

ZrO₂ MIM 캐패시터의 구조, 표면 형상 및 전기적 특성

김대규 · 이종무[†]

인하대학교 공과대학 신소재공학부

The Structure, Surface Morphology and Electrical Properties of ZrO₂ Metal-insulator-metal Capacitors

Dae Kyu Kim and Chongmu Lee[†]

Department of Materials Science and Engineering, 253, Yonghyeon-dong, Nam-ku, 402-751 Incheon, Korea

(2005년 1월 13일 받음, 2005년 2월 15일 최종수정본 받음)

Abstract ZrO₂ gate dielectric thin films were deposited by radio frequency (rf)-magnetron sputtering and its structure, surface morphology and electrical properties were studied. As the oxygen flow rate increases, the surface becomes smoother. The experimental results indicate that a high temperature annealing is desirable since it improves the electrical properties of the ZrO₂ gate dielectric thin films by decreasing the number of interfacial traps at the ZrO₂/Si interface. The carrier transport mechanism is dominated by the thermionic emission.

Key words ZrO₂, Gate dielectrics, rf-magnetron sputtering, I-V characteristic curve, C-V characteristic curve.

1. 서 론

오랫동안 MOSFET(metal-oxide-semiconductor field effect transistors)의 게이트 절연막으로 사용해온 SiO₂은 절연막의 두께가 감소함에 따라 게이트 누설 전류가 기하급수적으로 증가하여 유용성에 큰 장애가 되고 있다.¹⁾ 첨단 CMOS 부품에서 동일한 게이트 용량을 지속적으로 유지하는 동안 게이트 터널링 전류를 감소시키기 위한 방법 중 하나는 높은 유전상수를 가지는 게이트 유전체를 사용하는 것이다. 높은 유전상수를 가지는 유전 물질은 1,000°C 이상의 고온에서 진행되는 트랜지스터 제조 공정에서도 견딜 수 있어야 한다. 사실, 게이트 유전체에 관한 한, 높은 유전상수를 가진 유전체의 사용은 SiO₂보다 더 두꺼운 막의 사용을 가능하게 한다. 그러므로 누설전류의 감소를 기대할 수 있고 그것을 사용함으로써 게이트 유전체의 신뢰성을 높일 수 있다. Al₂O₃, Y₂O₃, La₂O₃, ZrO₂, HfO₂ 등과 같은 금속-산화물 박막은 이러한 용도에 적합한 대상들이다 이들은 높은 온도에서도 실리콘과 열적 안정성이 우수하다.²⁾ 이중 지르코늄 산화물(ZrO₂)은 비교적 높은 유전상수, 넓은 에너지 밴드 갭, 실리콘과 접촉시에 높은 열적 안정성, 실리콘에 증착 되었을 때 상당히 높은 장벽높이를 가지고 있기 때문에 장래성이 있다.³⁾ 또한 ZrO₂은 높은 용융점,

굴절율, 경도값을 갖고 있으며 또한 낮은 열용량과 우수한 내식성을 갖고 있기 때문에 과학기술 분야에서 많은 주목을 받고 있다.⁴⁾ 광학코팅재,⁵⁾ 큰 크기의 집적회로에서의 유전체층,⁶⁾ 높은 큐리온도(Tc)에서의 산화물 초전도체의 버퍼층,⁷⁾ 평판 디스플레이 electroluminescent에서의 활성층 용도로 ZrO₂가 각광을 받고 있는 것은 이 때문이다.⁸⁾ 높은 유전상수 값의 게이트 유전체의 누설전류 감소를 위해서는 증착 후 열처리(post-deposition annealing)가 필수적이다.⁹⁾ 본 연구에서 500°C와 700°C에서 열처리 후 Al/ZrO₂/Si 구조의 MOS 캐패시터의 전기적 특성 및, 고정된 산화물 전하와 계면 상태의 밀도에 대해 연구하였다.

