

Proximity-Scan ALD (PS-ALD) 에 의한 Al_2O_3 와 HfO_2 박막증착 기술 및 박막의 전기적 특성

권용수 · 이미영 · 오재웅[†]
한양대학교 전자전기제어계측공학과

Deposition and Electrical Properties of Al_2O_3 and HfO_2 Films Deposited by a New Technique of Proximity-Scan ALD (PS-ALD)

Yong-Soo Kwon, Mi-Young Lee and Jae-Eung Oh[†]
School of Electrical and Computer Engineering, Hanyang University

(2007년 12월 28일 접수 : 2008년 3월 6일 채택)

Abstract A new cost-effective atomic layer deposition (ALD) technique, known as Proximity-Scan ALD (PS-ALD) was developed and its benefits were demonstrated by depositing Al_2O_3 and HfO_2 thin films using TMA and TEMAHf, respectively, as precursors. The system is consisted of two separate injectors for precursors and reactants that are placed near a heated substrate at a proximity of less than 1 cm. The bell-shaped injector chamber separated but close to the substrate forms a local chamber, maintaining higher pressure compared to the rest of chamber. Therefore, a system configuration with a rotating substrate gives the typical sequential deposition process of ALD under a continuous source flow without the need for gas switching. As the pressure required for the deposition is achieved in a small local volume, the need for an expensive metal organic (MO) source is reduced by a factor of approximately 100 concerning the volume ratio of local to total chambers. Under an optimized deposition condition, the deposition rates of Al_2O_3 and HfO_2 were $1.3 \text{ \AA}/\text{cycle}$ and $0.75 \text{ \AA}/\text{cycle}$, respectively, with dielectric constants of 9.4 and 23. A relatively short cycle time (5~10 sec) due to the lack of the time-consuming "purging and pumping" process and the capability of multi-wafer processing of the proposed technology offer a very high through-put in addition to a lower cost.

Key words ALD, Al_2O_3 , HfO_2 , gate dielectrics, high productivity.

1. 서 론

높은 유전율을 갖는 유전체 박막은 메모리 소자인 DRAM이나 embedded DRAM의 정보 저장 역할을 수행하는 캐퍼시터로서 또는 nano-CMOS 를 기반으로 하는 소자의 gate 유전물질로서 매우 중요한 물질이다. 현재 DRAM 소자에 일반적으로 적용되고 있는 캐퍼시터는 단위면적당 정전용량을 증가시키기 위해서 Al_2O_3 또는 강유전체를 유전재료로 사용 혹은 개발 중이다. 이러한 캐퍼시터로 50나노급 DRAM소자의 셀 동작에 필요한 유효 정전용량을 얻기 위해서는 반드시 유전박막을 4 nm미만의 두께로 박막화하거나 2.5 μm 이상의 높이의 캐퍼시터를 제작하여 표면적을 증대시켜야 하며 궁극적으로 1 nm 이하의 tox, eq 를 갖는 캐퍼시터의 제작이 필요하게 된다. 그러나 유전박막을 1 nm 두께 이하로 박막화하게 되면, 터널링 현상에 의한 지수함수적으로 증가하는 누설 전류로

인해 DRAM 의 경우 refreshing time 이 짧아지고, 고 집적회로의 경우 높은 전력소모가 생기게 된다.¹⁾

이렇게 셀 면적이 작아질수록 단위면적당 높은 캐퍼시터 값을 가지며 동시에 절연적인 성질을 유지하면서 균일한 얇은 박막을 얻기가 점차 어려워 지기 때문에 새로운 물질 및 증착법이 필요한 실정이다. 현재 ZrO_2 ,²⁾ HfO_2 ,³⁾ Al_2O_3 , TiO_2 ,⁴⁾ Ta_2O_5 ⁵⁾와 같은 다양한 high-k 절연막 및 composite 물질에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 또한 얇고 균일하며 우수한 박막 특성에 더불어 높은 aspect ratio 를 갖는 구조에서 우수한 step coverage 특성을 얻기 위하여 ALD⁶⁾(Atomic layer deposition) 방법이 최근에 널리 사용되고 있다.

