

투명전자소자를 위한 HfO₂ 계 투명 MIM 커패시터 특성연구

조영제 · 이지면 · 곽준섭*

국립순천대학교 미래전략신소재공학과, 순천 540-742

(2008년 10월 15일 받음, 2008년 11월 14일 수정, 2009년 1월 13일 확정)

투명 전자소자의 고유전 HfO₂ 절연막을 개발하기 위하여, ITO/HfO₂/ITO 금속-절연체-금속 (Metal-Insulator-Metal, MIM) 커패시터 구조를 형성한 후 HfO₂ 박막의 두께에 따른 전기적, 광학적, 구조적 특성의 변화를 연구하였다. HfO₂ 박막의 두께가 50 nm에서 300 nm로 증가함에 따라 유전상수는 20에서 10이하로 감소하였으나, HfO₂ 두께가 증가함에 따라 누설전류는 감소하여 200 nm 이상의 두께에서는 2.7×10^{-12} A/cm² 이하의 낮은 누설전류 특성을 나타내었다. ITO/HfO₂/ITO MIM 커패시터의 HfO₂ 박막의 두께가 50 nm에서 300 nm로 증가함에 따라 투과율은 감소하였으나 300 nm 두께에서도 가시광선 영역에서 80 %이상의 투과율을 나타내어 우수한 투과도 특성을 나타내었다.

주제어 : 금속-절연체-금속 커패시터, 하프늄옥사이드, 투명전도산화물, 투명 커패시터

I. 서 론

최근 ZnO, InGaZnO 등의 투명전도산화물을 이용한 투명 박막트랜지스터에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 이를 이용한 광검출소자, 바이오센서 및 평판디스플레이의 개발이 진행되고 있다 [1-3]. 투명전도산화물을 이용한 투명 박막트랜지스터(Transparent thin film transistor)의 개발을 위해서는 10⁶ 이상의 on/off ratio를 얻어야 하며, 이를 위하여 채널 층의 Field-effect mobility를 10 cm²/Vs 이상으로 높여야 하고 게이트의 누설전류를 pA 대로 낮추어야 한다. 따라서 고 유전상수를 갖는 산화물 절연체 물질을 탐색하고 성장 기술을 연구하는 것은 투명 박막트랜지스터의 누설전류 특성을 향상시키고 나아가 on/off ratio를 10⁶ 이상으로 증가시키는데 필수적인 핵심요소이다. 박막 트랜지스터나 MIM 커패시터 제작 시 우수한 전기적 특성을 확보하기 위해서는 높은 유전상수, 큰 항복전압, 낮은 누설전류 특성을 나타내는 산화막을 사용하여야 한다. 박막 트랜지스터나 MIM 커패시터는 산화막에 인가된 전계가 증가할 경우 산화막 내로 전류가 흐르는 경로가 발생하게 되면 박막 트랜지스터의 전계 효과는 기대할 수 없고 또한 MIM 커패시터도 역할을 할 수 없게 된다.

박막트랜지스터의 게이트 절연체로서 사용되어지는 SiO₂는 Si 기판 위에 쉽고 안정적으로 형성할 수 있었지만 투명 박막 트랜지스터에 접합하지 않고 소자에서 차지하는 면적이 감소되면서 단위 면적당 커패시턴스가 작아져 소자로서의 역할을 할 수 없게 된다. 열산화막으로 형성된 SiO₂의 두께를 줄여 정전용량을 증가시킬 경우 채널 전계 증가로 인한 hot carrier 효과의 증가, 산화막에서 인가되는 수직전계의 증가로 인한 interface state density(Dit) 및 누설전류의 증가 등의 문제점들이 나타나는데 특히 direct tunneling current와 Pinhole density의 기하급수적인 증가로 두께를 낮추기가 어렵게 되었다 [4-8].

