



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

고온 증착 산화 지르코늄/산화
하프늄 박막의 막질 및 결정성 개선
연구

(Study on the properties of ZrO_2/HfO_2 thin
films grown by high temperature ALD)

2022년 2월

서울대학교 대학원

재료공학부 재료공학 전공

최진우

고온 증착 산화 지르코늄/산화 하프늄 박막의 막질 및 결정성 개선 연구

(Study on the properties of ZrO_2/HfO_2 thin
films grown by high temperature ALD)

지도 교수 황 철 성

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2022년 2월

서울대학교 대학원

재료공학부 재료공학 전공

최 진 우

최진우의 공학석사 학위논문을 인준함

2022년 2월

위 원 장 _____ 김 진 영 _____ (인)

부위원장 _____ 황 철 성 _____ (인)

위 원 _____ 박 민 혁 _____ (인)

초 록

DRAM의 Design rule이 10 nm 대로 접어들면서 고유전율과 낮은 누설 전류 밀도를 갖는 커패시터 유전막 개발이 필요해졌다. ZrO_2 와 HfO_2 는 여러 상을 가지는 다형성 물질로 상에 따라 다른 유전율을 갖는 물질이다. 특히 ZrO_2 와 HfO_2 는 tetragonal 또는 cubic 상에서 약 30 - 40 사이의 높은 유전율을 가지기 때문에 이러한 고유전율 상의 유전막을 증착하여 DRAM 커패시터 유전막 물질로 사용되어왔다.

그러나 Scaling down이 계속 이어짐에 따라 물리적 두께가 더 얇은 유전 박막이 필요해졌고, 얇은 두께에서도 우수한 막질의 고유전율 상을 갖는 박막을 얻는 것이 필요해졌다. 선행 연구들에서 300 °C 이상의 고온에서 ALD로 증착한 ZrO_2/HfO_2 박막이 높은 밀도와 낮은 불순물 농도를 갖고 결정성 또한 개선되는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 본 연구에서는 고온 증착이 가능한 Cp 계열의 새로운 전구체 Z03/H03을 이용해 300 °C 이상의 고온에서 ZrO_2 와 HfO_2 박막을 ALD 공정을 통해 TiN 기판 위에서 증착하여 결정성, 불순물 농도, 밀도, 전기적 특성 등에 대하여 알아보았고 향후 고온 공정 ZrO_2 와 HfO_2 의 적용 방향에 대해 논해보았다.

주요어 : 산화 지르코늄 (ZrO_2), 산화 하프늄 (HfO_2), 고온 원자층박막증착 (High temperature ALD), 고유전물질 (high-k material), 막질 (film quality), 결정성 (crystallinity)

학 번 : 2020-23726

목 차

초 록.....	iii
목 차.....	iv
표 목차.....	v
그림 목차.....	v
1. 서론.....	1
2. 문헌 연구.....	6
2. 1. 원자층 증착법 (Atomic Layer Deposition, ALD).....	6
2.2. 고온 증착 $ZrO_2/HfO_2/HZO$ ALD 박막의 특성.....	11
2.3. $ZrO_2/HfO_2/HZO$ 의 결정화 거동.....	20
3. 실험 방법.....	25
3.1. 실험 설계.....	25
3.2. ALD 박막 증착.....	28
3.3. 측정 방법.....	31
4. 결과 및 논의.....	32
4.1. ALD 증착 거동.....	32
4.2. 결정성 비교.....	36
4.3. 전기적 특성 비교.....	46
4.4. 막질 특성.....	50
5. 결론.....	57
참고 문헌.....	58
Abstract.....	60

표 목차

Table 4. 1. 320 °C 증착 ZrO ₂ 박막의 두께에 따른 stress 변화.....	44
--	----

그림 목차

Figure 2. 1. ALD 공정 모식도[9].....	9
Figure 2. 2. 증착 온도에 따른 GPC 그래프 (ALD window) [10]	10
Figure 2. 3. 전구체 및 증착 온도에 따른 HfO ₂ 박막 내 (a) 탄소, (b) 수소, (c) 할로젠 원소의 불순물 농도[11].....	14
Figure 2. 4. 전구체 및 증착 온도에 따른 GPC 그래프[11].....	14
Figure 2. 5. 전구체 및 Zr 비율에 대한 HZO 박막 밀도[11]	15
Figure 2. 6. 고온 증착 as-deposited ZrO ₂ 및 HfO ₂ 의 GIXRD 결과[12]	16
Figure 2. 7. (a) CpZr(NMe ₂) ₃ (1) 전구체와 ZO3(2) 전구체의 TGA curve (b) 각 전구체의 온도에 따른 GPC 그래프[8].....	17
Figure 2. 8. (a) 전구체 및 (b) 오존 주입 시간에 따른 GPC 그래프. 검은색 사각형은 CpZr(NMe ₂) ₃ , 빨간색 원은 ZO3[8].....	17
Figure 2. 9. ZO3 전구체의 표면 반응 과정 모식도[8]	18
Figure 2. 10. CpZr(NMe ₂) ₃ (1), ZO3 (2 : 300 °C, 3 : 315 °C, 4 : 330 °C) 전구체를 사용하여 증착한 ZrO ₂ 박막 (~8.5 nm)의 GIXRD 결과[8]	18
Figure 2. 11. 증착 온도에 따른 HZO 박막의 (a) P-E curve, (b) I-E curve[13].....	19
Figure 2. 12. 증착 온도에 따른 HZO 박막의 GIXRD 결과[13]	19
Figure 2. 13. O ₃ 농도에 따른 HfO ₂ 박막의 GIXRD 결과[15].....	23

Figure 2. 14. (a) 결정립 크기와 온도에 따른 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 박막의 상평형도 열처리 과정 중 박막 내에서 발생하는 결정화 거동의 모식도 (b,d,f,h,j) 및 결정상에 따른 자유에너지 곡선 (c,e,g,i,k) [17]	24
Figure3. 1. (왼쪽부터 시계방향으로) TEMAZr, TEMAHf, ZO3, H03 전구체의 구조식	27
Figure3. 2. MIM 소자의 적층 구조.....	30
Figure 4. 1. (a, b) ZO3 전구체와 오존의 주입 시간에 따른 GPC 그래프, (c, d) H03 전구체와 오존의 주입 시간에 따른 GPC 그래프	34
Figure 4. 2. (a) ZO3, (b) H03 전구체를 이용하여 증착한 ZrO_2 박막과 HfO_2 박막의 온도에 따른 GPC 그래프.....	35
Figure 4. 3. 사이클 수에 따른 (a) ZrO_2 , (b) HfO_2 박막의 두께 그래프	35
Figure 4. 4. 증착 온도 및 두께에 따른 as-deposited (a) ZrO_2 , (b) HfO_2 박막의 GIXRD 결과	41
Figure 4. 5. 두께에 따른 ZrO_2 박막의 GIXRD 결과 (증착 온도 : 320 °C)	42
Figure 4. 6. 두께에 따른 t(111) 피크의 2θ 위치 변화	42
Figure 4. 7. (a) 박막에 가해지는 biaxial stress 모식도, (b) GIXRD 측정 시 normal direction의 변화	43
Figure 4. 8. (a, b) 상부 전극 증착 후 ZrO_2 , HfO_2 박막의 GIXRD 결과, (c, d) PMA 처리 이후 ZrO_2 , HfO_2 박막의 GIXRD 결과	45
Figure 4. 9. 증착 온도에 따른 ZrO_2 , HfO_2 MIM 소자의 J-EOT 측정 결과.....	48

Figure 4. 10. 320 °C에서 증착한 ZrO ₂ / HfO ₂ MIM 소자의 EOT-POT 그래프	49
Figure 4. 11. ZrO ₂ , HfO ₂ 박막의 AES 측정 결과 (두께 : ~ 10 nm)	52
Figure 4. 12. ZrO ₂ , HfO ₂ 박막의 XRR 측정 결과	53
Figure 4. 13. 전구체 및 증착 온도에 따른 ZrO ₂ /HfO ₂ 박막의 SEM image.....	54
Figure 4. 14. 결정립 반지름에 따른 면적비 분포.....	55
Figure 4. 15. 증착 온도에 따른 ZrO ₂ 박막과 HfO ₂ 박막의 평균 결정립 반지름 크기.....	56

1. 서론

DRAM(Dynamic Random Access Memory)은 컴퓨터의 주기억장치로 사용되는 메모리 소자로써 DRAM cell 하나는 1개의 트랜지스터(Transistor)와 1개의 커패시터(Capacitor)로 이루어져 있다. DRAM은 커패시터에 전하를 저장하는 방식으로 0과 1의 데이터를 기록하는데 유의미한 데이터의 구분을 위해서는 일정 수준 만큼의 정전 용량을 필요로 한다. 정전 용량을 늘리기 위해서는 아래의 식에서 알 수 있듯이 유전막의 두께를 줄이거나 전극과 닿는 면적을 늘리는 구조적인 개선의 방법이 있고, 유전막을 고유전율 물질(high-k material)로 바꾸는 재료적 개선의 방법이 있다.

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d}$$

C = 정전 용량

ϵ_0 = 진공에서의 유전율 (8.85×10^{-12} F/ μm)

ϵ_r = 유전막의 유전상수

A = 유전막의 면적

d = 유전막의 두께

DRAM cell의 크기를 줄이는 scaling down은 저전력, 고성능의 소자 뿐만 아니라 생산성 향상, 높은 비용 효율성 등의 장점을 얻을 수

있기에 기술의 발전에 따라 계속해서 이어져 왔고, 현재 10 nm 대의 D/R (Design rule)의 수준까지 이르렀다. 그러나 Scaling down이 이어져오면서 그에 따른 공정 난이도 및 동작에 필요한 물리적 특성의 달성의 어려움 또한 증가하였다.

특히 캐패시터의 정전 용량을 확보하는 것이 Scaling down을 위한 큰 과제 중 하나였다. 정전 용량을 늘리기 위한 구조적 개선으로는 두께를 줄이거나 면적을 늘리는 방법이 있다. 먼저 면적을 늘리기 위해서 셀 캐패시터의 구조는 높은 종횡비(Aspect ratio)를 갖는 원기둥의 형태가 사용되었으며 전극 내부도 활용하는 Cylinder 구조가 사용되었다. 그러나 D/R이 10 nm 대로 줄어들며 구조적 안정성 때문에 종횡비를 늘리는 것도 한계에 부딪혔고, Cylinder 구조 또한 사용할 수 없게 되어 전극의 외부 면적만 사용하는 Pillar 구조로 바뀌게 되었다. 두께를 줄이는 것 또한 누설 전류로 인해 캐패시터에 저장된 전하가 손실되는 문제가 있어 그 한계에 부딪혔다.

따라서 추가적인 Scaling down을 위해서는 재료적 개선이 필수적이었고 고유전율을 가지면서도 누설 전류를 줄일 수 있는 물질을 찾기 시작했다. 그러나 일반적으로 유전율과 누설 전류 특성을 결정짓는 밴드갭 에너지 사이에는 trade-off 관계가 있어 두 가지 특성을 동시에 충족시킬 수 있는 물질을 찾는 것이 주요한 어려움이었다.

현재 DRAM 캐패시터 유전막으로 사용되고 있는 ZAZ($ZrO_2/Al_2O_3/ZrO_2$) 구조는 높은 유전율(20 - 30)과 중간 정도의 밴드갭 에너지(~5.68 eV)를 갖는 ZrO_2 와 유전율(6 - 9)은 낮지만 밴드갭 에너지(~8.8 eV)가 높은 Al_2O_3 를 적층한 구조이다. 특히 ZrO_2 의 경우 결정상에 따라 유전 상수가 달라지는데 monoclinic 상(m-phase, space group : $P2_1/c$)은 20, cubic 상은 37 (c-phase,

space group : $Fm\bar{3}m$), tetragonal 상 (t-phase, space group : $P4_2/nmc$)에서는 47의 유전 상수를 갖는 것으로 알려져 있다.[1] 따라서 높은 유전 상수를 얻기 위해서는 ZrO_2 를 고유전율 상인 t-phase로 결정화시키는 것이 필수적이다. 그러나 현재 구조에서는 사이의 비정질 Al_2O_3 로 인해 상부 ZrO_2 층은 결정성이 떨어지며 상부 ZrO_2 층의 결정화를 위해서 추가적인 열처리 공정이 필요하다. 이에 더불어 scaling down에 따라 유전막의 두께도 계속 줄어들기 때문에 결정화에 필요한 최소 두께 (Critical thickness)를 줄이는 것 또한 주요한 과제이다.

ZrO_2 와 twin oxide인 HfO_2 또한 상에 따라 다른 유전 상수를 가지며 ZrO_2 와 비슷하게 monoclinic 상에서는 약 17, tetragonal 또는 cubic 상에서는 30-40 사이의 높은 유전율을 가진다.[2] HfO_2 는 고유전율을 가질 뿐만 아니라 Si과 좋은 compatibility, 높은 열적 안정성을 갖고 있어 트랜지스터의 게이트 산화막, 저항 변화 메모리(Resistive Random Access Memory) 등에 사용되어 왔으며 최근에는 doped HfO_2 가 ferroelectricity 특성을 보여 FeRAM(Ferroelectric Random Access Memory), FeFET(Ferroelectric Field Effect Transistor)의 유전 물질로 사용되고 있다.[3] Doped HfO_2 의 경우 10 nm 이하의 얇은 두께에서도 ferroelectricity 성질을 보여 기존의 ferroelectric 물질들에 비해 장점을 지니고있다. 특히 HZO ($Hf_xZr_{1-x}O_2$)의 경우 Zr과 Hf의 비율에 따라 ferroelectric한 특성 뿐만 아니라 antiferroelectric한 특성 또한 나타났다. HZO의 antiferroelectric한 성질은 실제로 HZO가 antiferroelectric한 물질인 것은 아니나 전계가 가해지면 dielectric한 t-phase에서 ferroelectric한 o-phase로 상이 변하며

antiferroelectric한 hysteresis curve를 그리게 된다.[4] 이러한 AFE-like한 HZO의 특성은 전계가 가해졌을 때 자발적 분극에 의한 유전 상수의 증가를 이용해 DRAM의 유전막으로 적용시킬 수 있는 가능성이 있다.[5]

따라서 고유전율을 위해서 단일막 ZrO_2 와 HfO_2 , 또는 향후 HZO로의 적용을 위해서는 고유전율 상의 결정성 강화 및 막질 향상이 필수적이다.

기존에는 ZrO_2 와 HfO_2 의 ALD 증착에 Alkylamide 계열의 TEMAZr(Tetrakis(ethylmethylamino) Zirconium)과 TEMAHf(Tetrakis(ethylmethylamino) Hafnium) 전구체를 많이 사용하였다.

ALD 공정의 특성 중 하나는 ALD 증착이 가능한 온도 범위인 ALD window가 존재한다는 점이다. ALD window의 범위는 주로 전구체 및 반응물의 종류에 따라 결정되는데 기존의 TEMA 소스의 경우 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 이상에서는 열분해되기 때문에 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 이상의 고온 ALD 공정이 불가능하다.[6]

열적 안정성(thermal stability)이 뛰어나 고온 공정이 가능한 전구체로는 Cp(cyclopentadienyl) 계열 전구체와 halide 계열의 전구체가 있다. Halide 계열 전구체의 장점으로는 매우 높은 온도에서도 ALD 공정이 가능하고 탄소, 수소를 포함하고 있지 않기 때문에 탄소와 수소 불순물이 크게 줄어든다는 점이다. 그러나 할로겐 계열 원소의 불순물이 남는다는 단점이 있다. 또한 많이 사용되었던 $ZrCl_4$ 또는 $HfCl_4$ 같은 경우 HCl 같은 부식성 부산물이 생성되어 박막의 막질을 해친다.[7] Cp 계열 전구체의 경우 halide 계열 전구체 대비 낮은 ALD window를 갖고 탄소와 수소를 포함하고 있어 C, H 불순물이 생성될 수 있는 것은 단점이나 alkylamide 계열 전구체 대비 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 이상의 고온

공정이 가능하다는 장점이 있다. 또한 기존에 사용되던 Cp 계열 전구체의 경우 Alkylamide 계열 전구체 대비 낮은 GPC(Growth per cycle)를 갖는다는 단점이 있었으나 (RCp)Zr(NMe₂)₃ 형태의 전구체는 높은 열적 안정성 뿐만 아니라 alkylamide 계열의 전구체와 동일 수준의 GPC를 보였다.[8]

일반적으로 ALD 공정의 증착 온도가 올라가면 ligand 제거 반응이 더 잘 일어나기 때문에 박막 내 불순물 농도가 감소하는 것으로 알려져 있다. 또한 증착 이후 열처리만으로는 얻을 수 없는 막질 개선 및 결정성 향상의 효과도 얻을 수 있다.

따라서 본 연구에서는 Cp 계열의 전구체인 Z03/H03 전구체를 이용하였다. 300 °C 이상의 고온에서 증착한 ZrO₂/HfO₂ 박막의 막질 및 결정성 특성에 대해 기존의 TEMAZr/TEMAHf 전구체를 사용하여 증착한 ZrO₂/HfO₂ 박막과 비교 분석하는 연구를 진행하였으며 향후 고온 증착 ZrO₂/HfO₂ 박막의 활용 방안에 대해 논의하였다.