Atomic Layer Deposition ALD⁶⁾ 는 CVD⁷⁻⁸⁾기법에 비해서 여러 층의 매우 얇은 막을 박막의 구성요소를 교대로 형성시키는 장치이다. 따라서 증착 속도는 느리지만, 10 nm 내외의 얇은 두께의 박막을 요구하는 캐퍼시터용 유전물질을 증착할 때 두께조절이 용이하며, 동시에 박막의 두께 및 조성의 균일성 및 step coverage 특성이

[†]Corresponding author
E-Mail : joh@hanyang.ac.kr (J. E. Oh)

우수하다.⁹⁻¹⁰⁾ 그러나 현재 사용되고 있는 일반적인 구조에서는 ALD의 장점을 확보하기 위해서는 고가의 유기금속원료 (metal organic)를 다량 사용하여야 하므로 낮은 생산성에 더하여 공정 단가가 매우 높은 단점이 있으며, aspect ratio가 큰 경우에는 더 많은 원료를 사용하여야 하는 큰 단점이 있다.

본 논문에서는 이러한 기존의 ALD 방식의 문제점을 해결하면서 동시에 ALD의 장점을 그대로 유지하는 새로운 ALD 방식을 제안하고자 한다. 이 새로운 ALD의 가능성 및 증착 메커니즘을 확인하기 위해 현재 캐피터 재료로 사용되고 있는 Al₂O₃와 gate 유전막으로 연구되고 있는 HfO₂ 박막을 증착하여 그 특성을 고찰하였다.

2. 실험 방법

기존 ALD 반응은 Fig. 1에서 보는 바와 같이 각 반응물이 표면에 번갈아 공급되며 반응 주기는 네 단계로 구성된다. ① 1차 precursor에의 주입, ② 반응실의 purge와 배기, ③ 2차 precursor에의 주입, ④ 주입 purge와 배기로서 필요한 두께를 얻을 때까지 반복한다. 따라서 각 소스 주입을 스위칭하는 고속 스위치를 지속적으로 사용해야 하고, 배기 시 반응을 하지 않은 대부분의 소스가 사용되지 않고 방출되며 이러한 사이클 시간에 따라 생산성이 감소된다. 그러나 본 논문에서 제안된 PS-ALD의 경우 반응 단계별로 가스 스위칭을 통하여 반응물질 주입하는 대신, 두 개의 분리된 injector 내부로 스위칭을 하지 않고 지속적으로 반응물을 주입하며 동시에 기판을 회전시킨다. 이러한 하드웨어 구성과 일련의 과정을 통하여 다음과 같은 증착이 이루어지게 된다. (a) 기판이 유기금속소스 injector 아래에 놓이게 될 때 국부 챔버가 형성되어, 국부 챔버 내의 압력과 가스상태에 의하여 기판 표면과 반응이 일어난다. 소스분자들이 기판과 화학흡착된 상태와 상대적으로 약하게 분당된 물리흡착된 상태로 남아 있게 된다. (b) 반응이 일어난 부분이 기판의 회전에 의하여 챔버의 영역으로 들어가게 되면 ALD의 2번 과정 즉 purge 및 배기가 일어나고 (c) 다음 산화제 injector에 의하여 산화되며 (d) 다시 남은 잔여물을 purge

및 배기하는 ALD의 과정이 연속적으로 일어나게 된다.

