

광화학기상성장법에 의한 Si 기판상에서의 TaO_x 박막 제작에 관한 연구

한봉명, 김수용
한국과학기술원 물리학과

김경식
부산수산대학교 물리학과

Fabrication of TaO_x Thin Film on Si-Substrate by Photo-CVD Method

B.M. Han, S.Y. Kim

Department of Physics

Korea Advanced Institute of Science and Technology

and

K.S. Kim

Department of Physics, National Fishery University of Pusan

Abstract

Recent VLSI requires materials with high dielectric constant in order to reduce their storage capacitor areas. Thin TaO_x film was formed from Ta(OCH₃)₅ by photo-CVD method at a low temperature. The result shows that the film obtained by photo-CVD method in this study has good step coverage, high dielectric constant (20-25) and low leakage current. The high strong peaks from Ta(4f), Ta(4d), and O(1s) levels were observed by XPS analysis. From the diffraction pattern and TEM picture analysis, the TaO_x thin film was observed to be amorphous. This kind of the deposition method could be considered to be a very promising method applied to VLSI.

1. 서 론

최근 반도체 소자의 제작에 있어서 극미세화 및 고집적화 공정이 요구되고 있다. 공정기술 및 온도 효과에 따라서 기판 손상의 유무가 결정된다. 현재 반도체용 박막 제조기술로서 플라즈마 CVD (chemical vapor deposition) 법이 널리 사용되고 있으나, 이 방법은 기체 글로우 방전을 이용한 플라즈마 분해법이므로 하전 입자들에 의한 기판의 손상 및 미세부분만의 증착이 곤란하다는 결점이 지적되고 있다.¹⁾

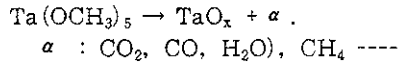
이러한 약점을 보완하기 위한 광화학기상성장법(photo-CVD)법은 이온 충돌에 의한 막의 손상이 적은 저온박막 성장법의 하나로 양질의 박막을 균일하게 얻을 수 있다. 광원으로는 자외선 또는 레이저 광을 사용할 수 있다. 자외선의 발생을 위하여 저압 수은 램프(low pressure Hg lamp)나 CO₂ 레이

저가 주로 사용된다. CVD법중 ECR(electron cyclotron resonance) 플라즈마 CVD²⁾와 함께 광화학기상성장법은 현재 상업 목적으로 사용되고 있지 않으나, 향후 매우 기대가 되고 있는 양질의 박막 제조법의 하나가 될 것이다.³⁾

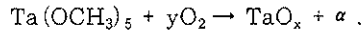
이 논문에서 TaO_x 박막을 제조하려는 목적은 DRAM용량의 점차적인 증가를 가져오면서 Integrator의 기억세포 면적을 더 줄이기 위해 높은 유전상수를 가지는 물질을 개발하려는 데 있다. 이전에는 SiO₂($\epsilon=3.9$)를 도입하였지만, Ta₂O₅와 TiO₂와 같은 유전물질이 절연박막으로 이용되게 되면 이러한 문제점이 해결되리라 본다.⁴⁾ 높은 유전상수를 가진 절연 박막 제조 대신에 capacitor의 면적을 늘이는 방법으로 DRAM 세포구조를 형성하는 트랜지스터와 capacitor를 3차원적으로 공간상에 배치하려는 시도도 있었다.^{3,4)} 4 Mbit 이상의 DRAM에서는 trench 또는 stacked 구조 형태를

사용하고 있으나, 64 Mbit 이상에서는 이러한 구조보다 더 훨씬 복잡한 구조를 요구하고 있다. 새로운 구조를 갖는 세포 구조는 실제 양산시 재현성, 신뢰성 그리고 제조단가등의 문제를 유발시킨다. 충전용량을 늘리기 위한 방법으로 고유전율의 유전체 박막 제조 연구가 필요하게 되며 세포 구조 및 공정 과정을 간소화 할 수 있으므로 최근 이 분야 연구가 활성화 되고 있다.

