creative commons

COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

공학석사 학위논문

디램 커패시터를 위한 $ZrO_2/Y_2O_3/ZrO_2$ 유전박막의 전기적, 구조적 특성 연구

Studies on Electrical and Structural Properties of $ZrO_2/Y_2O_3/ZrO_2$ Dielectric Thin Films for DRAM Capacitors

2019년 2월

서울대학교 대학원

재료공학부 하이브리드재료 전공

조 성 탁

초록

최근 각종 전자기기에 널리 사용중인 DRAM(Dynamic Random Access Memory)의 Capacitor 유전막으로 ZAZ(ZrO_2/Al_2O_3/ZrO_2) 구조가 널리 사용되고 있다. 이 구조에서 Al_2O_3 박막의 역할은 ZrO_2 박막의 단점으로 지적되는 높은 leakage current 특성을 개선시키는 것이다. 이를 통해 요구되는 leakage current 특성을 만족시킬 수 있지만 그에 따른 단점도 존재한다. 바로 첨가된 Al_2O_3 박막 자체가 ZrO_2 박막 대비 낮은 유전 상수(k=8)를 가지고 있으며, Al_2O_3 박막 위의 ZrO_2 박막은 적절하게 결정화가 되지 않기 때문에 ZrO_2 단일막 보다 유전율이 감소한다는 점이다. 이러한 단점에도 불구하고 ZAZ 구조는 그 대안이 없어 여전히 사용되고 있다.

그러나 DRAM의 크기가 점점 더 줄어들면서 ZAZ 구조만으로는 제품의 요구사항을 충족시키는 것이 점점 더 어려워지는 상황이다. 따라서 ZAZ 구조를 대체할 새로운 유전막을 만들기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

본 연구에서는 Al_2O_3 대신 Y_2O_3 를 사용하여 Al_2O_3 박막의 leakage current 특성을 향상시키는 역할은 그대로 수행하면서 유전율은 높이는 목적의 실험을 진행하였다. Y_2O_3 의 유전상수(14)는 Al_2O_3 의 유전상수(7) 보다 높으며 밴드 갭은 ZrO_2 의 밴드 갭보다 높다. 또한 Y_2O_3 는 ZrO_2 의 상을 high-k 상으로 안정화시키는 물질로도 알려져 있다. 따라서 Y_2O_3 는 Al_2O_3 를 대체할만한 좋은 물질로 판단된다.

평가는 상온에서 액체상태로 존재하는 $Y(^iPrCp)_2(^iPr-amd)$전구체 및

O_3 산화제를 이용하여 수행하였다. 먼저 Y_2O_3 박막의 ALD 증착 조건을 확보하였다. 확보된 조건에서의 증착 속도는 0.14 nm/cycle 이었고 XPS(X-rap Photoelectron Spectroscopy) 및 XRD(X-ray diffraction) 분석을 통해 cubic 상의 Y_2O_3 막질이 정상적으로 형성됨을 확인하였다. 또한 Al_2O_3 박막과 비교하여 예상했던 대로 유전율은 Y_2O_3 박막이 높고 leakage current 특성은 Al_2O_3 박막이 우수함을 확인하였다.

이후 비교를 위해 ZAZ 와 ZYZ(ZrO_2/Y_2O_3/ZrO_2) 박막을 ALD 방식으로 증착하여 전기적 특성을 평가하였다. 확인 결과 두께에 따라 서로 다른 경향의 전기적 특성이 나타남을 발견하고 4 nm 에서 13 nm 까지 6가지의 두께로 세분화 하여 각각 비교를 진행하였다. 열처리 전에는 10 nm 이상에서 ZYZ 의 EOT(Equivalent Oxide Thickness) 가 0.2 nm(10 %) 이상 감소하였지만 열처리 이후에는 높은 두께에서는 EOT 가 유사한 반면 5 nm 이하에서 EOT 개선 효과가 있음을 확인하였다. 이 것은 두께에 따른 결정화 차이에 의한 것으로 판단하고 ZrO_2 박막의 POT-EOT curve 와 비교하여 그러한 경향성을 확인하였다.

4 nm 에서 13 nm 두께의 ZrO_2 박막을 확인한 결과 열처리 전에는 10 nm 이상에서 결정화가 이루어 지지만 열처리 후에는 모든 두께에서 결정화가 이루어졌다. ZAZ 박막의 경우에는 열처리 전 모든 두께에서 결정화가 이루어지지 않았고 열처리 후에는 4 nm 를 제외한 두께에서 결정화가 이루어졌다. ZYZ 박막의 경우에는 ZrO_2 박막과 유사하게 10 nm 이상에서 열처리 전에도 결정화가 이루어졌고 열처리 후에는 모두 결정화가 이루어 짐을 확인하였다. 이것은 POT-EOT curve 와 XRD 분석을 통해 증명하였다.

이러한 실험을 통해 ZYZ 박막의 경우 ZAZ 박막보다 열처리 후 5 nm 이하의 두께에서 EOT 개선 효과를 얻을 수 있음을 확인하였고, 추가적인 leakage current 개선평가를 통하여 ZAZ 박막보다 우수한 EOT 와 leakage current 특성을 가지는 ZYZ 박막을 만들 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

주요어 : DRAM, Capacitor, ALD(원자층증착법), ZAZ, ZYZ, ZrO_2, Y_2O_3, 이트리아 안정화 지르코니아

학 번 : 2017-26929

이 름 : 조 성 탁

목 차

초록.....i
목차.....iv
List of Figures vii
List of Tables..... x

1. 서론.....1

2. 문헌연구..... 4
2.1 원자층 증착법(Atomic Layer Deposition, ALD) 4
2.2 ZAZ(ZrO_2/Al_2O_3/ZrO_2) 유전막 8
2.3 Y_2O_3 박막의 특성, 이트리아 안정화 지르코니아(Yttria-Stabilized Zrrconia, YSZ) 13

3. 실험 및 분석 방법..... 16
3.1 실험 설계..... 16
3.2 원자층 증착법(ALD) 시스템 20

3.3 상부, 하부 TiN 전극 증착 23

3.4 ALD 를 이용한 $ZrO_2/Y_2O_3/ZrO_2$(ZYZ) 유전막, $ZrO_2/Al_2O_3/ZrO_2$(ZAZ) 유전막 증착 24

3.5 증착한 막질에 thermal stress 인가 28

3.6 박막 분석 방법 28

4. 결과 및 논의 30

4.1 Y_2O_3 박막의 ALD 공정 조건 확보 30

4.1.1 ALD saturation 거동 확인 30

4.1.2 선형적 증착 거동 확인 32

4.1.3 ALD Processing Window 34

4.2 Y_2O_3 박막의 물리적, 화학적 특성 분석 36

4.2.1 표면 거칠기 36

4.2.2 화학적 결합 상태 분석 38

4.2.3 결정 상태 분석 40

4.2.4 전기적 특성 분석 42

4.3 ZYZ 박막과 ZAZ 박막의 전기적 특성 분석 48

4.3.1 10 nm 두께의 ZAZ/ZYZ 박막 비교 48

4.3.2 7 nm, 10 nm 두께의 ZAZ/ZYZ 박막 비교 52

4.3.3 5 nm 두께의 ZAZ/ZYZ 박막 비교 55

4.3.4 ZAZ 박막과 ZYZ 박막의 두께에 따른 결정화 차이 분석 57

4.3.5 추가적인 EOT 개선 평가 67

5. 결론 72

6. 참고문헌 74

List of Publications 78

Abstract 83

List of Figures

Figure 2.1. ALD 공정 모식도 6
Figure 2.2. 증착 온도에 따른 ALD process window 7
Figure 2.3. ZrO_2 의 결정 구조 10
Figure 2.4. ZrO_2 와 ZAZ 박막의 Band Offset 12
Figure 2.5. 이트리아 안정화 지르코니아(Yttria-Stabilized Zirconia, YSZ) 15

Figure 3.1 TiN/Y_2O_3/TiN, TiN/ZrO2/Y_2O_3/TiN, TiN/Al_2O_3/TiN 의 MIM 적층 구조 18
Figure 3.2 TiN/ZAZ(ZrO_2/Al_2O_3/ZrO_2)/TiN 의 MIM 적층 구조 19
Figure 3.3. ALD system 의 구성도 22
Figure 3.4. Tetrakis(ethylmenthylamino) Zirconium, $Zr[N(CH_3)C_2H_5]_4$ 의 분자 구조 26
Figure 3.5. Trimethy Aluminum, $(CH_3)_3Al$ 의 분자 구조 26
Figure 3.6. $Y(^iPrCp)_2(^iPr-amd)$(YERBA) 의 분자 구조 26
Figure 3.7. ZYZ 유전막의 증착 공정 순서도 27
Figure 4.1. 공정변수((a) 전구체 주입, (b) 전구체 퍼지, (c) 산화제 주입, (d) 산화제 퍼지)에 따른 Y_2O_3 박막의 증착량 변화 31
Figure 4.2. 증착 cycle 수에 따른 박막의 증착 거동 33
Figure 4.3. Y_2O_3 박막의 ALD Window 35
Figure 4.4. Y_2O_3 박막의 AFM image 37

Figure 4.5. Y_2O_3 박막의 XPS 분석 (a) Y 3d 오비탈 (b) O 1s 오비탈 39
Figure 4.6. 14 nm Y_2O_3 박막의 RTA 전/후 XRD pattern..... 41
Figure 4.7. 15 nm 두께 Y_2O_3 박막의 (a) C−V curve (b) J−V curve 43
Figure 4.8. Y_2O_3 박막의 열처리 전/후 POT−EOT curve..... 45
Figure 4.9. (a) ZrO_2 박막 위 Y_2O_3 박막 (b) TiN 기판 위 Al_2O_3 박막의 POT−EOT curve 45
Figure 4.10. 15 nm 두께의 Y_2O_3 박막과 Al_2O_3 박막의 (a) C−V curve (b) J−V curve (c) J−EOT curve 47
Figure 4.11. 10 nm 두께의 ZAZ 와 ZYZ 박막의 (a) C−V curve (b) J−V curve (c) J−EOT curve 50
Figure 4.12. 10 nm 두께의 ZAZ 와 ZYZ 박막의 RTA 전/후 XRD pattern..... 51
Figure 4.13. 10 nm 두께의 ZAZ/ZYZ 박막 구조도 53
Figure 4.14. 10 nm 와 7 nm 두께의 ZAZ/ZYZ 박막의 J−EOT curve (a) RTA 전 (b) RTA 후 54
Figure 4.15. 5 nm ZAZ/ZYZ 박막의 RTA 전/후 (a) C−V curve (b) J−V curve (c) J−EOT curve 56
Figure 4.16. ZAZ/ZYZ 박막의 J−EOT curve (a) RTA 전 (b) RTA 후 58
Figure 4.17. (a) ZrO_2 (b) ZAZ (c) ZYZ 박막의 POT−EOT curve.. 61
Figure 4.18. ZrO_2, ZAZ, ZYZ 박막의 POT−EOT curve (a) RTA 전 (b) RTA 후 62

Figure 4.19. XRD pattern (a) RTA 전 ZrO_2 (b) RTA 전 ZAZ (c) RTA 전 ZYZ (d) RTA 후 ZrO_2 (e) RTA 후 ZAZ (f) RTA 후 ZYZ 65
Figure 4.20. ToF-SIMS depth profile (a) ZAZ 박막 (b) ZYZ 박막 66
Figure 4.21. ZAZ, ZYZ 박막의 J-EOT curve (a) RTA 전 (b) RTA 후 68
Figure 4.22. Y_2O_3 박막의 위치 변경 평가를 포함한 J-EOT curve .. 70
Figure 4.23. Y_2O_3 박막의 두께 증가 평가를 포함한 J-EOT curve .. 71

List of Tables

Table 2.1. ZrO_2 의 3 가지 결정구조 배위수 11
Table 2.2. ZrO_2 의 결정구조 변수 11
Table 4.1. Y_2O_3 박막의 위치 변경 평가 증착 조건 70
Table 4.2. Y_2O_3 박막의 두께 증가 평가 증착 조건 71

1. 서론

현재 다양한 전자기기의 메모리로 널리 사용중인 DRAM(Dynamic Random Access Memory)의 경우 소자의 동작을 위해서는 각 소자가 요구하는 특정 요구치 이상의 전하를 capacitor에 저장할 수 있어야 한다. 이를 위해서는 다음 식에서 알 수 있듯이 capacitor의 면적, 두께, 물질의 유전율 세 가지의 요소를 최적의 값으로 조절하여야 한다.

$$C = \varepsilon_o \varepsilon_r \frac{A}{d}$$

C = 정전용량

ε_0 = 진공의 유전율 (8.85×10^{-12} F/㎛)

ε_r = 유전막의 유전상수

A = 유전막의 면적

d = 유전막의 두께

현재 산업에서 사용되고 있는 capacitor는 빨대와 같은 구조의 하부전극을 만든 상태에서 하부전극의 안과 밖에 유전막을 증착 시키고 거기에 추가적으로 상부전극까지 증착 시켜야 하는 매우 높은 난이도의 공정을 필요로 하고 있어 더 이상 유전막의 면적이나 두께와 같은

구조적인 변경을 통해서는 개선이 어려운 상황이다. 따라서 유전막으로 사용할 수 있는 high-k 물질에 대한 연구가 활발하게 진행되어 왔으며, 업계나 학계에서는 DRAM design rule 이 20 nm 대에 진입하면 유전막은 기존에 사용중인 ZAZ($ZrO_2/Al_2O_3/ZrO_2$) 구조에서 TiO_2나 STO($SrTiO_3$)로 대체되고 그에 맞게 전극도 Ru로 대체될 것이라고 예측하고 연구를 진행 중 이었다. 하지만 해당 물질들은 물질의 안정성 문제, 누설전류의 증가, 전극의 변경으로 인한 공정 변경 등 생각보다 극복해야 할 과제가 많아 현재 design rule 이 10 nm 대에 진입하였지만 여전히 ZAZ 구조를 사용하고 있는 상황이다.[1]

이런 상황에서 어떤 연구가 필요할지 고민해 보았다. DRAM capacitor 유전체는 크게 세 가지로 나누어 볼 수 있는데 Band gap 이 높은 대신 유전율이 낮은 저유전 물질, 반대로 band gap 은 낮지만 유전율은 높은 고유전 물질, 마지막으로 band gap 과 유전율 모두 그 사이에 위치하는 중유전 물질이다. 이중 고유전 물질이 capacitance 확보 측면에서 가장 유리하겠지만 낮은 band gap 으로 인하여 현재 DRAM 에 요구되는 leakage 특성 요구치를 만족시키기에는 어려운 문제점이 있다. 그러한 이유로 현재는 중유전 물질인 ZrO_2 막질에 leakage 제어를 위한 Al_2O_3 막질을 중간에 삽입하여 ZAZ 구조로 사용 중이다.

여기서 한가지 발생하는 문제가 Al_2O_3 는 유전상수 k 가 7정도 되는 저유전 물질이기 때문에 유전율 손실이 발생한다는 것이다. 또한 Al_2O_3 막질 위에 증착된 ZrO_2 막질은 결정화가 잘 이루어지지 않기 때문에 추가적인 유전율 손실을 가져오고 있다. 이런 이유로 현재 산업에서 사용하는 ZAZ 구조의 경우 하부 ZrO_2 막질을 최대한 두껍게 하고 Al_2O_3 위 ZrO_2 막질은 최대한 얇게 하여 유전율 손실을 최소화 하고

있다. 이러한 문제점이 있기 때문에 Al_2O_3를 대체할 만한 물질을 찾아낸다면 앞서 언급한 TiO_2 등의 고유전 물질이 사용 가능해질 때까지 시간을 벌어줄 것으로 기대된다.

대체 가능한 물질 중 Y_2O_3 의 경우 ZrO_2 보다 CB offset 이 높아 기존에 Al_2O_3 막질이 수행했던 leakage current 개선 효과는 어느정도 유지할 것으로 보이고, Al_2O_3(7) 보다는 상대적으로 높은 k값(15)을 가지고 있어 본 목적에 적합한 물질로 기대된다. 추가적으로, 앞서 Al_2O_3 막질 위 ZrO_2 막질이 결정화가 잘 이루어지지 않는 문제가 있음을 언급하였는데 Y_2O_3의 경우 ZrO_2 박막의 상 안정화 물질로도 알려져 있어 이에 따른 추가적인 유전율 상승도 기대해 볼 수 있다. 또한 단순히 ZAZ 구조에서 Al_2O_3 대신 Y_2O_3 만 삽입하는 방식이기 때문에 전극을 바꿀 필요도 없고, 공정상 변화도 적어 바로 산업에 적용이 가능하다는 큰 장점이 있다.

따라서 본 논문에서는 Y_2O_3 의 ALD 증착 조건을 확보한 후 ZYZ(ZrO_2/Y_2O_3/ZrO_2) 박막을 증착하여 기존에 산업에서 사용 중인 ZAZ 구조의 유전박막과 비교하여 기대했던 대로 Y_2O_3가 Al_2O_3를 대체할 만한 물질인지에 대해 확인하였다. 이를 위해 ZrO_2, ZAZ, ZYZ 유전박막을 4 nm에서 13 nm까지 두께 별로 증착하여 비교하였고 실제 ZAZ 대비 ZYZ 가 가지는 장점에 대해 논하고 추가적인 개선 가능성에 대해 논의하고자 한다. 또한 Y_2O_3가 ZrO_2의 결정화에 영향을 주는지에 대해서도 논의하였다.

2. 문헌연구

2.1 원자층 증착법(Atomic Layer Deposition, ALD)

ALD(Atomic Layer Deposition)란 얇은 두께로 일정하게 증착할 수 있는 장점이 있어 최근 각광받고 있는 박막 증착 방법이다. 1980년대에 ALE(Atomic Layer Epitaxy)란 이름으로 처음 개발되었으나 현재는 적층 성장이 아닌 경우도 포함하여 ALE 가 아닌 원자층 증착법(ALD)이라고 부르게 되었다. CVD(Chemical Vapor Deposition)의 한 종류지만 일반적인 CVD 방식과는 다르게 전구체(precursor) 와 산화제(reactant) 가 분리되어 순차적으로 주입을 반복하는 방식을 특징으로 한다[2]

ALD 증착 방법은 반응 표면과 주입되는 반응체 사이의 자기제한적 반응(Self-limited mechanism)을 기본 원리로 하는데, 4가지 단계를 하나의 사이클로 묶어 사이클을 필요한 만큼 반복하는 방식으로 진행된다. 이는 Figure 2.1에서 자세히 볼 수 있다. 4가지 단계는 전구체 주입(precursor pulse), 전구체 퍼지(precursor purge), 반응물 주입(reactant pulse), 반응물 퍼지(reactant purge) 로 나눌 수 있다.