Fig. 2는 본 연구에 사용된 PS-ALD의 시스템 구조도와 원료분사장치의 개념도를 나타내고 있다. 시스템은 유기금속원료와 산화제를 분사하는 두 개의 원료분사장치와 일반적인 ALD 방법에 비하여 낮은 압력을 유지하는 챔버 영역으로 구성되어 있다. 기판은 설정된 증착 온도를 유지하면서 동시에 각 원료분사장치와 챔버 영역을 회전하도록 구성하였다. 원료분사장치는 bubbler에서 전송된 원료를 기판의 회전과 직각방향으로 선형으로 분사를 하도록 되어 있으며, 기판이 회전함에 따라 기판 전체 면적에 균일하게 분사되도록 구성되어 있다. 원료 분사 시 기판과의 거리를 가깝게 유지하여 실제 원료가 분사되는 공간 (국부챔버)의 압력은 챔버의 압력보다 매우 높으며, 캐리어 가스의 유량과 bubbler의 온도를 조절하여 압력과 공급되는 소스의 양을 쉽게 조절할 수 있도록 하였다. 따라서 ALD 증착에 필요한 압력 및 소스의 양은 국부챔버에 제공되기 때문에 챔버 전체에 공급하는 기존 ALD에 비하여 국부 챔버와 챔버 전체의 부피 비만큼 절약하는 큰 장점과 함께 산화제와 분리되기 때문에 모든 반응이 기판의 표면에서 독립적으로 일어나도록 조절할 수 있다. 이 원료분사기는 물로 냉각하여 분사기내에서 소스가 증착되는 것을 방지하도록 하였다. 이러한 ALD 구조와 기판 회전을 사용함으로써 질량유량기

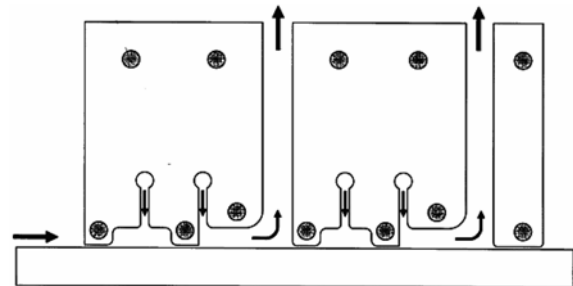


Fig. 2. Injector diagram of Proximity Scan-ALD. Each injector is apart from the substrate about 5~10 mm, injecting the Mo source or oxidizing agent. The substrate is rotated and ALD process sequence is kept. The base pressure of chamber is kept below 10 mTorr which insures the pumping condition and the isolation of two reactants.

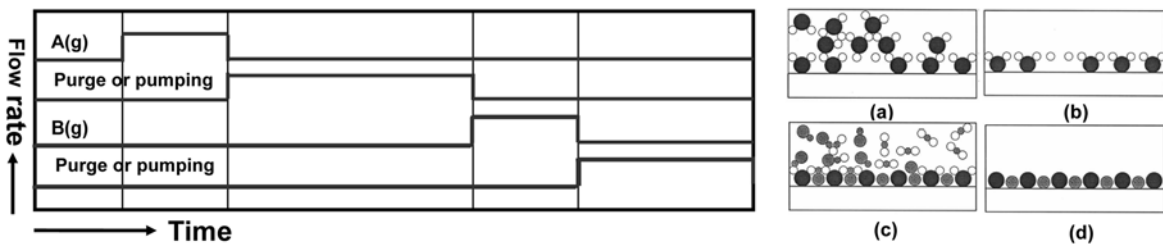


Fig. 1. Typical deposition mechanism of ALD (Atomic layer deposition) (a) Mo source attachment (b) purge or pumping (c) oxidation process (d) purge or pumping.

현할 수 있으며, 장치 구성의 비용을 감소하며 장치의 신뢰성을 증가시키는 효과가 있다.

