

유기금속 화학증착법을 이용한 탄탈륨 산화 박막의 층덮힘 특성 연구

박상규 · 윤종호 · 남갑진*

포항공과대학교 화학공학과

*삼성전자 반도체 연구소

Step Coverage of Tantalum Oxide Thin Film Grown by Metal-Organic Chemical Vapor Deposition

Sang-Kyu Park, Jong-Ho Yun and Kab-Jin Nam*

Dept. of Chemical Engineering, Pohang Univ. of Science and Technology (POSTECH)

*Samsung Electronics Co., LTD., Semiconductor R&D Center, Kiheung-Eup, Yongin-Goon, Kyungki-Do

초 록 본 연구에서는 PET(PentaEthoxy Tantalum : $Ta(OC_2H_5)_5$) 유기금속 화합물 전구체를 사용하여 차세대 초고집적회로 제조시 고유전체 물질로 유망한 Ta_2O_5 박막을 열화학증착 방법에 의하여 증착하였다. 본 증착실험을 통하여 여러가지 운송기체, 기판온도, 반응압력 등의 공정변수가 층덮힘에 미치는 영향을 고찰하였으며 Monte Carlo 전산모사 결과와 기판온도 변화에 따른 층덮힘 패턴의 변화에 대한 실험결과를 비교하여 부착계수를 산출하였다. 운송기체로는 N_2 , Ar, He을 바꿔가며 실험하였으며 $He > N_2 > Ar$ 순으로 층덮힘이 양호한 것으로 나타났다. 이는 운송기체의 종류에 따라 운동량 확산도, 열 확산도, 물질 확산도 등의 이동현상 특성값들이 다르기 때문이라 생각된다. 기판온도의 증가는 운송기체의 종류에 관계없이 층덮힘을 악화시켰으며 도랑내부에서의 Knudsen 확산과 표면반응물의 탈착에 비해 표면반응이 보다 지배적인 역할을 담당함을 알 수 있었다. 또한 질소를 운송기체로 사용한 경우에 부착계수의 겉보기 활성화 에너지는 15.9 kcal/mol로 나타났다. 그리고 3 Torr 이하에서 반응압력이 증가하는 경우에는 반응기 내 반응물 농도의 증가 효과 때문에 층덮힘이 향상되었으나 3 Torr를 초과해서 반응압력이 증가하는 경우에는 물질 확산도의 감소 효과 때문에 층덮힘이 악화되었다. 본 연구결과 3 Torr, 350 °C에서 He 운송기체를 이용한 경우가 가장 우수한 층덮힘을 얻을 수 있는 최적 공정 조건임을 알 수 있었다.

Abstract Ta_2O_5 thin film was grown on a patterned substrate by thermal chemical vapor deposition process using PET (PentaEthoxy Tantalum : $Ta(OC_2H_5)_5$) metal organic precursor. The effects of operating variables such as the type of carrier gases, substrate temperature, and reactor pressure on step coverage were investigated in detail. The step coverage of deposited Ta_2O_5 thin film on the patterned substrate was analyzed by SEM photographs and sticking coefficient was obtained by comparing step coverage and deposition profiles represented in the photographs with the Monte Carlo simulation results. The step coverage of Ta_2O_5 thin film was better in the order of He, N_2 , Ar carrier gas, resulting from the change of transport properties depending on the type of carrier gases. With the increase of substrate temperature, the surface reaction becomes more dominant mechanism rather than the Knudsen diffusion inside the trench or the desorption of adsorbed reactants on the substrate surface, which leads to poorer step coverage. The apparent activation energy of sticking coefficient for N_2 carrier gas was 15.9 kcal/mol. In addition, it was found that the step coverage was best at 3 Torr reactor pressure. In conclusion, the Ta_2O_5 thin film deposition process at 3 Torr, 350 °C, Torr using He carrier gas was found out as the optimum process condition to give the best step coverage in the experimental range examined.

1. 서 론

최근 급속한 발전을 거듭하여 온 반도체 기술은 현재 256 MDRAM의 개발 및 상품화 단계를 넘어 giga bit급 DRAM의 개발이 진행 중에 있다. 이와 같이 집적회로의 밀도가 증가함에 따라 DRAM (dynamic random access memory)의 cell면적, 특히 capacitor 저장면적이 급속히 감소하게 되었다. 그러나 기억소자가 정보를 기록 및 저장하기 위해서는 일정 용량 이상의 유전용량이 필요하며 충분한 유전용량이 확보되지 못할 경우 soft error의 발생, refresh time의 감소 등과 같은 문제점이 나타나 DRAM의 안정된 동작을 유지할 수 없게 된다. 따라서 충분한 유전용량 확보를 위하여 실리콘 산화막의 경우 박막 두께를 감소시켜 그 요구를 수용하여 왔으나 박막 두께의 감소에 따른 여러가지 문제점이 발생하기 때문에 그 대안으로 유전상수가 높은 재료를 사용하여 단위소자의 면적 감소로 인하여 감소된 유전용량을 보상하는 방법이 시도되고 있다. 이러한 측면에서 Ta₂O₅ 박막은 22~25 정도의 높은 유전상수와 internal stress가 낮은 장점이 있기 때문에 차세대 DRAM의 고유전체로의 사용이 유망한 물질로서 현재 활발한 연구가 이루어지고 있다. 현재까지의 Ta₂O₅ 박막의 연구동향을 살펴보면 크게 증착 방법의 개선¹⁾, 열처리 방법의 개선²⁾, 전극의 개선 또는 전극물질의 개선³⁾, RTN(Rapid Thermal Nitridation)처리⁴⁾ 등에 집중되어 왔으며 보다 실질적인 응용을 위하여는 상기한 분야의 연구이외에도 층덮힘(단차피복성) 특성에 관한 연구가 중요하다.

