

## Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막의 누설전류 및 유전특성과 박막응력

이재석 · 양승기\* · 신상모\*\* · 박종완

한양대학교 금속공학과

\*삼성종합기술원 LD-project실

\*\*전자부품종합기술연구소 센서기기연구팀

### Leakage Current, Dielectric Properties and Stresses of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Thin Films

Jae Suk Lee, Seung Ki Yang\*, Sang Mo Shin\*\*, Jong Wan Park

Department of metallurgical Engineering, HanYang University, Seoul 133-791

\*LD-project, Samsung Advanced Institute of Technology

\*\*Sensor Instrument Team, Korea Electronics Technology Institute

초 록 열산화 및 PECVD법으로 p-type(100)Si wafer위에 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막을 형성한 후 이들 박막의 전기적 특성과 박막응력 상호간의 관계를 연구하였다. 열산화 시편의 경우 dc magnetron sputtering법으로 Ta을 증착시킨 후에 산화온도와 시간을 변수로 열산화시켜 박막을 형성시켰으며 PECVD 시편의 경우 RF power density를 변화시켜가면서 박막을 형성시켰다. 이들 박막의 전기적 특성과 박막응력을 조사하여 전기적 특성과 박막응력 상호간의 관계를 조사한 결과 열산화 박막의 경우 누설전류와 박막응력은 독립적인데 반해 PECVD 박막의 경우 박막응력의 절대값은 누설전류가 증가함에 따라 증가하였다.

**Abstract** Two types of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films, prepared by thermal oxidation and PECVD, on P-type(100) Si wafers were studied to examine the relationship between electrical properties and stresses of the films. For the thermally oxidized films, Ta films were deposited on the Si wafers by dc magnetron sputtering followed by thermal oxidation as functions of oxidation temperature and time. The PECVD films were deposited on the Si wafers as a function of RF power density. The relationship between the electrical properties and film stresses were studied. In the case of thermally oxidized Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> film, the electrical properties and film stress were not found to be dependent on each other, while PECVD Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films showed that the electrical properties were depended on the film stress.

### 1. 서 론

Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 비교적 높은 유전상수를 갖는 물질로 산화 Ta capacitor, Ion sensitive FET 등에서 많이 연구되어 왔다. 특히 최근에 반도체 소자의 집적화에 따라 기존의 NO 또는 ONO를 대체하는 차세대 유전체 재료로서 BaTiO<sub>3</sub>, PZT등과 함께 많이 연구되어 왔으며 실제로 256M 및 1G급 소자에 응용하려는 연구 노력이 현재 계속되고 있다. Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 비교적 우수한 절연과 피 특성을 지니고 있는 고유전재료임에도 불구하고 기존재료에 비해 상대적으로 누설전류가 커서 소자 적용에 많은 문제점을

지니고 있다<sup>1-4)</sup>. 이러한 누설전류는 박막의 구조와 일함수 등에 영향을 받는 것으로 생각되어 오고 있으며 박막응력의 경우도 박막의 전기적 특성 특히 누설전류에 영향을 미칠 수 있는 요소로 작용될 수 있으리라 생각되나 이에 대한 연구가 거의 이루어지지 않았었다. 이에 본 연구에서는 dc magnetron sputtering으로 금속 Ta박막을 p-Type Si wafer 위에 입히고 열산화하여 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막을 형성시킨 시편과 PECVD법으로 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 형성시킨 시편의 C-V, I-V 등의 전기적 특성과 박막응력을 조사하여 두 성질 상호간의 관계를 연구하였다.

## 2. 실험 방법

비저항 5-10 $\Omega$ cm의 p-type(100) Si wafer를 HF buffer(NH<sub>4</sub>F : HF=9 : 1) 용액을 이용하여 30초간 자연산화막을 제거한 후 DI water로 세정하였다. 열산화 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 얻기 위하여 먼저 순도 99.99% Ta target를 이용하여 dc magnetron sputtering 200Å의 Ta을 증착시켰다. 이 때 초기진공은 1 $\times$ 10<sup>-6</sup>torr였으며 기판의 온도는 증착된 Ta이 비정질구조가 되도록 상온으로 유지하였다. 증착된 Ta박막을 tube furnace에서 열산화시켰다. 이때 사용된 산화 가스는 dry O<sub>2</sub>로 유속은 0.5 l/min이었으며 열산화과정은 2가지 유형으로 하였다. 첫번째는 열산화온도를 600°C로 고정하고 열산화시간을 10분에서 50분까지 10분 간격으로 실험하였으며(시편번호 : A1-A5) 두번째는 열산화시간을 40분으로 고정하고 열산화온도를 700°C에서 1000°C까지 100°C 간격으로 실험하였다(시편번호 : B1-B4).

