

PEALD를 이용한 HfO₂ 유전박막의 Al 도핑 효과 연구

오민정, 송지나, 강슬기, 김보중, 윤창번 

한국공학대학교 신소재공학과

Study of Al Doping Effect on HfO₂ Dielectric Thin Film Using PEALD

Min Jung Oh, Ji Na Song, Seul Gi Kang, Bo Joong Kim, and Chang-Bun Yoon

Department of Advanced Materials Engineering, Tech University of Korea, Siheung 15073, Korea

(Received January 9, 2023; Revised January 31, 2023; Accepted January 31, 2023)

Abstract: Recently, as the process of the MOS device becomes more detailed, and the degree of integration thereof increases, many problems such as leakage current due to an increase in electron tunneling due to the thickness of SiO₂ used as a gate oxide have occurred. In order to overcome the limitation of SiO₂, many studies have been conducted on HfO₂ that has a thermodynamic stability with silicon during processing, has a higher dielectric constant than SiO₂, and has an appropriate band gap. In this study, HfO₂, which is attracting attention in various fields, was doped with Al and the change in properties according to its concentration was studied. Al-doped HfO₂ thin film was deposited using Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition (PEALD), and the structural and electrical characteristics of the fabricated MIM device were evaluated. The results of this study are expected to make an essential cornerstone in the future field of next-generation semiconductor device materials.

Keywords: HfO₂, Al₂O₃, Al doped HfO₂, PEALD

1. 서론

Metal-oxide-semiconductor (MOS) 소자의 공정이 세밀해지고 집적도가 높아짐에 따라 기존 gate oxide로 사용되던 SiO₂를 기반으로 하는 구조를 벗어나기 위한 연구가 계속되었다. SiO₂ 스케일링이 진행됨에 따라 그 두께가 감소하였으나 3 nm 이하의 두께에서는 산화막을 통한 전자의 tunneling 증가에 따른 누설전류가 기하급수적인 증가하였다. 그로 인해 소비전력 증가와 속도 향상 등의 효율

성에 한계에 부딪혔다 [1,2]. SiO₂의 한계를 극복하기 위해 공정에서 실리콘과의 열역학적 안정성을 가지며 SiO₂보다 높은 유전 상수를 가지며 적당한 band gap을 갖는 물질 연구가 이어졌다 [3-7]. 이에 해당하는 물질인 HfO₂, ZrO₂, TiO₂ 등과 같은 다양한 물질의 연구가 진행되어 왔다 [8-10]. HfO₂는 높은 유전 상수(k=20~25)와 상대적으로 넓은 band gap (5.68 eV), Si 기판과의 열적 안정성 등 우수한 특성을 가지고 있어 SiO₂를 대체할 차세대 물질로 연구되고 있다 [11-15].

본 연구에서는 High-k 물질인 HfO₂를 Al 도핑 농도에 따른 특성 변화를 연구하기 위해 PEALD 공정을 통하여 TiN 기판 위에 Al doped HfO₂ 박막을 증착하였다. 증착된 박막은 HfO₂, Al₂O₃ cycle ratio를 바꾸어 Al의 농도를 조절하였다. 또한, 증착된 박막의 구조적, 전기적 특성에 대하여 분석하는 데 초점을 맞추고 있다.

✉ Chang Bun Yoon; cbyoon@tukorea.ac.kr

Copyright ©2023 KIEEME. All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용하는 기판은 acetone, ethanol, DI water에서 각각 5분씩 초음파세척을 통해 세척 후 건조하였다. Al doped HfO_2 (이하 Al: HfO_2) 박막은 1~30 Ω/cm 의 저항성을 갖는 P-Type Si(100) 기판 위에 250°C의 기판 온도에서 PEALD (plasma enhanced atomic layer deposition, iOV dx2, iSAC Research, Korea)를 이용하여 증착하였다. HfO_2 와 Al_2O_3 전구체는 각각 TEMA-Hf [Tetrakis (ethylmethylamido)hafnium, iChems, Korea], TMA (Trimethylaluminum, iChems, Korea)를 사용하였고, 반응물질로는 O_2 를 사용하였다. Ar은 캐리어와 퍼지가스 모두로 사용되었다. TEMA-Hf 전구체 용기는 75°C로 유지하였으며, TMA 전구체 용기는 상온에서 공정하였다. PEALD 챔버 내부의 공정 압력은 1.1~1.4 Torr로, RF plasma power는 200 W로 유지하였다.

