

산화물 박막 커패시터의 RTA 처리와 유전 특성에 관한 연구

· 김 인 성, 이 동 윤, 조 영 란, 송 재 성
한국전기연구원 전자기소자그룹

The Study on Dielectric and RTA Property of Oxide Thin-films

· I.S. Kim, D.Y. Lee, Y.R. Cho, J.S. Song
KERI Electric & Magnetic Devices Research Group

Abstract - In this work, the Ta₂O₅ thin films were deposited on Pt/n-Si substrate by reactive magnetron sputtering and the RTA treatment at temperatures range from 650 to 750 °C in O₂ and vacuum. X-ray diffraction analysis, FE SEM, dielectric properties and leakage current density have been used to study the structural and electrical properties of the Ta₂O₅ thin films. XRD result showed that as-deposited films were amorphous and the annealed films crystallized (<700 °C) into β -Ta₂O₅. The crystallinity increased with temperature in terms of an increase in the intensity of the diffracted peaks(β -Ta₂O₅) and annealing in oxygen reduced defect dangling Ta-O bonds.

As deposited Ta₂O₅ films show the leakage current density 10^{-7} to 10^{-8} (A/cm²) at low electric fields (<200 kV/cm). However, it was found leakage current density of Ta₂O₅ thin films decreased with O₂ ambient annealing. The dielectric constant of the as-deposited Ta₂O₅ thin films was $\epsilon_r = 9 \sim 11$ but the dielectric constant was increased after RTA treatment in O₂ ambient more than in vacuum.

1. 서 론

전자기 수동소자의 커패시터 유전체로 지금까지 많이 사용되어온 상유전체는 누설전류, 유전율, 두께 문제로 커패시터로의 응용이 물리적 한계에 도달하게 되었다. 최근에는 Ta₂O₅(tantalum pentoxide)는 충분한 정전 용량, 적은 누설전류, 높은 절연파괴 강도, 에러 및 오동작이 감소하는 유전체 물질로 알려져 필요에 따른 유전체 박막재료로 많은 관심을 갖고 있다.

따라서 본 연구에서는 RF 스퍼터링 방법으로 Ta₂O₅ 박막을 증착시킨 후 결정화 온도 영역으로 알려진 650~750 °C의 산소 및 진공 분위기에서 RTA(rapid thermal annealing) 처리를 하므로써 산소 결핍과 Ta-O dangle bond 줄여 stoichiometry에 근접한 분자 구조의 유전체를 제조하고 이들의 물성 변화와 RTA 처리와의 관계를 조사하고자 하였다. 미세구조 분석은 X-ray, AFM, FE-SEM 분석을 실시하였으며, MIM 커패시터를 제조하여 누설전류 밀도와 유전상수의 온도 의존성을 측정하므로 Ta₂O₅의 산소, 진공 분위기의 RTA 처리에 따른 결정화와 유전 특성과의 관계에 대하여 고찰하였다.

2. 실험방법

MIM(metal-insulator-metal) 커패시터용 Ta₂O₅ 박막의 제조는 직경 4"의 Ta(tantalum 순도 99.99%) 타겟을 이용하여 RF 마그네트론 반응성 스퍼터링법

으로 증착하였다. 기판은 p-type(100) Si 웨이퍼를 21 × 21 mm로 절단한 후 아세톤과 메탄을 초음파로 오염 물질을 세척하였으며, 표면의 자연 산화층은 10 %의 HF(hydrofluoric acid) 용액으로 제거하였다. 스퍼터링전 반응기의 초기 진공도는 1.0×10^{-6} torr 이하이며, 증착시 기판 온도는 자연상태를 유지하였다. 증착중의 반응기내 진공도는 5×10^{-3} torr로 일정하게 유지하였다고 방전전력은 모두 250 W로 고정시켰으며, 반응성 가스는 Ar, O₂는 각각 80 %: 20 %으로 12.5 sccm 이었다. 표 1은 실험 조건을 그림 1은 시료의 형태를 나타낸 것이다.

표 1. Ta₂O₅ 박막의 제조 조건

Table 1. Deposition conditions of Ta₂O₅ thin-films

Deposition parameter	Condition
base pressure	1.0×10^{-6} torr
working pressure	5.0×10^{-3} torr
target	Ta(99.99 %)
Ar/O ₂ ratio	80 % : 20 %(12.5 sccm)
RF Power	250 W(fixed)
top electrode	Au, 3800 Å, Ø=2 mm
bottom electrode	Pt, 3000 Å

