₃막이 생성됨을 보여주는 것으로 생각된다. 이와는 달리, O₃를 산화제로 이용하였을 경우에는 그러한 Al cluster가 발견되지 않았다. H₂O를 사용할 때는 초기 산소결핍 단계 동안 Al³⁺ ion과 Si의 표면 간에 직접적인 반응이 일어나기 때문에 Al cluster가 생성되는 것으로 사료된다. Yang등 [10]은 이런 경향은 Al³⁺ 이온에게 전자를 충분히 공급해 줄 수 있어서 금속성 cluster를 쉽게 형성시킬 수 있는 n⁺ 기판의 경우에 매우 현저하게 나타나는 것으로 보고한 바 있다. 이 경우 Al cluster는 전류가 누설될 수 있는 경로를 제공하고 캐퍼시터 유전체나 게이트 산화막용으로 사용된 박막의 질을 저하시키게 된다. 그러므로 Al cluster는 반드시 제거되어야

할 필요가 있다. 그러나, Al-Al bonds는 800°C 이상 열처리에 의해 최소화시키는 것이 가능하다 [9]. 또한, 기판 위에 SiO₂와 같은 완충층(intermediate layer)을 사용하여 TMA와 Si 기판간이나 Al³⁺과 전자간의 직접적인 상호작용을 억제함으로써 Al cluster를 억제할 수 있는 것으로 보고된 바 있다 [10].

그림 1(a), (b)를 통하여, 산화제로 H₂O를 사용할 때에는 Al 2p의 피크가 순수 Al 2p의 결합 에너지 값인 73 eV 보다는 높은 76 eV 부근에서 피크를 나타내고 있는 반면에 이와는 다르게, O₃을 사용한 Al₂O₃의 막의 결합 에너지는 74.9 eV 나타내어 순수 Al 2p의 값에 가까운 값을 나타냄을 알 수 있다. 그러므로 Al 2p의 결합 에너지값의 변화를 통하여 O₃을 사용한 막이 H₂O를 사용한 막보다 더욱 순수한 Al₂O₃막임을 알 수 있다. 그림 1(c)와 (d)를 보면, H₂O를 사용할 때에는 O 1s 피크가 순수 O 1s의 결합 에너지값인 531 eV 보다는 높은 532.5 eV 부근에서 피크를 나타내고 있는 반면, O₃을 사용한 Al₂O₃의 막의 결합 에너지는 531.9 eV 부근에 피크를 나타내어 순수한 O 1s의 값에 더욱 가까운 값을 나타냄을 알 수 있다. 이 결과로부터 Al₂O₃의 우수한 물성을 악화시키는 불순물 역할을 하는 OH기의 농도가 H₂O를 사용한 막보다 O₃을 사용한 막에 더욱 적은 걸로 보아 O₃을 사용하여 얻은 Al₂O₃막이 보다 더 좋은 증착특성을 나타낼 수 있는 막임을 알 수 있다.

Al₂O₃막 성장시의 또 다른 문제점은 OH기가 존재한다는 사실이다. 알루미늄 산화막에 흡착된 OH기의 존재는 Al 2p와 O 1s peak들의 XPS 분석결과에 잘 나타나 있다. Alexander의 최근 발표에 의하면, Al 2p와 O 1s peak의 FWHM(the full width at half maximum)은 열처리에 의해 OH기가 제거한 후에 증가하였으며 그 중, O 1s 피크는 좀더 낮은 결합 에너지쪽으로 미소한 이동을 보였다고 한다 [12]. 이것은 탈수현상(dehydration)에 의한 전도도의 점감(漸減) 때문인 것으로 사료된다. 또한, Kottler의 연구결과에 따르면, Al 2p도 알루미늄 산화막 층의 산화가 진행될수록 좀 더 낮은 결합 에너지쪽으로 점차적으로 이동을 한다고 한다 [13]. H₂O로 증착한 Al₂O₃막의 XPS 결과를 보인 그림 1(a)를 보면 Al 2p 피크가 75.0 eV에 집중되어 있음을 볼 수 있다. 반면에, 그림 1(b)

