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

질화 티타늄 기판과 산화 마그네슘 버퍼 층을 이용한 산화 베릴륨 박막의 유전율 개선 연구

(Study on the effect of TiN substrate and MgO buffer layer for the higher dielectric constant of BeO thin films)

2020년 2월

서울대학교 대학원

재료공학부 재료공학 전공

이 호 인

인준지

초록

산화 베릴륨 박막의 고유전율 특성에 대한 연구는 2015년도에 서울대학교 연구실에서 발표한 반도체 소자에서 가장 중요한 열쇠가 될 수 있는 높은 유전율을 가지면서도 띠틈 (band gap)이 큰 물질의 개발을 위해 제일원리계산 (*ab initio* calculation)을 기반으로 진행한 유전물질 스크리닝을 통해 도출된 결과로부터 시작되었다. 대부분의 물질들이 유전율과 띠틈이 트레이드-오프 관계를 가지는 것에 반하여 암염 (rocksalt) 구조의 산화 베릴륨은 274에 달하는 유전율과 10.1eV에 달하는 띠틈을 가지는 것으로 예측되었기 때문이다[1]. 하지만, 산화 베릴륨은 시뮬레이션 방법에 따라 차이가 있지만 암염 구조 산화 베릴륨은 100 GPa이 넘는 고압에서만 안정화되는 것으로 보고되어 있으며 상온의 대기압 조건에서는 우르자이트 (wurtzite) 상으로만 존재하는 것으로 보고되어 있다[2]. 우르자이트 구조 산화 베릴륨의 띠틈은 10.6eV로 높지만[3] ~7 수준으로 낮은 유전율을 갖고 있어[4] 유전 특성이 통상의 트레이드-오프 수준을 넘어서지 못하는 수준에 그친다. 따라서 반도체 재료로서 암염 구조 산화 베릴륨의 연구를 위해서는 고온 고압을 가하지 않으면서 안정상을 바꿀 수 있는 방법에 대한 이해와 연구가 필요하다. 기존에 이러한 고압에서 안정화되는 상을 대기압에서 안정화하기 위한 방법으로 연구된 사례들을 보면 증착 대상의 표면 구조에 따른 핵형성 (nucleation)의 속도론적 장벽 (kinetic barrier) 차이를 이용해 준안정상

(metastable)을 결정화 시키거나 적절한 도핑을 이용해 결정화 시 안정상을 바꾸는 등의 방법이 사용되고 있으며 이에 본 연구에서는 금속-절연막-금속 커패시터 (MIM capacitor) 구조를 기반으로 질화 티타늄 (TiN) 금속 전극에 원자층박막증착 (Atomic Layer Deposition) 공정을 통해 증착된 산화 마그네슘 (MgO) 박막을 버퍼 층 (buffer layer)으로 사용하고 그 위에 다시 원자층박막증착 공정으로 산화 베릴륨을 증착해 버퍼 층 삽입이 산화 베릴륨의 유전박막 특성에 미치는 영향을 분석하고 암염 구조 산화 베릴륨 구현화 가능성 및 우수한 유전 특성의 구현 가능성에 대해 연구해 보았다.

첫 번째로 하부 금속 전극을 질화 티타늄으로 사용하면 산화 마그네슘과 격자 구조의 차이가 적어 기판 효과로 인해 산화 마그네슘의 결정성이 향상되는 이점을 활용하고 분석하기 위해 원자층박막증착 공정으로 만들어진 산화 마그네슘을 실리콘 기판을 대조군으로 하여 질화 티타늄 기판에서만 얇은 두께에서도 결정화가 잘 일어남을 X-선 회절분석법 (XRD)을 이용해 비교하여 분석하였다.

두 번째로 버퍼 층인 산화 마그네슘 박막의 두께 변화에 따른 산화 베릴륨의 두께를 고정하여 유전율 변화를 프로브 스테이션을 이용해 측정하여 버퍼 층 두께 영향성을 평가하였다. 또한, 산화 마그네슘 버퍼 층의 두께는 고정시키고 산화 베릴륨 두께를 변화시켜 기판 효과로 인한 유전율 향상이 얼마나 두꺼운 산화 베릴륨에도 유효할 것인지를

평가하였다.

세 번째로 유전율 변화로 확인된 것이 정말 상변화와 관련 있는 것인지 확인하기 위해 X-선 회절분석장치 (X-ray diffractometer) 및 투과 전자현미경 (Transmission electron microscopy) 등을 이용해 분석했다. 다만, 산화 베릴륨은 경원소이기 때문에 얇은 두께의 막질에서는 상변화와 관련된 변화를 X-선을 이용한 분석 방법으로 직접적으로는 알기 어려웠고 산화 베릴륨의 상변화에 따라 버퍼 층인 산화 마그네슘 막질에 가해지는 응력 변화에 따른 X-선 분석 결과를 통해 추론한 결과를 투과 전자현미경 이미지 분석 결과와 비교하는 방식으로 간접적으로 분석하였다.

결론적으로 질화 티타늄 기판에서의 산화 마그네슘 버퍼 층은 2nm 수준의 얇은 두께에서도 산화 베릴륨이 문헌 값 ~7 대비 상대적으로 높은 20 수준의 유전율을 보였고 이는 처음 예상했던 산화 베릴륨의 상이 암염 구조에 가깝게 변화했기 때문으로 추론할 수 있다. 따라서 이번 연구는 높은 유전율과 띠틈을 동시에 가질 것으로 예측되었던 암염 구조 산화 베릴륨의 특성을 반도체 공정에 적용하기 용이한 원자층박막증착법을 기반으로 구현화 하기 위한 한 가지 가능성을 보여주었다고 할 수 있다.

주요어 : 산화 마그네슘 (MgO), 산화 베릴륨 (BeO), 버퍼 층 (Buffer layer), 질화 티타늄 (TiN), 고유전물질 (high-κ material), 준안정상 (metastable)

학 번 : 2018-29649

목차

공학석사 학위논문 i

초록 ii

목차 vi

그림 목록 vii

표 목록 ix

서론 10

문헌연구 12

2.1 원자층박막증착 방법 12

2. 1. 1. 원자층박막증착 방법의 개요 [5] 12

2. 1. 2. 원자층박막증착법으로 증착된 박막의 결정성 [6] 15

2. 1. 3. 산화 마그네슘의 원자층박막증착법 [7] 19

2. 1. 4. 산화 베릴륨의 원자층박막증착법 21

2.2 II-O 유전체의 상 안정성 23

실험 방법 27

3.1 실험 설계 및 개요 27

3.2 시편 준비 30

3. 2. 1. 원자층박막증착법 실험 조건 30

3. 2. 2. 금속-절연막-금속 구조의 커패시터 33

3. 2. 3. 열처리 조건 35

3.3 분석 방법 35

결과 및 논의 37

4.1. 실리콘 기판과 질화 티타늄 기판에서의 산화 마그네슘 유전박막의 결정화 특성 비교 37

4.2. 산화 마그네슘 버퍼 층이 삽입된 산화 베릴륨의 유전박막 특성 40

4.2.1. 산화 마그네슘 버퍼 층의 두께와 산화 베릴륨 두께 변화에 따른 유전 특성 차이 40

4.2.2. 산화 마그네슘 버퍼 층 삽입 위치에 따른 유전 특성 변화 53

결론 64

참고문헌 66

발표 및 출판 목록 69

Abstract (in English) 70

그림 목록

Figure 2. 1. Schematic representation of ALD using self-limiting surface chemistry and an AB binary reaction sequence.

Figure 2. 2. Schematic of possible behavior for the ALD growth per cycle versus

temperature showing the “ALD” window.

Figure 2. 3. Mg:O stoichiometry as well as carbon and hydrogen contents in ALE-deposited MgO films as a function of deposition temperature as determined by TOF-ERDA. Measurements were carried out for films deposited onto Si (100) with a thickness of 100–170 nm.

Figure 2.4. XRD patterns of MZO thin films for different ZnO sublayer thickness (a) 2.5 nm, (b) 2.0 nm, (c) 1.25 nm, and (d) 0.75 nm.

Figure 2. 5. Total energy versus volume ratio in $Zn_{0.75}Be_{0.25}O$.

Figure 2. 6. Total energy versus volume ratio in a) $Zn_{0.5}Be_{0.5}O$ and b) $Zn_{0.25}Be_{0.75}O$.

Figure 2. 7. The bandgap energies and lattice constants are shown for the common II-O materials suitable for growth on 3C- and 6H-SiC substrates.

Figure 3. 1. A sequence of ALD cycle a) MgO, b) BeO

Figure 3. 2. Comparison of the different split group of MIM capacitors: a) Position of buffer layer is under BeO layer, b) Position of buffer layer is over BeO layer

Figure 4. 1. GAXRD results of 50nm TiN thin film and ALD MgO thin films on different substrates.

Figure 4. 2. EOT vs POT of MIM capacitors with MgO thin films and BeO thin films on the MgO buffer layers

Figure 4. 3. EOT vs POT of MIM capacitors with differently handled MgO thin films.

Figure 4. 4. SEM image of MgO thin film after exposed from air condition over 5days.

Figure 4. 5. GAXRD peak of (220) plane of BeO thin films on the 2nm MgO buffer layer

Figure 4. 6. GAXRD peak of (220) plane of BeO thin films on the 8nm MgO buffer layer

Figure 4. 7. (a) TEM images of 2nm BeO thin films on the 2nm MgO buffer layer (b) A crystallized grain of BeO

Figure 4. 8. (a) TEM images of 6nm BeO thin films on the 2nm MgO buffer layer (b) A crystallized grain of BeO

Figure 4. 9. EOT-POT results of BeO thin flim MIM capacitors with 8nm MgO buffer layer inserted in different position.

Figure 4. 10. GAXRD results of 6nm BeO thin flims with 8nm MgO buffer layer inserted in different position.

Figure 4. 11. J-EOT characteristics of different dielectric materials including BeO MIM capacitor with various MgO buffer layer thicknesses.

Figure 4. 12. J-V characteristics of MgO and BeO with MgO buffer layer MIM capacitors with various thicknesses (a) POT 4nm, (b) POT 8nm, (c) POT 10nm, (d) POT 12nm.

Figure 4. 13. EOT-POT characteristics varies from PMA conditions for BeO MIM capacitors with MgO buffer layer.

Figure 4. 14. J-EOT characteristics varies from PMA conditions for BeO MIM capacitors with MgO buffer layer.

표 목록

Table 3. 1. Process conditions of ALD MgO and BeO

Table 4. 1. GAXRD peak positions and calculated parameters of 50nm TiN thin film and ALD MgO thin films on different substrates.

서론

고유전물질 (high-κ material)은 금속-절연막-금속 커패시터 및 금속-산화물-금속 전계 트랜지스터 (Metal-Oxide-Metal Field-Effect-Transistor, MOSFET)에 사용되는 재료로 최근 반도체 발전의 핵심 요소이다. 반도체 소자는 세대별 소자 스케일링이 진행되면서 좁아지는 공간의 제약으로 유전박막의 면적이 줄어들어 정전용량이 감소하였고 소자의 전기적인 특성을 유지하기 어려워졌다. 때문에 초기에는 두께가 얇을수록 높은 정전용량을 가지는 유전박막의 특성을 이용하여 이를 보상하는 방향으로 개발이 진행되어 왔고 실리콘 기판에 성장시키기 쉽고 낮은 트랩 농도를 가지면서 넓은 띠틈을 가져 높은 신뢰성으로 오랫동안 반도체 소자의 유전체로 사용되었던 실리콘 산화막 (SiO_2)의 두께는 세대가 거듭하며 점차 줄어드는 방향으로 개발되었다. 결국엔 물리적 두께가 줄어들다 보니 우수한 절연 특성에도 불구하고 터널링 효과로 인해 누설전류가 크게 발생하는 상황에 이르렀고 이런 문제를 해결하기 위해서는 실리콘 산화막 보다 높은 유전율을 가지고 있어 물리적인 두께가 더 두꺼워져도 실질적으로 정전용량을 비슷하거나 더 크게 가져갈 수 있는 고유전물질의 필요성이 대두되었고 때문에 물리적인 두께가 아닌 실리콘 산화막의 유전율과 고유전 물질의 유전율이 동등하다고 가정했을 때 유효한 등가산화막 두께인 EOT (Equivalent oxide thickness) 개념을 이용해 물리적인 두께 대비 정전용량에 기여하는 두께를 상대적으로 고려하여 고유전물질을 선택하고 등가산화막 두께의 스케일링을 하게 되었다. 하지만, 물리적인 두께를

늘려 터널링 효과를 피한다고 해서 반드시 누설전류를 줄일 수 있는 것은 아니었다. 자연계에 존재하는 많은 유전체들은 유전율과 띠틈이 트레이드-오프 관계를 가지고 있기 때문에 고유전물질은 띠틈이 줄어들면서 물리적인 두께가 증가하여도 누설전류가 커지는 문제가 있었고 결국 누설전류와 등가산화막 두께의 관계를 고려하기 위해 누설전류밀도 (leakage current density)와 등가산화막 두께의 관계를 나타내는 J-EOT를 이용해 물질은 선별하기 시작했다. 하지만, 수많은 원소들의 다양한 조합이 반도체용 고유전물질로 필요로 되는 조건에 부합하는지를 모두 실험적으로 평가하는 것은 불가능에 가깝기 때문에 이러한 부분은 시뮬레이션 기술을 기반으로 활발히 연구가 진행되어왔다. 덕분에 최근엔 밀도범함수 이론(Density functional theory, DFT) 기반의 제일원리계산을 이용하여 다양한 유전체의 물리적 특성을 높은 정확도로 예측이 가능해져 이를 통해 실제 실험을 할 가치가 있는 유전체의 스크리닝에 활발히 활용되고 있다.

암염 구조 산화 베릴륨은 상기에 기술한 제일원리계산을 토대로한 스크리닝을 통해 통상의 유전물질이 보이는 유전율과 띠틈 사이의 트레이드-오프 한계치를 뛰어넘는 특별한 유전 특성이 예측된 물질이다. 하지만, 시뮬레이션 결과이기 때문에 실제로 이러한 특성이 구현이 가능한 것인지에 대한 실험적 연구가 필요한 상황이다.

본 논문에서는 스퍼터링 공정으로 증착된 질화 티타늄 전극에 원자층박막증착 공정으로 산화 마그네슘을 증착된 버퍼 층으로 이용하고 버퍼 층 위에 원자층박막증착 공정으로 증착한 산화 베릴륨 막질의

유전율 개선 여부 및 상변화에 대해 분석하고 설명하였다.

