



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](#)

공학석사 학위논문

Stress engineering을 통한  
 $H_{0.5}Z_{0.5}O_2$  박막의  
강유전성 향상 연구

A study on improving ferroelectricity of  
 $H_{0.5}Z_{0.5}O_2$  thin film through stress engineering

2022년 8월

서울대학교 대학원

재료공학부 하이브리드재료 전공

심 두 섭

Stress engineering을 통한  
 $H_{0.5}Z_{0.5}O_2$  박막의  
강유전성 향상 연구

A study on improving ferroelectricity of  
 $H_{0.5}Z_{0.5}O_2$  thin film through stress engineering

지도 교수 황 철 성

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함  
2022년 8월

서울대학교 대학원  
재료공학부 하이브리드재료 전공  
심 두 섭

심두섭의 공학석사 학위논문을 인준함  
2022년 8월

위 원 장 \_\_\_\_\_ 한 승 우 \_\_\_\_\_ (인)

부위원장 \_\_\_\_\_ 황 철 성 \_\_\_\_\_ (인)

위 원 \_\_\_\_\_ 박 민 혁 \_\_\_\_\_ (인)

## 초 록

기존 강유전체 소재인 페로브스카이트(perovskite) 물질은 낮은 bandgap energy (3.3eV)에 의한 취약한 누설 전류(leakage current) 특성을 띄고 있어, 이를 극복하기 위해서는 100nm 이상 수준의 두꺼운 증착 두께가 필요하다. 이로 인해 현재 memory device의 10~20nm 수준인 design rule과 부합하지 않으며, PZT( $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ) 물질의 경우 납(lead) 등과 같은 환경 규제 물질을 사용해야 되는 문제 또한 존재하여, 산업계 및 학계의 큰 관심을 받지 못하였다.

그러나, 2011년 독일의 NaM-Lab에서  $\text{HfO}_2$ -based film에서 강유전성이 발생하는 현상을 보고한 뒤로 강유전체에 대한 학계의 관심이 급증하였다.  $\text{HfO}_2$  기반 물질은 기존의 perovskite 물질과 다르게 강유전성이 발생하는 최적의 두께가 10nm 수준으로 현재의 CMOS device의 design rule과 잘 부합하고, Hf는 wafer의 원재료인 Si와 친화적인 물질로 CMOS compatible하며, 납(lead)와 같은 환경 규제 물질을 사용하지 않는 장점이 있기 때문이다.

$\text{HfO}_2$  물질은 bulk 및 박막 상온에서 중심 대칭(centrosymmetric)으로 비강유전성(non-ferroelectric)을 띄는 단사정계(monoclinic, 이하 m-phase)가 안정상이나, 10nm 수준의 박막 두께에서는 m-phase로 상전이 되는 kinetic barrier가 높아 ( $\sim 250\text{meV/f.u}$ ) 상대적으로 kinetic barrier가 낮은( $\sim 30\text{meV/f.u}$ ) 사방정계(orthorhombic, 이하 o-phase)로 상전이가 가능한데, 이러한 사방정계상은 비중심대칭(non-centrosymmetric)으로 강유전성(ferroelectric)을 띄게 된다.

$\text{HfO}_2$ 에 dopant 추가 시 강유전성이 추가로 개선되는데, 이 중  $\text{ZrO}_2$ 를 doping한 재료에서 가장 좋은 결과를 보였으며,  $\text{HfO}_2 : \text{ZrO}_2$ 의 조성비가 5:5인 초격자(superlattice) 구조( $\text{H}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ )에서 가장 강유전성이 높게

발생됨이 확인되어, 이를 base로 파생 연구들이 진행되고 있다.

그러나,  $\text{HfO}_2$  기반 물질의 강유전성은 thickness dependent한 한계를 극복하지 못하고 있다. 강유전성이 최대로 발현되는 10nm에서보다 두꺼운 증착 두께에서는 강유전성 o-phase가 감소되고 비강유전성 m-phase가 증가되는 경향이 발생되며, 결정립(grain) 성장이 충분히 일어나지 않은 5nm 이하의 초박막 두께에서는 결정화(crystallization) 자체가 어렵기 때문에 강유전성 o-phase 형성이 어렵다.

박막 성장의 원동력(driving force)인 surface energy와 strain energy는 서로 경쟁관계에 놓여 있는데, surface energy는 박막 두께 증가시 반비례하여 감소하는 반면, 박막 두께 증가시 상대적으로 strain energy가 지배적이 되는 환경이 된다. 결국 박막 두께 변화에 의해 surface energy와 strain energy는 서로 경쟁 관계에 놓이게 되고, 이로 인한 박막의 우세상(dominant phase)가 변하는 것으로 판단된다. 즉, 박막의 두께가 두꺼울 때 발생하는 비강유전성 m-phase의 증가는 박막 두께 증가에 의한 strain energy의 영향에 의해 발생하는 것으로 추정 할 수 있고, 이에 대한 기전을 밝혀내어 강유전성 o-phase를 유지 할 수 있는 stress engineering 방법을 고안하는데 본 연구의 의의가 있다.

본 연구는 결정립(grain size)이 충분히 성장되어, 결정화가 가능한 10nm 이상의 HZO( $\text{H}_{0.5}\text{Z}_{0.5}\text{O}_2$ )박막을 대상으로 평가되었으며, 본 논문의 2장에서는 문헌 연구에 기반한, 박막 성장 mechanism 및 surface-strain energy 경쟁 관계에 대해 논의하고, 3장에서는 이를 활용한 stress engineering 방법에 대해 서술한다. 4장에서는 실험 결과 및 해석에 대해 논의하며, 향후 진행할 방향에 대해 서술한다.

**주요어** : 강유전체 (Ferroelectric), 사방정계 (orthorhombic), 단사정계 (monoclinic), HZO ( $\text{H}_{0.5}\text{Z}_{0.5}\text{O}_2$ ), 스트레스 (stress)

**학 번** : 2020-22225

# 목 차

초	록.....	i
목	차.....	iv
표	목차.....	vi
그림	목차.....	vii
제 1 장	서 론.....	1
제 2 장	문헌 연구.....	5
제 1 절	강유전체 재료의 특성.....	5
제 2 절	페로브스카이트 물질의 특성과 한계.....	8
제 3 절	HfO <sub>2</sub> 기반의 강유전체 재료의 특징.....	10
제 4 절	박막 두께 변화에 의한 박막의 상태 변화.....	21
제 5 절	박막에 가해지는 스트레스.....	24
제 6 절	HZO 박막의 m-phase 발현에 대한 가설.....	30
제 3 장	실 험.....	36
제 1 절	HZO 박막에 가해지는 스트레스 측정.....	36
제 2 절	스트레스 측정 결과와 XRD 교차 검증.....	42
제 3 절	PDA, PMA 연속 진행에 의한 스트레스 가중 실험.....	45
제 4 절	결정화된 박막에 추가 성장되는 박막의 결정성 확인.....	54
제 5 절	XRD angle 변화 관찰을 통한 in-plane stress 계산.....	65
제 6 절	임계 스트레스 이하의 tensile 스트레스 관리 방안.....	75

제 7 절 Backside 증착을 통한 compressive stress 인가 .....	80
제 8 절 Blocking layer 적용을 통한 tensile stress 완화 .....	95
제 4 장 결 론 .....	106
참고문헌 .....	109
Abstract .....	110



## 표 목차

[표 1.1] Fluorite 구조와 Perovskite 구조의 특성 비교 .....	3
[표 2.1] HfO <sub>2</sub> 와 ZrO <sub>2</sub> 의 각 상별 격자 상수 비교 .....	31
[표 3.1] HZO 10nm 박막의 PDA 진행 후 각 상의 면적 비교 .....	49
[표 3.2] HZO 10nm 박막의 PMA 진행 후 각 상의 면적 비교.....	51
[표 3.3] HfO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> 박막과 H <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> 고용체 박막의 임계 스트레스 계산 .....	79
[표 3.4] HZO 20nm 및 후면 증착 시료의 GIXRD 측정 정보.....	84
[표 3.5] HZO 15nm 및 후면 증착 시료의 GIXRD 측정(as dep) ..	89
[표 3.6] HZO 15nm 및 후면 증착 시료의 GIXRD 측정(PMA) .....	90
[표 3.7] HfO <sub>2</sub> 와 ZrO <sub>2</sub> 분포 조정 레시피 설계도.....	99
[표 3.8] HfO <sub>2</sub> 와 ZrO <sub>2</sub> 분포 조정 시료의 GIXRD 측정(as dep) ....	100
[표 3.9] HfO <sub>2</sub> 와 ZrO <sub>2</sub> 분포 조정 시료의 GIXRD 측정(PMA) .....	101
[표 3.10] HfO <sub>2</sub> 와 ZrO <sub>2</sub> 분포 조정 시료의 분극 전계 이력 곡선....	104

## 그림 목차

[그림 1.1] 기술 노드에 따른 FeFET 유전막의 물리적 두께 경향.....	2
[그림 2.1] 인가된 외부 전계장에 따른 분극-전계 이력 곡선 및 각 상태에 해당되는 도메인 내의 분극 상태 변화.....	6
[그림 2.2] BTO, PZT의 결정 구조 및 상변이 상태 .....	9
[그림 2.3] 정방정계에서 냉각에 의한 사방정계로의 상전이.....	11
[그림 2.4] HfO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> 및 HZO 고용체의 특성 정보 .....	13
[그림 2.5] 9nm HZO 박막의 분극 이력 곡선 및 유전율 전계 이력 곡선과 분극, 유전율 및 단사정계상의 비율 변화.....	14
[그림 2.6] Zr dopant 비율과 HZO 박막 두께 변화에 따른 분극 전계 이력 곡선의 변화 .....	16
[그림 2.7] HZO 박막의 MPB(morphotropic phase boundary).....	17
[그림 2.8] 9.2nm HZO 박막의 상평형 모식도 및 공정 진행 단계별 박막의 상태 변화 및 자유 에너지 곡선 변화.....	20
[그림 2.9] 박막 두께와 스트레스에 따른 FCC 금속의 texture 변화	23
[그림 2.10] 스트레스( $\sigma$ ), 스트레인( $\epsilon$ ) 및 shear stress의 정의...	24
[그림 2.11] Volmer-Weber 성장에 의한 Island 형태의 핵 초기 상태 및 핵유착 관계에서 발생하는 tensile stress.....	27
[그림 2.12] 결정립 성장에 의한 결정립계 영역의 감소 및 이로 인한 체적 수축 및 vacancy 이동에 의한 체적 수축 모식도.....	29
[그림 2.13] 형석(fluorite) 구조의 각 상별 모식도.....	30
[그림 2.14] 열팽창계수 차이에 의한 기판 bending 및 박막 stress	

발생 모식도.....	34
[그림 3.1] laser를 활용한 기관의 curvature 변화를 감지하여 박막 스트레스를 계산하는 장비의 측정 방식 .....	36
[그림 3.2] laser를 활용한 기관의 curvature 변화를 감지하여 박막 스트레스를 계산하는 장비 (FSM) .....	38
[그림 3.3] 박막 스트레스 측정 설비에 기입해야 되는 박막과 기관의 정보 입력창 .....	39
[그림 3.4] HZO 박막의 단계별 스트레스 변화 측정 결과 .....	41
[그림 3.5] HZO 5, 10, 15, 20nm 샘플의 GIXRD 측정 결과.....	43
[그림 3.6] HZO 10nm 박막의 단계별 스트레스 측정 결과 .....	45
[그림 3.7] HZO 10nm 박막의 PDA 온도를 다르게 한 3가지 샘플의 PDA 직후 GIXRD 측정 결과 .....	48
[그림 3.8] HZO 10nm 박막의 PDA 온도를 다르게 한 3가지 샘플의 PMA 추가 진행 후 GIXRD 측정 결과 .....	50
[그림 3.9] HZO 10nm 박막의 PDA 온도를 다르게 한 3가지 샘플의 PMA 추가 진행 후 GIXRD 측정 결과(그룹간 비교) .....	50
[그림 3.10] HZO 박막의 DAD(Dep-Anneal-Dep) 모식도.....	55
[그림 3.11] HZO 박막의 DAD(Dep-Anneal-Dep) 실험의 공정 단계별 스트레스 측정 결과.....	58
[그림 3.12] HZO 박막의 DAD(Dep-Anneal-Dep) 실험의 공정 단계별 GIXRD 측정 결과 .....	60
[그림 3.13] HZO 10nm 박막의 GIXRD 과형 비교 결과.....	62
[그림 3.14] 박막에 가해지는 biaxial stress 모식도 및 GIXRD 측정시 normal direction의 변화 .....	66
[그림 3.15] HZO 5,10,15,20nm 샘플의 증착 직후, PMA 이후 GIXRD 측정 결과 및 2theta angle 변화 .....	68

[그림 3.16] HZO 5,10,15,20nm 샘플의 증착 직후, PDA 이후 GIXRD 측정 결과 및 2theta angle 변화 .....	70
[그림 3.17] HZO 10nm 박막의 PDA 온도 조정 및 PMA 연속 진행 후 GIXRD 측정 결과 .....	71
[그림 3.18] HZO 10nm 박막의 PDA 온도 조정 및 PMA 연속 진행 후 GIXRD 측정시 발생된 peak의 2theta angle 변화 .....	73
[그림 3.19] HZO 5,10nm 박막의 DAD 연속 진행 및 PMA 진행 후 GIXRD 측정 결과와 2theta angle 및 intensity 변화 .....	74
[그림 3.20] 박막 두께 상승에 의한 tensile stress 증가와 임계 stress 초과시 m-phase가 발생되면서 relaxation 되는 모식도 .....	75
[그림 3.21] 임계 스트레스 레벨을 넘지 않는 tensile stress 조절 방법 .....	77
[그림 3.22] 기판 후면 박막 증착을 통한 compressive stress 인가 방법의 모식도 .....	81
[그림 3.23] HZO 20nm 박막과 HZO 20nm(후면 HZO 5nm 선증착)의 PMA 이후 GIXRD 측정 결과 .....	83
[그림 3.24] HZO 20nm 박막과 HZO 20nm(후면 HZO 5nm 선증착)의 PMA 이후 o(111) peak과 m(111) peak의 2theta angle 변화 .....	84
[그림 3.25] HZO 20nm 박막과 HZO 20nm(후면 HZO 5nm 선증착)의 PMA 이후 intensity 변화 .....	86
[그림 3.26] HZO 15nm 박막에 후면 증착 보상 순서 조정된 실험의 stress 변화 모식도 .....	87
[그림 3.27] HZO 15nm 박막에 후면 증착 보상 순서 조정된 실험의 GIXRD 측정 결과 .....	89
[그림 3.28] HZO 15nm 박막에 후면 증착 보상 순서 조정된 실험의 2theta angle 및 intensity 변화 .....	91

[그림 3.29] HfO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> 단일막의 증착 직후 및 PMA 진행 이후 GIXRD 측정 결과.....	96
[그림 3.30] HZO 박막내 HfO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> 분포 조절을 통한 스트레스 완화 평가 샘플 모식도.....	98
[그림 3.31] HZO 박막내 HfO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> 분포 조절 샘플의 증착 직후 GIXRD 측정 결과.....	100
[그림 3.32] HZO 박막내 HfO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> 분포 조절 샘플의 PMA 직후 GIXRD 측정 결과.....	101
[그림 3.33] HZO 박막내 HfO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> 분포 조절 샘플의 증착 직후 및 PMA 진행 이후 각 상별 intensity.....	103
[그림 3.34] HZO 박막내 HfO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> 분포 조절 샘플의 분극 전계 이력 곡선.....	104

# 1. 서론

강유전성(ferroelectricity)은 1921년 Valasek이 Rochell salt에서의 현상을 발견 및 보고한 뒤로 현재까지 다양한 분야에서 연구가 지속되고 있다. [1] 강유전체가 지닌 외부 전기장이 제거된 상태에서도 유지되는 2개의 잔류 분극(remanent polarization,  $\pm P_r$ )은 memory device에서 “0”과 “1” state로 활용 할 수 있어, 비휘발(non-volatile) 메모리에 활용 가능성을 두고 연구가 활발히 진행되고 있다. 또한, 초전효과(pyroelectricity) 및 압전효과(piezoelectricity) 등의 특성을 활용한 연구와 energy harvest 분야 등 넓은 분야에 걸쳐 주목을 받고 있다.

강유전체는 7개 bravais 결정 구조와 32개의 point group로 이루어진 crystal system 중 비중심대칭성(non-centrosymmetric) 및 압전(piezoelectric) 특성 및 자발 분극(spontaneous polarization)을 가진 10개의 group 중 분극 전환(polarization reversal)이 가능한 물질을 의미한다.

이러한 자발 분극 및 분극 전환이 가능한 물질 중에 가장 관심을 받았던 물질은  $ABO_3$  구조를 가지고 있는 페로브스카이트(perovskite) 물질이었으며, 대표적인 물질은  $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT),  $BaTiO_3$ (BTO),  $SrBi_2Ta_2O_9$ (SBT)등이 있다. 그러나, 전통적인 페로브스카이트 물질은 높은 잔류 분극 특성에도 불구하고, 반도체 메모리에 적용하기 어려운 문제를 안고 있었는데, 이는 낮은 밴드갭 에너지(3~4eV)에 의한 취약한 누설전류(leakage current) 특성 때문이다. [표 1.1] 이를 극복하기 위해서는 상대적으로 두꺼운 100nm 수준의 박막 두께 성장이 필요한데, 이는 현재 memory device의 design rule인 10nm 수준과 부합하지 않으며, 3D capacitor 및 vertical structure 등 집적화 공정

적용에도 불리하며, 두꺼운 증착 두께 성장에 소요되는 높은 공정 소요 시간 및 단가 상승 등의 문제가 있어 적용이 어렵다. [그림 1.1]

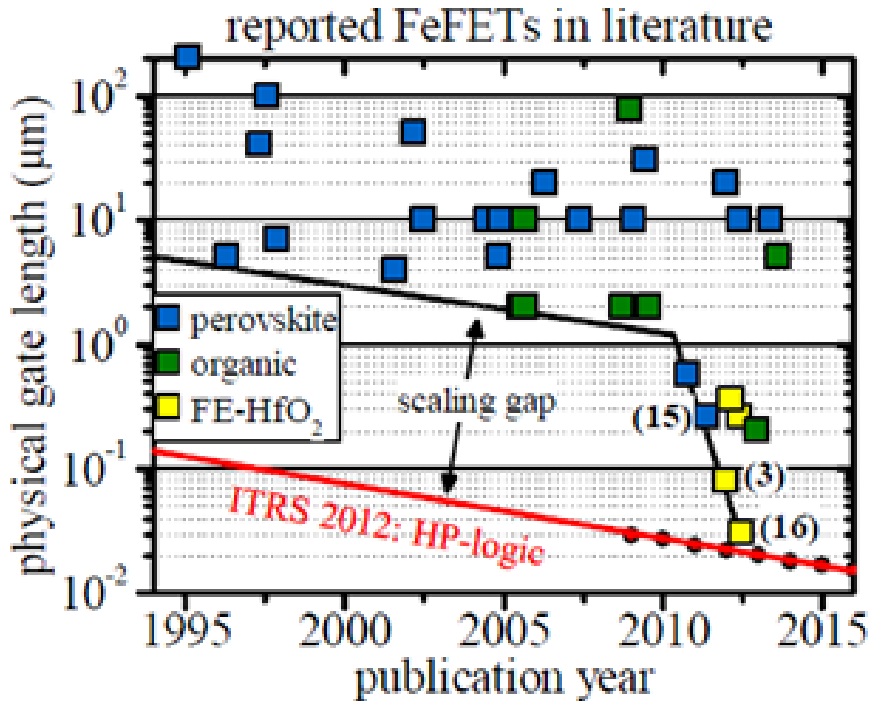


그림 1. 1. 기술 노드에 따른 FeFET 유전막의 물리적 두께 경향 [2]

이러한 제한 요소로 인해 강유전체의 반도체 적용에 대한 연구는 탄력을 잃고 있었으나, 2011년 독일 NaMLaB에서 HfO<sub>2</sub> 기반 박막에서 강유전성이 발현된다는 보고는 부활의 신호탄이 되었다. HfO<sub>2</sub> 기반의 강유전체 박막은 10nm 수준에서 가장 큰 잔류 분극 특성을 지니는데, 이는 현재 memory device가 요구하는 design rule과 잘 부합하기 때문이다. 페로브스카이트 물질 대비 높은 밴드갭 에너지(5~7eV)로 인해 10nm 수준의 박막 두께 구현이 가능하다. [표 1. 1]

또한, Hf 물질은 High-k 재료로 이미 산업계에서 널리 사용하고 있어, 공정 성숙도가 매우 높으며, wafer의 재료인 Si와 친화력이 좋은 장점도 있으며, 금속, 산소간의 결합에너지(bonding energy)가 기존 페로브스카이트 물질 대비 상대적으로 높아 산소 공공(oxygen vacancy) 등에

의해 발생 될 수 있는 피로(fatigue), 임프린트(imprint) 등의 열화 특성에서 상대적으로 우위를 점하고 있어, 기존의 페로브스카이트 물질의 한계점을 완벽히 극복하는 대체 물질로 평가되고 있다. 따라서, Hf 기반 강유전성 물질에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

Parameter	Fluorite	Perovskite
Material	HZO	PZT,BTO,SBT..
$t_f$ (nm)	~ 10	~100
$E_g$ (eV)	~ 5.7	~ 3.5
$E_c$ (MV/cm)	~ 1.0	~ 0.1
$P_r$ ( $\mu C/cm^2$ )	10 ~ 45	~ 30 - 70
3-D capacitor	possible	challenging
Electrode	TiN	Noble metal
Si compatibility	Good	Poor

표 1. 1. Fluorite 구조와 Perovskite 구조의 강유전체 물질의 특성 비교

HfO<sub>2</sub> 기반 물질의 강유전성은 비중심대칭(non-centrosymmetric)한 사방정계(orthorhombic)상의 발현에 기인한다. 그러나, 강유전성을 띄는 사방정계상은 박막 두께가 10nm 수준에서 최대를 보이지만, 그 이상 두께가 증가할시 점차 감소하며, bulk 재료에서는 비강유전상인 단사정계(monoclinic)상이 우세상이 되어 강유전성이 감소되는 문제를 보인다. 또한, 전극 및 기판(substrate) 변경에 의해서도 사방정계상의 비율 변화가 발생하는 등 여러 외부 요인이 HfO<sub>2</sub> 기반 물질의 우세상을



변화시키는 인자로 작용한다.

실제 반도체 소자 생성 과정에서 박막 두께는 설계 layout 등에 의해 변동이 발생되고 증착이 되는 기판의 환경(하부 적층 상태) 또한 여러 변수로 작용 할 수 있기 때문에, 강유전성을 띄는 사방정계상의 발생 기전을 명확히 파악해야만 실제 device에 적용이 가능하다.

본 연구에서는 박막의 성장 기전에 대한 문헌 연구를 토대로 박막 성장에 영향을 주는 인자들을 조절하여  $\text{HfO}_2$  기반 물질의 강유전성 사방정계상의 변화를 관찰하였다. Doping 물질은 Zr을 이용하였으며, 강유전성이 최대로 나오는  $\text{HfO}_2$ 와  $\text{ZrO}_2$ 의 조성비가 5:5인 HZO( $\text{H}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ ) 박막을 main으로 사용하여 평가를 진행하였다.

## 2. 문헌연구

### 2.1 강유전체 재료의 특성

강유전성(ferroelectricity)은 외부 전기장이 제거된 상태에서도 분극(polarization) 특성이 유지되는 것을 의미하는데, 이러한 특성을 지닌 재료를 강유전체(ferroelectric)이라 칭한다.

결정체는 7개의 bravais 결정 구조와 체심 구분에 따라 14개의 기본 구조를 가지고 있는데, point group에 따라 7개 crystal system과 32개의 point group으로 세분화 된다. 이를 중심 대칭성에 따라 구분하면 21개의 비중심대칭(non-centrosymmetric) 그룹이 존재하고, 이 중 압전(piezoelectric) 특성을 가진 20개의 그룹이 존재한다. 이 중에 자발 분극(spontaneous polarization)을 가진 10개의 그룹이 존재하며, 인가된 전기장에 의해 분극 전환(polarization reversal)이 가능한 물질 그룹이 바로 강유전체이다.

이러한 강유전체 재료는 자발 분극(spontaneous polarization)을 가진 것이 특징이지만, 무엇보다 중요한 것은 외부 전기장에 의해 분극 전환(polarization reversal)이 가능하다는 점이다. 외부 전기장에 의한 박막내 분극 변화에 대한 그래프를 분극-전계 이력 곡선(polarization-electric field hysteresis loop, 이하 P-E)라고 하며, 이 현상을 이해함으로써, 인가된 외부 전압의 크기와 방향 조절을 통해 박막내의 분극 방향 및 잔류 분극(remanent polarization)의 크기 조절을 통한 설계가 가능하다. 같은 분극(polarization) 방향을 가진 그룹을 도메인(domain)이라 하고, 그 경계를 도메인벽(domain wall)이라 하는데, 각 상태에 해당되는 도메인의 분극 상태 및 도메인벽 경계는

아래 그림과 같이 분포하게 된다. [그림 2.1]

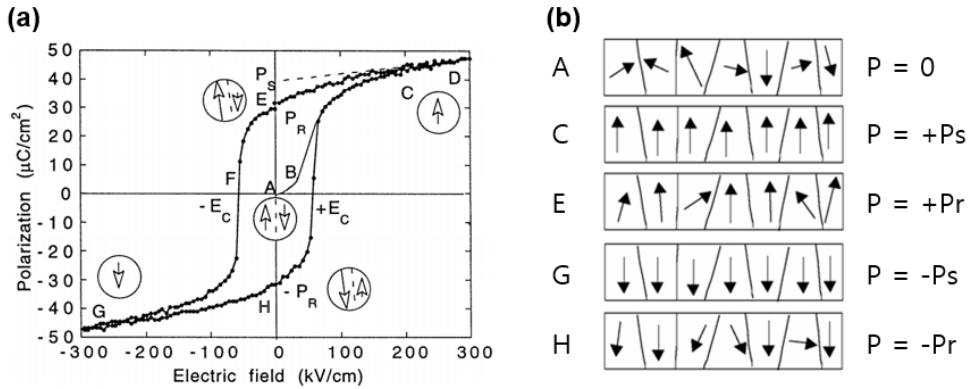


그림 2.1. (a) 인가된 외부 전기장에 따른 분극-전계 이력 곡선(P-E hysteresis loop) (b) 각 상태에 해당되는 도메인 내의 분극 상태 변화[3]

외부 전기장이 인가되지 않은 초기 상태(A)에서는 도메인 내 분극 상태가 random 분포되어 있으며, 이 상태에서 외부 전기장이 인가되게 되면, 인가된 방향으로 분극 상태가 정렬된다. (A→C) 이 과정을 폴링(polling)이라 하며, 이 과정을 통해 최초로 분극 방향이 정렬된 상태를 띄게 된다.(C) 이 상태에서 외부 전기장을 제거하게 되면, 일부 도메인 내의 분극 상태가 흐트러지면서 분극량이 감소하게 되지만, 여전히, 전체적 분극(net polarization) 상태는 양의 상태를 띄게 된다. 이 때의 분극량을 잔류 분극(remanent polarization, Pr)이라고 한다. (E) 이 상태에서 반대 방향으로 외부 전기장이 인가되게 되면, 도메인 내의 분극 방향이 완전히 반대 방향으로 전환되게 되고(G), 전기장을 제거하게 되면 일부 도메인의 분극 상태가 전환되면서 전체 분극량이 감소하게 되지만, 여전히 잔류 분극량은 음의 상태를 띄게 된다.(H)

외부 전압에 의해 한 방향으로 정렬 되었을 때의 분극량을 포화

분극(saturation polarization,  $P_s$ )라고 하고(C,G), 외부 전압 제거 후 잔존한 분극량을 잔류 분극(remanent polarization,  $P_r$ )이라고 하며(E,H) 분극의 방향을 바꿀 수 있는 전기장의 크기를 항전기장(coercive field,  $E_c$ )이라고 한다.

이렇듯이 외부 전압 인가를 통해 박막내의 분극 상태의 전환이 가능하므로, 이를 반도체 소자에 응용하여, 메모리 상태 저장에 필요한 “0”과 “1” 상태의 쓰기, 읽기 동작의 활용이 가능하다.

## 2.2 페로브스카이트 물질의 특성과 한계

강유전체 물질 중 기존에 관심을 가장 많이 받았던 물질은 3원자  $ABO_3$  형태의 페로브스카이트 (perovskite) 물질로 대표적으로  $Pb(Zr,Ti)O_3$  (PZT),  $BaTiO_3$ (BTO),  $SrBi_2Ta_2O_9$ (SBT) 등이 있다. 이 구조는 격자(lattice)의 꼭지점에 A 원자가 위치하고, 체적 중심에 B 원자가 위치하며, 면 중심에 산소 원자(oxygen, O)가 위치한 구조로 되어 있다. 체적 중심에 위치한 B 원자의 변위로 인해 8면체(octahedron)을 구성하고 있는 산소 원자와 변위차가 발생되어 분극을 유발하게 된다.  $BaTiO_3$ (BTO) 물질을 예로 들면, B site에 위치한  $Ti^{4+}$  이온의 변위로 인해 분극이 발생되게 된다. [그림 2.2] 이러한 물질은 큐리온도( $T_c$ )라고 하는 상전이 경계 온도 전후에서 분극 현상이 발생되며, 이 온도 이하에서는 양이온과 음이온의 변위가 안정적으로 특정 방향으로의 잔류 분극(remanent polarization)이 배열되는 극성 구조(polar structure)를 가지게 되고 반대로 이 온도 이상에서는 열 진동(thermal vibration) 에너지가 커짐에 따라 분극 현상이 상쇄되는 비극성 구조(non-polar structure)를 가지게 된다.

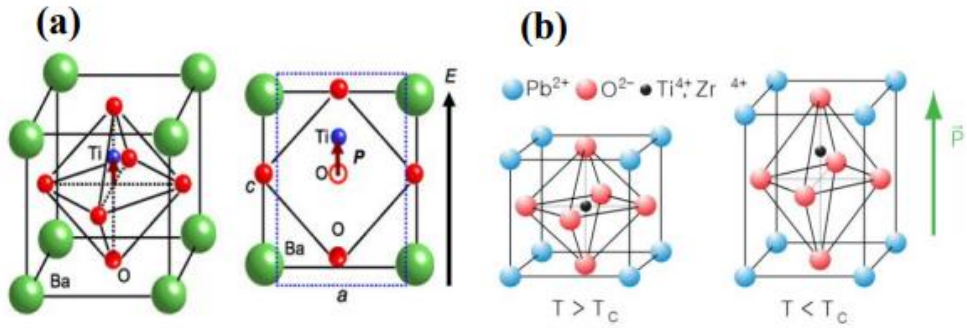


그림 2.2. (a) BaTiO<sub>3</sub>(BTO)의 결정 구조 및 Ti 이온의 전기적 변위 상태. (b) Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> 결정 구조 및 큐리 온도( $T_c$ ) 전후에 나타나는 상변이 형태, 좌측은 입방구조(cubic)이며, 우측은 정방정계(tetragonal) 구조

그러나, 강유전체 재료 중 범용적으로 연구되는 페로브스카이트 물질은 높은  $Pr(50 \mu C/cm^2)$ 을 가진 장점에도 불구하고, 낮은 밴드갭 에너지( $3 \sim 4 eV$ )에 의한 심각한 누설 전류 취약 특성을 가지고 있어, 100nm 수준의 증착 두께가 필요한 문제가 있어, 실제 반도체 소자로 사용이 어려웠다.

. 또한, 실리콘과의 계면 궁합도 좋지 않아 lattice mismatch 및 의도하지 않은 dead layer가 발생되어 계면 특성을 열화시키는 문제 등이 발생되며, 금속-산소 원자간 결합 에너지(bonding energy)가 상대적으로 낮아 산소 공공(oxygen vacancy) 발생 증가에 따른 trap site 증가 문제 등 극복해야 될 장애 요소가 너무 많아, 반도체 소재 뿐만 아니라, 다른 응용 제품에 적용하기 어려운 문제가 많았다.

결국 페로브스카이트 재료가 가진 이러한 근본적인 문제를 해결해 줄 수 있는 재료의 발굴이 필요한 시점에 HfO<sub>2</sub> 기반 물질의 강유전성이 발견되어 학계의 스포트라이트를 받게 되었다.

## 2.3 HfO<sub>2</sub> 기반의 강유전체 재료의 특징

### 2.2.1 HfO<sub>2</sub>의 강유전성 발현 기전

앞서 언급한대로 기존 강유전체 연구 물질이던 페로브스카이트 재료는 극복해야 될 결함이 많아, 연구의 진척이 더디게 진행되고 있었는데, 이러한 보고된 HfO<sub>2</sub> 기반 물질에서 강유전성이 발생된다는 현상 보고는 침체된 강유전성 연구계에 다시 한 번 불을 지피는 원동력이 되었다.

HfO<sub>2</sub> 기반의 강유전체는 기존의 페로브스카이트 구조가 가진 단점들을 보완 할 수 있는 많은 장점을 가지고 있어, 많은 학계의 관심이 집중되었고, 연구가 지속적으로 진행되고 있다.

HfO<sub>2</sub> 기반 박막의 강유전성 특성은 2011년 독일의 NaMLaB에 의해 보고되었고, 기존 페로브스카이트 물질(3~4eV) 보다 높은 밴드갭 에너지 특성(5~7eV)로 인해 증착 두께를 10nm 수준으로 유지할 수 있는 장점이 있다. 이는 반도체 스케일링(scaling) 관점에서 상당히 유리한 것으로, 실제 응용 제품을 만들 수 있는 물질을 발굴했다는 점에서 강유전체 물질의 반도체 제품 응용 단계에 한발짝 더 다가간 것으로 해석 할 수 있다.

또한, HfO<sub>2</sub>는 이미 산업계에서 high-k 재료로 사용 중인 친화적인 물질로써, 공정 성숙도가 매우 높으며, 실리콘 기판과의 호환성 또한 우수한 장점이 있으며, 금속-산소간의 결합 에너지가 기존 물질보다 상대적으로 높아 산소 공공(oxygen vacancy)에 의한 결함이 감소하는 특징이 있다.