이로 인해 SiO₂ 보다 높은 유전율과 누설전류가 적은 물질을 도입해야 한다. 고유전물질의 사용으로 물리적인 두께를 감소하여도 누설전류를 낮출 수 있고 높은 커패시턴스로 높은 drive current를 얻을 수 있다. 그 중 두께에 따른 문제점을 극복하기 위해서는 게이트 고유전체 물질은 20이상의 높은 유전상수를 가져야 하며 F-P (Frenkel-Poole) 터널링과 열이온 방식을 억제하기 위해 밴드갭 에너지는 4~5 eV정도, 그리고 장벽높이는 1 eV 이상 가져야 한다. 현재 고 유전상수 물질로 연구 중인 Al₂O₃(k=~11.6) [9], Ta₂O₅(~25) [10], TiO₂(~40) [11], Y₂O₃(~14) [12],

* [전자우편] jskwak@sunchon.ac.kr

ZrO₂(~22) [13] 그리고 HfO₂(~28) [14- 16] 등이 있다. 그 중 HfO₂가 물리적, 화학적 그리고 열적으로 안정성이 높으며 높은 유전 상수와 상대적으로 높은 굴절률 계수 및 넓은 bandgap을 가지며 다양한 방법으로 증착이 가능하다는 면에서 주목을 받고 있다.

본 논문에서는 RF magnetron sputter 증착방법으로 HfO₂를 두께별로 증착하여 메탈-유전체-메탈 커패시터 구조로 제조하여 투명박막트랜지스터에 응용될 HfO₂의 박막의 성질과 전기적 특성을 X-ray diffraction(XRD), capacitance-voltage(C-V), current-voltage(I-V), ultraviolet-visible spectrometer(UV-VIS) 그리고 atomic force microscopy (AFM)으로 분석하고 그 결과에 대해 논의하였다.

II. 실험 방법

모든 박막은 RF-magnetron sputtering 법을 사용하여 2인치 타겟 (HfO₂ 99.95%, In₂O₃:SnO₂ = 90:10 wt.% 99.99%)으로 성장하였다. 박막 증착 전 모든 기판은 표준 공정을 이용하여 세정하였다. 기저 진공상태는 5.0×10^{-6} Torr이었고, 가스 유량은 mass flow controller (MFC)를 이용하여 조절하였으며, 증착 공정 압력은 5×10^{-3} Torr로 고정하였다. 균일한 박막을 얻기 위해 증착시 기판을 30 rpm으로 회전 시켰다. 모든 박막의 기판온도는 상온으로 증착하였다. 투명 ITO/HfO₂/ITO 커패시터 구조를 만들기 위해 Corning glass 기판 위에 bottom electrode으로 ITO를 반응가스 Ar을 20 sccm (standard cubic centimeter per minute)으로 조절 후 RF power 160 W로 150 nm 전극용 챔버에서 증착시켰다. 그 후 rapid thermal annealing (RTA)로 400 °C로 1분간 N₂ 분위기에서 열처리 하였다. 증착된 ITO박막의 비저항 값은 $4.2 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}^2$ 로 나왔다.

Bottom electrode인 ITO박막 위에 전기적 특성을 측정하기 위해 하부 게이트 전극의 일부분을 마스크한 후 반응가스 Ar: 15 sccm, O₂: 5 sccm 으로 조절하여 RF power 100 W로 두께에 변화를 50, 150, 200, 250, 300 nm으로 산화물용 챔버에서 HfO₂의 박막을 증착하였다. Top electrode은 photoresist를 이용하여 lift off 공정으로 ITO을 전극용 챔버에서 150 nm 증착하였다. Top electrode dot의 크기는 반지름 25 μm 이며, top electrode 증착 후

HfO₂ 박막의 결정구조의 변화를 주지 않기 위해 열처리를 하지 않았다.