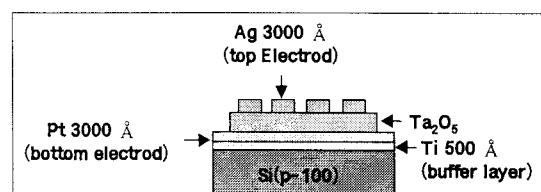


그림 1. MIM 커패시터
Fig. 1. MIM capacitor

이와 같이 만든 Ta₂O₅ 박막을 어닐링에 따른 특성 변화를 고찰하기 위해 650~750 °C의 온도 범위에서 산소와 진공 분위기로 180 sec 동안 RTA 처리를 하여 RTA 전·후 Ta₂O₅ 박막의 X-ray를 $2\theta = 20\text{--}60^\circ$ 까지 분석하였으며, 표면과 단면의 형상을 관찰하기 위하여 AFM과 FE-SEM을 사용하였다. Ta₂O₅ 박막의 유전 특성을 측정하기 위하여 MIM 구조의 커패시터를 제조하였으며 이때 하부전극은 산소 열처리 후의 전기적 물성을 고려하여 안정한 전극 재료로 알려진 Pt를 스퍼터링법으로 증착하였으며, 상부전극은 유전체 위에 직경 2mm, 두께 3800 Å으로 Au를 열증착하였다. 이와 같이 제조한 MIM 커패시터의 C-F, I-V를 측정함으로써 Ta₂O₅ 박막의 RTA 처리에 의한 결정화와 전기적 특성에 관하여 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

Ta_2O_5 시료 제조 조건을 선정하기 위하여 방전 전력과 산소 분압비를 고정하고 p-type(100) Si 웨이퍼 위에 Ta_2O_5 박막을 형성하였으며 결과를 그림 2에 FE-SEM 이미지로 나타내었다. 두께는 3800 Å 이였으며, α -step으로 측정한 값과 일치하였고 박막의 상태는 균질하고 양호하였다



그림 2. Ta_2O_5 박막의 단면
Fig. 2. Cross section image of
 Ta_2O_5 thin film

Ta_2O_5 박막의 결정화 양상을 보기 위하여 진공과 산소 분위기에서 RTA 처리하여 분석한 XRD 회절패턴을 그림 3에 나타내었다. as-deposited Ta_2O_5 박막은 비정질 상이었으며, RTA 처리한 박막은 산소나 진공 분위기에 관계없이 결정화가 일어났다. 결정구조가 hexagonal 구조를 가지기 때문에 모든 Ta_2O_5 는 650~700 °C에서 결정화가 일어나는 이론과 부합됨을 알 수 있었다. β - Ta_2O_5 는 as-deposited Ta_2O_5 박막에서 비정질 피크만 보이다가 산소분위기의 RTA 처리에 의해 우선 배향성(preferred orientation)이 강하게 나타났다. 그러나 (002) 피크는 오히려 감소하는 경향을 나타내었으며, 이것은 스퍼터링법으로 제조되어 oxygen network상의 격자내에 Ta-O bond의 산소결핍으로 존재하는 Ta_2O_5 박막의 비정질상이 산소분위기의 RTA 처리에 의해 β - Ta_2O_5 상으로 결정화되면서 나타나는 피크로 보아지며, 주 회절선인 (110) 회절면 2θ의 변화는 거의 없었다.

그림 4 (a), (b), (c)는 Ta_2O_5 박막의 AFM 표면 형상으로써 거칠기가 (c) as-deposited, (a) O_2 650 °C, (b) vacuum 650 °C 순으로 증가되는 것을 확인 할 수 있었고 전체적으로 침상구조로 성장하였다. 특히 산소 분위기에서 RTA 처리한 박막은 큰 결정립이 생성되었음에도 불구하고 진공분위기에서 RTA 처리한 시료보다 표면 조도가 향상되었으며, 이것은 RTA 분위기 중의 산소가 박막내로 침투하여 박막을 치밀화 하기 때문에 생긴다. RTA에 의한 박막 조직의 치밀화는 박막의 표면 특성상 누설전류와 표면 저항과 밀접한 관계가 있는 것으로 잘 알려져 있다. AFM으로 측정한 Ta_2O_5 박막의 표면 제곱평균 거칠기(root mean square)는 (a)는 24.6 nm, (b) 65.3 nm, (c) 15.1 nm 였다.

