



공학석사 학위논문

이종 Hf/Zr 전구체를 사용한 초박형 HZO의 ALD 공정 조건에 관한 연구

Study on ALD process conditions of ultra-thin HZO using heteroleptic Hf/Zr precursors

2023년 2월

서울대학교 대학원

재료공학부 하이브리드재료전공

김 하 니

이종 Hf/Zr 전구체를 사용한 초박형 HZO의 ALD 공정 조건에 관한 연구

Study on ALD process conditions of ultrathin HZO using heteroleptic Hf/Zr precursors

지도교수 황 철 성

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함 2023년 2월

> 서울대학교 대학원 재료공학부 하이브리드재료전공 김 하 니

김하니의 공학석사 학위논문을 인준함 2023년 2월

위 钅	원장.	이 관 형	(인)
부위	원장	황 철 성	(인)
위	원	박 민 혁	(인)

초 록

최근 고유전물질로 가장 널리 사용되고 있는 Doped-HfO2을 적용한 DRAM, Fe-FET, FTJ 등의 어플리케이션에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그 중 ZrO2를 도핑 한 HZO 박막은 DRAM의 capacitor 대체 물질로 그 중요성이 크게 증가하고 있다. HZO는 dopant의 농도와 가해지는 열 조건에 따라 다양한 상을 가지며 사용 목적에 따라 높은 유전율을 갖는 tetragonal 상과 강유전성 특성을 갖는 non-symmetric orthorhombic 상 등이 연구되고 있다. HZO 박막에 대한 다양한 관점의 연구가 진행되고 있고, 박막이 사용되는 DRAM의 capacitor나 박막 소자들의 집적도 향상을 위한 초박형 박막에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다. 하지만, 5nm 두께 이하의 초박형 박막은 물리적 두께에서 오는 누설전류의 한계와 전극 혹은 물질 간의 interfacial 등이 미치는 영향이 상대적으로 더 커지는 문제가 존재하며, grain size의 감소로 생기는 표면 에너지로 인해 강유전체 특성을 보이는 결정상을 유도하는 것도 어려워진다. 이러한 이유로 인해 10nm를 기준으로 그 이하에서는 잔류 분극이 급격히 감소하게 되어 강유전성 특성이 저하된다.

본 연구에서는 원자층박막증착의 조건을 최적화함으로써 가장 널리 사용되는 TiN 전국에서의 5nm 이하의 초박형 HZO의 강유전체 특성을 구현하고자 했다. 기존에 사용되던 TEMA-Hf, TEMA-Zr의 전구체 대비 열적 안정성이 우수하고 높은 밀도와 낮은 불순물, 우수한 step coverage 등의 장점을 갖는 Cyclopentadienyl 구조의 Cp-Hf, Cp-Zr을 통해 HZO 박막의 특성을 개선하는 연구를 진행하였고, 이를 위해 330도 이상의 고온 공정 조건을 적용하였다. 고온 공정 Cp 전구체를 통해 증착 된 5nm HZO 박막에서 TEMA 전구체와의 비교를 통해, 문헌과 같이 더 높은 박막 밀도를 보이고 1order 정도의 누설 전류 특성이 개선되는 것이 관찰되었다. 또한, 강유전성의 hysteresis 곡선과 스위칭 current 분석에서도 Cp 전구체가 TEMA 전구체 대비 우수한 특성을 보이는 것이 관찰되었다. 또한, Cp 전구체로 증착 한 HZO 박막에 대해 5nm 이하 두께에서의 최적의 온도 조건을 찾기 위해 증착 온도를 330도, 340도, 350도로 각각 진행하였고 열처리 온도 조건 또한 400도부터 700도까지 진행하였다. 온도 조건 실험을 통해 5nm에서는 증착 온도 330도, 열처리 조건 450도 1분에서 잔류 분극 2Pr 32.1uC/cm²을 얻었고 4nm에서는 증착 온도 340도, 열처리 조건 500도 1분에서 잔류 분극 2Pr 22.3 uC/cm²의 결과를 얻었다. 특히 4nm HZO 박막의 강유전성은 TiN/HZO/TiN의 MIM 구조에서 보고된 사례가 없는 의미 있는 결과를 보였다.

마지막으로 두께 감소에 따른 누설 전류의 영향으로 인한 박막의 전기적 특성 측정의 한계를 해결하기 위한 방법으로 누설 전류를 제거하는 측정 방법을 적용해보았다. 4nm 와 3nm HZO 박막의 강유전성 스위칭 특성의 유무를 관찰해보았고, 3nm에서는 박막의 저항 성분 외 강유전체 특성을 보이는 전류의 특성이 발견되지 않았다.

주요어: HZO, 강유전체 물질 (Ferroelectric material), 사이클로펜타디엔일(Cyclopentadienyl), 원자층박막증착 (Atomic Layer Deposition), 초박형 박막 (Ultra-thin film)

학 번:2021-22678

1.	서 론13
2.	문헌연구17
	2.1 강유전물질 HZO의 도입 배경 및 특성17
	2.2 Cyclopentadienyl(Cp) based precursor21
	2.2.1 이종(Heteroleptic) Cp 리간드의 원리22
	2.2.2 Hf _x Zr _{1-x} O ₂ 박막의 Hf과 Zr 전구체의 비교25
	2.3 초박형(Ultra-thin) 박막의 연구와 박막 품질 개선32
	2.3.1 Ultra-thin HZO 박막에 관한 연구32
	2.3.2 HZO 박막의 interface quality
	2.3.3 누설전류 제거 측정법40
3.	본문43
	3.1 제작 및 측정43
	3.1.1 고온 공정 Cp-Hf 및 Zr 전구체와 ALD 증착 장비43
	3.1.2 고온 증착 ALD 조건과 박막 특성 측정 조건45
	3.1.3 실험 신뢰도 향상을 위한 calibration51
	3.2 5nm Cp-H _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ 박막의 ALD 공정 조건53
	3.2.1 Cp 전구체의 HfO2와 ZrO2 ALD 공정53
	3.2.2 재료적 특성58
	3.2.3 5nm HfO ₂ , ZrO ₂ 단일막의 전기적 특성64
	3.2.4 결정화 특성 비교 실험65
	3.3 전구체에 따른 5nm H _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ 박막 특성 비교69
	3.3.1 5nm HZO 박막의 전구체에 따른 전기적 특성69
	3.4 초박형 H _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ 연구71
	3.4.1 Cp 전구체로 증착한 HZO 박막의 ultra-thin 실험 계획73
	3.4.2 5nm H _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ 박막에 대한 실험 결과74

5O2 박막에 대한 실험 결과	79
5O2 박막에 대한 실험 결과	84
	05
	85
	87
	90

표 목차

표 3-1. Cp-Zr, Hf과 TEMA-Zr, Hf의 ALD 증착 조건 비교20	
표 3-2. C-V, I-V 전기적 특성 측정 장비 및 조건20	
표 3-3. XRR을 통한 TEMA, Cp 각각의 ZrO ₂ / HfO ₂ / Hf _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ 별 막의 밀도(g/cm ³)]- 1
표 3-4. XRR 분석에서의 Roughness 분석 결과20	
표 3-5. 5nm HfO ₂ , ZrO ₂ 의 current density20	
표 3-6. Cp와 TEMA 전구체 5nm Hf _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ 의 전기적 특성20	
표 3-7. Ultra-thin HZO 박막의 전기적 특성 분석을 위한 실험 조건	j
표 3-8. 330℃에서 증착 된 5nm HZO 박막의 PMA 조건에 따른 전7 적 특성 결과 (input voltage 2V)20]
표 3-9. 4nm HZO 박막의 증착 온도와 PMA 조건에 따른 전기적 특성 결과 (input voltage 1.4V)	3

그림 목차

그림 2-1. HfO2 와 ZrO2의 조성에 따른 결정상과 분극 특성[4]......20

그림	2-2. Cp- HfO ₂ -ZrO ₂ 에서의 ZrO ₂ 조성비에 따른 Remanent polarization(P _r), 유전율(ε _r), m-phase fraction(%)Zr, Hf과 TEMA-Zr, Hf의 ALD 증착 조건 비교
그림	2-3. Ferroelectric oIII-phase formation [2]20
그림	2-4. Doped-HfO2의 동적 모델 [5, 6]20
그림	2-5. 증착 온도에 따른 growth rate per cycle의 변화 (ALD window) [7]
그림	2-6. ALD 전구체로 사용되는 metal ligand의 종류 [8]20
그림	2-7. 증착 온도에 따른 박막의 density with reactant (a) H ₂ O (b) O ₃ [10]
그림	2-8. 증착 온도에 따른 growth per rate (a)HfO ₂ metal precursors with H ₂ O reactant (b)ZrO ₂ metal precursors with H ₂ O and O ₃ reactant [9]
그림	2-9. Hf-based 전구체의 증착 온도에 따른 불순물 농도(atomic percent) (a)carbon (b)hydrogen, (c)chlorine and nitrogen [9]20
그림	2-10. HZO 내 Zr 함유량에 따른 (a)t/o-peak position (b)density(g/cm3) [9]20
그림	2-11. Si 기관에서의 ALD HfO ₂ 의 GPC (a) precursor exposure time, (b) reactant exposure time, (c) number of ALD cycles, and (d) growth temperature. [11]20

그림 2-13. Zr 전구체의 molecular 구조 (a) {η5:η1 −Cp(CH ₂) ₃ NMe} Zr(NMe ₂) ₂ (b) CpZr(NMe ₂) ₃ [13]20
그림 2-14. (좌)Cp-전구체의 TGA 그래프 (우)온도에 따른 GPC (검 은 선: CpZr(NMe ₂) ₃ , 빨간 선{η ⁵ :η ¹ − Cp(CH ₂) ₃ NMe}Zr(NMe ₂) ₂) [13]20
그림 2-15. SiO₂ 두께에 따른 current density [14]20
그림 2-16. 물질 별 dielectric constant(K)와 Band Gap(eV)[15]20
그림 2-17. HZO 박막 두께에 따른 remanent polarization(P _r) [17]
그림 2-18. 두께와 온도에 따른 물질의 결정상 [21]20
그림 2-19. 6nm HZO 박막의 (위) Polarization-electric field (P-E) 특성 (아래) (f) 하부 전극의 thermal coefficient과 polarization (g) GIXRD 결과 (h) 하부 전극에 따른 잔류 stress [20]
그림 2-20. TiN/HZO/W과 TiN/HZO/TiN의 MIM 구조에서의 박막 두 께에 따른 +Pr 값 [20]20
그림 2-21. HfO ₂ 박막의 TEM 이미지 (a)as-deposited with H2O (b) RTA with H ₂ O (c)as-deposited with O ₃ (d) RTA with O ₃ [22]
그림 2-22. C-V 그래프 as-deposited and after RTA at 750℃ of HfO ₂ 박막 with oxidant (a)H ₂ O (b)O ₃ [22]20
그림 2-23. 5nm TiN/HZO/TiN 박막의 TEM 분석 사진 (a) in-situ consecutive ALD 공정 (b) ex-situ ALD 공정20
그림 2-24. In-situ ALD 공정과 ex-situ ALD 공정의 5nm HZO 박막 P-V 특성 (PMA 600℃) [24]
그림 2-25. (좌) 주파수에 따른 ferroelectric 전류의 반응(simulation),

(수)	누설전류가	존재하는	박막에	DLCC를	적용한	결과	[25]
							20

그림 2-26. (a)Antiferro-electric 박막의 transient current (b DLCC를 통한 leakage 성분 제거 후 current 특성 [26]20
그림 3-1. 전구체의 구조 (a) TEMA (Tetrakis(ethylmethylamino))- Zr: (N(CH ₃)C ₂ H ₅] ₄ Zr) (b) Cp(Cyclopentadienyl)-Zr {η5:η1 -Cp(CH ₂) ₃ NMe}Zr(NMe ₂) ₂ [13]20
그림 3-2. 고온 증착 ALD 장비 (CN-1 Atomic classic model)20
그림 3-3. Diagram of ALD gas delivery flow20
그림 3-4. ALD process flow of 5nm H _{0.5} Z _{0.5} O ₂ 20
그림 3-5. ALD step sequence (위)Non-DFM (아래)DFM 적용20
그림 3-6. 5nm Hf _{0.3} Zr _{0.7} O ₂ 박막에 대한 Cp-Hf, Cp-Zr의 feedin time에 따른 GPC20
그림 3-7. 장비 설정 온도와 실제 온도 간의 상관관계
그림 3-8. HZO 시편 P-V 특성 측정을 통해 확인한 Zig wafer 내 권 일성(Uniformity)20
그림 3-9. (a) Cp-Hf, Zr 전구체에 대한 canister 온도에 따른 GPG (b) Ozone(O ₃) 반응 시간에 따른 ZrO ₂ GPC (c) Ozone(O ₃ 반응 시간에 따른 HfO ₂ GPC 증착 온도 300℃, 전구체의 노출 시간은 Hf/Zr 모두 5초, 50cycles 증착 두께에 대한 실험 경 과
그림 3−10. (a), (b) 각 ZrO ₂ , HfO ₂ 의 전구체 반응 시간에 따른 GPO 특성 (c), (d) 각 ZrO ₂ , HfO ₂ 의 증착 cycles에 따른 두께 특 성20
그림 3-11. (a) 증착 온도에 따른 두께와 GPC (b) 증착 전 Dumm cycle 적용에 따른 초기 과 증착(Overgrowth) 현상 개석

그림 3-12. Cp-ZrO₂와 HfO₂의 증착 온도에 따른 GPC20
그림 3-13. HZO 내 Zr 조성비에 따른 oxygen 양20
그림 3-14. XRF와 RBS 분석 결과의 선형 관계식 (a) HfO₂ (b)ZrO
그림 3-15. AFM 분석 결과 (a)Cp HZO 10nm (b)TEMA HZO 10nm
그림 3-16. Cp-HZO 박막의 step coverage 분석을 위한 TEM 분석 (a) hole pattern wafer (가로: 2800nm, 세로 120nm) (b) Top : overhang 30nm (c) Side : 24nm (d) Bottom : 25nn
그림 3-17. 5nm Hf _{0.3} Zr _{0.7} O ₂ HZO 박막의 증착 온도와 PMA 조건에 때 른 GIXRD 분석 결과20
그림 3-18. (110) _o /(011) _t -peak에 대한 (a)peak position (b)phase fraction 분석 결과20
그림 3-19. 5nm Hf _{0.3} Zr _{0.7} O ₂ 에 대한 증착 온도에 따른 (a) P-V 그리 프 (b)GIXRD 결과를 통한 peak position 및 phase fraction 분석20
그림 3-20. Cp와 TEMA 전구체의 5nm Hf _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ 에 전기적 특성 Pristine (a) P-V (b) I-V, after wake-up (a) P-V, (b) I- V
그림 3-21. Cp와 TEMA 전구체의 5nm Hf _{0.5} Zr _{0.5} O₂의 전기적 특성 (a) 유전율 (b) current density20
그림 3-22. HZO 5nm 박막의 증착 온도에 따른 전기적 특성 (a)P-V (b)I-V20
그림 3-23. FE HZO 5nm pristine & wake-up 후 전기적 특성 (a) P-V 그래프 (b) I-V 그래프 (증착 온도 330℃)20

