

금속 박막위에 ALD법으로 형성된 Al_2O_3 박막의 계면 특성과 MIM capacitor의 제조

남 상 완, 고 성 용, *정 영 철, 이 용 현
경북대학교 대학원 전자공학과, *경주대학교 컴퓨터전자공학부
전화 : 053-940-8620 / 핸드폰 : 019-531-5500

Interface properties of Al_2O_3 thin film using ALD method on metal film and Fabrication of MIM capacitor

Sang-Wan Nam, Sung-Yong Ko, *Young-Chul Jung, Yong-Hyun Lee
Graduate school of Electronic Engineering, Kyungpook National University
*School of Computer and Electronic Engineering, Gyeongju University
E-mail : auri95@empal.com

Abstract

In this paper, we deposited Al_2O_3 thin film using atomic layer deposition(ALD) method on Ti and fabricated metal-insulator-metal(MIM) capacitor. In the result of this study, the typical deposition rate was about 1.12Å/cycle. About 30 nm of Ti was consumed during deposition and TiO_x was formed at the interface of Al_2O_3 and Ti. Its surface roughness was 1.54nm. The leakage current density was 1.5 nA/cm². The temperature coefficient of capacitance(TCC) of MIM capacitor was 41 ppm/°C at 1MHz and 100 ppm/°C at 100 kHz.

I. 서론

정보통신 기술의 발달로 수 MHz~GHz대의 시스템 응용을 위한 소자와 고집적화된 DRAM을 위한 고유전율과 저손실 유전체의 필요성이 확대되어 가고 있다.^[1] 이에 현재 Al_2O_3 ^[2], Ta_2O_5 ^[3], HfO_2 ^[4] 등의 고유전체 및 이들의 활용에 대한 다각적인 연구가 이루어지고 있다.

Metal-Insulator-Metal(MIM) capacitor는 기존 MOS capacitor보다 전극 저항이 작고 기생 정전용량

이 적어 일부 RF 전문용으로 개발된 실리콘 및 화합물 반도체를 이용한 회로에서 가장 선호되고 있는 capacitor이다. 현재 MIM capacitor는 금속박막 위에 physical vapor deposition(PVD) 방법이나 chemical vapor deposition(CVD) 방법으로 유전체를 형성하여 제조되어왔다. 이러한 방법들은 공정온도가 높아 공정 중 하부전극을 산화시키거나 전극의 특성을 열화시키고, 대면적 wafer에서 균일도가 낮음으로 인해 wafer 내에서 위치에 따라 capacitor의 정전용량이 서로 다르게 되므로 신뢰성 있는 소자의 제조를 어렵게 한다.

본 논문에서는 저온공정이 가능하고 표면 포화 반응을 통하여 대면적에서 우수한 균일도를 갖는 atomic layer deposition(ALD)법으로 Al_2O_3 박막을 금속 위에 형성하였다. Al_2O_3 박막의 특성 및 Al_2O_3 와 금속박막과의 계면상태에 대한 분석을 하였고, Al/ Al_2O_3 /Ti/Au/Ti 구조의 MIM capacitor를 제조하고 분석하여 응용성을 살펴보았다.

II. 실험

기판으로는 p-Si (100) wafer를 사용하였으며, 그 위에 3000Å 두께의 SiO_2 를 성장시키고 하부전극의 저항 감소를 위해 Au (1000Å) / Ti (1000Å)를 증착한 후 하부전극으로 Ti를 증착하였다. 이렇게 제작된 기판을

2 cm × 3 cm 크기로 자른 다음, ALD 법으로 Al₂O₃ 박막을 증착하였다. ALD법의 반응 전구체로는 methyl-pyrrolidine-tri-methyl-aluminum (MPTMA) 과 H₂O를 사용하였으며, 수송 및 제거기체로는 N₂를 사용하였다. 반응 전구체의 주입은 H₂O-N₂-MPTMA-N₂의 순으로 순차적으로 이루어졌으며, 주입시간은 각각 0.3-5-0.5-5 초였다. 증착온도는 150~400 °C까지 변화시켰으며, 반응주기는 100~500 cycle까지 변화시켰다. 마지막으로 상부전극으로 Al을 thermal evaporator를 이용하여 증착시키고 capacitor를 제조하였다.