Al_2O_3 와 HfO_2 을 성장시키기 위해서 각각 tri-methyl aluminum(TMA : $(\text{Al}(\text{CH}_3)_3)$) 과 tetrakis(ethylmethylamino) hafnium(TEMAHf : $\text{Hf}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_3]_4$) 을 precursor 로 사용하였다. 산화제로는 H_2O 를 사용하였다. TMA 와 TEMAHf 원료는 일정 기화압력을 유지하도록 온도를 유지하였으며, 아르곤 가스를 사용하여 챔버로 공급하였다. 박막을 성장시키기 전에 p-type Si 표면에 형성된 자연 산화막을 buffered HF용액을 사용하여 제거한 후 질소 가스로 건조한 후 가능한 한 빠른 시간 내에 챔버에 로딩하여 펌핑하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3(a)는 PS-ALD 를 사용하여 p-Si(100) 기판 위에 증착된 Al_2O_3 과 HfO_2 의 두께를 cycle수에 따른 변화를 관찰한 결과이다. 증착 온도는 각각 320도 및 350도를 유지하였다. Al_2O_3 및 HfO_2 두께는 cycle 수에 따라 선형적으로 증가하는 전형적인 ALD 의 특성을 보여주고 있다. 전체 챔버의 압력은 10 mTorr 정도를 유지함으로

써 분사기를 지난 후에는 물리흡착이 된 분자들이 이탈하여 CVD 모드보다는 ALD 모드를 유지하도록 증착되는 것을 알 수 있다. 이 때 증착 속도는 각각 cycle 당 1.3 Å 및 0.75 Å 으로서 일반적으로 보고된 ALD 박막의 증착 속도와 동등 혹은 더욱 빠른 증착 속도 하에서 증착됨을 알 수 있었다. Fig. 3(b) 와 (c)는 각각 100 cycle과 200 cycle 을 증착 시킨 Al_2O_3 과 HfO_2 박막의 단면을 찍은 TEM단면 사진 사진으로 p-Si(100) 기판과 박막 사이에 중간 층인 SiO_2 가 10~20 Å, Al_2O_3 과 HfO_2 가 130~150 Å 이 형성 되었음을 관찰할 수 있었다. 이러한 SiO_2 중간층이 형성되는 것은 산화제를 H_2O 를 사용하는 경우에 일반적으로 관찰되는 것으로서 tox,eq 는 실질적으로 크게 나타나고 있다. 본 시스템 구조에서는 산화제 분사기에 플라즈마 자외선을 분사할 수 있도록 구성되어 있으며, 특히 MO 소스와 공간적으로 분리되어 있으므로 인하여 외부 여기 수단을 사용하는 경우 흔히 나타나는 부산물(by-products) 형성에 따른 박막의 특성 저하를 막을 수 있는 장점을 동시에 갖고 있다.

Fig. 4는 PS-ALD 로 증착시킨 Al_2O_3 과 HfO_2 박막 시료의 증착 온도에 따른 유전율을 측정된 결과이다. Fig. 4(b) 와 (c)는 p-Si/ Al_2O_3 혹은 HfO_2/Al 로 형성한 MIS

