[논 문] 한국재료학회지
Kor. J. Mater. Res.
Vol. 17, No. 5 (2007)

산소 플라즈마를 이용하여 원거리 플라즈마 원자층 증착법으로 형성된 하프늄 옥사이드 게이트 절연막의 특성 연구

조승찬 · 전형탁* · 김양도†
부산대학교 재료공학부
*한양대학교 신소재공학부

Characteristics of Hafnium Oxide Gate Dielectrics Deposited by Remote Plasma-enhanced Atomic Layer Deposition using Oxygen Plasma

Seungchan Cho, Hyeongtag Jeon* and Yangdo Kim†
School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735
*Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791

(2007년 3월 13일받음, 2007년 5월 3일 최종수정본받음)

Abstract Hafnium oxide (HfO_2) films were deposited on Si(100) substrates by remote plasma-enhanced atomic layer deposition (PEALD) method at 250°C using TEMAH [tetrakis(ethylmethylamino)hafnium] and O_2 plasma. HfO_2 films showed a relatively low carbon contamination of about 3 at %. As-deposited and annealed HfO_2 films showed amorphous and randomly oriented polycrystalline structure, respectively. The interfacial layer of HfO_2 films deposited using remote PEALD was Hf silicate and its thickness increased with increasing annealing temperature. The hysteresis of HfO_2 films became lower and the flat band voltages shifted towards the positive direction after annealing. Post-annealing process significantly changed the physical, chemical, and electrical properties of HfO_2 films. HfO_2 films deposited by remote PEALD using TEMAH and O_2 plasma showed generally improved film qualities compare to those of the films deposited by conventional ALD.

Key words Remote PEALD, HfO_2, Gate Dielectric, TEMAH.

1. 서 론

차세대 나노급 트랜지스터를 개발하기 위해서는 기존에 사용되어 오고 있는 SiO_2 기반의 게이트 유전막 대신에 고유전율을 갖는 새로운 게이트 유전 물질 및 증착공정이 필요하게 된다.[1] 최근에는 주로 ZrO_2, HfO_2등 20~30 정도의 유전율을 가지면서 Si과 접촉시 비교적 안정적인 박막들이 연구되고 있는데, 특히 HfO_2는 실리콘 기판과의 접촉에서 열적으로 안정하고 실리콘과의 격자상수 차이가 적으며 HF 용액으로 에칭이 가능할 뿐만 아니라 polysilicon과의 접촉성 또한 우수하다고 알려져 있어 다른 고유전 물질에 비하여 보다 많은 연구가 진행되고 있다.[2,3]

원자층 증착법 (Atomic Layer Deposition)을 이용한 HfO_2 박막 증착의 경우 $HfCl_4$,[4] Hf t-butoxide,[5] TDEAH,[6] TEMAH[7] 등의 전구체를 사용하고 있으며, 그 중 TEMAH는 하프늄 아미드 계열의 액체 화합물 중 휘발성이 가장 높은 화합물로서 현재 반도체 생산라인에 적용되고 있으며, 막내 불순물도 상당히 낮아 ALD 및 CVD 공정의 액체 하프늄 전구체로서 높은 활용성을 인정받고 있다.

기존의 thermal ALD 방법은 halide 소스를 이용하여 증착을 하였으나, halide 소스의 경우 소스의 선택의 폭이 좁으며 반응 부산물에 의해 장비를 부식시키며 Cl의 박막내 영향을 무시할 수 없어 현재는 다루기 쉽고 액체상태인 유기금속 소스를 많이 이용하는 편이다.[8,9] 그런데 유기금속 소스를 이용한 Metal-organic ALD (MOALD)의 경우는 박막내 탄소와 산소의 오염이 많아 비저항을 높이는 문제점을 가지며 낮은 밀도를 갖는 박막을 형성한다.[10] 이에 대한 해결책으로 플라즈마를 ALD 공정에 적용한 plasma-enhanced ALD (PEALD)는 박막내 탄소와 같은 불순물의 함량을 줄이고 높은 density를 갖는 박막을 성장시킬 수 있으며 소스 선택의 폭도 넓히고 throughput을 향상시킬 수 있다.[11,12] 또한 in-situ로 표면 처리도 가능하여 증착 전 기판의 플라즈마 세정공정 및 증착 후 플라즈마 처리도 수행 가능하다. 하지만 direct 플라즈마의 경우 플라즈마 형성 시 발생하는 이온의 가속에 의해 박막에 손상을 입히게 되고 uniformity 문제도 발생하여 원거리 플라즈마를 이용한 ALD방법이 개발 되었다.[13]

