

Thermal Oxidation 법으로 제조된 Ta₂O₅ 박막의 유전체 물성에 관한 연구

• 김인성, 김현주, 민복기, 송재성
한국전기연구원 전자기소자연구그룹

The study on dielectric properties of Ta₂O₅ thin films obtained by thermal oxidation

I. S. Kim*, H. J. Kim**, B. K. Min*, J. S. Song*
Korea Electrotechnology Research Institute*, Changwon University**

Abstract - This study presents the dielectric properties of Ta₂O₅ MIM capacitor structure processed by thermal oxidation. The AES(auger electron emission) depth profile showed thermal oxidation effect gives rise to the O₂ deficiented into the new layer. The leakage current density respectively, at 1~3×10⁻³(kV/cm) were 3×10⁻⁴-10⁻⁸(A/cm²). Leakage current density behavior is stable irrespective of applied electric field. the frequency va capacitance characteristic enhanced stability. The capacitance vs voltage measurement that, V_{fb}(flat-band voltage) was increase dependance on the thin films thickness. it is changed negative to positive.

1. 서 론

전자기소자의 소형화, 집적화 추세에 맞추어 커패시터의 유전체 박막 재료가 많이 연구되고 있으며, 차세대 메모리 및 MCM, MMIC 등의 응용에 큰 관심이 집중되고 있다. 최근에 시제품이 출시된 Ta₂O₅(tantalum pentoxide) 유전체를 적용한 커패시터는 충분한 정전용량, 적은 누설전류, 낮은 작동전압, 높은 절연 강도를 갖고 있는 것으로 보고되고 있으나 작동시 누설전류, 유전 특성, 전기전도 메카니즘과 같이 일부 물성 연구가 대부분으로 아직 제조 공정에 따라 물성이 달라지고 집적화 수동소자에 적용 유·무가 결정되는 등의 문제점이 남아있어 더욱 많은 연구가 필요한 실정이다[1, 2].

본 연구에서는 공정과 물성을 동시에 개선할 목적으로 tantalum(tantalum)을 먼저 스퍼터링 방법으로 증착시킨 후 결정화 온도 영역인 600 °C에서 thermal oxidation 처리를 함으로써 산화(oxidation)와 결정화를 동시에 처리하는 공정으로 유전체 박막을 제조하여 Ta₂O₅ 유전체 박막의 성분 분석과 미세 구조를 관찰하였으며, MIM(metal-insulator-metal) 커패시터 형태로 제조하고, 유전체의 전기적 물성을 측정하여 thermal oxidation 처리하여 제조된 Ta₂O₅ 박막의 물성을 집적화 수동소자 커패시터의 유전체에 적용하기 위한 가능성 여부에 대하여 고찰하였다.

2. 본 론

2.1 시료 제조

Ta₂O₅ 커패시터용 유전체 박막의 제조를 위해 p-type(100) Si 웨이퍼를 6×6 mm로 절단하여 아세톤과 메탄올 초음파로 오염물질을 세척하고, 표면의 자연 산화층을 10 %의 HF(hydrofluoric acid)용액으로 제거한 후 기판을 스퍼터 반응용기에 설치하였다. 스퍼터링 중 기판 온도는 상온이며, 방전 조건은 200 W로 고정시키고 시간을 달리하여 두께를 변화 시켜 가면서 tantalum을 증착시킨 후 다시 산소 분위기에서 10°C/1min

승은 시켜 600 °C까지 30min정도 열처리를 함으로써 Ta₂O₅ 박막을 얻을 수 있었다. 그림 1에 전체적인 실험 공정을 표 1에 유전체 박막의 제조 조건을 정리하여 나타내었다.

