
Ammonium Tartrate를 전해질로 사용한 Ta₂O₅의 음극 산화 공정

허창우*

The Process of Anode Oxidation on Ta₂O₅ by Electrolyte of Ammonium Tartrate

Chang-wu Hur*

요 약

Ta₂O₅ 절연막을 제조하기 위하여 ANODE OXIDATION 공정을 수립하였다. Electrolyte에서의 전압강하는 정전류 모드에서 예상되는 전압의 변화에는 영향을 주지 않지만, 정전압 모드에서 전류의 변화에 영향을 주는 것으로 나타났다. 전해질에서의 전압 강하가 음극산화 전압과 같은 값을 갖는 경우, 전류는 Ta₂O₅/전해질 계면에서의 전압 강하가 증가함에 따라 logarithmic한 형태로 변화하는 것으로 나타났다.

음극 Ta₂O₅ 절연막 제조공정에 있어서 전해질에서의 전압 강하는 정전류 모드에서 두께의 손실을 발생시키지만, 정전압 모드에서 다시 복원되기 때문에, 최종 두께는 음극산화 전압에 비례하는 것으로 나타났다.

음극 Ta₂O₅ 절연막의 전기적 특성을 조사한 결과, 항복전압은 Electrolyte의 농도와 Anodization Current에 반비례하는 것으로 나타났다. 절연막의 두께가 1500 Å 일 때 Breakdown Voltage는 350volt. 유전상수는 29로 측정되었다.

ABSTRACT

In this paper, we establish a anode oxidation process for formation of Ta₂O₅ insulator film. The voltage drop in the electrolyte is affected not in voltage change but in current change. If the voltage drop in the electrolyte is same with cathode oxidation voltage, the current changes logarithmically in proportion to the voltage drop in interface of Ta₂O₅/electrolyte. As a result of the measurement on the electrical property of Ta₂O₅ insulator film, when the thickness of the insulator film is 1500 Å, the breakdown voltage is 350volts and dielectric constant is 29.

키워드

Ta₂O₅, Anode Oxidation, Electrolyte

I. 서 론

Anodic Tantalum Oxide (Ta₂O₅) Film은 Thin Film Device 응용분야에서 dielectric material로써 가장 광범위하게 사용된다.

Ta₂O₅ 절연막은 O₂ 분위기에서 Reactive Sputtering 방

법이 Plasma Oxidation 방법으로 제조할 수 있지만, 음극산화법으로 제조한 Ta₂O₅ 절연막이 Pin Hole이 없고, Dielectric Strength나 Dissipation Factor 그리고, 화학적 내구성 등에 있어서 훨씬 우수한 것으로 밝혀졌다.

또한, Ta₂O₅ 절연막은 Ta의 Native Oxide이기 때문에 음극산화법을 사용할 경우 선택적인 산화가 가능하므로,

동일한 금속위에 Thin Film Transistor, Capacitor, Resistor 그리고, Interconnector 등을 만들 수 있는 장점이 있다.

음극산화법을 이용한 Ta₂O₅ 절연막 제조에 관한 연구는 1915년, Randall에 의하여 처음으로 연구되었다. 음극산화법으로 제조한 Ta₂O₅ 절연막 내부의 공간전하는 절연막 성장중에 결합되고, 전해질 음이온에 원인이 있다는 것이 처음 발표되었고 이후에 이에 대한 많은 연구가 이루어 졌다. Vermilyea는 Heat Annealing에 의한 Anodic Ta₂O₅ 절연막의 막질향상에 대하여 연구하였으며, Drenier, Young, Albela 등은 Anodic Ta₂O₅ 절연막의 성장 Mechanism을 수학적으로 Modeling 하는 데 성공하였다.

이러한 연구 결과에 따르면, Anodic Ta₂O₅ 절연막의 특성은 Electrolyte의 농도에 크게 의존하며, Constant Voltage Oxidation 공정이 절연막의 특성을 결정하는데 중요한 역할을 하는 것으로 나타났다.

