

## 열산화 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막에 미치는 RTA 후처리의 영향

문환성 · 이재석 · 한성욱 · 박상균 · 양승기\* · 이재천\*\* · 박종완

한양대학교 금속공학과

\*삼성종합기술원

\*\*한국자원연구소 희유금속연구실

## RTA Post-treatment of Thermal Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Thin Films

Hwan-Seong Moon, Jae-Suk Lee, Sung-Wook Han, Sang-Kyun Park, Seung-Kee Yang\*,

Jae-Chun Lee\*\*, Jong-Wan Park

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

\*Sam Sung Advanced Institute of Technology

\*\*Rare Metal Research Lab., KIGAM

**초 록** : P-type (100) Si wafer 위에 400 Å의 Ta를 증착하여 열산화법으로 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막을 형성시킨 후 RTA 후처리를 통하여 절연파괴전장 특성 개선을 이루고자 하였다. 유전상수에 미치는 RTA 후처리의 영향은 미약하지만 절연파괴전장은 RTA 조건에 따라 큰 변화를 나타내었다. 결정화 온도 이상의 RTA 온도에서는 0.5MV/cm의 낮은 절연파괴전장을 나타내었으나 결정화 온도 이하의 RTA 온도에서는 절연파괴전장이 5.4MV/cm로 RTA 효과가 크게 나타났다. 이러한 RTA 효과는 RTA 온도 575°C에서 flat-band voltage shift가 RTA 시간에 따라 변화가 없는 것으로 미루어 보아 RTA 효과는 계면 변화에 의한 것이 아님을 알 수 있었으며, RBS 분석을 통하여 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막의 치밀화에 의한 것임을 확인할 수 있었다.

**Abstract** : The effects of RTA treatment on the breakdown strengths were studied for tantalum pentoxide(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) films prepared by thermal oxidation of dc-sputtered Ta(400 Å) on p-type (100) Si wafer. While the relative dielectric constants of the RTA-treated specimens were not remarkably affected, the breakdown strengths of the RTA-treated specimens were greatly changed by RTA temperature and time. After the RTA treatment, the breakdown strengths of the specimens RTA-treated at the temperature below the crystallization temperature were increased to 5.4MV/cm, while those of the specimens RTA-treated at the temperature above it were decreased to 0.5MV/cm. RTA time-independence of the flat-band voltage shift reflected that the RTA post-annealing effects on the breakdown strengths were not due to the interface reaction between the Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> layer and the Si substrate but, through the RBS analysis, to densification of the Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films.

### 1. 서 론

반도체 소자가 ULSI급인 256M DRAM으로 초고집적화 되면서 capacitor의 구동에 필요한 최소 전하량(Cs)을 확보하기 위한 유전 박막의 두께는 SiO<sub>2</sub>의 환산 두께로 계산할 경우 40 Å 이하로 줄어들게 된다. 이러한 두께의 감소는 기존의 유전 박막 재료인 SiO<sub>2</sub>로서는

물리적 한계에 이르게 되어<sup>1-4)</sup> 40 Å의 두께에서 SiO<sub>2</sub>를 capacitor에 적용할 때 절연파괴전장은 2 MV/cm 정도로 아주 낮아 소자에 적용하기 매우 어렵다. 이에 두께를 크게 낮추지 않아도 될 정도의 유전율을 가진 새로운 고유전 물질의 개발이 필수적이게 되었다.

ULSI급 반도체 소자에 적용하기 위한 고유전 재료 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 중 TiO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, PZT, BaTiO<sub>3</sub>

등의 다른 고유전 재료보다 박막 특성이 우수하여 차세대 capacitor 재료로서 각광을 받고 있다.<sup>5)</sup> 금속 Ta 박막을 열산화하여 형성시킨 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막은 유전상수가 22~25 정도로 SiO<sub>2</sub>에 비해 6배 정도로 크나 누설전류가 비교적 크고 절연파괴전장이 낮다는 문제점이 있다. 따라서, 본 연구에서는 dc magnetron sputtering으로 금속 Ta를 p-type Si 기판 위에 증착시킨 다음 열산화 하여 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막을 형성시킨 후 RTA 후처리를 통하여 절연파괴전장을 개선하고자 하였다.