- **그림 3-28.** Wake-up 후 4nm HZO 박막의 전압에 따른 current 및 polarization (340℃ 증착, PMA 500℃ 1min 적용)........20

HfO₂ 과 ZrO₂는 같은 binary oxide 구조를 갖는 동시에 높은 유전율(Dielectric constant)과 높은 에너지 밴드 갭 에너지(약 5.5 ~ 5.7eV)를 갖고 있는 물질로 여러 메모리 및 비메모리 소자와 트랜지스터에 사용되고 있다. HfO₂ 과 ZrO₂는 도펀트(Dopant), 압력, 온도, mechanical stress 등 다양한 요인에 의해 상변이를 일으키는 물질로 알려져 있다. 그 중 DRAM(Dynamic Random Access Memory)의 capacitor에 사용되는 물질은 기존의 ZrO₂를 기반으로 사용되어왔으나 HfO₂ 와 ZrO₂을 혼합한 HZO 물질이 도입 및 연구되고 있다. 이러한 배경은 DRAM capacitor의 size 감소로 인해 DRAM 제품의 셀 트랜지스터의 워드라인(Word line) node가 10nm 중반대로 접어들면서 DRAM에 요구되어 지는 셀 capacitor 또한 5nm 이하 수준의 두께의 유전물질이 필요해지고 있다. 일반적으로 유전물질의 박막 두께가 감소하면 누설 전류 특성이 크게 저하되기 때문에 높은 유전율을 갖는 high-k 물질인 동시에 높은 에너지 밴드 갭을 갖는 HZO 물질이 도입되었다.

Doped-HfO₂에서 보고된 여러가지 결정 상 중 centrosymmetric non-polar tetragonal phase(t-phase, space group: P4₂/nmc)는 가장 높은 유전율을 보이며, non-centrosymmetric orthorhombic phase (oIII-phase, space group: Pca2₁)에서는 polar 특성을 보여 높은 자발 분극 특성을 보인다. [1, 2] 본 연구에서 사용한 물질은 HfO₂에 ZrO₂을 도핑한 H_{0.5}Z_{0.5}O₂ 물질로 polar oIII-phase를 유도해 강유전성 특성을 구현하는 연구를 진행하였다. 또 하나의 결정상은 monoclinic phase로(m-phase, space group: P21/c)로 박막의 두께가 높아질수록 m-phase로의 결정이 증가하게 된다. 하지만, 본 연구에서는 5nm 이하의 초박형 HZO 박막에 대한 연구를 진행함으로써 m-phase 결정화는 관찰되지 않았다.

HZO 물질에서의 ZrO2와 HfO2는 각각의 상 변이 특성을 갖고 있어서 적절한 도핑 농도를 사용해야 한다. ZrO2 는 t-phase의 free energy가 o-phase 대비 낮고 HfO₂ 는 반대로 o-phase의 free energy가 t-phase 대비 낮은 특성을 갖고 있기 때문에 본 연구의 H_{0.5}Z_{0.5}O₂ 조성은 강유전체 특성을 보이는 것으로 널리 알려진 조성이다. [3] 강유전체 특성의 o-phase를 유도하는 과정은 열처리 과정을 통해 설명되어진다. 무결정(Amorphous) 상태의 HZO 박막을 400도 이상의 고온(도펀트 물질마다 온도 조건이 상이)에서 어닐(Anneal) 공정을 진행하게 되면 t-phase의 핵이 생성되고, 이 핵이 t-phase로의 결정으로 이어진다. 그리고 cooling 과정에서 free energy가 더 낮은 상태인 o-phase로의 상전이가 발생하여, 최종적으로 강유전성을 보이는 o-phase로의 상변이가 발생한다. 이때, 가장 낮은 free energy 준위를 갖고 있는 m-phase와 t- 와 o-phase 간에는 높은 activation energy barrier가 존재하기 때문에 m-phase로의 상변이를 위해서는 훨씬 더 높은 열적 에너지가 필요하게 된다. 이러한 상변이 과정은 thermal dynamics 하나만으로는 설명이 어렵고 kinetic model(동적 모델)을 통해 해석이 되고 있다. [2, 5, 6]

ZrO₂와 HfO₂ 물질의 증착은 원자층증착법(ALD: Atomic Layer Deposition) 방법을 사용하였다. ALD는 표면 반응을 이용한 기상 증착 방법(Chemical Vapor Deposition) 중 하나로 전구체(Precursor)와 반응물(Reactant)가 시간 혹은 공간으로 분리되어 주입되는 방식이다. ALD 증착 방식은 표면 반응으로 이루어지기 때문에 화학적 흡착(Chemisorption)이 진행된 후에는 더 이상 반응하지 않고 물리적 흡착(Physisorption)으로 잔류한 전구체 분자나 불순물, 부산물들은 중간 중간의 퍼지(Purge) 공정을 통해 날아가게 된다. 이러한 ALD 특성을 자기제한적 반응(Self-limited reaction)으로 부르며, 얇은 박막을 증착 하는데 있어 큰 장점을 갖게 되며 동일한 조건에서는 일정한 증착 속도(GPC: Growth per cycle)로 증착이 진행되어 높은 공정 안정성과 신뢰성을 갖는다.

본 연구에 사용한 ALD 공정의 전구체는 Ср 전구체(Cyclopentadienyl) 구조를 갖는 Cp-Hf, Cp-Zr 전구체를 사용하였다. Cp 전구체를 사용해 5nm 이하의 박막의 강유전성 특성을 확보하기 위해 ALD 공정 조건을 연구하였다. 실험의 비교군은 HZO 박막 연구에 널리 사용되고 있는 TEMA-Zr(Tetrakis (ethylmethylamino))과 TEMA-Hf (Tetrakis(ethylmethylamino)) 전구체를 사용하였다. TEMA 전구체의 이상적인 증착 온도는 280도인 반면, Cp 전구체는 더 높은 화학적흡착 에너지를 필요로 하기 때문에 300도 이상의 고온 공정에서 특성이 나온다. 본 연구에서는 330도에서 가장 좋은 HZO 박막 특성이 나오는 것을 확인하였다. 이러한 고온 공정 ALD의 장점은 높은 기판 온도에 의한 효과로 기판 표면의 O-H를 비롯한 불순물들이 분해 및 제거되고, 박막 내부의 불순물도 감소하여 높은 박막 밀도를 갖게 된다. 본 연구를 통해서도 TEMA 전구체 대비 Cp 전구체가 더 높은 박막 밀도를 보이는 것이 관찰되었다. 또한, 큰 부피의 Cp ligand가 일으키는 steric hindrance 효과로 인해 후속

전구체들의 표면 반응을 방해하여 증착 속도는 감소하지만, 분해된 전구체 ligand간의 intermolecular reaction을 억제하여 더 안정적인 표면 반응을 유도하는 장점이 있다. 또한, 본 연구에 사용된 Cp 전구체는 Cp ring과 nitrogen이 연결되어 있는 독특한 구조의 Linked-Cp 구조를 갖고 있어 기존의 Cp 전구체 대비 더 높은 열안정성을 갖고 있는 특징이 있다.

본 연구를 통해 궁극적으로 얻고자 하는 연구의 결과물은 새롭게 사용되는 Cp 전구체에 대해 5nm HZO 박막의 강유전성이 개선되는 지 여부를 비교군은 TEMA 전구체의 5nm HZO 박막과 비교하는 것이다. Cp 전구체를 활용해 5nm 이하의 초박형(Ultra-thin) HZO 박막을 제작하고 강유전체 특성을 구현하기 위한 증착 온도와 열처리(PMA: Post Metallization Anneal) 실험을 진행하였다. 증착 온도를 330도에서 350도까지, 열처리 온도를 400도에서 700도까지 넓은 범위로 실험을 진행하였고, 박막의 강유전성 특성은 분극-전계(P-E) 측정 결과를 통해 판단하였다. 두께 별 강유전성을 위한 o-phase 결정화 유무와 최적의 조건을 찾는 방법에 대한 결과를 바탕으로 ALD 공정을 통한 TiN/HZO/TiN의 MIM 구조에서의 초박형 HZO의 두께 하한과 열처리 조건에 대해 논의하고자 한다.

2. 문헌연구

2.1 강유전물질 HZO의 도입 배경 및 특성

강유전성(Ferroelectric) 물질은 전기장이 없는 상태에서도 자발 분극(spontaneous Polarization) 현상을 일으키는 특성을 갖고 있다. Fluorite 구조의 HfO₂는 2016년, Böscke at Qimonda에 의해 DRAM(Dynamic Random Access Memory)의 capacitor의 유전체(Dielectric)으로 되었고 Si dopant를 포함 HfO₂에 다양한 dopant를 첨가한 doped-HfO₂의 연구가 활발히 진행되고 있다. [1] 그 중 ZrO₂는 HfO₂와 분자구조식, 화학적 및 전기적 특성이 매우 유사한 물질로 HZO 물질로 많은 연구가 되고 있다. [2, 3]

일반적으로 박막의 유전율(Dielectric constant)는 tetragonal phase (t-phase, space group: P4₂/nmc)에서 가장 높은 것으로 알려져 있으며, 특정 조건(온도, 압력, dopant)에서 강유전성의 특성을 보이는 non-centrosymmetrical orthorhombic phase(O-III phase, space group: Pca2₁)로 상변이를 일으킨다. 그리고 상온에서는 monoclinic phase(m-phase, space group: P2₁/c)의 상을 갖는 것으로 알려져 있다. Johannes Mu"ller at el.은 ZrO₂ 와 HfO₂에 대한 연구를 통해 순수한 HfO₂는 m-phase, Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂는 강유전체 특성을 보이는 o-III phase, 순수 ZrO₂는 antiferro-electric 특성을 보이는 t-phase를 보이는 것을 밝혔다. 또한, HZO에서 ZrO₂의 비중이 증가함에 따라 mphase가 감소하며 HfO₂와 ZrO₂의 비율이 1:1 일 때 가장 높은 잔류 분극(P_r, Remanent polarization) 값을 보이는 것을 확인하였다. [4]



그림 2-1. HfO2 와 ZrO2의 조성에 따른 결정상과 분극 특성[4]



그림 2-2. HfO₂-ZrO₂에서의 ZrO₂ 조성비에 따른 Remanent polarization(P_r), 유전율(**ε**_r), m-phase fraction(%)

이처럼 HZO는 상변이(Phase transition)을 통해 t-phase, ophase 그리고 monoclinic phase의 여러가지 상을 갖게 된다. 그림 2-3과 같이 Doped HfO₂ 박막이 증착 된 후(As_deposited)에 상온에서는 가장 낮은 free energy를 갖는 m-phase가 안정화된 상태로 존재한다. 이후 열처리 과정에서 first transition으로 t-phase의 18 핵(Nucleation)이 생성되고 높은 열 에너지를 통해 t-phase가 안정화된다. Second transition은 cooling 과정에서 발생하는데, 온도가 낮아짐에 따라 o-phase로의 상변이가 발생하여 강유전체 특성을 보이게 된다. [2] 이러한 거동은 Min Hyuk Park at el.의 metastable ferroelectric phase in hafnia-zirconia 연구를 통해 thermodynamic model 하나 만으로는 이러한 거동의 설명이 충분하지 않고 kinetic model을 통해 t-phase/o-phase와 m-phase간에 큰 activation barrier가 존재하기 때문에 t-phase에서 o-phase로의 phase transition이 가능하다는 것을 밝혔다. 그림 2-4는 이러한 metastable한 특성을 보이는 HZO 박막의 phase formation에 대한 설명이다. 열처리 또한 m-phase로의 phase transition에 충분한 activation energy를 만족하면 m-phase가 생성되게 된다. [2, 3, 5-6] 높은 두께와 과도한 열처리 후 m-phase가 증가하게 되기 때문에, HZO 박막 제작 시 적정 수준의 열처리 온도를 찾아야 하는 것을 알 수 있다.



그림 2-3. Ferroelectric oIII-phase formation [2]



그림 2-4. Doped-HfO2의 동적 모델 [5, 6]

2.2 Cyclopentadienyl (Cp) based precursor

전구체(Precursor)들이 목적에 ALD 공정에는 다양한 맞게 사용된다. ALD 증착 거동에서 가장 중요한 요인 중 하나는 온도이다. ALD window 범위 내에서 precursor의 ligand를 분해하고 기관 표면에 화학적 증착을 가능하게 해야 한다. 그림 2-5는 ALD window에 대한 설명이다. 너무 낮은 온도에서는 전구체가 응축(Condenses)되어 물리적흡착(Physisorption) 되거나 충분한 열에너지를 받지 못해 표면에서 반응하지 못한다. 반대로 너무 높은 온도에서는 전구체 분자의 분해반응(decomposition)이 발생하거나 기판의 높은 온도로 인해 분자들이 표면에서 반응하지 못하고 날아가버리는 현상이 발생한다. 적정 온도에서는 화학적흡착 반응(chemisorption)으로 인해 selflimited 증착으로 안정적인 GPC(Growth per rate)로 증착이 된다. [7]



그림 2-5. 증착 온도에 따른 growth rate per cycle의 변화 (ALD window) [7]

2.2.1 이종(Heteroleptic) Cp 리간드의 원리

Hf과 Zr의 ALD 전구체는 alkylamide 계열과 Cp(Cyclopentadienyl, C₅H₅) 계열, 그리고 halide 계열의 전구체로 나뉜다. 본 연구에서는 alkylamide 계열과 Cp 계열에 대한 비교에 중점을 두었다. 일반적으로 alkylamide 계열은 증착 온도 구간이 낮고 Cp 계열은 높은 온도에서 증착이 가능하다.