문헌연구

2.1 원자층박막증착 방법

2. 1. 1. 원자층박막증착 방법의 개요 [5]

원자층박막증착은 다양한 용도에 활용될 수 있는 박막을 증착하기 위한 방법으로 개발되었다. 가장 중요하게 활용되는 분야는 반도체 공정으로 예를 들어 디램 (Dynamic Random Access Memory, DRAM) 차세대 제품 개발에 있어서 세대 스케일링을 하면 할수록 가로세로비 (aspect ratio)가 커지고 있는 커패시터의 특성상 커패시터를 만들기 위해 뚫어야 되는 깊고 좁은 구멍 안쪽에 매우 얇은 유전체를 고르게 증착하면서 고도의 신뢰성에 관련된 요구사항들을 만족하기 위해서 원자층박막증착법이 가지는 높은 등각성 (conformality)과 균일한 산포는 필수적인 요소가 되었다. 원자층박막증착법의 이러한 장점은 자기 제한적 표면반응 (Self-limiting surface reaction)을 순차적으로 진행하는 증착 방법에 기인한다. Figure 2.1은 이러한 증착 방법을 도식화했다. 대부분의 원자층박막증착법은 두 종류의 표면반응 과정을 거쳐 이성분계 막질 증착을 기본으로 하는데 이 각각의 표면반응이 자기 제한적 성질을 가지고 있으면 그 결과로 원자층 단위로 조절이 가능한 증착을 할 수

있는데 각각의 표면 반응에 대해 표면 흡착이 가능한 곳의 숫자가 제한되어 있기 때문에 표면에 형성되는 흡착종의 개수 역시 제한될 수밖에 없기 때문에 자기 제한적 성질은 자연스럽게 성립된다.

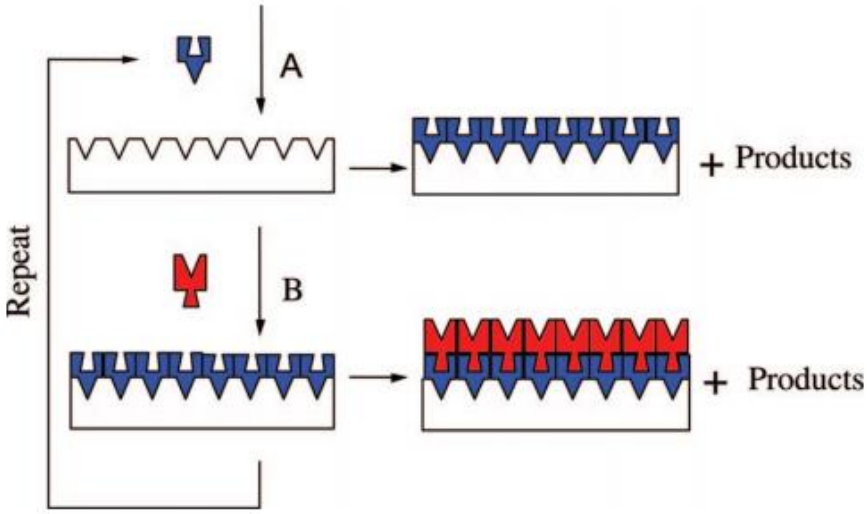


Figure 2. 1. Schematic representation of ALD using self-limiting surface chemistry and an AB binary reaction sequence [5].

이러한 자기 제한적 성질로 인해 원자층박막증착은 Ångstrom 혹은 단원자층 단위로 두께 조절이 가능해지며 이로 인해 높은 가로세로비의 구조에서도 스텝 커버리지와 등각성이 극대화된다. 또한 원자층박막증착 공정에 사용되는 전구체 (precursor)는 기체이기 때문에 매우 좁고 깊은 트렌치와 같은 구조에도 바닥까지 잘 침투할 수 있으며 기하학적 구조에 기인한 가스 선속 (gas flux) 차이에 의해 특정 표면 영역에 먼저 흡착된다 하더라도 표면반응이 포화되고 나면 더 이상의 흡착은 일어나지 않고 동시에 반응이 느린 다른 표면 영역의 반응이 일어나면서

전체적으로 표면에 매우 고른 흡착이 일어나게 된다. 이렇든 전구체 가스의 선속이 가진 산포가 배제될 수 있는 것은 매우 중요한 특성이며 이 덕분에 원자층박막증착법의 각각의 공정 싸이클에 대해 고른 산포가 유지될 수 있으며 연속적이고 핀 홀이 없으면서 동시에 싸이클을 통한 원자층 단위의 두께 조절이 가능한 증착을 할 수 있는 것이다.

다만, 모든 원자층박막증착법이 항상 이상적으로 거동하는 것은 아니며 모든 원하는 막질을 항상 이상적인 거동을 하도록 만들기 어렵기 때문에 원자층박막증착법과 유사한 특성을 가지도록 만들어진 싸이클릭 증착 방법도 원자층박막증착법의 한 종류로 부르고 있다. 이러한 경우에 Figure 2.2와 같이 비이상적 거동을 배제하고 원자층박막증착의 장점을 살려 증착하기 위한 공정을 정의하기 위한 온도 범위인 원자층박막증착 공정 범위 혹은 공정 윈도우 (temperature window)가 존재한다. 이러한 비이상적 거동은 저온에서 표면 반응이 포화되기 위해 필요로 되는 열에너지의 부족으로 증착이 느려지거나 오히려 응축 (condensation)이 생겨 과다 흡착이 생기면서 증착이 많이 되는 경우가 있으며 고온에서 전구체가 열분해 되며 생성되는 많은 양의 불순물 등에 의해 증착 속도가 빨라지거나 오히려 표면 흡착종의 이탈로 증착 속도가 느려지는 등 전구체와 공정 온도의 조합에 따라 비이상적 경향성이 존재하기 때문이다.

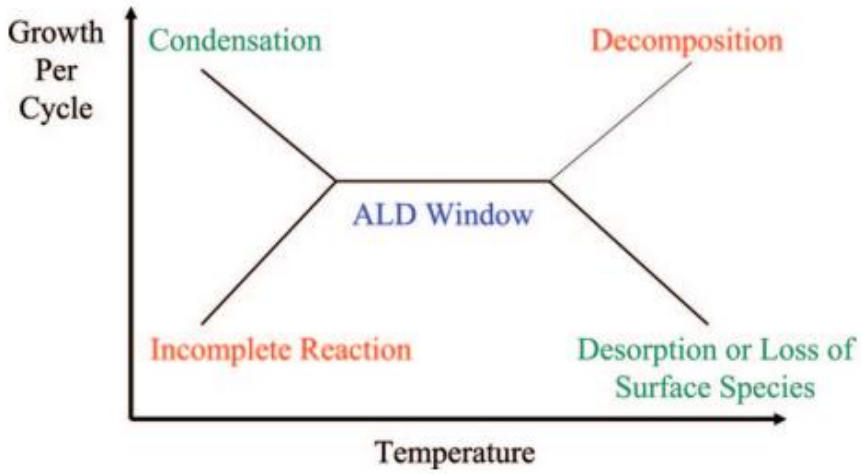


Figure 2. 2. Schematic of possible behavior for the ALD growth per cycle versus temperature showing the "ALD" window [5].

2. 1. 2. 원자층박막증착법으로 증착된 박막의 결정성 [6]

원자층박막증착법은 복잡한 입체적 구조나 표면에서도 균일하고 등각적인 박막 증착 방법으로 주목받았으며 간단한 반복적인 공정 덕분에 수 많은 조합의 증착 방식으로 다양한 박막을 제작할 수 있는 방법들이 제시되어왔다. 따라서 동일한 박막이라 하더라도 적용하려는 대상과 원자층박막증착법에 활용되는 공정 요소들의 조합에 따른 특성은 판이 할 수 있으며 유전박막의 특성을 올바르게 활용하기 위해서는 이러한 조합에 따라 달라지는 결정성 차이에 대해 주목 할 필요가 있다.

원자층박막증착법으로 만들어지는 박막은 비정질로 만들어지기도 하고 결정성을 가진다고 하더라도 결정 구조가 달라 질 수 있으며 적용하려는 대상이 요구하는 성질에 따라서 어떤 상태로 만들어지는 게 유리한지 달라질 수 있기 때문이다. 예를 들면 통상 보호용 피막층 (capping layer)과 같이 확산을 막기 위한 장벽으로 쓰이는 박막의 경우는 결정 입계 (grain boundary)를 따라 발생하는 누설경로 (leakage path)로 인한 기전을 억제할 수 있는 비정질이 유리하며 특정 상에서 고유전율을 가지는 유전박막을 이용한 커패시터와 같은 소자를 위해 사용하는 경우에는 결정상이면서도 원하는 상으로 만들어지는 것이 유리한 것과 같은 차이이다. 그리고 결정상은 후속 열처리 등 원자층박막증착법 자체와 무관한 조건의 차이에 의해 다양하게 변화할 수 있기 때문에 원자층박막증착법의 결정화 특성을 이해하려면 증착 직후 상태 (as deposited)에서 어떤 상을 갖는지가 중요하다. 원자층박막증착법이 보이는 결정화 특성에 대해 모든 다양한 경우에 대해서 이야기할 수는 없지만 통상 공정 온도에 따라 상이 달라지는 효과는 원자층박막증착법 뿐 아니라 다른 공정을 통해서 만들어지는 경우와 유사한 경향을 보인다. 하지만, 공정 온도는 원자층박막증착법의 다른 중요한 특성들 예를 들어 불순물 농도나 증착 속도, 자기 제어 방식 (self-limiting) 효과 자체에

대한 변수가 되므로 결정성을 위해 손쉽게 바꿀 수 있는 요소는 아니다. 반응대상물질 혹은 반응물 (reactant)의 선택도 결정성에 영향을 미치게 되는데 온도에 따른 결정성에 대한 영향과 완전 독립적인 요소는 아니다. 왜냐면 반응물 종류에 따라 원자층박막증착법으로 적용 가능한 온도 구간이 달라질 수 있기 때문이다. 통상은 온도와 반응물의 조합에 따라 불순물이 적은 막질을 증착할 수 있느냐가 높은 결정화도와 연관이 있다고 볼 수 있다. 예를 들어 산화 지르코늄이나 질화 티타늄 같은 경우는 할로겐화물 (halide) 반응물을 이용하는 경우 알킬아미드 (alkylamide) 반응물을 이용하는 경우에 비해 높은 결정성을 보이는데 따라서 금속유기체 (metalorganic) 계열의 전구체를 이용하는 경우에는 탄소계열 불순물로 인해 비정질화 되기 쉬운 경향이 있지만 알킬아미드 계열의 경우 할라이드 계열 보다 다소 낮은 공정 온도를 필요로 하기 때문에 결정화를 위해 공급되는 에너지의 수준 자체가 다르다는 점을 함께 고려해야하는 점 등이다. 앞서 이야기할 때 언급되었듯이 불순물 자체의 효과는 결정성에 매우 중요하다. 많은 경우 불순물의 종류와 양에 따라 결정성이 판이하게 달라지기 때문이다. 보통의 경우 불순물의 함량을 낮추어 원하는 특성을 이끌어내려 하지만, 특정 불순물을 의도적으로 주입하여 결정상을 바꾸는 방법도 활발히 연구되고 있다.

플라즈마 역시 결정성에 영향을 미치는데 통상 전구체와 반응물이가 유사한 경우 동일 온도의 열 원자층박막증착법 (Thermal Atomic Layer Deposition, T-ALD)에서보다 플라즈마 원자층박막증착법 (Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition, PE-ALD)에서 높은 결정화도를 보이며 이는 플라즈마로 인해 공급되는 추가적인 에너지에 기인한 것으로 여겨진다. 또 다른 중요한 요소는 기판 효과이다. 기판의 표면은 원자층박막증착법 공정에서 핵형성에 강력한 영향을 미치기 때문에 원하는 상의 성장이 유무를 판가름하기 때문이다. 이는 단순히 결정성을 바꾸는 것을 넘어 막질 성장 자체를 기판 별로 다르게 만들 수 있어 영역별로 하부 막질을 다르게 해줌으로 선택적으로 원자층박막증착법 증착도 가능하게 해준다. 증착하는 막질의 두께 역시 매우 중요한 요소이다. 통상 얇은 두께일수록 비정질화 될 가능성이 높으며 앞서 이야기한 다른 요소들의 조합을 통해 결정화가 이루어지는 최소 두께가 달라진다고도 볼 수 있다. 이러한 막질의 두께는 결정상이 만들어진 이후 결정입자 (grain)의 크기에도 영향을 미치며 통상은 막질의 평균 두께를 넘는 직경의 결정입자가 만들어지기는 어렵지만 마찬가지로 조건의 조합에 따라 더 큰 결정입자들이 만들어질 수도 있다. 이렇듯 원자층박막증착법 공정에 사용되는 다양한 요소들과 적용 대상 및 원하는 결과물의 두께까지

다양한 변인이 함께 결합하여 결정상에 영향을 주기 때문에 목적에 맞게 최적화된 조합을 선택하는 것이 매우 중요한 것이다.

2. 1. 3. 산화 마그네슘의 원자층박막증착법 [7]

산화 마그네슘은 벌크 기준 넓은 띠틈 (7.8eV)[8]과 ~10 수준의 유전율을 가지고 있는 유전물질이다. 산화 마그네슘 박막을 만들기 위한 원자층박막증착법으로는 금속유기체 계열 전구체 들이 사용된다. $Mg(thd)_2$ (thd = 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato)를 전구체로 오존을 반응물로 이용한 원자층박막증착 공정으로 만들어진 산화 마그네슘은 자기제어 방식의 성장을 유지하는 온도 범위가 225~250°C 로 좁고 GPC (growth rate per cycle)도 0.1 Åcycle^{-1}이하로 낮다[9]. 반면에 Cyclopentadienyl을 이용한 $Mg(C_5H_5)_2$ = CP_2Mg를 전구체로 물을 반응물로 이용한 방법은 500~900°C의 넓은 온도 범위에서 자기제어 성질을 유지하면서 2~3.5 Åcycle^{-1}의 높은 GPC를 보여준다[10]. 하지만, 500°C가 넘는 고온 공정으로 인해 전구체가 열분해 되어 발생하는 탄소계열 불순물에 대한 보완이 필요한 미완의 공정이었으며 비슷하게 Cyclopentadienyl 계열인 $Mg(Cp_2Et)_2$를 전구체로 물을 반응물로 이용한 경우에는 1.42 Åcycle^{-1} 수준의 GPC를 보여주었지만 자기 제어 성질을 보이는 온도 범위가 거의 보이지 않는다[11]. 이후 Cp2Mg를 이용한 원자층박막증착법으로 만들어진 산화 마그네슘을 기반으로 높은 GPC와

안정적인 온도 범위를 확보하기 위한 방향으로 연구되었고 200~300°C의 구간에서 원자층박막증착법 거동을 보이면서 GPC는 1.16 Åcycle^{-1} 수준으로 현재 가장 많이 사용되고 있는 공정의 개발이 보고되었다. 다만, 산화 마그네슘 박막은 저온에서 물과의 수화반응에 취약한 막질이기 때문에 반응물로 물을 사용하는 공정은 Figure 2.3과 같이 저온 공정으로 내려가면 갈수록 수소계열 불순물 함량이 증가하는 문제가 남아있다[12].

