

고온 열처리 과정에서 산소 Outgasing 효과에 의한 HfO_x 박막의 Nanomechanics 특성 연구

박명준 · 김성준 · 이시홍 · 김수인 · 이창우*

국민대학교 나노전자물리학과, 서울 136-702

(2013년 4월 19일 받음, 2013년 5월 10일 수정, 2013년 5월 14일 확정)

MOSFET 구조의 차세대 Oxide 박막으로 주목받고 있는 HfO_x박막을 rf magnetron sputter를 이용하여 Si(100) 기판 위에 증착하였다. 증착시 산소의 유량을 5, 10, 15 sccm으로 변화를 주며 증착하였고 이후 furnace에서 400부터 800°C까지 질소분위기로 열처리 하였다. 실험결과 HfO_x 박막의 전기적 특성은 산소유량 증가에 따라 누설전류 특성이 향상되었으나, 열처리 온도가 증가함에 따라서는 감소하였다. 특히, 이 논문에서는 Nano-indenter와 AFM으로 HfO_x 박막의 nanomechanics 특성을 측정하였다. 측정 결과에 의하면 열처리 온도가 증가함에 따라 최대 압입력을 기준으로 최대 압입 깊이가 24.9 nm에서 38.8 nm로 증가하였으며 특히 800°C 열처리된 박막에서 압입 깊이가 급격하게 증가하였다. 이러한 압입 깊이의 급격한 증가는 박막내 응력 완화에 의한 스트레스 변화로 예상되며, 그 원인으로 증착시 박막내 포함된 산소가 열처리 조건에 의해 빠져나감에 의한 것으로 판단된다.

주제어 : 나노-역학, 나노트라이볼로지, 나노인덴터, 산화 하프늄, 산소배출

I. 서 론

현재 반도체 산업은 계속되는 scaling-down 공정으로 인하여 소자의 소형화 및 고집적화를 위해 많은 노력을 기울이고 있다. 특히 MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor)의 미세화에 따라 게이트 유전체 박막의 두께도 얇아져야할 필요성이 대두되었다. 기존에 사용되던 SiO₂ 박막은 ~1.2 nm 이하의 두께에서 직접 터널링 효과가 나타나 사용할 수 없게 되었다. SiO₂를 대체할 수 있는 물질은 높은 유전상수를 갖고 [1] 실리콘과 열적으로 안정한 물질이어야 하는데 [2] 대표적으로는 TiO₂ [3], ZrO₂ [4], HfO₂ [5] 등이 있다. 이중 HfO_x는 ~25의 높은 유전상수 5.25 eV의 높은 밴드갭을 갖는 물질로 현재 많은 연구가 진행 중이다. 현재까지 HfO_x 박막에 대한 많은 연구결과가 있지만 기계적인 특성을 다룬 연구는 매우 부족하다. 박막 적층공정은 나노-크기(nano-size) 단위의 미시적인 영역에서 진행되기 때문에 [6,7] 박막의 나노 영역에 대한 nanomechanics 특성이 매우 중요하다. 또한 박막의 nanomechanics 특성은 완성된 소자의 신뢰도 문제와 수명 등에도 큰 영향을 미친다. 따라서 본 연구에서는

rf magnetron sputter 장비를 이용하여 HfO_x의 박막을 증착하고 furnace에서 온도를 달리하며 열처리 한 후 Keithley 2400으로 전류밀도(current density)를 측정하고 Hysitron사의 Triboindent와 Atomic Force Microscopy (AFM)으로 박막의 nanomechanics 특성을 분석하였다. 이러한 박막의 표면특성 연구는 계면에 미치는 직접적인 영향 때문에 안정적인 구조형성과 박막의 scaling-down을 위한 기초 데이터가 될 것이다 [8,9].

