

MOCVD를 이용한 Hafnium Oxide 박막 증착 (The Deposition of Hafnium Oxide Thin Film using MOCVD)

오재민, 이태호, 김영순, *현광수, 안진호
한양대학교 신소재공학부, *EVERTEK

Abstract

HfO₂ films were grown on Si substrate in the temperature range 250~550°C using metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) technique for a gate dielectric. Hafnium tert-butoxide and Oxygen gas were used as precursors and N₂ was used as carrier gas. Impurity distribution and film structure(including interfacial layer) were studied at the deposition temperature range between 250°C and 550°C. The growth rate and impurity distribution decreased with increasing temperature. The electrical properties of HfO₂ were investigated with C-V, I-V method and showed it has a good properties as a gate dielectric.

1. Introduction

반도체 소자의 집적도가 빠른 속도로 증가함으로 인해 게이트 절연막(gate oxide)으로 현재 사용하고 있는 SiO₂경우 물리적, 전기적 한계에 도달하고 있으며, Scale rule에 따라서 2005년 경에 생산이 예상되는 0.1 μ m세대의 게이트 절연막의 경우 15~20Å의 절연막 두께가 요구된다.[1] 그러나, SiO₂의 경우 박막의 두께가 15Å이하로 줄어들어 따라 direct tunneling에 의해 누설전류가 급격히 증가함으로 인해 차세대소자 적용에 어려울 것으로 예상된다. 따라서 고유전 물질을 소자에 적용한다면 유전 상수의 비율만큼 더 두꺼운 박막을 증착할 수 있으므로 누설전류를 줄일 수 있다.

이러한 요구에 의해 현재 게이트 절연막 물질로 이용되고 있는 SiO₂를 대체하기 위한 차세대 절연막 물질로는 CeO₂, Y₂O₃, Ta₂O₅, Al₂O₃, HfO₂, ZrO₂ 등이 검토되고 있다. 하지만 CeO₂, Y₂O₃와 Al₂O₃는 연구되는 게이트 절연막중 상대적으로 낮은 유전율을 지니며, 열적으로 불안정하여 Si와 접촉시 낮은 interfacial layer를 생성하거나 metal silicide를 생성하기 때문에 SiO₂를 대체할만한 뛰어난 특성을 지니고 있지 않다. 그러므로 현재 HfO₂와 ZrO₂가 가장 주목을 받고 있다.

특히 HfO₂는 271kcal/mol의 높은 생성열로 인해 Si와 접촉시 열역학적 안정성, 25~30정도의 높은 유전상수, 5.86eV의 비교적 큰 bandgap energy, poly-Si과의 호환성등의 이유로 가장 주목받고 있는 물질로 연구되고 있다.[2],[3]

따라서 본 연구에서는 MOCVD를 이용하여 HfO₂를 증착하였으며, 증착조건 변화에 따른 물리/화학적, 전기적 특성변화를 관찰하였으며 차세대 절연막으로써 적용가능성에 대해 연구하였다.

2. Experimental

본 실험에서는 p-type Si(100) wafer를 사용하였으며, 증착전 RCA cleaning 과 10% HF 용액을 이용하여 native oxide를 제거하였다. 전구체로는 hafnium t-butoxide (Hf[OC(CH₃)₃]₄)를 사용하였고, 반응가스로는 O₂를 사용하였으며, carrier gas는 N₂를 사용하였다. 박막의 증착온도는 250°C~550°C사이에서 변화시켰으며, hafnium source인 hafnium t-butoxide와 반응가스인 O₂의 주

입량은 일정하게 유지하였다. 다음과 같이 증착된 박막에 대한 두께측정을 위해 ellipsometer를 이용하였으며, 화학분석을 위해 SIMS(Sencondary Ion Mass Spectroscopy)를 이용하였고, HRTEM(High Resolution Transmission Electron Microscopy)를 사용하여 microstructure 와 interfacial layer의 거동을 살펴보았다. 이와 같은 분석으로 얻은 물리적/화학적 특성과 전기적 특성의 상관관계를 알아보기 위해 Al 상부전극을 evaporation 방법으로 증착하여 MOS(Al/HfO₂/Si) 구조를 형성한 후 HP 4155A와 Keithley win-82를 이용하여 누설전류특성과 정전용량을 측정하였다.