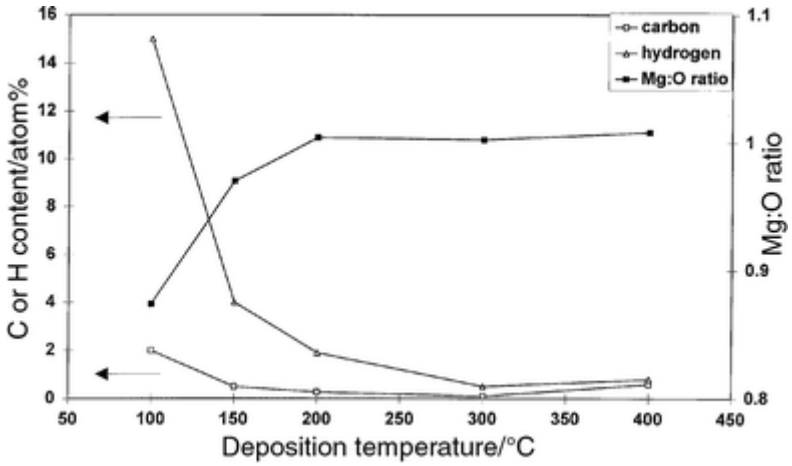


Figure 2. 3. Mg:O stoichiometry as well as carbon and hydrogen contents in ALE-deposited MgO films as a function of deposition temperature as determined by TOF-ERDA. Measurements were carried out for films deposited onto Si (100) with a thickness of 100–170 nm **[12]**.

이후로 연구된 Cp_2Mg를 전구체로 이용하지만 플라즈마 원자층박막증착 방식에 반응물은 산소 플라즈마를 사용한 방법은 종례의 열 원자층박막증착 방식을 이용해 동일한 전구체에 물을 반응물로

증착한 경우보다 수소 및 탄소 계열의 불순물 함량이 낮고 보다 치밀한 막질을 만들 수 있으나 GPC는 다소 떨어지는 트레이드-오프 관계를 보여주었다[13].

2. 1. 4. 산화 베릴륨의 원자층박막증착법

현재까지 알려진 산화 베릴륨의 원자층박막증착 공정은 전구체는 대부분 DMB (Dimethylberyllium)와 DEB (Diethylberyllium)를 사용한다. DMB를 사용한 공정에서는 통상 물과 오존이 반응물로 이용되는데 오존을 사용하는 경우가 200 °C 이하의 저온에서 유전박막의 특성 (밀도, 띠틈, 유전율)이 나빠지는 결과를 보여주었고 250 °C 이상의 온도에서는 우수한 특성을 보였다. 반면, 물을 사용하는 경우에는 특성은 저온 영역에서도 우수하지만, 자기 제어 거동이 보이지 않고 공정 온도가 올라 갈수록 GPC가 감소하는 경향을 보였다. 따라서 원하는 공정 온도 대역에 따라서 반응물 종류에 따른 장단점이 존재하는 것으로 보인다[14]. 최근에는 DEB 전구체를 사용해 산소 플라즈마를 반응물로 한 플라즈마 원자층박막증착법과 열 원자층박막증착법으로 오존을 반응물로 증착된 두 종류의 산화 베릴륨 막질에 대한 비교 연구도 진행되었는데 열

원자층박막증착법의 GPC인 0.8 Åcycle^{-1} 대비 1.1 Åcycle^{-1} 수준으로 상대적으로 빠른 증착 속도와 추가적으로 기판에 플라즈마 에너지가 공급되는 효과로 인해 보다 개선된 유전박막 특성을 보여주었다[15]. 또한, 탄화규소 (4H-SiC)와 같이 육방정계 (hexagonal) 표면 구조를 가지는 기판에는 구조 불일치가 7~8% 이상 존재함에도 원자층박막증착법을 이용한 산화 베릴륨을 다소의 미스핏 (misfit)이 존재하긴 하지만, 에피택셜하게 증착시킨 흥미로운 사례가 존재하기도 한다[16]. 다만, ALD 산화 베릴륨 관련된 연구에는 안전에 대한 대비가 중요하다. 산화 베릴륨 및 이를 원자층박막증착법으로 증착하기 위해 사용되는 전구체인 DMB는 모두 1급 발암물질이며 안구 및 호흡기에 직접 작용하여 독성을 나타내기 때문에 매우 위험한 물질이다. 나노 크기의 베릴륨 화합물 분진이 발암성을 나타내는 것이기 때문에 안정적으로 증착된 산화 베릴륨 박막은 상온에서의 증기압은 사실상 0으로 안정성이 높지만, 전구체인 DMB는 공기중에서 자연 발화성이 있으며 이때 발생되는 산화물은 나노 크기의 입자이며 물리화학적으로 안정하며 날카로운 구조로 인체 특히 눈과 폐에 치명적이기 때문에 철저한 안전장비 구비 및 관리가 필수적이다.

2.2 II-O 유전체의 상 안정성

산화 베릴륨과 같이 II-O (2족 원소 일산화물) 종류의 반도체 재료는 대표적으로 산화 아연, 산화 베릴륨, 산화 마그네슘, 산화 카드뮴 등이 있다. 열역학적으로 산화 아연과 산화 베릴륨은 우르자이트 상이 안정상이고 반면에 산화 마그네슘과와 산화 카드뮴은 암염 구조 상이 안정상이다. 이 중, 우르자이트인 산화 아연과 암염 구조인 산화 마그네슘과와 같이 서로 다른 안정상을 가지는 박막들이 다중 박막으로 결합부를 형성하고 있는 경우 각각의 박막 두께에 따라 결정상이 달라질 수 있는데[17] Figure 2.4는 산화 아연과 산화 마그네슘의 각각의 박막층을 번갈아 증착하여 만든 고용체 (solid solution)인 산화 아연 마그네슘 (ZnMgO)의 X-선 회절분석법에서 측정된 패턴이다. 이 결과는 각각의 박막 층 중에서 산화 마그네슘 박막은 1nm로 고정하여 증착하고 산화 아연 박막의 두께만 다르게 증착한 경우의 변화를 보여주는데 산화 마그네슘의 박막 두께 대비 산화 아연 박막의 두께가 얇아 짐에 따라 산화 아연 마그네슘 고용체의 X-선 회절분석법 결과에서 패턴이 보여주는 피크가 (0002) 방향을 가지는 우르자이트 육방정계 상에서 (111) 방향을 가지는 입방정계 (cubic) 상태로 점차 평행 이동해 감을 알 수 있다. 반면 산화 아연 박막의 상대 두께가 증가할수록 피크는 넓어지는데 이는 고용체의 결정 크기가 줄어들기 때문이다.

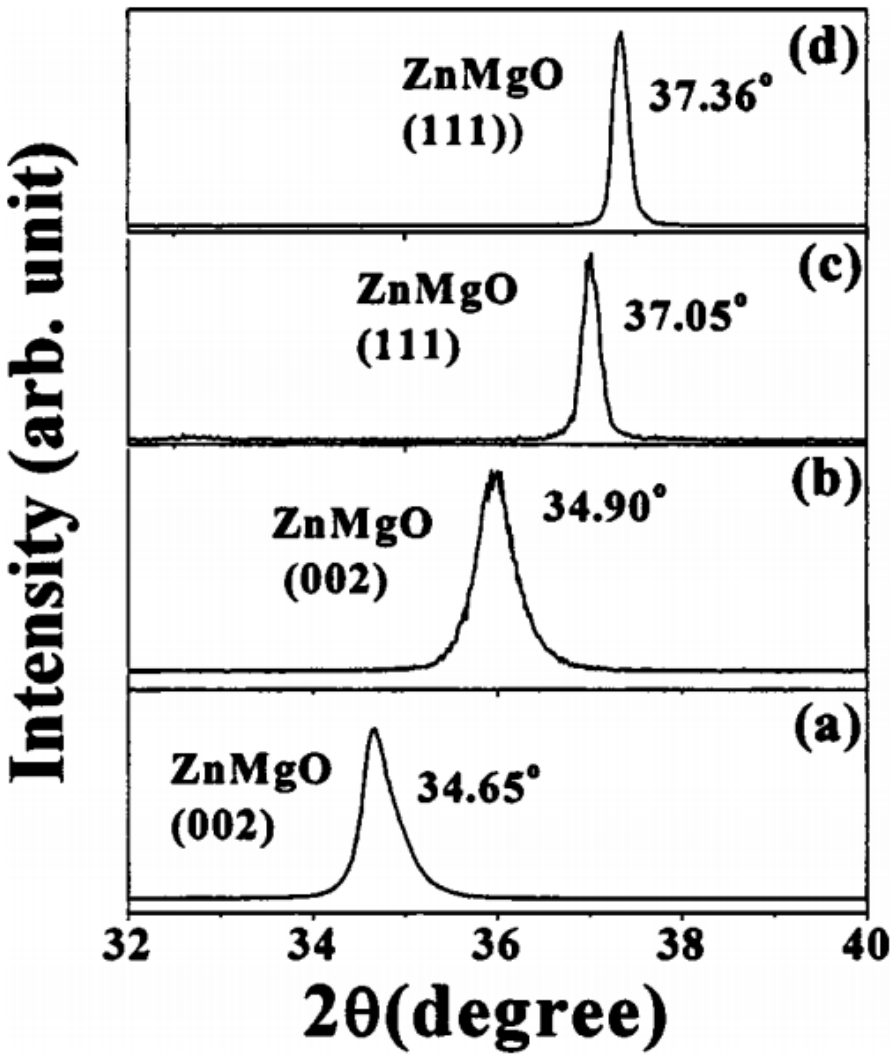


Figure 2.4. XRD patterns of MZO thin films for different ZnO sublayer thickness (a) 2.5 nm, (b) 2.0 nm, (c) 1.25 nm, and (d) 0.75 nm [17].

Figure 2.5와 Figure 2.6을 보면 우르자이트를 안정상으로 갖는 산화 아연과 산화 베릴륨의 고용체인 산화 아연 베릴륨에 대해 제일원리계산을 통해 아연과 베릴륨의 조성비에 따라 예측된 결정상별 안정화 에너지 비교가 되어있다. 놀랍게도 우르자이트인 두 물질의 고용체는 조성비에 상관없이 정방정계 (chalcopyrite)로 안정화되며 고압을 가하면 암염 구조로 천이 될 수 있음을 알 수 있다[18].

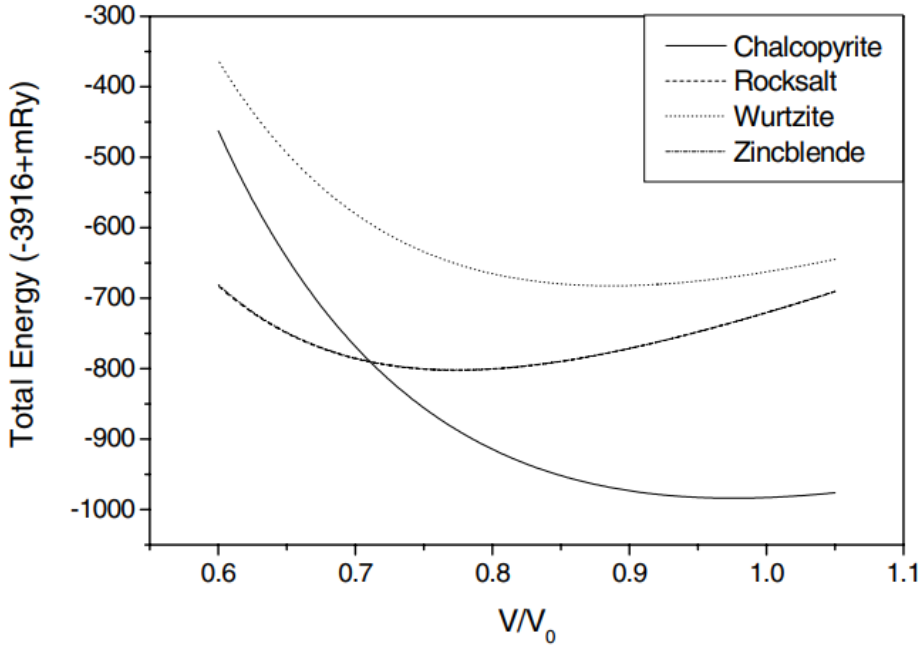


Figure 2. 5. Total energy versus volume ratio in $Zn_{0.75}Be_{0.25}O$ [18].

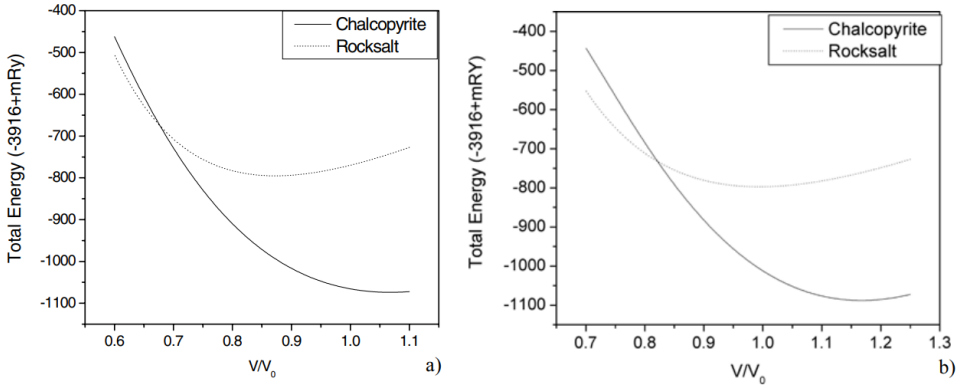


Figure 2. 6. Total energy versus volume ratio in a) $Zn_{0.5}Be_{0.5}O$ and b) $Zn_{0.25}Be_{0.75}O$ **[18]**.

Figure 2.7에는 대표적인 4종의 II-O 물질들이 우르자이트 구조인 경우와 섬아연석형 (zincblende)인 경우에 측정되거나 예측되는 격자상수 및 띠틈이 표현 되어있다[19]. 이와 같이 구조에 따라 격자상수가 판이하게 달라지기 때문에 원하는 구조와 매치가 잘 되는 하부 기판을 이용하면 (Figure 2.7에서는 6H-SiC, 3C-SiC의 격자 구조 차이로 인해 매치가 더 잘 되는 구조가 다름을 표현하고 있음.) 준안정상의 안정화를 통해 원하는 유전 특성을 구현하는데 도움이 될 수 있음을 알 수 있다. 특히 띠틈 넓이가 격자상수가 변화하여도 크게 바뀌지 않음을 알 수 있는데 이는 구조 변화를 통해 유전율을 키우면서 띠틈은 유지하려는 이번 연구가 지향하는 점을 뒷받침해주는 부분이라고 볼 수 있겠다.