2014년 Timothee Blanquart. at el. 은 alkylamides와 alkoxides와 같은 homoleptic ALD precursor의 단점을 보완하기 위해 heteroleptic precursor가 고안되었으며 Cp 계열의 전구체에 대해 소개했다. Heteroleptic은 2개 이상의 다른 ligand와 결합된 metal atom으로 구성되어, 두 개의 다른 ligand를 섞어 줌으로써 각각의 homoleptic compound의 best properties를 갖게 하는 목적이다. 그림 2-6은 ALD 전구체(Precursor)로 사용되는 metal ligand의 종류이다. 장점인 열분해(thermal [8] ALD self-limiting growth는 않는 온도 composition)가 일어나지 범위 내에서 가능하다. Alkyamides 전구체의 ligand 하나를 Cp ring으로 치환하게 될 경우 decomposition의 온도가 증가한다. Cp 전구체에서 Cp ring(C₅H₅)는 electron doner 역할을 하며 metal ligand는 electron acceptor 역할을 하여 metal과의 결합에서 상대적으로 안정성을 보인다. 따라서 좋은 열적 안전성으로 고온 증착 ALD 공정에 적용이 가능하지만, homoleptic alkylamide 대비 낮은 GPC 특성을 보인다. [8, 9]



그림 2-6. ALD 전구체로 사용되는 metal ligand의 종류 [8]

2019년 Sanni Seppälä. at el.은 heteroleptic Cp 계열의 Zr 전구체에 관한 연구를 통해 heteroleptic 전구체가 homoleptic 전구체 대비 높은 열적 안정성을 보이며 oxygen 소스로 ozone을 사용하는 것이 C, H, N 과 같은 불순물에 효과적인 것을 발표했다. 연구 결과를 통해 Zr(Me5Cp)(TEA) 전구체가 ZrO2의 ALD 전구체로써 열적 안전성과 film purity 측면에서 가장 적합하다는 결론을 내렸다. 또한, 그림 2-7과 같이 박막 증착 온도가 증가함에 따라 박막의 밀도(density)가 증가하며 박막의 두께는 density에 영향을 미치지 않았다. 박막의 두께는 결정상에 영향을 미치며 낮은 박막 두께에서는 tetragonal phase가 잘 형성되고 두께가 증가할수록 monoclinic phase 결정화가 우세해지는 것을 발표하였다. [10]



그림 2-7. 증착 온도에 따른 박막의 density with reactant (a) H₂O (b) O₃ [10]

2.2.2 Hf_xZr_{1-x}O₂ 박막의 Hf과 Zr ALD 전구체의 비교

2020년 Monica Materano. at al.은 Hf과 Zr metal의 ligand 들에 대한 연구 사례를 비교 분석하였다. 그림 2-8의 (a)와 (b)는 각 HfO2와 ZrO2의 증착 온도에 따른 전구체 별 GPC 연구 결과를 종합한 결과이다. TDMA {[N(CH₃)₂]₄}-based molecules, TEMA-Hf ${\rm Hf}[N(CH_3)(C_2H_5)]_4$ -based molecules 대비 cyclopentadienylgroup이 더 높은 증착 온도와 안전성을 보이는 것을 확인하였다. 또한 그림 2-9의 (a), (b) HfO2에서의 각 carbon, hydrogen 불순물 농도(atomic percent %)에 대한 비교 분석을 통해 TEMA 계열 대비 Cp 계열의 C, H 불순물 농도가 낮게 나타났으며 전체적인 현상으로 증착 온도가 증가함에 따라 불순물의 농도가 낮아진다고 설명하였다. 그림 2-10(a)는 HZO 박막 내 Zr 비율이 증가할수록 t/o-peak position이 증가하며 Cp 계열이 상대적으로 더 높은 t/o-peak 결정화를 보였다. 그림 2-10(b)는 Zr 비율이 증가할수록 density가 감소하나 Cp 계열이 상대적으로 높은 박막 밀도(density)를 보였다. 이러한 전구체 비교 연구를 통해 증착 온도가 증가하면 불순물의 농도가 감소하는 경향을 보이고 박막의 밀도가 증가하는 것을 알 수 있다. Cp 계열의 전구체가 갖고 열적 안전성은 고은 증착 ALD 공정을 가능하게 하고 본 연구 사례와 같은 장점들로 연구의 필요성을 알 수 있다. [9]



그림 2-8. 증착 온도에 따른 growth per rate (a)HfO₂ metal precursors with H₂O reactant (b)ZrO₂ metal precursors with H₂O and O₃ reactant [9]



그림 2-9. Hf-based 전구체의 증착 온도에 따른 불순물 농도(atomic percent) (a)carbon (b)hydrogen, (c)chlorine and nitrogen [9]



그림 2-10. HZO 내 Zr 함유량에 따른 (a)t/o-peak position (b)density(g/cm3) [9]

2020년 Sungmin Park. at el.은 Cp-based ligand인 CpHf(N(CH₃)₂)₃과 TDMA Hf(N(CH₃)₂)₄ 전구체에 대한 이론 및 실험적 연구 결과를 발표했다. Alkylamide 전구체는 low melting point와 high volatility로 충분한 증착 rate를 보인다. 이러한 alkylamide 전구체는 상대적으로 약한 metal-N bond(~550 ± 60kJmol⁻¹)를 갖고 있고 박막 증착 시 더 높은 bond 에너지를 갖는 M-O bond ((~800±50kJmol⁻¹)로 대체된다. 이처럼 낮은 enthalpic driving force로 인해 낮은 온도에서도 증착이 가능한 반면 low thermal stability를 갖는다. [8, 11]

그림 2-11의 (a), (b), (d), (d)는 각 Si 기판위에 증착 된 ALD HfO2의 GPC와 관련된 실험 결과로 a) precursor exposure time, (b) reactant exposure time, (c) number of ALD cycles, and (d) growth temperature 모든 결과에서 Cp 전구체가 TDMA 대비 낮은 GPC를 보였다. 다만 (d)에서 growth temperature가 300℃를 넘어가면서 TDMA 전구체는 thermal decomposition의 발생으로 급격한 GPC 증가를 보였다. 반면, Cp 전구체는 350℃까지 안정적인 GPC를 보임으로써 열적 안정성이 높다는 것을 확인하였다. Thermal decomposition에 경우 intermolecular 간의 반응으로 진행되는데, Aleksandra Zydor. at el은 MCp2Me2 전구체의 bulky ligand 구조가 steric hindrance effects(입체 방해 효과)를 일으켜 intermolecular와 전구체의 molecules간의 반응을 방해한다고 설명하였다. [11, 12] 이처럼 bulky Cp ring의 steric hindrance 효과는 GPC는 낮추는 역할도 하지만 intermolecular 간의 반응도 제어하는 역할을 한다. TDMA-Hf과 Cp-Hf의 표면에 흡착되는 영역의 크기를 계산하면 TDMA-Hf은 60.75Å2, Cp-Hf은 64.63Å2의 차이를 보였다. [11]



그림 2-11. Si 기관에서의 ALD HfO2의 GPC (a) precursor exposure time, (b) reactant exposure time, (c) number of ALD cycles, and (d) growth temperature. [11]

Sunmin Park. at el.은 TDMA-Hf 과 Cp-Hf 전구체의 차이를 DFT (Desnity functional theory)를 통해 해석하였다. 그림 2-12 에서 초기 Si 기판 표면은 native oxides로 인해 -OH로 하이드록실화 되어있다는 가정하에 초기에 물리적흡착(physisorption)에서는 두 전구체간 에너지 차이가 없지만 충분한 activation 에너지를 받으면 Hf과 O atoms간의 표면 반응에 의해 Hf-O bonding이 발생한다. 이 과정에서 TDMA의 alkylamide ligand는 표면 반응에서 HN(CH₃)₂의 부산물을 생성하며 H atoms과 교환된다. 이와 반면 metal-Cp bond는 metal-alkylamide bond보다 화학적으로 더 안정하기 때문에 alkylamide ligand가 반응할 때 Cp ligand는 Hf atoms에 붙어 남아있게 된다. 이러한 중간 과정 두 전구체가 모두 충분한 에너지를 받게 되면 chemical adsorption state(화학적 흡착)에 도달하며, 이 마지막 상태에서의 두 전구체는 유사하는 에너지 수준을 보인다. 결국 두 전구체간의 차이는 중간 과정인 transition site에서 발생하는데 물리적흡착 이후 transition site에서의 에너지는 0.96 kcal mol⁻¹ for Hf(N(CH₃)₂)₄ and 13.89 kcal mol⁻¹ for CpHf(N(CH₃)₂)₃로 큰 차이가 발생한다. 또한, 해당 문헌에서는 250℃에서 증착 된 TDMA-HfO2와 Cp-HfO₂의 조성비와 density를 분석하였는데, 250℃에서 Cp-Hf의 O-H 비중은 6.7%로 TDMA-Hf의 2.2% 대비 3배 가까이 높았으며 density는 각 9.537 g/cm⁻³, 8.719 g/cm⁻³으로 TDMA가 더 높은 결과를 보였다. 반면 350℃ 증착의 경우 density는 각 9.335와 9.651 g/cm⁻³으로 Cp-Hf이 더 높은 박막 밀도를 보였다. 이러한 차이가 발생한 원인으로 250℃의 낮은 온도에서 완전히 반응하지 못한 bulkv Cp ligand가 Si 기판 표면의 O-H site에서 후속 반응을 방해하는

역할을 하게 되어 반응하지 못한 기판 표면의 O-H site가 다량 존재하기 때문으로 해석된다. 온도가 증가함에 따라 O-H content가 인해 dihydroxylation 되어 크게 높은 온도로 감소하게 되어 350℃에서는 박막 밀도가 역전되는 현상이 발생했다. [11] 고온 공정 Cp 전구체를 350℃ 수준의 적정 온도에서 ALD 공정에 적용할 경우 고온에 의한 dihydroxylation의 영향으로 표면의 O-H나 불순물들을 제거하는데 도움이 될 수 있다. 일반적으로 박막의 밀도는 결정상과 화학물질의 composition과 관련이 있다. 기존 문헌 들에서 보였던 Cp 전구체의 높은 density와 낮은 불순물 농도는 bulky Cp ring의 steric hindrance effect로 인해 후속 반응에 방해 받는 면적이 크지만, 높은 기판 온도의 효과로 불순물이 효과적으로 제거되고 충분한 activation energy를 제공하여 Cp ligand가 H-O bond로 치환될 수 있게 한다.



[11]

Jae-Sun Jung. at el.은 그림 2-13(a)와 같이 기존 Cp-Zr 전구체에서 nitrogen과 Cp ring이 연결된 linked-Cp ligand를 $\{\eta^5;\eta^1\}$ 소개하였다. Linked Cp-Zr 전구체는 Cp(CH₂)₃NMe}Zr(NMe₂)₂ 의 화학식을 갖고 비교군인 Cp-Zr은 CpZr(NMe₂)₃ 이다. 그림 100의 좌측은 TGA(Thermogravimetric analysis)에 대한 결과이고 우측은 ALD window에 대한 결과이다. 열중량 분석에서도 Linked-Cp 전구체가 더 높은 온도 결과를 보였고 ALD window에서도 370℃ 수준까지 안정적인 GPC trend를 보여 더 높은 열적 안전성을 보였다. DFT 계산을 통해 linked-Cp 전구체의 에너지가 비교군 Cp 대비 높은 것을 확인하였다. 표면의 결합 roughness 평가에서는 증착 온도가 증가함에 따라 개선되는 양상을 보였다. [13] 본 연구에서는 기존의 Cp-Zr/Hf 대비 더 높은 열적 안전성을 보이는 linked-Cp Zr/Hf 전구체를 이용하여 300℃ 이상의 고온 공정 ALD 조건을 연구하고 HfO₂, Zro₂ 그리고 HZO 박막을 제작하여 5nm 이하 박막에서의 강유전체 특성을 연구하였다.



그림 2-13. Zr 전구체의 molecular 구조 (a) {η⁵:η¹ −Cp(CH₂)₃NMe}Zr(NMe₂)₂ (b) CpZr(NMe₂)₃ [13]



그림 2-14. (좌)Cp-전구체의 TGA 그래프 (우)온도에 따른 GPC (검은 선: CpZr(NMe₂)₃, 빨간 선{η⁵:η¹ -Cp(CH₂)₃NMe}Zr(NMe₂)₂) [13]

2.3 초박형(Ultra-thin) 박막의 연구와 박막 품질 개선

2.3.1 Ultra-thin HZO 박막에 관한 연구

EOT (Equivalent oxide thickness)는 SiO₂ (유전율 3.9) 박막 대비 전기적 두께(Electrical thickness)를 계산함으로써 동일 유전율 수준을 유지하면서 박막의 두께를 어느 수준까지 scaling 가능한지 판단하는 척도이다. 그림 2-15는 SiO₂ 박막의 두께가 감소함에 따라 누설 전류가 급격하게 증가하고 이를 제어하기 위해 박막의 두께를 늘려야 하는 이유를 보여준다. [14] 반도체의 집적도가 증가함에 따라 transistor와 사용되어지는 박막들의 두께도 지속적으로 감소하게 되고, 이러한 문제를 해결하기 위해 high-k 물질이 도입되었다. High-k 물질은 높은 유전율을 갖는 물질로, 더 낮은 두께에서 기존의 SiO2를 대체할 수 있는 유전율을 갖고 leakage current의 각 반도체의 목적에 맞는 수준까지 낮출 수 있다. HfO₂는 DRAM의 transistor와 capacitor, Fe-FET (Ferroelectric field-effect transistor) 뿐 아니라 system 반도체에 사용되고 있는 물질이다. 그림 2-16에 따르면 ZrO2와 HfO2는 거의 유사한 유전율과 Band gap 특성을 보이며 SiO2 대비 높은 수준의 유전율을 보이고 HfO2의 energy gap은 5.3~5.7eV 수준으로 알려져 있다. ZrO2와 HfO2는 같은 fluorite structure를 갖고 있으며 Atomic radius 또한 약 155pm로 거의 동일한 특성을 갖는다. 이러한 박막의 유사성으로 인해 HfO2와 ZrO2를 결합하여 HZO의 강유전성이 연구되고 있다. [3] DRAM capacitor의 ZrO2/Al₂O₃/ZrO₂(ZAZ) 구조는 20nm의 DRAM cell transistor의 node에서 널리 사용 되었으나, capacitor 또한 scaling 되면서 최근은 ZAZ 구조를 HZO로 대체하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 일반적으로 알려진 ZAZ의 EOT는 약 0.6nm이고 HZO 박막을 통해 0.5nm 이하로 EOT를 가져가는 연구가 활발히 진행되고 있다. [16]



