



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.

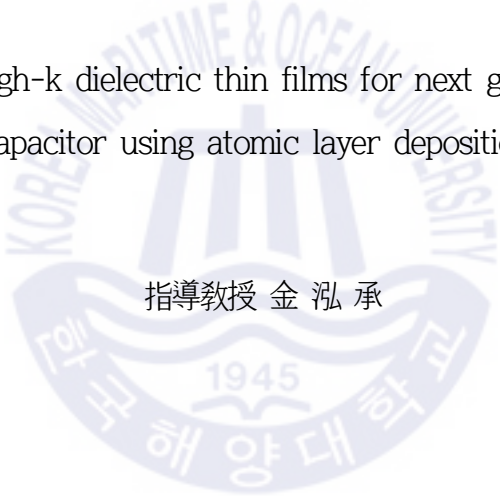
이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

工學碩士 學位論文

원자층 증착법을 이용한 차세대 D램 커패시터의 높은  
유전상수 값을 갖는 유전체에 대한 연구

Research on high-k dielectric thin films for next generation DRAM  
capacitor using atomic layer deposition



指導教授 金泓承

2020年 2月

韓國海洋大學校 大學院

電子素材工學科

李承洹

본 논문을 이승원의 공학석사 학위논문으로 인준함.

위원장 양 민 (인)

위원 김 홍 승 (인)

위원 안 형 수 (인)

2019년 12월

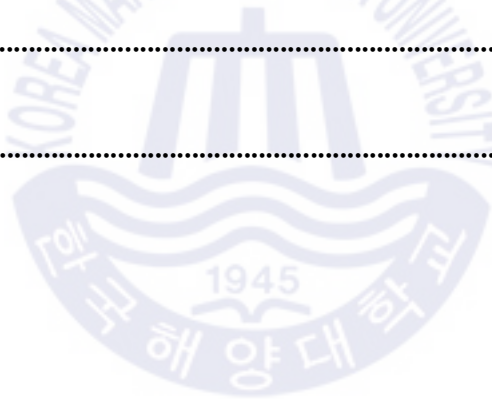
한국해양대학교 대학원

# 목 차

List of Tables .....	iii
List of Figures .....	iv
Abstract .....	vii
제 1 장 서 론 .....	1
제 2 장 이론적 배경	
2.1 Atomic Layer Deposition (ALD)	
2.2.1 Physisorption & Chemisorption .....	3
2.2.2 Self limited reaction .....	5
2.2.3 Mechanism of atomic layer deposition process .....	6
2.2 High-k materials	
2.2.1 HfO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> thin films .....	7
2.3 Two-dimensional perovskite oxide	
2.3.1 Definition of two-dimensional perovskite material .....	8
제 3 장 실험 및 분석 방법	
3.1 Experiment	
3.1.1 Modulation of crystal and electrical properties of Al-doped HfZrO <sub>2</sub> thin films .....	10
3.1.2 Sr <sub>x</sub> Nb <sub>1-x</sub> O <sub>y</sub> thin films with two-dimensional perovskite .....	12
3.2 Films characteristics analysis equipment	
3.2.1 Ellipsometer .....	13
3.2.2 X-ray photoelectron spectroscopy .....	13
3.2.3 Rutherford backscattering spectrometry .....	15
3.2.4 X-ray diffraction .....	15

## 제 4 장 결과 및 고찰

4.1 Modulation of crystal and electrical properties of Al-doped $\text{HfZrO}_2$ thin films	
4.1.1 Atomic layer deposition characteristic .....	17
4.1.2 Film concentration .....	21
4.1.3 Film crystal structure .....	23
4.1.4 Electrical properties .....	25
4.2 $\text{Sr}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_y$ thin films with two-dimensional perovskite	
4.2.1 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ thin films characteristics .....	27
4.2.2 SrO thin films characteristics .....	35
4.2.3 $\text{Sr}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_y$ thin films characteristics .....	41
제 5 장 결론 .....	54
참고 문헌 .....	55



## List of Tables

<b>Table 4.1</b> Configuration of HZO and Al-HZO sub-cycle for controlling Al doping concentration .....	21
<b>Table 4.2</b> Comparison of Sr atomic concentration with SrO cycle ratio [SrO cycle number/ Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +SrO cycle number] .....	42



## List of Figures

<b>Fig. 2.1</b> Reaction type with ALD process temperature .....	4
<b>Fig. 2.2</b> Factors cause of saturation by self limited reaction .....	5
<b>Fig. 2.3</b> Mechanism of one cycle of atomic layer deposition process .....	6
<b>Fig. 3.1</b> Schematics of super-cycle (SC) and modified super-cycle (MSC) for deposition of Al-doped HfZrO <sub>2</sub> films .....	11
<b>Fig. 3.2</b> Schematics for deposition of Sr <sub>x</sub> Nb <sub>1-x</sub> O <sub>y</sub> thin films with two dimensional perovskite structure .....	12
<b>Fig. 3.3</b> Principle of X-ray photoelectron spectroscopy .....	14
<b>Fig. 3.4</b> Illustration of Bragg' s Law of X-ray diffraction .....	16
<b>Fig. 4.1</b> Growth per cycle of HfZrO <sub>2</sub> thin films as function of precursor and reactant (O <sub>2</sub> plasma) injection time .....	19
<b>Fig. 4.2</b> Film thickness as a function of number of Al doping cycles with fixed number of HfZrO <sub>2</sub> sub-cycles using SC and MSC .....	20
<b>Fig. 4.3</b> Al atomic concentration (red circles) and Hf/(Hf+Zr) ratio (blue circles) in Al-HfZrO <sub>2</sub> thin films deposited using MSC as function of TMA/TEMAHZ cycle ratio. The inset shows the carbon impurities detected before and after surface sputtering .....	22
<b>Fig. 4.4</b> XRD patterns of HfZrO <sub>2</sub> thin films doped with various amounts of Al .....	24
<b>Fig. 4.5</b> Variation in (a) dielectric constant and (b) leakage current (measured at ±1 MV/cm) of Al-doped HfZrO <sub>2</sub> thin films with Al doping concentration. The inset of (a) shows the effect of Al doping on the polarization properties of HfZrO <sub>2</sub> thin films .....	26
<b>Fig. 4.6</b> Deposition rate as function of (a) Precursor pulse time and (b) Ozone pulse time. The inset shows uniformity of Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> thin films in 6-inch wafer .....	29

## List of Figures

<b>Fig. 4.7</b> ALD process window of Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> thin films .....	30
<b>Fig. 4.8</b> Film thickness as function of ALD cycle number .....	31
<b>Fig. 4.9</b> Carbon contents before and after surface sputtering with XPS ·	33
<b>Fig. 4.10</b> XRD patterns of Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> thin films with annealing temperature	34
<b>Fig. 4.11</b> Deposition rate as function of (a) Precursor pulse time and (b) Ozone pulse time .....	36
<b>Fig. 4.12</b> SrO thin films thickness as function of ALD cycle number .....	37
<b>Fig. 4.13</b> Carbon concentration before and after surface sputtering in SrO thin films .....	39
<b>Fig. 4.14</b> XRD patterns of SrO films with annealing temperature .....	40
<b>Fig. 4.15</b> Sr atomic concentration in Sr <sub>x</sub> Nb <sub>1-x</sub> O <sub>y</sub> as function of Sr cycle ratio [Sr cycle number / Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +SrO cycle number] .....	42
<b>Fig. 4.16</b> AES depth profile of (a), (b) Nb-rich and (c), (d) Sr-rich Sr <sub>x</sub> Nb <sub>1-x</sub> O <sub>y</sub> thin films .....	43
<b>Fig. 4.17</b> XRD patterns of Sr <sub>x</sub> Nb <sub>1-x</sub> O <sub>y</sub> thin films with Sr atomic concentration .....	45
<b>Fig. 4.18</b> Cross-sectional TEM image of (a) Nb-rich SrNbO at 650 °C annealing, (b) Sr-rich SrNbO at 650 °C annealing and (c) Nb-rich SrNbO at 750 °C annealing on TiN substrate .....	46
<b>Fig. 4.19</b> Variation in (a) dielectric constant and (b) leakage current density (measured at -0.7 V) of 20 nm Sr <sub>x</sub> Nb <sub>1-x</sub> O <sub>y</sub> thin films .....	48
<b>Fig. 4.20</b> Variation in (a) dielectric constant and (b) leakage current density (measured at -0.7 V) of 10 nm Sr <sub>x</sub> Nb <sub>1-x</sub> O <sub>y</sub> thin films .....	49
<b>Fig. 4.21</b> XRD patterns of (a), (b) Nb-rich SNO thin films and (c), (d) Sr-rich SNO thin films on Ru-based on noble metal .....	51



## List of Figures

- Fig. 4.22** Cross-sectional TEM image of (a) Nb-rich and (b) Sr-rich on SrRuO<sub>3</sub> bottom electrode ..... 52
- Fig. 4.23** Cross-sectional TEM image of Nb-rich SNO thin films. The inset shows FE-SEM image of SrRuO<sub>3</sub> surface ..... 53



# Research on high-k dielectric thin films for next generation DRAM capacitor using atomic layer deposition

Seung won Lee

Department of Electronic Material Engineering  
Graduate School of Korea Maritime and Ocean University

## Abstract

In this research, we conducted in two ways to improve the dielectric characteristics for next generation DRAM capacitor using atomic layer deposition.

First, we researched HfZrO<sub>2</sub> thin films characteristics by Al doping. When the Al concentration was doped at 2.4%, the permittivity of Al-doped HfZrO<sub>2</sub> thin film increased about 2 times compared to undoped film. As revealed by the XRD result, it was caused by phase transition from monoclinic phase with low dielectric constant to tetragonal phase with high dielectric constant through Al doping. In addition, the leakage current decreased more than 100 times compared with undoped HfZrO<sub>2</sub>.

Second, we would like to introduce a 2-dimensional perovskite nanosheet. In previous reports, 2D perovskite thin films formed by electrophoretic deposition (EPD) or Langmuir-Blodgett method were reported that showed a remarkable dielectric constant (~200) regardless their thickness. However, this wet-based process does not suitable for application to device integration in CMOS industry. Therefore, we investigated, for the first time, the structural and electrical properties of 2D perovskite oxide thin films deposited by atomic layer deposition.

**KEY WORDS: Atomic layer deposition, film, permittivity, perovskite**

# 원자층 증착법을 이용한 차세대 D램 커패시터의 높은 유전상수 값을 갖는 유전체에 대한 연구

이승원

한국해양대학교 대학원  
전자소재공학과

## 초록

본 연구에서는 원자층 증착법을 사용하여 차세대 D램 커패시터의 유전체의 특성을 개선하기 위한 두 가지 방식으로 연구를 진행하였다.

첫 번째로  $\text{HfZrO}_2$  박막의 특성을 개선하기 위해 Al 도핑을 시도하였다. Al 함량을 2.4 %까지 도핑하였을 때, 단일  $\text{HfO}_2$ 나  $\text{ZrO}_2$ 에 비해 높은 유전율을 갖는 결과를 보였다. 이는 도핑을 통해 낮은 유전 상수 값을 갖는 monoclinic 상에서 높은 유전율을 갖는 tetragonal 상으로 상전이에 의해 초래되었다. 또한, 누설전류 값도 도핑 전과 비교하면 100배 이상 감소하였다.

두 번째는 2차원 페로브스카이트 구조의 산화물을 연구하였다. 전기영동 증착법 및 Langmuir-Blodgett 방식으로 형성된 2차원 페로브스카이트 박막은 두께와 관계없이 초고유전율을 갖는다고 보고되었다. 그렇지만, wet 기반의 공정은 높은 중형비를 요구하는 CMOS 산업에 적합하지 않다. 그러므로, 우리는 처음으로 원자층 증착법을 사용하여 2차원 페로브스카이트 산화물을 증착하고 구조적 및 전기적 특성을 조사하였다.

**KEY WORDS:** 원자층 증착법, 박막, 유전체, 유전율, 페로브스카이트

## 제 1 장 서 론

DRAM (Dynamic Random Access Memory)은 휘발성 메모리로 1966년 IBM Watson 연구소의 로버트 데나드 박사에 의해 발명되었다. DRAM은 하나의 Transistor와 하나의 Capacitor로 이루어져 있으며 Gate에 연결된 Word Line에 High 전압을 걸어주면 Transistor를 On 상태로 만든 다음, Drain에 연결된 Bit Line에 '1' 이라는 신호를 주면 Capacitor에 전하가 충전되어 데이터를 저장하고 '0' 이라는 신호를 주면 전하가 방전되는 방식으로 구동된다. 이러한 DRAM 소자는 컴퓨터, 영상기기 그리고 모바일 기기 등 정보를 저장하는 역할을 하고 있다. 따라서 현재까지 DRAM 내 정보를 저장하는 Capacitor의 용량을 증가시키기 위한 연구가 많이 진행되고 있다.

SoC (System on Chip) 제품의 경쟁력을 향상시키기 위해 Top-down 방식으로 소자가 고집적화 되면서 Capacitor의 면적이 감소된다. 그렇지만 소자로서 구동하기 위해 정전용량은 cell의 크기와 관계없이 20fF/cell의 일정한 값을 유지해야 된다. 그렇지만 cell의 크기가 감소하면 Capacitor의 면적이 감소되는 문제점이 발생한다. 그러므로 cell의 크기가 감소된 만큼 정전용량을 충원하기 위한 연구가 많이 행해지고 있다.

정전용량은 유전체의 유전 상수와 Capacitor의 면적에 비례하고 유전체의 두께에 반비례한다. 따라서 정전용량을 증가시키기 위해 구조적으로 Capacitor의 면적을 증가시키거나 유전체의 두께를 감소시키는 방법과 재료적으로 고유전율을 갖는 소재에 대해 개발해야 한다. 그렇지만 면적을 증가시키기 위해 실린더 형태의 Capacitor를 사용하지만 고도의 etching 기술이 필요할 뿐만 아니라 일정 수준 이상의 높이로 설계할 경우 기울어지는 현상이 일어난다. 또한, 두께 측면에서도 4~5 nm 이하로 감소할 경우 tunneling effect에 의해 높은 누설전류 값을 갖게 된다. 따라서 구조적으로 정전용량을 증가시키기에는 한계가 보이므로 재료적으로 고유전율을 갖는 유전체에 대한 소재 및 공정 개발이 필요하다.

따라서, 본 논문에서는 재료적인 측면에서 고유전율을 갖는  $\text{HfZrO}_2$  박막 및

2차원 페로브스카이트 구조의 박막에 대한 연구를 진행하였다.

먼저, Hf과 Zr을 기반으로 한 산화물 박막은 증착조건이나 doping에 의해 tetragonal, cubic, monoclinic 등의 결정 구조를 구현할 수 있다. 특히, tetragonal의 구조를 가졌을 경우, 다른 결정 구조와 달리 비교적 높은 유전특성을 갖는다고 알려져 있다. 뿐만 아니라, 상대적으로 넓은 bandgap과 Si integration 기술과 뛰어난 호환성으로 인해 실제 device에 적용하고 있는 high-k 소재이다 [1-3]. 또한, 최근에는 HfZrO<sub>2</sub> 박막에서 Zr의 조성에 따라 강유전 특성을 보이며, 이들을 강유전소자에 활용하기 위해 많은 연구가 진행 중이다. 한편, ZrO<sub>2</sub> 또는 HfO<sub>2</sub> 박막에 도핑을 통해 상전이에 따른 전기적 특성 구현에 대한 연구에 비해, HfZrO<sub>2</sub> 박막의 도핑에 따른 유전 특성 변화에 관한 연구는 그 활용 가능성에 비해 미진하다. 따라서, 본 논문에서는 HfZrO<sub>2</sub> 박막에 Al을 소량 도핑하여 유도되는 구조적, 전기적 특성에 대하여 연구하였다.

뿐만 아니라 초고유전 물질로 보고된 2차원 페로브스카이트 구조의 산화막에 대한 연구를 진행하였다. 이는 현재까지 wet 기반의 공정(전기영동 증착법, Langmuir-Blodgett)으로만 제작되었고, 박막의 두께와 상관없이 200이상의 유전율을 갖는다고 보고되었다. 그러나 wet 기반의 공정 기술은 높은 수준의 aspect ratio를 요구하는 CMOS 산업에 적합하지 않다. 그러므로 높은 수준의 aspect ratio를 구현할 수 있는 원자층 증착법을 이용하여 여러 가지 조성비를 갖는 2차원 페로브스카이트 구조를 갖는 SrNbO 박막을 증착하였고, 그에 따른 물리적, 화학적 그리고 전기적 특성에 대하여 연구하였다.

