

양극 산화법으로 제조된 Tantalum Oxide 박막의 전압-시간 특성과 미세구조와의 연관성

정형진 · 윤상옥* · 이동현
한국과학기술연구원 세라믹스부
*강릉대학교 재료공학과
(1991년 1월 29일 접수)

Relationship Between Voltage-time Characteristics and Microstructures of Tantalum Oxide Thin Films Prepared by Anodic Oxidation

Hyung-Jin Jung, Sang-Ok Yoon* and Dong-Heon Lee

Division of Ceramics, KIST, Seoul, Korea

*Dept. of Materials Engineering, Kangnung National University

(Received January 29, 1991)

요 약

옥살산에서 양극 산화된 tantalum oxide에서 전압-시간 특성과 미세 구조가 상호 연관되어 있음이 밝혀졌다. 비정질로부터 결정화된 상이 높은 전기장에 의해 재결정화되며, 이 재결정화된 상은 다공질 구조를 갖고 있음이 관찰되었다. 또한, X선 회절 분석 결과 전압-시간 특성상의 first spark voltage 이후에 관찰되는 비선형성은 국부적인 결정화에 원인이 있음이 확인되었다

ABSTRACT

Microstructures of tantalum oxide, anodic-oxidized in oxalic acid, are shown to be related to voltage-time characteristics during formation reaction. It is observed that a crystalline phase transformed from an amorphous phase is recrystallized in the presence of the high electric field within the film, and this recrystallized film has a very porous microstructure. From the results of the XRD, the nonlinearity observed after the first spark voltage is recognized to be due to the local crystallization.

1. 서 론

tantalum oxide 박막은 유전상수가 매우 크기 때문에 VLSI용 고밀도 memory cell에서의 storage capacitor나 MOS 소자에서의 gate 절연체로서의 응용성이 기대되는 재료이다. 제조 방법에는 sputtering된 Ta 박막의 열산화¹⁾, TaCl₅-hydrogen-carbon dioxide 가스 혼합체를 이용한 CVD²⁾, Ta 박막의 양극산화³⁾, reactive oxygen/Ar 가스를 이용한 tantalum oxide target으로부터의 magnetron-sputter deposition⁴⁾, oxygen/Ar 가스를 이용한 순수한 Ta target의 reactive sputtering⁵⁾ 등이 있다.

이중, 양극 산화법에 의한 tantalum oxide 박막 연구의 현 추세는 막 성장과 유전과피 및 전도기구에 대한 것

이며, 응용면에서는 전기 쇼트가 없는 유전체 생산 및 이러한 유전체의 온도 및 습도 민감성에 관심을 기울이고 있다.

Guntherschulze 등¹⁰⁾에 따르면 정전류 인가방식의 양극 산화에서 전압-시간 곡선은 Fig. 1과 같이 3단계로 나누어진다. 실선은 이상적인 경우를 나타내며 이 경우는 "first spark voltage"라 불리는 V₁까지 도달하는 시간 내에서는 전압증가가 직선적이며, V₁ 이상의 전압에서는 V₂(second spark voltage or maximum voltage)까지 느린 속도로 증가하나, 그 이후에는 일정한 전압을 유지한다. first spark voltage의 의미는 이때부터 시편 표면에서 국부적인 random spark가 발생한다는 것이며, second spark voltage는 흔히 maximum voltage라 불

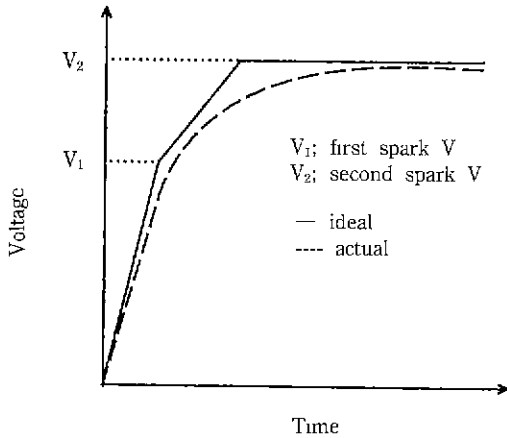


Fig. 1. Guntherschulze's curve.

Table 1. Characteristics of Ta Metal Foil Given by Manufacturing Company.

manufacturing company	Aldrich Chemical Company, Inc			
thickness	0.25 mm			
purity	99.9%			
impurities(ppm)	Cu	110	Sn	80
	Ni	70	Fe	55
	Cr	25	V	25
	Ca	2		

리며 이는 정전류 인가 방식에서 포화되는 전압값이며, 이때부터는 막의 성장이 지연된다. first spark voltage와 second spark voltage를 모두 포함해 흔히 breakdown voltage라 하는데, 명확한 의미로는 first spark voltage와 second spark voltage간의 전압 영역을 일컫는 말이다.

