

Density functional theory를 이용한 H₂O가 흡착된 Si(001)-(2×1) 표면과 Hf precursor의 상호작용

김대현, 오현철, 김대희, 백승빈, 서화일*, 김영철
한국기술교육대학교 신소재공학과, *정보기술공학부

Interaction of Hf precursor with adsorbed hydroxyl on Si (001)-(2×1) surface using density functional theory

Dae-Hyun Kim, Hyun-Chul Oh, Dae-Hee Kim, Seung-Bin Baek, Hwa-Il Seo*, Yeong-Cheol Kim
Dept. Materials Engineering, *School of Information Technology, Korea University of Technology and Education

Abstract : We have performed a density functional theory study to investigate the reaction of the HfCl₄ molecule on H₂O terminated Si (001)-(2×1) surface. The reaction of the HfCl₄ molecule is more favorable on OH-terminated site than H-terminated site. The first HfCl₄ molecule is adsorbed on a OH-terminated site with 0.21 eV energy benefit. The second HfCl₄ molecule is adsorbed on the most adjacent OH-terminated site of the first molecule and the energy benefit is 0.28 eV. The third and fourth molecules have same tendency with the first and second ones. The adsorption energies of the fifth and sixth HfCl₄ molecules are 0.01 eV, -0.06 eV respectively. Therefore, we find that the saturation Hf coverage is approximately 5/8 of the available hydroxyl site, which is $2.08 \times 10^{14}/\text{cm}^2$. Our model is well matched with an experimental study by reference.

Key Words : DFT calculation, HfCl₄, ALD, Si surface

1. 서론

CMOS 소자에서 게이트 유전 산화막은 가장 중요한 재료이다. 최근 소자 크기의 감소에 따라 얇은 게이트 유전막 층에 의한 터널링 때문에 누설전류가 증가하고 있다. 발생하는 누설전류를 줄이기 위해 기존에 게이트 유전막으로 사용되어 오던 실리콘 산화물 (SiO₂)을 높은 유전상수를 가지는 물질로 대체하는 것이 필요성이 대두되고 있다. 그 중 하프늄 산화물 (HfO₂)은 높은 유전상수와 넓은 밴드갭 (band gap)을 가지고 있는 물질로서 실제 45 nm 소자 기술에 일부 사용되고 있다.

최근 금속 산화막 성장 기술로 Atomic layer deposition (ALD)이 많은 관심을 받고 있다. ALD 성장 금속 산화막의 질은 초기 실리콘 (Si) 표면의 준비에 의존된다.

본 연구에서는 H₂O가 흡착된 Si 표면에 Hf precursor인 HfCl₄가 흡착되는 과정과 one-cycle Hf coverage를 계산하였다.

2. 계산 방법

본 연구는 projector augmented wave (PAW) 포텐셜과 local density approximation (LDA)이 포함된 Vienna *ab-initio* Simulation Package (VASP) code를 사용하였다. 전자의 바닥상태는 residual minimization scheme direct inversion in the iterative subspace (RMM-DIIS)로 계산되었다. 사용된 cut off 에너지는 500 eV이고, k-point mesh는 Monk-horst pack이 사용되었으며 2x2x1 크기가 사용되었다.

최적화된 H₂O가 흡착된 Si 기판은 지그재그로 배열된

Si 다이머 (dimer)의 낮은 쪽에 H₂O 분자가 흡착되고 각각 다른 다이머 쪽으로 수소(H) 한 개가 분리되어 그림 1의 (a)와 같이 배열된 것을 택하였다. 그림 1의 (b)는 반응이 일어나기 전 Si 기판 위의 HfCl₄ 분자를 보여준다. HfCl₄ 분자 한 개를 흡착시켰을 때 가장 안정한 위치와 모양을 찾고, 그 상태에서 분자 한 개를 더 추가하는 방법으로 계산을 진행하였다.

