

분광 타원계측기를 이용한 고굴절률 게이트 산화막의 광물성 분석

조용재[†]·조현모*·이윤우**·남승훈***

Optical Properties of High-k Gate Oxides Obtained by Spectroscopic Ellipsometer

Yong Jai Cho, Hyun Mo Cho, Yun Woo Lee, and Seung Hoon Nahm

Key Words: High-k gate oxides(고굴절률 게이트 산화막), spectroscopic ellipsometer(분광 타원계측기), high-temperature annealing(고온 열담금)

Abstract

We have applied spectroscopic ellipsometry to investigate high-*k* dielectric thin films and correlate their optical properties with fabrication processes, in particular, with high temperature annealing. The use of high-*k* dielectrics such as HfO₂, Ta₂O₅, TiO₂, and ZrO₂ as the replacement for SiO₂ as the gate dielectric in CMOS devices has received much attention recently due to its high dielectric constant. From the characteristics found in the pseudo-dielectric functions or the Tauc-Lorentz dispersions, the optical properties such as optical band gap, polycrystallization, and optical density will be discussed.

1. 서 론

최근 반도체 소자 제조산업의 끝없는 발전에 따라서 CMOS(complementary metal oxide semiconductor) 소자의 게이트 산화물(gate oxide)로 사용되고 있는 SiO₂가 향후 수년 내에 그 기능적 한계에 도달하기 때문에 새로운 게이트 산화물을 찾기 위한 수많은 연구들이 수행되고 있

다.^[1,2,3] 새로운 CMOS 소자에서 연산 속도를 향상시키며 에너지 소모를 줄이기 위해서는 게이트에 인가된 전압을 줄여야 하기 때문에 게이트 산화 박막의 두께 또한 점점 작아져야 한다. 게이트 산화막의 두께가 점점 작아져서 2005년에는 0.45 nm에 이를 것으로 예상되며^[4], 이 때까지 게이트 산화물로 SiO₂를 사용할 경우에는 전류가 새겨 되어서 더 이상 절연체의 역할을 제대로 못하게 될 것이다. 따라서 Fig. 1과 같이 SiO₂를 대체할 high-k 게이트 산화물질들에 대한 연구가 수행되고 있다. 본 연구에서는 분광 타원 계측기(spectroscopic ellipsometer; SE)를 사용하여 SiO₂를 대체할 유력한 후보들 중에 하나인 HfO₂ 박막에 대한 광학적 특성들을 조사하고, 고온 열담금(high-temperature annealing)의 조건들과 박막의 광물성간의 상호관계를 분석하였다. 본 연구에서는