그림 2-15. SiO₂ 두께에 따른 current density [14]



그림 2-16. 물질 별 dielectric constant(K)와 Band Gap(eV)[15]

이처럼 Ultra-thin 박막의 필요성이 갈수록 중요해지지만, 박막의 두께가 얇아지면 강유전성 특성이 급격히 감소하는 경향을 보인다. 그림 2-17은 Epi-HZO와 Poly-HZO 박막이 10nm 이하에서 remanent polarization(Pr) 이 급격히 감소하는 것을 알 수 있다. 또한 leakage current 또한 기하급수적으로 증가하는 경향을 보인다. [17, 18] Fluorite구조 물질의 강유전성은 thermodynamic 요소와 kinetic factor에 의해 발현되는 ferroelectric oIII-phase (Space group: Pca2₁)에 의해 결정된다. 그림 2-18은 ZrO₂의 두께가 감소할수록 결정화에 필요한 thermal budget이 중가하고 5nm 이하에서는 결정화가 거의 되지 않는 것을 알 수 보여준다. 현재까지 알려진 oIII-phase로의 결정화는 post annealing 과정에서 t-phase가 형성되고 cooling 과정에서 t-phase에서 o-phase로의 phase transition이 되는 size의 감소로 인한 grain size effect로 인해 강유전성 특성으로의 결정화를 시키는 것이 매우 어렵다. [17-20]



그림 2-17. HZO 박막 두께에 따른 remanent polarization(Pr) [17]



Youngin Goh at el.은 ultra-thin Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 박막의 bottom
electrode를 W, Mo, Pt, TiN, Ni (Top: TiN)를 변경하면서 연구를 했다. 연구를 통해 박막의 두께가 얇아 질수록 강유전성 o-phase 특성을 보이기 위해 더 많은 in-plane tensile stress가 필요하고 low thermal coefficient를 통해 tensile stress를 유도하여 낮은 두께에서도 ophase 결정화를 시킬 수 있다는 연구 결과를 발표했다. [20] 그림 2-19은 6nm HZO 박막에 대해 하부 전극에 따른 Pr 값과 thermal expansion이 낮을수록 강유전성 특성이 향상되는 결과를 보인다. 그림 2-20은 TiN/HZO/W과 TiN/HZO/TiN에서의 박막 두께에 따른 Pr 값이다. 박막의 두께가 낮아지면 o-phase 생성을 억제하게 되고 더 높은 tensile stress를 통해 o-phase 생성이 가능하다는 것을 알 수 있다. 반면, 본 연구를 통해 TiN 전극에서는 4.5nm에서 강유전성을 확인하지 못하였고 실험적으로 확인한 값은 6nm임을 확인했다. [20]



그림 2-19. 6nm HZO 박막의 (위) Polarization-electric field (P-E) 특성 (아래) (f) 하부 전극의 thermal coefficient과 polarization (g) GIXRD 결과 (h) 하부 전극에 따른 잔류 stress [20]



2.3.2 Ultra-thin HZO 박막의 interface quality

박막의 두께가 감소함에 따라 박막의 전체 두께 대비 interfacial 영역이 차지하는 비중이 커지게 된다. 이러한 interfacial 영역은 dead layer로도 불리며 강유전성 특성을 저해하는 요소가 된다. Hong Base Par at el.은 HfCl₄, H₂O, O₃ oxidant를 적용한 HfO₂ 박막에 대한 연구를 통해 oxygen excess한 박막의 경우 annealing 후 oxygen diffusion에 의해 Si 기판과 박막의 interfacial 영역이 증가하며, interfacial의 성분이 SiO₂ 임을 확인했다. 그림 2-21, 2-22에서 SiO₂ layer로 인해 capacitance density가 감소하고, interfacial에 높은 fixed-charge density와 interface trap density로 인해 CMOSFET 동작 특성을 저하한다고 밝혔다. 또한, 5nm 이하 박막에서는 이러한 interfacial의 영향이 더욱 커지기 때문에 박막 특성 확보가 더 어렵게 된다. [22, 23]



그림 2-21. HfO2 박막의 TEM 이미지 (a)as-deposited with H₂O (b) RTA with H₂O (c)as-deposited with O₃ (d) RTA with O₃ [22]



그림 2-22. C-V 그래프 as-deposited and after RTA at 750℃ of HfO₂ 박막 with oxidant (a)H₂O (b)O₃ [22]

Yan-Kui Liang at el.은 5nm TiN/HZO/TiN 박막에 대한 ALD

연구를 통해 interface quality의 중요성을 실험으로 증명했다. PVD(Physical Vapor deposition)를 쌓은 후 5nm ALD HZO를 쌓고 다시 PVD TiN 상부 전극을 쌓는 ex-situ 공정과 ALD TiN - ALD HZO - ALD TiN을 같은 chamber에서 진행하는 in-situ 공정을 진행했다. 그림 2-23과 같이 ex-situ ALD HZO 박막에서는 interfacial layer가 확인되었고, in-situ에서는 interfacial layer가 관찰되지 않았다. 그림 2-24는 in-situ ALD 공정에서 5nm HZO 박막의 2Pr 값을 최대 41µC/cm² at 3.0V까지 확인하였으며 Endurance에서도 10¹⁰ cycles (5 MV/cm) 후에도 20µC/cm² 이상의 2Pr 값을 보였다. 본 문헌을 통해 HZO 박막의 scaling에서 interface quality가 미치는 영향이 매우 큰 것을 알 수 있다. [24]



그림 2-23. 5nm TiN/HZO/TiN 박막의 TEM 분석 사진 (a) insitu consecutive ALD 공정 (b) ex-situ ALD 공정



그림 2-24. In-situ ALD 공정과 ex-situ ALD 공정의 5nm HZO 박막 P-V 특성 (PMA 600℃) [24]

2.3.3 누설전류 제거 측정법

Ultra-thin HZO 박막에서의 leakage current 증가는 강유전성의 switching 특성에 관여하는 ferroelectric domain의 switching current를 측정해내는데 어려움을 야기한다. PUND(Positive-upnegative-down) pulse 인가 방식으로 ferroelectric switching current를 측정하는 방법으로 널리 사용된다. 하지만, 본 연구에서는 5nm 이하 박막에서의 누설전류 성분을 완전히 제거할 수 있는 방법을 찾기 위해 leakage current compensation 방법 중 하나인 DLCC(Dynamic leakage current compensation) 측정 방법을 적용했다. DLCC 측정법은 인접한 두 주파수에서 전압에 따른 current 값을 측정 한 값으로 누설전류를 제거하는 방법이다. 박막의 전류 특성에는 dielectric, ferroelectric, ohmic 등의 성분들이 포함되어 있는데, 이 중 ohmic 성분은 주파수에 무관하게 존재하는 요소로 누설전류 성분으로 정의한다. 그림 2-25은 주파수에 따른 강유전체 capacitor의 current response를 simulation 한 결과이다. Switching current가 주파수가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보이는 것을 통해 강유전성 특성은 주파수 증가에 따른 증가 경향을 보이는 것을 알 수 있다. 반면, 저항 성분 R(ohmic)과 전류 성분(i_R) 오직 전압에만 의존한다고 하기와 같이 식 (1), (2)로 정의한다. [25]

$$R = f(V_{ext}) \neq f(\omega), \ i_R = \frac{V_{ext}}{R} \neq f(\omega)$$
(1), (2)

주파수에 영향을 받는 capacitance 성분만을 보기 위해 주파수 변동에 연동되지 않는 저항 성분을 제거하게 되고, 그 식을 정리하면 하기 (3), (4)와 같다. 그림 2-26은 식 (3)을 적용하여 주파수 별로 측정한 antiferro-electric 박막의 transient current를 DLCC를 통해 보상한 결과이다. [26]

$$i_{comp}(\omega) = \frac{\omega}{\omega_2 - \omega_1} [i(\omega_2) + i(\omega_1)]$$
(3)

$$P_{comp}(\omega) = \frac{1}{\omega_n - \omega_n} (\omega_2 P_2 - \omega_1 P_1) \tag{4}$$

Good results are obtained for $1.2 < \omega_2 / \omega_1 < 2$ [25]



그림 2-25. (좌) 주파수에 따른 ferroelectric 전류의 반응(simulation), (우) 누설전류가 존재하는 박막에 DLCC를 적용한 결과 [25]



그림 2-26. (a) Antiferro-electric 박막의 transient current (b) DLCC를 통한 leakage 성분 제거 후 current 특성 [26] 42

3. 본문

3.1 제작 및 측정

3.11 고온 공정 Cp-Hf 및 Zr 전구체와 ALD 증착 장비

본 연구는 높은 열적 안정성을 보이는 heteroleptic Cp 전구체인 Cp-Zr({n5:n1-Cp(CH₂)₃NMe}**Zr**(NMe₂)₂), Cp-Hf({n5:n1 -Cp(CH₂)₃NMe}**Hf**(NMe₂)₂) 전구체에 대한 ZrO₂, HfO₂ 그리고 강유전체 특성을 보이는 HfO.5ZrO.5O₂에 대한 공정 조건을 찾는 것을 목적으로 진행되었다. 비교군은 TEMA-Zr(N(CH₃)C₂H₅]₄Zr), TEMA-Hf(N(CH₃)C₂H₅]₄Hf)으로 진행하였다. 그림 3-1은 이번 실험에 사용된 전구체의 구조이다. TEMA-Zr/Hf은 기존에 사용 중이던 장비와 조건에서 증착을 진행하였다. 비교군으로 TEMA 전구체를 선정한 이유는 소속 연구실에서 지난 십년간 안정적으로 사용되어 왔고 가장 많은 연구 데이터들이 존재하기 때문이다.



 $Cp(Cyclopentadienyl) - Zr: \{\eta 5 : \eta 1 - Cp(CH_2)_3 NMe\} Zr(NMe_2)_2 [13]$

고온 증착 Cp-Zr/Hf 전구체의 ALD 공정은 새로 들여온 CN1사의 Atomic classic model(Laminar gas flow)에 설치하여 공정 연구를 진행하였다. 해당 장비는 연식의 차이가 있지만, 비교군으로 진행한 TEMA 전구체의 장비와 동일한 회사와 기종이다. 그림 3-2와 같이 반도체 공동연구소 clean room에 설치되었으며, Cp-Zr, Cp-Hf의 canister을 설치하였다. 그림 3-3은 ALD 장비의 Gas delivery flow이다. Carrier 및 Purge gas는 N₂를 사용하였고, canister의 carrier gas flow는 50sccm으로 설정하였고 Purge gas flow는 500sccm으로 설정하였다. Reactant는 O₃를 사용하였고 CN-1사의 ozone generator를 통해 220 g/Nm⁻³으로 설정하였다. Purge와 canister의 line은 하나로 만나는 구조이고 O₃는 별도의 line으로 구성되어 있다. 고온 증착이 진행되는 process chamber에는 4 inch Si wafer를 Zig로 제작하여 총 5개의 시편 (2x2cm²)을 한번에 증착 가능하다. 마지막으로 증착 과정에서 발생하는 gas나 전구체 불순물들은 vacuum pump를 통해 외부로 배출된다.



Canister

그림 3-2. 고온 증착 ALD 장비 (CN-1 Atomic classic model)



그림 3-3. Diagram of ALD gas delivery flow

3.1.2 고온 증착 ALD 조건과 박막 특성 측정 조건

캐니스터(Canister) 온도는 5도 간격으로 천천히 올리며 박막의 증착을 관찰하였다. ALD 장비 내 챔버와 라인에 과도한 전구체가 주입되면 챔버와 라인을 오염시키기 때문에 자연기화 방식으로 먼저 실험을 진행한 후 bubbler 방식으로 실험을 진행하였다. Cp 전구체의 높은 몰 질량과 점도로 자연 기화 방식으로 ALD 증착이 되지 않는 것을 확인 하였고, N₂ carrier gas 50sccm을 흘려주는 bubbler 방식으로 증착 유무를 확인하였다. 증착 두께 측정은 XRF(X-ray Fluorescence, Thermo scientific, Quant'X EDXRF)장비를 활용했다. 최종적으로 Cp-Zr, Cp-Hf 모두 100℃의 canister 온도를 설정하였다. 전구체의 라인 내 응축을 막기 위해 라인의 온도는 140℃로 설정하였고 챔버 내 진공 유지 및 기체의 배기에는 Edwards 사의 IGS 1000N dry pump가 사용되었다.

그림 3-4는 본 연구에서의 5nm HZO(H_{0.5}Zr_{0.5}O₂) 박막의 ALD 증착 과정이다. Si 기판 wafer에 Endura사의 Sputter 장비로 Ti/TiN 5/50nm을 쌓은 후 ALD 장비로 HZO 박막을 증착 후 상부는 SNTEK sputter 장비를 이용해 TiN 50nm 전극을 쌓았다. TEMA와 Cp 전구체 모두 동일한 순서와 조건에서 공정을 진행하였다.



그림 3-4. ALD process flow of 5nm H_{0.5}Z_{0.5}O₂

표 3-1은 Cp-Zr 및 Hf과 TEMA-Zr 및 Hf의 ALD 공정 조건에 관한 비교표이다. Cp-Zr, Cp-Hf은 330℃의 증착 조건을 기본으로 진행하였고 canister 온도는 100℃, Carrier gas는 N₂ 50sccm, Purge gas는 N₂ 500sccm을 적용했으며 Oxidizer은 O₃ 220 g/Nm³를 적용했다. TEMA-Zr과 Hf은 모두 280℃에서 증착을 진행하였고 canister 온도는 각 67℃와 62℃로 적용하였다. TEMA 전구체는 Cp 대비 상대적으로 높은 GPC 수준을 보이기 때문에 Carrier gas는 적용하지 않으며 Purge gas는 Cp와 달리 Ar gas 200sccm을 사용하였다. Oxidizer은 O₃ 190 g/Nm³을 적용하였다. 마지막으로 공정의 step sequence에서 큰 차이가 있는데, Cp-Zr과 Hf은 낮은 GPC와 전구체의 feeding time에 따른 saturation이 명확히 구분되지 않는 문제, 그리고 높은 점도로 인해 잔류 전구체가 남아서 불순물로 작용하는 문제들이 있었다. 이러한 문제를 해결하기 위해 DFM(Discrete Feeding method)를 적용하였다.