2. 문헌 연구

2. 1. 원자층 증착법 (Atomic Layer Deposition, ALD)

ALD(Atomic Layer Deposition)는 표면 반응을 이용한 기상 증착 방법(Cheical Vapor Deposition, CVD) 중 하나로 일반적인 CVD와는 방식과는 다르게 전구체와 반응물이 시간 또는 공간을 두고 분리되어 주입되는 방식의 증착 방법이다. 처음에는 ALE(Atomic Layer Epitaxy)라는 이름으로 불리며 epitaxy 박막 증착에 사용되었지만 현재는 일반적인 박막 증착에 많이 사용되고 있다.

일반적인 ALD 공정은 아래 모식도에서 볼 수 있는 바와 같이 4가지 단계가 하나의 사이클로 묶여 반복된다. 하나의 사이클은 순서대로 전구체 주입(precursor feeding) - 전구체 퍼지(precursor purge) - 반응물 주입(reactant feeding) - 반응물 퍼지(reactant purge)의 단계로 이루어져 있다.

ALD는 표면 반응을 이용하기 때문에 표면의 반응기와 주입되는 전구체 또는 반응물이 모두 반응하여 화학적 흡착(Chemisorption)을 이루고 나면 더 이상 반응하지 않기 때문에 얇은 두께의 박막도 원자층 단위의 균일한 증착이 가능하다. 챔버 내에 남았거나 표면에 물리적 흡착(physisorption)된 전구체와 반응물 및 표면 반응의 부산물은 퍼지 단계에서 제거된다. 이러한 전구체와 반응물 사이의 퍼지 단계에 의해 표면 반응 외의 기상 반응이 일어나는 것을 막는다.

ALD의 이러한 반응 특징을 자기제한적 반응(self-limited reaction)이라고 부르는데 이는 ALD의 가장 큰 특징 중 하나이며 ALD

공정이 잘 일어나고 있는지 확인할 수 있는 척도 중 하나이기도 하다. 자기제한적 반응이 일어나는 지는 전구체와 반응물의 주입 시간을 늘려가며 GPC (Growth per cycle)의 변화를 살펴보며 확인할 수 있다. 자기제한적 반응이 일어나고 있다면 주입되는 전구체와 반응물의 양을 늘렸음에도 GPC가 일정해지는 saturation 현상이 나타나는데 이는 앞서 말했듯 표면 반응에 의해서 박막이 증착되기 때문이다.

이러한 자기제한적 반응이 나타나는, 즉 ALD가 일어나는 증착 온도 구간을 ALD window라고 한다. 온도를 변화시켜가며 GPC를 측정했을 때 GPC가 일정한 온도 구간이 생기는데 이 구간을 ALD window라고 한다. 즉 위의 모식도에서 보였던 바와 같은 반응이 일어나는 온도 구간이다. 이보다 온도가 낮을 때 GPC가 증가하는 것은 전구체의 응축(Condensation)이 일어날 때이고, GPC가 감소하는 것은 전구체와 반응물이 반응하는데 필요한 에너지가 부족하기 때문이다. 반대로 ALD window보다 높은 온도에서 GPC가 증가하는 것은 전구체의 열분해가 일어나기 때문이고 GPC가 감소하는 것은 반응 생성물이 높은 열에너지로 인해 탈착(desorption)되기 때문이다.

전구체와 반응물의 주입 시간에 따른 GPC의 saturation 및 ALD window 모두 ALD의 자기제한적 반응에 의한 결과이다. 이러한 자기제한적 반응 덕분에 GPC 포화가 일어나는 임계 주입 시간 이상, ALD window 온도 내이기만 하면 매우 얇은 두께의 박막도 균일하고 정밀하게 증착할 수 있다는 장점이 있다. 특히 DRAM 커패시터같은 높은 종횡비의 3D 기둥 구조에서도 ALD를 이용하면 높은 step coverage를 갖는 박막을 증착시킬 수 있다는 장점이 있어 유전막 뿐만 아니라 커패시터의 전극 증착에도 ALD가 사용되고 있다.

그러나 ALD window 내의 온도 구간에서만 증착이 가능하기

때문에 증착 온도의 범위가 ALD window 내로 제한된다는 단점이 있다. ALD window는 전구체와 반응물의 종류에 따라 달라지는데 위에서 설명한 바와 같이 전구체의 열분해 온도 및 전구체와 반응물 사이 반응에 필요한 에너지 등이 ALD window를 결정짓는데 중요한 요소이기 때문이다.

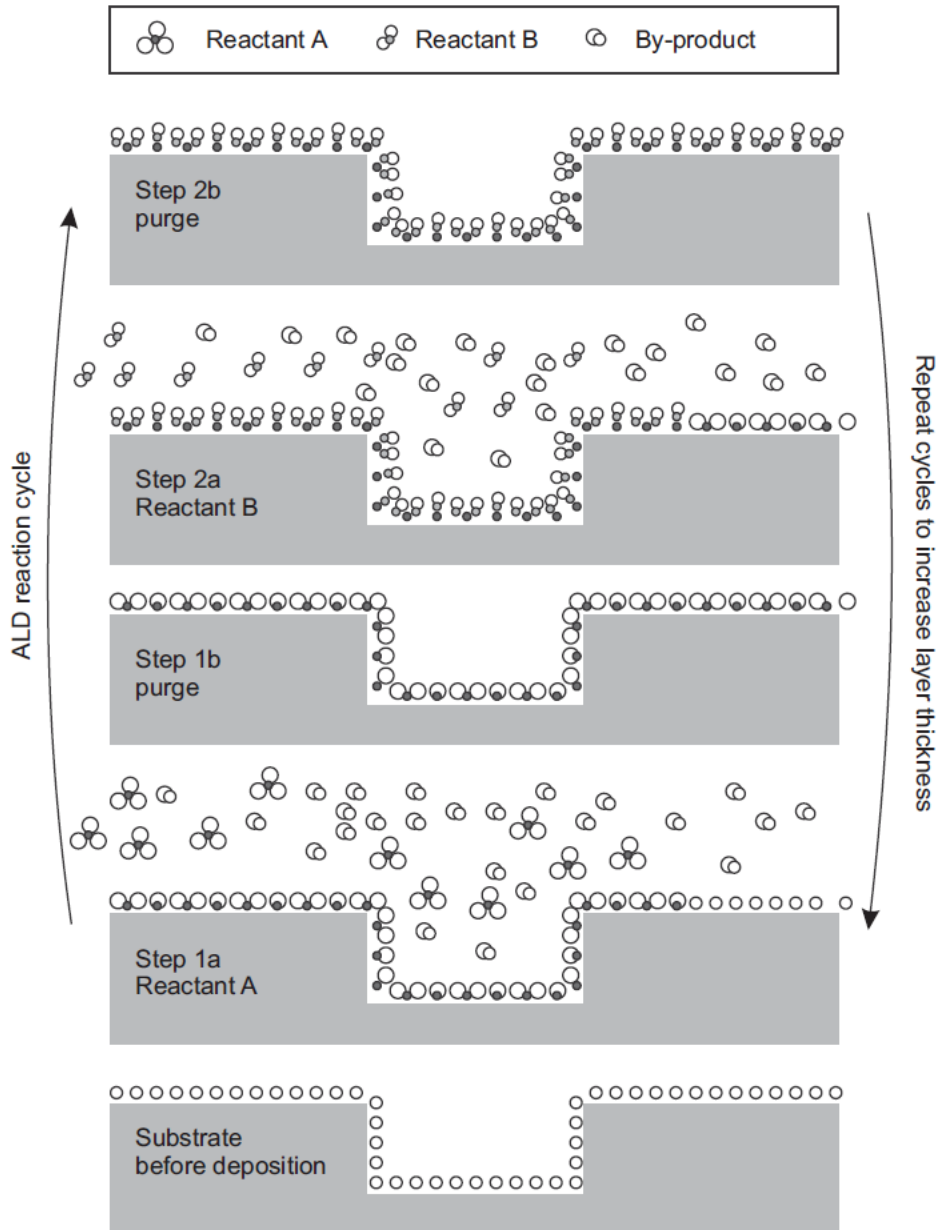


Figure 2. 1. ALD 공정 모식도[9]

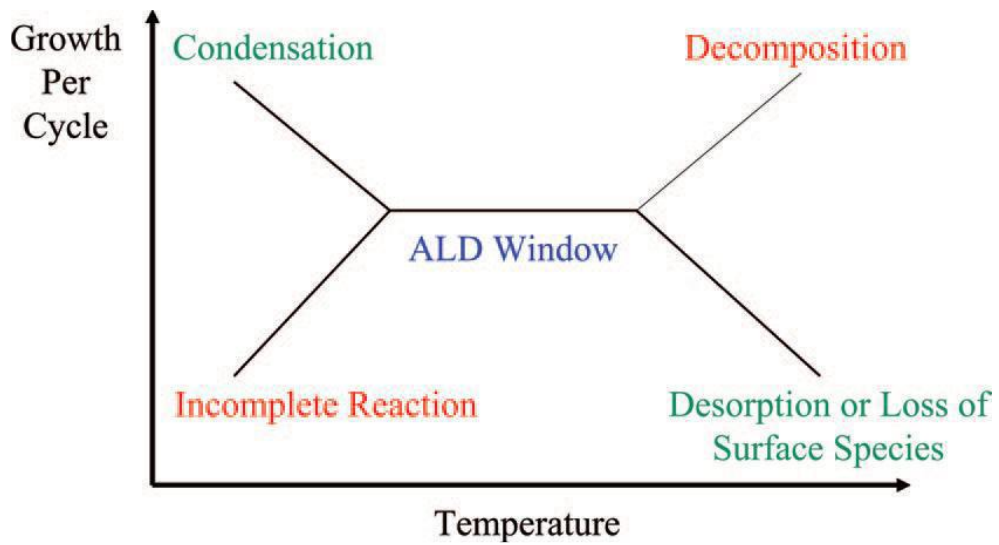


Figure 2. 2. 증착 온도에 따른 GPC 그래프 (ALD window) [10]

2.2. 고온 증착 $ZrO_2/HfO_2/HZO$ ALD 박막의 특성

ALD 공정의 특성 상 증착 온도는 ALD window의 범위 내로 제한된다. 따라서 넓은 범위에서 증착 온도의 변화에 따른 박막 특성의 변화를 살펴보기 위해서는 각 온도 구간을 ALD window를 갖는 전구체와 반응물 조합도 함께 살펴보아야 한다. 특히 박막 내 불순물의 종류는 각 금속 이온과 결합한 리간드(ligand)의 종류에 따라 결정되기 때문에 결과를 분석할 때 증착 온도 외에 전구체의 화학식도 함께 고려하여야 한다.

일반적으로 ZrO_2 와 HfO_2 ALD에 사용되는 전구체는 크게 alkylamide 계열과 alkylamide 전구체의 리간드 중 일부가 Cp ring으로 치환된 Cp 계열 전구체, 그리고 halide 계열의 전구체로 나뉜다. 각 계열마다 여러 종류의 전구체가 있으나 일반적으로 alkylamide 계열의 전구체가 ALD window가 나타나는 온도 구간이 가장 낮고 Cp 계열과 halide 계열 전구체 순으로 높은 온도에서 ALD window가 나타난다.

2020년 Monica M. *et al.*은 여러 전구체에 따른 $HfO_2/ZrO_2/Hf_xZr_{1-x}O_2$ 박막의 특성을 조사하였다. 증착 온도가 증가함에 따라 HfO_2 박막 내 C, H, N 불순물의 농도가 감소하는 경향을 보였으며 박막의 밀도 또한 ZrO_2 와 HfO_2 모두 증가하였다. 이러한 증착 온도의 증가에 따른 밀도나 불순물 농도 등의 막질 특성 개선은 증착 이후 열처리를 통해선 얻기 어려운 것으로 고온 전구체를 이용한 고온 공정의 필요성을 알 수 있다.[11]

2007년 K. Kukli는 Cp 계열의 전구체를 $(CpMe)_2ZrMe_2$, $(CpMe)_2Zr(OMe)Me$, $(CpMe)_2Hf(OMe)Me$ 이용하여 ZrO_2 와 HfO_2 를 각각 300 °C 이상의 고온에서 증착하였다. 해당 연구에서 GIXRD 측정

결과 HfO_2 는 as dep 상태의 약 8 nm 두께의 얇은 박막에서 m-phase 뿐만 아니라 결정화되기 어려운 t-phase 상으로도 결정화되었다. ZrO_2 의 경우 t-phase로 결정화되었으며 두께가 두꺼워지며 m-phase의 peak도 나타나기 시작했다.[12]

특히 본 연구에서 사용한 Z03($\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2$) 전구체와 오존을 반응물로 사용하여 Si 기판 위에 ZrO_2 를 증착한 선행 연구가 있었다. 2015년 Jung J.S. *et al.*은 Z03 전구체와 $\text{CpZr}(\text{NMe}_2)_2$ 전구체를 비교하였다. 해당 연구에서 TGA와 DSC 측정을 통해 각 전구체의 열적 안정성을 비교하였고 Z03 전구체가 더 고온에서 분해되는 것을 확인하였다. 또한 ALD의 자기제한적 반응 및 ALD window 등 기본적인 ALD 특성 또한 Z03 전구체가 더 우수하였다. 또한 Z03 전구체가 더 넓은 범위의 ALD window를 가졌기 때문에 증착 온도를 300 °C 이상으로 증가시킬 수 있었고 증착 온도가 증가할수록 Si 기판 위에서 t-phase의 peak 세기가 증가하여 결정성이 강화되는 것을 확인할 수 있었다. Figure 2.9는 해당 논문에서 소개한 Z03 전구체의 표면 반응 과정이다. 본 논문에서는 이 논문과 다르게 TiN 기판을 사용하였고 추가로 동일 구조에 금속 이온만 Hf으로 바꾼 H03 전구체를 사용해 HfO_2 박막의 고온 ALD 증착 박막의 특성까지 조사해보았다.[8]

300 °C 이상의 고온에서 증착을 하게 되면 특히 HfO_2 의 경우 as-dep 조건에서 대개 m-phase로 결정화되기 때문에 이후 열처리를 통해 t-phase 또는 o-phase를 얻을 수 없다. 이미 에너지적으로 안정한 결정을 이루고 있기 때문에 다른 상으로의 전이가 어렵기 때문이다. 이러한 이유로 그동안 HZO 박막은 300 °C 미만에서 Alkylamide 계열의 전구체를 이용하여 비정질 박막을 증착한 후 열처리를 통해

원하는 결정상을 얻었다. 그러나 2021년 Kim.H.B는 $\text{Hf}[\text{Cp}(\text{NMe})_2]_3$, $\text{Zr}[\text{Cp}(\text{NMe})_2]_3$ 의 35:65 비율의 혼합 전구체를 사용하여 증착 온도를 바꾸어가며 HZO를 증착하였다. 이 연구에서 300 °C 이상에서 증착한 HZO 박막은 GIXRD 결과에도 ferroelectric한 성질을 보이는 non-symmetric orthorhombic 상(o-phase, space group : Pca2_1)의 peak가 나타났으며 특히 320 °C에서 증착한 HZO 박막은 P-E 측정 결과 ferroelectric hysteresis curve를 보였고 $47.6 \mu\text{C cm}^{-2}$ 의 높은 $2P_r$ 값을 나타냈다. 반대로 300 °C 이하의 온도에서 증착한 박막은 비정질로 증착되었고 ferroelectric한 hysteresis curve 또한 나타나지 않았다.[13]

300 °C 미만의 온도에서 HZO를 증착하여 열처리 과정을 통해 결정화시키는 경우 고온의 열처리 과정에서 트랜지스터 등의 소자에 열화를 일으킬 수 있으며 공정 시간의 증가 및 계면에서의 화학적 반응 등의 단점이 있어 열처리 공정 없이 고온 증착을 통해 ferroelectric HZO를 증착할 수 있는 것은 고온 공정의 큰 장점이다.

이처럼 고온 증착을 통해 $\text{ZrO}_2/\text{HfO}_2$ 단일막에서 밀도, 불순물 농도, 결정성에서 개선을 얻을 수 있고 단일막 뿐만 아니라 ferroelectric 성질을 나타내는 HZO 박막에서도 큰 개선이 있는 것을 확인하였다.