2. 실험 방법

ZrO₂ 타겟(99.99% purity, Kojundo Chemical Lab Co. Ltd., Japan)을 이용한 rf- magnetron sputtering법으로 p형 Si 웨이퍼(1-10 Ωcm)에 ZrO₂ 박막을 증착하였다. Si 기판 뒷면에는 역시 rf- sputtering 법으로 Al을 ~500 nm 증착하였다. 초기 진공도가 10⁻⁶ Torr가 되도록 sputtering chamber내를 배기하였다. MFC(Mass flow controller)를 이용하여 Ar의 유량을 30 sccm을 유지한 채 O₂의 유량을 1,2,3,4,5,10 sccm으로 변화시켰다. target과 기판간의 거리는 12 cm로 고정했다. 박막의 품질을 향상시키기 위해서 진공분위기에서 증착된 박막을 500°C와 700°C로 5

[†]E-Mail : cmlee@inha.ac.kr

분간 열처리하였다. Surface profileometer (Dektak-3)를 이용하여 증착된 막의 두께를 측정하였다. 증착된 막은 XRD(X-ray diffraction, Rigaku 2500PC)로 분석하였고, Keithley electrometer 를 이용하여 I-V 곡선을 얻었으며, HP4284A precision LCR meter를 이용하여 C-V 곡선을 얻었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1(a) 는 각 O₂ 유량과 열처리 조건에 따른 XRD 패턴을 나타낸 것이다. ZrO₂ 박막은 monoclinic, tetragonal, 입방정, 또는 비정질을 구조를 가졌다.¹⁰⁻¹³⁾ 이것은

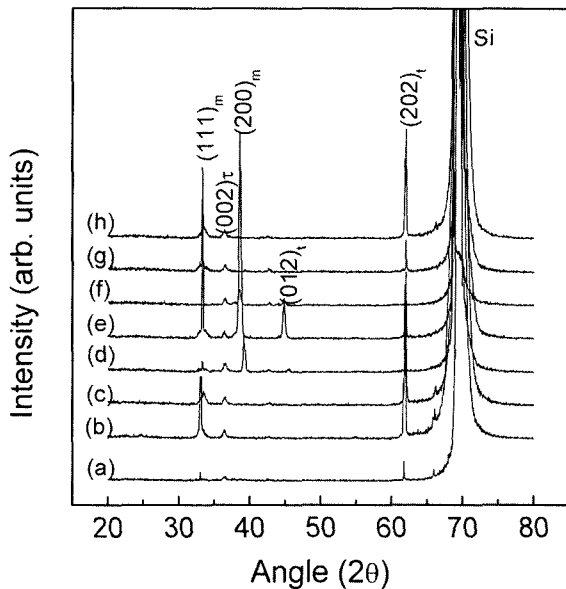


Fig. 1. XRD spectra of ZrO₂ films deposited with the oxygen flow rate of (a) 2 sccm, (b) 2 sccm and then annealed at 700°C, (c) 4 sccm, (d) 4 sccm, and then annealed at 500°C, (e) 4 sccm and then annealed at 700°C, (f) 6 sccm, (g) 6 sccm and then annealed at 500°C, and (h) 6 sccm and then annealed at 700°C.

성장법, 후열처리 온도, ZrO₂ 증착 공정조건에 따라 다르다. 본 실험에서 rf-magnetron sputtering법에 의해 증착된 ZrO₂ 박막에서 monoclinic (m)과 tetragonal (t) 다 결정이 관찰된 것은 주목할 만하다. JCPDS-International Diffraction Data에 따르면 ZrO₂의 tetragonal과 입방구조 피크의 2θ값이 너무 근접해 있어서 결정구조를 구별하는 것이 어렵다. Fig. 1의 ZrO₂ 피크를 tetragonal 이라고 판단하였는데, 이는 관찰된 2θ값이 입방정의 경우 0.4-0.7°인데 반해 tetragonal의 범위(0.1-0.2°)와 일치했기 때문이다.¹⁴⁾ 모든 증착된 박막에서는 tetragonal (202) 피크와 약한 (002) 피크가 동시에 관찰되었다. 그러나, tetragonal ZrO₂ (002)은 열처리 온도에 상관없이 일정하게 남아있었다. 열처리 온도가 증가했을 때 tetragonal (202)피크와 monoclinic (111)피크는 낮은 Ar/O₂ 비율에서 더 강하게 나타났다(Ar:O₂=30:4). Ar:O₂ 유량 비율이 30:4 이상 증가했을 때, monoclinic (111) 피크의 강도는 감소하였으며 tetragonal (202) 피크의 강도는 증가하였다. 증착된 막에서 tetragonal이 우세하게 나타나는 이유는 산소와 결합으로 인한 보다 작은 결정성 때문이다. tetragonal 상은 monoclinic 결정상 보다 작은 표면에너지를 갖기 때문에 임계 크기보다 더 작은 결정크기에서 안정적이다.¹⁵⁾

