

강유전체 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 박막의 퍼니스 어닐링 효과 연구

조민관¹, 유정규¹, 박혜련², 강종묵¹, 공태호¹, 정용찬³, 김지영³, 김시준^{1,2} 

¹ 강원대학교 전기전자공학과

² 강원대학교 BIT의료융합학과

³ 텍사스대학교 재료공학과

Furnace Annealing Effect on Ferroelectric $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ Thin Films

Min Kwan Cho¹, Jeong Gyu Yoo¹, Hye Ryeon Park², Jong Mook Kang¹,
Taeho Gong¹, Yong Chan Jung³, Jiyoung Kim³, and Si Joon Kim^{1,2}

¹ Department of Electrical and Electronics Engineering, Kangwon National University, Chuncheon 24341, Korea

² Department of BIT Medical Convergence, Kangwon National University, Chuncheon 24341, Korea

³ Department of Materials Science and Engineering, The University of Texas at Dallas, Richardson 75080, United States

(Received August 30, 2022; Revised September 14, 2022; Accepted September 15, 2022)

Abstract: The ferroelectricity in $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (HZO) thin films is one of the most interesting topics for next-generation non-volatile memory applications. It is known that a crystallization process is required at a temperature of 400°C or higher to form an orthorhombic phase that results in the ferroelectric properties of the HZO film. However, to realize the integration of ferroelectric HZO films in the back-end-of-line, it is necessary to reduce the annealing temperature below 400°C. This study aims to comprehensively analyze the ferroelectric properties according to the annealing temperature (350-500°C) and time (1-5 h) using a furnace as a crystallization method for HZO films. As a result, the ferroelectric behaviors of the HZO films were achieved at a temperature of 400°C or higher regardless of the annealing time. At the annealing temperature of 350°C, the ferroelectric properties appeared only when the annealing time was sufficiently increased (4 h or more). Based on these results, it was experimentally confirmed that the optimization of the annealing temperature and time is very important for the ferroelectric phase crystallization of HZO films and the improvement of their ferroelectric properties.

Keywords: Ferroelectricity, Atomic layer deposition, $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$, MFM capacitor, Furnace annealing

강유전성은 지난 수십 년 동안 비휘발성 메모리, 특히, ferroelectric random access memory (FRAM) 응용을 위해 집중적으로 연구되어 왔다. 현재, Texas Instruments

는 70 nm 두께의 강유전체 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) 박막을 이용하여 130 nm complementary metal oxide semiconductor (CMOS) 기술로 FRAM 소자를 양산하고 있다 [1]. 그러나, 대표적인 강유전체 재료 PZT는 박막 두께가 50 nm 이하로 감소되거나 수소를 함유한 분위기에서 어닐링 공정이 수행되면 강유전체 특성의 열화가 심하다는 한계가 있었다. 이러한 문제들은 2011년 원자층 증착법(atomic layer deposition, ALD) 공정을 통해 형성된 10 nm 두께의 HfO_2 기반 박막에서 강유전성이 보고되었던

✉ Si Joon Kim; sijoon.kim@kangwon.ac.kr

Min Kwan Cho and Jeong Gyu Yoo equally contributed to this work.