Al₂O₃의 증착온도에 따른 두께 및 증착률은 high resolution X-ray diffractometer(HR-XRD)를 이용한 x-ray reflectivity(XRR) 분석법을 이용하였으며, field emission scanning electron microscope(FESEM)를 이용하여 단면형상을 관찰하였다. atomic force microscope(AFM)를 이용하여 Al₂O₃ 박막을 형성하기 전과 후의 표면 거칠기를 비교하였다. 박막의 조성을 알기 위해 Auger electron spectrometer(AES)를 이용하였고, 계면상태 분석을 위해 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) 분석을 하였다. 제조된 MIM capacitor의 I-V, C-V, C-F와 C-T 특성을 분석하기 위해 HP4155B semiconductor parameter analyzer, Keithley 236 I-V meter, HP4280 C-V meter 및 HP4285A LCR meter를 이용하였다.

III. 결과 및 고찰

그림 1은 Ti위에 반응주기를 300 cycle로 하고 증착 온도를 달리하여 Al₂O₃ 박막을 형성한 후, HD-XRD를 이용하여 박막의 두께 및 증착율을 분석한 결과이다.

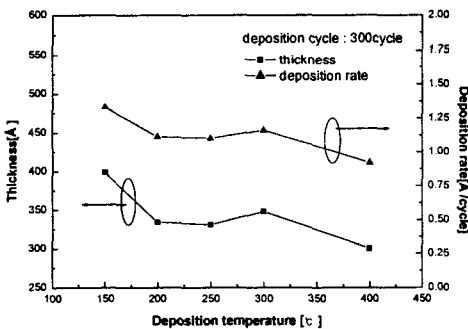


그림 1. Ti 위에 증착된 Al₂O₃ 박막의 증착온도에 따른 증착율 변화

Fig. 1. Deposition rate as function of deposition temperature of a deposited Al₂O₃ thin film on Ti.

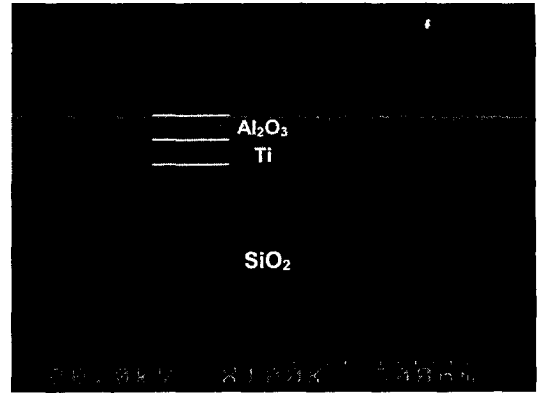


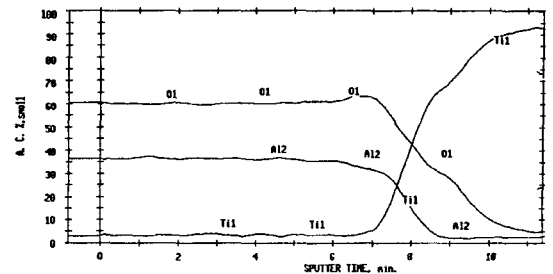
그림 2. Al₂O₃/Ti의 단면 SEM 사진

Fig. 2. SEM image of Al₂O₃ thin film on Ti.

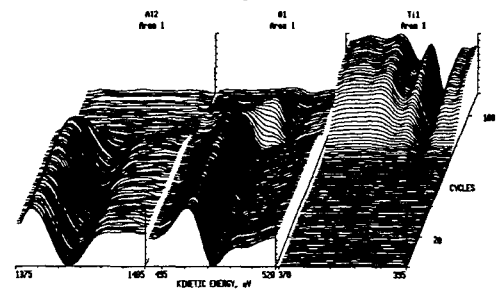
200~300 °C의 온도구간에서 약 1.1 Å/cycle의 일정한 증착률을 가지며 ALD process window가 나타났다.