형석 구조(fluorite structure)로 이루어진 HfO<sub>2</sub>는 8개의 4면체(tetrahedral site)에 존재하는 8개의 O<sup>2-</sup> 음이온 중 4개의 위치가

변하면서 분극 특성이 발생된다. 그러나 이런 음이온의 변위는 일반적인 상태에서 발생하는 것이 아니라, 비중심대칭(non-centrosymmetric)인 사방정계상(orthorhombic phase, o-phase,  $Pbc2_1$ )에서만 발생된다.

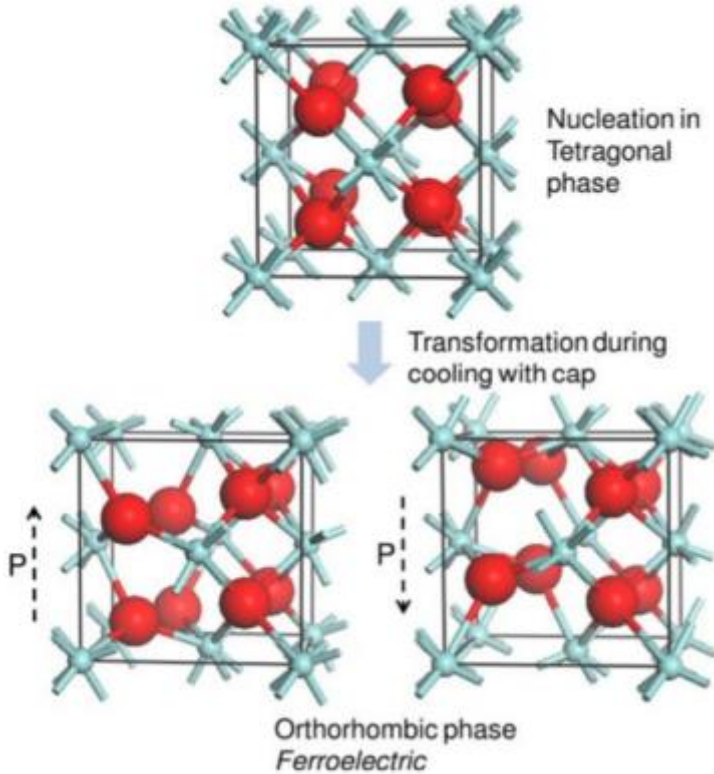


그림 2.3. 정방정계(tetragonal phase)에서 냉각 과정 중 발생하는 사방정계(orthorhombic phase)로의 상전이 현상. 강유전체의 상부는 capping layer로 증착 된 상태에서 냉각이 진행되어야 한다. [4]

$HfO_2$  물질은 일반적으로 상온 및 bulk 상태에서 비분극(non-polar) 상인 단사정계상(monoclinic phase, m-phase,  $P2_1/c$ )을 띄고 있으며, 온도 증가에 따라 2050K에서 정방정계(tetragonal phase, t-phase,  $P4_2/nmc$ )에 이어 2803K에서 입방구조(cubic phase, c-phase)로 안정하게 된다. 즉, 원론적으로 비중심대칭 분극상인 o-phase는 안정상이 될 수 없다.



하지만, HfO<sub>2</sub> 물질은 얇은 두께에서 surface, interface, strain energy 및 doping 등의 추가적인 외부 요인들이 개입하게 되면 분극상인 o-phase가 안정상이 될 수 있는 것으로 나타났다. 특히 doping의 경우 첨가된 많은 dopant 중 HfO<sub>2</sub>에 ZrO<sub>2</sub>를 50:50의 비율로 mix한 고용체(solid-solution)에서 잔류 분극(remanent polarization, Pr)이 가장 높게 나옴이 확인되었는데, 이는 Hf와 Zr의 물리적, 화학적 유사성에 기인한 것으로 판단된다. Hf와 Zr은 동일한 4가의 최외곽 전자 개수를 가지고 원자 반지름 또한 155pm로 유사하며, 격자 상수(lattice parameter) 또한 5Å 수준으로 유사한 경향을 보인다. 이러한 Hf, Zr간 유사성이 Zr을 dopant로 추가하였을 때 가장 큰 잔류 분극이 나타나는 원인으로 판단된다.

HfO<sub>2</sub>에 ZrO<sub>2</sub>를 mix한 고용체를 HZO라 칭하며 Zr 조성비에 따라 Hf<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub>의 형태로 표현한다. (0 ≤ x ≤ 1, x는 Zr의 첨가율) 위에서 언급한 HfO<sub>2</sub> : ZrO<sub>2</sub> = 50 : 50인 조건은 Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>로 표현되며, 가장 큰 잔류 분극 특성을 갖는다. 한가지 흥미로운 사실은 Zr의 조성 비율 변화에 따라 강유전성의 변화가 발생된다는 점이다. HfO<sub>2</sub> 박막 내 Zr의 비율이 증가됨에 따라 유전체(dielectric, DE), 강유전체(ferroelectric, FE), 반강유전체(antiferroelectric, AFE) 순으로 특성 변화가 나타난다.

[그림 2.4] [그림 2.5]

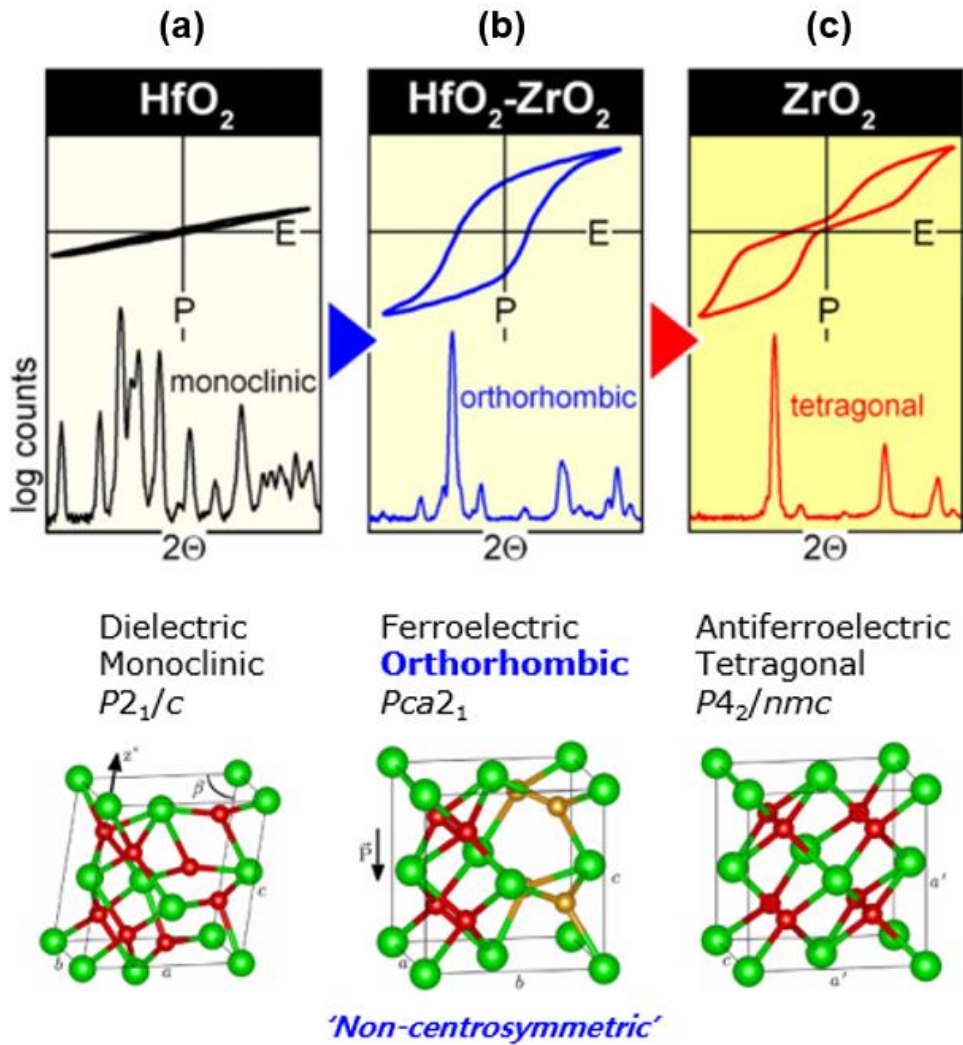


그림 2.4. (a) pure HfO<sub>2</sub>는 monoclinic(P<sub>2</sub><sub>1</sub>/c)상을 안정상으로 가지며, dielectric 특성을 보인다. (b) HfO<sub>2</sub>와 ZrO<sub>2</sub>의 고용체 (solid-solution)는 orthorhombic(Pca<sub>2</sub><sub>1</sub>)상을 취하며, ferroelectric 특성을 보인다. (c) pure ZrO<sub>2</sub>는 tetragonal(P<sub>4</sub><sub>2</sub>/nmc)을 안정상으로 가지며 anti-ferroelectric 특성을 보인다.

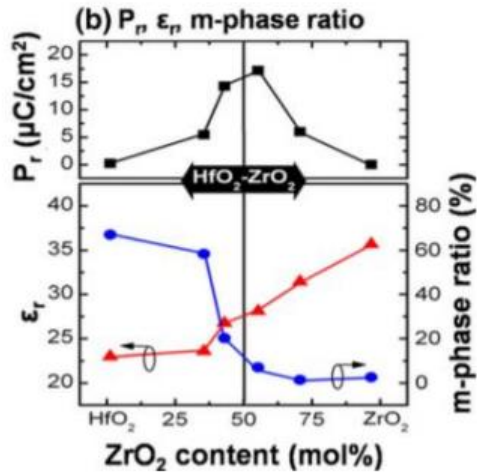
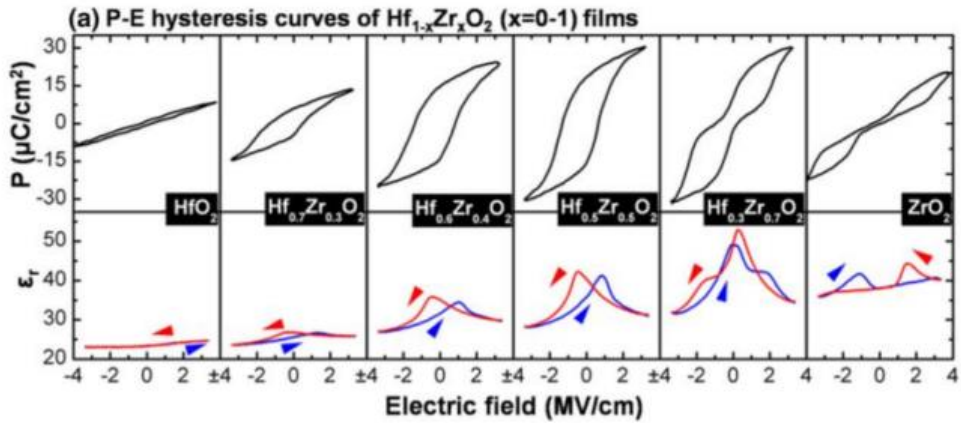


그림 2.5. (a) 9nm 두께  $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 박막의 분극 이력 곡선과 유전율( $\epsilon_r$ )-전계(E) 이력 곡선 (b)  $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  ( $x = 0$  부터 1) 박막의  $\text{ZrO}_2$  비율에 따른 분극( $P_r$ ), 유전율( $\epsilon_r$ ) 과 단사정계상(m-phase)의 비율 변화

## 2.2.2 HfO<sub>2</sub>의 doping effect

HfO<sub>2</sub>의 강유전성은 두께 및 증착 온도 등 외부 영향에 의해 그 특성에 차이가 발생된다. HfO<sub>2</sub>에 여러 dopant를 추가하여 강유전성을 발현시키는 평가를 진행하였고, 그 중 ZrO<sub>2</sub>를 첨가한 고용체에서 가장 강유전성이 효과적으로 발현되는 것이 검증되어, 현재는 HfO<sub>2</sub>와 ZrO<sub>2</sub>의 고용체를 기반으로 파생 연구가 진행되고 있다. 앞 절에서 언급하였듯이 Zr dopant의 첨가율에 따라 유전체(dielectric, DE), 강유전체(ferroelectric, FE), 반강유전체(antiferroelectric, AFE) 순으로 특성 변화가 나타나는데, 추가로 HZO 박막의 두께 변화에 따라서도 강유전성의 강도 또한 변화가 발생된다. [그림 2.6]

Zr dopant의 조성비 증가에 따라 DE-FE-AFE로 특성 변화가 발생하는 것은 동일하지만, 증착 두께가 두꺼울수록, 강유전성이 약해지는 결과가 보인다. 이는 두께 증가에 따라 non-polar상인 monoclinic 상의 비율 증가에 의한 것으로 morphotropic phase boundary(MPB : 상변화의 경계)와 같이 강유전성이 발현 될 수 있는 범위는 매우 좁은 것을 알 수 있다. [그림 2.7]

- Hysteresis change according to  $\text{HfO}_2 : \text{ZrO}_2$  ratio and thickness of thin film

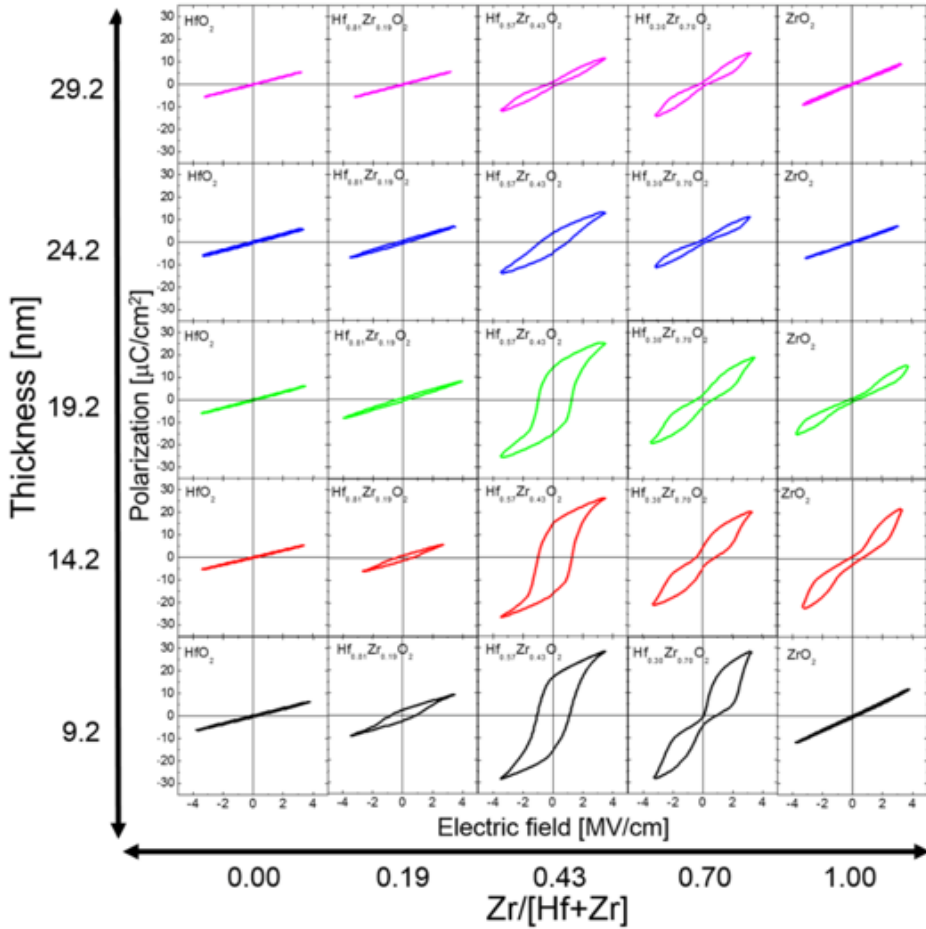


그림 2.6. Zr dopant 비율과 HZO 박막의 두께 변화에 따른 hysteresis 변화. Zr 비율 증가에 따라 dielectric – ferroelectric – antiferroelectric 으로 특성 변화가 발생하는 것이 관찰된다. 강유전성은 HZO 박막 20nm 이상 대역에서 급격히 감소되며, 30nm 수준에서는 거의 소멸된다.[5]

- The conditions under which ferroelectricity of HZO thin films can occur are extremely limited.

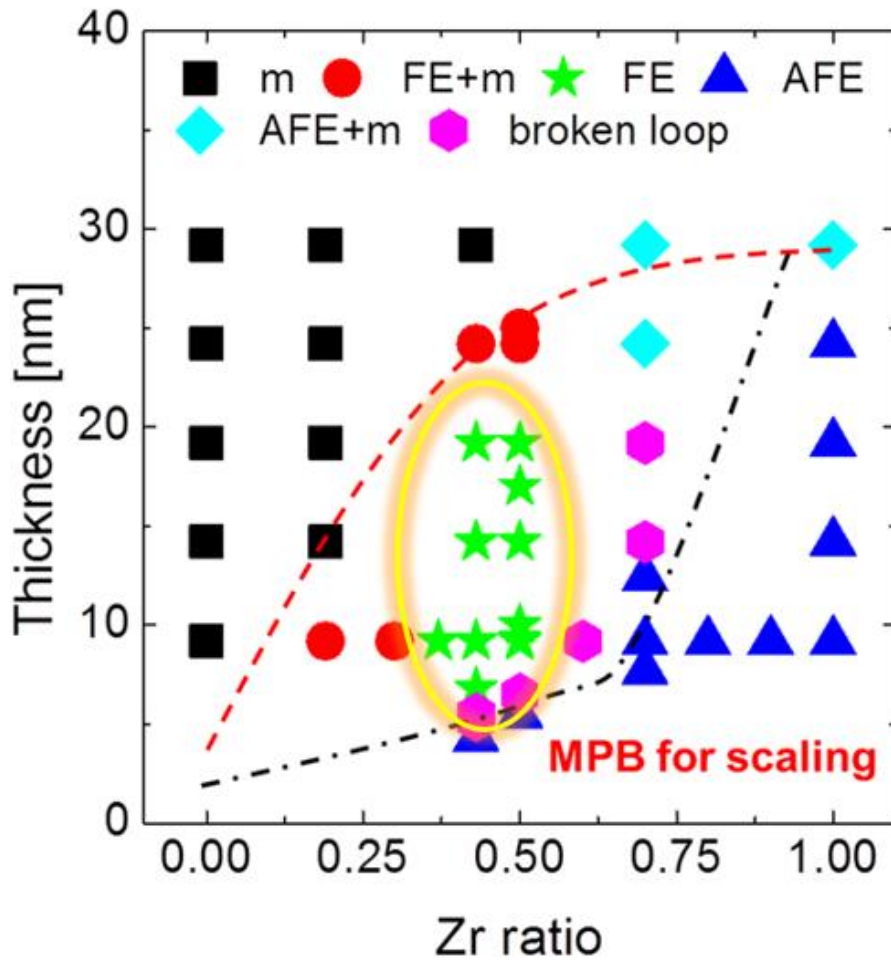


그림 2.7. HZO 박막의 강유전성이 발생될 수 있는 범위를 나타낸 MPB(morphotropic phase boundar). FE 특성이 나타나는 범위는 Zr ratio 50% 근방 및 HZO 박막 두께 10~20nm 사이이며, 이 외의 범위에서는 급격히 소멸되는 것을 알 수 있다.

### 2.2.3 Meta-stable한 Orthorhombic phase의 발생 기전

HfO<sub>2</sub>와 ZrO<sub>2</sub> 및 그 들의 고용체인 HZO 물질 모두 열역학적으로는 중심대칭성(centrosymmetric)을 가진 비강유전상이 안정한 상이므로, 강유전성을 띄는 준안정상(meta-stable)의 orthorhombic phase의 발생 기전은 열역학적 이론만으로는 해석 불가능하고, 다른 외인성 요인(doping, surface energy, grain boundary energy, stress) 들이 영향을 준 것으로 해석되어 왔다.

이에, M. H. Park에 의해 제기된 준안정한 강유전성 o-phase의 출현은 bulk free energy에 의한 열역학적 해석만으로는 불가능하고, 동적 모델(kinetic model) 이론을 동시에 접목해야 된다는 새로운 이론은 해석 불가능한 강유전성 o-phase의 발생 기전을 이해할 수 있는 가능성을 제시하였다.

이 이론은 열역학 이론에 기반한 surface, interface, grain boundary energy 등의 효과와 더불어 에너지 장벽(energy barrier)에 의한 동적(kinetic) 효과를 같이 고려한 것으로, 최초 형성된 준안정상인 t-, o-phase가 열처리 과정 중에서 안정한 m-phase로 상전이가 되는 것이 에너지 장벽 차이 때문에 전이되지 못하고 억제되어 준안정상인 o-phase가 유지 될 수 있다는 이론이다.

원래는 m-phase 대비 surface, interface energy가 상대적으로 낮은 t-, o-phase가 후속 열처리 과정에서 결정립(grain size)이 커지면서 안정한 m-phase로 전이되어야 하나, m-phase로의 높은 kinetic barrier에 의해 상전이가 억제된다는 것이다. 이론에 따르면, 초기 상인

t-phase에서 m-phase로의 kinetic 장벽은 250meV/f.u로 o-phase로의 kinetic 장벽인 30meV/f.u보다 높아 m-phase로의 상전이가 억제되고, 대신에 열역학적으로 준안정한 o-phase로 상전이가 가능하게 된다.

그림 2.8은 초기 t-, o-phase에서 kinetic 장벽에 의한 m-phase로의 전이 억제 및 준안정상인 o-phase로 최종 상전이가 이루어지는 모식도이다. 그림 2.8 (a)는 열역학적 계산을 통한 안정된 상을 나타내며, 초록색 수직선은 m-phase, 붉은 교차선은 o-phase, 파란색 수평선은 t-phase의 열역학적 안정 대역을 의미한다. 또한, 도표 우측에는 결정립 크기 분포 (grain size distribution)를 보여준다. 그림 2.8 (b),(c)는 상부 전극이 증착된 직후 HZO 박막의 안정상을 나타내며, o-phase가 안정상을 띄게 된다. 그림 2.8 (d),(e)는 RTP(rapid thermal process)에 의해 기판 온도가 올라가게 되면서, o-, m-phase 대비 엔트로피(entropy)가 낮은 t-phase로 상전이가 이루어지는 과정을 보여준다. 그림 (f), (g)는 RTP 완료 시점에 결정립 성장이 완료되기 때문에, 결정립 크기 증가에 의해 surface, interface energy 대비 체적(volume)의 비중이 커지게 되면서, m-phase의 free energy가 낮아지게 되는 과정을 묘사한다. 이로 인해 m-phase가 열역학적으로 가장 안정상이 되어야 하나, t-phase에서 m-phase로 전이되는 kinetic 장벽의 energy가 250meV/f.u로 높아 이를 극복하지 못하고, t-phase 상태로 유지되게 된다. 그림 (h), (i)는 열처리 진행 이후 냉각 과정에서 kinetic 장벽의 변화를 나타내며, t-phase 대비 o-phase가 낮아지게 되면서 o-phase로 상전이가 발생되게 된다. 이때의 kinetic 장벽은 30meV/f.u 정도로 상대적으로 매우 낮기 때문에 쉽게 장벽을 넘어가 o-phase로 상전이가 가능하다. 그림 (j), (k)는 앞서 과정들을 거쳐 최종적으로 형성된 o-phase의 형태를 나타낸다.



이러한 kinetic model 적용을 통해 준안정상인 o-phase가 최종적으로 형성되는 기전을 이해 할 수 있다.

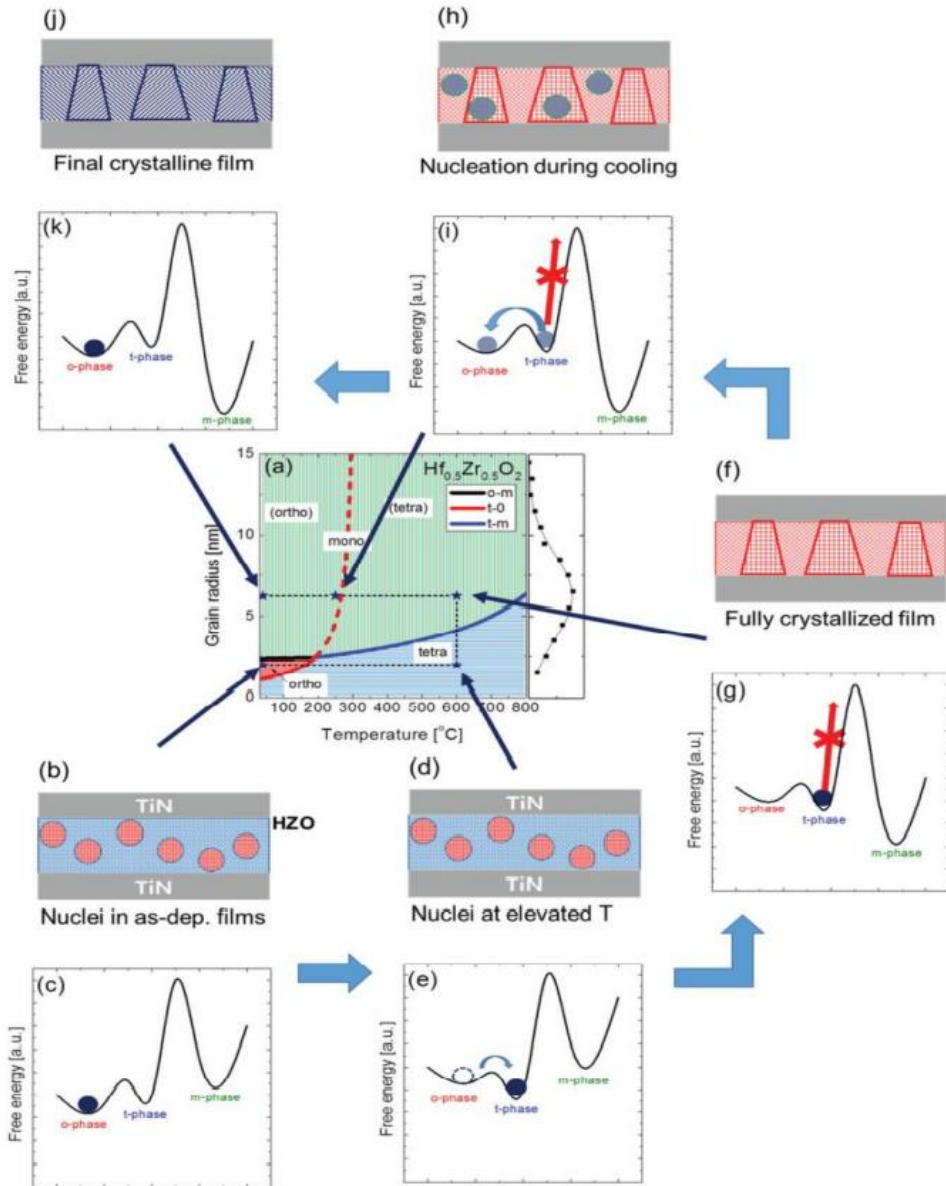


그림 2.8. (a) 결정립 크기와 온도에 따른 9.2nm 두께의  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  박막의 상평형 모식도 (b),(d),(f),(h),(j) 각 단계별 박막의 상태 도식 (c),(e),(g),(i),(k) 각 단계별 자유 에너지(free energy) 곡선 변화[6]

## 2.4 박막 두께 변화에 의한 박막의 상태 변화

앞서 언급한대로 열역학적으로 불안정상인 강유전성 사방정계(o-phase)상이 발생하는 기전은 kinetic model로 대다수 설명이 가능하다. 그러나, 박막 두께가 증가됨에 따라 강유전성 o-phase가 감소되고, 비강유전성인 단사정계(m-phase)상이 증가되는 현상이 발생하는 원인에 대해서는 명확히 파악되지 않았다.

일반적으로는 박막 두께 성장에 의한 bulk 비율 증가에 의한 각 상의 안정상(HfO<sub>2</sub>는 m-phase, ZrO<sub>2</sub>는 t-phase)로 회귀하려는 특성 때문으로 파악 되는데 HZO 박막의 강유전성 향상을 위해서는 강유전성 o-phase가 감소되는 정확한 기전에 대해 분석할 필요가 있다.

이에, HZO의 상전이에 관여할 수 있는 인자를 발굴하기 위해 박막 성장에 기여하는 여러 인자들에 대해 문헌 연구를 진행하였다.

우선 박막의 성장속도  $v$ 는 아래와 같이 mobility(M)과 driving force(P)에 영향을 받는다.

$$v = MP = M \left[ \gamma_{gb}k + \frac{1}{h}(\Delta\gamma_s + \Delta\gamma_i) + (\bar{E}_s) \right]$$

$\gamma_{gb}$  : grain boundary energy

$\gamma_s$  : surface energy

$\gamma_i$  : interface energy

$E_s$  : strain energy,

K : curvature

h : film thickness

동일한 HZO 박막에서 두께 차이에 의해 상변이가 발생되므로, 동일 재료에서 mobility term은 같은 상태일 것이므로 영향을 주지 않고 영 driving force인 P term이 영향을 끼칠 것으로 판단하였다.

Driving force인 P는 위의 식과 같이 grain boundary, surface,

interface, strain energy의 조합으로 이루어져 있다. 이 중 surface/interface energy의 경우 박막 두께의 역함수의 형태로 되어 있는데, 이로 인해 박막 두께 변화에 따라 그 영향력에 변화가 생긴다. 따라서, 박막 두께가 얇을 경우, surface/interface energy가 우세한 상태가 되고, 반대로 두꺼울 경우 그 영향력은 미미해지고, 반대로 strain energy가 우세한 상태가 된다. 즉, surface energy와 strain energy는 서로 경쟁 관계에 놓여 있고, 박막 두께가 가장 큰 영향을 주는 인자인 것이다.

박막 두께 변화에 따른 surface - strain energy의 경쟁에 따른 물질의 변화에 대해 FCC metal 금속의 경우는 잘 알려져 있다. 박막 두께가 얇은 대역에서는 surface energy가 우세하므로, system energy를 낮추기 위해서는 surface energy를 최소화해야 되는 상황에 놓이게 된다. 따라서, dangling bond가 3개로 가장 적은 (111)면으로 texture 성장이 이루어지게 된다. 반면, 박막 두께가 증가하는 경우 surface energy의 영향력은 작아지고 반대로 strain energy의 영향력이 커지게 되므로, strain energy를 최소화하는 방향으로 texture의 성장이 이루어지게 된다. 따라서, 면밀도가 적은 (110) texture로 성장이 된다.

[그림 2.9]

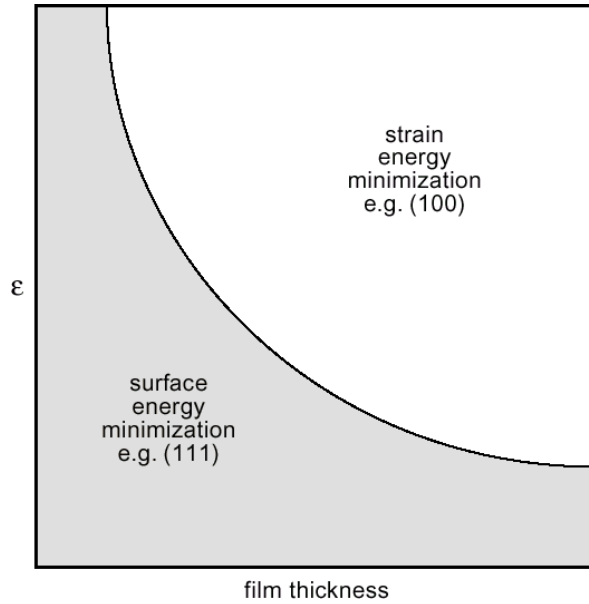


그림 2.9. 필름 두께와 스트레스 레벨에 따른 FCC 금속의 texture 변화[7]

금속 재료의 경우 이러한 surface-strain energy 경쟁 관계에 따라 preferred texture의 변화가 일어나는 것이 잘 알려져 있으나, 강유전체를 포함한 유전체 등의 세라믹 재료의 변화에 대해서는 잘 알려져 있지 않다.

필자는 HZO 박막의 두께 증가시 발생하는 강유전성 o-phase의 감소 및 비강유전성 m-phase의 증가 현상이 이러한 surface-strain energy의 경쟁 관계에서 비롯된 현상일 것으로 추정되어 관련된 연구를 진행하였다.

즉, 박막 두께 증가에 따른 surface energy의 영향력 감소로, stress energy가 우세한 형태가 되는데, 이러한 높아진 stress level의 relaxation을 위해 상전이(transition)가 일어나는 것으로 추정하였다.

관련해서 먼저 박막에 가해질 수 있는 stress에 대한 문헌 조사를 시작하였다.