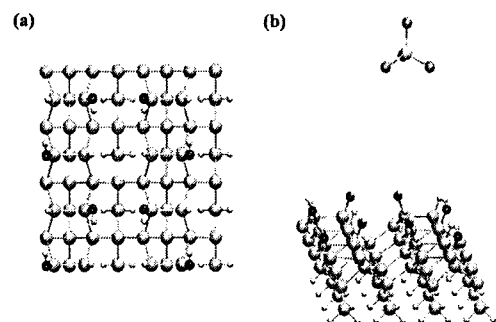


그림 1. (a) H₂O가 흡착된 Si (001)표면과 (b) HfCl₄와 H₂O가 흡착된 Si 기판.

3. 결과 및 검토

OH가 흡착된 Si 표면에서 HfCl₄ 분자는 OH의 H와 반응하여 HCl 분자를 탈착시키고 HfCl₃로 O와 결합하여 남게 된다. 한편 H 자리에 HfCl₄가 흡착되고 HCl 분자가 생성되어 Hf-Si 결합이 형성될 때는 약 1.59 eV의 에너지 손실이 있었다. 반대로 OH 자리에서는 Hf-O 결합이 형성되고 약 0.21 eV의 에너지 이득이 있었다. 이것은 HfCl₄ 분

자는 OH 위에 흡착되는 것을 선호한다는 것을 나타낸다.

첫 번째 HfCl₄ 분자는 8 개의 모든 OH 자리에서 Cl 원자들의 각도에 따라 최대 0.21 eV의 흡착에너지를 가졌다. 이것으로 첫 번째 HfCl₄ 분자는 임의의 한 OH 자리에 흡착된다는 것을 알 수 있다.

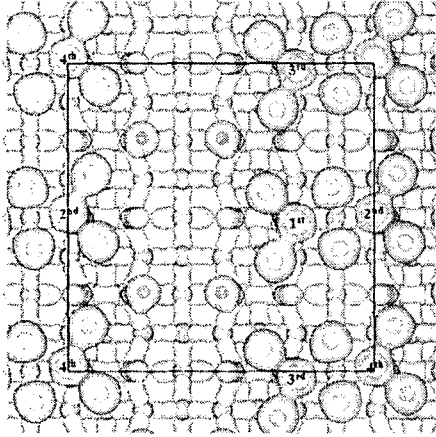


그림 2. 4 개의 HfCl₄ 분자가 흡착된 안정한 Si 기판의 전자 분포.

그림 2는 총 4개의 HfCl₄ 분자가 흡착되어 있는 Si 기판의 전자 분포를 보여 준다. 검은 색 테두리로 되어 있는 반복 단위에서 HfCl₄ 분자가 1st 자리에 흡착되면 두 번째 HfCl₄ 분자는 그림과 같이 2nd 자리에서 약 0.28 eV의 가장 높은 흡착 에너지를 가졌다. 첫 번째와 두 번째 사이에 두 개의 Cl 원자가 양쪽 Hf와 같이 전자를 공유하여 더 높은 흡착에너지를 가지는 것으로 판단된다. 세 번째 HfCl₄ 분자는 3rd 자리를 가장 선호하였으며 약 0.22 eV의 흡착 에너지를 가졌다. 네 번째 HfCl₄ 분자는 4th 자리에서 가장 안정하였고 흡착 에너지는 약 0.27 eV였다. 따라서 세 번째와 네 번째는 첫 번째와 두 번째의 경우와 같은 경향을 보이는 것을 알 수 있다. 중앙의 남은 네 곳의 OH 자리 중 한 곳에 흡착한 다섯 번째와 여섯 번째 HfCl₄ 분자는 각각 0.01 eV, -0.06 eV의 흡착에너지를 가졌다.

