

실리콘 산화물 박막의 원자층 증착 기술

글 _ 이원준 || 세종대학교 나노신소재공학부
wjlee@sejong.ac.kr

1. 서 론

지난 수십 년 동안 반도체 산업이 비약적으로 발전할 수 있었던 가장 큰 원동력은 미세화 기술이다. 같은 면적 위에 더 많은 소자들을 집적할 수 있도록 수평방향으로 반도체 소자의 크기를 줄여왔을 뿐만 아니라, 최적의 소자특성을 유지하기 위하여 수직방향의 크기와 동작전압 역시 줄여왔다.¹⁾ 그 결과 집적회로의 용량 및 동작속도가 향상되고 가격은 인하되어 반도체 소자의 용도와 시장규모가 크게 확대되었다. 따라서 반도체 소자의 초고집적화를 위한 집적회로 제조공정은 수평방향의 폭을 줄이기 위한 초미세 패턴 형성 기술과 함께 수직방향의 높이를 줄이기 위해 우수한 특성을 갖는 극박막을 균일하게 제조할 수 있는 새로운 증착기술 및 매우 얇은 PN 접합 (ultra-shallow junction)을 형성하기 위한 새로운 도핑 및 열처리 기술을 절실히 필요로 하고 있다.²⁾ 특히 ultra-shallow junction의 형성을 위해서는 도펀트의 확산을 억제해야 하므로 박막 증착공정의 저온화가 요구되는 실정이다.

원자층 증착 (atomic layer deposition, ALD) 방법은³⁾ 각각의 반응 기체들을 반응관에 순차적으로 펄스 형태로 공급하여 기관표면에서 자기제한적인(self-limiting) 표면 반응을 통해 박막을 형성하는 방법이다. 따라서 박막의 두께 및 조성을 정확히 제어할 수 있고 화학증착 (chemical vapor deposition, CVD) 공정에 비해 공정의 저온화가 가능하며 복잡한 형상의 기관에서도 100%에 가까운 step coverage를 얻을 수 있어서 1990년대 후반부터는 TiN, Al₂O₃, HfO₂ 등의 여러 물질들에 대해서 폭넓은 연구개발이 진행되고 있다.

실리콘 산화물(SiO₂)은 반도체 집적회로 공정에서 유전 물질로서 가장 널리 사용되어 온 재료이다.¹⁾ 트랜지스터를 형성하는 공정 (front-end of the line, FEOL)에서는 SiO₂ 박막을 대개 열산화 (thermal oxidation) 방법이나 저압화학기상증착 (LPCVD, low-pressure chemical vapor deposition) 방법으로 형성해 왔으나, 반도체 소자의 초미세화에 따라 점차 공정온도 측면에서 문제점이 지적되고 있다. 따라서 SiO₂ 박막의 경우에도 ALD 방법을 적용하면 박막의 두께 균일도 및 물성을 향상시키고 공정온도를 낮추게 되어 반도체 소자의 특성을 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다. 특히 매우 얇은 두께에서 우수한 물성 및 step coverage가 요구되는 gate의 spacer의 경우에 매우 효과적인 적용이 기대된다.⁴⁾

이 글에서는 SiO₂ 박막의 원자층 증착 및 박막의 특성에 관한 연구현황 및 전망을 소개하고자 한다. 이를 위해 우선 SiO₂ 박막의 용도와 기존의 제조공정들의 문제점을 살펴보고, 유기금속 전구체, 할로겐 화합물 전구체, 수증기, 오존 등의 여러 가지 전구체를 이용한 ALD 연구 결과들을 정리하였다. 또한 ALD에 의해 증착된 SiO₂ 박막의 특성을 기존의 LPCVD 방법으로 형성된 SiO₂ 박막의 특성과 비교하여 분석하였고, 향후 연구과제를 제시하였다.

2. SiO₂ 박막의 용도 및 기존 제조방법

반도체 소자 제조공정에서 SiO₂ 박막은 gate oxide, field oxide, pad oxide, masking oxide, interlayer dielectric (ILD), capacitor dielectric, tunneling oxide 등의 다양한 용도로 사용되며 각각을 형성하는 방법 역시 매우 다

Table 1. Methods for the formation of silicon oxide in semiconductor processing

Method	Temp.(°C)	Reaction	Application
Thermal oxidation	900-1200	$Si + O_2 \rightarrow SiO_2$	Front End
		$Si + H_2O \rightarrow SiO_2 + H_2 \uparrow$	
LPCVD	720-780	$SiH_4 + N_2O \rightarrow SiO_2 + N_2 \uparrow + H_2O \uparrow$	Front End
	860-940	$SiH_2Cl_2 + N_2O \rightarrow SiO_2 + N_2 \uparrow + HCl \uparrow$	
	680-720	$Si(O_2C_2H_5)_4 + O_2 \rightarrow SiO_2 + CO_2 \uparrow + H_2O \uparrow$	
APCVD	400-450	$Si(O_2C_2H_5)_4 + O_3 \rightarrow SiO_2 + CO_2 \uparrow + H_2O \uparrow$	
LPCVD	400-450	$SiH_4 + O_2 \rightarrow SiO_2 + H_2O \uparrow$	
PECVD	300-400	$SiH_4 + N_2O \rightarrow SiO_2 + N_2 \uparrow + H_2O \uparrow$	Back End
		$Si(O_2C_2H_5)_4 + O_2 \rightarrow SiO_2 + CO_2 \uparrow + H_2O \uparrow$	

