

Metal Organic Chemical Vapor Deposition법을 이용한 Germanium 전구체의 증착 특성 연구

김선희 · 김봉준 · 김도형* · 이준기†

전남대학교 신소재공학부, *전남대학교 응용화학공학부

Metal Organic Chemical Vapor Deposition Characteristics of Germanium Precursors

Sun-Hee Kim, Bong-June Kim, Do-Heyoung Kim* and June-Key Lee†

School of Materials Science & Engineering, Chonnam National University

*School of Applied Chemical Engineering, Chonnam National University

(2008년 5월 13일 접수 : 2008년 6월 2일 채택)

Abstract Polycrystalline germanium (Ge) thin films were grown by metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) using tetra-allyl germanium [Ge(allyl)₄], and germane (GeH₄) as precursors. Ge thin films were grown on a TiN(50 nm)/SiO₂/Si substrate by varying the growth conditions of the reactive gas (H₂), temperature (300-700°C) and pressure (1-760Torr). H₂ gas helps to remove carbon from Ge film for a Ge(allyl)₄ precursor but not for a GeH₄ precursor. Ge(allyl)₄ exhibits island growth (VW mode) characteristics under conditions of 760Torr at 400-700°C, whereas GeH₄ shows a layer growth pattern (FM mode) under conditions of 5Torr at 400-700°C. The activation energies of the two precursors under optimized deposition conditions were 13.4 KJ/mol and 31.0 KJ/mol, respectively.

Key words Tetra-allyl Germanium, germane, metal organic chemical vapor deposition, TiN.

1. 서 론

Germanium (Ge)은 최초의 트랜지스터에 적용된 물질로 전자산업에 혁명을 일으킨 물질이다. Ge는 0.67 eV의 에너지 갭과 0.565 nm의 격자상수를 갖는 물질로 이는 Si과 약 4%의 격자상수 차이를 나타내고 있다. 이렇듯 Si과 유사한 IV족 물질인 Ge를 이용한 나노 구조는 전자적, 광학적 특성이 우수하여 기존의 Si 기술을 응용한 초고속 소자, 적외선 영역에서의 높은 흡수 계수를 이용한 광통신 소자 등에 응용 연구되고 있다.^{1,2)}

특히 Ge는 차세대 반도체 메모리인 Phase-change Random Access Memory (PRAM)의 핵심 재료인 Ge₂Sb₂Te₅ (GST)의 주요 구성원소 중의 하나이다. PRAM은 Dynamic Random Access Memory (DRAM)의 단점인 휘발성과 NAND Flash Memory의 단점인 느린 구동속도를 보완한 메모리로서, 현재 sputtering법으로 GST 박막을 성장시킨 confined 구조를 이용하여 512Mb PRAM이

상용화되고 있다.³⁾ 그러나 이러한 cell 구조는 집적화가 계속 이루어질 경우 높은 reset current를 트랜지스터가 감당하지 못할 것으로 예측된다.⁴⁾ 따라서 PRAM의 reset current를 줄이며 고집적화를 이루기 위하여 새로운 cell 구조를 이용하여 메모리를 제조하려는 연구가 많은 관심을 받고 있다.^{5,6)}

이러한 구조적 변화를 위해서 높은 균일성과 step coverage, 고순도의 박막을 얻을 수 있는 CVD 공정 개발이 필요하지만, 현재 CVD를 이용한 GST박막 증착에 대한 연구는 미흡한 실정이다. 따라서 고집적화된 구조에 적합한 GST박막을 만들기 위해서는 Ge-Sb-Te 각 전구체의 증착 특성에 대한 연구가 필요하다. 특히, GST 박막을 제조함에 있어서 Ge의 함량이 매우 낮은 문제를 해결하기 위해 이를 개선할 수 있는 전구체의 개발이 매우 중요하다.⁷⁾

이 연구에서는 CVD 공정에 적합하고, 고순도의 박막을 얻을 수 있는 Ge 전구체를 평가하고자 한다. 이러한 이유에서 금속유기물인 Tetra-allyl Germanium [Ge(allyl)₄]과 가스 타입의 Germane (GeH₄)를 사용하여 두 전구체의 증착 특성을 비교 평가 하였다. 기판은 PRAM에서 Heater로 이용되고 있는 TIN기판을 사용하였다.