현재 display 소자로 널리 사용되고 있는 TFT-LCD에서 Switching 소자인 TFT소자의 특성 향상은 매우 중요하다. TFT소자의 Gate Insulator로 사용되고 있는 Si₃N₄는 유전율(7)이 낮고, Pin hole이 많은 반면, 음극산화법으로 제조한 Ta₂O₅ 절연막은 유전율(28)이 높은 편이며, Pin hole이 없기 때문에 이것을 TFT 소자의 Gate Insulator로 적용할 경우, TFT소자의 Field Effect Mobility를 증가시킬 수 있을 뿐만 아니라, Leak Current를 줄일 수 있기 때문에 Channel Size가 작으면서도 특성이 뛰어난 TFT소자를 만들 수 있다.

본 논문에서는 음극산화법을 이용한 Ta₂O₅ 절연막 제조공정에 있어서 전해질의 농도 변화에 따른 Anodization Voltage와 Anodizing Current의 변화를 조사하였으며, 이로 인하여 Ta₂O₅ 절연막의 성장에 미치는 영향과 전기적 특성의 변화를 조사하였다.

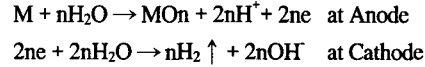
II. Anode Oxidation

음극산화법은 전해질 내에서 금속위에 산화층을 증착시키는 Electrochemical한 방법이다.

음극산화법은 Al, Ta, Nb, Ti, 그리고 Zr등과 같은 금속의 산화층을 형성시키는데 주로 사용된다. 산화하고자 하는 금속은 양극으로써 전해질 내에서 산소 이온을 끌어당기게 되며, 산소 이온들은 양극과 음극 사이에 인가되는 전계에 의해 확산되어, 이미 형성된 산화층을 지나

Oxide/Metal 경계면에서 금속 원자들과 결합을 이루게 된다.

이러한 Process를 표현하는 기본적인 화학식은 다음과 같다.



이 식에서 표현된 바와 같이 Oxide Film은 양극의 금속 기판위에 형성되며, 음극에서 수소가 발생하게 된다. 음극산화법은 주로 Aqueous Electrolyte 안에서 이루어지지만, 금속의 종류에 따라 여러 가지 염 용액이나 경우에 따라서는 산이 전해질로 사용될 수 있다.

음극산화에 있어서 Electrolyte Bath의 조건은 음극산화막의 막질을 결정하게 된다. Electrolyte의 pH값에 따라서 Oxide Film의 기계적 성질과 전기적 성질이 달라진다. 경우에 따라서는 Anodization 반응을 일으키지 않고 금속을 용해시키는 효과를 주기도 한다. 또한, Anodization Voltage와 Electrolyte의 온도 및 Deposition Time은 산화막의 두께에 영향을 주게된다.

음극산화 공정은 그림1에서 보는 바와 같이 1)Constant Current Oxidation 공정과 2)Constant Voltage Oxidation 공정으로 나누어진다.

Constant Current Oxidation 공정에서 Anodization Voltage 미리 선택된 Voltage Limit에 도달할 때 까지 Anodization Current를

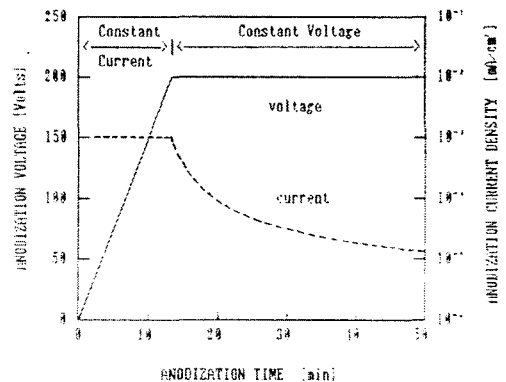


그림1. Ta₂O₅에 대한 전류-전압 음극산화 공정
Fig.1. Current-Voltage Anodization Step for Ta₂O₅

일정하게 유지하기 위하여 선형적으로 증가하게 된다. 이 주기 동안 산화막의 두께 증가율은 전류에 비례하며, 최종 두께는 전압에 의해 결정된다. 전압이 한계치에 도달하면, 전압에 의해 결정된다. 전압이 한계치에 도달한 후, 음극산화는 전류가 초기 값에 1~2%로 감소할 때까지 Constant Voltage Oxidation 공정이 이루어진다. 이 공정은 일정 두께로 형성된 산화막을 치밀하게 만들기 때문에, 산화막의 막질을 향상시키는데 중요한 역할을 하게 된다.