HfO₂ 박막의 결정구조는 PANalytical사의 X'pert pro MPD 모델을 이용하여 Ni-filtered Cu K- α ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$)를 소스로 X-ray diffraction (XRD)하여 측정하였다. HfO₂ 박막의 표면 거칠기는 atomic force microscopy (AFM)를 이용하여 측정하였고, 투과율 측정은 ultraviolet-visible spectrometer (UV-VIS) 분광기로 측정하였다. 전기적 측정은 HP4145b parameter analyzer로 누설전류를 측정하였고, capacitance 측정은 HP4284A precision LCR meter로 1MHz에서 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 1(a)은 ITO/HfO₂/ITO 커패시터에서 HfO₂ 박막의 두께에 따른 Capacitance-Voltage 특성 변화를 나타낸다. Capacitance-Voltage는 1 MHz 주파수에서 -5에서 +5 V로 측정하였다. Fig. 1(a)에서와 같이 HfO₂ 박막의 두께가 두꺼워 질수록 커패시턴스 값은 낮아졌고 커패시턴스 밀도는 HfO₂ 두께가 50 nm에서 300nm로 증가함에 따라 0.37 pF/cm^2 에서 0.03 pF/cm^2 로 감소하였다.

본 실험에서 Sputter로 증착된 HfO₂ 두께에 따른 HfO₂ 박막의 유전상수(k)의 변화는 fig. 1(b)에 나타내었다. HfO₂ 두께가 50 nm에서 300nm로 증가함에 따라 유전 상수는 20.9에서 9.7로 감소하였다. 이러한 결과는 이전에

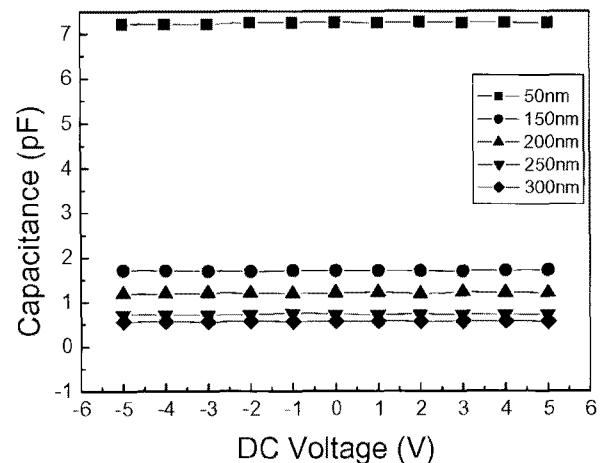


Figure 1. (a) C-V characteristics of transparent MIM capacitor for various HfO₂ film thickness.

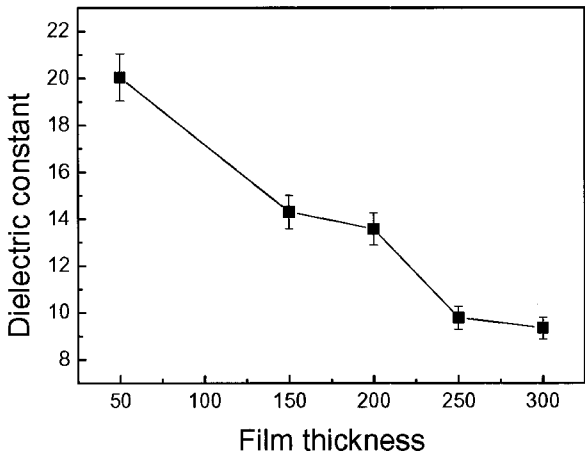


Figure 1. (b) calculated dielectric constant of transparent MIM capacitors with various HfO₂ film thicknesses.

보고된 논문의 결과와 유사한 경향을 보여주었다. Ahn 등은 pulsed laser deposition (PLD)로 증착된 HfO₂ MIM 커패시터에 대한 연구에서 HfO₂ 박막 두께가 증가함에 따라 유전상수가 감소함을 보고하였고 [17], Sim 등은 atomic layer deposition (ALD)으로 증착된 HfO₂ 을 이용한 MIM 커패시터에 대한 연구에서도 HfO₂ 박막의 두께가 증가함에 따라 capacitance 값이 감소함을 보고하였다 [18]. 본 연구의 Sputter로 증착된 HfO₂ 박막의 유전상수는 fig. 1 (a)에서 두께가 증가해도 capacitance 값이 큰 차이로 낮아져 유전상수 값이 감소하는 동일한 결과를 보였다.