전자부품으로써 사용되는 커패시터는 외부환경 변화에 대한 오동작 및 에러를 줄이기 위하여 상온에서 200 °C 까지의 안정된 온도 의존성을 요구하므로 커패시터의 특성에서 TCC (temperature coefficient of capacitance)는 매우 중요하다. 커패시터의 TCC 물성을 직접적으로 나타낼 수 있는 온도 의존에 따른 유전상수를 그림 5의 (a)와 (b)에 나타내었다. RTA 처리전 유전상수는 $\epsilon_r=11$ 정도 이였으나 산소 분위기에서 RTA 함으로써 650 °C에서 $\epsilon_r=13\sim14$, 700 °C에서는 $\epsilon_r=16$ 까지 증가하였다. 그러나 온도를 더 증가시킨 750 °C에서는 $\epsilon_r=14$ 정도로 감소하면서 RTA 처리에 의한 온도 의존성이 큰 것으로 나타냈다

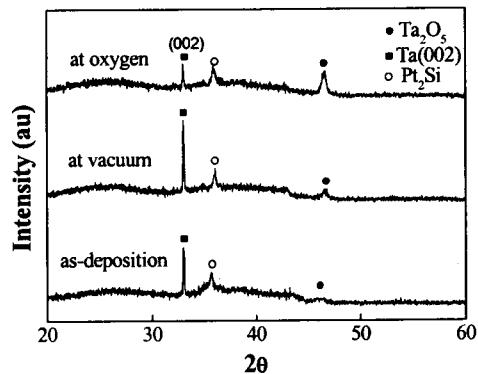
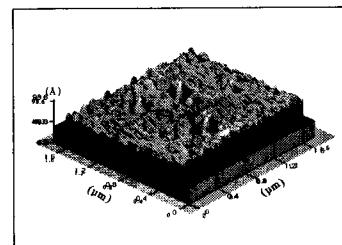
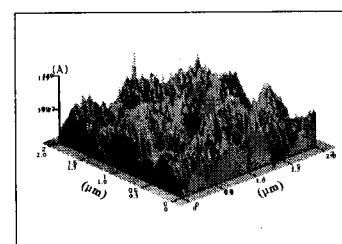


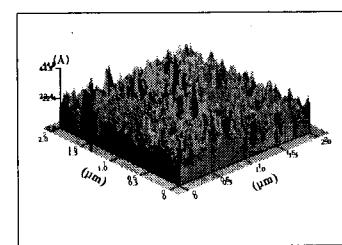
그림 3. RTA 처리 Ta_2O_5 박막의 XRD 회절패턴
Fig. 3. XRD patterns of Ta_2O_5 thin films
(RTA at O_2 650 °C, vacuum 650 °C
and as deposited)



(a)



(b)

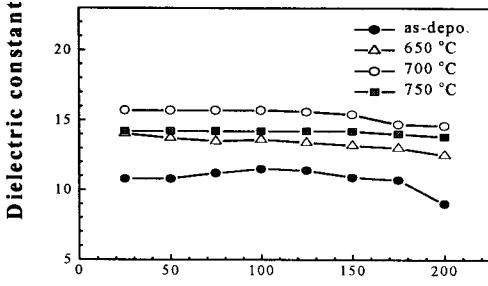


(c)

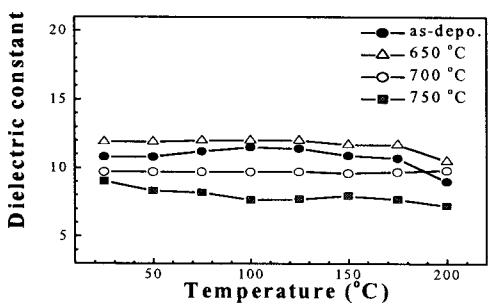
그림 4. Ta_2O_5 박막의 AFM 3차원 형상
Fig. 4. AFM image of Ta_2O_5 thin films
(a) O_2 650 °C, (b) vacuum 650 °C,
(c) as-deposited.

이것은 650 °C의 RTA 처리에 의해 박막내의 결합이 제거되고 고밀도화 되어 박막의 성질이 개선됨에 따

라 유전율이 증가한 것으로 사료되고 앞의 XRD 회절 분석 결과에서 알 수 있듯이 β -Ta₂O₅의 생성과 Ta₂O₅ 박막의 stoichiometry가 향상되었다는 것을 의미한다. 그러나 750 °C의 RTA 처리에서는 고온으로 전극과 유전체 사이에 중간 계면층이 생성되어 영향을 미치는 것으로 생각되며, 이후 800, 900 °C에서는 유전상수의 증가와 감소에 대하여 많은 연구가 진행중에 있다.



