

ALD법으로 제조된 Al_2O_3 박막의 물리적 특성

김재범 · 권덕렬 · 오기영* · 이종무†

인하대학교 공과대학 재료공학부

*주성엔지니어링

Physical Properties of the Al_2O_3 Thin Films Deposited by Atomic Layer Deposition

Jaebum Kim, Duk-Ryel Kwon, Ki-Young Oh* and Chongmu Lee†

Department of Materials Science and Engineering, Inha University, Inchon 402-75

*Jusung Engineering Co. Ltd, 49 Neungpyeong-Ri, Opo-Eup, Kwangju-Si, Kyunggi-Do 464-890, Korea

(2002년 5월 20일 받음, 2002년 6월 12일 최종수정본 받음)

Abstract Al_2O_3 is a promising gate dielectric because of its high dielectric constant, high resistivity and low leakage current. Since OH^- radical in Al_2O_3 films deposited by ALD using TMA and H_2O degrades the good properties of Al_2O_3 , TMA and O_3 were used to deposit Al_2O_3 films and the effects of O_3 on the properties of the Al_2O_3 films were investigated. The growth rate of the Al_2O_3 film under the optimum condition was $0.85\text{ \AA}/\text{cycle}$. According to the XPS analysis results the OH^- concentration in the Al_2O_3 film deposited using O_3 is lower than that using H_2O . RBS analysis results indicate the chemical formula of the film is $\text{Al}_{2.2}\text{O}_{2.8}$. The carbon concentration in the film detected by AES is under 1 at%. SEM observation confirms that the step coverage of the Al_2O_3 film deposited by ALD using O_3 is nearly 100%.

Key words: Atomic layer deposition, Al_2O_3 , Ozone(O_3), XPS, Auger, RBS.

1. 서 론

반도체 집적화 기술이 고집적화되어 deep submicron 범위에서의 공정을 요구함에 따라 기준과는 다른 유전재료에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. Al_2O_3 는 상대적으로 높은 유전상수, alkali ion에 대한 작은 permeability, radiation에 대한 큰 저항성, 높은 열전도성 등의 장점을 갖고 있기 때문에 memory device에 있어서의 capacitor dielectrics, gate oxide, interpoly dielectrics, TFT LCD의 insulating layer, 금속의 corrosion-resistant coating layer 등에 적용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.^{1~6)}

Al_2O_3 박막성장에 사용되는 방법들로는 molecular beam epitaxy (MBE)⁷⁾, chemical vapor deposition (CVD)⁸⁾, plasma enhanced metal organic chemical vapor deposition (PEMOCVD)⁹⁾, reactive sputtering 법과 atomic layer deposition (ALD)^{5,10~12)}가 있다. 이중에서 600°C 이하의 저온 공정이 가능한 증착법에는 PEMOCVD와 ALD가 있는데 ALD는 그 외에 우수한 step coverage를 나타내는 또 다른 중요한 장점을 갖고 있다.¹¹⁾

한편, 차세대 반도체의 경우 막의 두께가 수십 Å 이하가 되어야 하는데, 기존의 증착방법들은 정확한 막의 두께 제어에 어려운 문제점이 있다. ALD법은 기존의 CVD법과는

달리 소스와 반응물을 시분할로 주입하는 관계로 서로간의 기상반응을 억제하여 표면에서 제한된 반응을 유도한다. 따라서 기상반응으로 인한 particle의 발생을 억제하고 소스의 양과는 무관하게 원자층 단위로 증착된다. 그러므로 ALD법은 기존의 증착방법들에 비해 자기 제한적 (self-limiting) 반응특성을 가지고 있어 등방 프로세스 (conformal process)가 가능하기 때문에 막의 두께를 원자층 단위로 제어하여 정확한 막 두께를 맞출 수 있고 매우 얇은 막을 형성할 수 있으며, 대면적화, 저온공정, 우수한 step coverage 특성과 우수한 두께 uniformity 특성을 갖고, 조성제어가 용이하며, 불순물이나 particle 등의 유입을 방지 할 수 있는 것으로 알려져 있다.¹³⁾ 또한, ALD법은 박막의 화학적 조성을 정확히 제어할 수 있으며, 순도가 높은 박막을 얻을 수 있다.