일반적으로 64 MDRAM급 이상의 초고집적 회로에서는 선폭이 0.5 마이크론 미만이 되고 수평방향의 선폭감소에 비하여 수직방향의 선폭은 감소하기 힘들기 때문에 표면의 굴곡도가 복잡해지며, 이러한 표면을 정확히 소자의 설계대로 가공하려면 얇으면서도 굴곡 덮힘이 좋은 박막을 성장시킬 수 있는 증착 공정 기술이 개발되어야 한다. 또한 상기한 유전체 박막의 유효면적을 증가시키기 위하여 커패시터의 구조를 도랑형태(trench structure)나 적층형태(stacked structure)로 만드는 방법이 있는데, 본 연구의 대상인 고유전체 Ta₂O₅ 박

막에 대하여 요구되는 여러가지 전기적 성능을 만족시키면서 이러한 3차원 구조로의 성공적인 증착이 가능하다면 고유전체 물질의 특성과 더불어 유효면적의 극대화를 통하여 충분한 유전용량을 확보할 수 있기 때문에 초고집적 회로 제조공정에 적극적으로 활용될 수 있으리라 생각된다. 그러나 이를 위하여는 이미 언급한 바와 같이 가공선폭이 0.5 마이크론 미만의 미세한 소자 구조에 유전체 박막을 증착시켜야 한다. 이와 같이 폭이 좁고 깊은, 즉 종횡비가 큰 패턴내부에 박막을 증착하는 공정에서의 주된 문제점은 위치에 따른 증착율의 불균일로 인하여 증착된 박막 내부에 빈 공간(keyhole)이 생성되는 현상이다⁵⁾. 이러한 복잡한 구조에서 얼마나 균일하게 증착되는가를 나타내는 정도를 층덮힘(step coverage)이라 하며 소자의 전기적 성능과 후속 공정에 치명적인 영향을 미치기 때문에 반도체 소자의 정밀도와 신뢰도를 확보하기 위해서는 양호한 층덮힘을 얻을 수 있는 공정개발이 필수적이다. 일반적으로 화학증착 공정은 물리증착 공정에 비하여 층덮힘이 좋다고 알려져 있으나 미세 패턴내에서의 Knudsen 확산이 기체상의 공간확산(bulk diffusion)에 비하여 매우 느리므로 여러가지 공정변수에 대하여 매우 다양한 결과의 층덮힘이 보고되고 있다⁶⁻⁸⁾. 따라서 여러가지 장점을 가진 Ta₂O₅ 유기금속 화학증착법(Metal-Organic Chemical Vapor Deposition : MOCVD)을 이용하여 층덮힘을 향상시킬 수 있는 박막제조 공정에 관한 연구가 시급히 필요한 실정이다.

본 연구에서는 유기금속 화합물 전구체를 이용하여 Ta₂O₅ 박막을 열-CVD 방법으로 증착한 후 여러가지 운송기체, 기판온도 및 반응압력이 층덮힘 특성에 미치는 영향을 살펴 보았으며 이론적인 연구와 실험결과를 비교하여 기판온도에 따른 부착계수를 구하였다.

2. 이론적 배경

이동현상

유기금속전구체의 반응기 내부로의 운반과 반응기내 유체의 흐름을 안정하게 유지시키는 역할을 하는 운송기체는 그 종류에 따라서 반응기내 기체의 운동량 확산도(momentum diffusivity), 열확산도(thermal diffusivity) 및

Table 1. Various data for the calculation of transport properties in Table 2.

Carrier gas	M (g/mol)	σ_i (Å)	Ω_{μ_i}	Ω_{k_i}	$\Omega_{D,im}$	α	β	γ
Ar	39.95	3.542	1.002	1.022	0.9490	4.969	-7.67×10^{-6}	1.234×10^{-5}
N ₂	28.013	3.798	0.9600	0.9600	0.9186	7.440	-3.24×10^{-3}	6.40×10^{-6}
He	4.003	2.551	0.7005	0.7005	0.7556	4.969	-7.67×10^{-6}	1.234×10^{-5}

물질 확산도(mass diffusivity)등의 이동현상 특성값(transport property)의 변화를 야기하며 따라서 기체의 이동현상에 영향을 미치게 된다. 이와 같은 반응기내 유체의 거동과 열전달, 물질전달이 변화는 결과적으로 박막의 증착과 증착된 박막의 물성을 변화시키게 된다. 따라서 본 연구에서는 반응기내로 유입되는 운송기체를 Ar, N₂, He으로 바꾸어가며 증착된 박막특성을 조사하였으며 그 영향을 보다 구체적으로 분석하기 위하여 본 실험에 사용된 운송기체들의 여러가지 이동현상 특성값들을 기존의 문헌에 보고되어 있는 다음과 같은 방법에 의하여 계산하였다.

먼저 2개의 기상성분이 혼합된 계에서 한 성분의 평균자유경로(mean free path)는 다음과 같다⁶⁾.

$$\lambda_{1,2} = kT / \left\{ \sqrt{2} \pi \sigma_i^2 P_1 + \pi \left(\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} \right)^2 P_2 \sqrt{1 + \frac{M_1}{M_2}} \right\} \quad (1)$$

여기에서 $\lambda_{1,2}$ 는 2성분 혼합 기체에서의 기체성분 1의 평균자유경로, σ_1 , σ_2 는 충돌지름(collision diameter), P_1 , P_2 는 기체의 부분압, M_1 , M_2 는 각 성분의 질량을 나타낸다. 어떤 반응 시스템내에서 특성길이(characteristic length)에 대한 평균자유경로의 비는 유체흐름 해석을 연속유체, 전이흐름, 분자흐름으로 구분하는 기준이 된다.

