

# RF Sputtering의 증착 조건에 따른 HfO<sub>2</sub> 박막의 Nanocrystal에 의한 Nano-Mechanics 특성 연구

김주영<sup>a</sup> · 김수인<sup>a</sup> · 이규영<sup>a</sup> · 권구은<sup>a</sup> · 김민석<sup>b</sup> · 엄승현<sup>b</sup> · 정현진<sup>b</sup> · 조용석<sup>b</sup> · 박승호<sup>b</sup> · 이창우<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>국민대학교 나노전자물리학과, 서울 136-702

<sup>b</sup>서울과학기술대학교, 서울 110-530

(2012년 9월 10일 받음, 2012년 9월 26일 수정, 2012년 9월 26일 확정)

현재 Hf (Hafnium)을 기반으로한 게이트 유전체의 연구는 여러 분야에서 다양하게 진행되어져 왔다. 이는 기존의 SiO<sub>2</sub>보다 유전상수 값이 크고, 또한 계속되는 scaling-down 공정에서도 양자역학적인 터널링을 차단하는 특성이 뛰어나기 때문이다. MOSFET 구조에서 유전체 박막의 두께 감소로 인한 전기적 특성 저하를 보완하기 위해서 high-K 재료가 대두되었고 현재 주를 이루고 있다. 그러나 현재까지 HfO<sub>2</sub>에 대한 nano-mechanical 특성 연구는 부족한 상태이므로 본 연구에서는 게이트 절연층으로 최적화하기 위하여 HfO<sub>2</sub> 박막의 nano-mechanical properties를 자세히 조사하였다. 시료는 rf magnetron sputter를 이용하여 Si (silicon) 기판 위에 Hafnium target으로 산소유량(4, 8 sccm)을 달리하여 증착하였고, 이후 furnace에서 400에서 800°C까지 질소분위기에서 20분간 열처리를 실시하였다. 실험결과 산소 유량을 8 sccm으로 증착한 시료가 열처리 온도가 증가할수록 누설전류 특성 성능이 우수 해졌다. Nano-indenter로 측정하고 Weibull distribution으로 정량적 계산을 한 결과, HfO<sub>2</sub> 박막의 stress는 as-deposited 시료를 기준으로 400°C에서는 tensile stress로 변화되었다. 그러나 온도가 증가(600, 800°C)할수록 compressive stress로 변화 되었다. 특히, 400°C 열처리한 시료에서 hardness 값이 (산소유량 4 sccm : 5.35 GPa, 8 sccm : 5.54 GPa) 가장 감소되었다. 반면에 800°C 열처리한 시료에서는(산소유량 4 sccm : 8.09 GPa, 8 sccm : 8.17 GPa) 크게 증가된 것을 확인하였다. 이를 통해 온도에 따른 HfO<sub>2</sub> 박막의 stress 변화를 해석하였다.

주제어 : 전류밀도, 나노인텐터, 스트레스, 하프늄 산화막, 와이블 분포

## I. 서 론

현재 반도체 산업은 끊임없는 scaling-down을 실현하기 위하여 기술적 한계를 극복하고, 저전압 고효율의 성능을 이루기 위해 수많은 노력을 기울이고 있다. 특히 MOSFETs (metal-oxide-semiconductor field effect transistors)의 ultra large scale integrated (ULSI) circuits에서 지속적인 미세화를 위해 새로운 소재의 다양한 발전이 이루어져 왔다. 이러한 미세화에 따라 게이트 유전체로 사용되었던 SiO<sub>2</sub>가 ~1.2 nm 이하의 두께에서 전자 터널링을 차단하지 못하게 되어 누설 전류 수준에 도달하게 되었다. 따라서 이러한 금속산화물 증착 한계는 물리적으로 얇아지면서도 높은 유전상수를 갖는 대안 물질을 찾고자하는 집중적인 기본연구를 유발 하였다 [1]. 이런 Hf을 기반으로 한 high-K 물질은 양자역학적으로 터널링을 억제하기 위해 요구되는 EOT(equivalent oxide thickness)