양하다. SiO₂ 박막을 형성하는 공정을 Table 1에 정리하였다. 트랜지스터를 형성하는 공정 (front-end of the line, FEOL)에서는 900°C 이상의 온도에서 열산화 방법으로 SiO₂ 박막을 형성하거나 700°C 이상에서 LPCVD 방법을 사용하고 있기 때문에 반도체 소자의 초미세화에 따라 점차 공정온도 측면에서 문제점이 지적되고 있는 실정이다. 특히 LPCVD 공정이 진행되는 700-800°C의 온도에서는 Fig. 1에 나타낸 것과 같은 도펀트의 확산을 억제하기 힘들 뿐만 아니라 도펀트의 비활성화 (deactivation)도 일어나는 문제가 있으므로 SiO₂ 증착공정의 저온화가 요구되고 있는 실정이다. 배선 공정 (back-end of the line, BEOL)에서는 금속배선물질에 손상을 주지 않도록 400°C 이하의 공정온도에서 주로 플라즈마화학기상증착 (plasma-enhanced chemical vapor deposition, PECVD) 방법으로 SiO₂ 박막을 증착해왔다. 특히 90년대에는 고밀도 플라즈마 (high-density plasma, HDP)를 이용하는 HDP-CVD가 널리 사용되어 왔으나, 최근 Cu 배선과 함께 저유전율 (low-k) 절연막이 도입되면서 배선공정에서

의 활용도는 낮아지고 있다. 대신 HDP-CVD는 소자 간의 분리를 위한 shallow-trench isolation (STI) 공정에서 gapfill용으로 활용되고 있다.

한편 디스플레이 분야에서는 투명한 유리 기판을 사용하는 경우가 많으므로 증착공정의 저온화가 더욱 절실한 실정이다. 비정질 Si를 사용하는 박막 트랜지스터 (thin-film transistor, TFT)에서는 게이트 절연막으로 SiO₂가 아닌 SiN_x 박막을 사용하고 있으나 결정질 Si를 사용하는 TFT에서

는 SiO₂ 박막이 게이트 절연막으로 사용된다. 특히 최근 중요성이 높아지고 있는 저온 결정화 Si (low-temperature polycrystalline silicon, LTPS) TFT의 경우 우수한 특성의 TFT 제조를 위해서는 고품질의 SiO₂ 박막이 필요하나 현재 사용되고 있는 PECVD 공정으로는 누설전류가 낮고 계면특성이 우수한 SiO₂ 박막을 형성하기 어려운 실정이다.⁵⁾ Fig. 2에 top-gate 구조의 LTPS TFT의 개략도를 나타내었다. 플라스틱을 기판으로 사용하는 플렉시블 (flexible) 디스플레이 및 집적회로 소자 분야에서는 대기로부터 수분을 막아주어 소자 특성의 열화를 방지하기 위한 목적으로 수분 확산방지막 (moisture barrier)이 필요한데, 소자의 플렉시블한 특성을 유지하기 위해서는 매우 얇은 두께로 수분의 확산을 막을 수 있어야 하며 이러한 용도에 고밀도의 SiO₂ 박막이 적합하다.⁶⁾ 따라서 차세대 유기 디스플레이 및 유기 TFT 소자의 개발을 위해서는 열에 약한 유리나 플라스틱 기판을 손상시키지 않는 저온에서 고품질의 SiO₂ 박막을 제조할 수 있는 기술이 필요하다.

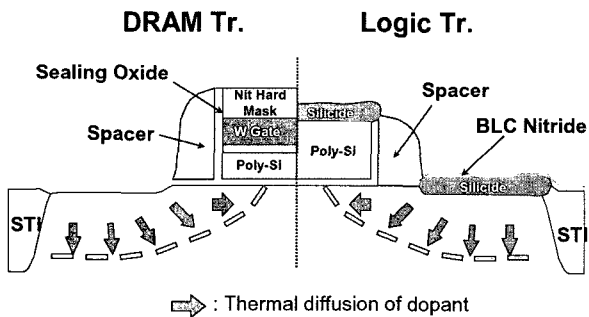


Fig. 1. Schematics of the thermal diffusion of dopants during thermal processes.

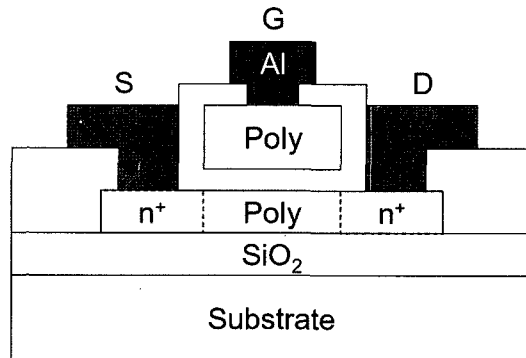


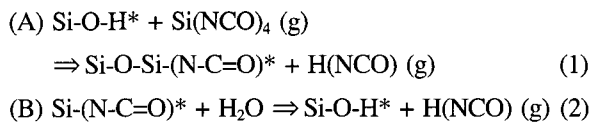
Fig. 2. Schematic diagram of LTPS TFT.



3. 유기금속 전구체에 의한 SiO₂ 박막의 ALD

ALD에 의해 SiO₂ 박막을 증착하기 위해서는 Si 전구체와 O 전구체가 필요한데 각각에 대해서 여러 가지 전구체들 (precursors)이 사용된 결과들이 보고되었다. Si 전구체로는 여러 유기금속 (metal-organic) 화합물들⁷⁻¹⁰⁾ chloride^{4,11-25)}들이 사용되었고, O 전구체로는 H₂O,^{4,7,11-22)} H₂O₂,⁸⁾ alkoxide,²³⁾ O₃²⁴⁻²⁵⁾ 등이 사용되었다. 우선 유기금속 전구체들에 관한 연구결과를 소개하면 다음과 같다.

