

ALD를 이용한 극박막 HfO₂/SiON stack structure의 특성평가

(Characterization of HfO₂/SiON stack structure for gate dielectrics.)

Youngsoon Kim, Taeho Lee, Jaemin Oh, Jinho Ahn

Department of Materials Science & Engineering, Hanyang University,
17 Haengdang-dong, Seongdong-gu, Seoul 133-791, Korea

Jaehak Jung**

**Evertex corporation, Sungnam-City, Kyunggi-Do 463-070, Korea

Abstract

In this research we have investigated the characteristics of ultra thin HfO₂/SiON stack structure films using several analytical techniques. SiON layer was thermally grown on standard SC1 cleaned silicon wafer at 825°C for 12sec under N₂O ambient. HfO₂ films were deposited in a traveling wave type ALD reactor using HfCl₄/H₂O as precursors and N₂ as a carrier/purge gas. Solid HfCl₄ was volatilized in a canister kept at 200°C and carried into the reaction chamber with pure N₂ carrier gas. H₂O canister was kept at 12°C and carrier gas was not used. The films were grown on 8-inch (100) p-type Silicon wafer at the 300°C temperature after standard SC1 cleaning. Spectroscopic ellipsometer and TEM were used to investigate the initial growth mechanism, microstructure and thickness. The electrical properties of the film were measured and compared with the physical/chemical properties. The effects of heat treatment was discussed.

1. Introduction

반도체 산업에서 집적화가 증가함에 따라 반도체 소자의 대표적인 Si Metal-Oxide-Semiconductor(MOS)공정에서 집적화도를 높이기 위해 수평적으로 소자의 크기를 줄이는 것뿐만 아니라 동시에 수직적으로도 소자를 줄이려는 노력이 계속되고 있다 그러나 1960년대 이후 MOSFET(Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor)의 gate oxide로 사용된 SiO₂는 소자의 크기가 줄어들면서 게이트 산화막으로 이용되기에는 여러 가지 물리적 한계에 직면하게 되었다.[1] 0.1 μ m이하의 소자를 위해서 SiO₂는 15Å이하의 두께를 가져야

되는데 이러한 두께에서는 전자가 박막을 tunneling하여 지나가게 되며 이로 인해 허용치 이상의 누설전류를 가지게 되어 더 이상 절연막의 역할을 할 수 없게 된다. 따라서 유전율이 큰 물질을 사용하여 물리적인 두께가 SiO₂보다 크면서 정전용량을 크게 할 수 있는 high K 물질이 필요하게 되었다. 이러한 요구에 의해 현재 gate dielectric 물질로 이용되고 있는 SiO₂를 대체할 수많은 high K를 가지는 유전체에 관한 연구가 활발하게 이루어지고 있으며 그 중 최근 가장 주목을 받고 있는 물질은 Ta₂O₅, Al₂O₃, HfO₂, ZrO₂ 등이다.[2,3,4,5] 이중 HfO₂는 Si와 접촉시 열역학적 안정성, 25~30정도의 큰 유전상수, 271kcal/mol의 높은 생성열, 5.86eV의 비교적 큰 band gap, poly-Si과의 호환성 그리고 9.68g/cm³의 높은 밀도로 인해 계면에서 불순물 확산에 대한 저항성이 매우 크다는 장점을 가지고 있다. [6,7] 한편 100 Å 이하의 극박막을 증착시키기 위한 새로운 증착공정 역시 요구되고 있으며 이를 위해 MOCVD(Metal Organic Chemical Vapor Deposition), MBE(Molecular Beam Epitaxy), ALD(Atomic Layer Deposition)등이 이용되고 있다. 본 연구에서는 hafnium oxide를 증착하기 위해 ALD (atomic layer deposition: 원자층 증착)를 이용하였다. 기존의 CVD의 경우 두 가지 이상의 반응가스를 반응기에서 혼합 시켜 기상 또는 기판에서 반응이 일어나게 하여 박막을 증착 시켰지만, ALD에서는 한번에 단 한가지의 반응가스를 반응기에 주입하여 기판 표면에서만 화학반응이 일어나게 하여 하나의 원자층을 형성하게 되므로 원자층 두께의 제어가 가능하게 되며 초극박막의 증착이 용이하다는 장점을 가지고 있다.[8] 그러나, Si wafer에 HfO₂박막을 증착시킬 경우 증착중 원하지 않는 계면층이 약 10~15Å 형성되고 열처리시 이러한 계면층은 더욱 증가하여 유전상수를 저하시키는 원인이 된다. 따라서 본 연구에서는 열처리시 계면층 증가를 저하를 막기 위한 계면처리 및 이에 따른 전기적 물리적 특성에 대해 관찰하여 차세대 게이트 절연막으로써 이용 가능성에 대해 연구하였다