Copyright ©2023 KIEEME. All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

서 해결될 가능성이 제시되었다 [2]. HfO₂ 기반 박막의 강유전성 거동은 사방정계 상(orthorhombic phase, o-phase)에서 비롯된 것으로 알려져 있다. 그에 따라 지난 10년 동안 도펀트 종류 및 어닐링 공정 등의 최적화를 통해 o-phase 형성을 촉진시켜 강유전체 특성을 향상시키고자 하는 연구들이 집중적으로 수행되어 왔다 [3-7]. 현재, 대부분의 관련 연구들은 Zr 도펀트와 rapid thermal annealing (RTA) 공정을 이용하여 강유전체 Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ (HZO) 박막을 제작하고 있다 [3-5]. Zr 도펀트를 이용할 경우, 강유전체 특성은 대략 50% 도핑 농도에서 발현되므로 ALD 공정을 통해 homogenous 박막을 형성할 수 있어 양산화 측면에서 유리하다. 또한, 다양한 high-k 물질들 중에 ZrO₂는 상대적으로 결정화 온도가 낮기 때문에 공정 온도 측면에서도 장점이 있다. 선행 연구 결과에 따르면, RTA 공정 온도를 400°C까지 낮춰도 HZO 박막은 결정화(즉, o-phase 형성)되어 강유전체 특성이 발현된다고 보고되었다 [8]. 그러나, 현재의 front-end-of-line (FEOL)을 크게 변경하지 않으면서 더 많은 기능을 추가하고 유효한 메모리 영역을 늘리기 위한 방법으로 강유전체 HZO 박막을 back-end-of-line (BEOL)로 집적하려면 어닐링 온도를 400°C 미만으로 더욱 낮춰야만 한다 [5]. 또한, 높은 어닐링 온도는 HZO 박막과 전극(또는 Si 기판) 사이의 계면에 원치 않는 interfacial layer (즉, dead layer)를 형성하여 강유전체 소자의 특성과 신뢰성을 저하시킬 수도 있다 [9,10]. 이러한 이유로 HZO 박막의 어닐링 온도를 낮추기 위한 다양한 방법들이 최근 보고되고 있다 [11-14]. 이들 중에는 단순히 어닐링 시간을 증가시키는 간단한 방법도 제안이 되었다 [14]. 하지만 이에 대한 실험적 검증은 여전히 필요한 상태로 남아있으며, 기존 RTA 공정으로는 어닐링 시간에 따른 효과를 파악하기 쉽지 않다.

따라서, 본 연구에서는 HZO 박막의 결정화 방법으로 furnace 공정을 이용하여 다양한 어닐링 온도(350~500°C) 및 시간(1~5 h)에 따른 강유전체 특성 변화를 종합적으로 비교 및 분석하고자 하였다. 그 결과, HZO 박막은 400°C 이상의 온도에서는 어닐링 시간에 상관없이 강유전체 특성이 나타난다는 것이 확인되었다. 하지만, 400°C 미만의 온도에서는 어닐링 시간을 충분히 증가시킨 경우에만 강유전체 특성이 발현되었다. 이에 대한 구체적인 실험 과정 및 그에 대한 결과는 다음과 같다.

그림 1은 본 연구에 이용된 HZO 박막 기반 강유전체 소자의 제작 과정 및 제작된 TiN/HZO/TiN capacitor의 단면 high-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM) 이미지를 보여준다. 먼저, p-형 Si 웨이퍼 위에 thermal oxide, SiO₂를 300 nm 두께로 성장시킨 후, TiN

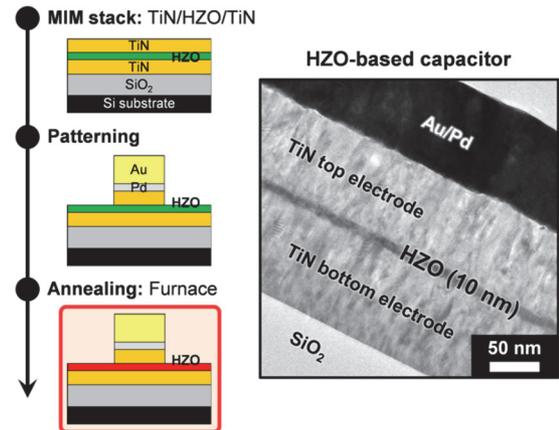


Fig. 1. Schematic illustration of the fabrication process and HR-TEM image of TiN/HZO/TiN capacitors.