II. 실험방법

HfO_x박막은 rf magnetron sputter를 이용하여 Si기판 위에 Hf target (99.99%)으로 산소유량의 변화(5, 10, 15 sccm)를 주며 100 nm 두께로 증착되었다. 증착시 압력은 Ar 기체 유량을 균일하게 유지하며 산소 유량을 변화 시켜 가면서 3 mTorr로 유지하였고 rf power는 80 W를 인가하였다. 증착된 HfO_x박막을 furnace에서 질소분위기로 400, 600, 800, 1,000°C로 각각 20분 동안 열처리하였다. 열처리가 끝난 HfO_x박막은 전류밀도를 측정하기 위해 박

* [전자우편] cwlee@kookmin.ac.kr

막표면에 Al (aluminum) target (순도: 99.99%)으로 200 nm 두께의 전극을 증착하였고 하부전극으로는 인듐을 ohmic contact하여 사용하였다.

모든 HfO_x박막에 대하여 nano-indenter를 이용해 박막의 hardness를 측정하였고 tip은 Berkovich tip을 사용하였다. 또한 AFM으로 표면 이미지 및 RMS Roughness를 측정하였다.

III. 연구결과 및 고찰

Fig. 1(a)는 산소 유량을 5, 10, 15 sccm을 주입하며 증착한 HfO_x박막의 열처리 전 시료의 I-V특성을 나타낸 그래프이다. 증착시 주입된 산소의 유량이 증가 할수록 박막의 임계전계의 크기가 0.4 MV/cm에서 1.5 MV/cm으로 증가하여 절연특성이 좋아지는 것을 알 수 있다. 이는 박막 증착시 산소 유량을 증가시켜 증착된 박막이 상대적으로

박막내에 더 많은 양의 산소가 포함되어 증착되었을 것으로 예상되며, 그로 인해 유전특성이 상대적으로 좋아진 것으로 추정된다. 다만, 기존 연구에 의하면 rf magnetron sputter로 증착된 HfO_x 박막의 경우 비정질 상태로 박막이 성장함으로 박막내 Hf와 산소가 서로 결정을 이루지는 못하는 상태로 존재한다 [9]. 절연특성이 비교적 안정되게 나타난 산소유량이 10 sccm인 HfO_x 박막을 열처리하여 그에 따른 I-V 특성 그래프를 Fig. 1(b)에 나타내었다. 열처리 전 박막의 경우, 0.7 MV/cm에서부터 누설전류가 발생함을 알 수 있으며, 열처리 온도가 증가할수록 HfO_x 박막의 임계전계의 크기가 낮게 형성 되는 것을 알 수 있다. 특히, 800°C로 열처리한 박막의 경우에는 박막의 임계전계가 0.24 MV/cm에서 형성되어 유전 특성이 저하되었다. 선행되었던 연구결과에 따르면 rf magnetron sputter로 증착된 HfO_x박막은 as-deposited 상태에서 비정질로 증착되었으나 [9] 300~600°C의 열처리한 HfO_x박막은 monoclinic 결정성을 형성한다 [10,11]. 또한 이보다 낮은 온도에서는 부분적으로 nano-crystal 결정을 이루고 있는 것으로 알려져 있다 [12]. 따라서 열처리 온도가 증가함에 따라 박막의 결정성이 향상되었고 이로 인하여 결정립계를 통한 누설전류의 발생 가능성이 높아져 열처리 온도가 증가함에 따라 더 낮은 전압에서도 누설 전류 문제가 야기된다.

Gate 절연막으로 사용되기 위해서는 유전특성이 우수해야 할 뿐 아니라 박막의 계면이 안정적으로 존재 하여야 한다. 따라서 전기적 특성 연구와 함께 소자에서 요구되는 기계적 특성 연구 역시 중요하다. Y.S. Ryu의 연구에 따르면 박막을 열처리할 때 outgasing 현상이 일어나고 이로 인한 박막 내에 공공(vacancy)이 발생한다고 한다 [13]. 열처리 과정에서 발생하는 박막내 존재하는 산소 outgasing에 의한 HfO_x의 표면의 기계적 특성을 분석하기 위해서 nano-indenter를 이용하였고 nano-indenter를 통하여 박막 표면에서부터 약 25 nm 깊이의 물성을 분석하였다.