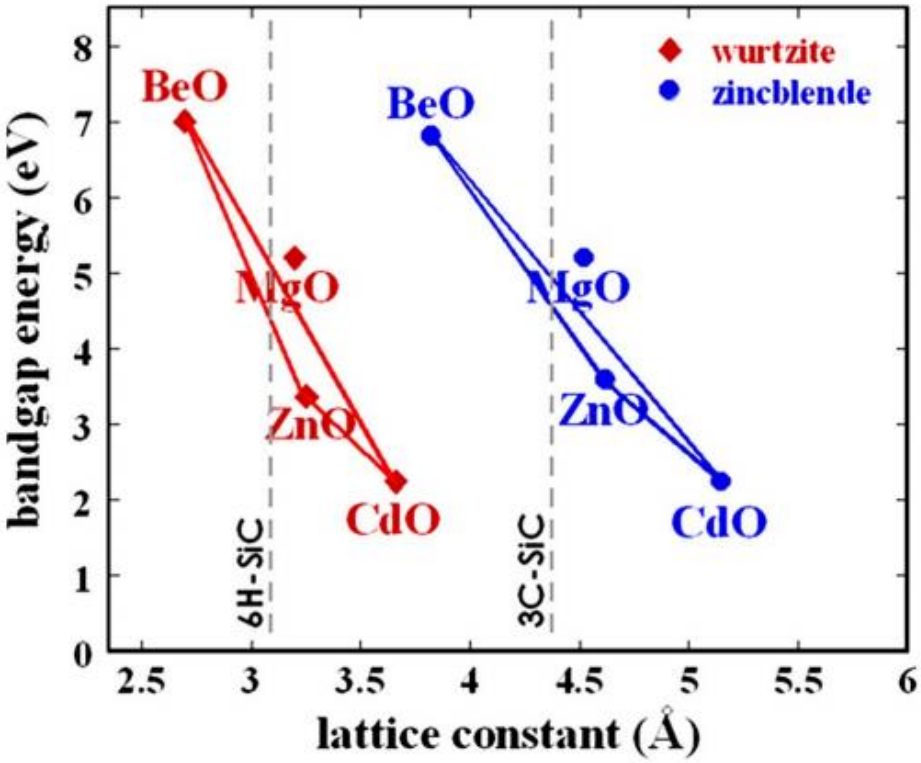


Figure 2. 7. The bandgap energies and lattice constants are shown for the common II-O materials suitable for growth on 3C- and 6H-SiC substrates [19].

실험 방법

3.1 실험 설계 및 개요

이 연구에서는 산화 베릴륨이 안정상인 우르자이트가 아닌 암염 구조상이 되면 띠틈은 유지되면서 유전율이 상승할 것이라는 예측을

기반으로 이러한 특이 성질의 반도체 공정에 대한 적용 가능성을 알아보기 위해 암염 구조 상을 안정화하기 위한 방법으로 하부 막질의 표면 효과를 이용하려 했다. 하부 막질이 암염 구조라면 기상 증착 공정에 의한 핵형성시 속도론적 장벽 (nucleation barrier)이 암염 구조 대비 우르자이트에 크게 작용하면서 충분히 작은 두께를 증착하게 되면 작은 결정입자 크기를 이루는 암염 구조에 가까운 구조의 준안정 상태의 결정이 국소적으로 안정화될 수 있을 것이라고 생각했기 때문이다. 버퍼 층으로는 당연히 암염 구조의 단결정 산화 베릴륨을 이용하면 가장 효과적일 수 있겠지만, 그러한 재료를 구할 수 없었기 때문에 대안으로 산화 베릴륨과 같은 일산화물인 유전물질 중에서 암염 구조 상을 상온, 상압에서 안정상으로 가지고 가장 암염 구조 산화 베릴륨과 구조 불일치 (mismatch)가 작은 물질을 찾아본 결과 산화 마그네슘 버퍼 층을 이용한 실험을 하기로 구상하였다. 다만, 암염구조 산화 마그네슘의 띠틈과 유전율은 7.8eV, 10.8 수준으로[20] 암염 구조 산화 베릴륨이 가질 것으로 기대되는 10.1eV, ~200 수준과 큰 차이가 존재하므로 버퍼 층의 두께를 최소화하면서도 기판의 표면 효과를 유지할 수 있도록 결정화도가 높은 산화 마그네슘 박막이 필요했다. 때문에 금속-절연막-금속 구조의 커패시터를 고려할 때 산화 마그네슘이 증착될 전극용 금속 중에서 질화

티타늄이 산화 마그네슘과와 0.5% 이하의 구조 불일치를 가지는 매우 유사한 결정구조를 갖는 것을 이용해 원자층박막증착법으로 버퍼 층의 두께를 작게 가져가면서도 높은 결정화도를 보이는 산화 마그네슘 증착을 진행시키고 여기에 원자층박막증착법으로 산화 베릴륨을 증착시켜 질화 티타늄에 의해 고정된 암염구조의 산화 마그네슘 격자구조를 따라 기판 효과에 의해 산화 베릴륨이 증착되도록 유도하는 방식으로 실험을 진행하였다. 우선 버퍼 층으로 쓰이는 산화 마그네슘의 두께를 다양하게 증착하여 버퍼 층으로 필요한 산화 마그네슘의 최소 두께가 어느 정도 수준인지를 알아보려 하였다. 다음으로는 기판 효과가 유효하더라도 산화 베릴륨의 벌크 비중이 높아지면 그 효과가 감소할 것이기 때문에 산화 베릴륨의 두께를 변화시켜가며 증착하여 기판 효과가 유효한 한계 두께를 확인해보고자 하였다. 또한, 산화 마그네슘 버퍼 층의 기판 효과가 아닌 단순 산화 마그네슘과와 산화 베릴륨 사이의 상호 확산 등으로 인한 유전 특성 변화 효과로 인한 영향을 배제하기 위해 질화 티타늄 전극 위해 바로 산화 베릴륨을 증착하고 그 위에 산화 마그네슘 버퍼 층을 만들어 막질 증착 순서만 반대면서 전체 절연막 두께가 동일한 대조군을 함께 제작하여 비교해보는 실험을 수행하였다.

3.2 시편 준비

3. 2. 1. 원자층박막증착법 실험 조건

반도체 공정에서 활용이 가능한 공정 기술을 기반으로 연구를 진행하기 위해 본 연구에 사용되는 유전 박막인 산화 마그네슘 및 산화 베릴륨은 모두 원자층박막증착법 공정으로 증착되었다. 산화 마그네슘은 서울대학교 반도체공동연구소에서 제작하였고 산화 베릴륨은 ex-situ로 KIST에서 증착되었으며, 각각 CN1사의 샤워 헤드 타입 원자층박막증착 장비가 사용되었다. 두 장비 모두 4인치 웨이퍼 공정이 가능한 챔버와 스테이지 구조를 갖고 있으며 진행파 타입으로 메인 챔버에 주입되는 가스와 스테이지 하부의 히터를 통해 전달된 열 에너지를 이용해 박막 증착을 시키는 열 원자층박막증착법 장비이다. 챔버에는 드라이 펌프가 연결되어 내부의 기체들을 배출시키는데 최저 진공도는 20~40mTorr 수준이며 공정 진행을 위해 가스가 주입되는 도중에는 주입되는 가스의 양에 따라 수백 mTorr에서 수 Torr까지 압력이 상승한다.

산화 마그네슘의 원자층박막증착 공정은 Table 3.1과 같이 오존을 반응물로 Cp2Mg (Bis (cyclopentadienyl) magnesium)를 전구체로 사용하였다. 오존은 원자층박막증착 장비 외부에 따로 설치된 오존발생기에 질소와 산소를 적정비율로 공급하여 플라즈마 반응을 이용해 발생시킨 후

원자층박막증착 장비의 챔버로 공급하는 방식이다. 전구체 가열 온도는 50℃로 사용하였으며 버블러 타입의 캐니스터에 고순도 아르곤을 캐리어 가스로 이용했다. 전구체가 중간에 응축되지 않고 잘 주입되도록 라인 히터가 사용되었으며 100℃를 기준으로 챔버로 가까운 쪽의 히터 온도가 조금씩 높아지도록 설정하여 사용하였다. 기판 온도는 211℃ 로 (장비상 입력값은 300℃) p형 실리콘 기판을 기준으로 공정의 기초 평가를 진행하였다. 원자층박막증착법의 싸이클 공정순서는 전구체 펄스–아르곤 퍼지–반응물 펄스–아르곤 퍼지 순서로 진행하였고 퍼지를 위한 아르곤 유량은 400 sccm으로 사용했다.

산화 베릴륨의 원자층박막증착법 공정은 Table 3.1과 같이 물을 반응물로 DMB를 전구체로 사용하였다. 전구체 가열 온도는 50℃로 사용하였으며 버블러 타입의 캐니스터에 고순도 질소 가스를 캐리어 가스로 이용했다. 물은 5℃로 냉각된 탈 이온수 (deionized water)를 이용해 공급하였으며 전구체가 중간에 응축되지 않고 잘 주입되도록 라인 히터가 사용되었으며 100℃를 기준으로 챔버로 가까운 쪽의 히터 온도가 조금씩 높아지도록 설정하여 사용하였다. 기판 온도는 200℃ 원자층박막증착법 싸이클 순서는 전구체 펄스–질소 퍼지–반응물 펄스–소 퍼지 순서로 진행하였고 퍼지 시 질소 가스 유량은 400 sccm으로

사용했다.

산화 마그네슘, 산화 베릴륨 박막은 원자층박막증착법 공정을 통해 Figure 3.1과 같은 싸이클 당 공정 순서로 증착되었다. 공통적으로 시편은 상온에서 60초간 아세톤 용액으로 초음파세척을 하고 질소를 불어 건조시켜 오염과 자연 산화막을 제거한 후 유전막을 증착시켰다. 추가로 상부전극으로 약 300㎛의 직경을 갖는 쉐도우 마스크를 활용한 DC 스퍼터링 방법으로 질화 티타늄 (5nm) / 백금 (30nm)를 증착하여 최종적으로 금속 (백금 / 질화 티타늄)–절연막–금속 (질화 티타늄)으로 만들어 전기적 특성 분석을 진행하였다.

Process	MgO T-ALD	BeO T-ALD
Source	Cp_2Mg	DEB
Bubbler temp	50℃	50℃
Carrier gas	Ar	N_2
Oxygen source	O_3	H_2O
Step sequence	6-6-8-16 (sec)	2-20-1-10 (sec)
Wafer temp	261℃	200℃

Table 3. 1. Process conditions of ALD MgO and BeO

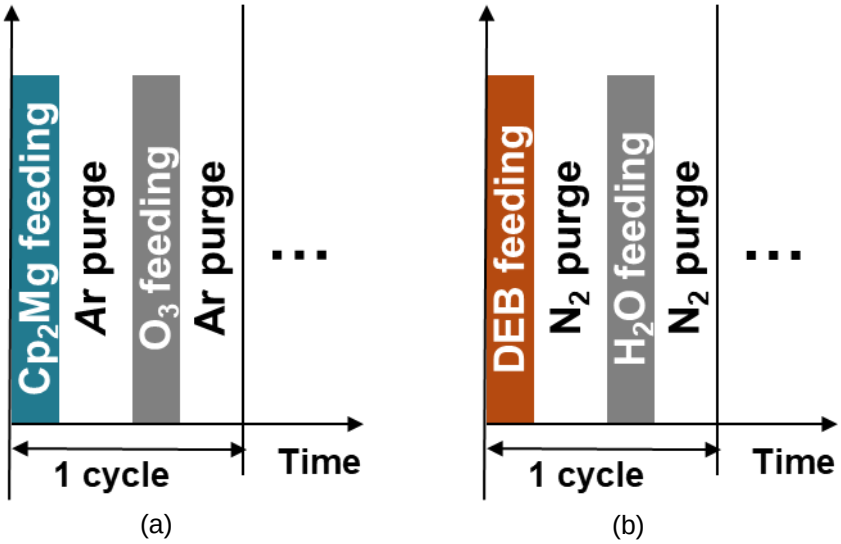


Figure 3. 1. A sequence of ALD cycle a) MgO, b) BeO

3. 2. 2. 금속-절연막-금속 구조의 커패시터

금속-절연막-금속 커패시터의 상, 하부 전극인 질화 티타늄 및 백금은 모두 스퍼터링 박식으로 증착되었다. 스퍼터는 물리적기상증착 (Physical Vapor Deposition, PVD) 방법의 일종으로 고진공에서 아르곤 플라즈마를 형성시켜 타겟에 물리적인 충돌을 일으켜 떨어진 원자 혹은 분자 상태의 금속을 직접 원하는 막질에 증착시키는 방식이라 불순물이 적고 저온에서 전극을 형성하는데 유리하다. 하부 전극은 p형 실리콘 기판에 퍼니스 (furnace)를 이용한 습식 산화 공정으로 100nm 두께의 실리콘 산화막을 성장시킨 이후 10^{-8}Torr 수준의 고진공도에서 티타늄 5nm, 질화

티타늄 50nm를 증착시켜 형성하였다. 이후 절삭용 톱을 이용해 웨이퍼를 조각 시료로 만들고 앞서 기술한 방법으로 표면의 오염 및 산화막을 제거한 뒤 정해진 조건에 따라 절연막 원자층박막증착법으로 증착시켰으며 상부전극은 쉐도우 마스크를 이용해 직경 300㎛의 도트 배열 형태로 질화 티타늄 5nm, 백금 50nm를 증착시켜 도트 마다 개별적인 금속-절연막-금속 커패시터를 형성하였다. 테스트 조건은 크게 산화 마그네슘 버퍼 층의 위치가 산화 베릴륨 막질의 아래에 있는지 위에 있는지에 따라 2개 그룹으로 나누었으며 (Figure 3.2의 초록색 화살표의 위치 참고) 각각 유전박막의 두께를 MgO (x): 0, 2, 4, 6, 8, 10nm, BeO (y): 0, 2, 4, 6, 8nm)로 그룹별로 스플릿하여 증착하였다.

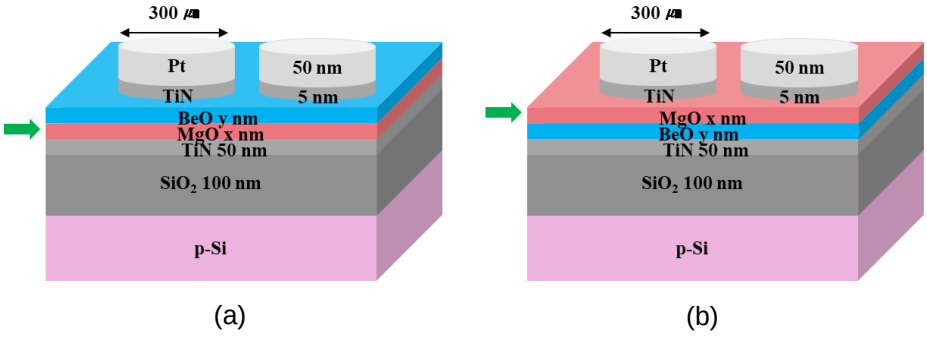


Figure 3. 2. Comparison of the different split group of MIM capacitors: a) Position of buffer layer is under BeO layer, b) Position of buffer layer is over BeO layer

3. 2. 3. 열처리 조건

열처리 전/후의 유전박막상 특성 변화를 확인하기 위해 상부전극 증착 후 열처리 (Post Metallization Annealing, PMA)을 급속 열처리 (Rapid Thermal Annealing, RTA) 방식으로 진행하였으며 이때의 공정 조건은 400℃, 600℃로 나누어 질소 분위기하에서 60초간 진행하였다.

