

Tetrakis(diethylamido)zirconium (TDEAZr)의 Si(100) 표면에서의 열 분해에 대한 표면 화학 연구

정준희, 임성원, 용기중
포항공과대학교 화학공학과

Surface Chemistry Study for Thermal Decomposition of Tetrakis(diethylamido)zirconium (TDEAZr) on Si(100)

Joonhee Jeong, Sungwon Lim, Kijung Yong

Department of Chemical Engineering, Pohang University of Science and Technology (POSTECH), Pohang 790-784, KOREA

1. 서론

소자의 집적도가 증가함에 따라 그 크기는 시간이 지남에 따라 줄어들고 있다. 이에 따라 현재 CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor)에서 gate oxide로 쓰이고 있는 SiO₂의 두께도 점점 줄어들어, 언젠가는 그 역할을 못 할 것으로 생각되어지고 있다. 그래서, SiO₂보다 큰 유전상수를 가지는 물질의 개발이 필요하게 되었는데, 그 중 현재 큰 관심을 가지는 물질 중 하나가 ZrO₂이다. ZrO₂는 높은 유전상수 (~25)와 적절한 bandgap (~5eV)을 가지고 있으며, 화학적 안정성 또한 뛰어난 것으로 알려져 있다[1]. 현재, 이를 증착하는 방법으로는 MBE (Molecular Beam Epitaxy)[2], MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition)[1, 3], ALD (Atomic Layer Deposition)[4] 등이 제시되고 있다. 이러한 방법들 중 증착된 박막의 conformality와 uniformity등이 우수한 MOCVD와 ALD가 주목받고 있다.

MOCVD 또는 ALD를 위해서 지금까지 널리 쓰여지고 있는 전구체가 ZrCl₄이다. ZrCl₄는 좋은 열 적 안정성과 비교적 높은 증기압을 가지고 있으나, 박막내 염소 불순물 함입을 유도할 수 있고, 반응 부산물로써 부식성이 큰 HCl이 생성되므로 이외의 다른 전구체들에 대한 연구가 필요 되어진다[5]. Tetrakis(diethylamido)zirconium (TDEAZr, Zr(N(C₂H₅)₂)₄)은 이러한 필요성에 의해 MOCVD 또는 ALD에 쓰이기 위해 연구 중인 전구체의 하나이다[3]. TDEAZr은 특히 Zr-Cl이나 Zr-C 결합보다는 그 결합력이 약할 것으로 기대되는 Zr-N 결합을 바탕으로 이루어져 있는 화합물이므로, 박막내 탄소 함입을 줄일 수 있을 것으로 기대되어 진다. 그런데, 박막내 불순물 함입 경로는 표면 화학에 크게 기초하고, MOCVD, 특히 ALD는 표면 화학에 바탕한 증착 방법이므로, TDEAZr의 Si(100) 표면에서의 표면 분해 및 탈착 반응을 이해하는 것은 중요한 일이라 하겠다.

본 연구에서는 TPD (Temperature Programmed Desorption)과 AES (Auger Electron Spectroscopy)를 주로 이용하여 TDEAZr의 Si(100) 표면에서의 표면 분해 및 탈착 반응을 알아보았다.

2. 실험

실험은 초진공 표면 진단 장치에서 이루어졌다. Rotary pump (Leybold, 26m³/hr)와 turbo molecular pump (Leybold, 360l/s) 그리고 ion pump (Physical Electronics, 240l/s)를 이용하여 2×10⁻¹⁰ torr 정도의 초진공 환경을 얻어 낼 수 있었다. 우리의 초진공 장치에는 quadrupole mass spectrometer (ABB Extrel Inc.) 와 ion gun (VG Microtech) 그리고 Auger electron spectroscopy (Omicron, 5kV electron gun)이 장비 되어 있다.