## 2.5 박막에 가해지는 스트레스

스트레스(stress,  $\sigma$ )는 물체에 가해지는 힘으로, 단위 면적당 가해진 힘을 의미하며, 단위는 파스칼(Pa)로 표현된다. 스트레인(strain,  $\varepsilon$ )은 스트레스에 의해 변형된 길이의 비율을 의미한다. 스트레스 인가에 의해 양의 방향으로 길이가 증가되는 것을 텐사일(tensile)라 하고, 반대로 음의 방향으로 감소되는 것을 컴프레시브(compressive)라 정의한다. 또한, 주어진 힘에 의해 각도가 변하는 것을 shear stress( $\tau$ )라 칭하고, 변하는 각도를  $\theta$ 로 표현한다. [그림 2.10]

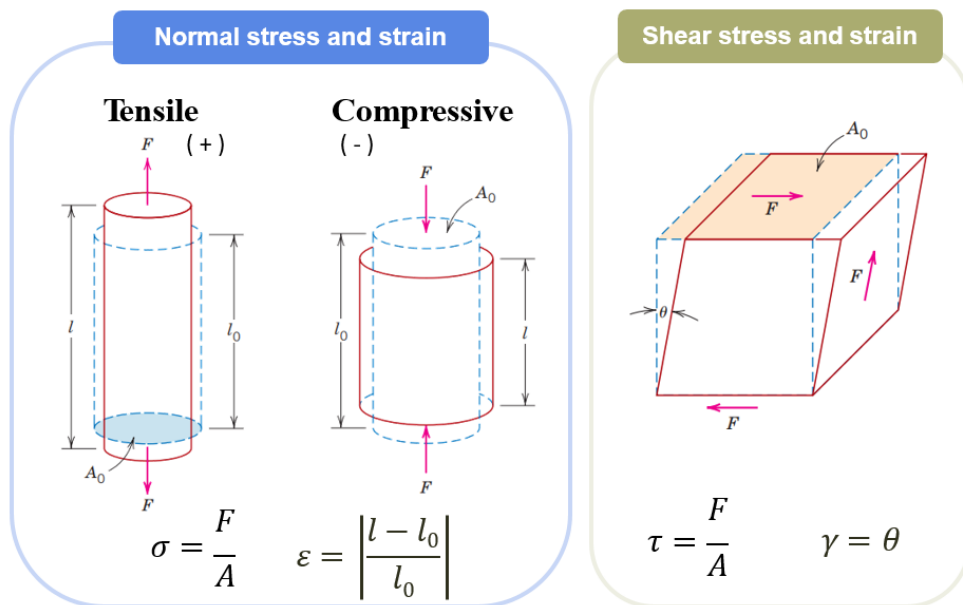


그림 2.10. 스트레스( $\sigma$ ), 스트레인( $\varepsilon$ ) 및 shear stress의 정의  
 스트레스는 단위 면적당 가해진 힘의 크기이며, 스트레인은 스트레스에 의해 변형된 길이의 비율을 의미한다. Shear stress(strain)은 힘에 의해 물체의 각도가 변형되는 것을 의미한다. 양의 방향의 변형을 tensile이라 하며, 음의 방향의 변형을 compressive라 칭한다.

박막에 가해지는 스트레스는 열 스트레스(Thermal stress), 성장 스트레스(Growth stress), 부적합 스트레스(Misfit stress)의 3가지 요소가 있으며, 이는 박막 생성 및 성장 과정에서 필연적으로 발생된다.

열 스트레스(thermal stress)의 경우 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$\epsilon_{\text{thermal}} = (\alpha_{\text{film}} - \alpha_{\text{substrate}})(T - T_0)$$

$\alpha_{\text{film}}$ 은 박막의 열팽창계수(TEC : thermal expansion coefficient)이며,  $\alpha_{\text{substrate}}$ 는 기판의 열팽창계수이다. T는 공정 진행 온도이며,  $T_0$ 는 냉각 후 현재 온도이다. 즉, 열 스트레스는 박막과 기판의 열팽창계수차와 증착시와 현재의 온도차에 의해 결정된다. 박막 증착이 진행되는 고온에서는 기판에 평행하게 박막이 성장되지만, 냉각이 진행되고 난 뒤 박막과 기판의 열팽창계수 차이에 의해 박막에 스트레스가 인가된다. 일반적으로 박막의 열팽창계수가 기판보다 크기 때문에, 보통 박막에 텐사일(tensile) 스트레스가 인가된다.

성장 스트레스(growth stress)의 경우 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$\epsilon_{\text{growth}} = \frac{\Delta\epsilon_{\text{transformation}}}{3}$$

이는 박막이 성장하는 과정에서 발생하는 스트레스로, Volmer-Weber 성장에 의한 island 형태의 핵이 성장하면서 결정립을 구성하고 그 결정립의 크기가 성장해 가면서 인접한 결정립과 병합이 되는 과정에서 발생하는 스트레스이다.

마지막으로 부적합 스트레스(misfit stress)는 다음과 같이 표현된다.

$$\epsilon_{\text{misfit}} = \frac{(a_{\text{film}} - a_{\text{substrate}})}{a_{\text{substrate}}}$$

이는 기판과 박막의 격자(lattice) 상수의 차이에 의해 발생하는 스트레스로 박막과 기판의 격자 상수가 유사한 수준에서 발생하는

스트레스이다. 기판의 격자 상수가 박막보다 클 경우 박막에 tensile 스트레스가 인가되게 되고 반대로 기판의 격자 상수가 박막보다 작을 경우 박막에는 compressive 스트레스가 인가 되게 된다.

이 중 HZO 박막의 두께 변화에 의한 강유전성 o-phase의 소멸 및 비강유전성 m-phase의 발현 관련하여 영향을 주는 인자는 성장 스트레스(growth stress)로 판단된다. 열 스트레스(thermal stress)나 부적합 스트레스(misfit stress) 또한 박막 스트레스의 영향을 주는 인자이지만, 이는 박막 두께와 무관하게 발생하는 스트레스이므로, 박막 두께 변화에 영향을 크게 받는 인자는 성장 스트레스일 것이기 때문이다.

성장 스트레스에 대해 다시 고찰해 보면, 위에서 언급한대로 박막 성장 초기 핵은 Volmer-Weber 성장에 의해 island 형태로 성장이 되게 되는데, 이 때 생성된 핵은 각자가 독립적으로 분리된 형태이고, 이로 인해 표면(surface) 영역이 대다수를 차지한 상태가 된다. 이 상태에서 핵 성장이 이루어지게 되면 핵의 크기가 커지면서 인접 island끼리 유착(coalescence)이 발생되게 되는데, 이 과정에서 surface 영역이 감소하게 되고 이 부분은 결정립계(grain boundary)로 치환되게 된다. 이 과정에서 grain boundary energy는 surface energy의 1/3 수준으로 작으므로, 전체적인 system energy는 낮아지게 된다. 이 과정을 zipper를 올리는 것과 유사하다 하여 “Zip up” 또는 “Zipping”이라 부르고, 이 과정에서 박막에는 tensile stress가 인가되게 된다. [그림 2.11]

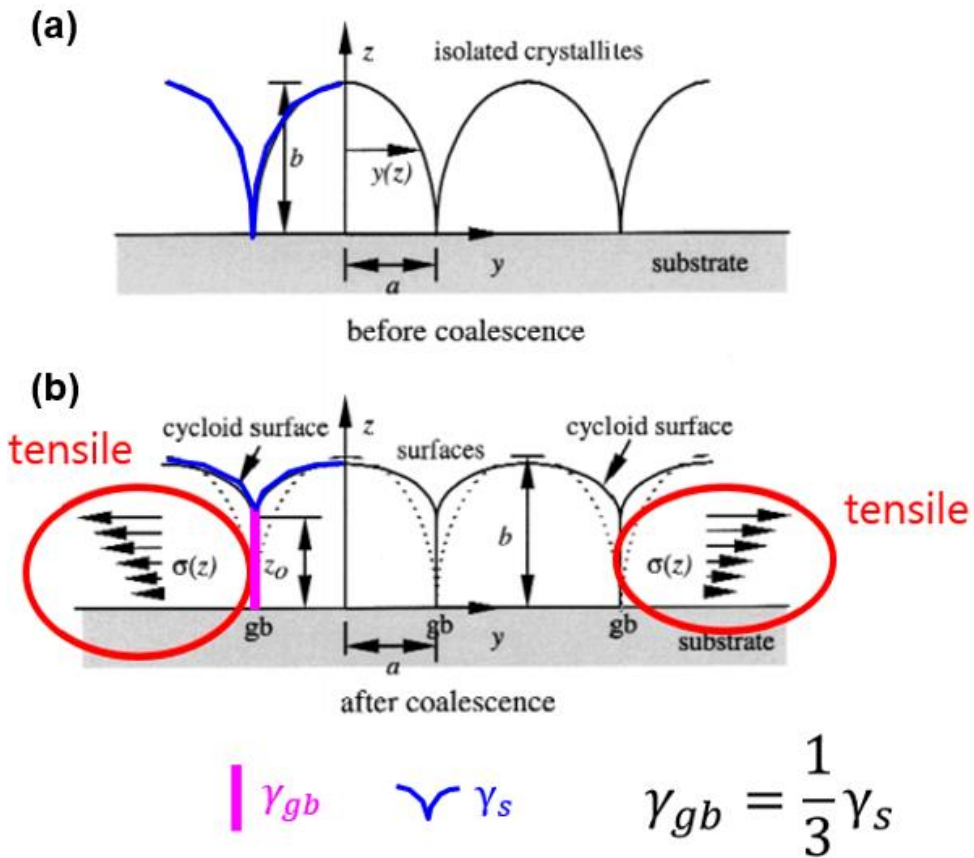
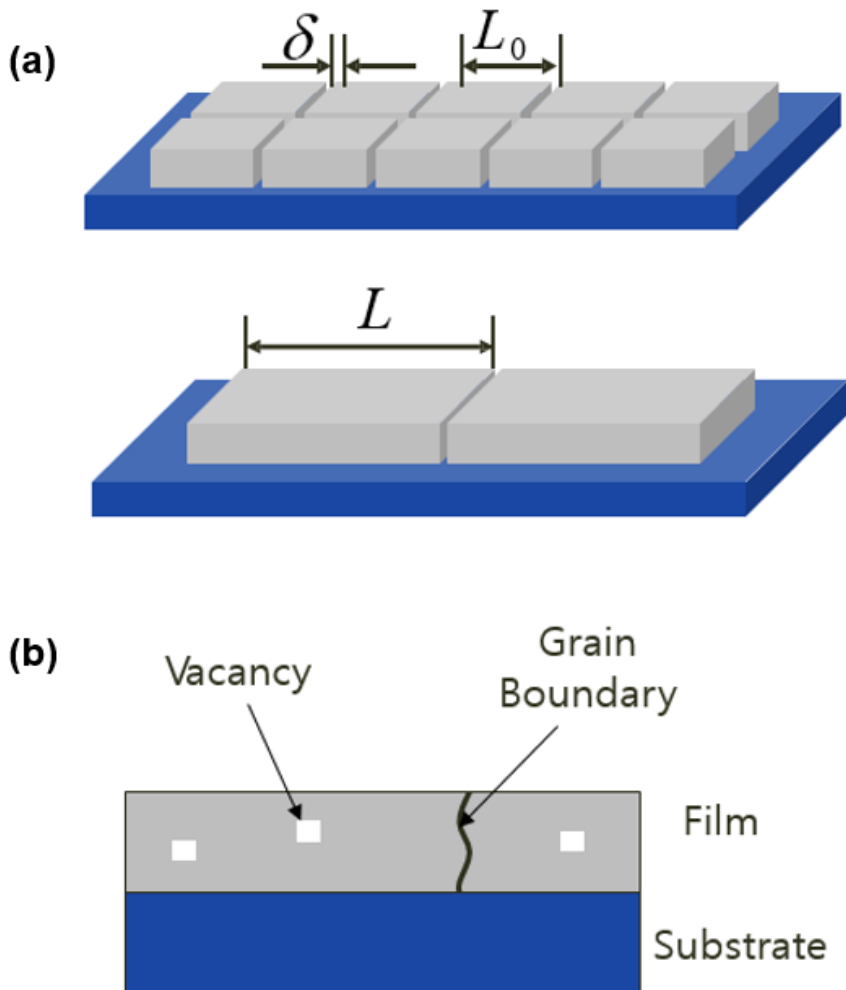


그림 2.11. (a) Volmer-Weber 성장에 의한 island 형태의 핵의 초기 상태. 각각의 핵은 분리된 island 형태로 표면(surface) 영역이 대다수를 차지하여 surface energy가 매우 큰 상태이다. (b) 핵 성장에 의한 유착(coalescence) 과정에서 발생하는 박막의 tensile stress. 인접한 island끼리 유착이 발생하면서 군집을 형성하는데, 이 과정에서 surface 영역이 grain boundary 영역으로 치환되며, 전체적인 system energy가 낮아진다. 이 과정에서 zipping에 의한 박막의 tensile stress가 발생한다.



또한, 박막 성장에 의해 초기에 생성된 결정립의 크기가 증가하게 되면서 인접한 다른 결정립과 병합이 이루어지게 되는데, 이 과정에서 초기 결정립 크기가 작을 때 존재하던 많은 결정립계(grain boundary)의 개수가 감소하게 되고, 이로 인해 박막은 수축(shrink)가 발생되게 되면서 tensile stress가 발생하게 된다. 또한, 결정립 병합 과정에서 결정립 내부에 있던 공공(vacancy) 등의 불순물이 결정립계(grain boundary) 영역으로 diffusion되면서 소멸되는데, 이로 인해 추가적인 체적의 수축(volume shrink)가 발생되게 되며, 이로 인한 tensile stress가 발생하게 된다. [그림 2.12]



$$\varepsilon_{growth} = \frac{\Delta \varepsilon_{transformation}}{3} = -\delta_{gb} \left( \frac{1}{L} - \frac{1}{L_0} \right)$$

그림 2.12. (a) 결정립(grain) 성장에 의한 결정립계( $\delta$ :grain boundary) 영역의 감소 및 이로 인한 체적 수축(volume shrink) 모식도. Grain boundary로 표기된 수많은  $\delta$ 이 감소하게 되면서 전체적인 volume이 감소하게 된다. (b) 결정립 내부에 있던 vacancy의 결정립계(grain boundary) 이동에 의한 체적 수축(volume shrink)

## 2.6 HZO 박막의 m-phase 발현에 대한 가설

HZO 박막의 두께 증가시 발생하는 강유전성 o-phase의 감소 및 비강유전성 m-phase의 증가 현상의 발생 원인을 스트레스 관점에서 고찰해 보았다. 앞 절에서 언급하였듯이, 박막 두께 증가시 성장 스트레스 (growth stress)의 영향으로 박막에는 tensile stress가 가중된다. 앞 절에서 언급한 FCC 금속의 경우 박막의 두께가 얇을 때는 surface energy를 최소화하기 위해 (111)면으로 성장되었으나, 박막 두께가 두꺼워질 때는 stress relax를 위해 면밀도가 낮은 (100)면으로 성장되는 것이 확인되었다.

이에 HZO 박막도 유사한 mechanism으로 상전이가 발생하는 것이 라는 가설을 세우게 되었다. 즉, 박막 두께가 두꺼워질 때 m-phase가 발현되는 현상은 stress relax를 위한 행동일 것이다.

그렇다면, HZO 박막의 초기상인 t-/o-phase가 m-phase로 상전이가 이루어지는 것이 스트레스 관점에서 해소(relaxation)되는 방향인지에 대한 고찰이 필요하다. 이에 격자 상수(lattice parameter) 관점에서 비교해 보았다. 먼저 형석(fluorite) 구조인  $\text{HfO}_2$ 와  $\text{ZrO}_2$ 의 각 상별 모식도는 다음과 같다. [그림 2.13]

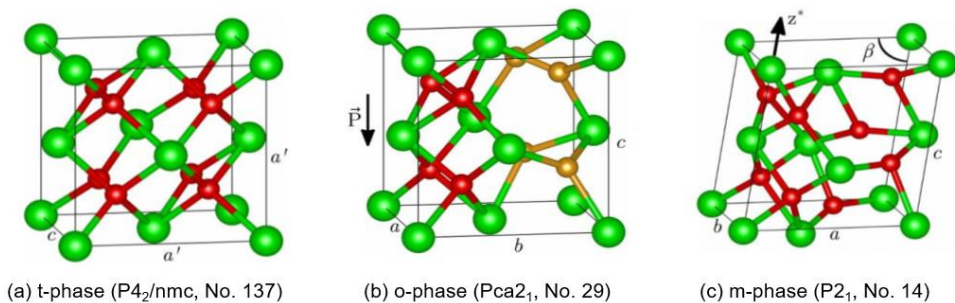


그림 2.13. 형석(fluorite) 구조의 각 상별 모식도 (a) t-phase (b) o-phase (c) m-phase)

Material		HfO <sub>2</sub>			ZrO <sub>2</sub>		
Crystal system		Mono	Tetra	Ortho	Mono	Tetra	Ortho
Space group		P2 <sub>1</sub> /c	P4 <sub>2</sub> /nmc	Pca2 <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub> /c	P4 <sub>2</sub> /nmc	Pca2 <sub>1</sub>
lattice distance (Å)	a	5.142	5.06	5.04	5.268	5.09	5.132
	b	5.195	5.06	5.074	5.234	5.09	5.159
	c	5.326	5.225	5.269	5.418	5.315	5.349
lattice angle (°)	α	80.325	90	90	79.945	90	90
	β	90	90	90	90	90	90
	γ	90	90	90	90	90	90
Volume (Å <sup>3</sup> )		<b>140.26</b>	133.77	134.77	<b>147.11</b>	137.69	141.64

표 2. 1. 형석 구조인 HfO<sub>2</sub>와 ZrO<sub>2</sub>의 각 상별 격자 상수, 각도, unit cell 당 volume 비교표

표2.1은 HfO<sub>2</sub>와 ZrO<sub>2</sub>의 단사정계(monoclinic), 정방정계(tetragonal), 사방정계(orthorhombic) phase의 격자 정보를 나타낸다. 초기 phase인 t-phase나 o-phase의 경우, 격자의 세 각이 모두 90도인 직육면체 형태이며, t-phase는 두 변의 길이(a,b)가 같고, 다른 한 변(c)의 길이가 약간 긴 형태이고, o-phase는 세 변의 길이(a,b,c)가 모두 다른 차이가 있다. o-phase가 t-phase보다 각 변의 길이가 미세하게 긴 경향을 보이긴 하지만, 1% 미만의 수준으로 큰 변화는 없다. Unit cell당 volume 또한 HfO<sub>2</sub>의 경우 t-phase는 133.8 Å<sup>3</sup>, o-phase는 134.8 Å<sup>3</sup>로 큰 차이가 없다. (ZrO<sub>2</sub>의 경우는 t-phase 137.7 Å<sup>3</sup>, o-phase 141.6 Å<sup>3</sup>로 o-phase가 약간 크다.)

즉, o-phase의 경우 초기 상인 t-phase에서 변의 길이만 약간 달라진 형태로 이해하면 된다. 그러나, m-phase의 경우 한 변의 기울기가

90도가 아닌 80도로 기울어진 상태에서 추가로 각변의 길이가 좀 더 증가된 형태로, unit cell당 volume size가 HfO<sub>2</sub>의 경우 140.3Å<sup>3</sup>, ZrO<sub>2</sub>의 경우 147.1Å<sup>3</sup>로 크게 증가됨이 확인된다.

o-phase에서 m-phase로 상전이가 되었을 경우의 volume 변화를 계산해 보면 HfO<sub>2</sub>는 o-phase 134.8Å<sup>3</sup>에서 m-phase 140.3Å<sup>3</sup>으로 4% 정도 증가되고, ZrO<sub>2</sub>는 o-phase 141.6Å<sup>3</sup>에서 m-phase 147.1Å<sup>3</sup>으로 마찬가지로 4% 수준의 volume이 팽창된다.

H<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>의 경우 HfO<sub>2</sub>와 ZrO<sub>2</sub>의 비율이 1:1이므로, Hf, Zr 비율이 완벽히 동일하다고 한다면, unit cell당 volume size는 t-phase 135.7Å<sup>3</sup>, o-phase 138.2Å<sup>3</sup>, m-phase 143.7Å<sup>3</sup>이 된다. 마찬가지로 o-phase에서 m-phase로 상변이 발생시 4% 정도의 volume 팽창이 발생된다.

그렇다면, o-phase에서 m-phase로 상전이 되는 과정이 스트레스 관점에서 어떠한 이득이 있기 때문에 발생하는 것인지를 알아보기 위해 박막 성장 과정에서 발생하는 스트레스 상태 변화를 분석해 보았다.

박막은 고온에서 성장된 후 상온으로 식각 되면서 박막과 기판 간의 열팽창계수(TEC : Thermal Expansion Coefficient) 차이에 의해 열스트레스(Thermal stress)를 받게 된다. 박막이 기판에 붙어 있는 상태이기 때문에 필연적으로 발생하는 현상인데, 이로 인하여, 기판의 bending이 발생되게 된다.

박막 두께가 5nm 미만인 비정질 상태에서는 스트레스를 해소할 수단이 없기 때문에 높은 스트레스 레벨을 견디고 있다가 열처리가 진행되면 grain size의 성장으로 결정화가 진행되면서 급격히 스트레스 레벨이 감소한다. 결정화 진행시 스트레스가 감소되는 원인은 grain boundary 영역의 형성 때문으로, 추가적인 space를 제공하기 때문에 비정질에서 최초로 결정화 진행 될 때 film의 biaxial stress 관점에서

relax 방향이다. 그러나, grain size가 좀 더 커지게 되면, grain끼리  
군집을 형성하게 되면서 전체적인 grain boundary area가 적어지게  
된다. 이로 인해 growth stress (intrinsic stress)가 발생하게 된다.  
따라서, 박막의 두께가 성장하게 되면, 추가적인 스트레스가 증가하게  
된다.

앞서 문헌 연구에서도 언급한 바와 같이 stress energy와 경쟁 관계를  
이루는 surface energy는 박막 두께에 반비례하는 관계로 알려져 있다.  
즉, 박막 두께가 증가하게 되면 surface energy의 영향력이 미약해지고  
stress energy가 좌우하는 환경이 된다.

여기에 위에서 설명한대로 두께 증가에 따른 intrinsic stress까지  
가중되게 되면, 박막의 biaxial stress는 더욱 커진다. 따라서, 높아진  
스트레스 레벨을 해소하기 위해 추가적인 action이 필요하게 된다. 이  
과정이 상전이라고 판단된다. 즉, HZO의 잘 알려진 현상인 박막 두께  
증가에 따른 o-phase 감소 및 m-phase 증가가 이러한 과정에서  
발생되는 현상으로 판단된다.

위에서 HZO 박막의 각 상별 unit cell당 volume size를 계산한 것과  
같이 o-phase에서 m-phase로 상전이 될 때 약 4%의 volume 팽창이  
발생된다. 이는 스트레스 관점에서 relax 방향이다. 아래의 모식도를  
보자.

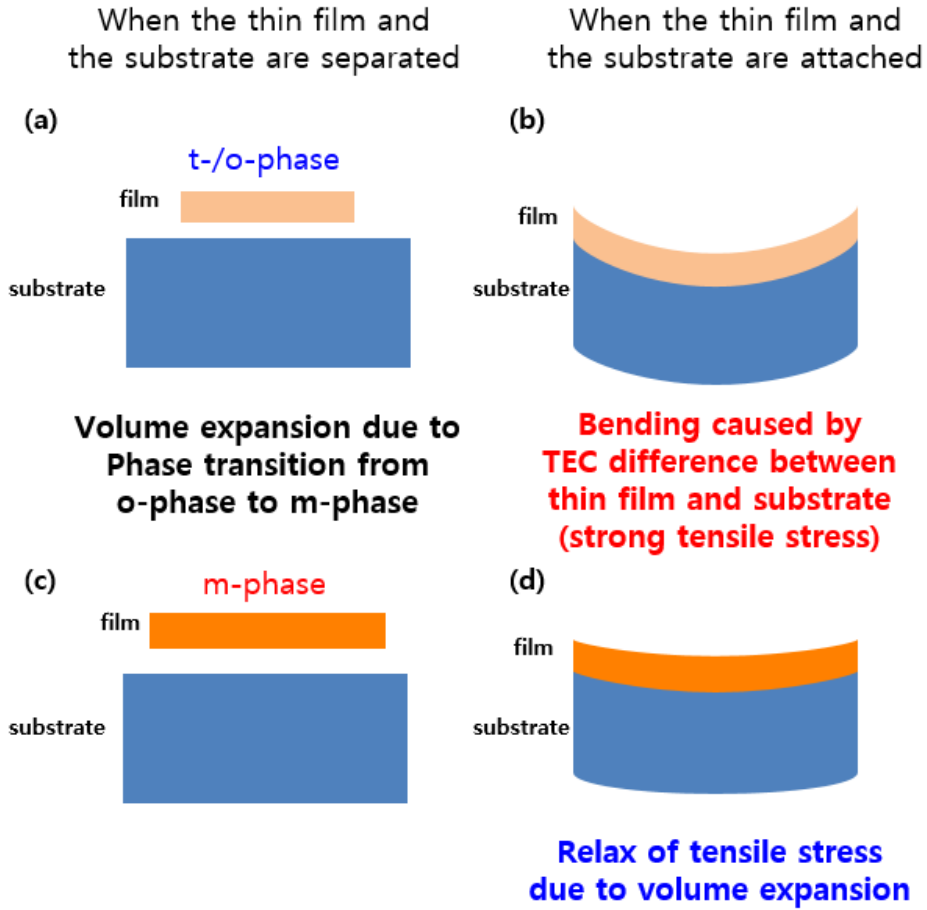


그림 2.14. 열팽창계수 차이에 의한 기판 bending 및 박막 stress 발생 모식도. o-phase에서 m-phase로 상전이 될 시 volume 팽창에 의한 stress relaxation 효과를 묘사하고 있다

앞서 언급한 바와 같이 박막은 고온에서 성장 된 후 상온으로 식각 될 때 기판에 박막이 붙어 있는 상태이므로 기판과 박막 사이의 열팽창계수 차이로 인해 thermal stress를 받게 되고, 기판은 bending이 발생하게 된다. 만약 상온에서 기판에서 박막이 분리된 상태라면 위의 그림 2.14 (a)와 같이 기판 대비 박막의 volume size가 상대적으로 작아지게 된다. 이러한 기판의 길이와 박막의 전체 길이의 차이로 인해 박막이 기판에 부착되어 있을 때, 그림 2.14 (b)와 같이 기판의 bending 발생 및

박막에 강한 tensile stress가 인가되게 된다.

여기서 만약, 박막이 상변화를 진행하여 volume size를 키우게 된다면, 위의 그림 2.14 (c)와 같은 형태가 되고, 이는 그림 (a) 대비 volume이 증가하여, 기판에 부착될 경우 그림 2.14 (d)와 같이 상대적으로 bending이 약해지고, 박막에 걸리는 tensile stress 또한 완화되게 된다.

HZO 박막의 두께가 10nm 수준일 때는 강유전성 o-phase가 우세상이지만, 두께가 증가할 경우 감소하고, 비강유전성 m-phase가 증가하는 현상은 두께 증가에 의한 intrinsic stress 증가로 인한 stress 과다 현상을 해소하기 위해 volume size를 키워 relax 하는 과정에서 발생하는 것으로 판단된다. 위의 그림 (a)는 orthorhombic phase가 되고, 그림 (c)는 monoclinic phase가 되는 것이다. 즉, 강유전성 orthorhombic phase에서 추가적인 tensile stress가 발생할 경우, 그 stress를 해소하기 위해 monoclinic phase로 상전이가 발생된다고 추정할 수 있다.



### 3. 실험

#### 3.1 HZO 박막에 가해지는 스트레스 측정

HZO 박막에 가해지는 stress에 따라 강유전성 o-phase의 변화가 관찰되는 여러 현상이 확인되었으나, 실제 박막의 stress 변화를 측정할 결과는 없었다. 대다수 데이터는 XRD의 angle 변화로 스트레스 변화를 간접적으로 추정된 것으로, 실제 박막에 가해지는 스트레스 레벨을 확인한 결과는 없었다.

박막의 스트레스 레벨 확인에 가장 적합한 설비는 laser를 이용하여 스트레스 인가 전 후로 기판의 curvature 변화를 측정하여 스트레스 레벨을 계산하는 장비이다.

이 설비는 실제 산업계에서는 많이 사용하고 있으나, wafer 전용 측정 설비인 관계로 조각 시편을 주로 사용하는 학교 연구소 레벨에서는 시편을 고정시켜 놓고 thermal 처리를 하여 스트레스 변화를 측정하는 TDBI(Test During Burn In) test 등에만 사용 중이고, 박막 증착 전 후의 스트레스 변화 확인용으로는 사용하지 않고 있다.

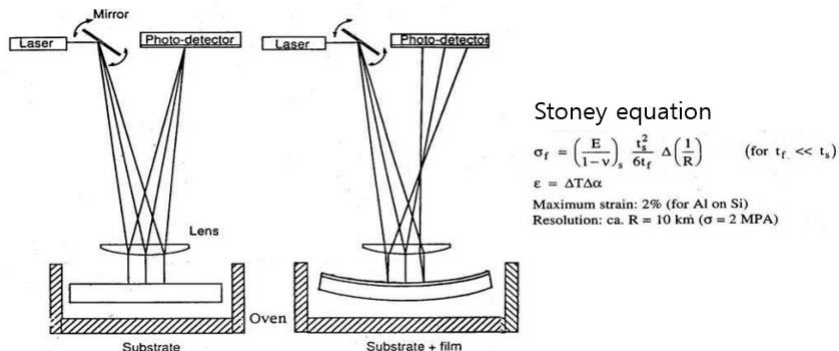


그림 3.1. laser를 활용한 기판의 curvature 변화를 감지하여 박막 스트레스를 계산하는 장비의 측정 방식. 스트레스 전 후의 빛의 굴절각 변화로 인한 차이로 기판의 curvature 변화를 계산한다.

해당 설비는 시편에 stress 인가 전 측정된 사전 보정값을 이용하여, stress 인가 후 측정시 발생된 변화값을 계산하여 스트레스 레벨을 계산하는 설비로, pre-post 연속 측정이 필수적이다. 문제는 pre 측정과 post 측정시 시편의 align 상태와 orientation이 동일하게 설정되어야 한다는 점인데, 시편에 damage가 없는 온전한 wafer 상태에서의 측정은 notch(혹은 flatzone)만 align 해 주면 pre-post 측정간 시편의 position 변동 없이 오차 없는 계산이 가능하여 활용에 용이하지만, 조각 시편의 경우 pre-post 측정간 시편의 position 및 orientation 변화가 발생할 우려가 많기 때문에 측정값의 신뢰도가 매우 떨어지는 단점이 있다.

또한, 조각 시편의 initial 상태의 pre curvature의 편차가 심하게 발생하는 문제도 있다. 이는 조각 시편이 Si bare wafer에 SiO<sub>2</sub> 1000Å를 성장시킨 후 TiN bottom electrode를 500Å 성장시킨 기판을 사용하는데, SiO<sub>2</sub> 및 TiN 박막의 uniformity가 일정하지 않기 때문에, wafer 중심부에서 파생된 시편과, wafer edge부에서 파생된 시편간에 차이가 발생 될 수 밖에 없기 때문이다.

이러한 이유로 curvature 측정 방식을 활용한 측정은 미세한 스트레스 변화에 의한 박막의 스트레스 변화 확인은 어려울 수 있다. 그러나, 열처리에 의한 결정화 및 우세상이 변하는 등의 큰 상변이 발생 정도는 시편의 alignment의 오차만 최소화한다면 확인 할 수 있는 가능성이 있어 해당 설비를 이용한 조각 시편 측정을 시도하였다.

Laser를 이용한 curvature 측정 설비는 본교 반도체공동연구소 2층 fab에 FSM이라는 설비명으로 setup 되어 있다. 해당 설비를 활용하여, 조각 시편의 스트레스 변화를 측정 시도하였다.



그림 3.2. 박막 스트레스 측정 설비로 laser를 활용하여 기판의 curvature 변화로 스트레스 레벨을 계산한다. 본교 반도체 공동 연구소에 셋업되어 있다. 조각 시편을 4inch wafer 중간에 align 시켜 측정 진행하였다.

조각 시편의 position 변화에 의한 pre - post 측정의 오차를 줄이기 위해 wafer lift pin에 올라가는 wafer 위에 조각 시편을 align 시키는 방식으로 측정을 진행하였다. 4inch wafer를 활용하였으며, wafer 중간에 조각 시편이 위치할 position을 marking해 두어, pre - post 측정시 동일 position에 위치 할 수 있게 설정 후 측정 진행하였다.

박막의 스트레스 레벨은 스톤니 방정식(Stoney's equation)을 활용하여 계산된다. 식은 아래와 같이 Young's modulus, Poisson's ratio와 같은 기판 상수와 film과 substrate의 두께, 그리고 curvature 변화로 계산된다. 상기 식에 표현된 curvature(K)는 변화값을 의미하므로, pre-post 두번의 측정 후 계산이 필요하다.

$$\sigma_f = \left( \frac{E_s}{1 - \nu_s} \right) \frac{t_s^2}{6t_f R} = \left( \frac{E_s}{1 - \nu_s} \right) \frac{t_s^2 K}{6t_f}$$

$\sigma_f$  : Film stress

$E_s$  : Young's modulus of the substrate

$\nu_s$  : Poisson's ratio of the substrate

$t_s$  : thickness of the substrate

$t_f$  : thickness of the film

$K = 1/R$  : change in curvature before and after measurement

스토니 방정식을 활용하여 스트레스 레벨을 계산하다 보니, 측정 설비인 FSM 장비도 측정 진행시 스트레스 계산에 필요한 상수를 기입해 줘야 된다. 이에 따라 아래 그림과 같이 wafer 두께 및 박막 두께 측정 등의 필수 정보를 입력해 줘야 된다.

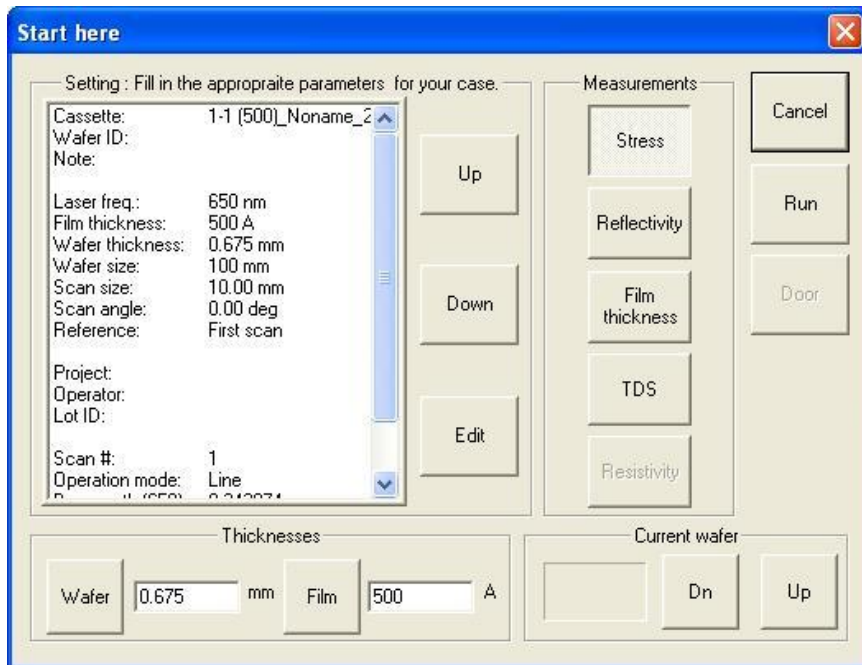


그림 3.3. 박막 스트레스 측정 설비에 기입해야 되는 박막과 기판의 정보 입력창. 스트레스 계산에 필요한 상수를 제공해야 계산이 가능하다.