한편, Ta의 양극 산화에 필요한 전해질 용액으로는 $H_2SO_4^{6)}$, $H_3PO_4^{7)}$, $HNO_3^{8)}$ 등 대부분 inorganic acid가 보도되어 있다. 그러나, 이러한 inorganic acid로는 미세구조의 제어가 힘들다. 따라서 본 연구에서는 organic acid의 일종인 옥살산을 전해질 용액으로 사용하여, 양극 산화시 반응시간, 전류밀도 및 반응온도를 미세구조의 제어 변수로 하여 반응시 관찰되는 전압-시간 특성과 미세구조간의 상관관계에 대해서 알아보았다.

2. 실험방법

양극 산화에 이용된 Ta 금속 foil의 특성은 Table 1과 같다. 이 금속 foil은 Fig. 2과 같은 공정에 따라 연마 및 세척되었다. 이 시편은 뒷면에 Cu선을 Ag epoxy로 부

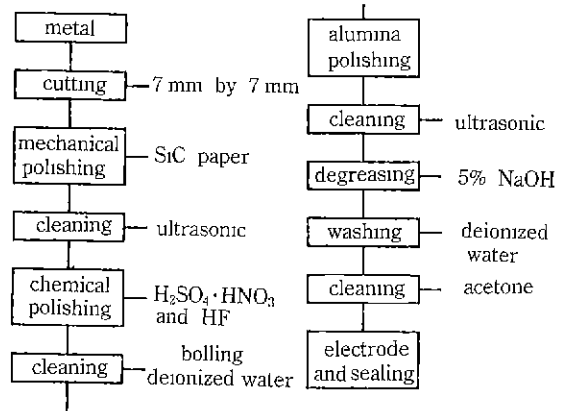


Fig. 2. Flowchart of preparation of tantalum substrate before anodization.

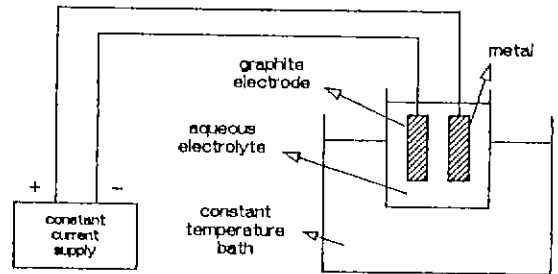


Fig. 3. Experimental apparatus for anodic oxidation.

착시키고, 산화시킬 면을 빼고는 silicone rubber로 봉합하여 양극 산화중에 전해질 용액의 침투를 방지하였다.

한편, 금속의 양극 산화는 정전류 방법을 이용하여 Fig. 3와 같은 장치에서 행하였다. 직류 공급 장치로는 Hewlett Packard사의 model 6186C DC power supply를 사용하였고 양극 산화 중 한계전압은 300 V로 하였다. 또한 전압 측정은 Ta 전극과 graphite 상대 전극간을 Keithley사의 model 750A autoranging digital multimeter를 사용하여 측정하였다. 정전압 인가 방식과는 달리 정전류 인가 방식에서는 별도의 reference cell의 사용없이 양극과 음극간의 전압만 측정하여도 정밀한 값을 얻을 수 있다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 전압-시간 특성

Fig. 4은 30°C, 10 mA의 조건에서 각각 5%의 oxalic acid와 citric acid에서 양극산화할 때의 전압-시간 특성 곡선이다. citric acid의 경우 270~310 V, oxalic acid의

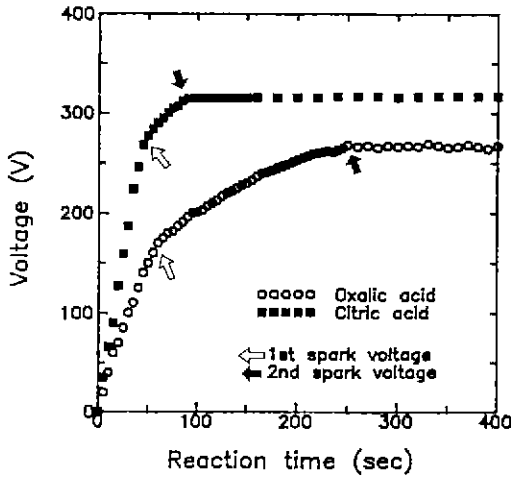


Fig. 4. Voltage-time characteristics during anodization at the condition of 30°C, 10 mA, 5% acids.