RTA 처리는 고온까지 수초내에 도달시켜 짧은 시간 열처리하여 기판과의 반응과 doped 영역의 확산을 최소화할 수 있는 방법이다.

### 2. 실험방법

본 실험에서는 비저항은 5~10Ω·cm의 p-type(100) Si wafer를 사용하였다. Wafer를 9:1의 NH<sub>4</sub>F:HF를 사용하여 30초간 부식시켜 자연산화막을 제거한 후 deionized water로 세척한 후 4N Ta target를 사용하여 dc magnetron sputtering으로 약 400Å의 Ta를 증착시켰으며 이때 기판의 온도는 증착된 Ta 박막이 비정질 구조가 되도록 상온으로 유지하였다. Ta 박막을 oxidation tube furnace에서 dry O<sub>2</sub>를 500scc/min 유속으로 흘리면서 600°C와 550°C에서 각각 산화시켰다. 이때 산화 시간은 10분부터 160분까지로 하고 산화된 시편을 RTA에서 열처리하여 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막을 형성하였다. 이 중 550°C, 20분 처리한 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막을 550°C~900°C까지 Ar 분위기에서 RTA 후처리하여 누설전류 특성 개선을 이루고자 하였다. 본 연구에서 사용한 RTA system은 자체 제작한 것으로 개인용 컴퓨터로 온도 제어하였다.

Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막의 두께와 굴절율은 ellipsometer를 사용하여 측정하였고 결정 구조를 관찰하기 위해서 20°~70°의 범위에서 scanning rate 6°/min와 35kV, 20mA의 조건에서 XRD 분석을 행하였다. RBS spectrum은 1.62 MeV <sup>4</sup>He<sup>+</sup> 이온으로부터 얻었다.

Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막의 I-V, C-V 특성을 측정하기 위하여 5000Å의 blanket Al을 evaporation 방법으로 증착하여 Al/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/p-Si의 MIS capaci-

tor를 제작하였다. C-V특성은 HP4280A를 사용하여 1MHz에서 인가전압을 -4V에서 +4V로 변화시키면서 측정하였다. I-V 측정은 HP4145B를 사용하여 ramping speed 0.1V/sec로 절연파괴가 일어날 때까지 인가전압을 계속 증가하였다. 단면 투과전자현미경 시편은 기계적 연마 방법으로 준비하여 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

RTA 후처리 할 시편을 선택하고자 가장 적절한 산화온도로 보고되어지고 있는 550°C와 600°C에서<sup>6)</sup> 산화시간을 변수로 하여 열산화 실험을 행하였다. Fig. 1에 산화시간에 따른 열산화 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막의 유전상수와 절연파괴전장을 나타내었다. 절연파괴전장은 누설전류가 10<sup>-7</sup>/cm<sup>2</sup> 이거나 갑작스런 누설전류의 증가를 보이는 인가 전장으로 정의하였다. 산화온도에 관계없이 산화시간이 20분 이상일 경우 유전상수는 변화가 거의 없으며 이는 이온도 범위에서 증착된 400Å Ta 박막이 20분 이내에 모두 산소와 반응하였기 때문이라고 생각한다. 절연파괴전장은 550°C 시편의 경우 산화 시간이 증가함에 따라 박막 치밀화에 의해 점차 증가하였으며 600°C로 산화한 시편에서는 산화시간 40분에서 2.4MV/cm로 최고치를 보인 후 점차 감소하였다. 이는 박막의 산화가 거의 완료 되어가는 시점에서 결정화

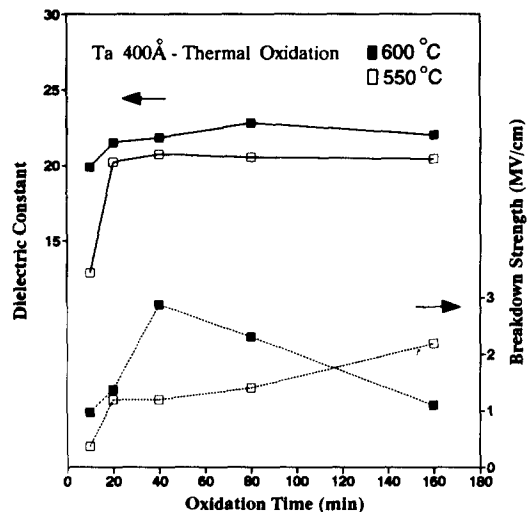


Fig. 1. Dependence of dielectric constant and breakdown strength on oxidation time.