Si(100) 시편 (LG Siltron, p-type)은 RCA 방법으로 처리한 후에 초진공 장치 내로 도입된다. 도입된 시편은 텅스텐 와이어에 의해 가열될 수 있도록 되어져 있고, 시편 표면의 온도는 chromel-alumel thermocouple에 의해 읽혀진다. 도입된 시편은 표면에 아직 탄소나 질소와 같은 불순물이 남아 있었으므로 Ar-ion sputtering한 후 1200K에서 annealing 처리하여 깨끗한 Si(100) 표면을 얻을 수 있었다[6].

TDEAZr은 freeze-pump-thaw cycle를 통하여 다른 휘발성 있는 불순물을 제거하였다. 불순물 제거 후 RGA (Residual Gas Analysis)로써 불순물 제거를 확인하였다. TDEAZr의 주입은 leak valve를 통하여 이루어졌고, 주입은 Si(100) 표면의 온도가 140K일 때 행하였다. TPD 실험은 가열 속도 2K/s로 하였고, TPD 실험이 끝나면 1200K에서 annealing한 후, AES 분석을 하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1-(a)은 m/e (mass to charge ratio)=91의 TDEAZr 주입량 0.05L~3L (L : Langmuir, 1L=1×10⁻⁶torr·sec)에서의 TPD spectra를 보여준다.

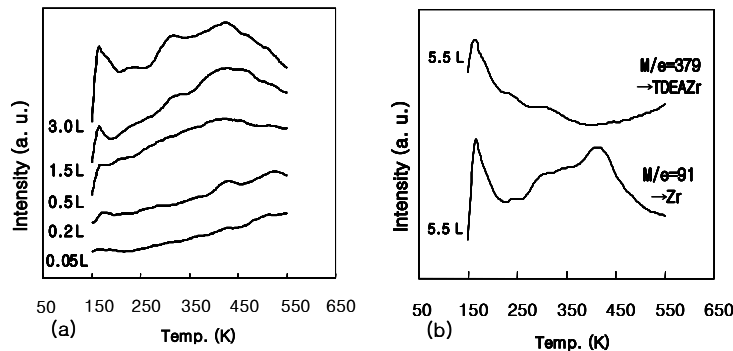


Fig. 1 TPD spectra for (a) $m/e=91$, (b) $m/e=91$ and 379 obtained from Si(100)

$m/e=91$ 이 의미하는 것은 Zr^+ , 즉 Zr을 포함하는 어떠한 분자로부터의 fragment이다. 주입량이 늘어남에 따라 170K, 320K, 430K에서의 3개의 peak이 관찰되어짐을 알 수 있다. 여기서 170K에서의 peak은 다른 peak들과는 달리 매우 가파르게 상승하고, 주입량이 늘어도 saturation되지 않음을 알 수 있다. 그러므로 170K의 것은 multilayer에 의한 peak임을 알 수 있고, 나머지 320K와 430K의 peak은 170K와는 달리 Si(100) 표면에서 탈착되어 나온 것에 의한 것이라고 할 수 있겠다. Fig. 1-(b)을 보면 보다 확실하게 이를 확인할 수 있을 것이다. Fig. 1-(b)은 $m/e=91$ 과 379의 TDEAZr 주입량 5.5L에서의 TPD spectra를 보여준다. 여기서 $m/e=379$ 는 TDEAZr을 의미한다. $m/e=379$ 의 그림을 보면 170K와 320K의 2개의 peak이 관찰된다. 170K peak은 (a)에서 언급한 바처럼, multilayer 흡착된 TDEAZr에 의한 것으로 생각되고, 320K peak은 Zr^+ 과 TDEAZr이 함께 관찰되므로 Si(100)와 화학 결합을 이루지 못한 TDEAZr에 의한 것으로 생각할 수 있다. 그런데, 430K의 경우에는 (b)에서 보듯 Zr^+ 의 그림에서만 나타난다. 즉, TDEAZr 분자가 아니므로 430K peak은 Si(100) 표면과 화학 결합을 이루고 있는 Zr을 포함하는 어떠한 분자 ($Zr(N(C_2H_5)_2)_x$: $x=1\sim3$)의 탈착을 의미한다고 할 수 있다. 여기서 Zr 원자라고 단정짓지 아니한 것은 다음 Fig. 2에 바탕을 둔 것이다.

