

## 열산화법 및 PECVD 법에 의한 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 유전 박막

문환성 · 이재석 · 한성욱 · 박상균 · 양승기\* · 이재학\* · 박형호\*\* · 박종완

한양대학교 공과대학 금속공학과

\* 삼성종합기술원

\*\* 한국전자통신연구소

### Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Dielectric Thin Films by Thermal Oxidation and PECVD

Hwan-seong Moon, Jae-suk Lee, Sung-wook Han, Sang-kyun Park, Seung-ki Yang\*,  
Jae-hak Lee\*, Hyung-ho Park\*\* and Jong-wan Park

Dep. of Metallurgical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791

\* Samsung Advanced Institute of Technology

\*\* Electronics and Telecommunications Research Institute

**초 록** 열산화법과 PECVD법으로 p-type (100) Si 기판위에 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막을 형성시킨 후 Al/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/p-Si capacitor를 제작하였다. 제작된 시편의 제반 물성은 XRD, AES, high frequency C-V analyzer, I-V meter, TEM 등을 사용하여 분석하였다. XRD 분석을 통해 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막은 비정질임이 확인되었으며 650°C 열처리된 경우에는 hexagonal δ-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 상으로 결정화가 일어남을 확인할 수 있었다. AES spectrum의 분석을 통해 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막의 조성이 2 : 5의 stoichiometry에 근접해 있음이 관찰되었다. 열산화법에 의해 제작된 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 산화온도 600°C의 조건에서 누설전류 5 × 10<sup>-6</sup>A/cm<sup>2</sup>와 유전상수 31.5로 가장 좋은 성질을 나타냈으며, PECVD로 제작한 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 RF power가 0.47W/cm<sup>2</sup>일때 2.5 × 10<sup>-5</sup>A/cm<sup>2</sup>와 24.0으로 가장 좋은 특성을 나타내었다. TEM 분석을 통해 제조된 박막과 계면을 관찰하였다.

**Abstract** Thermal oxidation and plasma enhanced chemical vapor deposition of tantalum oxide thin films on p-type (100) Si substrates were studied to examine the dielectric nature of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as a Al/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/p-Si capacitor. Microstructure and dielectric properties of the capacitors were investigated by XRD, AES, high frequency C-V analyzer, I-V meter and TEM. XRD analysis showed that the structure of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films were amorphous, but the films were crystallized to hexagonal δ-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> by 650°C thermal oxidation treatment. It was found that the stoichiometry of the films was more or less close to 2 : 5. Leakage current density and relative dielectric constant of thermal oxidation Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> film at 600°C was 5.0 × 10<sup>-6</sup>A/cm<sup>2</sup> and 31.5, respectively. In the case of PECVD Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> film deposited at 0.47W/cm<sup>2</sup> they were 2.5 × 10<sup>-5</sup>A/cm<sup>2</sup> and 24.0, respectively. The morphology of the films and interfaces were investigated by TEM.

### 1. 서 론

최근들어 반도체가 VLSI에서 ULSI급으로 발전됨에 따라 새로운 capacitor 재료의 개발에 많은 연구가 진행되어 오고 있다. 이에 따라 고유전율 특성의 capacitor를 얻기 위해 면적을 넓히고 두께를 감소시키는 방향으로 capacitor가 개발되어 왔다<sup>1,2)</sup>.

그러나, 반도체의 집적화가 64M, 256M 급으로 진행되어 감에 따라서 기존의 capacitor

재료인 SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>로서는 그 한계가 드러나<sup>3-6)</sup> 대체 재료에 대한 관심이 집중되고 있다. 이러한 대체 재료 중 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 높은 유전율을 지니면서도 박막상태에서 비교적 좋은 누설전류특성을 지니고 있기 때문에<sup>7)</sup> 최근에 많이 연구가 되고 있는 소재이다.

본 연구에서는 열산화법 및 PECVD법을 이용하여 Al/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/p-Si capacitor를 제작한 후 I-V, C-V 측정을 통해 박막의 유전율과 누설전류 등의 전기적 특성을 관찰하였으며 XRD,

AES, TEM 등을 통해  $Ta_2O_5$  박막의 조성 및 구조를 관찰하였다.