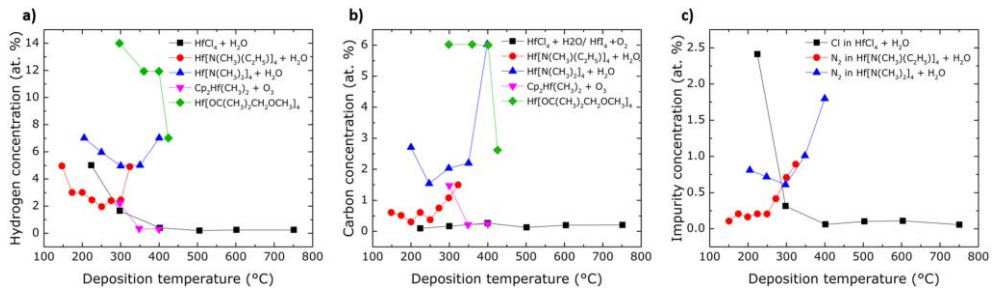


Figure 2. 3 전구체 및 증착 온도에 따른 HfO₂ 박막 내 (a) 탄소, (b) 수소, (c) 할로젠 원소의 불순물 농도 [11]

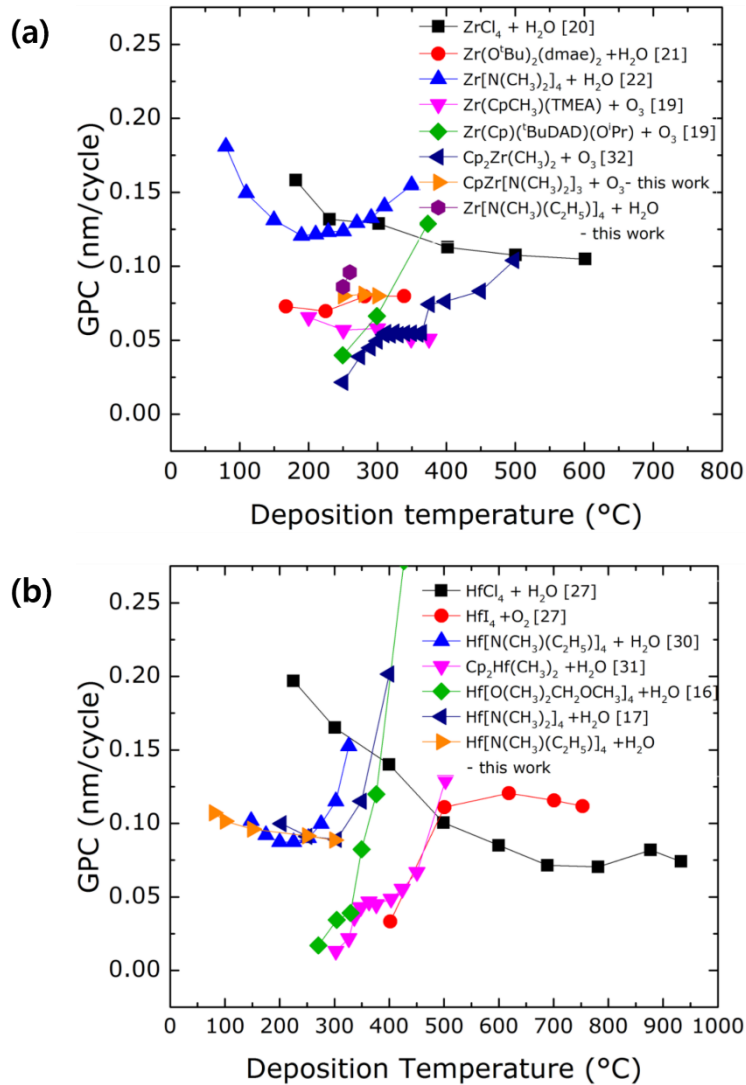


Figure 2. 4 전구체 및 증착 온도에 따른 GPC 그래프 [11]

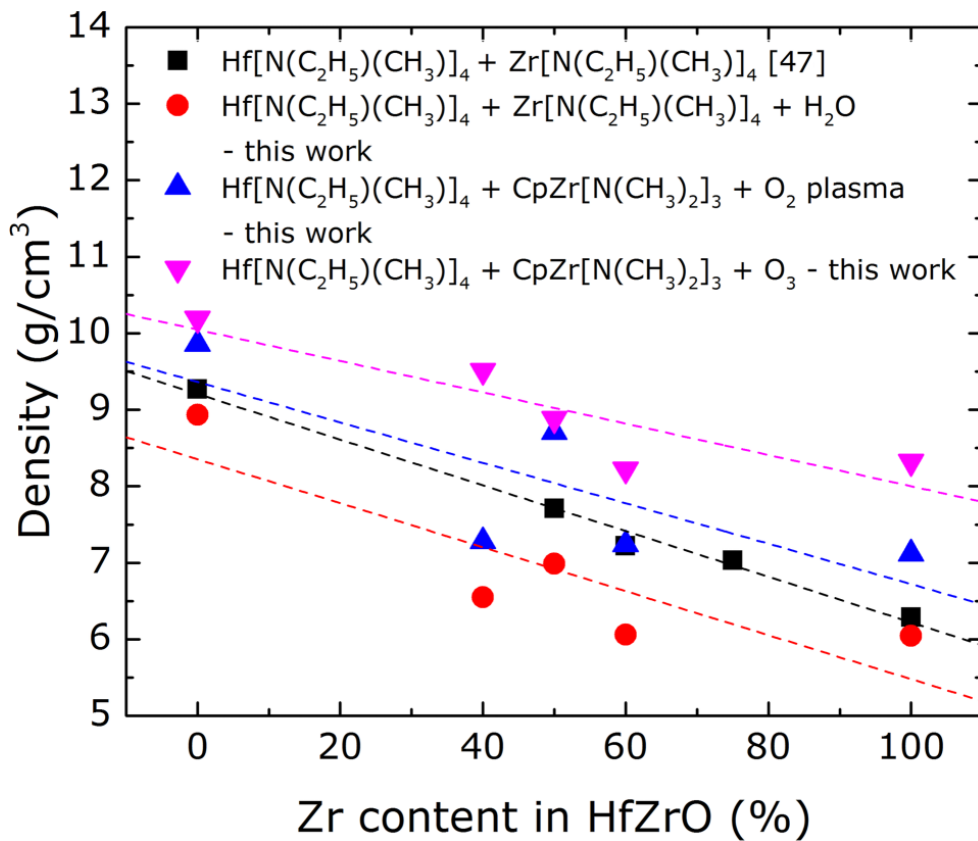


Figure 2. 5. 전구체 및 Zr 비율에 대한 HZO 박막 밀도[11]

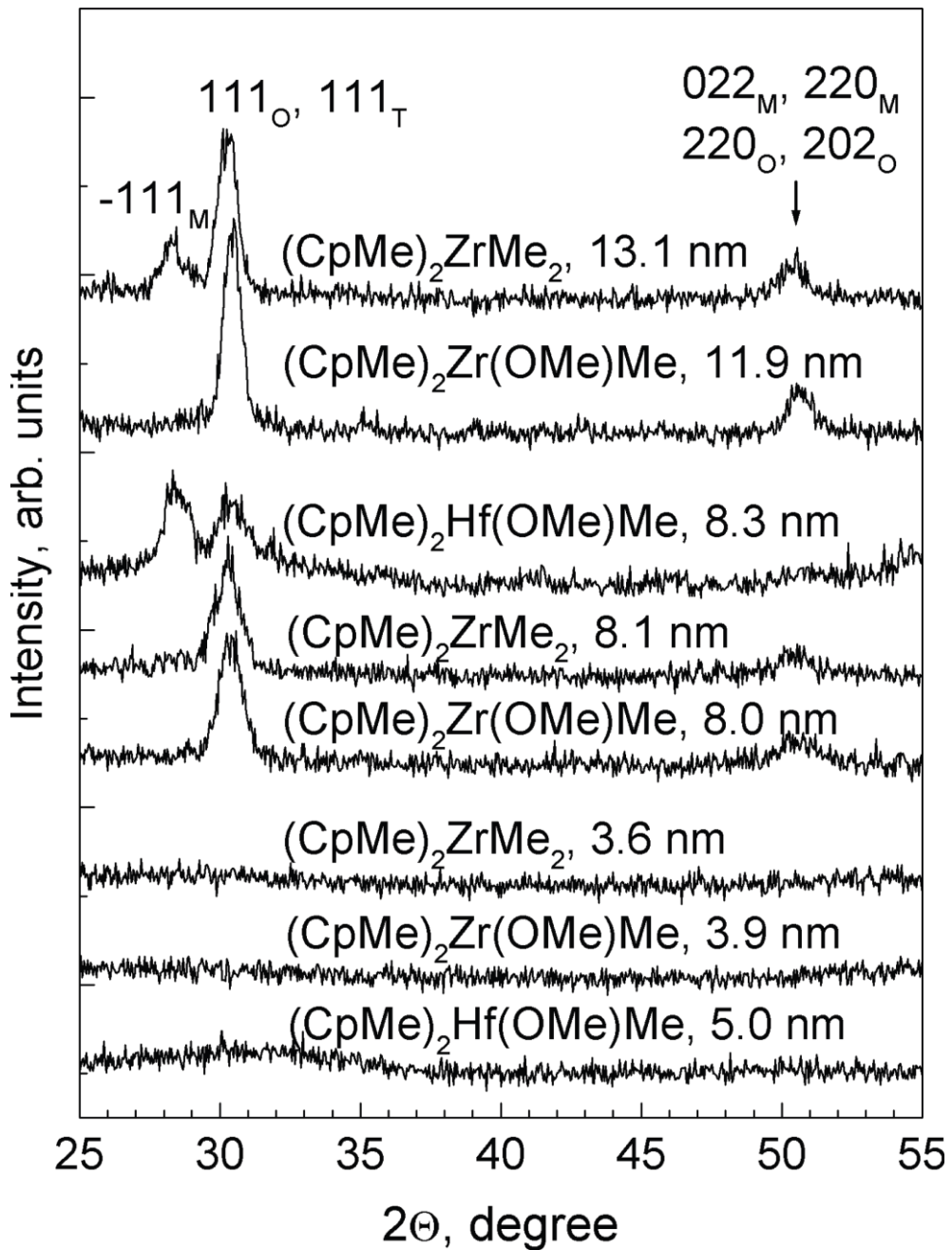


Figure 2. 6. 고온 증착 as-deposited ZrO₂ 및 HfO₂의 GIXRD 결과[12]

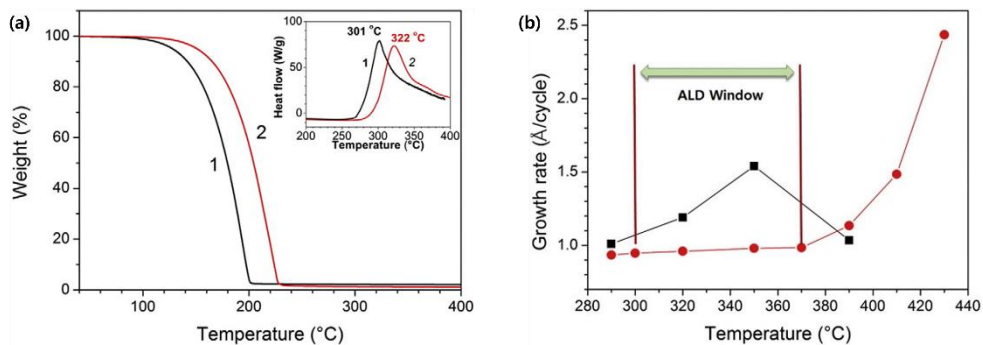


Figure 2. 7. (a) CpZr(NMe₂)₃ (1) 전구체와 ZrO₃(2) 전구체의 TGA curve
(b) 각 전구체의 온도에 따른 GPC 그래프 [8]

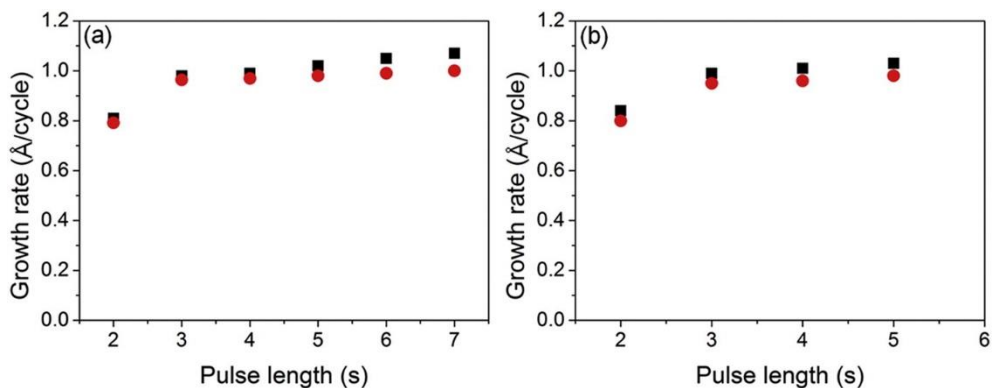


Figure 2. 8. (a) 전구체 및 (b) 오존 주입 시간에 따른 GPC 그래프. 검은색 사각형은 CpZr(NMe₂)₃, 빨간색 원은 ZrO₃ [8]

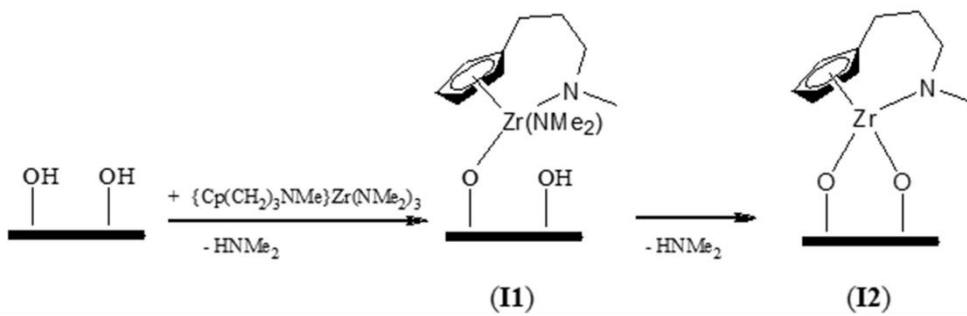


Figure 2. 9. ZrO₂ 전구체의 표면 반응 과정 모식도[8]

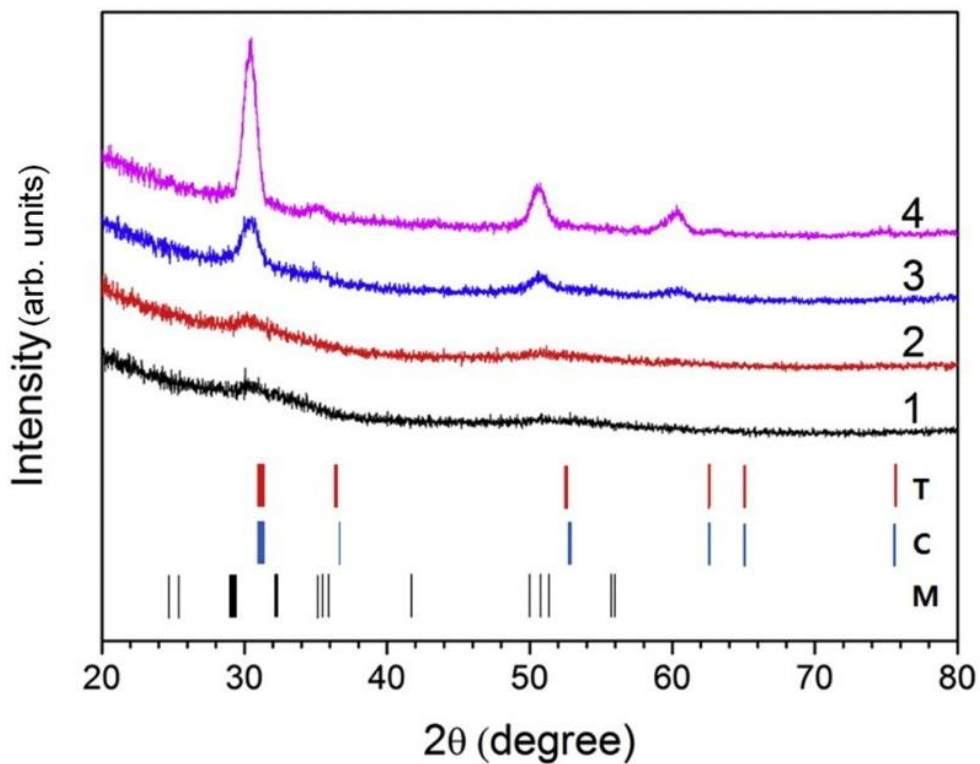


Figure 2. 10. CpZr(NMe₂)₃ (1), ZrO₂ (2 : 300 °C, 3 : 315 °C, 4 : 330 °C) 전구체를 사용하여 증착한 ZrO₂ 박막 (~8.5 nm)의 GIXRD 결과[8]

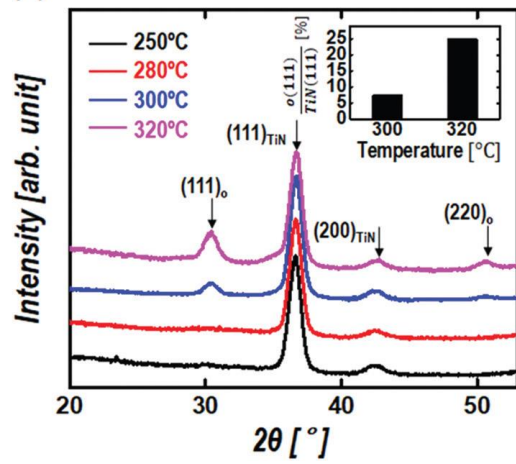


Figure 2. 12. 증착 온도에 따른 HZO 박막의 GIXRD 결과[13]

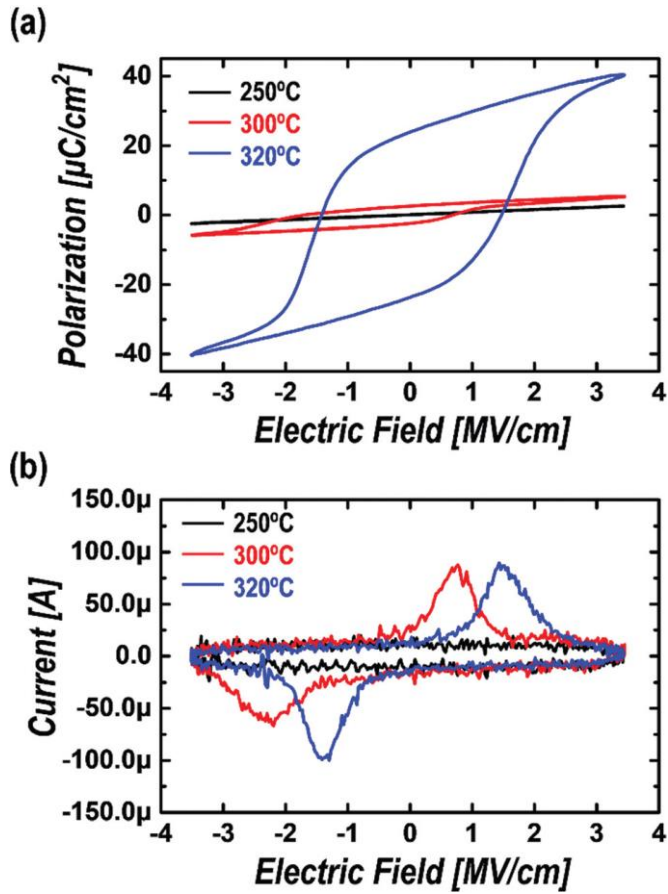


Figure 2. 11. 증착 온도에 따른 HZO 박막의 (a) P-E curve, (b) I-E curve[13]