를 만족해야 하고, 실리콘과의 band offset이 1 eV 이상인 절연체여야 한다. 또한 실리콘과 양호한 전기적 계면을 형성해야 하고 열적으로 안정된 재료여야 한다 [2]. 동시에 nano-mechanical 특성은 nano-size 단위인 박막들의 적층구조로 진행되는 공정에서 미시적인 영역의 작용을 고려하는데 반드시 중요한 요소이다 [3,4]. 이에 본 연구에서는 rf magnetron sputter를 이용하여 박막을 증착하였다. 이후 furnace에서 온도를 달리하여 열처리를 진행하였다. 이후 Keithley 2400을 이용하여 current density를 측정하였고, nanoindentation (Hysitron Inc. Triboindenter)을 통해 박막의 stress를 측정하였다. 또한 Weibull statistical distribution으로 정량화하여 물질의 stress 상태를 규명하였다. 이러한 극표면에서의 특성은 계면에 직접적으로 영향을 주기 때문에 안정적인 구조형성을 위해 필수적이고, 이는 향후 계속되는 scaling-down을 위해서 반드시 필요한 기초데이터가 될 것이다 [5-6].

\* [전자우편] cwlee@kookmin.ac.kr

## II. 실험방법

시료는 rf magnetron sputter를 이용하여 Si기판위에 Hf target (99.99%)으로 산소유량의 변화(4, 8 sccm)를 주어 박막형태로 100 nm 두께의 HfO<sub>2</sub>를 증착하였다. 증착조건은 Ar 기체를 20 sccm 흘려준 상태에서 3 mTorr의 진공도를 유지하며 100 W의 rf power를 인가하였다. 증착된 시료는 furnace에서 400, 600, 800°C로 20분간 질소분위기에서 열처리를 진행하였다. 그런 후에 Al (aluminum) target (99.99%)으로 마스크를 이용하여 200 nm의 dot을 증착하였다. 유전체의 current density를 측정하기 위해 하부전극으로 glass위에 인듐을 ohmic contact 하여 샘플을 제조하였다.

모든 시료에 대하여 nano-indenter를 이용해 박막의

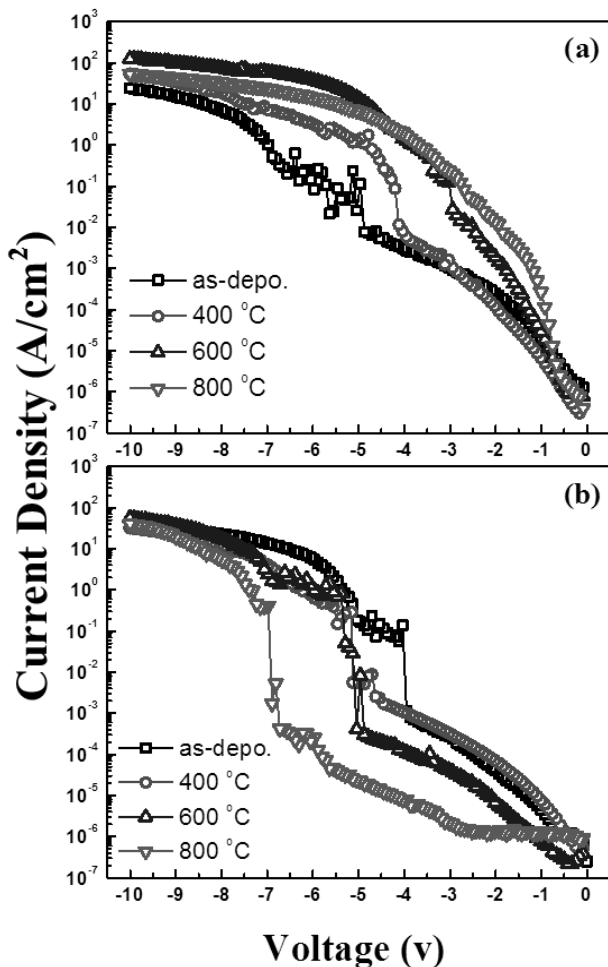


Figure 1. Current density graph of HfO<sub>2</sub> thin films after annealing according to oxygen gas flow of (a) 4 sccm and (b) 8 sccm.

stress를 측정하였다. 실험에 사용된 tip은 Berkovich tip을 사용하였고, 각 시료당 25회의 indenting을 실시하여 Load-depth graph를 얻었다. 실험으로 얻은 측정값의 신뢰도 있는 박막의 특성값을 계산해 내기 위해 Weibull distribution으로 박막의 stress value를 측정하였고 Weibull modulus를 계산해 균일도를 검증하였다 [5-7]. 또한, 이를 통해 박막의 stress 상태를 as-deposited 시료와 비교하여 변화를 확인하였다.