2. Experimental

본 실험에서는 8-inch p type (100) Si wafer를 사용하였다. 박막을 증착하기전 75°C의 DI water:H₂O₂:NH₄H=5:1:1용액에서 10분간 SC1 cleaning을 실시하였으며 10초동안 5%HF를 이용하여 native oxide를 제거시켜 H-terminated 표면을 형성시켰다. HfO₂박막은 traveling wave type ALD를 사용하여 증착시켰으며 Hf-source로는 99.95% HfCl₄를 이용하였고 충분한 vapor pressure가 유지될 수 있도록 canister를 180°C까지 가열하였고 HfCl₄ gas line도 170°C까지 가열하여 gas 상태의 HfCl₄가 반응 chamber에 주입 되도록 하였다. 이 경우 carbon이 없는 원료 물질을 사용하였기 때문에 carbon 오염문제를 제거할 수 있었다. 또한 oxygen source로는 H₂O를 이용하였으며 purge gas와 HfCl₄ carrier gas로는 N₂를 이용하였다. HfO₂증착시 증착온도는 300°C로 일정하게 유지하였고 HfCl₄ injection time/HfCl₄ purge time/H₂O injection time/H₂O purge time은 2sec/2sec/0.3sec/2sec로 유지하였으며 이때 증착속도는 0.6Å/cycle이었다. 계면처리를 위해서 825°C, N₂O 분위기에서 9Å, 15Å의 SiO_xN_y를 열적으로 성장시켰다. (Table 1) HfO₂는 27Å, 39Å, 66Å 씩 SiON위에 증착시켰다.

다음과 같이 증착된 박막에 대한 두께측정을 위해 ellipsometer를 이용하였으며 XRD(X-ray Diffraction)와 단면 HRTEM(High Resolution transmission electron microscopy)를 사용하여 microstructure와 interfacial layer의 거동을 살펴보았다. 또한 계면층의 화학분석을 위해 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)를 이용하였다. 이와 같은 분

석으로 얻은 물리/화학적 특성과 전기특성의 상관관계를 알아보기 위해 HP4155A를 이용하여 누설전류특성, Keithley를 이용하여 정전용량을 측정하였다.

3. Results and Discussion

그림 1은 공정조건에 따른 HRTEM(High Resolution Transmission Electron Microscopy) 단면사진을 나타내었다. Sample 1,2,3은 계면의 특성을 개선하기 위해서 SiON은 15Å을 증착후 HfO₂를 27Å, 39Å, 66Å을 증착시킨 박막의 stack structure에 대한 HRTEM사진이다. Sample 4는 as-dep으로 약 4Å의 interface layer가 존재하는 것을 알 수가 있다. 그림1의 Sample 3은 SiON을 9Å 증착시킨 것으로 SiON 15Å을 증착시킨 Sample 1, 2를 비교하기 위해서 증착시켰다. Sample 4 Single layer로써 약 4Å정도의 계면을 관찰할 수가 있다. 대체적으로 high-k 재료를 증착시킬 경우 약 20Å정도의 계면이 형성되는데 그림1의 Sample 4의 경우는 약 4Å정도이므로 이는 hydrogen-terminated 표면이 계면생성을 억제시킬 수 있다는 것을 보여준다. [9,10]

그림 2는 HfO₂박막의 두께 변화에 대한 C-V특성을 나타내었다. 이상적인 경우의 Pt electrode ($\Phi_B=5.65\text{eV}$)와 p-Si (11015cm^{-3}) substrate 의 Flatband voltage는 0.65V이다.[11] Sample 1, 2, 3, 4에서 0.068V, 0.36V, 0.18V, -0.13V의 Flatband voltage를 측정하였다. 이는 박막의 내부에 positive charge가 있다는 것을 보여준다.

Single layer capacitor의 경우는 -780mV, stack capacitors의 경우는 -300mV ~ -580mV의 Flatband voltage shift V_{FB} (the difference in the flatband voltage from that expected for an ideal capacitor)를 관찰할 수가 있었다. Stack capacitors가 Single layer capacitor보다 적은 Flatband voltage shift를 보인다.