점도 μ 와 열전도도 k_i 의 계산은 다음과 같은 Chapman-Enskog 이론에서 유도되는 관계식을 사용하였다^{9, 10)}.

$$\mu_i = 2.6693 \times 10^{-4} \frac{\sqrt{M_i T}}{\sigma_i^2 \Omega_{\mu i}} \quad (2)$$

$$k_i = 1.9891 \times 10^{-4} \frac{\sqrt{T/M_i}}{\sigma_i^2 \Omega_{k i}} \quad (3)$$

식 (2), (3)에서 M_i 와 σ_i 는 각각 i 기체성분의 질량과 충돌 지름, Ω_{μ_i} 와 Ω_{k_i} 는 각각 i 기체성분의 점도와 열전도도에 관계된 충돌함수(collision function)를 의미한다. 식 (2)를 이용하여 구한 점도를 이상기체 방정식 (4)를 이용하여 구한 밀도(ρ)로 나누면 운동량 확산도를 구할 수 있으며, 식 (3)을 이용하여 구한 열전도도를 식 (5)에서 구한 비열(C_p)과 밀도로 나누면 열 확산도를 구할 수 있다.

$$\rho = \frac{PM}{RT} \quad (4)$$

$$C_p = \alpha + \beta T + \gamma T^2 \quad (5)$$

2성분 혼합기체의 경우 기준 기체성분 m 에 대한 i 기체성분의 물질 확산도는 다음과 같다.

$$D_{im} = 1.8583 \times 10^{-3} \frac{\sqrt{T^3 \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_m} \right)}}{P \sigma_{im}^2 \Omega_{D,im}} \quad (6)$$

여기에서 P 는 반응기 전체압력, M_m 은 기준이 되는 기체성분의 분자량, $\sigma_{im} = (\sigma_i + \sigma_m)/2$ 은 평균충돌지름, $\Omega_{D,im}$ 은 i 기체성분에 대한 물질 확산도의 충돌함수를 나타낸다. 위 관계식에 의하면 물질 확산도는 $T^{3/2}$ 에 비례하고 압력에 반비례하며 분자량의 제곱근에 반비례한다.

Table 1에는 이동현상 특성값을 계산하기 위하여 필요한 데이터를 요약하여 나타내었으며 Table 2에는 상기한 관계식들 ((1)~(6))을 이용하여 구한 여러가지 이동현상 특성값들을 정리하여 나타내었다⁶⁾. 특히 평균자유경로를 계산하는 경우에는 O₂기체 : 운송기체 = 50 : 50의 비율로 섞인 경우를 대상으로 하였다. Table 2의 운동량 확산도, 열확산도, 그리고 서로 다른 운송기체내에서의 O₂ 기체의 확산도와 평균자유경로를 살펴보면 He 기체에서의 O₂ 기체의 평균자유경로가 가장 짧으며 따라서 운

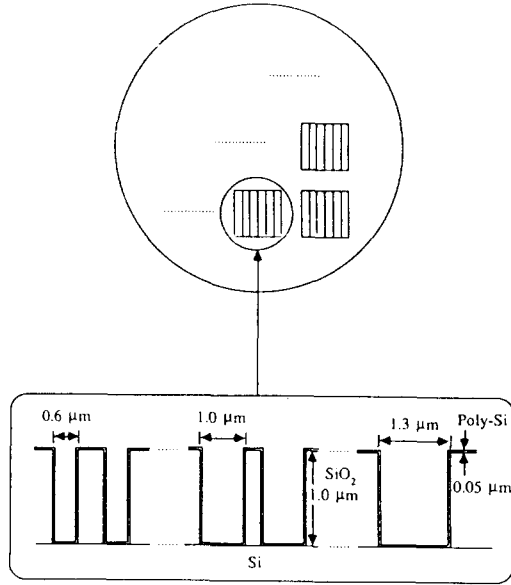


Fig. 1. Trench patterns used in step coverage experiments.

동량 확산도, 열 확산도, O₂ 기체의 물질 확산도가 Ar, N₂ 기체에 비해 가장 크다는 사실을 알 수 있다. 그리고 Ar 기체가 평균자유경로가 가장 크기 때문에 3가지 운송기체중에서 기체입자간의 충돌이 가장 작아지므로 여러가지 확산도가 가장 작아짐을 알 수 있다. 그리고 운동량 및 열 경계층 두께는 운동량 확산도와 열 확산도 크기의 제곱근에 비례하므로⁶⁾ He 기체가 운동량 및 열 경계층 두께가 3가지 운송기체중에서 가장 두꺼움을 알 수 있다.

증착률 전산모사

저압화학증착 반응기는 보통 0.1~수 torr의 압력범위내에서 조업되는데 이때의 평균자유경로는 Table 1에 나타난 바와 같이 수~수백 마이크로미터가 되어 1 마이크로미터 이하의 패턴의 크기에 비해 상당히 크다. 그러므로 미세패턴 내에서의 반응기체 입자와 벽면의 충돌 빈도수는 입자들간의 충돌 빈도수보다 많으므로 보통 기체상에서의 반응물 간의 충돌에 의한 공간 확산과는 근본적으로 다른 반응물이 도랑의 벽면과 충돌 및 반사하면서 이동하는 Knudsen 확산이나 분자 확산(molecular diffusion)에 의하여 이루어진다. 그러나 Knudsen 흐름 혹은 분자흐름 영역에서의 기체 흐름을 나타내는 Boltzmann 방정식에 대한 수치해석

의 어려움때문에 Monte Carlo (MC) 법을 이용한 연구가 진행되어 왔다. MC 법에서는 많은 기체입자(10³~10⁶)들의 도랑부근에서의 궤적을 추적하여 최종 부착된 입자수를 산출하여 증착률을 구하게 된다. 보다 자세한 내용은 이미 보고한 논문을 참조하기 바란다⁷⁾.

본 연구에서는 표면에 흡착된 입자가 직접적으로 반응에 참여하는 직접증착(direct deposition)과 표면으로부터 탈착하는 재방출(re-emission) 메커니즘을 이용하여 전산모사를 수행하였다. 재방출할 경우 코사인 재방출 패턴을 이용하여 재방출되는 각도를 구하였다. 코사인 재방출 패턴이란 고체 표면에 입자들이 부딪칠 때 굉장히 강한 상호작용에 의해 입사되어 들어온 기체 입자들이 지나온 경로를 표면에 흡착됨과 동시에 모두 잃어버리게 된다는 것이다. 그리고 표면과 수직인 방향으로 기준으로 하여 재방출되는 각도를 θ 라고 할 때 θ 각만큼의 방향으로 재방출 즉, 탈착될 확률이 $\cos \theta$ 에 비례한다는 것이다. 재방출 메커니즘에서 표면에서 흡착되는 입자와 탈착되는 입자의 양은 부착계수(sticking coefficient)를 이용하여 표시할 수가 있다. 여기서 부착계수(η)는 표면에 흡착되어 반응한 입자수와 총입사되어 들어온 입자수의 비로 정의할 수가 있다.