† 한국표준과학연구원 광기술표준부

E-mail : yjcho@kriss.re.kr

TEL : (042)868-5136 FAX : (042)868-5131

* 한국표준과학연구원 광기술표준부

** 한국표준과학연구원 광기술표준부

*** 한국표준과학연구원 환경안전계측센터

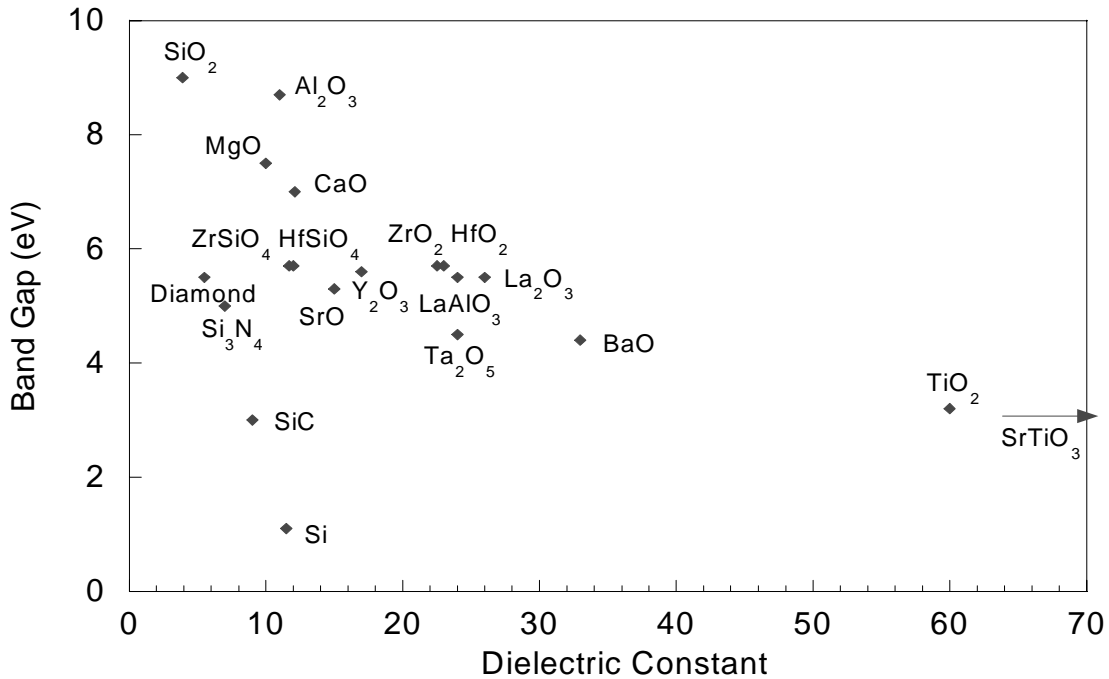


Fig. 1 Band gap and dielectric constants of potential gate dielectrics [From R. Liu (Motorola), talk at MRS meeting, Apr. 2001]

HfO₂의 유전함수를 구하는 방법에 대하여 자세히 소개하고, Ta₂O₅, TiO₂, ZrO₂의 유전함수에 대한 연구결과는 제한된 지면 사정으로 인하여 논문 발표회의에서 직접 소개할 것이다.

2. 타원 계측기술의 기본원리

Fig. 2는 본 연구에서 사용된 rotating-analyzer SE의 개략도를 나타내고 있다. 이 장비의 기본 원리는 다음과 같다. 75 W의 Xe 가스 방전등으로부터 발생된 빛이 단색화 장치(monochromator)에 의해 단색 광이 되어서, 편광판이 회전축에 고정된 polarizer를 통과하면서 선편광이 된다. 이 polarizer를 통과한 선편광은 시료의 면에 의해 반사되면서 그 편광 상태가 변하게 되고, 변화된 편광상태는 편광판이 DC 서보모터에 의해 30 Hz로 고속 회전하는 analyzer와 head-on type의 PM tube에 의해서 전압신호로 검출된다.

시료면에 의해서 반사된 빛의 편광상태 변화량을 기술하기 위하여 함수 ρ 는^[5,6]

$$\rho = \tan \Psi \exp(i\Delta) = \frac{r_p}{r_s} \tag{1}$$

와 같이 정의된다. 여기서 $r_s = |r_s| \exp(i\delta_s)$ 는 시료면과 나란한 방향의 편광상태를 갖는 s파의 Fresnel 반사계수이고, $r_p = |r_p| \exp(i\delta_p)$ 는 시료면에 수직한 방향의 편광상태를 갖는 p파의 Fresnel 반사계수이다. 식 (1)에서 ellipsometric parameter Ψ 와 Δ 는

$$\Psi = \tan^{-1} \left(\frac{|r_p|}{|r_s|} \right), \tag{2}$$

$$\Delta = \delta_p - \delta_s \tag{3}$$

로 각각 주어진다.

측정 시료에 적합한 분석 모델을 설정하고, 이 모델에 의해서 얻어진 계산치 (Ψ_j^{mod} , Δ_j^{mod})와 측정값 (Ψ_j^{ex} , Δ_j^{ex})으로부터

