

Direct Liquid Injection Metal Organic Chemical Vapor Deposition of HfO₂ Thin Films Using Hf(dimethylaminoethoxide)₄.

송문균*, 강상우*, 이시우*

*포항공과대학교 화학공학과

초 록

본 논문에서는 gate 산화막을 위한 Hf oxide 박막을 Hf(dmae)₄ (dmae=dimethylaminoethoxide) 전구체로 Direct Liquid Injection Metal Organic Chemical Vapor Deposition (DLI-MOCVD) 방법을 이용하여 p-type Si(100) 기판 위에 증착하였다. 이 전구체를 이용하여 150°C의 낮은 증착 온도에서도 낮은 carbon 농도와 roughness를 가지는 양질의 박막을 증착할 수 있었다. 증착된 박막은 비정질 구조를 나타내었지만 annealing 온도를 증가시킴에 따라서 결정성(monoclinic phase)을 나타내었다. 500Å으로 증착한 박막을 C-V 와 I-V curve를 통하여 전기적 특성을 평가하였다. 열처리 온도가 증가함에 따라 유효유전상수(k)는 증가하지만 열처리 온도가 900°C 이상이 되면 계면층의 형성에 의해 유효유전상수는 감소하게 되고 이에 따라 누설 전류도 감소하게 된다. 산소분위기 800°C에서 annealing한 HfO₂ 박막의 유전상수는 20.1이고, 누설 전류 밀도는 5V에서 2.2×10^{-6} A/cm² 로 좋은 전기적 특성을 가진다.

1. 서론

실리콘 산화막(SiO₂)은 1960년대 이후로 metal oxide semiconductor field effect transistor (MOSFET)의 게이트 산화막으로 널리 사용되어 왔다. 실리콘 산화막은 carrier injection에 대한 장벽이 높고 Si/SiO₂ 계면의 성질이 우수할 뿐 아니라 비정질(amorphous) 구조를 가지고 있어서 누설 전류를 감소시키는 등의 많은 장점을 가지고 있어서, 오랫동안 게이트 산화막으로 사용되어 왔다.[1] 그러나 최근 소자의 크기 감소에 따라 게이트 산화막으로서 SiO₂는 여러 가지 물리적 한계에 직면하게 되었다. 두께가 감소함에 따라 tunneling current와 pinhole density의 급격한 증가로 인한 life time 감소로 인하여 3nm 이하로는 두께를 낮추기가 어렵게 되었다.[2] 이와 같은 한계를 극복하기 위하여 유전상수가 크고 누설전류와 계면상태 밀도가 적은 새로운 유전재료를 연구하려는 노력이 활발히 진행되고 있다. 최근에 활발히 연구되고 있는 유전재료로는 HfO₂, ZrO₂, La₂O₃, Ta₂O₅, silicate, aluminate 등이 있다. 이 중에서 HfO₂는 Si와의 접촉시의 열화학적 안정성이 뛰어나고, 25~30 정도의 큰 유전상수를 가지고 있으며, 271Kcal/mol의 높은 생성열과 5.86eV의 비교적 높은 band-gap을 가지고 있는 물질로서 차세대 게이트 절연막으로 현재 주목을 받고 있는 물질이다.[3],[4]. 이번 연구에서는 새로운 Hf

전구체인 $\text{Hf}(\text{dmae})_4$ 를 이용하여 DLI-MOCVD 공정으로 HfO_2 박막을 증착하여 박막의 물리적, 전기적 특성을 평가하였다.

