

DLI-MOCVD공정을 이용한 Hf aluminate 증착 (Deposition of Hf aluminate by DLI-MOCVD process)

포항공과대학교 송문균, 강상우, 이시우

1. 서론

지금까지는 트랜지스터를 구성하는 게이트 산화막으로 실리콘 산화막을 사용하였다. 실리콘 산화막(SiO₂)은 carrier injection에 대한 장벽이 높고 Si/SiO₂ 계면의 성질이 우수하여 오랫동안 게이트 산화막으로 사용되어 왔다. 특히 두께의 감소에 따라 tunneling current와 pinhole density의 급격한 증가로 인한 life time 감소로 인해 3 nm 이하로는 두께를 낮추기가 어렵게 되었다. 이와 같은 한계를 극복하기 위하여 유전상수가 크고 누설전류와 계면상태 밀도가 적은 새로운 유전재료를 연구하려는 노력이 활발히 진행되고 있다. 현재 관심이 집중되어 있는 고유전물질은 aluminate이다. Aluminate가 각광을 받는 이유는 큰 유전상수를 가지고 있고 Si 기판 계면에서 열역학적으로 안정할 뿐만 아니라 결정화가 잘 일어나지 않아서 비정질 상의 절연막으로 사용하기에 유리하기 때문이다. 본 연구에서는 이런 우수한 특성을 가지고 있는 aluminate를 direct liquid injection (DLI)-metal organic CVD (MOCVD)방법을 통해 증착하고 증착된 박막의 물리적, 전기적 특성을 평가하였다.

2. 실험 방법

증착을 위해 사용된 전구체는 Hf(N(C₂H₅)₂)₄(tetra-diethylamidohafnium : TDEAH), Al(OⁱPr)₃(OⁱPr=isopropoxide)이다. 전구체들의 열적 안정성과 기화특성을 확인하기 위해 TGA(Thermogravimetric Analysis)/DSC(Differential Scanning Calorimetry) 분석을 수행하였다. 평가된 전구체를 적당한 농도로 용매(octane)에 녹여 혼합용액을 만들어 DLI-MOCVD 증착공정에 사용했다. 용액을 제조하기 전 사용되는 두 전구체간의 반응성을 확인 하기 위해 ¹H-NMR분석을 하였다. 이 용액은 syringe pump로 주입량이 정확히 조절되어 vaporizer로 주입된다. 반응기체는 O₂ (350 sccm)를 사용하였고, 운반기체는 Ar (150 sccm)을 사용하였다. 반응기의 전체 압력은 1.2 torr이고, 기판온도는 250 ~ 450°C의 범위에서 실험하였다. 증착에 사용한 기판은 Si wafer이다. aluminate 박막을 증착하기 전에 aluminate를 구성하는 두 산화막(Al₂O₃, HfO₂)의 특성을 확인하기 위해 두 산화막을 각각 DLI 시스템으로 증착하여 물성을 평가하였다. 증착한 박막의 성분은 ICP (Inductively Coupled Plasma)-AES(Atomic Emission Spectrometry)를 이용하여 분석하였다. 열처리 후 결정성을 확인하기 위해 XRD(X-ray Diffraction Spectroscopy)를 이용하였고, C-V, I-V 분석을 통해 전기적 특성을 확인하였다.

3. 실험결과

전구체간의 반응성을 측정하였던 ¹H-NMR 결과로부터 Al(OⁱPr)₃와 TDEAH 전구체는 3 일동안 서로 반응이 일어나지 않는 것을 확인할 수 있었다. 열분석 측정 결과로부터 두 전구체는 비슷한 기화특성을 가지고 있음을 알 수 있었고, 이 결과로부터 기화기 온도는 200°C로 설정하였다. 증착된 Al₂O₃, HfO₂와 Hf aluminate박막의 유전상수는 as-dep. 상태에서 각각 9, 13.7 과 12.5이었다. Hf의 도핑에 의해 유전상수가 Al₂O₃ 박막의 것보다 높아지는 것을 알 수 있었다. 이들의 유전상수는 열처리에 따라 변하는 것을 알 수 있었다. 800°C 미만의 열처리온도에서는 박막특성이 개선되어 유전상수가 증가하였으나 800°C ~ 1000°C에서는 Si계면에 전이층이 형성되어 유전상수가 감소하는 것을 알 수 있었다.

Al₂O₃의 경우 열처리 온도가 800°C 이상 되어야 결정성을 보였으나, HfO₂의 경우엔 400°C에서부터 결정성을 확인할 수 있었다. 하지만 이들로 구성된 aluminate 박막의 경우에는 600°C 이상에서 결정성이 나타나는 것을 확인할 수 있었다.