

비휘발성 메모리 응용을 위한 ALD법을 이용한 HfO₂ 절연막의 특성

논문

59-8-9

Properties of HfO₂ Insulating Film Using the ALD Method for Nonvolatile Memory Application

정순원* · 구경완†

(Soon-Won Jung · Kyung-Wan Koo)

Abstract - We have successfully demonstrated of metal-insulator-semiconductor (MIS) capacitors with HfO₂/p-Si structures. The HfO₂ film was grown at 200 °C on H-terminated Si wafer by atomic layer deposition (ALD) system. TEMA₂Hf and H₂O were used as the hafnium and oxygen sources. A cycle of the deposition process consisted of 0.1 s of TEMA₂Hf pulse, 10 s of N₂ purge, 0.1 s of H₂O pulse, and 60 s of N₂ purge. The 5 nm thick HfO₂ layer prepared on Si substrate by ALD exhibited excellent electrical properties, including low leakage currents, no mobile charges, and a good interface with Si.

Key Words : Atomic layer deposition, HfO₂, Metal-insulator-semiconductor, Nonvolatile memory

1. 서론

MOS 구조에서 게이트 산화막을 강유전체 박막으로 대체시킨 MFS 구조에 대한 연구가 1950-60년대부터 고려되었다. 이러한 MFS 구조에서는 실리콘 기판 위에 직접 강유전체 박막을 증착시키는 것이므로, 누설 전류가 크고 강유전체 박막과 실리콘 계면 사이에 높은 계면 준위나 트랩(trap)을 형성한다는 사실, 강유전체 재료의 금속전자가 실리콘 중으로 확산하는 현상, 산화물계 강유전체인 경우 실리콘과의 계면에 불필요한 실리콘 산화막이 형성되는 것, 강유전체 박막 결정이 실리콘 상에서 배향성이 우수하지 않다는 점 등 여러 가지 문제가 있어 우수한 트랜지스터 특성이 얻어지고 있지 않다. 최근에는 이러한 문제점들을 해결하기 위해서 강유전체 박막과 실리콘 기판 사이에 절연층을 삽입한 MFISFET(metal-ferroelectric-insulator-semiconductor field-effect-transistor) 구조가 제안되고 있다.[1-8] 삽입되는 절연 물질은 우수한 계면 특성과 높은 유전율을 가져야 하며, 우수한 확산방지 특성을 갖는 물질이어야 한다. 또한 고온의 공정에서도 안정하여 그 위에 증착되는 박막의 강유전성 특성을 유지할 수 있어야 한다. 본 연구팀에서는 상술한 문제점들을 해결하기 위한 방법의 일환으로 HfO₂ 박막에 주목하였다. 본 논문에서는 고유전율 박막재료인 HfO₂ 박막을 ALD(atomic layer deposition)법을 이용하여 형성하고, 두께 및 열처리 조건에 따른 전기적 특성 변화를 확인하였다. 그 결과에 대하여 기술하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1 ALD법을 이용한 HfO₂ 박막의 형성

그림 1에 본 실험에 사용된 ALD 시스템(Lucida D100, NCD Technology)의 개략도를 간략하게 나타내었다. 시스템을 살펴보면, 챔버는 8인치 웨이퍼까지 증착이 가능하도록 구성되어 있으며, 기판 온도는 25-400 °C 까지 조절 가능하다. 원료 소스는 2가지가 장착 가능하며, 증착 균일도(uniformity)는 ±2 % 이다. 가스의 정확한 유량을 조절하기 위한 MFC(mass flow controller)가 설치되어 있다. 본 실험에서는 저항율이 6~9 Ω·cm인 붕소가 도핑된 p-type Si(100)을 사용하였다. 먼저 유기 세정법과 RCA법으로 실리콘 웨이퍼 표면을 세척한 후 희석된 HF 용액에 담구어 실리콘 자연 산화막을 제거하였다. 이렇게 처리한 웨이퍼를 챔버 내부에 장착하여 진공 상태를 유지시켰다. HfO₂ 박막 형성에는 TEMA₂Hf와 H₂O가 각각 사용되었다. 박막 형성 공정의 한 사이클은 0.1 초 TEMA₂Hf 펄스, 10 초 질소 퍼지, 0.1 초 H₂O 펄스, 60 초 질소 퍼지의 순서로 구성되었다. 박막 형성 시의 기판 온도는 200 °C, TEMA₂Hf 온도는 5 °C, H₂O 온도는 10 °C가 각각 사용되었다. 표 1은 반복 증착 횟수에 따른 HfO₂ 박막의 두께를 나노스펙으로 측정하여 정리한 것이다. HfO₂ 박막은 5인치 실리콘 웨이퍼 위에 형성되었으며, 웨이퍼의 상/하/좌/우/가운데의 5점을 평가하여 평균을 사용하였다.