하부 전극을 RF sputtering 방법을 이용하여 ~90 nm 두께로 증착하였다. HZO 박막은 Hf과 Zr을 1:1 비율로 하여 ~10 nm 두께로 250°C에서 ALD 공정으로 증착되었다. 여기서, 금속 프리커서로 Hf[N(CH₃)₂]₄와 Zr[N(CH₃)₂]₄, 산화제로 O₃를 각각 이용하였다. TiN 상부 전극 역시 RF sputtering 방법으로 하부 전극과 동일한 조건에서 증착되었다. 그리고 Au/Pd 하드 마스크를 통해 포토리소그래피 및 식각 공정을 수행하여 직경 75 μm 크기로 패터닝하였다. 그 후에 furnace 공정을 이용하여 N₂ 분위기의 다양한 어닐링 온도 (350°C, 375°C, 400°C, 500°C) 및 어닐링 시간 (1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 5 h) 조건 하에서 HZO 박막을 결정화하였다. 제작된 강유전체 소자의 각 층의 두께는 HR-TEM 이미지를 이용하여 확인되었다. 한편, 선행 연구 결과를 바탕으로 TiN 상부 및 하부 전극의 상온 증착을 통해 HZO 박막의 결정화 과정에서 전극으로부터의 스트레스 효과를 야기시켜 o-phase 형성이 촉진되도록 하였다 [8,15]. 이처럼 TiN 전극의 사용은 HZO 박막의 o-phase 형성에 유리하며, 동시에 수소확산에 대한 차단 역할도 할 수 있으므로 제작된 강유전체 소자가 수소를 함유한 분위기(예, forming gas annealing)에서 어닐링되어도 특성 저하를 방지할 수 있다는 장점도 얻을 수 있다 [15]. 그리고 본 연구에서는 furnace 공정을 가장 마지막에 수행하여 HZO 박막의 결정화를 위한 어닐링 공정을 제외한 모든 제작 공정을 동시에 수행하고자 하였다. 또한, 선행 연구들의 RTA 공정과 유사한 효과를 얻기 위하여 HZO 샘플을 특정 어닐링 온도로 예열된 furnace 챔버에 넣었고 어닐링 공정 직후에 바로 꺼내었다.

그림 2는 HZO 박막의 결정화를 위한 어닐링 온도에 따른 공정 조건 개략도와 이를 통해 제작된 HZO 박막 기반

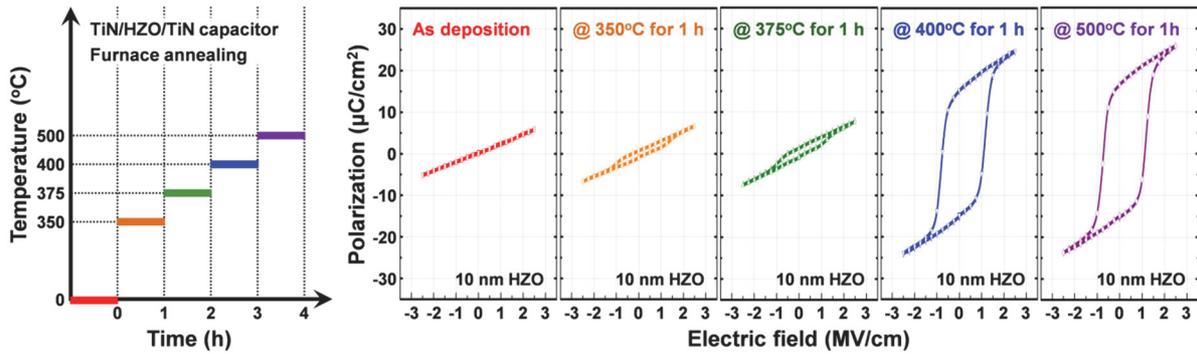


Fig. 2. Polarization-electric field hysteresis curves of TiN/HZO/TiN capacitors annealed at various temperatures for 1 h.

