

ALD 장비의 Al₂O₃ 공정 안정화를 위한 저온 트랩 장치의 특성 평가

서용혁* · 이원우* · 김인환*** · 한지은*** · 이연주*** · 조재효*** · 전용민** · 조의식* · 권상직**

*가천대학교 전자공학과, **가천대학교 의공학과, ***㈜미래보 공정혁신팀

Characterizations of a Cold Trap System for the Process Stabilization of Al₂O₃ by ALD Equipment

Yong Hyeok Seo*, Won Woo Lee*, Ji Eun Han***, In Hwan Kim***, Yeon Ju Lee***,

Che Hoo Cho***, Yongmin Jeon**, Eou-Sik Cho* and Sang Jik Kwon**†

*† Department of Electronics Engineering, Gachon University,

**Department of Biomedical Engineering, Gachon University,

***Process Innovation Team, MILAEBO Co., Ltd.

ABSTRACT

The application of the technology for forming Al₂O₃ thin films using ALD(atomic layer deposition) method is rapidly increasing in the semiconductor and display fields. In order to increase the efficiency of the ALD process in a mass production line, metallic by-products generated from the ALD process chamber must be effectively collected. By collecting by-products flowing out of the chamber with a cold trap device before they go to the vacuum pump, damage to the vacuum pump can be prevented and the work room can be maintained stably, resulting in increased process flow rate. In this study, a cold trap was installed between the ALD process chamber and the dry pump to measure and analyze by-products generated during the Al₂O₃ thin film deposition process. As a result, it was confirmed that Al and O elements were discharged, and the collection forms were two types: bulk and powder. And the binding energy peaked at 73.7 ~ 74.3 eV, the binding energy of Al 2p, and 530.7 eV, the binding energy of O 1s, indicating that the binding structure was Al-O.

Key Words : Atomic Layer Depositon (ALD), Thin Film Encapsulation (TFE), Al₂O₃, Cold trap, by-product, Al-O

1. 서 론

원자층 증착 (Atomic Layer Depositon, ALD) 공정은 반도체 소자, OLED (organic light-emitting diode) 디스플레이 패널, 태양전지 등 여러 분야에 중요하게 사용되고 있다. 반도체 분야에서는 고유전율(high-k) 게이트 절연막 형성을 위한 산화막이나 확산 방지막, 금속 게이트 적용을 위한 질화막 형성 등에 응용되고 있다. 반도체 칩의 집적도를 높이

기 위해 궁극적으로는 미세 MOSFET의 게이트 산화막이나 DRAM 커패시터의 절연막 두께를 수 nm 이하로 줄여야 하는데, 이 때 요구되는 커패시터의 종횡비(aspect ratio)에 대해 기존의 화학증착방식으로는 절연막 두께의 균일성을 확보할 수 없기 때문에 ALD가 가장 효과적인 방법이다. 또한 MOSFET에서 게이트 내부에 있는 전하가 절연층을 뚫고 나가는 누설 문제를 막기 위해서는 고유전율의 게이트 절연막이 필요한데 이 경우에도 ALD가 적합하다. 뿐만 아니라, 64단 이상의 고층 3D NAND 회로에서 전하가 흐르는 워드 라인(word line)을 금속으로 형성하

†E-mail: sjkwon@gachon.ac.kr

는데도 ALD가 활용된다[1-5]. 최근에는 OLED 디스플레이 분야에서 플렉시블(flexible) 패널을 만들기 위해 박막 봉지(thin film encapsulation, TFE) 공정이 필요하다[6,7]. 플렉시블 OLED 디스플레이를 구현하기 위해서는 얇은 두께에서도 박막이 치밀하여 산소나 수분등의 침투를 막을 수 있는 무기막이 요구되고, 이를 위해 ALD 방법으로 Al₂O₃나 ZnO 막을 라미네이트 구조로 형성하는 기술이 활발히 개발되고 있다.