PECVD Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 얻기 위해서 열산화시편과 같은 조건으로 Si wafer를 세정한 후 PECVD chamber에 장입하였다. Chamber의 초기진공을 1 $\times$ 10<sup>-6</sup>torr까지 얻은 후 반응압력 0.6torr에서 TaCl<sub>5</sub>와 N<sub>2</sub>O를 각각 Ta과 O source로 이용하여 30분간 증착시켰다. 이때 기판 온도는 400°C였으며 RF power는 0.23, 0.47, 0.71W/cm<sup>2</sup>(시편번호 : C1-C3)였다. 상기한 시편의 종류를 표 1에 나타내었다.

Table 1. Formation Method and Condition of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Thin Films.

Specimen	Formation Method	Formation Condition	
A1	Thermal Oxidation Dry O <sub>2</sub> 0.5 l/min	Oxidation Temperature and Time	600°C, 10min
A2			600°C, 20min
A3			600°C, 30min
A4			600°C, 40min
A5			600°C, 50min
B1			700°C, 40min
B2			800°C, 40min
B4			1000°C, 40min
C1	PECVD	RF power density	0.23w/cm <sup>2</sup>
C2	P=0.6torr		0.47w/cm <sup>2</sup>
C3	T <sub>sub</sub> =400°C		0.71w/cm <sup>2</sup>

이렇게 형성된 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막의 굴절율과 두께는 ellipsometer를 이용하여 측정하였다. 박막의 결정구조를 조사하기 위하여 Ni filtered Cu K $\alpha$ 선을 이용하여 XRD분석을 행하였으며 이때 측정조건은 scanning rate 6°/min로 가속전압과 전류는 각각 35kV와 20mA로 하였다. 박막의 응력은 레이저를 이용한 curvature 분석(Tencor, FLX 2320)으로 측정하였다. Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막의 누설전류와 유전을 특성을 측정하기 위하여 Al/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/p-Si의 MIS capacitor를 제작하였다. Capacitor전극은 thermal evaporation법으로 blanket Al을 5000Å 증착시켰다. 누설전류 측정은 HP4145B를 사용하였으며 이때 ramping speed 0.1V/sec로 0V에서 -30V까지 측정하였다. 유전율 측정은 HP4280A를 이용하여 1MHz에서 sweep rate 0.1V/sec로 인가전압을 -5V에서 5V까지로 변화시키면서 측정하였다. 박막 두께 검증과 구조를 관찰하기 위해 TEM 분석을 행하였으며 이때 시편준비는 3° 경사로 연마하여 준비하였다.

## 3. 결과 및 고찰

열산화법과 PECVD법에 의해 각각 형성된 시편의 제작조건에 따른 굴절율과 유전율 변화를 그림 1, 2, 3에 각각 나타내었다. A1-A5 시편의 경우 600°C에서 산화시간이 증가함에 따라 굴절율은 2.18에서 2.14로 다소 감소하는 경향을 보였으며 유전율은 다소 증가하다가 산화시간 50분에서 다소 감소하였다. 이는 본 저자들의 연구결과에서 나타난바와 같이 산화시간이 증가함에 따라 금속 Ta의 산화도는 증가하나 Ta/Si 계면에서 낮은 유전율을 지니는 중간층의 성장에 기인된 것이다<sup>2-3)</sup>. B1-B4 시편의 경우에 있어서도 온도 증가와 더불어 굴절율은 감소하는 경향을 보이고 있으며 유전율은 산화온도 800°C에서 최고치를 보인 후 감소하였다. 이는 온도증가에 따른 중간층 형성에 기인한 것으로 온도증가에 따른 중간층의 성장은 이미 본 저자들에 의해 연구되어진 바이며<sup>2-4)</sup> 특이한 것은 1000°C에서 산화막의 굴절율이 급격히 저하되는 현상을 보였는데 이는 1000°C가 silicide를 형성하기에 충분한 온도이기 때문에 Ta-Silicide 형성에 기인하는 것으로 생각된다. PECVD Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>인 C1-C3인 경우 RF power