Fig. 1의 각각의 XRD spectrum으로부터 서로 다른 비율의 산소 유량비율과 서로 다른 열처리 온도로 증착된 ZrO₂ 박막의 격자가 계산되었다. 산소 유량 2-10 sccm 구간에서 열처리 온도를 증가 시킨 결과 결정 크기가 8-10 nm에서 12-16 nm범위로 증가 하였다. (202) 피크가 어떤 방향에서도 이동하는 것이 관찰되지 않았기 때문에 잔류응력 효과는 고려하지 않았다. 그러므로 큰 온도차이로 인한 응력 불균형은 존재하지 않는다.

Fig. 2는 스퍼터로 증착된 막 표면의 AFM morphology를 나타내었다. 산소 유량이 1-10 sccm로 변화함에 따라 표면의 RMS 거칠기는 1.99 nm에서 0.75 nm로 감소 하였다. 표면 거칠기의 감소는 산소가 부족한 상태에서

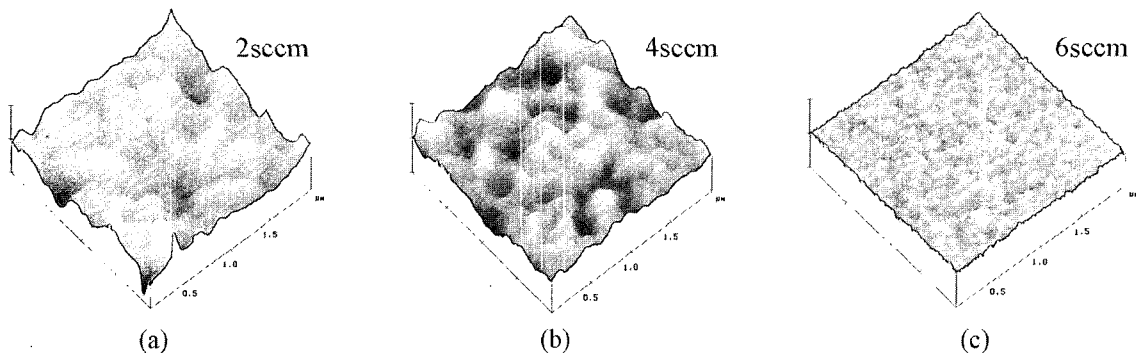


Fig. 2. Atomic force microscopy (AFM) images of as-deposited ZrO₂ films with the oxygen flow rate of (a) 2 sccm, (b) 4 sccm, and (c) 6 sccm.

산소가 풍부한 플라즈마 상태로 변화하기 때문이다. 이는 산소가 풍부한 분위기 하에서 표면 거칠기를 제어하여 매우 매끄러운 ZrO₂ 막을 얻는 데에 중요하다. 열처리 온도의 증가에 따라서 표면 거칠기가 증가하는 것은 주목할 만한 일이다. 열처리 온도가 증가할 때 막의 결정상이 변화하고 결정크기가 증가하기 때문에 표면 거칠기가 증가하는 것으로 판단된다.