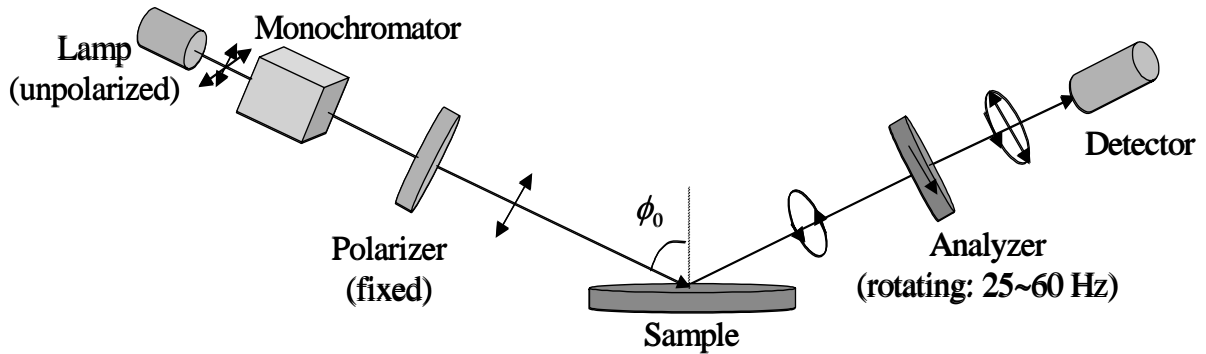


Fig. 2. Schematic diagram of a rotating-analyzer spectroscopic ellipsometer

$$\sigma^2(u_1, u_2, \dots, u_m) = \frac{1}{2N-m} \sum_{j=1}^N [(\Delta_j^{\text{mod}} - \Delta_j^{\text{ex}})^2 + (\Psi_j^{\text{mod}} - \Psi_j^{\text{ex}})^2]$$

(4)

와 같은 unbiased estimator σ 가 정의된다. Regression analysis^[7]에 의하여 σ 를 최소화시키는 과정에서 구하고자 하는 변수들(u_1, u_2, \dots, u_m)의 값이 결정된다. 여기서 N 은 측정 데이터($\Psi_j^{\text{ex}}, \Delta_j^{\text{ex}}$) 스펙트럼의 data point 수이고, m 은 구하고자 하는 변수들의 총 개수이다.

3. 고굴절률 게이트 산화물질을 위한 분산모델

기존에 게이트 산화물로 사용되고 있는 SiO_2 의 에너지 띵 간격(E_g)은 Fig. 1에서와 같이 ~9 eV이므로 범용 SE의 측정 에너지 영역(1.5 eV~6 eV)보다 매우 크다. 실온에서 열 에너지나 SE 측정에 사용되는 빛의 에너지로는 전자가 interband transition을 하기 힘들다. 범용 SE의 측정 에너지 영역에서 SiO_2 의 유전함수의 복소수항 ϵ_2 은 0이 되어 투명한 물질의 광학적 성질을 갖는다. 그러므로 SiO_2 의 유전율 또는 굴절률을 얻기 위해서 소광계수(extinction coefficient) k 가 0인 Sellmeier 모델^[8]을 주로 사용한다.

Fig. 1에서처럼 범용 SE의 측정 에너지 영역

내에 광 에너지 띵 간격(E_g)을 갖는 high-k 산화물질들의 유전율을 얻기 위해서는 E_g 가 fitting 변수로 포함된 식을 사용해야한다. Frouhi와 Bloomer는 양자역학적 흡수이론을 바탕으로 소광계수 함수 $k(E)$ 를 유도해 내고, Kramers-Kronig 분산 관계식을 이용하여 굴절률 함수 $n(E)$ 을 계산해 내어 전자가 interband transition을 보이는 파장영역에서의 분산관계식을 개발하였다.^[9] 이 식에서 interband transition이 허용이 되지 않는 E_g 보다 작은 에너지 영역에서 소광계수가 0보다 큰 값을 갖는 것이 문제이다. 또한, 실험결과와 이론적 결과들에 의하면 에너지 E 의 값이 ∞ 에 접근할 때에 소광계수의 값은 최소한 E^{-3} 보다 빠르게 0으로 수렴해야 하는데 Frouhi와 Bloomer의 소광계수는 0보다 큰 상수에 수렴된다.

Frouhi와 Bloomer의 식을 보완하기 위해 Jellison은 Lorentz model에다가 Tauc의 joint density of states의 개념을 덧붙인 모델을 제안하였다.^[10] 그 모양은 하나의 transition만이 있을 경우에 복소 유전함수($\epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_2$)의 허수부는

$$\epsilon_2(E) = \begin{cases} \frac{AE_0C(E-E_g)^2}{(E^2-E_0^2)^2 + C^2E^2} \frac{1}{E}, & (E > E_g), \\ 0, & (E \leq E_g), \end{cases} \quad (5)$$

와 같이 표현된다. 여기서 A 는 transition matrix element, E_0 는 peak transition energy, C 는 broadening term, 그리고 E_g 는 광 에너지 띵 간격이다. 그리고 유전함수의 실수부는

Table 1 Compilation of the fitting results for all samples using one and/or two TL dispersions. A_i , E_{gi} , E_{0i} , and C_i have units of eV. $\epsilon_f(\infty)$ and σ are dimensionless.

