

PECVD법으로 증착된 Ta₂O₅ 박막의 누설전류에 미치는 RTA의 영향

김진범 · 이승호 · 소명기

강원대학교 공과대학 재료공학과

Effect of RTA on Leakage Current of Ta₂O₅ Thin Films Deposited by PECVD

Gin Beum Kim, Seoung Ho Lee and Myoung Gi So

Department of Materials Engineering, Kang Won National University

초 록 본 연구에서는 반응기체 TaCl₅(99.99%)와 N₂O(99.99%)를 사용하여 PECVD법으로 P-type(100) Si 기판위에 Ta₂O₅박막을 증착시킨 후 RTA 후처리를 통하여 누설전류를 개선시키고자 하였다. 실험결과, 증착온도 증가에 따라 굴절율은 일정하게 증가하였고 500°C에서 최대 증착속도를 보였다. 증착된 Ta₂O₅막의 FT-IR 분석결과 증착온도 증가에 따라 Ta-O bond peak intensity가 증가함을 알 수 있었으며, 누설전류 측정결과 증착온도가 증가함에 따라 누설전류값이 감소함을 알 수 있었다. 또한 증착된 Ta₂O₅막을 RTA 방법을 이용하여 후처리 한 결과, as-deposited 상태보다 누설전류가 감소함을 알 수 있었으며 이는 RTA 처리후 AES와 FT-IR 분석을 통하여 Ta₂O₅막 내의 oxygen 농도와 Ta-O bond peak intensity를 측정한 결과 RTA 후처리에 의하여 Ta₂O₅막 내에 존재하는 O-deficient 구조들이 감소한 때문이었다.

Abstract The effects of RTA treatment on the leakage current have been studied for tantalum pentoxide (Ta₂O₅) films deposited by PECVD on P-type(100) Si substrate using TaCl₅(99.99%) and N₂O(99.99%) gaseous mixture. The refractive index increased with increasing the deposition temperature and the maximum deposition rate was obtained at 500°C.

The Ta-O bond peak intensity of as-deposited Ta₂O₅ increased with increasing the deposition temperature through FT-IR analysis and the leakage current value was decreased with increasing the deposition temperature. The small leakage current value obtained after RTA treatment of as-deposited Ta₂O₅ was found to be due to the reduction of O-deficient structure in the film. The increases of the oxygen concentration and the Ta-O bond peak intensity in the film after RTA treatment were measured by AES and FT-IR analyses.

1. 서 론

최근 반도체 제조공정 기술의 발전으로 집적도가 VLSI에서 ULSI로 발전함에 따라 단위소자의 크기가 급격히 축소되고 최소선폭(1 μ m이하)이 크게 감소, 게이트 절연막 및 유전박막에 고전계가 인가됨으로서 전기적특성 및 신뢰성에 문제가 야기되고 있다. 이에따라 게이트 절연막의 초박막화(100Å이하) 및 고신뢰성, 그리고 capacitor film의 용량증대를 위한 capacitor 절연막의 박막화와 실효면적을 증대시키는 방법, 그리고 차세대(256Mb)

DRAM을 실현시키기 위해서 보다 유전율이 높은 물질을 개발하는 방법들에 대한 연구가 필수적이다. 따라서 기존의 Si/SiO₂($\epsilon=4$) 보다 유전강도와 유전상수가 큰 양질의 Si₃N₄ 박막이 고려되었으나 Si와 Si₃N₄($\epsilon=7$) 계면에서 interface state가 많이 존재하는 단점이 있어 주로 passivation막의 용도로 사용되고 있다.