그림 2는 200 °C에서 500 cycle로 증착된 Al₂O₃ 박막의 단면을 FE-SEM으로 본 것이다.

ALD 성장은 성장시키는 기관의 표면 상태에 많은 영향을 받으므로, Al₂O₃ 박막을 성장시킬 Ti의 표면과 증착된 박막의 표면을 AFM으로 함께 관찰하였다. Ti의 경우 표면거칠기는 1.629 nm였고, Ti위에 증착된 Al₂O₃ 박막의 표면거칠기는 1.54 nm였다. 여기서 증착



(a) depth profile



(b) montage profile

그림 3. Ti 위에 증착된 Al₂O₃ 박막의 AES 분석
Fig. 3. AES analysis of a deposited Al₂O₃ thin film on Ti.

온도에 따른 Al₂O₃ 박막의 표면 거칠기는 특이한 변화가 없었다.

그림 3은 Ti위에 증착된 Al₂O₃ 박막을 AES 분석을 하였다. 이 때 박막 조성의 정확한 분석을 위하여 α-Al₂O₃ 시편을 이용하여 보정한 후 분석을 하였다. surface survey의 결과로 표면에 Al과 O 이외에 다른 물질은 존재하지 않는 것을 알 수 있었으며 Al:O=39.91 %:60.09 %로 거의 정확한 화학양론비를 보였다. (a)그림은 O와 Al의 깊이 방향에 대한 분석결과이다. Al과 O가 깊이 방향으로 일정한 비율을 가지고 존재하는 것을 알 수 있다. (b)그림은 각 원소에 대한 깊이 방향의 montage이다. 여기서 O의 montage를 살펴보면, Al₂O₃와 Ti의 계면에서 O의 kinetic energy 천이가 나타나고 있다. 이는 O의 결합상태가 변한다는 것을 의미한다.

그림 4에 XPS 분석결과를 나타내었다. Al₂O₃ 박막은 200 °C의 증착온도에서 약 110 Å 두께로 증착되었다. (a)그림은 Al 2p의 spectra이다. 1L은 박막의 표면이며 level이 높을수록 박막의 내부가 된다. 그림에서 보면, 1L에서 Al₂O₃ 박막에서의 Al-O 결합에 의한 Al 2p peak이 74.5 eV에서 나타났으며, 12L에서 peak의 이동이 나타났다. 이는 Al-Ti-O 결합에 의한 것이다. (b)그림은 Ti 2p의 spectra를 나타낸다. 12L에서 Ti-O 결합에 의한 Ti 2p peak이 생겨나기 시작하며, 16L에서 명확히 나타났다. 17L로 가면서 주 peak의 변화가 TiO와 Ti의 binding energy 차인 1 eV 정도 이동되었다. 17L 이후에는 일반적인 Ti 2p의 peak이 나타나고 있다. 즉, 이 때부터 하부전극층인 Ti가 나타난 것으로 볼 수 있다.

이상의 AES와 XPS 분석을 통해 Ti 위에 Al₂O₃ 박

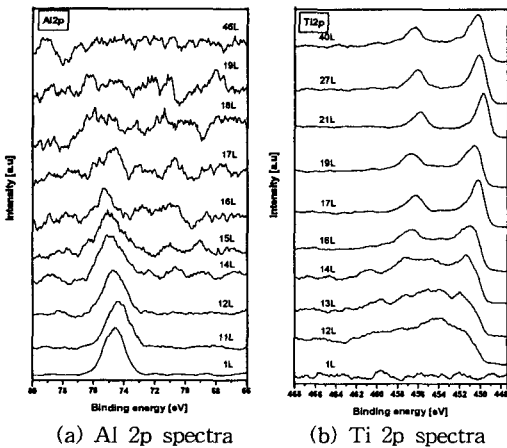


그림 4. Ti 위에 증착된 Al₂O₃ 박막의 XPS analysis(200°C)
Fig. 4. XPS analysis of a deposited Al₂O₃ thin film on Ti(200°C).