각 단계를 살펴보면, 먼저 precursor는 기판 위에 주입되어 반응 표면과 두 가지 종류의 흡착을 한다. Physisorb 된 precursor는 반응 표면과 반데르 발스(Van deer Waals)인력에 의해 약한 결합을 하고 있는 반면, chemisorb 된 precursor는 반응 표면과 공유결합 또는

이온결합을 이루고 있어 보다 강한 화학 결합을 하게 된다. 이 후 precursor purge 단계에서 physisorb된 precursor 분자들이 반응 표면에서 제거되고 하나의 원자층이 형성된다. 다음 단계에서 reactant 기체가 주입되면 표면의 원자층과 반응하여 고체 상의 반응 생성물과 기체 상의 부산물을 생성한다. 이어지는 reactant purge 단계에서 reactant 기체와 부산물을 제거하여 하나의 반응 생성물 원자층이 생성된다. [3]

이러한 방법을 통해 precursor 나 reactant 의 주입 시간이 최소 필요 시간만 넘는다면 주입 시간과 상관없이 한 사이클 당 증착 되는 두께가 일정하게 유지되는 특징이 있다. 따라서 사이클 수의 조정을 통해 원하는 두께의 막질을 정확하게 증착할 수 있는 장점이 있다.

이러한 ALD 방식에서 가장 중요한 변수는 증착 온도이다. Figure 2.2는 ALD 방식에서 증착 온도에 따른 증착 속도를 나타내었다. 여기서 증착 온도와 상관 없이 증착 속도가 일정하게 유지되는 범위를 ALD window 라 한다. ALD window 보다 낮은 온도에서 온도 증가에 따라 증착속도가 증가하는 경우는 precursor의 응축이 일어나고 있음을 의미하고, 증착속도가 감소하는 경우는 precursor와 reactant가 반응을 일으키기에 필요한 에너지가 부족하다는 것을 의미한다. ALD window 보다 높은 온도에서 온도가 증가함에 따라 증착 속도가 증가하는 경우는 주입된 precursor가 지나치게 높은 온도로 인해 열분해가 일어남을 의미한다. 반대로 온도가 증가함에 따라 증착 속도가 감소하는 경우는 생성된 반응 생성물이 높은 온도에서 흡착을 하지 못하고 탈착 되면서 생기는 현상이다. [4] [5]

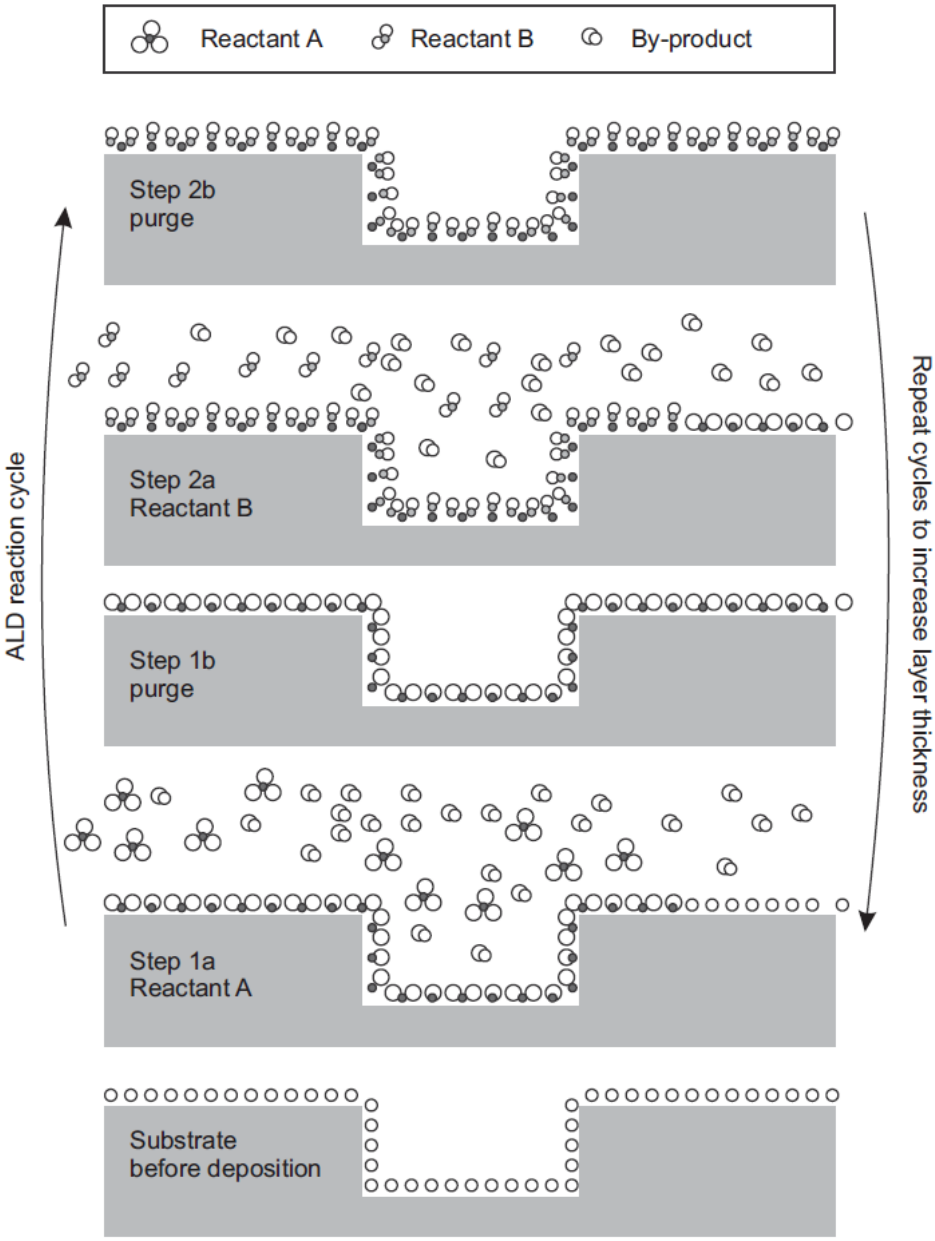

Figure 2.1. ALD 공정 모식도[5]

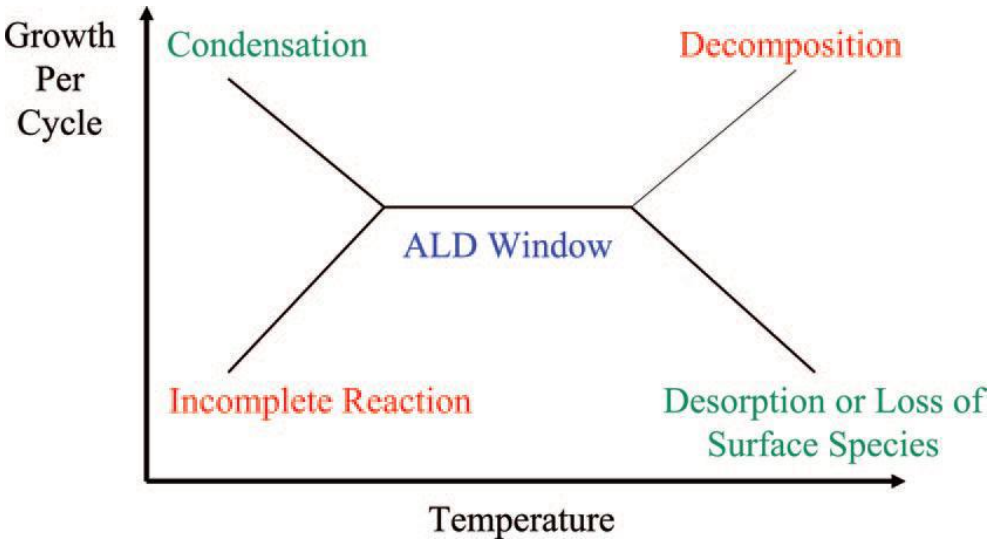

Figure 2.2. 증착 온도에 따른 ALD process window[4]

2.2 ZAZ(ZrO_2/Al_2O_3/ZrO_2) 유전막

현재 DRAM 의 유전막으로 가장 널리 사용중인 물질은 ZrO_2 막질 사이에 Al_2O_3 막질을 삽입한 ZAZ(ZrO_2/Al_2O_3/ZrO_2) 막질이다. Capacitor 의 유전막으로 사용 하기 위해서는 소자가 요구하는 특정 값 이상의 전하를 저장할 수 있으면서 일정시간 동안 이를 유지해야 하기 때문에 leakage current 특성 또한 좋아야 한다. 한 물질 내에서 일반적으로 유전율과 leakage current 특성은 서로 상반되는 특성을 가지고 있어 이 두 가지 특성을 모두 만족하는 물질을 찾는 것은 쉽지 않은 일이다. 그렇기 때문에 현재까지도 새로운 물질로 대체하지 못하고 ZAZ 구조를 계속 사용중이다.[6] [15]

ZrO_2의 생성열은 262 kcal/mol 이며 band gap 에너지는 5.8 eV 이다.[7] 결정구조는 온도가 증가함에 따라 monoclinic, tetragonal 그리고 cubic 세 가지의 결정상을 나타낸다. 각 구조 및 배위수는 Figure 2.3.과 table 2.1.에서 볼 수 있다. 상온에서 1175℃까지 monoclinic상, 1175℃에서 2370℃까지 tetragonal상 그리고 2370℃부터 2750℃까지 cubic 상이 나타난다. 각 결정상의 유전율은 monoclinic 상이 20으로 가장 낮고, tetragonal 상이 47로 가장 높다. Cubic 상은 37로 monoclinic 과 tetragonal 상 사이의 값을 가진다고 알려져 있다. 각 결정구조 변수는 table 2.2.에 주어져 있다.[8] [9]

실제 반도체 공정에서 결정화를 위해 위의 높은 온도에서 공정을 진행하는 것은 불가능하지만 TiN 기판 위에서 ALD 로 증착시 낮은

온도(300℃미만)에서 tetragonal 상의 ZrO_2 박막을 증착할 수 있다는 것이 보고되었다.[10] 이를 통해 실제로는 더 낮은 온도에서 공정이 진행 중 이다.

ZrO_2가 tetragonal 상일 경우의 유전율은 DRAM capacitor 에 사용하기에 적절하지만 leakage current 특성이 나빠 이를 극복하기 위해 ZrO_2 막질 사이에 Al_2O_3 막질을 삽입하여 사용 중이다. 비정질 상 구조의 Al_2O_3가 ZrO_2 박막 전체의 결정화를 방해하여 grain boundary 성장을 줄이고 전하가 grain boundary 를 따라 빠져나가는 것을 방해하여 leakage current 특성을 개선한다.[11] 하지만 더 낮은 두께의 경우에는 이를 통한 leakage current 개선 역할을 제대로 수행하지 못해 추가적인 개선이 필요한 상황이다. 낮은 두께에서 Al_2O_3 박막의 삽입이 p-type doping 효과에 의하여 CB Offset 을 증가시켜 leakage current 개선에 기여한다는 보고가 있다. Figure 2.4. [12]

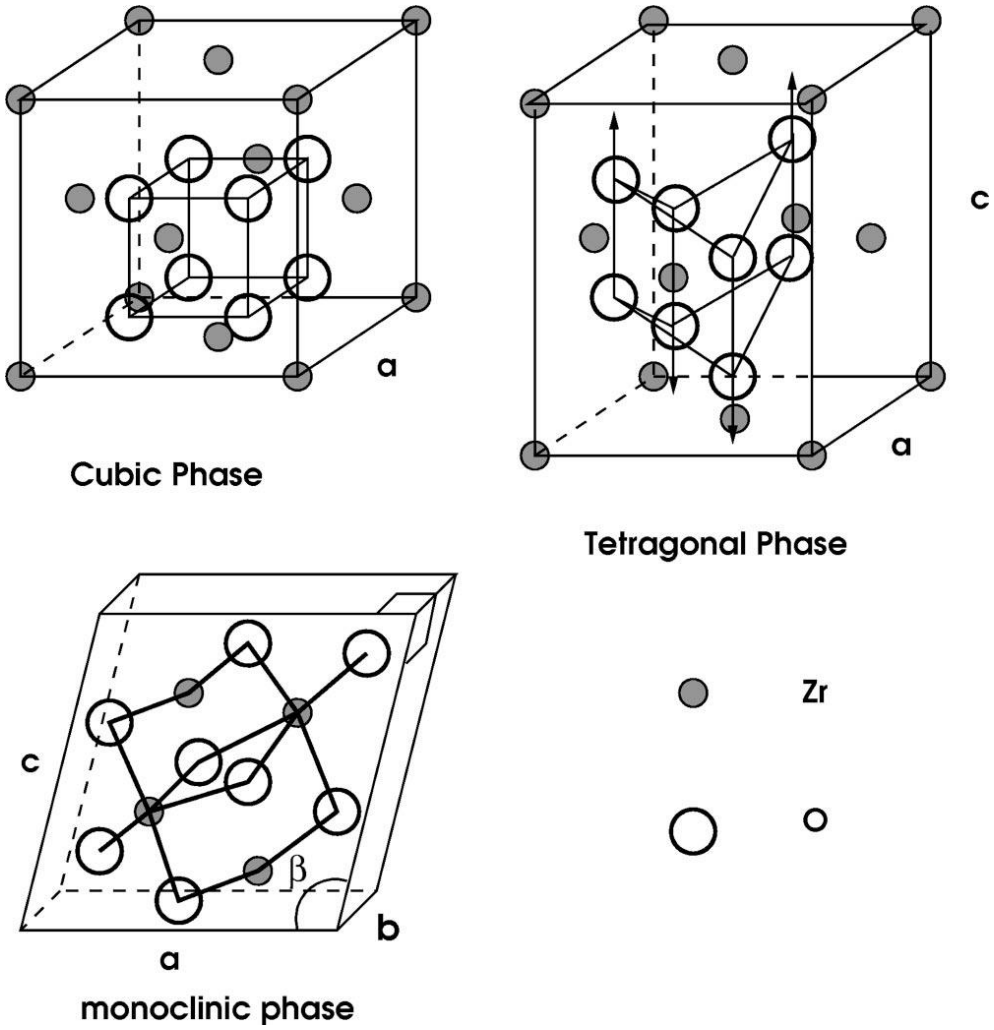

Figure 2.3. ZrO_2 의 결정 구조[11]

Phase	Space group	T (K)	Coordination Zr	O_1	O_2
Cubic	$Fm3m$	2570–2980	8	4	4
Tetragonal	$P4_2/nmc$	1400–2570	8	4	4
Monoclinic	$P2_1/c$	<1400	7	3	4

Table 2.1. ZrO_2 의 3가지 결정구조 배위수[11]

Phase	***Parameter***	
Monoclinic		
	a	9.6532 Å
	b	9.7690 Å
	c	9.9621 Å
	β	99.21°
Tetragonal		
	a	9.5051 Å
	c	9.6383 Å
Cubic		
	a	9.5187 Å

Table 2.2. ZrO_2 의 결정구조 변수[8]

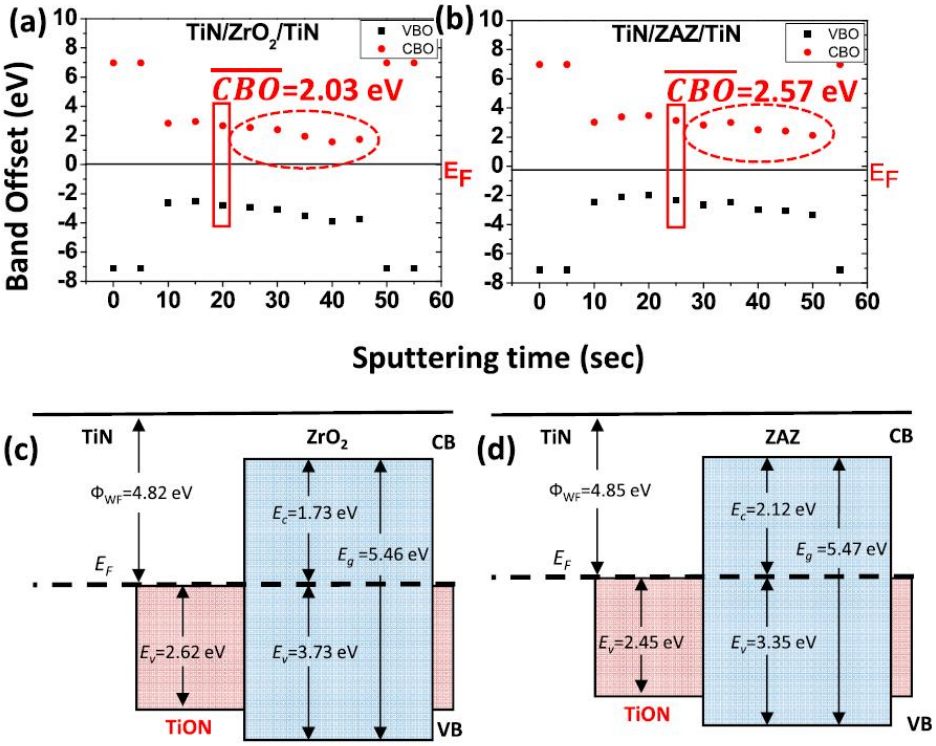

Figure 2.4. ZrO_2 와 ZAZ 박막의 Band Offset[12]

2.3 Y_2O_3 박막의 특성, 이트리아 안정화 지르코니아(Yttria-Stabilized Zirconia, YSZ)

앞서 ZrO_2 의 경우 온도에 따라 monoclinic, tetragonal 그리고 cubic 상으로 존재한다는 것을 알아보았다. 온도에 따라 이렇게 상이 변하는 것은 실제 사용에 있어 큰 불안 요소로 작용하므로 일정한 상을 유지하는 방법에 대한 연구가 지속되었다. 특히 더 낮은 온도에서 안정한 상으로 존재하는 것은 중요한 연구 주제이다.