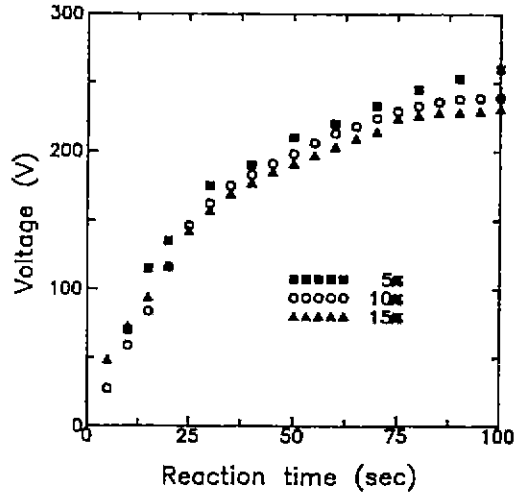


Fig. 5. Voltage-time characteristics during anodization at the condition of 30°C, 10 mA, various oxalic acids.

경우 150~260 V가 breakdown voltage로 밝혀졌다. 이 값들은 Nigam 등이 Nb의 양극산화에서 보고⁹⁾한 210~290 V(oxalic acid)와 220~355 V(citric acid)보다는 전체적으로 낮은 값이며, 이러한 이유는 Ta와 Nb의 양극 거동이 다르기 때문이라고 풀이된다. 한편, oxalic acid의 breakdown voltage는 citric acid의 그것보다 약 60 V 정도 낮은데, 이는 전해질 용액의 특성이라 여겨진다. 또한, oxalic acid의 경우 first spark voltage에서 second spark voltage로 전이하는 시간이 같은 조건에서의 citric acid보다 훨씬 긴 것을 알 수 있다.

Fig. 5는 30°C, 10 mA의 조건에서 oxalic acid의 농도를 5%, 10%, 15%로 하여 반응시킬 때의 전압-시간 특성 곡선이다. 150 V정도까지는 모든 농도에서 일정한 박막 성장을 일으켰으며, 약 100 sec때의 전압은 5%, 10%, 15%의 순으로 낮아짐을 알 수 있다. dilute solution에서 dilution의 정도가 심해질수록 전도도가 증가한다는 Ostwald's law에 의거하면, dilute하면 할수록 전해질의 전도도가 높아져 산소이온과 전자의 교환량이 많아지므로 같은 시간내에 좀더 빠른 성장을 일으킨다고 생각해 볼 수 있다.

Fig. 6은 30°C, 5 min, 5% oxalic acid의 조건에서 전류를 5 mA, 10 mA, 20 mA, 40 mA로 올려 양극산화시켰을 때의 전압-시간 특성 곡선이다. 모든 조건에서 first spark voltage는 150~170 V 정도로 first spark voltage는 전류밀도와는 관계가 없다. 이는 first spark voltage까지는 막내의 전기장이 일정하고 막의 두께와는 무관하기 때문이다. 전류 밀도 증가시 breakdown에 도달하는 시

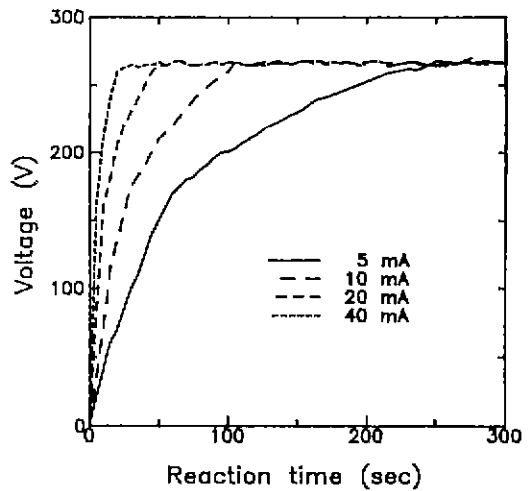


Fig. 6. Voltage-time characteristics during anodization at the condition of 30°C, 5 min, 5% oxalic acid, various currents.

간이 빨라지는 이유는, 같은 조건에서 전류 밀도가 증가하면 단위 시간당 흐르는 이온과 전자의 양이 많아지므로 막의 성장 속도가 빨라지기 때문이다. first spark voltage이상에서 관찰되는 비선형성은 막의 구조와 특성에 관련되며, 형성 전압은 전해질과 전해질로부터 박막내로 함입되는 이온 또는 물에 의존한다. 그러므로, 다음 절에서 논의되겠지만, 이러한 비선형성은 결정화에 수반되는 구조변화에서 기인한다고 볼 수 있다.