Fig. 2는 HfO₂ 박막의 두께에 따른 투명 MIM 커패시터의 0에서 +5 V까지 전압 따른 누설전류의 특성을 나타내었

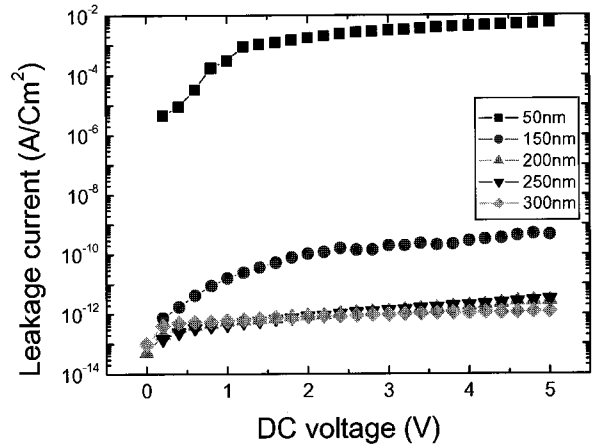


Figure 2. The leakage current density versus voltage characteristics of the transparent MIM capacitors with a different HfO₂ film thickness.

다. HfO₂ 두께가 50 nm 에서 300 nm 로 증가함에 따라 누설전류는 $0.57 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ 에서 $1.25 \times 10^{-12} \text{ A/cm}^2$ 로 감소하였고, 200 nm 이상의 두께에서는 $2.75 \times 10^{-12} \text{ A/cm}^2$ 이하의 낮은 누설전류 특성을 나타내었다. 본 실험에서 50 nm 두께의 HfO₂ 박막의 누설전류량이 크므로 유전상수의 경향성은 성립하지만 유전상수에 큰 오차를 가지고 있다.

Fig. 3은 HfO₂ 박막의 두께가 증가함에 따른 ITO/HfO₂/ITO 커패시터의 투과율 변화를 나타낸 것이다. ITO/HfO₂/ITO 커패시터의 HfO₂ 박막의 두께가 50 nm에서 300 nm로 증가함에 따라 투과율은 감소하였으나 300 nm 두께에서도 가시광선 영역에서 80 % 이상의 투과율을 나타

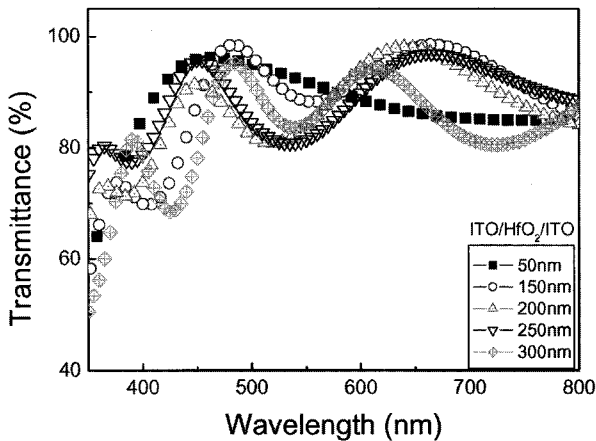


Figure 3. Transmission spectra of transparent MIM capacitor deposited at various HfO₂ film thickness.

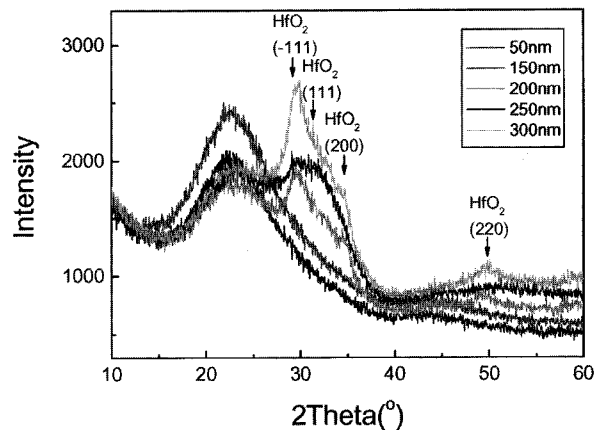


Figure 4. X-ray diffraction pattern of HfO₂ films deposited on corning glass with a different HfO₂ film thickness.