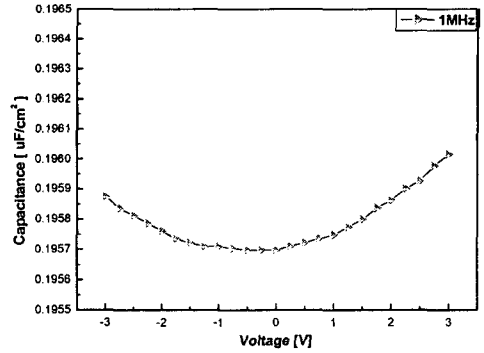


그림 5. ALD-Al₂O₃ MIM capacitor의 C-V 특성
Fig. 5. C-V characteristics of ALD-Al₂O₃ MIM capacitor.

막이 성장할 때, O가 표면의 Ti와 결합하면서 TiO_x 중간층이 형성된다는 것을 재확인할 수 있었다.

그림 5는 제작된 MIM capacitor의 C-V 특성 곡선을 나타낸다. 박막은 200 °C에서 300 cycle로 증착되었으며, capacitor의 상부 전극은 Al이며, 하부 전극은 Ti로 제작되었다. 그림에서 보면 (-)와 (+)에 이르는 전압 구간에서 정전용량이 약간의 비대칭성을 띄고 있음을 볼 수 있다. 이렇듯 불완전한 대칭을 이루는 원인은 Al₂O₃ 유전 박막과 metal 전극과의 계면에 존재하는 traps때문이며, 이러한 traps이 charge trap center로 작용을 하게 된다. 그러한 이유로, 상하부 전극 metal의 leakage path를 통해 들어오는 electron들이 계면에 존재하는 traps에 의해 trap되고, 반대전압이 가해졌을 경우에 trap된 charge가 완전히 되돌아오지 못해 결과적으로 0 V에서 +3 V까지와 0 V에서 -3 V까지의 정전용량 값이 약간의 차이를 보이게 된다. 실

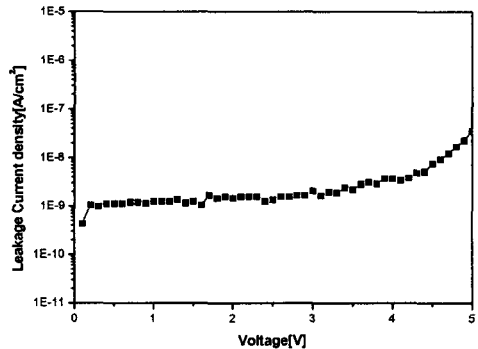


그림 6. ALD-Al₂O₃ MIM capacitor의 I-V 특성 곡선
Fig. 6. I-V characteristics curve of ALD-Al₂O₃ MIM capacitor.

제 이 값의 변화율은 0.03 %미만으로 아주 작다.

그림 6은 Ti위에 250 °C에서 300 cycle로 증착된 Al₂O₃ 박막의 누설전류 특성을 보여준다. 제조한 MIM capacitor의 누설전류는 약 10⁻⁹ A/cm²로, 우수한 절연특성을 보였다.

그림 7은 Al₂O₃ 박막을 250 °C에서 300 cycle로 증착하여 제조한 MIM capacitor의 주파수에 따른 정전용량 변화를 본 것이다. 전압변화에 대해 정전용량은 거의 변하지 않으며, 주파수가 증가함에 따라 정전용량이 다소 증가하는 것을 볼 수 있다.

그림 8은 Al₂O₃ 박막을 250 °C에서 300 cycle로 증착하여 제조한 MIM capacitor의 온도에 따른 정전용량 변화를 본 것으로, 측정온도를 30~150 °C의 범위에서 변화시켰다. 온도가 증가함에 따라 정전용량은 일정하게 증가하였으며, 1 MHz와 100 kHz에서 TCC (temperature coefficient of capacitor) 값은 각각 41 ppm/°C와 100 ppm/°C로 나타났다. 이는 PVD법에 의

한 Al₂O₃^[2]와 PECVD법에 의한 Si₃N₄^[6]를 사용한 기존의 MIM capacitor의 TCC값보다도 우수하다.