2.3. ZrO₂/HfO₂/HZO의 결정화 거동

ZrO₂와 HfO₂는 모두 온도에 따라 안정한 상이 변하는 다형성 물질이다. ZrO₂는 1170 °C 아래에서 monoclinic, 1170 - 2370 °C에서 tetragonal, 2370 °C 이상의 온도에서는 cubic 상이 안정하며 상전이는 약 1200 °C와 2375 °C에서 일어난다.[18] HfO₂의 경우 2050 K 아래에서 monoclinic, 2050 - 2803 K까지 tetragonal, 2803 K 이상에서는 cubic 상을 안정상으로 갖는다.[3]

따라서 일반적인 ALD 증착 온도 범위에서는 ZrO₂와 HfO₂ 모두 monoclinic 상이 안정하나 박막의 경우 결정립 크기가 매우 작기 때문에 전체 에너지에서 표면/계면 에너지에 의한 효과가 커지기 때문에 작은 결정립 크기에서는 표면/계면 에너지가 더 낮은 tetragonal 상을 얻을 수 있다. Tetragonal 상을 얻기 위한 임계 결정립 크기는 Vegard 법칙을 따르는 interpolation method를 통해 얻을 수 있는데 ZrO₂의 경우 ~32 nm, HfO₂의 경우 ~4 nm이다.[14]

ZrO₂의 경우 임계 결정립 크기가 약 32 nm로 크기 때문에 얇은 박막에서 높은 유전율을 갖는 tetragonal 상을 얻은 사례가 많다. 그러나 HfO₂는 임계 결정립 크기의 크기가 4 nm로 매우 작기 때문에 일반적으로는 얇은 박막에서도 m-phase로 결정화되어 고유전율 상인 t-phase 또는 o-phase를 얻기 어렵다. D.Y. Cho의 연구에서는 HfO₂ ALD의 산화제로 사용하는 오존의 농도에 따른 HfO₂의 결정상을 비교하였는데, 오존 농도가 0 g/m³, 즉 산소만 공급하였을 때 열처리 이후 HfO₂가 t-phase로 결정화되었다. 이는 산소만 주입하는 경우 리간드와 반응성이 떨어져 많은 탄소 불순물이 박막 내에 남게 되고

열처리 과정에서 HfO_2 의 결정립 성장을 억제하여 t-phase가 안정화되었기 때문이다.[15] 그러나 박막 내 높은 탄소 불순물은 박막의 막질을 해치기 때문에 t-phase로 결정화 되었다 하더라도 원하는 특성을 얻기가 어렵다.

HZO의 경우 Hf과 Zr의 조성에 따라 결정상이 달라지는 것으로 알려져 있다. 조성 뿐만 아니라 박막의 두께, 결정립 크기에 의해서도 영향을 받지만 일반적인 HZO 박막을 결정화시키는 방법인 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 미만의 온도에서 비정질로 증착한 뒤 상부 전극을 증착하여 열처리를 통해 결정화를 시키는 방법에서는 10 nm 정도 두께의 박막일 경우 보통 Hf : Zr ~ 0.5 : 0.5 비율에서는 ferroelectricity를 나타내는 o-phase로 결정화되고 그 이상 Zr의 비율이 늘어나기 시작하면 t-phase로 결정화된다.

Materlik *et al.*은 0.5 : 0.5 조성의 HZO에서 o-phase로 결정화되는 이유를 열역학적 표면 에너지 효과를 통해 설명하고 있다. o-phase의 bulk 자유 에너지와 표면 에너지가 m-phase와 t-phase 사이이기 때문에 특정 두께, 특정 결정립 크기에서는 o-phase로 안정화되는 것으로 설명하였다.[14] 그러나 최근 Batra *et al.*의 이론 연구 결과에 따르면 이러한 Materlik의 열역학적 에너지에 의한 설명만으로는 0.5 : 0.5 조성에서 HZO 박막의 o-phase가 결정화되는 것을 해석하기 어려웠다.[16]

이에 M. H. Park *et al.*은 열역학적 이론에 더해 동적 모델(kinetic model)을 함께 고려하여 HZO 박막의 o-phase 형성을 해석하였다. 기존의 표면/계면/결정립계 에너지(surface/interface/grain boundary energy)에 의한 효과와 함께 에너지 장벽(energy barrier)에 의한 동적 효과를 함께 고려한 것으로, 박막 증착 시 비정질 상태에서 형성된 미세

핵(fine nuclei ~ 2 nm)은 o-phase/t-phase로 생성되고 급속 열처리(rapid thermal process, RTP) 과정을 통해 결정 성장 중에 열역학적 에너지 측면에서 안정한 m-phase로 상전이되어야 하나, 동적 모델을 고려하면 m-phase로의 높은 에너지 장벽(~250 meV/f.u)에 의해 상전이가 억제되기 때문에 결정 성장 이후에도 o-phase/t-phase로 남아있게 된다는 것이다.[17]

아래 Figure 2.14 에서 볼 수 있듯이, 최초 미세핵의 크기인 ~2 nm에서는 o-phase가 안정상이다. 열처리 과정 중 온도가 올라가면 o-phase보다 t-phase가 더 안정해지고, o-phase와 t-phase 간의 에너지 장벽은 매우 낮기 때문에(~30 meV/f.u) o-phase에서 t-phase로 상전이가 일어난 뒤 결정 성장이 일어난다. 이후 온도가 떨어지기 시작하면 m-phase가 안정상이 되어 m-phase로 상전이가 일어나야 하지만 t-phase와 m-phase 사이의 에너지 장벽이 높기 때문에 m-phase로의 상전이가 억제된다. 만약 시간이 충분하게 주어진다면 m-phase로의 에너지 장벽을 뛰어넘을 충분한 에너지를 받아 상전이가 일어날 수 있다. 그러나 급속 열처리 과정이기 때문에 m-phase로 상전이를 일으킬 에너지를 충분히 얻지 못하고 대신 다시 t-phase보다 자유에너지가 낮아진 o-phase로 상전이한다. 이러한 동적 모델 적용을 통해 열역학적 에너지 모델로는 설명하지 못했던 o-phase 형성을 설명할 수 있다.

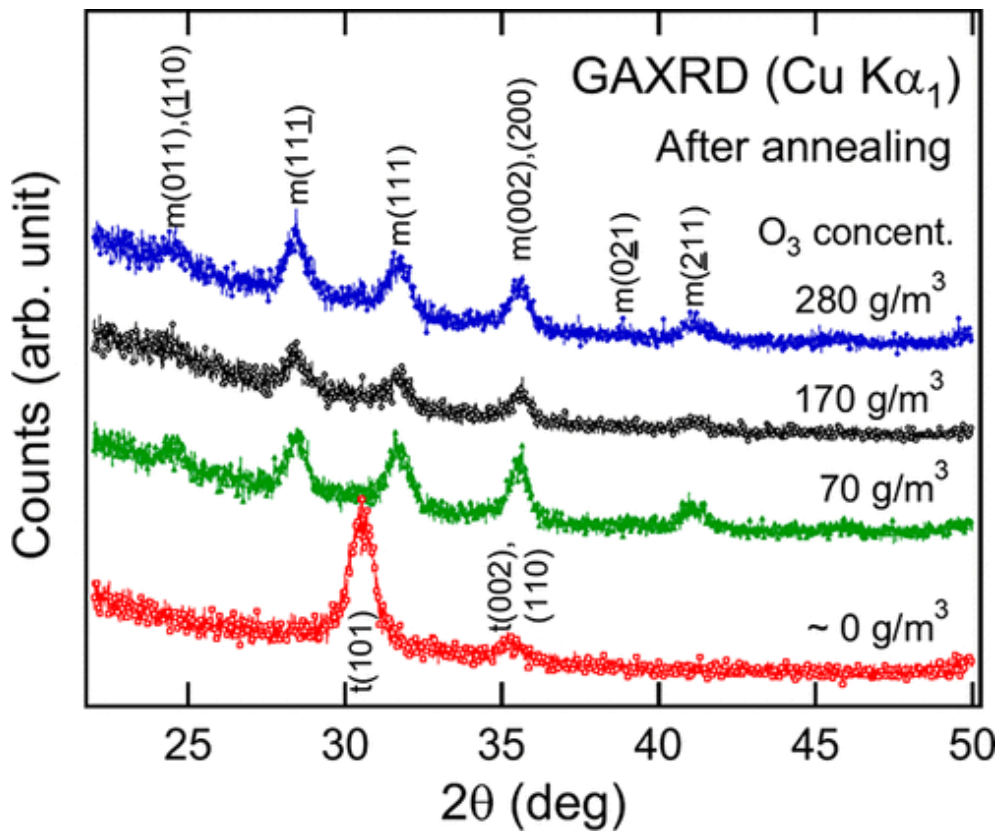


Figure 2. 13. O_3 농도에 따른 HfO_2 박막의 GIXRD 결과 [15]

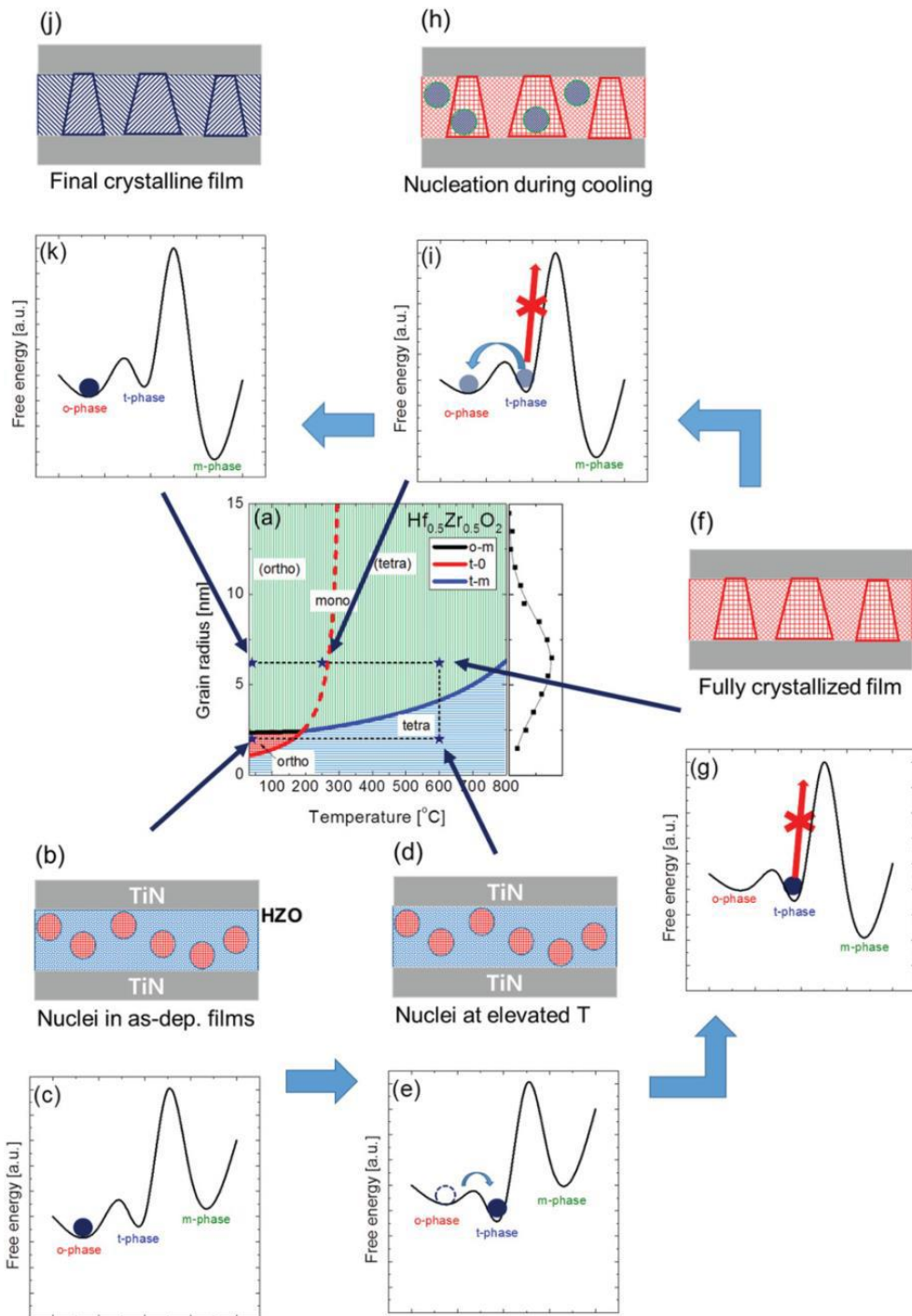


Figure 2. 14. (a) 결정립 크기와 온도에 따른 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 박막의 상평형도 열처리 과정 중 박막 내에서 발생하는 결정화 거동의 모식도 (b,d,f,h,j) 및 결정상에 따른 자유에너지 곡선 (c,e,g,I,k) [17]

3. 실험 방법

3.1. 실험 설계

본 연구는 고온에서 ALD window가 나타나는 Cp계열의 신규 전구체 Z03/H03을 이용해 증착한 ZrO_2/HfO_2 박막의 특성을 알아보기 위해 진행하였다. 추가로 기존의 TEMAZr/TEMAHf 전구체를 이용해 증착한 ZrO_2/HfO_2 박막과 비교 분석을 통해 저온 공정 대비 고온 공정의 장단점을 알아보고 향후 DRAM 커패시터 및 HZO 박막 증착에 활용할 가능성을 확인하고자 하였다.

우선 Z03/H03 신규 전구체의 ALD 공정 조건을 찾고 ALD 증착 거동을 확인하였다. 산화물로는 오존을 사용하였고 하부 기판은 스퍼터로 증착한 TiN 기판을 사용하였다. 전구체와 오존의 주입 시간 증가에 따른 GPC를 측정하여 자기제한적 반응이 일어나는지 확인하였다. 이후 온도에 따라 GPC를 측정하여 ALD window가 300 °C 이상의 고온에서 나타나는지 확인하였다.

측정한 ALD window 내에서 박막 두께와 증착 온도에 따른 박막 특성의 차이를 확인하기 위해 두께와 증착 온도를 바꿔가며 ZrO_2/HfO_2 박막을 증착하였다. 이후 각 조건 별로 박막의 결정성을 확인하기 위해서 GIXRD(Grazing Incident X-ray Diffraction)를 측정하였다.

각 박막의 불순물 농도와 박막 내부의 depth profile을 확인하기 위해 AES(Auger Electron Spectroscopy)를 측정하였다.

박막의 밀도는 XRR(X-ray Reflectivity) 측정 후 시뮬레이션을 통해 계산하였고 표면 상태 분석 및 결정립의 크기를 확인하기 위해

SEM(Scanning Electron Microscopy)를 측정하였다.

전기적 특성의 측정을 위해 MIM 소자를 제작하여 I-V와 C-V 측정을 진행하였다. 또한 PMA(Post Metallization Annealing) 처리를 한 박막의 전기적 특성과 XRD 측정을 진행해 열처리 전후의 변화를 관찰하였다.