그림 2는 반복 증착 횟수에 따른 박막의 두께를 회화(linear fit)하여 나타낸 것이다. 증착 횟수가 증가할수록 비례적으로 박막의 두께가 증가함을 확인할 수 있다. 그래프로부터 확인된 박막의 증착 속도는 1.11 Å/cycle 이었다. 계면에 형성된 산화막의 두께는 약 1 nm 정도였다.

* 정희원 : ETRI 융합부품·소재연구부 선임연구원 · 공박

† 교신저자, 정희원 : 호서대학교 국방과학기술학과 교수 · 공박

E-mail : alarmkoo@hoseo.edu

접수일자 : 2010년 4월 20일

최종완료 : 2010년 7월 16일

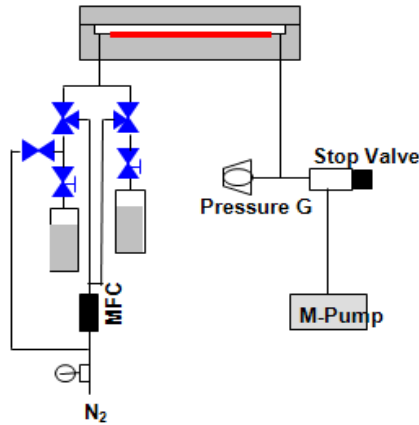


그림 1 ALD 시스템의 개략도.
Fig. 1 Schematic diagram of the ALD system.

표 1 증착 횟수에 따른 HfO₂ 박막의 두께.

Table 1 HfO₂ thin film thickness.

	26 cycles	50 cycles	60 cycles	87 cycles
1	41.62	58.93	78.05	106.13
2	42.49	58.77	75.90	109.56
3	41.69	58.31	75.04	107.05
4	42.87	60.28	75.97	112.66
5	42.10	58.62	78.17	106.28
Ave	42.15 Å	58.98 Å	76.62 Å	108.33 Å

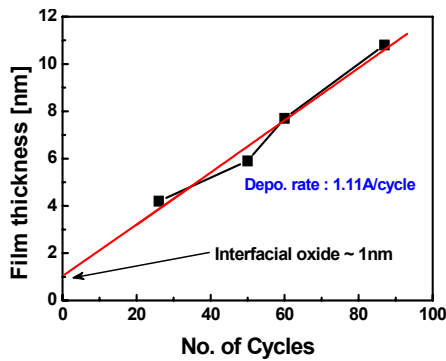


그림 2 HfO₂ 박막의 증착 속도.
Fig. 2 Deposition rate of HfO₂ film.

3. 결과 및 고찰

3.1 HfO₂ 박막의 두께 변화에 따른 전기적 특성

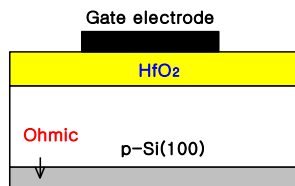
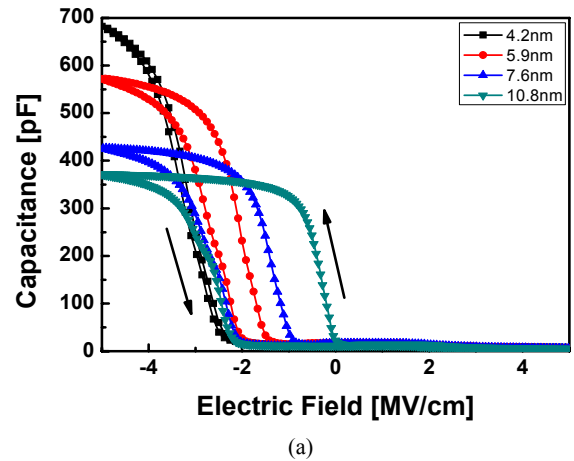


