

열CVD 방법으로 증착시킨 탄탈륨 산화박막의 특성평가와 열처리 효과

남갑진 · 박상규 · 이영백* · 홍재화*

포항공과대학교 화학공학과 첨단재료공정 연구실

*산업과학기술연구소 기초과학 연구분야

Characterization and Annealing Effect of Tantalum Oxide Thin film by Thermal Chemical Vapor Deposition

K. J. Nam, S. K. Park, Y. P. Lee*, and J. H. Hong*

Lab. for Advanced Materials Processing (LAMP), Dept. of Chemical Engineering, Pohang Univ. of Science and Technology (POSTECH)

*Basic Science Dept., Research Institute of Industrial Science and Technology (RIST)

초 록 Ta₂O₅박막은 고유전율의 특성으로 차세대 DRAM캐패시터 물질로 유망받고 있는 물질이다. 본 연구에서는 p-type(100)Si 웨이퍼 위에 열MOCVD 방법으로 Ta₂O₅박막을 성장시켰으며 기판 온도, 버블러 온도, 반응압력의 조업조건이 미치는 영향을 고찰하였다. 증착된 박막은 SEM, XRD, XPS, FT-IR, AES, TEM, AFM을 이용하여 분석하였으며 질소나 산소 분위기의 furnace 열처리(FA)와 RTA(Rapid Thermal Annealing)를 통하여 열처리 효과를 살펴보았다. 반응온도에 따른 증착속도는 300~400°C 범위에서 18.46kcal/mol의 활성화 에너지를 가지는 표면반응 율속단계와 400~450°C 범위에서 1.9kcal/mol의 활성화 에너지를 가지는 물질전달 율속단계로 구분되었다. 버블러 온도는 140°C일때 최대의 증착속도를 보였다. 반응압력에 따른 증착속도는 3torr에서 최대의 증착속도를 보였으나 굴절율은 0.1~1torr사이에 Ta₂O₅의 bulk값과 비슷한 2.1 정도의 양호한 값이 얻어졌다. 400°C에서 증착률은 85.71%로 매우 양호하게 나타났으며 몬테카를로법에 의한 전산모사 결과와의 비교에 의해서 부착계수는 0.06으로 나타났다. FT-IR, AES, TEM분석결과에 의하여 Si와 Ta₂O₅ 박막 계면의 산화막 두께는 FA-O₂>RTA-O₂~FA-N₂>RTA-N₂ 순으로 성장하였다. 하지만 질소분위기에서 열처리한 박막은 산소분위기의 열처리경우에 비해 박막내의 산소성분의 부족으로 인한 그레인 사이의 결함이 많이 관찰되었다.

Abstract Ta₂O₅ thin film is a promising material for the high dielectrics of ULSI DRAM. In this study, Ta₂O₅ thin film was grown on p-type(100) Si wafer by thermal metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) method and the effect of operating variables including substrate temperature(T_s), bubbler temperature(T_b), reactor pressure(P) was investigated in detail. Ta₂O₅ thin film were analyzed by SEM, XRD, XPS, FT-IR, AES, TEM and AFM. In addition, the effect of various anneal methods was examined and compared. Anneal methods were furnace annealing(FA) and rapid thermal annealing(RTA) in N₂ or O₂ ambients. Growth rate was evidently classified into two different regimes: (1) surface reaction rate-limited regime in the range of T_s=300~400°C and (2) mass transport-limited regime in the range of T_s=400~450°C. It was found that the effective activation energies were 18.46kcal/mol and 1.9kcal/mol, respectively. As the bubbler temperature increases, the growth rate became maximum at T_b=140°C. With increasing pressure, the growth rate became maximum at P=3torr but the refractive index which is close to the bulk value of 2.1 was obtained in the range of 0.1~1torr. Good step coverage of 85.71% was obtained at T_s=400°C and sticking coefficient was 0.06 by comparison with Monte Carlo simulation result. From the results of AES, FT-IR and TEM, the degree of SiO₂ formation at the interface between Si and Ta₂O₅ was larger in the order of FA-O₂>RTA-O₂, FA-N₂>RTA-N₂. However, the N₂ ambient annealing resulted in more severe O-deficiency in the Ta₂O₅ thin film than the O₂ ambient.