에서 나타난 O₃로 증착한 경우를 보면 74.6 eV 주변에 피크가 몰려있고 O₃를 사용한 시편의 FWHM이 약 0.5 eV 정도 더 넓게 나타나 있다. 그림 1(c)와 (d)도 각각 H₂O와 O₃에 대한 O 1s 피크를 나타내는데, 각각 532.5 eV와 531.9 eV에 피크가 집중되어 있다. 이 경우에도 역시 O₃를 사용한 시편의 FWHM이 더 넓게 나타나 있다. 이상으로부터, H₂O보다 O₃ 산화제를 사용할 때 OH가 뚜렷하게 감소한다는 것을 알 수 있다.

O₃를 사용할 때 결합 밀도가 감소한다는 사실은 Al₂O₃막의 전기적 성질 측면에서 매우 중요한 의미를 갖는다. 그림 2는 TiN을 상부전극으로 한 MIS (metal-insulator-silicon)구조용으로 만들어진 Al₂O₃막에 인가된 전압(applied voltage)에 따른 누설전류밀도(leakage current density)를 나타내고 있다. 위 그림에서 high frequency capacitance-voltage에 해당하는 등가 산화막 두께(equivalent oxide thickness-EOT)를 산출한 결과 2.5nm였다. EOT값은 H₂O와 O₃를 사용한 경우 모두 거의 비슷하게 나왔다. 그림을 보면, 이 두 가지 경우 모두 SiO₂보다 누설전류밀도가 낮게 나오긴 했지만 O₃를 사용한 경우가 H₂O의 경우보다 1 또는 2 order 정도 누설전류밀도가 더 낮게 나타났다. 이 결과는 O₃를 산화제로 이용할 때 더 우수한 절연특성을 얻을 수 있었음을 의미한다. 그리고, 그 이유는 XPS분석결과를 통해서 알 수 있듯이 Al-Al bonds나 OH기 같은 결합들의 감소에 따른

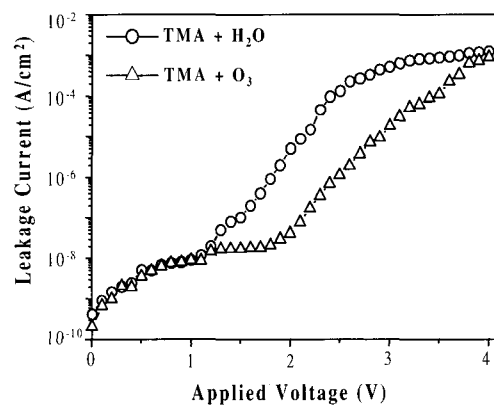


Fig. 2. Plots of leakage current vs. applied voltage for MIS capacitor structures made by Al₂O₃ films prepared with H₂O and O₃. Equivalent oxide thickness(EOT) being 2.5 nm.

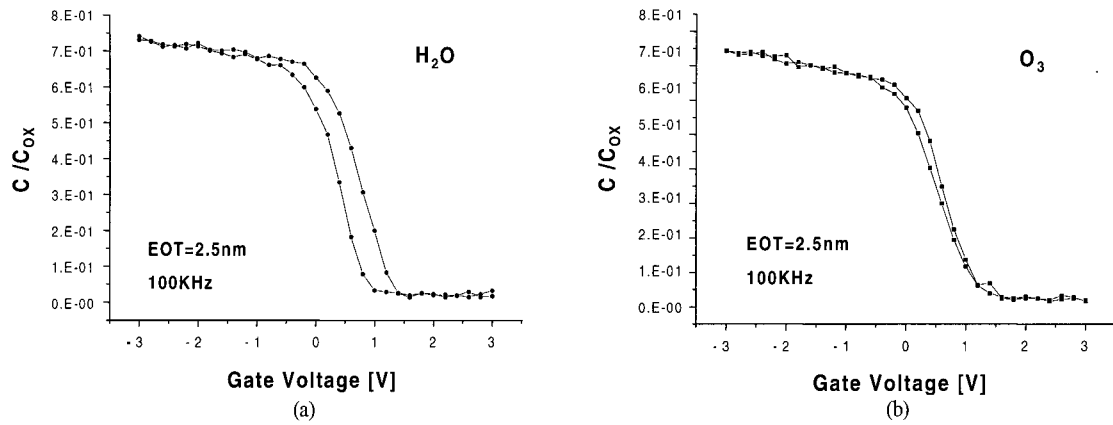


Fig. 3. C-V plots for MIS(TiN-Al₂O₃-Si) structure.