2. 실험 방법

증착을 위해 사용된 전구체는 $\text{Hf}(\text{dmae})_4$ 이다. 전구체를 0.05M 의 농도로 n-butylacetate 에 녹여서 혼합 용액(cocktail solution)을 만들어 DLI-MOCVD 증착 공정에 사용하였다. 이 용액은 syringe pump로 주입량이 정확히 조절되어(0.1 mL/min) vaporizer 로 주입을 시켰다. 반응기체는 O_2 (350 sccm)를 사용하였고, 운반기체는 Ar(150 sccm)을 사용하였다. 반응기의 전체 압력은 1.2 torr 로, vaporizer 의 온도와 압력은 각각 240°C 와 5torr 로 고정시켰다. 증착에 사용한 기판은 p-type Si(100) wafer 이다. 증착된 박막의 두께를 ellipsometer 로 측정하여 증착온도에 따른 증착속도를 평가하였고 증착 온도 범위에 대해서 알아보았다. 증착한 박막을 산소 분위기에서 500°C ~ 1000°C 까지 열처리를 시킨 후 박막의 결정성, carbon 함량, 표면의 거칠기, 그리고 전기적 특성에 대하여 평가하여 보았다. 증착한 박막의 결정성을 확인하기 위해 XRD(X-ray Diffraction Spectroscopy)를 이용하였고, 표면 거칠기는 AFM(Atomic Force Microscopy)를 사용하여 분석하였다. 또한 C-V(Capacitance-Voltage), I-V(Current-Voltage) 측정을 통하여 전기적 특성을 확인하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 1 에서는 증착 온도의 변화에 따른 증착 속도를 arrhenius plot 으로 나타내었다. 375°C 까지는 온도 증가에 따라 증착 속도가 증가하지만, 375°C 이후에는 전구체의 기상 분해가 발생하여 증착 속도가 감소하게 된다. 그림 1 의 기울기에서 계산된 활성화 에너지는 5.3kcal/mol 이다. 이 값은 다른 Hf 전구체의 활성화 에너지보다 작은 값으로 그만큼 낮은 증착 온도에서 증착이 가능함을 보여준다.[5] 증착 온도 범위는 150°C ~ 500°C 이다.

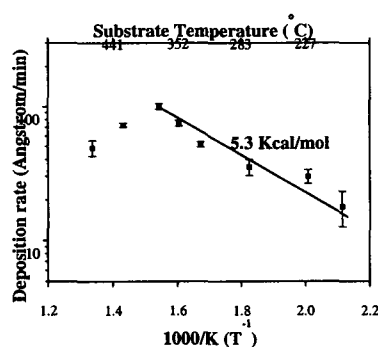


그림 1. The arrhenius plot of the deposition rate on a p-type Si substrate.

그림 2는 박막의 결정성을 알아보기 위해 측정한 XRD 결과이다. 200°C와 400°C에서 증착된 박막(as-deposited)과 400°C에서 증착된 박막을 산소 분위기에서 600°C ~ 1000°C로 한 시간동안 annealing하여 XRD로 분석 하였다. 200°C에서 증착한 박막은 비정질(amorphous)이지만 400°C에서 증착된 박막에는 약한 결정성(monoclinic phase)이 나타났으며 열처리 온도가 증가함에 따라 결정성은 증가하는 결과를 보였다. 초기에는 monoclinic(020) 방향의 peak만 보였지만 고온의 열처

리 온도에서 monoclinic(111) 방향의 peak도 관찰되었다. XPS를 이용하여 증착한 박막 내의 carbon 함량을 조사하였다. 0.1%의 측정 범위 아래에서 carbon은 발견되지 않았다. Carbon은 유전특성을 감소시키는 가장 중요한 불순물 중의 하나이다.

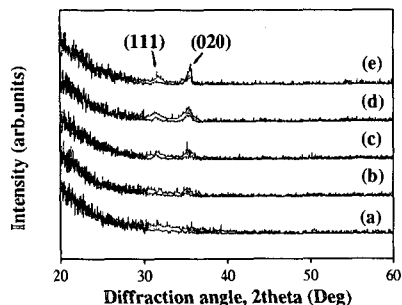


그림 2. XRD pattern of the HfO_2 thin films as a function of the substrate temperature, (a)200°C, (b)400°C and as a function of the post-annealing temperature, (c) 600°C, (d) 800°C, (e) 1000°C.

그림 3 은 표면 거칠기를 알아보기 위해 측정한 AFM 결과이다. 표면 거칠기는 박막의 성질과 누설전류등에 중요한 영향을 미치는데, 열처리 온도가 높아짐에 따라 증가하는 경향을 보였다.