일본 동경공대의 Gasser 등은 전구체로서 tetraisocyanate silane [Si(NCO)₄]과 수증기(H₂O)를 이용하여 SiO₂ 박막을 증착하였는데, 25°C에서 Si(NCO)₄와 H₂O의 공급량을 각각 6.0×10⁹ Langmuir (1 Langmuir = 10⁶ Torr · s), 4.8×10¹⁰ Langmuir으로 하였을 때 이론적인 SiO₂의 단일층 성장속도(약 0.31 nm/cycle¹⁾)보다 낮은 0.17 nm/cycle의 성장속도를 얻었다.⁷⁾ 표면화학을 *로 표시할 때 ALD는 다음과 같은 반쪽반응들에 의해 진행되는 것으로 판단된다.



같은 연구 그룹의 Morishita 등은 복잡한 3차원 구조를 갖는 Si(NCO)₄를 사용하는 경우보다 높은 성장속도를 얻기 위하여 그보다 작은 분자인 methoxy-silyl-isocyanate [CH₃OSi(NCO)₃]와 H₂O₂(31%)/H₂O를 사용하여 SiO₂ 박막을 증착하는 경우에는 역시 상온에서 전구체의 공급량이 1.2×10¹¹ Langmuir와 1.8×10¹¹ Langmuir 일 때 약 0.20 nm/cycle의 성장속도를 얻을 수 있었고, 성장된 박막은 Si-rich 산화막이었다.⁸⁾ 일본 Ritsumeikan 대학의 Yamaguchi 등은 Si(NCO)₄와 tertiary-ethyl-amine [N(C₂H₅)₃]를 전구체로 이용하였는데, 증착온도가 증가할수록 박막의 성장속도는 감소하였다. 각각 1.8×10⁸ L과 5.8×10¹⁰ L을 공급했을 때 90°C에서의 성장속도는 약 0.2 nm/cycle인데 반해서 150°C에서는 0.12 nm/cycle, 200°C에서는 0.1 nm/cycle로 감소하였다.⁹⁾ 이상의 연구결과

들을 종합하면 유기금속 전구체를 이용하는 ALD 공정은 상온에서 박막을 성장시킬 수 있는 장점이 있으나 반응속도가 매우 느리고 박막의 특성이 우수하지 않은 것으로 판단된다. 특히 전기적 특성이 보고되지 않았다.

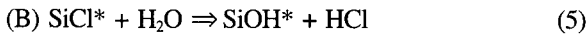
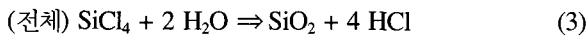
최근 ETRI의 Lim 등은 플렉시블 디스플레이 분야에 응용하기 위하여 증착온도 100-250°C 범위에서 Si 전구체로 Si(N(CH₃)₂)₄, O 전구체로 O₂/N₂ 플라즈마를 이용하는 플라즈마 ALD (plasma-enhanced ALD, PEALD) 방식으로 SiO₂ 박막을 형성하였다.¹⁰⁾ 플라즈마를 이용하기 때문에 전구체를 10⁶ Langmuir 정도의 적은 양만 공급해도 박막의 성장속도가 포화되었으며 250°C에서 증착한 50-65 nm 두께의 박막은 약 10⁻⁸ A/cm²의 비교적 우수한 누설전류를 나타내었다. 그러나 박막의 성장속도는 250°C에서 약 0.035 nm/cycle으로 매우 낮으며 C, N과 같은 불순물도 각각 3-4 % 정도 함유하고 있었다.

4. Chloride 전구체에 의한 SiO₂ 박막의 ALD

유기금속 화합물 외에도 chloride들을 ALD 전구체로 사용하는 SiO₂ ALD에 관한 연구들도 진행되었다. 특히 Si의 chloride들은 상온에서 기체이거나 높은 증기압을 갖고 있어서 반응관 내로 공급하는 것이 쉽고 CVD 전구체로 사용되고 있어 고순도의 물질을 비교적 저렴하게 사용할 수 있는 장점이 있다. 그러나 다른 금속들의 chloride들과는 달리 SiCl₄는 반응성이 비교적 낮기 때문에 SiCl₄와 H₂O를 이용한 공정에 의해서는 충분한 성장속도를 얻을 수가 없었다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 반응성이 강한 전구체를 사용하거나, 촉매물질을 첨가하거나, 래디컬을 이용하는 등 여러 가지 연구가 시도되었다.

4.1 SiCl₄와 H₂O를 이용한 ALD

미국 Colorado대의 Sneh 등과 Klaus 등은¹¹⁻¹³⁾ SiCl₄와 수증기(H₂O)를 반응관에 교대로 공급하여 SiO₂ 박막을 증착하였다. SiCl₄와 H₂O를 이용하면 CVD 반응에 의해 SiO₂ 박막을 형성할 수 있으며,¹⁷⁾ 이 반응을 두 개의 반응으로 나누면 ALD 반응이 된다.