	Cp-Zr, Cp-Hf	TEMA-Zr	TEMA-Hf
Equipment	CN-1 Atomic-classic	CN-1 Atomic-classic	CN-1 Atomic-classic
Growth Temp	330 ℃	280°C	280°C
Canister Temp	100 °C	67 ℃	62 °C
Step sequence (Source – Purge – Reactant – Purge)	[(3–12 x 2]-5-16s	1.8–20–3–10s	1.8–20–3–10s
Carrier gas	N_2 50 sccm	Х	Х
Purge gas	N_2 500 sccm	Ar 200 sccm	Ar 200 sccm
Oxidizer	O ₃ (220 g/Nm ³)	O ₃ (190 g/Nm ³)	O ₃ (190 g/Nm ³)

표 3-1. Cp-Zr, Hf과 TEMA-Zr, Hf의 ALD 증착 조건 비교

DFM은 전구체의 feeding time에서 Growth per cycle(GPC)가 완전히 saturation 되기 전에 기울기가 완만해지는 구간을 pseudo saturation으로 구분하고 이때의 소스 feeding time을 기준으로 ALD 총 1회 사이클 안에 소스 feeding 과 purge가 2회 이상 반복되도록 공정을 가져가는 것이다. 예를 들어, feeding time 6s + purge 12s를 feeding 3s + purge 6s를 2회 반복하는 식으로 공정 순서를 가져가는

것이다. ALD는 self-limited 특성으로 완전 반응을 하지만, saturation 시간 이상으로 전구체가 feeding 되면 미쳐 반응하지 못하고 남아있는 전구체나 전구체의 부산물들이 purge로 완전히 날아가지 않고 잔류하여 후속 ALD 공정에 방해를 일으키게 된다. DFM을 적용하면 표면에 완전히 반응하기 전의 양만큼 ALD 증착이 이뤄지게 되고 짧은 간격으로 purge를 가하기 때문에 부산물 제어에 매우 효과적이다. Tae Joo Park at el.은 DFM을 통해 기존 대비 GPC가 증가하고 불순물들이 감소하는 등의 박막의 품질이 향상되었다는 연구 결과를 발표했다. [27] 소속 연구실에서도 DFM을 평가한 사례가 있고, GPC 증가와 불순물 감소의 효과를 HZO 박막에서도 확인하였다. 이러한 DFM 방식을 적용하여 Cp-Hf과 Zr은 그림 3-5와 같이 DFM을 적용한 step을 적용하였다. 그림 3-6는 DFM을 5nm Hf_{0.3}Zr_{0.7}O₂ 박막에 대한 Cp 전구체의 총 feeding 시간에 따른 GPC 결과이고, 6s는 DFM 적용, 5s는 DFM 미적용이다. 초기 setup 당시의 결과들이어서 완벽한 비교 실험은 아니었으나, ZrO₂의 전구체 feeding 시간이 5s에서 6s로 늘어날 때 GPC가 약 5% 늘어났고, HfO2의 경우 GPC의 변화가 없었다. 반면 GPC를 적용한 Hf0.3Zr0.7O2 박막의 6s feeding과 5s의 non-DFM 조건 간의 차이는 14%로 단일 ZrO₂, HfO₂랑 비교했을 때 상승폭이 훨씬 큰 것을 알 수 있다. 이러한 상대 비교를 통해 DFM에 의한 GPC 증가 효과를 확인하였다.

48



그림 3-5. ALD step sequence (위)Non-DFM (아래)DFM 적용



그림 3-6. 5nm Hf_{0.3}Zr_{0.7}O₂ 박막에 대한 Cp-Hf, Cp-Zr의 feeding time에 따른 GPC

HZO 박막의 전기적 특성은 표3-2와 같이 capacitance 측정을 위한 C-V는 LCR meter(Agilent 4284)를 사용하였고 전압은 0.1V 간격으로 -1.4V → +1.4V → -1.4V 로 왕복해서 돌아오는 순으로 진행하였고 주파수는 10 kHz를 적용하였다. Current 측정 장비는 Agilent 4156을 사용하였고 0V에서 -1.4, 0V에서 +1.4V로 0V를 기준으로 서로 반대 극성 방향으로 측정하였다. 이 밖에 박막의 재료적 특성을 확인하기 위해 GIXRD(X'pert Pro, Panalytical), RBS(Rutherford Backscattering Spectrometry), XRR(X-ray Reflectivity), XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 등의 장비를 사용하였다.

	Equipment	Voltage sweep range	Step	AC level	Frequency	Measurement time	Sweep delay
C-V	LCR meter (Agilent 4284)	-1.4 V → + 1.4 V → -1.4 V	0.1 V	50 mV	10 kHz	Long	1 sec
I-V	Semiconductor parameter analyzer (Agilent 4156)	$0 \rightarrow$ -1.4 V, $0 \rightarrow$ +1.4 V	0.1 V			Long	1 sec
표 (3-2. C-V, I-V	전기적 특성 측	·정 :	장비 !	및 조건	1	

공정 조건 실험에는 물리적 특성 분석을 위해 XRF(X-ray Fluorescence, Thermo scientific, Quant'X EDXRF), GIXRD(X'pert Pro, Panalytical), RBS(Rutherford Backscattering Spectrometry), XRR(X-ray Reflectivity), XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 등이 활용되었고 전기적 특성 측정에는 parameter analyzer를 활용하였다.

마지막으로 주목할 점은 본 연구는 기존 연구들 대비 상대적으로 낮은 박막 두께인 5nm를 기본 두께로 설정하여 공정을 최적화하였고 비교 실험을 진행하였다

3.1.3 실험 신뢰도 향상을 위한 calibration

4inch 실리콘(Si) wafer를 2 x 2 cm² 크기의 시편 5개를 로딩 하여 실험할 수 있는 Zig wafer로 제작하였다. 박막 증착 실험에 대한 서술에 앞서 본 연구에 사용된 장비와 전구체로 얻은 결과들이 신뢰 가능하다는 부분을 설명하고자 한다.

그림 3-7은 TC(Thermal Couple)을 완성된 박막이 놓이는 자리와 똑같이 위치하여 장비의 온도 센서에서 보여지는 값과 실제 실리콘 시편이 받는 온도 간의 차이를 측정한 결과이다. 일반적으로 장비의 센서는 실제 실험 시편의 위치에 있지 않기 때문에 이러한 TC 교정(Calibration)은 정기적으로 진행되어야 한다. 본 연구의 결과물들은 이러한 교정을 거친 실제 증착 온도를 기준으로 실험이 진행되었다. 그림 3-8는 4 inch Zig wafer 내 5개의 2 x 2cm² 시편들이 어느정도 균일한 특성(Uniformity)을 보이는지 P-V 특성을 통해 확인한 결과이다. P-V 측정을 통해 hysteresis curve 특성이 관찰된 경우를 pass, 특성이 관찰되지 않은 경우를 fail로 판정하여 위치 별 박막의 특성 재현율을 퍼센티지이(%)로 구분하였다. 특별한 경향성 없이 전체 영역에서 유사한 수준의 결과들을 보인 것을 확인 할 수 있었다.

51



그림 3-7. 장비 설정 온도와 실제 온도 간의 상관관계



그림 3-8. HZO 시편의 P-V 특성 측정을 통해 확인한

Zig wafer 내 균일성(Uniformity)

3.2 5nm Cp-H_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 박막의 ALD 공정 조건

3.2.1 Cp 전구체의 HfO2와 ZrO2 ALD 공정 조건

전구체를 담는 canister에 대한 온도 실험은 장비가 설치된 초기에 진행되었다. 50도부터 시작하여 105도 까지 5도 간격으로 canister의 온도를 올려가며 GPC(Growth per cycle) Å/Cy를 측정하였다. 그립 3-9은 Hf과 Zr 전구체 모두 동일하게 중착 온도 300℃, 두께 50cycles, 전구체의 반응 시간을 5s로 통일한 후 진행하였다. 3-3(a)에서는 자연증기 방식(Vaporization)에서는 중착이 잘 되지 않았고 기포 방식(Bubbler)을 통해 100℃ 부 터 GPC가 증가하는 것을 확인하였다. 이 때의 Bubbler는 Hf/Zr 모두 N₂ gas를 50sccm을 흘려주는 방식을 택했다. Canister 실험을 통해 높은 몰 질량, 높은 점도와 열분해 온도 특성이 전구체를 기화시키고 중착 시키는 데 더 많은 열에너지와 기포 방식이 필요한 것을 확인 할 수 있었다. 3-9(b), (c)는 각 ZrO₂와 HfO₂의 O₃ 반응 시간에 대한 GPC 결과이다. ZrO2는 약 5초에서 포화 특성을 보이고 HfO2는 약 3초부터 포화 특성을 보이나 9초까지 완전 포화되는 특성을 보이지 않았다.

53



그림 3-9. (a) Cp-Hf, Zr 전구체에 대한 canister 온도에 따른 GPC (b) Ozone(O₃) 반응 시간에 따른 ZrO₂ GPC (c) Ozone(O₃) 반응 시간에 따른 HfO₂ GPC 증착 온도 300℃, 전구체의 노출 시간은 Hf/Zr 모두 5초, 50cycles 증착 두께에 대한 실험 결과

그림 3-10의 (a), (b)는 340℃ 증착 온도에서 Ozone 반응 시간을 5초로 설정한 후 ZrO₂와 HfO₂의 전구체 반응 시간에 따른 GPC 특성을 본 결과이다. ZrO₂는 약 3초에서 기울기가 감소하는 경향을 보이나 시간이 증가함에 따라 계속 증가하는 경향을 보였다. HfO₂는 약 1초부터 기울기가 감소하는 경향을 보였다. 두 박막 조건 모두 완전한 포화 영역에서의 증착은 확인하지 못하였고, ZrO₂에서 GPC가 시간에 따라 계속 증가하는 경향은 340℃의 증착 온도가 Zr 전구체의 열분해를 일으켜 CVD(Chemical Vapor Deposition) 거동을 동반하고 있는 것으로 예상했다. 이에 대한 해석은 증착 온도 실험에서 다시 다룰

예정이다. 3-10 (c). (d)는 각 ZrO₂와 HfO₂의 증착 cycles에 따른 두께 측정 결과이다. 선형 관계식을 따르나, 초기 10cycle에서 다소 높은 두께 측정이 관찰된 점이 특징이다. 이에 대한 해석은 canister의 온도 설정이 100℃로 되어있어 높은 압력이 유지되고 있기 때문에 밸브가 켜지는 순간 더 많은 양의 전구체가 유입 되었을 것으로 예상된다. 3-10 (a)는 증착 온도가 증가함에 따라 더 낮은 cycles에서 과 증착(Overgrowth) 현상이 더 잘 관찰되고 이러한 과 증착 현상으로 인해 20cy, 50cy, 100cy에서의 GPC가 각각 다르게 관찰되는 왜곡 현상이 발생한 것을 알 수 있다. 기존에 연구 사례에서 확인되는 Cp 전구체의 canister 온도는 약 60~70℃ 수준으로 본 연구에서의 100℃는 그보다 훨씬 높은 온도가 가해져 내부에 높은 압력을 유발했을 것으로 예상된다. 이러한 가정하에 증착을 진행하기 전 dummy cycle을 진행하였고 약 ZrO₂, HfO₂ 모두 50cycle의 dummy cycle을 진행해주는 것 만으로도 초기 과 증착이 크게 개선되는 것을 확인하였다. 뒤에서 다룰 ZrO₂, HfO₂, HZO는 모두 약 80~100cycles의 dummy 공정을 진행한 후 실험을 진행하여 이러한 초기 과 증착에 의한 왜곡 효과적으로 제어하고 있다.



그림 3-10. (a), (b) 각 ZrO2, HfO2의 전구체 반응 시간에 따른 GPC 특성 (c), (d) 각 ZrO2, HfO2의 증착 cycles에 따른 두께 특성



그림 3-11. (a) 증착 온도에 따른 두께와 GPC (b) 증착 전 Dummy cycle 적용에 따른 초기 과 증착(Overgrowth) 현상 개선

일반적인 ALD 거동은 표면포화반응(Self-limiting Reaction)에 의한 화학적 흡착과 탈착을 이용한 박막 기술이다. 표면포화반응의 반복을 통해 원하는 두께의 박막이 형성되고 일정한 두께와 품질의 박막이 증착 된다. 이에 반해 CVD 거동은 반응 기체의 화학적 반응에 의해 기판에 증착 되는 방식으로 ALD 대비 빠른 증착 속도를 갖는다. 그림 3-12은 증착 온도에 따른 ZrO2와 HfO2의 ALD-like 거동과 모두 결과이다. 두 CVD-like 거동을 구분한 물질 완벽한 표면포화반응을 보이지 않았기 때문에 기울기가 감소하고 다시 증가하는 구간을 두 mechanism이 교차하는 구간으로 가정하였다. ZrO2는 약 330℃부터, HfO2는 약 370℃부터 CVD-like 거동을 보이는 것으로 예상된다. 이는 정확한 수치는 아니나, H03과 Z03의 시차주사열량분석법(DSC)에서 HfO2이 352℃ ZrO2이 316℃으로 약 40℃ 가까이 차이나는 결과와 유사한 결과를 보인다. 두 전구체의 증착 온도에 따른 거동 구분은 HZO 박막을 만들 때, 어떤 온도에서 증착 하는 것이 가장 좋은 특성을 보일 것인지와 연관이 있다. 이 실험 결과를 통해 ZrO₂의 ALD window의 상한이 약 330℃~340℃로 제한될 것이며, HfO₂는 그보다 더 높은 온도 영역에서도 특성이 나올 것이라는 예상이 가능하다.