Sample	Dispersion	$t_{ox}(\text{\AA})$	$\epsilon_f(\infty)$	A_1	E_{g1}	E_{01}	C_1	A_2	E_{g2}	E_{02}	C_2	σ
S5	One TL	158.8	3.04	48.3	4.19	7.08	0.95	0.53
S6	"	160.6	2.53	105	4.94	7.43	1.79	1.02
S7	"	165.9	1.30	250	5.33	7.64	4.70	0.85
S6	Two TL	160.0	1.98	1.22	3.47	5.94	0.56	257	5.65	7.22	2.47	0.79
S7	"	167.2	1.72	0.66	3.28	5.92	0.40	251	5.56	7.36	2.83	0.51

Kramers-Kronig 분산 관계식을 사용하여 구한다.^[10]

$$\epsilon_1(E) = \epsilon_1(\infty) + \frac{2}{\pi} P \int_{E_g}^{\infty} \frac{\xi \epsilon_2(\xi)}{\xi^2 - E^2} d\xi \quad (6)$$

식 (5)와 (6)을 보통 Tauc-Lorentz(TL) 분산함수라 부른다. TL 분산함수는 비정질 실리콘, Si_3N_4 , SiO 등에 대한 유전상수의 실험값들을 매우 잘 표현할 수 있음이 널리 알려져 있다.^[10]

4. 고굴절률 게이트 산화물질의 유전함수

본장에서는 HfO_2 의 유전함수를 구하는 방법에 대하여 자세히 소개하고, 그 외의 Ta_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2 의 유전함수에 대한 연구결과는 제한된 지면 사정으로 인하여 논문발표 회의에서 직접 소개할 것이다.

약 16 nm 두께의 HfO_2 박막은 4 inch, p-type 실리콘 기판 위에 reactive dc magnetron sputtering에 의해서 상온에서 성장되었다.^[11] 이 시료는 4 등분되었고, 그 중에 3개의 시편(S5, S6, S7)은 산소 분위기의 500 °C, 600 °C, 700 °C 온도에서 5 분간 각각 열담금(annealing)되었다. 이 시료들에 대한 SE data는 이미 언급한 고정밀 rotating-polarizer SE를 사용하여 75°의 입사각에서 1.5 eV에서 5.3 eV까지 0.01 eV 간격으로 측정되었다.

HfO_2 박막의 유전함수와 두께를 얻기 위하여 공기층/ HfO_2 박막/Si 기판으로 구성된 3상계 모델을 사용하였다. Si 기판에 대한 복소 유전함수는 문헌상의 값^[12]을 사용하였고, HfO_2 박막의 유전함수는 5개의 미지 상수를 갖는 TL 분산함수를 사용하였다. 식 (4)를 사용한 regression analysis에 의해서 TL 분산함수의 5개 상수와 HfO_2 박막의 두께가 표1과 같이 얻어진다.

Fig. 3(a)는 fitting과 실험 데이터간의 차를 나타낸다. 이 그림은 ~5.1 eV 보다 큰 에너지 영역

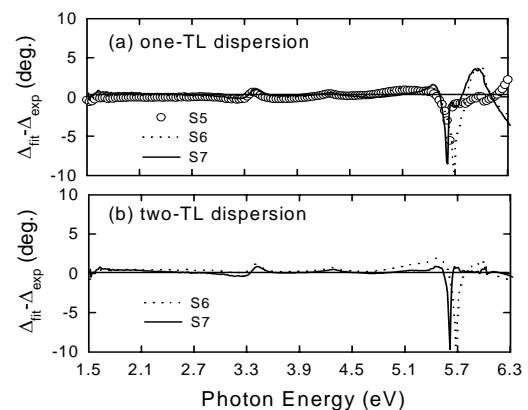


Fig. 3. Discrepancies ($\Delta_{\text{fit}} - \Delta_{\text{exp}}$) between the experimental (Δ_{exp}) and fitted (Δ_{fit}) data for samples S5, S6, and S7 annealed at 500, 600, and 700 °C, respectively. The fitted curves were obtained by using the (a) one TL and the (b) two TL dispersion for dielectric functions of HfO_2 .