이와 같이 넓은 영역에 걸쳐 사용 가능한 ALD 장비를 이용한 박막의 증착 과정은 전구물(precursor) 및 반응 물질의 연속 펄스 주입으로 구성되며 화학 반응 에너지는 열 온도 또는 플라즈마에 의해 활성화된다. 각 펄스 사이에, 표면의 전구물 흡착으로 형성된 부산물과 반응하지 않은 전구물 및 반응 물질을 배기하기 위해 질소(N₂)나 아르곤(Ar) 가스를 주입하여 퍼지(purge) 시킨다. 반응은 자연스럽게 자체적으로 제한(self-limited)되기 때문에 막 두께는 수행된 증착 사이클 주기의 수에 의해서 제어될 수 있으며, 원자 규모에서 증착된 층을 제어할 수 있다. ALD 공정은 단일 웨이퍼 또는 배치 장비에서 수행될 수 있는데, 대부분의 ALD 공정은 수 mtorr의 압력 범위의 기본 진공에서 진행된다. 부피가 큰 제조 장비에서는 대량의 퍼지가 진행되는 동안 부산물의 처리량을 충분히 하기 위해서는 약 2,000 m³/h 이상의 높은 펌핑 용량이 필요하며, 소형 연구용 장비에서도 부산물의 처리를 위해서는 600~1,200 m³/h 정도의 용량을 가지는 건식펌프(dry pump)가 요구된다. 이때, 생성된 부산물(by-product)은 그 특성이 사용된 전구물의 유형에 따라 다를 수 있으며 이는 중간 단계에서 포집을 해주지 않으면 펌프 고장을 초래할 수 있다. 또한 펌프 안의 압력이 높아져서 부산물이 공정 챔버로 역류할 수도 있다. 부산물에 포함된 부식제는 진공펌프 라인을 통해 대기로 흐르는 가스 분자로 변환되고, 부식성 가스가 진공펌프를 통해 흐르면 진공펌프에 영구적인 손상을 줄 수 있으며 산성 가스는 진공펌프의 금속 부품을 부식시킬 수 있다. 결국 이러한 문제들은 공정의 생산성을 저하시키는 요인이 된다. 이를 방지하기 위하여 공정 챔버와 펌프 사이에 트랩(trap)을 설치한다. 콜드 트랩(cold trap)을 사용하여 진공펌프에 들어가기 전 부식성 가스를 효과적으로 응축 및 수집함으로써 진공펌프의 손상을 줄이고 진공펌프의 수명을 연장할 수 있게 된다. 또한 부식성 가스가 진공펌프의 배기구를 통과하고 직접 대기로 배출되면 공기도 같이 오염되는데, 트랩에 의해 부산물을 포집(collection) 함으로써, 펌프의 수명을 연장할 수 있고, 증기나 액체 물질이 작업실 내로 방출되는 것을 방지하여 안전한 환경을 유지 시킬 수 있다[8-13].

본 연구에서는 ALD 공정장비의 챔버와 진공펌프 사이

에 콜드 트랩을 설치하여 Al₂O₃ 박막 공정 중에 발생하는 부산물들을 분석하고 트랩에 의해 효과적으로 포집되는지를 실험을 통해 분석하였다. 트랩에 관한 기존 연구가 대부분 트랩 자체 구조 설계 혹은 트랩에서의 압력 변화 등에 집중되어 있었다면, 본 연구에서는 ALD 공정장비와 연결된 트랩 내 포집된 부산물 확인 및 그 성분을 분석하는데 주안점을 두었다.

2. 실험 방법

Fig 1은 ALD 장치에 콜드 트랩이 설치된 시스템의 구성도 이고, Fig 2의 오른쪽은 실제 설치된 시스템의 전체 사진이며, 왼쪽은 트랩 부분을 확대하여 촬영한 사진이다. ALD를 이용하여 Al₂O₃ 박막을 형성하기 위해서 사용되는 precursor 소스로는 Tri Methyl Aluminum (Al(CH₃)₃) (TMA)와 deionized water(H₂O)이며, 퍼지 가스(purge gas)로서 Ar을 사용하였다.

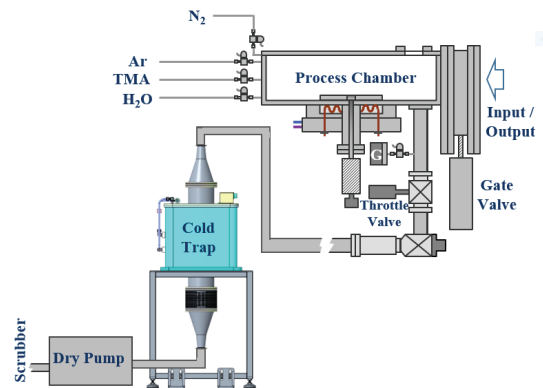


Fig. 1. ALD system configuration with a cold trap for the collection of by-product).