그러므로 최근에는 높은 유전상수와 고전계에서 절연 파괴전압이 우수한 Ta₂O₅($\epsilon=25$) 박막에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

이와같이 고유전상수를 갖는 Ta₂O₅ 박막의

제조방법에 있어 PVD방법에 의해 제조된 Ta₂O₅ 박막은 전기적 특성에 있어 CVD 방법에 의해 제조된 Ta₂O₅박막보다 누설전류는 감소하나 step coverage에 문제가 있어 차세대 절연막의 집적도에 문제점을 갖고 있으며, CVD 방법에 의해 제조된 Ta₂O₅ 박막은 전기적인 특성면에서 미흡하지만 집적도면에서 우수한 특성을 갖는다. 이러한 CVD 방법중에서 thermal stress를 최소화할 수 있고 저온공정의 장점을 갖는 PECVD 방법을 이용하여 제조한 Ta₂O₅ 박막은 전기적특성 및 신뢰성면에서 높은 절연특성을 갖는 반면에 비교적 높은 누설전류에 대한 단점이 있다고 보고되고 있다¹⁾.

이러한 누설전류에 대한 문제점을 개선시키고자하는 최근 연구자들의 보고에 의하면 증착된 Ta₂O₅막을 열처리를 통하여 Ta₂O₅막내에 존재하는 vacancy와 defect를 감소시켜 막을 치밀화 함으로써 interface에서 space charge의 이동을 제어할 수 있어 전기적 특성의 향상과 누설전류의 감소를 이룰 수 있다고 보고하였으나 기존의 furnace장비로 O₂ 분위기에서 장시간 열처리시 Ta₂O₅/Si 계면으로 산소가 확산, SiO₂가 생성되므로 Ta₂O₅박막의 dielectric constant가 저하되는 단점이 보고²⁾되었다.

따라서 본 연구에서는 PECVD법으로 Ta₂O₅ 박막을 증착시킨 후 기존의 furnace 열처리공정의 단점을 개선하기 위해 고온 단시간 열처리법인 RTA(rapid thermal annealing) 방법을 이용하여 Ta₂O₅/Si 계면으로의 산소확산을 억제함으로써 Ta₂O₅막의 누설전류를 개선시키고자 하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 (100) 방위를 갖는 p-type silicon wafer를 substrate로 사용하였다. 준비된 wafer를 10 : 1의 D.I. water : HF를 사용하여 30초간 cleaning시켜 자연산화막을 제거한 후 D.I. water로 세척하고 고순도의 N₂로 drying한 후 chamber내로 장입시켜 여러번의 purging을 통해 실험을 준비하였다. Base pressure는 1×10^{-5} Torr이고, working pressure는 2 Torr로 유지하였으며 기판의 온도를 실험조건인 350°C~550°C까지 상승시킨 후 R.F power에 의해 plasma를 형성시켰으며 이

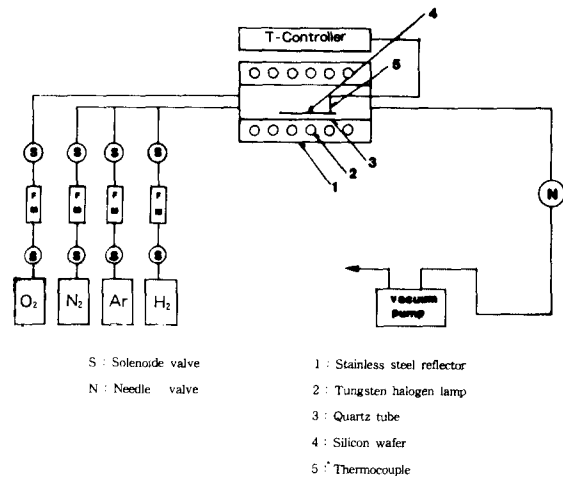


Fig. 1. A schematic diagram of RTA apparatus.

때 반응기체를 N₂O는 25~100sccm으로 변화시키고 TaCl₅는 carrier gas인 Ar(99.999%)을 사용하여 20sccm으로 고정시켜 실험을 행하였다. TaCl₅의 evaporator는 반응물의 응고를 방지하기 위하여 150°C로 일정하게 가열하였으며 carrier gas로 Ar을 이용하여 chamber내로 이동시켰다. 이와같은 조건에서 증착시킨 Ta₂O₅막을 본 연구팀이 제작한 RTA 장치를 이용하여 온도 700~800°C, 시간 180sec, dry O₂ 분위기에서 RTA를 실시하였으며 Fig. 1에 RTA장치 개략도를 나타내었다.