강유전체 박막 생성 과정에서 각 단계별로 발생하는 스트레스의 종류와 강도를 알아보기 위해 FSM 설비를 이용하여 측정 진행하였다.

우선 강유전체 박막 두께 변화에 의한 스트레스 변화를 알아보기 위해  $\text{H}_{0.5}\text{Z}_{0.5}\text{O}_2$  박막의 증착 두께를 5, 10, 15, 20nm로 성장시킨 샘플을 준비하였다. 스트레스 측정은 pre-post 측정이 되어야 하므로, initial 상태의 stress 값을 미리 측정 후 샘플을 증착하였고, HZO as dep 후 1차 측정, TiN 상부 전극 증착 후 2차 측정, 마지막으로 PMA(post metallization anneal) 진행 후 측정 진행하여, 단계별 스트레스 레벨의 변화를 확인하였다.

HZO 박막 성장 직후 스트레스 측정 결과는 다음과 같이 증착 두께가 얇을수록 스트레스 레벨이 높게 나옴이 확인이 되었다. 이는 결과로 stress와 grain size는 반비례한다는 Hall-Patch relationship과 동일하게 나타난다. Grain size가 작아질수록 dislocation의 이동이 어려워지기 때문에 stress는 증가 된다.

즉, grain size가 작은 5nm 샘플은 비정질 단계이므로, 높은 스트레스를 해소(relaxation)할 수 있는 수단이 없기 때문에, 높은 스트레스 레벨 하에 위치해 있는 것이고, 10nm 이상의 샘플들의 스트레스 레벨이 낮아진 것은 결정화 진행에 의해 높았던 스트레스 레벨이 해소된 것으로 추정 할 수 있다.

TiN 상부 전극 증착 후 높았던 tensile stress는 급격히 완화된다. 이후 PMA 진행시 초기 as dep시 결정화 되지 않았던 비정질 부분이 추가적으로 결정화 진행되면서 약간의 tensile stress가 증가한다.

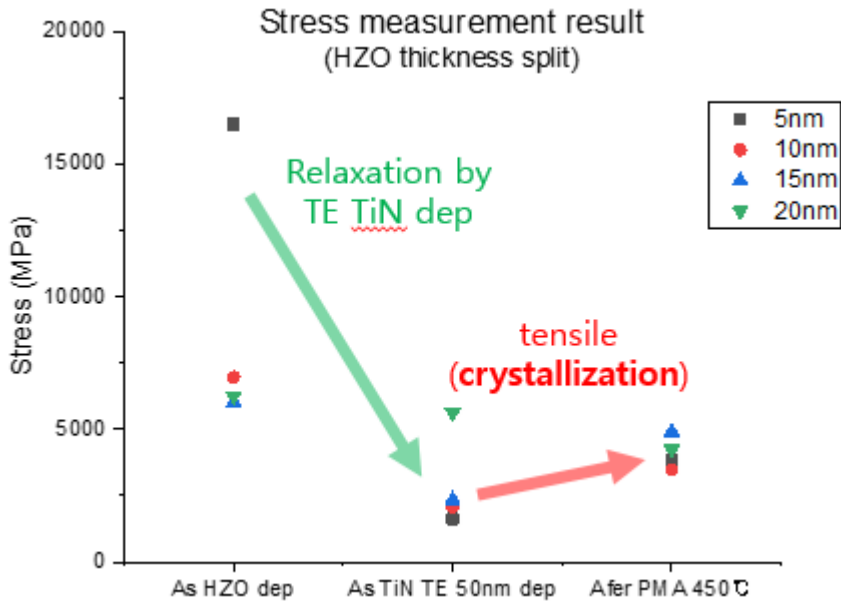


그림 3.4 HZO 박막의 단계별 스트레스 변화 측정 결과. HZO 박막 증착 직후, 상부 TiN 전극 증착 후, PMA 열처리 이후 측정하여 변화를 비교하였다. HZO 박막의 두께는 5nm, 10nm, 15nm, 20nm로 제작하여 비교하였다.

### 3.2 스트레스 측정 결과와 XRD 교차 검증

각 단계의 스트레스 변화와 상변화를 교차 검증하기 위해 GIXRD (Grazing Incidence X-ray Diffraction) 측정을 진행하였다. As HZO dep 상태 중 가장 얇은 두께인 5nm 샘플에서는 결정화에 필요한 grain size가 충분히 성장되지 않은 상태이므로 결정화 peak이 보이지 않는 비정질의 형태를 보인다. 10nm 샘플 또한 as dep 상태에서의 결정화 peak은 미약하게 발생하지만 대다수는 발생되지 않은 비정질의 형태이다. 반면, 15nm와 20nm의 샘플은 as dep 상태에서도 결정화가 발생되는데, 이는 두께 증가에 따른 growth stress로 인한 tensile stress가 as dep 단계에서 결정화에 영향을 준 것으로 해석 할 수 있다. grain 성장이 충분하지 못한 단계에서는 amorphous 형태를 띄고 있다가 grain 성장이 발생하는 시점부터 surface 에너지 레벨이 낮은 초기 t-/o-phase가 형성되고, 두께 성장에 따라 그 peak의 강도 변화가 나타난다고 해석 가능하다.

PMA (post metallization anneal) 진행 이후 XRD 측정 결과를 확인해 보면, as dep 상태에서 비정질이던 5nm, 10nm 샘플도, anneal 이후에 결정화 peak이 발생됨이 확인된다. 이는 열처리에 의한 thermal stress의 영향으로 결정화에 필요한 수준으로 grain 성장이 되었기 때문이다. 5nm 샘플은 결정화 정도가 극히 적긴 하지만, 이는 결정화에 필요한 HZO 막질의 절대량 부족에 의한 것이고, grain size가 충분히 성장한 10nm 샘플의 경우 일정 수준 결정화가 발생된다. 15nm 샘플의 경우 HZO 절대량이 더 많으므로, thermal stress 인가 이후 t-/o-phase의 강도는 더 크게 증가하였고, m-phase의 비율도 소폭 증가됨이 관찰된다. 마지막으로 20nm 샘플의 경우 t-/o-phase의 비율은

15nm와 유사한 수준이나, 반대로 m-phase의 비율이 크게 증가함이 관찰된다.

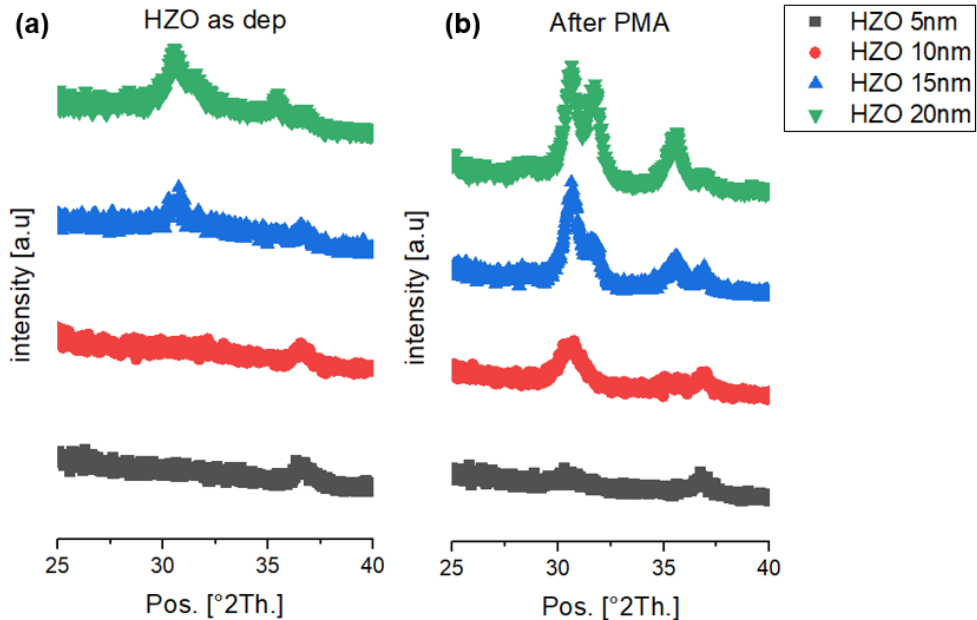


그림 3.5 HZO 5nm, 10nm, 15nm, 20nm 샘플의 GIXRD 측정 결과 (a) HZO 증착 직후 측정 결과 (b) 상부 전극 증착 및 PMA 열처리 이후 측정 결과

스트레스 측정과 XRD 비교 검증 결과를 토대로 정리해 보자면 다음과 같이 분석 할 수 있다.

1. 두께 증가시 as dep 상태에서 초기 30.5도 근방의 t-/o-phase의 결정화 peak이 발생되고, 이 peak의 강도는 박막 두께 증가시 더 크게 증가된다.
2. 이는 박막 두께 증가에 의한 growth stress의 영향으로 결정화에 필요한 tensile stress가 증가하였기 때문으로 해석된다.
3. HZO 증착 직후 가지고 있는 residual tensile stress는 상부 전극



증착 이후 급격히 완화된다. 이는 sputter 진행에 의한 TiN 박막의 compressive 영향으로 해석된다.

4. 상부 전극 증착 이후 진행된 PMA에 의한 thermal stress 영향으로 HZO 박막이 결정화 되면서 tensile stress가 다시 증가한다.

5. surface energy가 작은 t-/o-phase가 먼저 형성되고, 스트레스가 가중되면 m-phase가 발생된다.

6. PMA 이후 m-phase가 발생하는 샘플은 15nm와 20nm 조건이며, 5nm와 10nm 조건은 m-phase가 미발생한다.

7. m-phase의 발생은 stress relax를 위한 현상이라는 가설에 기반하여 해석하면 이는 10nm~15nm 두께 대역이 surface energy 지배 구간과 strain energy 지배 구간의 경계 대역임을 암시하는 것으로 해석 가능하다.

8. 이에 15nm, 20nm 샘플에서 m-phase가 발생한 것은 strain energy 지배 구간에서 tensile stress가 가중되었을 때, 이를 relax 하기 위한 방편으로 발생한 현상으로 추정 할 수 있다.

### 3.3 PDA, PMA 연속 진행에 의한 스트레스 가중 실험

Thermal stress 누적에 따른 스트레스 변화와 이에 따른 상변화를 관찰하기 위해 HZO 10nm 증착 조건에 PDA(Post Deposition Anneal) 온도를 350, 450, 550°C로 조정한 3가지 샘플을 만들고 상부 TiN 증착 및 PMA(Post Metallization Anneal) 처리까지 한 뒤 단계별로 박막 스트레스 및 GIXRD 측정을 실시하였다.

두께 증가에 의한 intrinsic stress로 추가되는 stress가 아닌, 두께 변화가 없는 상태에서의 추가적인 stress로 강유전성 o-phase가 소멸될 수 있는지 확인이 필요하다. 이를 검증하기 위해, HZO 박막 성장 직후 열처리하는 PDA(Post Deposition Anneal)을 진행 하여, 전 후 stress 변화 비교 및 XRD로 단계별 상변화를 검증하였다. 또한, HZO 증착 샘플을 3set 제작 후 PDA 진행 온도를 350, 450, 550°C로 서로 다르게 진행시켜, thermal stress의 강도가 다르게 적용될 때 발생하는 스트레스 및 XRD 상변화를 관찰하였다. PDA 진행 시간은 30"로 3가지 샘플 모두 동일하였다. 또한, 각 샘플에 대해 TiN 상부 전극 증착 후와 PMA(Post Metallization Anneal) 진행 후의 스트레스 및 XRD 상변화를 연속 관찰하였다. HZO의 증착 두께는 강유전성 o-phase가 최대로 나오는 10nm 두께를 타겟으로 박막을 성장시켜 사용하였다.

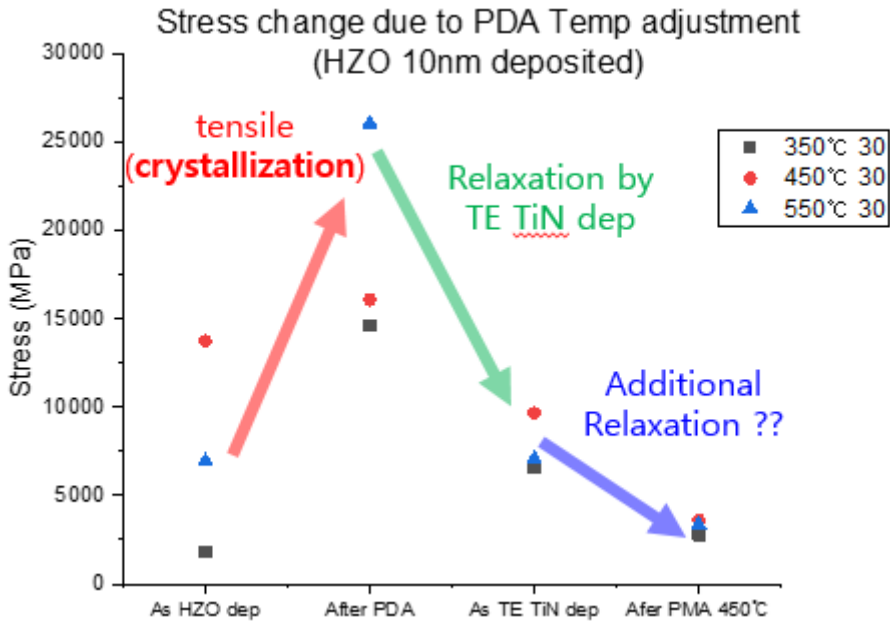


그림 3.6 HZO 10nm 박막의 단계별 스트레스 측정 결과. HZO 박막 증착 직후, PDA 열처리(350, 450, 550°C) 이후, 상부 TiN 전극 증착 이후, PMA 열처리 이후 연속 측정하였다.

그림 3.6는 위에서 언급한 PDA 온도를 조정한 3가지 샘플의 HZO 증착 직후, PDA 열처리 직후, TiN 상부 전극 증착 직후, PMA 열처리 직후 연속으로 스트레스를 측정한 결과이다.

As HZO dep 상태에서의 스트레스는 3가지 샘플 모두 10nm의 두께로 동일함에도 불구하고, 다소 편차가 크게 발생하였다. 이는 위에서 FSM curvature 측정 설비에서 조각 시편을 측정할 때 발생하는 한계와 연관된 부분으로 조각 시편별로 initial curvature 차이가 다소 발생하기 때문에 발생하는 오차이다. 하지만, 본 실험의 목적은 열처리에 의한 큰 스트레스 변화를 관찰하는 것이 목적이기 때문에, initial 오차는 무시하고 data를 해석하였다.

PDA 진행 후 스트레스 측정시 3가지 샘플 모두 PDA 온도를 다르게 설정하였음에도 불구하고 매우 큰 tensile stress가 인가되는 것이 확인되었다. 이는 열처리에 의한 grain size 증가로 비정질에서 결정질로 전환되는 과정에서 발생하는 tensile stress에 의한 것이다. 또한, 이 스트레스는 relax 되지 못한 상태로 높게 유지되는 residual stress이다. 따라서, 측정 결과값은 매우 큰 tensile stress를 유지하게 된다.

또 하나의 특이사항은 3.1절에서 측정한 PMA 직후 스트레스 측정값은 tensile stress가 인가되긴 하지만, PDA 직후에 발생하는 매우 큰 수치와는 차이가 날 정도로 작은 수치인데, 두 조건 모두 최초의 열처리 과정에서 HZO 박막의 결정화가 발생되기 때문에, 원래대로라면 매우 큰 tensile stress가 인가되어야 한다. 하지만, 3.1절의 PMA 후 측정 결과는 비교적 작은 tensile stress값을 가진 것을 볼 때 이러한 스트레스 레벨의 차이는 상부 전극 증착 여부(metal encapsulation) 및 스트레스 해소(relaxation)에서 차이를 유발하였다고 추정 할 수 있다. 관련해서 후술할 GIXRD 측정 결과에서 상변화를 확인하였다.

상부 TiN 전극 증착 이후 스트레스 측정 결과는 3.1절의 실험 결과와 유사하게 높은 tensile stress가 relax되는 것이 관찰된다. 이는 마찬가지로 sputter 진행에 따른 compressive stress 인가의 영향으로 해석된다.

마지막으로 이어서 진행한 PMA 진행 후 스트레스 측정 결과는 열처리를 가했음에도 불구하고, tensile stress가 오히려 감소되는 결과를 보였다. 이는 compressive stress가 인가되어서 라기보다는 기존에 가지고 있던 높은 tensile stress가 추가적으로 해소(relaxation)되었기 때문으로 해석된다.

단계별 스트레스 변화에 대한 정밀한 해석을 위해 동일한 샘플을 단계별로 GIXRD 측정을 병행하여, 상변화를 관찰하였다.

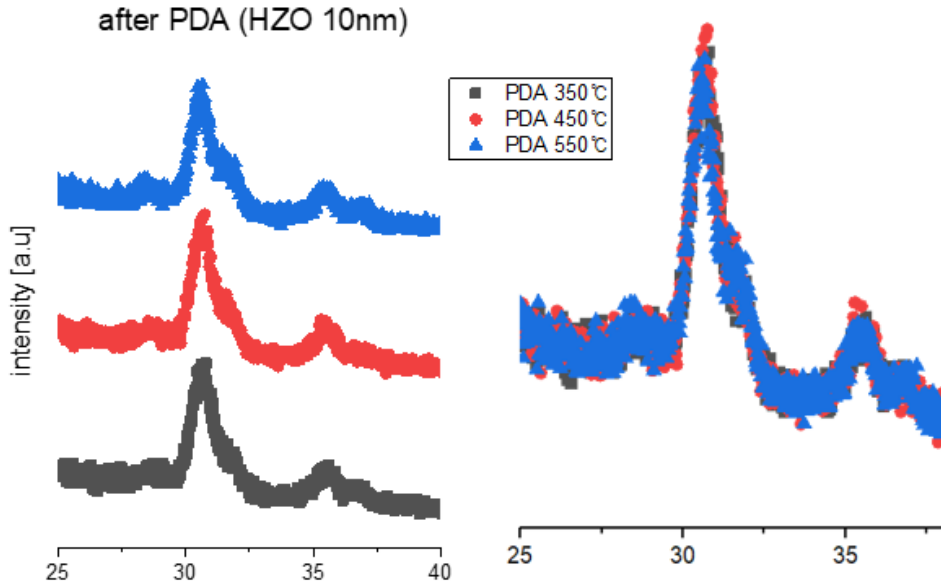


그림 3.7 HZO 10nm 박막의 PDA 온도를 다르게 한 3가지 샘플의 PDA 직후 GIXRD 측정 결과.

그림 3.7은 HZO 10nm 성장된 박막에 PDA 온도를 350, 450, 550°C로 서로 다르게 진행한 샘플 3개의 XRD 파형을 관찰한 결과이다. 3가지 샘플 모두 PDA 직후 30.5도 근방의 t-/o-phase peak이 크게 증가함이 관찰되었다. PDA 온도 조절에 따른 그룹간 차이는 크지 않아 보이나, 550°C로 진행한 샘플에서 31.5도 근방의 m-phase peak이 미세하게 발생됨이 관찰된다. 샘플별로 30.5도 근방의 o(111) peak, 31.5도 근방의 m(111) peak, 28도 근방의 m(-111) peak의 면적(area)와 반차변폭(FWHM : Full Width at Half Maximum)을 계산한 결과는 표 3.1과 같다. 350도와 450도 샘플에서는 보이지 않았던, m(111) peak이 550도 샘플에서는 미세하게 발생됨이 확인된다. 이 결과는, thermal stress의 가중으로 인한 o-phase의 높아진

스트레스 레벨을 해소하기 위해 일부 결정상이 m-phase로 전이된 것으로 추정 할 수 있다.

After PDA		area : $\text{cts} \cdot \text{°}2\text{th}$		FWHM : $\text{°}2\text{th}$		
sample	o(111)		m(-111)		m(111)	
	area	FWHM	area	FWHM	area	FWHM
350°C	165.95	0.787	-	-	-	-
450°C	144.52	0.629	-	-	-	-
550°C	146.67	0.708	-	-	35.13	0.472
only PMA	-	-	-	-	-	-

표 3.1 HZO 10nm 박막의 PDA 온도를 다르게 한 3가지 샘플의 PDA 직후 각 상 별 peak의 면적과 FWHM

PDA로 1차적인 thermal stress를 받은 샘플에 TiN 상부 전극을 증착한 뒤 PMA를 추가 진행하고 XRD 파형 분석을 진행하였다. 3가지 샘플 모두 PDA + PMA의 연속 진행으로 2번의 thermal stress가 인가된 상태이고, 샘플별로 PDA 진행 온도의 차이만 존재하는 상태이다. PMA 진행 온도는 450°C이며, 시간은 30"로 진행하였다. 여기에 HZO 10nm 박막에 PDA를 진행하지 않고 PMA만 진행한 샘플을 비교군으로 추가하였다.

PMA 진행 후 XRD 측정 결과는 PDA 직후 측정 결과와는 상이하게 그룹간 편차가 상당히 크게 발생됨이 관찰되었다. PDA 직후 major 상이었던 o-phase의 감소가 관찰되고 그와 반대 급부로 m-phase의 증가가 관찰된다.

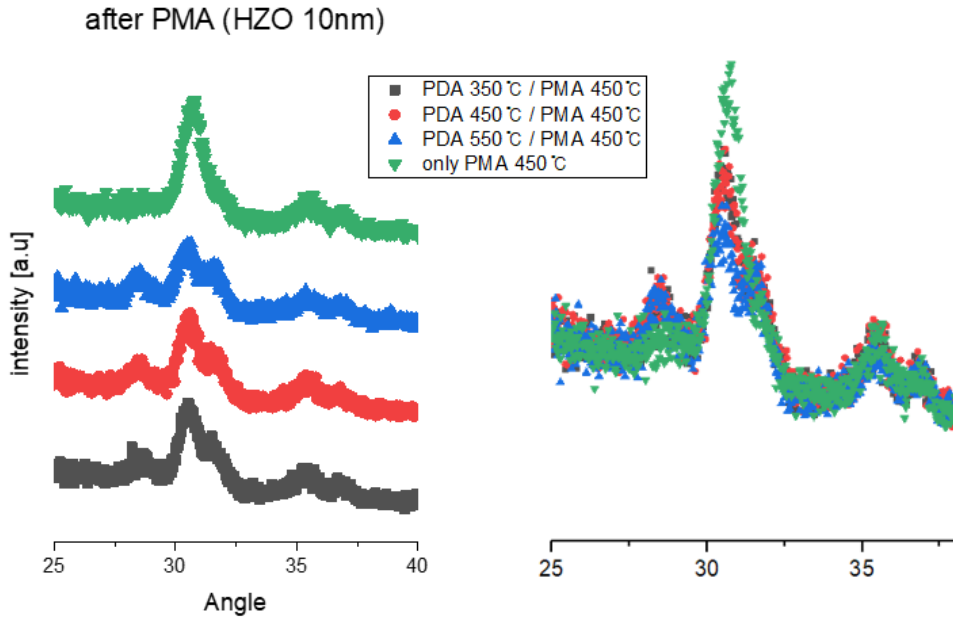


그림 3.8 HZO 10nm 박막의 PDA 온도를 다르게 한 3가지 샘플의 PMA 추가 진행 후 GIXRD 측정 결과. 열 스트레스의 누적 영향 확인을 위해 PDA 없이 PMA만 진행한 샘플을 추가하여 비교하였다.

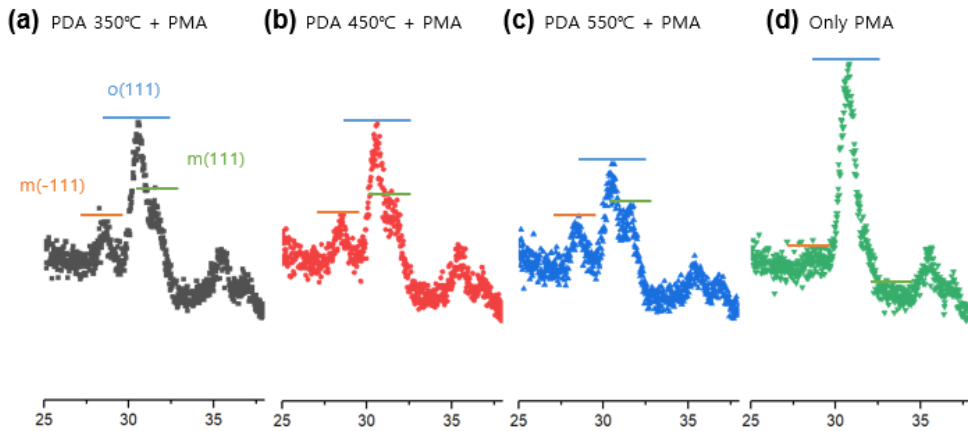


그림 3.9 HZO 10nm 박막의 PDA 온도를 다르게 한 3가지 샘플의 PMA 추가 진행 후 GIXRD 측정 결과. 그룹간 peak intensity 비교를 용이하게 하기 위해 그래프의 y-scale을 동일하게 설정 후 비교하였다.

PDA를 높은 온도에서 진행한 샘플일수록 PMA 진행 후 기존에 가지고 있던 major상인 o-phase가 m-phase로 전이되는 정도가 커짐이 관찰된다. PDA 350°C와 450°C 샘플간에 차이는 크지 않지만, PDA 550°C에 PMA 450°C를 추가로 진행한 샘플은 o-phase의 감소폭이 매우 커지며, 그와 반대 급부로 m(111)과 m(-111)의 강도가 커짐이 확인이 된다. PDA 진행 없이 PMA만 단독 진행한 비교군의 경우 강유전성 o-phase만 발생되고, m(111)과 m(-111)의 상은 거의 발생하지 않는 것이 관찰된다. 즉, 초기에 o-phase로 결정화가 발생한 상태에서 추가적인 stress가 인가될 경우 m-phase로 전이되는 것을 다시 한 번 확인 한 셈이다. 또한, PDA 온도 변경 평가에 의해 알 수 있듯이 누적된 스트레스의 레벨이 클수록 최종적으로 m-phase로 전환되는 비율이 높아진다.

After PMA		area : cts*°2th		FWHM : °2th		
sample	o(111)		m(-111)		m(111)	
	area	FWHM	area	FWHM	area	FWHM
350°C	116.43	0.708	32.14	0.78	35.77	0.472
450°C	107.74	0.708	30.89	0.629	36.46	0.472
550°C	70.85	0.629	29.39	0.551	49.15	0.629
only PMA	165.13	0.86	-	-	-	-

표 3.2 HZO 10nm 박막의 PDA 온도를 다르게 한 3가지 샘플의 PMA 연속 진행 직후 각 상 별 peak의 면적과 FWHM

표 3.2에 PMA 진행 후 측정된 XRD 파형의 o(111), m(111), m(-111) peak의 면적과 FWHM을 계산해 두었다. PMA만 진행한 비교군 샘플의 경우 o(111) peak만 존재하는데, 이는 최초 비정질에서 결정질



로 전환 될 때의 상으로 이후 추가적인 스트레스가 인가될 경우  $m(111)$  이나,  $m(-111)$ 으로 상전이가 이루어지는 것으로 판단된다. 즉,  $o(111)$  phase의 감소분만큼  $m(111)$ 이나  $m(-111)$  phase가 증가되는 것으로 보인다. 따라서, 샘플별로  $o, m$ -phase peak의 면적을 계산하여 비교해 보았다.

PMA만 진행한 샘플의 경우  $o(111)$  상만 존재하고 이 상의 면적을 계산하면  $165.13 \text{ cts} \cdot \theta 2\text{th}$ 이 된다. PDA를 추가 진행한 자재의 경우 PDA의 온도가 높을수록  $o(111)$  상의 감소폭이 커지고,  $m(111)$ 상의 증가폭이 커지는 것이 관찰된다. 단,  $m(-111)$  상의 경우 큰 유의차가 없이 유사 수준으로 나타난다.

PDA  $350^\circ\text{C}$  + PMA  $450^\circ\text{C}$  진행 샘플의  $o(111)$ 와  $m(-111)$ 과  $m(111)$  peak의 면적을 합산하면  $116.43 + 32.14 + 35.77 = 184.34 \text{ cts} \cdot \theta 2\text{th}$  이고, PDA  $450^\circ\text{C}$  + PMA  $450^\circ\text{C}$  진행 샘플의 경우  $107.74 + 30.89 + 36.46 = 175.09 \text{ cts} \cdot \theta 2\text{th}$  이며, PDA  $550^\circ\text{C}$  + PMA  $450^\circ\text{C}$  진행 샘플의 경우  $70.85 + 29.39 + 49.15 = 149.39 \text{ cts} \cdot \theta 2\text{th}$  로, 3가지 상의 합산값이 대략  $149 \sim 185 \text{ cts} \cdot \theta 2\text{th}$  정도임을 알 수 있다.

순수하게  $o(111)$  peak만 가지고 있는 PMA만 진행한 샘플의 경우 그 면적이  $165.13 \text{ cts} \cdot \theta 2\text{th}$ 이므로, 이 값을 초기 결정화 peak이 가지고 있는 면적이라고 가정하고 PDA를 추가 진행한 다른 샘플에 적용하여 계산해 보면, PDA  $350^\circ\text{C}$  샘플은  $m(-111)$ 과  $m(111)$  peak의 합산값이  $67.91 \text{ cts} \cdot \theta 2\text{th}$ 로  $165.13 - 67.91 = 97.22 \text{ cts} \cdot \theta 2\text{th}$  에 해당되는 값이 상변이가 되지 않고 남은  $o(111)$  peak의 면적이라 할 수 있다. 이는 측정값에서 도출된  $o(111)$   $116.43 \text{ cts} \cdot \theta 2$  과 다소 괴리가 있는 수치로 보인다.

PDA  $450^\circ\text{C}$  샘플의 경우  $m$ -phase의 합산값이  $67.35$ 로  $165.13 -$

67.35 = 97.78로 측정값인 107.74 대비 9.96의 오차를 보인다.

PDA 550°C 샘플의 경우는 m-phase 합산값 78.54로  $165.13 - 78.54 = 86.59$ 로 o-phase 측정값인 70.85 대비 -15.74의 오차를 보인다. 측정값에서 어느 정도 오차가 발생되고 있긴 하지만, 동일 두께 타겟으로 생성하는 HZO 박막의 경우에도 XRD 측정시 이 정도의 intensity 차이가 발생되므로 이 정도는 허용 할 수 있는 오차로 판단 된다.

측정값에 약간의 오차가 발생하고 있긴 하지만, 결정화 초기에 가지고 있었던 o-phase가 추가적인 스트레스에 의해 m-phase로 전환되는 현상은 자명해 보인다. 초기 결정화 단계에서의 tensile stress는 강유전성 o-phase 형성에 도움이 되지만, 그 스트레스 레벨이 일정 수준 이상 높아지게 될 경우, stress relaxation을 위한 action을 취하게 되고 그 과정이 m-phase로의 상전이인 것으로 판단된다.

따라서, 강유전성 o-phase를 유지시키기 위해서는 m-phase로 전환 될 정도의 강한 스트레스가 인가되지 않도록 스트레스 레벨 조절이 필요한 것으로 판단된다.

### 3.4 결정화된 박막에 추가 성장되는 박막의 결정성 확인

일반적인 박막 성장은 성장 과정에서 스트레스가 발생되긴 하지만, 결정화가 되지 않은 비정질 상태에서 스트레스가 가증되는 형태라 스트레스 relaxation이 되지 않은 상태에서 두께 성장이 이루어지는 형태이다. 박막 두께가 10nm 이상 수준으로 증가할 경우 증착 과정에서 일부가 insitu 결정화가 진행되긴 하지만, 그 정도가 크지 않고 대다수의 결정화는 열처리 과정 이후에 완료된다.

앞서 실험 결과에서 PDA 진행으로 이미 결정화가 발생한 상태에서 추가적인 열 스트레스가 인가될 시 기존에 가지고 있던 강유전성 o-phase가 비강유전성 m-phase로 전환됨이 확인되었다.

이에 이번에는 이미 결정화 된 박막에 동일 박막이 추가로 성장 되었을 때 새로 성장되는 박막의 성질은 어떠한 형태를 띄고 있는지 알아보기 위해 실험을 진행하였다.

박막 성장시에는 하부 물질과 다른 박막 물질이 적층되기에 seed layer가 없어 비정질로 성장이 되지만, 하부 물질과 같은 박막 물질을 증착할 경우는 seed layer가 있기 때문에 이후에 성장되는 박막은 후속 열처리 과정에서 하부 layer의 결정성을 따라 유사한 상으로 성장될 가능성이 있다.

이에 HZO 박막을 10nm로 증착 후 PDA 진행하여, 강유전성 o-phase로 결정화시킨 박막 위에 HZO 박막을 추가 증착하는 방식으로 평가를 진행하며, 각 단계별 스트레스와 XRD 파형 분석을 진행하였다. 샘플은 Dep - Anneal - Dep 순으로 연속 진행하도록 제작하였으며, 이 과정은 이하 DAD라고 지칭하겠다.

이 실험의 관심사는 DA (Dep - Anneal) 까지 진행시킨 박막의 상이 o-phase이므로, 이후 추가로 진행되는 dep에서의 박막이 열처리 진행 후 생성된 최초의 o-phase를 그대로 답습하여 결정화 되는지 여부이다. 실험의 모식도는 다음과 같다.