III. Theoretical Model 및 실험

본 실험에서 사용된 Ta의 Anode Oxidation System은 Ta/Ta₂O₅/Electrolyte System으로 표현할 수 있다.

Anodic Ta₂O₅는 Electric Field에 의존하는 Resistor R(E)와 Capacitor C의 병렬연결로 표현할 수 있으며, Electrolyte는 여기에 직렬 연결되는 Resistor Re로 표현할 수 있다.

음극산화공정에 있어서 전류는 거의 0이므로 전류는 Ionic Current로만 주어지게 된다. 실험적으로 얻어진 전류와 전계사이의 관계식은

$$I_a = A \exp(B, E)$$

로 주어지며, 전류는 전계의 Exponential 함수가 된다. 여기서, A와 B는 Ionic Conduction을 정의하는 상수이고 E는 전계이다.

음극산화공정에 있어서 전류에 의한 산화효율은 거의 100%이므로, Anodization Time t 동안에 Oxide Thickness의 증가 D는 Faraday's 법칙에 의하여, Electrolyte Cell을 지나간 전류의 양으로 표현된다.

$$dD = K \cdot dQ = K \cdot I \cdot dt$$

여기서, K는 Oxide의 특성과 관련된 비례상수이다.

전압은 Anodic Oxide와 Electrolyte에서의 전압 강하의 합으로 주어지므로

$$V = E \cdot D + I \cdot R_e$$

이 된다.

여기서, R_e는 전해질 저항이다.

Anode Oxidation공정에 있어서 Electrolyte의 종류 및 농도, 그리고 pH 값은 Oxide Film의 전기적 특성을 결정하는

데 중요한 역할을 하기 때문에 Oxidation 하고자 하는 Metal의 종류에 따라 적합한 Electrolyte의 종류 및 조건을 선택해야 한다.

Electrolyte를 잘못 선택하면 Anodic Oxide Film에 Solvent한 효과를 주기 때문에, 형성되는 Anodic Oxide Film은 Porous 한 형태를 갖기 때문에 Leak Current가 커지며, Breakdown Voltage를 감소시키게 된다. 이런 경우에 Anode Oxidation은 이 때 형성되는 기공을 통하여 진행되기 때문에 산화막의 두께는 Anodization Time과 Anodization Current에 비례하게 된다.

그러나 Ammonium Tartrate나 Ammonium Citrate와 같은 용액을 전해질로 사용하면 산화막에 Solvent한 효과를 거의 주지 않으므로 Constant Voltage Oxidation 공정에서 산화막이 일정 두께에 도달하게 되면 산화율은 거의 영으로 감소하게 되므로, 막의 최종 두께는 전압에 의존하게 된다. 이와 같은 경우에는 특별한 측정 장치가 필요 없이 원하는 두께의 산화막을 제조할 수 있는 장점이 있다. 그러나 산화막의 두께는 기본적으로 전해질의 종류에 의존하게 된다.

Ta₂O₅는 Anode Oxidation 법으로 제조하는 것이 매우 적합한 것으로 생각할 수 있다. 그 이유는 Al₂O₃와 같은 절연막은 Citrate나 Phosphates 그리고, Carbonate와 같은 Buffer 용액에서만 제

조가 가능하며, pH < 8로 제한을 받는 반면에, Ta₂O₅ 절연막은 Hydrofluoric Acid를 제외한 거의 모든 전해질을 사용할 수 있으며, pH값에 의해 크게 영향을 받지 않기 때문이다.

표1. Ta₂O₅ 음극산화에 사용한 전해질의 조건
Table.1 Electrolyte condition on Anode Oxidation

전해질 No (AmmoniumTartrate)	농도 (%)	PH	온도 (°C)
1	0.001	6.99	23
2	0.01	6.93	23
3	0.1	6.78	23
4	1	6.62	23

본 실험에서는 Anodic Ta₂O₅ 절연막 제조를 위하여 Ammonium Tartrate를 전해질로 사용하였다.

Anode Oxidation장치는 Ta를 Anodization하는 Electrolyte

Cell과 Electrolyte Cell의 Anode 전극과 Cathode 전극 사이에 Anodization Voltage V_a 와 Anodization Current I_a 를 공급하는 HP사의 6510 Constant Current Power Supply로 구성된다.