그림 3은 박막의 증착조건에 따른 누설전류 특성을 나타내었다. 시편들의 Flatband voltage로부터 -1V인 부분에서 10^{-9} 부터 10^{-4} A/cm²정도의 매우 낮은 누설전류를 보여주고 있다. SiON을 증착시킨 경우는 물리적인 두께가 Single layer보다 적지만 누설전류는 훨씬 적다는 것을 알 수가 있다. 이는 SiON 층이 HfO₂의 누설전류를 개선하는 효과를 가지고 있다는 것을 알 수가 있다.

그림 4는 HfO₂(27Å)/SiON(15Å)의 as-dep 상태의 HRTEM의 단면사진과 850°C에서 30초간 N₂ 분위기에서 RTA처리한 HRTEM의 단면 사진이다. 계면의 변화가 없는 것을 관찰할 수가 있다. 하지만 열처리 후 HfO₂층이 결정화된다는 것을 HRTEM사진으로 확인할 수가 있고 이를 XRD를 통해서도 알 수가 있다. Single layer경우는 열처리 후 약 20Å정도로 계면이 증가하는 것을 관찰할 수가 있다. 이는 HfO₂/SiON stack structure가 850°C까지 열적으로 안정하다는 것을 보여준다.

그림 5는 HfO₂(66Å)/SiON(9Å)의 XRD data로서 monoclinic임을 확인할 수가 있다.

그림 6은 HfO₂ Single layer capacitor와 stack capacitor의 XPS data이다. 이 data는 Si substrate의 스펙트럼을 99.5eV로 보정을 하였다.[12] 그림6. (b)의 경우에는 103.3eV에서 Si 2p를 관찰할 수가 있다. 이 peak은 그림6.(a)에서는 관찰할 수 없는 peak으로써 이는 Si-O 결합이 형성되었다는 것을 보여준다. Single layer capacitor에 매우 얇은 계면이 존재하는 것을 HRTEM image와 SiON 층에서 나오는 Si 2p peak 로서 알 수가 있다. 반면에 그림 6.(a), (b) 의 Hf 4f_{7/2} peak은 18.0eV에서 측정되었다. Hf₆Si₂₉O₆₅의 Hf 4f peak 의 binding

energy는 18eV로써 HfO₂보다 약 1eV정도 높으며 O1s 는 약 532.5으로 HfO₂보다 약 1.5eV 정도 높다. 그러므로 본 연구에서 분석한 박막은 HfO₂가 아닌 Hafnium silicate라고 보아야 한다. 하지만 single layer capacitor가 Si-O bonding을 한다는 증거가 없을뿐더러 O 1s peak이 531.4eV에서 보인다. 이는 Hf 4f peak가 높은 binding energy쪽으로 shift한 것은 Hf-O bonding이 Si 주위에서 형성된 것이기 때문이므로 본 연구에서는 Hf 4f peak이 Hafnium silicate에서 검출된 것이 아닌 HfO₂에서 검출된 것으로 본다. [13] Hf-Si bonding (~14.2eV) Hf 4f peak이 Hf-O bonding에 의해서 넓게 분리된 것이라고 본다. 즉 Hf-Si bonding의 검출된 것이 적다는 것은 Hf와 Si원자들이 단지 주위의 O원자와 결합되었다고 본다.

Acknowledgements

본 연구는 2000년도 서울대학교 반도체공동연구소의 공동시설 이용지원 프로그램의 지원을 받아 연구되었음.

References

- [1] Semiconductor Industry Association, The International Technology Roadmap for Semiconductors, 2000
- [2] M.Ritala, M. Leskela, L. Niinisto, T. Prohaska, G. Friedbacher, and M. Grasserbauer, Thin Solid Films, 250 (1994) 72~80
- [3] H. W. Chen, T. Y. Huang, D. Landheer, X. Wu, S. Moisa, G. I. Sproule and T. S. Chao, J. Electrochem. Soc. 146, F49 (2002)
- [4] G. D. Wilk, R. M. Wallace and J. M. Anthony, J Appl. Phys. 87, 484 (2000)
- [5] L. Manchnda et al., Tech. Dig. Int. Electron Devices Meet. 1998. 605 (1998)
- [6] B. H. Lee, L Kang, R.Nieh, W.-J Qi, and J. C. Lee, Applied Physics letters, vol.76, no 14, p. 1926, 2000
- [7] M. Balog, M. Schieber, M. Michiman, and S. Patai, Thin Solid Films vol.41, p.247 1977
- [8] M.Ritala, Applied Surface Science 112(1997) 223~230
- [9] K. Kukil, M Ritala, T. Uustare, J. Aarik, K. Forsgren, T. Sajavaara, M. Leskelä and A. Hårsta, Thin Solid Films 410, 53 (2002),
- [10] H. W. Chen, T. Y. Huang, D. Landheer, X. Wu, S. Moisa, G. I. Sproule and T. S. Chao, J. Electrochem. Soc. 146, F49 (2002)
- [11] CRC Handbook of Chemistry and Physics(Chemical Rubber Corp., Boca Raton, FL, 1990)
- [12] J. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol and K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Physical Electronics Inc. (1995)
- [13] G. D. Wilk, R. M. Wallace and J. M. Anthony, J Appl. Phys. 87, 484 (2000)