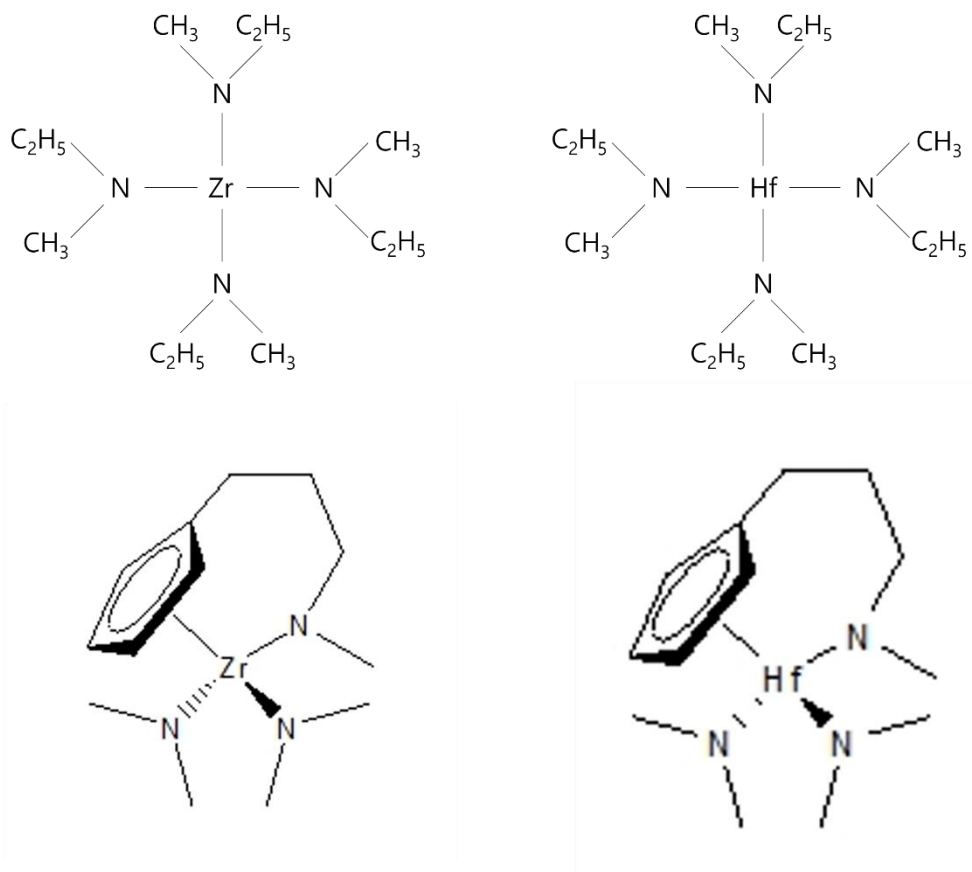


Figure3. 1. (왼쪽부터 시계방향으로) TEMAZr, TEMAHf, Z03, H03 전구체의 구조식

3.2. ALD 박막 증착

ZO3/HO3 신규 전구체를 이용한 ALD 박막 증착은 CN1 사의 Atomic Classic (Laminar gas flow 방식) 장비를 사용하였다. 캐니스터 온도는 서서히 온도를 올리며 박막이 증착되는 적정 온도를 설정하였다. 또한 소스가 과다하게 주입되어 챔버와 라인을 오염시키는 현상을 막기 위해 자연 증기 방식, bubbler 방식 순으로 박막이 증착되는지 확인하였다. Bubbler 방식에는 carrier gas로 N₂ 50 sccm을 주입하였다. 그 결과 캐니스터 온도가 각각 ZO3은 100 °C, HO3은 105 °C일 때 bubbler 방식으로 전구체를 주입하였을 때 박막이 증착됨을 확인하였다. 또한 증기 전달 과정에서 전구체의 응축을 막기 위해 전구체 별 캐니스터 라인은 각 캐니스터 온도보다 10 °C씩 높게 유지하였고 챔버에 주입되는 소스 라인은 120 °C로 유지하였다. 산화제로 사용한 오존은 오존텍 사의 CN-1 오존 발생기를 사용해 발생시켰다. 오존 발생기로 주입되는 O₂와 N₂ 유량은 각각 970 sccm, 30 sccm을 사용하였고 오존 농도는 180 g/Nm³로 설정하였다. 전구체와 오존의 퍼지 가스로는 N₂ 500 sccm을 주입하였다. 챔버 내 진공 유지 및 기체의 배기에는 Edwards 사의 IGX 1000N 드라이 펌프를 사용하였고 최저 압력은 3.6E-4 Torr, 공정 압력은 주입되는 가스의 양에 따라 7.3E-2 ~ 5.7E-1 Torr 사이로 유지되었다.

하부 기판은 p-Si 웨이퍼 위에 습식 산화(wet oxidation)를 통해 SiO₂ 1000 Å 증착 후 반도체 공동 연구소의 Endura Sputter를 통해 Ti 50 Å / TiN 500 Å을 증착하여 제작하였다.

ALD의 자기제한적 반응을 확인하기 위해 전구체와 오존의 주입 시간에 따른 박막의 두께를 측정해 GPC를 계산하였다. 전구체와 오존의

주입 시간은 1초부터 9초까지 2초 간격으로 증가시켰고 50 사이클을 증착하였다. 증착한 박막의 두께는 XRF(X-ray Fluorescence, Thermo scientific, Quant'X EDXRF)를 통해 측정하였다.

이후 전구체와 산화제의 주입 시간을 결정하고 ALD window를 확인하기 위해 증착 온도를 280 - 340 °C의 구간에서 20 °C 간격으로 바꿔가며 50 사이클 박막을 증착하여 두께 측정 후 GPC를 계산하였다.

상부 전극은 쉐도우 마스크(shadow mask)를 이용해 dot pattern의 TiN 5 nm / Pt 30 nm 박막을 SNTEK Sputter를 통해 증착하였다.

열처리는 450도에서 N₂ 1000 sccm을 흘려주며 30 초 진행하였다.

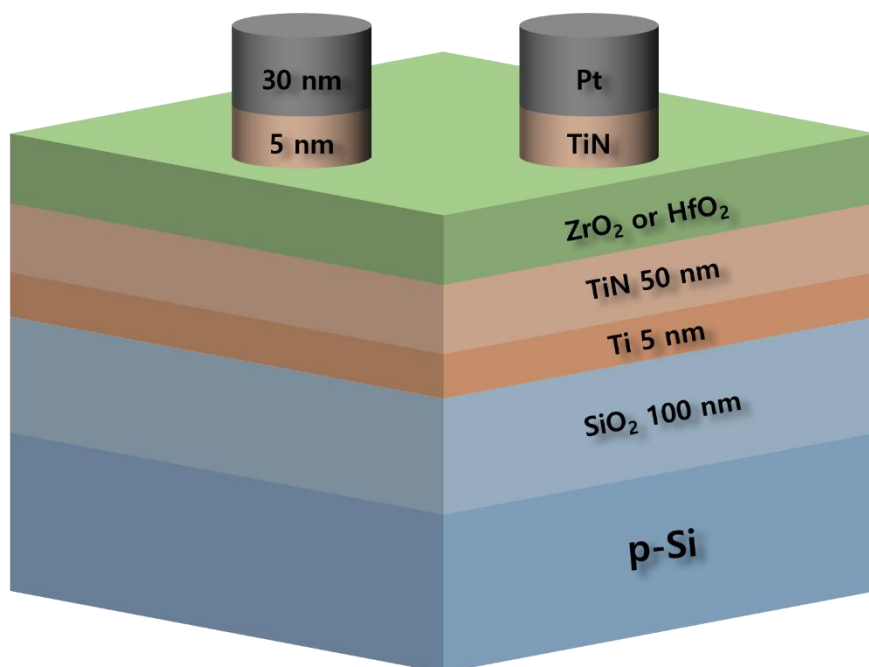


Figure3. 2. MIM 소자의 적층 구조

3.3. 측정 방법

각 박막의 결정성은 입사각 0.5° 에서 GIXRD(X'pert Pro, Panalytical)를 사용하여 측정하였다. 280°C 샘플은 TEMA 전구체로, 300°C 와 320°C 샘플은 신규 고온 전구체 Z03/H03로 증착하였고, 각각 5 nm와 10 nm 두께의 ZrO_2 와 HfO_2 샘플을 제작해 측정하였다.

I-V 측정은 Picoammeter (HP 4140D, Hewlett Packard)를 사용해 측정하였고 C-V 측정은 임피던스 분석기 (HP-4194A, Hewlett Packard)를 통해 측정하였다. 상부 전극 중 하나를 정해 항복(Breakdown)이 일어날 때까지 강한 전압을 가하여 하부 전극과 연결시켜 사용하였다. 상부 전극의 dot 크기는 광학 현미경으로 측정하였다. 증착 온도 별로 5 nm, 10 nm 박막에 대해 측정하였고, EOT-POT 측정을 위해 320°C 조건에서 2 / 4 / 6 / 8 / 10 nm 두께의 샘플을 증착해 측정하였다.

AES는 320°C 에서 증착한 10 nm 샘플과 TEMA 전구체로 280°C 에서 증착한 10 nm 샘플을 비교하여 측정하였고 한국과학기술연구원(KIST) 특성 분석 센터의 ULVAL PHI-700 장비를 이용해 측정하였다.

박막 밀도는 AES 샘플과 동일한 조건으로 증착한 샘플을 0.1 - 1.6 도 사이에서 XRR 측정을 진행 후 시뮬레이션을 통해 구하였다.

SEM은 반도체 공동 연구소의 Hitachi S-4800 장비를 이용하여 증착 온도 별로 5 nm, 10 nm 박막을 증착해 측정하였다.

4. 결과 및 논의

4.1. ALD 증착 거동

ZO3/HO3 전구체를 사용해 증착 온도 300 °C에서 전구체와 오존의 주입 시간을 바꾸어가며 ZrO₂/HfO₂ 박막을 증착해 GPC를 측정하였다. 모든 조건에서 사이클은 50 사이클로 동일하다. 전구체와 오존 퍼지에는 모두 N₂ 500 sccm을 사용하였으며 60 s 동안 퍼지하였다.

먼저 전구체의 주입 시간을 바꾸어가며 GPC를 측정한 결과, Figure 4.1에서 보는 바와 같이 ZrO₂와 HfO₂ 모두 5 s 이후에 GPC의 saturation이 나타났으며 두 박막 모두 약 0.85 - 0.9 Å/cy의 높은 GPC를 보여 문헌 연구에서 확인했던 C_p 계열 전구체임에도 높은 GPC를 가지는 것을 확인하였다.

이후 전구체 주입 시간을 5 s로 고정하고 오존의 주입 시간을 바꾸어가며 GPC를 측정하였다. 측정 결과 ZrO₂는 5 s, HfO₂는 7 s 이후에 GPC의 saturation이 나타났다.

전구체와 오존의 주입 시간에 따른 GPC의 saturation을 확인하였고 ZO3/HO3 전구체를 사용한 ALD가 자기제한적 반응 거동을 보이며 정상적으로 ALD 반응이 일어남을 확인하였다.

각 전구체와 오존의 주입 시간을 결정한 후 ALD window를 알아보기 위해 증착 온도 280 - 340 °C 구간에서 GPC를 측정하였다. 측정 결과 ZrO₂는 300 - 340 °C, HfO₂는 280 - 320 °C 구간에서 ALD window가 나타났다.

ALD 초기 박막 증착 구간에서는 기판의 효과에 의해 GPC가

달라질 수 있다. 따라서 사이클에 따른 두께를 측정하여 일정한 GPC를 갖고 선형적으로 증가하는지 확인하고 선형 fitting을 통해 정확한 GPC를 계산하였다.

그 결과 아래 figure 4.3에서 볼 수 있는 바와 같이 ZrO_2/HfO_2 공정 모두에서 사이클에 따른 두께의 선형적 성장을 확인하였고, 선형 fitting 결과 각각의 GPC는 $\sim 0.83 / 0.84 \text{ \AA/cy}$ 로 나타났다.

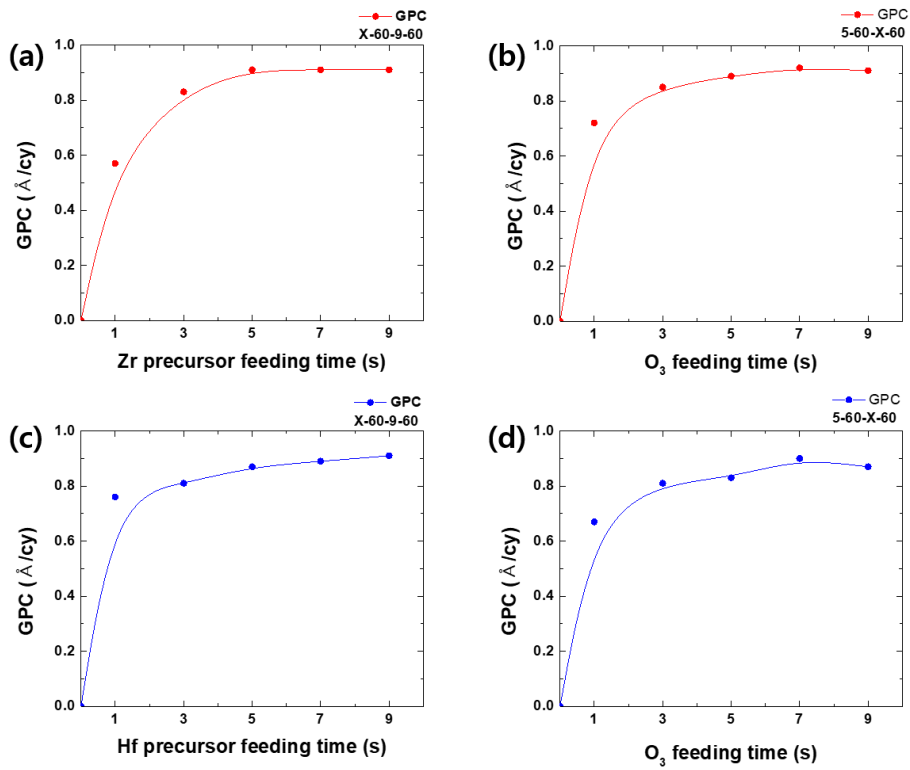


Figure 4. 1. (a, b) ZO3 전구체와 오존의 주입 시간에 따른 GPC 그래프,
(c, d) H03 전구체와 오존의 주입 시간에 따른 GPC 그래프

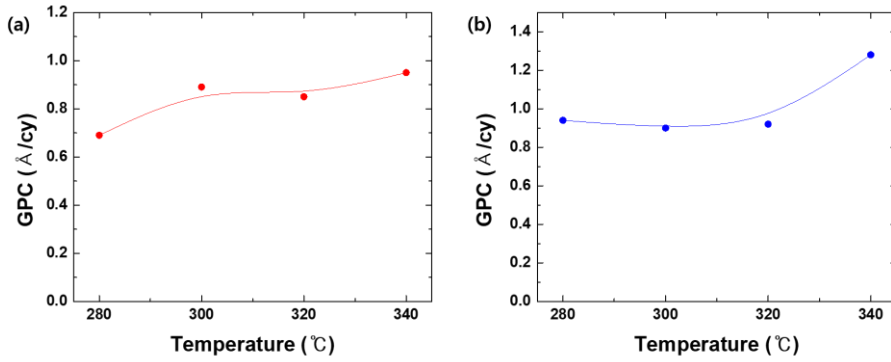


Figure 4. 2. (a) Z03, (b) H03 전구체를 이용하여 증착한 ZrO₂ 박막과 HfO₂ 박막의 온도에 따른 GPC 그래프

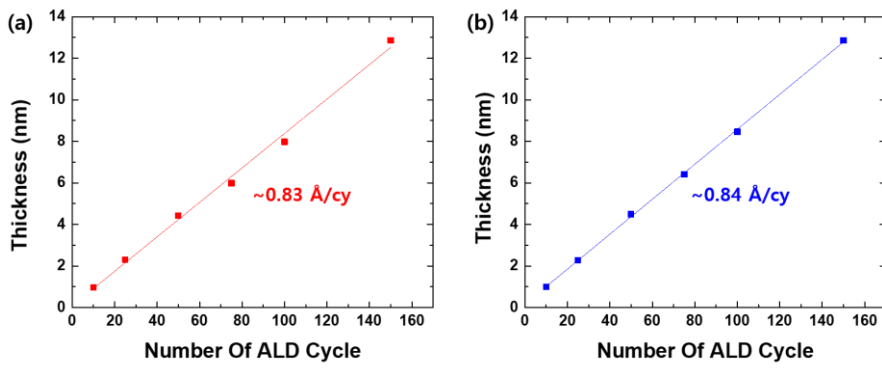


Figure 4. 3. 사이클 수에 따른 (a) ZrO₂, (b) HfO₂ 박막의 두께 그래프

4.2. 결정성 비교

TiN 기판 위에 증착한 ZrO_2/HfO_2 박막의 결정성을 알아보기 위해 GIXRD를 측정하였다. 얇은 박막의 결정화 피크를 확인하기 위해 GIXRD로 측정하였고 입사각은 0.5° 로 고정하였다. 박막 증착 온도는 앞서 확인한 ZrO_2 와 HfO_2 의 ALD window에서 겹치는 영역인 300°C 와 320°C 로 결정하였고, 두께는 5 nm와 10 nm로 스플릿하여 샘플을 제작하였다.

ZrO_2 박막의 측정 결과 Z03 고온 소스를 사용해 300°C 이상에서 증착한 박막의 경우 5 nm의 얇은 두께에서도 tetragonal 상의 peak이 나타났다. TEMA Zr 전구체를 사용해 280°C 에서 증착한 박막은 5 nm 두께에서는 peak이 보이지 않다가 10 nm 두께에서 tetragonal 상의 peak가 나타났다. 또한 320°C 증착 박막의 경우 300°C 에선 보이지 않던 monoclinic 상의 peak가 나타났다. TEMA ZrO_2 의 경우 약 20 – 30 nm 박막을 증착하면 monoclinic 상이 나타나는데 반해 고온 공정의 경우 약 10 nm의 얇은 두께에서도 monoclinic 상이 나타났다. m-phase의 비율은 각각의 peak 아래 면적을 계산하여 아래 수식과 같이 그 비율을 계산하였고 그 결과 약 5.8 %로 나타났다.

$$m - phase\ portion = \frac{m - phase\ area}{m - phase\ area + t - phase\ area}$$

이에 대해 추가적으로 분석하기 위해 두께를 더욱 얇은 구간으로 split하여 GIXRD 측정 및 tetragonal 상의 (111)방향 peak의 위치 변화를 살펴보았다.

Figure 4.5는 320 °C에서 증착한 ZrO₂ 박막의 GIXRD 결과이다. 측정 결과 약 4 nm 두께에서 처음 tetragonal 상의 peak가 나타나기 시작하였고 monoclinic 상의 peak는 약 10.5 nm 두께에서 처음 나타났다.

Figure 4.6은 측정한 GIXRD 결과에서 t(111) peak의 2θ 위치를 두께에 따라 나타낸 것이다. 그 결과 8.8 nm 두께까지는 peak의 위치가 계속 높아지며 tensile stress가 증가되다가 그 이상 두께가 늘어나면 peak의 위치가 크게 감소하며 tensile stress의 relaxation이 일어났음을 추측해볼 수 있다.