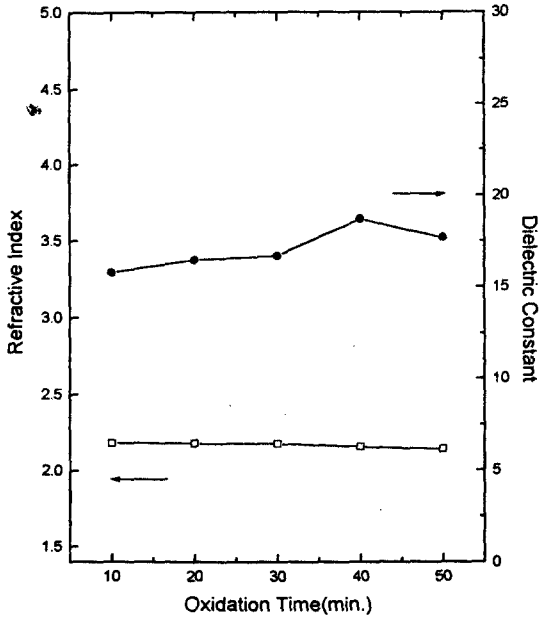


Fig. 1. Refractive index and dielectric constant variations of thermal Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films as a function of oxidation time

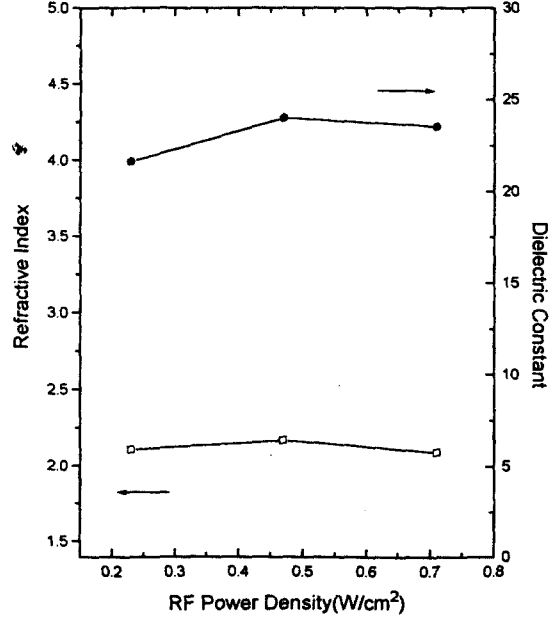


Fig. 3. Refractive index and dielectric constant variations of PECVD Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films as a function of RF power density

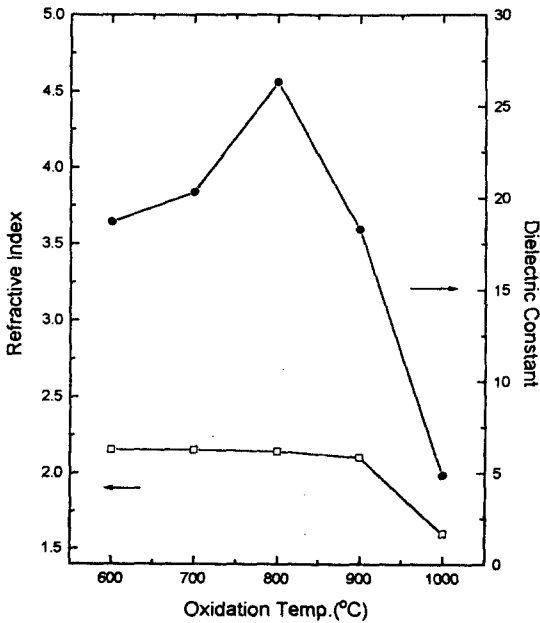


Fig. 2. Refractive index and dielectric constant variations of thermal Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films as a function of oxidation temperature

density가 증가함에 따라 굴절율은 다소 증가 후 감소하는 경향을 보여주고 있으며 유전율은 적절한 RF power density인 0.47W/cm<sup>2</sup>에

서 최고치를 보인 후 감소하였다. 이는 RF power density가 증가하면 반응 및 증착에 필요한 radical의 수가 증가하여 증착막의 stoichiometry가 좋아지며<sup>4)</sup> RF power density가 더욱 증가하면 ion-bombardment에 의해 산화막의 손상이 생겨나게 되기 때문이다. 또한 ion-bombardment가 증가하면 박막내의 dielectric dipole 거동을 어렵게 만드는 impingement site가 생성되기 때문에 유전율을 낮아지게 된다.

