

## ALD 법으로 증착한 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 및 $\text{ZrO}_2$ 박막의 결정학적 특성 평가 Crystallographic Characterizations of $\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{ZrO}_2$ Films Deposited by ALD

현대전자 메모리(연) 분석개발팀 김중정, 양준모, 김원, 고중규, 박주철, 이순영  
선형공정 3팀 박대규, 임관용, 조흥재

### 1. 서론

현재 gate dielectric 재료로 이용되고 있는 thermal  $\text{SiO}_2$  는  $T_{ox}$  35 angstroms 이하의 수준에서는 electron tunneling 현상에 의한 누설전류에 의해 giga 급 소자에서 적용에 많은 한계가 있음이 알려져 있다.[1] 이에 기존의  $\text{SiO}_2$  ( $k=3.9-5.0$ )를 대체할 재료로 연구되고 있는 물질은  $\text{Al}_2\text{O}_3(k=8-10)$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5(k=25)$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3(k=14-17)$ ,  $\text{ZrO}_2(k=25)$  및  $\text{HfO}_2(k=30)$  등이 있다. 이들은  $\text{SiO}_2$  보다 두꺼운 두께에서 적정 유전 특성을 가질 수 있어야 하므로  $\text{SiO}_2$ 의 유전상수보다 높은 값을 가지며, Si 기판과 전극과의 고온 열적 안정성이 확보되어야 할 뿐만 아니라 적정 energy band gap 및 미세구조를 가지고 있어 BV 8MV/cm 이상 우수한 누설전류 특성을 가져야 한다.[2] 또한 공정상 적합성, 오염 등의 문제가 해결되어야  $\text{SiO}_2$ 를 대체할 수 있으므로 증착 공정 개발에서부터 물질 평가에 이르기까지 많은 선행 연구가 이루어져야 한다.

본 연구는 차세대 gate dielectric 재료로  $\text{Al}_2\text{O}_3$  및  $\text{ZrO}_2$ 에 대한 기초연구로서 재료의 열적 안정성 및 구조 물성 평가 측면에서 기술하였다.

### 2. 실험방법

#### (1) 시료제작

TMA(Tetra-Methyl Aluminum :  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ) 과 MTMA(Modified Tetra-Methyl Aluminum :  $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ ),  $\text{ZrCl}_4$ 를 출발물질로 하여 gate dielectric 용  $\text{Al}_2\text{O}_3$  및  $\text{ZrO}_2$ 를 ALD 법에 의하여 증착하였다. 출발물질로는, 열처리에 따른 결정구조 및 계면반응 특성을 관찰하기 위해  $\text{N}_2$  분위기에서 후속 열처리를 수행하였다.

#### (2) 분석방법

제조된 박막의 미세구조의 관찰은 HRTEM을 통한 단면 및 평면 관찰에 의하

였으며 결정성과 결정구조 분석을 위해 TEM 의 SAD(Selected Area Diffraction)법과 XRD low angle scan법에 의하였다 또한 나노 크기의 극미세 결정립의 결정학적 구조를 확인하기 위하여 Fourier transformation을 이용하여  $ZrO_2$  격자상의 역격자 상 (회절 pattern)을 얻은 후 HRTEM 상에서 측정된 면간거리 및 각도와 역격자 점들 사이의 각도와 거리의 비를 상호 검증하여 결정구조를 결정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### (1) ALD 법으로 증착한 $Al_2O_3$ 열적 안정성 및 결정구조 평가

Fig. 1에서 TMA와 MTMA를 각각 출발물질로 하여 증착한  $Al_2O_3$  박막(50nm)의 결정학적 차이를 분석하기 위해 증착 후 열처리를 수행하지 않은 시편에 대한 XTEM 사진 및 SAD pattern을 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 출발물질에 무관하게 비정질 matrix에 수십 나노 크기를 갖는 미세 결정립이 관찰되었으며 결정화도는 매우 낮음을 알 수 있었다.

출발물질 변화에 따른  $Al_2O_3$  박막의 열처리 거동 및 결정화도를 평가하기 위해  $800^\circ C$   $N_2$  분위기에서 30분간 열처리 한 시편의 XTEM 상과 SAD pattern을 Fig. 2에 나타내었다. HRTEM 상에서 보는 바와 같이 열처리 전에 비해 상당히 결정화도가 진행되어 있음을 알 수 있으며 수백 나노 크기의  $Al_2O_3$  결정립이 관찰되었다. 결정구조 분석을 위해 [2-32] 방향의 정대출으로 SAD pattern을 얻어서 지수를 부여한 결과, 결정구조는 단사정(monoclinic)  $\theta$ - $Al_2O_3$ 임을 알 수 있었다. 또한 TMA의 경우 (-202) 면의 우선 배향을 갖고 있으며 SAD pattern 결과 Si 기판과 평행하게 성장함이 관찰되었다. 또한 Fig. 2에 나타난 HRTEM 관찰 결과 TMA 와 MTMA 모두 2nm 위의 산화막 위에 (-202) 면이 평행하게 성장함을 알 수 있었으며 extra-half plane을 갖는 전위 및 다양한 형태의 격자결함을 가짐이 관찰되었다.