Anode Oxidation 공정 중에서 Anodization Voltage V_a 와 Anodization Current I_a 의 변화를 측정하기 위하여 Kethly 사의 Electrometer와 HP사의 X-Y Plotter를 사용하였으며, Electrolyte의 pH를 측정하기 위하여 ORION사의 pH Meter를 사용하였다.

Electrolyte Bath에는 Anode Oxidation 공정 중에 Electrolyte의 농도를 균일하게 유지시키기 위한 Magnetic Stirrer를 장치하였으며, Electrolyte의 온도에 따른 Ta₂O₅ 절연막의 특성변화를 실험하기 위하여 Bath의 둘레에 Band Heater를 내장시켰다.

Cathode 전극은 Acid를 Electrolyte로 사용할 경우에 부식을 방지하기 위하여 영국 Fisher사에서 제작한 99.99%의 Pt 전극을 사용하였으며, 표면적을 크게 하기 위하여 그물 모양의 원기둥 형태로 제작하였다. Anode 전극은 Ta Sample을 장착할 수 있는 JIG의 기능을 갖는 Cu 전극으로 제작하였다.

그리고 Bath의 3면에는 Cathode 전극과 Anode 전극 그리고, pH Electrode를 장착하기 위하여 3개의 Stand를 설치하였다.

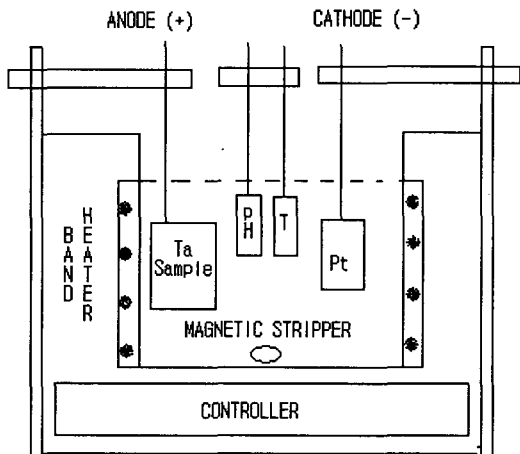


그림 2. ELECTROLYTE CELL의 구조
Fig. 2. structure of electrolyte cell

본 실험에서 사용한 Ta 시료는 미국 Corning 사의 7059 Glass를 Substrate로 하여, 일본 고순도 화학연구소에서 제

조한 Ta target을 미국 SFC사의 Sputter로 증착하여 만들었다 Ta target의 순도는 99.99%로써 Fe 0.01% Nb 0.01%, Si 0.003%의 불순물을 포함한다.

Ta시료의 제조 공정은 다음과 같다.

1 Glass 세척 : NH₄OH : H₂O₂ : DI Water를 1:2:5로 혼합하여 만든 용액 속에서 30 분간 끓인 후, TCE, Aceton, Alcohol 용액으로 각각 3분씩 초음파 세척을 한다.

2 Dry : 세척이 끝난 Glass를 IR Lamp로 가열하여 습기를 제거한다.

3 Ta 증착 : Sputter 증착법으로 Glass 위에 Ta를 2400Å 두께로 증착한다. 증착조건은 Pb=3X10⁻⁷Torr, Po=3X10⁻³Torr, Ar Flow Rate= 15.0 SCCM, I_{dc}=0.5A, V_{dc}=400 Volt, T_s=60.0min, T=25°C이다.

4 Ta 시료 세척 : TCE, Aceton, Alcohol 용액 안에서 각각 3분간 초음파 세척한다.

Anode Oxidation 공정에서 Anodization Current density의 조절을 쉽게 하기 위하여, Photolithography 공정을 통해 Ta 표면의 12cm² 면적만 Anode Oxidation되도록 PR Pattern을 만든다.