## 2. 실험 방법

비저항  $5\sim 10 \Omega \cdot cm$ , p-type (100) Si wafer를  $NH_4F:HF=9:1$  용액에 30초간 dipping 시킨 후 DI water로 수회 세척하여  $SiO_2$  자연 산화막을 제거한 후 DC magnetron sputtering으로  $720 \text{ \AA}$  두께의 비정질 금속 Ta 박막을 증착하였다. 이때 기판온도는 금속 Ta 박막이 비정질 구조를 가지도록 상온으로 하였다. 증착된 박막을 oxidation tube furnace에 장입한 후 silicide 형성 온도이하인  $450^\circ C \sim 650^\circ C$  구간에서  $50^\circ C$  간격으로 1시간 동안 dry  $O_2$ 에서 가열하여  $Ta_2O_5$  박막을 형성시켰다. 이때 사용한 dry  $O_2$  gas는 순도 5N의 Fischer사 제품이었으며 산소 유량은  $0.5l/min$  이었다.

열산화법에서 사용된 동일한 wafer를 RCA cleaning process로 처리한 후 PECVD chamber에 장입하였다. Chamber 내의 초기 진공도를  $1 \times 10^{-4}$  Pa까지 얻은 후 Ar carrier flow 10 sccm,  $N_2O$  flow 25 sccm, 반응 압력 79.7 Pa, 기판온도  $400^\circ C$ , vaporizer 온도  $100^\circ C$ 에서 RF power를  $0.23, 0.47, 0.71 W/cm^2$ 으로 변화 시키면서  $Ta_2O_5$  박막을 제작하였다. 이때 Ta source로 순도 5N 이상의  $TaCl_5$ , 산소 source로 5N 이상의  $N_2O$ 를 이용하였으며  $100^\circ C$ 에서의  $TaCl_5$ 의 증기압은  $0.536 \text{ torr}$ 이다<sup>8)</sup>.

열산화법 및 PECVD법으로 제작된  $Ta_2O_5$ 의 비정질 상태 및 결정화 거동을 관찰하기 위해서  $20\sim 70^\circ$ 의 범위에서  $6^\circ/min$ 의 scanning rate로 XRD 분석을 행하였으며 이때 사용된 X-ray는 Ni-filtered Cu  $K\alpha$  선이었다. 화학적 조성비를 관찰하기 위해 AES 분석을 행하였다.  $Ta_2O_5$  박막의 두께는 ellipsometer로 측정하였다.

$Ta_2O_5$  박막의 I-V, C-V 특성을 측정하기 위해서 지름 1mm, 두께  $5000 \text{ \AA}$ 의 blanket Al을 evaporation 법으로 증착하여  $MTS(Al/Ta_2O_5/p-Si)$  capacitor를 만든 후 I-V의 경우  $0\sim 30V$  범위에서 ramping rate  $100mV/sec$ 로 측정하였으며 C-V의 경우 1MHz의 고정 주파수에서  $-4\sim +4V$  범위로, sweep rate는  $100mV/sec$ 로 하여 측정하였다.

$Ta_2O_5$  박막의 두께 및  $Ta_2O_5/Si$  계면을 관찰하기 위해서 200kV 출력의 TEM을 사용하였다. 이때 시편을 ultrasonic disc cutter를 이용하여 3mm disc로 만든 후 dimpling과 ion milling 공정을 거쳐 준비하였다.

## 3. 결과 및 고찰

열산화법 및 PECVD법에 의해 형성된  $Ta_2O_5$  박막은 모두 푸른색을 띠었으며 열산화법의 경우 박막의 두께는 산화온도가 증가함에 따라 증가하여  $550^\circ C$  이상에서 금속 Ta의 2.3배인 약  $1640 \text{ \AA}$ 으로 일정한 값을 유지하였다. PECVD법의 경우 평균  $900 \text{ \AA}$  정도의 값을 지녔다.

