

Ta(OC₂H₅)₅와 NH₃를 이용한 탄탈륨 산화막의 원자층 단위 증착 및 특성에 관한 연구

송현정, 심규찬, 이춘수*, 강상원
한국과학기술원 재료공학과, * 지니텍(주)

1. 서론

반도체 소자의 고집적화에 따라서 256Mbit 이상의 DRAM 커패시터용 유전박막으로 기존 SiO₂/Si₃N₄ 박막보다 높은 유전 상수를 가지는 물질이 요구되고 있다. 탄탈륨 산화막은 유전상수 값이 크고 step coverage가 우수하여 256Mbit DRAM 커패시터용으로 많은 연구가 진행되어 왔다. 본 논문에서는 Ta(OC₂H₅)₅와 NH₃를 이용한 탄탈륨 산화막을 원자층 단위로 증착하였다.

2. 실험 방법

Ta(OC₂H₅)₅를 전구체로 사용하였으며 반응기체는 NH₃를 사용하였다. Ta(OC₂H₅)₅ reservoir의 온도는 135°C이며, 이 때의 증기압은 0.058torr이다. Ta(OC₂H₅)₅ 라인 온도는 180°C로, 응축을 방지하도록 하였다. Ta(OC₂H₅)₅의 캐리어 가스는 Ar이었다. Ta(OC₂H₅)₅와 NH₃, Ar의 유량은 각각 100sccm이었다. 반응로의 공정 압력은 7.5torr 이었고 기판은 (100) n-type 실리콘 웨이퍼였다. 증착 방법은 다음과 같다. Ta(OC₂H₅)₅를 반응로에 1~60초 주입한 후 Ar 기체를 5초동안 주입, 다음 NH₃를 5초 주입한 후 다시 Ar을 5초동안 흘렸다. 이 과정을 한 사이클이라고 하며 사이클을 반복하여 박막을 증착시킨다. Ta(OC₂H₅)₅와 NH₃ 주입 사이에 Ar 기체 주입은, Ta(OC₂H₅)₅와 NH₃이 기상에서 만나는 것을 방지하고, 반응로 내의 잔류하는 부산물과 여분의 반응기체들을 제거하기 위한 것이다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 탄탈륨 산화물의 원자층 단위 증착(Atomic Layer Deposition: ALD)이 가능한 온도 구간을 나타내고 있다.⁽¹⁾ Ta(OC₂H₅)₅와 NH₃를 동시 주입하는 MOCVD 경우(Fig.1.에서 ■) 250°C 이상에서 증착 가능하며, Ta(OC₂H₅)₅ 자체 열분해에 의한 MOCVD의 경우(Fig.1.에서 ▲) 280°C 이상에서 증착이 가능하다. 따라서 Ta(OC₂H₅)₅와 NH₃를 분리 주입하면(이러한 증착 방법을 Cycle-CVD라고 이름하였다), ALD가 가능한 증착 온도 범위는 250~280°C임을 알 수 있다(Fig.1.에서 ●). Fig. 2는 ALD가 가능한 온도 250, 265°C에서의 탄탈륨 산화막의 Cycle-CVD 증착 특성과 Ta(OC₂H₅)₅ 자체 열분해 증착이 가능한 315°C의 Cycle-CVD에 의한 탄탈륨 산화막의 증착 특성을 보여주고 있다. 315°C에서는 Ta(OC₂H₅)₅ 주입시간이 증가함에 따라서 사이클 당 두께가 선형적으로 비례 증가하는 양상을 보여주고 있으며, ALD 온도 구간인 250, 265°C에서는 Ta(OC₂H₅)₅ 주입 시간이 증가함에 따라서 사이클당 두께가 증가하다가 주입 시간이 20초 이상이 되면 1.5Å/cycle로 일정하게 됨을 알 수 있다. 이는 ALD 온도 구간에서의 탄탈륨 산화막의 증착은 Ta(OC₂H₅)₅ 주입시간동안 Ta(OC₂H₅)₅가 기판에 화학 흡착되고 다음 Ar 공급 시간동안 화학 흡착