ZrO_2 의 경우에는 안정화 문제뿐만 아니라 상이 변함에 따라 유전율이 변하는 특성을 가지고 있다. 낮은 온도에서 가장 안정적인 monoclinic(k=20) 상인 경우보다 tetragonal(k=47) 상이나 cubic(k=37) 상으로 변화시 20에서 40 이상으로 2배 이상 유전율이 증가하는 특성을 가지고 있어 tetragonal 상이나 cubic 상으로 존재시 유전율 관점에서 큰 이점이 있다.[13]

이트리아 안정화 지르코니아(Yttria-Stabilized Zirconia, YSZ)는 ZrO_2 에 대표적인 상 안정화 물질인 Y_2O_3 를 도핑하여 상온에서도 안정하도록 만든 세라믹 재료이다. 고체산화물 연료전지에 널리 사용되며 높은 경도와 화학적 안정성이 필요한 경우, 예를 들면 치아의 대체 물질로도 사용 중이다. Figure 2.5. 에서 볼 수 있듯이 Y_2O_3 도핑을 통해 Zr^{4+} 이온 중 일부가 Y^{3+} 이온으로 대체되면서 oxygen vacancy 가 생성된다. 이로 인해 oxygen vacancy 주위의 원자들이

재배열되어 monoclinic 상의 ZrO_2 가 tetragonal 이나 cubic 상으로 변화하게 된다. 또한 O^{2-} 이온 전도성을 갖게 되며 온도가 높아질수록 전도도가 좋아진다.[11][14]

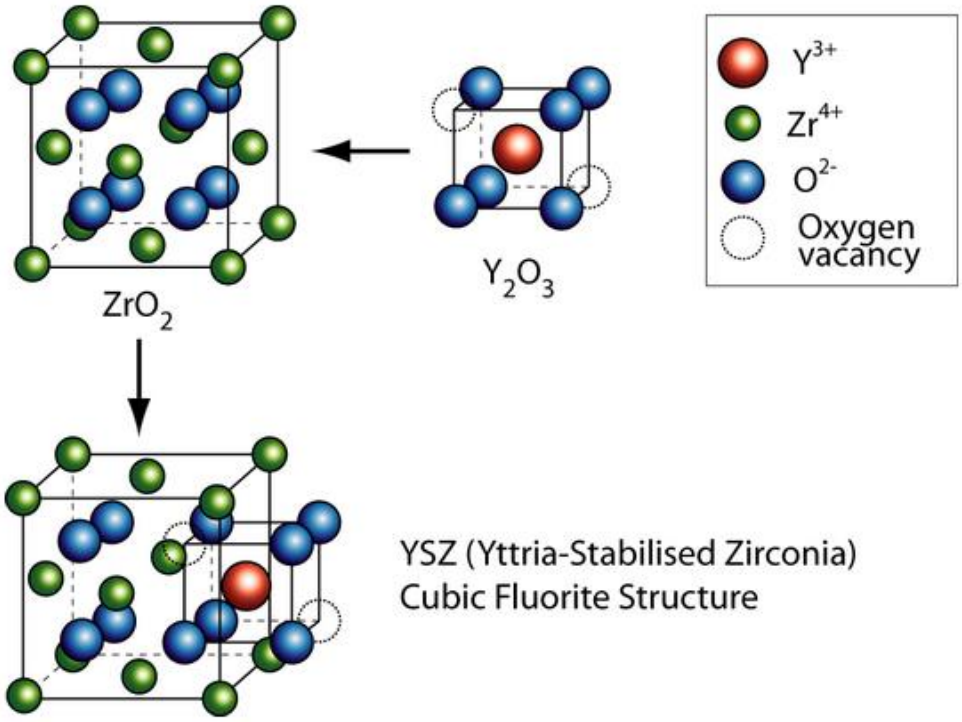

Figure 2.5. 이트리아 안정화 지르코니아 (Yttria-Stabilized Zirconia, YSZ) [14]

3. 실험 및 분석 방법

3.1 실험 설계

실험은 크게 두 가지로 나누어 진행하였다. Si 기판 위에서 신규 전구체인 $Y(^iPrCp)_2(^iPr-amd)$ 를 이용하여 ALD 거동을 확인하고 증착한 Y_2O_3 막질의 전기적, 화학적 특성에 대해 분석하였다. 전기적 특성 확인 시에는 Figure 3.1. 과 같이 5 nm, 10 nm, 15 nm 의 Y_2O_3 박막을 증착하고, ZrO_2 막질 위에 동일 두께의 Y_2O_3를 증착한 경우와 동일 두께의 Al_2O_3 막질 3가지 종류의 막질을 증착한 경우까지 모두 확인하였다. 전기적 특성을 확인할 때에는 하부 전극막으로 TiN 기판을 이용하였고 상부 전극으로는 스퍼터 공정으로 TiN 막질을 증착하여 측정하였다.

이 후 Figure 3.2.와 같이 TiN 하부 전극막 위에 ALD 방식으로 ZYZ($ZrO_2/Y_2O_3/ZrO_2$) 구조를 증착하고, 기존에 DRAM capacitor 유전막으로 널리 사용중인 ZAZ 구조를 동일한 구조로 증착하여 전기적 특성 비교를 진행하였다. 위와 마찬가지로 하부와 상부 전극은 TiN 막질을 이용하였다.

이를 통해 기대했던 대로 기존의 ZAZ 구조와 비교시 ZYZ 구조가 leakage current 특성은 ZAZ 구조와 동일 수준으로 유지하면서

유전율은 ZAZ 구조보다 높이 나오는지에 대해 확인하고자 하였고, 어떤 두께나 비율에서 가장 최적의 효과를 나타내는지에 대해서도 분석하고자 하였다.

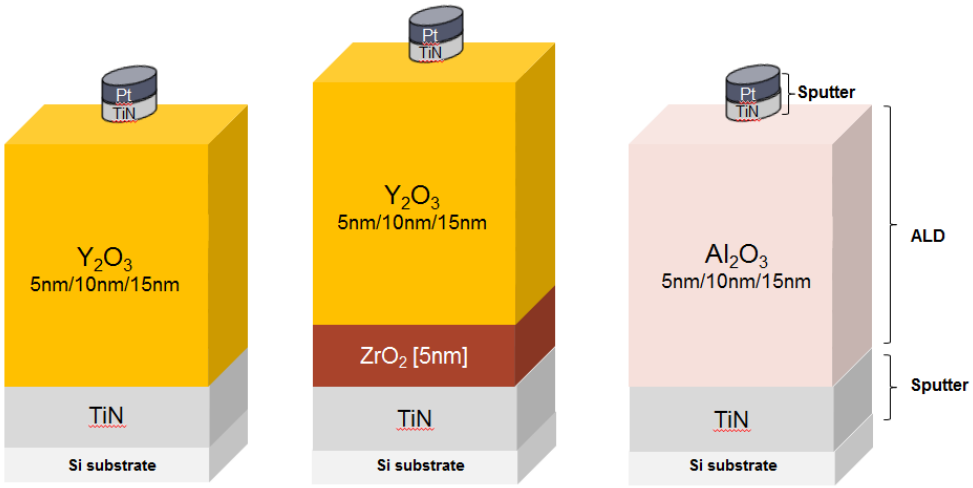

Figure 3.1 TiN/Y_2O_3/TiN, TiN/ZrO_2/Y_2O_3/TiN, TiN/Al_2O_3/TiN 의 MIM 적층 구조

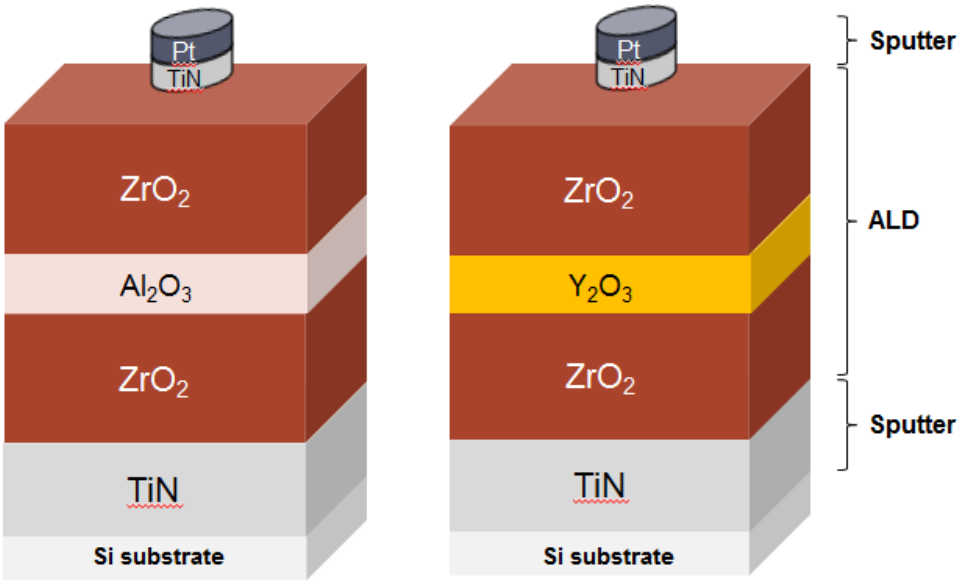

Figure 3.2 TiN/ZAZ(ZrO_2/Al_2O_3/ZrO_2)/TiN 의 MIM 적층 구조

3.2 원자층 증착법(ALD) 시스템

본 연구에서는 ZrO_2, Al_2O_3, Y_2O_3 박막 증착을 원자층 증착법(ALD)을 공정기법으로 사용하였다. ZAZ, ZYZ 유전막은 동일 장비에서 in-situ로 증착 되었으며, Evertek사의 PLUS-200 reactor가 이용되었다. 본 원자층 증착법 시스템은 크게 공정반응기(reactor), 기체전달 시스템, 오존발생기(MKS, AX8560)로 구성되어 있다. Figure 3. 3. 에서는 실험에서 사용된 ALD 시스템을 도식화하여 나타내고 있다.

공정반응기는 4inch wafer의 공정이 가능하며 traveling wave type이다. 챔버(chamber)의 온도는 내부의 스테이지 하부 히터를 가열하여 온도를 조절하며 공정 중 주입되는 precursor나 reactant가 반응기 내벽에 흡착되는 것을 막기 위하여 반응기의 벽 온도도 함께 조절하여 공정이 진행 된다. 공정반응기에서 원자층 증착 후 남은 기체와 반응 부산물은 dry pump(EDWARDS, DP-40)를 통하여 외부로 배출된다. 최저 진공도는 20mTorr 이하이고, 공정 시 반응기로 Ar을 각 라인마다 200 sccm로 흘려주면 반응기의 압력은 0.47 ± 0.2 Torr 가 된다.

본 ALD System에는 Zr, Al, Y의 전구체로 TEMAZr, TMA, $Y(^iPrCp)_2(^iPr\text{-}amd)$가 연결되어 있다. ZAZ와 ZYZ 유전막을 증착할 때 동일한 반응기에서 공정이 한번에 진행될 수 있도록 구성하였다. ZrO_2, Y_2O_3 증착공정 과정에서 전구체 소스가 기체 전달 라인에

응축되는 것을 방지하기 위해 라인 히터의 온도를 150℃로 설정하였다. 이 때 기체 전달 라인의 온도는 라인내부에서 이동하는 precursor의 응축을 막기 위하여 캐니스터(canister)의 온도보다 높은 온도로 유지한다. TMA 전구체 캐니스터는 높은 증기압을 갖고 있기 때문에 칠러(Chiller)와 연결된 수냉식 쿨링 자켓을 이용하여 5℃ 이하로 유지하였다. Zr, Al 그리고 Y은 200 sccm까지 흘려줄 수 있는 MFC(Mass Flow Controller)가 총 4개 장착되어 있으며, pneumatic valve와 manual valve를 이용하여 기체 라인을 열고 닫을 수 있도록 구성하였다.

오존 발생기(ozone generator)는 700 sccm의 산소와 소량의 질소를 혼합하고 plasma를 이용해 오존을 생성시킨다. 오존이 발생되는 공간인 cell의 압력을 조절을 통하여 오존 농도를 변화시킬 수 있다. 공정 진행 중에 오존이 반응기로 유입되는 것을 막아주는 by-pass용 rotary pump(Varian, DS 202)도 함께 구성한다.

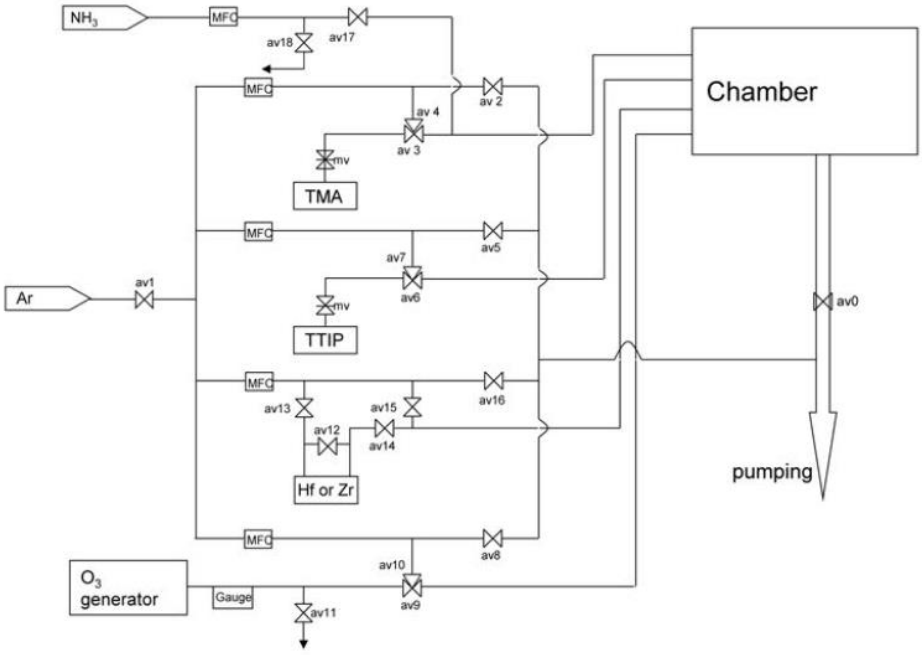

Figure 3.3. ALD system의 구성도

3.3 상부, 하부 TiN 전극 증착

상/하부 전극막은 현재 양산 공정에서 사용중인 TiN 막질을 동일하게 사용하였다. 이는 본 실험의 목적이 빠른 시간 내에 큰 공정 변경점 없이 ZAZ 구조를 대체할 수 있는 물질을 개발하는 것이기 때문이다.

하부 전극막인 TiN과 상부 전극막인 TiN/Pt 모두 스퍼터(sputter) 공정을 통하여 증착하였다. 스퍼터링은 낮은 진공도에서 플라즈마를 통해 이온화된 Ar 이온 원자가 타겟(target)과의 충돌로 인하여 분자 또는 원자가 물리적으로 분리되어 직접 필름 상에 증착되는 PVD (physical vapor deposition) 방법에 기초한다.

하부 전극은 Si 기판위에 furnace(SELTRON사, SHF-150)를 통하여 wet oxidation방식으로 1000 Å두께로 SiO_2 를 성장시켰다. 고진공(10^{-8} Torr 이하)을 유지한 상태에서 스퍼터(AMTA사, ENDURA 5500) 장비를 이용하여 Ti와 TiN을 각각 5 nm, 50 nm 두께로 증착하였다.

상부 전극은 전기적 측정이 가능하도록 하부전극 기판위에 유전막을 증착한뒤 shadow mask를 이용하여 dot 형태의 전극을 형성하여 소자를 제작하였다. TiN(20 nm)/Pt(50 nm)의 상부 전극을 sputtering 방법을 이용하여 Metal-Insulator-Metal (MIM) 구조의 capacitor를 제작하였다.

3.4 ALD 를 이용한 $ZrO_2/Y_2O_3/ZrO_2$(ZYZ) 유전막, $ZrO_2/Al_2O_3/ZrO_2$(ZAZ) 유전막 증착

ZrO_2 박막 증착을 해서 Zr source로 Figure 3.4.와 같은 분자구조를 가지는 $Zr[N(CH_3)C_2H_5]_4$(TEMAZr)를 사용하고, 산화제로는 O_3를 사용하였다. TEMAZr은 carrier gas 를 Ar 으로 하여 source가 반응기로 유입되도록 하였고, TEMAZr canister와 source 전달 라인은 라인 히터를 이용하여 각각 60℃, 150℃ 로 가열하였다. 오존 농도는 260 g/Nm^3으로 하였으며 Ar purge gas 유량은 각 라인별 200 sccm으로 설정하였다. 반응기의 공정 압력은 0.8 Torr로 유지시켰다.

Al_2O_3 박막 증착을 위한 Al source는 Figure 3.5.와 같은 분자구조를 가지는 $(CH_3)_3Al$ (TMA)를 사용하고, 산화제로는 O_3를 사용하였다. TMA는 carrier gas 없이 source가 직접 반응기로 유입되도록 하였고 TMA canister는 5℃로 냉각하여 사용하였고 source 전달 라인은 상온으로 유지하였다. 오존 농도는 260 g/Nm^3으로 하였으며 Ar purge gas 유량은 각 라인별 200 sccm으로 설정하였다. 반응기의 공정 압력은 0.8 Torr로 유지시켰다.

Y_2O_3 박막 증착을 위한 Y source는 Figure 3.6. 과 같은 분자구조를 가지는 $Y(^iPrCp)_2(^iPr-amd)$(YERBA)를 사용하고, 산화제로는 O_3를 사용하였다. YERBA는 Ar을 carrier gas로 하여 source가 반응기로 유입되도록 하였고 YERBA canister와 source 전달 라인은 라인

히터를 이용하여 각각 130℃, 150℃로 가열하였다. 오존 농도는 260 g/Nm^3으로 하였으며 Ar purge gas 유량은 각 라인별 200 sccm으로 설정하였다. 반응기의 공정 압력은 0.8 Torr로 유지시켰다.

Figure 3.7.은 ZYZ 유전막 ALD 공정의 모식도이다. ALD process는 precursor(TEMAZr,TMA,YERBA) source 유입, Ar purge, O_3 유입, Ar purge를 반복하며 진행하였고, 각각은 5초-5초-3초-5초, 0.5초-25초-3초-5초, 7초-30초-10초-10초 동안의 순서로 진행하였다. 증착 온도는 250° C 로 유지하였다.

ZAZ와 ZYZ의 공정 과정은 regular process를 연속하여 반복하는 형태로 진행되는데, ZrO_2, Al_2O_3, Y_2O_3 막질을 각각 ALD공정을 통하여 목표두께로 증착하고 M,N,K의 각 regular cycle을 조절하여 각 샘플의 유전막 전체 두께와 상부 및 하부 유전막 두께 비율을 조절하여 진행하였다.