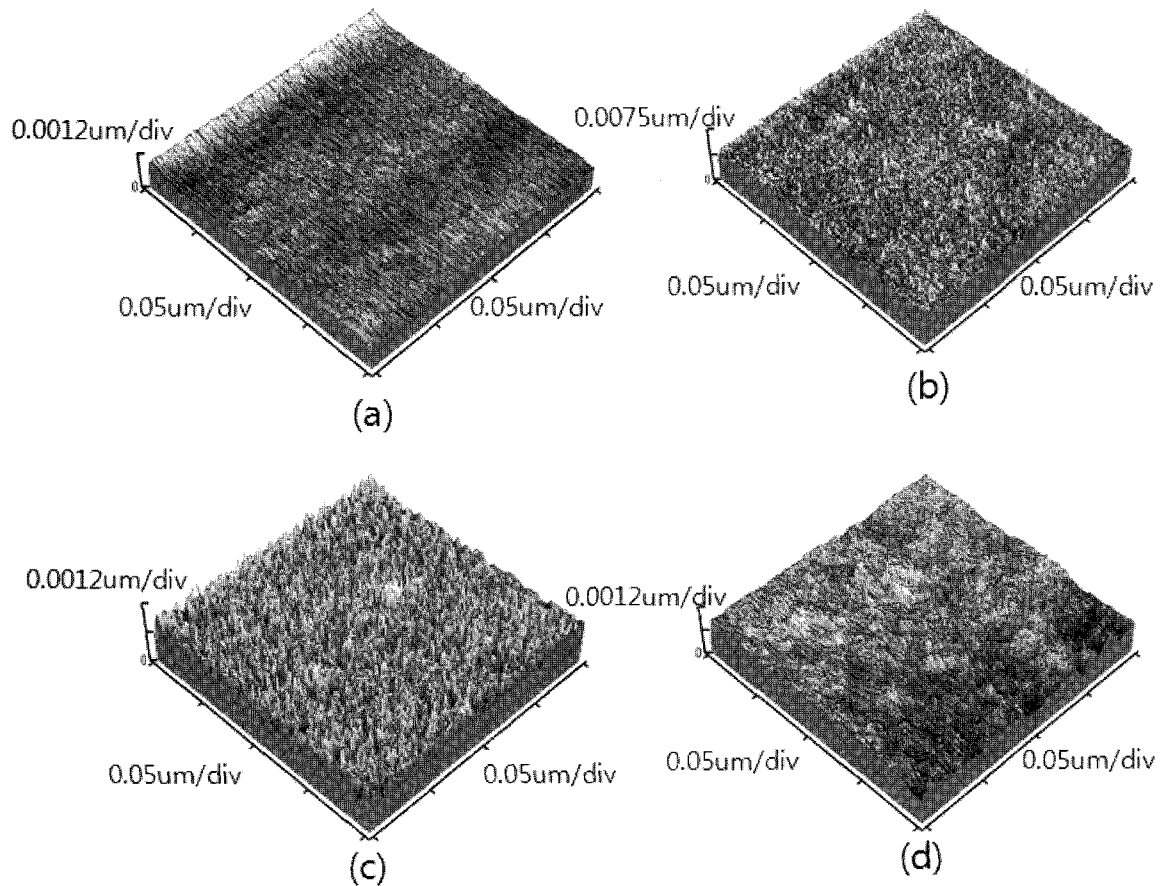


Figure 5. Three-dimensional AFM images of HfO₂ films deposited on corning glass at various films thickness of (a) 50, (b) 150, (c) 250, (d) 300 nm, respectively.