ALD- Al_2O_3 박막을 다룬 기존의 연구들은 대부분 산화제로 H_2O 를 사용해 왔다.^{10~12)} 그러나 알루미늄 소스와 H_2O 의 결합에 의해 생성되는 알루미늄 수산화물 (hydroxide)을 생성을 피할 수 없다. Al_2O_3 박막내의 OH^- 기는 Al_2O_3 의 우수한 물성을 약화시키는 불순물 역할을 하므로 이의 개선을 위해서 TMA (trimethylaluminum, $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$) 와 오존 (ozone, O_3)을 이용하여 ALD Al_2O_3 막을 성장 시켰다.

일반적으로, 기존의 ALD장비는 반응로의 구조 및 소스 공급 방식에 따라 크게 shower head 방식과 laminar flow

† E-mail: cmlee@inha.ac.kr

Table 1. Comparative study on different configurations of ALD system

Gas flow mechanism	Laminar-Flow	Shower-Head	Top-Injection
Structure			
Advantages	1. High Material utilization efficiency. 2. Minimization of reaction volume.	Uniform source flux offered	1. Simplified structure offers easier purge and easy maintenance. 2. No source depletion over large area substrate.
Disadvantages	1. Thickness non-uniformity due to source depletion at inlet area makes it unsuitable for large area deposition. 2. Complex reactor structure	Relatively large purging time due to large reaction volume and low conductance of showerhead holes make it difficult to realize pure ALD system.	Minimization of reaction volume is needed for better material utilization efficiency. A, B = Reactants. Ar = Argon (inert gas for purging)

방식의 두가지 형태로 장비를 나눌 수 있다. 그러나 본 연구에서 사용한 ALD장비는 상기 두가지 방식 중 어느 방식에도 속하지 않은 새로운 top injection방식을 택하고 있다. 기존의 ALD장비들은 몇 가지 단점을 가지고 있다. 첫 번째, shower head 방식은 많은 홀을 통하여 source를 분사하기 때문에 반응면적이 넓어 uniformity가 다른 방식에 비해 우수하다. 그러나 반응면적이 넓기 때문에 purging time이 길고, 그 결과 cycle time이 길기 때문에 throughput이 낮은 단점을 가지고 있다. 반면에, top injection 방식은 챔버 위에 설치된 injector가 기판전체에 반응 가스를 일정량 골고루 분사하여 적당한 반응면적을 확보함으로써 purging time이 짧으며, 그 결과 cycle time이 짧기 때문에 throughput이 높은 장점을 가지고 있다. 두번째, laminar flow방식은 IBM의 연구결과에 따르면, chamber내 공급된 반응가스가 주입구 (inlet)에서 배기구 (outlet)로 갈 수록 점점 감소하여 막의 uniformity가 나빠질 수 있는 가능성이 있어 반응가스를 충분히 주입함으로 이를 개선할 수는 있으나 소스 step time이 증가되어 생산성이 떨어질 수 있다.¹⁴⁾ 반면에 top injection방식은 injector가 기판전체에 반응가스를 일정량 골고루 분사하여 넓은 반응면적을 확보함으로써 충분한 반응이 일어나게 되고 반응가스의 감소가 없어 막의 uniformity가 대단히 우수하다고 말할 수 있다. 표 1에서는 각각의 ALD법의 장단점을 비교·설명하였다.

2. 실험 방법

기판은 P형(100)Si 8 inch 웨이퍼 기판을 이용하였다. 알루미늄 소스로는 TMA(trimethylaluminum)를, 산화제 소스로는 오존(ozone, O₃)을 각각 사용하여 Al₂O₃막을 증착하였다. TMA의 chamber내 유입을 위한 carrier gas로는 Ar을 사용하였다. 소스가 유입되는 가스분배기인 injector를 chamber상단부에 설치하여 유입되는 가스를 일정하게 기판 전체에 골고루 분사될 수 있도록 하였다. 기판 아래에는 heater를 설치하여 기판을 가열할 수 있게 하였다.