Fig. 3는 500 and 700°C에서 다른 조건의 산소 유량 하에서 증착된 Al/ZrO₂/Si 구조의 I-V 특성곡선을 나타낸 것이다. Fig. 3는 SiO₂ 기반의 MOS 디바이스 보다 누설전류가 더 낮음을 나타내고 있다. 모든 as-deposited 된 막은 여러 온도로 열처리 된 막에 비해서 상당한 누설전류가 발생하는 것을 보인다. 이러한 열처리된 막의 누설전류의 개선은 Zr에 의해 Si-SiO₂ 계면에서처럼 계면 부동화가 일어났다고 판단된다. 지르코늄은 계면에서 dangling bond를 부동태화 시킨다. 이 실험에서 분위기가스를 사용하지 않았음을 주목할 만 하다. 그러므로 지르코늄은 계면에서 charged defect 형성을 방해하여 산화막 표면에서의 누설전류를 감소시킨다. As-deposited 된 막에서의 누설전류의 증가는 배면 Al을 증착한 후, SiO₂ 형성의 염려 때문에 열처리를 하지 않았기 때문으로 판단된다. 따라서, 알루미늄은 Si 기판과 high resistance contact을 하고 있으며 단지 high field conduction 을 이루고 있다. As-deposited 된 막에 정방향 및 역방향 전압을 인가해 주었을 때 정류현상은 보이지 않는다.

전기장과 온도의 영향에 따라 유전체막 내에서의 전하의 이동에 대한 다양한 전도 메커니즘이 제시된다.¹⁶⁾ 본

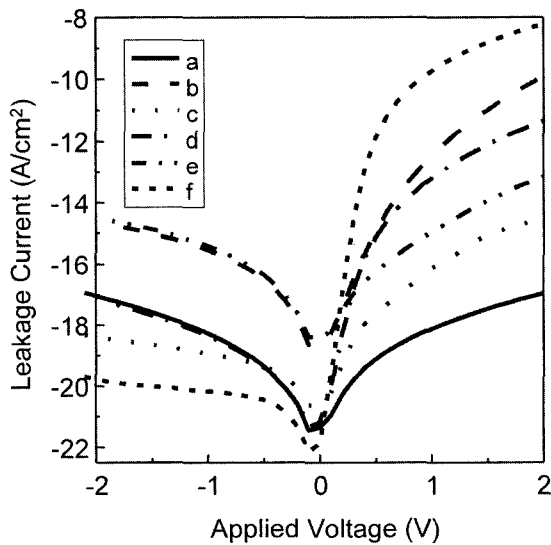


Fig. 3. I-V characteristic curves for ZrO₂ films deposited with the oxygen flow rate of, (a) 2 sccm, (b) 2 sccm and then annealed at 500°C, (c) 2 sccm and then annealed at 700°C, (d) 3 sccm, (e) 3 sccm and then annealed at 500°C, and (f) 3 sccm and then annealed at 700°C.

실험에서 ZrO₂ 게이트 유전막의 전류거동의 특성은 Fowler-Nordheim (FN) 터널링, Schottky (SK), Poole-Frenkel (PF) 방출, Space Charge Limited Conduction (SCLC) 메커니즘들을 적용했다. FN 터널링 메커니즘은 열전자에 의한 터널링 효과와 관련 있다. SK 메커니즘은 금속-절연체 계면 또는 절연체-반도체 계면에서의 열전자 방출과 관련이 있으며, PF 방출 메커니즘은 전도대 내로 트랩된 전자의 전계에 의한 열적 여기 때문이다. 전압에 의존하는 전류의 거동은 위에서 언급한 메커니즘에 기초를 둔다. FN 터널링 메커니즘은 $\ln(I/V^2)$ 와 V^{-1} 곡선의 기울기가 음의 값을 가지므로 gate injection과 substrate injection 모두에서 전류 거동 특성을 나타낼 수 없음을 발견했다. 반면에 SK 메커니즘은 Fig. 4에서 보듯이 gate injection과 substrate injection 모두에서 전류 거동 특성을 나타낼 수 있다. 그러므로 위 결과는 터널링 효과는 무시할 수 있으며 SK 및 PF 방출 메커니즘을 포함하는 열전자 메커니즘이 스퍼터링법에 의해 증착된 ZrO₂ 유전체 박막의 캐리어 이동을 좌우한다는 것을 제시한다.