의 진행이 점차 활발해지는 현상에 기인한다고 여겨진다.<sup>7)</sup> RTA 후처리 시편의 선택에 있어서 RTA 효과를 관찰하기 위해 증착된 탄탈륨이 산소와 모두 반응한 상태이며 본 실험의 조건 중 특성 개선의 여지가 있는 초기 온도와 시간을 선택하였다. 본 실험에서 행한 550°C, 20분의 산화조건이 앞에 기술된 조건에 가장 부합된다고 사료되어 RTA 후처리 시편으로 택하였다. 이 시편의 유전상수와 절연파괴전장은 20.2와 1.2MV/cm이었으며 ellipsometer에 의해 측정된 두께는 901Å이었다.

Fig. 2에 RTA 온도에 따른 유전상수와 절연파괴전장의 변화를 나타내었다. 유전 상수는 고온에서 약간 감소하며 이것은 Si 확산에 의한 유전상수 값의 감소로 생각된다.<sup>8-10)</sup> 이러한 Si는 SiO<sub>2</sub>의 형태가 아닌 Ta-O-Si 형태로 존재하며 또한 대부분의 Si는 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Si 계면에 존재하며 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막 내부의 Si의 영향에 의해 유전상수가 낮아진다고 보고되고 있다.<sup>10)</sup> 절연파괴전장은 결정화온도 이하의 온도에서는 상당히 큰 증가를 보이고 있으나 결정화 온도보다 높은 700°C 이상에서는 결정화 효과에 의해 0.5MV/cm 이하의 아주 낮은 값을 나타내었다.

Fig. 3에 RTA 시간에 따른 유전상수와 절연파괴전장의 변화를 나타내었다. 여기서

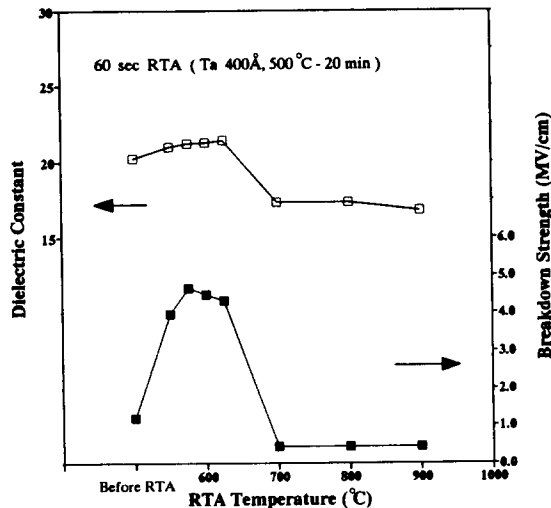


Fig. 2. Dependence of dielectric constant and breakdown strength on RTA time

RTA 온도는 RTA 효과가 가장 크게 나타난 575°C와 결정화 온도 이상인 700°C로 하였다. RTA 온도 575°C인 경우, 유전상수는 초기 30초까지 증가하는 경향을 보이며 이는 박막 조밀화에 의한 RTA 효과에 의한 현상으로 생각되고 RTA 시간이 증가함에 따라 Si 확산에 의해 다소 감소하는 경향을 나타내었다. 절연파괴전장은 RTA 시간이 증가함에 따라 증가하여 RTA 시간 120초에서 약 5.4MV/cm의 큰 값을 나타내었으며 이는 RBS spectrum 분석 결과, 박막 치밀화에 의한 현상이다. 반면에 RTA 온도 700°C의 경우 유전상수는 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 일반적으로 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막은 비정질 상태일 때보다 결정화되면 polarizability가 커져 유전 상수가 증가하나 여기서는 앞에 기술한 Si 확산과 관련된 요소가 더욱 중요한 인자로 작용된 것으로 생각된다. 절연파괴전장의 경우는 박막이 결정화됨에 따라 감소되어 열처리 시간에 상관없이 매우 낮은 값을 나타내었다.