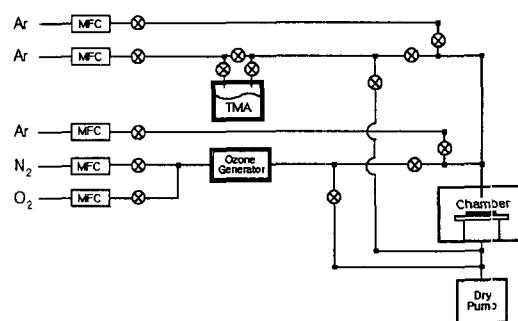


Fig. 1. A schematic diagram of the ALD system.

장비는 기체 라인과 반응로, 진공계로 구분되어 있다. Fig. 1에서는 실현에 사용된 장비의 개략도를 나타내었다. Fig. 2에서는 반응가스와 Ar 펄스가 시분할로 주입되는 형태를 보여주고 있는데, 이 네 단계를 한 cycle로 하여 반복 실시하였다.

공정조건으로 기판온도는 350~400°C로 변화시켰다. 공정압력은 400~600mTorr로 유지시켰다. TMA와 O₃의 유량은 각각 50sccm, 300sccm으로, Ar의 유량은 500sccm으로 고정하여 injector를 통해 분사하였다. 소스 step time은 TMA exposure time 0.5초, purging time 1초, O₃ exposure time 1초, purging time은 1초, 즉 cycle time은 3.5초가 된다. 여기서 step time을 TMA/purging/O₃/purging으로 표기하여 0.2/1/1/1로 나타내었다. 각 공정매개변수 등 실험조건을 Table 2에 나타내었다.

증착된 막의 두께는 ellipsometer를 사용하여 wafer 한 장에 9 point를 측정하여 계산하였다. 이 실험에 나온 모든 막두께 uniformity의 결과는 식 (1)의 Non-uniformity법으로 계산하였다.

$$\text{Non-uniformity} = \frac{\text{Max} - \text{Min}}{2 \times \text{average}} \times 100\% \quad (1)$$

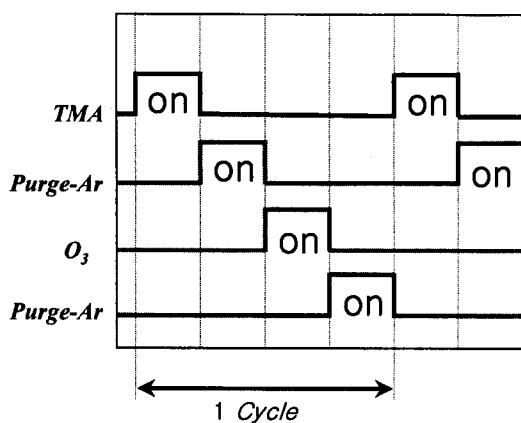


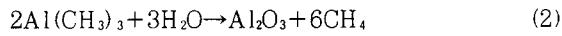
Fig. 2. Reaction purging sequence corresponding to each growth cycle. Source gases are TMA, and O_3 , Ar purging gas.
Table 2. Experimental condition

Parameter	Condition
Source	$\text{Al}(\text{CH}_3)_3$: TMA
Oxidant	O_3 : ozone
Purging Gas	Ar
Process pressure	400~600 mtorr
Substrate	Si(100)
Process temperature	350~400°C

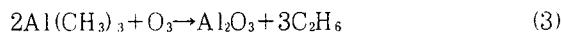
막내의 탄소오염의 정도를 알기 위한 성분분석으로는 Auger electron spectroscopy(AES) 분석법을 이용하였고, XPS를 사용하여 원자의 결합 상태를 조사하였다. Al과 O의 정량적 관계를 관찰하기 위하여 RBS 분석을 사용하였다. 직경이 $0.17\mu\text{m}$, 높이가 $7.2\mu\text{m}$ 로서 aspect ratio가 40:1인 contact hole들이 형성되어 있는 웨이퍼 위에 Al_2O_3 막을 증착한 후 SEM을 이용하여 Al_2O_3 막의 step coverage를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

ALD 공정은 각 반응물을 주기적 공급하는 단계 및 purging 단계를 반복하여 박막 형성이 이루어진다. 산화제로서 H_2O 를 사용하였을 때, $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 와 H_2O 의 화학적 상호교환에 의하여 Al_2O_3 가 형성된다는 것은 잘 알려져 있다.^{15~17)}



한편, Al_2O_3 박막 성장을 위해 H_2O 대신 O_3 을 사용하였을 때에는 O_3 는 활성적인 산화제로서의 역할을 수행하고 다음과 같은 반응을 일으킨다.