†Corresponding author

E-Mail : junekey@chonnam.ac.kr (J. K. Lee)

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 장비는 vertical shower head 타입의 MOCVD로 SiC Heater로 가열하는 cold wall reactor로 구성 되었다. 가스 유량 조절기 (MFC & EPC)를 사용하여 챔버로 공급되는 반응기체의 양을 조절하였으며, throttle valve를 사용하여 챔버의 압력을 조절하였다. Ge 전구체로는 Tetra-allyl Germanium [Ge(allyl)₄]과 Germane (GeH₄)을 사용하여 금속유기물 전구체와 가스타입 전구체의 증착 특성을 비교분석 하였다. 특히 Ge(allyl)₄는 Clausius-Clapeyron equation을 이용하여 항온수조의 온도를 45°C 고정함으로써 전구체 고유의 증기압을 1 mmHg로 하고, carrier gas로 고순도(99.9999%) Ar 기체를 사용하였다. Germane 전구체는 혼합가스(3% GeH₄, 97% H₂)를 사용하였다.

또한 전구체가 반응 챔버로 유입되는 도중에 응축되는 현상을 방지하기 위하여 운반 가스 라인을 40°C로 일정하게 유지시켰다. 기관으로는 TiN(50 nm)/SiO₂/Si(100)을 사용하였고, TiN은 reactive sputtering법으로 성장시켰다. 또한 샘플 표면의 불순물들을 제거하기 위해서 공정에 들어가기 전에 acetone/methanol/DI water 순으로 cleaning 공정을 거친 후 실험을 실시하였다.

최적 조건을 찾기 위한 증착 조건은 증착 압력을 1 Torr에서 760 Torr까지 변화 시켰으며, 기관 온도는 300°C에서 700°C까지 변화를 주었다. 그 외에 Ge precursor의 몰분율, 반응기체 (reactive gas; H₂) 등의 조건을 변화시켜주면서 박막의 결정성, 두께, 성장 모드, 증착률 (deposition rate) 등이 어떻게 변하는지 살펴보았다. 실험한 샘플은 FE-SEM (field emission scanning electron microscopy)을 이용하여 미세구조 분석을 수행하였다. 또한 결정성을 측정하는 일반적인 방법인 XRD (X-ray Diffraction)와 성분분석인 EDX (Energy Dispersive X-Ray)를 통한 물질 분석을 실시하였으며, Arrhenius 방정식을 이용하여 활성화 에너지를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2(a)는 챔버로 유입되는 Ge 소스의 양을 4.46 μmol/min으로 고정시키고, 온도를 증가시키면서 증착률을 구해보았다. Ge(allyl)₄의 경우, 증착 온도가 300°C에서 600°C까지 증가함에 따라 증착률이 급격히 증가하다가 600°C에서부터 완만하게 증가한다. 이에 반해서 GeH₄의 경우 300°C에서 700°C까지 증착률이 꾸준히 증가하였다. 즉, 최적조건에서 Ge(allyl)₄에 비해 GeH₄의 증착속도가 약 50~70배 이상 빠른 것을 알 수 있었다. 이와 같은 차이는 두 전구체의 리간드 차이에 기인하는 것으로 판단된다. Ge-C의 결합에 비해 결합에너지가 낮은 Ge-H

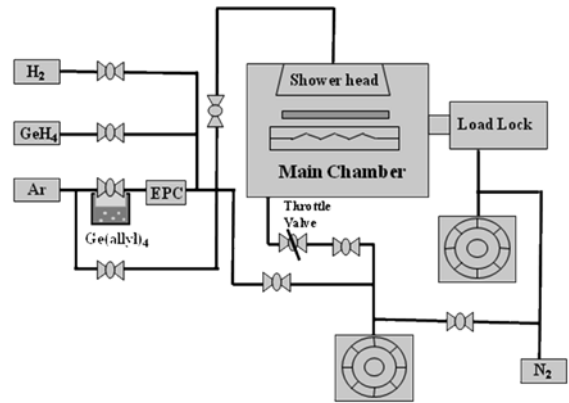
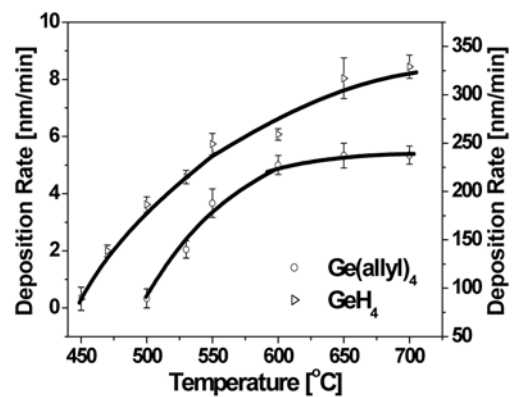
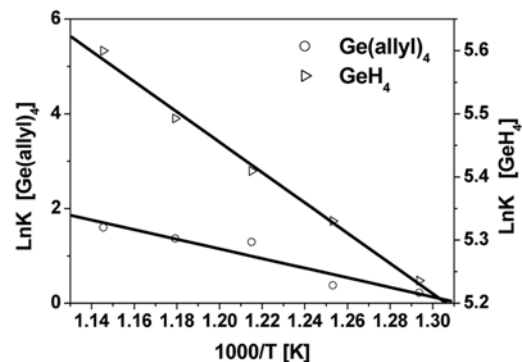