## 제 2 장 이론적 배경

### 2.1 Atomic Layer Deposition (ALD)

DRAM 소자의 크기가 1x nm 수준으로 고집적화가 진행되면서 나노 수준으로 박막의 두께를 조절하고 3차원 trench 구조에서 높은 수준의 종횡비 (aspect ratio)를 구현할 수 있는 기술을 필요로 한다. 원자층 증착법은 화학 흡착에 의해 박막을 증착하며 가장 큰 장점 중 하나로 자기 제어 반응 (self limited reaction)에 의해 원하는 수준으로 박막의 두께를 제어할 수 있다. 그뿐만 아니라 다 성분계 박막의 조성 제어, 대면적의 wafer 크기에 대한 두께의 균일성 (uniformity) 및 높은 수준의 단차피복성 (step coverage)을 보여준다. 이러한 장점으로 인해 ALD 기술은 반도체 산업에서 필연적으로 각광받고 있다.

#### 2.1.1 Physisorption and Chemisorption

ALD 기술은 진공으로 잡힌 챔버 내에 전구체와 반응물을 공급하여 기판 위에 흡착하는 방식으로 증착된다. 흡착이란 어떤 물질 다른 물질의 표면에 부착되는 것을 의미하며 크게 물리적 흡착 (Physisorption)과 화학적 흡착 (Chemisorption)으로 분류한다. 물리적 흡착은 반데르발스 힘 (Van der Waals forces)에 의해 표면에 흡착된다. 이는 결합력이 약하며 다층 구조로 박막을 형성한다. 이에 비해 ALD의 주 메커니즘인 화학적 흡착은 열에너지에 의해 전구체에 붙어 있는 리간드 (ligand)와 표면의 하이드록실기가 화학 반응하여 흡착된다. 물리적 흡착에 비해 강한 결합력을 가지면서 자기 제어 반응에 의해 단층 (monolayer)으로 박막을 증착시킨다. 이러한 흡착 방식은 ALD 공정 온도에 따라 달리 적용된다. Fig. 2.1에서 (a)와 (d)는 주로 물리적 흡착되는 영역이다. (a) 영역은 전구체가 낮은 온도에서 응집 현상에 의해 물리적으로 흡착되고, (d) 영역은 높은 온도에 의해 전구체가 기체 상태에서 열분해로 인해 리간드를 끊고 물리적으로 흡착된다. 이를 흔히 ‘CVD처럼 반응한다’ 하여 CVD-like reaction이라 일컫는다. 또한, (e) 영역도 높은 온도로 인해 열분해가 일어나지만 성장률이 감소하

는 것을 볼 수 있다. 이는 열분해로 인해 흡착되는 양보다 이미 기판에 흡착된 원자들이 탈착되는 양이 더 많으므로 성장률이 감소한다. 반면, (b)와 (c)는 주로 화학적으로 흡착되는 영역이다. 그렇지만 (b) 영역은 (c) 영역에 비해 낮은 성장률을 보인다. 이는 낮은 온도로 인해 반응하기 위한 에너지를 충분히 얻지 못하였거나 전구체의 양을 적게 공급하여 일어난 영역이다. 따라서 공정 온도를 증가하여 화학 반응에 필요한 에너지를 공급하거나 전구체 양을 증가시키면 ALD 공정을 위한 가장 최적화된 온도인 (c) 영역에 도달할 수 있다. 흔히 (c) 영역을 ALD window라고 지칭한다.

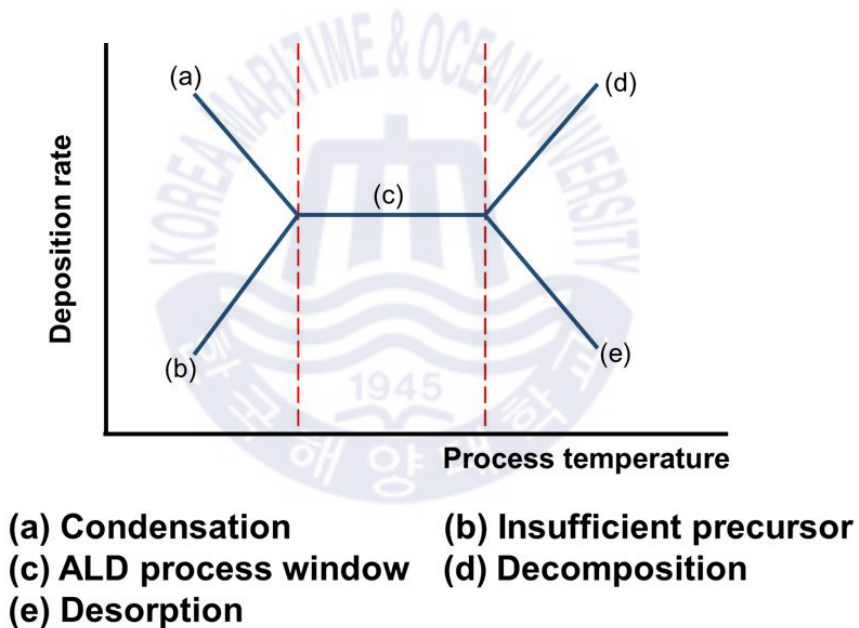


Fig. 2.1 Reaction type with ALD process temperature

### 2.1.2 Self limited reaction

앞서 계속 언급한 것처럼 ALD 기술이 가장 각광받는 이유 중 하나는 자기 제어 반응에 의해 공정이 진행되는 것이다. 자기 제어 반응이란 일정 수준으로 흡착이 이루어지면 더는 흡착이 일어나지 않는 것을 의미한다. 이를 포화 (saturation)된다고 일컫는다. 크게 두 가지의 원인에 의해 포화된다. Fig 2. 2의 (a)처럼 기판 위의 모든 화학흡착 영역에 전구체가 흡착되어 더 이상 흡착이 일어날 영역이 존재하지 않거나, (b)처럼 기판 위에 흡착 영역은 남아있지만 리간드의 크기에 의해 흡착 영역이 가려져서 마치 포화된 것처럼 느껴지는 것이다. (b)와 같은 현상을 입체장애효과 (Steric hindrance)라 일컫는다. 그렇지만 대부분 ALD 공정에 사용되는 전구체는 금속 원자와 리간드로 구성되어 있으며, 리간드의 크기는 금속 원자보다 훨씬 크다. 그러므로 대부분의 ALD 기술은 (b)에 의해 포화 현상이 일어나고 자기 제어 반응에 의해 공정이 진행된다.

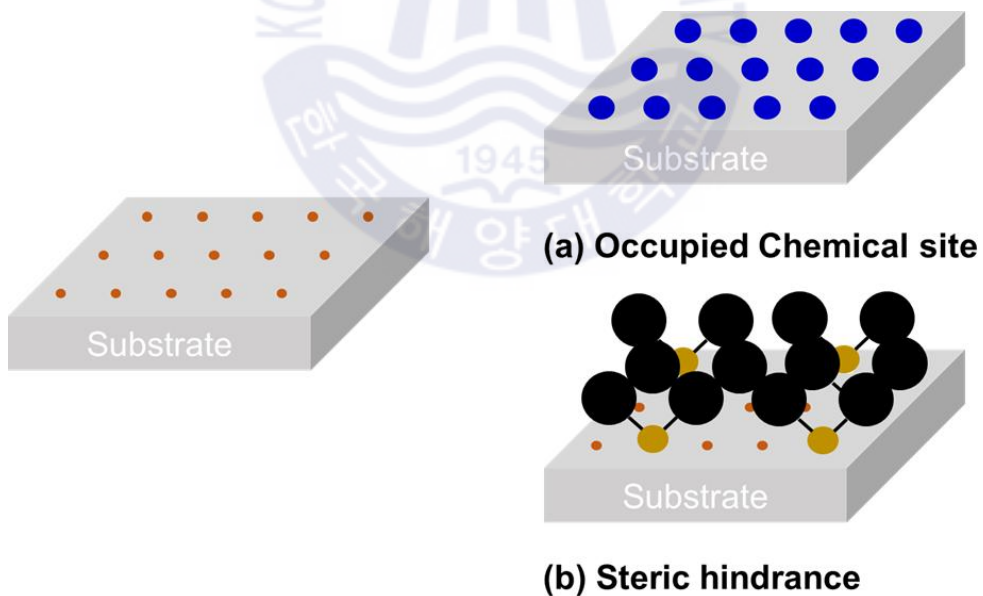


Fig. 2.2 Factors cause of saturation by self limited reaction



### 2.1.3 Mechanism of atomic layer deposition process

ALD 기술은 금속 원자와 리간드로 구성된 전구체 (Precursor)와 반응물 (Reactant)을 순차적으로 공급함으로써 화학적 흡착에 의해 공정이 진행된다. 이런 공정은 Fig. 2.2처럼 총 4단계로 구성된다. 첫 번째는 전구체를 챔버 내로 주입하는 단계이다 (Pulse). 전구체를 주입하면 기판 위에 화학흡착 영역 (chemical site)과 전구체의 리간드 간에 화학 반응 (Ligand exchange)에 의해 금속 원자가 기판에 화학적 흡착되고 부산물 (By-product)이 발생된다. 두 번째는 불활성 기체를 주입해주는 단계로 purge라고 일컫는다. 이는 불순물로 작용하는 부산물, 반응하지 않고 남아있는 전구체 및 물리적 흡착에 의해 흡착된 전구체를 제거하는 해준다. 세 번째는 반응물을 주입해준다. 이 과정을 통해 반응물은 화학 흡착된 전구체와 반응하여 한 층의 박막을 형성하게 된다. 네 번째는 두 번째와 동일하게 불순물을 제거해준다. 이러한 4단계를 1 cycle이라고 부르며 cycle 수를 증감하면서 원하는 박막의 두께를 조절할 수 있다.

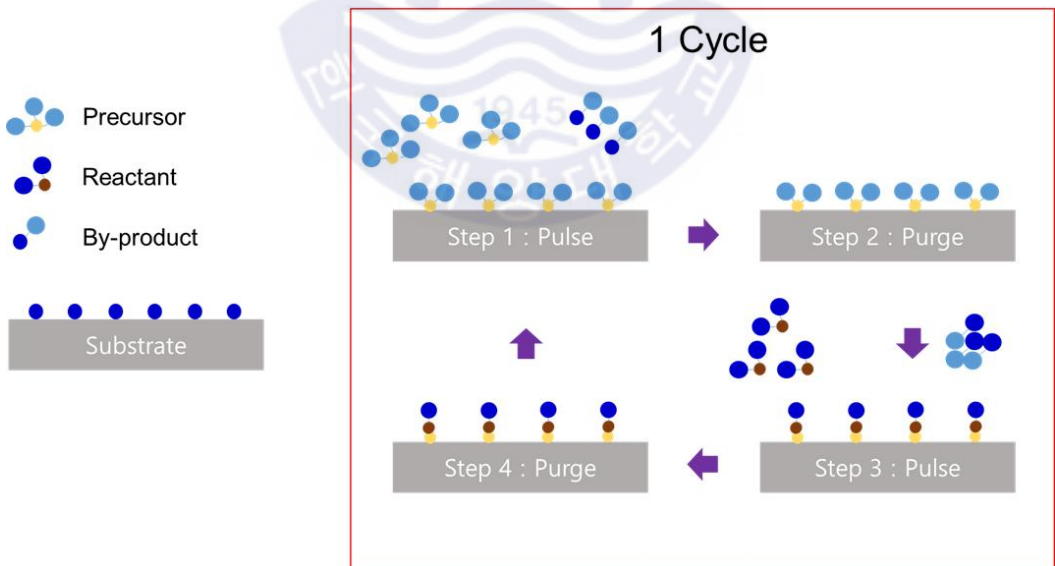


Fig. 2.3 Mechanism of one cycle of atomic layer deposition process

## 2.2 High-k materials

### 2.2.1 HfO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> thin films

HfO<sub>2</sub>와 ZrO<sub>2</sub>는 열역학적으로 monoclinic, tetragonal, cubic 등 여러 가지 결정 구조를 갖는다. HfO<sub>2</sub>는 ~1700 °C 까지 monoclinic, 1700 °C~2500 °C tetragonal, 2500 °C~ cubic 구조를 갖고 ZrO<sub>2</sub>는 ~1175 °C 까지 monoclinic, 1175 °C~2370 °C tetragonal 그리고 2370 °C~ cubic 구조를 가진다 [6-7]. 이러한 결정 구조는 서로 다른 유전율을 갖는다. HfO<sub>2</sub>는 monoclinic ~16, tetragonal ~70, cubic ~29 ZrO<sub>2</sub>는 monoclinic ~20, tetragonal ~47, cubic ~37 [8-9]. HfO<sub>2</sub>와 ZrO<sub>2</sub> 모두 tetragonal 구조에서 높은 유전 상수를 가지지만, 이들은 monoclinic을 안정한 상으로 갖는다. 그러므로 높은 유전 상수를 갖는 tetragonal 상을 구현하기 위해 다양한 연구가 진행되었고, 가장 대표적인 방법으로는 dopant를 이용한 도핑에 관한 연구이다. 대표적인 dopant로 Si, Al, Y, Gd 등 다양한 소재로 보고되었고, 저온에서 tetragonal 또는 cubic 구조로 상전이를 통해 유전 상수를 개선하였다 [7-10]. 특히, Zhao et al.는 DFT 이론을 바탕으로 dopant의 원자 크기에 따른 결정 구조 변화를 규명했다 [11-12]. 최근에는 HfO<sub>2</sub> 박막에 Zr 원자를 도핑하여 강유전 특성에 대해 보고되었다 [13-14]. 따라서 Hf과 Zr을 기반으로 한 박막은 High-k 소자 및 FeRAM 등 여러 분야에 적용할 수 있는 우수한 소재이다.

## 2.3 Two-dimensional perovskite oxide

### 2.3.1 Definition of two-dimensional perovskite materials

페로브스카이트란 부도체, 반도체 및 도체의 특성, 뿐만 아니라 초전도성까지 보이는 물질 구조이다. 일반적으로  $ABO_3$  형태로 구성되며 (0, 0, 0) 위치에 A 양이온, (1/2, 1/2, 1/2) 위치에 B 양이온 그리고 (1/2, 1/2, 0) 위치에 O 음이온 위치하며,  $BO_6$  형태의 팔면체를 형성하고 A로 이루어진 직각 육면체의 꼭짓점을 공유하는 구조이다. 이러한 페로브스카이트 구조는 크게 3차원 구조와 2차원 구조로 분류할 수 있다.

3차원 페로브스카이트 구조는  $ABX_3$ 의 형태를 가지고 있으며, 차세대 유전체로  $SrTiO_3$  및  $BaTiO_3$  연구되었다. 그러나  $SrTiO_3$  경우 10 nm 두께에서 약 100 정도의 높은 유전을 가지지만,  $SrTiO_3$  포함하여 3차원 페로브스카이트 구조는 낮은 band gap에 의해 높은 누설 전류가 발생된다. 이를 개선하기 위해 TiN 전극보다 일함수가 큰 Ru-기반의 noble metal을 적용하여 연구되고 있다 [15-21]. 그렇지만, 8 nm 이하로 박막의 두께를 감소시키면 결정성이 열화되어 유전 특성이 저하되는 문제가 있다. 두께 감소로 인한 문제점을 극복하기 위해서는 2차원 페로브스카이트 구조에 대한 연구가 필요하다.

2차원 페로브스카이트 구조는 크게 기본적인 Dion-Jacobson [ $AA_{n-1}B_nO_{3n+1}$ ] 구조에서 양이온이 하나 삽입된 Ruddlesden-Popper [ $A_{n+1}B_nX_{n+1}$ ], 12가 배위 양이온 수를 갖는 A 원자와 그 보다 작은 배위 양이온 수를 갖는 B 원자로 구성된 Aurivillius [ $A_{n-1}B_nO_{3n+1}$ ] 구조로 분류된다 [21-23]. 2차원 페로브스카이트 구조의 가장 큰 장점은  $BO_6$  팔면체 형태가 3~4층 정도의 구조를 가질 경우 dangling bond 없이 완벽한 한 층의 박막 (< 2 nm)을 형성할 수 있다. 이는 High-k 소재 및 3차원 페로브스카이트 구조의 박막에서 두께 감소로 인해 발생하는 문제점을 극복할 수 있다. 또한, 최근 사사키 연구팀은 Langmuir-Blodgett 법을 사용하여 2차원 페로브스카이트 구조의 산화막을 증착하였다. 그 결과 7.5 nm 두께에서 200 이상의 유전을 및  $10^{-7}$ 이하의 누설 전류 값이 보고되었다 [24-27]. 그

렇지만 wet 공정 기술은 두께 조절이 용이하지만, 높은 수준의 aspect ratio를 구현할 수 없으므로 CMOS 기반의 소자에 적용하기가 어렵다. 그러므로 CMOS 산업에 적용할 수 있는 기술에 대한 연구가 필연적으로 필요하다.



