

DRAM/FRAM capacitor electrode에서 산화물이 도입된 확산방지막의 특성에 관한 연구

Study on the microcrystalline oxide incorporated diffusion barrier for DRAM/FRAM capacitor electrode

운동수, 이성만, 백홍구

연세 대학교 금속공학과, 강원 대학교 재료 공학과

1. 서론

페로브스카이트 구조를 가지는 고유전물질은 우수한 강전기적 및 상전기적 특성을 가지고 있기 때문에 비휘발성 메모리 뿐만 아니라 휘발성 메모리 재료로 활발히 연구되고 있다. 이러한 특성을 지닌 재료로는 PZT($\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$), PLZT ($\text{PbLa}_{1-x}\text{Zr}_x\text{TiO}_3$), $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, Ta_2O_5 , BST($\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$) 등이 있으며, 이러한 유전체 박막 중에서 고유전율, 열적 안정성 및 누설전류의 측면에서 EST와 Ta_2O_5 가 DRAM capacitor용 강유전체 재료로서 가장 많이 연구되고 있으며, FRAM에서는 PZT, $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 등이 강력히 추천되고 있다. DRAM/FRAM capacitor에서 강유전체재료를 고온, 산소분위기에서 하부전극위에 증착하고 그리고 그 후의 공정에서의 고온 및 장시간 열처리 시에 유전체 물질 중 특히 산소 및 전극물질, 기판 또는 실리콘의 실리콘이 확산하게 되어 capacitor의 성능을 저하시키는 원인이 된다. 이러한 이유 때문에 DRAM/FRAM capacitor에서 산소, 전극물질 그리고 실리콘의 상호확산을 방지해 줄 수 있는 확산방지막에 대한 연구는 매우 중요하다. 배선재료에서 개발된 확산방지막 DRAM/FRAM capacitor에 적용하고 있으나, 확산방지막은 증착 또는 후열처리동안 산소 및 전극물질, 실리콘 등이 전극물질 및 확산방지막의 결정입계와같은 결합을 통하여 상호 확산하여 산화물 및 실리콘을 형성하여 방지막이 파단된다고 보고하고 있다. 본 연구에서는 Ta에 CeO_2 를 첨가하여 열처리하는 동안 O, Pt 및 Si에 대한 확산방지특성을 관찰하고, CeO_2 의 도입이 Ta의 열적안정성에 미치는 영향을 고찰하고자 하였다. Ta의 기지에 첨가되는 CeO_2 는 Ta과 반응하지 않으며, 용해도 또한 매우 낮다.

2. 실험 방법

Pt /Ta+ CeO_2 및 Pt/Ta의 두 층은 $\text{TiSi}_2/\text{poly-Si}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 기판위에 R.F.Magnetron sputtering법과 전자선 증발법에 의하여 증착되었다. 확산방지막은 R.F.Magnetron sputtering법으로 증착하였으며, 증착하기전의 초기진공은 1×10^{-6} torr였으며, 조압압력은 5mtorr였다. $\text{TiSi}_2/\text{poly-Si}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 기판은 표준세척을 한 후 질소로 건조시킨 후 반응용기에 장입하였다. 증착하기전에 산화물을 제거하기 위하여 기판 세척을 D.C.-300V에서 10분 동안 행하였다. Ta+ CeO_2 확산방지막층은 350W와 500W의 R.F.전원 공급장치에 의해서 동시에 증착되었으며, Pt층은 진공을 깨뜨린 후 전자선 증발법에 의하여 증착하였다. 확산방지막을 증착할 때 두께의 균일성을 주기 위하여 기판을 20rpm으로 회전시키면서 동시증착하였다. 층상구조에 대한 열적안정성을 조사하기위하여 650°C부터 800°C까지 50°C간격으로 30분씩 대기 중 열처리를 행하였다. 시편관찰은 면저항, 광학현미경(OM), X-선 회절 분광기(XRD), X-선 광전자분광기(XPS), 투과전자현미경(TEM)를 통하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

단일 확산방지막인 탄탈륨(Ta), 100 Å과 하부전극인 백금(Pt), 500 Å을 증착시키고 대기 중에서 열처리한 후 X-선 회절 패턴(XRD) 및 광학 현미경의 실험결과로부터 650°C에서부터 이미 확산방지막(Ta)과 하부전극(Pt)이 움적층 층(TiSi_2) 및 다결정 실리콘(poly-Si), 그리고 외부의 산소와 반응하여 탄탈륨 산화물(Ta_2O_5)이 형성되었음을 알 수 있었다. 이러한 현상에 대한 이유는 다음과 같이 설명되어질 수 있다. 외부의 산소와 백금은 서로 반응을 하지 않기 때문에 산소는 백금의 결정입 및 결정입계를 통하여 자유로이 확산할 수 있으며, 이 산소는 확산방지막인 탄탈륨과 반응하여 탄탈륨 산화물을 형성하였다. 또한 Pt-silicide의 형성은 300~400°C의 저온에서 형성되며, Pt-rich 상이든 Si-rich상이든 관계없이 이 때의 빠른 확산종(moving species)은 백금이다. 따라서 백금-silicide도 형성된 것으로 사료된다. Ta의 기지에 CeO_2 의 도입에 따른 O, Pt 및 Si에 대한 열적안정성의 변화를 고찰하기 위하여 CeO_2 의 R.F.power 및 확산방지막의 두께를 다르게하여 대기 중에서 열처리를 행하였다. 확산방지막의 두께 및 CeO_2 의 양에 관계없이 O, Pt 및 Si에 대한 확산방지 특성은 유사하게 나타났다. 단일 확산방지막인 Ta 과 Ta+ CeO_2 확산방지막의 열적 안정성을 비교하여 볼 때, Ta의 기지에 CeO_2 의 도입된 확산방지막의 성능이 우수하게 나타났다. 이러한 결과들은 Ta의 결정입계에 microcrystalline oxide가 강하게 stuffing되어 있을 뿐만아니라 기지원소인 탄탈륨과 CeO_2 의 산소가 강하게 결합하고 있기 때문에 O, Pt 및 실리콘의 상호확산을 고온까 차단한 것으로 판단된다.

4. 참고 문헌

1. J.O.Olowalafe, R.E.Jones.Jr, A.C.Campbell, R.I.Megde and C.J.Mogab, R.B.Grgory, J.Appl.phys, 73(4), 1764 (1993)
2. K.Screenivas, Ian Reaney, T.Meador and N.Setter, C.Jagadish and R.G.Elliman, J.Appl.phys., 75(1) 232 (1994)