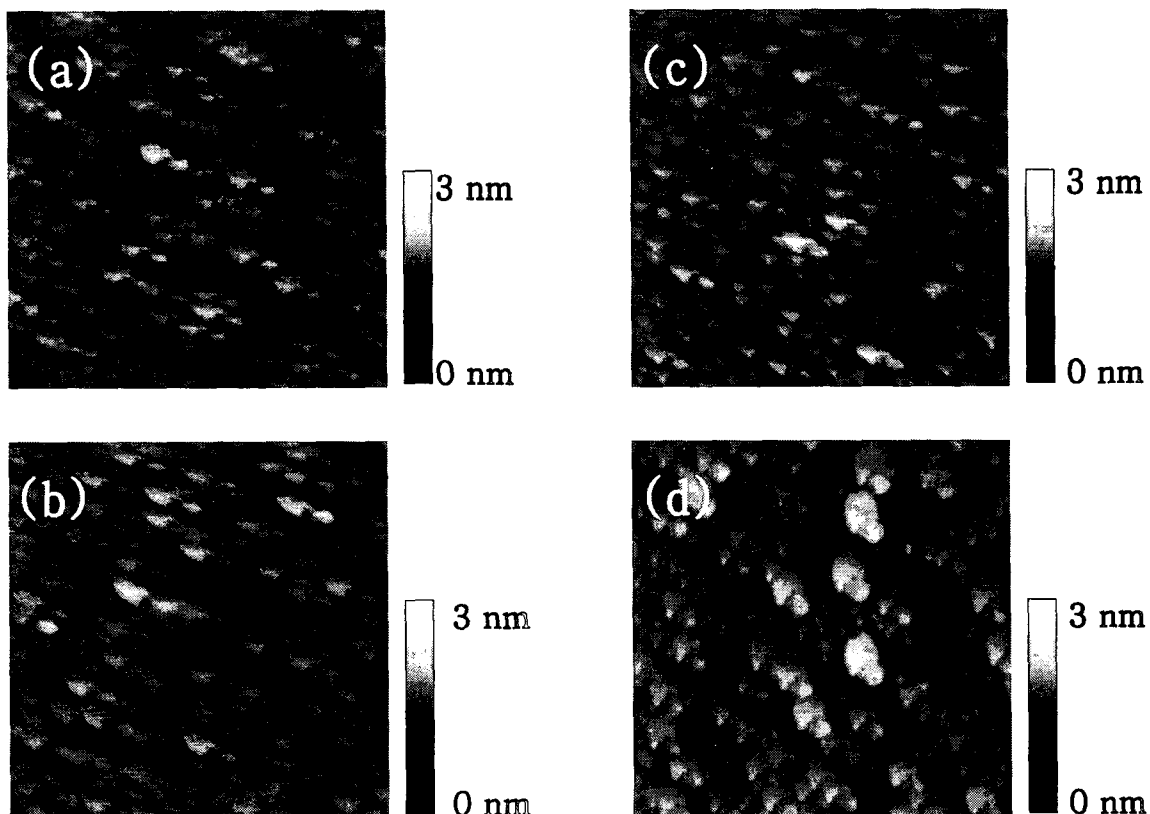


그림 3. The AFM images (image size : $2\mu m \times 2\mu m$) of HfO_2 thin films deposited at the substrate temperature of (a) 150°C and annealed at (b) 600°C, (c) 800°C, and (d) 1000°C.

그림 4 와 5 는 증착한 박막의 열처리 온도 변화에 따른 전기적 특성의 변화 (C-V, I-V)를 나타내었다. 그림 4 에서 high capacitance 값에 의해 측정된 유효 유전 상수 값은 400°C의 증착된 박막(as-deposited)은 12.7 그리고 800°C, 900°C 그리고 1000°C로 열처리한 박막은 각각 20.1, 13.9, 그리고 13.6 이다. Defect의 제거 등 박막의 질이 향상되므로 열처리 온도가 증가함에 따라 유효 유전 상수 값이 증가하지만, 800°C이상의 열처리 온도에서는 계면층이 생성되어 성장하므로 유효 유전 상수 값이 감소하게 된다.[6] 그림 5에서 400°C에서 증착된 HfO₂ 박막의 flat band voltage가 양(+)의 방향으로 이동되었는데, 이는 HfO₂ 박막 내에 존재하는 negative charge 때문인 것으로 보여진다.[7] 이 flat band voltage 의 이동된 현상은 고온의 열처리를 통하여 negative charge의 감소에 의해 음(-)의 방향으로 이동됨을 관찰할 수 있었다.[8] 그림 6 은 열처리 온도가 증가함에 따라 박막의 누설 전류 밀도가 상당히 감소함을 보여주고 있다. 열처리 온도가 증가함에 따라 계면층이 형성이 되고 또 이 계면층이 누설 전류의 증가를 막아주기 때문으로 보여진다.[6] 측정된 누설전류 밀도의 값은 800°C의 열처리 조건에서 2.2×10^{-6} A/cm² 이다.