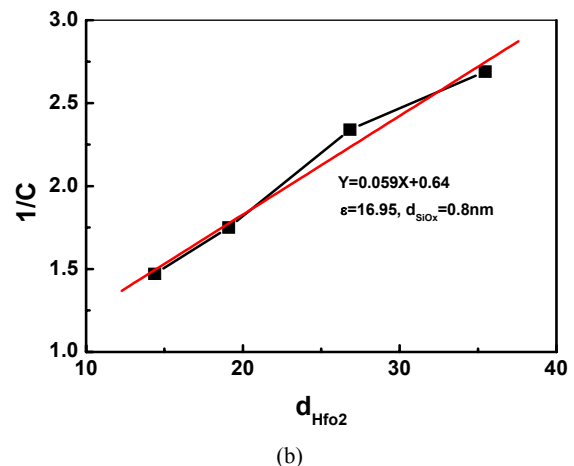
그림 3 HfO₂ 박막을 이용한 MIS 커패시터의 구조.
Fig. 3 Structure of the MIS capacitor using the HfO₂ thin film.

그림 3은 형성된 HfO₂ 박막의 전기적 특성을 확인하기 위한 MIS 커패시터의 구조를 개략적으로 보인 것이다. 본 실험에서는 저항률이 6-9 Ω·cm 인 p-Si(100)가 사용되었으며, 게이트 전극은 알루미늄을 사용하였다. 상부 전극의 면적은 약 4-5×10⁻⁴ cm² 이었다.

그림 4(a)는 두께에 따른 MIS 커패시터의 1 MHz C-V 특성 곡선을 보인 것이다. 인가전계 ± 5 MV/cm 범위에서 0.05 V step으로 평가하였다. 그래프에서 확인할 수 있듯이 모든 두께의 박막에서 charge injection 형태의 히스테리시스가 관측되고 있으며, 두께가 얇아질수록 히스테리시스의 폭이 감소함을 알 수 있다. 이는 절연막 내에 존재하는 전하와 계면에 존재하는 mobile ion에 의한 것으로 생각되며, 고온에서의 열처리 과정을 거쳐 계면 특성을 개선시킨다면 보다 우수한 특성이 얻어지리라 판단된다.



(a)



(b)

그림 4 (a) 두께에 따른 MIS 커패시터의 C-V 특성 곡선.
(b) HfO₂ 박막의 유전율

Fig. 4 (a) C-V characteristic curves of the MIS capacitor according to the thickness. (b) Dielectric constant of the Al₂O₃ thin film

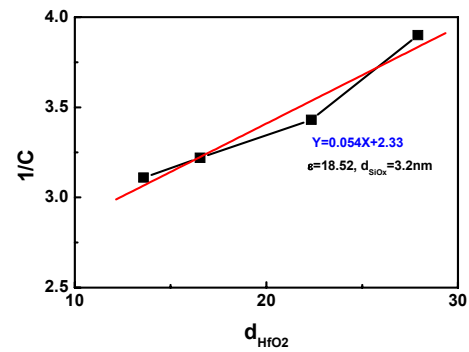
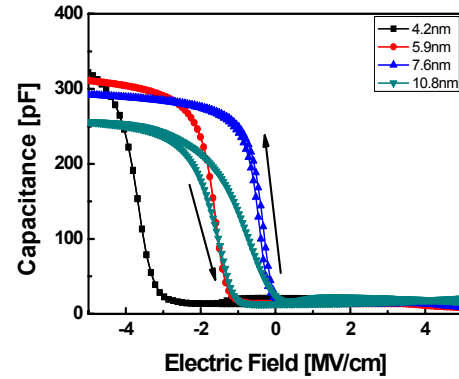
그림 4(b)는 박막의 두께에 따른 커패시턴스 값으로부터 HfO₂ 박막의 비유전율을 구하기 위한 linear fitting 결과를 나타낸 그래프이다. 그래프로부터 산출된 비유전율 값은 약 16.95로 나타났으며, 계면에 형성된 산화막은 약 0.8 nm로 계산되었다. 계면에 형성된 자연 산화막의 경우, 향후 TEM 등을 이용한 정확한 확인이 필요하다.

