

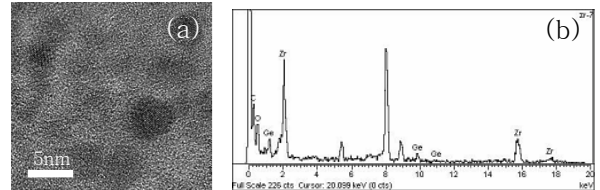
## 고유전체 박막에 형성된 Ge 나노크리스탈을 이용한 MOS 커패시터의 전기적 특성

윤정권, 이해령, 박병준, 조경아, 김상식  
고려대학교 전자전자전파공학부 나노과학연구소

### Electrical characteristics of MOS capacitors with Ge nanocrystals embedded in high-k materials

Jeonggwon Yun, Hye-Ryoung Lee, Byoungjun Park, Kyoungah Cho, and Sangsig Kim

**Abstract** - ZrO<sub>2</sub> 와 HfO<sub>2</sub> 박막에 이온 주입을 거친 후 열처리 과정을 통해 Ge 나노입자를 형성시켜 MOS 커패시터를 제작하였다. C-V 곡선에서는 반시계 방향의 hysteresis가 관찰되었으며, ZrO<sub>2</sub> MOS 커패시터에서는 -9 V에서 9 V까지 전압변화를 주었을 때 3 V 정도의 메모리 윈도우가 나타남을 확인 할 수 있었다. 또한, HfO<sub>2</sub> MOS 커패시터에서는 -10 V에서 10 V까지 전압변화를 주었을 때 3.45 V의 메모리 윈도우를 관찰 할 수 있었다.



## 1. 서 론

비휘발성 메모리 중 하나인 부유게이트메모리는 기존의 MOS 구조를 사용한 차세대 메모리로 연구되어 왔다. 그러나 누설전류로 인한 저장전하의 손실이 크고, 읽고 쓰는 전압이 큰 문제를 가지고 있다. 이러한 단점을 줄이기 위해 기존 MOS 구조에서 나노크리스탈을 부유게이트 층으로 이용한 메모리의 연구가 많이 이루어지고 있다[1]. 나노크리스탈 부유게이트 메모리는 기존의 비휘발성 메모리에 비해 누설로 인한 전하 손실이 적고, 동작 전압이 낮으며, 읽고 쓰는 시간이 짧고, 저전력 소비로 차세대 메모리 소자로서 많은 장점을 가지고 있다. 하지만 소자의 성능향상과 생산단가의 감소를 위해 소자의 크기가 줄어들고, 게이트 절연막의 두께가 감소하게 되어 게이트 쪽으로 누설전류가 커지고 제대로 소자가 동작하지 못하는 현상이 일어났다. 이를 해결하기 위해 기존의 SiO<sub>2</sub> 를 대신하는 새로운 고유전체 물질인 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> 등을 절연막으로 사용하는 연구가 활발히 진행중에 있다. 고유전체 물질 중에서 ZrO<sub>2</sub> 는 15-22의 높은 유전율, 4.6-7.8 eV의 밴드갭, 그리고 높은 열적 안정성을 가지고 있어 SiO<sub>2</sub> 를 대체할 새로운 게이트 절연막으로 기대 되고 있다[2]. 또한 HfO<sub>2</sub> 역시 최대 30의 높은 유전율과 5.4-5.8 eV의 밴드갭, 높은 열적안정성을 가지고 있어 많은 연구가 진행되고 있는 상태이다[3-4]. 게이트 절연막속에서 전하 포획 역할을 하는 Ge 나노크리스탈은 Si 나노크리스탈에 비해 밴드갭이 작아 리텐션 시간 유지와 쓰기/지우기에 뛰어난 특성을 보인다[5]. 그러므로 본 연구에서는 Ge 나노크리스탈을 이용한 고유전체 절연막 MOS 커패시터의 전기적 특성을 분석하고 메모리 소자로서의 가능성을 확인하고자 한다.