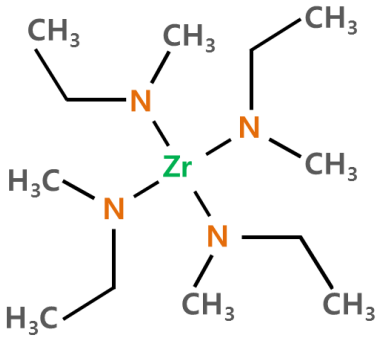

Figure 3.4. Tetrakis(ethylmenthylamino) Zirconium, $Zr[N(CH_3)C_2H_5]_4$ 의 분자 구조

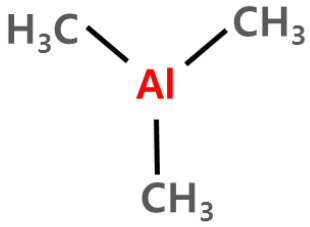

Figure 3.5. Trimethy Aluminum, $(CH_3)_3Al$ 의 분자 구조

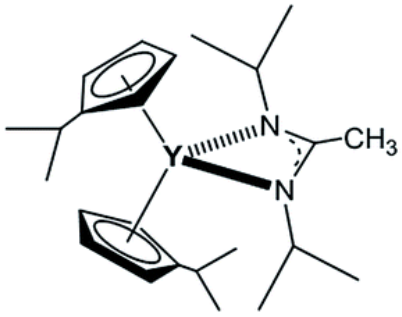

Figure 3.6. $Y(^iPrCp)_2(^iPr-amd)$(YERBA) 의 분자 구조

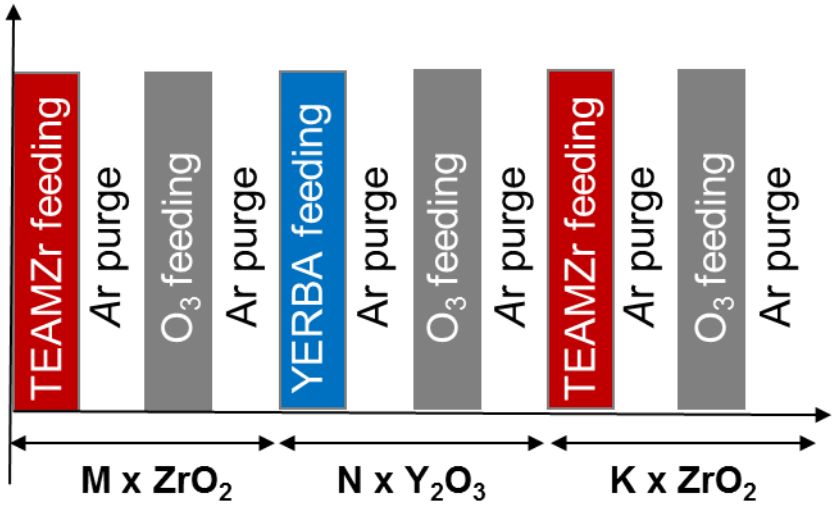

Figure 3.7. ZYZ 유전막의 증착 공정 순서도

3.5 증착한 막질에 thermal stress 인가

증착된 박막의 열처리에 따른 변화를 확인하기 위하여 RTA(rapid thermal annealing, ULTECH)를 진행하였다. ZrO_2 막질의 결정화를 돕는 목적으로 진행하였으며, 상부전극을 증착한 후에 열처리 (Post-metallization annealing, PMA)를 하였다. RTA 공정은 N_2 분위기에서 온도는 600℃로 30초간 진행하였다.

3.6 박막 분석 방법

증착된 ZYZ 박막의 물리적 두께는 X-ray fluorescent spectroscopy (XRF, Thermoscientific, ARL Quant'X)를 이용하여 면밀도를 통하여 확인하였다. 매우 얇은 복합막의 표면 상태와 거칠기(RMS roughness)를 확인하기 위해서 원자력 현미경(Atomic force microscopy,AFM)을 이용하였다. 증착된 박막의 열처리(RTA) 전/후 결정성을 분석하기 위해서 glancing angle mode X-ray diffraction (GAXRD)을 이용하였다. 측정시 입사각, scan step size, step 당 시간은 각각 2°, 0.02°, 0.5 이다. 박막의 전기적 특성 분석을 위해 상부전극은 shadow mask를 이용하여 TiN(20nm)/Pt(40nm)전극을 sputtering 방법을 이용하여 증착하여 MIM(Metal-Insulator-Metal) 구조의 capacitor를 제작하였다. Planar 형태의 MIM 구조에서는 dot 형태의 전극을 통하여 단위 소자의 특성을 측정하였으며 하부전극을

contact하기 위해 시편에 높은 전압(20 V)을 순간 인가하여 leakage path를 형성시키는 방식을 활용하였다. Capacitance 측정은 Hewlett-Packard 4194A impedance analyzer로 측정 주파수를 10 kHz로 하여 진행하였고, 누설전류는 4140 picoammeter를 이용하여 측정하였다.

4. 결과 및 논의

4.1 Y_2O_3 박막의 ALD 공정 조건 확보

4.1.1 ALD saturation 거동 확인

먼저 상온에서 액체상태로 존재하는 새로운 전구체인 $Y(^iPrCp)_2(^iPr-amd)$(YERBA)와 O_3 산화제를 이용하여 Y_2O_3 박막 성장에 대한 ALD saturation 거동을 확인하는 실험을 진행하였다. Si 기판에 전구체와 산화제의 주입/퍼지 시간을 달리해가며 saturation 거동을 확인한 결과를 Figure 4.1.에 표시하였다. 박막의 두께는 XRF(X-Ray Fluorescence)분석을 통해 얻은 면밀도를 이용하여 계산하였다. 전구체 주입/퍼지, 산화제 주입/퍼지 시간에 따른 박막 두께의 saturation 거동을 확인하여 7초-30초-10초-10초의 최적 ALD 공정 조건을 확인하였다.

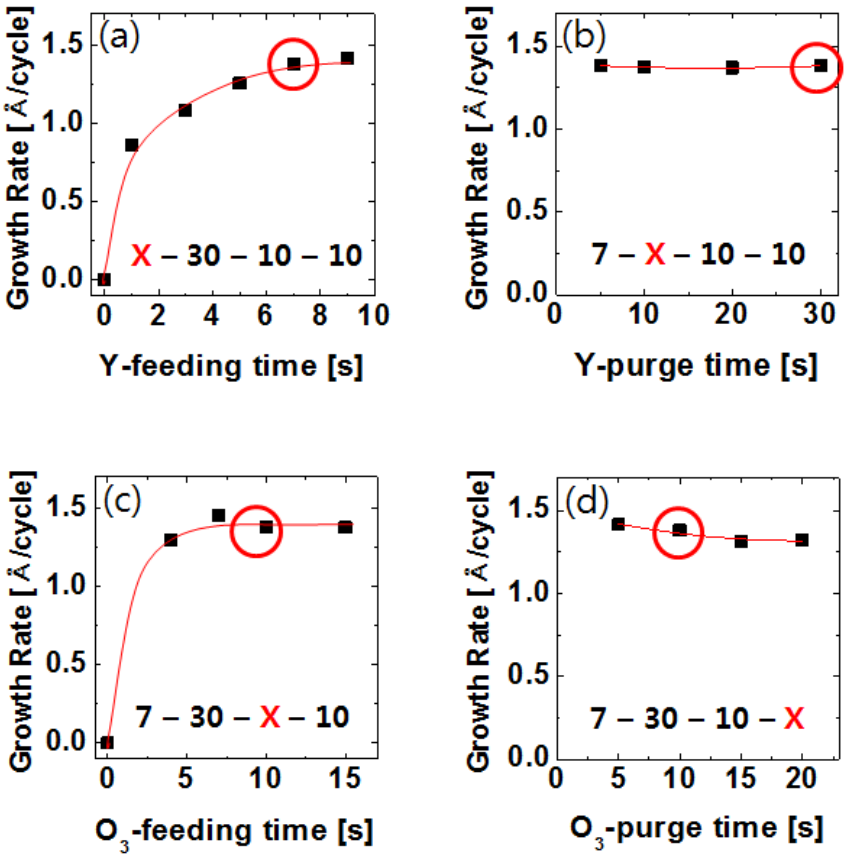

Figure 4.1. 공정변수((a) 전구체 주입, (b) 전구체 퍼지, (c) 산화제 주입, (d) 산화제 퍼지)에 따른 Y_2O_3 박막의 증착량 변화

4.1.2 선형적 증착 거동 확인

확보한 Y_2O_3 박막의 ALD 증착 조건을 이용하여 증착 사이클 수에 따른 Y_2O_3 박막의 두께를 확인한 결과를 figure 4.2.에 표시하였다. 초기 단계의 이상성장이나 incubation 사이클 없이 사이클 수 증가에 따라 Y_2O_3 박막의 두께가 선형적으로 증가함을 확인할 수 있었다. 기울기로부터 1.4 Å/cycle의 증착 속도를 얻을 수 있었고 이는 기존에 보고된 Y_2O_3 박막의 ALD 공정의 결과와 유사한 수준임을 확인하였다.

이를 통해 ALD 공정을 통해 원하는 두께를 cycle 수를 조절함으로써 제어할 수 있음을 알 수 있다. 최소 제어 두께 단위는 1.4 Å 이고 이후 실험 시에는 이를 통해 원하는 두께에 맞는 적절한 수의 cycle 을 계산하여 실험을 진행하였다.

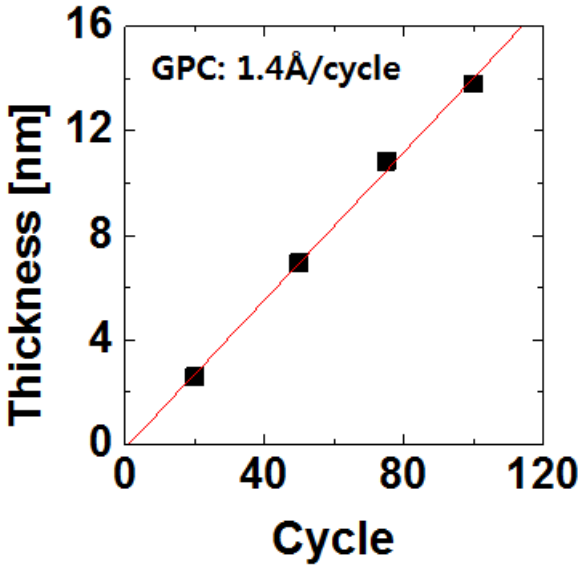

Figure 4.2. 증착 cycle 수에 따른 박막의 증착 거동

4.1.3 ALD Processing Window

확보한 ALD 공정 조건에서 ALD window 확인을 위해 증착 온도에 따른 증착 두께 변화를 확인해 보았다. 180℃ 에서 350℃ 까지 온도를 변화해 가며 증착 속도를 확인한 결과 figure 4.3. 에서 알 수 있듯이 250℃ 에서 320℃ 조건 에서 증착 속도가 일정해짐을 확인할 수 있었다.

해당 온도보다 낮을 경우(250℃ 미만)에는 온도가 증가함에 따라 증가하는 insufficient reactivity 반응을 보이고 있고, 해당 온도보다 높은 구간(320℃ 초과)에서는 precursor desorption 반응을 보이고 있다.

현재 본 실험실에서 사용중인 ZrO_2 박막의 증착 온도인 250℃ 에서도 Y_2O_3 박막이 ALD 공정이 이루어짐을 확인했으므로 이후 증착하는 $ZrO_2/Y_2O_3/ZrO_2$ 구조의 유전막 역시 250℃ 조건에서 증착을 진행 하였다.

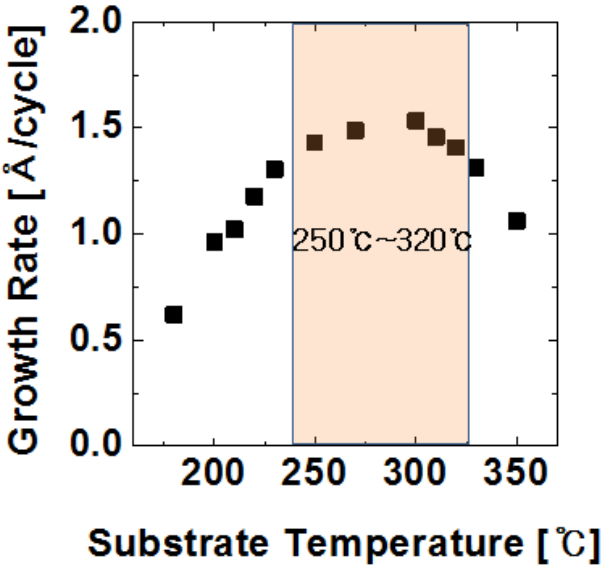

Figure 4.3. Y_2O_3 박막의 ALD Window

4.2 Y_2O_3 박막의 물리적, 화학적 특성 분석

4.2.1 표면 거칠기

증착한 Y_2O_3 박막의 표면 거칠기를 확인하기 위해서 AFM(Atomic Force Microscopy)분석을 진행한 결과를 figure 4.4. 에 나타내었다. Si 기판 위에 증착한 14 nm 두께의 Y_2O_3 박막의 RMS(Root Mean Squared) roughness 는 목표로 했던 0.3 nm 이하의 roughness 인 0.295 nm 로 전체 막막 두께의 2% 수준이다. 이는 기존에 보고된 ALD 방식으로 증착된 Y_2O_3 박막과 비교해도 양호한 수준이다.

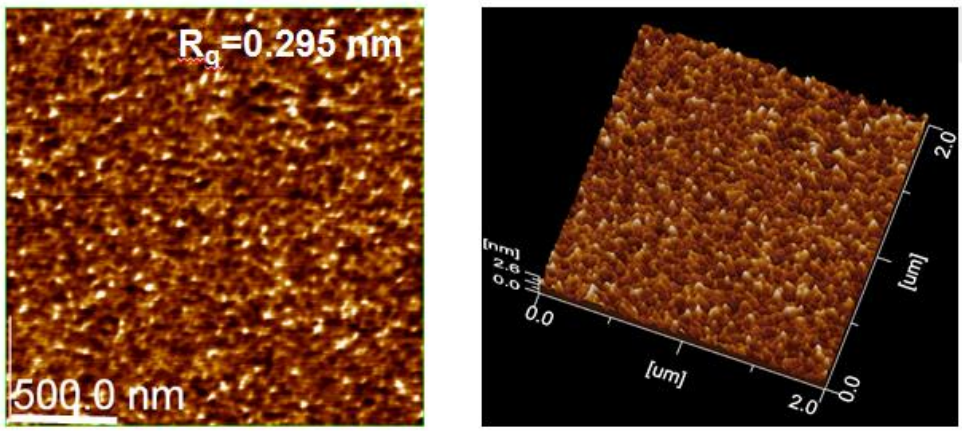

Figure 4.4. Y_2O_3 박막의 AFM image

4.2.2 화학적 결합 상태 분석

박막의 화학적 결합 상태 분석을 위해 14 nm 두께의 Y_2O_3 박막의 XPS(X-rap Photoelectron Spectroscopy) 분석을 진행하였다. 분석 결과는 figure 4.5.에 나타내었다.

Y 3*d* 오비탈의 분석 결과 157.1 eV 에서 Y_2O_3 $3d_{5/2}$ peak 이 확인되었고 그 외의 다른 화학적 결합 상태를 가지는 Y peak이 확인되지 않아 stoichiometric Y_2O_3 박막이 형성된 것을 확인하였다.

O 1*s* 분석결과에서는 stoichiometric Y_2O_3 박막에서 기인하는 peak (~529.0 eV)과 표면 hydroxyl group에 기인하는 peak(~531.5 eV)이 확인되었다. 이 표면 hydroxyl group은 XPS 분석 전 샘플 표면이 공기에 노출되어 형성된 것으로 보인다.

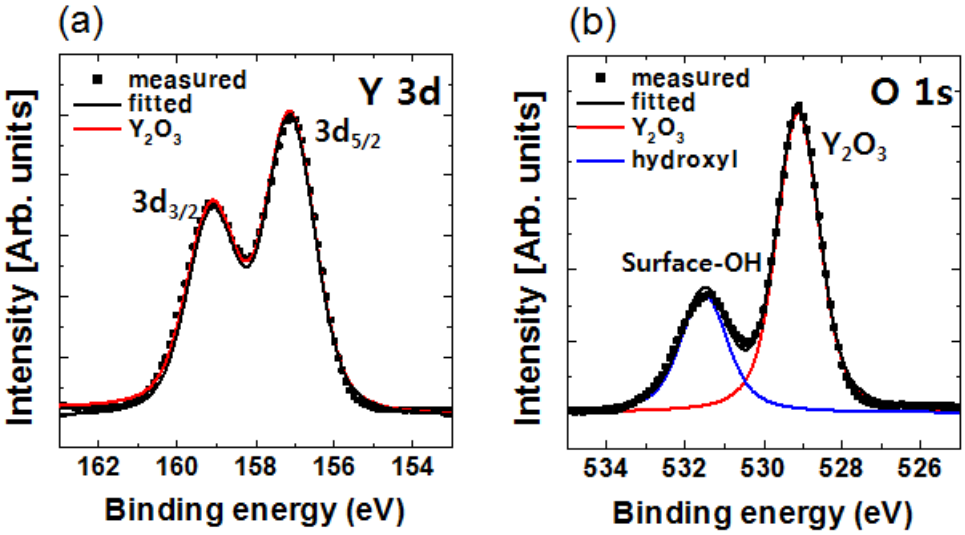

Figure 4.5. Y_2O_3 박막의 XPS 분석 (a) Y 3*d* 오비탈 (b) O 1*s* 오비탈

4.2.3 결정 상태 분석

박막의 결정 상태 분석을 위하여 14 nm 두께의 Y_2O_3 박막의 XRD(X-ray diffraction) 분석을 진행하였다. TiN 기판 위에 Y_2O_3 박막을 증착하고 상부전극으로 TiN/Pt 까지 증착한 상태의 시편을 XRD 분석 진행한뒤, 해당 시편을 600℃ 에서 RTA(Rapid Thermal Annealing) 진행 후 추가 XRD 분석을 진행하여 RTA 전/후의 결과를 비교하였다. 측정 결과는 결과는 figure 4.6.과 같다.

JCPDS 43-1036 diffraction card 의 cubic 상과 비교하였을 때 RTA 전과 후 모두 θ = 29.1° 에서 peak 이 나타남을 확인하였다. 이를 통해 본 논문의 방식으로 Y_2O_3 박막 제작시 열처리 없이도 cubic 상이 얻어짐을 확인할 수 있었다.