## 제 3 장 실험 및 분석 방법

### 3.1 Experiment

본 논문은 6인치 크기의 챔버 및 샤워헤드 타입의 ALD (iOV d150, iSAC Research)장비를 이용하여 실험하였다. Rotary pump 및 Buster pump을 사용하여 챔버의 진공을 잡아준다. 증착된 박막의 두께는 Ellipsometer, 조성은 X-ray Photoelectron spectroscopy (XPS), Auger Electron Spectroscopy (AES) 및 Rutherford backscattering spectrometry (RBS) 그리고 결정 구조는 2-Theta 방식을 이용하여 X-ray diffraction (XRD)을 이용하여 분석하였다. 전기적 특성을 분석하기 위해 Metal-Insulator-Metal 구조를 설계하였다. 상부 전극으로 백금을 사용하였고 E-beam evaporation으로 100um 크기의 원형 모양의 shadow mask 를 이용하여 증착하였다. 전극 증착 후, semiconductor parameter analyzer system을 이용하여 Capacitance-Voltage 및 Leakage current를 측정하였다.

#### 3.1.1 Modulation of crystal and electrical properties of Al-doped HfZrO<sub>2</sub> thin films

Al-doped HfZrO<sub>2</sub> 박막은 반응물로 plasma을 사용하는 Plasma-enhanced ALD 을 이용하여 증착하였다. HfZrO<sub>2</sub>을 증착하기 위해 tetrakis(ethylmethylamino)hafnium [TEMAHf]과 tetrakis(ethylmethylamino)zirconium [TEMAZr]을 60:40의 분자비로 혼합한 전구체를 사용하였다. Al 도펀트로는 trimethylaluminum [TMA]을 반응물로 O<sub>2</sub> Plasma (200W)을 사용하였다. 공정 온도는 250 °C, 압력은 1 Torr 를 유지하면서 실험하였다. Al을 도핑하기 위해 modified super-cycle 방식을 도입하였다. Fig. 3.1은 일반적으로 사용되는 ALD 공정 방식인 super-cycle [SC]과 우리가 개안한 modified super-cycle 방식 [MSC]의 개략도를 나타내었다. super-cycle 방식은 m 번의 HfZrO<sub>2</sub>의 sub-cycle과 1 번의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sub-cycle로 구성된다. 그에 반면 modified super-cycle 방식은 m-1 번의 HfZrO<sub>2</sub>의 sub-cycle과 1 번의 Al-doped HfZrO<sub>2</sub> sub-cycle로 구성된다. 두 방식 모두 m의 횟수를 가지고

Al의 조성을 제어한다. MSC 방식은 SC 방식과 달리 Al을 도핑할 때 [TEMAHZ 주입] - [Purge] - [TMA 주입] - [Purge] - [O<sub>2</sub> plasma] - [Purge] 6 단계로 구성된다. 이 방식으로 TMA는 TEMAHZ 전구체가 흡착한 뒤 남아있는 흡착 영역에 화학적 흡착을 한다. 그러므로 SC 방식보다 상당히 적은 양의 TMA가 흡착함으로 소량으로 Al의 농도를 조절할 수 있다. 그러므로 MSC 방식을 이용하여 HfZrO<sub>2</sub> sub-cycle 수를 조절하여 Al을 도핑한 후 박막의 특성을 분석하였다.

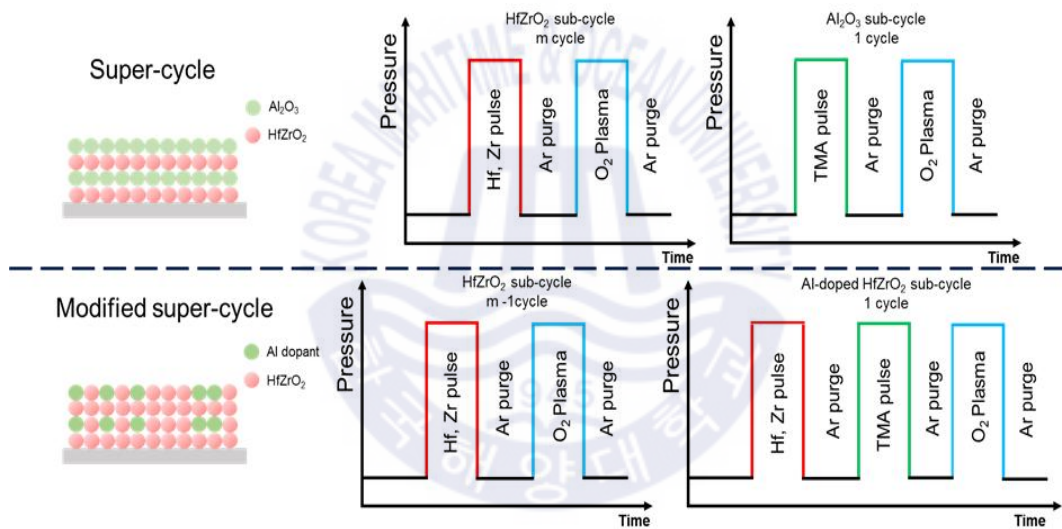


Fig. 3.1 Schematics of super-cycle (SC) and modified super-cycle (MSC) for deposition of Al-doped HfZrO<sub>2</sub> films

### 3.1.2 $\text{Sr}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_y$ thin films with two-dimensional perovskite

$\text{Sr}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_y$  박막은 ALD을 이용하여 super-cycle 방식으로 증착하였다.  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 와 SrO 박막의 전구체를 각각 (Cyclopentadienyl)niobium [CpNb], bis(tri-isopropylcyclopentadienyl)-strontium [ $\text{Sr}(\text{Pr}_3\text{Cp})_2$ ]을 사용하고 반응물은  $\text{O}_3$  ( $250 \text{ g/m}^3$ )을 사용하였다. 공정 온도는  $280 \text{ }^\circ\text{C}$ , 압력은 스로틀 밸브 (throttle valve)을 완전히 열어둔 상태에서 진행하였다. carrier gas 및 purge gas로 초고순도 Ar을 사용하였다. 공정 과정은 Fig. 3.2의 그림처럼 m 번의  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 와 n 번의 SrO를 한 주기의 super-cycle로 구성하여 진행하였다. m과 n의 숫자를 변경하여 박막의 조성을 조절하였고, 박막의 두께는 k 번의 super-cycle 횟수로 조절하였다. 결정화를 시키기 위해 열처리는  $550\sim 750 \text{ }^\circ\text{C}$  까지  $\text{N}_2$  또는  $\text{O}_2$  분위기로 시도하였다. 또한, 상부 전극을 증착 후 상부 전극과 박막의 접착력을 향상시키기 위해  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 열처리하였다.

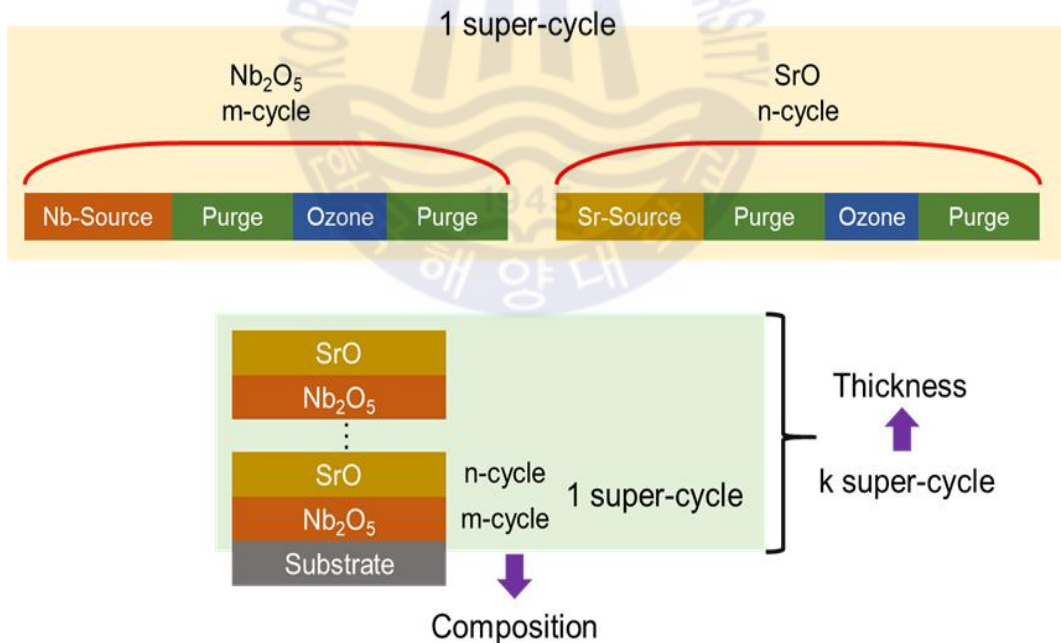


Fig. 3.2 Schematic for deposition of  $\text{Sr}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_y$  thin films with two dimensional perovskite structure

## 3.2 Films characteristics analysis equipment

### 3.2.1 Ellipsometer (Elli-SE, Ellipso technology)

엘립소미터는 수 nm 또는 Å 크기의 박막 두께 및 굴절률을 측정하는 광학 장비이다. 이는 편광기를 통과한 빛이 시료에 입사된 후 반사되어 나온 타원 모양의 편광 상태를 분석한다. 이러한 타원 편광은 반사되어 나온 빛의 S파와 P파의 위상차 ( $\Delta$ ) 및 진폭의 변화량 ( $\psi$ )의 값을 가지고 있으며 이를 복잡한 수학적 수식에 적용하여 두께 및 광학적 특성을 분석한다. 따라서 본 논문에서는 Si 기판 위에 박막을 증착한 후 Selmeier 분산식을 기반으로 하여 박막의 두께 및 굴절률을 측정하기 위해 사용하였다.

### 3.2.2 X-ray photoelectron spectroscopy

X선 광전자 분광법은 박막의 조성 및 불순물의 양을 분석하는 장비이다. 1000~1500 eV의 크기의 X선을 시료에 조사하면 표면에 위치한 원자로부터 광전자가 방출된다. 이 때, 광전자는 방출하기 위해 결합에너지와 일함수보다 큰 운동에너지를 필요로 한다. 광전자의 운동에너지는 아인슈타인의 광전효과 이론을 기반으로 하여  $E_{kin} = h\lambda - E_b - \phi$  식으로 계산된다. XPS 분석을 통해 측정된 에너지는 원자의 고유 에너지이므로 박막을 구성하고 있는 원소를 분석할 수 있다. 또한, 화학적 결합상태에 따라 binding energy가 달라지기 때문에 결합상태의 변화도 분석할 수 있다. 본 논문에서는 XPS를 이용하여 박막의 조성 및 탄소의 유무를 확인하였다.



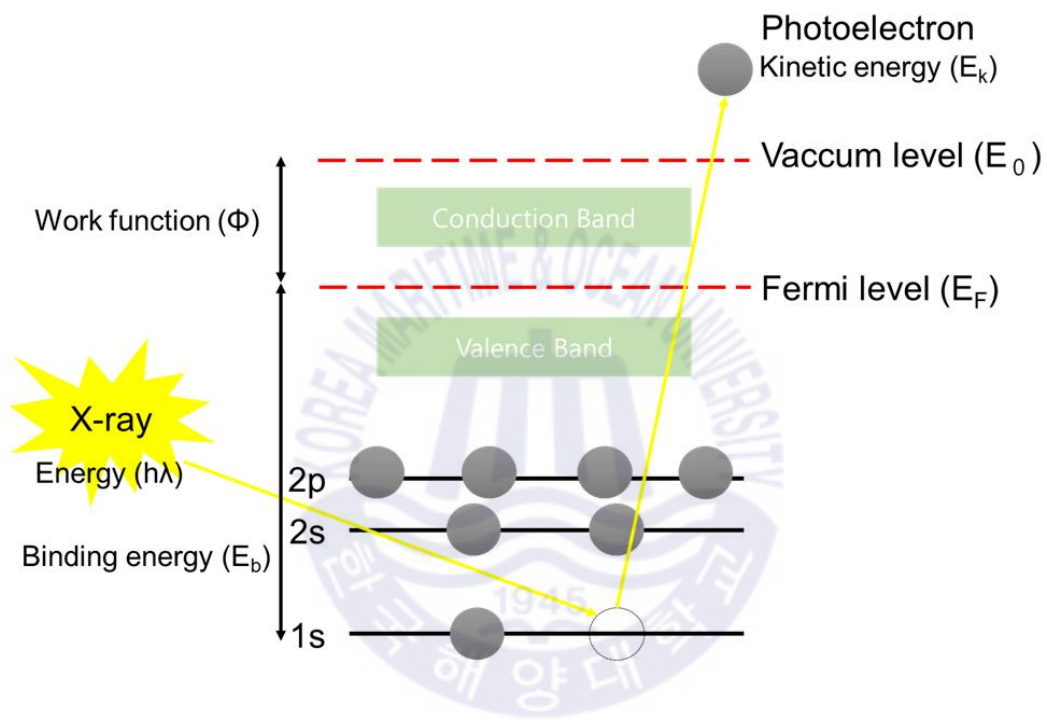


Fig. 3.3 Principle of X-ray photoelectron spectroscopy

### 3.2.3 Rutherford backscattering spectrometry (NEC, KIST)

Rutherford backscattering spectrometry은 박막 내의 원자를 정량적으로 분석하는 장비이며 현존하는 조성을 분석하는 장비 중에서 가장 정확한 조성비를 얻을 수 있다. 고에너지의  $\text{He}^{2+}$ 이온을 분사하면 시료 물질의 원자핵과 탄성충돌로 인해 이온은 후방산란이 일어난다. 후방 산란된 헬륨 이온은 충돌로 인해 에너지가 달라진다. 그 후, 후방 산란된 이온을 detector에 의해 변화된 에너지 크기와 후방 산란된 이온 개수를 분석하여 시료의 원소를 정량적으로 분석할 수 있다. 본 논문에서는  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 와  $\text{SrO}$ 으로 증착된  $\text{Sr}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_y$  이성분계 산화물의 조성비를 분석하였다.

### 3.2.4 X-ray diffraction (RIGAKU, SmartLab)

X-선 회절 분석법은 박막의 결정 방향이나 구조를 분석하는 장비이다. Fig. 3.3의 그림처럼 시료에  $\lambda$  크기의 파장을 갖는 X-선을 조사하면 시료 내 원자에 의해 산란된다. 산란된 X선은 파장의 정수배만큼 간섭효과가 일어나며 이를 회절현상이라 일컫는다. 이렇게 회절된 X-선은 Bragg's Law인  $n\lambda = 2d\sin\theta$  [ $n$  : 정수,  $d$  : 원자의 격자 간격]라는 관계를 갖게 된다.  $\theta$  각도는 X-선의 입사각을 의미하며 detector는  $2\theta$ 의 회절각을 검출한다. 따라서 격자 간격과 회절각의 관계를 가지고 JCPDF (Joint Committee on Powder Diffraction standards) 카드를 기반으로 박막의 결정 구조, 면간 거리 및 결정 방향을 결정한다. 본 논문에서는 파장이 1.5405 Å의  $\text{Cu K}\alpha$  X-선을 이용하여 2Theta 방식으로 다결정 박막의 결정구조를 분석하였다.