IV. 결론

이 연구를 통해 Ti 금속위에 ALD법으로 Al₂O₃ 박막을 형성할 수 있음을 확인하였고, 이를 이용하여 MIM capacitor를 제조하였다. Ti위에 Al₂O₃ 박막을 형성하는 경우, 증착온도가 200~300 °C인 구간에서 증착률은 약 1.1 Å/cycle로 거의 일정한 ALD반응을 보였다. Al₂O₃ 박막의 화학양론적 조성비는 Al:O=2:3으로 매우 우수하였으며, 표면거칠기는 1.54 nm였다. 제조된 MIM capacitor는 약 0.21 μF/cm²의 정전용량을 보였으며, Al₂O₃박막의 증착온도에 따라 7.89~9.75의 유전상수값을 나타내었다. 또한 TCC값은 1 MHz와 100 kHz에서 TCC 값은 각각 41 ppm/°C와 100 ppm/°C로 나타났다. 이로서 ALD-Al₂O₃를 이용하여 비교적 높은 유전율을 가지면서도 작은 누설전류와 TCC 값을 가지는 MIM capacitor 제작이 가능함을 알수 있었다. 또한 ALD 법을 통한 저온 공정과 정밀한 두께 제어가 가능하다는 여러 이점을 통해 0.15 μm 이하의 CMOS 및 RF IC에서의 MIM capacitor에 대한 응용 및 반도체 공정에의 적용이 가능할 것으로 본다. 차후 연구로 RF 소자로서의 응용을 위한 실험 및 분석을 진행 중에 있다.

Reference(참고문헌)

- [1] 정석원, 정성혜, 강대진, 노용한, 한국전기전자재료학회, p.362, 2002.
- [2] S. B. Chen, C. H. Lai, Albert Chin, J. C. Hsieh, and J. Liu, IEEE Electron Device Letter, Vol. 32, No. 4, pp.185~187, 2002
- [3] Yoshitaka Nakamura, Isamu Asano, Masahiko Hiratani, Tatsuyuki Saito, and Hidekazu Goto, Symposium on VLSI Technology Digest of Technical Papers, 4B-1, pp.39~40, 2001.
- [4] Hang Hu, Chunxiang Zhu, Y. F. Lu, M. F. Li, Byung Kin Cho, and W. K. Choi, IEEE Electron Device Letter, Vol. 23, No. 9, pp.514~516, 2002.
- [5] J. A. Babcock, S. G. Balster, A. Pinto, C. Dirnecker, P. Steinmann, R. Jumpertz, and B. El-jareh, IEEE Electron Device Lett., 22(2001), No.5, 230

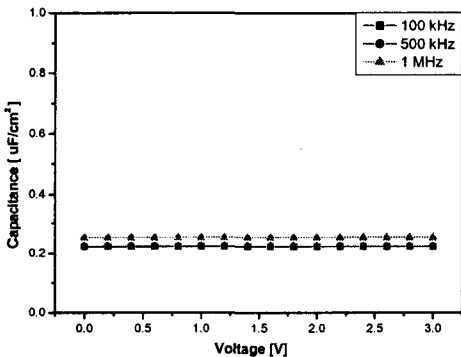


그림 7. 주파수에 따른 capacitor의 정전용량

Fig. 7. Capacitance of capacitor as frequency.

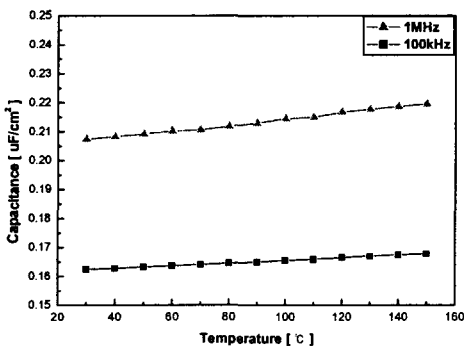


그림 8. 온도에 따른 capacitor의 정전용량

Fig. 8. Capacitance of capacitor as temperature.