3.3 분석 방법

산화 마그네슘과와 산화 베릴륨 박막의 물리적 두께와 조성은 X-선 형광분석 (X-ray Fluorescene, XRF, Quant'X, Thermo SCIENTIFIC)과 타원계측법 (single wavelength ellipsometer, SE, L-116d, Gaetner), 주사전자현미경 (Secondary Electron Microscopy, SEM, JSM-7401), 투과전자현미경 (Tunneling Electron Microscope, TEM) 등을 통해 확인하였다. 특히 산화 베릴륨의 경우 경원소이기 때문에 XRF 측정이 불가능하였기에 SEM 및 TEM으로 측정된 두께를 확인하는 작업이 필요했다. 결정 구조 분석에는 얇은 박막을 X-선 회절분석법 중에서 GAXRD (Glancing Angle X-ray Diffraction, 입사각 = 0.3 °)방법으로 X-선

회절계 (X'pert Pro, Panalytical)를 사용하여 분석했다. 또한, 10nm 이하의 산화 베릴륨 박막에서는 GAXRD도 정확히 측정되지 않기 때문에 산화 마그네슘 박막의 GAXRD 데이터를 통해 응력 변화를 토대로 추론된 결과로 산화 베릴륨 박막의 상변화를 간접적으로 예측하였다.

커패시터 구조의 전기적 특성 분석은 프로브 스테이션인 Picoammeter (HP 4140D, Hewlett Packard) 를 사용하여 도트 배열 중 일부를 선택해 항복 (breakdown)이 일어날 때까지 강한 전압을 걸어(5~20V) 도통시킨 후 하부 전극에 전류를 흘리기 위한 통로로 이용하였으며 항복을 시키지 않은 나머지 정상 도트 들을 상부 전극으로 활용하였다. 프로브 스테이션은 커패시터의 누설전류 특성을 분석하기 위해 전류 밀도-전계 (J-E) 특성을 측정하는데 이용하였고, 임피던스 분석기 (HP 4194A, Hewlett Packard)를 통해 커패시턴스와 관련된 전기적 특성을 측정하였다.

결과 및 논의

4.1. 실리콘 기판과 질화 티타늄 기판에서의 산화 마그네슘 유전박막의 결정화 특성 비교

원자층박막증착법으로 제작된 산화 마그네슘 박막은 Figure 4.1에서 볼 수 있듯이 매우 얇은 12nm 두께의 경우, GAXRD를 측정하였을 때 나타나는 피크의 강도 (intensity)가 실리콘 기판에 증착한 경우에 비해 질화 티타늄 기판에 증착하였을 경우 상대적으로 높은 값을 보였다. 이때 기판으로 사용된 두께 50nm 수준의 질화 티타늄 막질의 피크 위치를 보면, 암염 구조 산화 마그네슘이 보여주는 피크 위치인 (111), (200), (220)를 나타내는데 Table 4.1에서 보여 지듯이 실측 값에서 계산된 질화 티타늄과 산화 마그네슘의 격자 구조는 매우 유사하며 문헌 값[21]인 질화 티타늄 4.24 Å, 산화 마그네슘 4.22 Å 와도 매우 잘 맞아 떨어진다. 특히 (220) 방향의 피크 위치에서 질화 티타늄 기판의 피크와 산화 마그네슘의 피크가 가장 뚜렷이 구분되며 이때 계산된 격자 구조는 질화 티타늄 4.24 Å, 산화 마그네슘 4.21 Å 으로 상기의 문헌 값과 가장 유사한 값을 보였다. 따라서 향후 산화 마그네슘 박막의 GAXRD 분석은 (220) 영역의 피크를 기준으로 엄밀히 진행하였다.

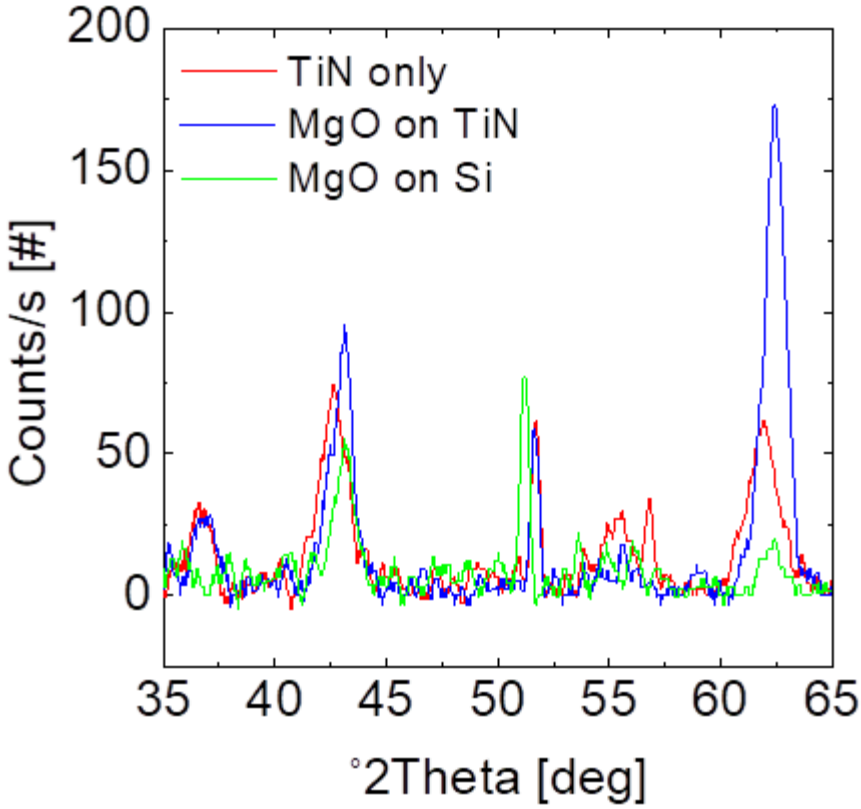


Figure 4. 1. GAXRD results of 50nm TiN thin film and ALD MgO thin films on different substrates.

Direction	(111)			(200)			(220)		
Item	2Theta [deg]	d-spacing [Å]	Lattice Para [Å]	2Theta [deg]	d-spacing [Å]	Lattice Para [Å]	2Theta [deg]	d-spacing [Å]	Lattice Para [Å]
TiN sub	36.74	2.45	4.24	42.54	2.13	4.26	61.97	1.50	4.24
MgO on TiN (400℃)	36.90	2.44	4.23	43.20	2.09	4.18	62.37	1.49	4.21
MgO on Si	36.77	2.44	4.23	42.88	2.11	4.22	62.32	1.49	4.22

Table 4. 1. GAXRD peak positions and calculated parameters of 50nm TiN thin film and ALD MgO thin films on different substrates.

4.2. 산화 마그네슘 버퍼 층이 삽입된 산화 베릴륨의 유전박막 특성

4.2.1. 산화 마그네슘 버퍼 층의 두께와 산화 베릴륨 두께 변화에 따른 유전 특성 차이

산화 마그네슘 버퍼 층의 삽입으로 인해 금속-절연막-금속 커패시터 구조 하에서 산화 마그네슘과와 산화 베릴륨은 직렬 연결된 커패시터로 작용하기 때문에 산화 마그네슘 버퍼 층의 커패시턴스 값은 전체의 커패시턴스 값을 감소시키는 역할을 하게 된다. 따라서 이러한 영향을 배제하고 산화 베릴륨 박막 자체가 가지는 커패시턴스 값의 영향을 측정하기 위해서 동일한 산화 마그네슘 박막 두께를 가지면서 산화 베릴륨 박막의 두께만 변화시켜가며 측정된 그룹에 대해서 물리적 산화막 두께인 POT (Physical Oxide Thickness)를 x축으로 등가적 산화막 두께인 EOT (Equivalent Oxide Thickness)를 y축으로 한 그래프를 Figure 4.2와 같이 그려 POT의 변화에 따른 EOT 변화량인 기울기에 역수를 취해 변환하여 구해지는 유전율을 계산하였다.

산화 마그네슘의 두께와 무관하게 산화 베릴륨의 두께에 따른 EOT-POT 그래프 기울기의 역수를 취해 계산되는 유전율 κ의 값이 15~16으로 높은 값을 나타냈으며 같은 날짜에 제작된 산화 마그네슘의 유전율이 ~4 수준으로 낮은 수준인 것과는 대조적이다. 다만, 산화 마그네슘과

산화 베릴륨의 두께의 합이 4nm인 샘플(MgO 2nm 그룹의 가작 왼쪽 점)에서는 오히려 두께가 얇아질수록 EOT가 증가하는 것처럼 보이는데 이는 너무 얇은 물리적 두께때문에 유전박막 전체에 대해 결정상의 핵형성이 안정화되지 못하고 비정질로 증착 되면서 산화 마그네슘의 낮은 결정화도로 인한 낮은 유전율로 기인한 것으로 판단된다. 반대로 MgO 2nm 그룹의 가장 오른쪽 점을 보면 다시 EOT가 두꺼워지면서 유전율이 감소하는 것으로 보이는데 이를 통해 유추할 수 있는 것은 산화 베릴륨의 유전율 개선을 위해 버퍼로서 필요로 되는 산화 마그네슘의 두께는 2nm 이하로 줄여도 된다는 것이며 (질화 티타늄 기판의 효과) 산화 베릴륨의 두께가 두꺼워져 벌크의 비율이 증가하면 산화 마그네슘 버퍼 층과 산화 베릴륨 막질 사이의 결합부에 의해 형성되는 기판 효과가 영향을 미칠 수 있는 거리가 짧기 때문에 상부의 산화 베릴륨은 다시 원래 안정상인 우르자이트 구조로 돌아가 유전율이 떨어지기 때문으로 예상된다는 것이다.

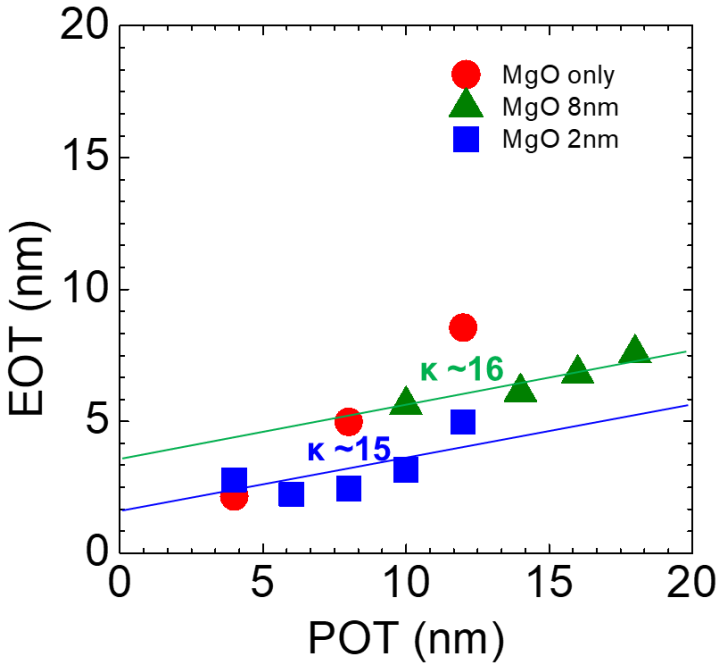


Figure 4. 2. EOT vs POT of MIM capacitors with MgO thin films and BeO thin films on the MgO buffer layers

Figure 4.3은 이번 연구에서 잠재적 문제요소로 판단되었던 산화 마그네슘 버퍼 층의 증착 공정과 산화 베릴륨 증착 공정이 ex-situ로 진행되는 점 때문에 발생할 수 있는 열화 요인 검증을 위한 그래프이다. 앞선 Figure 4.2의 분석에서 산화 베릴륨 박막 증착에 사용된 산화 마그네슘 버퍼 층 제작 시 동시에 만들어 둔 산화 마그네슘 박막 중에서 일부는 산화 마그네슘 박막을 증착 한 뒤에 곧바로 전극을 형성하고

유전율을 측정한 MgO only (ref) 그룹을 만들어 대조군으로 사용하였으며 나머지 일부는 산화 베릴륨 증착은 하지 않고 산화 베릴륨을 증착하기 위한 시료들과 함께 보관 및 이동만 하여 ex-situ 실험으로 인한 대기 시간이 반영된 MgO only 그룹을 만들어 비교 그룹으로 활용하였다. Ex-situ 대기 시간이 고려된 MgO only 그룹의 경우 κ가 4 수준으로 대조군인 MgO only (ref) 그룹의 κ값 9 혹은 산화 마그네슘의 문헌 상 κ값인 ~10 수준 대비 낮은 값을 보였으며 이로 인해 산화 마그네슘과와 산화 베릴륨이 함께 증착되어 있는 경우 전체 막질의 커패시턴스는 산화 마그네슘 막질의 커패시턴스와 산화 베릴륨 막질의 커패시턴스가 직렬 연결된 결과임을 고려해야 하기 때문에 전체 막질의 유전율이 산화 베릴륨 막질의 유전율 개선으로 기대했던 것 대비 산화 마그네슘 막질의 열화로 인한 기여도가 더 크기에 EOT가 두꺼운 수준을 보여주고 있는 원인으로 볼 수 있다. 이는 Figure 4.2에서 MgO 2nm 그룹과 MgO 8nm 그룹이 전체적으로 유사한 모습이고 단지 이동해 있는 듯한 모습을 고려하여도 예상되는 결론이다. 이렇듯 ex-situ 공정을 진행하는 동안 산화 마그네슘 막질의 공기중 노출에 따른 열화는 산화 마그네슘 박막이 물리적, 화학적으로 물을 쉽게 흡수하여 수산화 마그네슘 ($Mg(OH)_2$)을 형성하여 수화 반응에 취약하기 때문으로 추측되며 실제로 이번 연구를

위해 사용된 것과 같은 원자층박막증착법으로 만들어진 산화 마그네슘 박막을 공기중에 오랜 시간 노출시킨 결과 Figure 4.4와 같이 수화 된 산화 마그네슘으로 인해 표면에 다수의 클러스터가 생성되는 것을 확인 할 수 있었다[22], [23].