을 제외한 영역에서는 TL 분산함수와 실험 데이터가 잘 일치함을 보여주고 있다. 특히, S5의 경우와는 다르게 S6와 S7의 경우에는 ~5.1 eV 보다 큰 에너지 영역에서 분명한 진동과 형태의 차이를 볼 수 있다. Table 1의 one TL 모델에 의한 결과에서도 S6와 S7의 σ 값이 S5의 σ 값 보다 확실히 크다는 것을 알 수 있다. 이러한 TL 분산함수와 실험 데이터간의 비정상적인 차이를 줄이기 위하여 우리는 TL 분산함수를 하나 더 추가할 것이다.

TL 분산함수가 적어도 측정에서 사용된 빛 에너지 영역(1.5~6.3 eV)에서 HfO_2 의 유전율을 제대로 기술하고 있는지 검증하기 위하여 SE 측정 데이터로부터 유사유전함수(pseudodielectric function) $\langle \epsilon \rangle$ 를 직접 계산하는 inversion technique을 사용하였다. Inversion technique에서 각 박막의 두께는 Table 1의 one TL 모델에 의해 얻어진 값으로 고정하고 각각의 측정값(Ψ_j^{ex} , Δ_j^{ex})에서 $\langle \epsilon \rangle$ 의 실수값 $\langle \epsilon_1 \rangle$ 과 허수값 $\langle \epsilon_2 \rangle$ 를 직접 계산하였다. 그 결과는 Fig. 4에 나타내었다. Fitting의 결과의 복잡성을 피하기 위하여

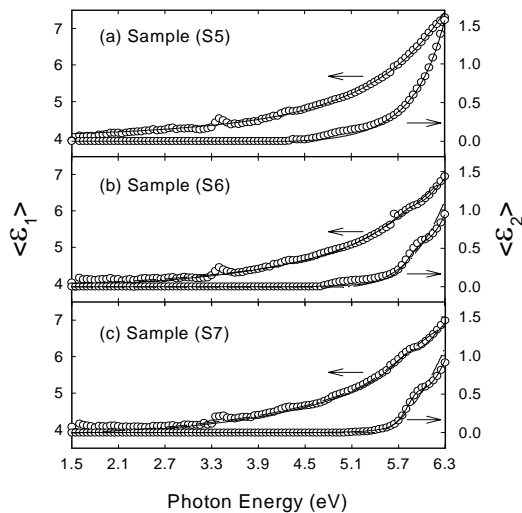


Fig 4. The real $\langle \epsilon_1 \rangle$ and imaginary $\langle \epsilon_2 \rangle$ part of the pseudodielectric functions of HfO_2 films, annealed at 500 °C (S5), 600 °C (S6), and 700 °C (S7), obtained by the inversion technique (symbols) and the best TL fitting (solid lines). The best fitting was achieved by one TL dispersion for S5 and two TL dispersion functions for samples S6 and S7.

단순화된 3상계 모델을 사용하였기 때문에 Fig. 4의 $\langle \epsilon_1 \rangle$ 과 $\langle \epsilon_2 \rangle$ 스펙트럼은 ~3.4 eV 위치에서 실리콘 기판에 관련된 것으로 추측되는 artificial structure를 보여주고 있다. 따라서 ~3.4 eV에 위치한 $\langle \epsilon_1 \rangle$ peak 구조에 대한 분석은 생략한다. Fig. 4에서 원기호로 표시된 실험값과 실선으로 표시된 fitting 결과를 비교해 볼 때에 S5 시료에 대해서는 1개의 TL 분산함수만을 사용해서도 충분히 잘 기술되어질 수 있다. 그러나 S6와 S7 시료의 경우에는 ~5.9 eV에서 $\langle \epsilon_1 \rangle$ 과 $\langle \epsilon_2 \rangle$ 스펙트럼이 분명한 언덕형태의 특이한 구조를 볼 수 있다. 그래서 S6와 S7의 HfO_2 박막의 유전율을 기술하기 위하여 2개의 TL 분산함수를 사용하는 two-TL 모델을 다음과 같이 도입하였다:

$$\begin{aligned} \epsilon_2(E) = & \epsilon_2(A_1, E_{01}, C_1, E_{g1}; E) \\ & + \epsilon_2(A_2, E_{02}, C_2, E_{g2}; E) \end{aligned} \quad (7)$$