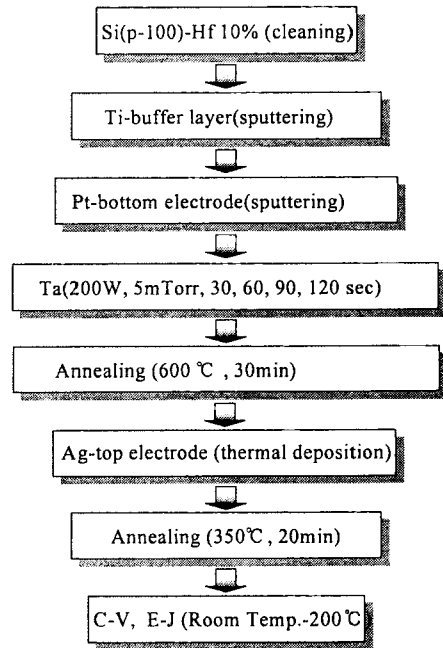


그림 1 유전체 박막의 실험 조건

Fig. 1 Experiment condition of thin films

표 2. Ta₂O₅ 박막의 제조 조건

Table 1. The fabrication conditions of Ta₂O₅ thin films.

fabrication of thin film		O ₂ RTA oxidation	
parameter	condition	parameter	condition
base pressure	1.0×10 ⁻⁶ torr	승온속도	30 °C/sec
working pressure	5.0×10 ⁻³ torr	oxidation Temp.	600, 650, 700 °C
sputter gas	Ar (10 sccm)	유지시간	90 sec
RF Power	200 W(fixed)	분위기	O ₂ (99 %)
discharge time(sec)	30, 60, 90, 120	flow rate	50 sccm
top electrode	Ag, 2000 Å, Ø = 2 mm	-	-
bottom electrode	Pt, 3000 Å	-	-

2.2 표면 거칠기와 성장률

방전 시간을 30, 60, 90, 120(sec)로 하여 p-type(100) Si 웨이퍼 위에 성장시킨 후 O₂ RTA oxidation 처리한 박막을 α-step에 두께와 표면 거칠기를 측정하여 그림 2에 나타내었다. Ta₂O₅ 박막의 두께는 320~900 Å로 방전 시간과 거의 비례하여 성장하였으며, 표면 거칠기는 방전 시간이 길고 박막의 두께가 두꺼울수록 작아지는 특성을 나타내었다. 또한 O₂ thermal oxidation 처리를 함으로써 탄탈륨 박막은 산소와 결합하여 Ta₂O₅ 박막으로 성장하면서 두께는 600~1500 Å로 약 두배 가량 두껍게 성장한 것을 알 수 있었으며, 이것은 AES depth profile 분석 결과와 같이 초기 박막 Ta에서 O₂ thermal oxidation 처리함으로써 산소가 Ta 원자 분자와 결합하여 Ta-O 결합이 생기면서 Ta₂O₅, Ta₂O_{5-x}으로 성장하여 두꺼워진 것으로 생각된다.

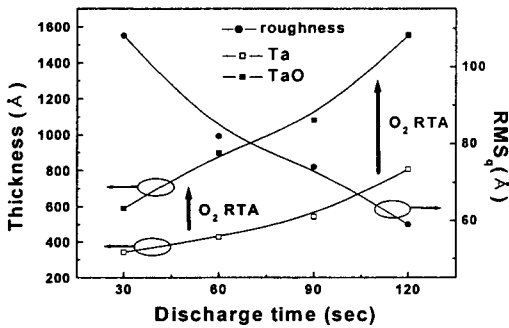
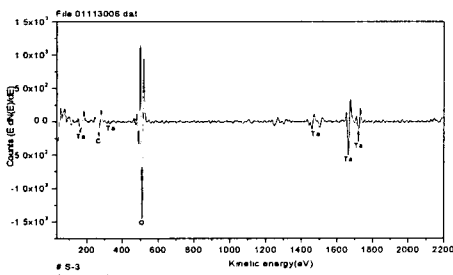


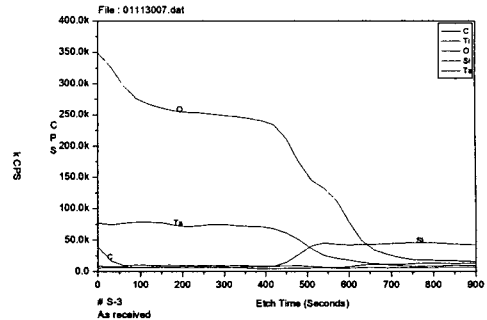
그림 2 열산화에 따른 두께와 표면 거칠기 변화
Fig. 2 Thickness and roughness as a function of thermal oxidation