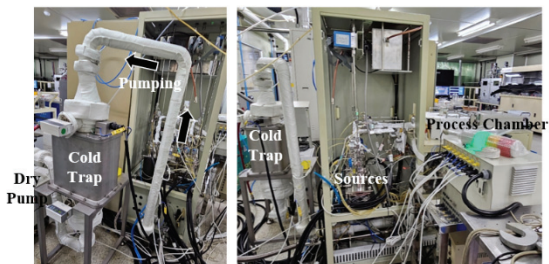


Fig. 2. The photos of the ALD system with a cold trap.

TMA와 H₂O 소스는 chiller에 의해 20 °C의 온도로 일정하게 유지하였으며, Ar 가스를 소스로 주입하여 유량을

조절하였다. 온도 컨트롤러를 사용하여 기판의 온도는 80 °C, 챔버 벽의 온도는 110 °C로 유지시켰다. 부산물이 챔버로부터 빠져 나가는 동안 배관에 흡착되는 것을 방지하기 위하여 heating tape를 사용하여 fore-line 관의 온도는 170 °C, exhaust line의 온도는 110 °C로 유지시켰다. Dry pump를 사용하여 공정 챔버의 베이스 진공은 5 mTorr로 유지시켰으며 Al₂O₃ 증착을 위해 TMA 주입, Ar 퍼지, H₂O 주입, Ar 퍼지의 순서로 한 사이클을 설정하였다. Fig. 3은 precursor와 Ar의 주입 펄스 사이클을 보여주는 그림이다. 그림에서 보는 바와 같이, TMA precursor 주입 시간은 3초, 주입 유량은 150 sccm, H₂O의 주입 시간은 3초, 주입 유량은 1000 sccm, Ar의 퍼지 시간은 3초, 퍼지 유량은 330 sccm로 진행하였다.

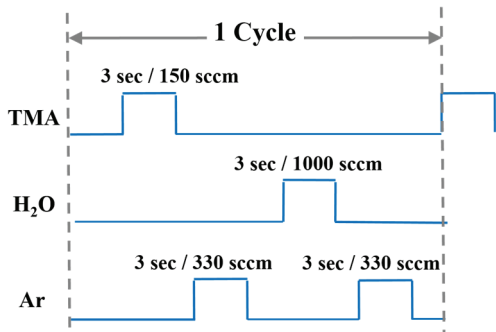


Fig. 3. Sequences of the injection pulses of the precursors and purge gas for the formation of Al₂O₃ layer.

ALD공정챔버에서 Al₂O₃ 박막 증착과 동시에 미반응 가스 성분 및 반응 부산물들이 공정 챔버 밖으로 유출되는데, 이 부산물들이 진공펌프로 도달하기 전에 효과적으로 포집하기 위하여 챔버에서 설계 제작하고 시판 중인 콜드 트랩을 Fig. 1과 같이 트랩 내부의 상단에는 부산물의 고형화(solidification)를 방지하고 부산물을 기화시켜 트랩 하단부에 구성되어 있는 트랩 플레이트(plate)에서 박막 형태로 포집될 수 있도록 한다. 또한 트랩 플레이트에서 박막 증착되지 않은 부산물들은 파우더 형태로 플레이트 표면이나 바닥에 쌓이게 된다. 파우더 형태로 고형화되도록 하기 위하여 트랩 플레이트는 냉각수로 냉각시킬 수 있도록 고안되어 있다.

부산물의 구성 성분을 분석하기 위하여 EDS (Energy Dispersive Spectrometer)를 사용하였으며, 부산물의 결정상태 및 화학결합 구조를 확인하기 위하여 각각 XRD (X-ray Diffractometer) 및 XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)를 사용하였다.

3. 결 과

ALD 방법을 이용한 Al₂O₃ 박막 공정시 반응하고 남은 미반응 가스나 반응 부산물들의 포집을 효과적으로 하기 위하여 앞의 실험 방법으로 52일에 걸쳐 약 600 시간 동안의 공정을 수행하였다. 트랩 장치는 챔버에서 설계 제작한 시스템으로 내부의 상단에 구성되어 있는 히터 (heater)의 온도를 500 °C로 유지시켰다. 이 온도에 의해 ALD 공정 챔버에서 트랩 장치로 유입되는 부산물들의 고형화를 방지하고 부산물들을 기화 상태로 증발시킴과 동시에 하단에 설치된 트랩 플레이트 표면에서 쉽게 박막형태로 증착될 수 있도록 화학에너지가 제공된다. 이때, 플레이트 상에 박막형태로 증착되지 않은 부산물 기체들은 플레이트의 급속 냉각에 의해 파우더 형태로 고형화 되어 플레이트 표면이나 트랩의 바닥 부분에 쌓이게 된다.