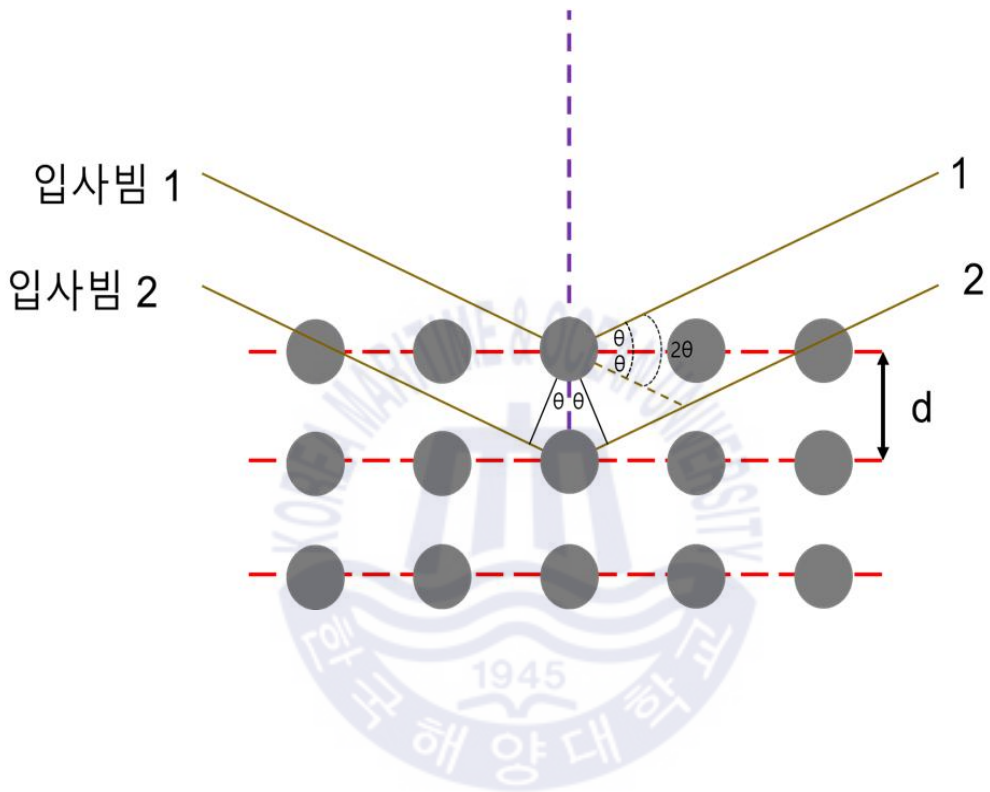


Fig. 3.4 Illustration of Bragg's Law of X-ray diffraction

## 제 4 장 결과 및 고찰

### 4.1 Modulation of crystal and electrical properties of Al-doped HfZrO<sub>2</sub> thin films

Hf, Zr을 기반으로 한 산화물 박막은 증착조건이나 doping에 의해 tetragonal, cubic, monoclinic 등의 결정 구조를 구현할 수 있다. 특히, tetragonal의 구조를 가졌을 경우, 다른 결정 구조와 달리 비교적 높은 유전특성을 갖는다고 알려져 있다. 뿐만 아니라, 상대적으로 넓은 bandgap과 Si integration 기술과 뛰어난 호환성으로 인해 실제 device에 적용하고 있는 high-k 소재이다. 또한, 최근에는 HfZrO<sub>2</sub> 박막에서 Zr의 조성에 따라 강유전 특성을 보이며, 이들을 강유전소자에 활용하기 위해 많은 연구가 진행 중이다. 한편, ZrO<sub>2</sub> 또는 HfO<sub>2</sub> 박막에 도핑을 통해 상전이에 따른 전기적 특성 구현에 대한 연구에 비해, HfZrO<sub>2</sub> 박막의 도핑에 따른 유전 특성 변화에 관한 연구는 그 활용 가능성에 비해 미진하다. 따라서, 본 논문에서는 HfZrO<sub>2</sub> 박막에 Al을 소량 도핑하여 유도되는 구조적, 전기적 특성에 대하여 연구하였다.

#### 4.1.1 Atomic layer deposition characteristic

Fig. 4.1은 전구체 및 반응물 (O<sub>2</sub> plasma)의 주입 시간에 따른 성장률을 확인하였다. 박막의 두께는 Si 기판 위에 100 cycle 증착한 다음 Ellipsometer을 이용하여 측정하였다. 우선, 발표된 논문을 기반으로 충분한 purge 및 plasma 시간을 각각 20초, 2초 (X-20-2-10) 설정한 후, 전구체 주입 시간을 변수로 실험하였다. 증착된 HfZrO<sub>2</sub> 박막은 1초일 때는 0.10 nm/cycle, 최대 4초일 때는 0.11 nm/cycle의 성장률을 가진 것을 보아 1초 이후 포화 (saturation)되는 것을 알 수 있다. plasma 주입 시간을 최적화시키기 위해 전구체 주입시간을 2초로 설정하고 plasma 시간을 변수로 실험을 하였다. Plasma 시간 또한 1초 이후 포화되는 것을 확인하였고, purge 시간도 최적화시켜 공정 조건을 2-10-2-10으로 설정하였다. 이는 ALD의 장점인 자기 제어 반응 (self limited reaction)에 가장 적합한 특성임을 보여준다. 이러한 공정 조건을 토대로 super-cycle [SC]과

modified super-cycle [MSC] 방식으로 Al을 도핑하였다.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 공정 조건은 전구체를 0.5초, purge를 5초로 구성하였다. 또한, 전체적인 공정 cycle수는  $\text{HfZrO}_2$ 의 sub-cycle 수를 100 cycle을 기준으로 하였다. Fig. 4.2는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 cycle 횟수에 따른 박막의 두께를 나타낸다. 그림의  $y = ax + b$  형태의 방정식에서 b는 순수 100 cycle 증착된  $\text{HfZrO}_2$  두께이고 a는 Al 원자의 도핑 농도를 의미한다. 두 방식 모두 b의 값에는 차이가 없는 것을 확인할 수 있지만, MSC 방식이 SC 방식보다 훨씬 적은 a 값을 얻었다. 이는 3.1.1에서 언급했듯이 SC 방식보다 Al 원자가 흡착할 수 있는 화학 흡착 영역이 적기 때문이다. 그러므로 MSC 방식은 소량으로 도핑 농도를 조절할 수 있으며 이후 모든 실험은 MSC 방식을 기반으로 하여 진행하였다.



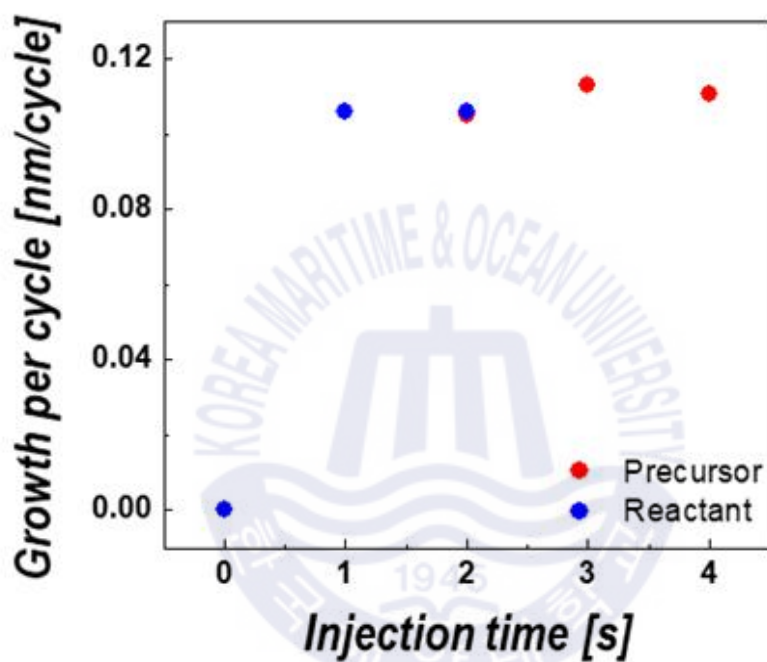


Fig. 4.1 Growth per cycle of HfZrO<sub>2</sub> thin films as function of precursor and reactant (O<sub>2</sub> plasma) injection time

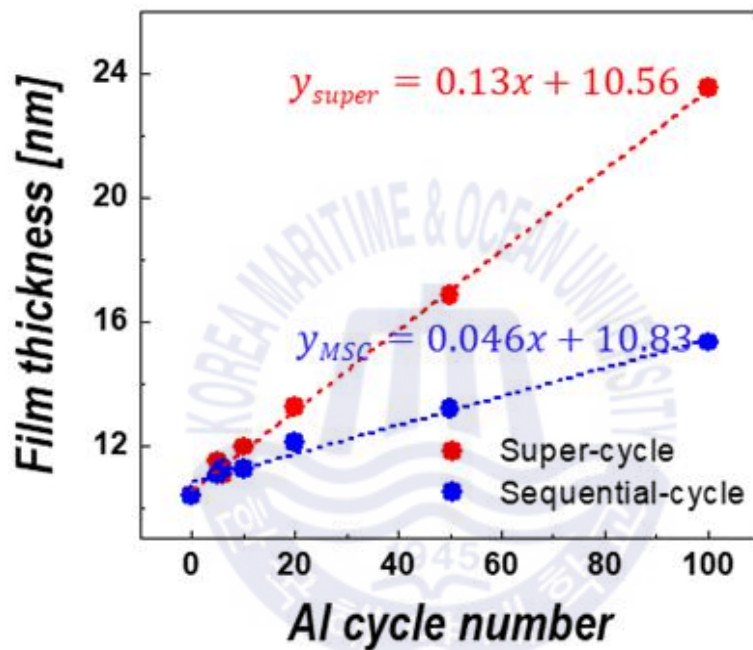


Fig. 4.2 Film thickness as a function of number of Al doping cycles with fixed number of HfZrO<sub>2</sub> sub-cycles using SC and MSC

#### 4.1.1 Film concentration

XPS 분석을 통해 Al의 함량을 확인하였다. 도핑 농도는 전체 HfZrO<sub>2</sub> sub-cycle 수를 100 cycle로 고정한 다음 Al-HfZrO<sub>2</sub> sub-cycle 수로 조절하였다 (Table 4.1). Fig. 4.3은 Al-HfZrO<sub>2</sub> sub-cycle 수에 따른 Al의 농도를 나타낸 것이다. sub-cycle 수가 증가함에 따라 Al의 농도도 선형적으로 증가하는 것을 확인할 수 있다. 또한, HfZrO<sub>2</sub>의 Hf과 Zr의 비율은 Al의 도핑 농도와 관계없이 일정한 값을 가짐을 알 수 있다. 또한, 도핑된 박막 내 탄소 함량을 측정하였다. 표면 sputtering 전에 284.4 eV에서 C-C 결합과 286.0 eV에서 C-O 결합이 확인되었다. 그렇지만 표면 sputtering 후 XPS가 검출할 수 있는 함량 이하로 감소되어 검출되지 않았다. 이런 결과를 바탕으로 표면의 탄소는 증착 공정 후 분석하려 샘플이 옮겨지면서 대기 중 노출에 의해 초래되었다.

HfZrO <sub>2</sub> : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> cycle ratio	HfZrO <sub>2</sub> sub-cycle	Al-HfZrO <sub>2</sub> sub-cycle	Super-cycle	Total HfZrO <sub>2</sub> sub-cycle
100 : 0	100	0	1	100
15 : 1	15	1	6	100 (90+10 HZO sub-cycle)
10 : 1	10	1	10	100
5 : 1	20	1	5	100
1 : 1	1	1	100	100

Table. 4.1 Configuration of HZO and Al-HZO sub-cycle for controlling Al doping concentration



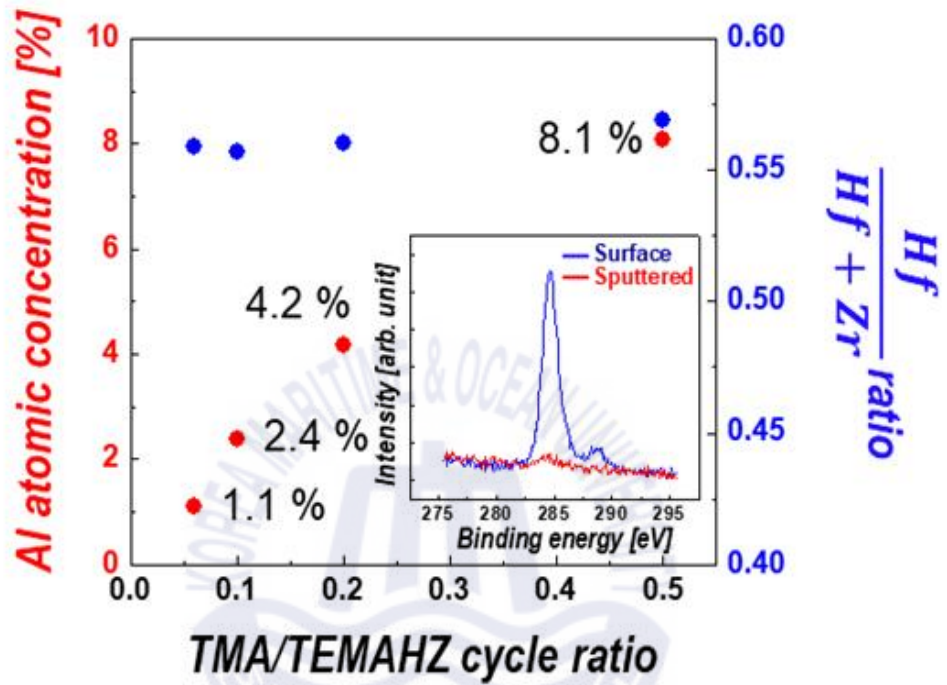


Fig. 4.3 Al atomic concentration (red circles) and Hf/(Hf+Zr) ratio (blue circles) in Al-HfZrO<sub>2</sub> thin films deposited using MSC as function of TMA/TEMAHZ cycle ratio. The inset shows the carbon impurities detected before and after surface sputtering

### 4.1.3 Film crystal structure

Al 도핑 농도에 따른 결정 구조의 변화를 이해하기 위해 TiN 하부 전극 위에 10 nm 두께로 증착된 Al-HZO 박막을 RTA를 이용하여 700 °C, 10분 열처리한 후 XRD 분석을 한 결과를 Fig. 4.5에 나타내었다. 도핑이 되지 않은 HfZrO<sub>2</sub> (HZO) 박막은 예상했던 것처럼 monoclinic 상과 tetragonal 상이 나타났다. HfO<sub>2</sub> 와 ZrO<sub>2</sub> 박막은 열역학적으로 안정한 monoclinic 상을 나타낸다. 그렇지만, 깃스 자유 에너지를 기반으로 ZrO<sub>2</sub>는 박막의 두께, 열처리 온도 변화에 쉽게 tetragonal 구조로 상전이가 일어나지만, HfO<sub>2</sub> 박막은 2 nm 이하의 두께에서 tetragonal 구조로 상전이가 일어나기 때문에 쉽게 상전이가 일어나지 않는다. 따라서 본 실험은 박막의 두께를 10 nm로 증착시켰기 때문에 도핑이 되지 않은 HZO 박막에서 monoclinic 및 tetragonal 구조의 상이 동시에 검출되었다. HZO 박막에 Al을 2.4 %까지 도핑하였을 때, monoclinic 상의 강도는 감소하고 tetragonal 상의 강도가 증가함을 알 수 있다. 이는 도핑에 의해 상전이가 초래된 것으로 이해할 수 있다. 그렇지만, HZO 박막의 tetragonal 구조와 cubic 구조의 peak 위치가 유사하여 구분하기 어렵다. 하지만 밀도 함수 이론 (Density Functional Theory) 이론에 따르면 Hf이나 Zr보다 원자 크기가 작은 Al 원자가 도핑되면, Al-O 결합 길이가 Hf-O 결합 길이보다 짧은 크기를 갖기 때문에 에너지적으로 안정한 tetragonal 구조를 갖는 것으로 보고되었다. 따라서 도핑을 통해 cubic이 아닌 tetragonal 상을 설명할 수 있다. 박막 내 Al 농도가 4.2 % 이상 증가하면 결정성이 퇴화되어 비정질로 변하는 것을 확인하였다. 이러한 상 변화는 유전 특성에 큰 영향을 미칠 것이라 예상된다.