Fig. 2는 산소 유량을 5 sccm에서 15 sccm으로 증가시키며 증착한 박막의 indent load force와 indent depth를 in-situ로 나타낸 그래프(p-h graph)이다. 최대 압입력인 300 uN에서 10 sccm과 15 sccm에서 증착된 박막의 압입 깊이가 5 sccm 박막의 결과와 비교하면 소폭 감소한 약 25 nm로 측정되어 차이를 나타내고 있지만, 10 sccm과 15 sccm은 같은 압입 깊이와 같은 경향의 p-h 곡선을 나타내고 있다. Fig. 3은 10 sccm의 산소 유량에서 증착된 박막

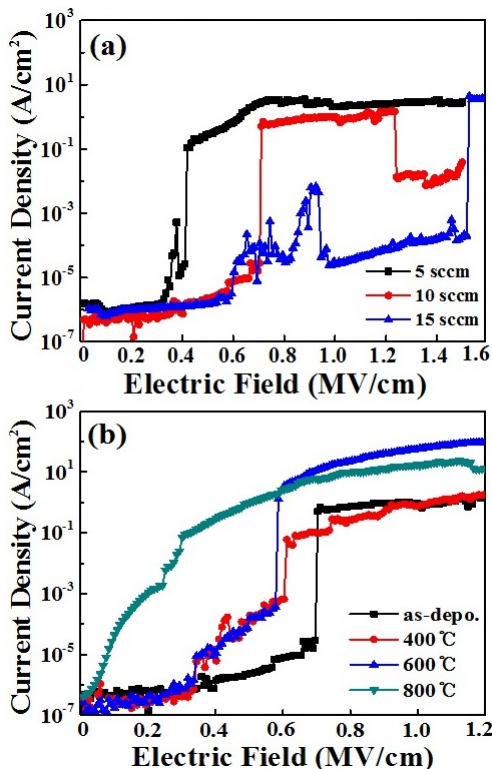


Figure 1. Current density graphs of (a) as-deposited HfO_x thin films according to various oxygen gas flow and (b) O₂ gas flow at 10 sccm according to annealing temperature.

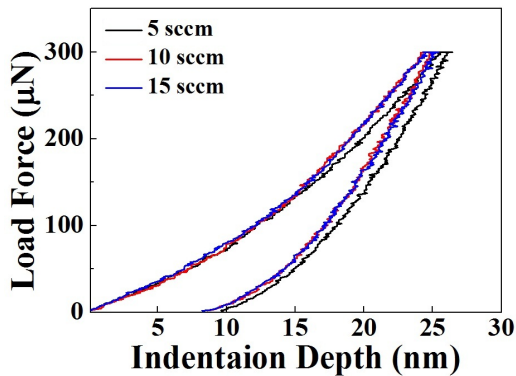


Figure 2. Load force and indentation depth graph of as-deposited HfOx thin films according to oxygen gas flow.

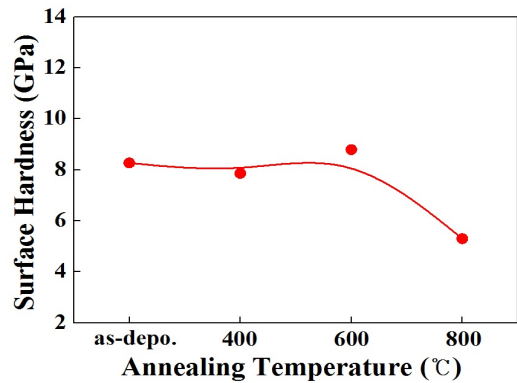


Figure 4. Surface hardness graph of HfOx thin film for oxygen gas flow at 10 sccm according to annealing temperature.