그림 1은 열산화법과 PECVD법으로 형성시킨  $Ta_2O_5$  박막의 XRD peak이다.  $600^\circ C$  이하의 산화온도에서 형성된  $Ta_2O_5$  박막의 구조는 비정질임을 알 수 있으며  $650^\circ C$  산화온도에서는 hexagonal 구조의  $\delta-Ta_2O_5$ 로 결정화됨을 알 수 있다. PECVD법에 의해 형성된  $Ta_2O_5$ 의 구조는 비정질이였으며 이는  $400^\circ C$  정도의 저온증착에서 ion bombardment에 의

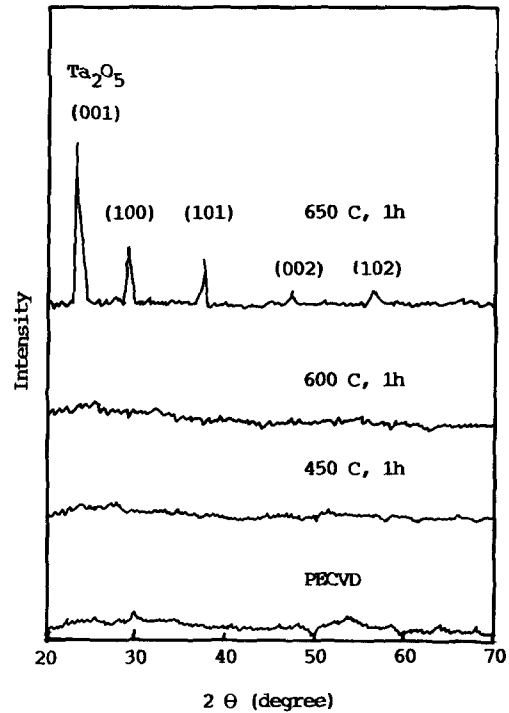


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of  $Ta_2O_5$  films.

한 효과와 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 낮은 표면 이동도(surface mobility)로 인하여 원자들이 결정상의 격자에 미처 자리잡지 못했기 때문이라고 생각된다<sup>9)</sup>.

그림 2의 (A)는 anodizing에 의해 제작된 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 표준시편의 AES spectrum이며 (B)와 (C)는 각각 PECVD Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막과 산화온도 600°C의 산화조건으로 형성시킨 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막의 AES spectrum이다. 각 spectrum의 O peak intensity/Ta peak intensity비가 열산화 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 PECVD Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 각각 2.75와 2.77로 표준시편의 2.79와 거의 같음을 알 수 있다. 이는 각 공정에 의한 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막이 Ta : O가 2 : 5의 stoichiometry를 이루고 있음을 의미한다.

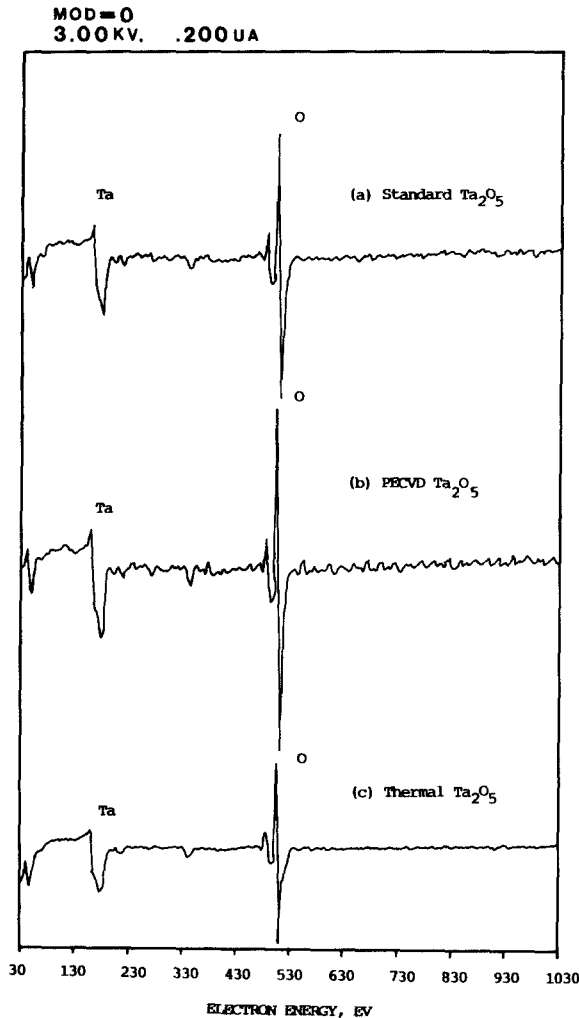


Fig. 2. AES spectra of thermal and PECVD Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films.