식 (7)을 식 (6)의 Kramers-Kronig 분산관계식에 대입하여 계산을 하면 실수부 $\epsilon_1(E)$ 이 얻어진다. 그러므로 two TL 분산함수는 Table 1에서 볼 수 있듯이 총 9개의 매개변수로 이루어져 있다. 이들 매개변수에 대한 fitting 결과를 Table 1에 나타내었다. Fig. 3(a)에서 5.7 eV 보다 큰 에너지 영역의 peak 구조가 two TL 모델을 사용한 Fig. 3(b)에서는 없어졌다. 또한, Table 1에서 σ 의 값이 one TL 모델을 사용했을 때보다 two TL 모델을 사용했을 때에 작아짐을 알 수가 있다. Fig. 4(b)와 4(c)에서 two TL model이 inversion technique에 의해서 얻어진 결과와 아주 잘 일치함을 알 수가 있다.

S6과 S7의 시료에서 5.9 eV 위치에 shoulder가 형성된 것은 600 °C 이상의 고온에서 설담금 함으로써 박막의 결정구조가 다결정체로 변환 것으로 생각한다. 일반적으로 이러한 현상은 어떤 비결정체 물질이 결정화되면서 long range order의 특성 생기게 되면 interband의 상태밀도에 singularity들이 발생된다. 고온에서 설담금된 Ta_2O_5 박막에서도 이와 유사한 현상이 발견되었다.^[3] 그러므로 S6와 S7의 HfO_2 박막의 유전율 스펙트럼에서 shoulder가 형성된 것은 HfO_2 박막이 다결정화 된 것으로 판단된다. 반면에 S5의 경우에는 이러한 특이 구조가 없는 것으로 볼 때 HfO_2 박막이 비결정체 상태를 유지하고 있는 것

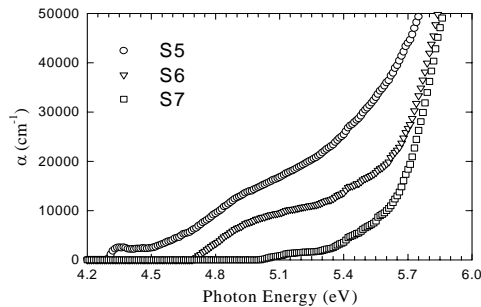


Fig 5. The absorption coefficient, $\alpha = 4\pi k/\lambda$, near the absorption edge where λ is the wavelength of a photon and k is the extinction coefficient which is calculated from $\langle \epsilon_1 \rangle$ and $\langle \epsilon_2 \rangle$ of samples S5, S6, and S7 in Fig. 4..

이다. 또한, 600 °C와 700 °C에서 설담금된 시료에서 HfO₂ 박막의 유전율 스펙트럼의 shoulder 크기와 위치가 서로 거의 동일한 점으로 판단할 때 이들 시료의 결정화 상태가 유사할 것으로 추측된다.

흡수계수 $\alpha(E)$ 는 유사 유전함수 $\epsilon_1(E) + i\epsilon_2(E)$ 로부터 다음과 같이 주어진다:

$$\alpha(E) = -\frac{4\pi}{\lambda} k(E), \quad (8)$$

$$k(E) = \left(\frac{[\epsilon_1(E)^2 + \epsilon_2(E)^2]^{1/2} - \epsilon_1(E)}{2} \right)^{1/2}, \quad (9)$$

Fig. 4에서 inversion technique에 의해 얻어진 $\langle \epsilon_1 \rangle$ 과 $\langle \epsilon_2 \rangle$ 의 값으로부터 식 (8)을 사용하여 흡수계수 스펙트럼을 계산하였고, 그 결과를 Fig. 5에 도표로 나타내었다. Fig. 5에서 설담금 온도가 증가함에 따라서 흡수 문턱 에너지 역시 증가함을 알 수가 있다. 비결정질 실리콘에서도 이러한 현상이 발견되었다.^[13] 또한, 문턱 에너지 부근의 흡수계수 스펙트럼에서 꼬리 부분의 형태는 유사하지만 설담금 온도가 증가함에 따라서 그 크기는 감소하는 것을 알 수 있다. 비결정체들의 광학적 특성은 주로 결점들(defects)이나 무질서(disorder) 등에 의하여 많은 영향을 받는다고 알려져 있다.^[13] 이와 같이 HfO₂ 박막에도 미지의 결점들이나 결정의 무질서 때문에 흡수계수 스펙