Figure 4.7 (a)는 일반적으로 얇은 박막에 가해지는 biaxial stress를 나타낸 모식도로 박막의 경우 z축 방향으로 그 두께가 매우 얇기 때문에 z축 성분의 stress는 0으로 볼 수 있고 x, y 방향의 stress 크기가 같다. Figure 4.7 (b)에서는 GIXRD 측정 시 회절이 일어나는 면에 대해 수직 방향 벡터가 어떻게 변하는지, 따라서 어떻게 좌표계가 변하는지를 나타낸 것이다. ZrO₂의 경우 t(111) peak는 약 30.3 ° 에서 나타나며 따라서 (111)면에 수직인 방향은 원래 박막에 수직인 z축 방향에서 약 15 ° 이상 기울어져 나타난다. 30.3 ° 를 기준으로 두께에 따른 t(111) peak shift를 통해 면간 거리의 변화를 계산할 수 있고 이에 따라 (111) 방향의 strain을 계산할 수 있다. 또한 박막에 가해지고 있는 biaxial stress tensor를 좌표 변환하면 기울어진 좌표계에서의 stress 성분을 얻을 수 있다. 따라서 stress-strain의 관계식을 통해 박막에 가해지는 biaxial stress를 GIXRD를 통해 측정한 (111) 면의 strain을 통해 관계식을 만들 수 있다. 그 결과 biaxial stress σ_x 는 아래 수식과 같이 주어진다.

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

(ν : Poisson's ratio, E : Young's modulus)

위 수식을 통해 두께에 따라 ZrO_2 박막에 가해지는 stress를 계산해보았고 그 결과를 아래 Table 4.1에 나타냈다. 또한 monoclinic 상과 tetragonal 상의 격자 상수 중 a 방향의 strain을 통해 stress를 단순 계산해보았다. (m : 5.15 Å, t : 5.09 Å) [14] 그 결과 약 0.0177E의 값이 나왔다. Table 4.1에서 가장 큰 stress가 나타났던 0.0182E와 매우 유사한 값으로 완벽하게 정량적인 계산은 아니지만 비슷한 order를 가지고 있음을 알 수 있고 tetragonal 상이 tensile stress를 받아 팽창하다가 yield stress를 넘으면 tensile stress relaxation이 일어나며 m-phase가 나타났을 가능성이 존재함을 알 수 있다. 저온 증착 박막과 고온 증착 박막 사이에 m-phase가 나타나는 두께의 차이는 이렇듯 가해지는 stress의 차이로 생각해볼 수 있고 저온 증착 박막의 경우 tensile stress가 고온 증착 박막에 비해 천천히 증가하다가 20 - 30 nm의 두꺼운 두께에서야 relaxation이 일어날 것이라 추측해볼 수 있다. W.D. Nix et al., 의 1999년 논문에서는 Volmer-Weber growth model에서 박막의 성장 과정에 따라 박막에 가해지는 stress의 변화를 살펴 보았다. [19] 그의 논문에 따르면 nucleation 과정에서는 island의 capillary force에 의해 compressive stress가 가해지다가 coalescence가 일어나기 시작하면 각 island들이 연결되며 tensile stress가 증가한다. 이후 과정에서는 adatom의 mobility에 따라 달라지는데 adatom의 mobility가 낮으면 그대로

tensile stress가 유지되고 반대로 높으면 grain boundary 쪽으로 adatom의 확산이 일어나 tensile stress relaxation이 일어난다. 이를 바탕으로 본 연구 결과를 해석해보면 고온 공정의 경우 우선 증착 온도의 증가와 더불어 퍼지 시간이 한 사이클 당 약 2 분 정도로 저온 공정보다 매우 길어 adatom의 mobility 증가 뿐만 아니라 확산이 일어나는 시간도 길어졌기 때문에 adatom의 확산에 의해 tensile stress의 relaxation이 일어났을 거라 추측해볼 수 있다. 그러나 이를 증명하기 위해서는 추가적인 실험이 더 필요하고 증착 온도의 차이가 박막의 stress에 어떤 영향을 주는지에 대해서도 추가적인 실험을 통해 밝힐 필요가 있다.

HfO₂ 박막의 측정 결과에서도 저온 증착 박막과 고온 증착 박막 사이의 결정화 거동의 차이를 확인할 수 있었다. 5 nm 두께에서는 모든 샘플에서 결정화 peak이 보이지 않았고, 10 nm 두께에서는 저온 증착 박막에서는 넓은 peak이 약하게 보였고, 고온 증착 박막에서는 명확한 monoclinic 상의 peak가 나타났을 뿐만 아니라 tetragonal 상의 peak도 나타났다.

PMA 효과를 확인하기 위해 상부 전극을 증착 후 GIXRD를 측정하고, PMA 이후 다시 GIXRD를 측정하였다.

측정 결과 ZrO₂의 경우 320 °C 증착 박막을 제외하고는 큰 변화가 없었다. 320 °C 증착 박막의 경우 PMA 이후 m-phase의 peak 세기가 강해졌다.

HfO₂의 경우 저온 증착 박막은 10 nm 두께에서 PMA 이후 모두 m-phase로 결정화되었다. 그에 반해 고온 증착 박막의 경우 10 nm 샘플에서 t-phase 피크의 세기가 줄어들긴 했으나 여전히 peak를 확인할 수 있었고 m-phase의 피크 세기가 높아져 m-phase가 열처리

과정 동안 성장했음을 확인하였다. 특히 주목할 점은 5 nm 두께의 320 °C 증착 박막에서는 열처리 이후 오로지 고유전율 상인 t-phase의 피크가 나타났다는 점이다.

ZrO₂의 경우 monoclinic 상으로 변하는 두께가 얇아졌다는 것이 단점이 될 수도 있으나 더 얇은 두께에서 고유전율을 갖는 tetragonal 상이 나타난다는 것은 DRAM의 Scaling down이 계속 이어지는 상황에서 장점을 가지며 적층 구조 커패시터 또는 HZO 박막 등에 적용할 가능성이 높아 보인다.

HfO₂의 경우 as-dep 조건에서 m-phase로 결정화되는 것은 이후 열처리 등을 통해서 상을 변화시키기 어렵다는 점에서 오히려 고온 공정 HfO₂는 유전율 상승 측면에서는 단점이다. 그러나 본 연구 결과에서 확인했듯이 고온 증착 과정에서 t-phase가 as-dep 조건에서도 나타나는 것을 확인하였고 5 nm 두께의 얇은 박막에서는 열처리 이후 고유전율 상인 t-phase가 나타나는 것을 확인하였다.

또한 고온 공정에서 t-phase로 증착된 ZrO₂와 적층 구조 또는 HZO 구조에서는, 특히 Zr의 비율이 높은 AFE형 HZO의 경우 tetragonal 상을 얻을 수 있는 가능성이 높아 보인다. 뿐만 아니라 박막의 밀도, 불순물 농도 등의 막질 개선을 고온 공정을 통해 얻을 수 있다면 저온 공정 대비 우수한 막질의 박막을 통해 유전막 특성을 개선시킬 수 있다.

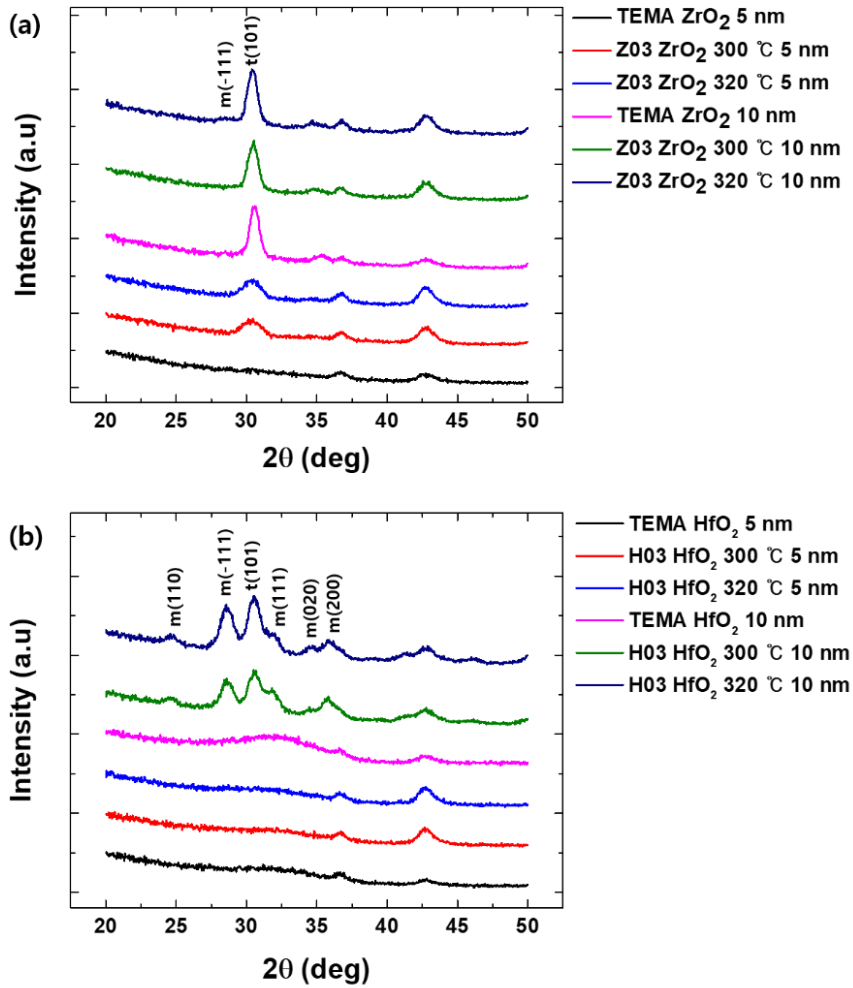


Figure 4. 4. 증착 온도 및 두께에 따른 as-deposited (a) ZrO₂, (b) HfO₂ 박막의 GIXRD 결과

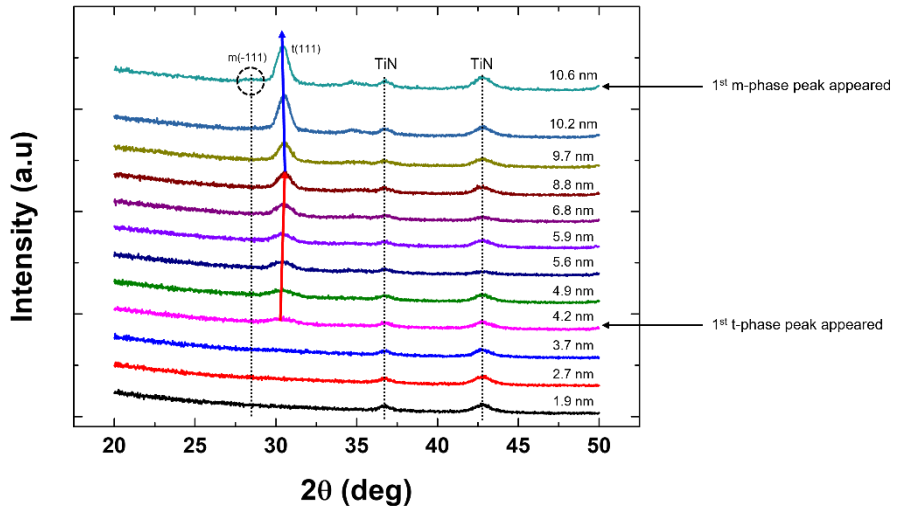


Figure 4. 5. 두께에 따른 ZrO₂ 박막의 GIXRD 결과 (증착 온도 : 320 °C)

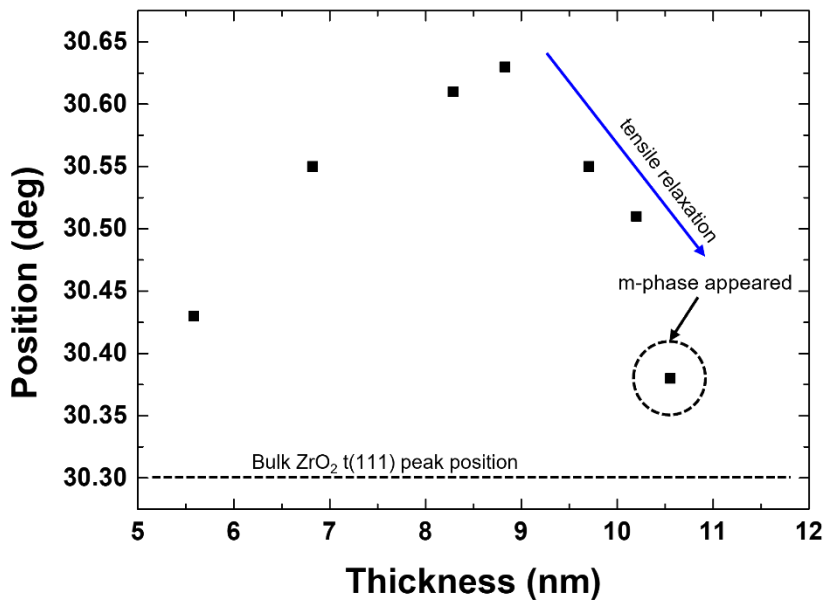


Figure 4. 6. 두께에 따른 t(111) 피크의 2θ 위치 변화

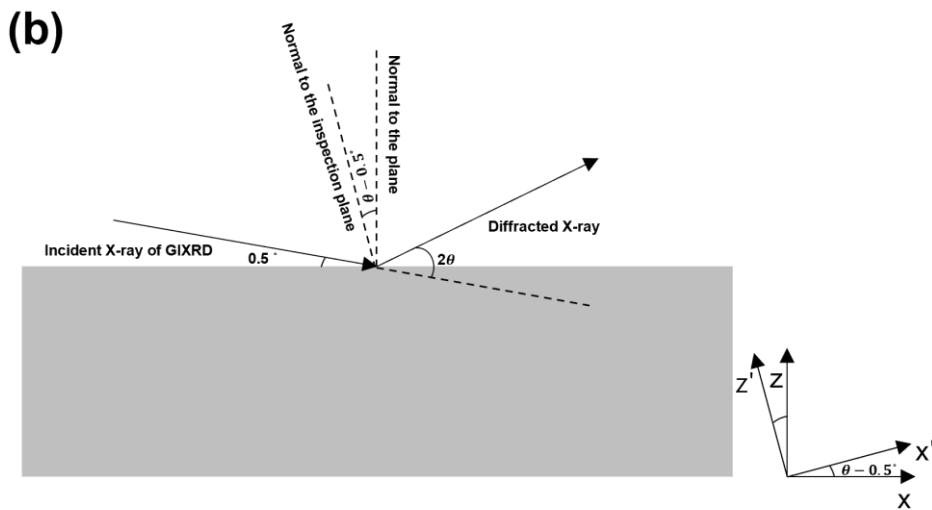
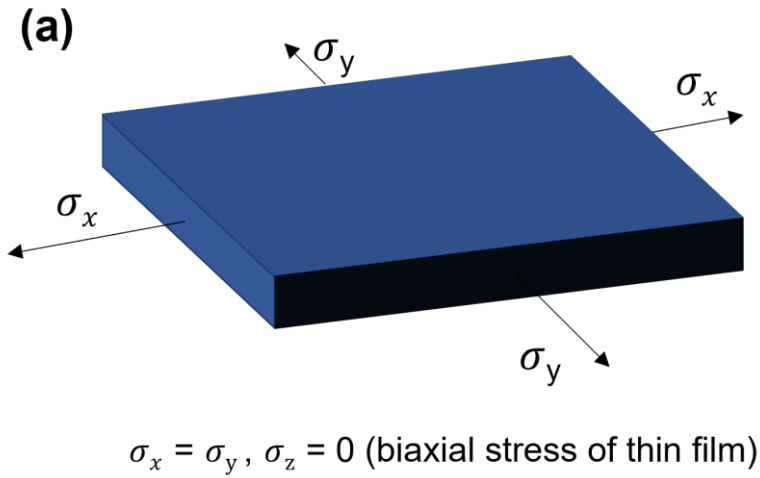


Figure 4. 7. (a) 박막에 가해지는 biaxial stress 모식도, (b) GIXRD 측정 시 normal direction의 변화

Thickness (nm)	Peak Position (°)	Strain (ϵ_{111})	Stress (σ_x)
5.583	30.43	-0.0042	0.0072E
6.822	30.55	-0.0080	0.0138E
8.289	30.61	-0.0099	0.0171E
8.828	30.63	-0.0105	0.0182E
9.703	30.55	-0.0080	0.0138E
10.2	30.51	-0.0067	0.0116E
10.554	30.38	-0.0026	0.0044E

Table 4. 1. 320 °C 증착 ZrO₂ 박막의 두께에 따른 stress 변화

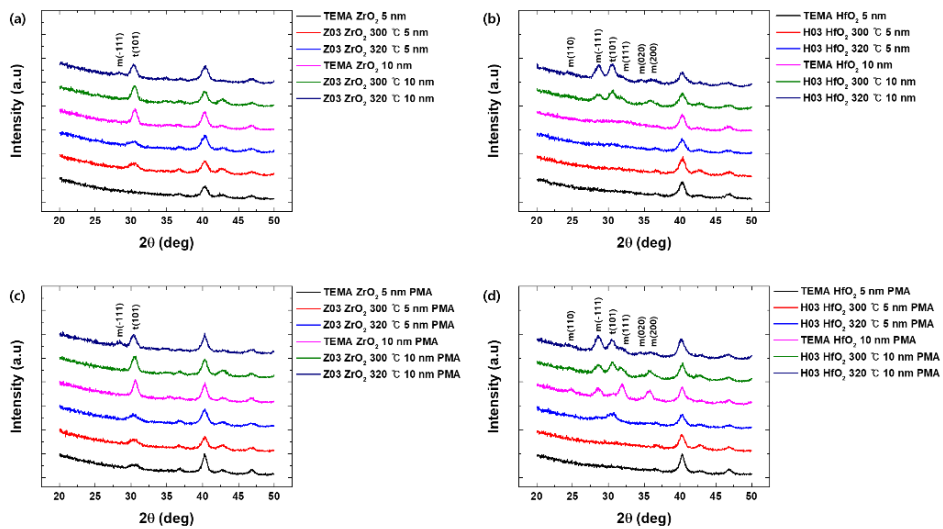


Figure 4. 8. (a, b) 상부 전극 증착 후 ZrO₂, HfO₂ 박막의 GIXRD 결과, (c, d) PMA 처리 이후 ZrO₂, HfO₂ 박막의 GIXRD 결과

4.3. 전기적 특성 비교

고온 공정과 저온 공정으로 증착한 ZrO_2/HfO_2 유전막으로 제작한 MIM 소자의 전기적 특성을 측정하였다. 유전막 두께는 각각 5 nm / 10 nm로 스플릿하여 I-V와 C-V 측정을 하였고, PMA 이후에도 동일한 측정을 진행하여 열처리 효과도 함께 알아보았다. 측정한 결과를 바탕으로 J-EOT 그래프를 그려 비교하였다.