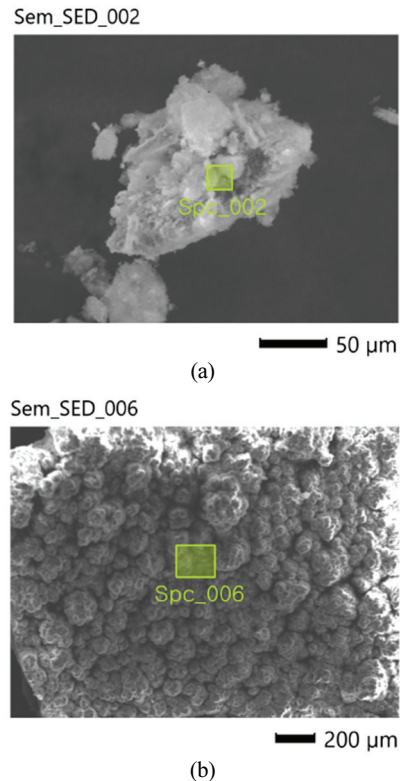


Fig. 4. SEM images of the by-product collected at the cold trap with a formation of (a) bulk and (b) powder.

약 600 시간의 ALD Al₂O₃ 공정 진행동안 트랩 내부에서 포집된 부산물들을 수집하여 확인해 본 결과 두 가지 형태로 나타났다. 한 가지는 트랩 내부의 상단부에서 포집된 벌크(bulk) 형태이며 다른 한가지 형태는 트랩 하우징

(housing) 하단부에서 포집된 파우더 형태로 전자현미경(SEM, Secondary Electron Microscopy)으로 측정된 사진이 Fig. 4에 보여져 있다. 벌크 및 파우더 형태의 부산물을 EDS 분석한 결과, 표면 탄소 성분 등을 포함할시, 벌크의 경우는 Al 16.33 %, O 43.67 % 가, 파우더의 형태로는 Al 34 %, O 51.73 % 가 관찰되었다.

본 실험의 공정시간 동안 소모된 TMA 량은 무게 단위로 약 173 g 소모되었으며, H₂O의 소모량은 약 141 g으로 추산되었다. 이때, 콜드트랩에서 포집된 부산물의 총량은 약 520g으로 측정되었다.

Fig. 4(a), (b)의 각 부산물 형태에 대해 XRD를 사용하여 결정성 분석해 본 결과, Fig. 5에서와 같이 벌크 형태의 경우는 결정성이 형성되었음을 보여 주며, 파우더 형태는 비정질 상태임을 확인할 수 있었다.

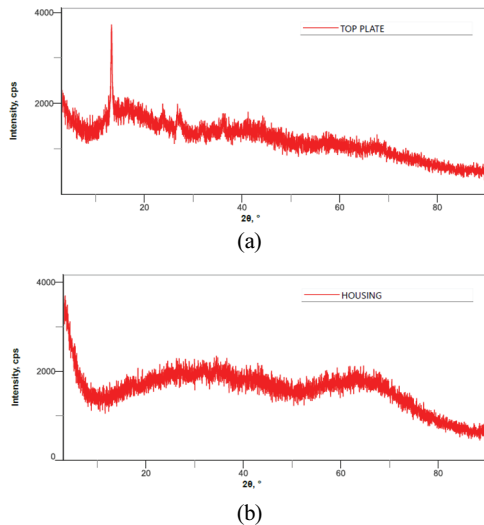


Fig. 5. XRD results measured for (a) bulk by-products and (b) powder by-products.

또한 이들의 화학 결합구조를 분석하기 위하여 XPS로 분석하였다. 즉 Al-O 결합구조에서 Al 2p의 바인딩(binding) 에너지인 73.7 ~ 74.3 eV 와 O 1s의 바인딩 에너지인 530.7 eV 에서 피크를 확인할 수 있었다[14]. 이는 트랩에서 포집되는 산물들은 주로 Al과 O로 구성되며 AlO의 결합으로 형성됨을 알 수 있다.

