

금속 유기 분자 빔 에피택시로 성장시킨 ZrO_2 박막의 특성과 공정변수가 박막 성장률에 미치는 영향

김명석, 고영돈, 홍장혁*, 정민창*, 명재민*, 윤일구
연세대학교 전기전자공학과, 연세대학교 금속 시스템 공학과*

Characteristics and Processing Effects of ZrO_2 Thin Films grown by Metal-Organic Molecular Beam Epitaxy

MyungSuk Kim, YoungDon Go, JangHyuk Hong*, MinChang Jeong*, JaeMin Myoung*, and Ilgu Yun
Yonsei Univ.

Abstract

ZrO_2 dielectric layers were grown on the p-type Si (100) substrate by metalorganic molecular beam epitaxy(MOMBE). Zirconium t-butoxide, $Zr(O-t-C_4H_9)_4$ was used as a Zr precursor and Argon gas was used as a carrier gas. The thickness of the layers was measured by scanning electron microscopy (SEM) and the properties of the ZrO_2 layers were evaluated by X-ray diffraction, high frequency capacitance-voltage measurement, and HF C-V measurements have shown that ZrO_2 layer grown by MOMBE has a high dielectric constant ($k=18-19$). The growth rate is affected by various process variables such as substrate temperature, bubbler temperature, Ar, and O_2 gas flows.

Key Words : ZrO_2 ; Thin Film; Gate Dielectrics; MOMBE

1. 서 론

CMOS 소자의 크기가 점점 작아지면서 게이트 유전 물질의 두께도 그 경향을 따라 줄어들고 있다. 미국 SIA의 반도체 기술 Roadmap은 2005년에는 게이트 유전 물질의 두께가 1.5nm 수준이 될것임을 예견하고 있다. 하지만 기존에 쓰고 있던 게이트 유전 물질인 SiO_2 는 지속적으로 증가하는 누설전류에 의해 그 사용이 제약된다. 이러한 문제를 해결하기 위해 ZrO_2 , Al_2O_3 , HfO_2 , TiO_2 , Ta_2O_5 [1, 2] 등 높은 유전 상수 값을 갖는 대체 게이트 유전 물질들이 연구되어져 왔다. 이 중에서 ZrO_2 는 높은 유전상수 값 ($k=20-25$), 큰 밴드 갭 에너지 (5-7eV), 높은 항복 전압 (15-20MV/cm), 그리고 실리콘 기판과의 열역학적 안정성 등의 장점으로 인해 기존의 SiO_2 를 대체 할 수 있는 물질로 각광을 받고 있다. 박막을 성장시키는 방법 또한 이러한 게이트 유전물질의 특성을 결정짓는 중요한 요소이다. 일반적으로 다결정질의 박막은 비정질에 비해 결정면의 층과 같은 결합

에 의해 그 특성이 떨어지는 경향을 보인다. 이런 이유로 저온에서 박막을 성장시킬 수 있는 금속 유기 분자 빔 에피택시(MOMBE)는 게이트 유전 물질을 성장시키는 유용한 방법으로 많은 연구가 행해지고 있다. 이 논문에서는 금속 유기 분자 빔 에피택시로 성장시킨 ZrO_2 박막의 전기적 특성과 공정 변수가 박막의 성장에 미치는 영향을 조사하였다. 박막의 특성을 조사하기 위해서 XRD, SEM, 그리고 고주파(1MHz) C-V 측정방법을 사용하였다.

2. 실험

p-실리콘 (100) 기판 위에 금속 유기 분자 빔 에피택시 방법을 이용하여 ZrO_2 박막을 성장시켰다. 박막을 성장시키기 전에 실리콘 기판 위에 존재하는 자연 산화 막은 $H_2O:HF$ 용액을 이용하여 제거하였다. 금속 유기 선구물질로 Zr-t-butoxide를 사용하였고 carrier gas로 높은 순도(6N)를 가진 아르곤 가스

를 사용하였다. 역시 높은 순도(5N)를 가진 O₂ 가스를 산화제로 선택하였다. 기본 압력과 작동 압력은 각각 10⁻⁹ Torr와 10⁻⁷ Torr로 유지하였다. 실리콘 기판과 ZrO₂ 박막사이의 계면 특성을 향상시키기 위해 N₂ 가스 환경에서 800°C에서 30분간 어닐링을 수행하였다. [3]

3. 결과 및 토의

전기적인 특성을 조사하기 위해 Ag/ZrO₂/Si의 MOS 캐패시터 구조를 만들었다. 고주파(1MHz) C-V 측정 결과가 그림 1에 나와있다.

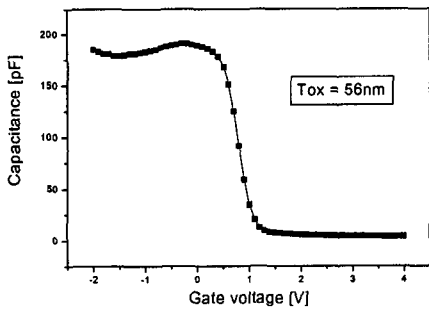


그림 1. ZrO₂ 박막의 C-V 특성.
Fig. 1. C-V characteristics of ZrO₂ thin film.