3. Results and Discussion

Fig 1.은 기판의 온도변화에 따른 박막의 증착속도변화와 5분간 증착시 각 온도별 박막의 두께를 나타낸 그래프이다. 그래프에서 온도별 박막의 두께 및 증착속도변화가 300℃이하의 온도에서는 limiting surface reaction 이고 300℃이상에서는 limiting flux reaction 으로 박막 증착에 있어서 일반적인 MOCVD에서의 거동을 보여주고 있다.[4][5] 또한, 증착 온도가 증가함에 따라 250~300℃까지 증착속도가 증가하나, 300℃이상에서는 온도가 증가할수록 증착속도가 감소함을 알 수 있다. 200℃에서 증착시킨 박막의 경우에는 증착시간에 따른 박막의 두께변화가 관찰되지 않았으며, 이로써 200℃에서 증착시킨 박막의 경우 낮은 activation energy로 인해 박막이 증착되지 않은 것으로 예상된다. 하지만 250~300℃에서 증착속도가 급격히 증가하는데 이는 300℃이하에서는 t-butoxy가 안정하게 기판표면에 존재함으로써 증착속도가 증가하지만, 300℃이상에서는 t-butoxy의 분해가 더욱 잘 일어나 기판표면에서 탈착됨으로 인해 증착속도가 감소하게 된다.[5]

증착 온도에 따른 불순물 함량을 SIMS를 사용하여 분석하였다.(Fig. 2) 증착온도가 증가함에 따라 C 불순물의 양이 감소함을 알 수가 있다. 이는 낮은 온도에서 증착시킨 박막의 경우에 t-butoxy와 O₂가 낮은 에너지로 인해 완전하게 반응하지 못하고 증착된 박막 내에 잔류하게 되어 C의 불순물의 함량이 증가하기 때문으로 보여진다.

Fig.3은 각 증착 온도별 Hf-oxide 박막의 HRTEM 단면 사진이다. 그림에서 보는바와 같이 350℃와 450℃에서는 비정질을 나타내었으며, 550℃에서는 증착한 박막의 경우 완전한 결정화가 되었음을 관찰 할 수 있었다. 350℃에서 증착시킨 박막의 경우 계면층이 존재하며 450℃에서는 계면층의 두께가 줄어들지만 550℃에서 증착시킨 박막의 경우 계면층의 두께가 증가함을 알 수 있었다. 이는 초기 350℃에서 불안정한 Hf-oxide 박막을 형성하면서 계면이 형성되었다가 증착온도가 올라가면서 충분한 activation energy로 인해 계면층이 확산하여 완전한 Hf-oxide박막을 형성함으로써 450℃에서는 계면이 줄어드는 것으로 생각된다. 하지만 550℃결정화로 인하여 O₂의 diffusion에 의해 계면층이 다시 증가하는 것으로 판단된다.

Fig.4는 증착온도에 따른 Hf-oxide 박막의 C-V특성을 나타낸 그림이다. 그림에서 알 수 있듯이 모든 증착온도에서 hysteresis는 22mV이하로 매우 작았으며, EOT (equivalent oxide thickness)는 350℃에서 54Å(유전율: 4.4), 450℃에서 26Å(유전율: 11.8), 550℃에서는 30Å(유전율: 8.8)로 450℃에서 가장 우수한 박막의 특성을 나타내었다. V_{FB}를 관찰해보면 350℃에서 550℃로 갈수록 오른쪽으로 V_{FB}가 양의 전압으로 shift 하는 경향을 나타낸다. 이것을 C의 불순물의 함유량이 감소함에 따라 V_{FB}가 shift 하는 것으로 생각된다.