이와 같은 반응에 의한 ALD 공정은 327°C에서 최대 0.11 nm/cycle의 성장속도를 나타내었고 증착된 SiO₂ 박막의 굴절률은 1.46 ± 0.02이었다. 이렇게 제조된 SiO₂ 박막은 BN 분말의 표면을 코팅하는 데에도 사용되었고,¹⁸⁾ Stanford 대의 Kang 등에 의해 ALD 반응 기구가 양자 화학적 시뮬레이션에 의해 자세히 고찰된 바 있다.¹⁹⁾ 그러나 다른 금속의 chloride들과는 달리 SiCl₄의 반응성은 비교적 낮은 편이기 때문에 충분한 박막 성장속도를 얻기 위해서는 원료기체 공급량이 10¹¹ Langmuir 이상으로 해주어야 했다. 따라서 이 공정을 실용화하기 위해서는 박막 성장속도의 향상이 요구되었다.

4.2 촉매를 이용한 ALD

미국 Colorado대의 Klaus 등은 SiCl₄와 H₂O를 교대로 공급하여 SiO₂ 박막을 증착할 때 pyridine (C₅H₅N)^{13-14,16)} 이나 NH₃¹⁵⁾와 같은 아민 (amine)을 촉매로서 첨가하였다. 이러한 촉매 물질의 첨가에 의해 증착온도를 327°C에서 상온으로 낮출 수 있었고, 원료기체의 공급량을 10⁹ - 10¹¹ Langmuir에서 10⁴ - 10⁵ Langmuir로 낮출 수 있었다. 증착속도는 0.11 nm/cycle에서 0.21 nm/cycle로 증가하였으나 굴절률은 1.46 ± 0.02에서 1.43 ± 0.03으로 약간 낮아졌다. 이 공정은 silica membrane의 기공 크기를 제어하는데 응용되었으며,²⁰⁻²¹⁾ 일본 NEC의 Okamoto는 촉매가 첨가된 SiO₂ ALD 반응에서 촉매의 역할에 대해 ab initio 계산을 시도한 바 있다.²²⁾ 삼성전자의 Park 등은 역시 촉매로서 pyridine을 사용하여 75°C에서 SiO₂ 박막을 증착하였는데, SiCl₄보다 반응성이 높은 Si₂Cl₆를 사용하여 SiCl₄를 사용하는 경우에 비해 SiO₂ 박막의 증착속도 및 특성을 향상시킬 수 있었고, 이를 700°C에서 RTP 방법으로 열처리하여 특성을 향상시켜 130 nm급 DRAM 제조에 적용하였다.⁴⁾

앞의 식 (4)에 나타난 바와 같이 SiCl₄와 H₂O를 이용한 ALD의 첫 단계에서 OH로 덮힌 표면 (SiOH*)는 SiCl₄

와 반응하여 Cl로 덮힌 표면 (SiCl*)이 된다. SiCl₄와 함께 pyridine과 같은 Lewis 염기를 공급하면 Lewis 염기는 표면의 SiOH*와 수소결합을 형성하게 된다. 이 때 SiO와 H* 사이의 결합이 약해지고 O 원자의 친핵성(nucleophilicity)이 높아져 SiCl₄와의 반응성이 강해진다. 또한 다음 단계에서 식 (5)와 같이 SiCl*표면이 H₂O에 의해 SiOH* 표면으로 변환될 때에는 pyridine을 공급하면 pyridine을 구성하는 N 원자의 lone 고립 전자쌍 (lone pair electrons)과 SiCl* 표면의 Si 원자와의 배위결합에 의해 Si와 Cl* 사이의 결합이 약해진다. 또한 pyridine은 H₂O와 수소결합을 형성하여 H₂O를 구성하는 O 원자의 친핵성이 향상된다. 종합하면 촉매는 식 (4)와 (5)의 두 반쪽반응 모두에 작용하여 SiO₂ 박막의 형성을 돕는다.

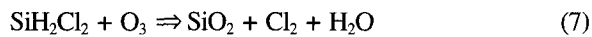
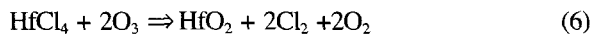
이상과 같이 촉매를 첨가하면 상온에서도 실리콘 산화막을 증착할 수 있는 장점이 있어서 열에 약한 유리나 플라스틱 기판 위에 제조하는 유기 디스플레이 및 유기 TFT 소자의 보호막(encapsulation) 등에 응용이 가능한 것으로 판단된다. 그러나 촉매를 사용하여 저온에서 증착한 박막은 반도체 소자의 절연막으로 적용하기에는 물리적, 전기적 특성이 부족한 것으로 판단된다. SiCl₄ 대신 Si₂Cl₆를 사용하여 박막의 특성을 향상시킨 경우에도 박막은 많은 양의 OH기를 포함하고 있었으며 CVD SiO₂ 박막에 비해 4배 이상의 습식각률을 나타내었다.⁴⁾ 박막을 700°C에서 1분 동안 열처리하여 OH기를 제거할 수 있었고 CVD 박막에 비해서도 낮은 습식각률을 나타내었으며 소자 특성을 향상시킬 수 있었지만, 고온 열처리에 의해 저온 증착의 장점이 상당부분 퇴색된다고 할 수 있다.

4.3 Alkoxide를 이용한 ALD

핀란드 Helsinki 대의 Ritala 등은 chloride와 alkoxide를 이용하여 여러 금속 산화물에 대해 ALD를 연구하였다.²³⁾ 많은 금속 산화물에 대해 성공적인 결과를 얻을 수 있었으나 Si 전구체로 SiCl₄를 사용하고 O 전구체로 Si(OⁿBu)₄, Si(OEt)₄ 등을 사용하여 SiO₂를 증착하려고 하였으나 500°C에서도 박막을 성장시킬 수가 없었다.