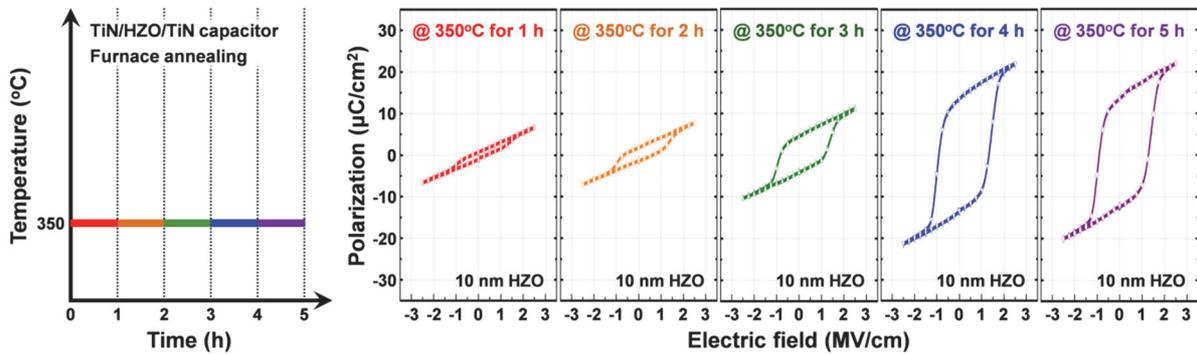


Fig. 3. Polarization-electric field hysteresis curves of TiN/HZO/TiN capacitors annealed at 350°C for various times.

강유전체 소자의 polarization-electric field (P-E) hysteresis 결과를 보여주고 있다. 여기서 모든 P-E hysteresis 측정은 온도별 어닐링 공정 수행 후에 반도체 파라미터 분석기(Keithley 4200A-SCS)를 이용하여 2.5 V의 삼각 펄스를 10 kHz로 인가하여 10^5 wake-up 사이클 후에 각각 측정되었다. 그 결과, 어닐링 공정이 수행되지 않은 HZO 샘플(as deposition)에서는 선형적인 거동이 확인되었다. 반면에 어닐링 공정이 수행된 HZO 샘플에서는 비선형적인 거동이 보였으며, 특히, 선행 연구 결과와 마찬가지로 400°C 이상의 온도에서부터 우수한 강유전체 특성이 확인되었다 [8]. 계산된 remanent polarization (P_r) 값은 대략 15 uC/cm^2 (즉, 30 uC/cm^2 의 $2P_r$)로, international roadmap for devices and systems (IRDS)에 따른 FRAM 응용을 위해 요구되는 값(12 uC/cm^2)을 만족하였다 [16]. 한편, 강유전체 거동이 확인되는 모든 HZO 샘플에서 polarization 값이 포화되는 전압은 어닐링 온도와 상관없이 약 1.5 V로 확인되었고, 이는 선행 연구 결과와 유사한 수준이다 [8,12,17]. 그리고 해당 전압 값은 HZO 박막의 두께(본 연구의 경우 ~10 nm)

를 보다 얇게 제작함에 따라 더욱 감소시킬 수 있다 [17]. 다음으로, 어닐링 온도를 350°C로 고정하고 어닐링 시간을 1시간씩 증가시켜 제작된 HZO 박막 기반 강유전체 소자의 P-E hysteresis 결과를 그림 3에서 보여주고 있다. 해당 P-E hysteresis 측정 역시 동일하게 10^5 wake-up 사이클 후에 각각 측정되었다. 그림 2의 결과와 마찬가지로, 350°C에서 1시간 어닐링된 HZO 샘플은 강유전체 특성이 거의 나타나지 않았다. 하지만, 어닐링 시간이 늘어남에 따라 강유전체 특성이 나타나기 시작하였으며, 특히 4시간 이상의 어닐링 공정이 수행된 HZO 샘플에서는 400°C에서 1시간 어닐링된 HZO 샘플(그림 2 참고)과 유사한 수준의 특성이 확인되었다. 한편, 강유전성이 확인된 모든 HZO 샘플에서 coercive field 값은 어닐링 시간과 상관없이 대략적으로 1 MV/cm를 보였다. 그림 4에서는 그림 3의 HZO 샘플 내에서 여러 개의 강유전체 소자를 측정하여 얻어진 $2P_r$ 의 평균값을 정리하였다. 앞의 결과와 마찬가지로, 어닐링 시간이 4시간 이상으로 증가하면 어닐링 온도가 350°C로 낮아도 대부분의 소자에서 강유전체 특성이 나타나기 시작하였다. 그리고 5시