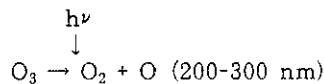
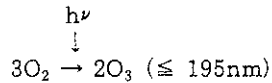
본 연구에서 제작하려는 TaO_x 박막은 가능한한 damage free condition인 낮은 온도에서 형성시키려고 한다. 이러한 목적을 달성하기 위하여 Ta(OCH₃)₅ 을 사용한 광화학기상성장법을 이용하려 한다. 이것은 280nm 이하의 파장에서 강하게 빛을 흡수(molar extinction coefficient ; 107 l · mol⁻¹cm⁻¹ at 254nm)한다. 공명선 254nm와 184nm을 함께 가지는 저압 수은 램프에서 나오는 자외선은 Ta(OCH₃)₅를 활성화시켜 산소가 존재하는 곳에서 산화 혹은 분해과정에 의하여 TaO_x 막을 형성시킨다. 분해과정을 살펴보면 다음과 같다.



산화과정에는 산소기가 첨가되므로



이 된다. O₂ dilution의 경우 다음과 같은 광화학적인 반응에 따라서 발생하는 반응성을 가진 O기는 TaO_x 박막 형성을 도와준다.⁵⁾



제 2 장에서는 박막제조 실험장치와 실험방법, 제 3장에서는 실험결과에 대하여 기술하였고, 제 4장에서는 논의와 결론을 맺는다.

2. 실험방법

2.1 실험장치의 제작

그림 1은 광화학기상성장 시스템의 개략적인 그림을 나타낸 것이다. 광화학기상성장 장치의 반응기는 스텐레스강으로 제작되었으며 측면에는 창(view port)을 가지고 반응기내로 반응기체를 유입시키도

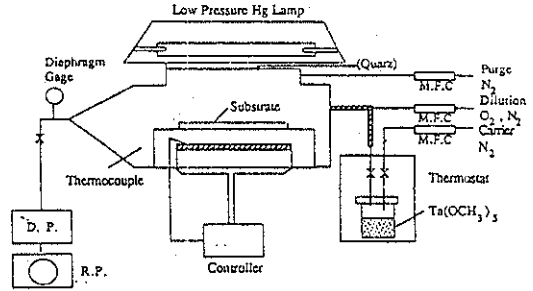


Fig. 1. Schematic Diagram of Photo-CVD System

록 스텐레스 튜브로 연결하였다. 반응기내의 압력을 1×10⁻⁶ Torr의 값을 측정가능하도록 펜닝게이지(DG-6)와 실험중의 압력 측정을 위해 파라니게이지(PG-100S)를 부착했다. 창의 물질로는 quartz(φ=50nm, t=5nm)를 사용하여 자외선의 파장이 투과에 따른 박막 성장을 할 수 있도록 제작하였다. 합성 석영(suprasil)과 quartz를 비교할 때 253.7nm에서는 두 물질이 모두 90%만큼 투과시키지만, 184.9nm에서는 quartz는 20%를 투과시키고 합성석영은 85%를 투과시킴을 숙지하여 설계했다. TaO_x 막은 기판온도와 회석 가스의 종류와 창의 물질에 따라서 특성이 달라진다. 표 1에 창물질의 투과율을 나열했다.

Table. 1. Transmittance of the window materials

Material	Wavelength	
	254 nm	185nm
Suprasil	90 %	85 %
quartz	90 %	20 %
light shielding (thermal CVD)	0 %	0 %

기판으로는 스텐레스강을 가공 제작하였으며, 내부에 저항선을 연결하여 기판을 가열시켰으며, TRIAC과 온도조절 장치를 이용하여 자동조절을 가능하도록 했다. 특별히 Ta(OCH₃)₅ 시료가 담긴 항온조는 pyrex-tube를 가공하여 사용하였다.

2.2 TaO_x 박막제조

그림 1에서와 같이 광화학기상성장 장치에서 TaO_x 박막을 제조한다. 광원으로는 185nm와 254nm의 공명선을 방출시키는 저압수은 램프(low pressure mercury lamp)를 사용했다. 반응기내

의 진공은 3×10^{-5} Torr이하로 확산펌프를 이용하여 유지한 다음 main valve를 잠그고 1×10^{-3} Torr내로 유지하도록 반응가스를 유입시켰다. 창내 벽에는 fomblin grease⁶⁾를 발라서 자외선을 가로막는 증착물이 창내벽에 달라붙지 않도록 했다. 실리콘 웨이퍼를 기판위에 놓고, TRIAC을 이용하여 기판의 온도를 조절하였다. 본 실험에서 사용한 실리콘 웨이퍼는 p-type(100) 방향과 (111) 방향을 갖는다. 웨이퍼 표면위에 분자이온 또는 원자상태로 존재하는 유기물이나 무기물 형태의 불순물을 제거하기 위하여 전통적으로 사용하는 세척과정⁷⁾을 거친후 기판위에 올려놓는다.