Table 1. Structure and component layer thickness of the sample.

Sample	HfO ₂ thickness(nm)	SiON thickness (nm)
#1	2.7	1.5
#2	3.9	1.5
#3	6.6	0.9
#4	5.2	-

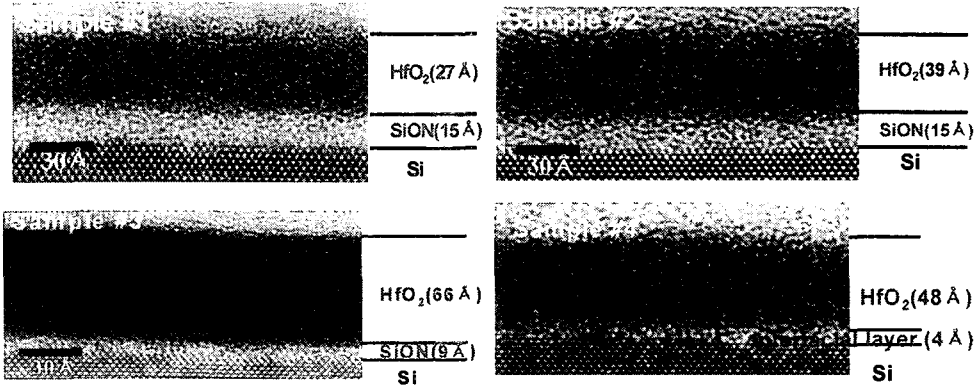
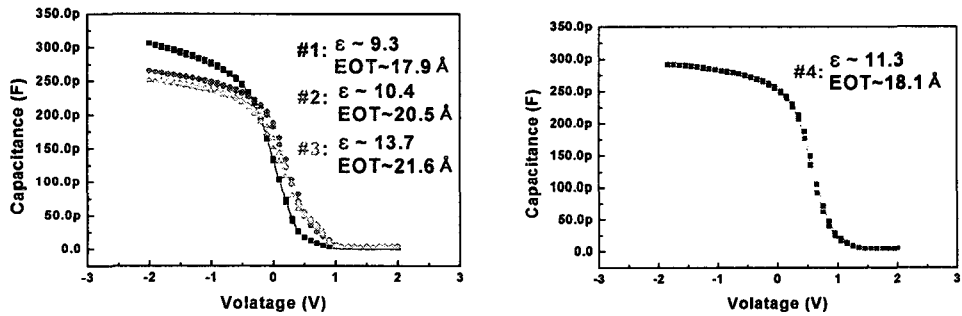


그림 1 공정조건에 따른 HfO₂ 박막의 cross-sectional HRTEM image



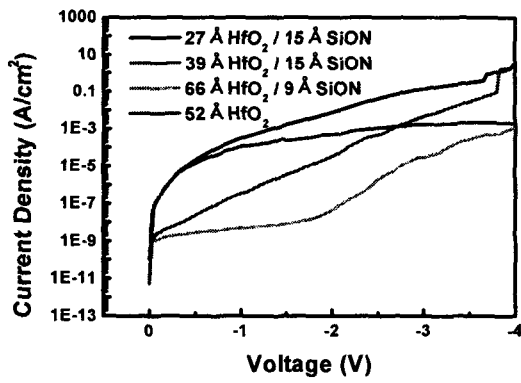
Sample #1 HfO₂(27Å)/SiON(15Å)

Sample #2 HfO₂(39Å)/SiON(15Å)

Sample #3 HfO₂(66Å)/SiON(9Å)

Sample #4 HfO₂(52Å)