Figs. 5(a) and 5(b)에서 여러 온도에서 열처리된 유전체의 고주파 특성(1 MHz)을 나타내었다. C-V 커브는 fast interface states의 반응에 의해 영향을 받는다는 것은 잘 알려져 있다. 산소 비율이 증가하고 이에 더하여 열처리 온도가 증가할수록 플랫폼 밴드 전압은 증가한다는 것이 관찰되었다. 더욱이, C-V 커브에서도 700°C에서 열처리 한 것이 500°C에서 열처리 한 것 보다 더 큰 값을 가지고 있다. 이 결과는 계면상태 밀도가 열처리 온도와 산소유량 비율의 증가와 같이 증가한다는 것을 나타낸다. 축적 영역이 14에서 18로 변화하는 것에서 유

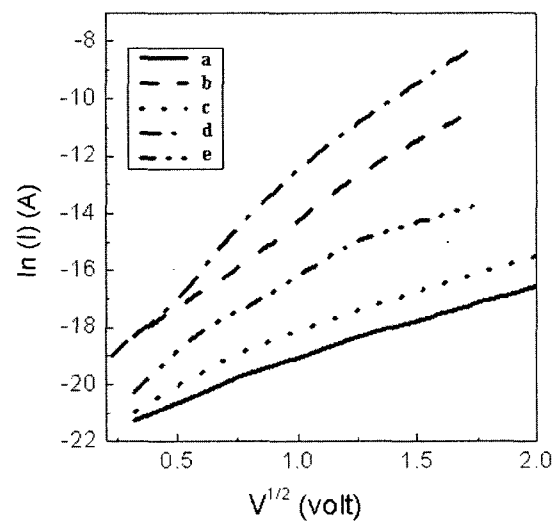


Fig. 4. Plots of $\ln(I)$ versus $V^{1/2}$ for ZrO₂ films deposited with the oxygen flow rate of (a) 2 sccm, (b) 2 sccm and then annealed at 500°C, (c) 3 sccm, (d) 3 sccm and then annealed at 500°C, and (e) 3 sccm and then annealed at 700°C.

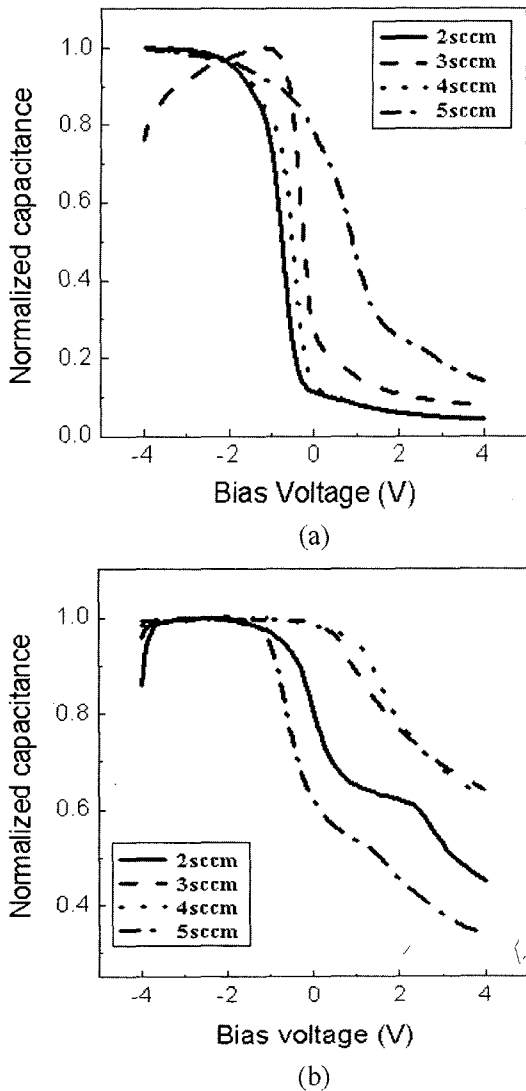


Fig. 5. (a) C-V characteristic curves for ZrO₂ films annealed at 500°C with an oxygen flow rate of 2 sccm, 3 sccm, 4 sccm, and 5 sccm. And (b) for the films annealed at 700°C with an oxygen flow rate of 2 sccm, 3 sccm, 4 sccm, and 5 sccm

전 상수는 구해진다. 일반적으로 낮은 EOT(effective oxide thickness)는 높은 유전 상수와 실리콘 기판과 높은 유전상수 값을 가진 게이트 유전체 사이의 얇은 계면과 관련 있다. 본 연구에서 열처리온도와 산소유량이 증가함에 따라 유전 상수가 증가하는 결과를 얻었다. 그러나 rf-magnetron sputtering 법에 의해 증착된 박막은 다른 증착법에 의해 증착된 박막보다 유전상수가 낮다.¹⁷⁾