## III. 연구결과 및 고찰

RF magnetron sputter로 증착된 HfO<sub>2</sub>는 as-deposited 상태에서 비정질로 관찰되어진다 [8]. 이후 열처리를 통해 결정성을 갖게 되는데 대략 500~600°C를 기점으로 monoclinic의 결정성을 갖게 된다. 또한, 이보다 낮은 온도에서는 부분적으로 nano-crystal을 형성하는 것으로 알려져 있다 [9]. 이러한 결정성의 차이가 전기적으로 path를 공급하여 특성차이를 나타나게 된다. Fig. 1은 증착시 산소유량에 따른 I-V 그래프이다. Fig. 1(a)에서는 산소의 유량이 4 sccm인 HfO<sub>2</sub> 유전박막의 경우이다. As-deposited state의 경우, 5 V 이상에서부터 절연특성이 파괴되고 있음을 알 수 있으며, 열처리 온도가 증가할수록 HfO<sub>2</sub> 박막이 전기적으로 좋은 특성을 갖지 못하는 것을 알 수 있다. 특히, 600°C 이상의 열처리에서부터는 HfO<sub>2</sub> 유전박막의 절연특성이 크게 나빠지는 것을 알 수 있다.

Fig. 1(b)의 경우, as-deposited state에서는 4 V 이상에서부터 절연특성이 파괴되고 있어서 산소의 유량이 4 sccm인 경우보다 as-deposited state에서의 절연특성은 나쁘다고 할 수 있다. 그러나 Fig. 1(b)에서는 Fig. 1(a)의 특성과는 달리 열처리 온도가 증가할수록 break down voltage 특성이 좋아지고 있으며, 800°C의 열처리 경우, 가장 좋은, 7 V까지 절연특성이 좋다는 것을 알 수 있다. 이로부터 산소유량이 8 sccm을 흘려 증착한 박막에 대하여 열처리를 실시하는 경우에 산화막이 더 조밀하며, HfO<sub>2</sub> 박막 증착시에 들어간 산소가 Hf과 잘 결합하여 박막의 조성비가 좋아진다고 추정할 수 있어서 이로부터 열처리 시에 HfO<sub>2</sub> 유전박막의 절연특성이 증가한 것으로 사료된다. 이러한 HfO<sub>2</sub> 유전박막에 대한 nano-mechanics 특성을 조사하기 위해 nanoindentation을 수행하였다.

먼저, Fig. 2는 nano-indenter로 실험하였을 때 얻을 수 있는 Load-depth graph 중 loading 구간들을 나타낸 모식도 이다. Tip이 박막표면에서부터 힘을 인가하여 물질 내로 들어가면서 나타내는 데이터를 loading 구간이라고 한다. 이때 stress-free 상태에 비교하여 박막의 stress 상태에 따라 tip이 물질 내로 압입하는데 차이를 나타내게 된다. 이러한 곡선 기울기의 차이를 통해 박막이 compressive stress나 tensile stress가 존재 하는지를 규명하는 것이다. Fig. 3은 nanoindentation 결과 graph이다. Fig. 3의 상단에 있는 그래프는 Fig. 2에서 설명했듯이 각 시료의 loading 구간만 따로 분리하여 그래프로 나타낸 것

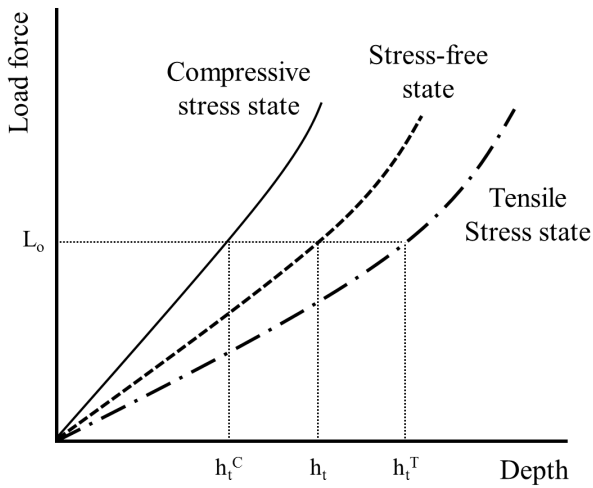


Figure 2. Stress diagram of typical force displacement curve for loading section.