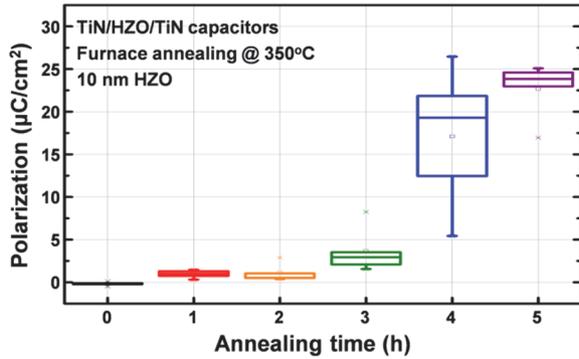


Fig. 4. Average $2P_r$ values of TiN/HZO/TiN capacitors annealed at 350°C for various times.

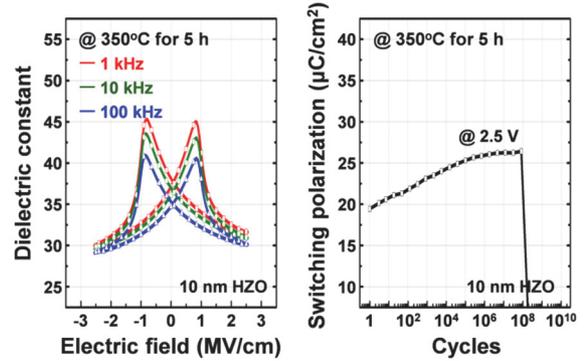


Fig. 5. Dielectric constant-electric field hysteresis curves and endurance result of TiN/HZO/TiN capacitors annealed at 350°C for 5 h.

간의 어닐링 공정을 통해 안정화되고 균일한 특성을 지닌 HZO 박막 기반 강유전체 소자들을 확보할 수 있었다. 이를 통해, 10 nm HZO 박막은 400°C 미만의 온도에서도 어닐링 시간을 충분히 증가시키면 강유전체 특성을 얻을 수 있음이 실험적으로 검증되었다.

앞의 결과들을 바탕으로 350°C 에서 5시간 어닐링된 HZO 박막 기반 강유전체 소자의 capacitance-voltage (C-V) 및 endurance 측정도 수행하였고, 그림 5는 각각의 결과를 보여준다. 여기서 C-V는 HP4284A LCR meter, endurance는 Keithley 4200A-SCS를 이용하여 각각 측정되었다. 먼저, 주파수(1 kHz, 10 kHz, 100 kHz)에 따른 C-V 측정으로부터 얻어진 dielectric constant-electric field hysteresis 결과를 살펴보면, 강유전체 재료의 일반적인 특성인 나비 모양의 거동이 나타났으며 두 개의 피크는 앞선 P-E hysteresis 결과의 coercive field 값 부근에 위치함이 확인되었다. 그리고 스위칭 효과가 최소화되는 약 2 MV/cm에서 계산된 dielectric constant 값(10 kHz 기준)은 ~32로 선행 연구 결과와 유사하였다 [18]. 이 결과를 바탕으로 HZO 박막 내 강유전성과 관련있는 o-phase가 형성되었음을 유추할 수 있다. 다음으로 2.5 V의 스위칭 전압으로 측정된 endurance 결과를 살펴보면, polarization 값이 처음에는 스위칭 사이클에 따라 증가(wake-up 효과)하다가 안정화 구간을 거친 후 약 10^8 사이클에서 항복되는 것이 관찰되었다. 이는 400°C 미만에서 제작된 선행 연구의 HZO 박막 기반 강유전체 소자들과 비교하면 가장 우수한 결과이다 [12,19]. 그리고 400°C 이상에서 제작된 소자들과 비교해도 유사한 수준이다 [12,20]. 더욱이, 해당 endurance 결과는 HZO 박막과 TiN 상/하부 전극 사이의 계면 혹은 HZO 박막 중간에 특정 박막의 삽입을 통해 더욱 향상시킬 수도 있다 [9,21].