4. 결 론

본 연구에서 음의 고정된 산화막 전하의 발생은 500°C에서 열처리된 게이트 유전체로서의 ZrO₂ 박막 내, 양의 고정된 산화막 전하의 분명한 감소 때문인 것을 제시하였

다. 열처리된 산화물 누설 전류의 감소와 C-V 특성의 향상을 통해 게이트 산화물의 품질을 명백히 향상시킨다. XRD 스펙트럼에서 tetragonal (202)피크와 monoclinic (111)피크는 낮은 Ar/O₂ 비율에서 더 강하게 나타났다. Ar:O₂ 유량 비율이 30:4 이상 증가했을 때, monoclinic (111) 피크의 강도는 감소하였으며 tetragonal (202) 피크의 강도는 증가하였다. AFM 분석결과에 의하면 산소 유량이 1-10 sccm로 변화함에 따라 표면의 RMS 거칠기는 1.99 nm에서 0.75 nm로 감소하였다. 스퍼터링법에 의해 증착된 ZrO₂유전체 박막의 캐리어 이동은 주로 Schottky 및 Poole-Frenkel 방출 메커니즘을 포함하는 열전자 메커니즘에 의하여 설명할 수 있다. 위의 사실 모두는 ZrO₂ 기반의 MIS 캐패시터가 디바이스 어플리케이션에서 매우 유용하게 쓰일 수 있음을 시사한다.

참 고 문 헌

1. G. D. Wilk and R. M. Wallace, J. M. Anthony, J. Appl. Phys., **89**, 5243 (2001).
2. S. Stemmer, Z. Chen and R. Keding, J. Appl. Phys., **92**, 82 (2002).
3. M. Houssa, J. L. Autran, A. Stesmans and M. M. Heyns, Appl. Phys. Lett., **81**, 709 (2002).
4. Y. Z. Hu, S. P. Tay and J. Vac. Sci. Technol., **B 19**, 1706 (2001).
5. A. Duparre, E. Welsch, H. G. Walter, N. Kaiser, H. Mueller, E. Hacker, H. Lauth, J. Meyer and P. Weissbrodt, Thin Solid Films, **250**, 1 (1994).
6. E. T. Kim and S. G. Yoon, Thin Solid Films, **227**, 7 (1993).
7. X. D. Xu, R. E. Muenchausen, N. S. Nogar, A. Pique, R. Edwards, B. Wilkens, T. S. Ravi, D. M. Wang and C. Y. Chen, Appl. Phys. Lett., **58**, 304 (1991).
8. M. Garcia-Hipolito, E. Martinez, O. Alvarez-Fregoso, C. Falcony and M. A. Aguilar-Frutis, J. Mater. Sci. Lett., **20**, 1799 (2001).
9. B. H. Lee, L. Kang, R. Nieh, W. J. Qi and J. Lee, Appl. Phys. Lett., **76**, 1926 (2000).
10. A. Lubig, Ch. Buchal and D. Gugg, Thin solid Films, **217**, 125 (1992).
11. S. B. Amora, B. Rogier, G. Baud, M. Jacquet and M. Nardin, Mater. Sci. Eng., **B 57**, 28 (1998).
12. J. S. Kim, H. A. Marzouk and P. J. Rencroft, Thin solid Films, **254**, 33 (1995).
13. R. Guinebreitere, B. Soulestia and A. Dager, Thin Solid Films, **319**, 197 (1998).
14. JCPDS-ICDD file 17-0923, 27-0997, 42-1164, 50-1089, 20-0684, 49-1642.
15. R. C. Garvie and M. F. Gross, J. Mater. Sci., **21**, 1253 (1986).
16. S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, 2nd Edition, Wiley, New York, (1981).
17. E. P. Gusev, E. Cartier, D. A. Gribelyuk, M. Copel, H. O. Schmidt and C. D. Eme, Microelectronic Engineering, **59**, 341 (2001).