Fig. 4에 여러가지 RTA 조건에서의 XRD pattern을 나타내었다. 결정화 온도 이상의 온도인 700°C에서는 10초의 아주 짧은 RTA 처리에 의해서도 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막의 결정화가 일어났음을 확인할 수 있었다. 이를 통해 700°C 이상의 온도에서 낮은 절연파괴전장을 나타내는 원인이 결정화에 따른 누설전류 통로의 증가

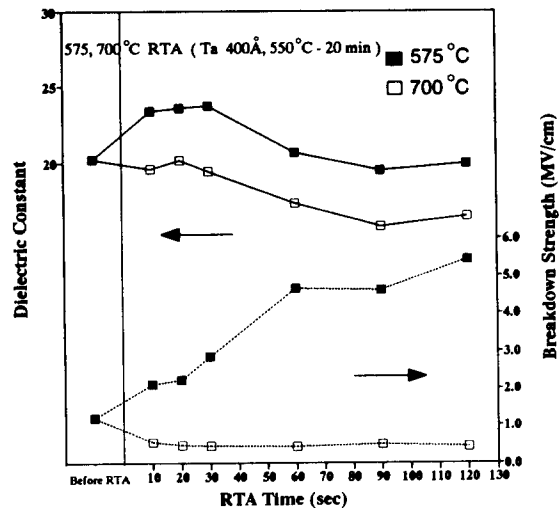


Fig. 3. Dependence of dielectric constant and breakdown strength on RTA temperature

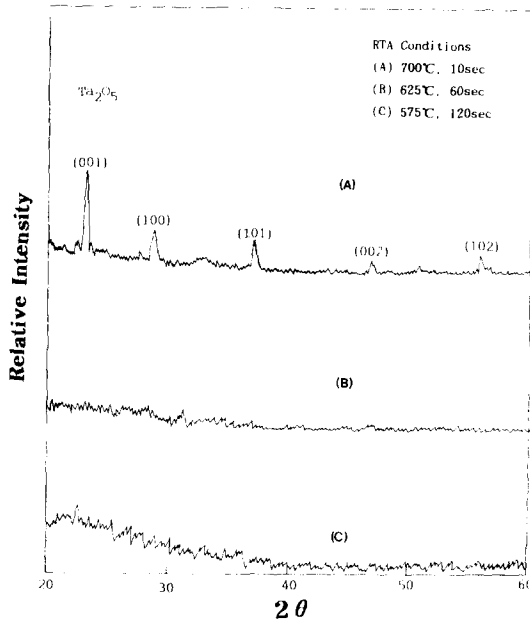


Fig. 4. XRD patterns of the Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films at different RTA conditions.

에 의한 것임을 알 수 있었다. (C)는 가장 큰 RTA 효과를 가졌던 575°C, 120초 RTA 조건의 시편의 pattern이며 그 결정 구조는 RTA 처리 전과 동일한 안정된 상태의 비정질임을 확인할 수 있었다.

Fig. 5에 RTA 온도와 RTA 시간에 따른 flat-band voltage shift의 변화를 나타내었다. 700°C 이하의 RTA 온도에서는 거의 변화가 없다가 700°C 이상에서 상당히 증가하는 것이 관찰되었다. 이것으로 보아 700°C 이상의 온도에서는 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 Si의 계면에서 반응이 활발하게 되어 산소 친화력이 큰 Si으로 인해 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막3내의 Ta이 일부 환원되면서 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Si 계면에 산소 공공을 여기 시켰다고 생각된다. 이러한 산소 공공은 음전하를 띠는 고정 전하이므로<sup>11)</sup> flat-band voltage shift가 증가하는 것이라고 생각된다. 또한 RTA 온도 575°C에서는 RTA 시간에 따른 flat-band voltage shift의 변화를 관찰할 수 없었다. 이로부터 이 온도의 RTA 처리에 의해서는 Si-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 계면에서 상호반응이 일어나지 않았음을 알 수 있었으며 RTA 처리에 의해 절연 파괴전장이 증가하는 이유는 계면의 상태 변화에 의한 것이 아님을 알 수 있었다.