4.4 O₃를 이용한 ALD

본 연구팀에서는 새로운 ALD 원료기체로서 SiH₂Cl₂와 ozone(O₃)/O₂ 혼합기체를 이용하여 SiO₂ 박막을 형성하고, 증착된 박막의 특성들을 열산화막 및 각종 CVD 박막들과 비교하여 특성을 분석하였다.²⁴⁻²⁶ SiH₂Cl₂ 및 O₃/O₂ 혼합기체는 기존 반도체 제조공정에서 실리콘 산화막의 LPCVD 및 APCVD 증착 공정에 사용되고 있는 기체들이다. SiH₂Cl₂는 실리콘 질화막(SiN_x)의 ALD 전구체로 사용된 바 있고,²⁷⁻²⁹ SiCl₄에 비해 반응성이 강하여 높은 증착속도와 우수한 박막특성을 나타내었다.²⁷ O₃는 H₂O보다 반응성이 강하여 반응속도의 향상을 가져오고, H를 포함하고 있지 않기 때문에 산화물 박막 내의 OH기 함량을 줄일 수 있을 것으로 판단된다. 최근 Al₂O₃,³⁰ Er₂O₃,³¹ ZnO,² HfO₂³³ 등의 ALD 공정에도 적용된 바가 있다. Air Products의 Kim 등은 HfCl₄와 O₃에 의한 ALD 공정의 반응부산물을 quadrupole mass spectrometer(QMS)로 분석한 결과 다음 식(6)과 같은 ALD 반응식을 예상하였다.³³ SiH₂Cl₂의 경우에도 유사한 형태로 반응이 일어난다면 다음 식(7)과 같은 반응식이 예상된다.



Si 전구체로 SiH₂Cl₂를 사용할 때 산화제로서 H₂O, O₂, O₃(8.6 at.%)/O₂를 비교하였는데, Fig. 3에 나타난 바와 같이 동일한 전구체 공급량 5 × 10⁹ Langmuir에 대해서 O₃/O₂ 혼합기체가 가장 우수한 성장속도 및 굴절률을 나타내었다. O₃의 분해에 의해 생성되는 O 활성종(radi-

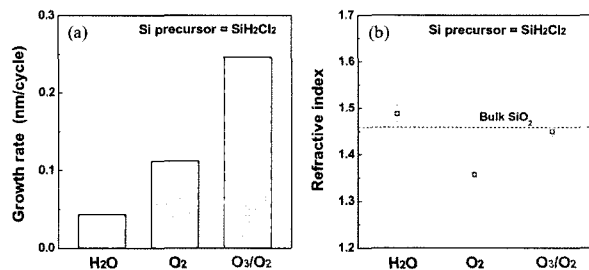


Fig. 3. (a) Growth rates and (b) refractive indices of ALD SiO₂ film prepared using various oxidants.

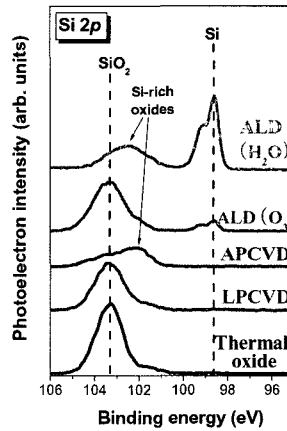


Fig. 4. XPS Si 2p peaks of SiO₂ thin films prepared by various methods.

cal)이 강한 반응성을 지니고 있기 때문에 O₃이 ALD SiO₂ 박막의 형성에 효과적임을 알 수 있었다. H₂O를 산화제로 이용하는 경우에 전구체 공급량을 증가시키면 증착속도를 다소 증가시킬 수 있었으나 여전히 O₃/O₂를 사용하는 경우에 비해 증착속도가 낮았고, 증착된 박막은 높은 굴절률을 나타내었다. SiO₂ 박막의 높은 굴절률은 박막이 Si-rich 조성을 갖기 때문이며 (Fig. 4), H₂O의 반응성이 낮아 Si의 산화가 완전히 일어나지 않은 것으로 판단된다.

현재 반도체 제조 공정에 사용되는 SiO₂ 박막들과 ALD SiO₂ 박막의 특성을 비교하기 위하여 900°C에서 습식 열산화(wet oxidation)에 의해 만들어진 열산화막과 820°C에서 SiH₄와 N₂O를 이용한 LPCVD 박막, 그리고 430°C에서 Si(OC₂H₅)₄와 O₃를 사용한 APCVD 박막을 함께 XPS로 분석한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. O₃-ALD에 의해 증착된 박막과 열산화막, LPCVD 박막은 모두 화학양론적인 SiO₂가 형성되나 H₂O-ALD 박막과 APCVD 박막은 Si-rich한 비화학양론적인 실리콘 산화막이 형성되는 것을 확인할 수 있다. 또한 Table 2에 나타난 바와 같이 O₃-ALD 박막의 Cl 함량을 조사한 결과 Cl 함량이 매우 낮았으며, 특히 증착온도 350°C 이상에서는 760°C에서 SiH₂Cl₂와 N₂O를 이용해 증착된 LPCVD 박막에 비해서 1/3 수준의 Cl 함량만을 나타내었다.