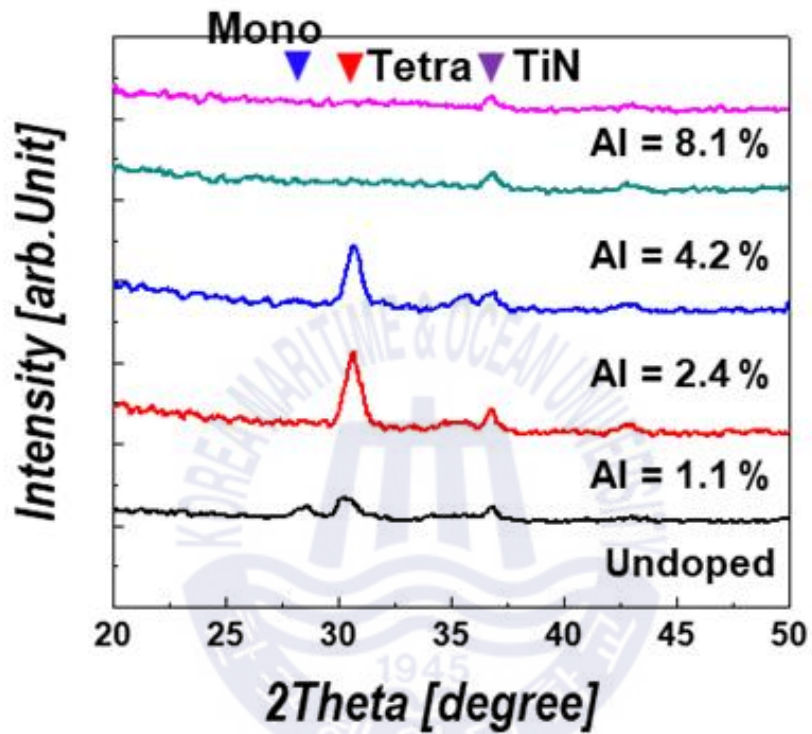
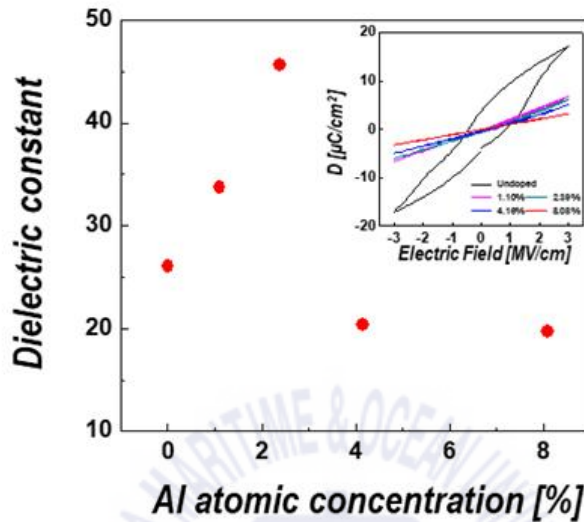


Fig. 4.4 XRD patterns of HfZrO<sub>2</sub> thin films doped with various amounts of Al

#### 4.1.4 Electrical properties

앞서 4.1.3의 결정 구조의 변화에 따른 전기적 특성을 조사하였다. 우선 하부 전극을 TiN을 사용하였고, 상부 전극은 백금 (Pt)을 사용하였다. TiN 전극 위에 10 nm Al-HZO 박막을 증착한 다음 열처리하고 E-beam evaporation을 이용하여 Pt을 40 nm 증착하였다. 또한, Pt와 유전체의 접착력을 향상시키기 위해 450 °C로 열처리를 진행한 후 semiconductor parameter analyzer system으로 C-V 및 I-V를 분석하였다. Fig. 4.5 (a)는 C-V 측정을 통해 유전 상수를 계산하였다. 유전 상수 ( $\epsilon$ )은 Capacitance 식을 이용하여 [Capacitance (측정값) x Film thickness (유전체의 두께)] / [진공 상태의 유전율 ( $\epsilon_0 = 8.86 \times 10^{-12}$ ) x 전극 면적 (지름 100  $\mu\text{m}$  원형 dot)]으로 계산된다. 순수 HZO 박막은 약 27의 유전율을 가진다. Al을 2.4 %까지 도핑했을 때, 유전율이 확연히 증가하였고 약 47의 유전율을 가졌다. 이는 단일  $\text{HfO}_2$  (~16)나  $\text{ZrO}_2$  (~24) 뿐만 아니라 현재까지 보고된 논문보다 높은 유전 상수를 나타낸다. 최근 연구된 바로  $\text{HfZrO}_2$  박막에서 Hf의 비율이 높을 때, 강유전성 (ferro-electricity)을 가진다고 보고되었다. 그렇지만 capacitor의 유전체로 작용하기 위해서는 상유전성 (Para-electricity)을 가져야하기 때문에 분극 특성 (Polarization)을 분석하였다. 도핑 전에는 보고된 논문들처럼 강유전성을 가졌으나 도핑을 통해 상유전성으로 분극 특성이 변화됨을 확인하였다. 마지막으로 누설 전류 값을 확인하기 위해 I-V 분석을 하였고  $\pm 1$  MV/cm의 값을 Fig. 4.5 (b) 그림으로 나타내었다. +1 MV/cm 값이 -1 MV/cm 값보다 조금 높은 경향성을 보이는데 그 이유는 상부 전극인 Pt의 일함수보다 하부 전극의 TiN의 일함수가 차이에 의해 초래되었다. 도핑 전에는 약  $10^{-6}$ 의 값을 가지지만 도핑 후에는 급격히 감소되는 것을 볼 수 있다. 우수한 유전율을 갖는 2.4 %의 Al 함량을 가질 때는 약  $2 \times 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup>의 낮은 누설 전류 특성을 보였다. 따라서 Al이 도핑된  $\text{HfZrO}_2$  박막은 향후 차세대 DRAM 커패시터에 충분히 적용될 것이라 기대된다.

(a)



(b)

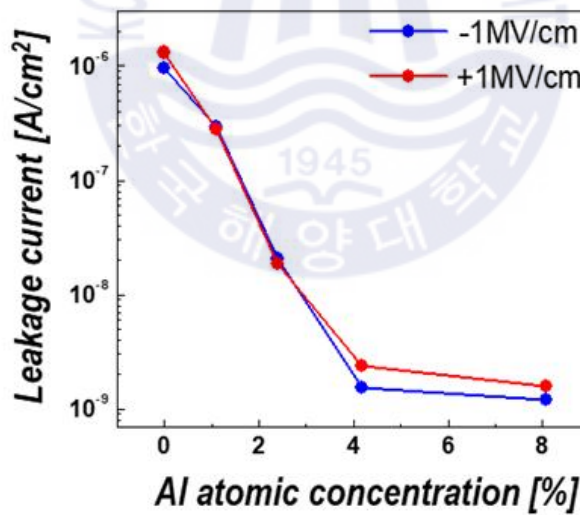


Fig. 4.5 Variation in (a) dielectric constant and (b) leakage current (measured at  $\pm 1$  MV/cm) of Al-doped HfZrO<sub>2</sub> thin films with Al doping concentration. The inset of (a) shows the effect of Al doping on the polarization properties of HfZrO<sub>2</sub> thin films

## 4.2 Sr<sub>x</sub>Nb<sub>1-x</sub>O<sub>y</sub> thin films with two-dimensional perovskite

본 연구는 wet 공정을 기반으로만 보고된 2차원 페로브스카이트 박막을 ALD 기술을 도입하여 증착을 시도하였다. Super-cycle 방식으로 SrO 및 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막을 증착하고 다양한 열처리 온도 및 기판을 이용하여 박막의 특성을 분석하였다.

### 4.2.1 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films characteristics

#### (1) Atomic Layer Deposition characteristic

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막의 공정 조건을 최적화시키기 위해 Precursor 및 Ozone 주입 시간에 따른 증착률을 Fig. 4.6에 나타냈다. 전구체 주입 시간을 5, 10, 12, 15, 18초로 실험하였고 12초 이후 포화 현상이 일어나며 그 때 증착률은 0.5 Å/cycle의 값을 얻었다. 그리고 Ozone 주입 시간도 3, 6, 9초로 증가시켰을 때, 3초 이후 포화되며 증착률은 전구체 주입 시간과 동일하게 나타났다. 이를 기반으로 최적의 공정 조건 [15-30-6-15]을 설정하였고 6인치 Si 웨이퍼 위에 300 cycle로 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막을 증착한 후, Ellipsometer을 사용하여 48-point-mapping 방식으로 측정하였다. 그 결과 0.021의 1 sigma 값을 얻었고 이는 매우 균일하게 증착되는 것을 알 수 있다. [※ 1 sigma는 48-point 측정한 두께의 평균 및 표준편차로 구할 수 있다 (1sigma = STDEV/Average)].

2차원 페로브스카이트 박막을 증착하기 위해서는 SrO와 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 공통적인 공정 온도가 존재해야 된다. 따라서 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막의 공정 온도 범위를 조사했고 Fig. 4.7에 나타냈다. 그 결과 180 °C~300 °C까지 열분해 없이 일정한 증착률을 보이며 이는 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막의 ALD window임을 알 수 있다. 또한, 대부분 SrO 논문에서 370 °C까지 공정 가능하다고 보고되었다. 이를 기반으로 하여 전체적인 공정 온도는 280 °C로 설정하여 실험을 진행하였다.

박막의 두께를 제어하기 위해 cycle 수를 증가시키면서 실험한 결과를 Fig.

4.8에서 보여준다. cycle 수가 증가할수록 박막의 두께도 선형적으로 증가하였고 방정식의 형태를 보아 박막의 성장률은 0.05 nm/cycle임을 알 수 있다. Fig. 4.8의 결과를 바탕으로 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막의 두께를 제어할 수 있다.



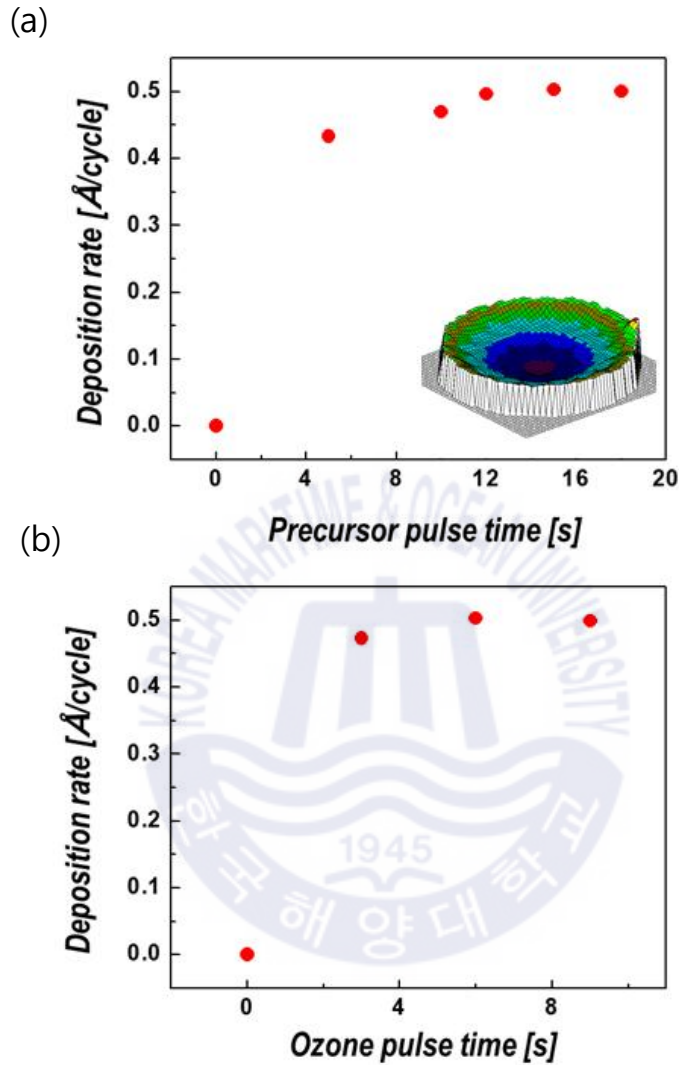


Fig. 4.6 Deposition rate as function of (a) Precursor pulse and (b) Ozone pulse time. The inset shows uniformity of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  thin films in 6-inch wafer



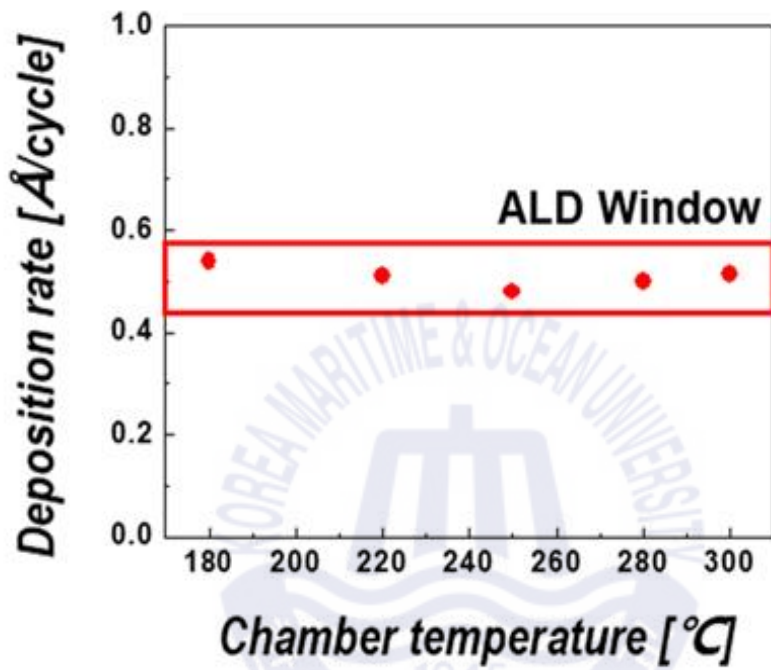


Fig. 4.7 ALD process window of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films

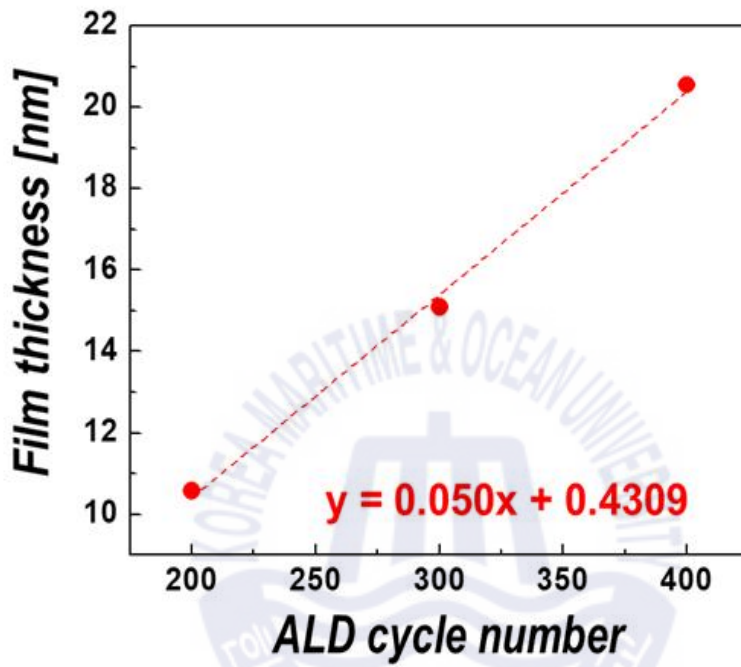


Fig. 4.8 Film thickness as function of ALD cycle number

## (2) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films analysis

Fig. 4.8은 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막의 quality를 확인하기 위해 표면 sputtering 전, 후 XPS 분석을 통한 탄소의 함량을 비교하였다. 먼저, 표면 sputtering 전에는 강한 C-C 결합이 확인되었다. 그렇지만 sputtering 후 XPS 검출 한계 이하로 Carbon 함량이 감소하였다. 이 결과는 앞선 4.1.2의 결과와 유사하며 증착 후 분석하기 위해 샘플을 옮기는 과정에서 박막 표면이 대기에 노출되었기 때문에 생겨난 것이다.

이후, Si 웨이퍼에 300 cycle 증착 후 열처리 온도를 550 °C부터 50 °C 간격으로 증가시키면서 분석하였다. Fig. 4.9의 결과처럼 550 °C에서는 비정질로 결정화가 되지 않지만 600 °C 이상의 온도에서는 orthorhombic 구조로 결정화가 진행됨을 확인하였다.



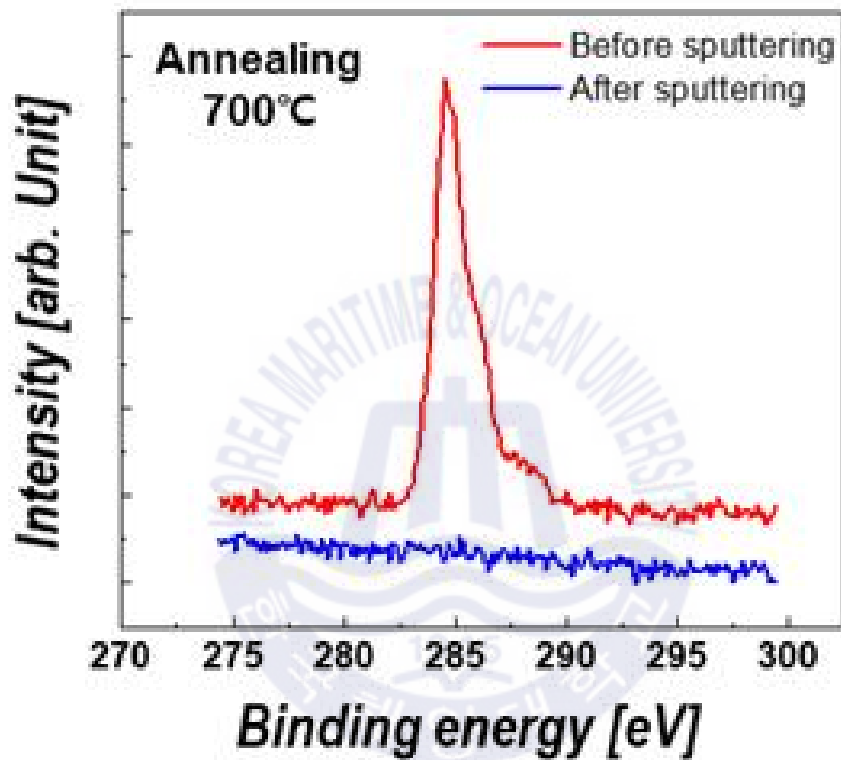


Fig. 4.9 Carbon contents before and after surface sputtering with XPS

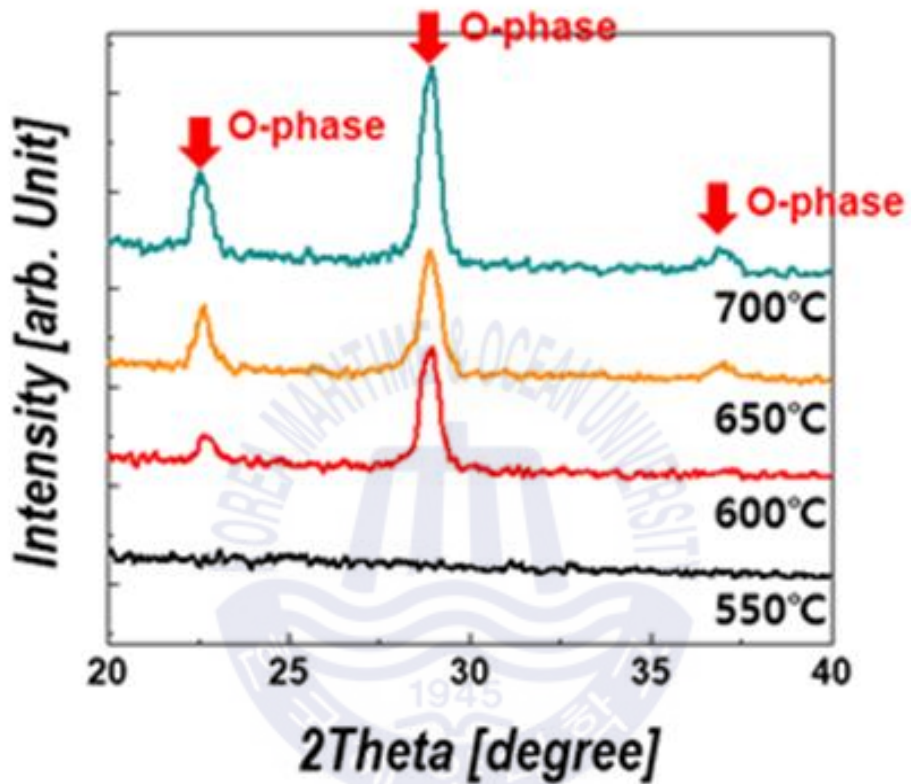


Fig. 4.10 XRD patterns of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films with annealing temperature