그림 3-12. Cp-ZrO2와 HfO2의 증착 온도에 따른 GPC

3.2.2 재료적 특성

Cp 전구체의 특성 중 하나는 높은 박막 밀도(density)이다. 표면의 거칠기(Roughness)는 Cp 전구체에서 Alkylamides 전구체 대비 우수하다는 연구 결과가 있지만, 참고 문헌 수가 제한적이다. 그림 표 3-3은 XRR 분석을 통한 5nm의 TEMA와 Cp ZrO₂, HfO₂ 그리고 58 FE H_{0.5}Z_{0.5}O₂에 대한 as_dep 상태에서의 박막 밀도 분석 결과이다. 10nm ZrO₂의 경우 Cp가 TEMA 대비 8.2%, 10nm HfO₂의 경우 10.7%, 5nm H_{0.5}Z_{0.5}O₂의 경우 2.7% 높은 박막 밀도를 보였다. 이러한 결과는 Cp 전구체의 고온 증착 효과로 intermolecular 영향이 감소하고 더 낮은 impurity의 영향이 있을 것으로 예상된다. 다만, 박막 density를 해석함에 있어 짚고 넘어가야 할 부분이 있다. 단순히 Cp 전구체가 TEMA 대비 높은 density를 갖고 있다는 해석은 오류가 있을 수 있다. Cp 전구체가 본 연구의 실험 보다 더 낮은 온도에서 진행되었다면 반대로 TEMA 보다 낮은 density를 보였을 가능성도 배제할 수 없다. [11] 실험 조건이 결과에 미쳤을 영향이 있기 때문에, 본 연구에서의 Cp 320℃ 혹은 330℃ 증착 조건이 TEMA 280℃ 증착 조건 대비 높은 박막 density를 보였다는 결론을 내렸다.

	Thickness (nm)	Precursor	Deposition Temperature (℃)	Density (g / cm³)
ZrO ₂	10nm	TEMA-Zr Cp-Zr	280 320	6.18 6.68
HfO ₂	10nm	TEMA-HF Cp-Hf	280 320	10.1 11.2
$Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_{2}$	5nm	TEMA-Zr Cp-Zr	280 330	9.16 9.4

표 3-3. XRR을 통한 TEMA, Cp 각각의 ZrO₂ / HfO₂ / Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 박막의 밀도(g/cm³)

그림 3-12은 Cp 전구체의 5nm HZO 박막에서 HfO2와 ZrO2의

비율에 따른 RBS 분석 결과를 통해 조성비 분석을 진행 한 결과이다. RBS 분석은 XRF를 통해서는 확인하기 어려운 oxygen(O₂)를 확인하기 위해 진행되었다. 그림 3-14을 통해 본 연구에서 두께와 조성비 분석을 위해 진행한 XRF 결과와 RBS 분석 결과 간에 선형 관계를 보이는 것을 확인했다. 그림 3-13 [Hf + Zr]에 대한 Zr의 비율 대비 oxygen 비율을 본 결과이다. HZO 박막 내 Zr의 비중이 감소할수록 oxygen excess에 가까워지는 것을 알 수 있다. ZrO₂와 HfO₂ 단일막에서는 보이지 않던 현상인 oxygen excess 가 HZO 박막을 에서 관찰되는 경향에 대해서는 HZO 공정 진행 시 다른 영향 요인들이 작용했을 가능성이 있을 것으로 추가적인 해석이 필요하다.



그림 3-13. Cp AFE, FE HZO 박막의 조성비



그림 3-14. XRF와 RBS 분석 결과의 선형 관계식 (a) HfO₂ (b)ZrO₂

그림 3-15는 10nm H_{0.5}Z_{0.5}O₂ 10nm 박막을 제작하여 AFM(Atomic Force Microscopy)분석을 진행한 결과이다. Cp HZO가 TEMA HZO 대비 더 낮은 수준의 RMS(Root Mean Square) 값을 보였다. Cp 전구체가 Alkylamide 계열 대비 좋은 roughness를 보였다는 연구 결과가 있으나, 충분히 많은 연구 결과들이 있는 것은 아니다. 표 3-4은 XRR 분석을 통한 Roughness 분석 결과값이다. XRR 결과 값에서는 5nm H_{0.5}Z_{0.5}O₂에서 두 전구체간 유의차가 보이지 않았다. 두 결과를 종합하면, Roughness 측면 본 연구에서는 두 전구체간 뚜렷한 차이가 보였다고 판단하기 어렵다.



그림 3-15. AFM 분석 결과 (a)Cp HZO 10nm (b)TEMA HZO

10nm

Split	Precursor	Roughness [nm]	Average [nm]	
	Cn	0.47	0.51	
5nm Hf _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	Ср	0.56		
	ТЕМА	0.48	0.49	
		0.50		

표 3-4. XRR 분석에서의 Roughness 분석 결과

그림 3-16는 Cp-HZO에 대한 hole pattern wafer (X:Y = 2800nm : 120nm = 23 : 1)에 대해 25nm target으로 중착 후 step coverage를 측정하기 위한 TEM 분석 결과이다. Top(t_o)은 overhang으로 두께 30nm로 중착이 되었고 side(t_s)는 24nm, bottom

(t_b)은 25nm로 각각 측정되었다. Bottom step coverage는 약 0.83, side step coverage는 약 0.8정도로 계산되었다. 본 연구에 사용된 전구체의 다른 문헌에서는 aspect ratio (10:1) pattern에 대해 bottom 0.93, side 0.93으로 높은 coverage를 보였다.[13] 하지만, aspect ratio 측면 이번 연구가 2.3배 정도 높기 때문에, 본 연구에서의 결과도 우수한 수준이라는 판단이다. 또 하나, 본 연구의 Cp 전구체는 전구체의 feeding과 ALD window 평가에서 완벽한 saturation 거동을 보이지 않았다. ALD와 CVD 거동의 경계 수준에서 공정이 진행되고 있을 것이라 판단하였는데, step coverage 평가를 통해 ALD의 우수한 특성이 잘 재현되었다. 따라서, 현재의 Cp 전구체의 고온 공정 ALD 조건이 CVD 보다는 ALD 거동에 가깝다는 판단이 가능하다.



그림 3-16. Cp-HZO 박막의 step coverage 분석을 위한 TEM

분석 (a) hole pattern wafer (가로: 2800nm, 세로 120nm) (b) Top : overhang 30nm (c) Side : 24nm (d) Bottom : 25nm

3.2.3 5nm HfO₂, ZrO₂ 단일막의 전기적 특성

Cp 전구체로 제작한 HfO₂와 ZrO₂에 대한 전기적 특성을 측정하였다. TEMA HfO₂, ZrO₂도 5nm 수준으로 제작하여 비교군으로 활용하였다. 측정 조건은 parameter analyzer를 사용하였고 10kHz의 주파수에 전압 sweep은 single 방식으로 0 ~ 1.4V, 0 ~ -1.4V, 각 voltage step은 0.1V를 적용하였다. 표 3-5은 실험 조건들과 그 결과 값이다. Current density [A/cm²]는 -0.8V 와 0.8V에서 얻은 값은 평균 값으로 구했다. 일반적으로 DRAM의 경우 0.8V에서 1.0x10⁻⁷ [A/cm²]가 적정 누설로 알려져 있다. 모든 조건에서 leakage current가 DRAM 기준을 만족하지 못했으나, 이러한 결과는 5nm라는 매우 낮은 두께에 기인한다. 실제로 DRAM에 적용하기 위해서는 leakage current를 제어하기 위한 추가적인 doping이나 interlayer를 통한 bandgap engineering이 필요하다.

64

	ngle film Precursor types Deposition Thickness Temp. [°C] [nm]			I-V measurement	
Single film		Thickness [nm]	Pristine	PMA (430°C 1min)	
HEO	Ср	330	5.491	0	0
HIO ₂	TEMA	280	5.129	0	0
ZrO ₂	Ср	310	5.422	0	0
		330	5.5	0	0
		350	5.129	0	0
	TEMA	280	5.461	0	0

표 3-5. 5nm HfO₂, ZrO₂의 current density

3.2.4 결정화 특성 비교 실험

5nm Hf_{0.3}Zr_{0.7}O₂ 박막 특성 분석은 Cp 전구체의 특성을 분석하여 최적의 ALD 공정 조건을 찾아가는 과정에 대한 연구 목적으로 진행하였다. 본 연구는 Ferroelectric HZO에 대한 연구이나 본 섹터에서는 결정화도를 이해하기 위해 하기 내용을 다루었다. 그림 3-17은 AFE HZO 5nm 박막에 대해 증착 온도를 320℃~340℃로 진행한 후 annealing 조건을 split 하여 GIXRD를 분석한 결과이다. 5nm Hf_{0.3}Zr_{0.7}O₂의 경우 5nm에서도 t/o-phase peak이 관찰되었으며 그림 3-18은 XRD 결과를 분석한 결과이다. (a)는 (111)o/(011)t-peak position[⁹]에 대한 분석 결과로 as_dep 후 PMA를 진행함에 따라 tphase 방향으로 결정화가 진행되는 것을 확인했다. 340℃에서는 as_dep과 PMA 후의 차이가 크지 않게 나타났다. (b)는 30.5도 에서의 phase fraction에 대한 분석 결과이다. PMA를 진행함에 따라 결정화된 범위가 넓어졌지만 340℃ 증착 온도의 경우 결정화된 정도가 감소하는 것을 알 수 있다. 그림 3-19(a)는 증착 온도 별 시편에 대해 PMA 430℃ 1min의 조건으로 열처리를 진행 한 후의 P-V 그래프이다. 320℃는 결정화 진행이 부족하고 340℃는 AFE 특성이 감소하고 Pr 값 또한 감소하는 특성을 보인다. 330℃에서 가장 좋은 Antiferro electric 특성을 보였다. (b)는 as_dep 상태에서의 30.5도 기준 peak position(좌)과 phase fraction(우)을 분석한 결과이다. P-V 그래프와 같이 330℃에서 peak position이 t-phase 방향으로 가장 우수한 결과를 보였고 340℃에서는 o-phase 방향으로 결정화가 진행되는 것을 확인 할 수 있다. Phase fraction 측면에서는 340℃가 가장 높은 결과 값을 보이나 PMA 후에 340℃의 phase fraction이 크게 감소하는 것을 알 수 있다. As_dep 상태에서의 높은 o-phase 결정화가 PMA 후에 mphase로 발전했을 것으로 판단된다. 이러한 상변이 메커니즘은 ophase에서 surface energy가 낮은 m-phase로의 상전이가 가능하고, 열 에너지의 인가를 통해 energy barrier를 넘을 수 있는 kinetic energy를 얻을 수 있다는 기존 연구 결과로 해석이 가능하다. [2-5] 본 연구를 통해 5nm Hf_{0.3}Zr_{0.7}O₂에서는 330℃ 조건이 가장 적합한 증착 온도라는 결론을 얻었다.

66



그림 3-17. 5nm Hf_{0.3}Zr_{0.7}O₂ HZO 박막의 증착 온도와 PMA

조건에 따른 GIXRD 분석 결과



그림 3-18. (110)o/(011)t-peak에 대한 (a)peak position (b)phase fraction 분석 결과



그림 3-19. 5nm Hf_{0.3}Zr_{0.7}O₂에 대한 증착 온도에 따른 (a) P-V 그래프 (b)GIXRD 결과를 통한 peak position 및 phase fraction 분석

3.3 전구체에 따른 5nm H_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 특성 비교

3.3.1 5nm HZO 박막의 전구체에 따른 전기적 특성

5nm H_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 박막을 [3.1]의 제작 및 측정 조건에 따라 박막을 제작하고 P-V와 I-V를 측정하였다. PMA 조건은 450℃ 1분이고 wake-up 조건은 1.5V, 10⁴cycle, 1kHz이다. 그림 3-20의 (a)와 (b)는 pristine 상태에서의 Cp와 TEMA에 대한 결과이다. TEMA의 경우 pinched 된 특성을 보이며 I-V 결과에서도 두 개의 peak 값을 보였다. 일반적으로 이러한 두 개의 peak 값은 internal bias가 존재하는 상태이고, internal bias는 내부의 불순물이나 oxygen vacancies 등이 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 3-20의 (c), (d)는 wake-up 후 결과이다. Wake-up 후에는 두 전구체의 HZO 모두 강유전성 특성을 보이나, hysteresis와 I-V 값 모두 Cp-HZO가 TEMA HZO 대비 우수한 결과를 보였다.



그림 3-20. Cp와 TEMA 전구체의 5nm Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂에 전기적 특성 Pristine (a) P-V (b) I-V, after wake-up (a) P-V, (b) I-V

Cp와 TEMA HZO에 대한 유전율(dielectric permittivity)과 전류 밀도(Current density, A/cm²)에 대한 측정 결과는 그림 3-20과 같다. 이 결과를 정리하면 표 3-6과 같다. 두 박막의 유전율은 +1.4V 기준 TEMA와 Cp 각 31.4와 32.7로 유사한 수준을 보였고 2Pr 값은 pristine 35.1과 32.1을 보였다. Wake-up 후에는 46.2와 44.6으로 TEMA와 Cp 두 박막의 유전율과 2Pr 값은 유사한 수준으로 확인되었다. 반면 current density 측면 TEMA와 Cp는 각 2.4 x 10⁻³ A/cm², 3.0 x 10⁻⁴ A/cm² 으로 1 order 정도의 차이로 Cp-HZO가 TEMA-HZO 대비 우수한 특성을 보였다. 앞선 P-V와 I-V 그래프에서 Cp-HZO가 상대적으로 우수한 결과를 보인 원인에는 이러한 leakage current 특성 차이가 있었을 것이라 판단된다.