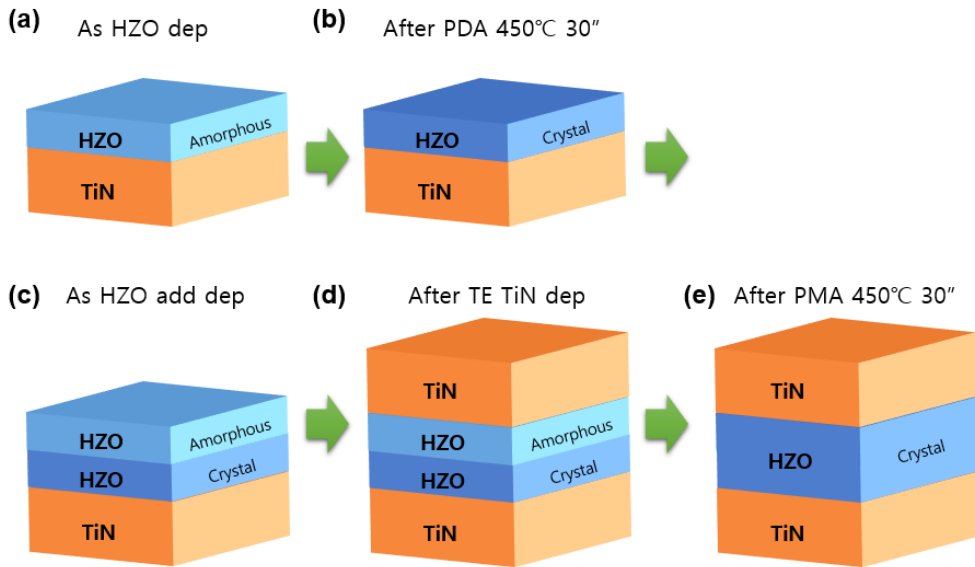


그림 3.10 HZO 박막의 DAD(Dep-Anneal-Dep) 실험의 모식도 (a) HZO 증착 상태 (b) PDA 처리 후 결정화된 HZO 박막 상태 (c) 결정화된 HZO 박막 상부에 동일 두께의 HZO를 증착한 상태 (d) 상부 전극 증착 상태 (e) PMA 처리 후 최종적으로 결정화 된 상태

그림 3.10의 (a) 단계는 HZO 증착 직후이며, PDA 열처리 이후 (b)와 같이 결정화가 된다. HZO 박막의 두께가 10nm 수준이면, 이 상태에서의 결정상은 강유전성 o-phase가 된다. 여기서 (c)와 같이 추가로 HZO 박막을 10nm 증착하게 되면, 추가된 HZO 박막은 증착 단계에서는 열처리를 하지 않은 상태이므로 이상적인(ideal) 상태라면 비정질 상태로 증착이 될 것이다. 이는 스트레스 및 하부 박막의

결정성을 고려하지 않은 상태에서의 가정이다. 이 상태에서 TiN 상부 전극을 증착하면 (d)와 같은 형태가 되고, 마지막으로 PMA 열처리를 진행하게 되면 (e)와 같이 일부 비정질이었던 HZO 박막이 결정화 되면서 전체적인 HZO 박막이 모두 결정화가 될 것이다.

상기 모식도와 같이 HZO 증착 샘플에 PDA 450°C 30" 열처리를 진행시켜 결정화시킨 후 동일한 두께의 HZO 박막을 추가 증착, 그리고 TiN 상부 전극 적층 및 PMA 450°C 30" 진행시킨 샘플을 제작하였고, 각 단계별 스트레스 변화 및 결정화 변화를 확인하기 위한 XRD 측정을 병행 진행하였다.

HZO 박막의 초기 증착 두께는 5nm와 10nm로 두가지 조건을 준비하였다. 즉, 첫번째 시료는 HZO 5nm + PDA + HZO 5nm의 형태이고 두번째 시료는 HZO 10nm + PDA + HZO 10nm의 형태이다. 시료를 이렇게 2가지 조건으로 준비한 이유는 HZO 박막의 강유전성이 나타나는 최적의 두께가 다르기 때문이다. HZO 박막을 증착하는 과정에서 insitu로 결정화가 일부 발생하긴 하지만, 5nm 조건에서는 grain size가 결정화를 이룰만큼 충분히 성장되지 못한 상태이므로, 결정화가 미발생하고 전부 비정질 상태로 증착이 된다. 반면 HZO 10nm 조건에서는 grain size가 어느 정도 성장이 된 상태이므로, 증착하는 과정에서 insitu로 일부 결정화가 발생한다.

따라서, HZO 5nm 조건의 DAD 진행은 최초 dep에서는 비정질 상태였다가 PDA에 의한 grain size 성장으로 일부 결정화가 되긴 하지만, 강유전성이 충분히 확보될 수준의 grain size까지는 성장이 되지 못하므로 o-phase가 발현되긴 하더라도, 그 강도가 크진 않을 것이다. HZO 5nm - anneal까지 진행한 이 상태에서 추가로 HZO 5nm를 증착할 경우 total 박막 두께는 10nm로 grain size는 결정화에 충분한 상태로 성장된다. 초기 HZO 5nm 상단에 add dep 진행한 HZO 박막이

비정질일지라도 마지막으로 진행하는 PMA 과정에서 결정화가 진행되기 때문에 최종적으로 HZO 10nm 조건이 된다.

반면, HZO 10nm 조건의 DAD 진행은 최초 증착 두께가 grain size가 결정화가 충분히 발생 될 수 있는 수준으로 성장되었으므로, PDA 진행 이후 강유전성 o-phase가 발현된다. 이 상태에서 동일 두께인 HZO 10nm를 증착할 경우 HZO의 합산 두께는 20nm가 된다. 일반적으로 한번에 성장시킨 HZO 20nm 박막의 경우 강유전성 o-phase가 상당수 소멸되고 비강유전성 m-phase가 다소 증가하는 형태를 띄게 된다. 그러나, 이 샘플은 HZO 10nm를 선 PDA 처리하여 이미 o-phase로 결정화시킨 후 HZO 10nm를 추가로 증착한 상태이므로, 일반적인 HZO 20nm 조건과는 다르다. o-phase로 결정화 된 HZO 10nm에 추가로 HZO 10nm를 적층한 구조이기 때문에, 결정화 되지 않았던 HZO 10nm 부분이 PMA 과정에서 결정화가 진행되면서 하부에 결정화된 o-phase HZO 10nm layer의 영향을 받아 동일한 강유전성 o-phase로 성장 할 수 있는 가능성이 있다.

일반적으로 연속적으로 20nm까지 성장시킨 HZO 박막의 경우 as dep 단계에서는 growth stress를 받아 일부가 결정화가 발생되긴 하지만, 초기 상인 t/o-phase를 유지하고 있다가, 상부 전극 증착 및 PMA 과정에서 최초로 결정화 되면서 강유전성 o-phase의 발현 및 과도한 스트레스 해소를 위해 m-phase로 일부 상전이가 발생된다.

반면 HZO 박막을 10nm만 미리 성장 시킨 뒤 PDA 열처리로 결정화를 시켜 둔 상태에서 추가적으로 동일 두께인 10nm를 증착 시킨 후 상부 전극 증착 및 PMA 처리한 샘플의 경우 PDA 과정에서 해소 되지 못한 강한 tensile stress가 후속 HZO 증착 및 PMA 과정에서 영향을 줄 수 있다. 이 과정을 스트레스 및 XRD 측정으로 관찰하는 것이 이 실험의 목적이다.

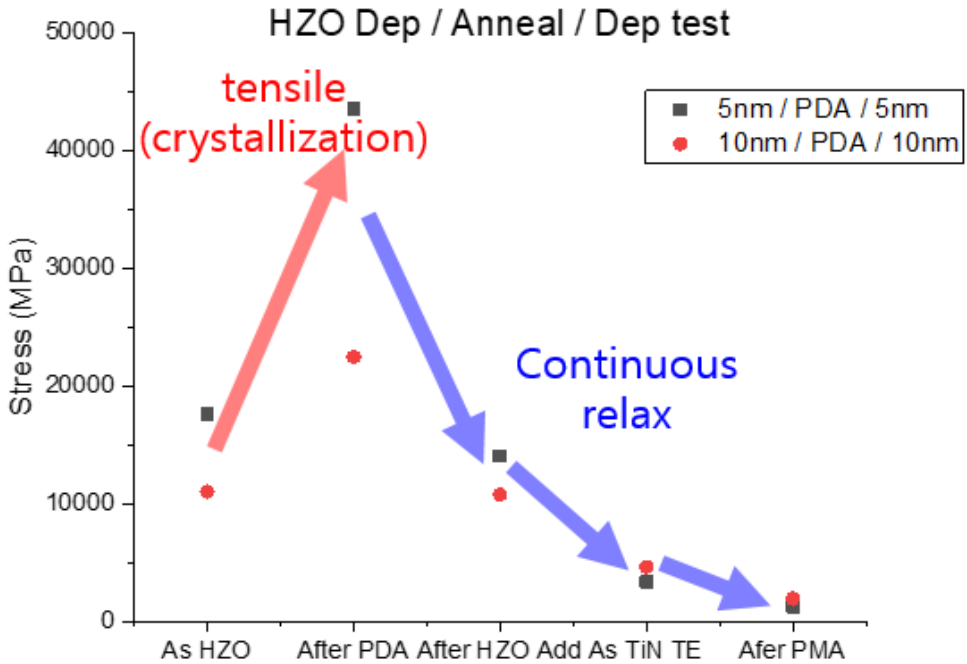


그림 3.11 HZO 박막의 DAD(Dep-Anneal-Dep) 실험의 공정 단계별 스트레스 측정 결과

각 공정 진행에 따른 스트레스 변화를 확인하기 위해 진행 단계별로 스트레스를 측정하였다. 그림 3.11은 HZO 5nm DAD 샘플과 10nm DAD 샘플의 연속 진행 스트레스 측정 결과이다. HZO 증착 직후 스트레스 측정 결과는 앞 챕터에서 언급한대로, 5nm 샘플은 비정질에 의한 스트레스 relaxation 불가로 인해 다소 높은 스트레스 레벨을 가지고 있는 것이 확인된다. 반면 10nm 샘플은 HZO 박막 성장 과정에서 결정화가 일부 발생할 수 있을 정도로 grain size가 성장되기 때문에 grain boundary 영역 발생으로 stress relaxation이 된다.

PDA 진행 후 두 샘플 모두 tensile stress가 크게 증가한다. 이는 결정화 영향으로 대다수 비정질이었던 막질이 결정화가 진행되면서 강한 tensile stress를 형성한다. 그러나, 상부 전극이 덮혀 있지 않은 상태에서의 열처리이므로, metal encapsulation 효과에 의한 shear

stress가 인가되지 않아 stress는 해소되지 않고 높은 상태로 유지된 상태이다.

PDA 열처리로 하부 HZO 박막을 결정화 시킨 상태에서 동일한 두께의 HZO 박막을 증착한 뒤 스트레스를 측정해 보면, 급격하게 relax 되는 것이 관찰된다. 앞서 PDA temp 조정 평가에서도 보았듯이 TiN 상부 전극을 덮고 나서 급격히 스트레스 레벨이 완화되는데, 이번에는 PDA로 인해 결정화된 HZO에 동일한 HZO를 증착하였는데도, 스트레스 레벨이 급격히 완화되었다.

이는 다소 예상하지 못한 결과이다. 동일 물성의 박막일지라도, 이미 결정화가 발생된 상태에서 추가로 증착하게 되면, 높은 스트레스 레벨을 낮추기 위해 action이 일어나는 것으로 판단된다. 뒤에 후술할 XRD 결과에서도 나타나겠지만, 이는 즉, 새로 증착된 HZO 박막의 상이 비정질이 아니고 결정질이며, 추가적으로 스트레스를 낮추기 위해 m-phase로 증착 되었을 것이라는 것을 예상 가능하게 한다.

이후 TiN 상부 전극 증착 및 PMA 열처리까지 연속으로 스트레스가 감소되는 경향을 보인다. 앞서 문헌 연구 결과를 토대로 분석해 보면 스트레스 레벨이 낮아졌다는 것은 m-phase로 상변이가 일어났음을 간접적으로 의미하는 것으로 해석 가능하다. 즉, PDA로 인해 결정화된 HZO 박막에 HZO를 새로 증착시 스트레스 레벨을 낮추기 위해 m-phase의 형태로 증착이 되는데, 그럼에도 불구하고 아직도 스트레스 레벨이 높기 때문에, PMA 과정에서 추가적인 o-phase에서 m-phase로의 상변화가 발생하는 것으로 추정된다.

스트레스 측정 결과로 추정한 HZO 박막의 상변이를 확인하기 위해 병행 측정한 XRD 측정 결과를 확인해 보자.



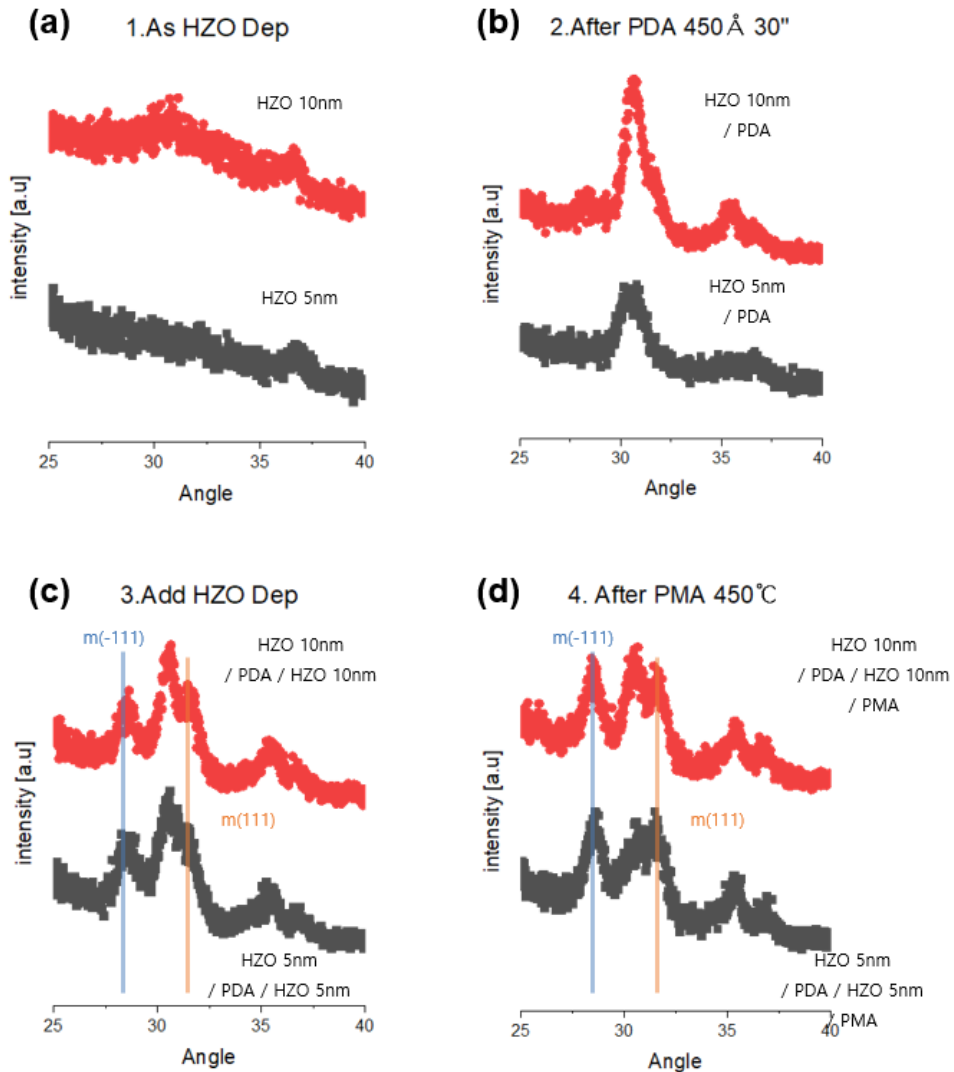


그림 3.12 HZO 박막의 DAD(Dep-Anneal-Dep) 실험의 공정 단계별 GIXRD 측정 결과 (a) HZO 증착 직후 (b) PDA 열처리 이후 (c) 동일 두께의 HZO 박막 재증착 직후 (d) PMA 열처리 이후

그림 3.12은 HZO 5nm, 10nm 증착 시료를 as HZO dep 단계부터 PDA 진행 직후, HZO add dep 직후, PMA 진행 직후로 연속 XRD 측정한 결과이다. 그림 3.12(a)와 같이 HZO 5nm 샘플은 grain size가 충분히 성장되지 못한 상태이므로, 비정질의 형태를 띈다. 반면 HZO

10nm 샘플은 증착 과정에서 grain size가 어느 정도 성장이 되기 때문에, 일부 초기 t-o-phase peak이 발생된다. 이는 앞 챕터에서 확인한 내용과 동일하다.

그림 3.12(b)는 PDA 450°C 30" 열처리 진행 후의 XRD 측정 결과로, as dep 단계에서 비정질이었던 HZO 5nm 샘플도 열처리에 의해 grain size가 성장되면서 t-o-phase로 결정화가 이루어지는 것이 관찰된다. 단, 박막의 두께가 두껍지 않으므로, 결정화 peak의 강도는 HZO 10nm 보다 떨어진다. HZO 10nm 샘플의 경우 as dep 단계에서의 미약했던 초기 peak이 열처리에 의한 grain size 증가로 인해 intensity가 크게 증가됨이 관찰된다. 여기까지는 앞서 평가했던 실험과 동일한 결과이다.

그림 3.12(c)는 PDA로 인해 이미 결정화된 HZO 5nm, 10nm 샘플에 추가로 동일한 두께의 HZO 박막을 적층한 뒤 XRD 측정한 결과이다. TiN 상부 전극을 덮지도 않았으며, 추가적인 열처리를 진행하지 않았음에도 불구하고, HZO 박막의 결정성이 크게 변함이 관찰이 된다. 특히, 28.5도 근방의 m(-111) peak의 증가가 두드러지는데, 이는 일반적인 o-phase에서 m-phase로 상전이가 발생할 때는 잘 발생되지 않는 현상이다. 보통 m-phase 최초 발현시 31.5도 근방의 m(111) peak의 intensity가 크게 나타난다. 그러나, 이 경우는 m(-111)의 peak의 강도가 크게 증가함이 관찰된다. 따라서, 31.5도 근방의 m(111) peak은 이미 o-phase로 결정화된 하부 HZO 박막이 상전이 된 결과이고, 28.5도 근방의 m(-111)은 신규로 증착된 HZO 박막의 상이라고 해석 가능하다.

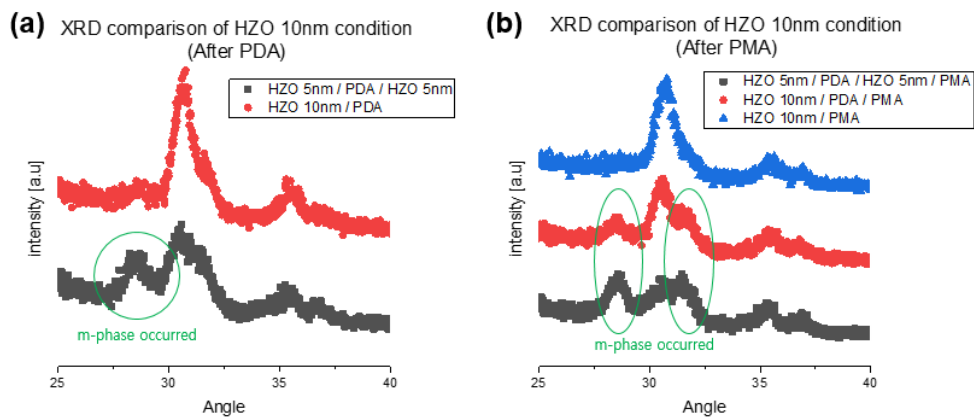
즉, 추가로 증착된 HZO 박막의 경우 비정질 상태가 아니며, 하부 HZO 박막의 높은 스트레스 레벨을 relax하기 위해 monoclinic의 형태로 증착이 되며, 보기 드물게 m(-111) peak으로 성장이 된다는 것이다.

또한 상부에 동일한 HZO 박막이 증착되었음에도, 이미 결정화가

되었던 하부 HZO 박막은 스트레스 레벨을 낮추기 위해 자체적으로 m(111) phase로 상전이가 이루어진다. 이 때의 intensity level은 HZO 5nm와 10nm 샘플간에 큰 유의차는 없이 유사한 경향을 보인다.

그림 3.12(d)의 경우 TiN 상부 전극 증착 이후 마지막으로 PMA 450°C 30" 진행한 뒤 측정된 결과로 추가적인 thermal stress의 영향으로 잔존해 있던 o-phase가 좀 더 감소하고, m-phase의 intensity가 더 크게 증가됨이 관찰된다. 이 상태에서는 더 이상 o-phase가 major 상이 아니게 되며, m-phase가 우세상이 되게 된다.

HZO 5nm 샘플의 DAD 진행 후 최종 HZO 박막 두께는 10nm이며, 동일한 10nm의 다른 HZO 박막 샘플과 XRD 파형을 비교해 보았다.



**그림 3.13** HZO 10nm 박막의 GIXRD 파형 비교 결과. 샘플의 HZO 두께는 동일하나 성장시킨 과정이 상이하다. (a) PDA 직후 (b) PMA 직후

그림 3.13(a)는 PDA 직후의 HZO 10nm 박막의 샘플 비교값이다. HZO를 단변에 10nm 성장시킨 후 PDA 처리한 경우 강유전성 o-phase만 우세상으로 발생하는 반면, 5nm 선증착 후 PDA 처리 하여

o-phase를 발현시킨 후 add dep 5nm 처리한 자재는 동일하게 total 두께가 10nm임에도 불구하고 강유전성 o-phase의 레벨이 높지 않고, 비강유전성 m-phase의 비율이 상당수 존재함이 확인된다. PDA 후에 증착한 5nm의 HZO 박막은 추가적인 열처리를 하지 않았음에도 이러한 결과가 도출된다.

이는 이미 결정화가 발생된 박막은 추가적인 스트레스가 누적되는 경우 그 높은 레벨을 해소시키기 위해 스트레스 감소 방향으로 상전이가 이루어지고, 또한 추가로 증착되는 박막의 경우도 하부 박막을 포함한 박막 전체의 스트레스 레벨을 낮추는 방향으로 결정화가 이루어진다고 해석 가능하다.

그림 3.13(b)는 HZO 10nm 샘플의 PMA 이후 XRD 파형 비교 데이터이다. TiN 상부 전극 증착 및 PMA 450°C 30" 진행은 3가지 샘플 모두 동일하게 적용되었다. 단, HZO 증착 과정에서 가중된 스트레스의 단계가 서로 상이하다. 그래프의 파란색으로 표기된 샘플은 일반적으로 성장시키는 방식인 HZO 10nm 증착 후 추가적인 열처리 없이 상부 전극 증착 및 PMA 처리한 것이고, 빨간색 샘플은 HZO 10nm 증착 직후 PDA 450°C 30"가 추가된 자재이다. 마지막으로, 검정색 샘플은 DAD를 적용한 자재로 HZO 5nm 증착 후 PDA 처리하여 선결정화시킨 후 HZO add dep 5nm 진행한 자재이다.

세 가지 샘플 모두 HZO 박막의 두께는 물리적으로 10nm로 동일하다. 그러나, XRD 파형에서 볼 수 있듯이 강유전성 o-phase와 비강유전성 m-phase의 정도 차이가 매우 극심하다. 일반적인 방식으로 성장시킨 파란색 샘플의 강유전성 o-phase의 peak이 가장 양호하고, PDA를 추가하여, thermal stress가 가중된 빨간색 샘플은 o-phase 소폭 감소, m-phase 소폭 증가 경향을 보이며, DAD를 적용한 검정색 샘플은 o-phase가 크게 소멸되었으며, m-phase의 증가폭이 매우 큰 것을 알 수

있다. 이 평가를 통해, 결정화가 이미 진행된 HZO 박막에 추가적인 스트레스가 인가될 경우 스트레스 레벨을 낮추는 방향, 즉, 기존에 o-phase로 결정화된 박막의 m-phase로의 상전이 혹은 추가된 박막 또한 스트레스 레벨이 가장 낮은 m-phase의 형태로 증착이 된다는 것을 알 수 있다.

### 3.5 XRD angle 변화 관찰을 통한 in-plane stress 계산

지금까지 측정한 스트레스 결과는 thermal stress 인가 등의 큰 변화에 대한 측정이었으나, 이어서 진행할 실험은 평가 시료간 미세한 차이의 스트레스 변화를 측정해야 된다. 앞서 언급한대로, 기판의 curvature 변화를 통해 스트레스를 계산하는 FSM 설비는 조각 시편 사용시 initial curvature 차이 등에 의한 오차 발생으로 큰 스트레스 변화 감지는 가능하나 시편간 미세한 차이에 의한 스트레스 변화 계산에는 다소 부적합하다.

박막의 스트레스 미세 변화를 계산하기 위해서는 다른 방법을 도입해야 한다. 이에, J.W. Choi의 2022년 석사 논문에 기재되었던 XRD angle 변화에 따른 in-plane stress 변화 계산 방법을 참고하였다. [8]

스트레스는 원래 x,y,z축 방향의 3방향으로 작용되지만, 박막에 걸리는 스트레스는 z축 방향으로 그 두께가 매우 얇기 때문에 무시되고, x축과 y축 방향으로만 스트레스가 인가되며, 그 크기는 서로 같다. 이에 박막에 가해지는 스트레스를 biaxial stress라 칭한다. [그림 3.14 (a)]

그림 3.14 (b)는 GIXRD 측정시 회절이 일어나는 면의 수직 방향 벡터와 좌표계가 변하는 모식도이며, 아래는 XRD angle 변화에 따른 박막의 스트레스를 계산하는 식이다.

$$\sigma_x = \frac{1 - \frac{\sin\theta_0}{\sin\theta}}{\left( \nu \left( \frac{3 + \cos 2(\theta - 0.5^\circ)}{2} \right) - \frac{1 - \cos 2(\theta - 0.5^\circ)}{2} \right)} E$$

$\sigma_x$  : Biaxial film stress

$\nu$  : Poisson's ratio of the film

E : Young's modulus of the film

여기서 눈여겨 보아야 할 점은 biaxial stress( $\sigma_x$ )는 각도인 theta ( $\theta$ )와 비례한다는 점이다. 박막의 Poisson's ratio( $\nu$ )와 Young's modulus(E)를 알면 정확한 스트레스 수치를 계산 할 수 있으나, 본 실험에서는 정확한 스트레스 값보다는 tensile stress가 어느 수준에서 relax 되는지 확인하는 경향 파악이 우선이므로 angle 변화만 관찰하기로 한다.

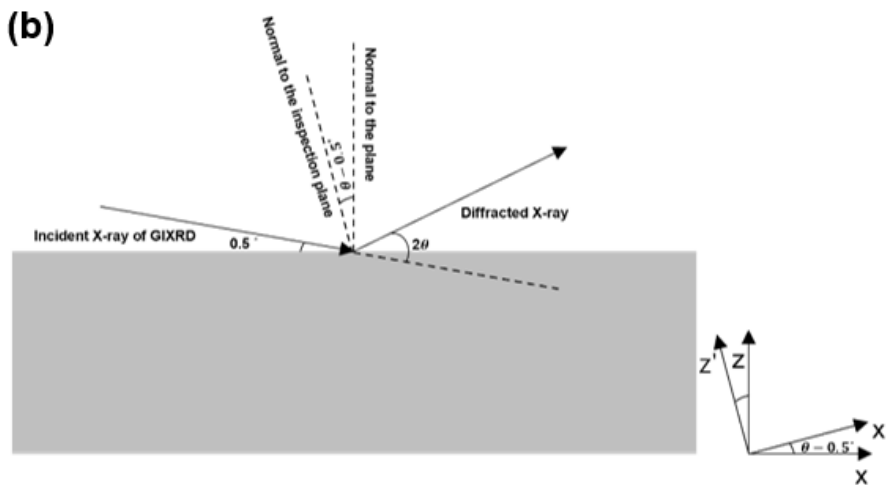
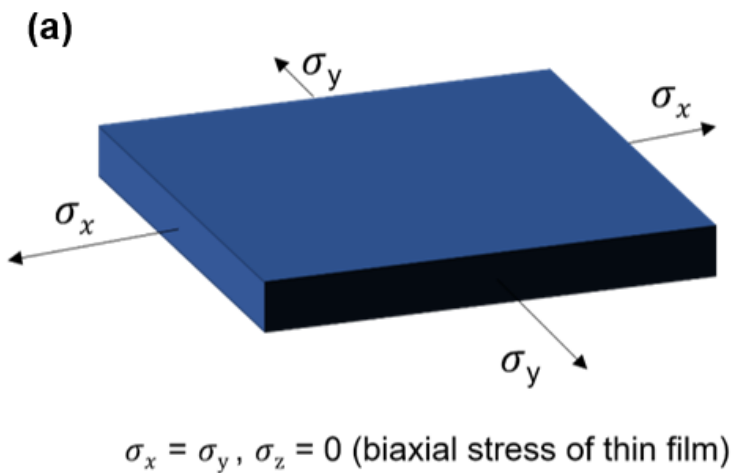


그림 3.14 (a) 박막에 가해지는 biaxial stress 모식도 (b) GIXRD 측정시 normal direction의 변화

이 방법을 활용하여 앞서 확인하였던 stress 변화 실험의 XRD angle 변화를 계산해 보았다. 그림 3.15(a)는 앞서 3.2절에서 평가하였던 HZO 박막 두께를 5nm, 10nm, 15nm, 20nm로 증착한 샘플의 HZO 증착 직후 및 PMA 이후 XRD 측정된 결과이며, 그림 3.15(b)는 그림 (a)에서 확인된 o(111)과 m(111) peak이 발생된 2theta angle의 위치를 도식화한 것이다.

HZO 증착 직후에는 15nm 이상의 두께에서만 o-phase가 관찰되고, 5nm와 10nm 두께에서는 미관찰된다. PMA 이후 HZO 막질의 결정화로 o-phase가 발생되는데, 발생하는 o-phase의 2theta angle이 5nm에서 15nm까지 점차 증가되는 경향을 보이다 20nm 두께에서는 감소되는 경향이 보인다.

HZO 5nm 박막의 PMA 이후 o-phase의 2theta angle은 30.3도 근방인데 박막 두께 증가에 따라 점차 증가하여 15nm 두께에서는 PMA 이후 30.7도 근방까지 상승한다. 그리고 20nm 두께에서는 30.6도 근방으로 오히려 감소하게 된다.

특이점은 o(111) peak의 angle의 상승 구간에서 하향 구간으로 전환되는 시점에 m(111) peak이 발생되었다는 점이다. 앞서 설명한대로 2theta angle 증가는 박막의 biaxial stress, 즉, tensile stress가 증가되었다는 것을 의미하므로, o(111) peak의 2theta angle이 하향하였다는 것은 tensile stress가 완화되었다는 것을 의미한다. 이는 가중되는 tensile stress를 relax하기 위해 m-phase로의 상전이 가 이루어진 것으로 해석 가능하고, 가설과 같이 o-phase에서 m-phase로의 상전이는 스트레스 관점에서 relax 되는 것으로 판단된다.

따라서, 초기 m-phase가 미발현되는 구간에서의 o-phase의 angle 증가(tensile stress 증가)는 강유전성 o-phase 발현에 도움이 되는



구간이지만, 일정 수준 이상에서는 HZO 박막의 일부가 m-phase로의 상전이 하여 가중된 tensile stress를 완화하는 것으로 해석 가능하다.

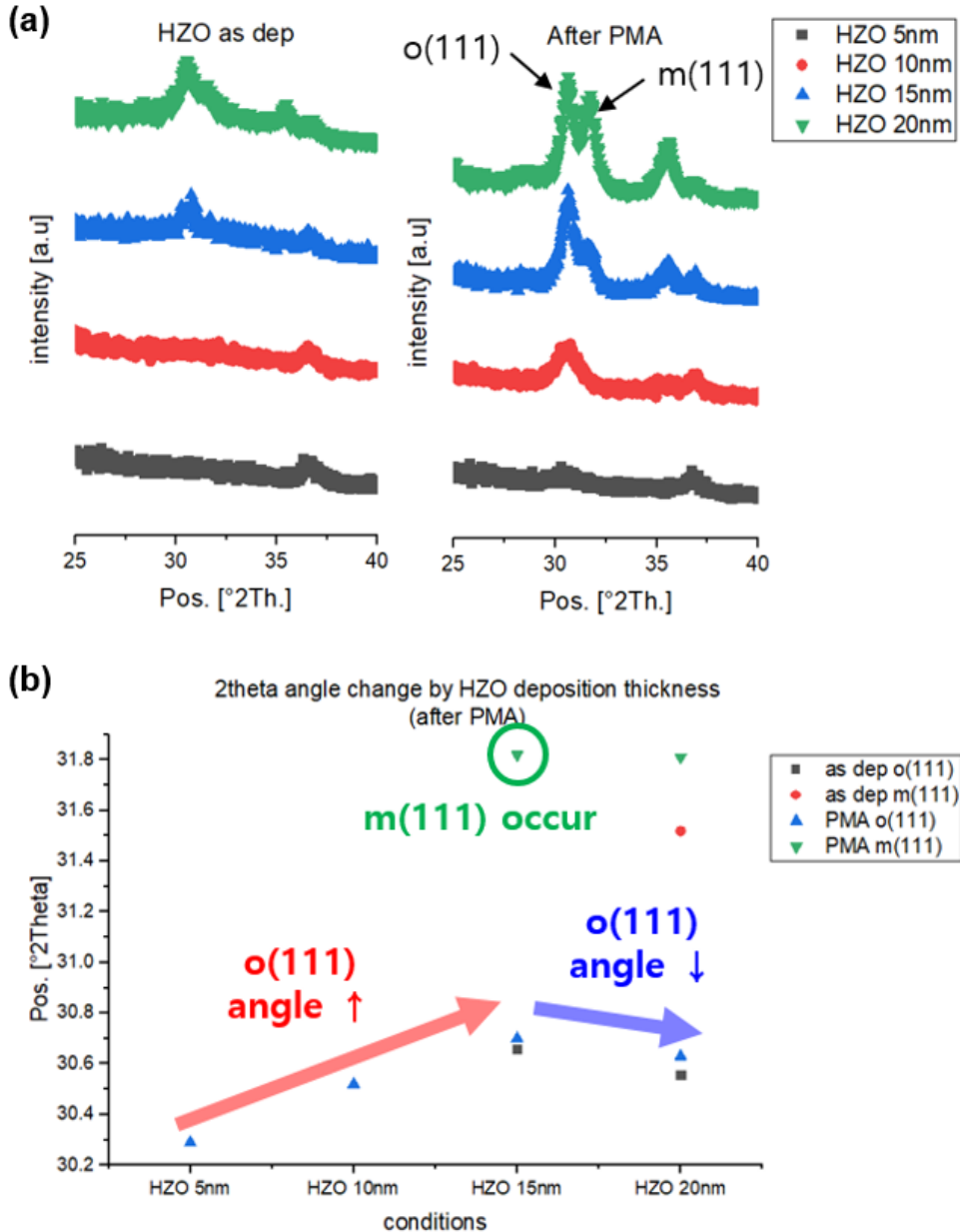


그림 3.15 (a) HZO 5nm,10nm,15nm,20nm 샘플의 증착 직후, PMA 이후 GIXRD 측정 결과 (b) GIXRD 측정시 발생된 o(111)과 m(111) peak의 2theta angle 변화

이번에는 동일하게 HZO 박막의 두께를 5nm, 10nm, 15nm, 20nm로 증착한 샘플을 HZO 증착 직후 및 PDA 진행 이후 GIXRD 측정하여 2theta angle 변화를 관찰하였다. [그림 3.16]

그 결과 앞서 PMA 결과와 유사하게 m(111) peak 발생 전까지는 o(111) peak의 2theta angle이 증가하다, m(111) peak이 발생된 직후부터 감소되는 경향을 보인다.

o(111) peak의 2theta angle이 HZO 15nm에서 고점을 찍고 하향한 PMA 평가 결과와는 다소 다르게 PDA 진행 결과는 HZO 박막 두께 10nm에서 이미 고점을 찍고, 그 이후로 하향하는 결과를 보인다. 이는 상부 전극 증착 유/무의 차이로 보이며, PDA는 상부 전극이 없는 상태에서 열처리에 의한 결정화가 진행되므로, tensile stress의 증가 완화 없이 o-phase가 크게 발생하는 것으로 보인다. 상부 전극이 증착된 이후 열처리가 진행되는 PMA의 경우 좀 더 relax가 되어 m-phase의 비율이 높게 나오는 점으로 미루어 보면, metal encapsulation 효과에 의한 shear stress가 작용될시 tensile stress가 좀 더 쉽게 relax 되는 것으로 판단된다.