3.2 산소 열처리에 따른 HfO₂ 박막의 전기적 특성

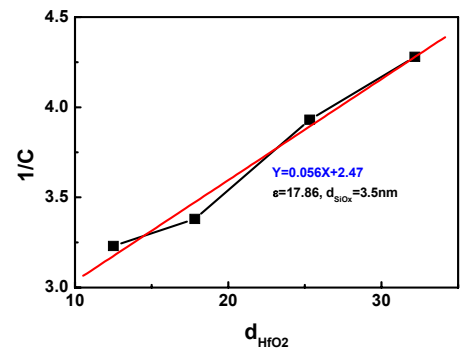
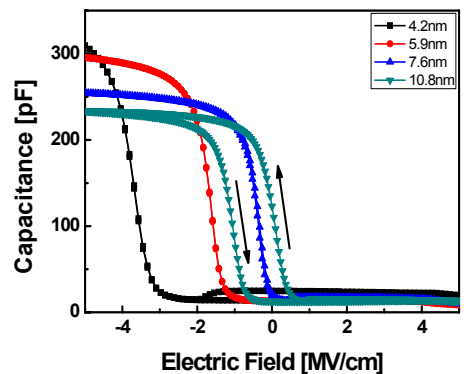
그림 5는 산소 분위기에서 열처리 온도를 변화시키며 평가한 MIS 커패시터의 C-V 특성 곡선을 보인 것이다. (a)는 산소분위기에서 700 °C에서 1 분 동안 고온순간 열처리를 행한 박막을 이용한 소자의 1 MHz C-V 특성을 보인 것이다. 두께가 얇을수록(4.2 nm, 5.9 nm) 히스테리시스가 전혀 없는 양호한 계면 특성이 나타남을 확인할 수 있다. 이들 결과를 가지고 비유전율을 구한 결과를 함께 나타내었다. 그래프에서 확인할 수 있듯이 비유전율 값은 약 18.52로 나타났으며, 계면에 약 3.2 nm 정도의 자연 산화막이 생성됨을 알 수 있다. (b)는 산소분위기에서 800 °C에서 1분 동안 고온순간 열처리를 행한 결과를 보인 것이다. 그래프에서 확인할 수 있듯이 7.6 nm 이하의 두께에서는 히스테리시스가 전혀 없는 양호한 계면 특성이 얻어짐을 알 수 있다. 이를 가지고 산출한 비유전율 값은 약 17.86이었으며, 계면에 생성된 자연 산화막은 약 3.5 nm 였다. 상술한 결과들로 미루어 볼 때, 산소 분위기에서의 짧은 시간의 열처리를 통하여 계면 특성이 개선되는 효과가 있음을 알 수 있으며, 이는 계면에 생성되는 자연 산화막의 영향으로 판단된다. 열처리 온도가 증가할수록 생성되는 자연 산화막의 두께도 다소 증가하는 것을 알 수 있다. (a)와 (b)에서 구한 비유전율 값의 차이는 전극 면적의 차이(약 $4\text{-}5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$)에 의한 오차로 판단하고 있으나, 향후 TEM 등을 통한 정확한 계면의 확인이 필요하다.

3.3 질소 열처리에 따른 HfO₂ 박막의 전기적 특성

그림 6은 질소 분위기에서 열처리 온도에 따른 C-V 특성 곡선을 보인 것이다. (a)는 질소분위기에서 600 °C에서 1분 동안 고온순간 열처리를 행한 박막을 이용한 소자의 1 MHz C-V 특성을 보인 것이다. 두께가 얇을수록(4.2 nm) 히스테리시스가 전혀 없는 양호한 계면 특성이 나타남을 확인할 수 있다. 이 결과를 가지고 비유전율을 구한 결과를 함께 나타내었다. 그래프에서 확인할 수 있듯이 비유전율 값은 약 18.18로 나타났으며, 계면에 약 1.7 nm 정도의 자연 산화막이 생성됨을 알 수 있다. (b)는 질소분위기에서 700 °C에서 1분 동안 고온순간 열처리를 행한 결과를 보인 것이다. 그래프에서 확인할 수 있듯이 5.9 nm 이하의 두께에서는 히스테리시스가 전혀 없는 양호한 계면 특성이 얻어짐을 알 수 있다. (c)는 800 °C에서 1분 동안 열처리 한 경우를 보인 것이다. (b)와 마찬가지로 5.9 nm이하의 두께에서는 양호한 인터페이스 특성이 나타남을 알 수 있다.