증착된 Ta₂O₅ 박막의 두께와 굴절율을 Ellipsometer를 이용하여 측정된 결과 330~540nm이었으며, 이때 측정치는 시편의 상, 중, 하 3point를 측정하여 평균하였다. 또한 증착층 내에 존재하는 원자조성과 원자결합상태를 알아보기 위하여 AES와 FT-IR을 이용하였다.

증착된 Ta₂O₅ 절연막의 C-V, I-V 특성을 측정하기 위하여 MIS(metal-insulator-semiconductor) 소자를 구성하였다. MIS소자는 bare silicon위에 PECVD법으로 Ta₂O₅막을 증착시킨 후 ion sputtering법으로 직경 1mm인 Au electrode를 coating하여 Au/Ta₂O₅/Si의 MIS를 제조하였다. C-V 특성은 1MHz에서 인가전압을 -3V에서 +3V로 변화시키면서 측정하였으며 I-V 측정은 인가전압을 0.1V/sec로 증가시키며 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 증착된 Ta₂O₅ 박막의 증착속도와 AES, FT-IR 분석

Fig. 2에 증착온도와 N₂O/TaCl₅ 입력비 변화에 따른 증착속도와 굴절율의 변화를 나타내었다. 증착속도는 증착온도 500°C에서 최대값을 보였으며 기판온도 500, 550°C에서 N₂O/TaCl₅ 입력비 증가에 따라 증착속도가 증가함을 알 수 있었다. 굴절율은 증착온도가 증가함에 따라 또한 N₂O/TaCl₅ 입력비 감소에 따라 증가하는 현상을 보였다.

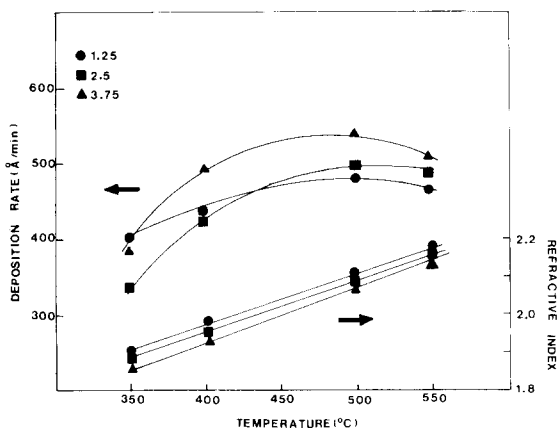


Fig. 2. Deposition rate of Ta₂O₅ films as a function of deposition temperature and N₂O/TaCl₅ input ratio.

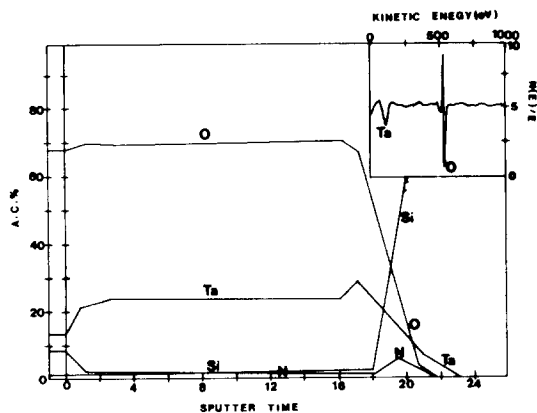


Fig. 3. AES analysis for Ta₂O₅ film deposited at N₂O/TaCl₅ : 1.25, Temp : 400°C

N₂O/TaCl₅ 입력비가 1.25일 때 각 온도구간에서 굴절율이 높게 나타났으므로 앞으로 행할 실험에서는 Ta₂O₅ 박막 증착온도에 따른 여러 변화를 관찰하기 위해 입력비는 1.25로 고정시켜 실험을 행하였다.