본 연구에서는 코사인 재방출 패턴과 부착계수를 이용하여 전산모사한 결과를 N₂ 운송기체를 이용하여 Ta₂O₅ 박막의 증착실험을 수행한 후 촬영한 SEM 사진의 증착 profile과 비교하여 기판온도 변화에 따른 부착계수를 구하였다. MC 전산모사를 위하여 본 연구에서 사용하였던 전산기는 MIPS RC 3240 기종이었으며 단일 도랑에 대한 계산을 완료하는데 약 4 hour CPU 시간이 필요하였다.

3. 실험장치 및 방법

본 연구에서는 단일 웨이퍼 처리용 냉벽 반응기를 이용하여 패턴이 형성된 기판위에 Ta₂O₅ 박막을 증착시켜 여러가지 공정변수가 증착률에 미치는 영향에 관하여 고찰하였다. 반응장치는 반응기 내의 진공을 유지하기 위한 진공 시스템, 반응기 압력을 측정하기 위한 압력계이지, 산소와 질소의 반응기내 주입 유량을 반응압력에 대해 독립적으로 조절하기 위한 질량유속제어 시스템, 기판만 선택적으로 가열

Table 2. Transport properties for various carrier gases at 298°K, 0.5 Torr, and O₂/carrier gas = 50 /50 sccm.

Carrier gas	Momentum diffusivity (cm ² /sec)	Thermal diffusivity cm ² /sec)	Mass Diffusivity of O ₂ (cm ² /sec)	Mean free path of O ₂ (μm)
Ar	211	317	296	117
N ₂	234	325	310	108
He	1881	2817	1126	89

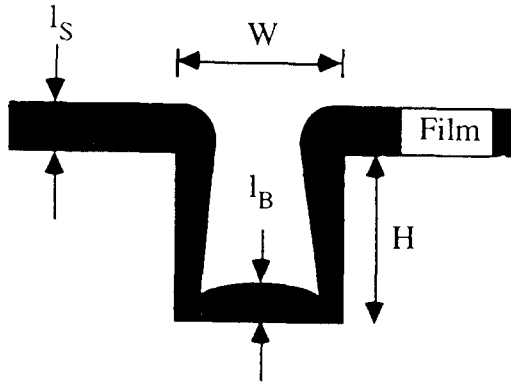


Fig. 2. Illustration of a deposited film pattern. Parameters to define aspect ratio and step coverage are indicated.

하기 위한 가열 시스템, 그리고 유기금속 화합물의 공급을 위한 버블러 시스템으로 구성되어 있으며 보다 자세한 내용은 이미 보고한 논문을 참고하기 바란다^{11, 12)}.

사용된 유기금속화합물은 순도 99.98%의 PET(PentaEthoxy Tantalum : Ta(OC₂H₅)₅)이며 운송기체는 N₂(99.9999%) He(99.9999%), Ar(99.9999%)을 사용하였으며 반응기로 유입될 때 showerhead에서 O₂(99.95%)와 혼합되면서 유입되도록 하였다. 본 연구에서는 층덮힘 특성을 분석하기 위하여 Fig. 1과 같이 단결정 실리콘위에 1.0 μm 두께의 열산화막을 성장시킨 다음 도랑 입구의 폭이 0.6~1.3 μm 범위의 패턴을 형성하고 그 위에 0.05 μm 두께의 다결정 실리콘을 증착한 시편을 사용하였다. 이와 같이 패턴이 형성된 시편은 Ta₂O₅ 박막을 증착하기 전에 수정된 RCA 법에 의하여 세정하였으며 그 순서는 다음과 같다. 먼저 90 °C 정도의 H₂SO₄ : H₂O₂ (= 3 : 1) 용액에 10분간 넣은 후 4분간 탈이온수로 세척하였다. 그 후, HF : DI water (= 1 : 7) 용액에 30초간 담

근 후 탈이온수로 4분간 세척하였으며 dry-N₂ 기체로 표면의 수분을 제거한 뒤 반응기에 넣어 실험을 수행하였다.

Ta₂O₅ 박막의 증착실험은 버블러 온도(T_b) 120°C, O₂ 유량 50 sccm으로 고정시키고 기관 온도(T_s : 350 °C~440 °C), 운송기체(N₂, He, Ar) 50sccm, 반응압력 (0.5 Torr~10.0 Torr)을 변화시키면서 수행하였으며 증착이 끝난 시편의 층덮힘은 SEM (JEOL, JSM-840A) 촬영을 통하여 계산하였다.

4. 결과 및 고찰

층덮힘에 관한 실험 및 이론적인 결과들을 분석하기 위하여 다음과 같은 2가지 인자를 Fig. 2와 같이 정의하였다.

$$\text{종횡비 (Aspect Ratio)} = \frac{H}{W} \quad (7)$$

$$\text{층덮힘 (Step Coverage)} = \frac{l_B}{l_S} \quad (8)$$

종횡비란 초기 도랑의 깊이 (H)와 폭(W)의 비로서 초기 도랑의 기하학적 형태를 의미하며, 층덮힘은 증착반응이 완료된 후의 도랑 바닥의 중심점에서 증착된 박막 두께(l_B)와 도랑에 인접한 평탄한 표면에 증착된 박막 두께(l_S)의 비를 나타낸다. 박막의 증착시 key-hole을 형성하지 않고 양호한 층덮힘을 얻을 수 있는 공정조건을 규명하는 것은 매우 중요하다.