Ta(OCH₃)₅가 들어있는 항온조는 유입되는 가스의 냉열을 막기 위해 저항선을 감아서 가열하였으며 항온조에서 나오는 증기가스가 스테인레스 튜브를 통해 반응기내로 유입되도록 만들었다.

MFC(mass flow-meter controller)⁸⁾를 이용하여 투입되는 가스유입량을 조절하여 2.5×10^0 Torr가 되도록 압력을 유지하고 기판온도는 200~300℃ 범위로 고정시켰다. 항온조의 온도는 90~130℃가 되도록 조절하였고, 아래와 같은 유입가스량의 조절을 채택하였다.

- purge gas flow rate : 5l/min
- carrier gas flow rate : 12l/min
- dilution gas rate : 1l/min
- oxygen flow rate : 32ml/min

3. 실험결과 및 토의

탄탈륨 산화막의 두께 굴절을 측정방법은 polari-

metric methods (Ellipometry(Auto El-II P/N A 9819))을 이용하여 측정하였다.⁹⁾ 입사빔은 파장 6328Å인 헬로겐 램프이며 박막의 두께와 굴절을 측정값은 표 2와 같다.

측정값에서 살펴보는 바와 같이 굴절율은 1.9근처의 일정한 값을 나타내며 온도에 큰 영향이 없는 것으로 밝혀졌다.

C-V측정(4280A 1MHz C meter)은 1MHz의 고정주파수를 갖는 C-V제도(plotter)장치를 사용하여 -5V에서 +5V의 측정 범위에 측정된 다음 다시 역의 방향으로 값을 조사하여 hysteresis 효과를 조사하였다. 그림 2의 (a), (b) 모두는 실리콘 기판 온도가 같은 200℃로 가열하였으며 (a)의 경우 사용된 기판은 p-Si(111)이며 굴절율이 1.835이고 생성된 탄탈륨 산화막의 두께는 198Å이다. (b)의 경우 사용된 기판은 p-Si(100)으로 측정 굴절율이 1.903이며 두께는 253Å이다. (a), (b) 모두 Si의 저항값은 $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 이다. (a), (b)시료로부터 Accumulation region의 C_{max} ¹⁰⁾에 관한 식(1)을 이용하여 박막의 유전상수를 구하였다. 그림 2로부터 hysteresis 면적이 매우 작은값을 나타낸 것을 알 수 있다. hysteresis 면적이 작음은 박막의 특성이 매우 우수함을 나타내며 박막의 결함이 적고, 강유전체임을 알 수 있다.

$$C_{\text{max}} = \epsilon_0 \epsilon_{\text{ox}} \frac{A}{d} [F] \text{-----}(1)$$

여기서,

- A : the area of electrode
- ϵ_0 : permittity in vacuum
- ϵ_{ox} : dielectric constant

Table. 2. Thickness and Refractive Index of the Si-p

Polarization	Thickness (Å)	Refrative index (n)	Temperature(℃) of Si-substrate
83.36	403	1.999	250
71.5	497	1.983	300
110.60	244	1.955	200
98.56	307	1.983	200
82.88	420	1.942	250
97.4	312	2.013	200
99.53	301	1.985	200
99.56	301	1.984	200
14.04	198	1.835	200
119.68	204	1.872	200
15.12	235	1.903	200
14.44	213	1.892	200
15.24	239	1.987	200