된 Ta(OC₂H₅)₅를 제외한 나머지 Ta(OC₂H₅)₅는 반응로에서 제거된다. 그다음 주입된 NH₃가 화학 흡착된 Ta(OC₂H₅)₅와 반응하여 탄탈륨 산화물이 형성된다. 따라서 한 사이클 동안 증착되는 탄탈륨 산화물은 화학 흡착된 Ta(OC₂H₅)₅의 양에 의하여 결정되므로, Ta(OC₂H₅)₅의 주입시간이 충분하여 기판 표면에 화학 흡착되는 Ta(OC₂H₅)₅가 saturation되고 나면 Ta(OC₂H₅)₅의 주입시간이 증가하여도 한 사이클당 증착되는 탄탈륨 산화막 두께는 일정하게 되는 것이다. Fig. 3은 265°C에서 박막의 어닐링 온도에 따른 누설 전류값이다. 시편은 O₂ 300torr 분위기에서 10분간 열처리하였으며 온도는 600, 700, 800, 900°C였다. 박막 두께가 250Å인 경우 어닐링 온도에 따른 누설 전류는 큰 변화가 없었으며, 두께 90Å인 시편은 어닐링 온도에 따라서 누설 전류가 감소하다가 900°C에서 증가하였다. 두께 70Å의 시편은 어닐링 온도가 증가함에 따라서 누설 전류가 감소하였다. Fig. 4은 265°C에서 증착한 박막과 어닐링 온도 900°C에서 열처리 한 시편의 AES depth profile이다. 어닐링 전의 박막 조성은 Ta 33%, O 51%, C 5%, N 12%, 600°C 어닐링 후의 박막 조성은 Ta 35%, O 55%, C 5%, N 5%, 900°C 어닐링 후 조성은 Ta 33%, O 60%, C 4%, N 3%였다. Fig. 5는 어닐링한 박막의 XRD spectra이다. 두께가 두꺼운 박막이 낮은 어닐링 온도에서도 결정화가 더 많이 되었다. 어닐링 처리를 하면 박막의 불순물 감소로 인하여 누설 전류가 감소하는 효과와 결정화가 되면서 입계를 통한 누설 전류 증가 효과가 있으며, 같은 어닐링 조건에서 두께에 따라서 결정화 정도가 달라서 누설 전류가 다르다고 판단된다. 박막의 두께가 250Å일 경우 낮은 온도에서도 결정화가 되었고, 두께 70Å인 박막은 900°C에서도 결정화가 많이 되지 않았다. 90Å의 박막은 800°C까지는 불순물 감소로 인한 누설 전류 감소 효과가 주도적이었으나 900°C에서는 입계를 통한 누설 전류가 증가가 더 큰 영향을 가졌다고 생각된다.

4. 결론

Ta(OC₂H₅)₅와 NH₃를 이용하여 탄탈륨 산화막을 원자층 단위 증착하였다. Process window는 250°C~265°C였다. 소스인 Ta(OC₂H₅)₅의 공급 시간이 20초 이상에서 사이클 당 두께가 1.5Å으로 수렴하였다. 증착된 박막을 어닐링 처리 시 누설 전류가 감소하였다. 두께 70, 90, 250Å 박막의 어닐링 온도에 따른 누설 전류 특성이 달랐다. 이는 어닐링을 하면 결정화 정도에 따라서 불순물 감소에 의한 누설 전류 감소와 결정입계를 통한 누설 전류 증가 효과가 상충되기 때문이라고 생각된다.