그림 3-20. Cp와 TEMA 전구체의 5nm Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂의 전기적 특성 (a) 유전율 (b) current density

Precursor	Dielectric constant at -1.4V / +1.4V	2Pr (μC/cm²) Pristine / wake-up	Leakage current density (A cm ⁻²) at -0.8V / +0.8V
TEMA (PMA)	28.9 / 31.4	35.1 / 46.2	2.9 x 10 ⁻³ / 2.4 x 10 ⁻³
Cp (PMA)	28.0 / 32.7	32.1/44.6	9.7 x 10 ⁻⁵ / 3.0 x 10 ⁻⁴

표 3-6. Cp와 TEMA 전구체의 5nm Hf0.5Zr0.5O2의 전기적 특성

3.4 초박형 H_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 실험

일반적으로 hafnia thin film의 강유전성은 film의 두께가 감소함에 따라 매우 크게 감소하는 것으로 알려져 있다. 6nm 이하의 두께에서는 non-FE interfacial phase가 전체 면적 대비 차지하는 비중이 커지고 grain size effect의 영향으로 FE o-phase 생성이 억제된다. [17-20] o-phase의 생성을 돕기 위해 dopant, strain stress, oxygen vacancy 등의 방법으로 t-phase의 surface free energy를 낮추는 방법들이 연구되고 있다. [2] 또한, bottom electrode와 top electrode간의
thermal expansion coefficient 차이를 이용하여 강유전체 박막에 tensile stress를 인가하여 o-phase의 생성을 유도하는 연구 사례들이 있다. 해당 연구에서는 가장 높은 tensile stress를 유도하는 6nm TiN/HZO/W 구조에서 2Pr 62.4uC/cm²의 높은 결과 값을 보였고 TiN/HZO/TiN에서는 2Pr 35.8 uC/cm²로 본 연구의 5nm HZO의 2Pr 32.7 uC/cm²과 유사한 결과값을 보였다. 하지만 위 연구 문헌에서 TiN/HZO/TiN 박막에서는 6nm 미만 박막에서 강유전성 hysteresis 곡선을 확인하지 못하였고 bottom W electrode에서만 4.5nm에서 hysteresis 곡선이 확인되었다. [20]

여러 연구 사례들을 통해 TiN/HZO/TiN의 MIM 구조에서 추가적인 dopant나 interfacial 없이 FE o-phase 박막을 유도하는 것은 매우 어려운 과제이다. 본 연구는 고온 ALD 공정을 통해 기존 대비 결정화나 전기적 특성이 우수한 Cp 전구체를 사용하여 TiN/HZO/TiN 박막 구조에서 5nm 이하의 ultra-thin HZO 박막의 전기적 특성을 구현하는 한계 실험을 진행하였다. 또한, 박막의 두께가 감소함에 따라 결정화에 필요한 열적 에너지가 달라질 것으로 예상되어 중착 온도와 열처리 온도 조건에 대한 실험을 진행하였다. 마지막으로 두께가 감소함에 따라 leakage 성분이 차지하는 비중이 커지기 때문에, leakage 성분을 제거하여 FE o-phase의 switching domain들의 성분만을 보기 위한 DLCC(Dynamic leakage current compensation)을 통해 다시 한번 강유전성의 o-phase의 유도 결과를 검증하였다.

3.4.1 Cp 전구체로 증착한 HZO 박막의 ultra-thin 실험 계획

Cp 전구체를 이용한 ultra-thin HZO 박막 증착 온도는 330℃로 설정하였고 canister 온도는 100℃, step sequence는 DFM 방식을 적용하여 3s feeding - 12s purge를 2회 반복 후 ozone 5s, purge 16s를 진행하는 것을 1cycle로 진행하였다. Carrier gas는 N₂ 50sccm, Purge gas는 N₂ 500sccm으로 설정하였고, Oxidizer는 O₃ 220 g/Nm³로 설정하였다. TiN/HZO/TiN 박막 증착은 처음 실험 준비와 동일하게 진행되었고 쉐도우 마스크를 이용하여 상부 전극을 쌓았다.

표 3-7은 ultra-thin HZO 실험 계획이다. 그림 2-18과 같이 박막의 두께가 얇아질수록 결정화에 필요한 thermal budget이 증가한다. 5nm 이하의 박막에서의 thermal budget을 증가시키기 위해 deposition 온도를 330℃에서 340℃, 350℃로 증가하였고, PMA 조건도 400℃ 부터 700℃까지 온도를 증가시켜서 박막을 증착 하였다. 두께 측정은 XRF를 통해 진행하였으며 annealing은 RTA를 장비를 이용하여 1분으로 동일한 시간으로 진행하였다. 실험 조건 테이블에 노란색 박스의 O는 P-V 측정을 통해 hysteresis 결과를 얻은 조건이고 주황색 박스의 X는 P-V 측정에 실패한 조건이다. 하기의 ultra-thin 실험은 총 2회 반복 진행하였고, 하기와 같은 조건들 에서만 분석에 유의미한 결과들을 얻을 수 있었다.

				O : P-\	/ measured	l 🛛	X : P-V not r	neasured
Deposition temperature	Thickness [nm]	Annealing time : 1min						
		400℃	425℃	450℃	500℃	550°C	600°C	700℃
330℃	5nm	x	0	0	0	х	x	x
	4nm	x		x	0	x	x	x
	3nm	x		x	x	x	x	x
340°C	5nm	x	x	0	x	x	x	x
	4nm	x		х	0	x	x	x
	3nm	x		x	x	x	x	x
350℃	5nm	х	0	0	0	x	x	x
	4nm	x		x	x	x	x	x
	3nm	x		x	x	x	x	x

표 3-7. Ultra-thin HZO 박막의 전기적 특성 분석을 위한 실험

조건

3.4.2 5nm Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 박막에 대한 실험 결과

그림 3-22은 HZO 5nm 박막의 증착 온도를 330/340/350℃으로 증착 후 PMA 450℃ 1분을 진행 한 결과이다. (a)와 (b)는 각각 pristine 상태에서의 P-V, I-V 그래프이다. I-V 특성을 보면 330℃ 증착 조건에서 가장 뚜렷한 current peak이 확인되었고 350℃ 조건에서는 leakage current가 증가한 것이 확인되었다. P-V 그래프를 통해 2Pr 값 측면에서 330℃가 가장 높은 결과값을 보이고 leakage current가 적게 반영된 것을 확인 할 수 있다. 330℃의 결과가 가장 우수한 것은 이전의 실험 결과와 일치한다.

그림 3-23는 최적화된 HZO 5nm 박막의 (a) P-V (b) I-V 결과 값이다. Wake-up은 1.5V 1kHZ 10⁴cycle을 적용하였고 pristine 대비 높은 Pr 값과 더 높고 leakage 성분이 적은 current peak 값이 형성된



그림 3-22. HZO 5nm 박막의 증착 온도에 따른 전기적 특성 (a)P-V (b)I-V



그림 3-23. FE HZO 5nm pristine & wake-up 후 전기적 특성 (a) P-V 그래프 (b) I-V 그래프 (중착 온도 330℃)

HZO 5nm 박막의 증착 온도 실험의 결과는 그림 3-24으로 정리하였다. PMA 진행 후 박막들에 대한 (a)GIXRD 결과를 Gaussian 분석을 진행하여 t(101)/o(111) peak position과 phase fraction을 각각 분석하였다. 검은색 line과 symbol은 peak position을 의미하며 330℃에서 o-phase peak 방향으로 결정화가 형성된 것을 확인 할 수

있다. FE 특성의 o-phase 형성이 많이 되었다는 것은 tensile stress가 더 강하게 작용했다는 것을 알 수 있다. Phase fraction 측면에서 330℃에서 가장 높은 결정화율을 보이고 340℃부터 감소하는 경향이 확인되었다. 이러한 특성은 전기적 특성과 동일한 결과를 보인다. P-V, I-V 분석에서도 330℃에서 가장 좋은 특성을 보인 것을 GIXRD 결과에서 330℃가 peak position과 phase fraction이 o-phase 결정화가 가장 유리한 방향으로 진행되었다는 것을 통해 일치하는 경향을 보였다고 해석이 가능하다. 3-24 (b)는 2Pr 과 2Ec에 대한 분석 결과이다. 330℃가 가장 높은 2Pr 값을 보이고 340℃에서 급격하게 감소하는 것을 확인 할 수 있다. 2Ec 값은 유의미하게 큰 차이를 보이는 것은 아니나 340℃에서 변곡점이 발생하고 350℃에서 증가하는 것을 확인하였다. Ec 값이 증가한다는 것은 domain을 switching 하는데 더 큰 전압이 필요하다는 것을 의미하며 switching 특성이 저하되는 것으로 해석이 가능하다. 또 하나 짚고 넘어가야 할 부분은 340℃ 이상에서 leakage current가 매우 크게 증가했다는 점이다. 이러한 분석 결과들을 종합하여 330℃로 증착 된 5nm HZO 박막의 특성이 가장 우수하다는 것을 실험을 통해 다시한번 검증하였다. 4nm와 3nm HZO 박막에 대해서도 동일한 증착 온도 실험을 진행하였으나 4nm는 특정 조건에서만 특성이 확인되었고 3nm는 결정화가 제대로 이루어지지 않았기 때문에 증착 온도 조건에 실험 결과는 5nm만 다루었다.



그림 3-24. 5nm HZO 증착 온도 실험 결과 (a)GIXRD 분석 (b)2P_r, 2E_c 요약

5nm HZO 박막에 대한 PMA 조건 split 실험은 400℃ 부터 700℃까지 진행하였으나 비교에 유의미한 결과는 330℃ 증착 조건에서 찾을 수 있었다. 그림 3-25는 330℃에서 증착 된 5nm HZO 박막의 P-V와 I-V 결과이고, PMA 온도 조건에 따라 측정하였다. PMA 425℃는 450℃ 대비 결정화가 부족한 경향을 보이고, PMA 500℃는 leakage current가 급격히 증가하는 경향을 보였다. 반면, 450℃는 가장 안정적인 강유전성 특성을 보였다. 표3-8는 그림 3-7의 결과를 수치로 정리한 결과이다. 본 실험 결과를 통해 5nm HZO 박막은 증착 온도 330℃, PMA 450℃ 1분 조건에서 가장 좋은 결과를 보이는 것을 확인하였다.



그림 3-25. 330℃에서 증착 된 5nm HZO 박막의 PMA 조건에 따른 (a)P-V (b)I-V 결과

Thickness	Deposition Temp.[℃]	PMA Temp.[℃]	2P ^r (µC/cm ²)	+Ec /-Ec
5nm	<mark>330</mark>	425 <mark>450</mark> 500	25.2 <mark>28.8</mark> 44.2	-0.799 / 0.559 -0.759 / 0.499 -0.879 / 0.739
	340	450	24.39	-0.759 / 0.479
	350	450 500	37.78 30.14	-0.739 / 0.539 -0.756 / -0.659

표 3-8. 330℃에서 중착 된 5nm HZO 박막의 PMA 조건에 따른 전기적 특성 결과 (input voltage 2V)

3.4.3 4nm Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 박막에 대한 실험 결과

4nm HZO 박막의 강유전성은 조사 문헌들을 통해서도 TiN/HZO/TiN의 MIM 구조에서 보고된 사례들이 없었다. 본 연구에서는 기존에 다루지 않았던 type의 Cp 전구체를 사용하였고, TEMA 전구체 대비 5nm HZO 박막에서 우수한 결정화와 전기적 특성을 보이는 것을 확인하였다. 따라서, 더 낮은 두께에서도 HZO의 강유전성을 재현할 수 있을 것이라는 가정을 하고 실험을 진행하였다.

본 연구에서 4nm HZO 박막은 수많은 조건에서 단 두개 시편에서만 P-V 특성을 확인할 수 있었고, 그림 3-26은 330도에서 증착 후 PMA 500도 1분을 진행한 박막에 대한 전기적 특성 분석 결과이다. (a)는 측정 frequency에 따라 1k / 750 / 500Hz에서 P-V를 측정한 결과이고 (b)는 I-V를 측정한 결과이다. Frequency가 높아질수록 더 높은 current peak 값을 보이고 P-V 측면에서는 더욱 뚜렷한 hysteresis를 볼 수 있다. 하지만, 본 결과 상으로는 강유전성이 완전히 재현된 hysteresis를 확인할 수 없었고, (c)와 (d)는 leakage current compensation 방법인 DLCC 를 적용하여 다시 P-V와 I-V를 그린 결과이다. Leakage 성분이 제거된 P-V 그래프를 볼 수 있고 I-V 그래프에서도 switching current peak들이 미세하게 관찰되는 것을 확인 할 수 있었다. 본 방법을 통해 4nm HZO 박막에서도 미세하게 강유전성을 보이는 o-phase가 결정화 되었을 것을 예상했다.



그림 3-26. 330℃에서 증착 된 4nm HZO에 대한 PMA 500℃ 1분 후 frequency 1k/750/500Hz (a) P-V (b)I-V 결과, leakage current compensation 보상 후 1k/750Hz, 750/500Hz, 1k/500Hz로 보정한 (c)P-V (d)I-V

그림 3-27은 4nm HZO 박막의 증착 온도 330℃과 340℃으로 진행한 박막을 PMA 500℃ 1min으로 anneal을 진행한 결과이다. 330℃ 대비 340℃ 증착 온도 조건에서 더 낮은 leakage 성분과 뚜렷한 강유전성 hysteresis 곡선을 보였다. 수 많은 실험 조건 중에서 얻은 두 개의 증착 조건에서는 340℃에서 강유전성 특성의 가능성이 보였고, 해당 시편에 대해 wake-up (1.0V, 10⁴cycle, 1kHz)을 진행하였다. 그림 3-28과 같이 wake-up 후에 우수한 특성을 보이는 강유전체가 만들어진 것을 확인하였다. MIM 구조에서 4nm에서 의미 있는 결과가 나왔다. 5nm HZO의 결과와 비교해보면 증착 온도는 330℃에서 340℃으로, PMA 온도는 450℃에서 500℃도로 thermal budget이 증가한 시편에서 강유전체 특성을 얻을 수 있었다. 초기에 가정한, 두께가 낮아질수록 결정화에 더 높은 열에너지가 필요하다는 가정이랑 일치하는 결과였다. 4nm HZO 박막의 결과는 표 3-9를 통해 다시 한번 정리하였다. 최종적으로 wake-up을 통해 얻은 2Pr 값은 22.3 uC/cm²이다.



그림 3-27. 4nm HZO 박막의 증착 온도에 따른 (a) P-V 그래프 (b) I-V 그래프, PMA 500℃ 1min



그림 3-28. Wake-up 후 4nm HZO 박막의 전압에 따른 current 및 polarization (340℃ 증착, PMA 500℃ 1min 적용)

Thickness	Deposition Temp.[$^{\circ}$ C]	PMA Temp.[℃]	2Pr (µC/cm ²)	+Ec /-Ec
	330	500	33.4	-0.671 / 0.657
4nm	340	500	20.5	-0.477 / 0.447
	340(wake-up)	500	22.3	-0.545 / 0.433

표 3-9. 4nm HZO 박막의 증착 온도와 PMA 조건에 따른 전기적 특성 결과 (input voltage 1.4V)

4nm HZO에서 얻은 2Pr 값이 연구적으로 갖는 성과를 판단하기 위해 TiN 전국에 쌓은 polycrystalline HZO 박막들의 기존 연구 자료들을 종합하여 그림 3-29와 같이 정리하였다. 본 연구에서 TEMA-HZO는 4nm 이하에서는 결과 값을 얻지 못하였고 Cp-HZO만 4nm에서 결과를 얻을 수 있었다. 하기의 문헌들을 조사한 결과, 4nm HZO에 대한 결과들은 찾을 수 없었으며 W 전국을 사용하여 4.5nm에서 강유전성을 얻은 사례는 존재하였다. [20] 본 연구 결과에서 얻은 4nm HZO의 2Pr 또한 타 문헌의 5~6nm에 준하는 수준으로, 10nm 이하에서 두께에 따라 2Pr 값이 급격히 감소하는 것을 감안하면 본 연구에서의 결과가 상당히 큰 수준의 2Pr 값임을 시사한다.