PMA와 PDA 진행시 이러한 차이가 있긴 하지만, o(111) peak의 2theta angle이 30.7~30.8도 근방에서 고점을 찍고 m(111) peak이 생성되면서 하향되는 현상은 동일하다.

즉, 가중되는 tensile stress를 감내 할 수 있는 임계 스트레스(critical stress) 레벨이 있다는 것이다. 이 이상으로 tensile stress가 인가될 경우 이를 relax하기 위해 m-phase로의 상전이가 발생하는 것으로 추정 가능하다.

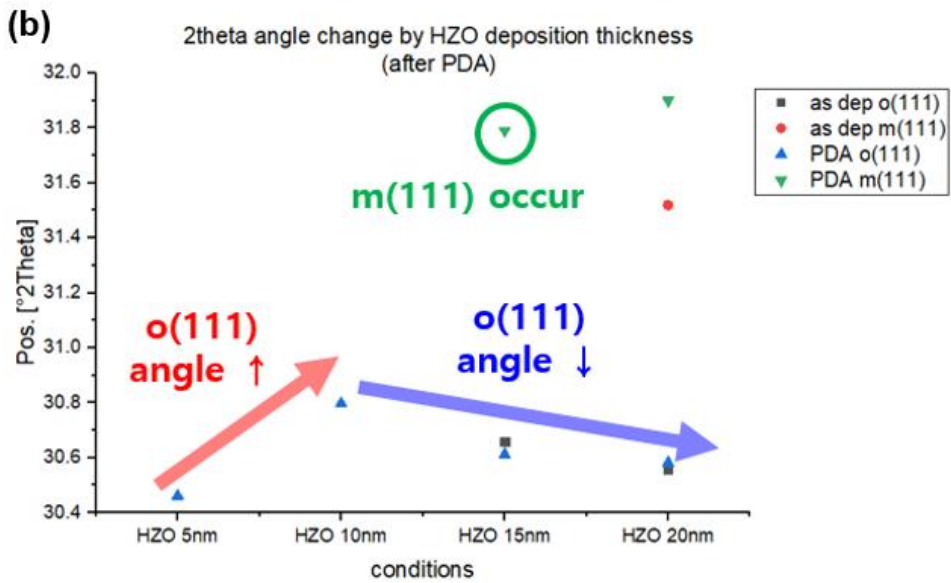
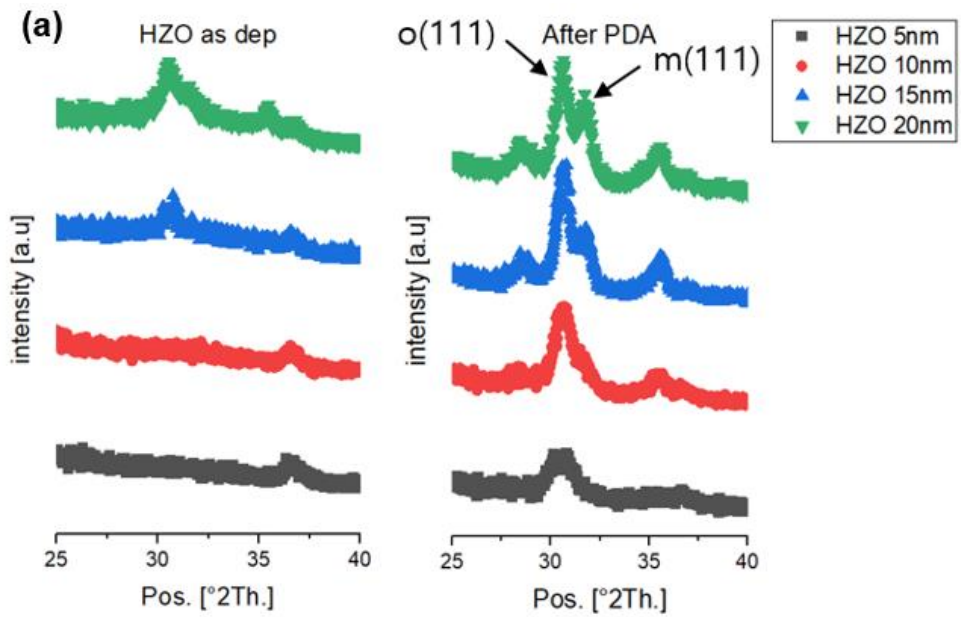


그림 3.16 (a) HZO 5nm,10nm,15nm,20nm 샘플의 증착 직후, PDA 이후 GIXRD 측정 결과 (b) GIXRD 측정시 발생된 o(111)과 m(111) peak의 2theta angle 변화

이러한  $m$ -phase로의 상전이를 통한 스트레스 완화(relaxation) 현상은 박막 두께와 무관하게 스트레스가 가중될 경우 발생하는 것으로 판단된다. 일반적으로 두꺼운 HZO 박막에서  $m$ -phase가 발생하는 원인은 앞서 언급한대로 growth stress에 기인해서인데, 이와는 별개로 얇은 박막에서도 thermal stress 등의 외부 stress가 가중되게 되면, 스트레스 완화를 위해 조기에  $m$ -phase가 발현될 수 있음이 짐작 가능하다.

따라서, 앞서 평가했던 PDA, PMA 연속 진행한 샘플의 GIXRD 2theta angle 변화를 계산해 보았다. 해당 샘플은 HZO 10nm 증착 샘플로 일반적인 방식인 PMA만 단독 진행하였을 경우에는  $m$ -phase가 미발현되는 두께이다.

그림 3.17은 HZO 10nm 박막에 PDA 온도를 350, 450, 550°C로 조정한 샘플의 PDA 진행 이후와 PMA 450°C 진행 이후 측정된 GIXRD 결과이다.

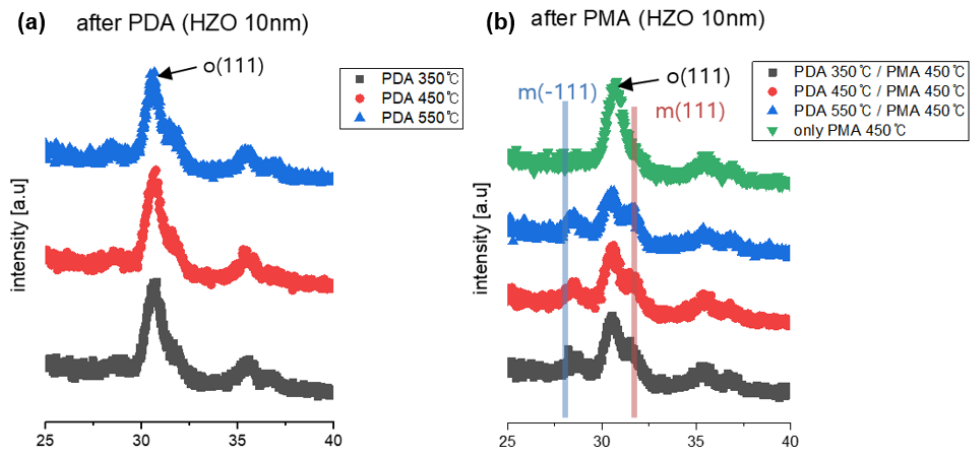


그림 3.17 HZO 10nm 박막의 PDA 온도 조정 및 PMA 연속 진행 후 GIXRD 측정 결과 (a) PDA 진행 이후 (온도 조정) (b) PMA 연속 진행 이후

그림 3.18은 위의 XRD 측정 결과에서 확인된 o(111), m(111), m(-111) peak의 2theta angle 변화를 확인한 결과이다. 그림 3.18(a)는 PDA 이후 측정 결과로 PDA 온도 350, 450°C로 증가시키까지는 o(111) peak의 angle이 증가하다 550°C에서 감소하며 m(111) peak이 발현되는 것이 관찰된다. 이번 경우도 마찬가지로 450°C 진행 자체의 o(111) peak은 30.7~30.8도 근방이었고, 550°C 진행시는 그 이상으로 angle이 상승하지 못하고 하향하며, m-phase가 발현되어 relax 되는 경향을 보인다.

그림 3.18(b)는 PMA 연속 진행 이후 2theta angle 변화 결과인데, PDA + PMA에 의한 thermal stress 누적에 의해 모든 샘플이 m-phase가 발생되며 급격히 relax 되는 경향을 보인다. 그림 3.18(c)는 그림 3.18(b)의 o(111) peak의 확대 모식도로 PDA 진행 온도가 높을수록 o(111) peak의 angle이 더 많이 감소되는 것이 관찰된다. 이에 따라 o(111) phase의 intensity 또한 감소됨이 확인된다. [그림 3.18 (d)] 또한, PDA 없이 PMA만 단독 진행한 경우 o(111) peak이 30.7도 근방에 위치하며, m(111) peak이 미발생된 것이 확인된다.

누적된 thermal stress의 총량이 클수록 더 많이 relax 되는 것이 확인되었고, 즉, m-phase로의 상전이가 더 많아졌다는 것을 의미한다.

이 실험은 HZO 박막 두께 10nm에서 진행되었기 때문에, 박막 두께 증가에 의한 tensile stress 뿐이 아닌 외부적인 추가 stress에 의해서도 m-phase로의 상전이를 통한 스트레스 완화가 이루어짐을 확인한 결과이다.

즉, 임계 stress를 넘는 범위의 tensile stress의 가중을 억제 할 수 있다면, 비강유전성 m-phase로의 상전이를 억제 할 수 있다는 가능성을 제시한다.

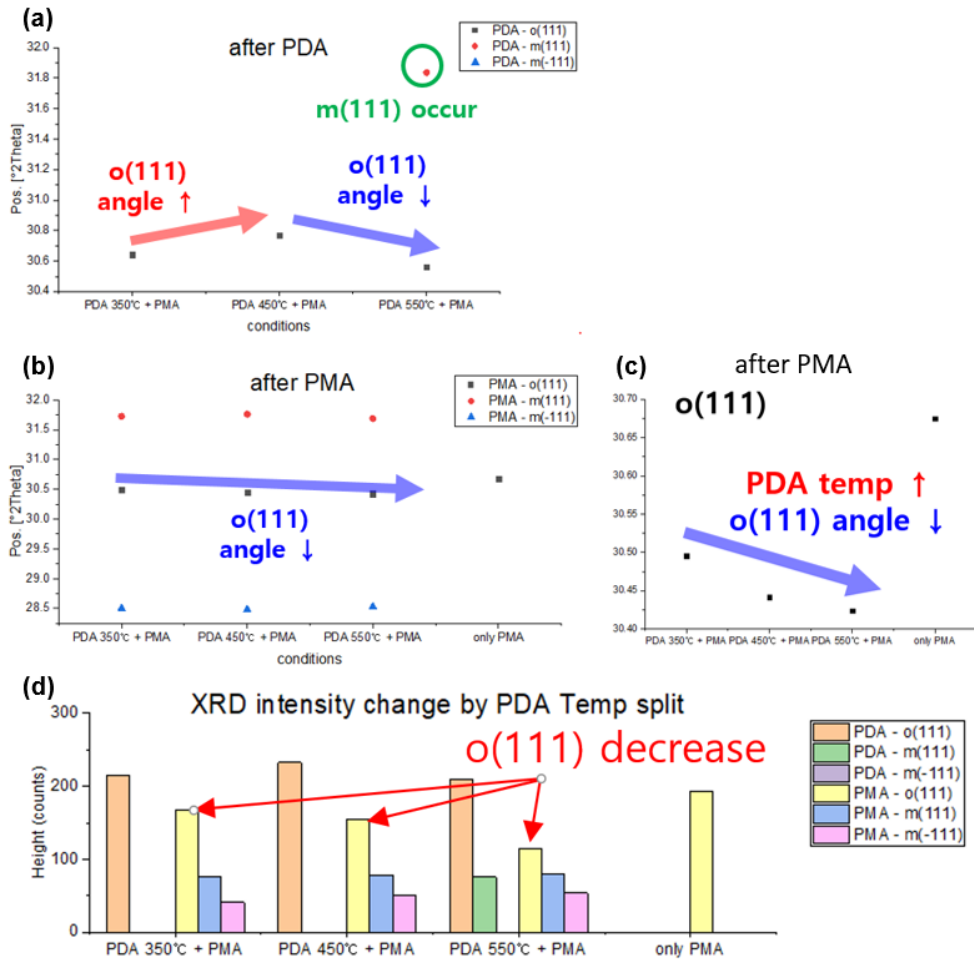


그림 3.18 HZO 10nm 박막의 PDA 온도 조절 및 PMA 연속 진행 후 GIXRD 측정시 발생된 peak의 2theta angle 변화 (a) PDA 이후 (b) PMA 이후 (c) PMA 이후 (확대창) (d) PDA 온도 조절 및 PMA 연속 진행에 따른 intensity 변화

마지막으로 DAD 평가 자재의 단계별 GIXRD angle 변화와 intensity 변화를 검증하였다. 그림 3.19(a)는 앞절에서 평가했던 HZO 5nm, 10nm DAD 샘플의 GIXRD 측정 결과이고, 그림 3.19(b)는 10nm DAD 자재의 angle 변화이며, 그림 3.19(c)는 intensity 변화 모식도이다.

그림 3.19(b)에서 보이듯이 PDA 직후 o(111) peak은 30.6도 근방에 위치하며 이때는 m-phase가 미발현된 상태로 relax 이전 단계이나, add dep 및 PMA 연속 진행 이후 점차적으로 o(111) peak의 2theta angle이 감소되면서 m-phase peak이 발생됨이 관찰된다. 이에 따라 그림 3.19(c)와 같이 o(111) peak의 intensity 또한 감소됨이 관찰된다. 앞서 관찰한 PDA+PMA 연속 진행 실험과 동일한 결과이다.

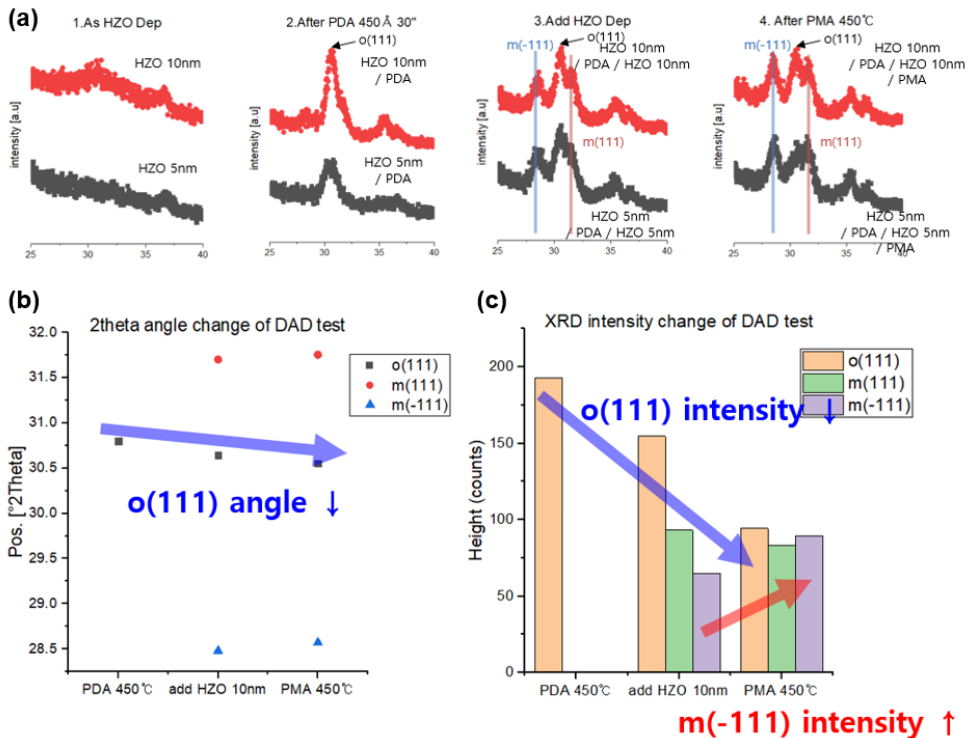


그림 3.19 (a) HZO 5nm,10nm 박막의 DAD 연속 진행 및 PMA 진행 후 GIXRD 측정 결과 (b) HZO 10nm DAD 샘플의 2theta angle 변화 (c) HZO 10nm DAD 샘플의 단계별 intensity 변화

### 3.6 임계 스트레스 이하의 tensile 스트레스 관리 방안

지금까지 측정된 스트레스 및 GIXRD를 통해 확인한 결과 HZO 박막에 tensile stress가 증가될 경우 일정 수준 이상에서 스트레스 완화를 위한 m-phase로의 상전이 발생된다. 이때의 GIXRD의 2theta angle값을 보면 초기 30.3도 근방에서 생성이 된 o(111) peak은 되는데, tensile stress가 증가하면 angle 또한 같이 증가하여 30.8도 근방까지 상승한다. 이 이상의 tensile stress가 가중되게 되면 스트레스 해소를 위해 m-phase로의 상전이가 발생되고, 그 과정에서 o(111) peak의 2theta angle은 감소되게 된다.

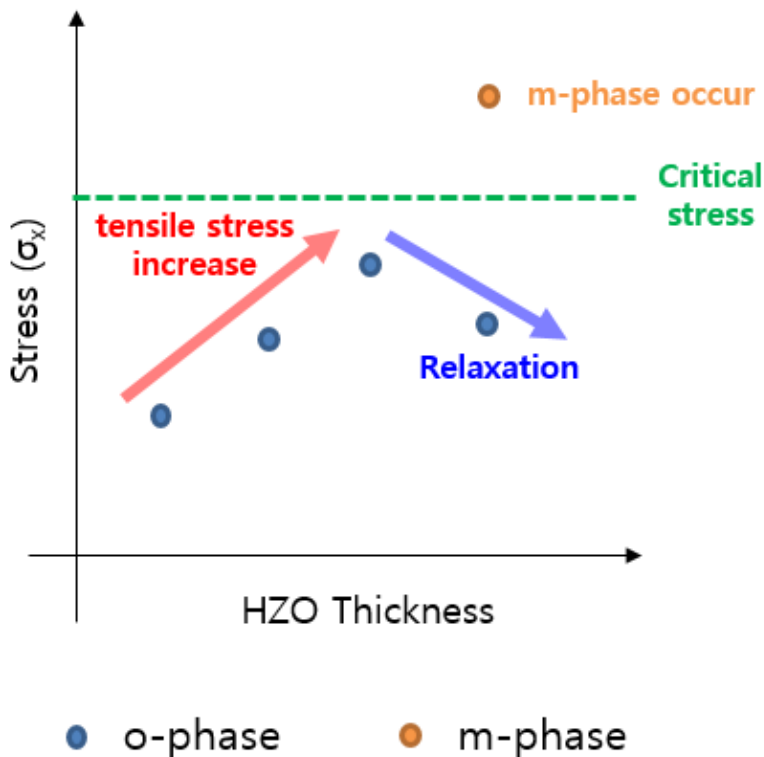


그림 3.20 박막 두께 상승에 의한 tensile stress 증가와 임계 stress 초과시 m-phase가 발생되면서 relaxation 되는 모식도



즉, o-phase에서 m-phase로 상전이가 되는 임계 스트레스(Critical stress) 대역은 GIXRD 2theta 기준으로 30.8도로 추정된다. 이러한 임계 스트레스 대역은 HZO 박막의 두께가 증가하면 필연적으로 도달하게 되어, PMA 과정에서 추가적인 thermal stress를 받게 되면 스트레스 해소를 위해 자연적으로 m-phase로의 상전이가 발생하게 된다. [그림 3.20] 이 현상은 반드시 HZO 박막의 두께가 두꺼울 때 일어나는 것이 아니라, 얇은 박막 두께에서도 추가적인 tensile stress가 인가되게 되면 발생된다. 이는 앞서 평가한 PDA + PMA 연속 적용이나, DAD 평가의 결과에서도 확인이 된다. 해당 평가는 HZO 박막의 두께가 10nm로 추가적인 thermal stress 없이 PMA만 진행하였을 때는 m-phase가 미발생하는 두께이다.

즉, HZO 박막의 비강유전성 m-phase가 발생하는 원인은 스트레스 relaxation을 위함이고, 일반적으로 두꺼운 두께 대역에서 m-phase가 발생하는 원인은 박막 두께 성장에 의한 growth stress의 누적 원인으로 판단된다.

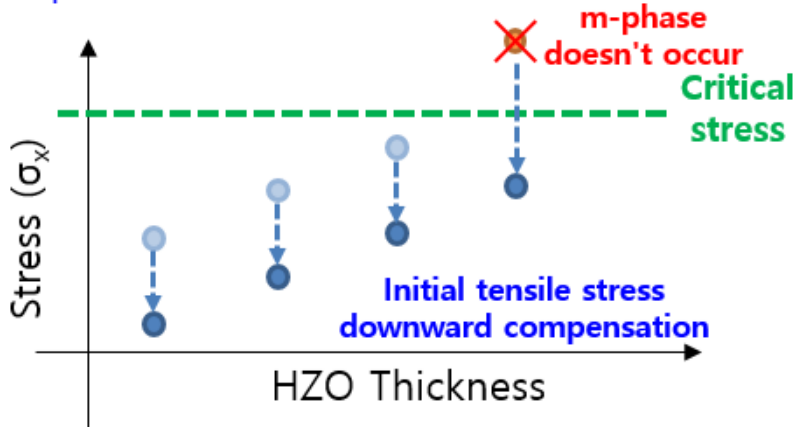
결국, HZO 박막의 강유전성을 유지시키기 위해서는 m-phase로의 상전이를 억제해야 된다. 즉, 임계 스트레스를 넘지 않는 수준으로 tensile stress를 완화하는 방법을 모색해야 된다. 너무 높은 tensile stress는 임계 스트레스 레벨을 초과하여 m-phase를 발생시키는 relaxation의 원인이 되지만, 너무 낮은 tensile stress는 강유전성 o-phase 발생을 저하시키기 때문에 적당한 레벨에서 조절이 필요하다.

결국 임계 스트레스 레벨인 GIXRD 2theta 기준 30.8도 근방에서 이를 넘지 않는 선에서 tensile stress를 유지시키는 방법이 가장 적합한 방법이다.

따라서, 이를 위해 그림 3.21와 같은 두 가지 방법을 고안하였다.

**(a) ▷ Method1**

: Relaxation of initial tensile stress by applying compressive stress



**(b) ▷ Method2**

: Prevention of further rise by adding a stress blocking layer

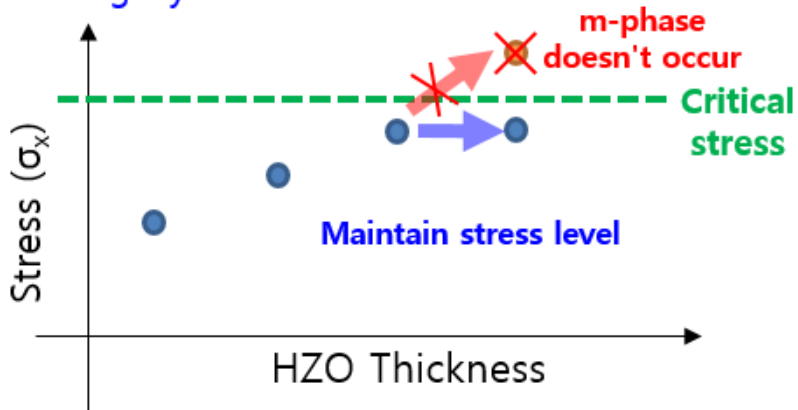


그림 3.21 임계 스트레스 레벨을 넘지 않게 tensile stress를 조절하는 방법 (a) compressive stress 인가를 통한 initial tensile stress를 완화시켜 도달시점을 늦추는 방식 (b) stress blocking layer 삽입으로 추가적인 tensile stress 증가 억제 방식

그림 3.21 (a)는 기판에 compressive stress를 사전에 인가하여, initial tensile stress를 완화시켜, HZO 박막 성장시 증가되는 tensile stress의 임계 스트레스 레벨 도달 시점을 늦춰 m-phase로의 상전이를 억제하는 방식이다. 이 방식을 적용하기 위해서는 기판 및 HZO 박막에 compressive stress를 인가 할 수 있는 방법의 발굴이 필요하다.

그림 3.21 (b)는 HZO 박막 성장시 증가되는 tensile stress가 더 이상 증가하지 못하도록 stress에 강한 blocking layer를 추가하는 방식이다. 추가된 blocking layer의 영향으로 tensile stress의 가중 속도의 완화 혹은 억제가 가능하다면, 임계 스트레스 레벨의 도달이 늦춰져 m-phase로의 상전이 억제가 가능하다. 이 방식을 적용하기 위해서는 HZO 박막과 호환 가능한 interlayer 박막 혹은 dopant가 필요하며, 이로 인한 trap site 증가 등에 의한 특성 열화 효과가 없어야 하므로 물질의 선택이 중요하다.

임계 스트레스 레벨은 GIXRD 기준으로 30.8~30.85도 근방에 위치하는 것으로 육안으로 확인 가능지만, 실제 계산값은 어느 정도 되는지 확인을 위해 아래의 식에 대입해 계산해 보았다.

$$\sigma_x = \frac{1 - \frac{\sin\theta_0}{\sin\theta}}{\left(\nu \left(\frac{3 + \cos 2(\theta - 0.5^\circ)}{2}\right) - \frac{1 - \cos 2(\theta - 0.5^\circ)}{2}\right)} E$$

GIXRD 측정으로 확인되는 임계 스트레스의 2theta(2θ) angle은 30.85도이므로 theta(θ)는 15.425도이며, peak가 발생하는 초기값인 2θ0의 값은 30.3도이므로 θ는 15.15도가 된다. HZO 5:5 박막의 경우 HfO2와 ZrO2가 1대 1로 혼합된 경우이므로, HfO2와 ZrO2의 단일막의 Poisson's ratio(ν)와 Young's modulus(E)의 평균값으로

계산하였다. 그 결과는 아래 표 3.3과 같이 대략 7.26GPa의 stress가 박막에 인가 될 때로 계산된다.

Film	Peak position (2θ)	Theta (θ)	2Theta Zero (θ <sub>0</sub> )	Theta Zero (θ <sub>0</sub> )	poisson's ratio (ν)	Young's Modulus @ Room temp (GPa)	Stress (σ <sub>x</sub> ) (Gpa)
HfO <sub>2</sub>	30.85	15.425	30.3	15.15	0.265	165	6.44
ZrO <sub>2</sub>	30.85	15.425	30.3	15.15	0.22	171	8.29
H <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	30.85	15.425	30.3	15.15	0.2425	168	7.26

**표 3.3** HfO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> 박막과 H<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> 고용체 박막의 임계 스트레스 계산

임계 스트레스 계산값은 참고값이며, GIXRD의 angle 변화만으로도 임계 스트레스 도달에 의한 stress relaxation이 충분히 확인 가능하므로, 이후에 후술할 모든 실험은 angle값의 변화만 관찰하였다.

### 3.7 Backside 증착을 통한 compressive stress 인가

먼저 그림 3.21 (a)에 묘사된 compressive stress 인가 평가를 위해 다음과 같은 실험 설계를 하였다. 박막에 compressive stress를 인가하는 방법은 Ar sputtering 등을 통해 격자간의 거리를 벌리는 방법 등이 있으나, sputtering에 의한 표면 damage로 인한 trap site 발생 등의 문제와 실질적으로 Ar sputtering 진행이 가능한 설비의 부재 등의 문제가 있어 활용이 어려웠다.

반면 tensile stress의 경우 대다수의 박막이 tensile 경향을 보이기 때문에 비교적 인가하기가 쉬운 편이다. 이에, 발상을 전환하여, tensile stress를 시편의 전면이 아닌 후면에 인가하여, wafer 전면 기준으로는 compressive stress가 적용 될 수 있게 하는 방법을 생각해 보았다.

즉, 시편의 후면(backside)에 박막을 증착하여, 강한 tensile stress를 인가하는 것이다. 이는 전면(frontside) 기준으로는 강한 compressive stress가 될 것이기 때문이다.

모식도는 다음과 같다.

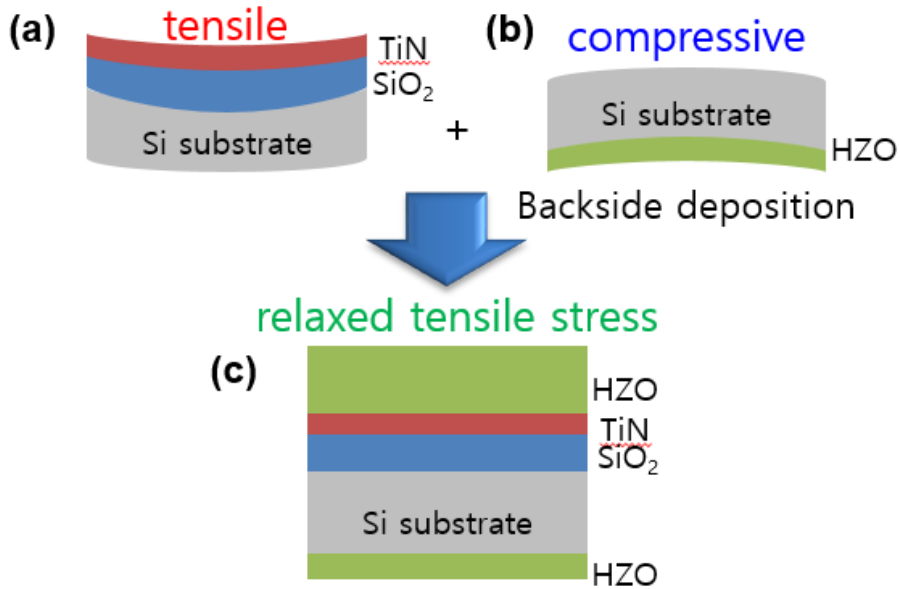


그림 3.22 (a) HZO 박막 증착 이전 시편의 stress 상태로 하부 적층 박막의 영향으로 전면부에 tensile stress가 인가된 상태. (b) 시편 후면부에 HZO 박막을 선증착하여, 후면부에 tensile stress를 인가하여 전면부 입장에서는 compressive stress가 인가되도록 조정된 상태 (c) 후면부에 HZO 박막을 선증착하여 compressive stress가 보상된 샘플 전면부에 HZO 박막을 증착한 상태로, tensile stress가 relax된 형태

그림 3.22 (a)는 일반적으로 HZO 박막 증착 이전 시편의 하부 박막 적층 상태 및 이로 인한 tensile stress의 모식도를 나타낸 것으로, initial 상태에서 이미 tensile stress가 걸려 있는 상태이다. 그림 3.22 (b)는 HZO 박막 성장시 발생하는 tensile stress를 보상하기 위해 compressive stress를 인가하는 방식을 표현한 모식도로, HZO 박막을 시편의 전면부에 증착하기 이전에 시편 후면에 HZO 박막을 선증착하여, 후면 기준 tensile, 전면 기준 compressive stress가 인가 되도록 사전 환경을 제공한 모습이다. 후면에 증착하는 HZO 박막의 두께는 tensile stress가 강하게 인가되지만, 비정질 상태로, 결정화가 되지 못하여

stress relax가 되지 못하는 두께 수준인 5nm로 타겟을 설정하였다. 그림 3.22 (c)는 후면에 HZO 선증착된 샘플의 전면부에 HZO 박막을 증착한 것으로 후면 증착에 의한 compressive stress 사전 보상으로 전면 HZO 박막 성장에 의한 tensile stress 과다 증가 효과가 억제되는 것을 표현한 모식도이다. 그림의 기판 curvature 변화는 이해를 쉽게 하기 위해 다소 과장되게 묘사되었다.

Backside 선증착에 의한 compressive stress 보상의 효과를 알아보기 위해 HZO 20nm 전면 증착, HZO 5nm 후면 사전 증착 + HZO 20nm 전면 증착된 두가지 시료를 제작하였다. 샘플의 전면부 HZO 박막 두께는 동일하게 20nm인 상태이고, 후면 사전 증착 여부만 다른 상태이다. 전면부 HZO 박막 두께를 20nm로 설정한 이유는 해당 두께 대역이 강유전성 o-phase의 소멸 및 비강유전성 m-phase의 발현이 잘 관찰되는 두께이기 때문이다. 시료의 HZO 증착 전 적층 상태는 Si 기판 상단에 SiO<sub>2</sub> 1000Å 및 TiN 하부 전극 500Å을 성장시킨 상태이다.