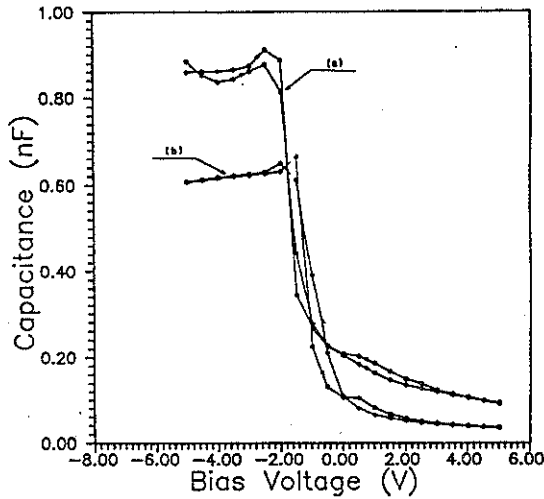


Fig. 2. Capacitance-Voltage Curves of Al/TaO_x/Si-P
 (a) Si(111)-P Resistivity - 10 Ω cm
 TaO_x Thick 198 Å Refractive Index 1.835
 (b) Si(100)-P Resistivity - 10 Ω cm
 TaO_x Thick 235 Å Refractive Index 1.903

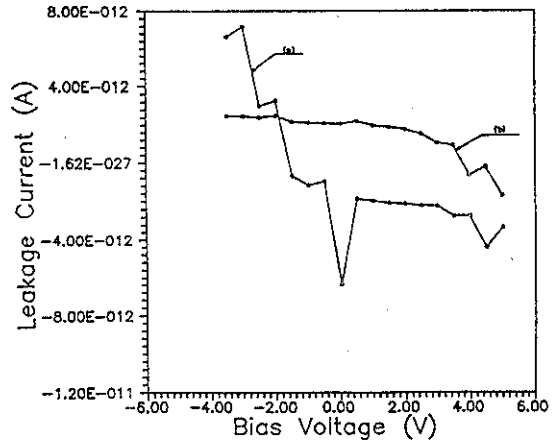


Fig. 3. Leakage current of the TaO_x film deposited at typical deposition condition as the increase of DC bias voltage
 (a) Si(111)-P Resistivity - 10 Ω cm
 TaO_x Thick 198 Å Refractive Index 1.835
 (b) Si(100)-P Resistivity - 10 Ω cm
 TaO_x Thick 235 Å Refractive Index 1.903

d : thicknees of the film

이다. 측정된 C_{max}는 약 0.88nF이므로 얻어지는 상대유전 상수는 약 23정도이므로, 지금까지 보고된 값들과 거의 일치한다. 계면특성을 근거로 하여 얻어지는 flat-band voltage(V_{FB})의 일반적 표현식은 (2)식과 같다. 11~13)

$$V_{FB} = V_{FB1} + V_{FB3} + V_{FB4} + V_{FB5}$$

$$= \frac{\phi_{MS}}{q} - \int_0^{tox} \frac{\rho(x) dx}{\epsilon_o \epsilon_{ox}} - \frac{Q_f}{C_{ox}} - \frac{Q_{it}(FB)}{C_{ox}} - V_{FB5} \quad (2)$$

여기서,

- φ_{MS} : difference in work function
- C_{ox} = ε_oε_{ox}/t_{ox}: capacitane of the oxide layer(t_{ox} : oxide thickness)
- Q_{it} : charge trapped in the interface states
- Q_f : fixed oxide charge

(x) : space charge densenty, resp. as a function of a spatial coordinate

이다. 위 식에서 V_{FB1}는 gate metal과 실리콘 사이의 일함수의 효과적인 차이를 나타내고 V_{FB2}는 산화막 내부에 존재하는 전하의 분포이다. 만일 축적된 홀(holes)이 존재하면 양(positive)의 값이고

축적된 음전하(negative charge)가 존재할 때는 음(negative)이 된다. V_{FB3}는 효과적인 산화막내의 전하를 나타내고, V_{FB4}는 poarization 효과를 나타낸다. V_{FB1}을 제외하고 다른 항들은 계산할 수 없으며, TaO_x/Si에 나타나는 flat-band voltage 가 음의 방향으로 이동된 것을 보아서 축적된 음전하가 존재함을 나타낸다고 추정할 수 있다.

그림 3에 손실 전류 측정 (4140 qPA meter/ DC voltage source) 결과를 나타내었다. 사용된 시료(a), (b)는 앞에서 언급한 것과 같이 동일한 온도 200℃에서 기판을 가열하였으며 실리콘의 저항값은 10 Ω · cm이다. (a)의 경우 Si(111)-p를 사용하여 산화막의 굴절율이 1.835이며 생성된 두께는 198Å이다. (b)의 경우 Si(100)-p를 사용하였으며 탄탈륨 산화막의 두께는 235Å이고 굴절율은 1.903이다. DC voltage 변화값에 대한 손실전류 측정값에 대한 손실전류의 상당한 변화를 나타냈으며, 0V에서 + 5V 사이값에 대해서는 거의 변화량을 볼 수 없다. sample (b)의 경우 거의 변화량을 볼 수 없다. 여러가지 제조된 sample중에 대부분의 결과는 sample(b)와 같이 나타남이 조사되었다. 앞으로 광화학기상성장법에 의한 온도에 의존하는 박막의 두께에 따라 손실전류의 측정을 시도할 것이다.