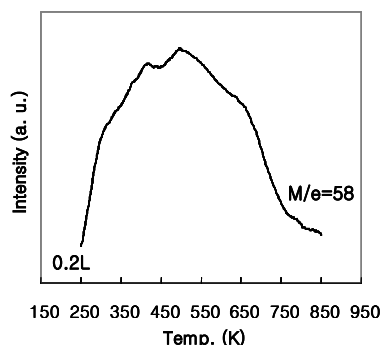


Fig. 2 TPD spectra for $m/e=58$ obtained from Si(100), exposures at 0.2L

Fig. 2는 $m/e=58$ 의 TDEAZr 주입량 0.3L 일 때의 TPD spectra를 보여준다. m/e 는 TDEAZr의 ligand 또는 diethylamine을 의미한다. 이 그림에서는 4개의 peak, 즉, 320K, 430K, 500K, 660K에서의 peak를 관찰할 수 있다. 여기서 320K, 430K는 위의 Fig. 1-(a)와 일치되는 온도로서 ligand에 의한 것임을 생각할 수 있고, 430K에서 Fig. 1-(b)의 $m/e=91$ 과 Fig. 3의 $m/e=58$ 이 함께 관찰되므로 430K에서 Zr 원자가 탈착되는 것이 아니라, $Zr(N(C_2H_5)_2)_x$ ($x=1\sim3$)가 Si(100)로부터 탈착된다고 본 것이다.

Fig. 3은 H_2 , C_2H_4 (Ethylene), CH_3CN (Acetonitrile), $EtN=CHCH_3$ (Ethylethyleneimine) 의 Si(100) 표면으로부터의 TPD spectra이다. 위에서 언급되어 왔던 것이 Si(100) 표면으로부터 탈착되는 Zr을 포함하는 분자에 대한 내용이라면, Fig. 3은 Fig. 2의 아직 논의되지 않았던 500K와 660K peak과 함께 생각하여 Si(100) 표면에 흡착된 diethylamido ligand에 대하여 생각할 수 있도록 해준다. 먼저 Fig. 2에서 500K와 660K peak는 Zr을 포함하는 분자는 이미 탈착되었기 때문에 표면에 흡착된 ligand에 의한 것이다. 이 중 500K는 ligand의 homolysis에 의한 것으로 생각되어진다. 이 반응을 하지 않고 남아 있는 ligand는 β -hydride elimination 반응을 통해 $EtN=CHCH_3$ 을 생성하고, 이는 Fig. 3을 보듯 660K에서 이루어진다. 그리고, 이 반응을 통해 원자 상태의 수소가 표면에 남게 되는데, 이 수소와 빠르게 반응하여 660K에서 diethylamine이 생성됨을 Fig. 2가 확인시켜준다. 물론 이러한 반응 경로가 전부는 아니다. 표면에 흡착된 diethylamido ligand는 dehydrogenation과 C-N 결합이 끊어지는 반응을 거쳐 acetonitrile과 ethylene, 수소를 탈착 물질로 생성한다[7, 8]. Fig. 3에서 CH_3CN 은 685K, C_2H_4 는 730K, 그리고 수소는 800K에서 탈착됨이 확인되었다. 여기서 수소가 수소 원자의 재결합 반응에 의해서 Si(100) 표면으로부터 800K에서 탈착된다는 것[9] ethylene이 700~720K에서 Si(100) 표면으로부터 탈착됨은 잘 알려진 사실이므로[10], 위 반응들이 Si(100) 표면에서 이루어짐을 뒷받침해 준다 할 수 있겠다.