기판에 TMA를 주입하면 화학적으로 증착된 후 물리적인 결합을 형성한다. 잔류하고 있는 TMA는 Ar purging에 의하여 제거되고, 이어서 주입된 O_3 은 TMA에 의하여 흡착된다. 이때 O radical의 Al과 결합력이 CH_3 보다 더

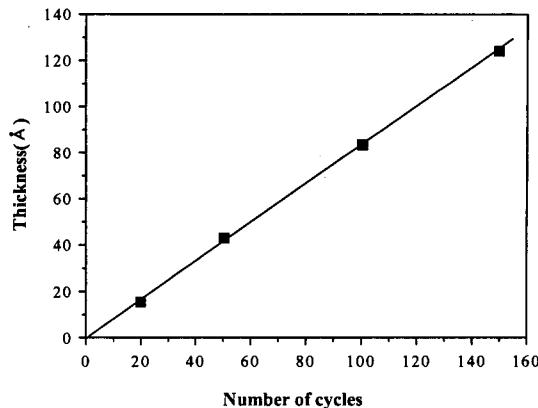


Fig. 3. Thickness vs. growth cycle plot. Source (TMA) and oxidant (O_3) step times were 0.5 and 1.0 sec, respectively. The pumping period is 1.0 sec and the substrate temperature was maintained at 380°C.

크므로 CH_3 radical은 불안정한 상태에서 Al로부터 분리된 후 CH_3 radical간에 결합하여 C_2H_6 의挥发性 기상물질이 되어 Ar purging 시에 제거된다.

Fig. 3은 cycle 수의 증가에 따른 막두께의 변화를 나타낸다. 이때 공정조건은 증착온도 380°C, cycle time은 3.5 초 (0.5/1/1/1)였다. 막의 성장율은 cycle당 약 0.85 Å인 것으로 나타났다. 그림에서 보면 박막두께와 막 성장 cycle 수는 서로 직선적인 비례 관계를 나타냄을 알 수 있다. 막 두께의 직선적 증가 경향은 ALD증착의 특징인 표면상의 균일한 증착을 의미한다. 또한, incubation cycle이 없이 성장된 것으로 볼 때, 초기 계면 산화막이 형성되지 않은 것으로 사료된다.

Fig. 4는 TMA의 exposure time의 증가에 따른 막의 두께와 uniformity의 변화를 나타낸다. 이때의 공정조건은 증착온도 380°C, 100cycle에 각각의 purging time은 모두 1초, O_3 exposure time은 1초였다. TMA 유량은 50sccm으로 유지시켰다. 첫째로, 막 성장속도의 증가에 따른 결과로 인해 TMA exposure time이 증가하면서 박막의 두께는 계속 증가하게 되고 0.5초에 이르면 포화되기 시작함을 알 수 있다. 이것은 막 표면에 Al이 충분히 흡착되었고, TMA를 더 이상 주입하더라도 표면에 더 이상의 Al이 흡착되지 않는다는 것을 의미한다. 동시에 TMA exposure time에 따른 uniformity는 0.5초 이후에는 별다른 특별한 양상을 보이지 않는다. 주어진 조건에 대해 두께의 uniformity가 2% 미만으로 나온 것은 주목할 만한 특징이다. 이것은 지름이 8 inch 이상인 웨이퍼를 사용했을 경우 두께 uniformity가 5% 정도로 나타나는 결과와 비교할 때 매우 우수한 uniformity를 갖는 것이다.¹⁸⁾

Fig. 5는 O_3 exposure time의 증가에 따른 막의 두께와 막두께의 uniformity의 변화를 나타낸다. 이때의 공정조건은 증착온도 380°C, 100cycle에 purging time과 TMA exposure time은 각각 1초였다. O_3 유량은 300sccm으로 유지시켰다. 그림을 보면, O_3 exposure time이 1.0초에 이르러 포화상태가 되기까지 박막의 두께는 pulse time이 증