5. 참고 문헌

- (1) Kaupo Kukli, Mikko Ritala and Markku Leskela, J. Electrochem. Soc., Vol 142, No. 5, 1670(1995)

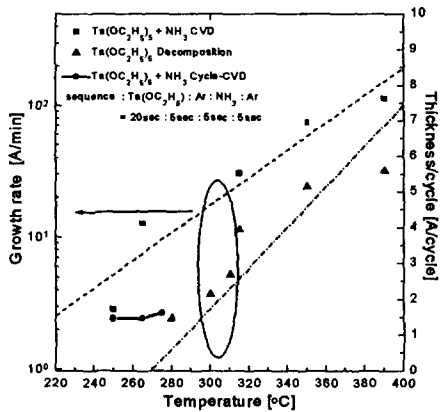


Fig. 1. The growth rates as a function of wafer temperature

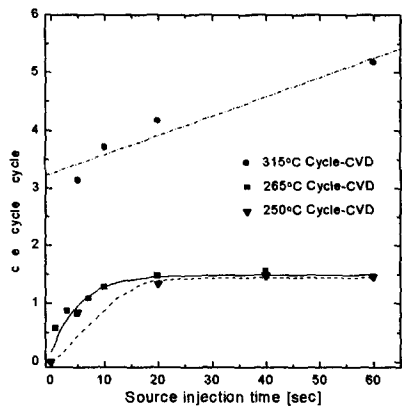


Fig. 2. Thickness per cycle as a function of $Ta(OC_2H_5)_5$ injection time

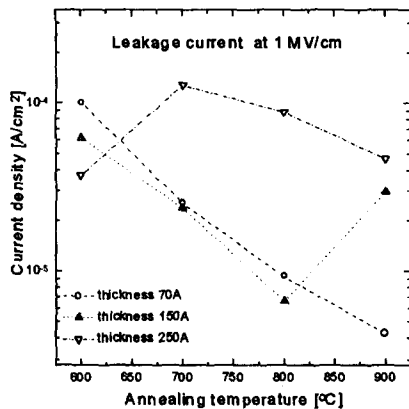
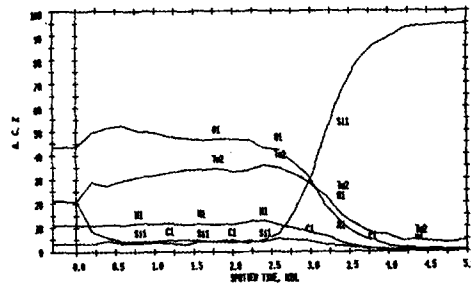
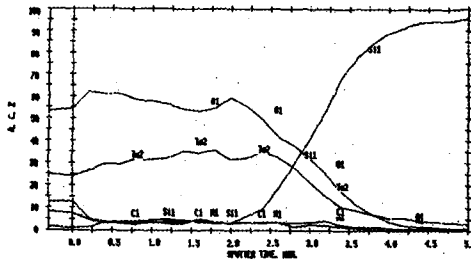


Fig. 3. Dependence of current density on Annealing temperature

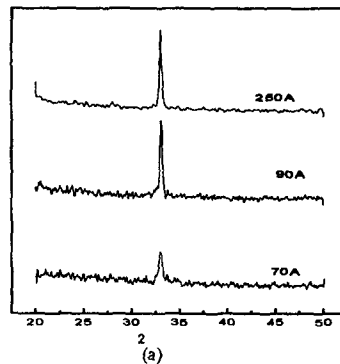


(a)

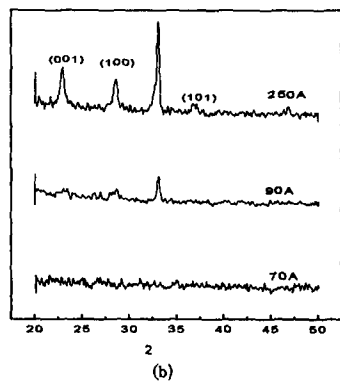


(b)

Fig. 4. AES depth profile of tantalum oxide (a) as-deposited film (b) after annealing at 800°C



(a)



(b)

Fig. 5. XRD spectra of tantalum oxide film (a) after annealing at 600°C (b) after annealing at 800°C