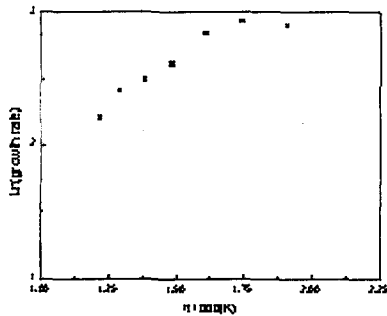
Fig.5는 증착온도에 따른 Hf-oxide박막의 누설전류 특성을 나타내었다. 낮은 증착온도에서 누설전류특성이 우수함을 알 수 있다. 증착온도의 증가에 따른 누설전류의 증가의 원인으로서는 높은 온도에서 Hf-oxide박막의 결정화로 인해 결정의 grain boundary가 leakage path로 작용하기 때문으로 판단된다. 하지만 모든 조건에서 $6.43 \times 10^{-7} / \text{Acm}^2 \sim 1.43 \times 10^{-7} / \text{acm}^2$ (@-1V from V_{FB}) 정도의 우

수한 누설전류특성을 나타내었다.

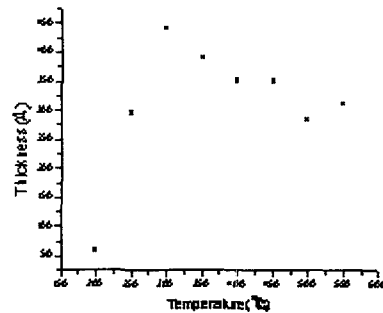
MOCVD를 이용하여 Hf-oxide 박막의 물리적/화학적 특성과 이에 따른 전기적 특성을 살펴 보았다. 350°C에서는 낮은 누설전류특성을 나타냈으나 많은 양의 C이 검출되었으며, 550°C에서는 낮은 불순물의 영향을 나타내었으나 상대적으로 낮은 유전율값을 나타내었다. 하지만 450°C에서는 낮은 불순물의 영향과 가장 큰 유전상수 및 낮은 EOT값을 나타내는 우수한 박막을 얻을 수 있었다.

References

- [1] Semiconductor Industry Association, The International Technology Roadmap for Semiconductors, 2000
- [2] B. H. Lee, L. Kang, R. Nieh, W.-J. Qi, and J. C. Lee, Applied Physics letters, vol.76, no 14, p. 1926, 2000
- [3] M. Balog, M. Schieber, M. Michiman, and S. Patai, Thin Solid Films vol.41, p.247 1977
- [4] David J. Buresor, Jeffrey T. Roberts, wayne L. Gladfelter, Stephen A. Campbell, and Ryan C. Smith, Chem. Mater. vol.14 p.1269 2002
- [5] Cameron, M. A.; George, S. M. Thin Solid Films, vol. 90 p.348 1999



(a)



(b)

Fig.1 HfO₂ growth rate dependence with a temperature (a)linear growth rate versus inverse temperature (b)HfO₂ film thickness for 5min deposition.

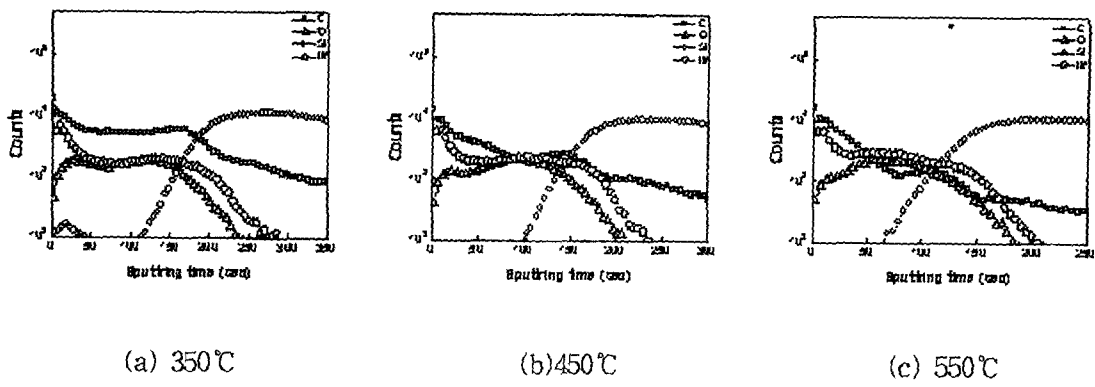
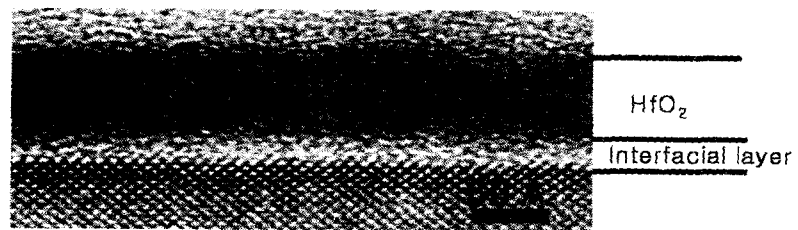