5 PR Coating : Spin Coater를 이용하여 5000RPM의 속도로 AG 1350 Posi-PR을 1.5μm 두께로 Coating 한다.

6 Soft Baking : 95°C에서 20분간 PR을 Baking한다.

7 PR Patterning : Photolithography 공정을 통해 Exposure된 PR을 develop하여 PR Pattern 만든다.

8 Hard Baking : PR Pattern 을 105°C에서 15분간 Baking하여 PR의 화학적 내구성을 크게 한다.

IV. 결과 및 고찰

Anode Oxidation 공정에 있어서 Electrolyte의 농도에 따른 Anodic Oxide Film의 성장 Mechanism을 분석하기 위하여, Electrolyte의 농도를 달리 하였을 때 Anodization Voltage와 Anodization Current의 변화를 조사하였다.

그림3.은 Electrolyte의 농도를 0.1 %와 0.01%로 하여 $V_a=100$ Volt, $I_a=20$ mA에서 Anode Oxidation공정을 진행하였을 때, Anodization Voltage, V_a 와 Current, I_a 의 변화를 측정된 결과이다.

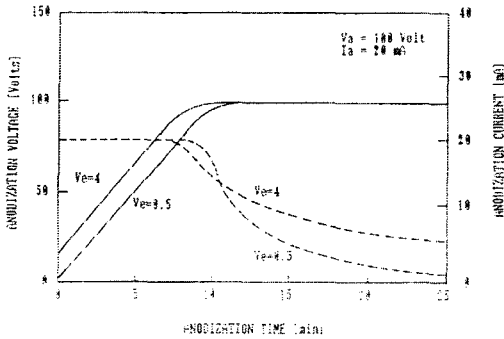


그림 3. 시간에 따른 전압과 전류의 변화
Fig. 3. change of current and voltage as time

이 결과에 따르면 Electrolyte의 농도가 감소함에 따라, Electrolyte에서의 전압강하 V_e 가 증가하게 되며, 이 값은 Constant Current Oxidation에서 Anodization Voltage, V_a 의 초기 값이 됨을 알 수 있다. 그러나 Anodization Voltage, V_a 의 기울기에는 영향을 미치지 않으므로 단지, V_a 의 초기 값 상승으로 인하여 Anodization Voltage Limit에 도달하는 시간을 단축시키게 된다.

Constant Voltage Oxidation에 이어서 Electrolyte에서의 전압강하, V_e 의 증가에 따른 Anodization Voltage, V_a 의 초기 값 상승으로 인하여, Anodization Current, I_a 의 감소가 빨리 발생하게 된다. I_a 의 감소율은 Electrolyte에서의 전압강하 V_e 가 커질수록 감소하게 되며, Logarithmic 한 형태로 감소를 일으킨다. 그러나 시간이 지남에 따라 Anodization Current, I_a 는 모두 선형인 형태로 0으로 Saturation된다.

이러한 결과는 Constant Voltage Oxidation 초기에 Electrolyte에서의 전압강하, V_e 로 인하여 첫째항인 10g 항이 Anodization current, I_a 의 변화에 지배적인 역할을 하게 되므로 I_a 의 상대적인 증가를 일으키기 때문이다.

그러나 Oxide/Electrolyte 계면에서의 저항 $R(E)$ 에 증가로 인한 I_a 의 감소로 인해 V_e 가 감소하게 되므로 성형하게 되므로 Oxide 형성은 선형함에 대해서만 결정된다는 것을 나타낸다.

Anode Oxidation 공정에 있어서 Electrolyte의 농도가 Ta_2O_5 절연막의 성장에 미치는 영향을 조사하기 위하여, Electrolyte의 농도를 달리하여 제조한 Ta_2O_5 절연막의 시간에 따른 두께의 변화를 조사하였다.

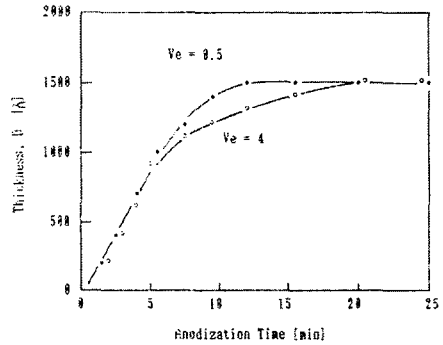


그림 4. 시간에 따른 Ta_2O_5 막의 두께 변화
Fig. 4. Thickness change of Ta_2O_5 film as time

그림 4.는 Electrolyte의 농도를 0.1 at %와 0.01 at %로 하여 $V_a=150$ Volt $I_a=20$ mA에서 Anode Oxidation 공정 중에 성장되는 Ta_2O_5 절연막의 두께 변화를 측정된 결과이다.