위에서 언급한 조건대로 HZO 20nm 및 후면 보상 HZO 20nm 샘플을 생성 후 PMA 진행 이후 최종 결정상을 확인하기 위해 GIXRD 측정을 진행하였다. 결과는 backside에 HZO 5nm를 선증착하여 compressive stress를 보상한 샘플이 전면부에만 HZO 박막을 증착한 샘플보다 o-phase의 강도가 높고 비강유전성 m-phase의 강도가 낮은 경향을 보인다. [그림 3.23] 이에 stress relax 관점에서 비교하기 위해 2theta angle 및 intensity를 추가로 확인해 보았다.

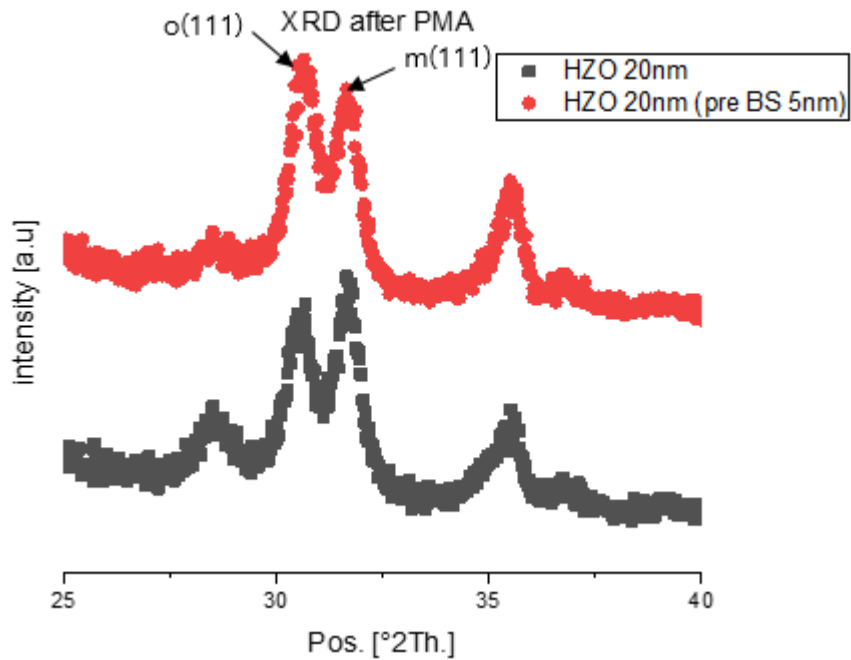


그림 3.23 HZO 20nm 박막과 HZO 20nm(후면 HZO 5nm 선증착)의 PMA 이후 GIXRD 측정 결과. 후면 선증착으로 compressive stress를 보상한 샘플의 강유전성이 우세한 경향을 보인다.

그림 3.23은 HZO 20nm 전면 증착 샘플과 HZO 5nm 후면 선증착으로 compressive stress를 보상한 상태에서 전면부에 HZO 20nm를 후증착한 샘플의 GIXRD 측정 결과이다. 육안으로 쉽게 확인 가능하듯이 후면부 HZO 박막을 선증착한 샘플의 강유전성 o-phase의 비율이 높고 비강유전성 m-phase의 비율이 낮은 것이 관찰된다.

스트레스 관점에서 해석을 위해 이 두 샘플의 o(111)과 m(111) 그리고 m(-111) peak의 2theta angle과 intensity를 비교하였고, 그 결과는 표 3.4에 정리하였다.



No.	Conditions	Pos. [°2Theta]			Height (counts)		
		o(111)	m(111)	m(-111)	o(111)	m(111)	m(-111)
1	HZO 20nm (only FS deposition)	30.59	31.73	28.42	239.68	291.51	77.58
2	HZO 20nm (pre BS 5nm)	30.65	31.66	28.45	309.5	263.88	39.86

표 3.4 HZO 20nm 박막과 HZO 20nm(후면 HZO 5nm 선증착)의 PMA 이후 GIXRD 측정 결과의 각 상별 2theta angle 및 height

이중 o(111) peak과 m(111) peak의 2theta angle을 비교하면 그림 3.24과 같이 정리된다.

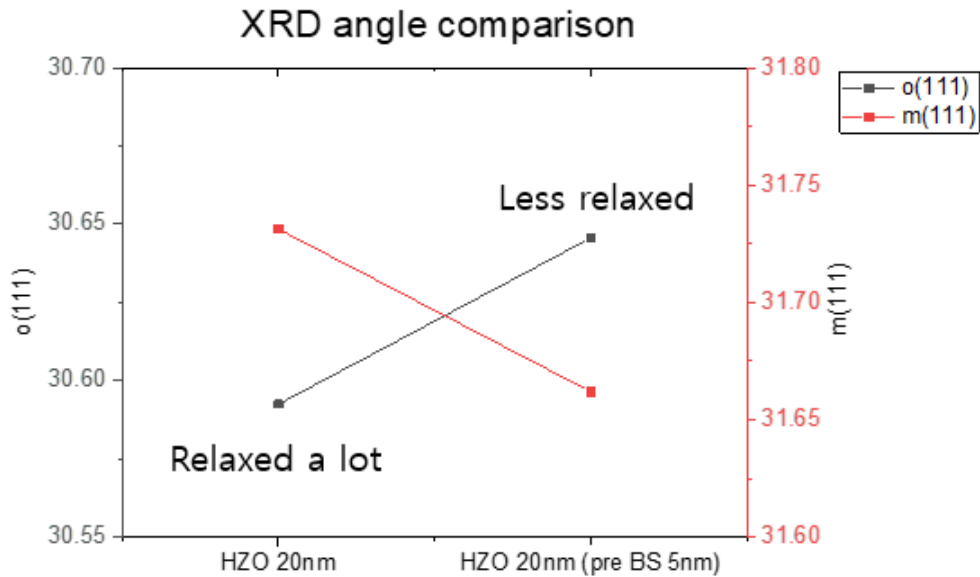


그림 3.24 HZO 20nm 박막과 HZO 20nm(후면 HZO 5nm 선증착)의 PMA 이후 GIXRD 측정 결과의 o(111) peak과 m(111) peak의 2theta angle

전면부에만 20nm 증착한 샘플의 o(111) peak의 2theta angle은 30.59도로 후면부 5nm 선증착 후 전면부 20nm 증착한 샘플의 o(111) peak의 angle 30.65보다 낮은 경향을 보인다. 이 수치는 임계 스트레스 경계로 추정하고 있는 30.8도보다 낮은 수치이다.

수치만 보고 혼동하면 안 되는 것이 30.59도라는 것은 임계 스트레스 경계인 30.8도에 도달하지 못한 수치가 아니라 tensile stress 증가로 이미 30.8도까지 올라갔다가 relax를 위해 다시 30.59도로 내려간 수치인 것이다. 임계 스트레스에 도달 후 다시 relax 되었기 때문에 그 결과로 m-phase가 발현된다.

즉, 동일한 30.59도라도, m-phase가 없는 경우 임계 스트레스에 도달하지 못한 상태인 것이고, m-phase가 있는 경우 임계 스트레스에 도달 후 relax되어 2theta angle이 하향된 상태인 것이다. 단순 수치만 보고 혼동을 하면 안 된다.

따라서 HZO 20nm의 30.59도는  $30.8 - 30.59 = 0.21$  만큼의 relax가 발생된 것이고, 후면 HZO 5nm / 전면 HZO 20nm의 30.65도는  $30.8 - 30.65 = 0.15$  만큼의 relax가 발생된 상태이다. 즉, 후자의 스트레스 relax 정도가 더 적고, 그 반증으로 o-phase의 보존량이 높고 m-phase 상전환량이 적게 측정된다. 그림 3.25에 각 상별 intensity 비교값을 그래프화 하였다.

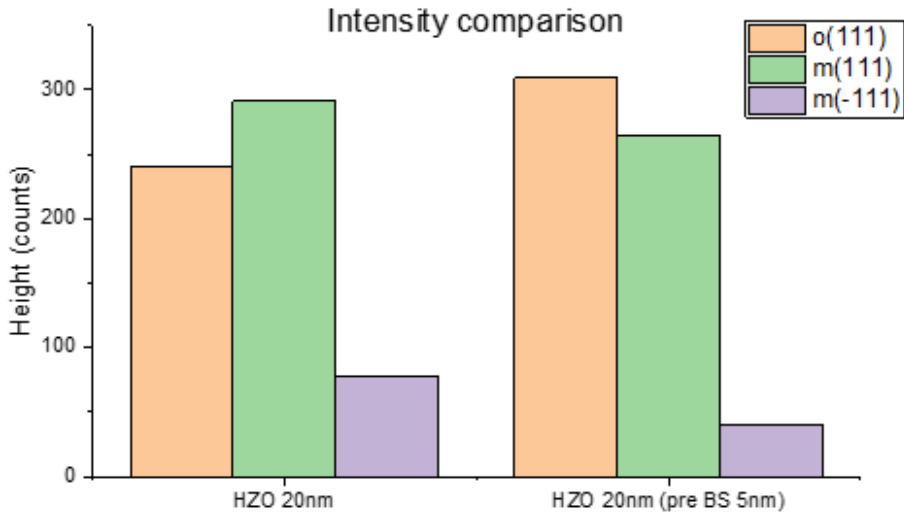


그림 3.25 HZO 20nm 박막과 HZO 20nm(후면 HZO 5nm 선증착)의 PMA 이후 intensity 변화

Backside 증착에 의한 compressive 보상을 통한 tensile stress 완화 효과가 HZO 증착 전과 증착 후에 진행되었을 때 어떻게 달라지는지 확인을 위해 다음과 같이 샘플을 제작하여 평가하였다.

HZO 박막의 두께는 o-phase에서 m-phase로 상전이가 발생하는 것이 관찰되는 단계인 15nm로 설정하였고, base 시료로 전면부에만 HZO 15nm 증착한 조건, 비교 시료로 전면부 HZO 15nm 증착 후 이어서 후면부에 HZO 5nm를 증착한 조건, 마지막으로 후면부 HZO 5nm 선증착 후 전면부 HZO 15nm를 후증착한 조건을 제작하였다.

즉 backside 후증착 시료는 이미 성장이 끝난 HZO 박막에 compressive stress를 보상하는 조건이고, backside 선증착 후 전면부에 HZO 박막을 후증착한 시료는 기판이 가지고 있는 initial tensile stress를 후증착을 통한 compressive stress 인가로 완화시킨 뒤 HZO 박막을 성장시키는 방식이다.

모식도는 그림 3.26와 같다.

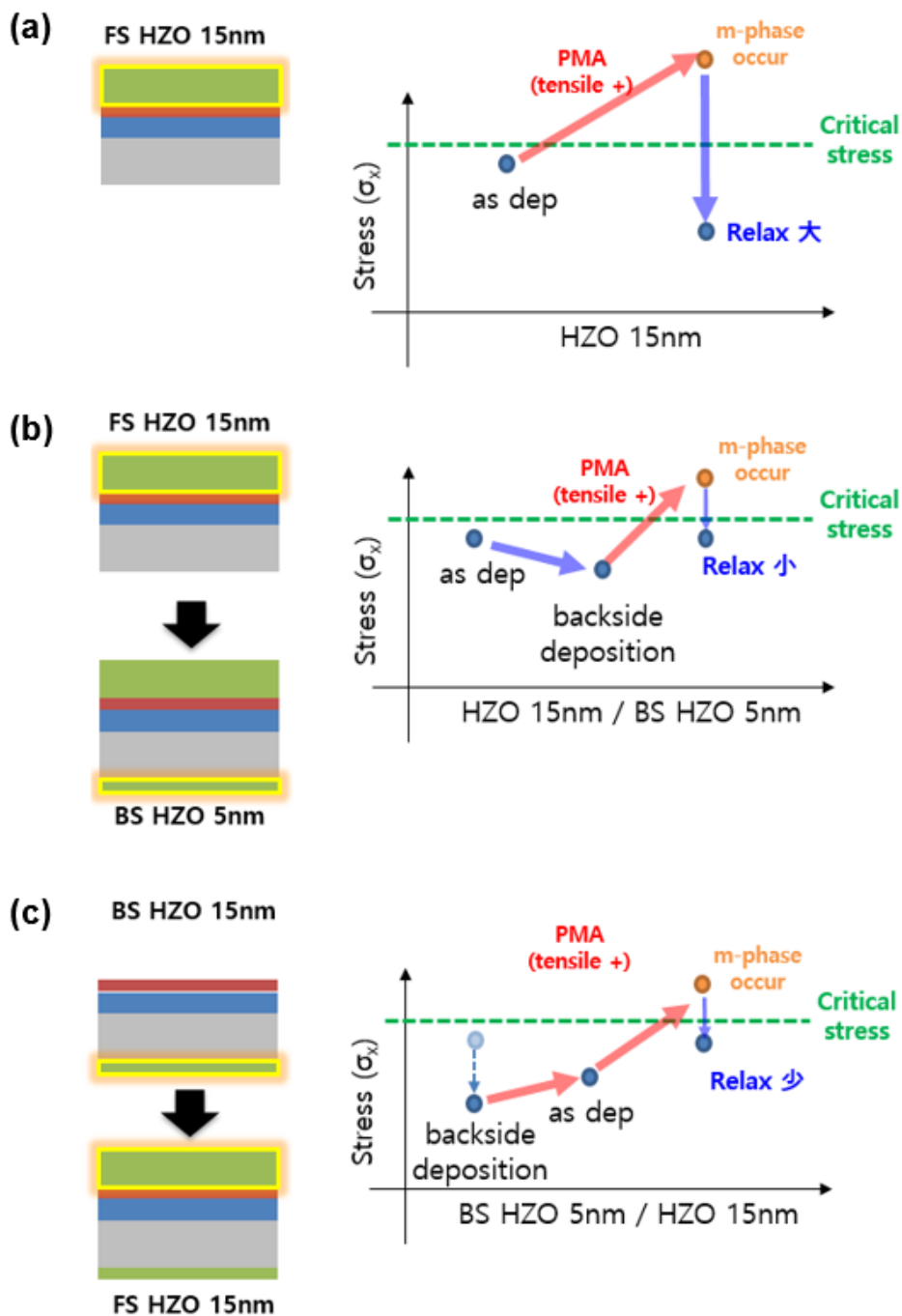


그림 3.26 (a) HZO 15nm 전면부 증착 조건의 stress 변화 모식도 (b) HZO 15nm 전면부 선증착 이후 HZO 5nm 후면부 후증착 조건의 stress 변화 모식도 (c) HZO 5nm 후면부 선증착 이후 HZO 15nm 전면부 후증착 조건의 stress 변화 모식도

그림 3.26 (a)는 기판 전면부에만 HZO 박막을 15nm 성장시킨 일반적인 조건이다. 오른쪽 stress 변화 모식도를 보게 되면, as dep 단계에서 임계 stress 레벨에 근접해 있는 tensile stress가 PMA 진행 이후 추가적인 thermal stress 인가로 가중되어 임계 stress를 넘게 되고 stress relaxation을 위해 m-phase가 발현되게 된다. As dep 상태에서 이미 임계 stress 레벨에 근접해 있기 때문에 PMA 과정에서 누적된 추가적인 tensile stress의 양이 크기 때문에, 더 많은 relax가 필요하게 된다. 따라서, o-phase의 감소 및 m-phase의 증가되는 비율이 높아질 것으로 예상된다.

그림 3.26 (b)는 기판 전면부에 HZO 박막 15nm를 성장시킨 상태에서 후면에 HZO 5nm를 보상 증착하여 compressive stress를 인가시켜 PMA 진행 전 tensile stress의 level을 완화시키는 방법이다. 후면 보상 증착이 없었다면 tensile stress는 임계 stress 근방에 위치하게 되겠지만, 후면 보상으로 인해 좀 더 거리가 벌어지게 되어 PMA 진행에 의한 thermal stress 누적시에도 임계 stress 초과분이 그다지 크지 않게 된다. 따라서, stress relax 되는 양이 감소하게 되어, o-phase의 감소 및 m-phase의 증가되는 비율이 상대적으로 적어지게 될 것으로 예상된다.

그림 3.26 (c)는 기판 후면부에 HZO 박막 5nm를 선증착시켜 기판이 가지고 있는 initial tensile stress를 하향 shift 시켜 놓고, 이어서 기판 전면부에 HZO 박막을 15nm 성장시킨 조건이다. 시작점부터 하향 shift 되어 있기 때문에 PMA 진행 이후 임계 stress를 초과하는 양이 상대적으로 적어지게 되어, stress relax를 위한 o-phase 감소 및 m-phase 증가 비율이 낮아지게 될 것으로 예상된다.

그림 3.27은 위에서 언급한 3가지 조건으로 샘플을 제작하여 HZO 증착 직후 및 PMA 진행 이후 GIXRD 측정된 결과이며, 표 3.5와 표 3.6은 HZO 증착 후와 PMA 진행 이후 발생된 각 상의 2theta angle 및 intensity를 기입한 것이다.

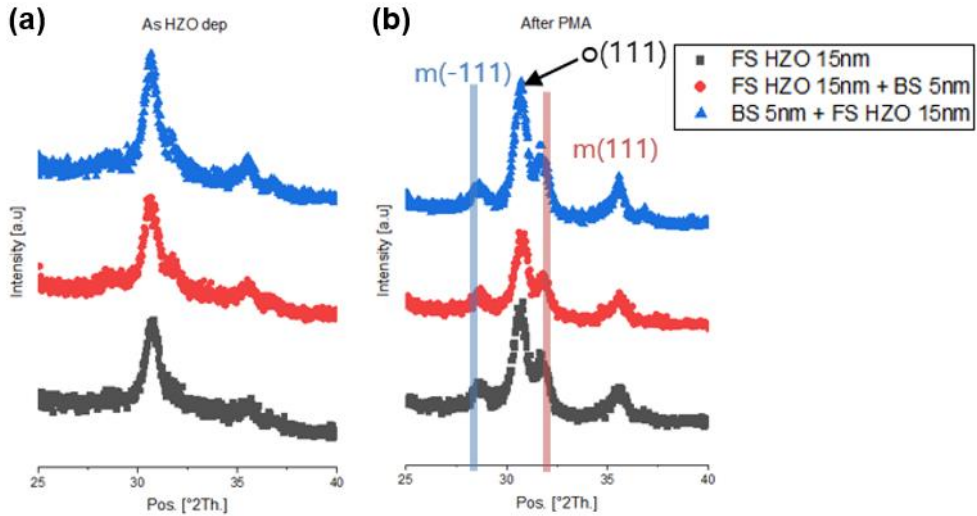


그림 3.27 HZO 15nm 전면부 증착, HZO 15nm 전면부 선증착 이후 후면 HZO 5nm 후증착, HZO 5nm 후면 선증착 이후 HZO 15nm 전면부 후증착 시료의 GIXRD 측정 결과 (a) HZO 증착 이후 (b) PMA 이후

**As dep**

No.	Conditions	Pos. [°2Theta]			Height (counts)		
		o (111)	m (111)	m (-111)	o (111)	m (111)	m (-111)
1	FS HZO 15nm	30.67			180.45		
2	FS HZO 15nm + BS 5nm	30.49			180.42		
3	BS 5nm + FS HZO 15nm	30.61			252.84		

표 3.5 HZO 15nm 전면부 증착, HZO 15nm 전면부 선증착 이후 후면 HZO 5nm 후증착, HZO 5nm 후면 선증착 이후 HZO 15nm 전면부 후증착 시료의 GIXRD 측정시 발생된 각 상의 정보 (as dep)

### After PMA

No.	Conditions	Pos. [ $2\theta$ ]			Height (counts)		
		o (111)	m (111)	m (-111)	o (111)	m (111)	m (-111)
1	FS HZO 15nm	30.56	31.69	28.54	291.31	152.83	63.57
2	FS HZO 15nm + BS 5nm	30.81	31.91	28.69	229.79	107.89	48.37
3	BS 5nm + FS HZO 15nm	30.65	31.66	28.58	361.68	178.1	64.35

**표 3.6** HZO 15nm 전면부 증착, HZO 15nm 전면부 선증착 이후 후면 HZO 5nm 후증착, HZO 5nm 후면 선증착 이후 HZO 15nm 전면부 후증착 시료의 GIXRD 측정시 발생된 각 상의 정보 (PMA 이후)

GIXRD 측정 결과 확인시 예상과는 다르게 후면 증착 보상한 두 시료의 intensity가 서로 상이하게 나타나는 것이 확인 되었다. 후면 증착을 선진행 한 경우나, 후면 증착을 후 진행한 경우나 모두 동일하게 PMA 열처리 이전에 compressive stress를 인가하는 조건이기 때문에 결과는 유사하게 발생될 것으로 예상하였으나, HZO 박막을 전면부에 먼저 성장 시키고, 후면부에 후보상한 조건의 경우 강유전성 o-phase 및 비강유전성 m-phase 모두 intensity가 낮게 나타나는 반면, HZO 박막을 후면부에 먼저 성장시키고, 전면부에 뒤이어 성장시킨 조건의 경우 강유전성 o-phase가 가장 크고, 비강유전성 m-phase 또한 가장 높게 나옴이 확인되었다. 전면부에만 HZO 박막을 15nm 성장시킨 조건은 이 두 조건의 중간 정도의 수치를 보인다. 이는 다소 예상하지 못한 결과이다.

이에 HZO 증착 직후 및 PMA 진행 이후의  $2\theta$  angle의 변화를 관찰하여, 이에 대한 실마리를 찾아 보기로 하였다.

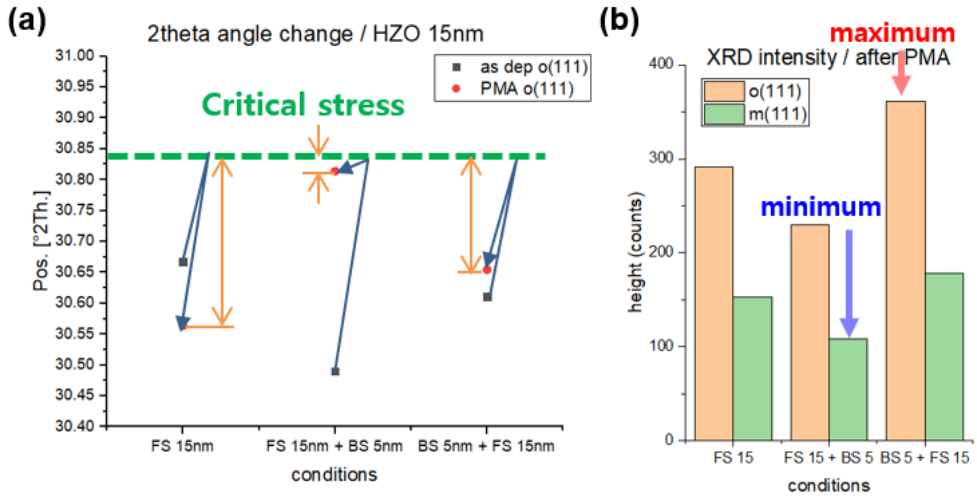


그림 3.28 (a) HZO 15nm 증착 시료(후면 선보상/후보상 샘플 포함)의 HZO 증착 직후 및 PMA 진행 이후 o(111) peak 변화. 파란색 화살표는 PMA에 의한 tensile stress 증가 및 relax 되는 경로를 나타내며, 살구색 화살표는 relax된 정도를 의미한다. (b) PMA 이후 샘플별 o(111)과 m(111) peak의 intensity

그림 3.28는 위에서 측정된 GIXRD의 o(111) peak의 2theta angle 변화를 나타낸 것이다. HZO 증착 이후와 PMA 진행 이후 측정하여 변화된 2theta angle의 궤적을 묘사한다. 우선 검은색 점으로 표기된 as dep 상태에서의 o(111) peak의 angle은 시편 후면에 보상 진행한 두가지 샘플 모두 후면 보상이 없는 샘플보다 낮은 곳에 위치하고 있다. 이는 compressive stress 보상에 의해 tensile stress가 완화된 것으로 해석 할 수 있다. 그러나, 시편 후면 HZO 5nm를 후보상한 두번째 조건의 경우 시편 후면 증착을 선보상한 세번째 샘플보다 2theta angle이 더 낮은 곳에 위치하고 있음이 확인 된다. 즉, backside 증착 보상을 하더라도, 먼저 진행하는 것보다 나중에 진행하는 것이



compressive stress가 좀 더 인가가 되는 것으로 해석 가능하다.

이후 PMA 450°C 30" 열처리에 의해 tensile stress가 가중되고 나면, 임계 스트레스 레벨을 초과하게 되어 m-phase로 상전이가 일부 이루어지면서 relax 된다. Relax의 영향으로 o(111) peak의 2theta angle의 위치는 감소하게 된다.

As dep 초기 상태와 PMA 이후의 o(111) peak의 궤도를 파란색 화살표로 표기해 두었다. 이전까지의 실험 결과 확인시 임계 스트레스 레벨은 30.8도 정도로 예상하고 있었는데, 두번째 샘플의 PMA 이후 o(111) peak의 위치가 30.81도 이므로 대략 30.85도 정도에 위치하고 있는 것으로 예상된다. 따라서 30.85도에 선을 설정하고, 그 이상 초과분에 대해서 relax 되는 것으로 묘사하였다.

파란색 화살표 경로는 PMA에 의한 추가적인 thermal stress 영향으로 tensile stress가 증가하여 임계 스트레스 레벨에 도달 후 relax 되는 경로를 의미한다. 세가지 샘플 모두 경로는 상이하지만, 그 화살표의 길이는 유사하다. 이는 PMA에 의한 가중되는 tensile stress의 양이 유사하다는 것이다.

이를 계산해 보면, 전면부에만 HZO 15nm를 증착한 시료는 HZO 증착 직후 초기 30.67도에서 임계 스트레스 레벨인 30.85도까지 0.18도의 상승을 거쳤고, PMA 이후 30.56도로 하향 되었으므로 0.29도가 하향되었다. 이를 합산하면  $0.18+0.29=0.47$ 도가 된다.

두번째 샘플인 전면부 HZO 15nm 증착 후 후면부 HZO 5nm 보상한 시료는 증착 직후 초기 30.49도에서 임계 스트레스 레벨인 30.85도까지 0.36도의 상승을 하였고, PMA 이후 30.81도로 하향되었으므로 0.04도의 하향폭이 발생되었다. 이를 합산하면  $0.36+0.04=0.4$ 도가 된다.

세번째 샘플인 후면부 HZO 5nm 선보상 이후 전면부에 HZO 15nm를

성장시킨 시료의 경우 증착 직후 초기 30.61도에서 임계 스트레스 레벨인 30.85도까지 0.24도의 상승을 거쳤고, PMA 이후 30.65도까지 하향되어 0.2도의 하향폭이 발생되었다. 이를 합산하면  $0.24+0.2=0.44$ 도가 된다. 결국 세가지 시료 모두 PMA 이후 o(111) peak의 2theta angle 변화는 0.4~0.5도 사이가 발생한 것이고, 이는 PMA에 의한 thermal stress가 이 정도의 o(111) peak의 angle 상승을 발생시킨다고 추정 할 수 있다. 즉, as dep 이후 o(111) peak가 발생되는 2theta angle 각도가 임계 스트레스 레벨인 30.85 - 0.4~0.5도인 30.35~30.45도 사이로 조절 할 수 있는 조건을 찾는다면, PMA 진행 이후에도 m-phase가 미발생되고 강유전성 o-phase가 온전히 유지 될 수 있을 것이다.

그러나, 실제 intensity는 2theta angle 변화 계산으로 유추한 것과 다르게 나타났다. 위에서 언급한대로 as dep 상태에서 o(111) peak의 angle이 낮게 유지된 두번째 샘플(후면 후증착 보상)의 경우 PMA 이후 angle이 30.81도로 가장 적게 relax 되는 결과가 나왔다. 이로 인해 m-phase로의 상전이 양이 다른 샘플보다 더 적은 결과가 도출되었다. 그러나, o-phase의 잔존량 또한 다른 두 샘플보다 적게 나타나는 결과가 관측되었는데, 이는 열처리 이후 결정화된 양 자체가 다른 두 샘플보다 적다는 것을 의미한다.

반대로 시편 후면에 선증착하여 compressive stress를 보상한 뒤 시편 전면부에 HZO 15nm를 성장시킨 조건의 경우 PMA 이후 o-phase의 잔존량이 가장 높으며, 반면 m-phase로의 상전이 양 또한 많음이 확인이 되었다. 즉, PMA 과정에서 결정화 되는 양 자체가 다른 샘플보다 많다는 것을 의미한다.

이러한 차이를 유발시키는 원인을 찾기 위해 유사 실험을 수차례 진행하였으나, 명확한 원인이라고 할 수 있는 실마리를 찾지 못하였다.

후면에 박막을 증착하는 평가의 경우 초기 상태가 유지가 되지 않고, 이후 열처리 과정에서 후면 박막의 물성 변화가 일어나기 때문에 최초 예상한 compressive stress 보상 수치가 지속적으로 변하는 때문에 이를 예측하기가 어려웠기 때문으로 추정된다. 즉, 후면 박막 증착을 통한 compressive stress 보상 방법은 최초에 의도한 고정된 보상값이 아닌 변화가 발생하는 보상값인 것으로 보인다.

후면 증착법을 통한 compressive stress 인가 실험의 가능성은 확인하였으나, 그 보상 수치를 정량화하기 어렵기 때문에 실제로 적용하기에는 어려움이 있다.

Compressive stress 보상 방법은 앞서 언급한 Ar sputtering 등의 방법을 통한 격자 상수를 늘리는 방법 등의 적용을 검토 중이며, 현재 해당 공정을 진행 할 수 있는 설비 부재 문제로 향후 설비 도입시 평가를 검토할 예정이다.

### 3.8 Blocking layer 적용을 통한 tensile stress 완화

후면 박막 증착법은 위에서 언급한대로 실제 적용하기에 어려움이 있어 이와는 다른 방법으로 임계 스트레스를 넘기지 않고 tensile stress를 유지시키는 스트레스 engineering이 필요하였다. 이에 앞 절의 그림 3.21 (b)에서 표현한 스트레스에 강한 blocking layer 추가하는 방법을 검토하였다. 추가된 blocking layer는 tensile stress의 가중 속도의 완화 혹은 억제하는 역할을 하여, 임계 스트레스 레벨로의 도달 방지 혹은 relax를 위한 m-phase로의 상전이를 완화할 수 있다.

이 방식을 도입하기 위해서는 HZO 박막과 호환이 가능한 물질의 발굴이 필요하다. HZO와 호환성이 떨어지는 박막을 interlayer로 추가하게 되면 trap site 발생 등의 특성 열화 현상이 발생되기 때문에, 적합한 물질의 선택이 중요하다.

Interlayer 방식이 아닌 dopant를 추가하는 방식 또한 고려할 만하다. Hf와 호환이 좋은 물질은 동일한 4가 원소인 Zr로 현재 HZO 방식을 base로 사용하고 있는데, 최근 각광 받고 있는 Y(이트륨) 등의 물질을 dopant로 추가하는 것도 시도해 볼 만하다. 그러나, 여러 dopant들을 첨가하는 평가를 위해서는 이에 적합한 설비를 보유하고 있어야 하는 환경적 제약이 따른다. 따라서, 여러 종류의 dopant 첨가 평가는 향후 적절한 설비가 갖추어졌을 때 평가해 보는 것이 바람직하다.

일단 현재 갖추어진 설비하에서 평가 할 수 있는 물질을 찾아 보았으나, 앞서 언급한대로 HfO<sub>2</sub>와 호환성에 문제가 있을 경우 특성 열화가 발생되기 때문에, 마땅한 물질을 찾기가 어려웠다.

이에 기본으로 돌아가 HZO 고용체를 구성하는 물질인 HfO<sub>2</sub> 박막과

ZrO<sub>2</sub> 박막의 스트레스 관점에서의 특성을 검토하여, 이를 활용하여 현재 조건에서 스트레스를 개선 할 수 있는 방법이 있는지를 검토해 보았다.

이에 HfO<sub>2</sub> 단일막과 ZrO<sub>2</sub> 단일막의 스트레스에 의한 상변이 관찰을 위해 두 샘플 모두 20nm로 성장시킨 후 증착 직후와 PMA 450°C 30” 열처리 진행 이후 상변화를 관찰하였다.

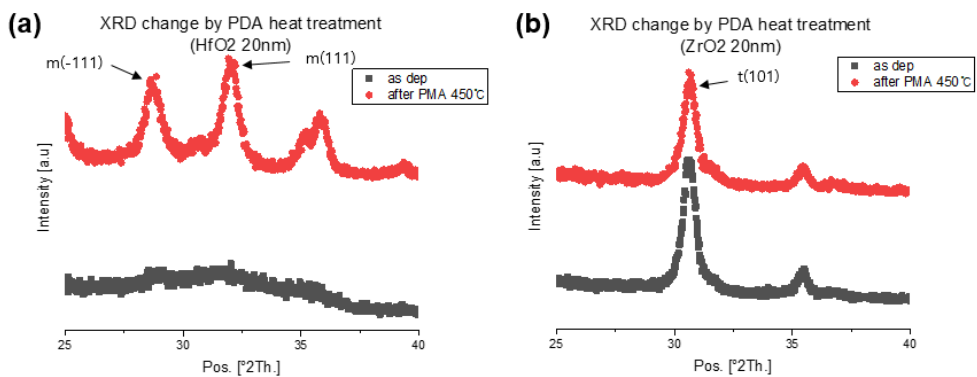


그림 3.29 HfO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> 단일막의 증착 직후 및 PMA 진행 이후 GIXRD 측정 결과 (a) HfO<sub>2</sub> 20nm (b) ZrO<sub>2</sub> 20nm

그림 3.29 (a)는 HfO<sub>2</sub> 20nm 단일막의 증착 직후 및 PMA 열처리 이후 GIXRD 측정 결과이다. 육안으로 쉽게 확인 가능하듯이, 증착 직후에는 비정질의 상태를 띄고 있으나, PMA 진행에 의한 thermal stress 인가 후에는 급격한 상변이가 발생된다. 이때 발생하는 안정상은 m(111) peak과 m(-111) peak이다. 즉, HfO<sub>2</sub> 박막은 스트레스에 취약하며, 스트레스가 인가되면 이를 relax하기 위해 m-phase로 상전이가 쉽게 발생하는 특징을 보인다.