2.3 Depth profile 분석

Thermal oxidation 처리된 박막의 수직 방향 성분분석은 AES(auger electron emission)를 이용하여 수직 분포 분석을 실시 하여 그림 3의 (a)에 RBS를 (b)에 depth profiling을 나타내었다. 이때 모든 분석에 사용한 박막 시료는 상부 전극을 증착하지 않은 상태이다. (a)의 C(carbon) 피크는 분석시 발생한 표면 불순물로 추정되며 깊이 방향으로 Ta가 산소와 결합하여 Ta₂O₅ 박막으로 형성되어 있음을 알 수 있다. (b)의 경우 표면에서부터 깊이 방향으로 non-stoichiometric한 Ta₂O₅가 얼어졌음을 알 수 있었다. 그러나 박막 내부로 들어가서 계면에 가까울수록 O/Ta의 비가 낮아져 Ta₂O_{5-x}의 구성을 가지고 있으며, 스퍼터 에칭 시간 400~600 초 부근에선 Ta와 O₂ 원자가 더욱 적게 검출되어 산소의 결핍 현상이 두드러지고 있음을 알 수 있다.



(a)



(b)

그림 3 Ta₂O₅ 박막의 depth profile
Fig. 3 The depth profile of Ta₂O₅ thin films.
(a) RBS, (b) depth profile.

Ta와 O₂의 원자 조성비가 급격히 떨어지는 것은 산소 결핍(oxygen deficiency)이 많은 산화물 층으로 점차적으로 바뀌고 있음을 나타내고 있다. 커패시터 구조의 유전체에 있어서 전극과 계면에서 주로 많이 나타나는 현상으로 알려져 있으며, 계면에서 산소가 결핍된 또 다른 층(new layer)을 만들어 커패시터를 형성함으로써 유전현상이 완화된 분극을 형성하게 되어 커패시터의 정전용량을 떨어뜨리고 누설전류를 증가시키는 요인으로 작용하며, 커패시터의 작동 전압을 높게 된다. 이러한 현상은 박막 내에 존재하는 계면결합, grain boundary 결함, 트랩 준위, 산소 결핍이 결합으로 작용해서 유전완화의 원인을 제공한다고 알려져 있으며, 전기적 특성에도 영향을 미친다(3).

2.4 유전체의 전기적 성질

유전 특성 조사는 위의 박막 제조 조건으로 MIM (metal-insulator-metal) 구조의 커패시터를 Si 웨이퍼 위에 형성하였으며, 이때 하부전극은 Si 웨이퍼와의 접착력 향상과 확산층 방지를 위하여 티타늄(titanium)으로 500 Å의 buffer layer를 형성한 다음 백금(Pt)을 3000 Å 두께로 증착하였다. 상부전극은 직경 2mm 원형 마스크를 이용하여 은(silver)을 2000 Å 두께로 열증착(thermal evaporation)하였으며, 유전특성은 Kethily 237 High voltage source measure unit와 HP 4194 A Impedance/Gain phase analyzer를 이용하여 C-V, I-V를 측정하여 그림 4와 그림 5에 나타내었다.

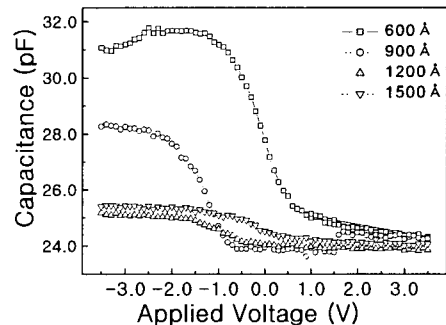


그림 4 Ta₂O₅ 박막의 정전용량과 인가전압 특성
Fig. 4 The C-V properties of Ta₂O₅ thin films.
(oxidation temperature 600 °C)