Fig. 1. Schematic diagram of the MOCVD system.



(a)



(b)

Fig. 2. (a) Deposition rate versus temperature and (b) Arrhenius plot of Ge(allyl)₄ and GeH₄ precursor.

결합이 끊어지기 쉽기 때문에 같은 조건에서 증착률의 차이가 현저하게 나타나는 것이다.

또한 Ge(allyl)₄의 경우 Ar 분위기에서 실험을 하였을 때, 박막의 표면에서 검은 그을음을 발견하였는데 EDX (Energy Dispersive Spectrometer)로 분석한 결과 탄소 덩어리 임을 알게 되었다. 이러한 그을음이 형성되는 이유는 Ge 원소와 라디칼이 완전히 분리 되지 않아서 기관

의 표면에 검은 그을음을 형성하는 것이다. 이를 제거하기 위해 반응 가스로 H_2 를 첨가해 주었더니 박막의 표면이 깨끗해졌다. 이는 H_2 가 챔버 내의 탄소 리간드와 결합하여 C_2H_4 , C_2H_6 등의 화합물을 형성하여 챔버 안의 탄소를 제거하기 때문이다.⁸⁾ Fig. 2(b)는 활성화 에너지를 구하기 위해서 반응속도 K 와 온도 T 의 함수인 Arrhenius 방정식을 이용하여 그래프를 그려보았다. 최적화된 증착 조건에서 Arrhenius plot의 기울기를 통해 활성화 에너지 값을 구한 결과 각각 13.4 KJ/mol, 31.0 KJ/mol로 나타났다.⁹⁾

Fig. 3는 $Ge(allyl)_4$ 의 증착 압력을 760 Torr, carrier gas는 100 SCCM, 반응 가스 H_2 는 300 SCCM으로 고정하고, 증착 온도를 300-700°C로 변화시키면서 증착한 Ge 박막의 SEM image이다. 증착온도가 500°C 이상으로 증가하면서 전구체가 분해되어 Ge 나노 클러스터가 TiN 기판 위에서 핵을 생성하기 시작한다. 초기에 형성된 원형 모양의 island는 연속적인 Ge 소스의 공급에 따라 크기가 점차 성장하고, 밀도는 감소하였으나 형태는 원형을 유지하는 VW mode로 성장하였다.

GeH_4 는 $Ge(allyl)_4$ 와 유입량을 맞추기 위해 증착 압력은 5 Torr, 유량은 10 SCCM으로 고정하고, 증착 온도를 300-700°C로 변화시켜가면서 실험하였다. Fig. 4에서 알 수 있듯이 GeH_4 는 안정한 클러스터가 2차원으로 퍼져나가면서 연결되어 박막을 형성하는 FM mode로 성장하였다. 이는 원자들간의 결합력보다 기판과의 결합력이 더 강한 경우로써 layer 성장에 해당된다. 또한 $Ge(allyl)_4$ 와

는 달리 반응가스(H_2)의 영향을 받지 않았다.

Ge 박막의 결정성을 살펴보기 위해 XRD 분석을 실시하였다. Fig. 5는 증착 온도의 변화에 따른 XRD 결과를 도식화한 것이다. 그래프에 나타나듯이 2θ 값이 27.28°, 45.30°, 53.69°에서 (110)과 (220)방향, 그리고 (311)방향으로 각각 다결정 박막이 성장되었다. 증착시간을 조절하여 두 전구체로부터 비슷한 두께의 Ge 박막을 성장시켰고, 이 박막들을 XRD 분석하여 본 결과 GeH_4 인 경우에 반가폭과 결정성면에서 상대적으로 매우 우수한 것을 알 수 있었다. 이는 두 전구체의 박막 성장 모드에 기인한다고 판단된다.