Table 2. Atomic concentration of various silicon oxide films determined by XPS

Deposition method	O 1s [at%]	Cl 2p [at%]	Si 2p [at%]
Thermal oxidation	64.19	-	35.91
LPCVD 760°C	62.56	0.32	37.12
ALD 300°C	63.89	0.33	35.79
ALD 350°C	62.18	0.08	37.74
ALD 400°C	63.41	0.11	35.48
ALD 450°C	63.32	0.15	35.53

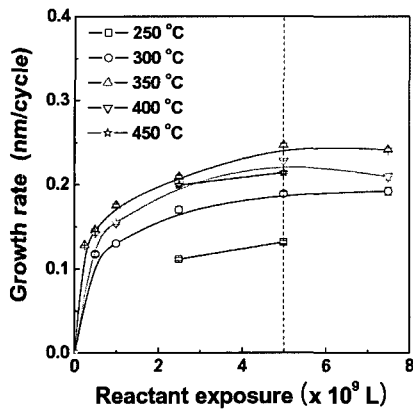


Fig. 5. Growth rate of the deposited films as a function of exposures of SiH_2Cl_2 and O_3/O_2 .

증착온도 250°C에서 450°C까지의 구간에서 원료기체 공급량의 증가에 따른 박막의 성장속도의 변화를 측정하여 Fig. 5에 나타내었다. 박막의 성장률은 원료기체의 공급량이 증가함에 따라 증가하다가 공급량이 약 5.0×10^9 Langmuir 이상이 되면 일정한 값으로 포화되는 것을 확인할 수 있었다. 증착온도가 250°C부터 증가함에 따라서 박막의 성장률은 증가하여 증착온도 350°C에서 0.25 nm/cycle의 최대 성장률을 얻었다. 그러나 증착온도가 400°C 이상으로 증가하면 성장률은 소폭 감소하였는데, 이는 반응기체의 탈착에 의한 것으로 판단된다. 박막의 굴절률은 증착온도 350°C 이상, 반응기체의 공급량이 5.0×10^9 L 이상인 조건에서는 화학양론적인 SiO_2 와 동일한 1.46 ± 0.1 로 측정되었다.

500:1로 희석된 HF 용액에서의 습식각률을 측정된 결

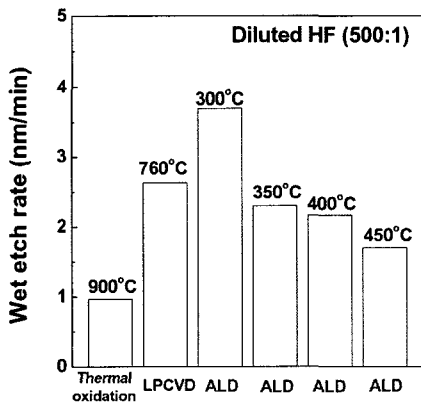


Fig. 6. Wet etch rates of silicon oxide thin films.

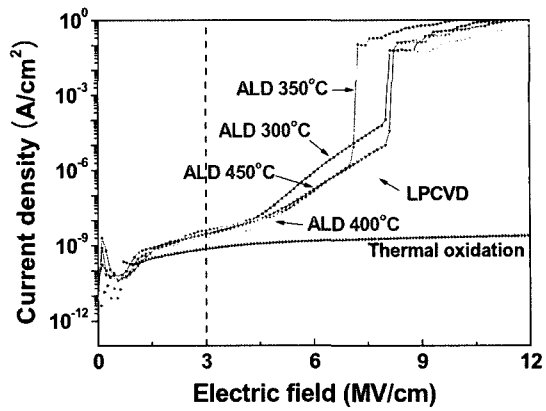


Fig. 7. I-V characteristics of silicon oxide thin films.

과, Fig. 6에서 볼 수 있듯이 열산화막이 가장 낮은 값을 나타냈고, ALD 박막의 습식각률은 증착온도가 증가함에 따라 감소하였다. 증착온도 350°C 이상의 ALD 박막은 증착온도 740-760°C에서 증착된 LPCVD 박막과 동일한 수준의 값을 나타내었다.

SiO_2 박막 위에 Al 전극을 증착하여 metal-oxide-semiconductor (MOS) 구조를 형성한 후 I-V 특성을 측정된 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 전기장의 세기가 3 MV/cm 일 때 400°C에서 증착된 ALD 박막의 누설전류밀도는 약 17.5 nA/cm^2 로서 LPCVD 박막의 누설전류밀도인 16.5 nA/cm^2 와 유사한 값을 나타내었다.

이상을 정리하면 SiH_2Cl_2 와 O_3/O_2 를 이용하여 ALD 방법으로 SiO_2 박막을 형성한 결과, 350°C에서 0.25 nm/cycle의 최대 증착 속도를 얻을 수 있었고 증착온도가 증가함에 따라 Cl 함량과 습식각률이 감소하였다. O_3 를 이용한 ALD SiO_2 박막은 LPCVD 박막에 비해 훨씬 낮은 증착 온도에서도 LPCVD 박막과 비슷한 수준의 치밀한 막질과 전기적 특성을 가진 것으로 판단된다.

4. 결 론

이상에서 SiO_2 박막의 용도 및 기존 CVD의 문제점을 살펴보고, SiO_2 ALD에 관한 연구현황을 전구체의 종류에 따라 분류하여 정리해보았다. 이를 요약하면 Table 3과 같다. Si 전구체로서 유기금속 화합물들은 상온에서 박막을 성장시킬 수 있는 장점이 있으나 반응속도가 매