그림 3은 열산화 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 유전상수 및 유전량을 산화온도에 대하여 나타낸 것이다. 산화온도가 증가함에 따라 유전상수 값은 증가하여 산화온도 600°C에서 31.5로 최고치를 보였다. 이는 산화온도가 증가되면서 박막의 두께도 증가하나 유전량은 일정한 값을 유지했기 때문이며 이에 따라 산화온도가 증가하면 Ta 박막이 보다 치밀한 구조의 탄탈륨산화막으로 전환되어 탄탈륨과 산소와의 stoichiometry가 2 : 5로 더욱 근접한다고 생각된다.

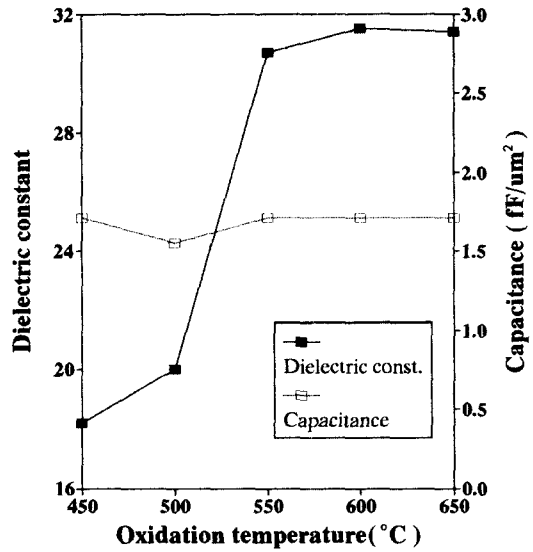


Fig. 3. The oxidation temperature dependence of the dielectric constant and capacitance.

그림 4는 산화온도에 대한 누설전류의 변화를 나타낸 것이다. 이때 누설전류는 1MV/cm의 전장에서 측정된 전류 밀도 값으로 정의하였다. 누설전류는 산화온도가 증가함에 따라 감소하고 있으며 이는 박막의 구조가 보다 치밀하여져서 누설전류의 경로가 되는 결함들의 제거가 일어났기 때문이라고 생각되며 산화온도 600°C에서  $5 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>으로 가장 좋은 누설전류 특성을 보인다. 산화온도 650°C에서 갑작스런 누설전류 증가를 보이고 있으며 이는 산화막의 고밀화에 의한 효과보다 그림 1에서 알 수 있듯이 박막이 결정화되어 다결정 탄탈륨 산화막의 결정립계가 전류의 경로로 작용하여 전류의 흐름을 증가시키는 효과가 더 크게 작용한데 기인된다고 생각된다<sup>10)</sup>.

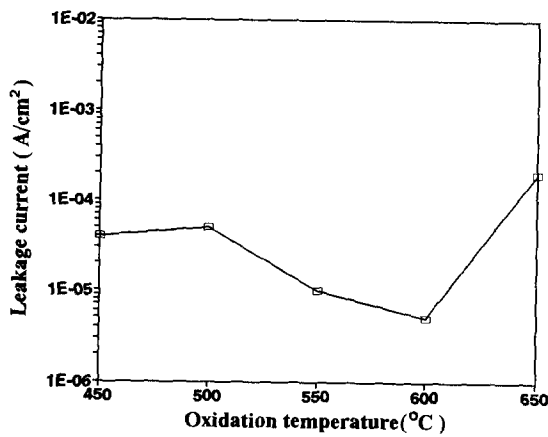


Fig. 4. The oxidation temperature dependence of the leakage current of the Al/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/p-Si capacitors.

그림 5는 PECVD법으로 형성 시킨 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막의 RF power에 따른 유전상수의 변화를 나타낸 것이다. 유전상수는 RF power가 0.23W/cm<sup>2</sup>에서 0.47W/cm<sup>2</sup>으로 증가함에 따라 증가하였으며 이는 화학반응이 진행되는 동안 이온들의 sheath 내에서 ion bombardment가 증착된 박막의 균질화 및 조밀화에 영향을 미치는 것으로 생각된다. RF power가 0.71W/cm<sup>2</sup>