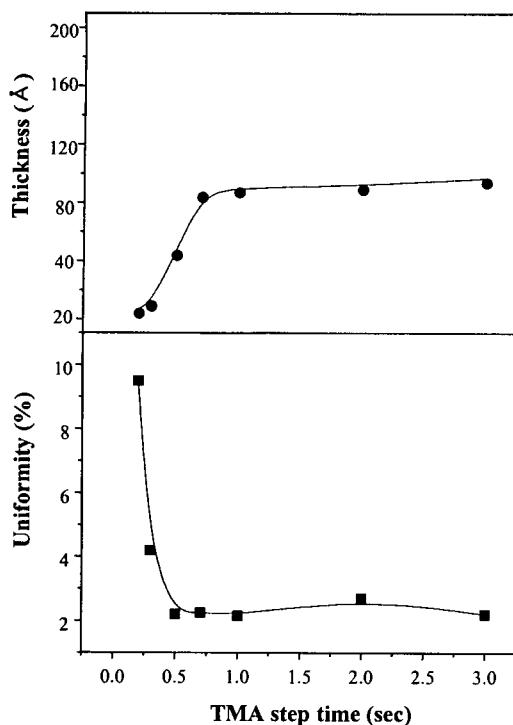


Fig. 4. Variation of the thickness and the non-uniformity as a function of the TMA step time. The O_3 step time and the pumping period were 1.0 sec and 1.0 sec, respectively, and substrate temperature was kept at 380°C. The number of growth cycle was 100.

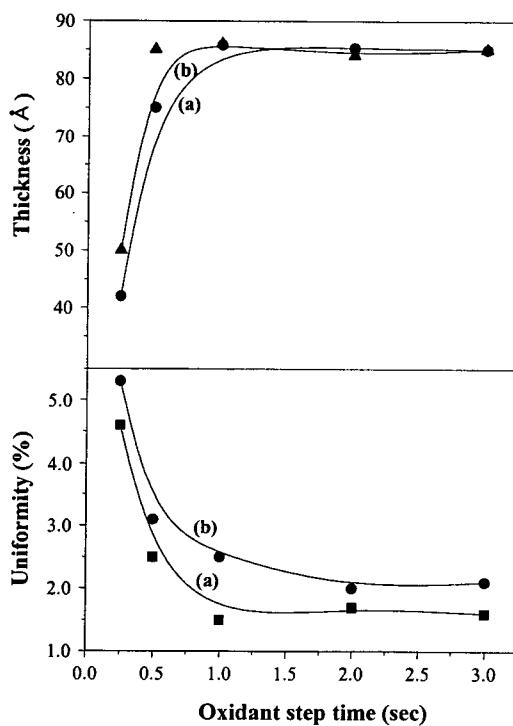


Fig. 5. Variations of the growth rate and the non-uniformity as a function of oxidant step time. The TMA step time and the pumping period were 0.5 and 1.0 sec, respectively, and the substrate temperature was kept at 350°C. (a) O_3 and (b) H_2O .

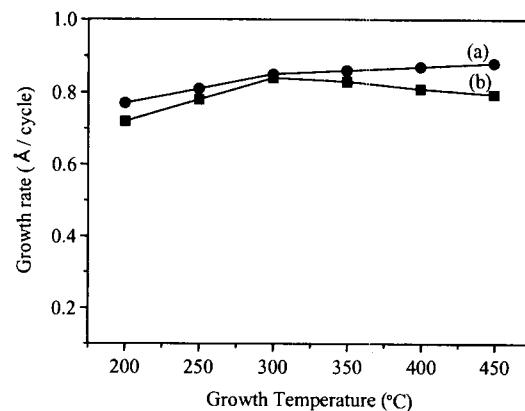


Fig. 6. Effect of the growth temperature on the growth rate. The source and the oxidant step times were 0.5 and 1.0 sec, respectively. (a) O_3 and (b) H_2O .