Si 기판(p(110))상에 형성된 탄탈륨 산화막의 TaO_x/Si 구조는 JEOL-JM 2000 EX(200 Kv HPEM, POINTING RESOLUTION 0.21nm)

을 이용하여 관찰하였으며, 그 결과 그림 4의 zone axis [011] 에서 관찰한 diffraction과 image pattern을 통하여 그림 5와 함께 비정질임이 밝혀졌다. 14~16 이것은 diffraction pattern이 RDF (radial distribution function)를 이용하여 직접적인 물질을 조사할 수 있으며 diffuse ring이 넓게 퍼져있을 경우는 Amorphous이고, 매우 날카로운 ring일 경우에는 crystalline material로 조사됐다(Ichikawa, 1973). 또한 diffraction pattern의 격자변형이 같은 방향으로 나타났음을 알 수 있다. 이때 사용된 실리콘 기판상에서 spot간의 거리는 3.13Å 이다. 그림 5는 탄탈륨 산화막의 TEM 사진을 나타내며 cross-section 조사결과 공기중에서 산소와 화학하여 형성된 실리콘 기판과 탄탈륨 산화막 사이에 산화규소층(SiO₂)이 형성된 것

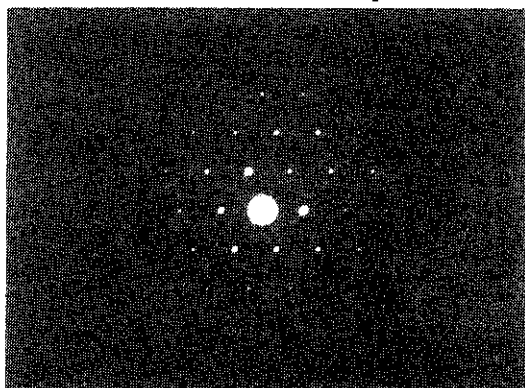


Fig. 4. Diffraction pattern of the TaO_x/Si-P in the [001] zone.

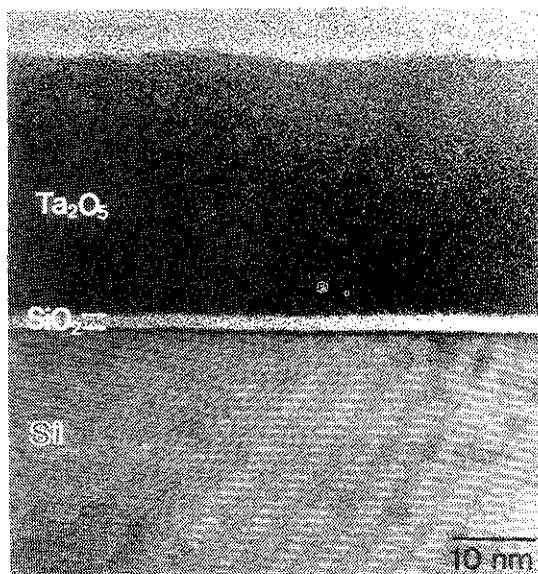


Fig. 5. High resolution TEM micrograph of TaO_x/Si-P.

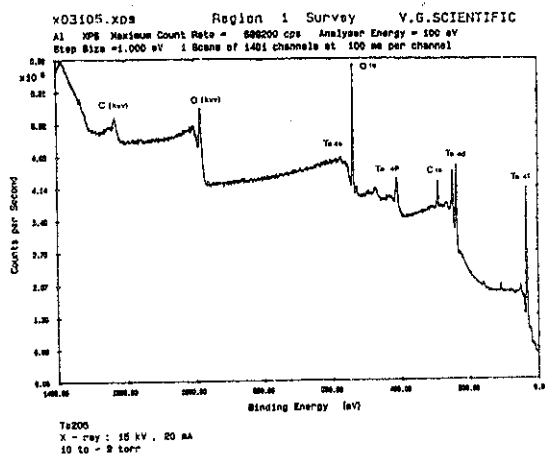


Fig. 6. XPS spectrum for TaO_x thin film on Si(111)-P.