(a) 700 °C



(b) 800 °C

그림 5 열처리 온도에 따른 C-V 특성 곡선(O₂).

Fig. 5 C-V characteristic curves according to the annealing temperature(O₂).

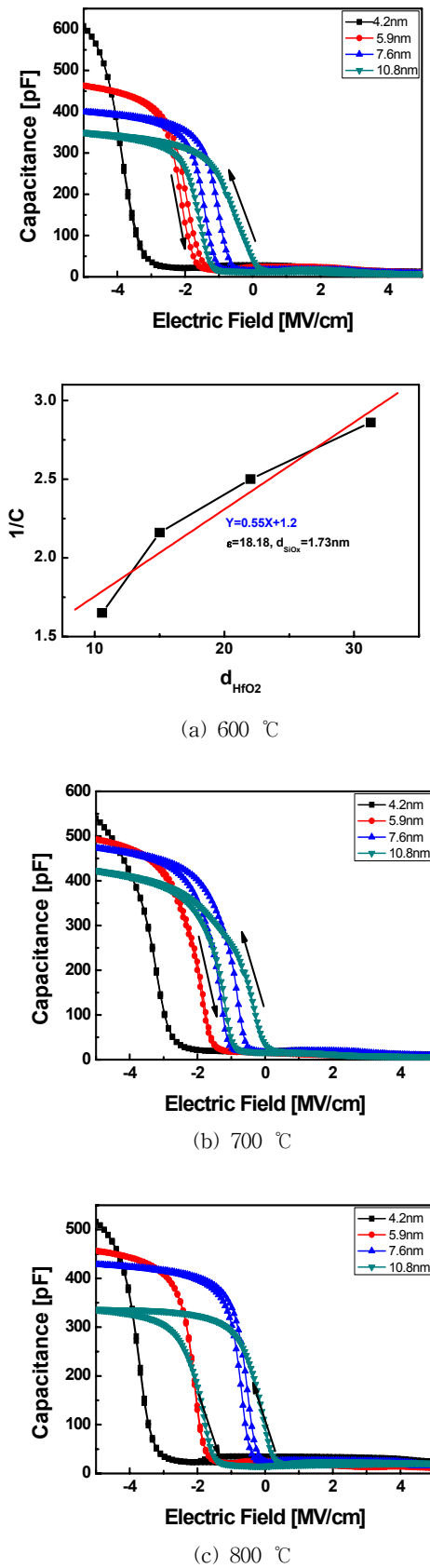


그림 6 열처리 온도에 따른 C-V 특성 곡선(N₂).
 Fig. 6 C-V characteristic curves according to the annealing temperature(N₂).

4. 결 론

본 논문은 MFIS 구조에서 강유전체 박막과 실리콘 기판 사이에 삽입되는 고유전율 절연층에 대한 것으로서, ALD법을 이용하여 증착온도 200 °C에서 HfO₂ 박막을 성공적으로 형성하였으며, 박막의 두께에 따른 전기적 특성들을 확인하였다. 형성된 박막의 전기적 특성을 확인하기 위하여 MIS 커패시터를 제작한 결과, 열처리를 하지 않은 as-deposited 상태에서는 charge injection에 의한 히스테리시스가 관측되었으나, 산소나 질소 분위기에서 짧은 시간동안 행한 열처리를 통하여 계면이 양호해짐을 알 수 있었다. 박막의 두께가 얇을수록 히스테리시스의 폭이 감소함을 알 수 있었으며, 5.9 nm 이하의 막 두께에서는 히스테리시스가 전혀 나타나지 않았다. 향후 TEM 분석 등을 통한 계면에 생성된 자연산화막의 두께 등을 확인할 필요는 있지만, 상기 결과들로 미루어 볼 때, MFIS 구조에 삽입되는 절연층으로서의 이용이 충분하리라 판단된다.