## 4.2.2 SrO thin films characteristics

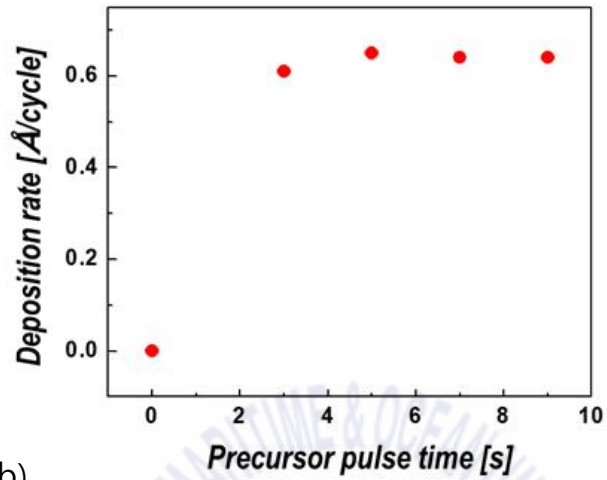
### (1) Atomic Layer Deposition characteristic

4.2.1절과 같이 SrO 박막의 공정 조건을 최적화시키기 위해 Precursor 및 Ozone 주입시간에 따른 증착률을 Fig. 4.11에 나타내었다. ALD 특성에 부합하게 Precursor 주입 시간은 4초 이후, Ozone 주입 시간은 3초 이후 포화 현상이 일어났다. 이를 기반으로 최적화된 SrO 박막의 공정 조건을 [6-15-6-15]로 설정하였다.

박막의 두께를 제어하기 위해 cycle 수를 증가시키면서 두께 변화를 Fig. 4.12에 나타내었다. cycle 수에 비례하게 두께가 증가하며, SrO 박막의 증착률은 0.063 nm/cycle임을 확인하였다.



(a)



(b)

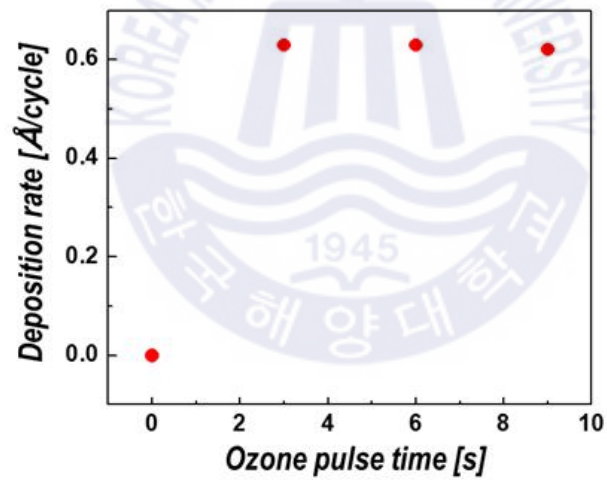


Fig. 4.11 Deposition rate as function of (a) Precursor pulse time and (b) Ozone pulse time

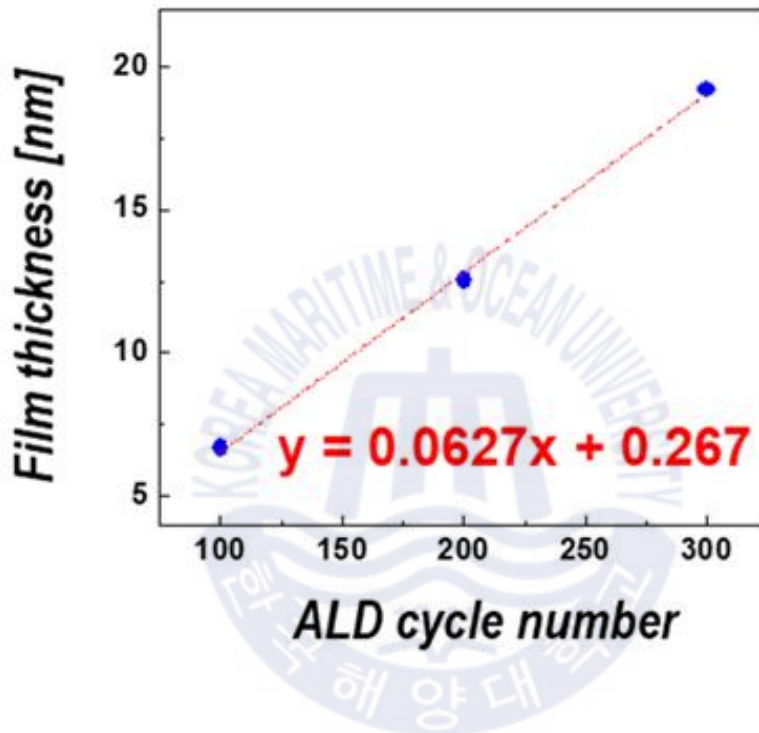


Fig. 4.12 SrO thin films thickness as function of ALD cycle number

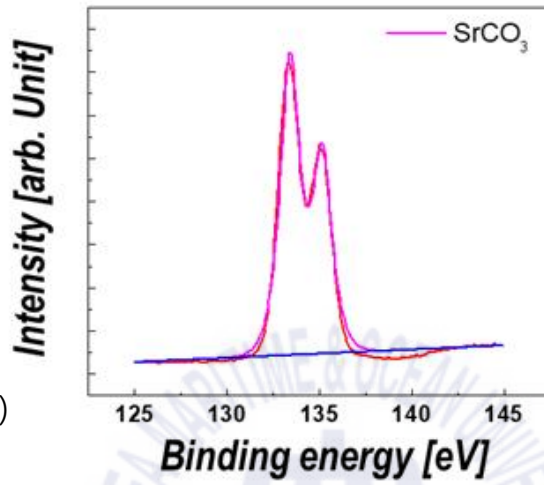


## (2) SrO thin films analysis

SrO 박막 내 carbon 함량을 확인하기 위해 Si 기판 위에 증착 후 XPS 분석을 하였다. Fig. 4.13은 Sr3d peak 기준으로 peak 분리하였다. 표면 sputtering 전에는 SrO peak이 아닌 SrCO<sub>3</sub> peak (133.0 eV,  $\Delta Sr=1.79$  eV)이 검출되었고, 표면 sputtering 후에는 박막 내에서 SrO (133.4 eV,  $\Delta Sr=1.79$  eV)와 SrCO<sub>3</sub> peak이 동시에 검출되었다. 이는 깃스 자유 에너지로 설명할 수 있다 [28]. Sr 원자는 CO<sub>2</sub> 가스에 노출되었을 때, 에너지적으로 안전한 SrCO<sub>3</sub> 박막 ( $\Delta G_f : -1057.6$ )을 형성하려고 한다. 따라서 표면의 SrCO<sub>3</sub> 형성은 4.2.1절처럼 샘플이 옮겨지는 동안 박막의 표면이 대기 중 CO<sub>2</sub> 가스에 노출되어 반응한 것으로 이해할 수 있다. 그렇지만 sputtering 후 박막 내 잔류된 SrCO<sub>3</sub> 박막은 공정 중에 생겨난 것으로 앞선 설명으로는 이해하기 힘들다. 그러나 최근 출판된 논문 중 Ozone의 강한 산화성에 의해 SrCO<sub>3</sub>를 형성한다고 보고되었다 [29]. 이는 과도한 산소 원자에 노출되면 기판과 SrO 박막 사이에서 환원 작용에 의해 Sr 전구체에서 Cp-ligand가 분해되며, 분해된 ligand는 산소와 만나 CO<sub>2</sub> 가스를 형성하게 된다. 이렇게 형성된 CO<sub>2</sub> 가스는 앞서 설명한 것처럼 SrO 박막과 반응하여 SrCO<sub>3</sub> 박막을 형성하게 된다. 이는 추후 기판과 SrO 사이에 blocking layer를 도입하여 Carbon 형성을 방지할 수 있다.

SrO 박막의 결정화 온도 및 결정 구조를 알아보기 위해 온도별로 열처리한 후 XRD 분석한 결과를 Fig. 4.14에 나타냈다. 500 °C부터 결정화가 이뤄지지만, SrO 박막이 아닌 orthorhombic 구조의 SrCO<sub>3</sub> 박막으로 결정화가 진행되었다. 정확히 SrO 박막과 SrCO<sub>3</sub> 박막의 peak 위치가 유사하여 구분하기는 어렵지만 XPS 결과로 유추하였을 때, SrCO<sub>3</sub> 박막이 결정화된 것으로 확인할 수 있다. 또한, 열처리 온도를 700 °C 이상으로 하였을 경우 결정질이 저하됨을 확인할 수 있다.

(a)



(b)

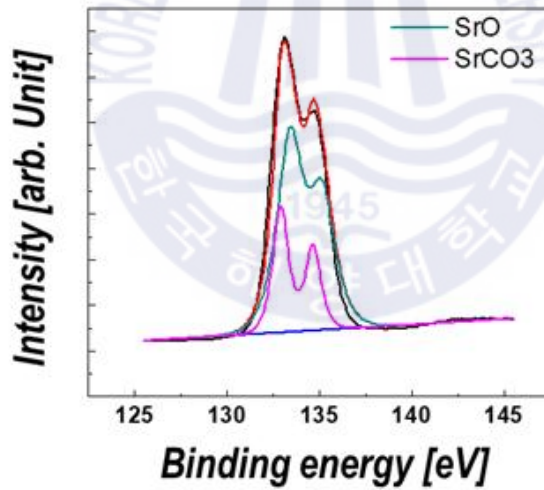


Fig. 4.13 Carbon concentration before and after surface sputtering in SrO thin films

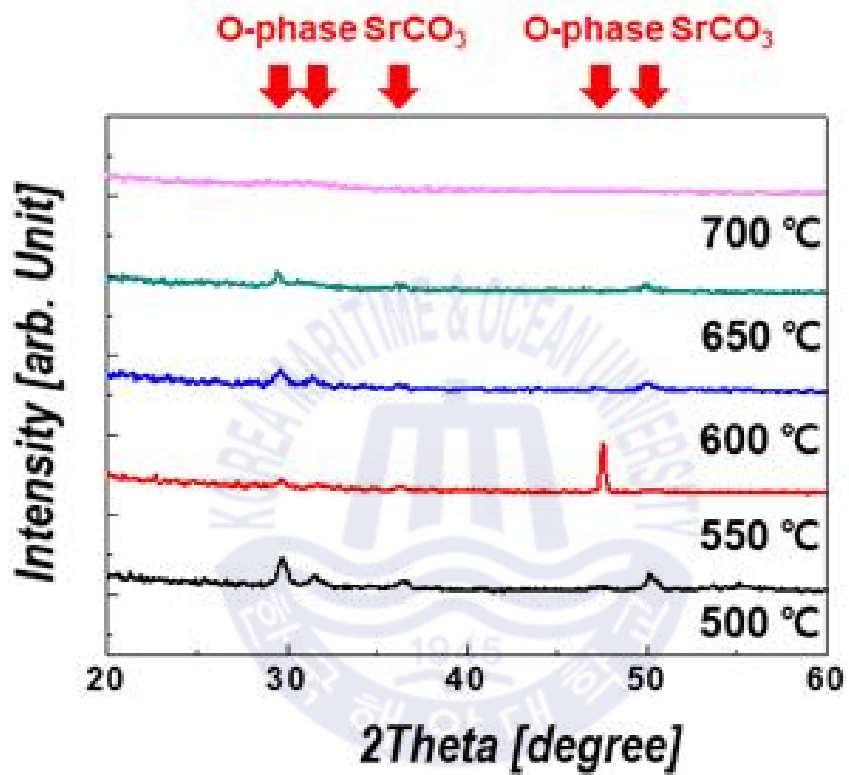


Fig. 4.14 XRD patterns of SrO with annealing temperature

### 4.2.3 $\text{Sr}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_y$ thin films characteristics

#### (1) Films composition with RBS, AES analysis

4.2.1과 4.2.2.의 결과를 바탕으로 super-cycle 방식을 사용하여  $\text{Sr}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_y$  ( $\text{SrNbO}$ ) 박막을 증착하였다. Fig. 4.15는 RBS 분석을 통해 Sr cycle ratio에 따른 Sr 원자의 농도를 나타낸다. Sr cycle ratio에 따라 선형적으로 Sr의 농도가 증가함을 알 수 있으며, 이를 기반으로 박막의 조성을 쉽게 제어할 수 있다. 또한, Sr cycle ratio가 0.29~0.33을 가질 때 (Nb-rich), 논문에서 보고된 2차원 페로브스카이트 박막의 조성비 (Sr : Nb = 2 : 3)를 얻었다. 그렇지만, 현재까지 원자층 증착법으로 증착된  $\text{SrNbO}$  박막의 특성을 연구한 논문이 없으므로 본 논문에서는 Sr : Nb = 2 : 3 원자 조성비 외에 다른 조성비를 갖는  $\text{SrNbO}$  박막에 대해 연구를 진행하였다.

박막 내 carbon, Sr, Nb 함량을 확인하기 위해 AES depth profile 분석을 진행하였고 Fig. 4.16에 나타났다. (a)와 (b)는 Nb 원자의 조성비가 Sr 원자보다 큰 영역 (Nb-rich)이고 (c), (d)는 Sr 원자의 조성비가 큰 영역 (Sr-rich)이다. (a), (b) 박막에서는 carbon의 함량이 거의 검출되지 않았다. 이는 초기 공정 단계에서 기판 위에  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  박막이 먼저 증착함으로 인해 Nb-O-Sr의 강한 결합을 형성한다. 이러한 결합은 SrO과  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  사이의 환원작용을 방지하여 Sr 전구체에서 ligand의 분해를 초래하지 않기 때문에 carbon이 없는 SrO 박막을 형성할 수 있다. 그렇지만 (c), (d) 박막에서는  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  박막과 Nb-O-Sr 결합을 형성하지만, 박막 내 Nb 원자에 비해 Sr 원자가 지배적으로 많기 때문에 Fig. 4.12 (b)와 같은 이유로 carbon이 형성되는 것으로 추측된다.