ZrO_2 박막의 J-EOT 결과에서 주목할 만한 점은 저온 증착 박막의 경우 PMA 이후 EOT가 줄어들기는 하였으나 따라서 누설 전류 밀도도 함께 증가하여 PMA 이전의 J-EOT 추세에서 벗어나지 못하였다. 그러나 Z03 전구체를 이용해 고온에서 증착한 박막의 경우 300 °C / 320 °C 두 조건 모두에서 PMA 이후 누설 전류 밀도와 EOT 모두 감소하는 효과가 나타났다.

HfO_2 박막은 J-EOT 결과에서 저온 증착 박막 대비 고온 증착 박막에서 특별한 개선점은 보이지 않았고 320 °C 샘플의 경우 오히려 저온 증착 박막과 300 °C 증착 박막 대비 열화된 전기적 특성이 나타났다. 이는 고온 증착 HfO_2 가 유전율이 낮은 m-phase로 결정화되었기 때문이고 고온에서 결정 성장에 의해 grain boundary에 의한 누설 전류가 늘어났기 때문으로 생각된다.

다음으로 고온 증착 박막의 유전 상수를 계산하기 위해 두께를 바꾸어가며 전기적 특성을 측정하였고 EOT-POT 그래프를 그려보았다. 모두 320 °C에서 증착하였다.

HfO_2 의 경우 전 구간에서 하나의 직선 상에 점들이 놓였으며 기울기를 통해 유전율 k 값을 계산한 결과 ~16.2로 GIXRD에서 확인했던 바와 같이 monoclinic 상으로 결정화되었기 때문인 것으로

보이고 tetragonal 상에 의한 유전율 증가는 확인할 수 없었다.

ZrO₂의 경우 앞서 확인하였듯 tetragonal 상으로 결정화가 일어나는 4 nm 부터 10 nm까지 선형 피팅을 통해 유전율 k 값을 계산하였고 그 결과 약 33.4로 기존에 알려진 tetragonal ZrO₂의 k값 (30 - 40)과 비슷한 결과를 얻었다. 4 nm 이하의 두께는 비정질이라 선형 피팅에서는 제외하였고 측정한 정전 용량 값에서 단순히 계산한 유전율 값 또한 20 이하로, tetragonal 상으로 결정화된 4 nm 이상 두께의 박막보다 낮은 값을 보였다.

ZrO₂ 박막의 경우 비정질인 두께가 너무 얇고 측정 가능한 점들이 너무 작아 계면 산화층에 의한 효과를 선형 fitting을 통해 확인할 수 없었다. 고온 공정이기 때문에 표면 TiN 전극이 산화에 더 취약해져 TiO_x, TiO_xN_y 등의 유전율이 낮은 계면 산화층이 발생하여 전체 박막의 정전 용량을 낮출 가능성이 높다. 대신 HfO₂ 박막의 EOT-POT 그래프 결과에서 외삽법(extrapolation)을 통해 y 절편을 구한 결과 계면 산화층의 EOT를 계산한 결과 약 0.01617 nm로 그 값이 매우 작아 TiN의 산화에 의한 효과는 거의 없는 것을 확인하였다.

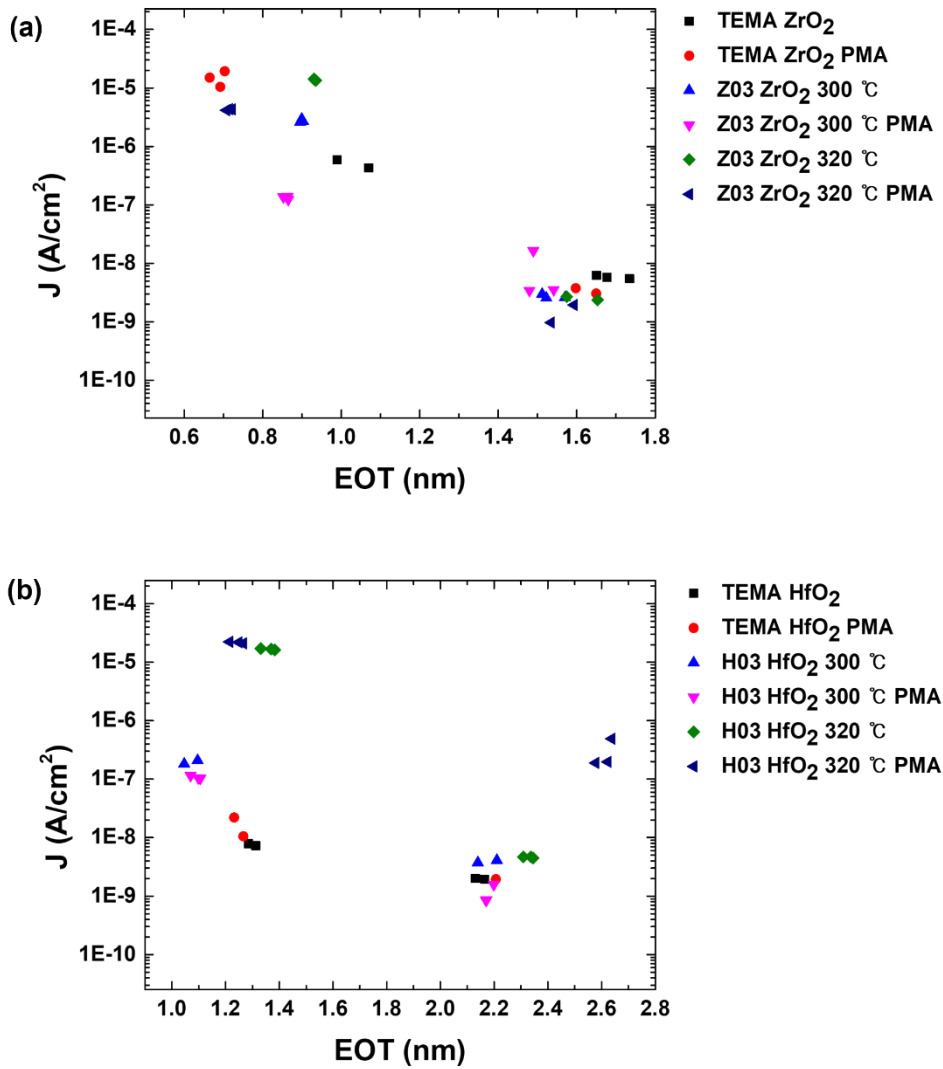


Figure 4. 9. 증착 온도에 따른 ZrO₂, HfO₂ MIM 소자의 J-EOT 측정 결과

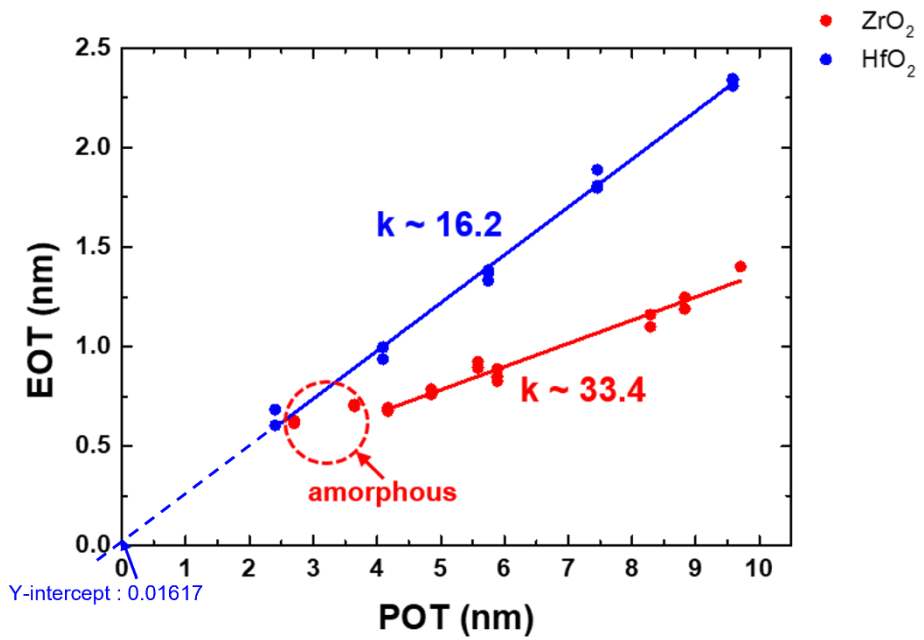


Figure 4. 10. 320 °C에서 증착한 ZrO₂ / HfO₂ MIM 소자의 EOT-POT 그래프

4.4. 막질 특성

박막 내부의 탄소 불순물 농도를 분석하기 위해 AES 측정을 진행하였다. 측정 결과 박막 내부의 탄소 불순물 농도는 저온 증착 박막과 유사한 수준으로 나타났으나 표면에서는 오히려 고온 증착 박막에서 탄소 불순물 농도가 더 높게 나타났다. 표면 오염의 경우 단순히 외부 오염에 의한 것일 수도 있으나 추후 추가 측정 및 공정 개선이 필요할 것으로 보인다.

또한 주목할 점은 측정에 사용된 샘플은 모두 ~10 nm 두께로 같은데 TiN 기판이 드러나기까지 걸린 식각 시간을 비교해보면 고온 증착 박막의 경우 더 긴 것을 볼 수 있다. 물리적 두께는 같은데 식각 시간이 더 길다는 것은 박막의 밀도가 더 높다는 뜻이다. 따라서 고온 증착 박막의 밀도 개선 가능성을 확인해보기 위하여 XRR 측정을 진행하였다.

시뮬레이션을 통하여 밀도를 측정한 결과 TEMA 전구체를 사용하여 저온에서 증착한 ZrO_2/HfO_2 는 각각 6.177 / 10.099 g/cm^3 의 값이 나왔고 Z03/H03 전구체를 사용하여 고온에서 증착한 ZrO_2/HfO_2 는 각각 6.683 / 11.182 g/cm^3 로 AES 측정 결과에서 추측한 바와 같이 고온 증착 박막에서 더 밀도가 높아짐을 확인하였다.

마지막으로 SEM을 통해 표면 분석을 진행해보았다. SEM으로 측정한 이미지를 Gwyddion 프로그램을 통해 결정립 크기와 표면 면적 분포를 얻었고 전체 표면에 대한 표면 면적의 비율을 계산하여 Gaussian 피팅을 통해 그래프를 그렸고 Figure 4.14에 나타나 있다.

Figure 4.15는 그 결과를 바탕으로 평균 결정립 크기를 증착 온도 별로 나타낸 그래프로 ZrO_2 의 경우 특히 5 nm 두께의 얇은 박막에서

증착 온도가 높아질수록 결정립 크기가 커지는 것을 확인하여 고온 증착 박막에서 더 얇은 두께에서 결정화가 일어났던 GIXRD 결과를 뒷받침해준다. 10 nm 두께의 경우 GIXRD 결과에서도 모두 tetragonal 상으로 결정화가 되었고 평균 결정립 크기 또한 모든 증착 온도에서 차이가 나타나지 않아 결정화가 일어난 이후에는 증착 온도와 결정립 크기 사이의 상관 관계를 확인할 수 없었다. 따라서 320 °C 증착 박막에서 monoclinic 상이 나타났던 것은 결정 성장 (grain growth)에 의한 것은 아닌 것으로 생각되며 앞서 설명하였듯 stress 등의 다른 요인이 주요하게 작용하였을 것으로 보인다.

HfO₂는 두께와 온도에 의한 영향이 확연히 나타났는데 저온 증착 박막은 5 nm와 10 nm 사이에서 결정립 크기의 분포가 큰 차이가 나지 않았는데 반해 고온 증착 박막의 경우 10 nm 두께의 박막에서 결정립 크기가 커짐을 확인하였다. 이는 GIXRD 결과와도 잘 일치하는데 저온 증착 박막의 경우 10 nm 두께에서도 결정화되지 못했던 반면, 고온 증착 박막의 경우 5 nm에서는 결정화되지 않았다가 10 nm에서는 m-phase와 t-phase로 결정화되었다. 증착 온도가 증가함에 따라 결정이 성장하고 이에 따라 결정화가 일어난 것으로 보인다. 특히 고온 증착 HfO₂에서 m-phase와 t-phase가 동시에 관측된 것을 보아 증착 온도 300 - 320 °C에서 결정 성장에 따라 m-phase로 결정화되기 시작하나 모두 m-phase로 결정화되기에는 에너지가 충분하지 않아 일부는 t-phase, 일부는 m-phase로 결정화된 것으로 생각된다.

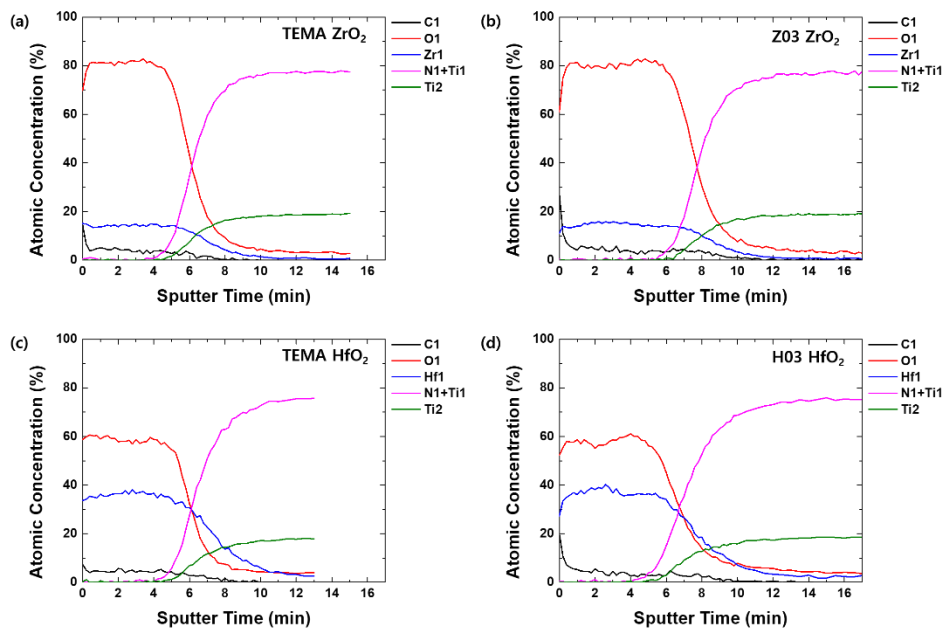


Figure 4. 11. ZrO₂, HfO₂ 박막의 AES 측정 결과 (두께 : ~ 10 nm)