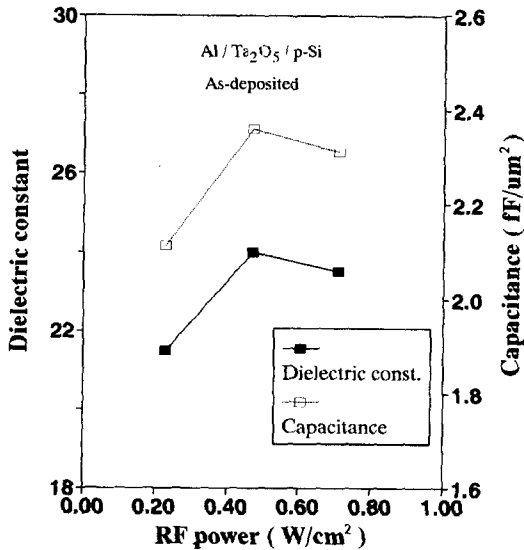


Fig. 5. The dependence of dielectric constant and capacitance of RF power.

cm<sup>2</sup>으로 증가하게 되면 ion bombardment가 과다해져서 산화막이 결정학적으로 손상을 입게되고 이에 따라 박막의 dipole 거동이 어려워지게 되므로 유전상수가 낮아졌다고 생각된다.

그림 6은 PECVD Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막의 RF power에 따른 누설전류의 변화를 나타낸 것이다. 누설전류 특성은 유전상수와 유사한 경향을 보이고 있으며 RF power 0.47W/cm<sup>2</sup>에서 가장 낮은 누설전류를 나타내고 0.71W/cm<sup>2</sup>에서는 과다한 ion bombardment에 의해 누설전류가 증가하였다. 이를 통해 구조의 조밀화가 누설전류의 경로를 감소시킴을 확인할 수 있었다.

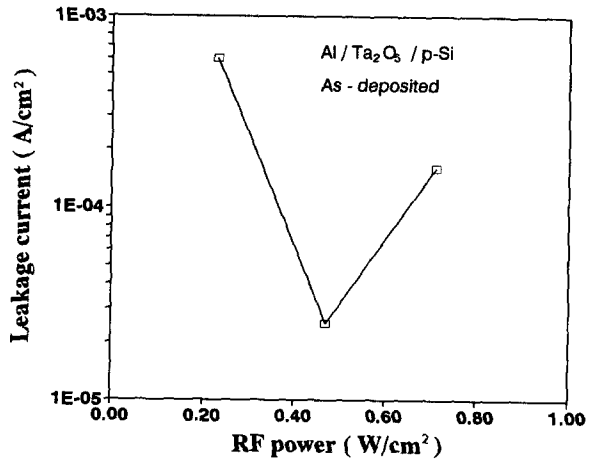


Fig. 6. Effects of the RF power on the leakage current.

그림 5와 그림 6의 결과를 같이 고찰해 보면 RF power intensity의 증가가 ion bombardment의 증가를 유도하여 조밀한 박막 형성을 가능케 하며 RF power intensity가 더욱 증가하면 박막내에 이온량이 증가하게 되고 이것이 과다해짐에 따라서 오히려 박막의 구조를 불안정한 상태로 전이시키고 이에 따라 박막의 제반 특성을 열화 시킨다고 보고 되고 있다<sup>11)</sup>.

그러나, as-deposited PECVD Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막의 누설전류 값은 열산화법에 의한 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막보다 1차수 정도 높게 나타났으며 이는 PECVD Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막 자체가 plasma 내에서