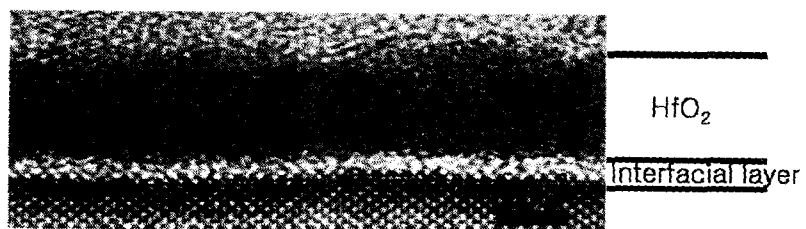
Fig.2 Atomic amount composition versus sputter time during SIMS depth profiling for HfO₂ films grown at (a) 350°C, 450°C and 550°C



(a) 350°C



(b) 450°C



(c) 550°C

Fig3. TEM morphology

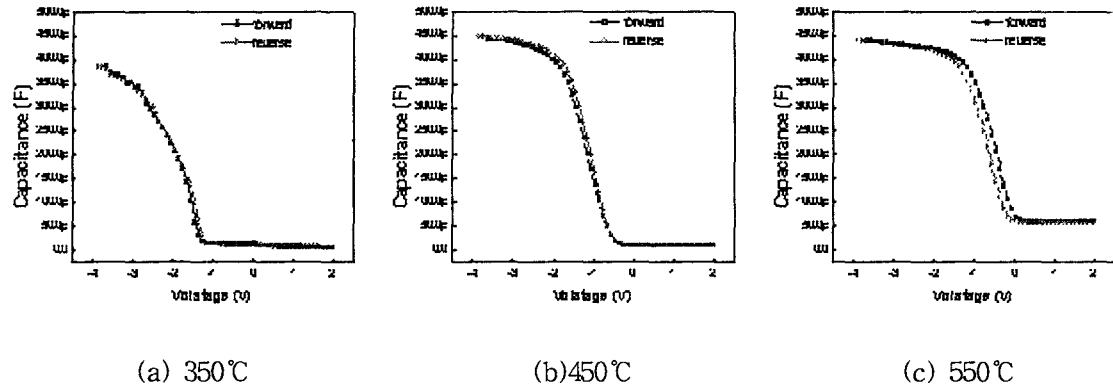


Fig.4 C-V curve for HfO₂ thin film

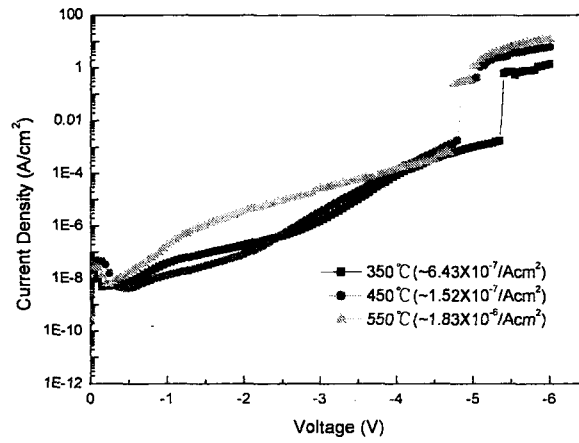


Fig.5 J-V curve for HfO₂ thin film