기존에 발표된 논문을 살펴보면 PCVD 나 스퍼터링 방식으로 증착된 경우에는 열처리를 하여야만 cubic 상이 형성되는 것이 일반적이고 ALD 방식을 통해 증착한 경우에는 열처리 없이도 cubic 상이 형성되는 결과가 나타나는데 이와 일치하는 결과이다.[16] [17]

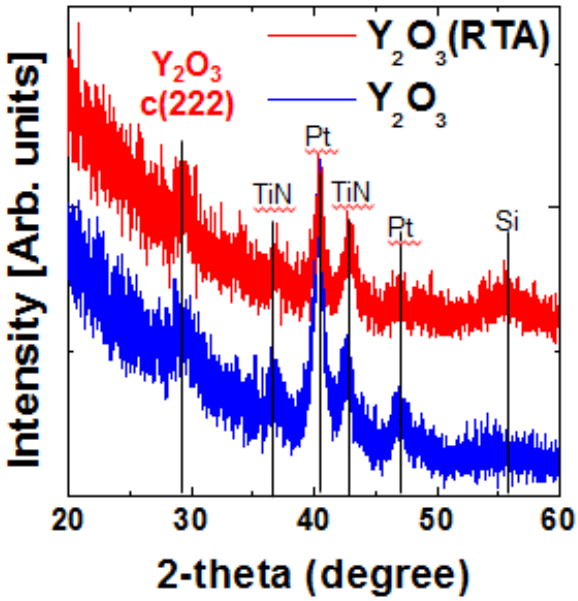

Figure 4.6. 14 nm Y_2O_3 박막의 RTA 전/후 XRD pattern

4.2.4 전기적 특성 분석

박막의 전기적 특성 분석을 위하여 15 nm Y_2O_3 박막의 J-V/C-V를 측정한 결과를 figure 4.7.에 나타내었다. 앞서 XRD 에서 확인했듯이 열처리 전에도 cubic 상이 형성되었기 때문에 열처리 전/후 의 전기적 특성에 큰 변화는 없었다. Capacitance Density 는 0 V 기준으로 열처리 전 5.78 fF/㎛^{2} 에서 열처리 진행 후 5.99 fF/㎛^{2} 으로 0.2 fF/㎛^{2} 증가하였다. Leakage current 의 경우 동작전압인 0.8 V 에서 열처리 전에는 1.28×10^{-9} A/cm^2 에서 열처리 진행 후 2.22×10^{-9} A/cm^2 으로 증가하였다.

열처리에 따른 전기적 특성에 큰 변화가 없는 것은 반도체 공정 진행 중 여러 번의 열처리를 겪어야 하는 현 상황에서 장점으로 작용될 것으로 보인다. 이러한 결과는 기존에 열처리에 따른 특성을 확인한 논문의 결과와도 동일한 경향을 보인다.

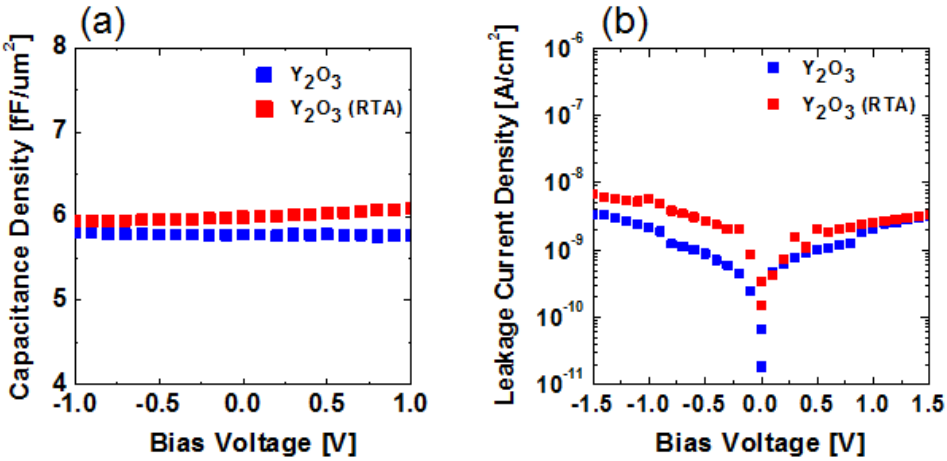

Figure 4.7. 15 nm 두께 Y_2O_3 박막의 (a) C−V curve (b) J−V curve

Y_2O_3 박막의 정확한 유전율을 계산하기 위해 5 nm, 10 nm, 15 nm 의 Y_2O_3 박막을 증착하여 각각 600℃ 에서 30초간 열처리하기 전과 후의 POT-EOT 그래프를 확인해 보았다. Figure 4.8. 에서 볼 수 있듯이 k값은 12로 동일하였다. 이러한 현상은 앞서 확인한 XRD 분석 결과 및 유전율 확인 결과에서 보았듯이 열처리 전/후의 변화가 적다는 것과 마찬가지 결과이다. 본 실험에서 제작한 Y_2O_3 박막의 경우 열처리 전에도 cubic 상을 형성하여 열처리 후와 큰 차이가 없기 때문에 열처리 전/후의 k 값이 12로 동일함을 알 수 있다. 이 값은 기존에 보고된 Y_2O_3 의 k 값(10~15)과 유사한 수준이다.

실제 ZYZ 박막 제작시에는 ZrO_2 박막 위에 Y_2O_3 박막을 증착해야 하므로 기존 TiN 기판 위에 증착한 것과 마찬가지 방식으로 TiN 기판 위 5 nm 두께의 ZrO_2 박막을 증착한 후 5 nm, 10 nm, 15 nm 두께의 Y_2O_3 박막을 증착하여 POT-EOT curve 를 확인하였다. Al_2O_3 박막과의 비교를 위하여 역시 동일한 방식으로 TiN 기판 위 Al2O3 박막을 5 nm, 10 nm, 15 nm 두게로 증착하여 POT-EOT curve 를 확인해 보았다. Figure 4.9. 에서 확인할 수 있듯이 ZrO_2 박막 위 Y_2O_3 박막은 TiN 기판 위 증착한 경우와 동일하게 k 값이 12 가 나옴을 확인할 수 있었고, Al_2O_3 박막의 경우에는 k 값이 8.5 가 나옴을 확인할 수 있었다. 이 것은 기존 문헌 값과 유사한 수준으로 현재 set-up 된 조건으로 후속 실험 진행에 문제가 없음을 확인할 수 있었다.

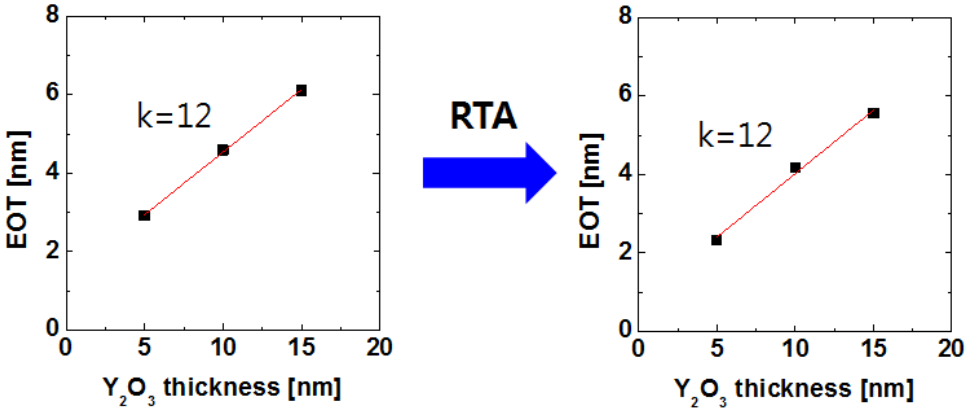

Figure 4.8. Y_2O_3 박막의 열처리 전/후 POT-EOT curve

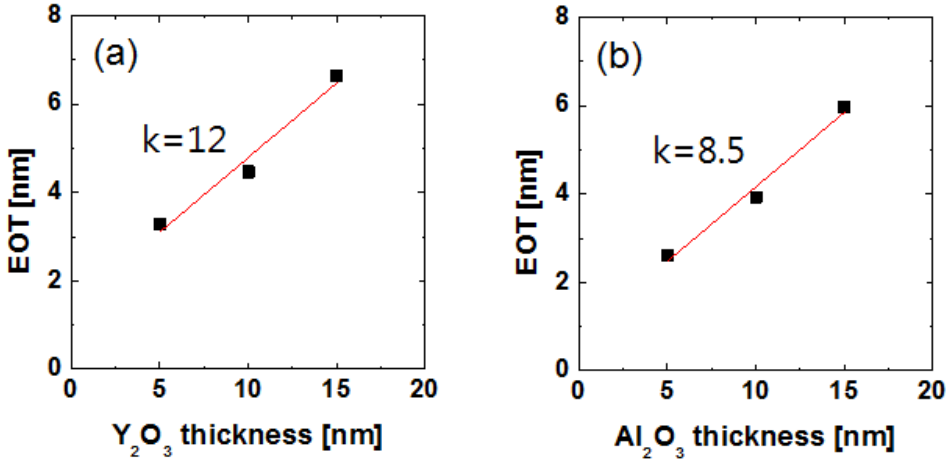

Figure 4.9. (a) ZrO_2 박막 위 Y_2O_3 박막 (b) TiN 기판 위 Al_2O_3 박막 의 POT-EOT curve

마지막으로 Y_2O_3 박막과 Al_2O_3 박막의 전기적 특성을 비교하여 기존에 보고된 것과 동일한지에 대해서도 확인해보았다. TiN 기판 위 각각 15 nm 두께의 박막을 증착한 후 상부 전극으로 TiN/Pt 를 증착하여 각각의 J-V/C-V curve 를 확인하고 계산을 통해 J-EOT curve까지 확인하였다. Figure 4.10. 에 각각의 그래프를 나타내었다. 확인 결과 capacitance density의 경우 Y_2O_3 박막이 Al_2O_3 박막 대비 0.9 fF/㎛^{2} 가량 높았고 leakage current density 의 경우 Al_2O_3 박막이 동작전압인 0.8V 에서 6.3×10^{-10} A/cm^{2}으로 Y_2O_3 의 1.86×10^{-9} A/cm^2 대비 양호한 결과를 보였다. 이 것은 기존에 보고된 것과 동일하게 유전율은 Y_2O_3 박막이 우수한 대신 leakage current 는 Al_2O_3 박막이 우수한 결과로 실험 계획시 예상했던 수준과 일치하여 이후 실험을 진행함에 문제가 없음을 확인할 수 있었다.

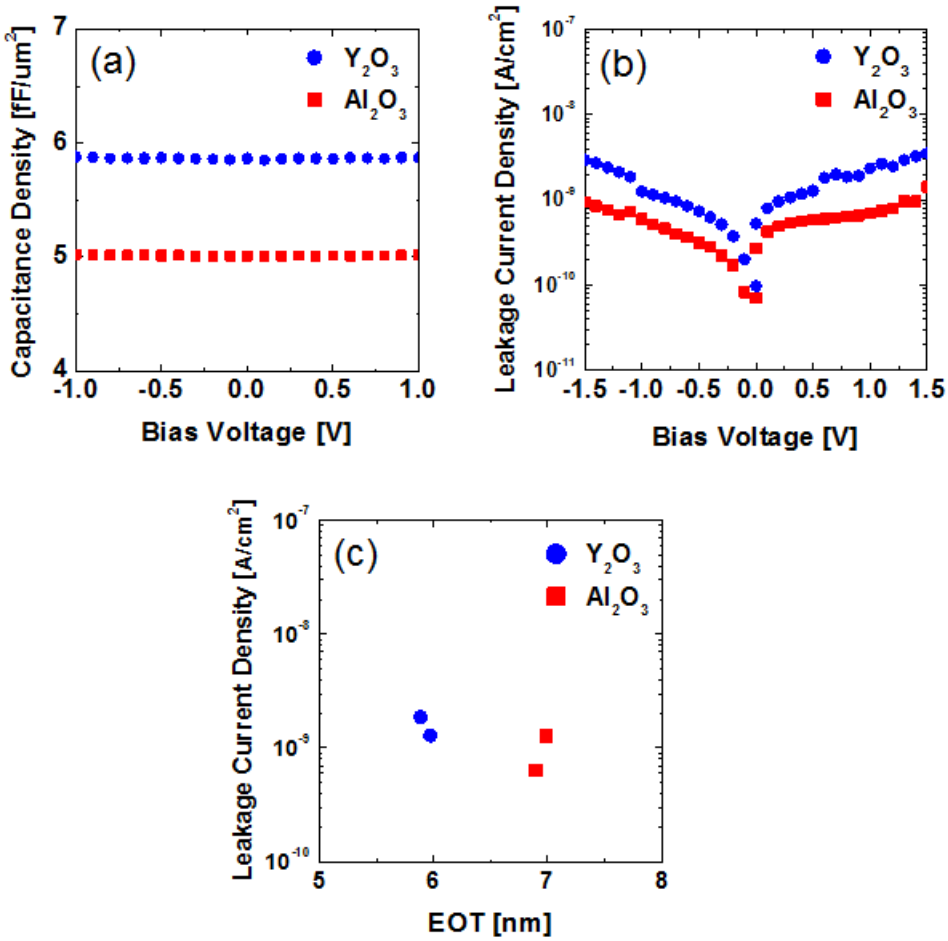

Figure 4.10. 15 nm 두께의 Y_2O_3 박막과 Al_2O_3 박막의 (a) C-V curve (b) J-V curve (c) J-EOT curve

4.3 ZYZ 박막과 ZAZ 박막의 전기적 특성 분석

4.3.1 10 nm 두께의 ZAZ/ZYZ 박막 비교

ZAZ 유전막 보다 유전율 특성은 좋으면서도 leakage current 특성은 유사한 수준인 ZYZ 박막을 만드는 것이 본 실험의 목표이다. 이를 위해 먼저 10 nm 두께에서 ZAZ 와 ZYZ 박막을 증착하여 기대했던 대로 ZAZ 대비 ZYZ 의 유전율이 높게 나오는지에 대한 기초평가를 진행하였다.

TiN 기판 위에 ZrO_2 박막을 5 nm 증착하고 Y_2O_3 를 증착한 후 ZrO_2 박막을 다시 5 nm 증착하는 방식으로 ZYZ 박막을 만들었고, 비교를 위한 ZAZ 박막도 동일한 방식으로 Y_2O_3 대신 Al_2O_3 박막을 ZrO_2 박막에 삽입하여 제작하였다. 이후 각각의 J-V 와 C-V 를 측정하여 전기적 특성을 확인하였다. 열처리 진행 후에도 동일한 방식으로 전기적 특성을 확인하여 열처리 전/후 의 ZAZ 와 ZYZ 박막의 전기적 특성을 비교해 보았다.

비교 결과는 figure 4.11.과 같다. C-V curve 확인시 열처리 전에는 ZYZ 의 Capacitance density 가 ZAZ 보다 10 % 수준으로 높다가 열처리 이후에는 동일 수준으로 변화함을 알 수 있다. J-V curve 확인시에는 열처리 전/후 모두 ZAZ 가 ZYZ 보다 미약하게 leakage current 특성이 좋음을 알 수 있지만 1-order 내 수준으로 큰 차이는 없는 것으로 보인다. J-EOT curve 에서 이러한 경향을 다시 한 번 확인할 수 있는데, 열처리 전에는 예상했던 대로 ZYZ 의 유전율이

높은데 열처리 이후에는 동일 수준으로 변화하는 것이 의문스러워 이에 대한 원인을 분석하기 위해 XRD(X-ray diffraction) 분석을 진행하였다. 확인 결과는 figure 4.12. 에서와 같이 열처리 전에는 ZYZ 박막 에서만 t-ZrO_2 상이 확인이 되는 반면 열처리 후에는 ZYZ 박막과 ZAZ 박막 모두에서 t-ZrO_2 상이 나타나는 것을 알 수 있다. 이것을 통해 ZYZ 박막의 경우에는 열처리를 하지 않았음에도 결정화가 이루어져 ZAZ 박막 대비 높은 유전율을 가지게 되었고 열처리 후에는 ZAZ 박막과 ZYZ 박막 모두 동일 수준으로 결정화가 이루어져 유전율 역시 동일해 졌음을 유추할 수 있다.

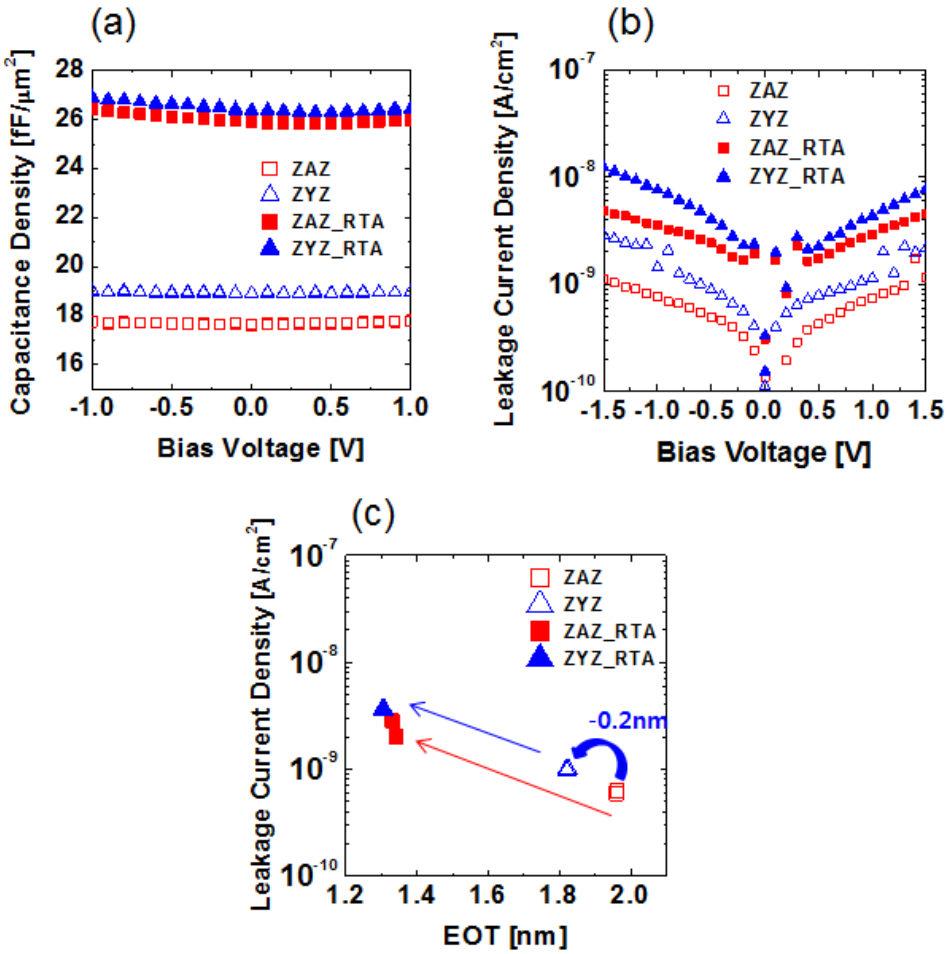

Figure 4.11. 10 nm 두께의 ZAZ 와 ZYZ 박막의 (a) C−V curve (b) J−V curve (c) J−EOT curve

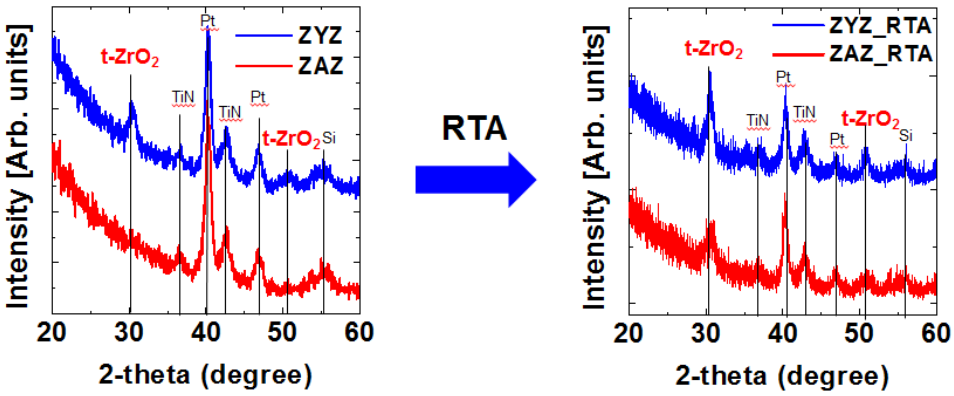

Figure 4.12. 10 nm 두께의 ZAZ 와 ZYZ 박막의 RTA 전/후 XRD pattern

4.3.2 10 nm, 7 nm 두께의 ZAZ/ZYZ 박막 비교

더 자세한 분석을 위하여 10 nm 와 7 nm 두께의 ZAZ 박막과 ZYZ 박막을 제작하여 실험을 진행하였다. 삽입층인 Al_2O_3 와 Y_2O_3 의 위치에 따른 차이도 확인하기 위해 각 조건에서 하부와 상부 ZrO_2 막질의 두께 비율을 1:1, 1:2, 2:1 로 세분화 하여 각각에 대한 전기적 특성을 확인해 보았다. 10 nm 두께의 박막에 대한 구조는 figure 4.13.과 같다. 7 nm 의 경우에도 동일한 비율로 증착하였다.