이다. Fig. 3(a)는 산소유량을 4 sccm 흘려가면서 증착한 후 열처리 온도에 따른 nanoindentation 결과이다. Load-depth graph에서 400°C 시료만 더 깊이 압입된 것을 확인할 수 있고 나머지 시료들은 그 차이가 조금 있음을 알 수 있다. 이 결과들을 좀 더 확대하여 비교하면 loading 구간에서의 기울기 차이가 명확한 것을 알 수 있다. As-deposited 시료를 기준으로하여 비교해보면, 400°C 시료들은 tensile stress 상태로 600°C, 800°C 시료들은 약간의 compressive stress 상태로 되는 것을 알 수 있으며, 같은 load force의 경우 as-deposited state에서보다 400°C에서 표면에서 더 깊이 압입되어 들어가게 되는 것을 알 수 있고, 이로부터 tensile stress를 갖게 되는 것을 확인할 수 있다. 그 이후의 열처리 온도에서는 기판과 거의 같은 깊이로 압입되는 것을 알 수 있다. Fig. 3(b)는 산소 유량을 8 sccm 흘려 증착한 후 각 온도에 따라 열처리한 후의 압입특성 곡선을 나타낸다. 400°C의 열처리 경우에는 산소유량이 4 sccm의 결과와 비슷하게 표면에서 as-deposited state에서보다 더 깊이 압입되는 것을 알 수 있다. 그리고 600°C 이상의 온도에서 열처리하는 경우에는 산소 유량이 4sccm에서의 as-deposited state에서보다 압입깊이가 덜 들어가게 되는 것을 확인할 수 있다. 이때, 400°C 열처리한 시료는 내부에 nano-crystal이 존재한다고 예측할 수 있다 [9]. 이러한 특성은 비정질 상태의 박막보다 경도가 감소하게 되는데, tip이 압입을 하면서 아주 미세한 nanocrystalline state에 균열이 생성되기 쉽기 때문이다. 결국 박막 내부의 상태도 tip이 더 깊이 들어갈 수 있는

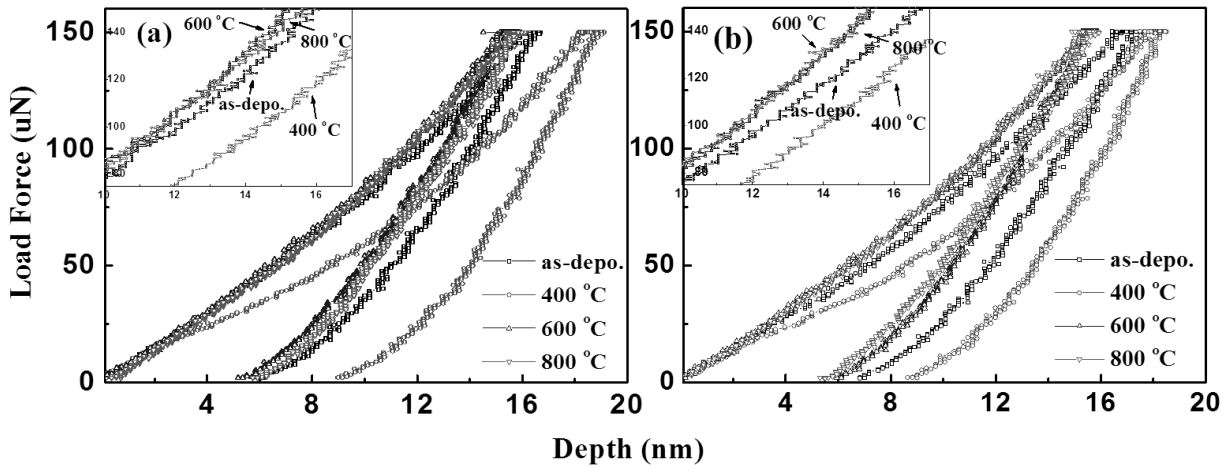


Figure 3. Load displacement graph of HfO<sub>2</sub> thin films after annealing according to oxygen gas flow of (a) 4 sccm and (b) 8 sccm.