Al 농도 조절은 HfO_2 , Al_2O_3 cycle ratio를 달리하여 증착하였다. $(m \cdot \text{HfO}_2 + n \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)_x$ 구성으로 m은 HfO_2 unit cycle 수, n은 Al_2O_3 unit cycle이며 x는 전체 cycle 수이다. m:n unit cycle을 10:1~50:1 조절하고 x는 5~7로 조절하여 ~19 nm의 박막을 증착하였다. 이후 HfO_2 의 결정화를 일으키기 위해 RTA를 이용하여 N_2 분위기에서 600°C에서 30초 동안 post deposition annealing (PDA)를 진행하였다. 전기적 특성 평가를 위해 TE (top electrode) 및 BE (bottom electrode)는 RF sputter를 이용하여 TiN을 증착하였다.

제작된 소자의 구조를 확인하기 위해 TEM (NEO ARM, JEOL, Japan)을 사용하였으며, HR XRD (SmartLab, Japan)를 이용하여 박막의 결정성을 확인하였고, Keithley 4200A-SCS (Tektronix, Inc., US)을 이용하여 전기적 특성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Al doped HfO_2 XRD 측정 결과

그림 1은 600°C 열처리 후 Hf:Al 비율에 따른 XRD 결과이다. Hf:Al 비율이 50:1부터 30:1일 때, 결정화가 일어나 m-phase, t-phase, c-phase가 성장하는 것을 확인할 수 있었다. 10:1과 20:1은 Al의 함량이 많아 결정화가 일어나지 않았다. Al함량이 증가됨에 따라 Al_2O_3 의 결정화 온도가 높기 때문에 HfO_2 의 결정 성장에 방해가 되어 결정화가 발생하지 않은 것으로 보인다 [16].

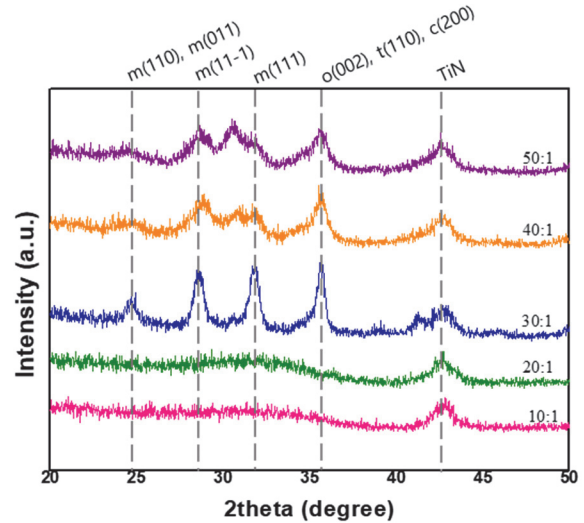


Fig. 1. XRD spectra of HfO_2 at different Al concentrations at annealing temperature 600°C.

3.2 Al doped HfO_2 capacitor TEM 결과

Metal-insulator-metal (MIM) 구조의 capacitor를 제작하여 TEM 분석을 진행하였다. MIM capacitor 제작을 위해 TiN 기판 위에 PEALD를 이용하여 16~18 nm 두께의 Al doped HfO_2 박막을 증착하였다. 증착한 박막을 600°C에서 RTA 진행 후, 반지름 200 μm 크기의 TiN 상부 전극을 RF-Sputter를 사용하여 증착하였다.

그림 2는 제작된 capacitor의 TEM 분석 결과이다. Pt는 TEM 분석을 위해 전처리한 물질이며, Si 기판 위에 하부 전극 TiN 50 nm, 그 위로 16.7 nm의 Al doped HfO_2 , 상부 전극 TiN 50 nm가 증착되어 원하는 박막의 두께로 소자가 제작되었음을 확인하였다.