각각의 J-V 와 C-V 를 측정하여 그린 J-EOT curve 는 figure 4.13.과 같다. 열처리 전 10 nm 조건 에서는 앞서 확인한 것과 동일하게 모두 10 % 가량 EOT 개선이 확인되었고 7 nm 에서는 개선 폭이 줄어드는 현상이 보였다. 열처리 후에는 10 nm, 7 nm 모두 ZAZ 와 ZYZ 가 동일 수준으로 변화하였다. 두께 비율에 따라서는 유의미한 차이를 보이지 않았다. 이를 통해 Al_2O_3 와 Y_2O_3 의 위치에 따른 차이는 미미한 것으로 판단되어 후속 평가 시에는 모두 상부와 하부 ZrO_2 막질의 비율을 1:1 로 통일하여 진행하였다.

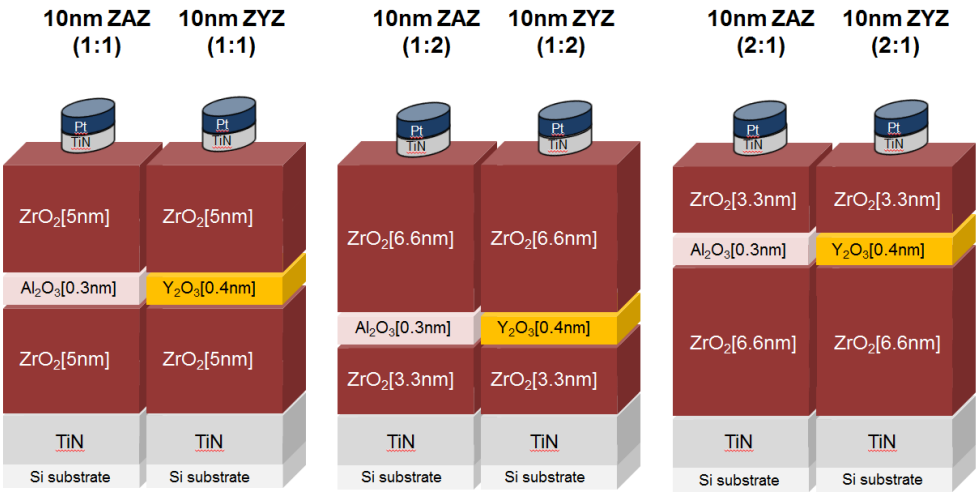

Figure 4.13. 10 nm 두께의 ZAZ/ZYZ 박막 구조도

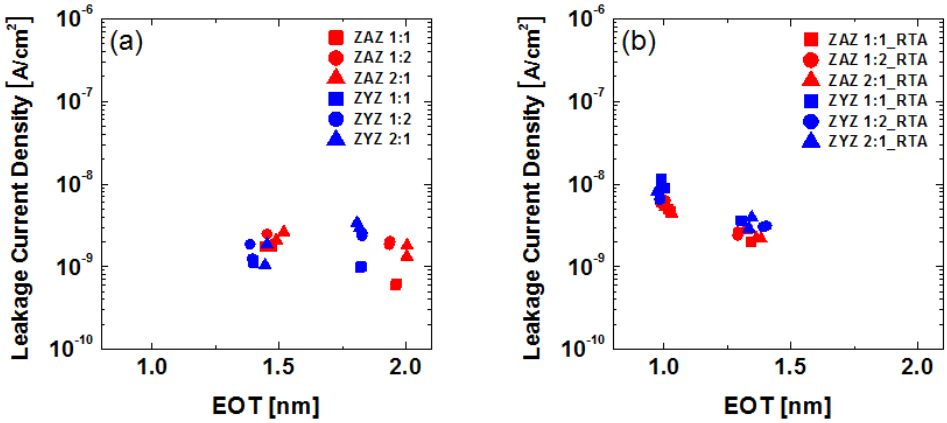

Figure 4.14. 10 nm 와 7 nm 두께의 ZAZ/ZYZ 박막의 J-EOT curve
(a) RTA 전 (b) RTA 후

4.3.3 5 nm 두께의 ZAZ/ZYZ 박막 비교

이후 실제 이 실험의 목표 수준인 5 nm 의 ZAZ 와 ZYZ 박막을 증착하여 전기적 특성을 비교하는 실험을 진행하였다. 10 nm 와 동일하게 C-V 와 J-V 를 측정하여 비교한 결과 10 nm 와는 조금 다른 경향을 확인할 수 있었다. C-V curve 확인시 열처리 전에는 동일한 수준이었다가 열처리 후에는 ZYZ 가 ZAZ 대비 10 % 정도 유전율이 상승하는 현상이 나타났다. J-V curve 의 경우 열처리 전/후 ZAZ 와 ZYZ 의 leakage current 는 동일 수준으로 나타났다.

이것은 J-EOT curve 에서도 동일하게 확인할 수 있는데, 열처리 전보다 열처리 후에 ZYZ 막질이 ZAZ 막질 대비 EOT 개선이 더 나타나며 leakage current 는 ZAZ 와 ZYZ 가 유사한 수준임을 알 수 있다. 이것을 통해 두께에 따라 ZAZ 막질과 ZYZ 막질의 전기적 특성이 달라질 것이라는 것을 유추할 수 있었고, 후속 실험에서 이에 대한 분석을 진행하기로 하였다.

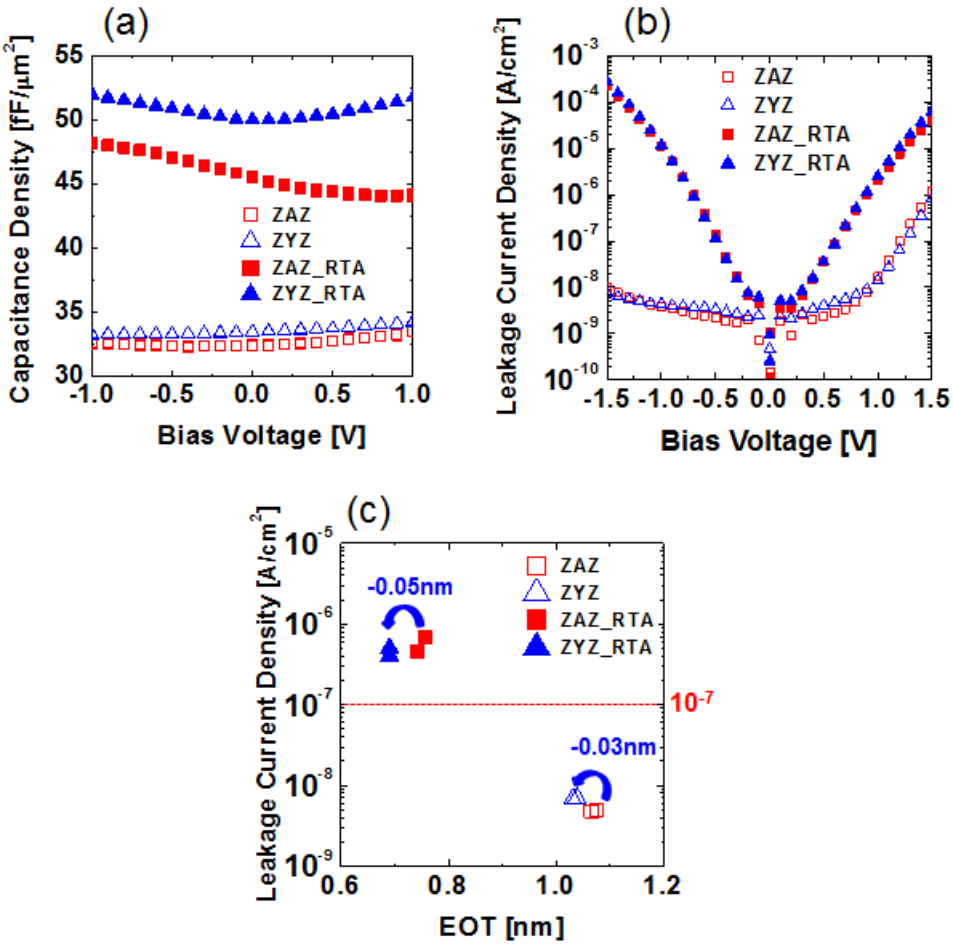

Figure 4.15. 5 nm ZAZ/ZYZ 박막의 RTA 전/후 (a) C−V curve (b) J−V curve (c) J−EOT curve

4.3.4 ZAZ 박막과 ZYZ 박막의 두께에 따른 결정화 차이 분석

두께에 따른 경향성을 확인하기 위해 기존에 진행한 5 nm, 7 nm, 10 nm 박막에 추가로 4 nm, 6 nm, 13 nm 두께의 ZAZ 와 ZYZ 박막을 증착하여 전기적 특성을 확인해 보았다. Figure 4.16. 에서와 같이 열처리 전에는 10 nm 이상에서 ZYZ 박막이 ZAZ 박막대비 10 % 이상의 EOT 개선 효과를 보임을 확인할 수 있다. 하지만 7 nm 이하 두께에서는 열처리 전 ZYZ 박막과 ZAZ 박막의 EOT 는 동일 수준으로 나타났다.

반면 열처리 후에는 반대되는 현상을 보인다. 7 nm 이상에서는 ZYZ 박막과 ZAZ 박막의 EOT 가 동일 수준임에 반해 5 nm 이하에서 ZYZ 박막이 ZAZ 박막보다 EOT 가 낮아지는 것을 알 수 있다. 특히 4 nm 조건 에서는 ZAZ 박막의 오히려 EOT 가 5 nm 조건보다 커지는 역전현상이 일어나 ZYZ 박막과 ZAZ 박막의 EOT 차이가 더 심하게 벌어짐을 확인할 수 있었다.

이러한 차이를 보이는 원인이 ZrO_2 박막의 의 결정화에 Al_2O_3 와 Y_2O_3 가 각각 다른 영향을 주기 때문으로 판단하고 후속 평가를 진행하였다.

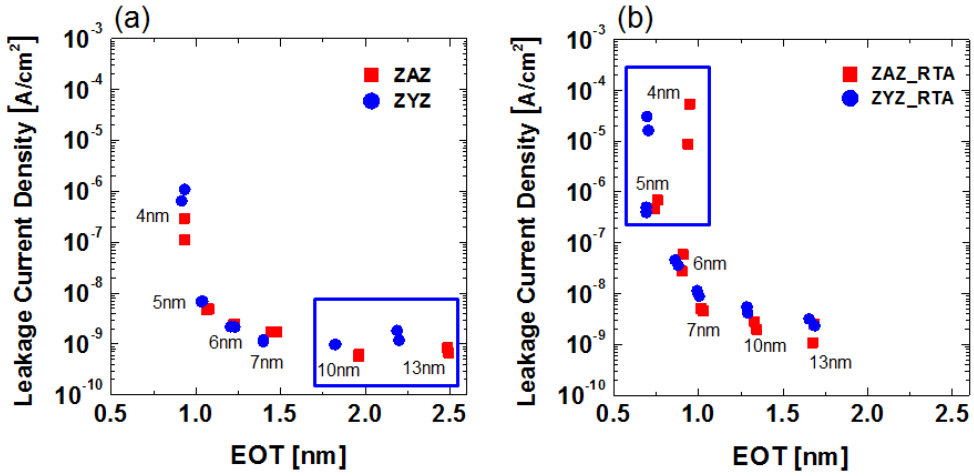

Figure 4.16. ZAZ/ZYZ 박막의 J-EOT curve (a) RTA 전 (b) RTA 후

박막의 두께에 따른 결정화 차이에 대한 분석을 위하여 ZrO_2 박막도 동일하게 4 nm, 5 nm, 6 nm, 7 nm, 10 nm, 13 nm 두께로 증착하여 POT-EOT curve 를 확인해 보았다.

ZrO_2, ZAZ, ZYZ 박막의 POT-EOT curve 는 figure 4.17.과 같다. 먼저 ZrO_2 박막의 경우 열처리 전의 k 값은 27, 열처리 후의 k 값은 33 으로 나타났고 열처리 전 10 nm 에서부터 기울기가 달라지는 경향이 보이고 13 nm 에서는 전혀 다른 기울기를 나타낸다. 이 것은 해당 두께에서 물질의 유전율이 달라짐을 나타내고, 유전율이 높아지는 방향으로 변화한 것으로 보아 결정화가 이루어진 것으로 보인다.

ZAZ 박막의 경우 ZrO_2 박막과는 다르게 열처리 전 두께와 상관없이 일정한 기울기를 가짐을 알 수 있다. 이를 통해 두께에 상관없이 모두 동일한 상을 가짐을 알 수 있다. 열처리 후 4 nm 두께에서 특이한 경향을 보이는데, 열처리 전/후의 EOT 가 동일하다는 것을 알 수 있다. 이 것은 ZAZ 박막은 4 nm 두께 에서는 결정화가 제대로 이루어 지지 않았다는 것을 유추할 수 있다. 열처리 전의 k 값은 22 로 ZrO_2 보다 낮고 열처리 후의 k 값은 33으로 ZrO_2 와 동일함을 알 수 있다.

ZYZ 박막의 경우 ZrO_2 박막과 ZAZ 박막의 중간 정도 되는 특성을 보이고 있다. 열처리 전에는 ZrO_2 박막과 마찬가지로 10nm 부터 기울기가 달라지는 경향이 보이나 ZrO_2 박막 대비 미미한 수준이고, 열처리 후에는 4nm 에서 기울기가 달라지나 ZAZ 박막처럼 열처리 전/후의 EOT 가 동일한 수준을 아니라 어느 정도 결정화가 이루어 지는 것으로 보인다. 열처리 전의 k 값은 25로 ZrO_2 박막과 ZAZ 박막의 중간 수준이고, 열처리 후의 k 값은 ZrO_2 박막과 동일한 33 이다.

이와 같은 두께에 따른 경향성은 ZrO_2, ZAZ, ZYZ 박막을 함께 그린 figure 4.18. 에서 확연하게 확인할 수 있다.

열처리 전의 그래프에서는 ZAZ 박막을 기준으로 추세선을 표시하였다. 4~7 nm 두께에서는 일정하게 증가하다가 10 nm 두께 에서부터 각 조건에 따라 기울기가 달라짐을 알 수 있다.

열처리 후의 그래프에서는 ZrO_2 박막을 기준으로 추세선을 표시하였다. 5~13 nm 두께에서는 기울기가 일정하게 나타나지만 4nm 에서 EOT 경향성이 달라짐을 알 수 있고 이 것은 결정화 차이에 따른 것으로 예상된다.