이와 같이 측정된 캐패시터와 SEM을 통해 측정된 두께를 이용해서 ZrO₂의 유전 상수값을 구할 수 있다. 측정된 전체 캐패시턴스 값은 SiO₂와 ZrO₂ 박막에 의한 각각의 캐패시턴스가 직렬로 연결된 값으로 구해진다 [4]. 공핍효과를 무시한다면 위와 같은 방법으로 구해진 ZrO₂의 유전상수는 약 18-19사이의 값을 가진다. MOMBE로 성장시킨 ZrO₂박막이 다결정질의 특성을 갖고 있기 때문에 실제 알려진 ZrO₂의 유전 상수 값보다는 조금 작은 값이 구해졌다. 기판 온도와 박막의 성장률에 대한 관계를 그림 2에 나타내었다.

여러 조건에서 실험을 한 결과, 기판 온도가 350°C 미만에서는 박막의 성장이 거의 이루어지지 않음을 확인 할 수 있었다. 박막의 성장률은 400°C에서 최대 값을 가진 뒤 500°C에 이르기까지 계속해서 감소하는 경향을 보인다. 이러한 현상은 기판 온도에 따른 ZrO₂박막의 결정성, 결정구조, 성장방향 등의 차이로 설명될 수 있다. 기판온도에 따른 박막의 XRD 패턴이 그림 3에 나타나 있다. XRD 패턴을 통해 MOMBE로 성장시킨 ZrO₂ 박막이 monoclinic과 tetragonal의 결정 상을 가지고 있음을 확인 할

수 있었다. 또한 기판의 온도가 증가함에 따라 tetragonal (202)의 peak값이 급격히 증가하고 tetragonal (101)의 peak가 형성됨을 알 수 있었다. Scherrer의 공식을 이용하면 XRD 패턴의 반축폭을 통해 결정의 크기를 구할 수 있다 [5]. 계산 결과 기판의 온도가 증가함에 따라 결정의 크기가 작아짐을 알 수 있었다. (90.2 nm, 74.4 nm, 60.2 nm). 즉 특정 수준이상의 기판 온도는 결정의 성장을 제약함을 알 수 있다.

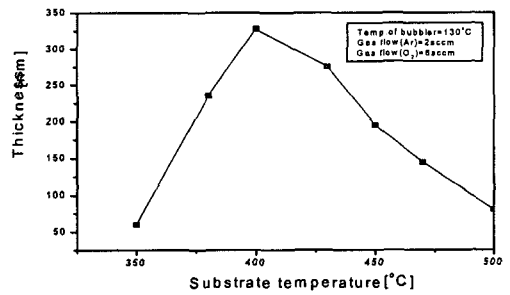


그림 2. 기판 온도와 박막 성장률.
Fig. 2. Growth rate vs. substrate temperature.

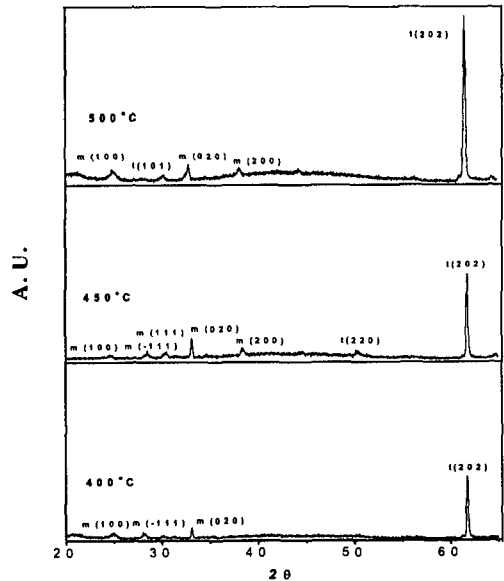


그림 3. 기판 온도에 따른 XRD 패턴.
Fig. 3. XRD intensity vs. substrate temperature.

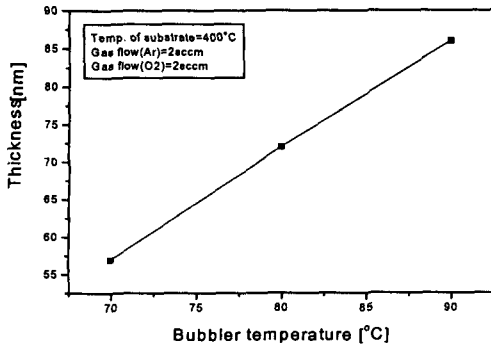


그림 4 버블러 온도에 따른 박막 성장률.
Fig. 4. Growth rate vs. bubbler temperature.

이와 더불어, 관찰된 XRD 패턴의 peak 위치들이 특정 방향으로 천이 되지 않음을 통해서 MOMBE로 성장시킨 ZrO_2 의 박막내부에 균일한 형태의 stress가 존재하지 않음을 확인 할 수 있었다. 버블러와 박막의 성장률과의 관계가 그림 4에 나타나 있다. 박막의 성장률은 버블러의 온도에 비례해서 증가하였다. 버블러가 Zr 소스의 양을 조절하는 중요한 요소임을 환기한다면 이러한 경향은 쉽게 이해 될 수 있다.