1. 서 론

DRAM의 고집적화는 70년대 이후 3년에 4배꼴로 집적화되어 왔으며, 현재 64MDRAM을 넘어 256MDRAM의 개발단계에 와있다. 앞으로 2000년대에는 giga bit급의 DRAM을 실현하고자 세계각국에서 연구개발이 활발히 진행되고 있다. 이와같은 DRAM의 고집적화는 회로설계와 공정상의 많은 어려움을 수반하는데 이에 따른 문제점으로는 트랜지스터 정상동작의 한계, 가공치수의 한계, 광리스크라피의 한계, 캐패시터 물질의 한계등이 있다¹⁾. 캐패시터 물질의 문제를 보면 현재까지 쓰이고 있는 SiO₂나 ONO구조로는 더이상의 고집적화에 한계에 이르렀고 새로운 고유전물질로 대체하여야 한다. DRAM의 고집적화 기술은 캐패시터 기술이라고 할만큼 집적화에 중요한 기술이므로 새로운 대체물질의 개발이 시급하다 하겠다. 반도체소자는 고집적화에 따라 메모리 cell 면적, 특히 캐패시터 저장면적이 감소하고 낮은 구동전압이 요구되는데 256MDRAM에서는 유효두께 50Å 이하에서 적어도 35pf이상의 유전용량이 요구된다. 캐패시터의 유전용량 C는 다음과 같이 표현된다.

$$C = (\epsilon A) / T \quad (1)$$

여기서 ϵ 는 유전물질의 유전상수이고, A는 캐패시터의 면적, t는 캐패시터 박막의 두께이다. 충분한 유전용량이 확보되지 못하였을 때 soft error의 발생, refresh time의 감소, sense amplifier sensitivity와 같은 문제점²⁾이 발생한다. 따라서 이러한 문제점을 해결하기 위해 위 3가지 변수를 최적화하여 유전용량을 크게하여야 하는데 이러한 방법으로서 박막의 두께를 감소시키거나, cell면적을 증대시키거나 혹은 높은 유전상수를 갖는 물질을 개발하는 방법이 있겠다.

유전박막의 두께를 줄이는 방법을 보면, 박막 두께가 감소함에 따라 절연과피전압의 감소, 수율의 감소, 불순물에 대한 확산장벽 효과의 감소와 누설전류의 증가등의 문제점이 발생한다. 기존에 쓰이고 있는 SiO₂, Si₃N₄/SiO₂는 10nm이하의 두께에서 위와 같은 현상이 현저하게 나타나며 5nm이하에서는 터널전류가 증대하게 된다³⁾. 따라서 SiO₂, Si₃N₄/SiO₂ 박막

두께를 줄이는 방법은 거의 물리적 한계에 이르렀다. 캐패시터 면적을 증가 시키기 위해서는 구조를 trench형⁴⁾이나 stack형⁵⁾으로 만들 수 있다. 하지만 이러한 방법은 더욱 복잡한 공정상의 문제를 야기시키므로 근본적인 해결책은 아니다. 따라서 높은 유전상수를 지닌 물질로의 대체가 절실히 요구되고 있는 실정이다. 현재 연구되고 있는 대체물질로는 Ta₂O₅, Y₂O₃와 같은 고유전 물질과 BST(Barium Strontium Titanate), PZT(Lead Zirconium Titanate)와 같은 강유전체 물질들이 있다⁶⁾.

본 연구에서 증착시킨 Ta₂O₅박막은 22~25 정도의 높은 유전상수를 가지고 있으며 internal stress가 낮고 트렌치 구조에서 층덮임 특성이 우수하다고 알려져 있어 차세대 DRAM의 고유전물질로 유망한 물질이다. Ta₂O₅박막은 높은 유전상수로 인한 차세대 DRAM의 고유전물질로서의 응용 이외에도 다양한 특성 때문에 여러가지 분야에 응용될 수 있다. HF와 같은 화합물에 안정하므로 부식방지 물질로 쓰일수 있고⁷⁾ 높은 광학상수를 가지므로 solar cell의 antireflection coating물질⁸⁾이나 opticalwave guides⁹⁾에 쓰일 수 있으며 높은 이온전도성을 이용하여 산소센서¹⁰⁾에 응용될 수 있다. 또한 현재 여러가지 표면분석의 기준물질로도 널리 쓰이고 있다.