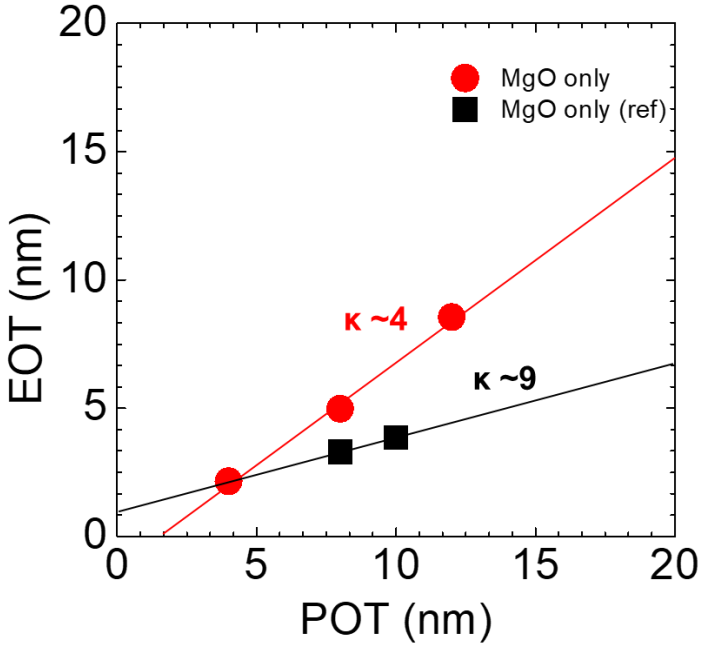


Figure 4. 3. EOT vs POT of MIM capacitors with differently handled MgO thin films.

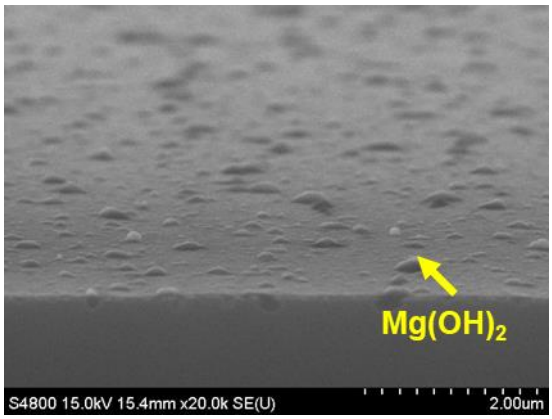


Figure 4. 4. SEM image of MgO thin film after exposed from air condition over 5days.

Figure 4.5와 Figure 4.6은 앞서 산화 베릴륨의 두께에 따라 달라지는 유전율의 차이에 대해 결정구조에 대한 분석을 통해 좀 더 자세히 알아보기 위해 GAXRD를 측정해본 결과이다. 앞서 얘기한 것처럼 산화 베릴륨의 두께가 20nm 이하로 얇은 경우에는 GAXRD로도 피크 분석이 불가능하기 때문에 산화 마그네슘 박막의 피크 변화를 분석하여 산화 베릴륨 박막의 변화를 간접적으로 추론하고자 하였다. 질화 티타늄 기판 위에 증착된 산화 마그네슘의 피크가 가장 강도가 높고 신뢰도가 높은 (220) 방향을 나타내는 산화 마그네슘 피크를 기준으로 분석을 진행하였으며, 산화 마그네슘이가 2nm, 8nm로 고정되어 있을 때 산화 베릴륨의 두께에 따라 변화하는 피크를 확인해 보았다. 빨간색 점선으로 표시한 BeO 10nm 샘플의 근사화 된 피크의 중심과 검정색 점선으로

표시한 BeO 2nm 샘플의 근사화 된 피크의 중심의 차이를 보면 산화 베릴륨의 유전율이 낮아지기 시작하는 구간인 BeO 10nm의 경우 산화 마그네슘 피크가 저각으로 평행이동해 있음을 볼 수 있다. Bragg의 원리에 따르면 저각으로의 평행이동은 산화 마그네슘 격자가 커져 있음을 뜻하기 때문에 산화 마그네슘에 격자를 팽창하는 방향으로 응력이 가해진 것으로 볼 수 있다. 이는 산화 베릴륨 박막이 충분히 얇을 때에는 기판 효과로 인해 암염 구조인 산화 마그네슘을 따라 매우 국소적으로 에피택셜한 성장이 일어나 암염 구조 혹은 암염 구조에 가까운 산화 베릴륨이 만들어지지만 박막 전체로 보면 비정질에 가까운 상태이기 때문에 응력을 발생시키지 못하는 상태를 유지하고 있었지만, 산화 베릴륨 박막이 두꺼워지면서 기판 효과의 감소로 인해 산화 베릴륨의 안정상인 우르자이트로 이루어진 결정입자들이 다결정체 형태로 만들어지면서 산화 마그네슘 박막에 응력을 만들어내는 것으로 예상된다. 특히 우르자이트 구조의 산화 베릴륨 비율이 커지면서 산화 마그네슘에서 바라보는 산화 베릴륨 결합부가 점차 육방정계 구조를 이루게 되면 매칭 부위가 사각형인 경우 육방정계 산화 베릴륨 격자의 단면이 가로 2.71Å, 세로 4.40Å 길이의 직사각형으로 배치될 수 있음을 고려해 가로, 세로 모두 4.21Å 인 산화 마그네슘에 격자가 커지는

방향으로 응력이 발생될 수 있게 된다. 반대로 육각형으로 매칭이 된다 하더라도 암염구조의 산화 마그네슘 격자에서 만들어지는 육각형 단면의 한 변의 길이가 2.51Å 으로 육방정계 산화 베릴륨 격자의 한 변의 길이인 2.71 Å 보다 길어 산화 마그네슘에 격자가 커지는 방향으로 응력이 발생할 것을 알 수 있다. 또한, 우르자이트나 섬아연광 등 다른 상의 산화 마그네슘을 나타내는 피크가 새로 확인되지는 않았기 때문에 기판 효과가 산화 마그네슘의 결정상을 바꾸지는 못하고 단지 격자에 가해지는 인장 응력으로 발현된 것으로 추론된다.

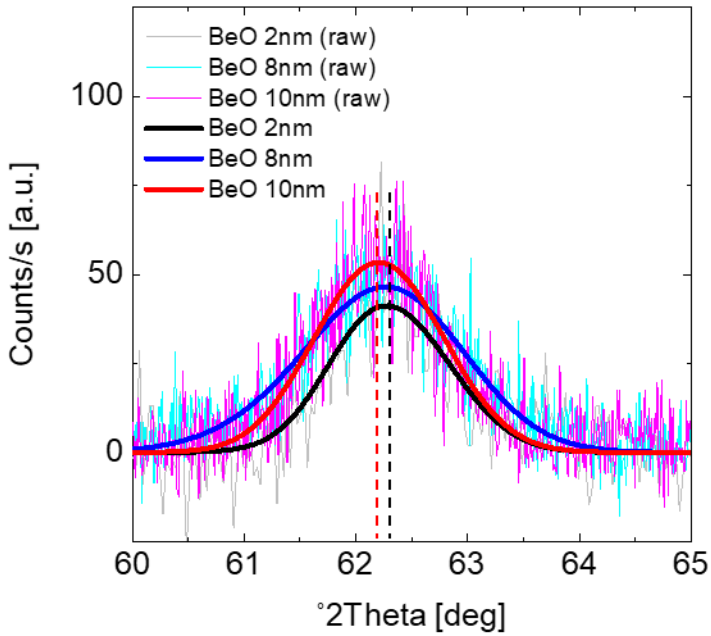


Figure 4. 5. GAXRD peak of (220) plane of BeO thin films on the 2nm MgO buffer layer

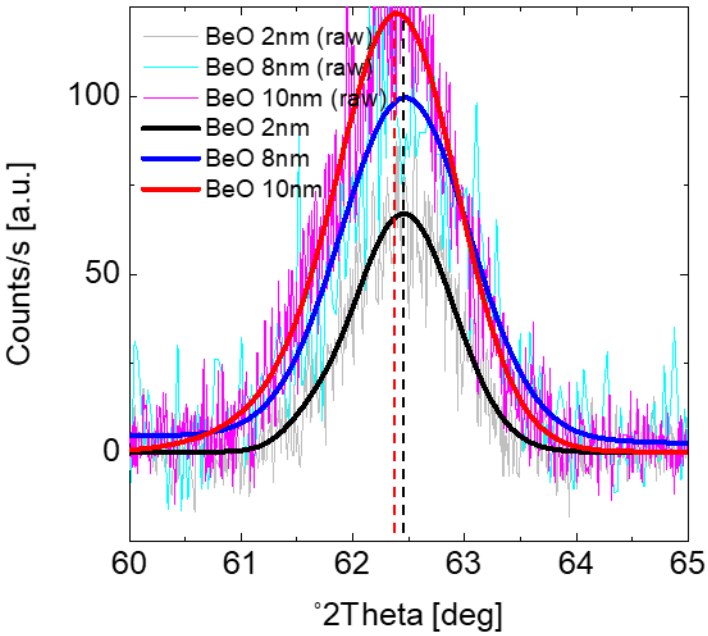
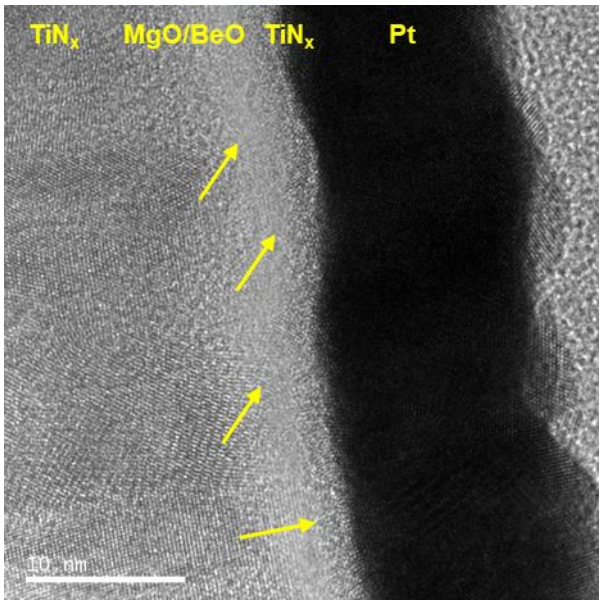


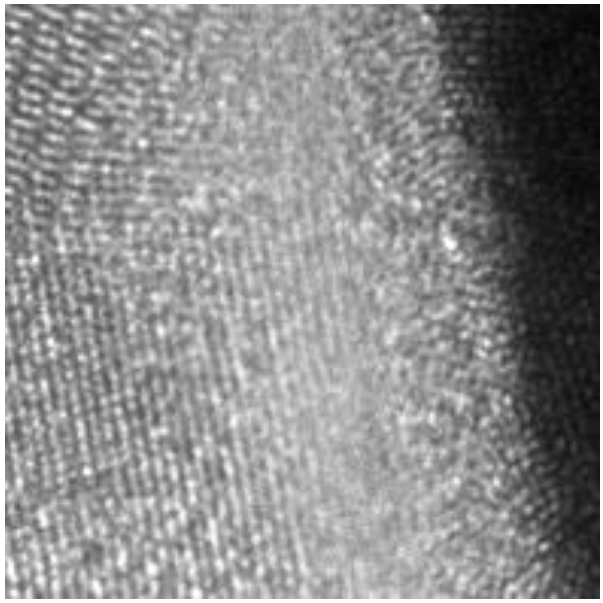
Figure 4. 6. GAXRD peak of (220) plane of BeO thin films on the 8nm MgO buffer layer

Figure 4.7은 고유전율을 보이는 산화 베릴륨 박막 그룹 중 산화 마그네슘 버퍼 층의 두께가 2nm일 때 산화 베릴륨이 2nm, 6nm로 증작된 샘플들의 투과전자현미경 분석 이미지이다. 2nm 두께로 증착된 산화 마그네슘은 질화 티타늄과의 경계 확인이 어려울 만큼 연속적으로 결정화되어 증착이 된 상태로 보이며, 산화 베릴륨은 비정질과 결정질이 혼재되어 있는 것으로 보인다. 특히 산화 베릴륨의 비정질 사이에

국부적으로 존재하는 결정 입자들을 보면 질화 티타늄 기판의 결정 구조가 산화 마그네슘을 거쳐 산화 베릴륨까지 전사되는 것처럼 보이는 특징이 있다. Figure 4.7(a)처럼 산화 베릴륨 2nm인 막질에서는 작게 결정화 된 영역이 다수 관측되는 반면, 산화 베릴륨 6nm로 상대적으로 두꺼워지자 Figure 4.8(b)와 같이 결정화 된 영역의 크기가 커지고 대신에 Figure 4.8(a)처럼 개수가 줄어드는 것으로 보인다. 이렇듯 하부 막질의 결정구조가 상부에 증착된 막질로 전사되는 것은 국부적 에피택셜 성장이 일어났을 것으로 예측했던 유전율 및 GAXRD의 분석 결과와 맥락을 같이하며 산화 베릴륨 막질의 두께가 두꺼워지면서 비정질 영역이 늘어나는 것은 기판 효과가 미치는 거리의 한계로 인해 벌크의 영향이 커지는 것으로 예상되었던 것과 잘 부합되는 결과이다.