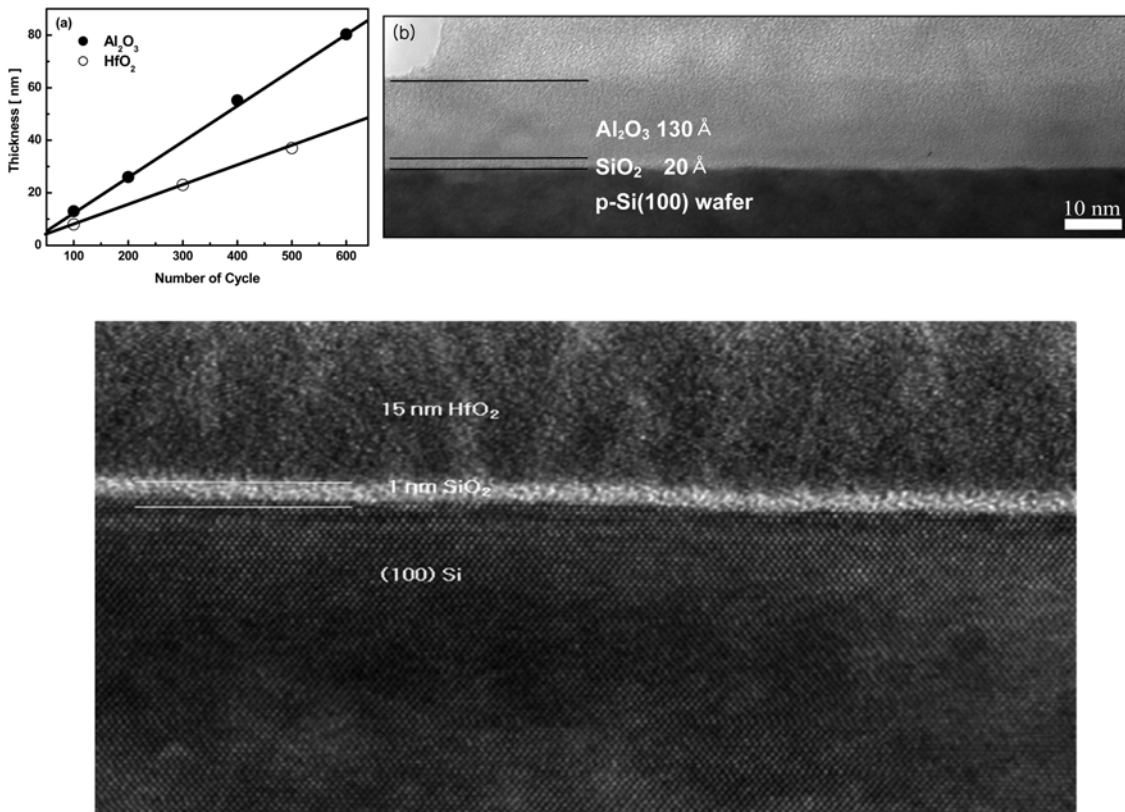


Fig. 3. (a) The deposition of PS-ALD Al_2O_3 and HfO_2 films are extremely linear with the number of cycles and the growth rate is 1.3 Å and 0.75 Å per cycle, respectively. (b) Cross-sectional TEM image of 100 cycles Al_2O_3 film deposited at 320°C. (c) Cross-sectional TEM image of 200 cycles HfO_2 films. Interfacial layer of SiO_2 between Al_2O_3 and silicon is grown up 10~20 Å.

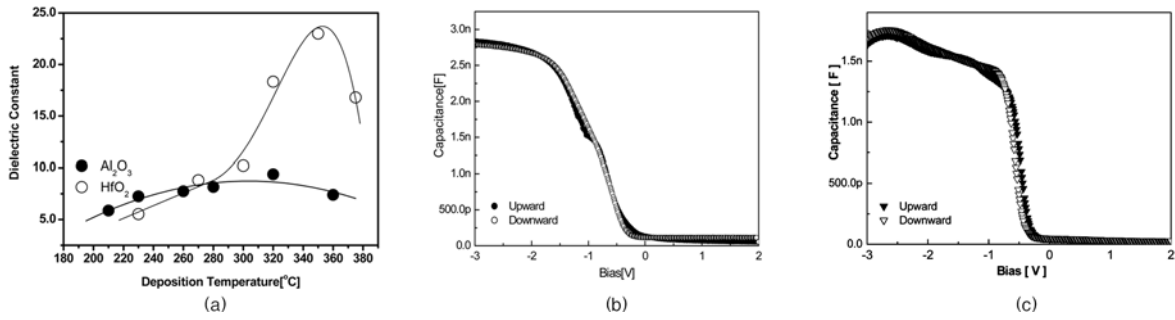


Fig. 4. (a) The dependence of dielectric constant as a function of deposition temperature for 100cycle Al₂O₃ and HfO₂ films shows that the dielectric constant of HfO₂ film is relatively sensitive to the deposition temperature. (b) and (c) C-V hysteresis of PS-ALD Al₂O₃ and HfO₂ MOS structure measured at 1 kHz, respectively.