## 2. 본 론

### 2.1.1 ZrO<sub>2</sub>를 이용한 MOS 커패시터 제작

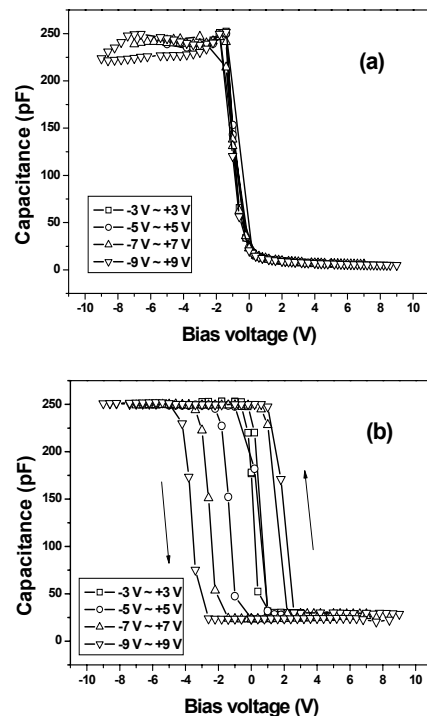
ZrO<sub>2</sub> 절연막은 (100) p-type Si 기판위에 Tetrakis Ethyl Methyl Amino Zirconium(TEMAZ) 와 O<sub>3</sub> 를 반응물질로 이용하여 Atomic Layer Deposition(ALD)공정으로 증착하였다. 그 뒤 Ge 이온을 15 keV, 1x10<sup>16</sup> cm<sup>-2</sup>조건으로 이온 주입 공정을 거친 뒤 Rapid Thermal Annealing(RTA)를 이용해서 800 °C 10분동안 N<sub>2</sub> 가스분위기에서 열처리 과정을 거쳐 Ge 나노크리스탈을 형성시켰다. 열처리가 끝난 후에는 열증착 장비를 이용하여 Ti/Au 전극을 올렸다. Ge 나노크리스탈의 크기 및 분포는 High-Resolution Transmission Electron Microscope(HRTEM, Tecnai F30)와 Energy Dispersive X-ray(EDX)를 이용하여 관찰하였으며, C-V 측정은 HP 4285A LCR 미터를 이용하여 상온에서 행해졌다.

### 2.1.2 ZrO<sub>2</sub>를 이용한 MOS 커패시터의 특성 분석

그림 1(a)에서 보여지는 것처럼 Ge 나노크리스탈의 밀도는 대략 1.90x10<sup>12</sup> cm<sup>-2</sup>이고, 입자의 크기는 5 nm 이었다. 그림1(b)는 EDX 스펙트럼 데이터로써 이를 통해 Ge의 존재를 확인 할 수 있다.

< 그림 1 > 열처리 후 생성된 Ge 나노크리스탈의 (a)HRTEM 이미지와 (b) EDX 스펙트럼

ZrO<sub>2</sub> 막 속의 Ge 나노크리스탈의 유무에 따른 MOS 커패시터의 C-V 특성이 그림 2에 나타나 있다. Ge 나노크리스탈이 포함된 MOS 커패시터에 -9 V부터 9 V 까지 전압변화를 주면서 관찰한 결과 3 V정도의



< 그림 2 > ZrO<sub>2</sub> MOS 커패시터의 C-V 곡선 (a) Ge 나노크리스탈이 존재하는 않는 레퍼런스 샘플 (b) ZrO<sub>2</sub> 속에 Ge 이 존재하는 샘플

메모리 윈도우를 가지는 반시계방향의 hysteresis 곡선이 나타났다. 이와 대조적으로 Ge 나노크리스탈이 포함되지 않은 MOS 커패시터에서는 같은 전압에서 거의 메모리 윈도우가 나타나지 않았다. 따라서 그림 2 (b)에서 보여준 MOS 커패시터의 메모리 윈도우는 Ge 나노크리스탈 존재에 의한 것이라는 것을 알 수 있다. 여러 번 C-V 곡선의 변화를 측정하여 전하가 Ge 나노크리스탈에 축적되었다가 다시 빠져나가고를 받

복하는 동안에도 C-V 곡선의 변화가 없었다. 이러한 특성 곡선은 5번 이상의 반복에서도 유지되어, Ge 나노크리스탈이 부유게이트 메모리 물질로 활용가능하다는 점을 시사한다.

### 2.2.1 HfO<sub>2</sub>를 이용한 MOS 커패시터 제작

HfO<sub>2</sub> 절연막은 (100) p-type Si 기판위에 Tetrakis Ethyl Methyl Amino Hafnium(TEMAZ) 와 O<sub>3</sub> 를 반응물질로 이용하여 250 °C ALD 공정으로 증착했다. 그 뒤 Ge 이온을 17 keV, 1x10<sup>16</sup> cm<sup>-2</sup> 조건으로 이온 주입 공정을 거친 뒤 RTA를 이용해서 800 °C 10분 열처리 과정을 거쳐 Ge 나노크리스탈을 형성시켰다. HfO<sub>2</sub> 는 열처리 과정을 통해 안정성을 향상시키고 결함을 줄이기 위해 N<sub>2</sub> 가스를 대신해서 NH<sub>3</sub> 가스를 흘려주었고, 열처리가 끝난 뒤에는 열증착 장비를 이용하여 Ti/Au 전극을 올려서 MOS 커패시터를 제작하였다.