Fig. 7는 10 mA, 5 min, 5% oxalic acid의 조건에서

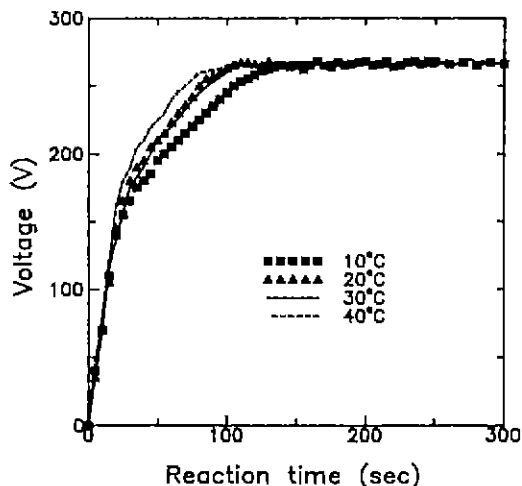


Fig. 7. Voltage-time characteristics during anodization at the condition of 10 mA, 5 min, 5% oxalic acid, various temperatures.

반응 온도를 각각 10°C, 20°C, 30°C, 40°C로 변화시키며 양극산화를 행하였을 때의 전압-시간 특성곡선이다. 모든 온도에서 약 150 V 정도까지 선형성이 관찰된다. 40°C에서 가장 빨리 second spark voltage에 도달한 사실로부터 thermally assisted process가 있음을 추측할 수 있다. 그러므로, 온도가 이온 전도도에 영향을 줄 수 있어 결국 막의 구조에 영향을 미친다고 생각된다.

3.2. X선 회절 분석

Fig. 8은 30°C, 10 mA, 5% oxalic acid의 조건에서 시간을 각각 1 min, 5 min, 10 min, 20 min간 유지하며 양극산화시킨 시편의 X선 회절 분석 결과이다. 회절 피크 분석 결과 생성상은 δ -tantalum oxide이었다. 결정계는 hexagonal이고 $a=3.624\text{\AA}$, $c=3.880\text{\AA}$ 이라고 보고된 상이다. 반응시간이 증가함에 따라 δ 상의 모든 피크들의 강도가 커지고 있음을 볼 수 있는데, 이는 반응시간이 증가함에 따라 막의 두께가 두꺼워지기 때문이다. 20분 반응시킨 시편의 Ta금속 피크가 현저히 줄어들었음을 볼 때 이때의 막의 두께는 상당히 두꺼워짐을 알 수 있다. 또한 10분 이전에는 (100)피크가 (001)피크의 강도보다 크지만, 10분 이후에는 (001)피크의 강도가 더 커짐을 볼 때, 전기장의 영향으로 인해 막의 구조는 c축으로 배향된 구조를 갖는다고 생각된다.

Fig. 9은 30°C, 5 min, 5% oxalic acid의 조건에서 전류를 각각 5 mA, 10 mA, 20 mA, 40 mA로 변화시키며 양극산화시킨 시편의 X선 회절 분석 결과이다. 40 mA

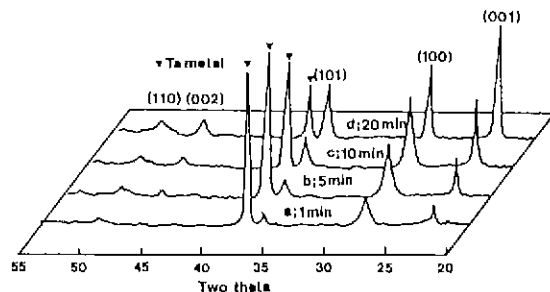


Fig. 8. XRD patterns of anodic oxidized thin films for various reaction times at the condition of 30°C, 10 mA, 5% oxalic acid.

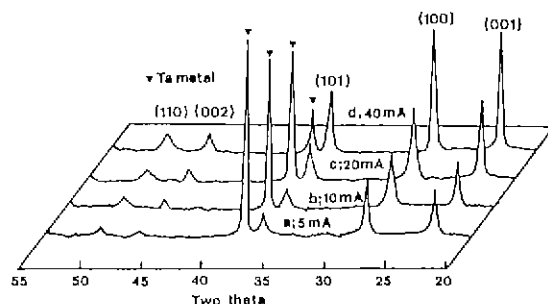


Fig. 9. XRD patterns of anodic oxidized thin films for various applied currents at the condition of 30°C, 5 min, 5% oxalic acid.

에서 형성된 시편의 경우, Ta금속의 피크강도는 현저히 줄어들었으며 δ 상의 피크강도는 현저히 증가하여, 전류밀도를 증가시키면 막의 두께가 두꺼워짐을 확인할 수 있었다. 모든 시편에서 δ 상의 (001) 피크가 (100)보다 크거나 대등함을 볼 때, 역시 c축으로 배향되어 막 성장이 이루어짐을 알 수 있다.