의 전압에 따른 커패시턴스 변화로서 거의 이상적인 C-V 특성을 갖고 있으며, 약 0~10 mV 정도의 전압변화 방향에 대하여 히스테리시스 특성을 보여주고 있다. Conductance 방법으로 추출한 interface state density는 $1\sim 5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ 로서 초기 박막 형성 조건을 최적화하여 개선할 필요가 있다. 유전율은 accumulation 영역에서 측정하였으며, 20 Å의 SiO₂가 존재하는 것을 가정하여 강 유전박막의 유전율을 추출하였다. Al₂O₃ 경우에는 210도 이상에서는 온도가 증가함에 따라 유전율이 증가하는 특성을 보여주며, 320도를 기점으로 하여 감소하는 특성을 보여주고 있다. 이 때 얻어진 최대 유전율은 9.4 정도였다. 이와 달리 HfO₂의 경우에는 350도에서 최대 유전율인 23 정도를 확보할 수 있었다. 최대 유전율을 갖는 조건 하에서 누설전류는 1V 전압 기준으로 Al₂O₃의 경우는 10^{-8} A/cm^2 그리고 HfO₂의 경우는 10^{-7} A/cm^2 정도로 관찰되었다.

Cycle 당 소요시간은 기판의 회전 속도에 따라 결정되는데 증착속도와 함께 장치의 기본적인 생산성을 나타내는 요인이다. Fig. 2의 injector 구조에서 볼 수 있듯이 기판의 회전 속도와 반비례해서 표면에 분사되는 소스의 양이 반비례하는 것이 장치의 특징이다. 따라서 표면의 소스의 양을 결정하는 요소에 의하여 cycle 당 증착 속도와 박막의 특성이 변화할 것으로 예상되는데, 이것을 확인하기 위하여 회전 속도에 따른 HfO₂ 박막의 증착속도와 AFM rms(root mean square) roughness를 측정하였다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이 회전 속도가 증가함에 따라서 증착 속도가 선형적으로 감소하는 것을 볼 수 있다. 그러나 단위 시간 동안의 증착 속도는 회전 속도와 증착 속도에 의하여 결정되기 때문에 단위 시간 동안의 증착된 두께는 거의 일정하게 나타난다. 다만 여기서 회전 속도가 빨라질수록 박막의 표면의 rms roughness가 작아지는 것으로 미루어 보아 최적의 회전속도 및 양산성을 결정하는 단위 시간당 증착된 박막의 두께의 상관 관계가 결정된다는 것을 알 수 있다. 본 논문에서 사용된 조건하에서 5 rpm의 회전 속도에서 증착할 때

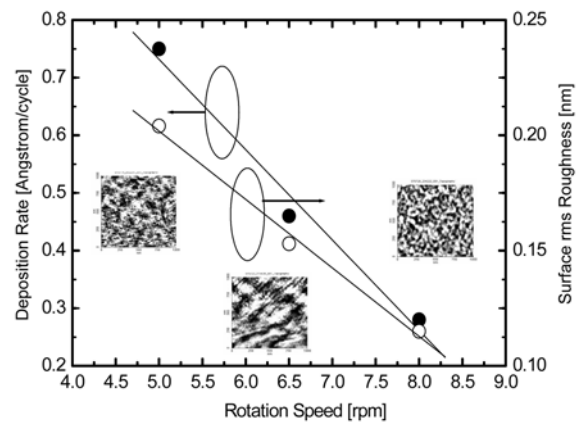


Fig. 5. Deposition rate and surface roughness (rms) measured using atomic force microscopy (AFM) for 500cycle HfO₂ films at a various rotation speed. Since the deposition rate is linearly dependent on the rotation speed, the total deposition rate per minute is constant while the smoother film is obtained at higher rotation speed.