Fig. 3(a, b, c)는 0.5 Torr의 반응압력에서 Ar, N₂, He을 운송기체로 각각 사용하였을 경우에 얻어진 층덮힘을 기관온도에 따라 나타낸 것이다. Fig. 3에서 여러가지 운송기체 및 기관온도에 대하여 종횡비가 커질수록 층덮힘이 감소하는 경향이 동일하게 나타나고 있다. 본 실험에 사용한 도랑의 깊이가 동일하고 도랑 폭이 변하는 시편의 경우, 종횡비가 커질수록

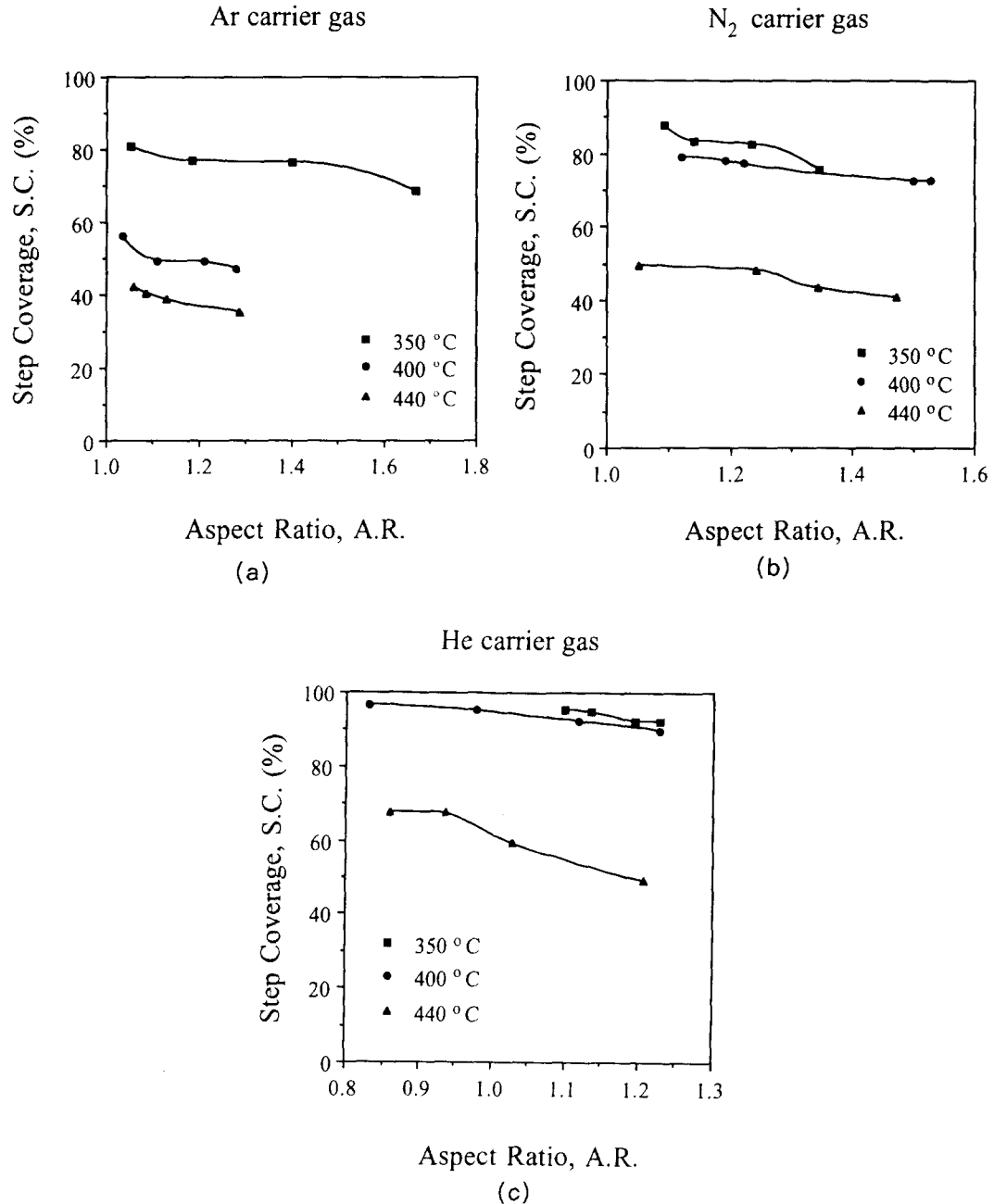


Fig. 3. Effect of aspect ratio on the step coverage of the Ta₂O₅ films deposited at various substrate temperatures using (a) Ar, (b) N₂, and (c) He carrier gas (T_s=120 °C, P=0.5 Torr, O₂/carrier gas=50/50 sccm).

도랑폭이 좁아져 반응물의 도랑 내부로의 유입이 감소하게 되며, 동시에 도랑 내부에서의 반응물의 Knudsen 확산이 느려져서 층덮힘이 악화되는 것으로 생각된다. 이러한 현상은 문헌에 이미 보고된 바와 같이 깊이가 무한대인 도랑에 대한 Knudsen 확산계수와 선평과의

상관관계⁽³⁾인 다음의 식 (9)와도 일치한다.

$$D_{k,\infty} = \frac{2}{3} W \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (9)$$

여기서 R은 기체상수(universal gas constant), W, M은 각각 도랑의 폭과 분자량을 의미한다.