Fig. 3에 N₂O/TaCl₅ 입력비 1.25, 증착온도 400°C에서 증착시킨 Ta₂O₅ 박막의 AES spectrum과 depth-profile 결과를 나타내었다. 박막의 성분이 tantalum(140eV)과 oxygen(510eV)으로 이루어진 것으로 부터 증착된 막이 tantalum oxide막임을 확인하였고, depth-profile 결과 박막의 조성은 Ta₂O₅임을 알 수 있었다³⁾. 또한 불순물로 nitrogen이 존재함을 알 수 있었다.

Fig. 4에 증착온도 변화에 따른 Ta₂O₅ 박막의 막내에 존재하는 원자결합 상태를 알아보기 위해 FT-IR을 이용하여 분석한 결과를 나타내었다. Wave number 620cm⁻¹ 영역에서 Ta-O bond peak가 존재하였으며, 1070cm⁻¹ 부근에서 Si-O bond peak가 관찰되었다. 1070cm⁻¹ 부근에서의 Si-O bond peak는 Ta₂O₅ 막과 Si 계면에서 생성된 SiO₂의⁴⁾ Si-O bond로 생각된다. 결과에 나타난 현상으로는 증착온도가 증가함에 따라 Ta-O bond peak intensity가 증가함을 알 수 있는데 이는 증착온도

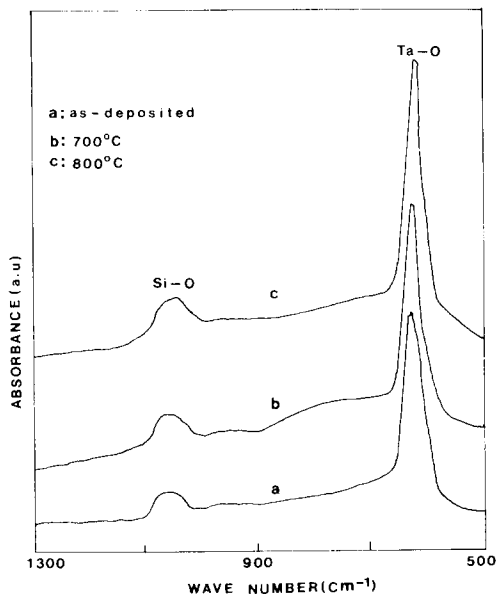


Fig. 4. FT-IR spectra of Ta₂O₅ films as a function of deposition temperature.

증가에 따라 Ta-O 결합속도가 증가해 증착속도가 증가한 Fig. 2의 결과와 일치함을 알 수 있었다. 또한 증착온도가 증가함에 따라 1070cm⁻¹에서의 Si-O bond peak intensity가 증가하였는데 이러한 결과는 고온으로 갈수록 oxygen의 확산이 많아져⁵⁾ Si-O bond peak intensity가 증가한 것으로 생각된다.

3-2. 증착된 Ta₂O₅박막의 RTA후 AES, FT-IR 분석

Fig. 5와 6에 N₂O/TaCl₅ 입력비 1.25, 증착 온도 500°C에서 증착된 Ta₂O₅박막을 dry O₂ 분위기에서 온도 700°C와 800°C로 RTA한 후에 나타난 AES depth-profile 변화와 FT-IR 분석결과를 나타내었다

Fig. 5를 보면 as-deposited막과 비교하여 RTA방법으로 O₂분위기에서 열처리시킨 결과 열처리 온도가 증가할수록 Ta₂O₅막 내의 oxygen원자의 농도가 증가함을 알 수 있다. 이러한 oxygen농도의 증가는 열처리온도가 높아질수록 Ta₂O₅막 내로 확산해 들어가는 oxygen의 양이 증가해 나타난 현상으로 생각된다.