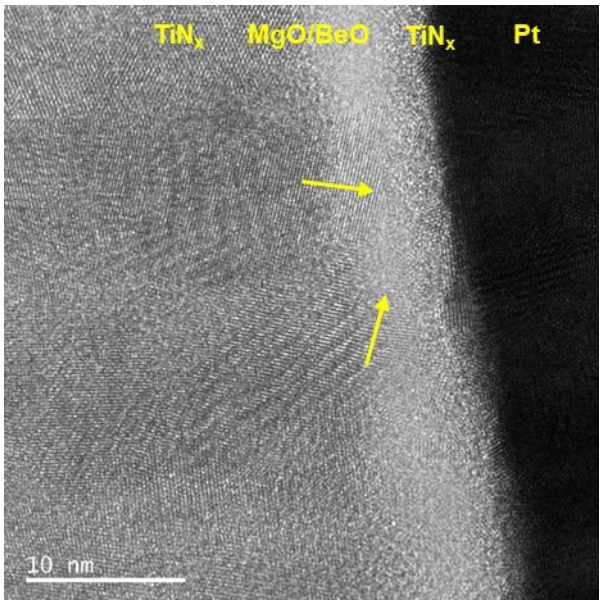


(a)

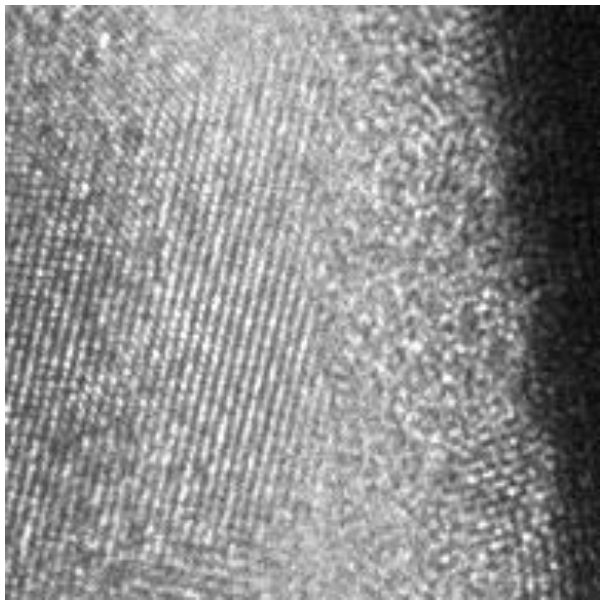


(b)

Figure 4. 7. (a) TEM images of 2nm BeO thin films on the 2nm MgO buffer layer (b) A crystallized grain of BeO



(a)



(b)

Figure 4. 8. (a) TEM images of 6nm BeO thin films on the 2nm MgO buffer layer (b) A crystallized grain of BeO

4.2.2. 산화 마그네슘 버퍼 층 삽입 위치에 따른 유전 특성 변화

Figure 4.9는 질화 티타늄 기판에 의해 결정성이 강화된 산화 마그네슘 버퍼 층의 효과에 대해 보다 확실하게 확인해보기 위해 8nm 두께의 산화 마그네슘 버퍼 층을 질화 티타늄 기판에 우선 증착해두고 산화 베릴륨을 그 위에 두께별로 성장시켜 만든 금속-절연막-금속 구조의 실험군 MgO 8nm (Bottom)과의 대조군으로 산화 베릴륨 박막을 질화 티타늄에 바로 두께별로 증착시키고 그 위에 8nm 두께의 산화 마그네슘 버퍼 층을 삽입하여 금속-절연막-금속 구조로 만든 그룹 MgO 8nm (Top)을 이용해 유전 특성을 비교해보았다. 그 결과 MgO 8nm (Top) 그룹의 산화 베릴륨 유전율 ~9 대비 MgO 8nm (Bottom) 그룹의 산화 베릴륨 유전율은 ~16으로 약 1.8배 수준의 높은 값을 보였다.

해당 그룹들에 대한 GAXRD 분석 결과인 Figure 4.10을 보면 산화 마그네슘 8nm 위에 산화 베릴륨 6nm가 증착된 Bottom 시료 대비 산화 베릴륨 6nm 위에 산화 마그네슘 8nm가 증착된 Top 시료가 전체 막질의 물리적 두께는 동일하지만 왼쪽으로 평행 이동하였음을 알 수 있다. 다만, 12nm의 산화 마그네슘만 증착된 막질에서 얻어진 피크의 중심치가 62.44도 수준 (Figure 4.10의 검정색 파선)이므로 Bottom 시료와 Top 시료 모두 산화 베릴륨과와 산화 마그네슘 사이의 응력이 발생한 것으로

보이지만, 그 순이 Botom일 때 0.12도 좌로 이동한 것 대비 Top 일 때 0.26도로 상대적인 응력의 차이는 2배 정도로 볼 수 있다. 따라서 앞선 유전율 결과를 고려하면 산화 마그네슘 버퍼 층이 하부에 있으면 산화 마그네슘이가 질화 티타늄과의 연계로 암염 구조 상으로써 기판 효과를 만들어주어 산화 베릴륨이 고유전율의 상으로 증착되는 것을 도와주고 이는 암염 구조 상에 대해 일치가 잘 되지만, 산화 베릴륨이 이미 증착이 된 뒤에 산화 마그네슘이가 증착되면 산화 베릴륨은 유전율이 낮은 우르자이트 상을 유지하고 있기 때문에 하부의 우르자이트 구조의 산화 베릴륨과 상부의 암염 구조의 산화 마그네슘 사이의 응력이 발생하는 것으로 볼 수 있다.

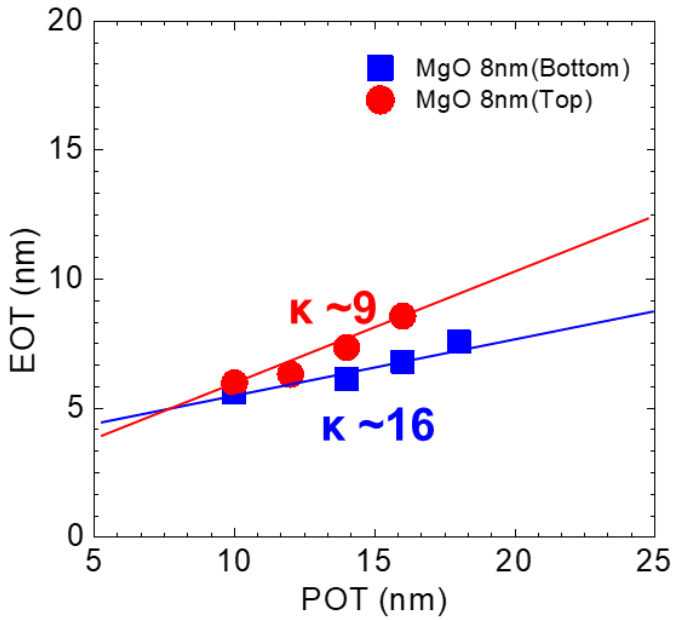


Figure 4. 9. EOT-POT results of BeO thin flim MIM capacitors with 8nm MgO buffer layer inserted in different position.

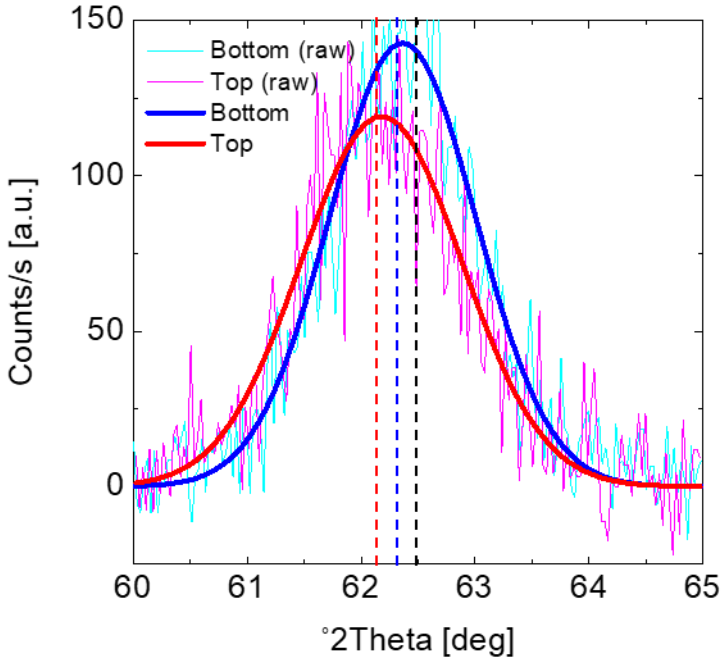


Figure 4. 10. GAXRD results of 6nm BeO thin flims with 8nm MgO buffer layer inserted in different position.

다음으로 Figure 4.11은 산화 마그네슘 버퍼 층이 삽입된 산화 베릴륨 금속-절연막-금속 커패시터의 누설전류 특성을 J-EOT 그래프를 그려 분석해본 결과이다. 비교를 위해 디램 기술에서 대표적 커패시터용 유전박막으로 사용되었던 다른 유전박막들의 J-EOT 수준을 함께 표시해 두었는데 기존의 우수한 박막인 ZAZ (산화 지르코늄 / 산화 알루미늄 / 산화 지르코늄) 금속-절연막-금속 커패시터[24]에 비해서는 J-EOT 수준이 좋지 않은 것을 볼 수 있다. 전체적인 경향을 보면 실질적 누설전류

수준 대비 EOT가 두꺼워서 상대적으로 특성이 나쁜 것을 볼 수 있는데 앞에서 언급한 것과 같이 산화 베릴륨의 유전율이 높은 특성을 보이더라도 금속-절연막-금속 커패시터 구조에 삽입된 산화 마그네슘 버퍼 층의 유전율이 전체의 유전율이 반영되어 있는 값이기 때문에 전체의 EOT가 증가할 수밖에 없으며 특히 산화 마그네슘 버퍼 층의 유전율 자체도 ex-situ 공정으로 인해 열화 되어 있는 상태이기 때문에 아쉬운 J-EOT 값을 나타낸 것으로 생각된다. 이 때문에 산화 마그네슘 버퍼 층의 두께를 최소화가 필요한 반면에 실험 군 중에서 산화 마그네슘 버퍼 층의 두께가 가장 얇은 MgO 2nm 그룹을 보면 누설전류밀도의 산포 및 수준이 매우 나쁜 것을 볼 수 있는데 이 때문에 얇은 두께에서는 산화 마그네슘 박막 열화가 누설전류 특성 열화까지도 만들어낸 것으로 의심된다.

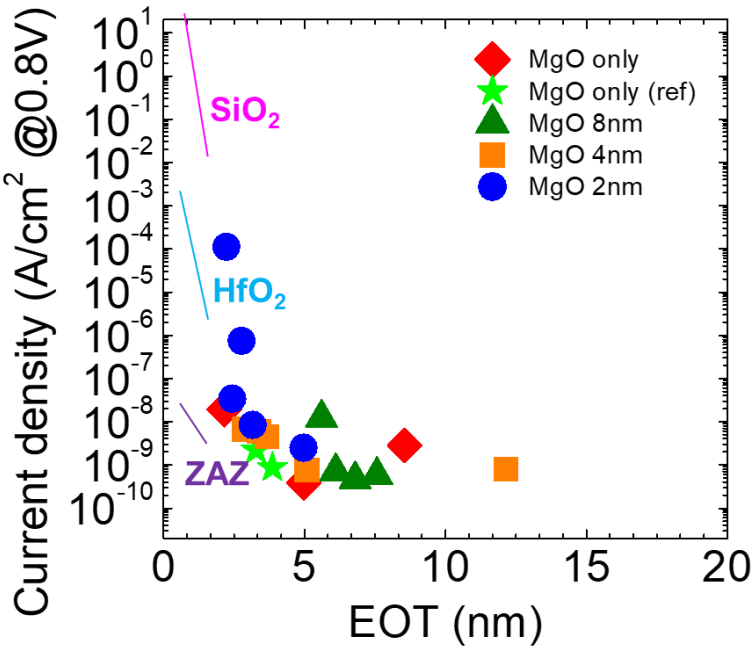


Figure 4. 11. J-EOT characteristics of different dielectric materials including BeO MIM capacitor with various MgO buffer layer thicknesses.

Figure 4.12는 POT를 기준으로 산화 마그네슘 및 산화 마그네슘 버퍼 층에 증착된 산화 베릴륨의 J-V를 측정한 그래프이다. 앞선 분석에서 산화 마그네슘이가 ex-situ 진행이 되면서 유전율의 열화가 POT에 무관하게 전반적으로 진행되었던 것과 달리 J-V 특성의 경우 산화 마그네슘 버퍼 층 및 산화 베릴륨의 전체 두께가 10nm 이상으로 두꺼울

때에는 열화가 거의 없어 보이지만, 8nm 이하로 얇은 경우 누설전류의 수준 및 산포가 급격히 열화 되는 것을 보인다. 특히 산화 마그네슘만 증착한 시료보다 산화 마그네슘 버퍼 층에 산화 베릴륨을 함께 덮은 경우 훨씬 열화가 심하다. 이렇듯 POT에 따라 누설전류의 열화 수준이 달라지는 경향은 유전율이 POT에 무관하게 전체적으로 열화 되는 것과는 조금 다른 양상인데 유전율은 전체 박막의 일부만 열화 되더라도 전체 유전율을 감소시키게 되지만, 누설전류의 원인이 불순물 등으로 인한 호핑이 주요 원인인 경우 산화 마그네슘 박막의 수화로 인해 열화가 진행된 박막 두께 보다 POT가 충분히 두꺼운 경우 남아있는 정상적인 박막층의 존재로 인해 산화 마그네슘 및 산화 베릴륨의 넓은 띠틈으로 인한 쇼트키 접합 작벽이 정상적으로 작용할 수 있기 때문으로 생각된다. 하지만, 산화 마그네슘 버퍼 층 자체가 열화되지 않았더라도 유전율이 10 이하로 낮기 때문에 버퍼 층의 두께는 최소화하는 방향으로 연구를 진행해야 하며 따라서 얼마나 얇은 산화 마그네슘 버퍼 층을 열화를 방지한 채로 산화 베릴륨 박막을 올려서 사용할 수 있을 것인가가 중요하며 이는 in-situ로 산화 마그네슘과 산화 베릴륨을 증착할 수 있는 공정을 이용하여 최소화할 수 있을 것으로 기대된다.

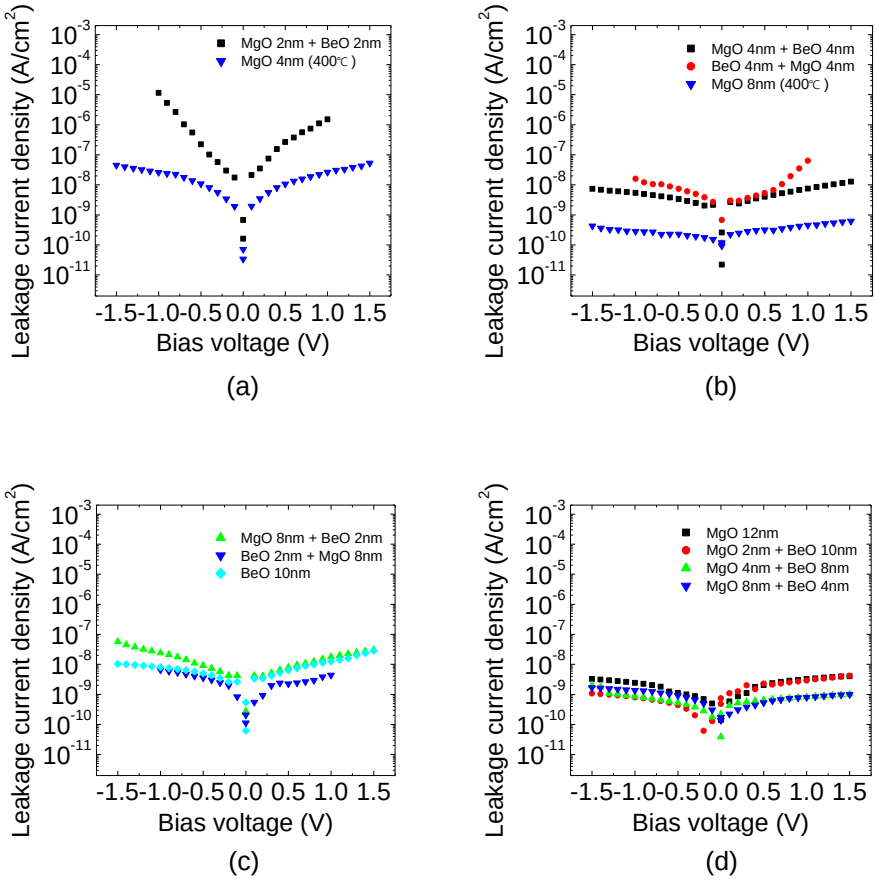


Figure 4. 12. J-V characteristics of MgO and BeO with MgO buffer layer MIM capacitors with various thicknesses (a) POT 4nm, (b) POT 8nm, (c) POT 10nm, (d) POT 12nm.