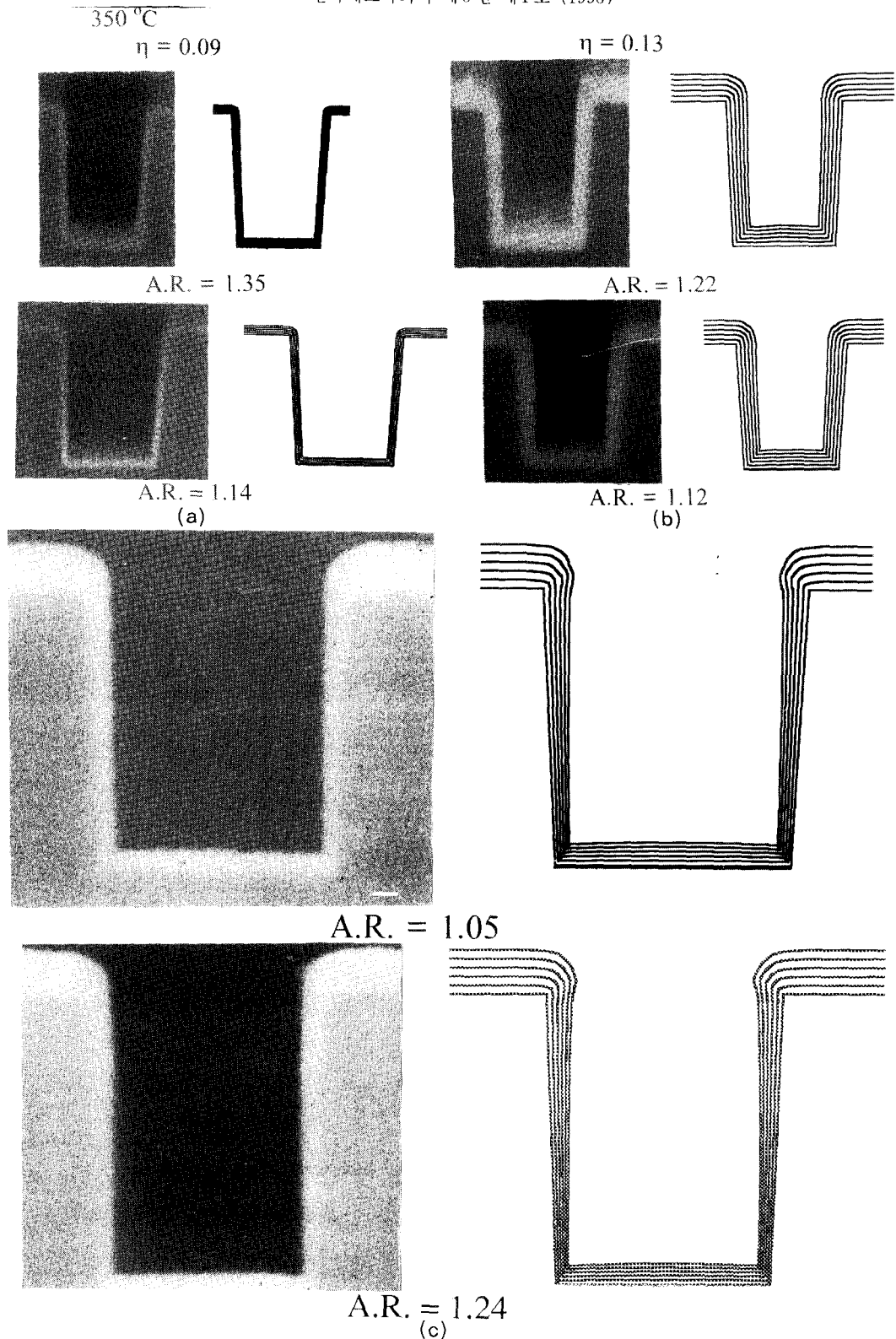


Fig. 4. Comparison of SEM photographs from Ta_2O_5 MOCVD experiments with simulated profiles using N_2 carrier gas for various substrate temperatures (a) 350°C, (b) 400°C, and (c) 440°C ($T_b=120^\circ C$, $P=0.5$ Torr, $O_2:N_2=50:50$ scm).

또한 Fig. 3을 살펴보면 증착률이 $\text{He} > \text{N}_2 > \text{Ar}$ 순으로 좋은 것을 알 수 있으며 운송기체가 변화함에 따라 증착률 특성이 크게 좌우됨을 알 수 있다. 이러한 사실은 운송기체의 종류가 증착률에 관한 최적조건 도출에 상당한 영향을 미칠 수 있음을 암시하고 있다. 이러한 결과는 앞서 기술한대로 3가지 운반기체 중에서 He 기체가 운동량, 열 및 물질 확산이 가장 잘 되며 기체 입자간의 충돌이 많아서 탄탈륨 source와 O_2 기체의 분해가 더욱 용이해지기 때문으로 생각된다. 즉, He 기체를 사용하였을 경우에 기관으로부터 기상으로의 열 전달이 가장 잘 되므로 기관 근처에서의 반응물들의 분해가 촉진되고 또한 기체의 온도가 높아지기 때문에 도랑 내부로의 Knudsen 확산이 보다 용이해지기 때문으로 생각된다. Knudsen 확산은 식 (9)와 같이 온도의 제곱근에 비례하고 분자량의 제곱근에 반비례한다. 따라서 $\text{He} > \text{N}_2 > \text{Ar}$ 순으로 운동량, 열 및 물질 확산이 용이하게 이루어져 도랑 부근에서의 온도가 증가하며 반응물의 분해에 의한 분자량의 감소가 도랑 내부로의 물질전달 속도를 빠르게 하여 증착률이 개선되는 것으로 추정된다.

그러나 기관으로부터 열이 확산에 의하여 기상으로 전달됨으로써 기상반응이 일어나고 이에 따라 탄탈륨 cluster 또는 nuclei가 형성되어 박막의 증착에 참여하는 것으로는 생각되지 않는다. 왜냐하면 이와 같은 현상이 나타나면 박막의 morphology가 매우 거칠어지나⁶⁾ 본 실험에서 구한 Ta_2O_5 박막의 SEM 사진을 살펴본 결과 Ar, N_2 , He 3가지 기체 모두 그와 같은 현상은 나타나지 않았으며 증착된 박막의 표면은 매우 평탄하였기 때문이다 (Fig. 4 참조). SOLGA-SMIX^{12, 14)} 프로그램을 이용하여 열역학적으로 생성될 수 있는 고상 반응물을 조사한 결과, Ta_2O_5 를 비롯하여 TaC와 C가 생성이 가능한 물질로 나타났다. 그러나 TaC의 경우는 본 실험의 온도범위에서 열역학적으로 거의 생성되기 어려우며 C의 경우는 기관온도 400 °C에서 N_2 운송기체를 사용하여 증착한 Ta_2O_5 박막을 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)로 분석한 결과, 표면에는 존재하였으나 박막내부에는 거의 존재하지 않았다.

Fig. 3을 살펴보면 Ar, N_2 , He 3가지 운반기

체에 공통적으로 기관온도가 증가함에 따라 증착률이 점차 악화됨을 알 수 있다. 이는 표면반응속도는 온도가 증가함에 따라 지수함수적으로 증가하지만 도랑내부로의 Knudsen 확산은 온도의 제곱근에 비례하여 증가하기 때문에 도랑내부에서 온도가 증가할수록 Knudsen 확산에 의한 물질전달이 율속단계(rate-limiting step)가 되기 때문으로 생각된다. 물질전달이 늦어져서 표면반응에 필요한 반응물을 충분히 공급하지 못하게 되면 반응물 고갈현상(reactant depletion)이 심화되어 도랑내부와 도랑에 인접한 평탄한 표면에서의 증착속도의 차이가 많이 나게되며 따라서 증착률이 악화되는 것으로 생각된다.