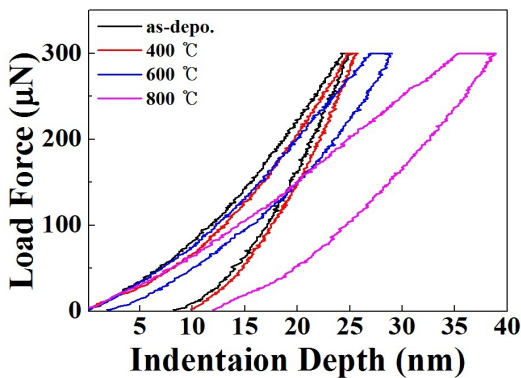


Figure 3. Load force and indentation depth graph of HfOx thin films at 10 sccm for various annealing temperature.

의 열처리 온도 변화에 대한 p-h graph 이다. 열처리 온도가 as-deposited에서 800°C로 증가함에 따라서 최대 압입력을 기준으로 최대 압입 깊이가 24.9 nm에서 38.8 nm로 증가하였으며 특히 800°C 열처리된 박막에서 압입 깊이가 급격하게 증가하였다. 이러한 압입 깊이의 급격한 증가는 박막내 응력 변화에 따른 스트레스 변화에 의한 것으로 예상되며, 그 원인은 증착시 박막 내 포함된 산소가 열처리 조건에 의해 빠져나감으로 나타나는 현상인 것으로 판단된다. 또한 열처리 온도 증가에 따른 박막 결정성 변화에 기인한 결과로 예상할 수도 있다. 기존 문헌에 의하면 열처리 온도 증가에 따라 Hf 박막의 결정성이 변하고 [10] 그에 따라 전기적 특성에 상당한 영향이 나타나는 것에 대하여 보고되고 있으나 [11], 이러한 결정성의 변화가 박막의 기계적 특성 변화를 나타내기에는 크지 못할 것으로 예상된다.

따라서 Fig. 3에 측정된 압입 깊이의 급격한 변화는 박막내 산소의 outgasing에 의한 스트레스의 변화가 주원인으로 판단된다.

Fig. 4는 증착시 산소 유량 10 sccm에서 증착된 시료의 열처리 온도 변화에 따른 surface hardness를 Fig. 3의 p-h graph를 기반으로 나타내었다. As-deposited 상태에서 8.27 GPa로 시작하여 열처리 온도가 400°C와 600°C로 증가함에 따라 surface hardness값이 7.86과 8.79 GPa로 상대적으로 안정된 상태를 나타내었으나 800°C로 열처리된 시료에서는 5.3 GPa로 급격한 surface hardness의 변화가 나타났다. 이는 열처리온도가 600°C까지 증가됨에 따라 박막내 산소와 결합된 결정성 성장에 필요한 에너지를 공급하였지만, 800°C의 고온 열처리 조건에서는 박막내 포함된 산소를 박막 외부로 빠져나가기에 충분한 에너지를 공급하였고 이로 인하여 산소의 outgasing 현상이 상대적으로 크게 작용하였기 때문으로 예상된다. 따라서 이러한 outgasing 현상이 나타난 800°C 열처리된 박막 내부에는 공공이 증가되었고 따라서 이러한 공공의 증가는 박막내 존재하는 응력이 감소하는 효과를 가지게 된다. 이로 인하여 압입력이 증가함에 따라 압입 깊이가 급격하게 증가하는 현상이 측정되었다.

IV. 결 론

rf magnetron sputter를 이용하여 HfOx 박막을 산소유량을 변화시키며 증착하고 이후 열처리를 통하여 박막의

전기적 특성 및 기계적 특성변화를 관찰하였다. 증착시 산소유량과 이후 열처리 온도에 따라 I-V 특성과 nano-mechanics의 변화가 나타났다. 이는 증착시 산소 유량에 따라 박막 형성과정에서 박막내 포함된 산소가 열처리 온도에 따라 결정형성과 outgasing의 원인이 되었고, 산소의 outgasing은 박막내 응력 감소의 원인이 되었으며 이는 hardness에 큰 변화를 야기하였다.