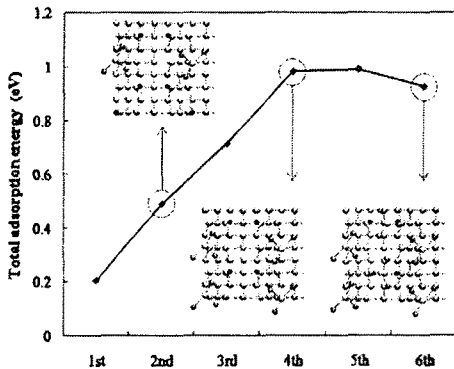


그림 3. HfCl₄ 분자 추가에 따른 총 흡착에너지 변화.

Willis 등은 H₂O 분자가 흡착된 Si 표면에 ALD 방법으로 HfCl₄를 흡착하는 실험을 수행하여, 포화 Hf coverage는 $(2.00 \pm 0.20) \times 10^{14}/\text{cm}^2$ 으로 OH 자리의 약 2/3라고 보고 하였다. 그림 3은 HfCl₄ 분자 추가에 따른 총 흡착에너지 변화를 나타낸다. 첫 번째에서 네 번째까지는 HfCl₄ 분자를 추가할 때마다 에너지 관점에서 이득이 있었지만, 다섯 번째에서는 에너지 이득이 거의 없었고, 여섯 번째 분자가 흡착 될 때는 오히려 에너지를 손해 본다는 것을 알 수 있다. 따라서 이 모델에서는 OH 자리 중 5/8를 포화 Hf coverage로 판단할 수 있고, 이것은 $2.08 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ 로 Willis 등의 실험 결과와 잘 일치함을 알 수 있다.

4. 결론

ALD 공정에서 H₂O가 흡착된 Si (001) 표면에 HfCl₄ 분자가 흡착되는 과정을 이해하기 위하여 DFT를 이용한 HfCl₄ 분자의 Si 표면 흡착연구를 수행하였다. HfCl₄ 분자는 H보다 OH와의 반응을 선호했고, 첫 번째의 HfCl₄ 분자가 흡착될 때는 모든 OH 자리에서 동등한 에너지 이득이 있었다. 두 번째 HfCl₄ 분자는 첫 번째 HfCl₄와 인접한 OH에 흡착될 때 서로 중앙에 있는 두 개의 Cl 원자의 전자들을 공유하면서 더 많은 에너지의 이득이 생겼다. 세 번째와 네 번째 HfCl₄ 분자는 첫 번째와 두 번째와 같은 경향을 보였다. 다섯 번째 분자는 에너지 이득이 거의 없었고, 여섯 번째 분자의 흡착은 오히려 에너지 손실을 가져왔다. 따라서 OH 자리 5/8 인 $2.08 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ 가 Hf coverage로 볼 수 있고, 이것은 실험 문헌 값과 잘 일치한다.

참고 문헌

- [1] J. Robertson, Rep. Prog. Phys. Vol. 69, p. 327 (2006)
- [2] P. D. Krisch, M. A. Quevedo-Lopez, H. -J. Li, Y. Senzaki, J. J. Peterson, S. C. Song, S. A. Krishnan, N. Moumen, J. Barnett, G. Bersuker, P. Y. Hung, and B. H. Lee, J. Appl. Phys, Vol. 99, p. 023508 (2006)
- [3] G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B, Vol. 47, p. 558 (1993); ibid. Vol. 49, p. 14251 (1994).
- [4] G. Kresse and J. Furthüller, Comput. Mat. Sci., Vol. 6, p. 15 (1996).
- [5] G. Kresse and J. Furthüller, Phys. Rev. B, Vol. 54, p. 11169 (1996).
- [6] G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B, Vol. 59, p. 1758 (1999).
- [7] A. Mathew, L. S. Wielunski, R. L. Opila and B. G. Willis, ECS, Vol. 11, p. 183 (2007)
- [8] B. G. Willis, A. Mathew, L. S. Wielunski and L. Opila, J. Phys. Chem. C, vol. 112, p. 1994 (2008)