Ta₂O₅박막은 유전상수가 SiO₂막($\epsilon_r=4$)의 6배, Si₃N₄막($\epsilon_r=7$)의 3배에 해당하므로 그만큼 두께에 따른 이득을 볼 수가 있으나 SiO₂나 Si₃N₄에 비하여 누설전류가 크고 절연과피전압이 낮은 단점이 있다. 현재 DRAM에 응용하기 위한 Ta₂O₅박막 연구의 중심은 박막의 특성을 개선하여 누설전류가 작고 절연과피전압이 높은 박막을 얻는데 모여지고 있다. 현재 국내와 국외의 Ta₂O₅박막 연구동향을 살펴보면 크게 증착방법의 개선, 열처리 방법의 개선, 전극물질의 개선, RTN(Rapid Thermal Nitridation)처리등으로 나눌 수 있다.

Ta₂O₅박막 증착박법을 살펴보면 크게 스퍼터링법¹¹⁾, 열산화법^{12~13)}, CVD법^{14~17)}으로 나눌 수 있다. 그런데 스퍼터링법이나 열산화법은 증착방법 고유의 문제로 인해 고집적회로의 캐패시터 물질로 응용하기에는 층덮임 특성이 좋지 못하므로 최근에는 주로 CVD법에 연구가 집중되어 있다. CVD방법은 기본적으로 열

CVD¹⁴⁾방법이 중심이며 증착온도를 낮추고 박막 특성을 향상시키기 위하여 플라즈마 CVD¹⁵⁾, photo-CVD¹⁶⁾, ECR¹⁷⁾등을 사용하기도 한다.

Ta₂O₅박막 증착시 사용되는 전구체로는 PET (Pentaethoxy Tantalum : Ta(OC₂H₅)₅)^{14, 15, 17)}, PMT(Pentamethoxy Tantalum : Ta(OCH₃)₅)¹⁷⁾와 같은 alkoxides와 TaCl₅¹⁶⁾와 같은 halide가 보고되고 있다. PMT는 낮은 분자량과 높은 증기압으로 증착속도가 크지만 유기금속화합물에 포함된 탄소에 의한 오염이 높은 것으로 알려져 있다. PET는 현재 대부분의 CVD실험에서 사용되고 있으며 PMT와 TaCl₅가 고체화합물인데 비해 액체로서 취급이 용이한 것이 장점이다. TaCl₅화합물은 탄소오염은 없지만 Cl 성분에 의한 오염과 particle 생성이 쉬울뿐 아니라, 낮은 증기압으로 인하여 증착속도가 낮기 때문에 열에너지 이외에 플라즈마나 광 에너지를 추가로 사용하여야 한다.

Ta₂O₅박막은 증착시 비정질이며 후속 열처리를 통하여 막질을 개선하여야 한다고 알려져 있다. 하지만 열처리시 열역학적으로 안정한 산화규소막(SiO₂)이 실리콘과 Ta₂O₅의 계면에 생성된다. 이 산화규소막은 Ta₂O₅박막의 누설전류특성과 절연과괴전압 특성을 향상시키지만 유전상수를 떨어뜨리는 원인이 되므로 이 산화규소막이 형성되는 것을 방지하면서 Ta₂O₅막질을 개선시키는 것이 중요하다. 현재까지 수행되어온 열처리 방법은 크게 dry-O₂ 열처리¹⁸⁾, O₃열처리¹⁹⁾, UV-O₃열처리²⁰⁾, 2단계 열처리²¹⁾, RTA²²⁾등이 있다. 주로 산소분위기의 열처리가 많이 행하여지는 것은 Ta₂O₅박막내 산소는 열처리와 더불어 계면에서 실리콘 산화막을 형성하는데 이때 박막내 산소의 결합을 보충해 주기 때문이다. 또한 O₃나 UV-O₃를 이용하는 열처리는 산소의 활성을 높여 더 좋은 열처리 효과를 보고자 하는데 있다. 그 밖에 김형준²³⁾, 김영욱²⁴⁾등은 각각 TiN, poly-Si과 W, Ta전극을 이용하여 Ta₂O₅박막의 특성을 개선하고자 하였으며 Kamiyama등²⁵⁾은 RTN처리를 통하여 계면의 산화막거동을 연구하였다.

본 연구에서는 유기금속화합물 전구체로서 PET를 사용하여 기판온도, 버블러온도, 압력을 변화시켜가며 Ta₂O₅박막을 열MOCVD 방법으로 증착시켰다. 또한 질소와 산소분위기

에서 furnace와 RTA를 통한 4가지 열처리를 행하여 Ta₂O₅박막의 특성변화와 계면의 산화막을 살펴보았다.