그림 3-29. Polycrystalline HZO with TiN electrode 구조에서의

두께에 따른 2Pr 값 조사*Ref.

*그림 3-28의 Ref. 목록

[1] S. J. Kim, J. Mohan, J. Lee, J. S. Lee, A. T. Lucero, C. D. Young, L. Colombo and J. Kim, Appl. Phys. Lett., 2018, 112, 172902.

[2] A. Chernikova, M. Kozodaev, A. Markeev, Y. Matveev, D. Negrov and O. Orlov, Microelectron. Eng., 2015, 147, 15.

[3] S. Migita, H. Ota, H. Yamada, K. Shibuya, A. Sawa and A. Toriumi, Jpn. J. Appl. Phys., 2018, 57, 04FB01.

[4] M. H. Park, H. J. Kim, Y. J. Kim, Y. H. Lee, T. Moon, K. D. Kim, S. D. Hyun and C. S. Hwang, Appl. Phys. Lett., 2015, 107, 192907.

[5] M. H. Park, H. J. Kim, Y. J. Kim, W. Lee, T. Moon and C. S. Hwang, Appl. Phys. Lett., 2013, 102, 242905.

[6] M. Hoffmann at el. J. Appl. Phys. 118, 072006 (2015)

[7] Youngin Goh at el., Appl. Phys. Lett. 117, 242901 (2020)

[8] Yan-Kui Liang at el., IEEE ELECTRON DEVICE LETTERS, VOL. 42, NO. 9, SEPTEMBER (2021)

3nm의 HZO 박막에서는 대부분의 시편에서 P-V 특성 그래프를 얻을 수 없었다. 그림 3-30은 330도에서 증착 한 시편에 대한 DLCC 적용 전 (a), (b)과 후(c), (d)의 P-V와 I-V 그래프이다. 누설전류 성분을 제거했을 때 스위칭 특성을 보이는 강유전체의 특성이 보이지 않는 것을 알 수 있다. 현재의 MIM 구조와 ALD 공정 조건에서 3nm HZO 박막의 강유전성 구현은 추가 연구가 필요하다고 판단된다.



그림 3-30. 330℃에서 증착 된 3nm HZO에 대한 PMA 500℃ 1분 후 frequency 1k/750/500Hz (a) P-V (b)I-V 결과, leakage current compensation 보상 후 1k/750Hz, 750/500Hz, 1k/500Hz로 보정한 (c)P-V (d)I-V

4. 결론

본 연구에서는 열적 안전성이 높은 Cp-Hf 과 Cp-Zr 전구체를 이용하여 330도 이상의 고온 공정 ALD 공정 조건에 대한 실험을 진행하였다. 고온 공정 ALD로 HZO 박막에 대한 재료적 특성과 물리적 특성을 기존에 사용되어 오던 TEMA-Hf 과 TEMA-Zr 전구체와 비교 분석하여 전구체의 특성이 HZO 박막에 미치는 영향을 찾고자 하였다. Cp 전구체로 증착 한 5nm Hf0.5Zr0.5O2 박막은 증착 온도 330도, PMA 온도 450도 1분에서 2Pr 32.1uC/cm²으로 우수한 강유전성 특성을 보이는 것을 확인하였다. TEMA 전구체로 증착 한 Hf0.5Zr0.5O2 박막과의 비교에서도 더 우수한 강유전성 특성과 누설 전류 특성을 보였다. 이러한 차이는 고온 공정의 장점인 높은 박막의 밀도와 고온 효과로 인한 불순물의 감소, 더 높은 thermal budget으로 인한 결정화의 장점으로 판단하였다. 5nm 두께의 HZO 박막에서의 우수한 특성을 이용하여 5nm 미만의 4nm, 3nm 두께의 ultra-thin HZO 박막에 대한 실험을 진행하였다. TiN/HZO/TiN의 MIM 구조에서 4nm 이하 박막의 강유전성이 확인된 연구 사례가 없기 때문에, 증착 온도와 열처리 조건을 세밀하게 계획하여 실험을 진행하였다. 결론적으로 4nm HZO 박막에서 증착 온도 340도, PMA 온도 500도 1분 조건에서 강유전성을 확인하였고 wake-up을 통해 확실한 강유전체의 hysteresis 곡선을 확인하였다. 4nm HZO 박막에서 얻은 2Pr 값은 22.3 uC/cm²으로 예상보다 높은 결과값을 얻었다. 이러한 결과는 MIM 구조의 polycrystalline HZO 박막의 연구 사례 대비해서도 우수한 결과이고 순수 4nm 박막에 대한 보고 사례가 없기 때문에, 고온 공정

Cp 전구체로 만들어 낸 결과에 큰 의의가 있다. 반면, 3nm HZO 박막은 누설전류를 제거하는 측정법을 통해서도 누설전류 왜 강유전체의 스위칭 전류가 존재하지 않는 것을 확인하였다. 4nm 이하의 초박형 HZO 박막에 대한 연구는 t- 혹은 o-phase의 결정화를 촉진시킬 수 있는 dopant에 대한 연구나 o-phase 결정화를 위한 in-plane tensile stress를 증가시킬 수 있는 전극 물질이나 구조적인 접근법 등에 대한 추가적인 연구가 진행되어야 함을 시사한다.

참고 문헌

- T. S. Bo" scke, J. Mu"ller, D. Bra"uhaus, U. Schro"der, and U. Bo"ttger, APPLIED PHYSICS LETTERS 99, 102903 (2011)
- [2]Uwe Schroeder, Min Hyuk Park, Thomas Mikolajick and Cheol Seong Hwang, NATURE Reviews | Materials (2022)
- [3] Min Hyuk Park , Young Hwan Lee , Han Joon Kim , Yu Jin Kim , Taehwan Moon , Keum Do Kim , Johannes Müller, Alfred Kersch , Uwe Schroeder , Thomas Mikolajick , and Cheol Seong Hwang, Adv. Mater., 27, 1811–1831 (2015)
- [4] J. Müller, T. S. Böscke, U. Schröder, S. Mueller, D. Bräuhaus, U. Böttger, L. Frey and T. Mikolajick, Nano Lett., 12, 4318. (2012)
- [5] Min Hyuk Park, Young Hwan Lee,a Han Joon Kim,a Yu Jin Kim,a Taehwan Moon,a Keum Do Kim,a Seung Dam Hyun,a Thomas Mikolajick, b,c Uwe Schroeder b and Cheol Seong Hwang, Nanoscale, 10, 716–725 (2018)
- [6] Min Hyuk Park and Cheol Seong Hwang, Rep. Prog. Phys. 82, 124502, (2019)
- [7] Shweta Tomer, Jagannath Panigrahi, Prathap Pathi,Govind Gupta, Vandana, Materials Today: Proceedings 46 (2021) 5761-5765
- [8] Timothee Blanquart*, Jaakko Niinistö, Mikko Ritala, and Markku Leskelä, Chem. Vap. Deposition 2014, 20, 189–208
- [9] Monica Materano, Claudia Richter, Thomas Mikolajick, and Uwe Schroeder, J. Vac. Sci. Technol. A 38(2) (Mar/Apr 2020)
- [10] Sanni Seppälä, Marko Vehkamäki, Kenichiro Mizohata, Wontae Noh, Jyrki Räisänen, Mikko Ritala, and Markku Leskelä, J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 37, No. 2, (2019)
- [11] Sungmin Park, Bo-Eun Park, Hwi Yoon,a Sanghun Lee,a Taewook Nam, Taehoon Cheon,b Soo-Hyun Kim,b Hwansung Cheon,c Sangkyun Im,c Taegeun Seongc and Hyungjun Kim, J. Mater. Chem. C, 8, 1344—1352,

(2020)

- [12] Aleksandra Zydor, Simon D. Elliott, J. Phys. Chem. A 2010, 114, 1879– 1886
- [13] Jae-Sun Jung, Sang-Kyung Lee, Chang-Sung Hong, Jin-Ho Shin, Jong-Moon Kim, Jun-Gill Kang, Thin Solid Films 589, 831–837 (2015)
- [14] R.M. Wallace, G. Wilk, MRS Bull. 27 (2002)
- [15] J. Robertson, The European Physical Journal Applied Physics (2004)
- [16] Seung Dam Hyun, Hyeon Woo Park, Min Hyuk Park, Young Hwan Lee, Yong Bin Lee, Beom Yong Kim, Ho Hyun Kim, Baek Su Kim, and Cheol Seong Hwang, Adv. Electron. Mater., 2000631 (2020)
- [17] Jike Lyu, Tingfeng Song, Ignasi Fina and Florencio Sánchez, Nanoscale, 12, 11280–11287, (2020)
- [18] Si Joon Kim, Jaidah Mohan, Jaebeom Lee, Joy S. Lee, Antonio T. Lucero, Chadwin D. Young, Luigi Colombo, Scott R. Summerfelt, Tamer San, and Jiyoung Kim, APPLIED PHYSICS LETTERS 112, 172902 (2018)
- [19] R. Materlik, C. Kunneth, € and A. Kersch, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 117, 134109 (2015)
- [20] Youngin Goh, Junghyeon Hwang, Yongsun Lee, Minki Kim, and Sanghun Jeona, Appl. Phys. Lett. 117, 242901 (2020)
- [21] Tim S. Boscke at. el., Crystalline Hafnia and Zirconia Based Dielectrics for Memory Applications, p63-64 (2010)]
- [22] Hong Bae Park, Moonju Cho, Jaehoo Park, Suk Woo Lee, Cheol Seong Hwanga, Jong-Pyo Kim, Jong-Ho Lee, Nae-In Lee, and Ho-Kyu Kang, Jong-Cheol Lee and Se-Jung Oh, J. Appl. Phys., Vol. 94, No. 5, 1 (2003)
- [23] Jaehoo Park, Moonju Cho, Seong Keun Kim, Tae Joo Park, Suk Woo Lee, Sug Hun Hong, and Cheol Seong Hwang, Appl. Phys. Lett. 86, 112907 (2005)
- [24] Yan-Kui Liang , Jui-Sheng Wu , Chih-Yu Teng, Hua-Lun Ko , Quang-Ho Luc , Chun-Jung Su, Member, IEEE, Edward-Yi Chang , Life Fellow, IEEE, and Chun-Hsiung Lin, IEEE ELECTRON DEVICE LETTERS, VOL. 42, NO. 9, SEPTEMBER 2021

- [25] René Meyera, Rainer Waser, Klaus Prume, Torsten Schmitz, and Stephan Tiedke, Applied Physics Letters 86, 142907 (2005)
- [26] Tony Schenk, Uwe Schroeder, Thomas Mikolajick, Senior Member, IEEE, IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control, vol. 62, no. 3, March 2015
- [27] Tae Joo Park, Jeong Hwan Kim, Jae Hyuck Jang, Un Ki Kim, Sang Young Lee, Joohwi Lee, Hyung Suk Jung, Cheol Seong Hwang, Chem. Mater. 23, 1654–1658 (2011)

Abstract

Study on ALD process conditions of ultra-thin HZO using heteroleptic Hf/Zr precursors

Hani Kim

Department of Materials Science and Engineering College of Engineering Seoul National University

Recently, studies on applications such as DRAM, Fe-FET, and FTJ to which doped-HfO₂, which is most widely used as a high dielectric material, are applied are being actively conducted. Among them, HfO₂ thin film doped with ZrO₂ is increasing in importance as a substitute material for DRAM capacitors. Doped-HfO₂ has various phases depending on the concentration of the dopant and applied heat conditions. Depending on the purpose of use, a tetragonal phase with high permittivity and a non-symmetric orthorhombic phase with ferroelectric properties are being studied. Research on doped-HfO₂ and ZrO₂ thin films from various perspectives is being conducted, and research on ultra-thin thin films for improving the integration of thin film devices or capacitors of DRAM where thin films are used is also being actively conducted. Ultra-thin thin films with a thickness of less than 5 nm have problems in that the leakage current from the physical thickness and the influence of the interfacial between electrodes or materials are relatively greater. For this reason, the remnant polarization rapidly decreases below 10 nm, and the ferroelectric properties deteriorate.

In this study, we tried to realize the ferroelectric properties of ultra-thin HZO of less than 5 nm in the most widely used TiN electrode by optimizing the ALD deposition conditions. Characteristics of HZO thin film through Cp-Hf and Cp-Zr of Cyclopentadienyl structure, which have advantages such as better thermal stability, higher density, lower impurity, and excellent step coverage compared to the precursors of TEMA-Hf and TEMA-Zr

used previously A study was conducted to improve, and for this, high-temperature process conditions of 330 degrees or more were applied. In comparison with the TEMA precursor, 5 nm HZO thin films deposited through high-temperature process Cp precursors showed higher film density and improved leakage current characteristics on the order of 1 order, as in the literature. In addition, it was observed that the Cp precursor showed superior characteristics compared to the TEMA precursor in the analysis of the ferroelectric hysteresis curve and switching current. In addition, in order to find the optimal temperature condition for the HZO thin film deposited with the Cp precursor at a thickness of 5 nm or less, the deposition temperature was set to 330 degrees, 340 degrees, and 350 degrees, respectively. proceeded with through these temperature conditions experiments, a remnant polarization of 2Pr 32.1 uC/cm^2 was obtained at a deposition temperature of 330degrees and a heat treatment condition of 450 degrees for 1 minute at 5nm, and a remnant polarization of $2P_r$ 22.3 uC/cm² at a deposition temperature of 340 degrees and heat treatment condition of 500 degrees for 1 minute at 4nm. In particular, the ferroelectricity of the 4 nm HZO thin film showed a significant result that has not been reported in the MIM structure of TiN/HZO/TiN.

Finally, as a way to solve the limitations of measuring electrical properties of thin films due to the influence of leakage current due to thickness reduction, a measurement method to remove leakage current was applied. The presence or absence of ferroelectric switching characteristics of 4 nm and 3 nm HZO thin films was observed, and current characteristics showing ferroelectric characteristics other than the resistance component of the thin films were not found in 3 nm.

Keywords: HZO, Ferroelectric, Cyclopentadienyl precursor, Atomic

Layer Deposition, Ultra-thin film

Student Number: 2021-22678 By Hani Kim