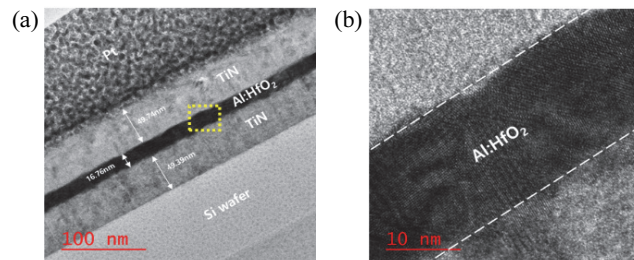


Fig. 2. TEM image of (a) 30:1 Al doped HfO_2 based MIM capacitor and (b) zoomed in image of yellow dotted regions.

3.3 Hf:Al 증착 비율에 따른 전기적 특성

MIM capacitor를 사용하여 Al doped HfO₂의 증착 비율별 break down 측정을 진행하였다. 그림 3은 Hf:Al cycle 비율별 break down 결과를 나타낸 그래프이다. 모든 비율에서 전반적으로 낮은 누설전류 특성을 보이는 것을 확인하였다. Hf:Al cycle 비율에 따른 break down voltage (항복 전압)은 Hf:Al=50:1일 때, 4.47 MV/cm의 항복 전압을 보였으며 Hf cycle 수를 줄여 박막의 Al 농도가 높을수록 박막의 내구성이 향상되어 Hf:Al=10:1에서 8.05 MV/cm의 가장 큰 항복 전압을 보였다.

그림 4는 Al doped HfO₂의 증착 비율별 polarization-electric field 특성 측정 결과이다. 측정 전압 구간은 -7~7 V로 설정하여 삼각파를 인가하였으며 펄스의 길이는 0.0001 초로 1 kHz의 주파수로 측정을 진행하여 polarization 값을 얻어내었다. Hf:Al이 10:1부터 50:1까지 측정한 결과, 전체적으로 유전체 특성을 보이지만 30:1에서 강유전성을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 2 P_r이 6.71 μC/cm²으로 작은 값을 보이지만 다른 비율과 비교해 보았을 때, 확연한 값의 차이를 보인다. Hf:Al=50:1 소자는 2 P_r이 2 μC/cm² 이하로 곡선의 형상이 dielectric의 특성을 보인다.

그림 5는 Al doped HfO₂ 박막의 capacitance (정전용량, C)를 측정 후 아래의 식을 이용하여 계산한 유전상수 값에 대한 그래프이다. C=정전용량, ε₀=유전율 (8.85×10⁻¹² F/μm), ε_r=유전막의 유전 상수, A=유전막의 면적, t=유전막의 두께이다.

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{t} \tag{1}$$

HfO₂, Al₂O₃의 단일 박막 유전 상수는 각각 19.2, 9.63의 값을 얻었다. 제작한 소자의 유전 상수 계산 결과, Hf:Al=20:1로 증착한 박막의 유전 상수가 23으로 가장 높은 수치를 보였다. 40:1의 비율로 증착한 박막이 15로 가장 낮은 유전 상수를 보였지만 전반적으로 이론 값과 비슷한 결과를 보였다. 40:1부터 20:1까지 Al₂O₃의 비율이 증가함에 따라 유전상수 또한 증가하는 경향성을 보였으며, 10:1의 증착 비에서는 유전상수 값이 감소하는 결과가 나타났다. 이는 Al₂O₃의 도핑 비율이 임계치 이상으로 증가하였을 때 전체적인 분자 구조에 변화가 발생하거나 결정화가 완벽히 되지 않아 유전율이 감소하는 결과로 판단하였으며, 이에 대한 추가적인 연구가 필요할 것으로 보인다.