†Corresponding author
E-Mail : yangdo@pusan.ac.kr (Y. - D. Kim)

본 연구에서는 down stream 방식의 원거리 플라즈마 원자층 증착법 (remote PEALD)으로 TEMAH와 O_2 플라즈마를 이용하여 HfO_2 박막을 증착 하였고, 박막에 대한 화학적, 물리적, 전기적 특성을 평가하였다.

2. 실험 방법

기판은 비저항이 6~12 Ωcm인 boron이 도핑된 p-type Si(100) 기판을 사용하였다. 실리콘 기판 위의 유기오염물을 제거하기 위해 Piranha solution (H_2SO_4 : H_2O_2 = 4 : 1)으로 10분, 자연산화막(native oxide)을 제거하기 위해 HF solution (HF : DI water = 1 : 100)으로 1분간 각각 세정하였고, 이렇게 세정된 기판을 N_2 가스로 충분히 불어낸 후 반응로에 장입하였다.

Hf 소스로는 TEMAH [Tetrakis(ethylmethylamino)hafnium]와 반응가스로는 O_2가스를 사용하여 플라즈마를 형성 하였으며, 캐리어 가스와 퍼지 가스로는 순도 99.999%의 Ar을 이용하였다. Si 기판온도는 250°C로 유지하였으며 공정압은 throttle valve 및 Baratron gauge를 통해 1.0 Torr로 일정하게 유지하며 HfO_2 박막을 증착하였다. TEMAH 소스의 주입시간은 2초, Ar 퍼지시간은 20초, O_2 플라즈마의 노출시간은 5초, Ar 퍼지시간은 20초로 하여 ALD 1 cycle을 이루었다. 증착한 시편은 RTA (Rapid Thermal Annealing)를 이용하여 N_2 분위기에서 각각 600, 800, 1000°C의 온도에서 10초간 열처리를 하였다. 증착된 시편은 불순물과 화학조성을 조사하기 위해 Auger Electron Spectroscopy (AES), 결합 상태를 조사하기 위해 X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), 박막의 결정화와 계면층 형성을 관찰하기 위해 High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM)를 이용하여 HfO_2 박막의 화학적, 물리적 특성을 분석하였다.

또한 HfO_2 박막의 전기적 특성 분석을 위해 electrode로는 순도 99.99%의 Pt를 E-beam evaporator를 사용하여 증착 하였다. Pt 증착시 시편에 가해진 손상과 Si 웨이퍼와 HfO_2 박막의 계면에서의 broken bond 또는 dangling bond 같은 defect sites를 제거하기 위해 Post Metallization Annealing (PMA) 처리를 하였다. PMA는 forming gas (97% N_2 + 3% H_2) 분위기를 형성하고 상압에서 30분간 450°C를 유지하였다. 그 후 HfO_2 MOS capacitor에 대해 Keithley 590 analyzer를 이용해 capacitance-voltage (C-V) 특성을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 TEMAH 소스와 O_2 플라즈마의 표면반응 메카니즘을 도식적으로 나타내었다. 첫 단계로 Hafnium alkylamide(HfAA) 분자들이 Si표면에서 Si와 화학적으로 흡착이 되어있는 OH기와 반응해 두 개의 alkylamine 분자를 부산물로 내어놓게 된다. 이상적인 ALD 조건하에서는 모든 OH기가 표면으로부터 소비되며 각 반응은 saturated 된다. 그 다음은 퍼지 단계에서 과잉의 HfAA 분자와 반응 부산물이 제거된다. 두 번째 반응에서 O_2 플라즈마가 Si표면에 흡착되어있는 HfAA 분자와 반응해 나머지 두 개의 alkylamine 리간드를 제거하며, 다음 반응을 위해 oxidized 된 표면을 만들게 된다. 다음 반응부터는 HfAA 분자와 O리간드 및 O_2 플라즈마의 반응에 의해 HfO_2가 증착된다.