3.3. 미세 구조 관찰

Fig. 10은 5% oxalic acid, 30°C, 10 mA의 조건에서 각각 30초, 45초, 1분, 2분, 10분, 20분간 양극 산화시킨 시편들의 주사 전자 현미경 사진이다. 30초간 산화시켰을 때(a)의 막의 색깔은 노란빛을 띠는 초록색이었으며 X선 회절 분석 결과 비정질 상이었다. 막의 평활도는 비교적 좋은 편으로 표면이 균일함을 볼 수 있다. 막 전체에 걸쳐 균일한 micro pore 및 macro pore가 존재하였다. 한편, 45초 동안 성장시킨 막(b)은 육안으로는 균일한 노란색을 띠었지만 전자 현미경 관찰 결과 국부적으로 결정질 막이 성장되어 감을 알 수 있다. 이는 전압-시간 특성 곡선(Fig. 5)에서 알 수 있듯이 45초 부근에서 spark가

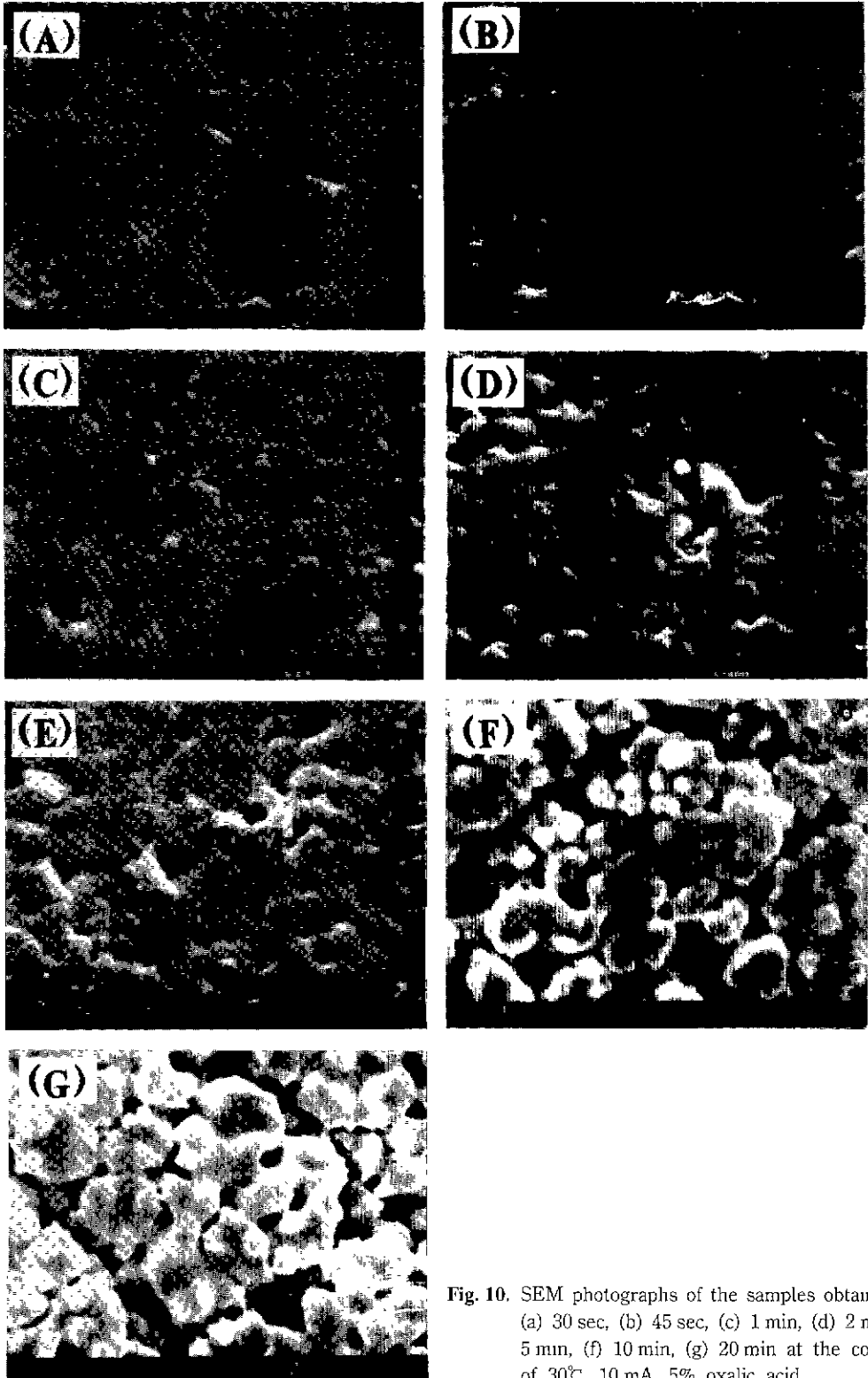


Fig. 10. SEM photographs of the samples obtained for (a) 30 sec, (b) 45 sec, (c) 1 min, (d) 2 min, (e) 5 min, (f) 10 min, (g) 20 min at the condition of 30°C, 10 mA, 5% oxalic acid.