내어 우수한 투과도 특성을 나타내었다.

HfO₂ 박막의 두께에 따른 특성의 변화를 고찰하기 위하여 XRD, AFM 분석을 실시하였다. Fig. 4는 corning glass 위에 증착된 HfO₂ 박막의 두께에 따른 XRD 패턴을 보여준다. 50 nm 와 150 nm 로 증착된 HfO₂ 박막에서는 HfO₂ 의 결정성을 지닌 피크가 관찰되지 않고 비정질 막의 특성을 보였다. 하지만 HfO₂ 박막의 두께가 200 nm 이상 부터 HfO₂ 의 monoclinic상과 HfO₂ 의 (-111), (111), (200), (220) 면이 보였다. HfO₂ 박막의 두께가 증가할수록 피크의 강도가 증가하였다. HfO₂ 의 물질은 여러 다결정 형태로 비록 순수한 상태의 HfO₂ 라도 대기압, 상온일 지라도 monoclinic 상을 가지고 있다. 고온 고압일 경우 tetragonal상과 orthorhombic상으로 변형된다. 상들은 일반적으로 대기압, 상온일 경우 준안정한 상태로 존재한다 [19-20]. 고 유전율에 요구되는 특성을 Kingon등은 다음과 같이 설명하였다. 열적안정성으로 증착 후 산소분위기

에 열처리하더라도 막과 기판과는 반응하지 않아야 하고, 결정 상태로는 면적이 작아지더라도 특성이 변하지 않도록 비정질 또는 단결정이어야 하며, 비유전율은 10이상 되어야 한다고 하였다 [21]. 비정질 상태로 증착된 50 nm 와 150 nm 의 HfO₂ 박막과는 달리 증착 시간이 길어진 200 nm 이상의 HfO₂ 박막은 다양한 monoclinic 상이 비정질 내부에 상호 존재함을 XRD 패턴으로 부터 알 수 있었다. 일반적으로 스퍼터된 입자는 수 eV 의 운동에너지를 가지며 이 운동에너지에 의해 기판 표면에 도달한 스퍼터 입자의 migration이 향상될 수 있다고 알려지고 있다 [22]. 그러므로 본 실험에서와 같이 상대적으로 높은 RF power (100 W)에 증착시간이 길어져 생성된 에너지로 스퍼터된 입자의 경우에는 기판에 도달한 후 기판 표면위에서 입자의 migration이 충분히 향상되어 안정한 결정화 site로 이동할 수 있어 부분적으로 monoclinic상이 생성된 것으로 생각된다. 생성된 monoclinic 상은 즉, 다결정막은 기존의

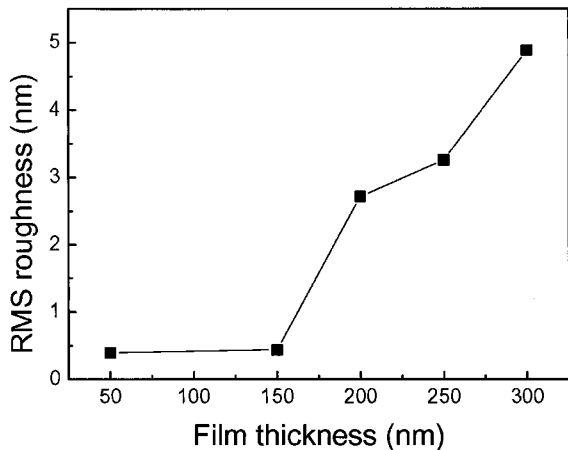


Figure 6. RMS roughness of HfO₂ films deposited on corning glass at various films thickness

비정질막 보다 커패시턴스 값을 낮게 하여 유전상수가 낮아진다. 유전성은 결정상에 따라 매우 달라지는데, monoclinic 상은 강한 이방성 격자 유전 텐서를 가지고 있어 평균적으로 약하게 편향 되는 유전상수 값을 보인다. 또한 결정화로 grain boundary 문제로 leakage current path로 작용하여 유전상수 값을 변화시킬 수 있다.