Fig. 4는 N_2 기체를 사용하여 증착실험을 수행한 후에 얻어진 SEM 사진과 MC 법을 이용하여 전산모사를 한 후에 얻어진 이론결과를 비교한 것이다. 여러가지 종횡비의 도랑들을 대상으로 부착계수를 변수로 하여 전산모사한 후 얻어진 증착률 값을 실제 기관온도를 변화시키면서 실험적으로 증착한 박막의 증착률 값과 비교하였다. 비교 결과, 주어진 공정조건에 대하여 계산값과 실험값 사이의 표준편차가 가장 작아지는 부착계수를 찾아내어 해당 부착계수로 하였다. Fig. 4에 나타난 바와 같이 실험결과와 전산모사 결과는 상당히 일치하며 기관온도가 증가함에 따라 부착계수도 증가함을 알 수 있다. 즉, 기관온도가 증가함에 따라 흡착된 반응물들의 탈착에 의한 반응속도의 감소요인에 비하여 표면 반응속도의 증가요인이 보다 우세하게 작용하기 때문에 부착계수가 증가하는 것으로 생각된다. 특히, 부착계수를 이용한 박막 증착 profile이 실험에 의한 SEM 사진과 유사하기 때문에 PET를 이용한 Ta_2O_5 박막 증착 시스템의 경우에 표면확산에 비하여 재방출이 증착률을 결정하는 보다 중요한 메카니즘이라고 추정할 수 있다¹⁵⁾. Fig. 5와 같이 기관온도에 따른 부착계수를 Arrhenius plot한 결과, 부착계수의 겉보기 활성화 에너지는 15.90 kcal/mol로 나타났다.

이와 같은 실험 및 이론연구를 통하여 기관온도가 증가함에 따라 반응물의 도랑내부로의 Knudsen 확산이나 표면에 흡착한 반응물들의 탈착에 비하여 표면반응이 더욱 지배적인 요소임을 알 수 있었으며 따라서 양호한 증착률

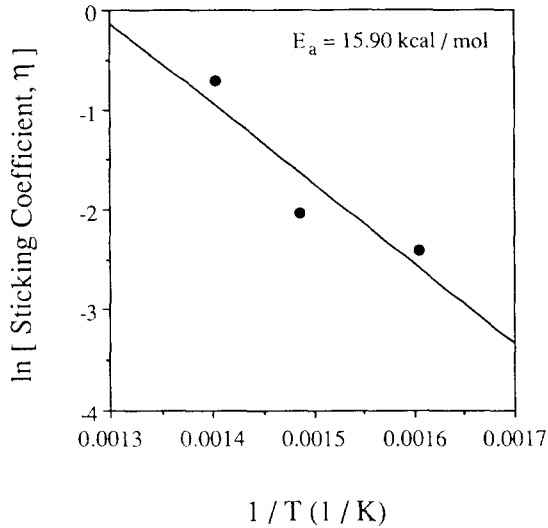


Fig. 5. Arrhenius plot of sticking coefficients for N_2 carrier gas ($T_s=120$ °C, $P=0.5$ Torr, $O_2/N_2=50/50$ sccm).

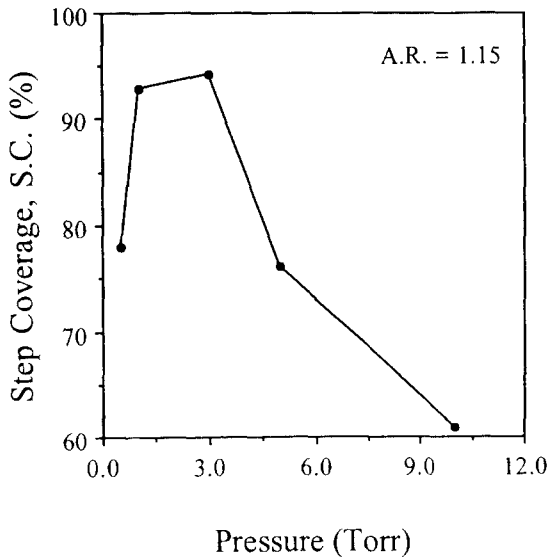


Fig. 6. Effect of reactor pressure on step coverage for A.R.=1.15 ($T_s=400$ °C, $T_b=120$ °C, $O_2/N_2=50/50$ sccm).

을 얻기 위해서는 저온 공정이 바람직함을 알 수 있었다.

Fig. 6은 기판온도 400 °C, $O_2/N_2=50/50$ sccm의 조건을 유지하면서 종횡비 1.15인 도랑에 대하여 0.5~10.0 Torr 범위에서 반응기의 압력을 변화시키면서 증착층의 변화를 조사한 것이다. Fig. 6에 나타난 바와 같이 증착층은 3

Torr의 압력에서 가장 우수한 것으로 관찰되었다. 즉, 3 Torr 이하에서는 압력이 증가할수록 증착층은 향상되었으나 3 Torr를 초과할 경우에는 반대로 압력이 증가할수록 증착층이 악화되었다. 이와 같이 조사된 압력 범위 내에서 최대값을 보이는 현상은 여러가지 증착¹⁶⁾ 및 식각¹⁷⁾ 공정에서도 나타나며, 이러한 압력 효과는 반응물의 증가 효과와 물질 확산도의 감소효과 2가지로 해석이 가능하다. 즉, 반응 압력이 증가할 경우, 반응기 내의 반응물 농도가 증가하게 되며 식 (10)에서 보는 바와 같이 표면에 도달하는 반응물의 flux가 증가하게 된다¹⁸⁾.