Remote PEALD를 이용하여 TEMAH 와 O_2 플라즈마로 증착한 as-deposited HfO_2박막 시편의 화학조성 및 탄소 불순물 함량을 관찰하기 위하여 AES로 분석하였으며 그 결과를 Fig. 2에서 나타내었다. Fig. 2에서 보는 것과 같이 박막내 탄소 함량이 3 at.% 이하의 박막을 얻을 수 있었다. 이는 ALD 반응이 흡착과 탈착을 이용한 표면반응으로 Ar 퍼지에 의한 소스와 반응가스의

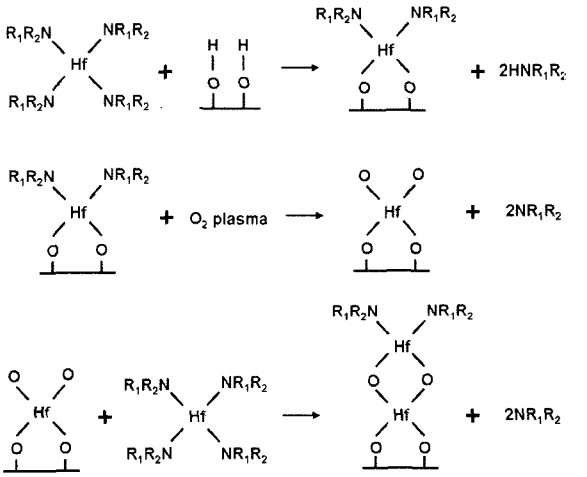

Fig. 1. Schematic of possible chemical reaction of HfO_2 deposited using TEMAH and O_2 plasma.

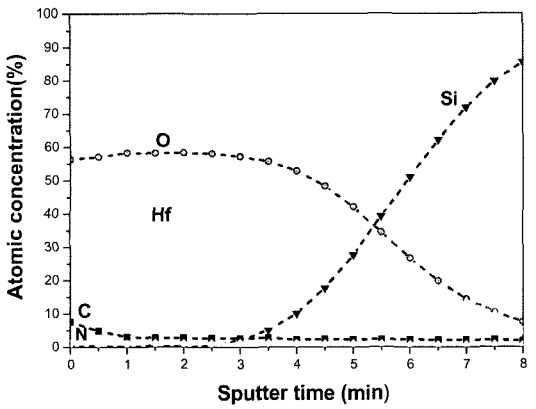

Fig. 2. AES depth profile of HfO_2 film deposited at 250°C using the remote PEALD process.

분리가 잘 이루어졌기 때문이며, 원거리 플라즈마의 사용에 의해 O_2 소스가 라디칼의 형태로 주입되면서 Hf 소스와 반응가스의 완전한 반응이 일어나며 반응이 활성화된 결과이다. 또한 TEMAH 소스의 경우, 열분해에 의해 분리된 alkylamine 분자의 β-hydride elimination과 열분해에 의해 TDEAH, TDMAH 등에 비해 탄소 함량이 낮은 HfO_2 박막 증착이 가능하기 때문인 것으로 생각된다.

HfO_2 박막의 열처리 온도에 따른 결합상태를 분석한 XPS 결과는 Fig. 3에서 보여준다. XPS 측정시 야기되는 charging에 의한 전체적인 peak의 이동은 p-type Si 2p peak의 결합에너지가 ~99 eV에서 나타나는 것을 기준으로 보정하였다. 증착된 HfO_2 박막의 형성과 열처리에 따른 결합 상태의 변화를 관찰하기 위해 Fig. 3(a)의 Hf $4f_{7/2}$ peak을 분석하였다. As-deposited HfO_2 시편의 경우 Hf $4f_{7/2}$ peak이 16.7 eV의 결합에너지를 보여주고 있어 HfO_2 박막이 잘 형성되어 있다는 것을 알 수 있으며 열처리 온도가 증가함에 따라 Hf $4f_{7/2}$ peak이 high binding energy로 이동하였고 1000°C 열처리한 시편의 경우 17.1 eV의 결합에너지는 보여주었다. 이 결과는 열처리 온도가 증가할수록 HfO_2 박막의 일부가 Hf silicate로의 형성반응이 진행함을 나타내어준다.