그림 3.29 (b)는 ZrO<sub>2</sub> 20nm 단일막의 증착 직후 및 PMA 열처리 이후 GIXRD 측정 결과이다. ZrO<sub>2</sub>는 HfO<sub>2</sub> 물질과는 다르게 증착

단계에서 이미 결정화가 발생되고 이때의 안정상은 t(101) peak이다. 또한, PMA 열처리 이후 약간의 intensity 감소가 보이긴 하지만, 기존의 상이 대다수 변함없이 유지되고 있는 특성을 보인다. 즉, ZrO<sub>2</sub> 박막은 HfO<sub>2</sub> 박막과 다르게 스트레스에 매우 강한 특성을 보인다.

그렇다면 HfO<sub>2</sub>와 ZrO<sub>2</sub>의 고용체인 HZO 박막이 tensile stress가 가중될 때 발생하는 stress relax 현상(m-phase로의 상전이)은 HfO<sub>2</sub>가 영향을 준 것으로 해석 할 수 있다.

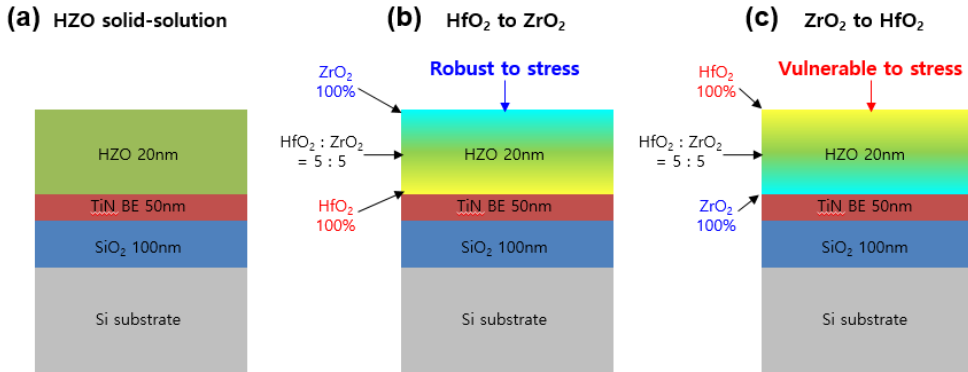
현재 HZO 박막은 HfO<sub>2</sub> 1cycle + ZrO<sub>2</sub> 1cycle을 반복하는 super cycle로 진행이 되어, HfO<sub>2</sub>와 ZrO<sub>2</sub>의 박막내 분포는 매우 균일한 상태로 되어 있다. 따라서, 박막 두께와 무관하게 모든 두께 대역에서 HZO 박막은 스트레스에 취약한 HfO<sub>2</sub>의 영향을 받을 수 밖에 없다.

이에, 박막내의 HfO<sub>2</sub>와 ZrO<sub>2</sub>의 분포를 다르게 구배하게 되면 stress에 강한 재료를 구성 할 수 있다는 발상이 떠올라 다음과 같이 실험을 구상하였다. 박막 성장 초기 구간에는 쉽게 결정화가 되는 HfO<sub>2</sub>를 집중 분포하다가, m-phase로의 상전이가 쉽게 발생하는 두께 대역인 15~20nm 구간은 stress에 강한 ZrO<sub>2</sub> 물질의 비율을 높여, stress 가중에 의한 임계 스트레스 레벨 도달을 억제하는 방식이다.

비교 검증을 위해 박막 성장 초기 구간에 스트레스에 강한 ZrO<sub>2</sub> 물질을 집중 분포하고, 반대로 m-phase로의 상전이가 쉽게 발생하는 15~20nm 구간에 스트레스에 취약한 HfO<sub>2</sub> 물질을 집중 분포하는 반대 컨셉의 샘플도 추가로 제작하였다.

박막내의 HfO<sub>2</sub>와 ZrO<sub>2</sub>가 분포되는 영역은 서로 상이하지만, 전기적 특성 열화 방지를 위해 박막 전체에서 차지하는 비율은 둘 다 5:5가 될 수 있도록 설계하였다.

실험 모식도는 다음과 같다.



**그림 3.30** HZO 박막내 HfO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> 분포 조절을 통한 스트레스 완화 평가 샘플 모식도 (a) 일반적인 super cycle 방식으로 성장한 HZO 20nm 박막 (b) 증착 초기 구간은 HfO<sub>2</sub>의 비율이 높고 증착 마무리 단계에는 ZrO<sub>2</sub>의 비율이 높게 설정된 HZO 20nm 박막 (c) 증착 초기 구간은 ZrO<sub>2</sub>의 비율을 높이고 증착 마무리 단계에는 HfO<sub>2</sub>의 비율을 높게 설정한 HZO 20nm 박막

그림 3.30 (a)는 일반적인 HfO<sub>2</sub> 1cycle - ZrO<sub>2</sub> 1cycle을 반복하는 super cycle 방식으로 성장시킨 HZO 20nm 박막이며, 그림 3.30 (b)는 증착 초기 단계에는 HfO<sub>2</sub> 비율을 높이고, 증착 마무리 단계에는 ZrO<sub>2</sub>의 비율을 높여, m-phase로의 상전이가 발생하는 두꺼운 두께 구간에는 스트레스에 강한 ZrO<sub>2</sub>의 영향으로 tensile stress가 억제되는 것을 기대하여 설계한 HZO 20nm 박막이다. 그림 3.30 (c)는 비교 평가를 위해 그림 3.30 (b)와 반대로 초기 구간은 ZrO<sub>2</sub>를 배치하고, 마지막 구간은 스트레스에 취약한 HfO<sub>2</sub>를 배치한 HZO 20nm 박막이다.

이를 구현하기 위해 표 3.7과 같이 레시피를 구성하였고, 모양이 흡사 무지개와 유사하기 때문에 Rainbow recipe라고 명명하였다.

HZO 5:5			HfO <sub>2</sub> to ZrO <sub>2</sub>			ZrO <sub>2</sub> to HfO <sub>2</sub>		
Film	Target	Cycle	Film	Target	Cycle	Film	Target	Cycle
HZO 5:5	20nm	144	HfO <sub>2</sub>	4nm	27	ZrO <sub>2</sub>	4nm	27
			HZO 2:1	4nm	30	HZO 1:2	4nm	30
			HZO 5:5	4nm	30	HZO 5:5	4nm	30
			HZO 1:2	4nm	30	HZO 2:1	4nm	30
			ZrO <sub>2</sub>	4nm	27	HfO <sub>2</sub>	4nm	27
			Total	20nm	144	Total	20nm	144

표 3.7 HfO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> 분포 조정 recipe 설계도. 모양이 마치 무지개와 흡사하여 Rainbow recipe라 명명하였다.

표 3.7의 “HZO 5:5” 조건은 현재 일반적으로 사용하고 있는 5:5 super cycle recipe이며, “HfO<sub>2</sub> to ZrO<sub>2</sub>” 조건은 증착 초기에는 pure한 100% HfO<sub>2</sub>로 구성되어 있다가 증착 마무리 단계에는 pure한 100% ZrO<sub>2</sub>가 증착되게 설계하였다. 마지막으로 비교 평가를 위해 생성한 “ZrO<sub>2</sub> to HfO<sub>2</sub>”의 경우 반대로 증착 초기에 pure한 100% ZrO<sub>2</sub>로 구성되어 있다가 증착 마무리 단계에는 pure한 100% HfO<sub>2</sub>가 증착되게 설계하였다.

3가지 샘플 모두 증착 두께는 m-phase로이 상전이가 잘 발생하는 두께 대역인 20nm를 타겟으로 생성하였으며, 증착 직후와 PMA 열처리 이후의 스트레스에 의한 상변화 관찰을 위해 GIXRD 측정하여 2theta angle 변화와 intensity 변화를 관찰하였다.

그림 3.31은 위에서 설계한대로 제작한 3가지 샘플의 박막 증착 직후 GIXRD 측정한 결과이며, 표 3.8은 측정시 발생된 peak의 2theta angle 및 intensity를 기입한 표이다. 그림 3.32은 해당 샘플의 PMA 연속 진행 이후 GIXRD 측정한 결과이며, 표 3.9는 PMA 이후 발생된 peak의 2theta angle 및 intensity를 기입한 표이다.



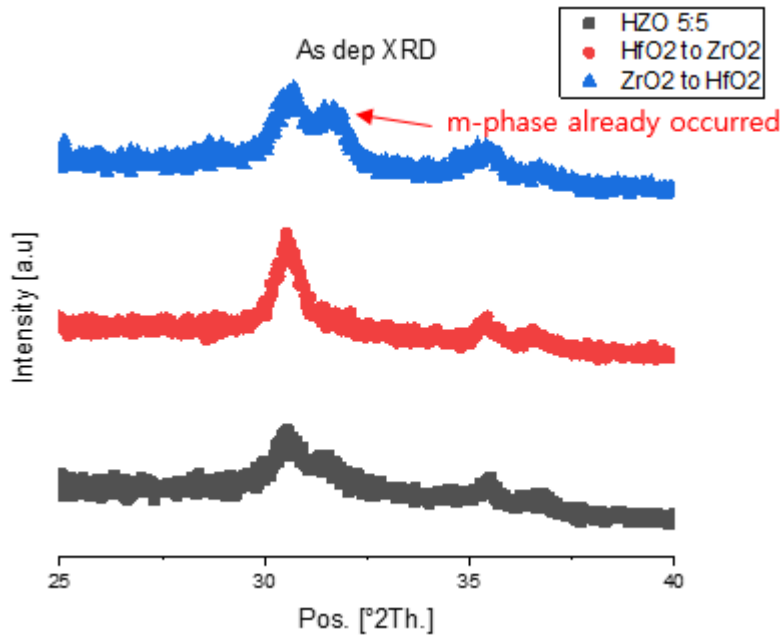


그림 3.31 HZO 박막내 HfO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> 분포 조절 샘플의 증착 직후 GIXRD 측정 결과 (a) 일반적인 HZO 20nm 박막 (b) 초기 HfO<sub>2</sub> 비율이 높고 후기 ZrO<sub>2</sub> 비율이 높은 HZO 20nm 박막 (c) 초기 ZrO<sub>2</sub> 비율이 높고 후기 HfO<sub>2</sub> 비율이 높은 HZO 20nm 박막

No.	Conditions	Pos. [°2Theta]			Height (counts)		
		o (111)	m (111)	m (-111)	o (111)	m (111)	m (-111)
1	HZO 5:5 20nm	30.56			101.08		
2	HfO <sub>2</sub> to ZrO <sub>2</sub> 20nm	30.57			188.55		
3	ZrO <sub>2</sub> to HfO <sub>2</sub> 20nm	30.77	31.77		144.2	102.62	

표 3.8 HZO 박막내 HfO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> 분포 조절 샘플의 증착 직후 GIXRD 측정 결과 확인된 각 상별 peak의 2theta angle 및 intensity

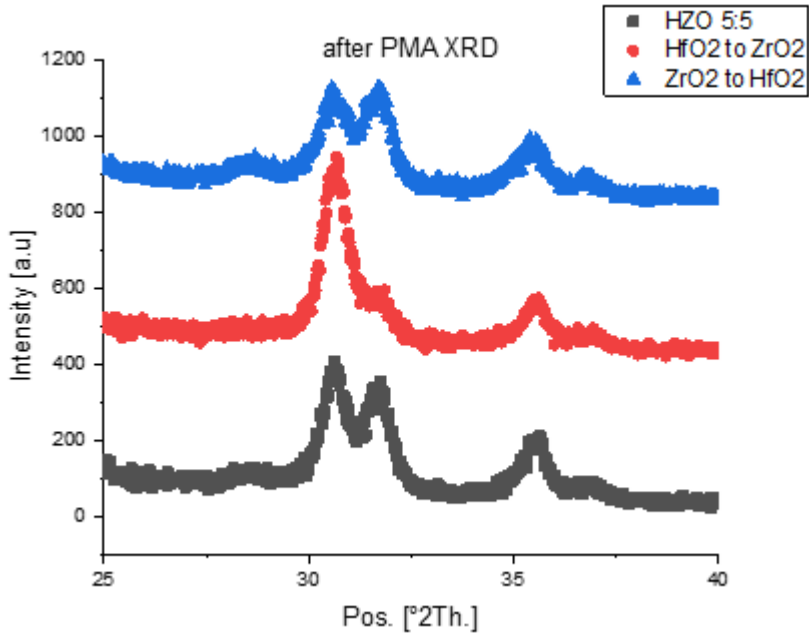


그림 3.32 HZO 박막내 HfO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> 분포 조절 샘플의 PMA 진행 이후 GIXRD 측정 결과 (a) 일반적인 HZO 20nm 박막 (b) 초기 HfO<sub>2</sub> 비율이 높고 후기 ZrO<sub>2</sub> 비율이 높은 HZO 20nm 박막 (c) 초기 ZrO<sub>2</sub> 비율이 높고 후기 HfO<sub>2</sub> 비율이 높은 HZO 20nm 박막

No.	Conditions	Pos. [°2Theta]			Height (counts)		
		o (111)	m (111)	m (-111)	o (111)	m (111)	m (-111)
1	HZO 5:5 20nm	30.63	31.81		288.82	242.14	
2	HfO <sub>2</sub> to ZrO <sub>2</sub> 20nm	30.50			368.79		
3	ZrO <sub>2</sub> to HfO <sub>2</sub> 20nm	30.51	31.83	28.48	213.78	217.78	38.57

표 3.9 HZO 박막내 HfO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> 분포 조절 샘플의 PMA 진행 이후 GIXRD 측정 결과 확인된 각 상별 peak의 2theta angle 및 intensity

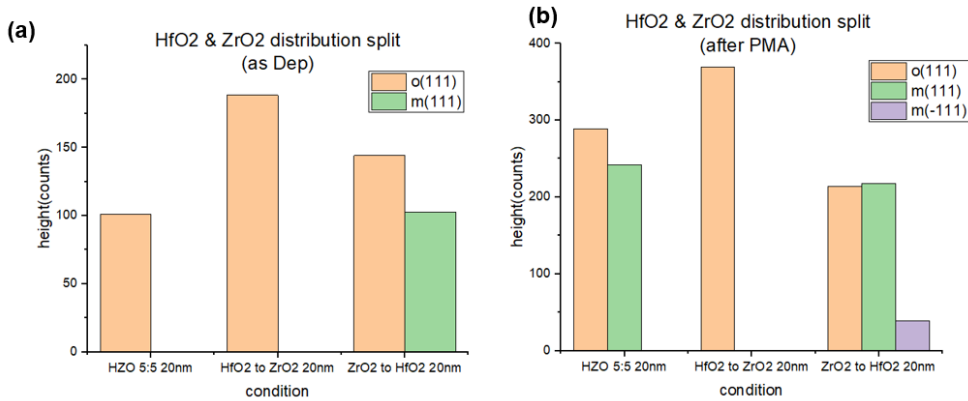
As dep 후 측정된 그림 3.31을 보게 되면 육안으로 쉽게 확인 되듯이 박막 성장 막바지에 스트레스에 취약한  $\text{HfO}_2$ 를 배치한 “ $\text{ZrO}_2$  to  $\text{HfO}_2$ ” 조건이 thermal stress를 받지 않은 as dep 상태임에도 불구하고, m-phase가 발생되어 relax가 된 것이 보인다. 이는 두께 증가에 의해 발생하는 growth stress의 영향만으로도  $\text{HfO}_2$  박막이 스트레스 relax를 위해 m-phase로 상전이가 발생되었음을 추정 할 수 있는 근거이다. 이 때의 o(111) peak의 2theta angle은 임계 스트레스 구간에 근접한 30.77도로 이는 일반적인 방식으로 증착한 샘플에서 볼 수 없는 매우 높은 수치이다. 또한 이 수치는 이미 임계 스트레스 레벨에 도달 후 relax 되어 내려간 수치로 박막 성장시 발생하는 스트레스만으로도  $\text{HfO}_2$ 는 쉽게 relax 되는 것을 추정 가능케 한다.

반대로 박막 성장 막바지에 스트레스에 강인한  $\text{ZrO}_2$ 를 배치한 “ $\text{HfO}_2$  to  $\text{ZrO}_2$ ” 조건의 경우 as dep 단계에서도 강한 강유전성 o-phase가 발생됨이 확인된다. 이는 증착 초기 단계에서 결정화가 발생되기 쉬운  $\text{HfO}_2$ 가 집중 배치되어 발생하는 것으로 판단되며, 증착 초기에는 상변이가 쉬운 물질이 배치되는 것이 강유전성 극대화에 유리한 것을 짐작 할 수 있는 단서가 된다.

그림 3.32은 PMA 진행 이후 측정된 GIXRD 결과로 육안으로도 쉽게 샘플간 차이가 확인된다. 스트레스에 강인한  $\text{ZrO}_2$ 를 박막 성장 후기에 배치한 “ $\text{HfO}_2$  to  $\text{ZrO}_2$ ” 조건의 경우 PMA 열처리에 의한 추가적인 thermal stress가 인가되었음에도 불구하고, 스트레스 relax를 위한 m-phase로의 상전이가 발생되지 않았다. 즉, 가중되는 stress를  $\text{ZrO}_2$  최종 layer가 blocking 해 주어 추가적인 tensile stress의 상승을 억제하여 강유전성 o-phase의 유지 및 비강유전성 m-phase 로의 상전이를 억제한 것으로 해석 할 수 있다.

이와는 반대로 스트레스에 취약한  $\text{HfO}_2$  물질을 박막 성장 후기에 배치한 “ $\text{ZrO}_2$  to  $\text{HfO}_2$ ” 조건의 경우 as dep 단계에서 이미 m-phase로 상전이가 발생되어 relax 되었음에도 불구하고 PMA에 의한 thermal stress 가중시 추가적으로 m-phase로의 상전이가 발생되어 이 비중이 높아진 것이 관찰된다.

증착 이후와 PMA 열처리 이후 각 상별 intensity 변화는 확인 용이를 위해 그림 3.33에 다시 도식화 해 두었다.



**그림 3.33** HZO 박막내  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  분포 조절 샘플의 증착 직후 및 PMA 진행 이후 각 상별 intensity (a) HZO 증착 이후 (b) PMA 진행 이후

지금까지의 GIXRD 측정 결과 확인시 의도한대로 tensile stress가 가중되어 임계 스트레스 레벨에 도달하는 두께 구간인 15~20nm 구간에 스트레스에 강한  $\text{ZrO}_2$  물질이 집중 배치 될 때, 스트레스 증가를 효과적으로 억제하며, 이로 인한 m-phase로의 상전이가 억제 되는 것이 확인되었다.

이에 상기 3가지 샘플의 분극 전계 이력 곡선(Polarization Electric field hysteresis) 확인을 위해 본교 39동에 설치된 TF analyzer를 활용하여 측정을 진행하였다. 주파수는 1kHz로 설정하였고 측정 바이어스는 4MV/cm로 진행하였다.

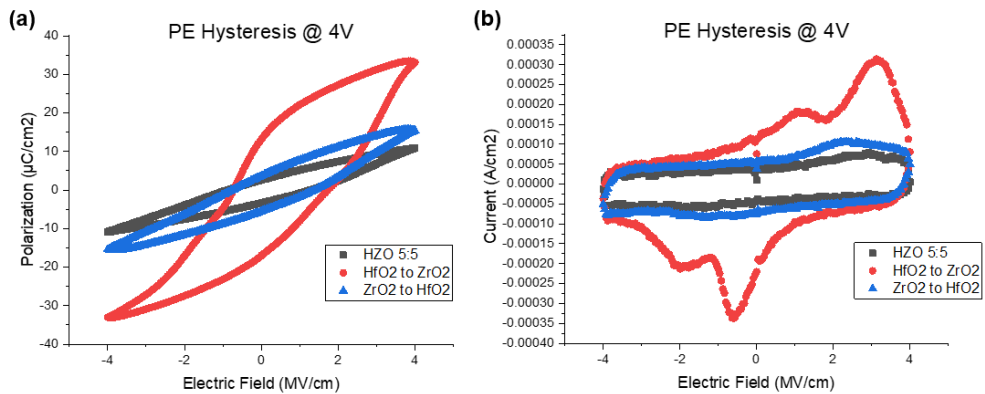


그림 3.34 HZO 박막내 HfO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> 분포 조절 샘플의 분극 전계 이력 곡선 (a) 분극 이력 곡선 (b) 전류 전계 곡선

Sample	2Pr	Vc+	Vc-
HZO 5:5 20nm	6.05	1.32	-0.91
HfO <sub>2</sub> to ZrO <sub>2</sub> 20nm	31.41	1.67	-0.72
ZrO <sub>2</sub> to HfO <sub>2</sub> 20nm	9.41	1.43	-0.75

표 3.10 HZO 박막내 HfO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> 분포 조절 샘플의 분극 전계 이력 곡선 측정 결과

그림 3.34 (a)는 해당 평가의 분극 이력 곡선 측정 결과로 육안으로도 쉽게 확인 가능하듯이 “HfO<sub>2</sub> to ZrO<sub>2</sub>” 조건의 분극량(2P<sub>r</sub>)이 다른 두 샘플과 다르게 매우 크게 발생하는 것이 관찰된다. 표 3.10에서 확인

가능하듯이 이때의 분극량( $2P_r$ )은 base 조건인 normal HZO 20nm의  $6.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 5배 수준인  $31.41 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 수치를 보인다. 이는 앞서 GIXRD 결과에서 확인하였듯이 PMA 진행 이후 최종적으로 잔존된 많은 o-phase의 양에 비례하는 결과이다. 이는  $\text{ZrO}_2$  최종 층이 효과적으로 tensile stress의 가중을 억제하여 m-phase로의 상변이를 방지하였기 때문이다.

그림 3.34 (b)는 전류 전계 곡선으로 “ $\text{HfO}_2$  to  $\text{ZrO}_2$ ” 조건의 current가 약간의 2중 곡선을 띄고 있는 것이 관찰된다. 이는 pure한  $\text{ZrO}_2$  박막의 AFE (anti-ferroelectric) 특성에 기인한 것으로, 박막내의  $\text{HfO}_2$ 와  $\text{ZrO}_2$ 의 분포를 조정하면서도 총 비율은 동일하게 설정하였지만 다소  $\text{ZrO}_2$  rich 쪽으로 shift 된 것으로 판단된다.

또한 그림 3.29 (a)의 hysteresis 곡선이 다소 우측으로 shift 되어 있는 임프린트(imprint) 현상이 관찰되는데, 이 또한,  $\text{HfO}_2$ 와  $\text{ZrO}_2$ 의 비율이 정확히 조절이 되지 않고 다소 shift 되었기 때문으로 판단된다. 또한, FE 박막과 상부 전극 사이 계면에 일부 dead layer가 생성되었기 때문으로 판단된다. 관련하여, 추가적인 실험을 통해 fine tuning을 진행할 예정이다.

그러나, 20nm의 매우 두꺼운 ferroelectric 박막에 4V의 매우 낮은 전압을 인가하였음에도 위와 같이 매우 높은 수준의 분극량이 확보되었다는 사실은 고무적이다. 이는 갈수록 저전력 제품을 선호하는 시장의 니즈(needs)에 부합하는 조건이기 때문이다.

## 4. 결론

본 연구에서는 HZO 박막의 두께 상승시 발생하는 비강유전성 m-phase의 발생 기전을 밝히고 이를 억제하는 방식의 설계를 통해 강유전성 o-phase의 보존량을 높이는 평가를 진행하였다.

박막 두께가 두꺼울 때 m-phase가 발생하는 원인을 박막에 작용하는 스트레스로 추정하여 관련 문헌 조사를 진행하였고, 박막 두께 변화에 따라 surface energy와 strain energy가 서로 경쟁 관계에 있으며, 박막 두께가 두꺼운 영역에서는 surface energy의 영향력이 감소하여, strain energy가 지배적인 환경이 되는 것을 확인하였다.

HZO 박막의 초기 상인 t-/o-phase에서 m-phase로 상전이가 발생하는 기전을 파악하기 위해 HfO<sub>2</sub> 물질과 ZrO<sub>2</sub> 물질의 각 상별 격자(lattice) 정보를 확인하였고, 두 물질 모두 m-phase의 unit cell 당 volume이 t-/o-phase보다 4% 정도 큰 것이 확인 되었다.

기판과 박막의 열팽창계수(TEC : Thermal Expansion Coefficient) 차이로 인해 박막에는 강한 tensile stress가 인가되어 있는 상태인데, HZO의 경우 초기 상인 t-/o-phase에서 m-phase로 상전이 발생시 4%의 volume 팽창 효과로 tensile stress가 완화 가능하게 된다.

이것이 HZO 박막의 두께 상승시 발생하는 m-phase 발현의 기전이라고 추정하여 가설을 설정하였고, 그 근거를 찾기 위해 여러 스트레스 인가 실험으로 해당 가설을 검증하였다.

GIXRD (Grazing Incident X-ray Diffraction) 측정을 통한 2theta angle 변화로 박막에 가해지는 biaxial stress의 변화를 유추할 수 있으며, 이 방법을 통해 박막에 가해지는 tensile stress가 일정 수준

이상 가중되게 되면, 이의 해소를 위해 relaxation이 일어나게 되고, 그 방법이 o-phase에서 m-phase로의 상전이라는 것을 여러 실험 및 측정 결과에서 확인하였다.

이러한 임계 스트레스(critical stress) 레벨은 GIXRD 측정시 o(111) peak의 2theta angle 기준으로 30.8~30.85도이며, 박막에 tensile stress 가중시 2theta angle이 상승하여, 이 기준값을 초과하게 될 경우 m-phase가 발생하는 것이 확인되었다.

따라서, 강유전성 o-phase의 유지 및 비강유전성 m-phase의 발현을 억제하기 위해서는 임계 스트레스를 넘지 않는 수준의 tensile stress 조절 방법 고안이 필요하다.

이를 위해 기판에 compressive stress를 인가하여, 가중되는 tensile stress를 완화하는 것을 고안하였고, 그 방법으로 기판 후면에 HZO 박막을 증착하여, 역 tensile (정방향 기준 compressive) stress를 인가하는 것을 평가하였다.

평가 결과 강유전성 o-phase의 보존량 증가 및 비강유전성 m-phase의 발현 억제 효과가 HZO 박막 20nm 조건의 실험에서 확인이 되지만, HZO 박막 15nm 조건에서 보상 순서를 바꿔서 진행한 조건의 강유전성 o-phase 또한 감소되는 현상이 발생되어 정확한 기전 파악이 어려웠다.

Compressive stress를 인가하는 방식이 기판 후면에 박막을 증착하는 것이고, 후면에 증착된 박막은 고정적으로 스트레스를 유지시키지 못하고, 후속 공정 진행 과정에서 스트레스가 변하기 때문에 정확한 compressive stress 보상은 어려운 것으로 판단되어, 해당 평가는 실용화에 어려워 Ar sputtering과 같은 고정적인 compressive stress를 인가 할 수 있는 방법으로 평가 대체가 필요하다.



임계 스트레스를 넘지 않는 수준의 tensile stress를 조절하는 또다른 방법으로 blocking layer를 HZO 박막 상부에 생성하는 방법을 평가하였다. HZO 박막과의 호환성 때문에 완전히 다른 물질을 증착하는 방법이 아닌, 기존에 사용하던  $\text{HfO}_2$ 와  $\text{ZrO}_2$ 의 스트레스 관점에서의 특성을 파악하고, 이를 이용하여, HZO 박막 내부의 분포를 조절하는 방식으로 평가 진행하였다.

$\text{HfO}_2$  단일막의 경우 스트레스에 매우 취약하여 조금만 스트레스가 누적되어도 이의 해소를 위해 m-phase로 쉽게 상전이가 되는 특성을 보인다. 반면  $\text{ZrO}_2$ 의 경우 스트레스에 매우 강한 특성을 가지고 있어, thermal stress 등의 큰 stress가 인가되어도, 기존의 상을 유지하는 현상을 보인다.

이를 이용하여, HZO 박막 내의  $\text{HfO}_2$ 와  $\text{ZrO}_2$ 의 분포를 조절하였고, m-phase가 쉽게 발현이 되는 15~20nm 대역에  $\text{ZrO}_2$ 의 비율을 크게 배분하는 방식으로 레시피 설계하여 평가 진행하였고, 그 결과 20nm의 두꺼운 박막 두께에서 PMA 열 stress를 받은 후에도 임계 스트레스를 넘지 않아 강유전성 o-phase가 완전 보존되고, 비강유전성 m-phase가 미발현되는 고무적인 결과를 얻었다.

해당 샘플의 분극 전계 이력 (PE-Hysteresis) 곡선 확인시 일반적인 방법으로 생성된  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  20nm 조건보다 5배 정도 높은 분극량( $2P_r$ )이 확보되었다.

결론적으로 본 연구를 통해 박막의 스트레스 조절을 통한 강유전성 o-phase 유지 및 비강유전성 m-phase의 발생 억제가 가능성이 확인되었다. 이를 응용하여, 현재 강유전성 발현이 어려운 5nm 미만의 초박막에서도 grain 성장 및 강유전성 o-phase를 발현시킬 수 있는 강한 스트레스를 인가 할 수 있는 조건을 찾는다면, 강유전체 연구에 획기적인 방법이 될 것이다.

## 5. 참고 문헌

- [1] J. Valasek, Phys. Rev. 17, 715(1921)
- [2] Uwe Schroeder, Cheol Seong Hwang, Hiroshi Funakubo  
"Ferroelectricity in doped hafnium oxide: materials, properties and  
device "Pages 457–458
- [3] Manuel Pedro Fernandes Graca, MRS Bulletin, Volume 42,  
issue3(Glass ceramics), March 2017, Pages 231–219
- [4] T. S. Böscke, J. Müller, D. Bräuhäus, U. Schröder, U. Böttger, Appl.  
Phys. Lett., 99, 102903(2011).
- [5] M. H. Park, Y. H. Lee, H. J. Kim, Y. J. Kim, T. Moon, K. D. Kim,  
S. D. Hyun, T. Mikolajick, U. Schroeder, C. S. Hwang, Nanoscale.  
9,9973–9986 (2017)
- [6] M. H. Park, Y. H. Lee, T Mikolajick, U Schroeder, C. S. Hwang,  
Adv. Electron Mater., 1800522 (2018)
- [7] Thompson, MIT, Annual Review, (2000)
- [8] J.W. Choi M.E Dissertation. (2022)

## Abstract

### A study on improving ferroelectricity of $\text{H}_{0.5}\text{Z}_{0.5}\text{O}_2$ thin film through stress engineering

Doosup Shim

Dept. of Material Science and Engineering

The Graduate School

Seoul National University

A conventional ferroelectric material, a perovskite material, has a weak leakage current characteristic due to a low bandgap energy (3.3eV). To overcome this, a thick deposition thickness of 100 nm or more is required. Due to this, it does not conform to the design rule of the current 10–20nm level of the memory device, and in the case of PZT ( $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ) material, there is also a problem that an environmental control material such as lead must be used, which is of great interest from industry and academia did not receive.

However, since NaM–Lab in Germany reported the phenomenon of ferroelectricity in  $\text{HfO}_2$ –based films in 2011, academic interest in ferroelectrics has rapidly increased. Unlike conventional perovskite materials,  $\text{HfO}_2$ –based materials have an optimal thickness of 10 nm, which generates ferroelectricity, and are in good agreement with the design rules of current CMOS devices. This is because it has the advantage of not using environmentally regulated substances such as lead.

$\text{HfO}_2$  material has a monoclinic stable phase that is centrosymmetric and non–ferroelectric in bulk and at room temperature, but the kinetics of phase change to m–phase at a thin film thickness of 10

nm level High barrier ( $\sim 250\text{meV/f.u}$ ) and relatively low kinetic barrier ( $\sim 30\text{meV/f.u}$ ) enables phase transition to orthorhombic, which is non-centrosymmetric and ferroelectric.

When dopant is added to  $\text{HfO}_2$ , ferroelectricity is further improved. Among them, the best result was obtained in the material doped with  $\text{ZrO}_2$ , and the composition ratio of  $\text{HfO}_2:\text{ZrO}_2$  is 5:5, which is a super-lattice structure ( $\text{H}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ ). It has been confirmed that the highest ferroelectricity is generated in this condition.

However, the ferroelectricity of  $\text{HfO}_2$ -based materials does not overcome the thickness-dependent limit. At a deposition thickness thicker than 10 nm, where ferroelectricity is maximized, the ferroelectric o-phase decreases and the non-ferroelectric m-phase tends to increase, and it is difficult to form a ferroelectric o-phase because crystallization itself is difficult at an ultra-thin film thickness of 5 nm or less where grain growth is not sufficient.

Surface energy and strain energy, which are the driving forces of thin film growth, are in competition with each other. Surface energy decreases in inverse proportion to an increase in thin film thickness, whereas an environment in which strain energy is relatively dominant when thin film thickness increases. Eventually, the surface energy and the strain energy are in a competitive relationship with each other due to the change in the thickness of the thin film, and it is judged that the dominant phase of the thin film is changed accordingly.

In other words, it can be estimated that the increase in non-ferroelectric m-phase, which occurs when the thin film is thick, is caused by the effect of strain energy due to the increase in thin film thickness. The significance of this study is to devise a stress engineering method that can maintain the ferroelectric o-phase by elucidating the mechanism for this.

This study was evaluated on a HZO ( $\text{H}_{0.5}\text{Z}_{0.5}\text{O}_2$ ) thin film with a grain size of sufficiently grown and crystallizable over 10nm. Chapter 2 of this paper discusses the thin film growth mechanism and surface-strain energy competition based on literature research, and Chapter 3 describes the stress engineering method using it. Chapter 4 discusses the experimental results and interpretation, and describes the future direction.

**Keywords :** Ferroelectric, orthorhombic, monoclinic, HZO( $\text{H}_{0.5}\text{Z}_{0.5}\text{O}_2$ ), stress

**Student Number :** 2020-22225