tensile-stress 상태가 되는 것으로 사료된다. 반면에 600°C, 800°C 시료는 as-deposited 시료보다 압입이 약간 덜 들어가게 되어, 즉, 경도가 증가하여 tip이 압입을 할 때 저항을 많이 받게 되어 compressive stress 상태가 되는 것을 알 수 있다. 이는 안정적으로 박막의 결정성이 형성되면서 경도가 증가한 것을 나타낸다. 이때 산소 유량변화에 따른 stress 변화를 살펴보면, 열처리 온도가 400°C의 경우 산소유량이 8 sccm 흘린 경우가 4 sccm보다 더 약한 tensile stress 값을 갖는 것을 알 수 있다. 또한 열처리 온도가 600°C 이상에서는 두 경우 모두 compressive stress 값을 갖는다. 그러나 산소유량이 8 sccm의 경우가 4 sccm의 경우보다 더 큰 compressive stress 값을 갖는 것을 알 수 있다. 이로부터 박막내에 compressive stress 값이 클수록 누설전류값이 작아져서 절연특성이 좋아지는 것을 알 수 있다. 이러한 결과들에 대한 박막의 신뢰도를 조사하기 위하여 위 실험 이후에 nano-indenter로 25회 압입실험

을 진행하였으며, Weibull distribution으로 신뢰할 수 있는 특성값을 계산하였다. Fig. 4에 나타낸 hardness value와 Weibull modulus가 그 결과이다. 일반적으로, 박막내에 compressive stress가 클수록 tip이 압입되는 깊이가 작아지게 되고, 경도가 커지므로 이로부터 박막의 나노표면 상태를 측정할 수 있다. HfO<sub>2</sub> 박막은 비정질 상태에서 뚜렷한 phase를 갖기 전, 약 200~400°C 구간에서 nano-crystal이 부분적으로 형성된다고 보고되었다 [9]. 또한 이러한 nano-crystal은 600°C 이상에서는 사라지며, monoclinic 결정성의 phase를 갖게 된다고 알려져 있다 [10]. 비정질 상태의 박막에 부분적인 nano-crystal이 박막내에 porous한 부분을 생성하게 된다면 이로 인해 압입시 박막의 경도가 약해지게 될 것이다. 본 연구의 nanoindentation 결과 그러한 특성이 뚜렷하게 나타남을 확인하였다. Weibull distribution으로 정량화하여 계산한 값을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4(a)는 박막의 hardness 값을 나타내며, Fig. 4(b)는 hardness에 대한 Weibull modulus값을 나타낸다. 400°C 열처리한 HfO<sub>2</sub> 유전박막의 경우, hardness 값이 산소유량이 4 sccm에서는 5.35 GPa, 산소유량이 8 sccm에서는 5.54 GPa를 나타냈다. 이는 as-deposited 시료의 경우 산소유량이 4 sccm에서는 6.84 GPa, 산소유량이 8 sccm에서는 6.61 GPa 값보다 hardness 값이 크게 감소한 것을 알 수 있으며 열처리 온도가 600°C, 800°C로 증가 할수록 hardness 값이 크게 증가하는 것을 알 수 있었다. 산소유량에 따라 hardness값에는 오차범위 내에서 비슷한 값을 가지는 것을 알 수 있었다. 그러나 Fig. 3에서와 같이 박막에 존재하는 stress값은 다르며, 이로부터 박막의 절연특성을 해석할 수 있음을 알 수 있다. Weibull modulus 값은 박막의 균일도를 검증하는 데이터로 큰 값일수록 25회 압입실험의 분산도가 적은 것이다. 산소유량 8 sccm의 시료가 400°C를 제외한 전체 HfO<sub>2</sub> 유전박막 시료에서 박막의 균일도가 높다. 특히 고온으로 열처리 온도가 증가할수록 산소유량이 4 sccm에서보다 8 sccm에서 HfO<sub>2</sub> 유전박막의 균일도가 확연하게 좋아지는 것을 볼 수 있는데, 이는 열적으로 더 안정적인 상태라는 것을 확인할 수 있었다.