가함에 따라 계속 증가한다. 그 이후로는 성장률에 별다른 진전이 없다. 이것은 Matero¹²⁾와 Higashi¹⁵⁾ 등이 보고한 바 있는 water (H_2O) pulse와 막 성장률간 상호관계와 유사하다. Fig. 5를 참고하여 Al_2O_3 박막성장에 있어 H_2O 대신 O_3 로 사용된 경우로 비교될 수 있다. H_2O 대신 O_3 을 사용할 경우에 비록 포화에 이르는 시간이 더 늦긴 하지만 막 성장률에 있어서는 H_2O 과 O_3 가 비슷한 경향을 나타냈다. 그러나, 이 두 가지 산화제에 따른 막 성장률과 두께 uniformity는 확연한 차이를 나타내고 있다.^{12, 15)}

본 실험에서 발견한 또 다른 주요한 특징은 오존을 사용하였을 경우 350°C 이상에서 막 성장률이 줄어들지 않지만, H_2O 가 사용된 경우에는 Fig. 6에서 보듯이 350°C 이상에서 막 성장률이 감소한다는 사실이다. 높은 온도에서는 Al_2O_3 표면에서 Al_2O_3 dehydroxylation 현상이 일어나게 된다.^{12, 16)} 또한, 두 개의 $AlOH^*$ 의 재결합으로 인해 발생하는 탈착 (desorption) 현상으로 인해, hydroxyl 그룹이 Al_2O_3 표면으로부터 떨어져 나가게 된다.¹⁷⁾

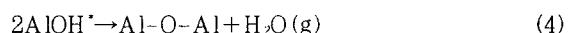


Fig. 7은 생성된 두께 300 Å의 Al_2O_3 막 내부의 원자분포를 보여주는 AES depth profile와 RBS 분석 결과이다. 이때의 ALD 공정 조건은 증착온도가 380°C, cycle time은 3.2초 (0.5/1/1/1), 100cycle이었다. 그림으로부터 Si와 Al_2O_3 간의 계면 외에는 탄소가 1at% 이하로 거의 존재하지 않음을 알 수 있다. 한편, RBS 분석법을 토대로 관찰한 결과 $Al_{2-x}O_x$ 의 정량적 관계를 도출할 수 있었다 (Fig. 8).

Al_2O_3 막의 성장시 기존에 알려진 산화제로 H_2O 를 사용하여 막을 증착할 때 OH^- 기가 존재함으로 인해 $Al2p$ 와 $O1s$ 의 값에 많은 영향을 미친다.¹⁹⁾ 산화제로 H_2O 와 O_3 를 각각 사용하여 증착하였을 때 Al_2O_3 막의 Al과 O의 결합상태를 알아보기 위한 XPS 분석 결과를 Fig. 9에 보였다. 분석 결과 첫 번째, 산화제로 H_2O 를 사용할 때에는 $Al2p$ 의 peak가 순수 $Al2p$ 의 binding energy 값인 73eV 보다는

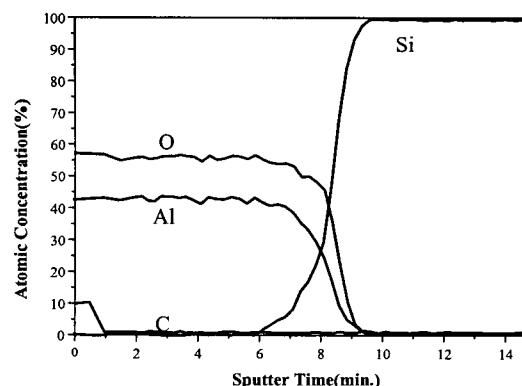


Fig. 7. AES depth profile of a prepared Al_2O_3 film. The source (TMA) and the oxidant (O_3) step times were 0.5 and 1.0 sec, respectively. Pumping period was 1.0 sec and substrate temperature was kept at 380°C.