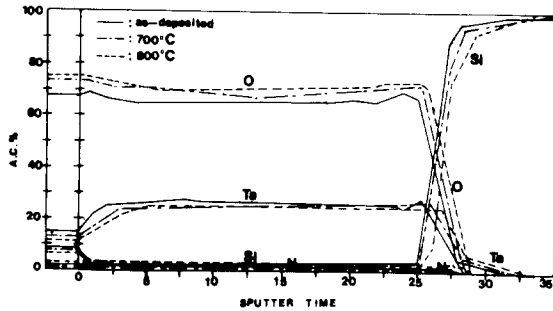


Fig. 5. AES analyses for Ta₂O₅ films deposited at 500°C before and after RTA treatments.

또한 Fig. 6을 보면 wave number 620cm⁻¹ 영역의 Ta-O bond peak intensity가 열처리 온도 증가에 따라 증가함을 알 수 있는데 이와 같은 Ta-O bond peak intensity 증가 원인은 열처리 온도가 높아질수록 Ta₂O₅막 내로 확산해 들어가는 oxygen양이 많아져 Ta₂O₅막 내부에서 산소와 결합하고 있지 않은 Ta 원자와 결합하므로써 Ta-O bond peak intensity가 증가하는 것으로 사료된다. 이러한 결과는 Fig. 5에서 나타난 AES depth-profile 결과 즉,

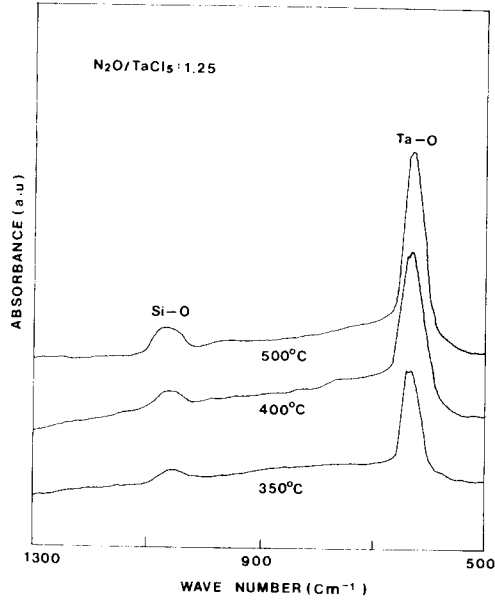


Fig. 6. FT-IR spectra for Ta₂O₅ films deposited at 500°C before and after RTA treatments.

온도증가에 따른 oxygen 원자 농도의 증가와 잘 일치함을 알 수 있다. 또한 wave number 1070cm⁻¹ 영역에서 존재하는 Si-O bond의 peak intensity는 RTA 처리 후에도 미세하게 증가함을 알 수 있다. 그 이유로는 단시간 (180sec), 고온에서 열처리하는 RTA 효과로 인해 계면으로의 과도한 oxygen 원자 확산이 어려워 Si-O peak intensity가 미세하게 증가한 것으로 사료된다.

이상 Ta₂O₅ 박막을 RTA후 AES, FT-IR 분석한 결과 열처리온도가 증가할수록 Ta₂O₅막 내의 oxygen 농도 증가와 Ta-O bond intensity가 증가함을 알 수 있었다.

3-3. RTA 전 · 후 Ta₂O₅ 박막의 전기적특성 변화

Fig. 7에 N₂O/TaCl₅ 입력비를 1.25로 고정시키고 증착온도 350, 400, 500°C에서 증착시킨 Ta₂O₅박막의 C-V 특성을 나타내었다. 그림에 나타난 것을 보면 증착온도가 증가할수록 flat band voltage(V_{fb})값이 negative voltage에서 0 voltage 방향으로 이동함을 알 수 있으며 이러한 flat band voltage 값으로부터 Ta₂O₅막 내에 positive charge가 존재함을 알