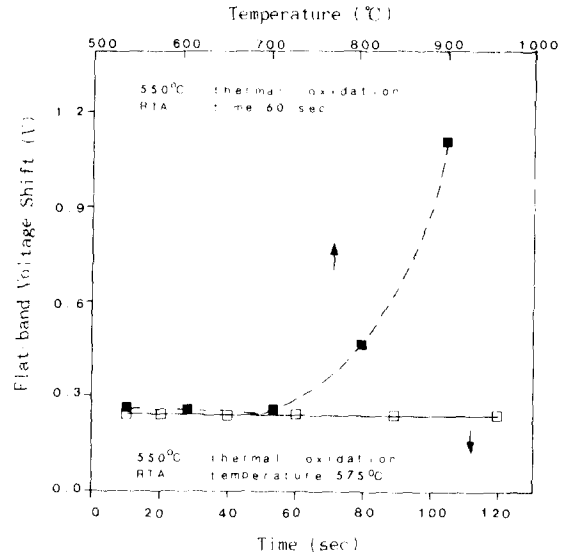


Fig. 5. Dependence of flat-band voltage shift on RTA temperature and time.

Fig. 6에 급속 Ta 박막과 열산화 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막의 RTA 처리 전과 후의 RBS spectrum을 나타내었다. 이때의 RTA 조건은 가장 RTA 효과가 크게 나타난 575°C, 120초 이었다. RBS 분석을 통하여 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막의 조성이 이론적 stoichiometry에 근접하였음을 확인할 수 있었다. RTA 처리 전후를 비교했을 때, 조성의 변화는 전혀 일어나지 않았으며 Si-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 계면에 존재할 수 있는 새로운 중간층이 검출되지 않았다. Ta의 경우, 표면에 존재하는 Ta는 He 이온의 에너지가 1.54MeV에서 검출되며 깊이가 깊어짐에 따라 연속적으로 작은 에너지값을 가진다. 급속 Ta는 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 Ta 보다 단위 면적당 많은 원자가 존재하므로 큰 yield를 가지게 된다. Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막의 Ta는 RTA 처리 후의 경우에서보다 RTA 처리 전의 경우에 더 낮은 에너지에서 사라진다. 이것은 RTA 처리 전의 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막 내의 Ta이 표면으로부터 더 깊은 부분까지 존재하고 있음을 의미한다. 따라서, 급속 Ta 박막이 열산화에 의해 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막으로 형성된 후 RTA 처리에 의해 두께 감소가 일어났음을 확인할 수 있었으며 RTA 처리 전보다 RTA 처리 후에 시편의 두께가 약 13% 정도 감소되었다. 이로 보아 RTA에 의한 절연 파괴전장 증가 효과는 박막의 조밀화에 의한 것으로 사료된다.

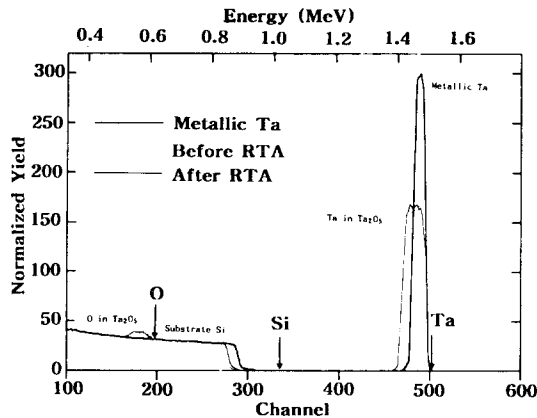


Fig. 6. RBS spectra of the metallic Ta film, thermally oxidized  $Ta_2O_5$  film and RTA treated  $Ta_2O_5$  film.