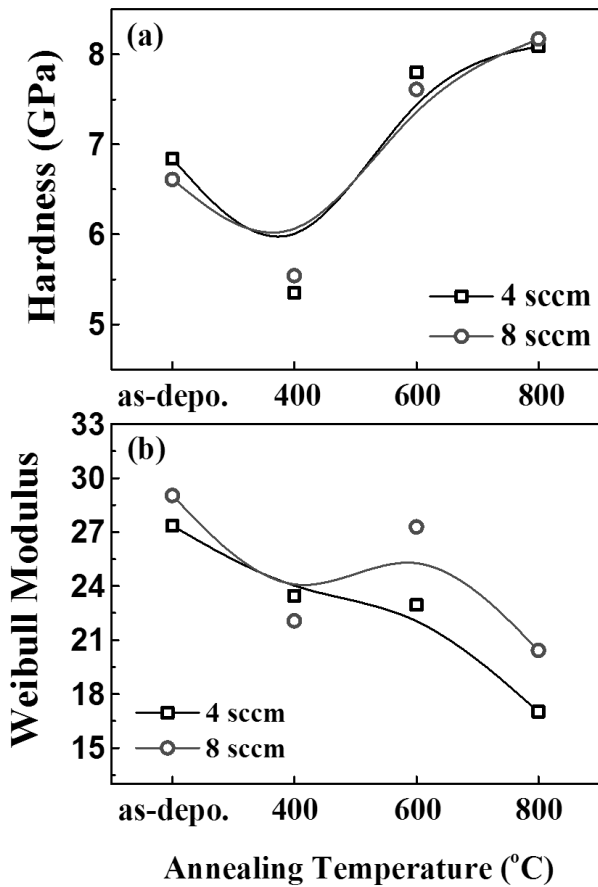


Figure 4. Characteristic value of HfO<sub>2</sub> thin films for (a) hardness value and (b) Weibull modulus.

## IV. 결 론

RF magnetron sputter를 이용해 산소유량(4, 8 sccm)을 달리하여 HfO<sub>2</sub> 박막을 증착하였다. Current density 측정결과, 산소를 8 sccm 흘려준 시료는 열처리 온도가 증가할수록 더 우수한 break down voltage 특성을 나타냈다. 이는 산소유량이 8 sccm을 흘려 증착한 박막의 산화막이 더 조밀하며, 산소와 Hf가 잘 결합하여 박막의 조성비가 좋아져 열처리 시에 HfO<sub>2</sub> 유전박막의 절연특성이 증가한 것으로 사료된다.

Nano-indenter 측정결과, 400°C 열처리한 시료는 as-deposited 시료보다 tensile stress 상태로 변화되었고 경도는 크게 감소하였다. 반면에, 600°C, 800°C 열처리한 시료는 compressive stress 상태로 변화되었고 경도는 증가한 것을 확인 하였다. 또한, 산소유량이 8 sccm의 경우 600°C 이상의 고온에서는 더 큰 compressive stress 값을 가지며, Weibull modulus 균일도도 더 높은 것을 알 수 있었다. 이러한 결과들로부터 공정에서 적용되는 interlayer 간의 상호작용을 규명할 수 있으며, 박막 전체의 nano-mechanics 분석을 통해 소자의 성능을 예측할 수 있게 됨으로서 소자의 효율을 높이는 데 도움을 줄 수 있을 것으로 기대된다.