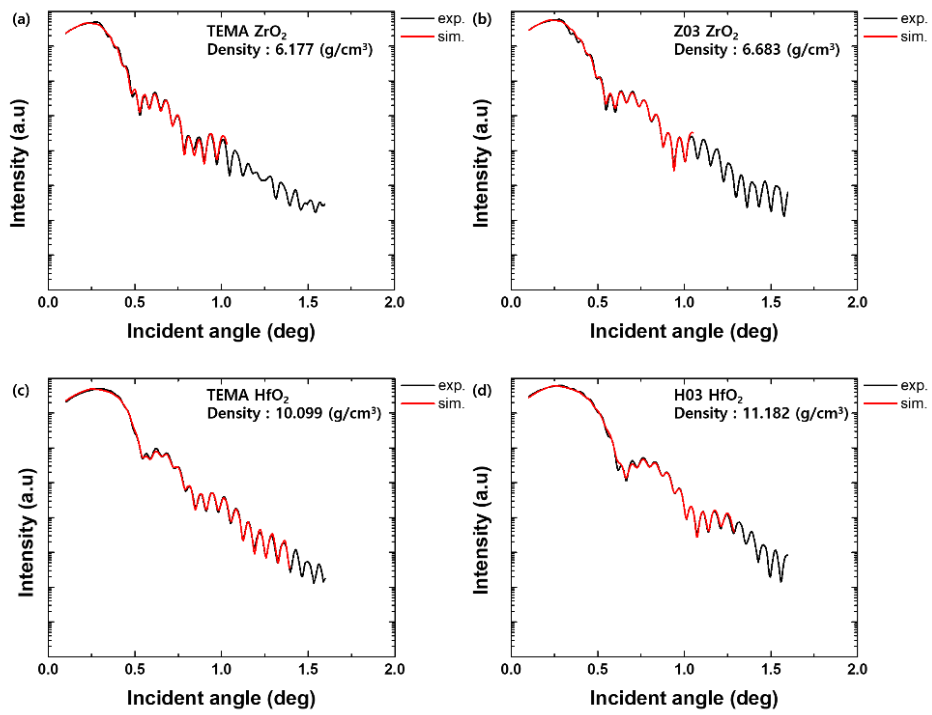


Figure 4. 12. ZrO₂, HfO₂ 박막의 XRR 측정 결과

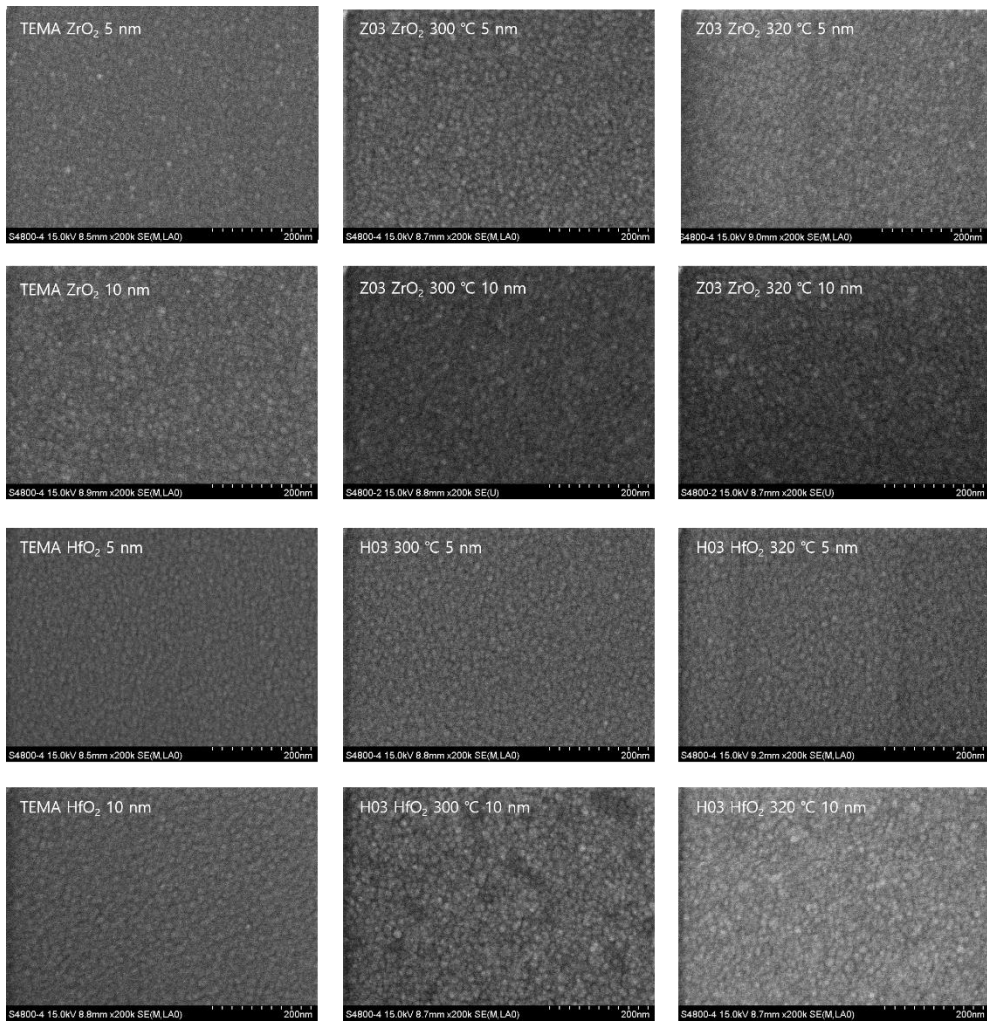


Figure 4. 13. 전구체 및 증착 온도에 따른 ZrO₂/HfO₂ 박막의 SEM image

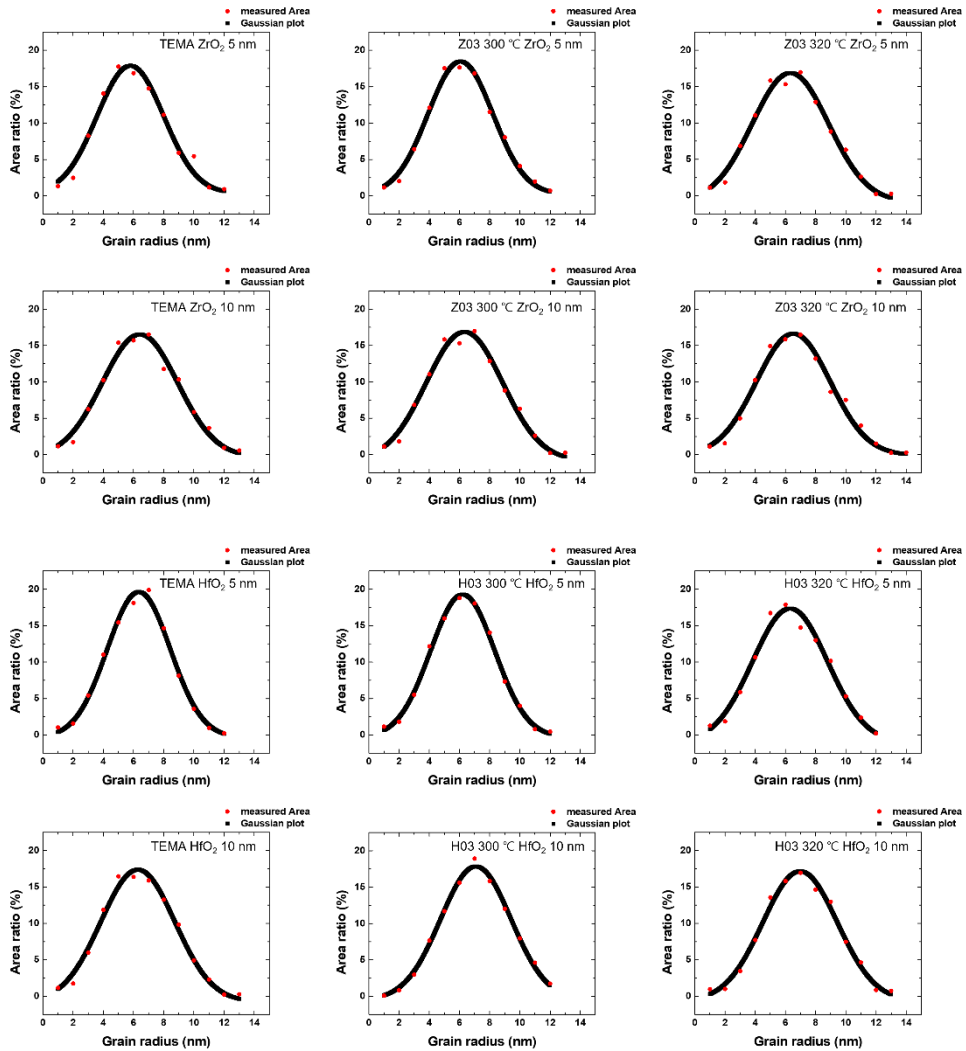


Figure 4. 14. 결정립 반지름에 따른 면적비 분포

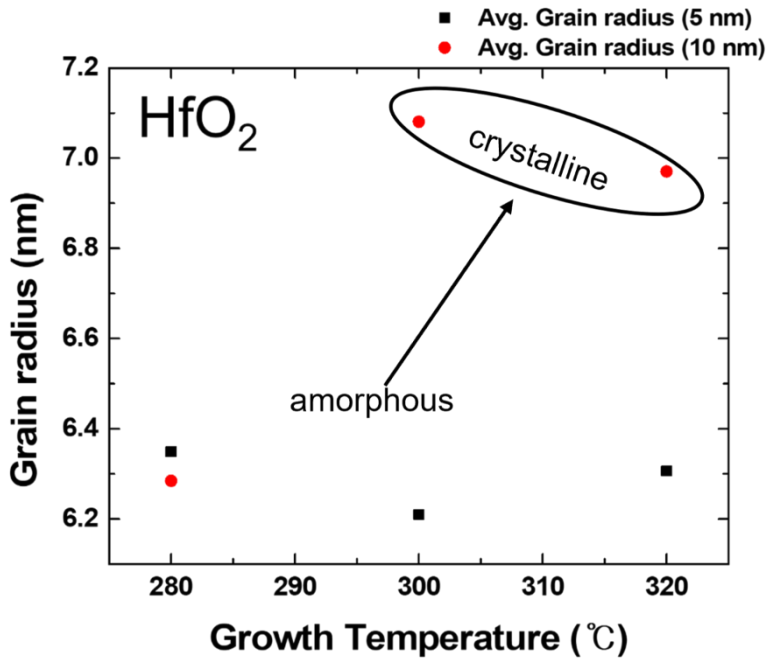
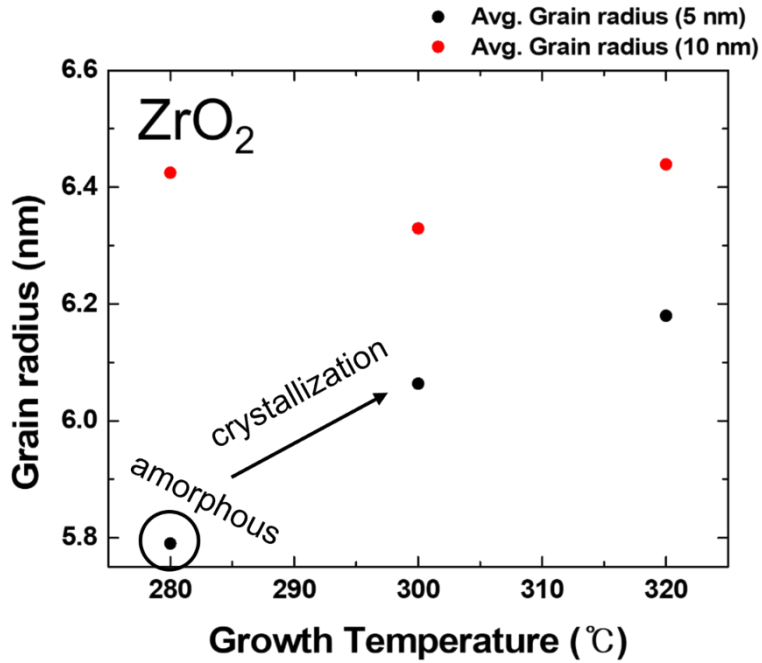


Figure 4. 15. 증착 온도에 따른 ZrO₂ 박막과 HfO₂ 박막의 평균 결정립 반지름 크기

5. 결론

본 연구에서는 Cp 계열의 전구체 Z03/H03을 이용하여 300 °C 이상의 고온에서 증착한 ZrO₂/HfO₂ 박막의 결정성, 전기적 특성, 막질 등을 TEMA 전구체를 사용하여 300 °C 미만의 저온에서 증착한 박막과 비교하여 알아보았다.

고온 증착 ZrO₂의 경우 얇은 박막의 as-dep 조건에서도 t-phase로 결정화되는 것을 확인하였으며, 320 °C 증착 온도에서는 두께가 두꺼워지면 일부 m-phase로 결정화되는 것을 확인하였다. 특히 PMA 이후에는 누설전류 특성과 유전율 특성이 모두 개선되어 앞으로 ZrO₂ 단일막 자체로도 활용할 방안이 높아 보인다.

HfO₂의 경우 고온 증착 박막에서 m-phase와 함께 고유전율 상인 t-phase가 결정화된 것을 확인하였다. 특히 5 nm 두께의 얇은 박막의 경우 열처리 이후 t-phase로만 결정화된 것을 확인하여 고유전율 상의 HfO₂ 박막을 얻을 수 있는 가능성을 확인하였다.

또한 고온 증착 ZrO₂와 HfO₂ 모두 밀도 측면에서 개선이 있었고 특히 얇은 두께에서 ZrO₂과 HfO₂의 t-phase 결정성이 강화되었기 때문에 고온 공정을 AFE-like 특성을 나타내는 tetragonal 상의 HZO 박막에도 적용할 가능성이 있어 보인다. 또한 ZrO₂와 HfO₂의 적층 구조 또는 ZrO₂와 HZO, HfO₂와 HZO의 적층 구조에서도 고온 증착 공정을 활용할 수 있을 것으로 보인다.

참고 문헌

1. Panda, D. and T.-Y. Tseng, *Growth, dielectric properties, and memory device applications of ZrO₂ thin films*. Thin Solid Films, 2013. **531**: p. 1-20.
2. Ho Lee, J., et al., *Phase control of HfO₂-based dielectric films for higher-*k* materials*. Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena, 2014. **32**(3).
3. Börscke, T.S., et al., *Ferroelectricity in hafnium oxide thin films*. Applied Physics Letters, 2011. **99**(10).
4. Muller, J., et al., *Ferroelectricity in Simple Binary ZrO₂ and HfO₂*. Nano Lett, 2012. **12**(8): p. 4318-23.
5. Hyun, S.D., et al., *Field-Induced Ferroelectric Hf_{1-x}Zr_xO₂ Thin Films for High-*k* Dynamic Random Access Memory*. Advanced Electronic Materials, 2020. **6**(11).
6. Niinistö, J., et al., *Growth and phase stabilization of HfO₂ thin films by ALD using novel precursors*. Journal of Crystal Growth, 2010. **312**(2): p. 245-249.
7. Aarik, L., et al., *Influence of process parameters on atomic layer deposition of ZrO₂ thin films from CpZr(NMe₂)₃ and H₂O*. Thin Solid Films, 2014. **565**: p. 37-44.
8. Jung, J.-S., et al., *Atomic layer deposition of ZrO₂ thin film on Si(100) using { η 5- η 1-Cp(CH₂)₃NMe}Zr(NMe₂)₂/O₃ as precursors*. Thin Solid Films, 2015. **589**: p. 831-837.
9. Puurunen, R.L., *Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process*. Journal of Applied Physics, 2005. **97**(12).
10. George, S.M., *Atomic Layer Deposition: An Overview*. Chemical Reviews, 2010. **110**(1): p. 111-131.
11. Materano, M., et al., *Hf_xZr_{1-x}O₂ thin films for semiconductor applications: An Hf- and Zr-ALD precursor comparison*. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2020. **38**(2).
12. Kukli, K., et al., *Atomic layer deposition of ZrO₂ and HfO₂ on deep trenched and planar silicon*. Microelectronic Engineering, 2007. **84**(9-10): p. 2010-2013.
13. Kim, H.B., et al., *Superior and stable ferroelectric properties of hafnium-zirconium-oxide thin films deposited via atomic layer deposition using cyclopentadienyl-based precursors without annealing*. Nanoscale, 2021. **13**(18): p. 8524-8530.
14. Materlik, R., C. Künneth, and A. Kersch, *The origin of ferroelectricity in Hf_{1-x}Zr_xO₂: A computational investigation and a surface energy model*. Journal of Applied Physics, 2015. **117**(13).
15. Cho, D.-Y., et al., *Stabilization of Tetragonal HfO₂ under Low Active Oxygen Source Environment in Atomic Layer Deposition*. Chemistry

- of Materials, 2012. **24**(18): p. 3534–3543.
16. Batra, R., H.D. Tran, and R. Ramprasad, *Stabilization of metastable phases in hafnia owing to surface energy effects*. Applied Physics Letters, 2016. **108**(17).
 17. Park, M.H., et al., *Understanding the formation of the metastable ferroelectric phase in hafnia-zirconia solid solution thin films*. Nanoscale, 2018. **10**(2): p. 716–725.
 18. Wang, X., et al., *Atomic layer deposition of zirconium oxide thin films*. Journal of Materials Research, 2019. **35**(7): p. 804–812.
 19. Clemens, W.D.N.a.B.M., *Crystallite coalescence A mechanism for intrinsic tensile stresses in thin films.pdf*. Journal of Materials Research, 1999. **14**(8).

Abstract

(Study on the properties of $\text{ZrO}_2/\text{HfO}_2$ thin films grown by high temperature ALD)

Jinwoo Choi

Dept. of Material Science and Engineering

The Graduate School

Seoul National University

As the design rule of DRAM enters the 10 nm range, it is necessary to develop a capacitor dielectric film with high dielectric constant and low leakage current density. ZrO_2 and HfO_2 are polymorphic materials having multiple phases, and are materials having different dielectric constants depending on the phases. In particular, since ZrO_2 and HfO_2 have a high dielectric constant about 30 – 40 in the tetragonal or cubic phase, dielectric films having such high dielectric constants have been deposited and used as dielectric materials for DRAM capacitors.

However, as the scaling down continued, a dielectric thin film with a thinner physical thickness was required, and it became necessary to obtain a thin film having a high dielectric constant phase with excellent film quality even at a thin thickness. In previous studies, it was confirmed that the $\text{ZrO}_2/\text{HfO}_2$ thin film deposited by

ALD at a high temperature of 300 °C or higher had high density and low impurity concentration and improved crystallinity. Therefore, in this study, ZrO₂ and HfO₂ thin films were deposited on a TiN substrate through an ALD process at a high temperature of 300 °C or higher using Z03/H03, a new Cp-based precursor that can be deposited at a high temperature. and discussed the direction of application of ZrO₂ and HfO₂ films deposited on high temperature in the future.

Keywords : ZrO₂, HfO₂, High temperature ALD, high-k material, film quality, crystallinity

Student Number : 2020-23726