C-V 특성을 측정함으로 V_{FB} (flat band voltage)와 C_{FB} (flat band capacitance)를 구할 수 있으며, oxide 내의 charge와 유전체의 전극 계면의 charge 특성을 알 수 있다. 또한 C-V 곡선과 ideal C-V 특성 곡선을 비교하여 궁극적으로 계면 효과에 의한 전기적인 물성을 파악할 수 있다. 그림 4에 탄탈륨 박막을 제조하여 600 °C에서 thermal oxidation 처리한 Ta₂O₅ 박막의 C-V를 측정된 특성 곡선을 나타내었다. 유전체의 두께가 두꺼울 수록 accumulation 영역이 큰 것을 알 수 있다. 또한 V_{FB} 값이 음(negative) 영역에서 양(positive) 영역으로 이동하였다. 그림 3의 RBS와 depth profile 분석에 의하면 유전체 박막이 두껍게 형성될수록 전극과 유전체의 계면에 가까울 수록 산소 결핍 현상이 나타나고 결핍된 산소 의하여 V_{FB} 값이 음(negative) 영역에서 양(positive) 영역으로 이동한 것으로 해석된다. 또한 하부전극과 Ta₂O₅ 유전체 사이에 존재하는 O₂, Ta, Ta₂O_{5-x}의 등의 산소결핍 분자들의 밀도에 의한 것이 주된 원인으로도 생각되어진다.

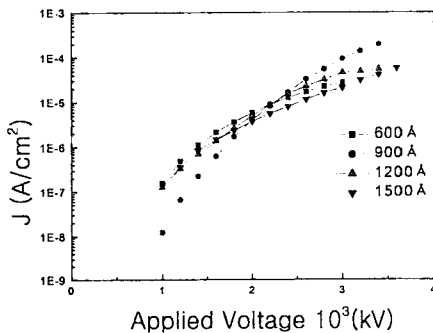


그림 5 Ta₂O₅ 박막의 누설전류 밀도와 인가전압 특성
Fig. 5 The J-E properties of Ta₂O₅ thin films.
(oxidation temperature 600 °C)

특히 어닐링이나 O₂ thermal oxidation 처리에 의하여 산화의 깊이 확산 정도에 따른 계면에서 산소 밀도가 영향을 미치는 요소로 생각된다. 어닐링이나 박막 제조시 전극의 표면과 유전체에서 생기는 radiation damage와 산화 후 생기는 Ta₂O₅ 압축응력(compress stress) 등으로 해석하기도 하나 보다 많은 연구가 필요할 것으로 사료된다[4]. 그림 5는 Ta₂O_{5-x} 유전체 박막의 두께를 달리하여 제조한 후 전계강도 변화에 따른 누설전류 밀도를 측정하여 나타낸 것이다. 전체적으로 두께에 크게 의존적이지 않고 10⁻⁸~10⁻⁸ (kV/cm) 정도의 누설전류 밀도를 나타내었으며, 인가전압이 증가함에 따라 다소 증가하는 경향을 보였다. 박막의 두께 10⁻¹⁰(Å)임을 감안해서 크게 차이가 나지 않은 것으로 보자면 인가전압의 증가에 거의 비례하였다. 이와 같이 인가전압 증가에 비례하여 누설전류가 증가하는 현상의 설명으로는 sputtering 방법으로 제조된 탄탈륨 박막은 thermal oxidation 처리하여 Ta₂O₅ 박막은 non-stoichiometric 하게 성장하여 원자, 분자의 공공이나 결함이 부분적으로 해소되고 재결합하거나 안정화되어 유전체 박막을 형성하기 때문으로 초기에 생성된 grain boundary의 결함에 의한 원인으로도 보고되고 있으며, 성장시 침상구조의 결정립 경계면에 micro defect가 존재하여 절연 강도 값이 떨어진다고 Hiroshi Shinikie와 S. Banerjee 등에 의해서 전기전도 메카니즘과 함께 자주 고찰되고 있다[5].