Fig. 3의 XRD spectra에서 알 수 있는 바와 같이 TMA 와 MTMA 로 증착한  $Al_2O_3$  모두 단사정 (monoclinic)  $\theta$ - $Al_2O_3$  주 peak인 (400), (-204) 그리고 (240) 면이 모두 검출되는 것으로 보아 TEM 결과와 일치함을 보여주고 있다. 한편 열처리를 하지 않은 시편에 대해서는 TMA, MTMA 두 시편 모두  $Al_2O_3$  특성 peak 가 나타나지 않는데 이는 TEM 관찰에서 보는 바와 같이 비정질 matrix에 수십 나노 크기의 결정립들이 저 밀도로 혼재해서 나타나는 결과로  $800^\circ C$

열처리함에 따라 결정성이 크게 향상됨을 알 수 있었다.

## (2) ALD 법으로 증착한 $ZrO_2$ 박막의 열적 안정성 및 결정구조 평가

$ZrCl_4$ 를 출발물질로 하여 증착한  $ZrO_2$ 의 열처리에 따른 결정구조 변화를 관찰하기 위해 XTEM 결과와 plan view TEM 결과를 Fig. 4와 5에 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이  $ZrO_2$ 는 추가 열처리를 하지 않아도 증착 당시부터  $Al_2O_3$ 와는 다르게 완전히 결정화가 되어 있으며 결정립의 크기는 약 20nm 였다. 열처리에 따른  $ZrO_2$ 의 두께 변화는 관찰되지 않았다.

Fig. 6은 결정성이 가장 우수한 시편으로 평가된  $600^\circ C$ 에서 열처리한 시편의 plan view HRTEM 상과 Fourier transformation을 통해 얻어진 역격자 상을 나타내었다. Fig. 6(b)에 해당하는 역격자 상은 그림에서 선택된 영역의 회절 pattern과 일치하는데 역격자 점 사이의 각도 및 TEM 사진 상에서 측정된 격자간 거리를 상호 비교한 후 면지수를 부여하여 결정구조를 평가한 결과 공간군  $P2_1/C$ 임을 알 수 있었다.  $ZrO_2$  역시  $Al_2O_3$ 와 같은 monoclinic 구조를 가짐을 알 수 있었다.

## 4. 결론

(1) TMA 와 MTMA를 출발물질로 하여 증착된  $Al_2O_3$ 의 경우 열처리를 하지 않았을 경우 비정질 matrix에 수십나노 크기를 갖는 미세결정립이 분포함이 관찰되었으며,  $800^\circ C$  열처리한 경우 (-202)면의 우선배향성을 갖는 monoclinic  $\theta$ - $Al_2O_3$ 이었다.

(2)  $ZrCl_4$ 를 출발물질로 하여 증착한  $ZrO_2$ 는 열처리를 거치지 않을 경우에도 완전히 결정화가 이루어져 약 20nm 정도 크기의 결정립이 존재하였다. 또한 결정화된  $ZrO_2$ 의 결정구조는 monoclinic 상으로 공간군  $P2_1/C$  이었다.

## 5. 참고문헌

1. S.Nagano et al., J. Appl. Phys., 75, 3530 (1994).
2. S.K.Kang et al., Thin Solid Films, 347, 1 (1999).

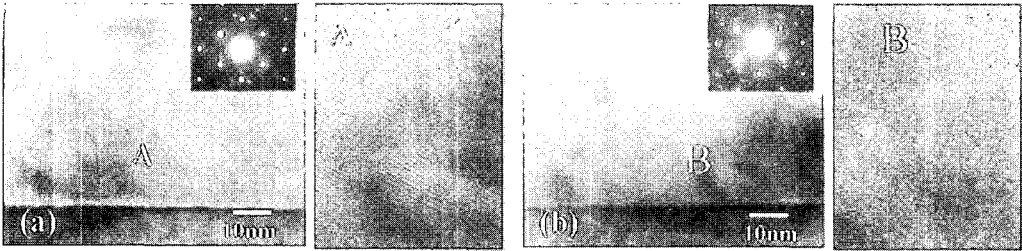


Fig. 1. XTEM images and SAD patterns of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  films as-deposited : (a) TMA precursor and (b) MTMA precursor.