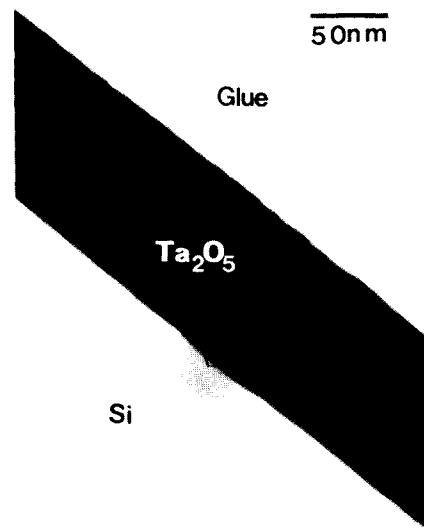
Fig. 7은 RTA 조건  $575^\circ C$ , 120초 시편의 단면 투과전자현미경 사진이다. Si와  $Ta_2O_5$  계면이 균일하며 개재 계면이 존재하지 않음을 확인할 수 있었고, 전자 회절 무늬로부터  $Ta_2O_5$  박막의 구조가 비정질임을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

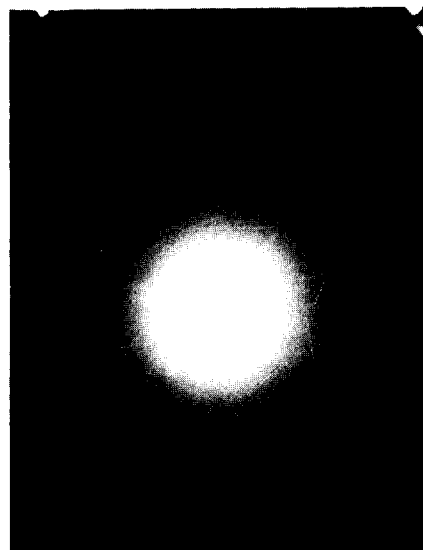
열산화  $Ta_2O_5$  박막을 RTA 후처리하므로써 절연파괴전장의 개선을 이룰 수 있었다. 열산화 조건  $550^\circ C$ , 20분 시편의 절연파괴전장은  $1.2MV/cm$  이었고, 이 시편을 RTA 조건  $575^\circ C$ , 120초로 후처리하였을 때 가장 큰 RTA 효과를 나타내었다. 이 조건에서 절연파괴전장은  $5.4MV/cm$ 로 증가하였다. RTA 후처리에 의한 절연파괴전장의 개선은 flat-band voltage shift의 변화의 관찰에 의해  $Ta_2O_5$ -Si 계면 반응에 의한 것이 아님을 확인 되었으며 RBS 분석을 통하여  $Ta_2O_5$  박막의 조밀화에 의한 것임을 알 수 있었다. 또한, RTA 효과가 가장 크게 나타난  $575^\circ C$ , 120초 시편의 단면 투과전자현미경관찰을 통하여 계면 반응이 일어날 경우 존재할 수 있는 중간층은 관찰되지 않았다.

#### 후 기

이 연구는 한국과학재단(91-04-00-07)의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.



(A) (X 200K)



(B) Diffraction Pattern

Fig. 7. Cross-sectional TEM photographs of the  $Ta_2O_5$  thin film treated by RTA at  $575^\circ C$ , 120 sec

### 참 고 문 헌

1. R. R. Razouk and B. E. Deal, J. Electrochem. Soc., **126**, 1573(1979)
2. G. Lewicki and J. Maserjian, J. Appl. Phys., **46**, 3032(1975)
3. C. G. Shirey, J. Electrochem. : Solid State Science and Technology, **132**, 488(1985)
4. Z. A. Weinberg, J. Appl. Phys., **53**, 5052 (1982)
5. K. F. Roenigk and K. F. Jensen, J. Electrochem. : Solid State Science and Technology, **134**, 1777(1987)
6. S. K. Park and J. W. Park, 대한금속학회지, **29**, 1018(1991)
7. G. S. Oehrlen, J. Appl. Phys., **58**, 1587 (1986)
8. G. S. Oehrlen, Thin Solid Films, **156**, 207 (1988)
9. A. G. Revesz, J. Allison, T. Kikendall, and J. Reynolds, Thin Solid Films, **23**, 563 (1974)
10. A. G. Revesz and T. Kikendall, J. Electrochem. Soc., **123**, 1514(1976)
11. R. C. Buchanan, Ceramic Materials for Electronics, 58(1986)