한편 O₂ RTA oxidation 법으로 제조된 Ta₂O₅ 박막은 탄탈륨이 박막으로 성장시 반응성 산소 원자와의 결합이 필요 없으므로 non-stoichiometric한 구조가 형

성되지 않아 결함이 줄어들고 분자구조가 비교적 안정한 것으로 나타난다는 이론도 보고되고 있다. 즉 thermal oxidation 방법으로 Ta₂O₅ 박막을 제조 하더라도 일반 전기로의 긴 시간 어닐링 보다는 금속 어닐링(RTA: rapid thermal annealing)과의 차별성을 두는 이유로도 조심스럽게 설명되어진다.

3. 결 론

본 연구에서는 SMD, MCM, 후속 수동소자의 적용을 위해 집적화 수동소자에 사용 가능한 커패시터용 Ta₂O₅(tantalum pentoxide) 유전체를 제조하기 위하여 RF 스퍼터링 방법으로 p-type(100) Si 위에 탄탈륨을 박막을 시간을 달리하여 서로 다른 두께로 제조하여 열처리 온도 600 °C에서 thermal oxidation 처리함으로 Ta₂O₅ 유전체 박막으로 제조한 후 성장률, 거칠기, RBS, AES를 분석하고 MIM 커패시터 시료를 제조하여 capacitance vs applied voltage, leakage current density를 측정하여 유전체의 물성에 관한 연구를 한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 표면 거칠기는 방전 시간이 길고 박막의 두께가 두꺼울 수록 작아지는 특성을 나타내었으며, thermal oxidation 처리를 함으로써 탄탈륨 박막은 산소와 결합하여 Ta₂O₅ 박막으로 성장하면서 두께는 600~1500 Å로 약 두배 가량 두껍게 성장한 것을 알 수 있었다.
2. AES 분석 결과 박막의 두께에 따라 다소 차이가 있지만 전체적으로 Ta₂O₅ 유전체 박막으로 성장하였다. 박막의 표면은 비교적 산소의 결핍 현상이 적게 나타나고, 두께가 두꺼운 시료의 경우 유전체 계면과 전극면에서 산소가 결핍된 Ta₂O_{5-x}의 구조를 나타내었다.
3. 600 ~1500 Å의 유전체의 C-V 특성 측정결과 두께가 두꺼울수록 accumulation 영역의 큰 것을 알 수 있다. 또한 V_{FB} 값이 음(negative) 영역에서 양(positive) 영역으로 이동하였다.
4. 박막의 누설전류 밀도는 고전계 영역으로 갈수록 급격히 증가하였으나 주어진 영역에서 절연 파괴되지는 않았다. 그러나 비교적 누설전류가 많이 흐르는 것으로 나타나 집적화 커패시터의 유전체로 적용을 위해서는 누설전류를 줄이고 안정된 물성을 유도하기 위하여 더 많은 연구가 병행되어야 할 것으로 사료된다.

(참 고 문 헌)

- [1] V. Mikhelashvili, G. Eisenstein, "Characteristics of MIS Capacitors based on Multilayer TiO₂/Ta₂O₅ structures", Microelectronics Reliability Vol. 40, pp. 657, 2000.
- [2] S. Zaima, T. Furuka, Y. Yasuda and M. Iida, "Preparation and Properties of Ta₂O₅ films by LPCVD for ULSI Application", J. Electrochem. Soc. Vol. 137, pp. 1297, 1990.
- [3] S. Ezhilvalavan, Ming Shiahn Tsai and Tseung Yuen Tseng "Dielectric Relaxation and Analysis of Ta₂O₅ Thin films", J. Phys. D: Appl. Phys. Vol 33 (200) pp. 1137, 2000
- [4] Gottlieb S. Oehrlein, Thin Solid Films, Vol. 156, pp. 207, 1988
- [5] H. Shinriki, M. Nakata, A. Nakao and S. Tachi, Extended Abstract of the 1991 International Conf. on Solid State Devices and Materials, pp. 198, 1991