본 연구 결과, ALD 방법으로 Al₂O₃ 박막 형성시 미반응 부산물로서 Al과 O가 벌크 및 파우더 형태로 배출되며, (주)미레보에서 설계 시작된 콜드 트랩에 의해 히터 부근에서는 벌크 형태로, 하우스(housing) 바닥 근처에서는 파우더 형태로 잘 포집되는 것을 확인할 수 있었다. 결론적으로, ALD 공정시 발생하는 부산물에 의해 진공펌프가 손

상되는 것을 방지하고 작업실 주변을 배출 부산물 가스로부터 안전하게 보호하기 위하여 콜드 트랩 장치의 설치가 필요하다는 것을 알 수 있었다. 이는 결과적으로 공정의 효율화를 확보하는데 매우 중요한 요소로 작용한다고 볼 수 있다. 향후에는, 콜드 트랩 장치의 변수인 내부 온도 변화에 따라 부산물의 포집 능력 및 포집된 부산물의 형성 메커니즘을 보다 세밀하게 분석해 볼 계획이다.

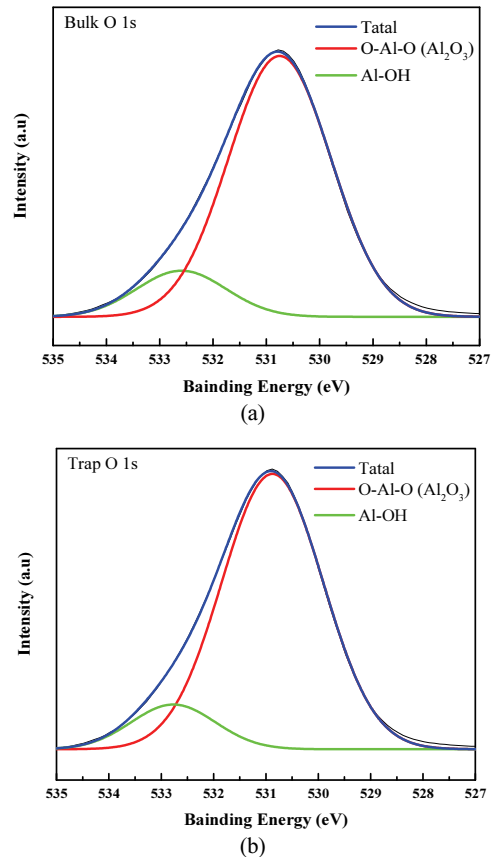


Fig. 6. XPS results measured for (a) bulk by-products and (b) powder by-products.

4. 결 론

본 연구에서는 ALD 장치와 DRY PUMP 사이에 콜드 트랩을 설치하여 공정시 발생하는 부산물 등으로 인하여 진공펌프 상에 발생하는 손상을 방지하고 Al₂O₃ 박막 증착 공정을 약 600 시간 진행하였을 때 트랩에 포집되는 부산물을 측정 분석하였다. EDS 및 XRD 로 분석한 -결과, Al과 O 원소가 배출되는 것을 확인할 수 있었으며 포집 형태는 벌크형과 파우더형 두가지로 나타났다. 본 실험의

공정시간 동안 소모된 TMA와 H₂O의 소모량은 약 173 g 및 141 g으로 추산되었으며, 이때 콜드트랩에 의해 포집된 부산물의 총량은 약 520g으로 측정되었다.

본 연구에서는 ALD 장치와 DRY PUMP 사이에 콜드 트랩을 설치하여 공정시 발생하는 부산물 등으로 인하여 진공펌프 상에 발생하는 손상을 방지하고 Al₂O₃ 박막 증착 공정을 약 600 시간 진행하였을 때 트랩에 포집되는 부산물을 측정 분석하였다. EDS 및 XRD 로 분석한 -결과, Al과 O 원소가 배출되는 것을 확인할 수 있었으며 포집 형태는 벌크형과 파우더형 두가지로 나타났다. 본 실험의 공정시간 동안 소모된 TMA와 H₂O의 소모량은 약 173 g 및 141 g으로 추산되었으며, 이때 콜드트랩에 의해 포집된 부산물의 총량은 약 520g으로 측정되었다.