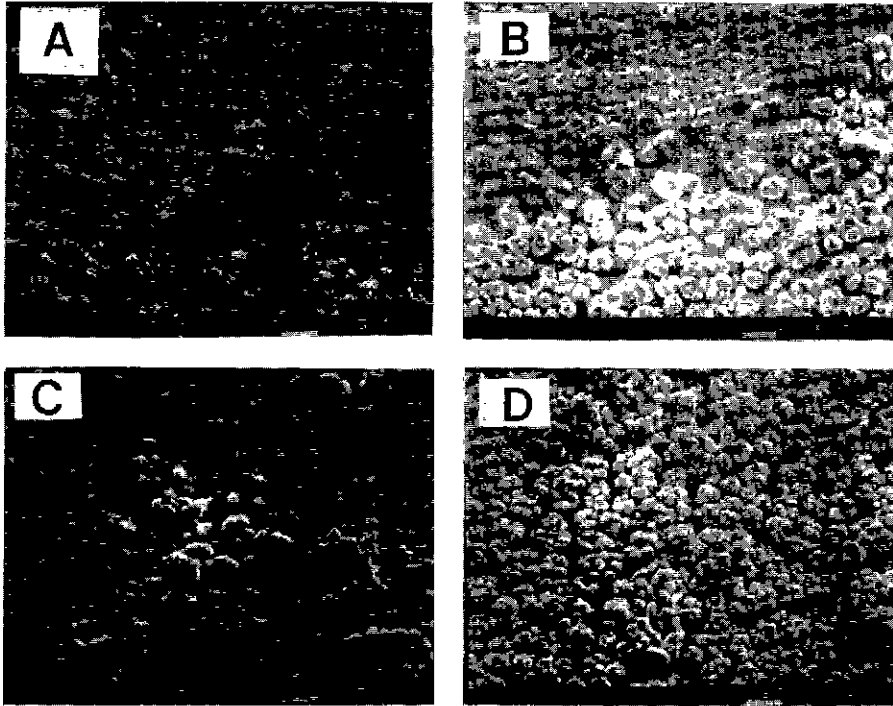


Fig. 11. SEM photographs of the samples obtained for (a) 5 mA, (b) 10 mA, (c) 20 mA, (d) 40 mA at the condition of 30°C, 5 min, 5% oxalic acid.

발생하기 때문이다. 1분이(c) 지난 후부터는 표면이 거칠은 것을 관찰할 수 있는데, 이때부터 시편의 색은 짙은 회색으로 된다. 반응 시간이 2분에서 5분 사이에서는 계속된 spark에 의해 결정질의 tantalum oxide 막이 형성된다. 이때, spark는 시편 전체에 걸쳐 random하게 발생한다. (f)와 (g)에서 알 수 있듯이 5분에서 10분이 경과했을 때는 시편 전체에 걸쳐 심한 재결정화가 발생하여, 그 크기가 1 μm-2 μm 정도의 구형입자가 형성되어 점을 알 수 있다.

Fig. 11은 5% oxalic acid, 30°C, 5 min의 조건에서 각각 5 mA, 10 mA, 20 mA, 40 mA의 전류를 흘렸을 때 형성된 막의 주사 전자 현미경 사진이다. 5 mA를 가했을 때는 (a) 보통의 막에서는 볼 수 없는 침상 결정이 형성됨을 관찰할 수 있는데, 이는 문헌에 보고된 바가 없는 형태라 주목을 끈다. 또한 10 mA, 20 mA, 40 mA에서는 모두 구형의 결정이 성장 함을 볼 수 있다. 10 mA와 20 mA (b, c)에서는 duplex structure를 관찰할 수 있는데, 보통의 막에 random하게 결정화된 구형입자를 볼 수 있으며 이는 X선 회절 분석 결과 δ 상으로 확인되었다. 전류 밀도가 높아짐에 따라 재결정화되는 시간이 빨라지며 이는 Fig. 6의 전압-시간 특성 곡선으로 설명된다.

전류 밀도가 높아질수록 단위시간당 이온 또는 전자의 양이 많아지므로 spark voltage에 도달하는 시간이 짧고, 그러므로 높은 전기장에 의한 재결정화의 정도도 심해진다.