### 2.2.2 HfO<sub>2</sub>를 이용한 MOS 커패시터의 특성 분석

HfO<sub>2</sub> 에서도 ZrO<sub>2</sub> 속에 생성된 Ge 과 유사한 입자들이 생성된 것을 HRTEM 과 EDX 로 확인 할 수 있었다. 생성된 Ge 나노크리스탈의 평균 크기는 약 3 nm 정도가 되었으며 밀도는 3.81x10<sup>12</sup> cm<sup>-2</sup> 였다. 그림 3은 NH<sub>3</sub>분위기에서 800 °C, 10분간 열처리한 HfO<sub>2</sub> MOS 커패시터의 Ge 나노크리스탈의 유무에 따른 C-V 곡선이다. 이 곡선에서 확인할 수 있는 바와 같이, Ge 나노크리스탈이 없을 때는 메모리 윈도우가 나타나지 않음을 알 수 있다. Ge 나노크리스탈이 포함되어 있을 때의 C-V 곡선에서는 전압 변화를 -10 V에서 10 V로 주었을 때 3.45 V의

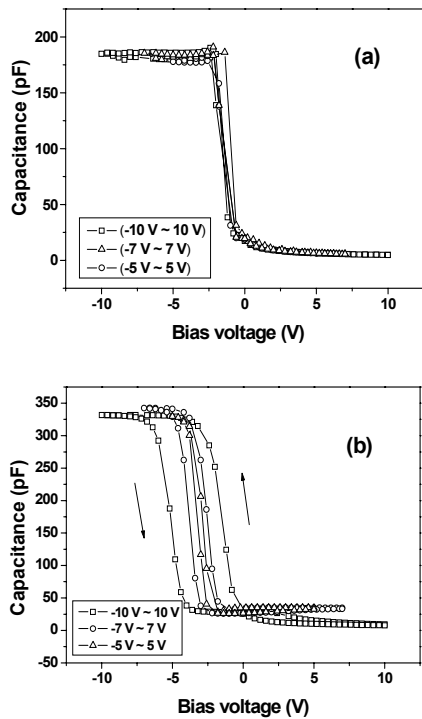
할 수 있었다. HfO<sub>2</sub> MOS 커패시터에서는 -10 V에서 10 V까지 전압변화를 주었을 때 3.45 V의 메모리 윈도우를 관찰 할 수 있었다. 모든 C-V 곡선에서 보여 진 반시계 방향의 hysteresis 루프는 기판에서 Ge 나노크리스탈로의 전하가 터널링을 통해 이동되어 저장된다는 것을 의미하는 것으로 부유게이트 물질로써 Ge 나노크리스탈의 활용 가능성을 보여주었다.

### 감사의 글

본 연구는 2006년도 과학기술부 국가지정연구실사업(M1050000004506J000004510), 한국 학술진흥재단 중점연구과제(KRF-2006-J03601), 산업자원부 나노기반사업(10022916-2006-22), 비휘발성 차세대메모리소자기술개발사업(10022965-2006-13)에 의하여 수행 되었습니다.

### [참 고 문 헌]

- [1] Tiwari S, Rana F, Hanafi H, Hartstein A, Crabbe E F and Chan K, "A silicon nanocrystals based memory", Appl. Phys. Lett., 68, 1377, 1996.
- [2] M. Copel, M. Gribelyuk, E. Gusev, "Structure and stability of ultrathin zirconium oxide layers on Si(001)", Appl. Phys. Lett., 76, 436, 2000.
- [3] A. Callegari, E. Cartier, M. Gribelyuk, H. F. Okom-Schmidt, and T. Zabel, "Physical and electrical characterization of Hafnium oxide and Hafnium silicate sputtered films" J. Appl. Phys., 90, 6466-6475, 2001.
- [4] G.D. Wilk, R.M. Wallace, and J.M. Anthony, "High-k gate dielectrics : Current status and materials properties considerations", J. Appl. Phys., 89, 5243-7275, 2001.
- [5] Y. C. King, T. J. King, C. Hu, "Charge-trap memory device fabricated by oxidation of Si1-x Gex", IEEE Trans. Electron Devices, 48, 696, 2001.



< 그림 3 > HfO<sub>2</sub> MOS 커패시터의 C-V 곡선  
(a) Ge 나노크리스탈이 존재하지 않는 래퍼런스 샘플 (b) HfO<sub>2</sub> 속에 Ge이 존재하는 샘플

메모리 윈도우가 나타나는 것을 확인 할 수 있었다. Hysteresis 곡선의 방향이 반시계 인 것으로 보아 전하가 기판에서 Ge 나노크리스탈로 포획되어 전하가 저장되는 역할을 했다는 것을 확인 할 수 있었다.

### 3. 결 론

ZrO<sub>2</sub>와 HfO<sub>2</sub> 고유전체 박막내에 이온주입과 후열처리에 의해 생성된 Ge 나노크리스탈을 이용하여 MOS 커패시터를 제작하였으며, 전기적인 특성을 조사하였다. ZrO<sub>2</sub> MOS 커패시터의 경우에서는 -9 V에서 9 V까지 전압변화를 주었을 때 3 V 정도의 메모리 윈도우가 나타남을 확인