References

- [1] J. Robertson, *J. Appl. Phys.* **104**, 124111 (2008).
- [2] Z. He, W. Wu, H. Xu, J. Zhang, and Y. Tang, *Vacuum* **81**, 211, (2006).
- [3] H. S. Kim, D. C Gilmer, S. A. Campbell, and D. L. Polla, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3860 (1996).
- [4] K. Prabakar, A. N. Park, N. H. Cho, W. I. Lee, C. K. Hwangbo, J. G. Lee, and C. M. Lee, *Vacuum* **82**, 1367 (2008).
- [5] B. Aguirre, R. S. Vemuri, D. Zubia, M. H. Engelhard, V. Shutthanadan, K. K. Bharathi, and C. V. Ramana, *Applied Surface Science* **257**, 2197 (2011).
- [6] S. I. Kim and C. W. Lee, *J. Nanosci. & Nanotechnol.* **11**, 1401 (2011).
- [7] S. I. Kim, H. W. Oh, J. W. Huh, B. K. Ju, and C. W. Lee, *Thin Solid Films.* **519**, 6872 (2011).
- [8] J. Y. Kim, S. I. Kim, K. Y. Lee, and C. W. Lee, *J. Korean Vac. Soc.* **21**, 12 (2012).
- [9] S. I. Kim, K. Y. Lee, J. Y. Kim, and C. W. Lee, *J. Korean Vac. Soc.* **20**, 456 (2011).
- [10] C. V. Ramana, K. K. Bharathi, A. Garcia, and A. L. Campbell, *J. Phys. Chem. C.* **116**, 9955 (2012).
- [11] K. H. Bae and S. W. Do, *J. KIEEME* **22**, 101 (2009).
- [12] J. Y. Kim, S. I. Kim, K. Y. Lee, K. E. Kwon, M. S. Kim, S. H. Eom, H. J. Jung, Y. S. Jo, S. H. Park, and C. W. Lee, *J. Korean Vac. Soc.* **21**, 273 (2012).
- [13] Y. S. Ryu, T. W. Kang, and T. W. Kim, *J. Applied Surface Science* **253**, 2652 (2006).

Nano-Mechanical Studies of HfO_x Thin Film for Oxygen Outgasing Effect during the Annealing Process

Myung Joon Park, Sung Joon Kim, Si Hong Lee, Soo In Kim, and Chang Woo Lee*

Department of Nano & Electronic Physics, Kookmin University, Seoul 136-702

(Received April 19, 2013, Revised May 10, 2013, Accepted May 14, 2013)

The HfO_x thin film was deposited what it has been paid attention to the next generation oxide thin layer of MOSFET (metal-Oxide semiconductor field-effect-transistor) by rf magnetron sputter on Si (100) substrate. The HfO_x thin film was deposited using a various oxygen gas flows (5, 10, 15 sccm). After deposition, HfO_x thin films were annealed from 400 to 800°C for 20 min in nitrogen ambient. The electrical characteristics of the HfO_x thin film was improved by leakage current properties, depending on the increase of oxygen gas flow and annealing temperature. In particular, the properties of nano-mechanics of HfO_x thin films were measured by AFM and Nano-indenter. From the results, the maximum indentation depth at the basis of maximum indentation force was increased from 24.9 to 38.8 nm according to increase the annealing temperature. Especially, the indentation depth was increased rapidly at 800°C. The rapid increasement of indentation depth was expected to be due to the change of residual stress in the HfO_x thin film, and this result was caused by relative flux of oxygen outgasing during the annealing process.

Keywords : Nano-Mechanics, Nanotribology, Nano-indenter, HfO_x, Oxygen outgasing

* [E-mail] cwlee@kookmin.ac.kr