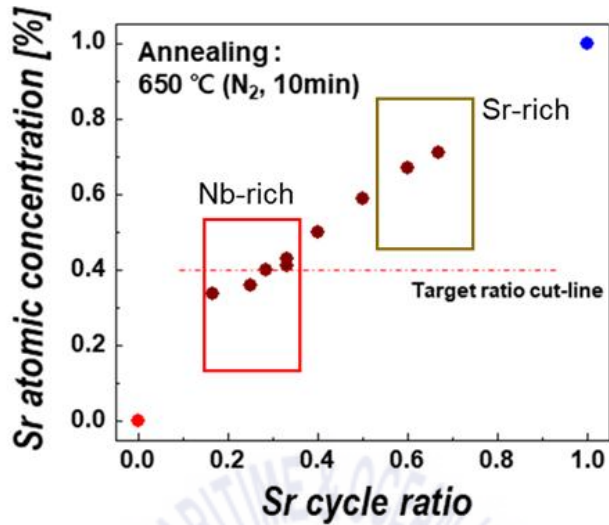


Fig. 4.15 Sr atomic concentration in  $Sr_xNb_{1-x}O_y$  as function of Sr cycle ratio [Sr cycle number /  $Nb_2O_5$  + SrO cycle number]

$$\text{Sr cycle ratio} = \frac{\text{Sr cycle number}}{\text{Total cycle number}}$$

Sr cycle ratio (Nb : Sr)	Sr atomic concentration
0.29 (5 : 2)	0.40 %
0.33 (4 : 2)	0.41 %
0.33 (2 : 1)	0.43 %
0.40 (3 : 2)	0.50 %
0.50 (1 : 1)	0.59 %
0.60 (2 : 3)	0.67 %
0.67 (1 : 2)	0.71 %

Table. 4.2 Comparison of Sr atomic concentration with SrO cycle ratio [SrO cycle number /  $Nb_2O_5$ +SrO cycle number]

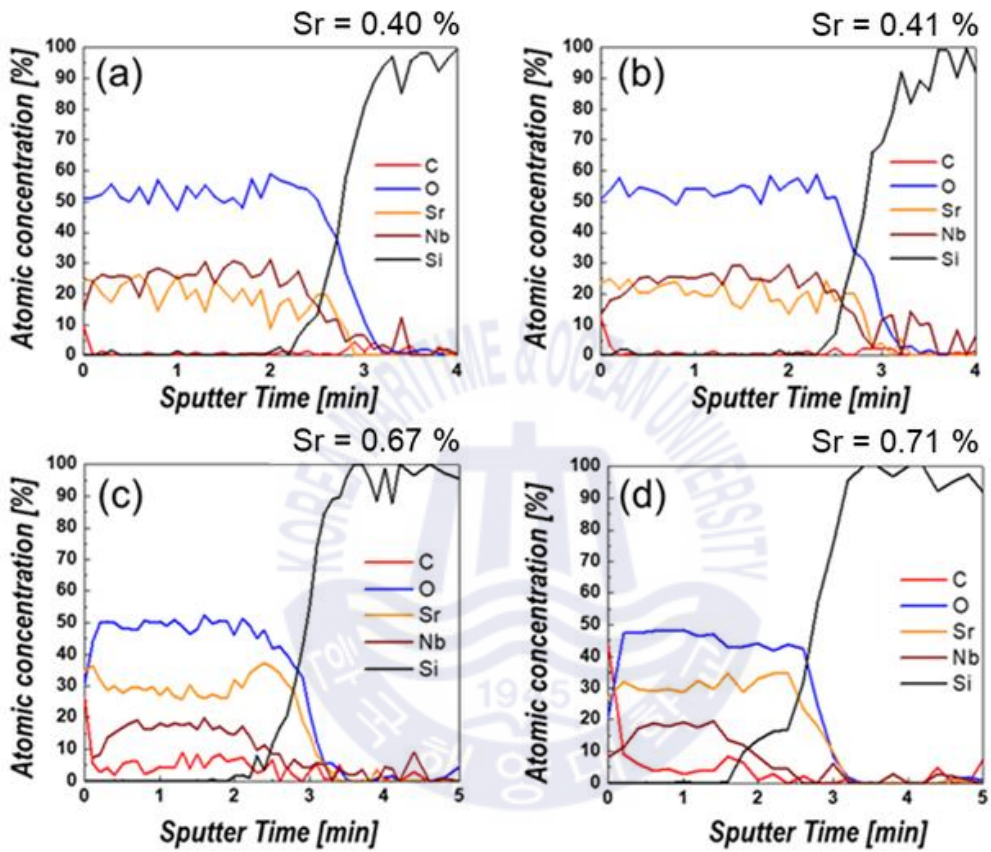


Fig. 4.16 AES depth profile of (a), (b) Nb-rich and (c), (d) Sr-rich  $\text{Sr}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_y$  thin films

## (2) Crystallinity of $\text{Sr}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_y$ thin films on TiN substrate

박막의 결정성을 알아보기 위해 TiN 전극 위에 20 nm 두께로  $\text{Sr}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_y$  박막을 증착하고, 후속 열처리를 통해 결정화를 시도하였다. Fig. 4.17은 XRD를 사용하여  $\text{N}_2$  분위기에서 650 °C, 10분 열처리한 샘플을 분석한 결과이다. 우선, 모든 박막에서 37 °, 42 °에서 TiN 기판 peak이 검출되었다. 한편, Nb-rich한 박막에서는 기판 peak 외에 아무것도 검출되지 않았다. Fig. 4.18 (b)의 TEM 분석을 통해서도 결정화가 진행되지 않음을 확인하였다. 이후, 열처리 온도를 750 °C까지 올린 후 TEM 분석을 진행한 결과, 650 °C에 비해 확연히 결정화가 되었음을 Fig. 4.19 (c)를 통해 알 수 있다. 또한, 0.392 nm의 면간 거리를 가지며 이는 전기 영동법으로 제작된  $\text{SrNbO}_3$  박막의 면간 거리와 일치한다. 하지만, 높은 결정화 온도에 의해 하부 전극이 열화되어 좋은 전기적 특성은 얻지 못하였다. 그에 비해 Sr-rich 한 영역에서는 650 °C에서 결정화가 이루어짐을 XRD 및 TEM 결과로 알 수 있다. 많은 논문에서 Sr-rich한 3D 페로브스카이트 박막에서 Ruddlesden-Popper (RP) 상으로 결정화된다고 보고되었다. 따라서 RP 상에 의해 기인한 결정 구조로 이해할 수 있다.

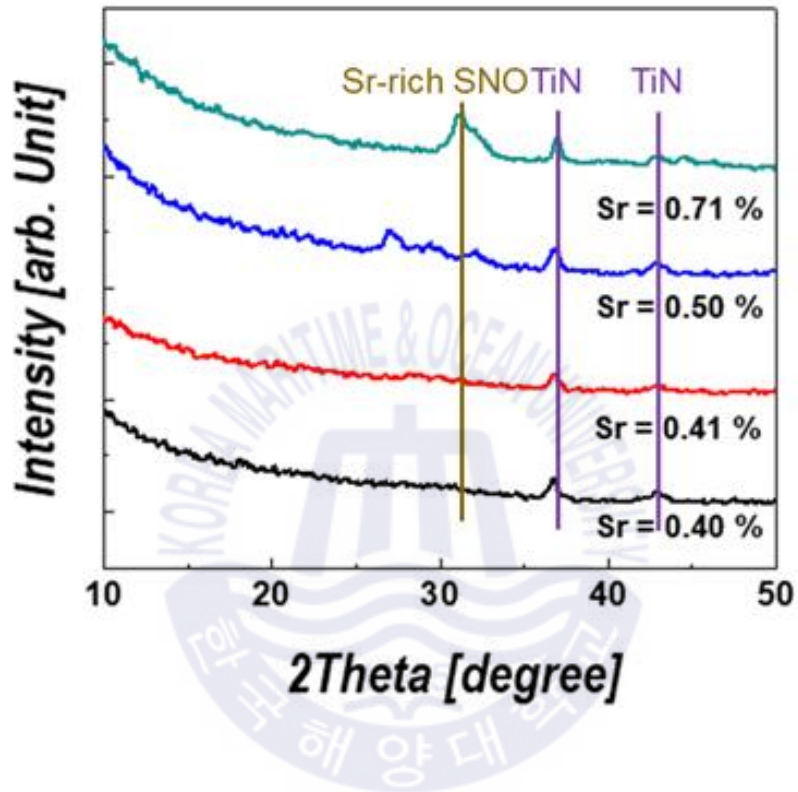
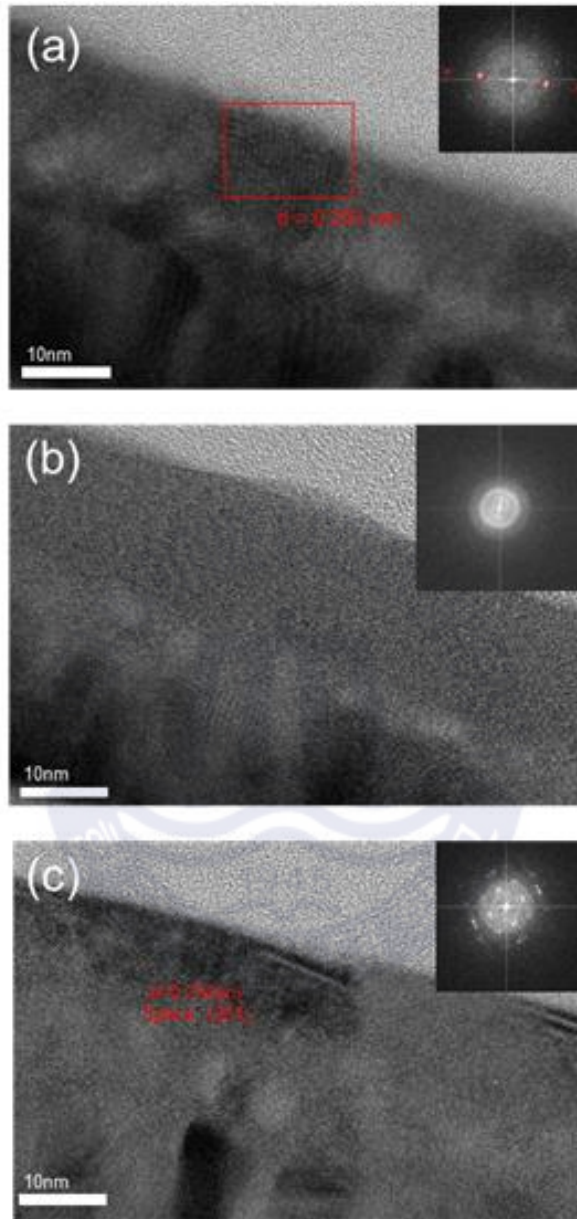


Fig. 4.17 XRD patterns of  $\text{Sr}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_y$  thin films with Sr atomic concentration





**Fig. 4.18** Cross-sectional TEM image of (a) Nb-rich SrNbO at 650 °C annealing, (b) Sr-rich SrNbO at 650 °C annealing (c) Nb-rich SrNbO at 750 °C annealing on TiN substrate

### (3) Electrical properties of $\text{Sr}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_y$ thin films on TiN substrate

650 °C로 후속 열처리 한 다음, Metal-Insulator-Metal 구조로 소자를 제작하여 박막 두께 변화에 따른 전기적 특성을 확인하였다. Fig. 4.19은 20 nm의  $\text{Sr}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_y$  박막의 (a) 유전율 및 (b) 누설 전류값을 나타낸다. Nb-rich 및 Sr-rich 영역에서 높은 유전 특성을 띤다. 특히, Nb-rich 영역에서는 결정화가 되지 않음에도 불구하고 우수한 특성을 가진다. 현재 결정화를 시키기 위한 연구를 진행하고 있으며, 결정화가 될 경우 비정질의 유전상수보다 훨씬 높은 유전 상수를 구현할 수 있을 것이라 예상된다. 또한, 모든 조성비에서 낮은 누설 전류값을 얻었다. 그렇지만, High-k 기반의 소자가 고집적화 되면서 20 nm 이하의 두께가 요구된다. 따라서 Fig. 4.20은 두께를 20 nm에서 10 nm로 감소시킨 후 특성을 분석하였다. 10 nm 두께에서는 유전율 및 누설 전류 값이 크게 감소된 것을 확인하였다. 본래, 2차원 페로브스카이트 물질 경우 두께 감소에서 유전 특성이 감소되지 않을 것이라 생각하였지만, 현재까지 완벽한 2차원 페로브스카이트 구조를 형성하지 못하였기 때문에 전기적 특성이 저하된 것으로 이해할 수 있다. 이는 추후 blocking layer 및 noble metal을 도입하여 해결할 생각이다.

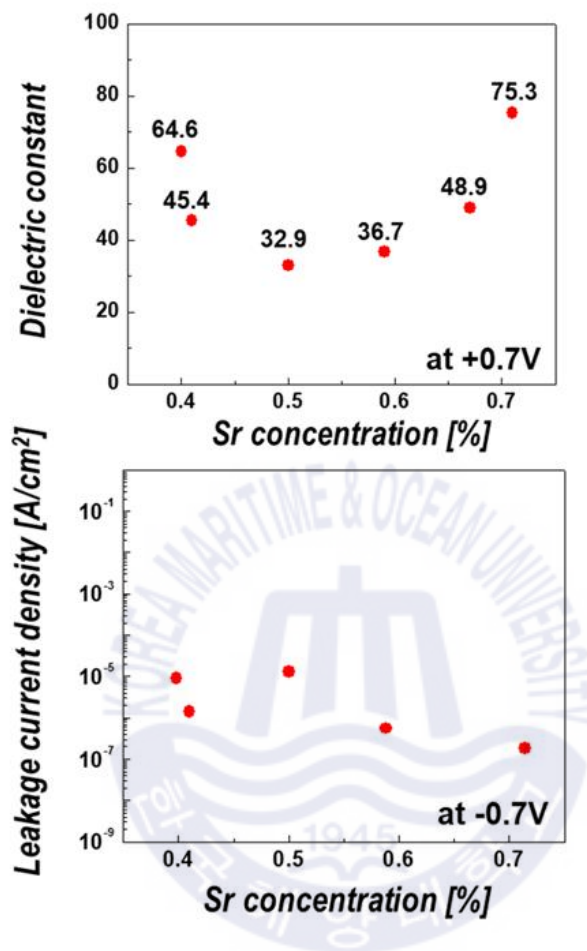


Fig. 4.19 Variation in (a) dielectric constant and (b) leakage current density (measured at  $-0.7$  V) of 20 nm  $\text{Sr}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_y$  thin films deposited on TiN

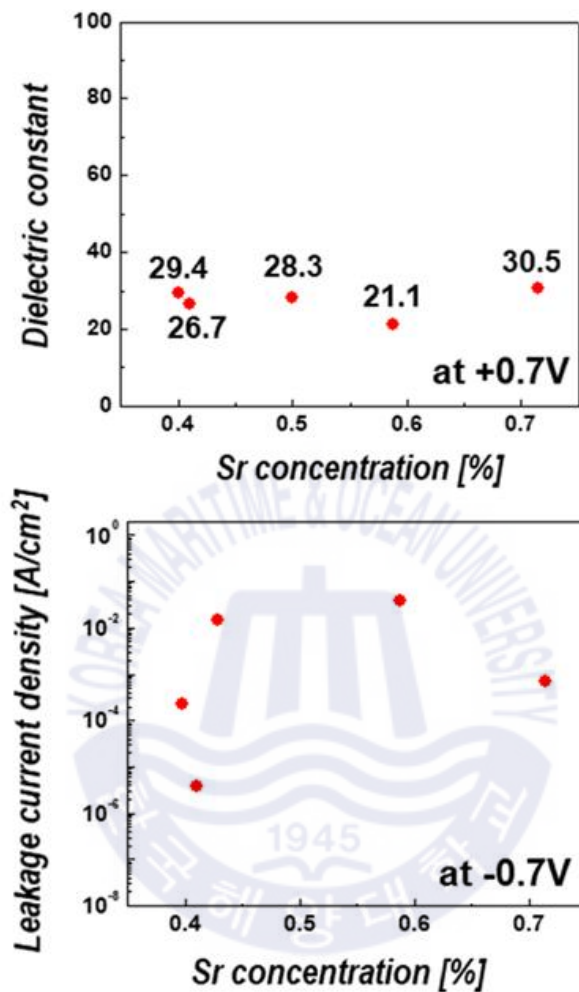


Fig. 4.20 Variation in (a) dielectric constant and (b) leakage current density (measured at -0.7 V) of 10 nm  $\text{Sr}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_y$  thin films deposited on TiN

#### (4) Crystal structure of $\text{Sr}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_y$ thin films on Ru-based on noble metal

앞선 결과에서 TiN 전극을 이용했을 때, 높은 누설 전류를 초래하였다. 이를 해결하기 위해, Ru 원자를 기반으로 한 noble metal의 하부전극을 도입하였다 [30]. 산화물 noble metal은 기존의 TiN 전극보다 높은 일함수를 가지고 있으며, 산소 분위기로 열처리하여 박막의 oxygen vacancy를 감소시킬 수 있다. 또한, 유전체와 lattice mismatch가 적어 박막의 결정성에도 큰 영향을 준다.