$$F = 3.51 \times 10^{22} \frac{P}{\sqrt{MT}} \quad (10)$$

따라서 도랑 입구에 도달하는 반응물의 flux도 증가하며 도랑 내부로의 반응물의 유입도 많아진다. 그러나 반응압력이 더욱 증가하면 식 (6)에서 보는 바와 같이 물질 확산도가 감소하여 오히려 기판 표면으로의 반응물의 전달이 효율적으로 이루어지지 않기 때문에 증착층이 악화되는 것으로 생각된다. 즉, 기판 표면에 도달하는 반응기체 입자수가 감소되고 이에 따라 도랑 내부로 유입되는 반응물이 감소됨으로 인하여 도랑 내부에서의 반응물 고갈현상이 심화되어 $P > 3$ Torr에서는 압력이 증가할수록 증착층은 악화된다고 생각된다. 특히, 식 (9)에서 보는 바와 같이 도랑 내부에서의 Knudsen 확산은 반응압력과 무관하므로 상기한 거시적인 관점에서의 해석이 충분히 타당하다고 생각되며 양호한 증착층을 얻기위한 반응압력은 3 Torr가 가장 최적임을 알 수 있었다.

5. 결 론

본 연구에서는 PET (PentaEthoxy Tantalum : $Ta(OC_2H_5)_5$) 유기금속 화합물을 사용하여 차세대 집적회로 제조시 storage capacitor의 고유전체 물질로 유망한 Ta_2O_5 박막을 열화학증착법에 의하여 증착하였으며 여러가지 운송기체, 기판온도, 반응압력 등의 공정변수가 증착층 특성에 미치는 영향을 고찰하였다. 특히, 증착실험 결과로 얻어진 SEM 사진의 증착 패턴과 Monte Carlo 법을 이용하여 얻어진 전

산모사 결과를 여러 종횡비에 대하여 비교하여 증덩힘이 가장 잘 일치하는 부착계수를 결정하였으며 이러한 과정을 여러 기판온도에서 수행함으로써 기판온도와 부착계수의 상관관계를 규명하였다.

증덩힘은 $H_2 > N_2 > Ar$ 순으로 양호하였으며 그 이유는 운동량 확산도, 열 확산도, 물질 확산도와 같은 이동현상의 변수값들의 차이에 기인하는 것으로 생각된다. 운송기체의 종류에 관계없이 기판온도가 증가할수록 증덩힘은 악화되었으며 도랑 내부에서의 반응물의 Knudsen 확산이나 표면에 흡착한 반응물의 탈착에 비하여 표면반응이 보다 지배적인 역할을 담당하고 있음을 알 수 있었다. 또한 질소 기체를 사용하여 Ta_2O_5 박막을 증착한 경우에 부착계수의 겉보기 활성화 에너지는 15.9 kcal/mol로 나타났다. 반응압력을 변화시키면서 실험한 결과, 증덩힘은 3 Torr의 압력에서 최대값을 보여주었는데 이는 압력이 증가함에 따라 반응기내 반응물 농도가 증가하는 효과와 기판 표면으로의 물질 확산도가 감소하는 효과가 공동으로 작용하였기 때문이라 생각된다.

운송기체와 기판온도, 반응압력에 대한 증덩힘 특성을 고찰한 결과, 반응압력 3 Torr에서 운송기체로 He를 이용한 저온공정이 양호한 증덩힘을 얻을 수 있는 최적 공정조건임을 알 수 있었다. 특히 운송기체의 적절한 선택과 이용은 박막증착 및 증착된 박막의 여러가지 재료적, 전기적 물성에 미치는 효과가 크기 때문에 반응기내에서 일어나는 보다 정확한 이동현상 메카니즘을 규명하기 위한 연구가 지속되어야 할 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 산업과학기술연구소(3544F, 94-F033)와 1994년도 교육부 신소재 분야 학술연구 조성비에 의하여 지원되었으며 이에 감사드립니다. 그리고 도랑구조의 시편을 제공하여 주신 현대전자(주)에 깊은 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. S. Tanimoto, N. Shibata, K. Kuroiwa, and Y. Tarui, *J. Electrochem. Soc.*, 141(5), 1339

- (1994).
2. S. Banerjee, B. Shen, I. Shen, J. Bohlman, G. Brown, and R. Doering, *J. Appl. Phys.*, 65(3), 1140 (1989).
3. H. Matsushashi and S. Nishikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33(3A), 1293 (1994).
4. S. Kamiyama, J. Suzuki, P. Y. Lesaicherre, and A. Ishitani, SEMICON/KOREA, Technical Proceedings II, 105 (1992).
5. S. M. Sze, *VLSI Technology*, 2nd ed., pp. 253, McGraw-Hill, New York (1988).
6. H.-S. Choi and S.-W. Rhee, *J. Electrochem. Soc.*, 141(2), 475 (1994).
7. 박상규, 윤종호, 이시우, 한국화학공학회지, 32(2), 121 (1994).
8. F. S. Becker, D. Pawlik, H. Schafer, and G. Staudigl, *J. Vac. Sci. Technol.*, B4(3), 732 (1986).
9. R. B. Bird, W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot, *Transport Phenomena*, pp. 23, John Wiley & Sons, New York (1960).
10. C. L. Yaws, *Physical Properties*, pp. 209, McGraw-Hill, New York (1977).
11. 남갑진, 박상규, 이영백, 홍재화, 한국재료학회지, 5(1), 42 (1995).
12. 남갑진, 포항공과대학교 석사학위논문 (1995).
13. A. Hasper, J. Holleman, J. Middelhoek, C. R. Kleijn, and C. J. Hoogendoorn, *J. Electrochem. Soc.*, 138(6), 1728 (1991).
14. J. M. Besmann, SOLGASMIX-PV: A Computer Program to Calculate Equilibrium Relationships in Complex Chemical Systems, Oak Ridge National Lab. Report ORNL-TM-5775(1977).
15. J.-H. Yun and S.-K. Park, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34(6A), 3216 (1995).
16. 윤종호, 박상규, 한국진공학회지, 3(4), 466 (1994).
17. S.-K. Park and D. J. Economou, *J. Appl. Phys.*, 66 (7), 3256 (1989).
18. G. A. Somorjai, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, pp. 13, John Wiley & Sons, Inc., New York (1994).