Fig. 3(b)는 열처리에 따른 interfacial layer의 결합 구조의 변화를 살펴보기 위해 측정한 XPS Si 2p peak을 보여준다. Si 2p peak들을 보면 Si 기판에서 나오는 ~99 eV 결합에너지를 가진 peak이외에 interfacial Hf silicate layer 형성을 보여주는 peak이 102~103 eV에서 나타난다. As-deposited HfO_2 박막에서도 102~103 eV에 peak이 있는 것으로 보아 박막이 증착되는 중에도 계면에 Hf silicate가 형성되어 존재할 수 있음을 알 수 있다. 또한 열처리 온도가 증가함에 따라 102~103 eV 에서의 peak intensity가 증가되고 high binding energy로 이동하는 것으로 보아 interfacial layer내에 존재하는 Hf silicate가 더 형성되고 산소와의 결합이 증가됨을 알 수 있다.

Fig. 4는 열처리 전후의 HfO_2 박막의 cross-sectional TEM 결과로서 미세구조 및 계면 형상과 두께에 대해 분석하였다. As-deposited HfO_2의 경우 박막 및 interfacial

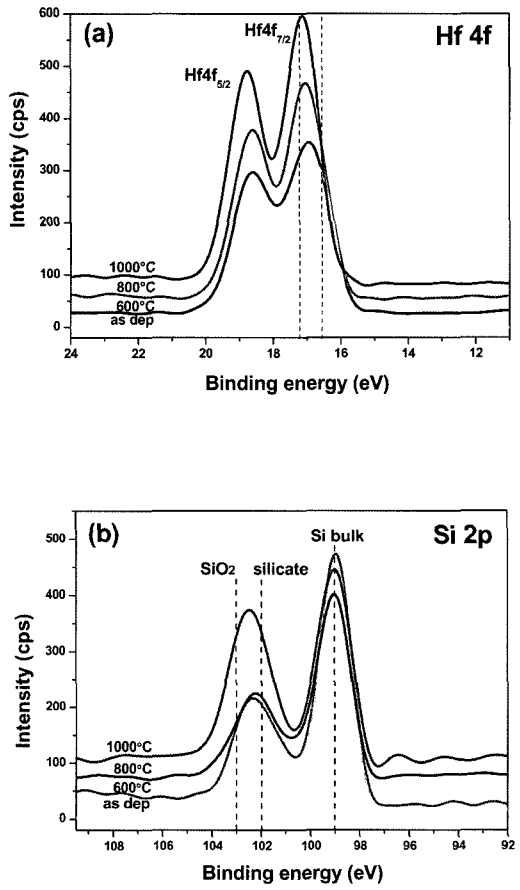

Fig. 3. XPS spectra of (a) Hf 4f and (b) Si 2p peaks of HfO_2 films heat treated at various temperatures for 10 seconds in N_2 ambient.

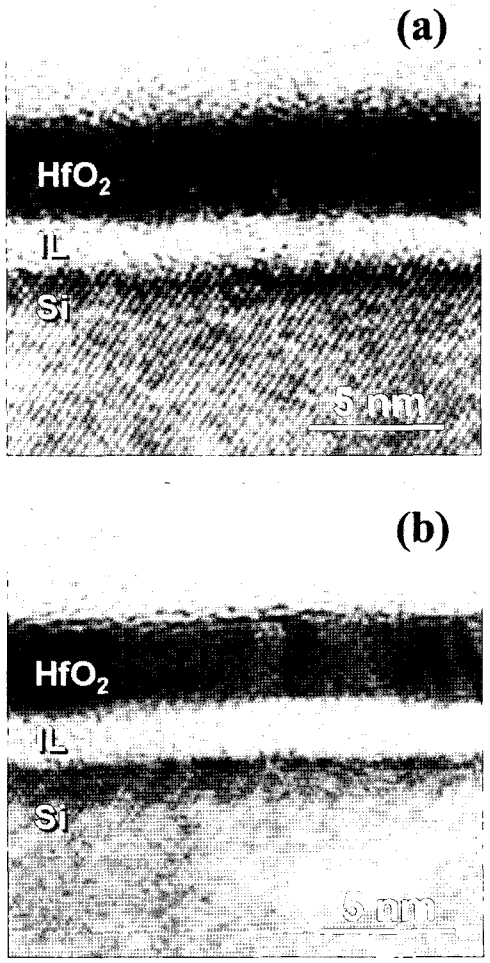

Fig. 4. Cross-sectional TEM images of HfO_2 films of (a) as-deposited and (b) annealed at 800°C.