(a)



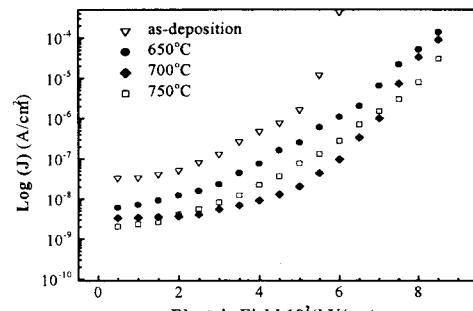
(b)

그림 5. Ta₂O₅ 박막의 유전상수와 온도 의존성
Fig. 5. Dielectric constant as a function of temperature for the Ta₂O₅ thin films
(a) O₂ 650 °C, (b) vacuum 650 °C

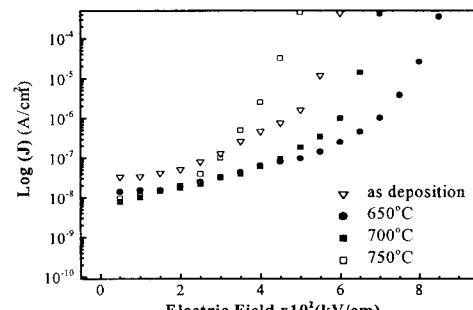
전체적으로 산소분위기에서 RTA 처리한 경우 $\epsilon_r = 1$ 4~16 정도이고 진공중에서는 $\epsilon_r = 8~12$ 나타났으며, 일반적으로 알려진 stoichiometry Ta₂O₅의 비유전율 20~23 보다는 다소 작게 나타났다. Shinikie에 의하면 두께 350 Å 이상의 Ta₂O₅에서는 crack과 같은 micro defects가 발견되었고 X-ray 분석 결과 Ta₂O₅의 박막두께가 두꺼울수록 grain size가 크며 grain growth가 빨리 일어나게 되어 큰 grain boundary grooving을 갖게 되므로 crack과 micro defect가 많이 생겨 전기적인 물성에 영향을 준다고 알려져 있다.

RTA 분위기애 따른 누설전류 특성을 그림 5의 (a), (b)에 나타내었다. 산소나 진공 분위기에서 RTA 처리한 Ta₂O₅ 박막은 as-deposited 박막 보다 누설전류가 감소하는 경향을 나타냈다. 산소 분위기에서 처리한 Ta₂O₅ 박막은 4.0×10^2 (kV/cm) 이하의 전계강도 영역에서 비교적 안정한 누설전류 특성을 나타내었으며 고전계 영역으로 갈수록 누설전류는 증가하였다. 진공분위기에서 RTA 처리한 Ta₂O₅ 박막은 전계강도의 세기에 비례하여 흐르는 누설전류가 산소분위기에서 처리한 것보다 더욱 크게 나타났으며 이는 박막내에 산소성분 부족에 따른 grain boundary의 결합에 의한 것으로 사료된다. 특히 750 °C에서 어닐링한 Ta₂O₅ 박막은 오히려 as-deposited 박막 보다 그 양성이 더욱 크게 나타나 진공중 온도가 높을수록 절연 특성은 떨어지는 것으로 사료된다. 750 °C 이하의 산소, 진공 어닐링에 의한 누설전류의 감소는 hooping 전도기구를 따르며

이온도 영역에서의 누설전류 감소는 Ta-O dangling bond와 같은 결함이 감소함에 따라 carrier density의 감소로 인한다고 S. Zaima 등은 설명하기도 하며, Shinikie의 micro defects 이론도 누설전류 특성을 고찰하는 방법으로 제시되기도 하지만 역시 이에 대해선 더욱 많은 연구가 필요할 것으로 사료된다.



(a)



(b)

그림 6. Ta₂O₅의 누설전류 밀도와 전계강도 의존성
Fig. 6. Leakage current density as a function of electric field for the Ta₂O₅ thin films
(a) O₂ 650 °C, (b) vacuum 650 °C

4. 결 론

상기와 같은 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 스피터링법으로 제조한 Ta₂O₅는 비정질상이며, 700 °C의 RTA 처리를 하므로써 결정화가 일어났다.
- 산소 분위기의 RTA 처리는 큰 결정립이 생성되었음에도 불구하고 진공분위기의 것보다 표면 조도가 향상되었고 박막을 치밀화 시켰다.
- Ta₂O₅ 박막의 유전 특성은 RTA 온도 의존성이 큰 것으로 나타났으며, 산소 RTA 처리는 박막내의 결합이 제거되고 고밀도화 되어 유전율이 증가하였다.

(참 고 문 헌)

- V. Mikhelashvili, G. Eisenstein, Microelectronics Reliability 40 (2000) 657
- S. Zaima, T. Furuka, Y. Yasuda and M. Iida, J. Electrochem. Soc. 137 (1990) 1297
- Gottlieb, S. Oehrien, J. Appl. Phys., 59, 5 (1986) 1587
- Uties Teravaninthorn, Yuji Miyahara, and Toyosawa, Jap. J. Phys., 26, 3(1987) 347
- Makio Iida, J. Electrochem. Soc., 137, 9(1990) 2876
- M. Matsui, and Y. Tarui, Jpn. J. of Appl. Phys., 27, 56(1988)