각 변수에 따른 두 Ge 전구체의 증착 특성을 살펴본다. 같은 조건에서 GeH_4 전구체의 증착 속도가 50~70 배 이상 빠르며 활성화 에너지 또한 2배 이상 높았다. 또한 상대적으로 높은 온도에서도 diffusion limited 영역을 가지므로 step coverage 면에서도 유리하다고 볼 수 있다. 여러 가지 특성들을 비교한 결과 CVD 공정을 위해서는 증착속도가 빠르며, step coverage가 우수한 GeH_4 전구체가 더 유용할 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 CVD 공정에 적합한 Germanium 전구체를 평가하기 위해 $Ge(allyl)_4$ 전구체와 GeH_4 전구체를 이용하여 Ge 박막을 증착하고 그 특성을 살펴보았다. Ge

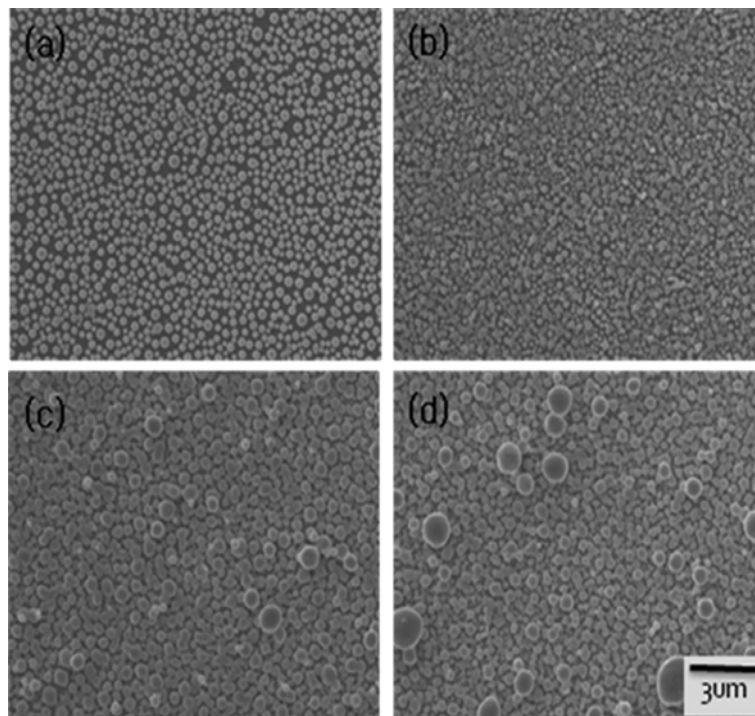


Fig. 3. Micro structure of Ge thin film at (a) 550°C, (b) 600°C, (c) 650°C and (d) 700°C with $Ge(allyl)_4$ precursor.

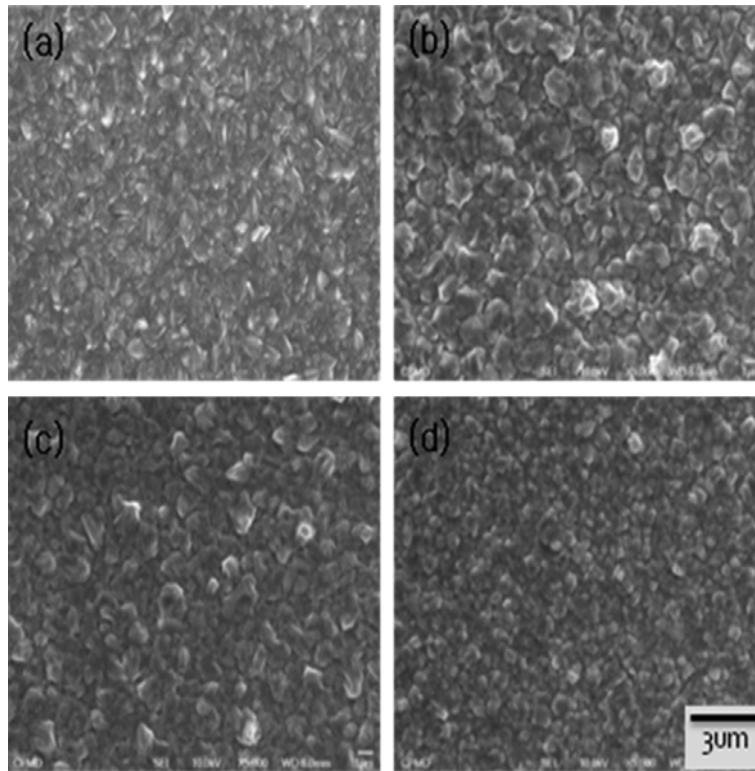


Fig. 4. Micro structure of Ge thin film at (a) 550°C, (b) 600°C, (c) 650°C and (d) 700°C with GeH_4 precursor.