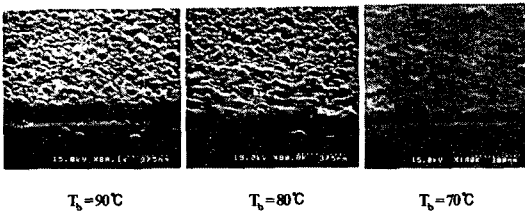


그림 5 버블러 온도에 따른 SEM 사진.
Fig. 5. SEM in different bubbler temperature.

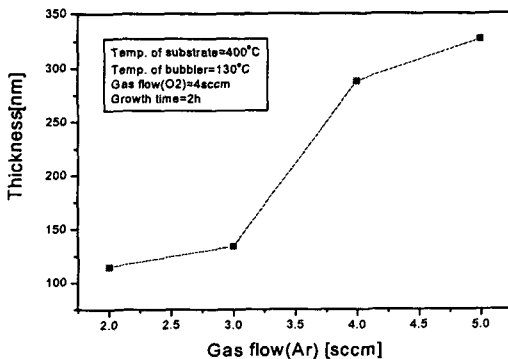


그림 6 Ar 가스양에 따른 박막 성장률.
Fig. 6. Growth rate vs. Ar gas flow.

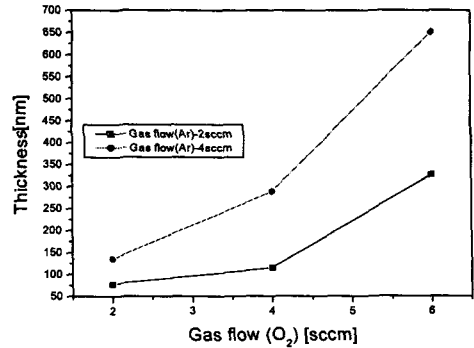


그림 7 O₂ 가스양에 따른 박막 성장률.
Fig. 7. Growth rate vs. O₂ gas flow.

버블러 온도에 따른 SEM 사진이 그림 5에 나와 있다. 박막의 성장률은 캐리어 가스인 Ar과 산화제인 O₂ 가스의 양이 증가함에 따라 함께 증가하는 경향을 보인다.

박막의 성장률과 가스 양과의 관계는 그림 6과 그림 7에 나타나 있다

5. 결론

본 논문에서는 p-Si 기판 위에 금속 유기 분자 범에피택시로 성장시킨 ZrO_2 박막의 특성과 공정 변수가 박막의 성장률에 미치는 영향에 대해서 조사하였다. C-V 측정을 통해서 얻은 유전 상수 값은 박막의 다결정성에 의해 알려진 값보다 낮게 나왔다. ZrO_2 박막의 성장률은 기판의 온도에 영향을 받을 수 있었고 XRD 패턴을 통해 기판온도가 결정의 성장방향, 결정구조, 결정의 크기를 변화시킨다는 것을 확인 할 수 있었다. 또한 XRD 패턴을 통해 MOMBE로 성장시킨 ZrO_2 박막에는 monoclinic 과 tetragonal 결정 상이 있음과 박막 내부에 균일한 형태의 stress가 존재하지 않음도 확인할 수 있었다. 박막의 성장률은 버블러 온도에 의해서도 직접적인 영향을 받고 있음을 SEM 사진을 통해서 확인할 수 있었다. 캐리어 가스인 Ar 과 산화제로 선택한 O₂에 의해서도 박막의 성장률은 영향을 받았다.

감사의 글

본 연구는 한국 과학 기술 재단의 목적 기초 연구 프로그램 (NO. R01-2001-00271)에 의해 수행되었습니다.

참고 문헌

- [1] J. P. Chang, Y. S. Lin, "Dielectric property and conductance mechanism of ultrathin zirconium oxide films", *Appl. Phys. Lett* Vol. 79, No. 22, p. 3666-3668, 2001.
- [2] J. S. Suehle, E. M. Vogel, M. D. Edelstein, C. A. Richter, N. V. nguyen, I. Levin, D. L. Kaiser, B. Wu, J. B. Bernstein "Challenges of High-k Gate Dielectrics for Future MOS Devices" 6th International Symposium on Plasma Process-induced Damage, American Vacuum Society, p. 90-93, 2001.
- [3] Alvin Chi-hai Ng, Jun Xu, J. B. Xu, W. Y. Cheung, "Annealing Effects On Ultrathin MOS Capacitors" Electron Device Meeting, IEEE Hong-Kong, p. 101-104, 2001.
- [4] E .H. Nicollian, J. R. Brews, "MOS (metal-oxide-semiconductor) physics and technology", Wiley Interscience, 1981.
- [5] B. D. Cullity, S. R. Stock, "X-ray Diffraction", 5th edition, Prentice Hall, New Jersey, p. 160-167, 2001