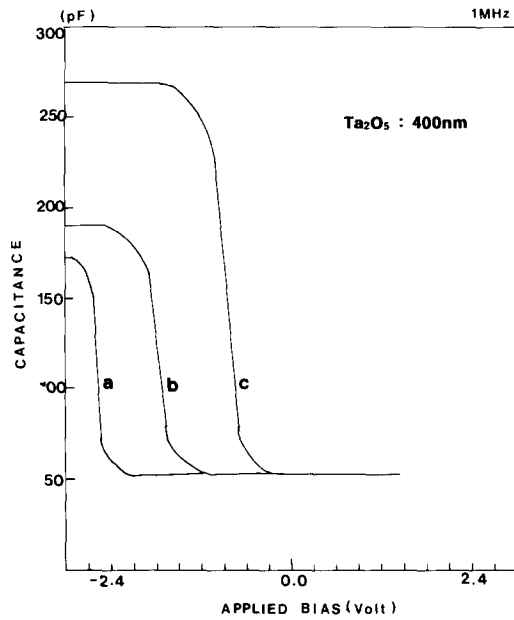


Fig. 7. C-V characteristics of Au/Ta₂O₅/P-Si capacitors. (a : 350°C, b : 400°C, c : 500°C)

수 있다. 또한 Ta₂O₅막 내에 존재하는 positive charge가 온도증가에 따라 점차적으로 감소함을 알 수 있다.

증착온도 증가에 따라 capacitance 값이 증가하였는데 이것은 온도증가에 따라 dielectric constant가 증가하여 capacitance 값이 증가한 것으로 사료된다.

Fig. 8에 증착온도를 변화시켜 증착시킨 Ta₂O₅막의 I-V 특성을 나타내었다. 그림에서 보는 바와같이 증착온도가 증가할수록 누설전류값이 감소함을 알 수 있었다. 이와같이 증착온도 증가에 따른 Ta₂O₅막의 누설전류가 감소하는 이유는 증착온도가 증가함에 따라 Ta₂O₅막의 굴절율의 증가 및 Fig. 4에서 보여진 바와같이 620cm⁻¹ 영역의 Ta-O bond peak intensity 증가 등으로 Ta₂O₅막이 치밀화되어 누설전류가 감소한 때문으로 생각된다.

Fig. 9에 500°C에서 증착시킨 Ta₂O₅ 박막을 700, 800°C에서 RTA 처리후 측정된 I-V 특성을 나타내었다. As-deposited 막보다 RTA 처리후 Ta₂O₅막의 누설전류값이 감소하였으며 RTA 온도증가에 따라 누설전류가 더욱 감소하는 현상을 보였다. 이와같이 열처리 온도증가에 따른 Ta₂O₅막의 누설전류 감소는 증착된

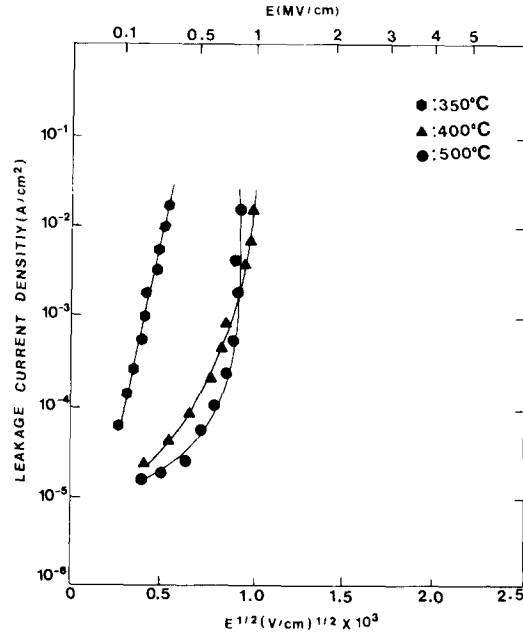


Fig. 8. Leakage current of Au/Ta₂O₅/P-Si capacitors with deposition temperature.