본 연구를 통해, furnace 방법을 이용하여 HZO 박막의 강유전체 특성을 얻기 위해서는 어닐링 온도와 어닐링 시간을 모두 고려한 일정 수준 이상의 thermal budget이 필요함이 확인되었다. 이전 연구 결과들과 마찬가지로, 400°C 이상의 어닐링 온도에서 결정화된 HZO 박막은 어닐링 시간에 상관없이 IRDS에 따른 FRAM 요구 조건을 만족하는 우수한 강유전체 특성을 나타내었다. 그리고 어닐링 시간을 4시간 이상으로 증가시킨 경우, 이러한 강유전체 특성을 유지하면서도 어닐링 온도를 350°C 로 낮출 수 있었다. 즉, HZO 박막의 o-phase 형성 및 강유전체 특성 향상을 위해서는 어닐링 온도 및 시간의 최적화가 매우 중요함이 실험적으로 검증되었다. 본 연구에서 구현된 어닐링 온도 350°C 조건 하에서는 FEOL 집적 시 계면에 원치 않는 interfacial layer (즉, dead layer) 형성을 억제하여 소자의 특성 및 신뢰성 저하를 막을 수 있으며, 강유전체 HZO 박막의 BEOL 집적도 가능하게 된다. 또한, 해당 온도에서는 유연 기판 위에 HZO 박막 기반 강유전체 소자의 제작이 가능하므로 FRAM 외에 다양한 분야로도 응용될 수 있다.

ORCID

Si Joon Kim

<https://orcid.org/0000-0001-9191-9079>

감사의 글

이 연구는 2022년도 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국산업기술진흥원의 지원을 받아 수행된 연구임 (P0017011 및 P0020966, 2022년 산업혁신인재성장지원사업).