결과로 사료된다.

그림 3(a), (b)는 TiN을 상부전극으로한 MIS구조 (metal-insulator-silicon)로 만들어 H₂O와 O₃를 각각 사용하여 증착한 Al₂O₃막에 대한 C-V plot를 얻은 결과이다. 박막의 유전특성을 알 수 있는 flat band 전압 V_{fb}(Flatband Voltage)은 보통 C-V plot을 통해 측정이 가능하다. C-V 측정결과, 그림에서 보듯이 전기적이력 (hysteresis)을 나타내고 있다. -3 V(시발점) → +3 V → -3 V(중착점)의 경로에서 -3 V → +3 V를 경로 ㉑, +3 V → -3 V를 경로 ㉒라 했을 때 경로 ㉑가 경로 ㉒보다 0.5 V정도 음전압쪽으로 이동되는 hysteresis 현상을 볼 수 있다. 그림 (a)에서 보면, 경로 ㉑의 시발점 -3 V로부터 V_{fb}까지 이르는 지점들은 음전압 경로에 해당하는데, 박막 내에는 XPS 분석결과에서 볼 수 있었듯이 Al-Al bonds나 OH기 같은 결함들이 포함되어 있어 그 결함들은 이 경로에서 Insulator-Si 계면 부근의 Insulator쪽으로 배향되게 된다 [14]. 이것은 Metal-Insulator계면 부근보다 Insulator-Si 계면쪽에 더 결함들을 많이 분포시키는 결과를 가져와, Si는 더욱 더 accumulation mode에 놓이게 되며 V_{fb}는 양전압쪽으로 이동하게 된다. 마찬가지로 경로 ㉒는 게이트 전압이 양전압인 경우에 해당되어 앞의 현상과는 반대로 Metal-Insulator계면 부근에 결함들이 물리게 되어 V_{fb}가 음전압쪽으로 이동되는 것으로 사료된다. O₃를 사용한 그림 3(b)의 경우는 XPS 분석에서 나온 결과대로 Al-Al bonds나 OH기 같은 defect들이 더 적으므로 그림 3(a)보다는 적은 편차(deviation)를 보이고 있다. 여기서 O₃를

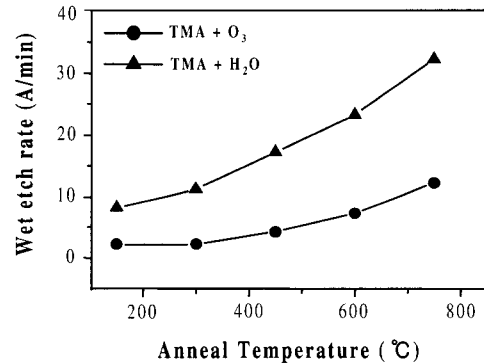


Fig. 4. The wet etch rate as a function of anneal temperatures of Al₂O₃ films prepared with H₂O and O₃, respectively.

산화제로 사용할 경우가 H₂O를 사용한 경우보다 Al₂O₃막의 계면특성이 더 개선되었음을 확인할 수 있다.

그림 4는 150:1 HF용액을 사용하여 Al₂O₃막에 대한 화학적 에칭속도를 조사한 결과이다. 그림으로부터 알 수 있듯이, H₂O의 경우에 비해 O₃를 사용한 경우가 더 넓은 온도 범위에 걸쳐 더 우수한 화학적 안정성(chemical inertness)을 나타내고 있다. O₃의 경우 600°C까지 wet 에칭속도는 2-7 Å/min이었고, H₂O의 경우 8-22 Å/min이었다. 이 결과는 좀 더 낮은 하지만 타 연구자의 보고와도 일치하는 결과다[8]. 또한, 이것은 O₃를 산화제로 사용할 경우 더 낮은 온도를 이용하고 화학적 의존성이 덜하다는 측면에서 H₂O의 경우보다 더 양질의 Al₂O₃막을 얻을 수 있음을 의미한다.