Table 3. Comparison of various methods for depositing SiO₂ films

Dep. Process	ALD ⁷⁾	ALD ¹¹⁻¹³⁾	Catalyzed ALD ¹³⁻¹⁴⁾	Catalyzed ALD ⁴⁾	O ₃ -ALD ²⁴⁻²⁶⁾	LPCVD ²⁵⁾
Precursors	Si(NCO) ₄ , H ₂ O	SiCl ₄ , H ₂ O	SiCl ₄ , H ₂ O, C ₅ H ₅ N	Si ₂ Cl ₆ , H ₂ O, C ₅ H ₅ N	SiH ₂ Cl ₂ , O ₃ /O ₂	SiH ₂ Cl ₂ , N ₂ O
Dep. temp. (°C)	25	427	27-103	105	350	760
Reactants exposure (Langmuir)	5 × 10 ¹⁰	5 × 10 ⁹	~ 10 ⁴	Low	5 × 10 ⁹	-
Growth rate (nm/cycle)	0.17	0.09	0.21	0.15	0.25	-
Refractive index	-	1.46 ± 0.02	1.43 ± 0.03	-	1.46 ± 0.1	1.46 ± 0.1
Leakage current (nA/cm ²)	-	-	-	Acceptable	1.94 (@3MV/cm)	3.34 (@3MV/cm)
Issues	Slow reaction, film quality	Slow reaction, electrical data	Stability of film, electrical data	RTA required (@700°C)	Slow reaction	Process temp., step coverage

우 느리고 박막의 특성이 우수하지 않았고, 플라즈마를 사용하여 박막의 특성을 향상시킬 수 있었으나 여전히 다량의 불순물이 검출되었다. SiCl₄, Si₂Cl₆, SiH₂Cl₂ 등을 Si 전구체로 사용하였는데, SiCl₄에 비해 Si₂Cl₆와 SiH₂Cl₂의 반응성이 우수하였다. 이 때 H₂O를 O 전구체로 이용하여 SiO₂ 박막을 증착하는 경우에는 반응속도가 느리고 박막의 특성이 우수하지 않았고, 촉매로서 C₅H₅N 등을 첨가함으로써 저온에서도 빠른 속도로 박막을 성장시킬 수 있었다. O₃을 O 전구체로 이용한 경우에는 H₂O를 이용한 ALD 방법이나 기존 LPCVD 방법으로 형성된 SiO₂ 박막보다 우수한 특성의 ALD SiO₂ 박막을 얻을 수 있었다. SiO₂ 박막은 반도체 소자 뿐만이 아니라 LTPS TFT 및 organic TFT 분야에서도 필요한 박막이므로 향후에는 보다 낮은 증착온도(< 150°C)에서 우수한 특성의 SiO₂ 박막을 형성하는 증착기술이 요구될 것으로 판단된다. 또한 좀더 빠른 속도로 박막을 성장시켜 양산성 있는 ALD 공정을 가능하게 하기 위해서는 좀 더 다양한 전구체의 합성 및 이를 이용한 ALD 공정 개발이 지속적으로 이루어져야 할 것이다.

참고문헌

1. J. D. Plummer, M. D. Deal and P. B. Griffin, *Silicon VLSI Technology* (Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 2000).
2. *International Technology Roadmap for Semiconductors 2005 edition* (<http://public.itrs.net>).
3. M. Pessa, R. Makela and T. Suntola, "Characterization of surface exchange reactions used to grow compound films", *Appl. Phys. Lett.* **38** 131 (1981).
4. J.-E. Park, J.-H. Ku, J.-W. Lee, J.-H. Yang, K.-S. Chu, S.-H. Lee, M.-H. Park, N.-I. Lee, H.-K. Kang, K.-P.

5. Suh, B.-H. Cho, B.-C. Kim and C.-H. Shin, in *2002 International Electron Devices Meeting Technical Digest* (IEEE, Piscataway, NJ, USA, 2003), p. 229.
6. 김상우, 김현재, 이신두, *디스플레이공학 I* (청범출판사, 서울, 2000) Ch. 6.
7. J.-S. Park, "The Future of Atomic Layer Deposition in Display", in *Korean ALD Workshop 2006 Proceedings* (한국ALD연구회, Seoul, April 2006) p. 61.
8. W. Gasser, Y. Uchida and M. Matsumura, "Quasi-monolayer deposition of silicon dioxide", *Thin Solid Films* **250** 213 (1994).
9. S. Morishita, W. Gasser, K. Usami and M. Matsumura, "New substances for atomic-layer deposition of silicon dioxide", *J. Non-crystalline Solids* **187** 66 (1995).
10. K. Yamaguchi, S. Imai, N. Ishitobi, M. Takemoto, H. Miki and M. Matsumura, "Atomic-layer chemical-vapor-deposition of silicon dioxide films with an extremely low hydrogen content", *Appl. Surf. Sci.* **130-132** 202 (1998).
11. J. W. Lim, S. J. Yun and J. H. Lee, "Low-Temperature Growth of SiO₂ Films by Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition", *ETRI J.* **27** 118 (2005).
12. O. Sneh, M.L. Wise, A. W. Ott, L. A. Okada and S. M. George, "Atomic layer growth of SiO₂ on Si (100) using SiCl₄ and H₂O in a binary reaction sequence", *Surf. Sci.* **334** 135 (1995).
13. J. W. Klaus, A. W. Ott, J. M. Johnson and S. M. George, "Atomic layer controlled growth of SiO₂ films using binary reaction sequence chemistry", *Appl. Phys. Lett.* **70** 1092 (1997).
14. J. W. Klaus, A. W. Ott and S. M. George, "Growth of SiO₂ at Room Temperature with the Use of Catalyzed Sequential Half-Reactions", *Science* **278** 1934 (1997).
15. J. W. Klaus, O. Sneh, A. W. Ott and S. M. George, "Atomic layer deposition of SiO₂ using catalyzed and uncatalyzed self-limiting surface reactions", *Surf. Rev. Lett.* **6** 435 (1999).