이렇게 TPD를 통해 TDEAZr의 Si(100)위에서의 탈착 반응을 알아본 후 다음의 Fig. 4의 AES를 통해 표면 상태를 확인하였다. 확인 결과 TPD 실험 후에 탄소와 질소가 Si(100) 표면 위에 남아 있음을 알 수 있었다. 이로써 TDEAZr이 위에서 언급하였던 반응들을 통하여 완벽하게 탈착되는 것이 아니라, 일부는 완전하게 분해되어 Si(100) 표면에 탄소와 질소를 남김을 알 수 있었다.

4. 결론

TPD와 AES를 통하여 TDEAZr의 Si(100) 표면에서의 흡착 및 탈착에 대해 이해하였다. 실험 결과 170K에서 multilayer상태로 흡착된 TDEAZr 분자가 탈착되고,

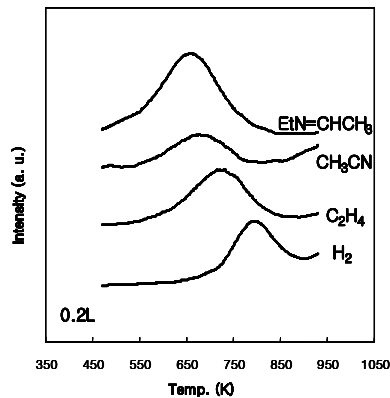


Fig. 3 TPD spectra for hydrogen, ethylene, acetonitrile and ethylethyleneimine obtained from Si(100)

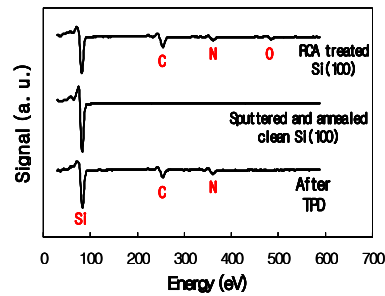


Fig. 4 AES spectra of before and after TPD runs

Si(100) 표면과 반응하지 않은 TDEAZr은 320K에서, 반응한 것은 430K에서 탈착되었다. Si(100) 표면에 흡착된 diethylamido ligand는 β -hydride elimination과 재결합 반응을 통해 EtN=CHCH₃과 diethylamine을 660K에서 생성하고, dehydrogenation과 C-N 결합이 끊어지는 반응을 통해 CH₃CN과 C₂H₄ 그리고 수소를 각각 685K, 730K, 800K에서 형성하였다. 그러나 TDEAZr은 모두 이러한 반응을 통해 탈착되지 않고, 완전 분해 반응을 통해 표면에 탄소와 수소를 남김을 AES로 확인하였다.

참고문헌

1. Na, J. S., Kim, D. H., Yong, K. and Rhee, S. W. : *J. Electrochem. Soc.*, **149**, C23(2002)
2. Asaoka, H., Katano, Y. and Noda, K. : *Appl. Surf. Sci.*, **113/114**, 198(1997)
3. Bastianini, A., Battiston, G. A., Gerbasi, R., Porchia, M. and Daolio, S. : *J. Phys. IV*, **5**, C5-525(1995)
4. Rahtu Antti and Ritala Mikko : *J. Mater. Chem.*, **12**, 1484(2002)
5. Gordon, R., Becker, J., Hausmann, D. and Suh, S. : *Chem. Mater.*, **13**, 2463(2001)
6. Lee, S. M., Fell, C. J., Marton, D. and Rabalais, J. W. : *J. Appl. Phys.*, **83**, 5217(1998)
7. Gardin, D. E. and Somorjai, G. A. : *J. Phys. Chem.*, **96**, 9424(1992)
8. Mulcahy, C., Carman, A. and Casey, S. : *Surf. Sci.*, **459**, 1(2000)
9. Hess, G., Parkinson, P., Gong, B., Xu, Z., Lim, D., Downer, M., John, S., Banerjee, S., Ekerdt, J. and Jo. S. K. : *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 2184(1997)
10. Foster, M., Darlington, B., Scharff, J. and Campion, A. : *Surf. Sci.*, **375**, 35(1997)