열산화법과 PECVD법에 의해 형성된 시편의 1, 2, 3, 4MV/cm의 전기장에서 누설전류값을 그림 4, 5, 6에 나타내었다. A1-A5시편의 누설전류는 산화온도 600°C에서 산화시간이 증가함에 따라 산화도의 증가로 인해 감소하다가 40분에서 가장 적은 값을 보인 후 다시 증가하였다. 산화시간이 증가함에 따라 누설전류 특성이 좋은 실리콘 산화물로 예상되는 중간층의 형성으로 누설전류 특성이 계속 좋아질 것이라고 생각했으나 50분에서 다시 누설전류가 증가하였다. B1-B4시편의 경우에서도 40분 산화시간에 산화온도가 증가함에 따라 누설전류가 증가하다가 800°C에서 최고치를 보인 후 감소하였다. 이를 통해 불

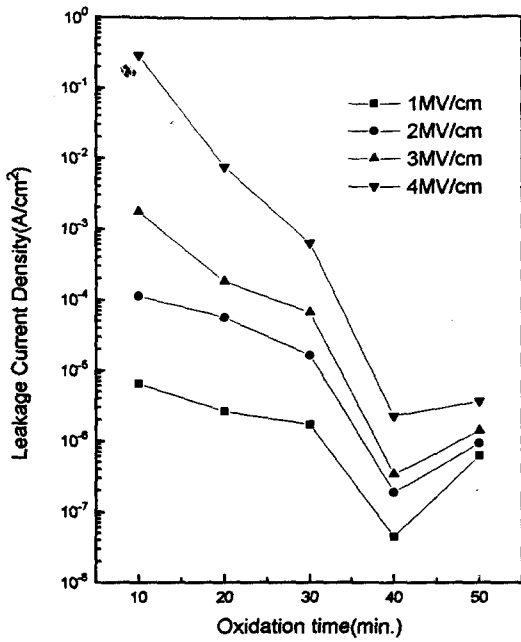


Fig. 4. Leakage current density variation of thermal Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films as a function of oxidation time

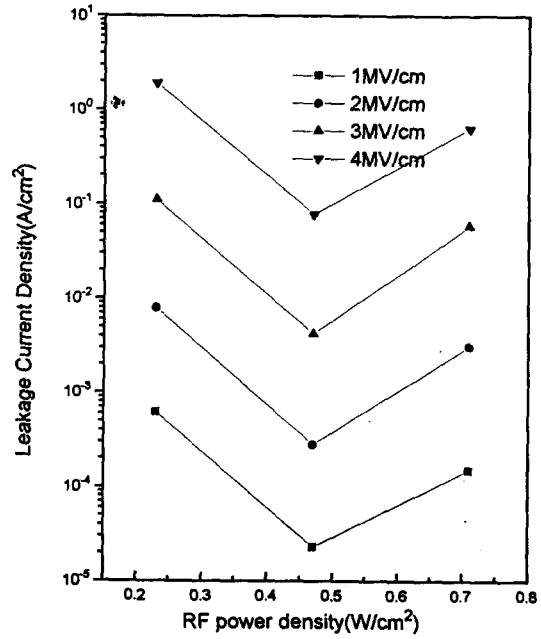


Fig. 6. Leakage current density variation of PECVD Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films as a function of RF power density