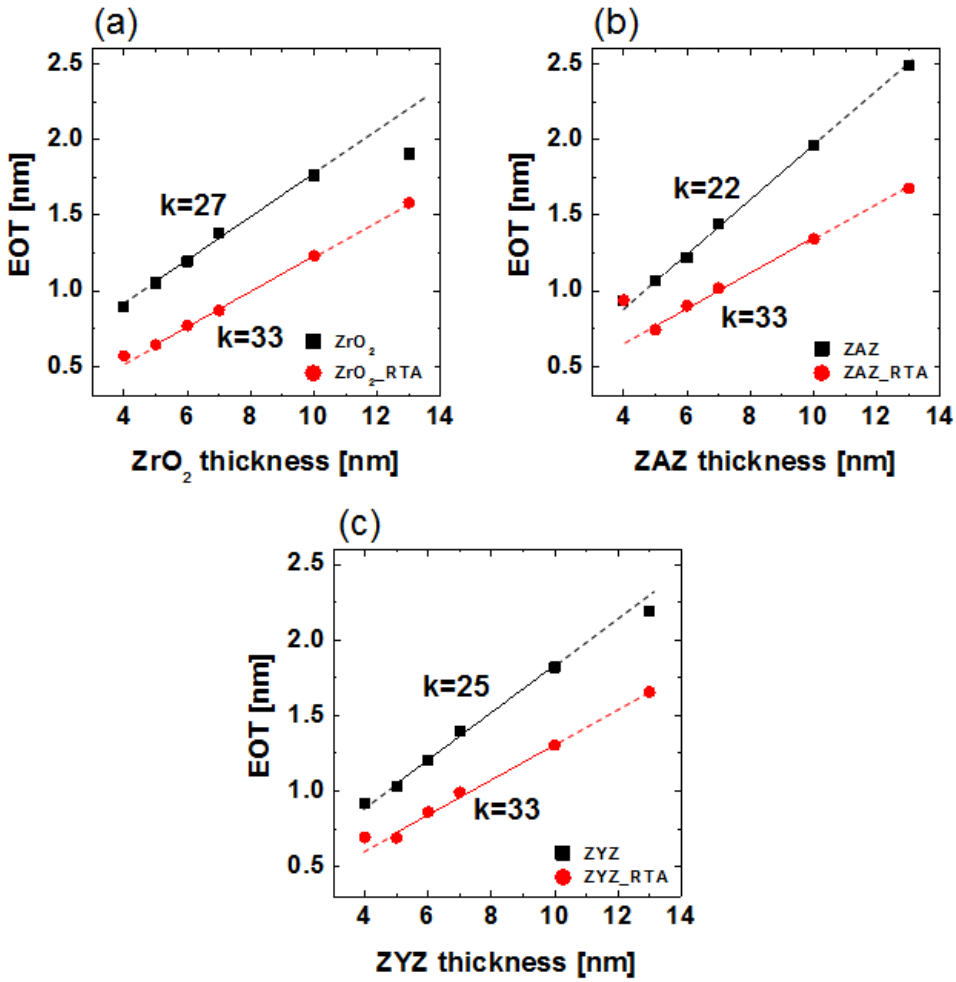

Figure 4.17. (a) ZrO_2 (b) ZAZ (c) ZYZ 박막의 POT-EOT curve

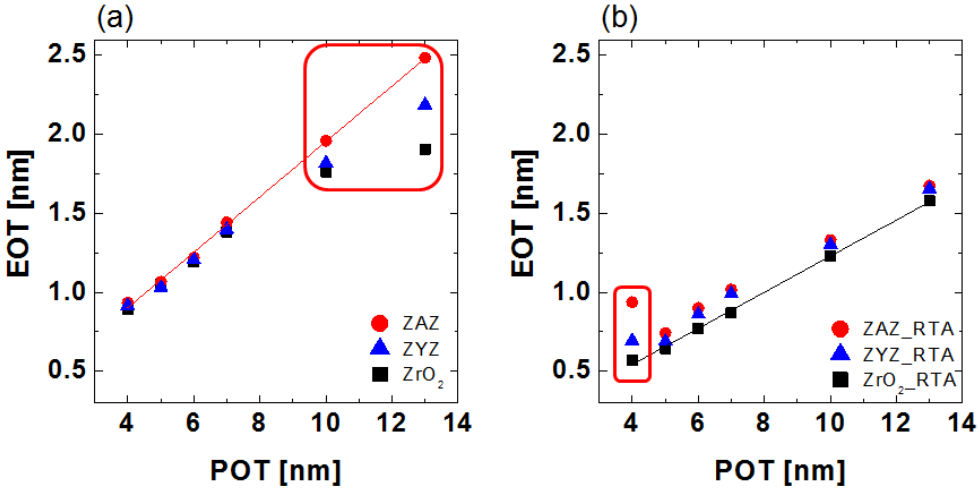

Figure 4.18. ZrO_2, ZAZ, ZYZ 박막의 POT-EOT curve (a) RTA 전 (b) RTA 후

두께에 따른 결정화 차이에 대해 확인하기 위해 XRD 분석을 진행하였다. Figure 4.19.에 ZrO_2, ZAZ, ZYZ 박막의 열처리 전/후 XRD 분석 결과를 나타내었다.

예상했던 것과 마찬가지로 ZrO_2 막질에서는 열처리 전 10 nm 두께 이상에서 t-ZrO_2 상이 확인되었다. ZAZ 막질의 경우에는 열처리 전에는 t-ZrO_2 상이 거의 확인되지 않았고, ZYZ 막질에서는 ZrO_2 막질보다는 낮지만 10 nm 두께 이상에서 분명하게 t-ZrO_2 상이 확인되었다.

열처리 후에는 ZrO_2, ZAZ, ZYZ 막질 모두 대부분의 경우 t-ZrO_2 상이 확인되었다. ZAZ 막질의 경우에만 4 nm 두께에서 상대적으로 미약한 peak 이 보임을 알 수 있고, 이는 앞의 결과에서 해당 조건에서만 열처리 후에도 EOT 개선이 없어 해당 두께에서는 열처리를 하여도 결정화가 되지 않을 것이라는 유추에 대한 근거로 삼을 수 있다. [18]

이러한 XRD 분석 결과를 통해 ZrO_2 막질은 두께가 일정 두께 이상일 때(10nm) 열처리를 하지 않아도 결정화가 이루어 짐을 알 수 있고, 열처리 후에는 결정화에 필요한 최소 두께가 적어도 4 nm 아래임을 알 수 있다. ZAZ 박막의 경우에는 결정화를 방해하는 작용을 하여 열처리 전에는 13 nm 두께 에서도 결정화가 이루어 지지 않았고, 열처리 후에는 4 nm 두께에서부터 결정화가 이루어 지지 않아 결정화에 필요한 최소 두께를 변화시킨다는 것을 알 수 있었다. ZYZ 박막의 경우 Al_2O_3가 작용하는 결정화 방해 역할 보다 미약한 수준으로 결정화를 방해한다는 것을 알 수 있다. [19] [20]

마지막으로 10 nm 두께의 ZAZ 박막과 ZYZ 박막의 depth profile 확인을 위해 ToF-SIMS 분석을 진행하였다. Figure 4.20. 과 같이 ZAZ 박막 중앙에서 AlO^- 이온과 YO^- 이온이 높게 형성된 것을 확인할 수 있고 두 이온 모두 박막 전체로 퍼져 나간 것을 확인할 수 있다. YO^- 이온에 비해 AlO^- 이온이 조금 더 박막 중앙에 밀집 된 것처럼 보이나 절대적인 값의 비교를 할 수 없어 아쉬움이 있다.

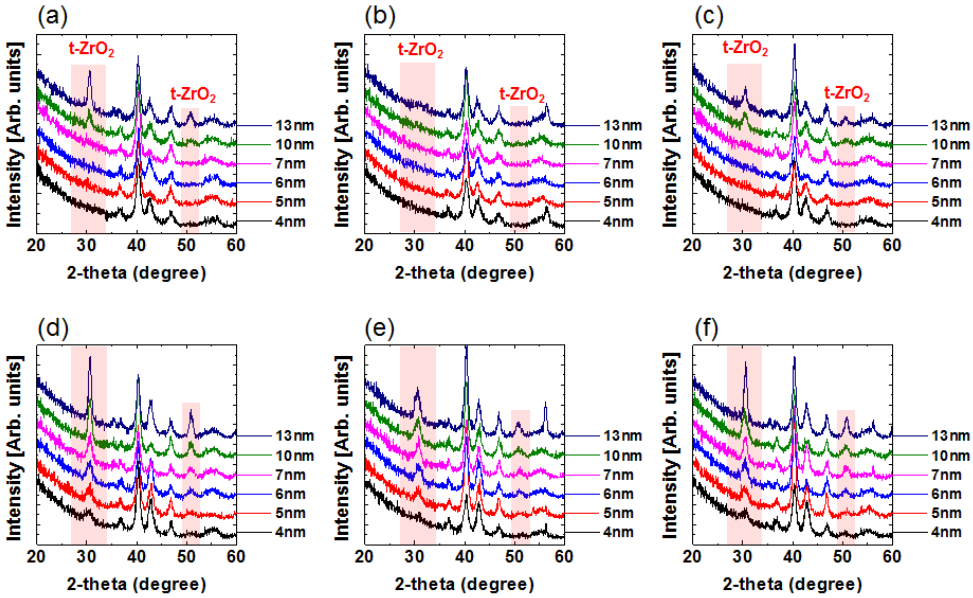

Figure 4.19. XRD pattern (a) RTA 전 ZrO_2 (b) RTA 전 ZAZ (c) RTA 전 ZYZ (d) RTA 후 ZrO_2 (e) RTA 후 ZAZ (f) RTA 후 ZYZ

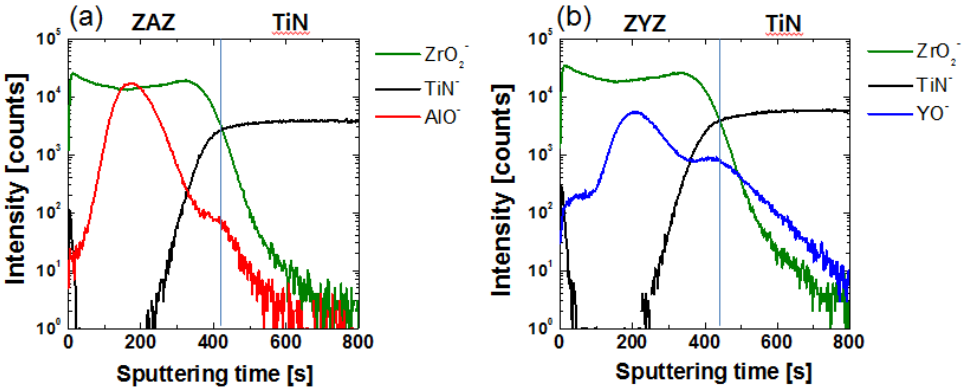

Figure 4.20. ToF-SIMS depth profile (a) ZAZ 박막 (b) ZYZ 박막

4.3.5 추가적인 EOT 개선 평가

다시 J-EOT curve 로 돌아와 목표로 했던 ZYZ 막질의 EOT 개선에 대해 논의해 보도록 하겠다. Figure 4.20.의 왼쪽 그림은 열처리 전의 J-EOT curve 이다. 그림에서 알 수 있듯이 열처리 전에는 10 nm 두께에서 ZAZ 박막 대비 ZYZ 박막의 EOT 가 0.2 nm 감소하였고 13 nm 두께에서는 ZAZ 박막 대비 ZYZ 박막의 EOT 가 0.3 nm 감소한 것을 알 수 있다. 이 것은 10 % 이상의 큰 효과지만 최근 산업에서 사용중인 물리적 두께인 5 nm 수준보다 높은 10 nm 이상에서만 개선이 있고 EOT 자체가 커 실제 산업에 적용하기에는 의미가 없는 부분임이 아쉽다.

Figure 4.21. 의 오른쪽 그림에서는 열처리 후의 J-EOT curve 를 확인할 수 있는데 5 nm 두께에서 ZAZ 막질 대비 ZYZ 막질에서 EOT 가 0.06 nm 개선된 것을 확인할 수 있다. 4 nm 두께에서는 0.25 nm 의 큰 개선 효과가 있었으나 이는 해당 두께의 ZAZ 박막이 결정화가 되지 않아 발생한 현상임을 감안하여야 한다. 이러한 결과를 보았을 때 최근 산업에서 사용중인 5 nm 수준의 ZAZ 유전막을 ZYZ 유전막으로 대체할 경우 약 8 % 수준의 EOT 감소 효과를 가져올 것으로 기대된다. 또한 차세대 제품에서 더 얇은 두께의 유전막이 필요한 경우 ZAZ 박막의 경우에는 결정화 문제로 사용이 어렵지만 ZYZ 박막의 경우에는 사용이 가능할 것으로 기대된다.

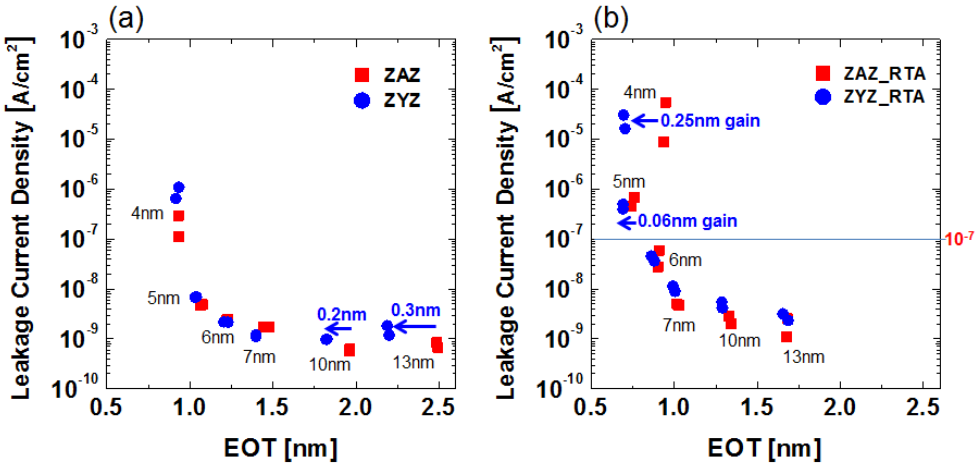

Figure 4.21. ZAZ, ZYZ 박막의 J-EOT curve (a) RTA 전 (b) RTA 후

Figure 4.21. 에서 ZAZ 박막 대비 ZYZ 박막의 EOT 개선 효과를 보이긴 했지만 5 nm 이하 조건에서 leakage current 수준이 산업에서 요구하는 1×10^{-7} A/cm^2 보다 높아 실제 사용이 어려운 아쉬움이 있다. 이를 극복하기 위해 추가적인 leakage current 특성 개선 평가를 진행하였다.

먼저 Y_2O_3 박막의 위치를 바꾸는 평가를 진행하였다. 평가를 위한 증착 조건은 table 4.1. 과 같고 J-EOT curve 는 figure 4.22.에 표시하였다. Y_2O_3 막질의 전체 두께는 최대한 동일하게 유지시킨 상태에서 기존에 ZrO_2 박막의 중앙에만 삽입하던 조건 외에 ZrO_2 박막의 상단에만 증착, ZrO_2 박막의 하단과 상단에 증착, ZrO_2 박막의 중앙과 상단에 증착, 마지막으로 ZrO_2 박막의 내부에 일정한 간격으로 2개의 Y_2O_3 막질을 삽입하는 방식으로 총 4가지의 평가를 진행하였다. 각각의 조건은 table 4.1과 같다. Al_2O_3 가 ZrO_2 박막의 결정을 중간에서 끊어줌으로써 leakage current 개선에 기여한 효과를 노리고 적용한 실험으로 Y_2O_3 가 최 상단에 위치했을 때 미약하게 개선이 보였으나 전체적인 막질 자체가 얇고, Y_2O_3 박막의 경우 독자적인 막을 형성하기 보다는 ZrO_2 막질에 확산되어 큰 효과를 얻지 못한 것으로 보인다.

이 후 Y_2O_3 삽입층 자체의 두께를 증가시키는 평가도 진행하였다. 조건은 table 4.2.와 같고 figure 4.23.의 J-EOT curve 확인시 기존의 ZrO_2 막질의 두께는 유지한 상태에서 Y_2O_3 막질만 2배로 증착한 조건에서 가장 최적의 효과를 얻을 수 있었다. 기존의 ZAZ 박막과 비교하였을 때 EOT 를 0.1 nm 줄인 것으로 ZAZ 박막 대비 우수한 ZYZ 박막을 제작할 수 있음을 증명한 결과이다.

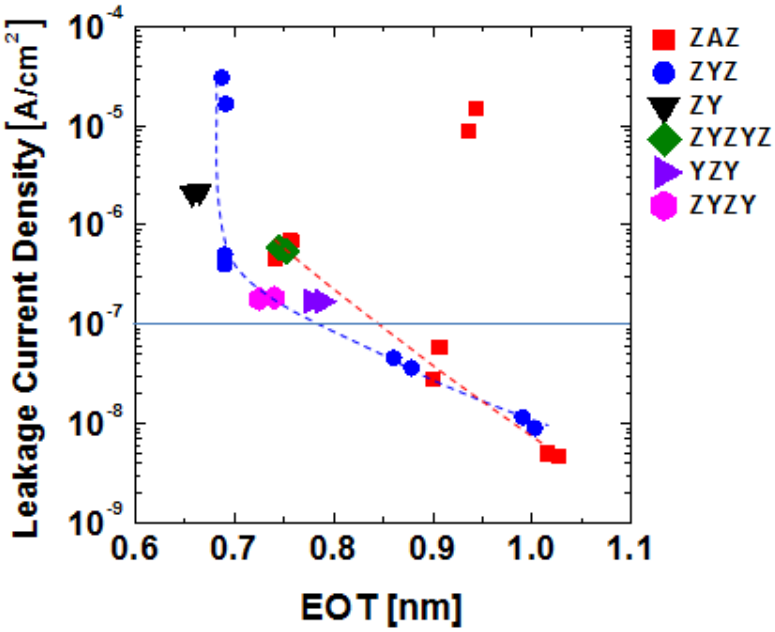

Figure 4.22. Y_2O_3 박막의 위치 변경 평가를 포함한 J-EOT curve

Name	Structure	Thickness [nm]	Cycle Sequence
ZY	ZrO_2-Y_2O_3	5.12	44-2
YZY	Y_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3	5.12	1-44-1
ZYZY	ZrO_2-Y_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3	5.26	22-2-22-1
ZYZYZ	ZrO_2-Y_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3-ZrO_2	5.23	15-1-15-1-15

Table 4.1. Y_2O_3 박막의 위치 변경 평가 증착 조건

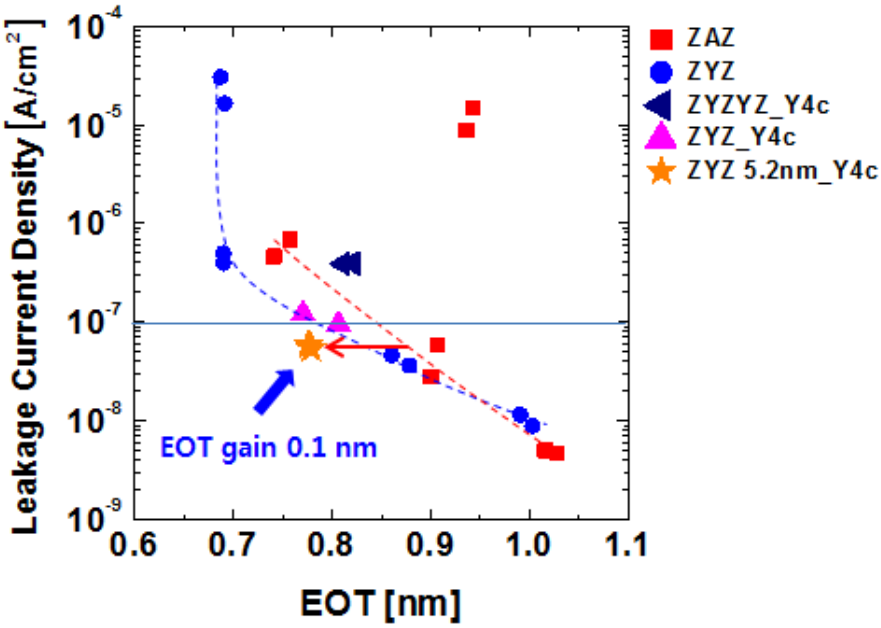

Figure 4.23. Y_2O_3 박막의 두께 증가 평가를 포함한 J-EOT curve

Name	Structure	Thickness [nm]	Cycle Sequence
ZYZYZ_Y4c	ZrO_2-Y_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3-ZrO_2	5.29	14-2-15-2-14
ZYZ_Y4c	ZrO_2-Y_2O_3-ZrO_2	4.96	20-4-20
ZYZ 5.2nm_Y4c	ZrO_2-Y_2O_3-ZrO_2	5.18	21-4-21

Table 4.2. Y_2O_3 박막의 두께 증가 평가 증착 조건

5. 결론

본 논문은 기존 DRAM capacitor 의 유전막으로 널리 사용중인 ZAZ 박막의 단점인 Al_2O_3 박막에 의한 유전율 저하 현상을 개선하기 위하여 Al_2O_3 박막 대신 Y_2O_3 박막을 ZrO_2 박막에 삽입한 구조인 ZYZ 박막의 전기적 특성에 대하여 ZAZ 박막과 비교하여 분석한 결과에 대해 논하였다.