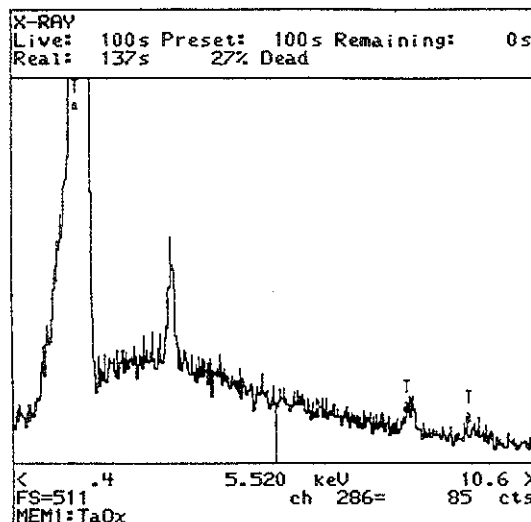


Fig. 7. EDS Spectrum for TaO_x thin film on Si(111)-P.

을 볼 수 있다. 또한, TEM 사진을 통하여 표면이 매우 uniform함을 볼 수 있어 광을 통한 CVD 방법이 박막의 성장에 중요한 요소임을 밝힐 수 있었다.

그림 6은 XPS(X-ray photospectroscopy)¹⁷⁾ 분석결과를 나타내며 형성된 탄탈륨 산화막에 탄소가 포함되어 있는 것으로 나타났으며 Ta(4f)와 Ta(4d) 그리고 O(1s) level이 강하게 나타난 것으로 분석했다. 조사결과 화학적 조성비에 있어서 Ta₂O₅가 2/3정도이고 TaO₃는 1/3의 성분이 조성되어 있음이 밝혀졌다. 불순물로 포함되어 있는 탄소(carbon)는 공기중에서 형성되므로 Ar-chamber 내에서 Ar 이온으로 etching함으로 제거할 수 있을

것이다.

그림 7은 EDS(electron dispersion spectroscopy)분석 결과를 나타내며, 그림에 나타난 강한 peak는 실리콘의 K-line과 Ta의 M-line이 서로 겹쳐 있으며 작은 peak는 Ta의 L-line으로 밝혀졌다. Unknown peak는 불순물로 인한 원소가 탄탈륨 산화막내에 함유된 것으로 밝혀졌다. 이러한 불순물을 가미되지 않도록 박막 형성과정을 면밀하게 검토해 볼 필요가 있다.

그림 8은 탄탈륨 산화막의 표면을 SEM 사진으로 찍은 것으로 그림 5의 TEM과 비교할 때 분해능에 따라서 표면의 성질을 비교 분석할 수 있으므로 그 결과 표면에 TEM으로 볼 수 없는 작은 알갱이가 SEM에서는 형성된 것을 관찰할 수 있었다.

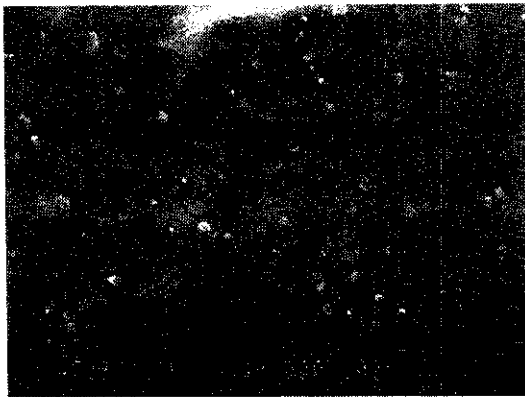


Fig. 8. SEM picture of TaO_x film on Si(111)-P

4. 결 론

광화학기상성장법을 이용하여 제조되는 TaO_x 박막의 두께에 대한 균일성을 가지기 위해서는 고압수온램프¹⁸⁾ 보다는 저압수온 램프가 좋다는 사실을 알 수 있으며, window material로서 quartz보다는 합성석영창을 사용하므로 우수한 박막을 얻을 수 있다. 탄탈륨 산화막에서 나타난 특성을 평가해 볼 때 다음과 같은 사실을 밝힐 수 있다.