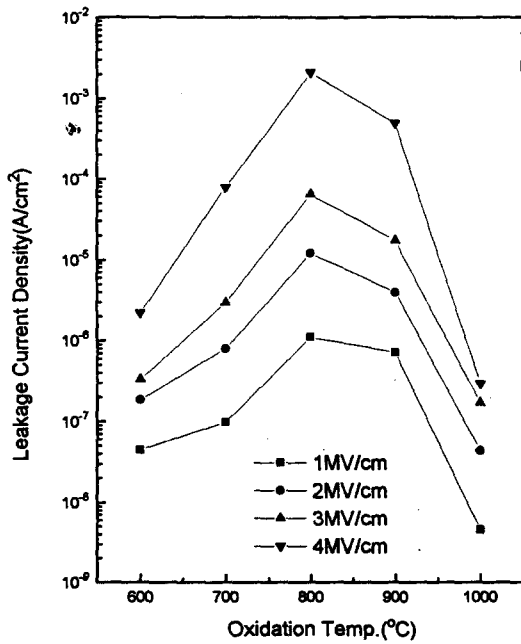


Fig. 5. Leakage current density variation of thermal Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films as a function of oxidation temperature

때 저온에서 형성된 중간층은 안정하지 못해 누설전류값을 증가시키나 충분한 고온에서 생성된 중간층은 절연특성이 우수하여 누설전류

값을 낮추는 것으로 생각된다. PECVD에 의해서 얻어진 C1-C3시편의 경우 RF power density인 0.47W/cm<sup>2</sup>에서 치밀한 막이 형성되어 낮은 누설전류 특성을 보이고 있으나 RF power density가 더욱 증가하면 박막내에 안정된 결합을 하지 못한 이온들로 인해서 누설전류값은 증가하는 것으로 알려져 있으며<sup>5)</sup> 후속열처리를 하지 않은 PECVD 박막의 경우 상대적으로 열산화 박막에 비해 높은 누설전류 값을 갖게되며 따라서 이러한 PECVD 박막은 후속열처리가 필수적이다<sup>4)</sup>.

열산화법과 PECVD법에 의해 형성된 박막의 응력값을 그림 7에 나타내었다. 열산화 시편의 경우 열산화온도가 증가함에 따라 또한 열산화 시간이 증가함에 따라 응력이 감소할 것으로 예상되었으나 큰 차이를 나타내지는 않았으며 단지 900°C 이상의 고온에서 응력이 증가하였는데 이는 silicide형성에 따른 산화막과의 열팽창 계수 차이로 인해 다소 응력이 증가한 것으로 보여진다. PECVD시편의 경우 증착된 박막의 응력은 증착물의 용융점에 대한 기판온도에 크게 좌우되는데 이는 증착원자들의 표면확산이 기판온도에 의존하기 때문이며 일반적으로 상당히 높은 압축응력

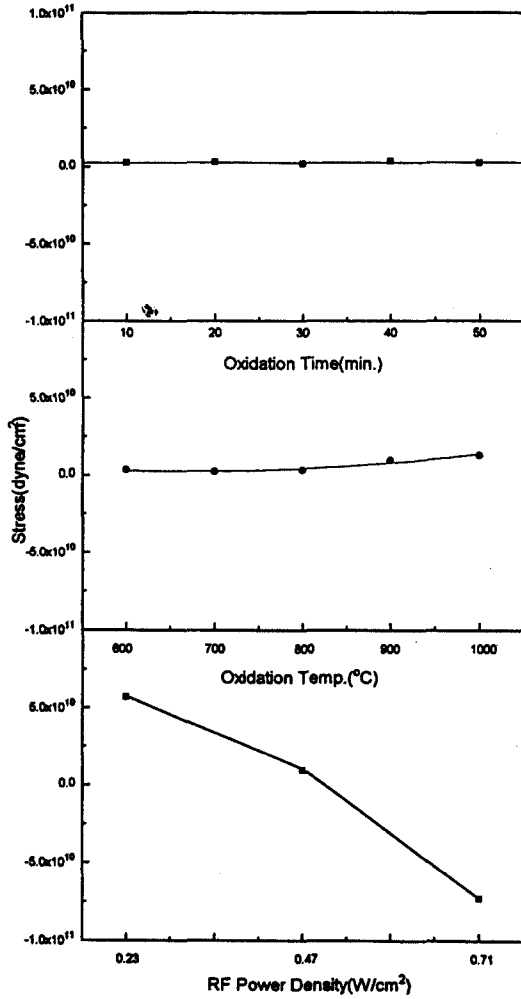


Fig. 7. Stress variation of thermal Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films as a function of oxidation time, oxidation temperature and PECVD Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films as a function of RF power density