Figure 4.13은 상부 전극 증착 후 열처리를 급속 열처리 방식으로 진행하였을 때 열처리 온도에 따른 EOT-POT를 Figure 4.14는 J-EOT를 비교해 본 결과이다. 열처리가 진행된 박막들의 유전율은 POT가 얇은 막질에서는 누설전류가 너무 취약해져서 커패시턴스 값이 음수가 나와

측정 자체가 불가능했으며 POT가 10nm 이상으로 두꺼운 경우는 개선되는 경향을 보였다. 하지만, POT가 두꺼운 경우는 이미 산화 베릴륨이 저유전율을 나타내는 구간에 속하기 때문에 산화 마그네슘의 열화된 유전율이 회복되었다고 해서 산화 베릴륨이 고유전율을 나타내는 그룹 보다는 좋은 특성을 보여주지는 못했다. 그리고 고온으로 갈수록 열처리는 누설전류 특성을 2order 이상 열화시키는 경향을 보였는데 이는 결정입자가 커지면서 결정립계를 따라 누설전류경로가 증가하는 것뿐 아니라 수화 된 산화 마그네슘 박막에서 수분이 빠져나가면서 상부에 증착된 산화 베릴륨 박막에도 손상을 준 결과로 생각된다.

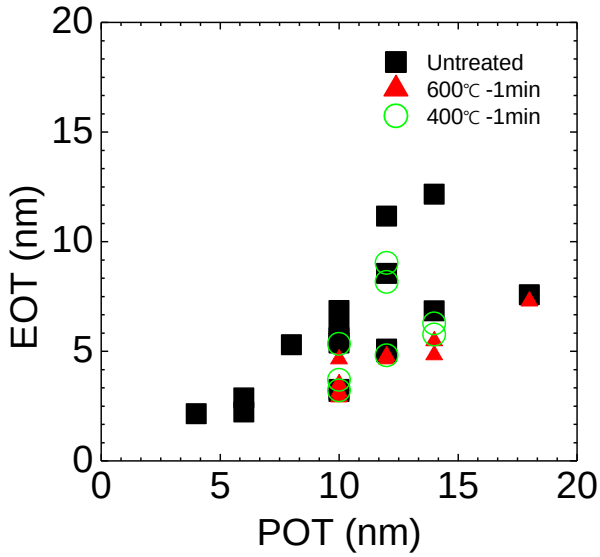


Figure 4. 13. EOT-POT characteristics varies from PMA conditions for BeO MIM capacitors with MgO buffer layer.

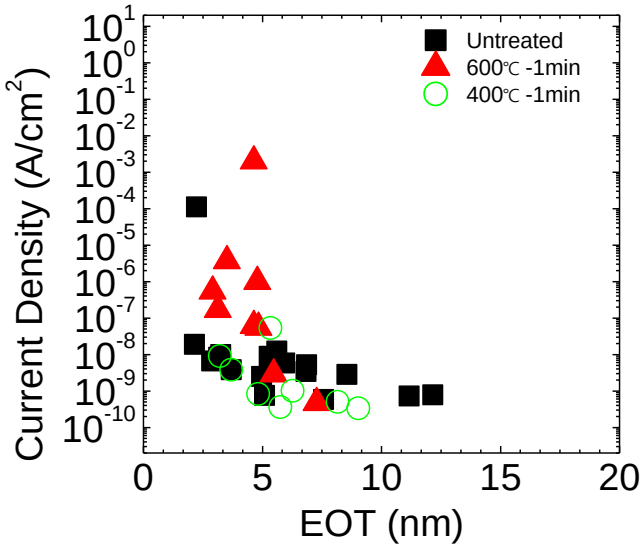


Figure 4. 14. J-EOT characteristics varies from PMA conditions for BeO MIM capacitors with MgO buffer layer.

결론

본 연구에서는 고온, 고압에서 안정화될 수 있다고 알려진 암염 구조 산화 베릴륨이 시뮬레이션 결과 고유전율과 넓은 띠틈을 동시에 가지는 우수한 유전박막 특성을 보일 것으로 예측된 것을 토대로 암염 구조 산화 베릴륨을 반도체 공정에서 활용하기 위한 방법을 연구하기 위해 진행되었다.

우선 버퍼 층 물질로 산화 마그네슘을 사용하였는데 산화 베릴륨이 원자층박막증착법으로 증착 될 때 하부 박막의 입방 구조로 배치된 산소원자들을 핵형성 사이트 (nucleation site)로 활용하여 준안정상인 암염 구조 산화 베릴륨 기준으로 핵형성시 속도론적 장벽을 낮추기 위해서이다. 다만, 산화 베릴륨의 구성 원소인 베릴륨은 2족 원소중 가장 가벼운 원소로 산소와 만나 암염 구조 구조를 이루게 되었을 때의 격자 상수는 3.63 Å 수준으로 산화물 재료 중에서 가장 작은 크기를 가진다. 때문에 안정상이 암염 구조이며 격자 상수가 4.17 Å 수준으로 다른 모든 암염 구조의 안정상을 갖는 산화물 중에 산화 베릴륨 다음으로 작은 산화 마그네슘의 선택은 필연적이었다. 특히 유사한 사례로 암염 구조 상이 준안정상인 산화 아연의 경우에 마그네슘의 적절한 도핑으로 암염 구조 상의 안정화가 보고되어 있으며 거기에 하부 기판을 산화

마그네슘으로 가져가는 경우 더 낮은 마그네슘의 도핑 농도에서도 산화 아연이 암염 구조 상으로 안정화되는 결과 역시 보고된 바가 있다.

다만, 산화 마그네슘 버퍼 층 자체가 가지고 있는 낮은 유전율로 인한 유전특성의 손해를 최소화할 필요가 있었고, 이를 위해 질화 티타늄 기판에 성장시킨 산화 마그네슘이가 더 낮은 두께에서도 결정화가 잘 되는 특성을 이용했다. 그 결과 산화 마그네슘 버퍼 층의 두께가 2nm 수준의 얇은 두께로도 버퍼 층 위에 원자층박막증착법으로 증착된 산화 베릴륨의 유전율이 우르자이트 구조의 산화 베릴륨의 유전율 ~9 대비 ~16 수준으로 개선된 결과를 얻을 수 있었다.

반면에 ex-situ로 진행된 산화 마그네슘 공정과 산화 베릴륨 공정 사이의 산화 마그네슘 막질 자체가 공기 중에서 수분에 취약하여 얇은 박막의 경우 특성 열화가 쉬운 점, 한번 열화가 되면 열처리로도 개선이 어려운 점 등의 문제점으로 누설전류 특성에서 보완해야 될 부분이 존재했다. 또한, 암염구조 산화 마그네슘의 상대적으로 큰 격자 상수로 인해 상부에 증착된 산화 베릴륨은 태생적으로 암염 구조와 비슷한 형태라 하더라도 순수한 산화 베릴륨 구조가 변형되어 있을 것이며 이를 극복하기 위한 방법에 대한 연구가 진행된다면 보다 우수한 산화 베릴륨 박막을 만들 수 있을 것으로 생각된다.

참고문헌

[1] Yim, K., Yong, Y., Lee, J., Lee, K., Nahm, H. H., Yoo, J., ... & Han, S. (2015). Novel high-κ dielectrics for next-generation electronic devices screened by automated ab initio calculations. *NPG Asia Materials*, *7*(6), e190.

[2] Wdowik, U. D. (2010). Structural stability and thermal properties of BeO from the quasiharmonic approximation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, *22*(4), 045404.

[3] Roessler, D. M., Walker, W. C., & Loh, E. (1969). Electronic spectrum of crystalline beryllium oxide. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, *30*(1), 157-167.

[4] Yum, J. H., Akyol, T., Lei, M., Ferrer, D. A., Hudnall, T. W., Downer, M., ... & Banerjee, S. K. (2011). A study of highly crystalline novel beryllium oxide film using atomic layer deposition. *Journal of Crystal Growth*, *334*(1), 126-133. [5] Steven M. George, Chem. Rev. **2010**, 110, 111–131.

[6] Miikkulainen, V., Leskelä, M., Ritala, M., & Puurunen, R. L. (2013). Crystallinity of inorganic films grown by atomic layer deposition: Overview and general trends. *Journal of Applied Physics*, *113*(2), 2.

[7] Vangelista, S., Mantovan, R., Lamperti, A., Tallarida, G., Kutrzeba-Kotowska, B., Spiga, S., & Fanciulli, M. (2013). Low-temperature atomic layer deposition of MgO thin films on Si. *Journal of Physics D: Applied Physics*, *46*(48), 485304.

[8] Whited, R. C., Flaten, C. J., & Walker, W. C. (1973). Exciton thermoreflectance of MgO and CaO. *Solid State Communications*, *13*(11), 1903-1905.

[9] Putkonen, M., Johansson, L. S., Rauhala, E., & Niinistö, L. (1999). Surface-

controlled growth of magnesium oxide thin films by atomic layer epitaxy. *Journal of Materials Chemistry*, *9*(10), 2449-2452.

[10] Huang, R., & Kitai, A. H. (1992). Temperature-dependence of the growth orientation of atomic layer growth MgO. *Applied physics letters*, *61*(12), 1450-1452.

[11] Burton, B. B., Goldstein, D. N., & George, S. M. (2009). Atomic layer deposition of MgO using bis (ethylcyclopentadienyl) magnesium and H2O. *The Journal of Physical Chemistry C*, *113*(5), 1939-1946.

[12] Putkonen, M., Sajavaara, T., & Niinistö, L. (2000). Enhanced growth rate in atomic layer epitaxy deposition of magnesium oxide thin films. *Journal of Materials Chemistry*, *10*(8), 1857-1861.

[13] Song, J. G., Park, J., Yoon, J., Woo, H., Ko, K., Lee, T., ... & Kim, K. (2014). Plasma enhanced atomic layer deposition of magnesium oxide as a passivation layer for enhanced photoluminescence of ZnO nanowires. *Journal of Luminescence*, *145*, 307-311.

[14] Lee, W. C., Cho, C. J., Kim, S., Larsen, E. S., Yum, J. H., Bielawski, C. W., ... & Kim, S. K. (2017). Growth and Characterization of BeO Thin Films Grown by Atomic Layer Deposition Using H2O and O3 as Oxygen Sources. *The Journal of Physical Chemistry C*, *121*(32), 17498-17504.

[15] Jang, Y., Lee, S. M., Jung, D. H., Yum, J. H., Larsen, E. S., Bielawski, C. W., & Oh, J. (2020). Improved dielectric properties of BeO thin films grown by plasma enhanced atomic layer deposition. *Solid-State Electronics*, *163*, 107661.

[16] Lee, S. M., Jang, Y., Jung, J., Yum, J. H., Larsen, E. S., Bielawski, C. W., ... & Oh, J. (2019). Atomic-layer deposition of crystalline BeO on SiC. *Applied Surface*

Science, *469*, 634-640.

[17] Bhattacharya, P., Das, R. R., & Katiyar, R. S. (2003). Fabrication of stable wide-band-gap ZnO/MgO multilayer thin films. *Applied physics letters*, *83*(10), 2010-2012.

[18] Thangavel, R., Rajagopalan, M., & Kumar, J. (2007). First-principle study of structural stability and electronic properties of Zn1–x Bex O semiconductor alloy. *physica status solidi (b)*, *244*(9), 3183-3189.

[19] Ashrafi, A. B. M. A., & Jagadish, C. (2007). Review of zincblende ZnO: Stability of metastable ZnO phases. *Journal of Applied Physics*, *102*(7), 4.

[20] Limpijumnong, S., & Lambrecht, W. R. (2001). Theoretical study of the relative stability of wurtzite and rocksalt phases in MgO and GaN. *Physical Review B*, *63*(10), 104103.

[21] Kobayashi, K., Kobayashi, N., & Hirose, K. (2014). First-Principles Study of TiN/MgO Interfaces. *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, *12*, 230-237.

[22] Lee, J. H., Eun, J. H., Kim, S. G., Park, S. Y., Lee, M. J., & Kim, H. J. (2003). Hydration behavior of MgO single crystals and thin films. *Journal of materials research*, *18*(12), 2895-2903.

[23] Sawabe, K., Morokuma, K., & Iwasawa, Y. (1994). An ab initio molecular orbital study on adsorption at the MgO surface. III. Cooperativity of ionic adsorbates. *The Journal of chemical physics*, *101*(8), 7095-7100.

[24] Cha, S. H., An, C. H., Cho, S. T., Kim, D. G., Kwon, D. S., Lim, J. I., ... & Hwang, C. S. (2019). Scaling the Equivalent Oxide Thickness by Employing a TiO2 Thin Film

on a ZrO2–Al2O3-Based Dielectric for Further Scaling of Dynamic Random Access Memory. *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters*..

발표 및 출판 목록

회의 참가

1. **Hoin Lee**, Gyuseung Han, Bowen Wang, and Cheol Seong Hwang, "Crystallization of Atomic Layer Deposited MgO Thin Films as a Buffer Layer for Rocksalt BeO Film Growth", ECS Spring 2019, Dallas (USA), May 26-30 (2019)

Abstract (in English)

Rocksalt structure beryllium oxide (BeO) thin film has been highlighted as an exceptional high-k dielectric material for various semiconductor device application because it can have a very high-k value of > 200 and high band gap of ~ 10 eV simultaneously under the very high pressure (> 100 GPa) condition. However, this result was an only theoretical expectation based on the first-principles calculation. Also, the stable crystal structure of BeO is wurtzite at normal thermal Atomic Layer Deposition (ALD) processing conditions of which k-value is only ~8, whereas the rocksalt structure BeO could be stabilized only under an extremely high-pressure condition. The adoption of cubic-based MgO as a buffer layer was expected to stabilize rocksalt or quasi-rocksalt BeO without high-pressure process. Also, TiN substrate was used to support crystallization of very thin MgO films. The measurement of electronic properties of Metal-Insulator-Metal (MIM) capacitors, especially dielectric constant, and X-Ray Diffraction were used to verify the enhancing effect of the MgO buffer layer for the cubic BeO. To clearly verify the effect of TiN substrate and MgO buffer layer combination, BeO thin films with the MgO buffer layer on top of the BeO were used as a control group. This work shows the ALD MgO film on the TiN substrate as a buffer layer is effective for enhancing of dielectric constant of ALD BeO (~20). Although the dielectric constant of BeO is not high enough, this work may provide a step toward the final goal of rocksalt BeO film growth by an ALD method.

Keywords : MgO, BeO, Buffer layer, TiN, high-κ material, metastable.

Student number : 2018-29649

By Hoin Lee