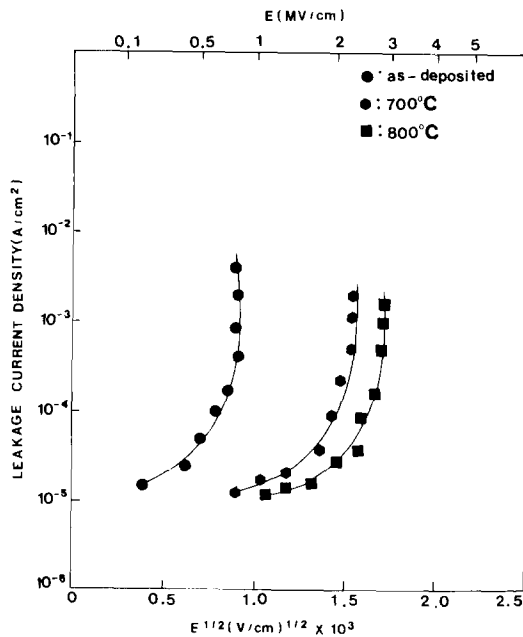


Fig. 9. Leakage current of Au/Ta₂O₅/P-Si capacitors. RTA treatments were performed after the deposition of Ta₂O₅ at 500°C.

Ta₂O₅막 내에 존재하는 결함 즉, O-vacancies 등을 oxygen 분위기에서 열처리함으로써 O

atom들이 결합들을 감소시킨 결과 누설전류가 감소한 것으로 생각되며^{2,6)} 이러한 결과는 Fig. 5에 나타난 바와같이 열처리 온도증가에 따른 oxygen 농도 증가와 Fig. 6에서 보여준 620cm^{-1} 영역의 Ta-O bond peak intensity 증가로 설명될 수 있다고 생각된다.

4. 결 론

1. PECVD에 의해 증착된 Ta₂O₅ 박막의 증착속도와 굴절율의 변화는 증착온도 500°C에서 최대증착속도를 보였으며 기판온도 500, 550°C에서 N₂O/TaCl₅ 입력비 증가에 따라 증착속도가 증가함을 알 수 있었고 굴절율은 증착온도가 증가함에 따라 또한 N₂O/TaCl₅ 입력비 감소에 따라 증가하는 경향을 나타내었다.

2. AES와 FT-IR 분석결과 RTA 온도증가에 따라 Ta₂O₅막 내의 oxygen 농도와 Ta-O bond peak intensity가 증가함을 알 수 있었다.

3. C-V 측정결과 증착온도가 증가함에 따라 flat band voltage는 0 voltage 쪽으로 이동함을 알 수 있으며 I-V 측정결과 증착온도가 증가함에 따라 누설전류값이 감소하였으며 증

착된 Ta₂O₅막을 RTA 후처리 한 결과 as-deposited막에 비해 누설전류가 감소함을 알 수 있었다. 이는 RTA후 Ta₂O₅막 내의 oxygen 농도 및 Ta-O bond 증가로 인한 O-vacancies의 감소 때문으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. Y. Numasawa, S. Kamiyama, M. Zenke, and M. Sakamoto, IEDM Tech. Dig., **43** (1989)
2. C. Isobe and M. Saitoh, Appl. Phys Lett., **56** (10) 907 (1990)
3. P. A. Murawala, M. Sawai, T. Tatsuta, and O. Tsuji, Jpn. J. Appl. Phys., **32**(1B) 368 (1993)
4. G. S. Oehriein, F. M. Heurle, and A. Reisman, J. Appl. Phys., **55**(10) 3715 (1984)
5. W. H. Knausenberger and R. N. Tauber, J. Electrochem. Soc., **120**(7) 927 (1973)
6. T. Tabuchi, Y. Sawado, K. Uematsu, and S. Koshiba, Jpn. J. Appl. Phys., **30**(11B) L1974 (1991)