Fig. 5는 corning glass 위에 증착된 HfO₂ 박막의 두께에 따른 거칠기를 atomic force microscopy (AFM)로 2 um의 면적을 측정된 3차원적 사진이다. HfO₂ 박막의 두께가 50 nm 에서 300 nm 로 증가함에 따라 표면의 거칠기가 증가하고, fig. 6에 HfO₂ 박막의 두께에 따른 RMS roughness 값을 나타내었다. 50 nm에서 150 nm의 HfO₂ 박막의 RMS roughness 값은 0.395 nm와 0.435 nm이었으나 200 nm HfO₂ 박막에서부터 300nm HfO₂ 박막의 RMS roughness 값은 2.713 nm에서 4.884 nm으로 증가하였다. Fig. 5 (c)와 (d)에서는 이전의 HfO₂ 박막의 두께에서 보다 큰 거칠기를 보여주고 있다. 이는 XRD측정과 비슷한 결과로써 200 nm 부터 HfO₂ 박막의 다결정질로 변화하였고, 즉 monoclinic 상이 생성되었다고 생각되고 또한 HfO₂ 박막의 RMS roughness 값이 증가된 것으로 생각된다. 앞에서 언급한 고유전율에 해당되는 비정질 또는 단결정의 박막이 아닌 거칠기가 큰 다결정의 박막으로 변형되어 유전 상수가 작아졌다. 투과율 측정에서 이러한 roughness들이 산란을 일으켜 투과율을 떨어트리는 역할을 하였다.

IV. 결 론

RF-magnetron sputtering 법을 사용한 증착으로 제작한 투명 ITO/HfO₂/ITO 커패시터의 HfO₂ 박막의 두께에 따른 전기적, 광학적 그리고 구조적 분석을 하였다. HfO₂ 박막의 두께가 50 nm에서 300 nm로 증가함에 따라 유전상수는 20.87에서 9.72로 감소하였으나, HfO₂ 두께가 증가함에 따라 누설전류는 감소하여 5V의 전압에서 200 nm 이상의 두께에서 2.75×10^{-12} A/cm² 이하의 낮은 누설전류 특성을 나타내었다. HfO₂ 박막의 두께가 50 nm에서 300 nm로 증가함에 따라 투과율은 감소하였으나 300 nm 두께에서도 가시광선 영역에서 80 %이상의 투과율을 나타내었다. XRD분석으로 200 nm 이전의 두께에서는 비정질의 HfO₂ 박막을 볼 수 있었고 200 nm이상의 HfO₂ 박막에서는 다결정화된 구조를 볼 수 있었다. 200 nm이하의 HfO₂ 박막에서 투명 MIM 커패시터 소자의 제작시 누설전류 발생으로 소자의 역할을 못할 것이다. 지금의 조건으로 200 nm의 두께로 증착조건을 변경하여 비정질의 HfO₂ 박막을 증착하여 더 좋은 소자 구동을 찾을 수 있는걸 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2007년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임(KRF-2007-314-D00168).

참고문헌

- [1] J. F. Wager, science **300**, 1269 (2003).
- [2] K. Nomura, H. Ohta, A. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, Nature **432**, 488 (2004).
- [3] H. Yabuta, M. Sano, K. Abe, T. Aiba, T. Den, H. Kumomi, K. Nomura, T. Kamiya, and H. Hosono, Appl. Phys. Lett. **89**, 112123 (2006).
- [4] H. S. Momose, M. One, T. Yoshitomi, T. Ohguro, S. Nakamura, M. Saito, and H. Iwai, IEEE Trans. Electron Devices **43**, 1233 (1996)
- [5] W. K. Henson, N. Yang, S. Kubicek, E. M. Vogel,