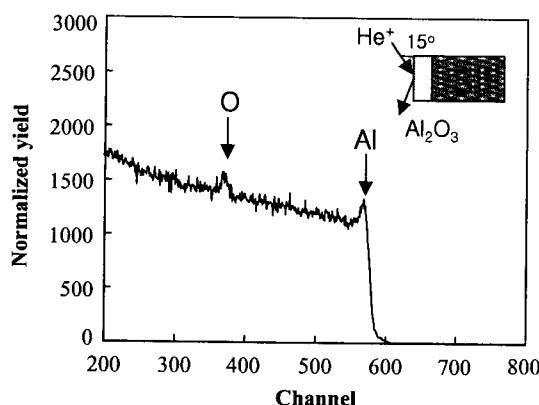


Fig. 8. An RBS profile for a prepared film with the source (TMA) and oxidant (O_3) step times of 0.5 and 1.0 sec, respectively. Pumping period was 1.0 sec and the substrate temperature was kept at 380°C.

높은 76eV 부근에서 peak를 나타내고 있으며, 이와는 다르게, O_3 을 사용한 Al_2O_3 의 막의 binding energy는 74.9eV 나타내어 순수 Al2p의 값에 가까운 값을 나타낼 수 있다. 이 결과로부터 Al2p의 binding energy값의 변화를 통하여 O_3 을 사용한 막이 H_2O 를 사용한 막보다 더욱 순수한 Al_2O_3 막임을 알 수 있다. 두 번째, H_2O 를 사용할 때에는 O1s peak가 순수 O1s의 binding energy값인 531eV 보다는 높은 532.5eV 부근에서 peak를 나타내고 있는 반면, O_3 을 사용한 Al_2O_3 의 막의 binding energy는 531.9eV 나타내어 순수 O1s의 값에 더욱 가까운 값을 나타낼 수 있다. 이 결과로부터 Al_2O_3 의 우수한 물성을 약화시키는 불순물 역할을 하는 OH^- 기가 H_2O 를 사용한 막보다 O_3 을 사용한 막이 더욱 적은 걸로 보아 보다 더 좋은 증착특성을 나타낼 수 있는 박막임을 알 수 있다.

Fig. 10은 Al_2O_3 막의 step coverage 특성을 보여주는 SEM을 사진이다. 직경이 $0.17\mu\text{m}$, 높이가 $7.2\mu\text{m}$ 로서 aspect ratio가 40:1인 contact hole들이 형성되어 있는 Al_2O_3 막을 성장시킨 시편에 대해 SEM을 이용하여 관찰하였는데, aspect ratio가 높은 구조임에도 불구하고 우수한

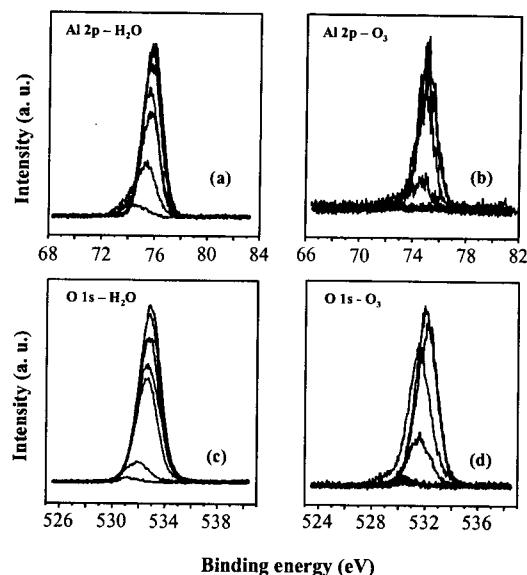


Fig. 9. XPS depth profile analysis of Al_2O_3 films: Al 2p peaks for films prepared with H_2O (a) and O_3 (b); and O1s peaks for films prepared with H_2O (c) and O_3 (d).

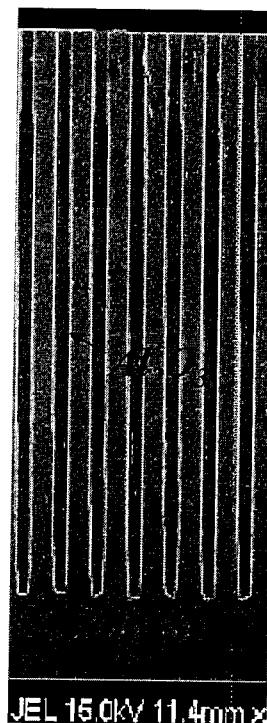


Fig. 10. The cross sectional scanning electron micrograph showing a good conformality of the ALD grown Al_2O_3 films in the trenches with a high aspect ratio.

