

ALD 방법으로 증착한 HfO₂ 박막의
성장 기구와 전기적 성질에 관한 고찰
Growth Mechanism and Electrical Properties
of HfO₂ thin films deposited by ALD

조문주, 박재후, 박병진, 황철성 - 서울대학교 재료공학부 유전박막실험실
현광수, 정재학, 박철수 - 에버테크

Gate dielectric 용 HfO₂를 HfCl₄와 H₂O를 이용하여 Atomic Layer Deposition (ALD) 방법으로 증착하였다. 기판은 p-type Si 기판을 사용하였다. 증착된 HfO₂ 박막을 AFM, RBS, HRTEM 등을 통해 관찰하였고, Pt 전극을 증착하여 MIS구조에서 유전율과 누설전류 특성을 관찰하였다.

열처리는 상부전극을 증착하기 전과 후에 각각 실시하였다. 전열처리는 비정질의 HfO₂ 박막을 결정화시키고, 박막내 남아있을 미분해물의 제거를 목표로 하여 비교적 고온(대개 800°C)에서 실시하였고, 후열처리는 상부전극을 증착할 때 발생하는 damage를 제거하는데 중점을 두어 400°C에서 주로 실시하였다. 후열처리의 조건은 N₂와 H₂ 두 가지였다. 전극은 sputter와 e-beam을 이용하여 증착해 보았다.

300°C에서 증착한 as-dep. 상태의 HfO₂ 박막의 cycle에 따른 계면의 상태를 TEM으로 관찰해 보았는데, 박막의 전체 두께는 선형적으로 증가하지만 HfO₂와 Si 사이의 계면 산화막의 두께는 증가하였다가 감소하는 현상을 나타내었다. 계면 산화막이 cycle 수에 따라 증가하는 것은 H₂O에 의한 Si의 산화로 생각할 수 있다. 그러나 cycle 수에 따라 계면 산화막이 감소하는 것은 생성된 silicate 조성의 계면 산화막에서 Si가 점점 HfO₂ 박막으로 녹아 들어가는 것으로 판단된다. 실제로 Si가 HfO₂ 쪽으로 녹아 들어가는 지를 확인하기 위해 HfO₂ 박막을 300°C에서 100cycle 증착한 후 증착온도 그대로 10분간 유지한 sample의 TEM 결과이다. 100cycle로 증착하고 바로 꺼낸 HfO₂ 박막에서는 계면 산화막이 23Å이나 존재하지만, 10분 반응기에서 유지하고 꺼낸 HfO₂에서는 10Å 이하의 계면 산화막이 관찰되었다. 또한 10분이라는 짧은 시간에 계면 산화막이 변화하는 것으로 보아 이러한 silicate가 생성되고 다시 HfO₂ 쪽으로 용해되는 과정이 모두 반응 속도론적 반응으로 생각된다.

한편 400°C에서 증착한 HfO₂를 질소 분위기에서 800°C 10분간 열처리 한 경우, as-dep. 상태에서는 계면 산화막이 관찰되지 않았지만, 질소 열처리 이후에는 상당한 두께의 계면 산화막이 생성되었다. 이는 as-dep. 상태에서 silicate로 증착된 HfO₂ 층이 고온 열처리 이후 서로 상분리를 일으키는 것으로 해석된다.

200, 300, 400°C에서 각각 증착한 HfO₂의 CET를 측정한 결과를 보면, 400°C에서 증착한 HfO₂는 최소 15Å의 CET를 나타내었으나 다른 온도에서는 20Å 이상의 CET를 나타내었다. 유전율은 모든 박막이 15 미만으로 HfO₂라기 보다는 silicate로 나타났다. 따라서 박막내에 들어가는 Si의 양을 조절하는 것이 중요하다. 본 실험에서는 1) Al₂O₃계면층을 ALD로 입혀 중간층을 형성시키고, 그 위에 HfO₂를 증착시켜 보았다. 또한 각각의 cycle당 걸리는 시간을 절반 정도로 단축시켜 Si이 박막으로 침투해 들어가는 시간을 조절해 보았다. 이 외에도 보다 좋은 CET값을 얻기 위해 좀 더 작은 두께에 대한 실험도 해 보았다.