- J. J. Wortman, k. D. Meyer, and abdalla Naem, *IEEE Trans. Electron Devices* **47**, 1393, (2000).
- [6] Y. C. Yeo, T. J. King, and C. Hu, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2091 (2002).
- [7] G. D. Wilk, R. M. Wallace, and J. M. Anthony, *J. Appl. Phys.* **89**, 5243(2001).
- [8] J. E. Chung, M. C. Jeng, J. E. Moon, P. K. Ko, and C. Hu, *IEEE Trans. Electron Devices*, **38**, 3m 545 (1991).
- [9] E. P. Gusev, M. Copel, E. Cartier, I. J. R. Baumvol, C. Krug, and M. A. Gribelyuk, *Appl. Phys. Lett.* **76** 176 (2000).
- [10] Q. Lu, D. Park, A. Kalnitsky, C. Chang, C. C. Cheng, and S. P. Tay, *IEEE Electron Device Lett* **19**, 341 (1998).
- [11] S. A. Campbell, D. C. Gilmer, X. C. Wang, M. T. Hsieh, H. S. Kim, and W. L. Gladfelter, et al. *IEEE Trans Electron Devices* **44**, 104. (1997).
- [12] H. Yabuta, M. Sano, K. Abe, T. Aiba, T. Den, and Hideya kumomi, *Appl. Phys.* **89**, 112123 (2006).
- [13] M. Houssa, V. V. Afanasev, A. Stesmans, and M. M. Heyns, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1885 (2000).
- [14] J. Zhu, Y. R. Li, and Z. G. Liu, *J. Phys. D*, **37**, 2896 (2004).
- [15] T. H. Perng, C. H. Chien, C. W. Chen, P. Lehnen, and C. Y. Chang, *Thin Solid Films*, **469**, 345 (2004).
- [16] H. Hu, C. Zhu, Y. F. Lu, M. F. Li, B. J. Cho, and W. K. Choi, *IEEE Device Lett*, **23**, 514 (2002).
- [17] B. D. Ahn, J. H. Kim, H. S. Kang, C. H. Lee, S. H. Oh, G. H. Kim, D. H. Li. and S. Y. Lee, *Materials Science in semiconductor processing*, **9**, 1119 (2006).
- [18] J. H. Sim, S. C. Song, P. D. Kirsch, C. D. Young, R. Choi, D. L. Kwong, B. H. Lee, and G. Bersuker, *Microelectronic Engineering*, **80**, 218 (2005).
- [19] J. M. Le'ger, J. Haines, and B. Blanzat, *J. Mater. Sci. Lett.* **13**, 1688 (1994).
- [20] J. M. Le'ger, A. Atouf, P. E. Tomaszewski, and A. S. Pereira, *Phys. Rev. B*, **48**, 93 (1993).
- [21] A. I. Kingon and S. K. streiffer, *current opinion in solid state & mater. Sci.* **4**, 1 39 (1999).
- [22] A. Antony, M. Nisha, R. Manoj, and M. K. Jayaraj, *Appl. Surf. Sci.* **225**, 294 (2004).

Characteristics of Transparent Mim Capacitor using HfO₂ System for Transparent Electronic Device

Young Je Jo, Ji-Myon Lee, and Joon Seop Kwak*

*Department of Materials Science and Metallurgical Engineering, Suncheon National University,
Suncheon 540-742*

(Received October 15, 2008, Revised November 14, 2008, Accepted January 13, 2009)

The effects of HfO₂ film thickness on electrical, optical, and structural properties were investigated. We fabricated ITO/HfO₂/ITO metal-insulator-metal (MIM) capacitor using transparent conducting oxide. When HfO₂ film thickness increase from 50 nm to 300 nm, dielectric constant of HfO₂ was decreased from 20.87 to 9.72. The transparent capacitor shows an overall high performance, such as a dielectric constant about 21 by measuring the ITO/HfO₂/ITO capacitor structures and a low leakage current of 2.75×10^{-12} A/cm² at +5 V. Transmittance above 80 % was observed in visible region.

Keywords : MIM capacitor, HfO₂, TCO, Transparent capacitor

* [E-mail] jskwak@sunchon.ac.kr