먼저 상온에서 액체상태로 존재하는 특징이 있는 precursor인 $Y(^iPrCp)_2(^iPr-amd)$를 사용하여 최적의 ALD 공정 조건을 확보하였다. 해당 방식으로 증착한 Y_2O_3 박막이 화학적으로 안정하며 열처리 전에도 cubic 상으로 형성되는 것을 확인하였고, 표면 거칠기도 양호함을 확인하였다. 증착한 Y_2O_3 박막과 Al_2O_3 박막의 전기적 특성도 비교하여 기존에 보고된 것과 같이 Y_2O_3 박막이 Al_2O_3 박막 대비 leakage current 특성은 조금 나쁘지만 유전율은 높다는 것을 확인할 수 있었다.

이후 ZAZ 박막과 ZYZ 박막의 전기적 특성을 비교하여 두께에 따른 경향성 차이가 존재함을 발견하였다. 원인 분석을 위해 ZrO_2 막질과 ZAZ, ZYZ 막질의 두께별 POT-EOT curve 와 각각의 XRD 분석을 진행하였다. 이를 통해 ZrO_2 막질 자체가 열처리 전과 후에 결정화에 필요한 최소 두께가 다르고, ZAZ 박막과 ZYZ 박막에 각각 삽입된 Al_2O_3 박막과 Y_2O_3 박막이 전체 막질의 결정화에 서로 다른 영향을 주기 때문에 이런 현상이 발생함을 알 수 있었다.

ZAZ 박막의 경우에는 ZrO_2 막질의 결정화에 필요한 최소 두께를 만족하지 못 한 상태에서 비정질 상의 Al_2O_3 막질이 삽입되어 상부와

하부 ZrO_2 막질을 중간에서 끊어주게 되면서 전체적인 막질의 결정화를 방해하는 것으로 보인다. 반면 ZYZ 박막의 경우에는 ZrO_2 박막 사이에 Y_2O_3 박막이 삽입될 경우 이트리아 안정화 지르코니아로 알려진 물질이 형성될 수 있는데 이것은 Y^{3+} 이온이 Zr^{4+} 이온을 대체하면서 생긴 oxygen vacancy 에 의해 주변 원자들이 재배열되면서 ZrO_2 의 상을 tetragonal 이나 cubic 상으로 안정화 시켜주는 역할은 한다. 이로 인해 Al_2O_3처럼 ZrO_2막을 끊어주는 역할을 상대적으로 덜 하게 되어 결정화를 방해하는 정도가 덜 할 것으로 예상된다.

이러한 원인으로 본 실험의 목표인 5 nm 두께에서 ZAZ 박막 대비 ZYZ 박막이 0.06 nm 의 EOT 감소 효과를 얻을 수 있었고, Y_2O_3 박막의 두께 최적화 평가를 통해 5.2 nm 두께에서 leakage current 특성 10^{-7} A/cm^2 조건을 만족하면서 ZAZ 대비 0.1 nm까지 EOT가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 4 nm 두께에서는 ZAZ 박막의 경우 결정화 문제로 사용이 불가능한 수준이었지만 ZYZ 박막의 경우에는 어느 정도 최적화를 거친다면 사용 가능할 것으로 보이는 장점이 있다. 이러한 결과를 통해 Y_2O_3 박막은 ZAZ 구조에서 Al_2O_3 박막이 유발하는 단점을 극복할 수 있는 좋은 대안임을 확인할 수 있었다.

6. 참고문헌

[1] S. K. KIM, “Capacitors with an Equivalent Oxide Thickness of < 0.5 nm for Nanoscale Electronic Semiconductor Memory.” Adv. Funct. Mater. 2010, 20, 2989–3003

[2] R. G. Gordon, “A kinetic Model for Step Coverage by Atomic Layer Deposition in Narrow Holes or Trenches.” Chem. Vap. Deposition, 9 [6] 73-78 (2003)

[3] M. Knez, "Synthesis and surface engineering of complex nanostructures by atomic layer deposition.", Adv. Mater, 19 [14] 3425-38 (2007)

[4] George, S. M., "Atomic layer deposition: an overview.", Chemical reviews 110, 111-131 (2009).

[5] Puurunen, R. L., "Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process.", Journal of applied physics 97, 9 (2005).

[6] Y. H. Wu, C. K. Kao, B. Y. Chen, Y. S. Lin, M. Y. Li, and H. C. Wu, "High density metal-insulator-metal capacitor based on $ZrO_2/Al_2O_3/ZrO_2$ laminate dielectric.", appl. Phys. Lett. 93 [2] 033511-1-2 (2008).

[7] J.Robertson, "High dielectric constant oxides", Eur. Phys. J.Appl.Phys., 28,265-291(2004)

[8] X. Zhao, D. Vanderbilt, "First-principles study of structural, vibrational, and lattice dielectric properties of hafnium oxide", Phys. Rev. B, 65, pp. 075105 (2002)

[9] S.-Y. Lee, "Atomic layer deposition of ZrO_2 on W for metal-insulator-metal capacitor application", Appl.Phys. Lett., 82(17), pp. 2874 (2003)

[10] D.P. Thompson et al., "The dielectric properties of zirconia", J Mater. Sci. 27, 2267(1992)

[11] X. Zhao, and D. Vanderbilt, "Phonons and lattice dielectric properties of zirconia," Phys. Rev. B, 65 [10] 07510-1-10 (2002)

[12] S. Y. Lee et al., "Depth resolved band alignments of ultrathin TiN/ZrO_2 and TiN/ZrO_2-Al_2O_3-ZrO_2 dynamic random access memory capacitors"

[13] M. Cassir, F. Goubin, C. Bernay, P. Vernoux, D.Lincot, "Synthesis of ZrO2 thin films by atomic layerdeposition: growth kinetics, structural and electrical properties", Appl. Sur. Sci., 193, pp. 128 (2002)

[14] Joel Molina-Reyes., "Physical and electrical characterization of yttrium-stabilized zirconia(YSZ) thin films deposited by sputtering and atomic-layer deposition", Journal of Materials Science: Materials in Electronics ,16 March 2018

[15] H. J. Cho, Y. D. Kim, D. S. Park, E. Lee, C. H. Park, J. S. Jang, K. B. Lee, H. W. Kimg, Y. J. Ki, I. K. Han, Y. W. Song, "New TIT capacitor with $ZrO_2/Al_2O_3/ZrO_2$ dielectrics for 60nm and below DRAMs.", Solid-State Electronic, 51 [5] 1529-33 (2007)

[16] J.-H. Kanga, "Structural, chemical, and electrical properties of Y_2O_3 thin films grown by atomic layer deposition with an $(iPrCp)_2Y(iPr-amd)$ precursor", Materials Science in Semiconductor Processing 63 (2017) 279–284

[17] X.J. Wang, "Effects of post-deposition annealing on the structure and optical properties of Y_2O_3 thin films", Materials Letters 62 (2008) 4235–4237

[18] Steve Knebel, "Conduction Mechanisms and Breakdown Characteristics of Al_2O_3 Doped ZrO_2 High-k Dielectrics for Three Dimensional Stacked Metal–Insulator–Metal Capacitors.", IEEE TRANSACTIONS ON DEVICE AND MATERIALS RELIABILITY, VOL. 14, NO. 1, MARCH (2014)

[19] D Martin, "Macroscopic and microscopic electrical characterizations of high-k ZrO_2 and ZrO_2 / Al_2O_3 / ZrO_2 metal-insulator-metal structures.", Journal of Vacuum Science & Technology B 29, 01AC02 (2011)

[20] G. Stapper, M. Bernasconi, n. Nocoloso and M. Parrinello, "Ab initio study of structural and electronic properties of yttria-stabilized cubic zirconia", PHYSICAL REVIEW B VOLUME 59, NUMBER 2, 1 JANUARY 1999-II

List of Publications

Journal papers

1. Sang Hyeon Kim, Woongkyu Lee, Cheol Hyun An,Dae Seon Kwon, Dong-Gun Kim, Soon Hyung Cha, Seong Tak Cho, and Cheol Seong Hwang, "Effect of Growth Temperature During the Atomic Layer Deposition of the SrTiO3 Seed Layer on the Properties of RuO_2/ $SrTiO_3$/Ru Capacitors for Dynamic Random Access Memory Applications", ACS Appl. Mater. Interfaces, 10, 41544 (2018)
2. Cheol Hyun An, Woongkyu Lee, Sang Hyeon Kim, Cheol Jin Cho, Dong-Gun Kim, Dae Seon Kwon, Seong Tak Cho, Soon Hyung Cha, Jun Il Lim, Woojin Jeon*, and Cheol Seong Hwang*, "Controlling the Electrical Characteristics of $ZrO_2/Al_2O_3/ZrO_2$ Capacitors by Adopting a Ru Top Electrode Grown via Atomic Layer Deposition", Phys. Status Solidi. RRL. DOI: 10.1002/pssr.201800454 (2018)

Conferences

1. Seong Tak Cho, Cheol Hyun An, Sang Hyeon Kim, Dong Gun Kim, Dae Seon Kwon, Soon Hyung Cha, and Cheol Seong Hwang, "Electrical and structural properties of $ZrO_2/Y_2O_3/ZrO_2$ dielectric film for DRAM capacitor", 233rd ECS Meeting, Seattle, May 13-17 (2018)
2. Seong Tak Cho, Cheol Hyun An, Sang Hyeon Kim, Dong gun Kim, Dae Seon Kwon, Soon Hyung Cha, and Cheol Seong Hwang, "MIM capacitor based on $ZrO_2/Y_2O_3/ZrO_2$ dielectric for DRAM devices", 제 25회 한국 반도체 학술대회, 강원 하이원리조트, 2018년 2월 5일-7일
3. Soon Hyung Cha, Cheol Hyun An, Sang Hyeon Kim, Dong Gun Kim, Dae Seon Kwon, Seong Tak Cho and Cheol Seong Hwang, "Structure and Electrical Properties of $TiO_2/Al_2O_3/ZrO_2$ Films Grown via Atomic Layer Deposition on TiN Electrodes", 233rd ECS Meeting, Seattle, May 13-17 (2018)
4. Soon Hyung Cha, Cheol Hyun An, Sang Hyeon Kim, Dae Seon Kwon, Seong Tak Cho, and Cheol Seong Hwang, "Atomic Layer Deposition of $ZrO_2/Al_2O_3/TiO_2$ thin films with high dielectric constant on TiN substrates for DRAM capacitors", E-MRS 2018, Warsaw (Poland), Sep 17-20 (2018)

5. Soon Hyung Cha, Cheol Hyun An, Sang Hyeon Kim, Dong gun Kim, Dae Seon Kwon, Seong Tak Cho and Cheol Seong Hwang, "MIM capacitor based on $ZrO_2/Al_2O_3/TiO_2$ dielectric for DRAM devices", 제 25회 한국 반도체 학술대회, 강원 하이원리조트, 2018년 2월 5일-7일
6. Dae Seon Kwon, Cheol Hyun An, Sang Hyeon Kim, Hoju Song, Seong Tak Cho, Soon Hyung Cha and Cheol Seong Hwang, "Atomic layer deposition of Ru thin films using new Ru precursor", E-MRS 2017, Warsaw(Poland), September 18-21 (2017)
7. Cheol Hyun An, Sang Hyeon Kim, Dae Seon Kwon, Soon Hyung Cha, Sung Tak Cho and Cheol Seong Hwang, "Atomic layer deposition(ALD) of Ru thin film on Ta_2O_5/Si substrate using RuO_4 precursor and H_2 gas", IEEE EDTM 2018, Japan, March 13-16 (2018)
8. Sang Hyeon Kim, Cheol Hyun An, Dae Seon Kwon, Soon Hyung Cha, Seong Tak Cho and Cheol Seong Hwang, "Electrical Properties of Al-Doped $SrTiO_3$ films grown via Atomic Layer Deposition on Ru Electrodes", 233rd ECS Meeting, Seattle, May 13-17 (2018)

9. Cheol Hyun An, Woongkyu Lee, Sang Hyeon Kim, Dae Seon Kwon, Soon Hyung Cha, Seong Tak Cho, and Cheol Seong Hwang, "Atomic Layer Deposition of Ru Metal Thin Film with Substrate-Dependent Growth Behavior on Ta_2O_5 Substrate", 18th International Conference on Atomic Layer Deposition, Incheon, South Korea, July 29 – August 1 (2018)
10. Dae Seon Kwon, Cheol Hyun An, Sang Hyeon Kim, Hoju Song, Seong Tak Cho, Soon Hyung Cha, Taishi Furukawa, Teppei Hayakawa, Kazuhisa Kawano and Cheol Seong Hwang, "Atomic Layer Deposition of Ru Thin Film using 'Rudense' as a Ru precursor and Oxygen gas as a Reactant", 18th International Conference on Atomic Layer Deposition, Incheon, South Korea, July 29 – August 1 (2018)
11. Sang Hyeon Kim, Cheol Hyun An, Dae Seon Kwon, Seong Tak Cho, Soon Hyung Cha and Cheol Seong Hwang, "Electriclal Properties of Al-doped $SrTiO_3$ Films Grown by Atomic Layer Deposition on Ru Electrodes", 18th International Conference on Atomic Layer Deposition, Incheon, South Korea, July 29 – August 1 (2018)

12. Dae Seon Kwon, Cheol Hyun An, Sang Hyeon Kim, Hoju Song, Seong Tak Cho, Soon Hyung Cha, Taishi Furukawa, Teppei Hayakawa, Kazuhisa Kawano and Cheol Seong Hwang, "Atomic layer deposition of Ru thin films using 'Rudense' as Ru precursor", 제 25회 한국 반도체 학술대회, 강원 하이원리조트, 2018년 2월 5일-7일
13. Cheol Hyun An, Sang Hyeon Kim, Dae Seon Kwon, Soon Hyung Cha, Seong Tak Cho and Cheol Seong Hwang, "Atomic layer deposition of Ru thin film with enhanced growth rate on Ta_2O_5/Si substrate using RuO_4 precursor and H_2 gas", 제 25회 한국 반도체 학술대회, 강원 하이원리조트, 2018년 2월 5일-7일

Abstract

Recently, $ZrO_2/Al_2O_3/ZrO_2$(ZAZ) structure is widely used as a capacitor dielectric film of Dynamic Random Access Memory(DRAM) widely used in various electronic devices. The role of the Al_2O_3 layer in this structure is to improve the high leakage current characteristic which is pointed out as a disadvantage of ZrO_2 thin film. This can satisfy the required leakage current characteristics, but there are disadvantages accordingly. The added Al_2O_3 thin film itself has a low dielectric constant(k=8) compared to the ZrO_2 thin film, and the ZrO_2 thin film on the Al_2O_3 thin film is less crystallized than the ZrO_2 thin film. Despite these disadvantages, the ZAZ structure is still being used because there is no alternative.

However, as the size of the DRAM is getting smaller, the ZAZ structure is becoming more and more difficult to meet product requirements. Therefore, researches for making a new dielectric film to replace the ZAZ structure have been actively conducted.

In this study, Y_2O_3 was used instead of Al_2O_3 to increase the total dielectric constant while maintaining the role of improving the leakage characteristics performed by the Al_2O_3 thin film. The dielectric constant 14 of Y_2O_3 is higher than the dielectric constant 8 of Al_2O_3 and the band gap is higher than the band gap of ZrO_2. Y_2O_3 is also known as a material that stabilizes the phase of ZrO_2 to a high-k phase. There, Y_2O_3 is considered to be a good substitute

for Al_2O_3.

The evaluation was carried out using $Y(^iPrCp)_2(^iPr-amd)$ precursor present in liquid state at room temperature, and O_3 as the oxygen source. First, ALD deposition condition of Y2O3 thin film was confirmed. The deposition rate was 0.14 nm/cycle, and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and X-ray Diffraction (XRD) analysis confirmed that the cubic Y_2O_3 thin film was formed normally. As expected, the dielectric constant of Y_2O_3 thin film was higher than that of Al_2O_3 thin film, and the leakage current was worse than that of Al_2O_3 thin film.

For comparison, ZAZ and $ZrO_2/Y_2O_3/ZrO_2$ (ZYZ) thin films were deposited by ALD method to evaluate their electrical properties. As a result, it was found that electrical characteristics of different tendencies were observed depending on the thickness. For the detailed analysis, six different films were deposited form 4 nm to 13 nm. Before the heat treatment, the Equivalent Oxide Thickness (EOT) of ZYZ thin film decreased by more than 0.2 nm(10 %) above 10 nm thick. However, after heat treatment, EOT was similar at higher thickness, while EOT was improved at less than 5 nm thick. This was judged to be due to the crystallization difference depending on the thickness, and the tendency was confirmed by comparing with the POT-EOT curve of the ZrO_2 thin film.

As a result, crystallization was performed at a thickness of 10 nm of more before heat treatment, but crystallization was performed at

all thicknesses after heat treatment. In the case of the ZAZ thin film, crystallization was not performed at all thickness before the heat treatment, and crystallization was performed at a thickness except for 4 nm after the heat treatment. In the case of ZYZ thin films, the crystallization was observed even after the heat treatment at a thickness of 10 nm or more similar to the ZrO_2 thin film, and crystallization was observed after the heat treatment. This was demonstrated by POT-EOT curve and XRD analysis.

These experiments show that the ZYZ thin film can be improved in EOT at a thickness of 5 nm or less after the annealing process, and the ZYZ thin film having better EOT and leakage current characteristics than the ZAZ thin film can be.

Keywords : DRAM, Capacitor, ALD, Atomic Layer Deposition, ZAZ, ZYZ, ZrO_2, Y_2O_3, Yttria-Stabilized Zirconia

Student number : 2017-26929

By Seong Tak Cho