0.75 Å/cycle의 증착속도를 얻었으며, 이 때 500 cycle 즉 350 Å 두께의 HfO₂의 경우 표면 rms roughness가 2.1 Å로서 매우 균일한 박막을 얻을 수 있었다. 같은 조건에서 박막의 두께를 75 Å로 얇게 할 경우 박막의 rms roughness는 0.58 Å였다. Al₂O₃의 경우 최적 회전 속도는 18 rpm 정도로서 한 cycle 당 소요시간이 3.5 초 정도로서 10~20 초 정도인 기존의 ALD에 비하여 매우 높은 생산성을 갖고 있다.

4. 결 론

우수한 박막 특성과 계면 특성을 갖는 high-k 유전체 박막을 증착하는 기술인 ALD 방법의 단점인 낮은 생산성과 높은 고가의 MO 원료 소모량을 줄이기 위한 새로운 ALD 방법, 즉 Proximity-Scan ALD(PS-ALD)을 개발하였다. PS-ALD는 반응 단계별로 일반적인 ALD와 같이 가스 스위칭을 통하여 반응물질 주입 및 purge

및 pumping 을 하는 대신, injector 내부로 스위칭을 하지 않고 지속적으로 반응물을 주입하는 구조이다. 기판이 MO source injector 아래에 놓이게 될 때 국부챔버가 형성이 되어, 이 국부 챔버 내의 압력과 가스상태에 의하여 기판 표면과 반응이 일어난다. 소스분자들이 기판과 화학흡착 된 상태와 상대적으로 약하게 분당 된 물리흡착 된 상태로 남아 있게 되며, 반응이 일어난 부분이 기판의 회전에 의하여 챔버의 영역으로 들어가게 되면 ALD 의 purge 와 배기 과정을 겪게 되고 다음 산화제 injector 에 의하여 산화되며 다시 남은 잔여물을 purge 와 배기하는 ALD 의 과정이 연속적으로 일어난다.

새로운 방법의 가능성을 보기 위하여 Al_2O_3 와 HfO_2 를 PS-ALD 방법으로 증착하였으며, ALD 모드에서 증착이 됨을 확인하였다. 증착 시 사용되는 원료의 양은 전체 챔버의 부피와 injector 와 기판이 형성하는 국부 챔버의 부피의 비만큼 작은 양을 사용하였으며, 하드웨어 구성에 의하여 상대적으로 높은 증착 속도에 기인하여 우수한 생산성을 보여주었다.

감사의 글

본 논문은 산업자원부 Frontier-21사업 Tera-Bit Nono Device 프로그램의 지원으로 수행되었음.

참 고 문 헌

1. H.S. Momose, M. Ono, T. Yoshitomi, T. Ohguro, S. I. Nakamura, M. Saito and H. Iwai, IEDM Technical Digest, 593 (1994).
2. J. H. Hong, W. J. Choi and J. M. Myoung, Microelectron. Eng., **70**(1), 35 (2003).
3. J. H. Hong, W. J. Choi and J. M. Myoung, Microelectron. Eng., **75**, 263 (2004).
4. J. Y. Zhang, I. W. Boyd, B. I. O' Sullivan, P. K. Hurley, P. V. Kelly and J. P. Senateur, J. Non-Cryt. Solids, **303**, 134 (2002).
5. P. Balk, Adv. Mater., **7**, 703 (1995).
6. K. Kukli, M. Ritala, T. Sajavaara, J. Keinonen and M. Leskela, Thin Solid Films, **416**, 72 (2002).
7. E. Fredriksson, J. O. Carlson, J. Chem. Vapor Dep., **1**, 333 (1993).
8. D. H. Liu, Q. Wang, H. L. M. Chang and H. Chen, J. Mater. Res., **10**(6), 1516(1995).
9. Y. Kim, S. M. Lee, C. S. Park, S. I. Lee, M. Y. Lee, Appl. Phys. Letts., **71**, 3604 (1997).
10. J. Lee and C. Lee, Kor. J. Mater. Res., **15**(11), 741 (2005).