참고문헌

1. Chow, P.C.Y.; and Someya, T., "Organic Photodetectors for Next-Generation Wearable Electronics" *Advanced Materials*, Vol. 32(15), pp. 1902045, 2020
2. Corina, B., Danièle, B-P., Alain, F., Claude, B., Philippe, R., Geneviève, G., Elisabeth, B., Alexandre, C., and Mustapha, L., "Al₂O₃ thin films deposited by thermal atomic layer deposition: Characterization for photovoltaic applications", *Thin Solid Films*, Vol.617, pp. 108~113, 2016.
3. Kwang Su, Y., Dong-Gyu K., Seunghwan L., Won-Bum L., and Jin-Seong P., "Atmospheric pressure spatial ALD of Al₂O₃ thin films for flexible PEALD IGZO TFT application", *Ceramics Inter.*, Vol. 48, pp. 18803~18810, 2022
4. Spessot, A., Matagne, P., Arimura, H., Ganguly, J., Ritzenthaler, R., Bastos, J., Sarkar, R., Capogreco, E., Chen, Y., and Horiguchi, N., "Compact thermally stable high voltage FinFET with 40 nm tox and lateral break-down >35V for 3D NAND flash periphery application", *Jpn. J. of Appl. Phys.*, Vol. 63, pp. 03SP12-1~12-7, 2024.
5. Y., Amin, B., Xingwei, D., Panpan, Z., Shiyang, H., Sebastian, L., Mikko, L., Jaakko, J., Mikko, K., Timo, S., and Kornelius, N., "Low-Temperature Atomic Layer Deposition of High-k SbOx for Thin Film Transistors", *Adv. Electron. Mater.*, Vol. 8, pp. 2101334-1~10, 2022.
6. GeonHo, B., Ji-hoon, B., Hye-mi, K., Seunghwan, L., Yusung, J., Hyung Soon, P., Deok-Sin, K., Sangho, K., Yongjoo, P., and Jin-Seong P., "Atomic layer chemical vapor deposition of SiO₂ thin films using a chlorine-free silicon precursor for 3D NAND applications", *Ceramics International*, Vol. 47, pp 19036~19042, 2021.
7. Byoung-Hwa, K., Chul Woong, J., Hyunsu, C., Chammo, K. Jong-Heon, Y., Jin-Wook, S., Gi Heon, K., Sukyung, C., Sooji, N., Kukjoo, K., Chun-Won, B., Nam Sung, C., and Sujung, K., "Organic/Inorganic Hybrid Thin-Film Encapsulation Using Inkjet Printing and PEALD for Industrial Large-Area Process Suitability and Flexible OLED Application", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 13, pp. 55391~55402, 2021.
8. Yun, L., Yingfei, X., Huizhi, Y., Kun C., and Rong, C., "Thin film encapsulation for the organic light-emitting diodes display via atomic layer deposition", *J. Mat. Res.*, pp. 681~700, 2019.
9. A. J. M., "An improved high-conductance cold-trap" *J. Sci. Instrum.*, Vol. 32, pp. 400~401, 1955.
10. Holland, L., Laurenson, L., and Priestland, C., Contamination in mtra-High Vacuum Plant", *Rev. Sci. Instrum.*, Vol 34, pp. 377~382, 1963.
11. Dyer, D. F., mayne, R. W., and Sunderland, J. E., "Total pressure drop across a cold trap in low-vacuum applications", *Brit. J. Appl. Phys.*, Vol. 18, pp. 297~308, 1967.
12. Altaf H, N., Muhammad A, R., Nek Muhammad, S., Akhtar H, M., and Hussain S., "Versatile Ultra High Vacuum System for ION Trap Experiments: Design and Implementation", *Int. J. of Adv. in Res. & Tech.*, Vol., pp. 502~510, 2013.
13. Murugesan, N., Faizal, V.A., Prabhu, E., Shyam Kumar, S., Sajal G., Sree Rama Murthy, A., Sudha, R., Hrudananda J., Rajesh G., and Jayaraman, V., "Studies on In-situ regeneration of cold trap of a Bench-Top sodium loop", *Nuclear Eng. and Design*, Vol. 403, pp. 112156, 2023.
14. Chang-Soo, Y., Jung-Sik, K., Jang-Woo, C., Moo-Hyun, K., Young-Joo, K., Jeong-Gil, C., and Geug-Tae, K., "XPS Study of Aluminum Oxides Deposited on PET Thin Film", *J. Indus. Eng. Chem.*, Vol. 16, No. 3, pp. 149~156, 2000.

접수일: 2024년 3월 4일, 심사일: 2024년 3월 15일,
게재확정일: 2024년 3월 21일