그림 2. HfO₂박막의 두께 변화에 대한 C-V특성



Sample	T _{SiON}	T _{HfO₂}	EOT	J @ -1V from VFB
#1	15 Å	27 Å	17.9 Å	$5.54 \times 10^9 \text{ A/cm}^2$
#2	15 Å	39 Å	20.5 Å	$2.22 \times 10^9 \text{ A/cm}^2$
#3	9 Å	66 Å	21.6 Å	$2.88 \times 10^9 \text{ A/cm}^2$
#4	0 Å	52 Å	18.4 Å	$1.05 \times 10^9 \text{ A/cm}^2$

그림 3. 박막의 증착조건에 따른 누설전류 특성

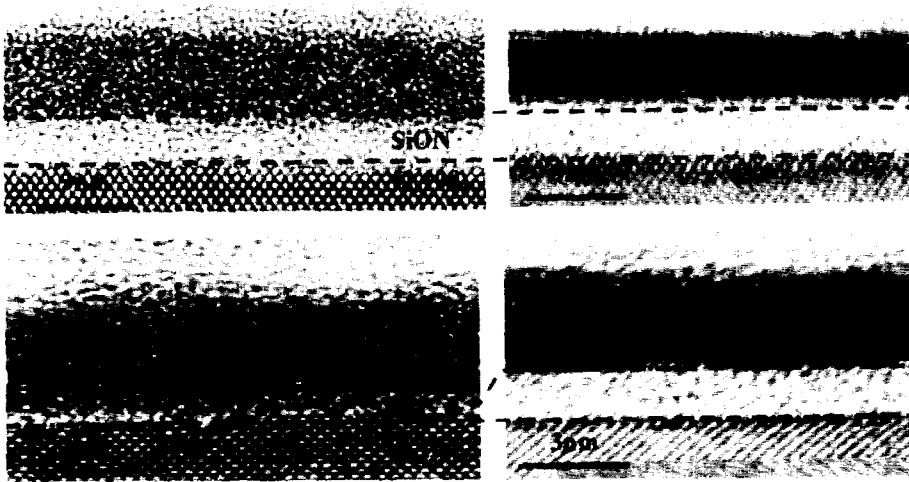


그림 4. N₂ ambient, 30 sec Annealing condition에 따른 HfO₂(27Å)/SiON(15Å)(상), Single layer capacitor(하)의 as-dep 상태의 HRTEM의 단면사진과 850°C에서 RTA처리한 HRTEM의 단면 사진.

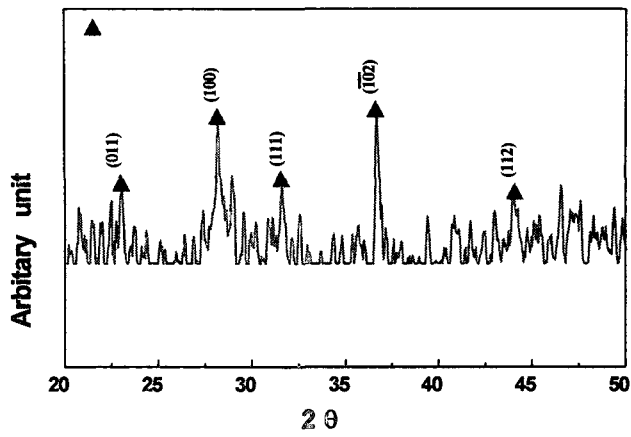


그림 5. $\text{HfO}_2(66\text{\AA})/\text{SiON}(9\text{\AA})$ 의 XRD data

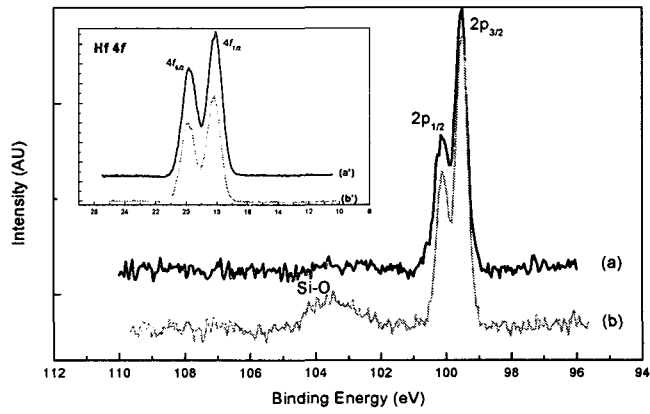


그림 6. XPS features for HfO_2 Single layer capacitor and stack capacitor