Ru-기반의 noble metal 위에 증착한 다음, 결정화를 위해  $650\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{O}_2$  분위기로 후속 열처리를 진행한 후, XRD 및 TEM으로 결정성을 분석하였다. Fig. 4.21 (a), (b)는 Nb-rich SNO 박막의 XRD 분석 결과를 나타낸다. TiN 전극에서는 결정화가 되지 않았지만, noble metal에서는 눈에 띄게 결정화가 이루어졌다. 특히, (b)의  $\text{SrRuO}_3$  전극을 기반으로 하였을 때, XRD peak 위치가 문헌에 보고된  $\text{Sr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 의 peak 위치와 매우 유사함을 보였다. Fig. 4.21의 (b) 샘플을 사용하여 TEM 분석을 하였고 Fig. 4.22 (a)에 나타냈다. TEM 결과도 XRD와 동일하게 결정화가 이루어짐이 확연히 관찰되었다. 따라서 많은 산소 결함을 갖는  $\text{Sr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  구조를 형성하기 위해서는 충분한 양의 산소 분위가 필요하다는 것을 알 수 있다. 또한, Sr-rich 박막도 noble metal 모두  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 의 결정화가 잘 이루어짐을 Fig. 4.21 (c), (d) 및 Fig. 4.22 (b)를 통해 확인하였다.

이를 기반으로 전기적 특성을 측정하였으나 좋은 결과를 얻지 못했다. 이는 하부 전극의 roughness가 심하며, 표면의 particle이 전기적 특성을 저하함을 Fig. 4.23을 통해 알 수 있다. 그러므로 전극의 quality를 향상시키면 우수한 전기적 특성을 얻을 수 있을 것이라 예측하며 그에 따른 연구를 진행하고 있다.

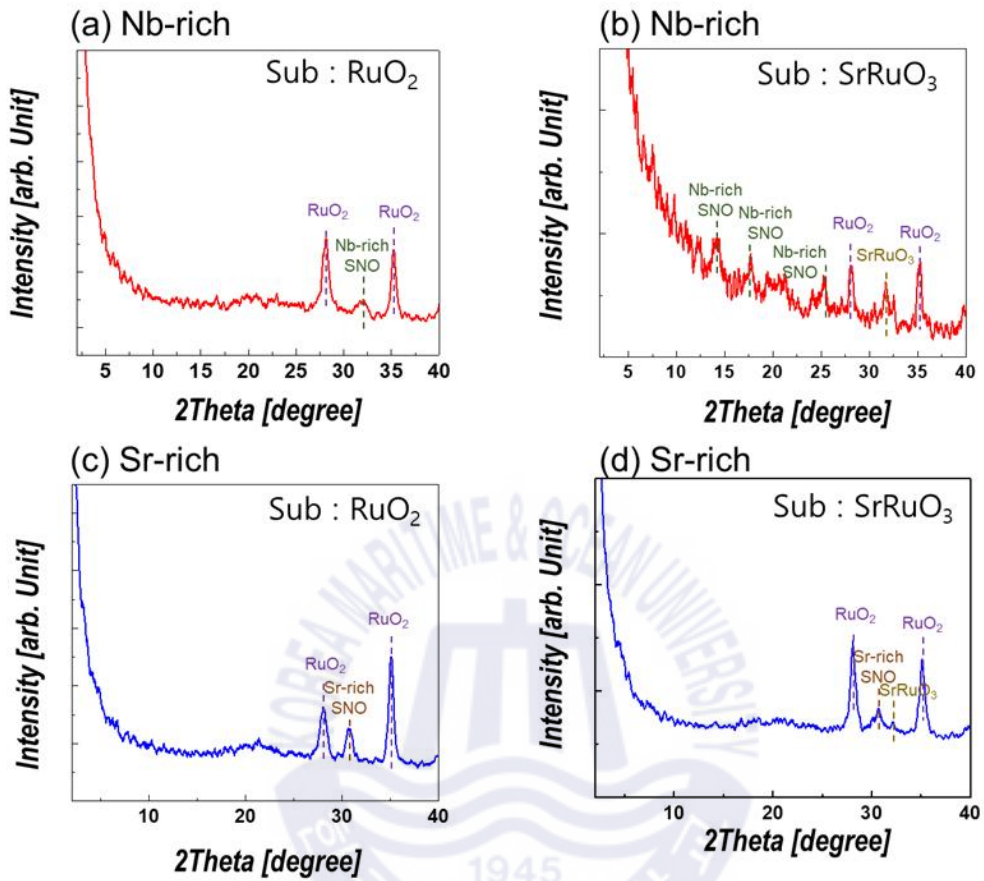


Fig. 4.21 XRD patterns of (a), (b) Nb-rich SNO thin films and (c), (d) Sr-rich SNO thin films on Ru-based on noble metal

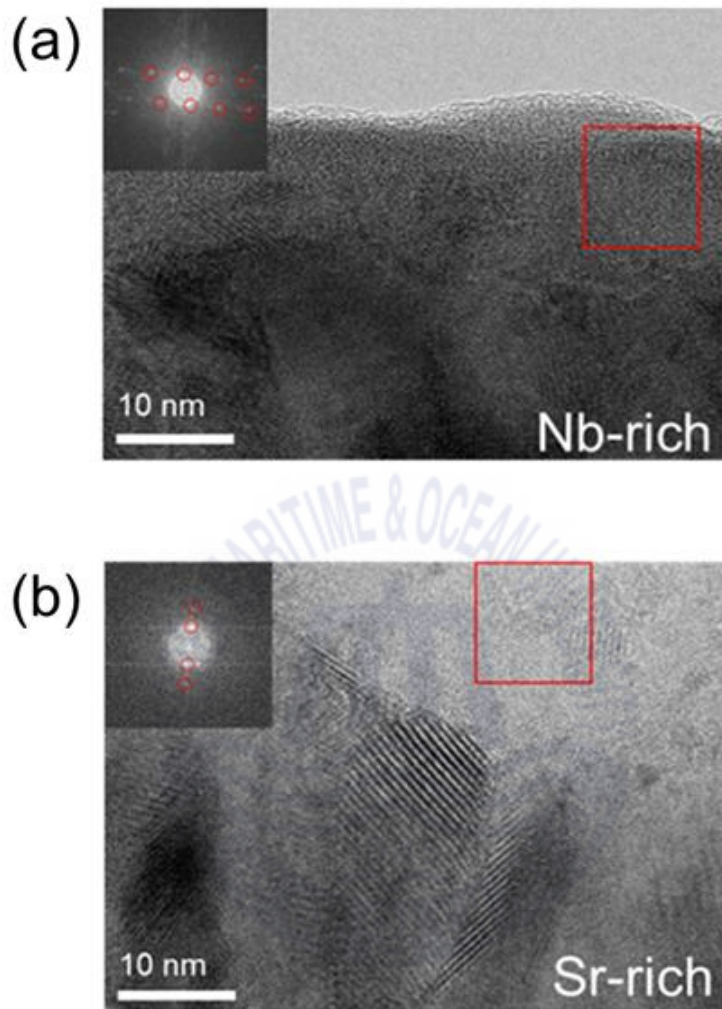
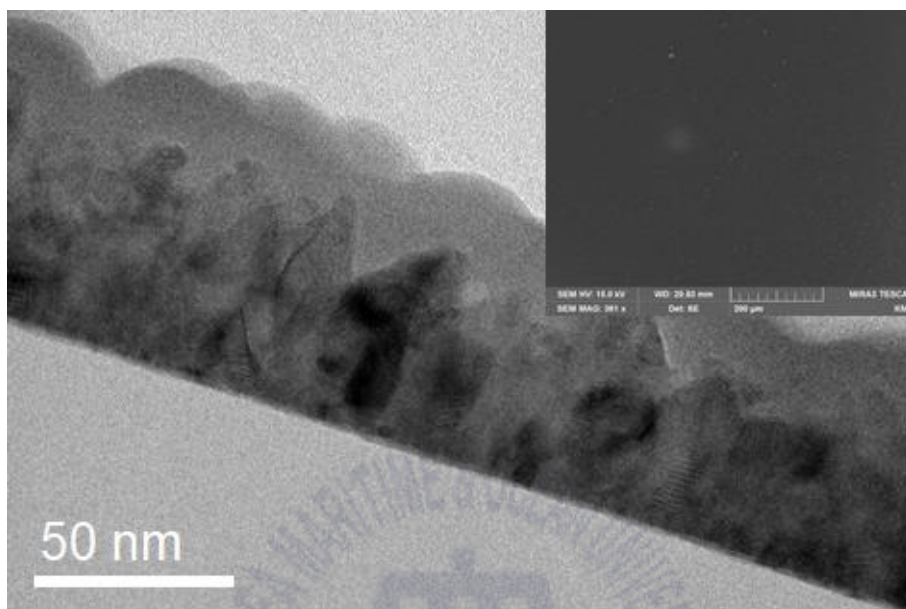


Fig. 4.22 Cross-sectional TEM image of (a) Nb-rich and (b) Sr-rich on SrRuO<sub>3</sub> bottom electrode



**Fig. 4.23** Cross-sectional TEM image of Nb-rich SNO thin films. The inset shows FE-SEM image of SrRuO<sub>3</sub> surface



## 제 5 장 결론

본 논문에서 DRAM 커패시터의 고유전율을 갖는 유전체에 대한 연구를 진행하였다.

먼저, Hf과 Zr-을 기반으로 한  $\text{HfZrO}_2$ 에 Al 원자를 도핑하여, Al 농도에 따른 특성을 분석하였다. Al을 도핑하기 위해 modified super-cycle의 개념을 도입하였고 이는 기존의 super-cycle 방식보다 소량으로 도핑을 진행할 수 있었다.  $\text{HfZrO}_2$  박막 내 2.4 %의 Al 농도를 가졌을 때, monoclinic 구조에서 tetragonal 구조로 상전이가 일어나며, 현재까지 보고된 유전 수치보다 높은 유전율 (~47)과 낮은 누설 전류 ( $< 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ ) 및 상유전 특성을 얻었다. 결과적으로 Al-doped  $\text{HfZrO}_2$  박막은 차세대 DRAM 및 high-k 소자에 응용할 수 있다.

또한, wet 공정을 기반으로만 보고된 2차원 페로브스카이트 박막을 ALD 기술을 도입하여 처음으로 공정 기술 개발 및 박막 특성 분석을 시도하였다.  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  및 SrO 박막 모두 ALD 기술에 적합한 특성을 가졌다. 또한, super-cycle 방식을 사용하여  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  및 SrO를 이용하여  $\text{Sr}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_y$  박막을 증착하였고, 그에 따른 특성을 분석하였다. RBS 결과를 통해 쉽게  $\text{Sr}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_y$  박막의 조성을 제어할 수 있었다. TiN 전극 위에 증착을 하였을 때, 650 °C의 후속 열처리 온도에서 Sr-rich SNO 박막은 결정화가 이루어졌지만, Nb-rich SNO 박막에서는 결정화가 이루어지지 않았다. 750 °C에서 열처리를 한 Nb-rich 박막은 결정화가 이루어졌지만 높은 온도에 의해 하부 전극이 열화되는 문제점이 발생하였다. 650 °C에서 열처리 후 MIM 구조로 소자를 설계하고 20 nm 및 10 nm 두께에서 전기적 특성을 분석하였다. 20 nm 두께에서는 높은 유전 상수 및 낮은 누설 전류를 얻었지만, 10 nm 두께에서는 원하는 결과를 얻지 못했다. 결정화 및 누설 전류를 개선하기 위해 Ru 기반의 noble metal을 하부 전극으로 도입하였다. 특히, Nb-rich SNO 박막은 TiN 전극에서는 결정화가 되지 않았지만,  $\text{RuO}_2$  및  $\text{SrRuO}_3$  전극에서는 쉽게 결정화되었다. 그렇지만, 하부 전극의 문제에 의해 좋은 전기적 특성을 얻지 못하였다. 현재 하부 전극 문제를 개선하기 위해 연구 중이며, 높은 수준의 quality를 갖는 Ru 기반의 산화물 전극을 도입할 경우, 우수한 전기적 특성을 가질 것이라 예상된다.

## 참고문헌

1. S.K. Kim, M. Popovici, MRS Bull. 43 (2018) 334-339.
2. M.H. Park, Y.H. Lee, H.J. Kim, Y.J. Kim, T. Moon, K.D. Kim, S.D. Hyun, C.S.Hwang, A.C.S. Appl, Mater. Interfaces 10 (2018) 42666-42673.
3. J.-H. Ahn, S.-H. Kwon, A.C.S. Appl, Mater. Interfaces 7 (2015) 15587-15592.
4. M. Osada, T. Sasaki, ECS transactions, 45 (3) 3-8 (2012)
5. Y-S. Lee, H. Yim, S-Y. Yoo, B-K. Ju, J-W. Choi, Dielectric properties of single crystal Sr<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> dielectric nanosheet thin films by electrophoretic deposition (EPD) and post deposition treatments, J. Alloys Compd. 711 (2017) 51-57.
6. L.G. Liu, New High pressure phases of ZrO<sub>2</sub> and HfO<sub>2</sub>, J. Phys. Chem. Solids 41 (1980) 331
7. Ohtaka, H. Fukui, T. Kunisada, T. Fujisawa, Phase Relations and Volume Changes of Hafnia under High Pressure and High Temperature, J. Am. Ceram. Soc. 84 (2001) 1369
8. C. Adelman, V. Sriramkumar, S. Van Elshocht, P. Lehnen, T. Conard, S. De Gendt, Dielectric Properties of Dysprosium- and Scandium-Doped Hafnium
9. Tamm A, Kukli K, Niinisto J, Ritala M, Leskela M. IOP Publishing Ltd 2010;8:012022.
10. Tomida K, Kita K, Toriumi A. Appl Phys Lett 2006;89:142902.
11. Zhao X, Vanderbilt D. Phy. Rev. B. 2002;65:075105.
12. Zhao X, Vanderbilt D. Phys Rev B 2002;65:233106.
13. M.H. Park, Y.H. Lee, H.J. Kim, Y.J. Kim, T. Moon, K.D. Kim, J. Muller, A. Kersch, U.Schroeder, T. Mikolajick, C.S. Hwang, Adv. Mater. 27 (2015) 1811-1831.
14. J. Muller, T.S. Boscke, U. Schr der, S. Mueller, D. Brauhaus, U. B ttger, L. Frey, T. Mikolajick, Nano Lett. 12 (2012) 4318-4323.
15. J. H. Ahn, J. Y. Kim, and S. W. Kang, Appl. Phys. Lett. 91, 062910 (2007).
16. J. H. Ahn, S. W. Kang, J. Y. Kim, J. H. Kim, and J. S. Roh, J. Electrochem. Soc. 155, G185 (2008).

17. J. H. Ahn, J. Y. Kim, J. H. Kim, J. S. Roh, and S. W. Kang, *Electrochem. Solid-State Lett.* 12, G5 (2009).
18. S. Rentrop, T. Moebus, B. Abendroth, R. Strohmeier, A. Schmid, T. Weling, J. Hanzig, F. Hanzig, H. Stöcker, and D. C. Meyer, *Thin Solid Films* 550, 53 (2014).
19. J. An, T. Usui, M. Logar, J. Park, D. Thian, S. Kim, K. Kim, and F.B. Prinz, "Plasma Processing for Crystallization and Densification of Atomic Layer Deposition BaTiO<sub>3</sub> Thin Films," *ACS Applied Material Interfaces* 6(13), 10656–10660 (2014).
20. P. Schindler, Y. Kim, D. Thian, J. An, and F. B. Prinz, *Scr. Mater.* 111, 106 (2015).
21. Schaak, R.E. and T.E. Mallouk, Exfoliation of layered rutile and perovskite tungstates. *Chemical Communications*, 2002(7): p. 706–707.
22. Ida, S., et al., preparation of a blue luminescent nanosheet derived from layered perovskite. *J Am Chem Soc*, 2007. 129.
23. Chhowalla, M., et al., The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nat Chem*, 2013. 5(4): p. 263–75.
24. Takagaki, A., et al., exfoliated nanosheets as a new strong solid acid catalyst. *J Am Chem. Mater*, 2002. 14: p. 1455.
25. Schaak, R.E. and T.E. Mallouk, perovskites by desing a toolbox of solid-state reactions.
26. Ebina, Y., T. Sasaki, and M. Watanabe, study of exfoliation of layered perovskite-type niobates. *solid state ionics*, 2002. 151: p. 177
27. Treacy, M.M.J., et al., electron microscopy study of elamination in dispersions of the perovskite related layered phases. *chem. Mater*, 1990. 2
28. S. W. Lee, J. H. Han, S. Han, W. Lee, J. H. Jang, M. Seo, S. K. Kim, C. Dussarrat, J. Gatineau, Y.-S. Min, and C. S. Hwang, *Chem. Mater.* 23, 2227 (2011).
29. R. Katamreddy, V. Omarjee, B. Feist, C. Dussarrat, M. Singh, and C. Takoudis, *ECS Trans.* 16, 487 (2008).

30. J. H. Han, S. Han, W. Lee, S. W. Lee, S. K. Kim, J. Gatineau, C. Dussarrat, and C. S. Hwang, "Improvement in the Leakage current characteristic of metal- 69 insulator-metal capacitor by adopting RuO<sub>2</sub> film as bottom electrode", Appl. Phys. Lett, 99 [3] 022901-1-3 (2011)