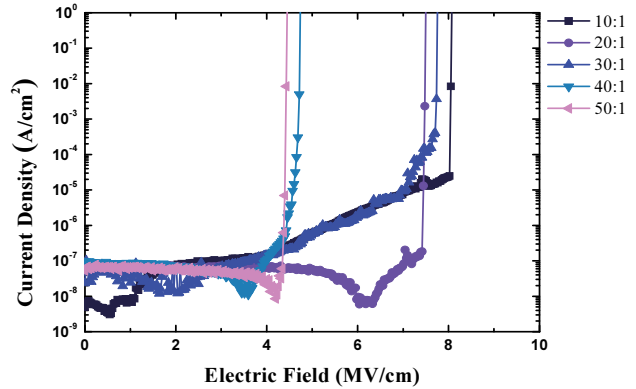


Fig. 3. Break down curve of MIM devices according to Hf:Al cycle ratio.

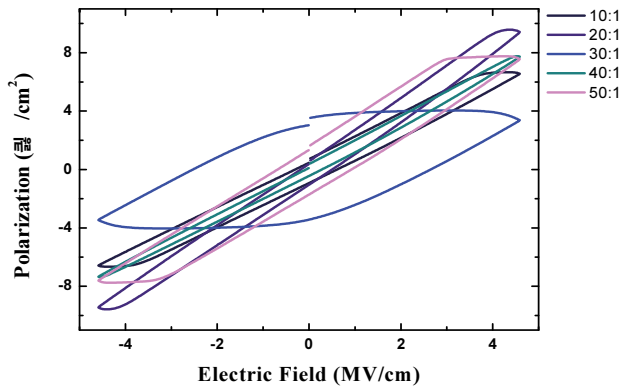


Fig. 4. P-E curve of MIM devices according to Hf:Al cycle ratio.

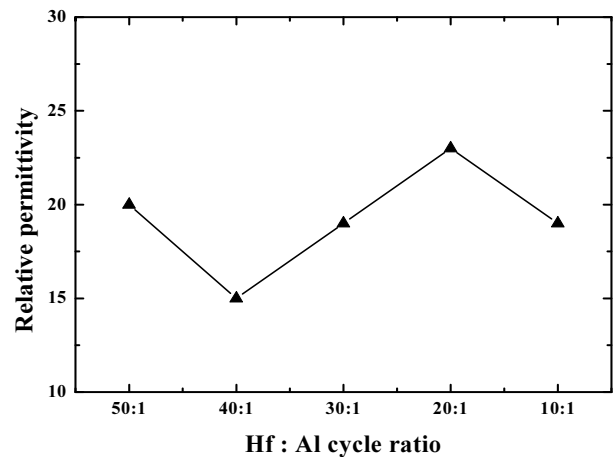


Fig. 5. Relative permittivity change according to Hf:Al cycle ratio.

4. 결론

Al doped HfO₂ 박막을 RTA 온도 600°C 열처리를 진행하였을 때, Hf:Al=30:1 이하에서 결정화가 일어나는 것을 확인하였다.

전기적 특성 분석을 위해 MIM 구조의 capacitor를 제작하여 capacitor의 박막 구조를 확인하기 위해 TEM 분석을 진행하였다. Si 기판 위에 하부 전극인 50 nm 두께의 TiN, 그 위로 16.76 nm의 Al doped HfO₂, 상부 전극인 50 nm 두께의 TiN이 잘 증착되었음을 확인하였다.

Al doped HfO₂ 박막의 전기적 특성 분석을 통해 Hf:Al 비율에 따른 누설전류는 크게 변화가 없었지만 50:1에서 4.47 MV/cm의 가장 낮은 항복 전압을 보였으며, 10:1에서 8.05 MV/cm의 가장 높은 항복 전압을 보였다. Hf:Al=10:1부터 50:1까지 P-E curve를 측정한 결과, 전체적으로 유전체 특성을 보이지만 30:1에서 2 P_r이 6.71 μC/cm²으로 강유전성을 보이는 것을 확인할 수 있었다.

박막의 유전 상수는 단일 박막의 HfO₂와 Al₂O₃은 각각 19.2, 9.63의 값을 얻었으며, Hf:Al=20:1로 증착한 박막의 유전 상수가 23으로 가장 높은 수치를 보이고 40:1의 비율로 증착한 박막이 15로 가장 낮은 유전 상수를 보였다.