## 참고문헌

- [1] J. Robertson, J. Appl. Phys. **104**, 124111 (2008).
- [2] J. H. Choi, Y. Mao, and J. P. Chang, Materials Science and Engineering **R72**, 97 (2011).
- [3] S. I. Kim and C. W. Lee, J. Nanosci. & Nanotechnol. **11**, 1401 (2011).
- [4] S. I. Kim, H. W. Oh, J. W. Huh, B. K. Ju, and C. W. Lee, Thin Solid Films **519**, 6872 (2011).
- [5] J. Y. Kim, S. I. Kim, K. Y. Lee, and C. W. Lee, J. Korean vacuum Soc. **21**, 12 (2012).
- [6] S. I. Kim, K. Y. Lee, J. Y. Kim, and C. W. Lee, J. Korean vacuum Soc. **20**, 456 (2011).
- [7] J. Y. Kim, H. W. Oh, S. I. Kim, S. H. Choi, and C. W. Lee, J. Korean vacuum Soc. **20**, 200 (2011).
- [8] H. Gröger, C. Kunath, E. Kurth, S. Sorge, W. Pufe, and T. Pechstein, Thin Solid Films **447**, 509 (2004).
- [9] C. V. Ramana, K. Kamala Bharathi, A. Garcia, and A. L. Campbell, J. Phys. Chem. C. **116**, 9955 (2012).
- [10] S. V. Ushakov, A. Navrotsky, Y. Yang, S. Stemmer, K. Kukli, M. Ritala, M. A. Leskel, P. Fejes, A. Demkov, C. Wang, B. -Y. Nguyen, D. Triyoso, and P. Tobin, Phys. Stat. Sol. (b), **241**, 2268 (2004).

## Nano-mechanical Properties of Nanocrystal of HfO<sub>2</sub> Thin Films for Various Oxygen Gas Flows and Annealing Temperatures

Joo Young Kim<sup>a</sup>, Soo In Kim<sup>a</sup>, Kyu Young Lee<sup>a</sup>, Ku Eun Kwon<sup>a</sup>, Min Suk Kim<sup>b</sup>,  
Seoung Hyun Eum<sup>b</sup>, Hyun Jean Jung<sup>b</sup>, Yong Seok Jo<sup>b</sup>, Seung Ho Park<sup>b</sup>, and Chang Woo Lee<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>Department of Nano & Electronic Physics, Kookmin University, Seoul 136-702

<sup>b</sup>Seoul Science High School, Seoul 110-530

(Received September 10, 2012, Revised September 26, 2012, Accepted September 26, 2012)

Over the last decade, the hafnium-based gate dielectric materials have been studied for many application fields. Because these materials had excellent behaviors for suppressing the quantum-mechanical tunneling through the thinner dielectric layer with higher dielectric constant (high-K) than SiO<sub>2</sub> gate oxides. Although high-K materials compensated the deterioration of electrical properties for decreasing the thickness of dielectric layer in MOSFET structure, their nano-mechanical properties of HfO<sub>2</sub> thin film features were hardly known. Thus, we examined nano-mechanical properties of the Hafnium oxide (HfO<sub>2</sub>) thin film in order to optimize the gate dielectric layer. The HfO<sub>2</sub> thin films were deposited by rf magnetron sputter using hafnium (99.99%) target according to various oxygen gas flows. After deposition, the HfO<sub>2</sub> thin films were annealed after annealing at 400°C, 600°C and 800°C for 20 min in nitrogen ambient. From the results, the current density of HfO<sub>2</sub> thin film for 8 sccm oxygen gas flow became better performance with increasing annealing temperature. The nano-indenter and Weibull distribution were measured by a quantitative calculation of the thin film stress. The HfO<sub>2</sub> thin film after annealing at 400°C had tensile stress. However, the HfO<sub>2</sub> thin film with increasing the annealing temperature up to 800°C had changed compressive stress. This could be due to the nanocrystal of the HfO<sub>2</sub> thin film. In particular, the HfO<sub>2</sub> thin film after annealing at 400°C had lower tensile stress, such as 5.35 GPa for the oxygen gas flow of 4 sccm and 5.54 GPa for the oxygen gas flow of 8 sccm. While the HfO<sub>2</sub> thin film after annealing at 800°C had increased the stress value, such as 9.09 GPa for the oxygen gas flow of 4 sccm and 8.17 GPa for the oxygen gas flow of 8 sccm. From these results, the temperature dependence of stress state of HfO<sub>2</sub> thin films were understood.

Keywords : Current density, Nano-indenter, Stress, HfO<sub>2</sub>, Weibull distribution

\* [E-mail] cwlee@kookmin.ac.kr