이 결과에 따르면, Constant Current Oxidation 공정에서 Ta_2O_5 절연막의 두께는 선형적으로 증가하지만, Electrolyte에서의 전압강하로 인하여 두께의 손실이 발생하는 것을 의미한다. 그러나 Constant Voltage Oxidation 공정에 접어들게 되면 절연막의 두께가 Saturation되며, Electrolyte의 전압강하, V_e 가 클수록 두께의 증가율의 커짐을 볼 수 있다. 이러한 현상은 절연막의 저항, $R(E)$ 가 증가함에 따라 Electrolyte에서의 전압강하, V_e 의 감소로 인한 두께의 복원 현상이 일어남을 나타낸다. 따라서 절연막의 최종 두께는 Electrolyte의 농도에 무관하며, 결국은 Anodization Voltage, V_a 에 의존하게 된다.

그림 5.는 Anodization Voltage, V_a 에 따른 Ta_2O_5 절연막의 두께 변화를 측정된 결과이다. 이 결과에 의하면 Anodic Oxide Film의 두께는 Anodization Voltage, V_a 에 비례하는 것으로 나타났다.

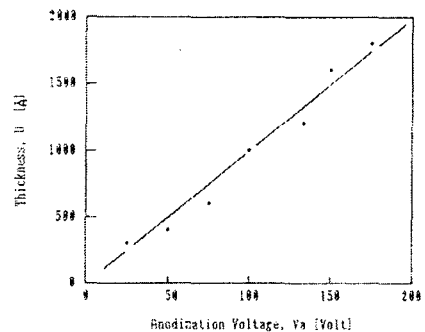


그림 5. 전압에 따른 Ta_2O_5 막의 두께 변화
Fig.5. Thickness change of Ta_2O_5 film as voltage

Anode Oxidation공정에서 사용한 Electrolyte의 농도 및 Anodization Current, I_a의 변화에 따른 Ta₂O₅ 절연막의 Breakdown Voltage를 측정하기 위하여, Anodization Voltage, V_a=150Volt, Anodization Current, I_a=20mA, 30mA에서 Electrolyte의 농도를 0.001%, 0.01%, 0.1%, 1%로 하여 Ta₂O₅ 절연막을 1500 두께로 제조하였다.

그리고 Breakdown Voltage를 측정하기 위하여 고순도 화학연구소에서 구입한 99.99% 순도의 Al Metal을 미국 ULVAC의 E-BEAM으로 증착하여 상부 전극을 만들으로써 Sandwich Type의 Capacitor를 제작하였다.

그림 6.의 결과에 보는 바와 같이 Anodic Ta₂O₅ 절연막의 Breakdown Voltage는 Electrolyte의 농도가 증가함에 따라 감소하며, Anodization Current, I_a가 클수록 또한 감소하는 것으로 나타났다.

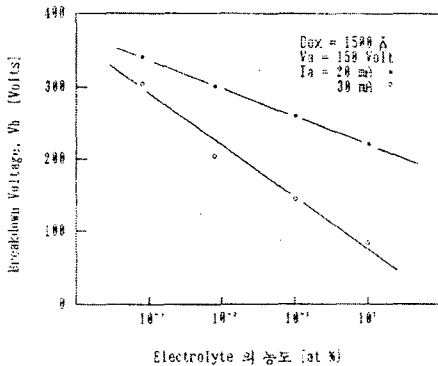


그림 6. Ta₂O₅ 막의 Breakdown Voltage 변화
Fig. 6. Breakdown Voltage change of Ta₂O₅

이러한 현상은 Anode Oxidation 공정에서 사용한 Electrolyte의 Anion이 Ta₂O₅ 절연막 표면으로부터 절연막 두께의 약 1/2 깊이 까지 형성되는 것으로 보고 되었다.

Anodic Ta₂O₅ 절연막의 유전율을 측정하기 위하여 Electrolyte 농도=0.01%, Anodization Voltage, V_a=150Volt, Anodization Current, I_a=20mA에서 1500 두께로 만든 Ta₂O₅ 절연막을 갖는 Sandwich Type의 Capacitor를 제작하였다. 전극 면적은 9cm로 하였다. Capacitance의 측정은 미국 Genard 사의 RLC Meter를 사용하였다.