HfO₂에 Al을 doping하여 박막의 특성 변화를 실험한 결과, 강유전성 재료로 Hf:Al=30:1이 적합하며 gate oxide에 사용되는 high-k 재료로는 20:1이 적합하다고 판단된다. HfO₂의 Al doping 효과에 대한 정확하고 깊은 연구가 필요하며 본 연구 결과가 향후 차세대 반도체 소자 재료 분야에 중요한 초석이 될 것으로 기대한다.

ORCID

Chang-Bun Yoon

<https://orcid.org/0000-0002-9640-0804>

감사의 글

This work was supported by the GRRC program of the Gyeonggi Province [GRRC TUKorea2020-A01, Multi-Material Machining Innovative Technology Research Center].

REFERENCES

- [1] M. Ono, M. Saito, T. Yoshitomi, C. Fiegna, T. Ohguro, H. S. Momose, and H. Iwai, *J. Vac. Sci. Technol., B*, **13**, 1740 (1995). [DOI: <https://doi.org/10.1116/1.587886>]
- [2] Y. H. Kim and J. C. Lee, *Microelectron. Reliab.*, **44**, 183 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.microrel.2003.10.008>]
- [3] S. W. Kim, S. K. Lee, Y. D. Kim, and S. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 262904 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3456731>]
- [4] S. J. Ding, H. Hu, C. Zhu, M. F. Li, S. J. Kim, B. J. Cho, D.S.H. Chan, M. B. Yu, A. Y. Du, A. Chin, and D. L. Kwong, *IEEE Electron Device Lett.*, **25**, 681 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1109/LED.2004.835791>]
- [5] M. Maestro-Izquierdo, M. B. Gonzalez, F. Jimenez-Molinos, E. Moreno, J. B. Roldan, and F. Campabadal, *Nanotechnology*, **31**, 135202 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab5f9a>]
- [6] P. K. Park and S. W. Kang, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 192905 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2387126>]
- [7] W. J. Zhu, T. Tamagawa, M. Gibson, T. Furukawa, and T. P. Ma, *IEEE Electron Device Lett.*, **23**, 649 (2002). [DOI: <https://doi.org/10.1109/LED.2002.805000>]
- [8] M. M. Rahman, J. G. Kim, D. H. Kim, and T. W. Kim, *Micromachines*, **10**, 361 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.3390/mi10060361>]
- [9] C. Mahata, M. Kang, and S. Kim, *Nanomaterials*, **10**, 2069 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.3390/nano10102069>]
- [10] S. J. Ding, D. W. Zhang, and L. K. Wang, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **40**, 1072 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/4/023>]
- [11] M.N.U. Bhuyian and D. Misra, *IEEE Trans. Device Mater. Reliab.*, **15**, 229 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1109/TDMR.2015.2424151>]
- [12] M. H. Park, T. Schenk, C. M. Fancher, E. D. Grimley, C. Zhou, C. Richter, J. M. LeBeau, J. L. Jones, T. Mikolajick, and U. Schroeder, *J. Mater. Chem. C*, **5**, 4677 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1039/c7tc01200d>]
- [13] V. Miiikulainen, M. Leskelä, M. Ritala, and R. L. Puurunen, *J. Appl. Phys.*, **113**, 021301 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4757907>]
- [14] A. M. Mumlyakov, M. V. Shibalov, I. V. Trofimov, M. G. Verkholetoev, A. P. Orlov, G. D. Diudbin, S. A. Evlashin, P. A. Nekludova, Y. V. Anufriev, A. M. Tagachenkov, E. V. Zenova, and M. A. Tarkhov, *J. Alloys Compd.*, **858**, 157713 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157713>]
- [15] F. Mondon and S. Blonkowski, *Microelectron. Reliab.*, **43**, 1259 (2003). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0026-2714\(03\)00181-1](https://doi.org/10.1016/S0026-2714(03)00181-1)]
- [16] S. Mueller, J. Mueller, A. Singh, S. Riedel, J. Sundqvist, U. Schroeder, and T. Mikolajick, *Adv. Funct. Mater.*, **22**, 2412 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201103119>]