layer가 비정질로 형성된 것을 볼 수 있었으며, 800°C 열처리 후 HfO_2 박막은 결정화된 것을 확인할 수 있었다. As-deposited HfO_2 박막의 경우 전체 두께가 5 nm 정도이며 interfacial layer의 두께는 ~2.0 nm 였다. 800°C 열처리한 후에는 전체 두께는 비슷하였지만 interfacial layer의 두께가 ~2.2 nm 정도로 증가하였는데 이는 HfO_2 박막이 열처리함에 따라 결정화가 진행되어 박막 내에 있던 과잉산소나 furnace안에 잔류하는 소량의 산소가 열처리 도중 계면으로 확산되어 Si과 반응하였기 때문인 것으로 생각된다. 또한 Si 기판에서 Si원자가 interfacial layer로 확산되어 야기되었을 가능성도 있다.

HfO_2 게이트 산화막의 전기적 특성을 분석하기 위해 Pt/HfO_2/Si 구조의 MOS capacitor를 제작하여 100 kHz의 high frequency 영역에서 C-V 특성을 평가하였다. Fig. 5는 ~5 nm 두께의 HfO_2 박막을 가진 MOS capacitor의 RTA 전후와 PMA 전후의 C-V curves를 보여준다.

As-deposited HfO_2 박막과 annealed HfO_2 박막에서 모두 PMA전후에는 accumulation capacitance 값의 변화가 거의 없었다. 그러나 as-deposited HfO_2 박막의 경우 177 mV의 hysteresis를 보여주고 있고 PMA후에는 57 mV로 감소되었다. 그리고 800°C에서 열처리한 HfO_2 박막에서는 PMA후에 hysteresis가 118 mV에서 15 mV이하로 감소하였다. 이 결과는 PMA 시 forming gas내의 수소 원자가 Si 기판과 박막 사이의 계면에 남아있는 *dangling* bond와 결합해 계면에 존재하는 defect sites의 수를 감소시켜 interface state density를 감소시켰기 때문이다. 또한 800°C 열처리 후에 flat band voltage가 positive 방향으로 이동하였고 이것은 HfO_2 박막내의 positive fixed oxide charge가 열처리에 의해 감소되어 진다는 것을 나타낸다. 따라서 RTA에 의해서도 박막내의 defect가 감소한다는 것을 알 수 있다. HfO_2 박막의 equivalent oxide thickness (EOT)는 quantum mechanical correction을 고려하여 계산되어졌다. PMA를 한 HfO_2박막과 PMA처리를 하지 않은 박막의 경우 모두 800°C 열처리 후에 1.6 nm에서 1.8 nm로 증가하였다. 이는 상대적으로 유전상수가 낮은 interfacial layer 또는 Hf silicate가 열처리 동안 성장하여 total capacitance 값을 감소시켰기 때문이다.

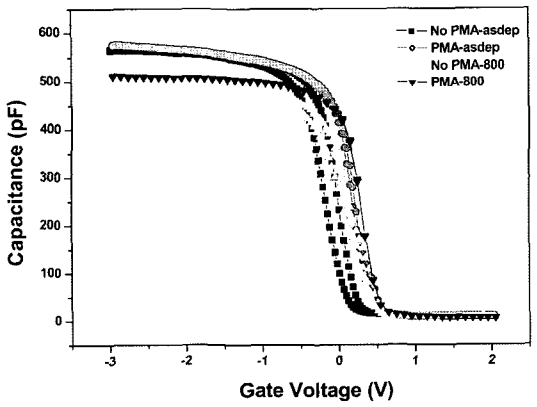

Fig. 5. C-V curves of HfO_2 films before and after annealing at 800°C for 10 seconds, and before and after PMA at 450°C for 30 minutes, respectively.