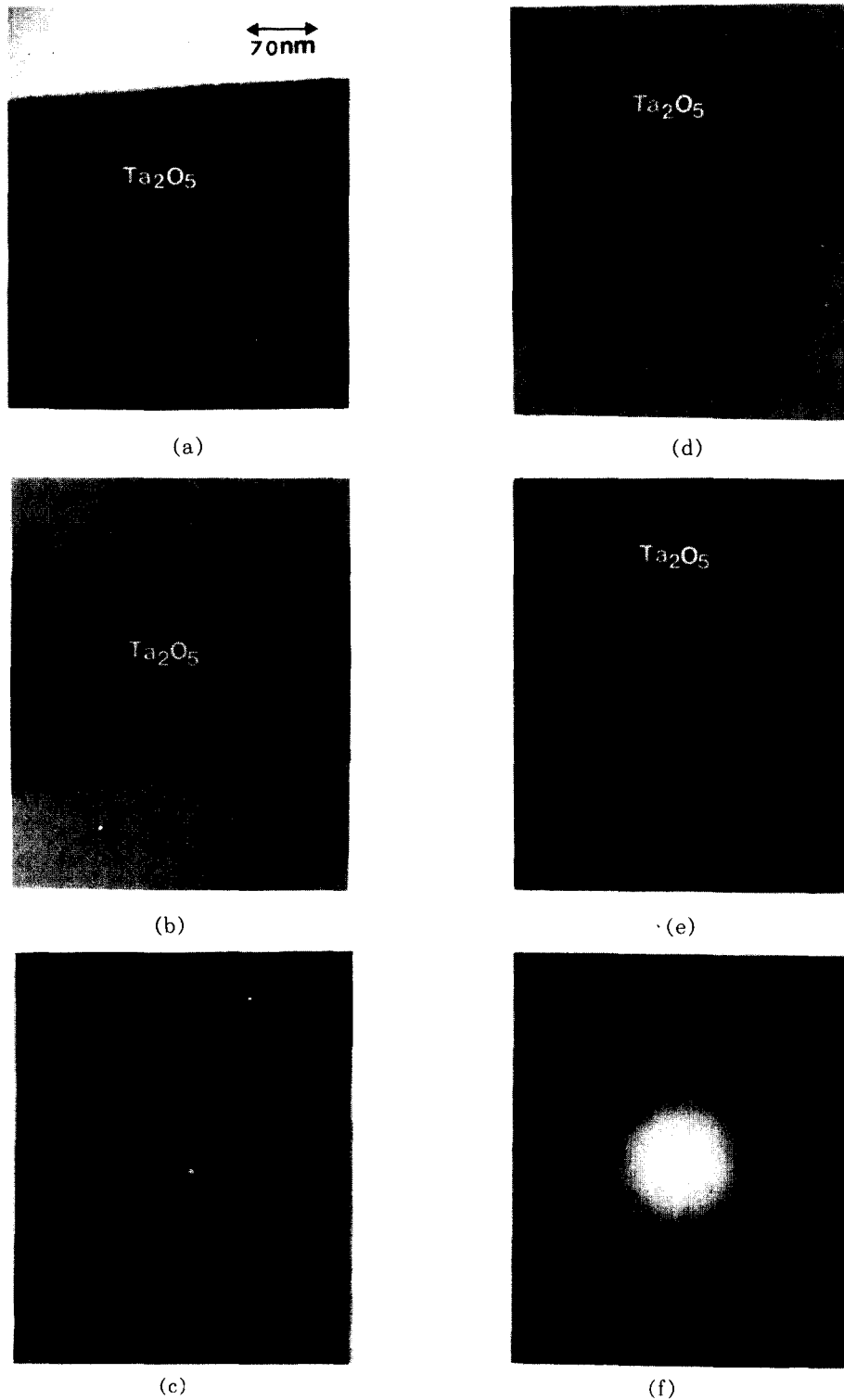


Fig. 7. The cross-sectional TEM photographs of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>  
(a) thermal oxidation at 600°C      (b) thermal oxidation at 650°C  
(c) diffraction pattern of (a)      (d) PECVD at 0.47W/cm<sup>2</sup>( × 340K)  
(e) PECVD at 0.47W/cm<sup>2</sup>( × 1.2M)      (f) diffraction pattern of (d)

ion damage를 받게 되어  $Ta_2O_5$ 의 mobility가 작아 열산화법의  $Ta_2O_5$  박막보다 구조적으로 불안정한 상태이기 때문이다. 이때문에 PECVD  $Ta_2O_5$ 는 후속 열처리 공정을 통하여 증착시 발생하는 박막내의 ion에 의한 damage를 회복시키면 양질의 박막을 얻을 수 있으리라 생각된다<sup>12~14</sup>).

그림 7은 열산화법과 PECVD법에 의해 형성시킨  $Ta_2O_5$  박막의 XTEM 사진이다. (a)와 (b)는 산화온도 600°C와 650°C에서 열산화시킨 시편의 사진이다. (a)는 Si와  $Ta_2O_5$  계면에  $SiO_2$ 로 생각되는 얇은 중간층이 평탄하게 성장해 있는 것을 볼 수 있으며 (b)는 높은 산화온도때문에 계면에 (a)보다 더 두껍고 평탄치 못한 중간층이 관찰되었으며 이는 상호확산이 활발해져서 생긴 현상이라고 생각된다. (c)는 (a)의 diffraction pattern이며 이를 통하여 형성된  $Ta_2O_5$  박막이 비정질임을 확인할 수 있었다.