- (1) TaO_x 박막의 capacitance를 높이기 위하여 박막 두께는 중요한 요소이며 이 실험을 통하여 매우 얇은 약 200 Å 이하의 균일한 박막을 얻을 수 있다.
- (2) TEM과 SEM분석결과 균일하고 이온 충돌에 의한 박막의 손상이 없는 산화막 형성과 또한 step coverage가 훌륭함을 보여주었다. 또한 TEM 분석결과 나타난 구조는 비정질임이 밝혀

졌다.

- (3) XPS 분석결과 나타난 조성비는 Ta₂O₅가 2/3이고 TaO₃가 1/3의 조성을 가진 TaO_x 박막의 특성을 나타냈고, 탄소가 함유된 문제는 공기중에 형성된 물질로 Ar - chamber에서 etching함으로 양질의 순수한 TaO_x 박막을 얻을 수 있으리라 추측된다.
- (4) 실험 도중 문제로 나타난 매우 얇은 SiO₂의 산화층 제거 작업은 자동제어 장치를 통하여 충분히 없앨 수 있으리라 생각된다.

이와 같은 deposition 방법으로 형성된 TaO_x 박막은 앞으로 VLSI dynamic memory를 위해 사용될 것으로 생각된다.

감사의 글

이 연구를 지원해 주신 신도전자(주), TEM 사진 분석을 도와주신 이정용 교수와 XPS, SEM분석을 위해 협조해 주신 화학연구소 직원들께 깊은 감사올 드립니다. 그리고, 여러가지 실험내용에 대한 조언을 아끼지 않으신 충남대학교 장충근 교수님께 감사드립니다. 마지막으로 논문의 형태등 몇가지 조언을 해 주신 심사위원에게 감사드립니다.

참고문헌

- 1) S. I. Park, 박사학위, 청구논문, KAIST,(1990).
- 2) T.Hirao, K. Setsune, M. Kitagawa, T. Kamada, K. Wasa, and K. Tsukamoto, Jpn. J Appl. Phys, 27 (1988) 30.
- 3) 송진수, 윤경훈, 최영호, 박이준, 강기환, 김용식, 비정질 규소 태양전지 기판용 투명 전도막 제조 (I), 과학기술처, (1989).
- 4) K. Yamagishi and Y. Tarai, Jpn. J. Appl. Phys, 25 (1986) 306.
- 5) J. Takahashi and M. Tabe, Jpn. J. Appl. Phys, 24 (1985) 274.
- 6) W. Y. Kim, M. Konagai and K. Takahashi, Jpn. J. Appl. Phys, 27(1988) 948.
- 7) W. Kern and D.A.Duotinen, RCA Rev., 31 (1970) 187.
- 8) E. Kaplan, M. Balog and D. Frohman-Bentchkowsky, J. Electrochem. Soc., 123 (1976) 1570.
- 9) K. L. Chopra, Optical Properties of Thin Films in Thin Film Phenomena, (1985) Ch II.
- 10) J. J. Simonne et al., Ideal and actual MOS structures the C(v) curve in Instabilities in Silicon Devices, (1989) Ch 4.

- 11) J. J. Simonne et al., Instabilities in field-effect transistors in Instabilities in Silicon Devices, (1989) Ch 5.
- 12) Y. Nissan-Cohen, J. Shappir and D. Frohman-Bentchkowsky, J. Appl. Phys., 54 (1983) 6502.
- 13) C. G. Shirley, J. Electrochem. Soc., 132 (1985) 488.
- 14) C. Kittel, Noncrystalline Solids in Introduction to Solid State Physics, John Wiley & Sons, (1986) 495
- 15) R. Zallen, Amorphous Morphology in The Physics of Amorphous Solids, John Wiley & sons, (1983) 73.
- 16) S. R. Elliott, Structure in Physics of Amorphous Materials, John Wiley & Sons, (1990) 71.
- 17) Y. Nishioka, S. Kimure, H. Shinriki and K. Nukai, J. Electrochem. Soc., 134 (1987) 410.
- 18) K. Inoue, M. Michimori, M. Okuyama and Y. Namakawa, Jpn. J. Appl. Phys., 26 (1987) 805.