값을 갖는다<sup>6)</sup>. 본실험의 경우 RF power density가 증가함에 따라 응력은 인장에서 압축으로 바뀌고 있음을 알 수 있다. 이는 ion bombardment 정도의 차이에 기인한 것으로 응력의 절대값은 누설전류값과 비례관계에 있음을 알 수 있다. 인장응력 상태에서는 원자간 간격이 증가하고 박막의 구조가 columnar와 같은 느슨한 구조를 지니게 되므로 이러한 조직이 누설전류의 path로 작용되었으리라 보며 압축응력 상태에서는 ion에 의한 damage로 인해 박막내 완전한 결함을 하지 못한 이온들이 누설전류의 주원인으로 작용된다<sup>5)</sup>.

박막의 누설전류와 응력 상호간의 관계를

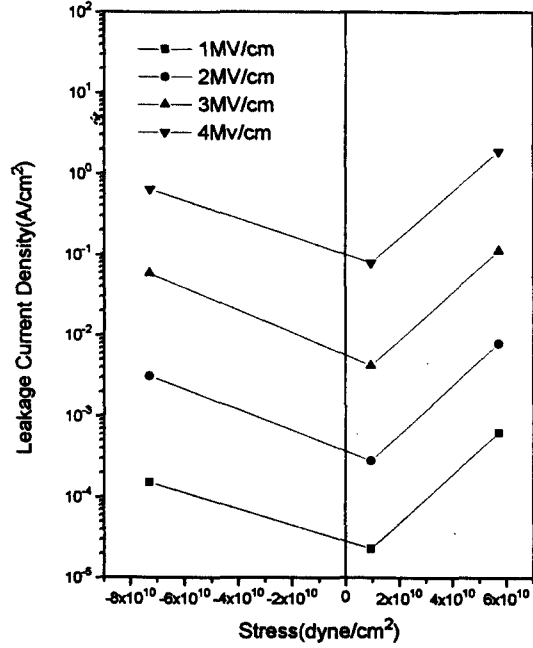


Fig. 8. Leakage current density variation of PECVD Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films as a function of stress

그림 8에 나타내었다. 열산화 시편의 경우 박막의 누설전류는 응력에 의존하지 않는 것으로 판단되나 PECVD 시편의 경우 응력의 절대값이 증가할수록 박막의 누설전류값은 증가함을 알 수 있었으며 이를 식 (1)에 나타내었다.

$$C_1 \propto 10^E \times |\sigma| \dots\dots\dots(1)$$

여기서 C<sub>1</sub>은 누설전류(A/cm<sup>2</sup>)이며, E는 인가된 전기장(MV/cm)이고 σ는 박막의 응력(dyne/cm<sup>2</sup>)이다.

열산화법과 PECVD법에 의해 형성된 시편의 XRD pattern을 조사한 결과 전시편에 걸쳐 비정질 패턴을 나타냈다. B4나 B5같은 고온산화 시편의 경우 다소의 결정성을 나타내리라고 예상되었으나 모두 비정질 상을 나타내었으며 이는 시편의 두께가 감소하면 온도가 충분히 올라가도 결정화되지 않는 박막특성에 의한 것이며 PECVD 시편의 경우 400 °C의 저온증착에서 ion bombardment에 의한 효과와 낮은 원자들의 표면 이동도로 인해 결정상의 격자에 미처 자리잡지 못했기 때문이라고 생각되어진다. 그림 9에 나타난 TEM cross section image와 SAD pattern 관찰을 통해 비정질상임을 확인하였다.