(d)와 (e)는 PECVD법에 의해 형성시킨 시편의 사진이다. 열산화법에 비해 비교적 평탄한 계면이 관찰되었으며 얇은 두께의 중간층이 형성되어 있음을 알 수 있다. (e)는 (d) 사진의 계면을 확대한 사진이며 계면에 약 70Å의  $SiO_2$  층으로 예상되는 중간층이 형성되어 있음을 확인할 수 있었다. 이 중간층은  $Ta_2O_5$  내에서의 산소의 diffusivity가 크기 때문에 증착 초기에 형성된 얇은  $Ta_2O_5$ 을 통해 산소가 확산하여 성장한 것이라고 생각되며  $SiO_2$ 에 Ta-O bond가 혼재되어 있을 것이라고 추측된다. p-Si 영역에서는 격자 fringe를 관찰할 수 있었으나  $Ta_2O_5$  영역에서는 이를 관찰할 수 없었으며 (f)의 diffraction pattern을 통하여 증착된  $Ta_2O_5$ 가 비정질의 구조임을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

열산화법으로 형성시킨  $Ta_2O_5$  박막의 결정 구조는 산화온도 600°C 이하에서는 비정질이였으며 산화온도 650°C 이상에서는 hexagonal  $\delta$ - $Ta_2O_5$ 의 결정구조로 결정화 되었다. PECVD법으로 형성시킨  $Ta_2O_5$  박막의 결정 구조는 비정질이였다.

열산화법으로 형성시킨  $Ta_2O_5$  박막은 산화온도 600°C에서 가장 낮은 누설전류와 가장

높은 유전 상수 값을 가졌으며 그 값은 각각  $5 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>과 31.5이었다.

PECVD법으로 형성시킨  $Ta_2O_5$  박막은 RF power 0.47W/cm<sup>2</sup>일때 가장 낮은 누설 전류와 가장 높은 유전상수를 가지며 그 값은 각각  $2.5 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>와 24.0였으며 이때에 가장 적절한 ion bombardment가 일어났다고 생각된다.

TEM 사진으로부터 Si/ $Ta_2O_5$  계면에  $SiO_2$ 로 생각되는 중간층이 관찰되었으며  $Ta_2O_5$ 가 비정질임을 확인하였다.

#### 5. 후 기

이 연구는 한국과학재단 (91-04-00-07) 및 한양대학교 산업과학연구소의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사사를 드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. M. Koyanagi, H. Sunami, N. Hashimoto and M. Ashikawa, Processings of the International Electron Device Meeting, 348 (1978)
2. H. Sunami, T. Kure, N. Hashimoto, K. Itoh, T. Toyabe and S. Asai, IEEE Transaction on Electron Devices, **ED-31**, 746 (1984)
3. M. Lenzlinger and E. H. Snow, J. Appl. Phys., **40**, 278 (1969)
4. R. R. Razouk and B. E. Deal, J. Electrochem. Soc., **126**, 1573 (1979)
5. C. Glenn Shirey, J. Electrochem. Soc.: Solid State Science and Technology, **132**, 488 (1985)
6. Z. A. Weinberg, J. Appl. Phys., **53**, 5052 (1982)
7. Karl F. Roenigk and Klaus F. Jensen, J. Electrochem. Soc.: Solid State Science and Technology, **34**, 1777 (1987)
8. Eric A. Brandes, Smithells Metals Reference Book, Butterworths, 6th ed., **8-60** (1983)
9. R. F. Bunshah, Deposition Technologies for Films and Coatings, Noyes Publication, 257 (1982)
10. 박상균, 박종완: 대한금속학회지, **29**,

- 1018 (1991)
11. Y. Numasawa, S. Kamayama, M. Zenke and M. Sakamoto, **IEDM89** 43 (1989)
  12. S. Kamiyama, T. Saeki, H. Mori and Y. Numasawa, **IEDM91** 827 (1991)
  13. M. Matsui, S. Oka, K. Yamagishi, K. Kuroiwa and Y. Tarui, *J. J. Appl. Phys.*, **27**, 506 (1988)
  14. H. Shinriki, M. Hiratani, A. Nakao and S. tachi; Extended Abstracts of the 1991 International Conference on Solid State Devices and Materials, pp.198 (1991)