4. 결 론

XPS 분석결과, O₃를 산화제로 사용할 경우에는 H₂O와 비교할 때 Al-Al bonds나 OH기와 같은 결합들이 훨씬 더 적게 발견되었으며 MIS 캐피시터 구조 상에서 우수한 전류 누설 특성을 나타내었다. O₃를 사용한 Al₂O₃막은 H₂O보다 더 우수한 계면 특성과 1-2 order 정도 더 낮은 누설전류밀도를 보였다. C-V plot를 살펴 본 결과 O₃를 사용한 경우 flat band 전압 V_b의 이동이 더욱 적게 나타나, Al₂O₃막의 계면특성에 대한 XPS 분석결과와 일치하였다. 또한, 어닐링 온도에 따른 wet 에칭율에 대한 영향도 O₃를 이용한 경우가 더욱 향상된 화학적 안정성을 보였다. 결론적으로, 캐피시터 유전체나 게이트 유전체막용 Al₂O₃ 막을 ALD법으로 증착할 경우 산화제로 O₃를 사용하는 것이 H₂O를 사용하는 것보다 더 고품위의 Al₂O₃막을 증착할 수 있다.

참 고 문 헌

- [1] C. M. Perkins, B. B. Triplett, P. C. McIntyre, K. C. Saraswat, S. Haukka and M. Tuominen, Appl. Phys. Lett. **78**, 2357 (2001).
- [2] J. H. Lee, K. Koh, N. J. Lee, M. H. Cho, Y. K. Kim, J. S. Jeon, K. H. Cho, H. S. Shin, M. H. Kim, K. Fujihara, H. K. Kang and J. T. Moon, Tech. Dig. Int. Electron Devices Meet. **645** (2000) and references therein.
- [3] J. Kim, D. R. Kwon *et al.*, Korean Journal of Material Research **12**(6) (2002)
- [4] S. Guha, E. Cartier, N. A. Bojarczuk, J. Bruley, L. Gignac and J. Karasinski, J. Appl. Phys. **90**, 512 (2001).
- [5] S. Yokoyama, K. Ohba and A. Nakajima, Appl. Phys. Lett. **79**, 617 (2001).
- [6] J. B. Kim, K. Chakrabarti, J. M. Lim, K.-Y. Oh, J. Lee and C.M. Lee, Mat. Chem. and Phy. (submitted) (2002).
- [7] G. S. Higashi, G. C. Fleming, Appl. Phys. Lett. **55**, 1963 (1989).
- [8] K. H. Hwang, S. J. Choi, J. D. Lee, Y. S. You, Y. K. Kim, H. S. Kim, C. L. Song and S. I. Lee, ALD Symposium, Monterey, California, USA, 14th May, 2001.
- [9] Y. C. Jung, H. Miura, K. Ohtani and M. Ishida, J. Cryst. Growth **196**, 88 (1999).
- [10] W. S. Yang, Y. K. Kim, S. Y. Yang, J. H. Choi, H. S. Park, S. I. Lee and J. B. Yoo, Surf. Coat. Technol. **131**, 79 (2000).
- [11] J. Chastain and R.C. King, Jr. (eds), Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, 2nd ed. (Physical Electronics, Inc., Eden Prairie, Minnesota 55344, 1995).
- [12] M. R. Alexander, G. E. Thompson and G. Beamson, Surf. Interface Anal. **29**, 468 (2000).
- [13] V. Kottler, M. F. Gillies and A. E. T. Kuiper, J. Appl. Phys. **89**, 3301 (2001).
- [14] D. J. Choi *et al.*, J. Korean Cer. Soc. **27**(6), 790 (1990).