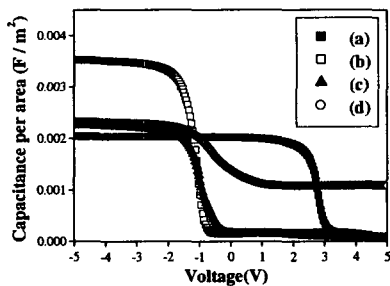


그림 4. C-V characteristics of the Al/HfO₂/p-type Si(100) structure with HfO₂ films deposited at (a) 400°C, and annealed at (b) 800°C, (c) 900°C and (d) 1000°C.

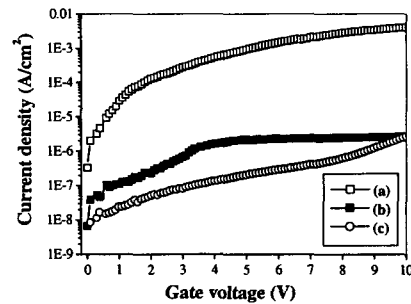


그림 5. I-V characteristics of the Al/HfO₂/p-type Si(100) structure with HfO₂ films deposited at (a) 400°C (as-deposited), and annealed at (b) 800°C and (c) 1000°C.

4. 결론

이번 실험에서는 게이트 산화막을 위한 HfO₂ 박막을 Hf(dmae)₄ 전구체를 사용하여 DLI-MOCVD 공정으로 p-type Si(100) 기판 위에 증착하였다. Hf(dmae)₄ 전구체는 3.7kcal/mol의 낮은 활성화 에너지를 가지고 있으며 150°C의 낮은 온도에서도 증착이 가능하였다. 증착된 박막은 400°C에서 약한 결정성(monoclinic phase)을 나타냈으며, carbon 오염이 없고 낮은 값의 표면 거칠기를 보였다. 전기적 특성(C-V 와 I-V)을 측정한 결과 800°C에서 annealing한 HfO₂ 박막의 유전상수와 누설 전류 밀도는 각각 20.1과 2.2×10^{-6} A/cm² 로 좋은 전기적 특성을 가진다. 열처리를 통하여 Si 기판과 HfO₂ 박막 사이에 계면층이 형성이 되고 이에 의하여 유효 유전 상수가 감소하고 누설 전류 값이 작아지게 된다.

참고문헌

- [1] G. D. Wilk, R. M. Wallance, and J. M. Anthony, J. Appl. Phys., Vol 89, pp. 5243, (2001).
- [2] S. H. Lo, D. A. Buchanan, Y. Taur, and W. Wang, IEEE Electron Device Lett., Vol 18, pp. 209,

(1997).

- [3] B. H. Lee, L. Kang, R. Nieh, W. Qi, and J. C. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, Vol 76, pp. 1926, (2000)
- [4] M. Balog, M. Schieber, M. Michiman, and S. Patai, *Thin Solid Films*, Vol 41, pp. 247, (1977)
- [5] Y. Ohshita, A. Ogura, A. Hoshino, S. Hiroyuki, T. Suzuki, H. Machida, *Thin Solid Films*, Vol 406, pp. 215, (2002)
- [6] A. Callegari, E. Cartier, M. Gribelyuk, H. F. Okorn-Schmidt, T. Zabel, *J. Appl. Phys.*, Vol 90, pp. 6466, (2001)
- [7] S. W. Nam, J. H. Yoo, S. Nam, H. J. Choi, D. Lee, D. H. Ko, J. Moon, J. H. Ku, S. Choi, *J. Non-Crystalline Solids*, Vol 303, pp. 139, (2002)
- [8] M. Yamamuka, T. Kawahara, A. Yuuki, K. Ono, *Jpn. J. Appl. Phys. Part1*, Vol 35, pp. 2530, (1996)