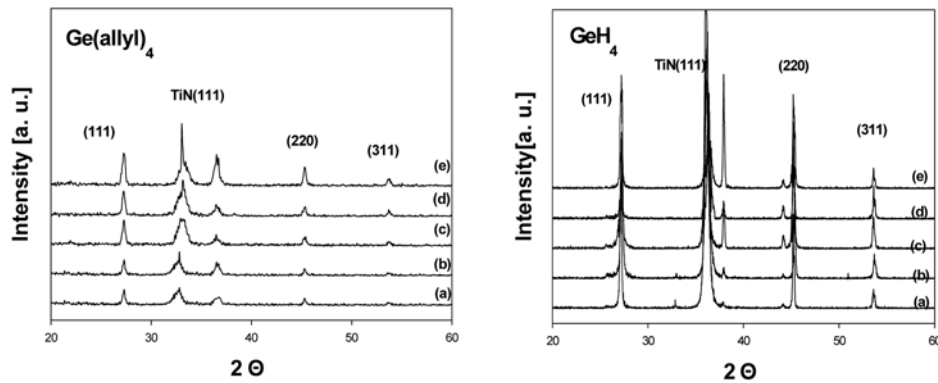


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of Ge thin films grown on TiN substrate at (a) 500°C, (b) 550°C, (c) 600°C, (d) 650°C and (e) 700°C, left: Ge(allyl)_4 precursor, right: GeH_4 precursor.

전구체로는 Tetra-allyl Germanium [Ge(allyl)_4], Germane (GeH_4)을 이용하였고, 반응가스(H_2)의 유무, 온도(300-700°C), 압력(5-760 Torr) 등의 변수를 주어 실험을 실시하였다. 실험 결과 Ge(allyl)_4 는 반응가스(H_2)의 영향을 받으며 760 Torr, 500-700°C에서 최적의 증착 특성을 보이고, VW모드 성장 메커니즘을 따라 island growth를 한다. 반면, GeH_4 는 5 Torr, 400-700°C에서 FM모드 성장 메커니즘을 따라 layer growth를 하는 특성을 보였다. 마지막으로 Arrhenius 방정식을 통해 구한

두 전구체의 활성화 에너지는 각각 13.4 KJ/mol과 31.0 KJ/mol로 얻어졌다.

감사의 글

이 논문은 한국과학기술재단 기초과학연구비 지원과 (No. R01-2005-000-11167-0), 한국학술진흥재단의 교육인적자원부 학술연구조성사업비 지원(KRF-2006-2-D00493)으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. H.-K. Chiou, P.-C. Yeh and K.-C. Lin, *Solid-State Electron.*, **52**, 239 (2008).
2. B. C. Hsu, S. T. Chang, T. C. Chen, P. S. Kuo, P. S. Chen, Z. Pei and C. W. Liu, *IEEE Electr. Device Lett.*, **24**, 318 (2003).
3. D. W. Ha and K. N. Kim, *VLSI-TSA 2007*, 23 (2007).
4. N. Takaura, M. Terao, K. Kurotsuchi, T. Yamauchi, O. Tonomura, Y. Hanaoka, R. Takemura, K. Osada, T. Kawahara and H. Mastuoka, *IEDM Technical Digest*, 37 (2003).
5. Y. H. Ha, J. H. Yi, J. H. Horii, J. H. Park, S. H. Joo, S. O. Park, U.-I. Chung, and J. T. Moon, *VLSI Technical Digest*, 175 (2003).
6. Y. T. Kim, Y. N. Hwang, K. H. Lee, S. H. Lee, C. W. Jeong, S. J. Ahn, F. Yeung, G. H. Koh and H. S. Jeong, W. Y. Chung, T. K. Kim, Y. K. Park, K. N. Kim and J. T. Kong in *Abstracts of the Solid State Devices and Materials* (Tokyo, Japan, September 2004) p.244
7. R.-Y. Kim, H.-G. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 102107 (2006).
8. L. H. Hall, *J. electrochem. Soc.*, **11**, 119 (1972).
9. J. El Boucham, F. Maury, and R. Morancho, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **44**, 153 (1998).