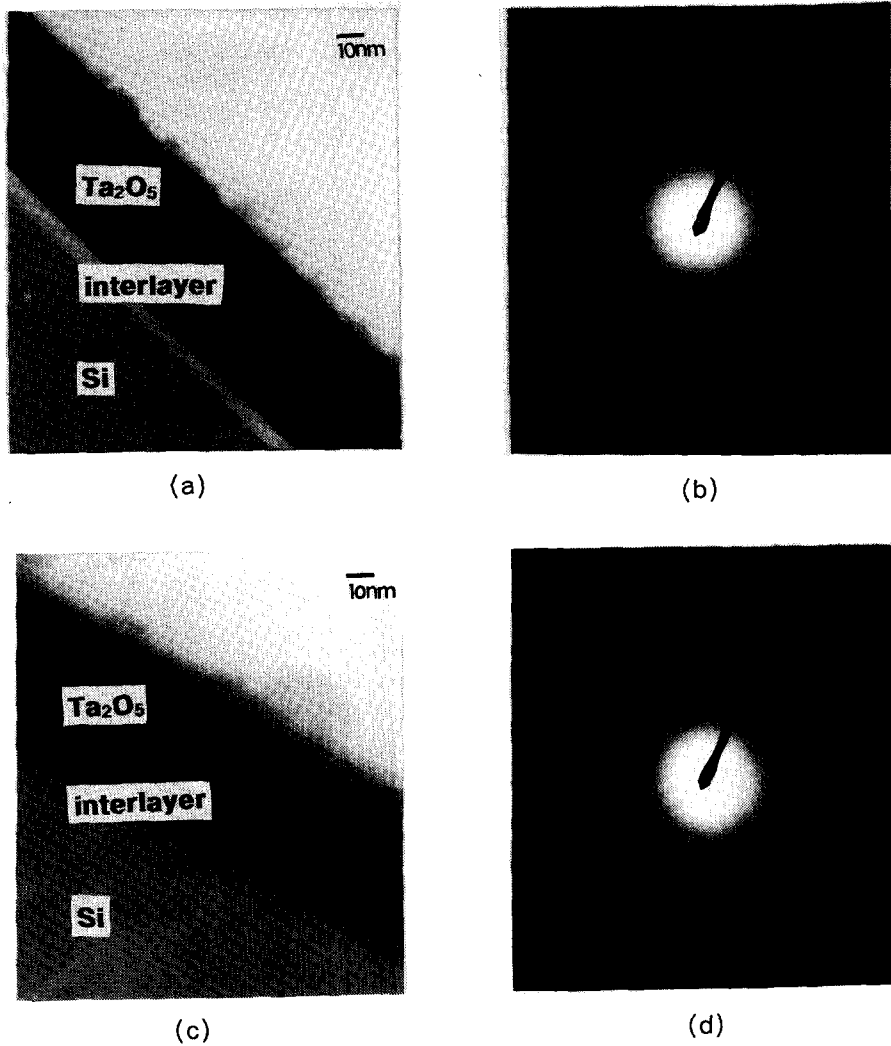


Fig. 9. TEM micrographies and SAD patterns of  $Ta_2O_5$  films; (a) micrograph of thermal oxidation film at  $900^\circ C$  40min, (b) SAD pattern of (a), (c) micrograph of PECVD film at  $0.47W/cm^2$ , (d) SAD pattern of (c).

#### 4. 결 론

$Ta_2O_5$  film의 전기적 특성중과 stress간의 관계를 관찰한 결과 박막 응력은 유전상수같은 유전특성과 굴절을 같은 물리적 특성에 특별한 함수관계를 나타내지는 않았으나 PECVD법에 의해 증착된  $Ta_2O_5$  film의 경우 박막의 누설전류는 박막의 응력의 절대값이 증가함에 따라 증가하였다.

#### 참 고 문 헌

1. K. F. Roenigk and K. F. Jensen, J. Electrochem. Soc. : Solid State Science and Technology, 34, 1777(1987)
2. 문환성, 이재석, 한성욱, 박상균, 양승기, 이재학, 박형호, 박종완, 한국재료학회지 2 (5), 353(1992)
3. 문환성, 이재석, 한성욱, 박상균, 양승기, 이재천, 박종완, 한국재료학회지 3(3), 309 (1993).
4. Hwan Seong Moon, Jae Suk Lee, Sung Wook Han, Jong Wan Park, Jae Hak Lee, Seung Kee Yang and Hyung Ho Park, J. Mat. Sci., 29, 1545(1994)
5. Y. Numasawa, S. Kamayama, M. Zenke and M. Sakamoto, IEDM 89 43(1989)
6. P. A. Flinn, Mat. REs. Symp. Proc., 130, 41. 1989.