4. 결 론

TEMAH 소스와 O_2 플라즈마를 이용하여 remote PEALD 법으로 증착한 HfO_2 게이트 산화막의 화학적, 물리적, 전기적 특성을 평가하였고, 열처리에 따른 특성변화 관찰하였다. AES 분석 결과 탄소 함량이 매우 낮은 HfO_2 박막이 증착된 것을 확인하였다. XPS 분석결과 증착된 박막이 HfO_2 임을 확인할 수 있었으며, 열처리 온도가 증가함에 따라 Hf $4f_{7/2}$ 과 Si 2p peak이 높은 binding energy로 이동함으로써 계면 영역에서 interfacial Hf silicate가 성장하는 것을 확인하였다. TEM 분석결과 증착된 HfO_2 박막 및 interfacial layer는 비정질구조였으며, 800°C 열처리 후 전체두께의 변화는 거의 없었으나 HfO_2 layer가 결정화 되고 interfacial layer의 두께가 증가한 것을 확인할 수 있었다. 그리고 PMA는 같은 두께의 HfO_2 박막의 accumulation capacitance에는 거의 영향을 주지 않으며 hysteresis를 감소시켜 defect sites의 수를 감소시켰다. 또한 800°C 열처리 후 HfO_2 박막의 interface state density가 감소하여 hysteresis는 감소하였고, positive fixed oxide charge의 양이 줄어들어 flat band voltage가 positive 방향으로 이동하였다. 그리고 열처리 후 accumulation capacitance 값은 상대적으로 낮은 유전율을 갖는 interfacial layer의 성장에 의해 감소하였다. 이러한 결과들로부터 remote PEALD법으로 TEMAH 소소와 O_2 플라즈마를 이용하여 증착한 HfO_2가 게이트 산화막으로서 우수한 특성을 나타냄을 확인하였으며, 박막 증착 후 행하여지는 열처리 온도에 따라 화학적, 물리적 특성의 변화가 일어나고 이는 또한 전기적 특성의 변화를 야기하는 것을 확인할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (KRF-2004-003-D00147).

참 고 문 헌

1. M. Houssa, R. Degraeve, P. W. Mertens, M. M. Heyns, J. S. Jeon, A. Halliyal and B. Ogle, J. Appl. Phys., **86**, 6462 (1999).

2. G. D. Wilk, R. M. Wallace and J. M. Anthony, J. Appl. Phys., **89**, 5243 (2001).
3. P. S. Lysaght, P. J. Chen, R. Bergmann, T. Messina, R. W. Murto and H. R. Huff, J. Non-Cryst. Solids, **303**, 54 (2002).
4. J.-F. Damlencourt, O. Renault, F. Martin, M.-N. Semeria and T Billon, Appl. Phys. Lett., **86**, 141913 (2005).
5. Z. Zhang, B. Xia, W. L. Gladfelter and S. A. Cambell, J. Vac. Sci. Technol., A, **24**, 418 (2006).
6. A. Deshpande, R. Inman, G. Jursich C. Takoudis, J. Vac. Sci. Technol., A, **22**, 2035 (2004).
7. K. Kukli, M. Ritala, J. Lu, A. Harsta and M. Leskela, J. Electrochem. Soc., **151**, F189 (2004).
8. J. Lee, J. Koo, H. Sim, H. Jeon and Y. Won, J. Korean. Phys. Soc., **44**, 915 (2004).
9. P. Martensson, M. Juppo, M. Ritala, M. Leskela and J.-O. Carlsson, J. Vac. Sci. Technol., B, **17(5)**, 2122 (1999).
10. J. Park, H. Park and S. Kang, J. Electrochem. Soc., **149**, C28 (2002).
11. S. Choi, J. Koo, H. Jeon and Y. Kim, J. Korean. Phys. Soc., **44**, 35 (2004).
12. H. Kim, C. Cabral, J. R, C. Lavoie and S. M. Rossnagel, J. Vac. Sci. Technol., B, **20(4)**, 1321 (2002).
13. J. Y. Kim, Y. Kim and H. Jeon, Jpn. J. Appl. Phys., **42**, L414 (2003).