Fig. 12은 5% oxalic acid, 10 mA, 5 min의 조건에서 각각 10°C, 20°C, 30°C, 40°C, 50°C에서 반응시킨 시편의 주사 전자 현미경 사진이다. 10°C (a)와 20°C (b)는 결정상에 약간씩 재결정된 부분을 함유하여 서로 비슷한 양상을 보인다. 그러나 반응 온도가 30°C (c), 40°C (d), 50°C (e)로 높아지면 재결정화된 지역의 면적이 커져 50°C의 시편은 거의 표면 전체가 재결정화되어 색깔도 짙은 회색에서 밝은 회색으로 변한다. 즉 반응 온도가 높아짐에 따라 재결정화되는 정도가 커짐을 알 수 있다.

3.4. 전압-시간 특성과 미세구조와의 상관성

Fig. 13은 미세구조의 전압-시간 특성 의존성을 나타내는 그림으로 first spark voltage 아래(A)에서는 비정질의 tantalum oxide가 형성되며 표면은 고르고 시편의 색깔은 두께에 의존한다. 그러나 first spark voltage와 second spark voltage의 사이(B)에서는 결정질의 tantalum oxide상이 형성되고, second spark voltage 이후(C)

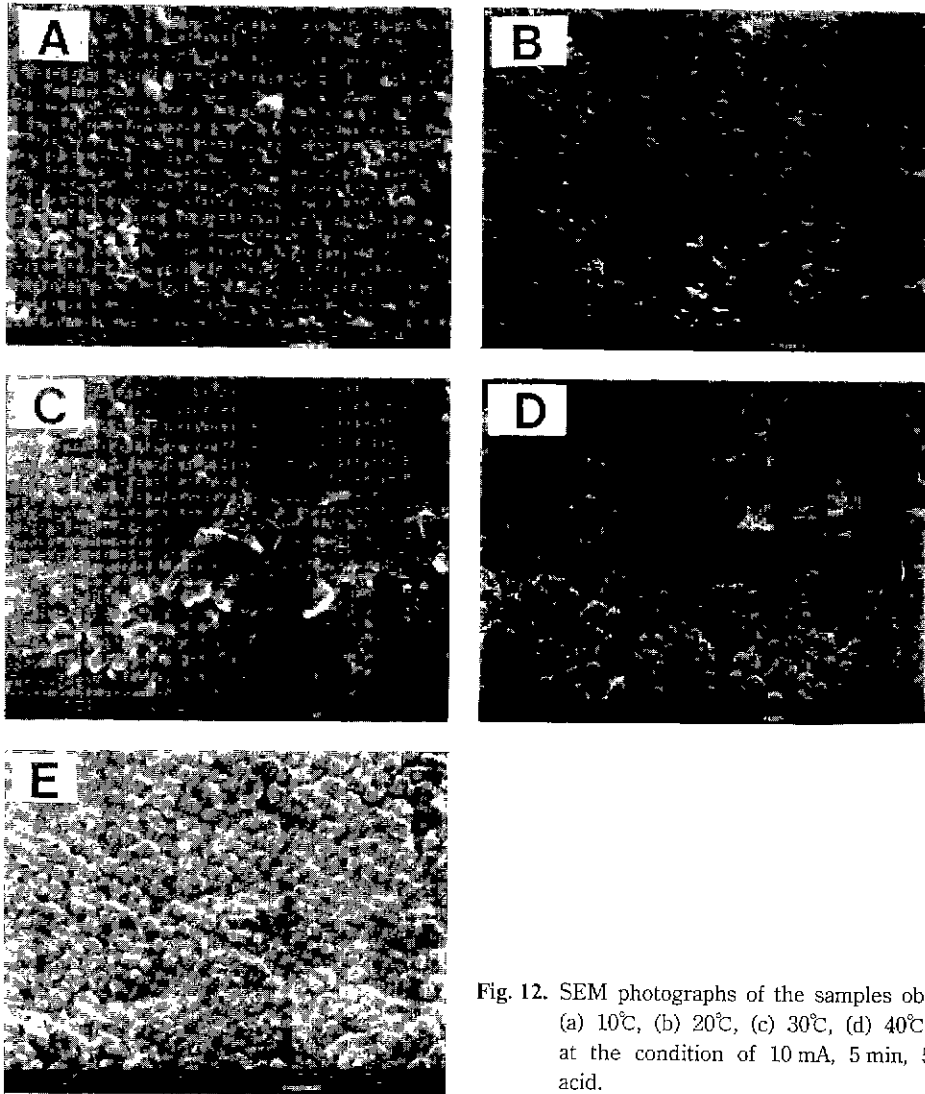


Fig. 12. SEM photographs of the samples obtained for (a) 10°C, (b) 20°C, (c) 30°C, (d) 40°C, (e) 50°C at the condition of 10 mA, 5 min, 5% oxalic acid.