스텝 커버리지가 얻어졌음을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 ALD법에 의한 Al_2O_3 박막 제조에 있어 산화제로서 O_3 의 효과에 대하여 조사하였다. 여러 공정매개변수에 대해 막 성장률과 두께 uniformity를 측정하였다. 증착 cycle 수의 증가에 따라 성장률이 직선적으로 증

가하는 것은 다결정 Si 기판상에 Al_2O_3 이 균일하게 증착 됨을 의미하는 것이다. 지름이 8 inch 이상인 비교적 넓은 기판 상에서도 두께 uniformity가 2% 이하로 우수하게 나타났다. 또한, XPS 분석결과 H_2O 를 사용한 것 보다 O_3 사용한 Al_2O_3 막이 OH^- 기가 더욱 적어 더 양질의 박막임을 알 수 있었다. 그리고 박막 성장률과 step coverage가 나아짐을 확인하였다. AES 분석결과 Si와 Al_2O_3 간의 계면 외에는 탄소의 오염이 거의 없는 것으로 나타났고 RBS 분석법을 통해 알아본 결과 $\text{Al}_{2-x}\text{O}_{2.8}$ 의 정량적 관계를 알아볼 수 있었다. 아울러, 본 연구 결과로부터 앞으로 ALD법에 의하여 Al_2O_3 박막을 증착할 경우 산화제로서 O_3 을 사용하면, 성장률과 uniformity가 우수한 막을 성장시킬 수 있음을 알 수 있다.

참 고 문 헌

1. J.A. Aboaf, J. Electrochem. Soc., **114**, 948 (1967).
2. R.A. Abbott, T.I. Kamins, Solid state Technol., **24**, 182 (1981).
3. K.H. Zaininger, A.S. Waxman, IEEE Trans. Electron Device, **16**, 333 (1969).
4. E. Dorre, H. Hubner, Alumina, Springer, Berlin, (1984).
5. W.S. Yang, Y.K. Kim, S.-Y. Yang, J.H. Choi, H.S. Park, S.I. Lee, J.-B. Yoo, Surf. Coat. Technol., **131**, 79 (2000).
6. W.N. Dossantos, P.I. Paulin, R. Taylor, J. Eur. Ceram. Soc., **18**(7), 807 (1998).
7. M. Ishida, K. Sawada, S. Yamaguchi, T. Nakamura, T. Suzuki, Appl. Phys. Letts., **55**, 56 (1989).
8. E. Fredriksson, J.O. Carlson, J. Chem. Vapor Dep., **1**, 333 (1993).
9. C.J. Kang, J.S. Chun, W.J. Lee, Thin Solid Films, **189**, 161 (1990).
10. M. Ritala, H. Saloniemi, M. Leskela, T. Prohaska, G. Friedbacher, M. Grasserbauer, Thin Solid Films, **236**, 54 (1996).
11. Y. Kim, S.M. Lee, C.S. Park, S.I. Lee, M.Y. Lee, Appl. Phys. Letts., **71**, 3604 (1997).
12. R. Matero, A. Rahtu, M. Ritala, M. Leskela, T. Sajavaara, Thin Solid Films, **368**, 1 (2000).
13. Alexander E. Braun, Semiconductor International (October, 2001)
14. J. Shepard, C. DEMic, P. Kozlowski, A. Chakrabarti, R. Jammy, Proceedings of the ALD Conference, Moterey, California, USA, May 14th 2001.
15. G.S. Higashi, C.G. Fleming, Appl. Phys. Letts., **55**, 1963 (1989).
16. J.D. Ferguson, A.W. Weimer, S.M. George, Thin Solid Films, **371**, 95 (2000).
17. A.W. Ott, J.W. Klaus, J.M. Johnson, S.M. George, Thin Solid Films, **292**, 135 (1997).
18. Jusung Engineering Co, Ltd., in house R&D data (unpublished).
19. K.H. Hwang, S.J. Choi, J.D. Lee, Y.S. You, Y.K. Kim, H. S. Kim, C.L. Song and S.I. Lee, ALD Symposium, Monterey, California, USA, 14th May, 2001.