트럼에서 길게 늘어진 꼬리가 형성된 것으로 본다. 설담금 온도가 증가함에 따라서 이 꼬리가 축소되는 것을 볼 때, 설담금 온도가 높을 수록 HfO₂ 박막의 결점들과 무질서가 더 줄어든다고 결론을 내릴 수 있다. 이러한 현상은 X-ray photoemission spectroscopy를 사용한 최근의 연구 결과에서도 동일하게 밝혀졌다.^[14]

4. 결론

본 연구에서는 SE를 사용하여 고굴절률 유전체인 HfO₂ 박막의 광학적 특성을 조사하였다. HfO₂ 박막의 유전함수의 특성이 고온 설담금에 의한 결정구조의 변화와 매우 밀접한 관계를 갖는 것을 밝혔다. 또한, 600 °C 보다 높은 온도에서 설담금한 HfO₂ 박막은 다결정질 상태를 갖고 있음을 알았다. 반면에 500 °C 보다 낮은 온도에서 설담금된 경우에는 비결정질 상태임을 알 수 있었다. 설담금 온도의 증가에 따른 흡수계수 스펙트럼의 변화로부터 HfO₂ 박막의 품질에 대한 변화를 조사하였다. 결론적으로 SE는 차세대용 게이트 산화물로 급부상하고 있는 고굴절률 박막들에 대한 물성을 체계적으로 분석할 수 있는 유용한 도구임을 확인하였다.

후 기

본 연구는 과학기술부 나노메카트로닉스 사업단의 지원으로 수행되었음.

참고문헌

- (1) G. D. Wilk, R. M. Wallace, and J. M. Anthony, 2001, *High-k gate dielectrics: Current status and materials properties considerations*, J. Appl. Phys. 89, 5243.
- (2) Y. J. Cho, N. V. Nguyen, C. A. Richter, J. R. Ehrstein, B. H. Lee, and J. C. Lee, *Spectroscopic ellipsometry characterization of high-k dielectric HfO₂ thin films and the high-temperature annealing effects on their optical properties*, Appl. Phys. Lett. 80, 1249.

- (3) N. V. Nguyen, C. A. Richter, Y. J. Cho, G. B. Alers, and L. A. Stirling, *Effects of high-temperature annealing on the dielectric function of Ta₂O₅ films observed by spectroscopic ellipsometry*, Appl. Phys. Lett. 2000, 77, 3012.
- (4) *International Technology Roadmap for Semiconductor*, edited by SIA (2001).
- (5) 김상열, 2000, *타원법*, 아주대출판부.
- (6) R. M. A. Azzam and N. M. Bashara, 1987, *Ellipsometry and Polarized Light*, North-Holland, Amsterdam.
- (7) P. R. Bevington, 1969, *Data Reduction and Error Analysis for Physical Sciences*, McGraw-Hill. New York.
- (8) F. Wooten, 1972, *Optical Properties of Solids*, Academic, New York.
- (9) A. R. Forouhi and I. Bloomer, 1986, *Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics*, Phys. Rev. B 34, 7018.
- (10) G. E. Jellison, Jr. and F. A. Modine, 1996, *Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region*, Appl. Phys. Lett. 69, 371; 1996, Appl. Phys. Lett. 69, 2137.
- (11) B. H. Lee, L. Kang, W. J. Qi, R. Nieh, Y. Jeon, K. Onishi, and J. C. Lee, 1999, *Ultrathin hafnium oxide with low leakage and excellent reliability for alternative gate dielectric application*, Tech. Dig. Int. Electron Devices Meet., 133.
- (12) 1985, *Handbook of Optical Constants of Solids I&II*, edited by E. D. Palik, Academic, New York.
- (13) N. F. Mott and E. A. Davis, 1971, *Electronic Processes in Non-crystalline Materials*, Oxford University Press, London.
- (14) L. Kang, B. H. Lee, W. J. Qi, Y. Jeon, R. Nieh, S. Gopalan, K. Onishi, and J. C. Lee, 2000, *Electrical characteristics of highly reliable ultrathin hafnium oxide gate dielectric*, IEEE Electron Device Lett. 21, 181.