참 고 문 헌

- [1] C. W. Choi, A. A. Prabu, Y. M. Kim, S. Yoon, K. J. Kim, C. Park, "Comparative electrical bistable characteristics of ferroelectric poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymer based nonvolatile memory device architectures", Appl. Phys. Lett., Vol. 93, p. 182902, 2008.
- [2] S. H. Noh, W. Choi, M. S. Oh, D. K. Hwang, K. Lee, S. Im, S. Jang, E. Kim, "ZnO-based nonvolatile memory thin-film transistors with polymer dielectric/ferroelectric double gate insulators", Appl. Phys. Lett., Vol. 90, p.253504, 2007.
- [3] W. Choi, S. H. Noh, D. K. Hwang, J.-M. Choi, S. Jang, E. Kim, S. Im, "Pentacene-Based Low-Leakage Memory Transistor with Dielectric/Electrolytic/Dielectric Polymer Layers", Electrochem. Solid-State Lett., Vol. 11, pp. H47-H50, 2008.
- [4] S. H. Lim, A. C. Rastogi, S. B. Desu, "Electrical properties of metal-ferroelectric-insulator-semiconductor structures based on ferroelectric polyvinylidene fluoride copolymer film gate for nonvolatile random access memory application", J. Appl. Phys., Vol. 96, pp. 5673-5682, 2004.
- [5] T. J. Reece, S. Ducharme, A. V. Sorokin, M. Poulsen, "Nonvolatile memory element based on a ferroelectric polymer Langmuir-Blodgett film", Appl. Phys. Lett., Vol. 82, p. 142, 2003.
- [6] S. Fujisaki, H. Ishiura, Y. Fujisaki, "Low-voltage operation of ferroelectric poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymer capacitors and metal-ferroelectric-insulator-semiconductor diodes", Appl. Phys. Lett., Vol. 90, p. 162902, 2007.
- [7] S.-W. Jung, S.-M. Yoon, S.-Y. Kang, K.-J. Choi, W.-C. Shin, B.-G. Yu, "Low Voltage Operation of

Nonvolatile Ferroelectric Capacitors Using Poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) Copolymer and Thin Al₂O₃ Insulating Layer”, Electrochem. Solid-State Lett., Vol. 12, No. 9, pp. H325-H328, 2009.

- [8] 정순원, 이기식, 구경완, “비휘발성 메모리 응용을 위한 ALD법을 이용한 Al₂O₃ 절연막의 특성” 전기학회논문지 C권, Vol. 58, No. 12, pp. 2420-2424, 2009.

저 자 소 개



정 순 원 (鄭 焯 元)

1998년 2월 영동대학교 정보·전자공학부 (공학사). 2000년 2월 청주대학교 전자공학과(공학석사). 2004년 2월 청주대학교 전자공학과(공학박사). 2006년 3월-2007년 2월: 영동대학교 컴퓨터공학과 전임강사. 2007년 3월-2009년 3월: 한국전자통신연구원 융합부품·소재연구부문 Post-Doc.

2009년 5월-현재: 한국전자통신연구원 융합부품·소재연구부문 선임연구원

Tel : 042-860-6386

E-mail : jungsoonwon@etri.re.kr



구 경 완 (丘 庚 完)

1983년 2월 충남대학교 전자공학과(공학사). 1985년 2월 충남대학교 전자공학과(공학석사). 1992년 2월 충남대학교 전자공학과(공학박사). 1998년 2월-1999년 2월: 일본 우츠노미야대학 박사후 연구. 1987년 6월-1989년 2월: 현대전자 반도체 연구소 선임연구원. 1989년 3월-1994년 2월: 충청전문대학 전자과 조교수. 1994년 3월-2005년 2월: 영동대학교 전자·정보공학부 부교수. 2005년 3월-현재: 호서대학교 국방과학기술학과 교수

Tel : 041-540-9541

E-mail : alarmkoo@hoseo.edu