그림 7은 Capacitance를 측정된 결과이며, 여기서 계산된 결과 Anodic Ta₂O₅ 절연막의 유전율은 29로 측정되었다.

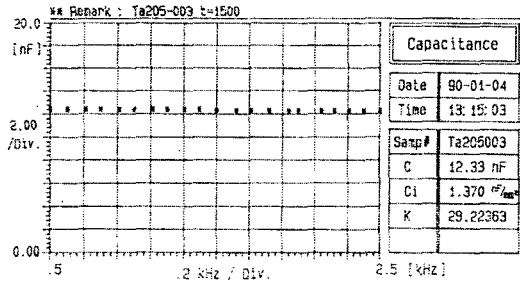


그림 7. Anodic Ta₂O₅ 절연막의 Capacitance
Fig. 7. Capacitance of Ta₂O₅ film

V. 결 론

Anode Oxidation 법을 이용한 Ta₂O₅ 절연막 제조실험에 있어서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. ELECTROLYTE 농도가 Ta₂O₅ 절연막 성장에 미치는 영향

가. Electrolyte에서의 전압강하 V_e는 Constant Current Oxidation 공정에서 Anodization Voltage, V_a의 초기 값을 증가시키지만, V_a의 특성 변화에는 영향을 주지 않는다. 그러나 Constant Voltage Oxidation 공정에서는 TaO/Electrolyte 경계면에서의 전압 강하가 Electrolyte에서의 전압 강하 V_e에 비하여 상대적으로 증가함으로 인하여, 공정초기에 Anodization Current I_a를 Logarithmic한 형태로 변화시키게 된다.

나. Anodic Ta₂O₅ 절연막의 두께는 Constant Current Oxidation 공정초기에 Electrolyte에서의 전압강하가 감소함으로 인하여 두께의 복원이 이루어지게 된다. 결국 절연막의 최종 두께는 Anodization Voltage, V_a에 의해 결정되며, V_a가 클수록 증가하게 된다.

2. ELECTROLYTE 농도가 Ta₂O₅ 절연막의 전기적 특성에 미치는 영향

가. Ta₂O₅ 절연막의 Breakdown Voltage는 Electrolyte의 농도가 증가함에 따라 감소하게 되며, 이것은 Electrolyte의 Anion이 Ta₂O₅ 절연막 형성에 참여함으로 인하여 발생하는 것으로 추측된다.

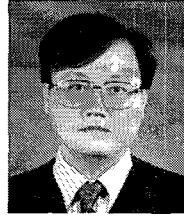
나. Anodic Ta₂O₅ 절연막의 두께가 1500 일 때, Breakdown Voltage는 350 Volt, 유전율은 29로 측정되었다.

참고문헌

- [1] Chang W. Hur, " Method of Making Thin Film Transistors", United States Patent, Patent No.5,306,653, Apr. 1994.
- [2] R.V.R. Murthy, Mechanisms underlying leakage current in inverted staggered a-Si:H thin film transistors, Fourth Symp. on Thin Film Transistor Technologies, Boston, Nov. 1-6, 1998.
- [3] 이규정, 류광렬, 허창우, "산화물 반도체 박막 가스센서 어레이의 제조 및 수율 개선", 한국해양정보통신학회 논문지 vol.6, No.2, pp. 315-322, 2002
- [4] 허창우, "강유전성 박막의 형성 및 수소화 된 비정질 실리콘과의 접합 특성", 한국해양정보통신학회 논문지 vol.7, No.3, pp. 468-473, 2003
- [5] 윤재석, 허창우, "게이트 산화막에 따른 n-MOSFET 의 금속 플라즈마 피해", 한국해양정보통신학회 논문지 vol.3, No.2, pp. 471-475, 1999.

저자소개

허창우(Chang-wu Hur)



1991.2 연세대학원 전자공학과
공학박사

1986.9 ~ 1994.2 금성사 중앙 연구소

1994.3 ~ 현재 목원대학교 IT공학부
정교수

※ 관심분야: 반도체공학 및 VLSI 설계