Relationship between Voltage and Microstructure

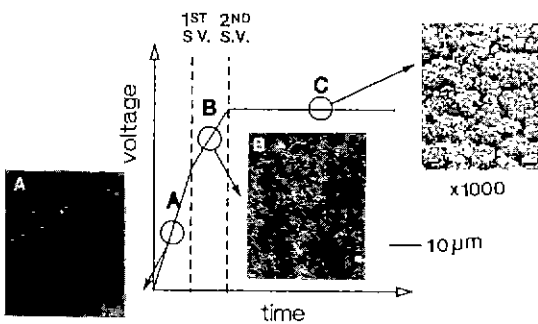


Fig. 13. Dependence of microstructure on the characteristics of voltage-time curve.

에서는 재결정화된 tantalum oxide상이 존재하게 된다.

Fig. 14는 기관 바로 위에 미정질의 계면층이 존재하고 그 위에 결정상이 존재하며 이 결정상이 높은 전기장에 의해 다공질의 재결정상으로 전이한다는 것을 도식적으로 보여주는 그림으로, 전자 현미경 사진으로 미세구조상의 차이점을 확연히 알 수 있다.

4. 결 론

전해질 용액의 인해 citric acid보다 spark voltage가 60 V 낮은 oxalic acid에서 미세구조를 조절하기가 용이하며, 용액의 농도가 높아질수록 first spark voltage가 낮아지며, 전류밀도와 spark voltage는 무관하고, 온도가

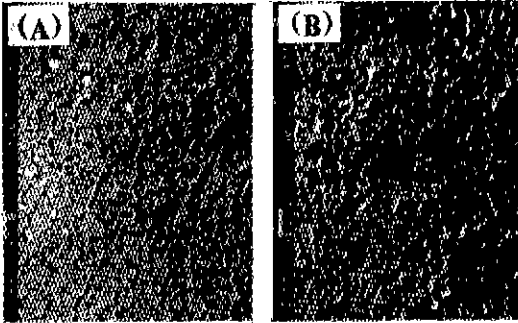
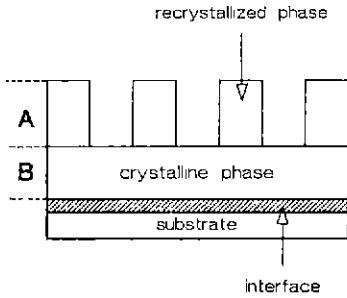


Fig. 14. Proposed model of the growth of tantalum oxide crystalline phase and the recrystallized phase.

높아질수록 first spark voltage가 높아진다. 또한, 전압-시간 특성 곡선과 미세구조를 관련해보면 first spark voltage 이전에는 비정질이며, first spark voltage와 second spark voltage 사이에는 육안으로는 spark 현상이 관찰되지 않지만 XRD 분석결과 결정상임을 확인했다. second spark voltage 이후에는 시편 표면 전체에 걸쳐 ra-

ndom spark가 발생하며 이 이후에는 전기장에 의한 재결정현상이 관찰되며 이때 다공질의 미세구조가 관찰된다.

REFERENCES

1. G.S. Oehrlein, F.M. d'Herule and A. Reisman, "Some properties of Crystallized Tantalum Pentoxide Thin Films on Silicon," *J. Appl. Phys.*, **55**, 3715 (1984).
2. J. Klerer, "Determination of the Density and Dielectric Constant of Thin Ta₂O₅ Films," *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 896 (1965).
3. B.H. Vromen and K. Klerer, *IEEE Trans. Component Pts.*, PMP-1, S1 (1965).
4. S. Seki, T. Unagami and O. Kogune, "Effects of Surface Oxide on Leakage Current of Magnetron-Sputtered Ta₂O₅ on Si," *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 3054 (1985).
5. S. Roberts, J. Ryan and L. Nesbit, "Selective Studies of Crystalline Ta₂O₅ Films," *ibid.*, **133**, 1405 (1986).
6. L. Young, "Anomalies in the Growth of Anodic Oxide Films on Rough Surfaces," *Acta Met.*, **5**, 711 (1957).
7. C.G. Dunn, "Information on Anodic Oxides on Valve Metals: Oxide Growth at Constant Rate of Voltage Increase," *J. Electrochem. Soc.*, **115**, 219 (1968).
8. A.J. Schrijner and A. Middelhoek, "The Determination of the Density of Ta, Nb and Anodically Formed Ta₂O₅ and Nb₂O₅," *ibid.*, **111**, 1167 (1964).
9. R.K. Nigam, K.C. Singh and S. Maker, "Anodic oxidation of Niobium in Aqueous Solution of Weak Organic Acids," *Thin Solid Films*, **155**, 115 (1987)
10. A. Guntherschulze, H. Betz and M. Krayn, "Elektrolyt-Kondensatoren," *Berlin* (1937).