REFERENCES

- [1] J. A. Rodriguez, C. Zhou, T. Graf, R. Bailey, M. Wiegand, T. Wang, M. Ball, H. C. Wen, K. R. Udayakumar, S. Summerfelt, T. San, and T. Moise, *2016 IEEE 8th International Memory Workshop (IMW)*. (Paris, France, 2016) pp. 15-18. [DOI: <https://doi.org/10.1109/IMW.2016.7495274>]
- [2] T. S. Böske, J. Müller, D. Bräuhäus, U. Schröder, and U. Böttger, *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 102903 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3634052>]
- [3] M. H. Park, Y. H. Lee, H. J. Kim, Y. J. Kim, T. Moon, K. D. Kim, J. Müller, A. Kersch, U. Schroeder, T. Mikolajick, and C. S. Hwang, *Adv. Mater.*, **27**, 1811 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201404531>]
- [4] S. J. Kim, J. Mohan, S. R. Summerfelt, and J. Kim, *JOM*, **71**, 246 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s11837-018-3140-5>]
- [5] H. J. Kim, Y. An, Y. C. Jung, J. Mohan, J. G. Yoo, Y. I. Kim, H. Hernandez-Arriaga, H. S. Kim, J. Kim, and S. J. Kim, *Phys. Status Solidi RRL*, **15**, 2100028 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1002/pssr.202100028>]
- [6] H. A. Hsain, Y. Lee, M. Materano, T. Mittmann, A. Payne, T. Mikolajick, U. Schroeder, G. N. Parsons, and J. L. Jones, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **40**, 010803 (2022). [DOI: <https://doi.org/10.1116/6.0001317>]
- [7] H. Chen, X. Zhou, L. Tang, Y. Chen, H. Luo, X. Yuan, C. R. Bowen, and D. Zhang, *Appl. Phys. Rev.*, **9**, 011307 (2022). [DOI: <https://doi.org/10.1063/5.0066607>]
- [8] S. J. Kim, D. Narayan, J.-G. Lee, J. Mohan, J. S. Lee, J. Lee, H. S. Kim, Y.-C. Byun, A. T. Lucero, C. D. Young, S. R. Summerfelt, T. San, L. Colombo, and J. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, **111**, 242901 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4995619>]
- [9] B. Y. Kim, H. W. Park, S. D. Hyun, Y. B. Lee, S. H. Lee, M. Oh, S. K. Ryoo, I. S. Lee, S. Byun, D. Shim, D.-Y. Cho, M. H. Park, and C. S. Hwang, *Adv. Electron. Mater.*, **8**, 2100042 (2022). [DOI: <https://doi.org/10.1002/aelm.202100042>]
- [10] J. Mohan, H. Hernandez-Arriaga, Y. C. Jung, T. Onaya, C.-Y. Nam, E.H.R. Tsai, S. J. Kim, and J. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, **118**, 102903 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1063/5.0035579>]
- [11] T. Onaya, T. Nabatame, N. Sawamoto, A. Ohi, N. Ikeda, T. Nagata, and A. Ogura, *Microelectron. Eng.*, **215**, 111013 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mee.2019.111013>]
- [12] S. J. Kim, Y. C. Jung, J. Mohan, H. J. Kim, S. M. Rho, M. S. Kim, J. G. Yoo, H. R. Park, H. Hernandez-Arriaga, J.-H. Kim, H. T. Kim, D. H. Choi, J. Jung, S. M. Hwang, H. S. Kim, H. J. Kim, and J. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, **119**, 242901 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1063/5.0075466>]
- [13] S. Migita, H. Ota, K. Shibuya, H. Yamada, A. Sawa, T. Matsukawa, and A. Toriumi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **58**, SBBA07 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.7567/1347-4065/ab00f6>]
- [14] D. Lehninger, T. Ali, R. Olivo, M. Lederer, T. Kämpfe, K. Mertens, and K. Seidel, *2020 Joint Conference of the IEEE International Frequency Control Symposium and International Symposium on Applications of Ferroelectrics (IFCS-ISAF)* (Keystone, CO, USA, 2020) pp. 19-23. [DOI: <https://doi.org/10.1109/IFCS-ISAF41089.2020.9234879>]
- [15] S. J. Kim, J. Mohan, H. S. Kim, S. M. Hwang, N. Kim, Y. C. Jung, A. Sahota, K. Kim, H.-Y. Yu, P.-R. Cha, C. D. Young, R. Choi, J. Ahn, and J. Kim, *Materials*, **13**, 2968 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.3390/ma13132968>]
- [16] International Roadmap for Devices and Systems (IRDS), 2020.
- [17] S. J. Kim, J. Mohan, J. Lee, J. S. Lee, A. T. Lucero, C. D. Young, L. Colombo, S. R. Summerfelt, T. San, and J. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, **112**, 172902 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5026715>]
- [18] M. H. Park, H. J. Kim, Y. J. Kim, T. Moon, K. D. Kim, Y. H. Lee, S. D. Hyun, and C. S. Hwang, *J. Mater. Chem. C*, **3**, 6291 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C5TC01074H>]
- [19] J. Hur, N. Tasneem, G. Choe, P. Wang, Z. Wang, A. I. Khan, and S. Yu, *Nanotechnology*, **31**, 505707 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aba5b7>]
- [20] S. J. Kim, J. Mohan, H. S. Kim, J. Lee, S. M. Hwang, D. Narayan, J.-G. Lee, C. D. Young, L. Colombo, G. Goodman, A. S. Wan, P.-R. Cha, S. R. Summerfelt, T. San, and J. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, **115**, 182901 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5126144>]
- [21] Y. Xu, Y. Yang, S. Zhao, T. Gong, P. Jiang, S. Lv, H. Yu, P. Yuan, Z. Dang, Y. Ding, Y. Wang, Y. Chen, Y. Wang, J. Bi, and Q. Luo, *IEEE Trans. Electron Devices*, **69**, 430 (2022). [DOI: <https://doi.org/10.1109/TED.2021.3126283>]