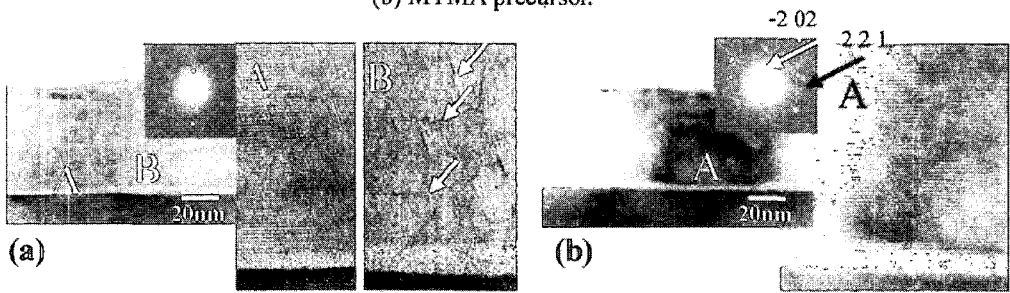


Fig. 2. XTEM images and SAD patterns of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  films annealed at  $800^\circ\text{C}$  in the  $\text{N}_2$  atmosphere : (a) TMA precursor and (b) MTMA precursor.

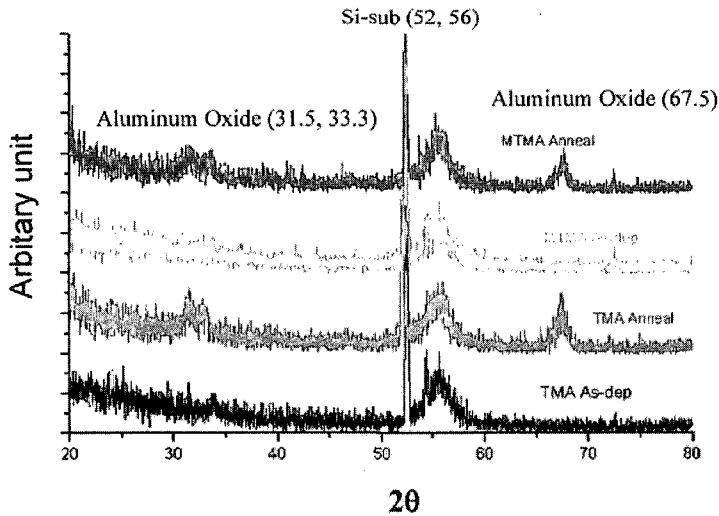


Fig. 3. XRD spectra of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  films.

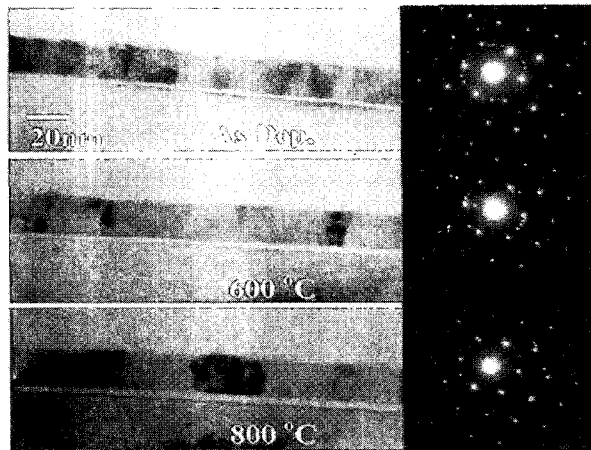


Fig. 4. XTEM images and SAD patterns of  $ZrO_2$  films.

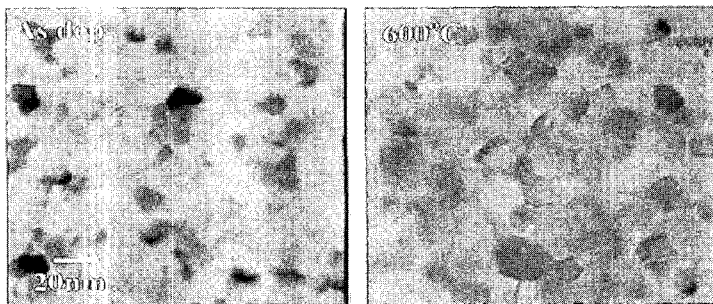


Fig. 5. Plan view TEM images of  $ZrO_2$  films.

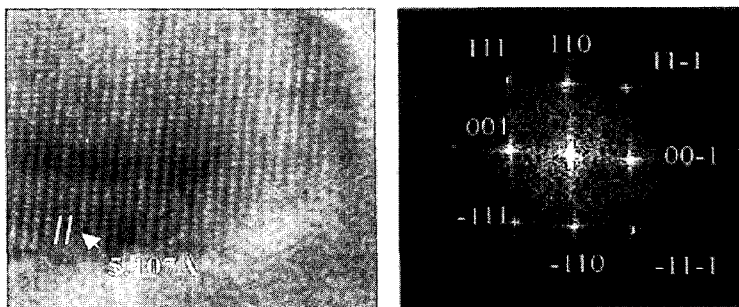


Fig. 6. Plan view HRTEM image of  $ZrO_2$  films annealed at 600 °C and Fourier transformation pattern.