15. J. W. Klaus and S. M. George, "Atomic layer deposition of SiO₂ at room temperature using NH₃-catalyzed sequential surface reactions", *Surf. Sci.* **447** 81 (2000).
16. Y. Du, X. Du and S. M. George, "SiO₂ film growth at low temperatures by catalyzed atomic layer deposition in a viscous flow reactor", *Thin Solid Films* **491** 43 (2005).
17. D. J. Ehrlich and J. Melngailis, "Fast room-temperature growth of SiO₂ films by molecular-layer dosing", *Appl. Phys. Lett.* **58** 2675 (1991).
18. J. D. Ferguson, A. W. Weimer and S. M. George, "Atomic Layer Deposition of SiO₂ Films on BN Particles Using Sequential Surface Reactions", *Chem. Mater.* **12** 3472 (2000).
19. J. K. Kang and C. B. Musgrave, "Mechanism of atomic layer deposition of SiO₂ on the silicon (100)-2x1 surface using SiCl₄ and H₂O as precursors", *J. Appl. Phys.* **91** 3408 (2002).
20. B. A. McCool and W. J. DeSisto, "Self-Limited Pore Size Reduction of Mesoporous Silica Membranes via Pyridine-Catalyzed Silicon Oxide ALD", *Chem. Vap. Deposition* **10** 190 (2004).
21. B. A. McCool and W. J. DeSisto, "Synthesis and Characterization of Silica Membranes Prepared by Pyridine-Catalyzed Atomic Layer Deposition", *Ind. Eng. Chem. Res.* **43** 2478 (2004).
22. Y. Okamoto, "Initial Stage of the Catalyzed Growth of SiO₂ Films on Si (001): An ab Initio Study", *J. Phys. Chem. B* **61** 4425 (2000).
23. M. Ritala, K. Kukli, A. Rahtu, P. I. Raisenen, M. Leskela, T. Sajavaara and J. Keinonen, "Atomic Layer Deposition of Oxide Films with Metal Alkoxides as Oxygen Sources", *Science* **288** 319 (2000).
24. J.-H. Lee, U.-J. Kim, C.-H. Han, S.-K. Rha, W.-J. Lee and C.-O. Park, "Investigation of Silicon Oxide Thin Films Prepared by Atomic Layer Deposition Using SiH₂Cl₂ and O₃ as the Precursors", *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** L328 (2004).
25. C.-H. Han, U.-J. Kim, M.-H. Cheon, Y.-S. Lee, W.-J. Lee and S.-K. Rha, "Characteristics of SiO₂ films grown by atomic layer deposition from SiH₂Cl₂ and O₃/O₂", in *Proceedings of the 12th Korean Conference on Semiconductors* (2005) p. 195.
26. M.-H. Cheon, W.-J. Lee, Y.-S. Lee, S.-J. Jeong and S.-K. Rha, "Characteristics of SiO₂ Films Grown by Atomic Layer Deposition as the Gate Insulator of Low-Temperature Polysilicon Thin-Film Transistors", in *Proceedings of the 13th Korean Conference on Semiconductors* (2006) p. 1039.
27. H. Goto, K. Shibahara, S. Yokoyama, "Atomic layer controlled deposition of silicon nitride with self-limiting mechanism", *Appl. Phys. Lett.* **68** 3257 (1996).
28. W.-J. Lee, J.-H. Lee, C. O. Park, Y.-S. Lee, S.-J. Shin, S.-K. Rha, "A Comparative Study on the Si Precursors for the Atomic Layer Deposition of Silicon Nitride Thin Films", *J. Korean Phys. Soc.* **45** 1352 (2004).
29. W.-J. Lee, U.-J. Kim, C.-H. Han, M.-H. Chun and S.-K. Rha, "Characteristics of Silicon Nitride Thin Films Prepared by Using Alternating Exposures of SiH₂Cl₂ and NH₃", *J. Korean Phys. Soc.* **47** 598 (2005).
30. J. B. Kim, D. R. Kwon, K. Chakrabarti, C. Lee, K. Y. Oh and J. H. Lee, "Improvement in Al₂O₃ dielectric behavior by using ozone as an oxidant for the atomic layer deposition technique", *J. Appl. Phys.* **92** (2002).
31. J. Paivasaari, M. Putkonen, T. Sajavaara and L. Niinisto, "Atomic layer deposition of rare earth oxides: erbium oxide thin films from b-diketonate and ozone precursors", *J. Alloys Compd.* **374** 124 (2004).
32. S. K. Kim, C. S. Hwang, S.-H. K. Park and S. J. Yun, "Comparison between ZnO films grown by atomic layer deposition using H₂O or O₃ as oxidant", *Thin Solid Films* **478** 103 (2005).
33. M.-S. Kim, S. A. Rogers, Y.-S. Kim, J.-H. Lee and H.-K. Kang, "ALD reaction analyses of HfCl₄+O₃ and HfCl₄+H₂O by Mass Spectroscopy", in *Proceedings of the 12th Korean Conference on Semiconductors* (2005) p. 193.

◎◎ 이원준



- 1991년 KAIST 재료공학과 학사
- 1993년 KAIST 재료공학과 석사
- 1996년 KAIST 재료공학과 박사
- 1996-1997년 미 Stanford University 전기공학과 방문과학자
- 1996-1999년 LG반도체 중앙연구소 선임연구원
- 1999-2001년 현대전자 메모리연구소 선임연구원
- 2001-현재, 세종대학교 나노신소재공학부 부교수