2. 실험장치 및 실험방법

본 연구에 사용된 유기금속화합물 증착 반응기의 개략도는 그림 1과 같다. 반응기는 기본적으로 열에너지를 이용하는 열화학증착 반응기의 형태이나 플라즈마를 이용하여 증착할 때에는 반응기의 showerhead와 susceptor를 두 전극으로 하는 평행판 플라즈마 시스템으로 구성하여 실험하였다. Showerhead를 지름 13.5cm의 원형이며 susceptor를 접지하여 실험하였다. Showerhead와 susceptor사이의 거리를 3~8cm로 바꾸어가며 증착시켜 본 결과 기판간 거리가 가까울 때는 증착속도는 높지만 박막의 균일도가 떨어졌으므로 본 연구에서는 균일도가 양호하게 나타난 8cm에서 Ta₂O₅박막을 증착시켰다. 반응기는 stainless steel로 만들어진 지름 30cm, 높이 25cm인 원통형 구조의 단일 웨이퍼 처리용 반응기로서 반응기체는 showerhead를 통하여 균일하게 유입되고 5인치 웨이퍼 기판까지 처리할 수 있도록 하였다. 또한 저항가열방식에 의하여 기판만 국부적으로 가열하고 반응기 벽은 냉각하는 냉벽반응기 형태로 제작하였다. 진공시스템은 diffusion pump(한국진공)와 rotary pump(우성진공, D55A)를 사용하였으며 베이스 압력을 10⁻⁶torr까지 뽑은 후 실험하였다. 반응기 압력은 pirani gauge와 cold cathode gauge 센서가 함께 연결될 수 있는 cluster gauge system(MKS 146A)을 이용하여 측정하였으며 실제 반응시의 압력조절은 angle valve를 통하여 수동으로 조절하였다. 산소와 질소의 유량은 각각 질량유속제어기(MKS 1259C)를 이용하여 반응기 압력과는 별도로 독립적으로 조절할 수 있도록 하였다. 반응기의 기판온도는 K형 열전대로 감지하여 코닉스(AR 24)의 PID형 온도제어기로 열선으로 공급되는 전원의 전압을 제어함으로써 원하는 조업온도를 유지하였다. 유기금속화합물의 공급을 위한 버블러는 stainless steel과 pyrex로 자체제작하였으며 mantle을 이용하여 가열하였다. 또한 반응기로 들어가는 라인과 버블러 입구의 라인은 slidacs로 조절되는 heating tape으로

가열하였다.

본 실험에서는 비저항 5~10 Ω -cm, p-type (100)Si 4인치 웨이퍼를 2×2cm²으로 잘라 사용하였다. 웨이퍼의 세척은 실험실조건에 맞도록 수정된 RCA공정에 의하여 세척하였는데 H₂SO₄ : H₂O₂ (3 : 1)용액에 10분, HF : DI water (1 : 7)용액에 30초간 세척한 후 사용하였다. 사용된 유기금속화합물은 PET(Pentaethoxy Tantalum : Ta(OC₂H₅)₅, MW=406.26, d=1.566)로 Aldrich사의 순도 99.98%의 제품을 사용하였으며 glove bag에서 취급하여 공기중에 노출이 되지 않도록 주의하였다. 운반가스는 질소가스(99.9999%)를 사용하였으며 반응기로 유입될 때 showerhead에서 산소가스(99.95%)와 혼합되면서 유입되도록 하였다. 본 실험에서는 여러 조업변수가 복잡하게 연관되어 실험에 영향을 미치기 때문에 개별공정변수의 영향을 분석하기 위하여 Table 1과 같이 기본 조업조건을 정하고 각 조건의 실험범위에서 한 변수씩만 변화시켰다. 증착된 Ta₂O₅ 박막의 두께와 굴절율은 ellipsometer(NIIC,

EL-101, He/Ne laser, $\lambda=6328\text{ \AA}$)를 이용하여 측정하였으며, microbalance(Mettler AE 240)를 이용하여 시편의 증착전후 무게차를 측정하여 밀도를 구하였다. 증착된 박막의 특성평가는 FT-IR(Mattson polaris™), SEM(JEOL, JSM-840A), XRD(Rigaku, K-Max 1400, Cu-K $\alpha=1.546\text{ \AA}$, 50kV, 80mA), XPS(Perkin-Elmer, PHI 5400), AES(Perkin-Elmer, PHI 600, Ar⁺ ion sputter), TEM(JEOL, 5934), AFM(PSI, AutoProbe-CP)등을 이용하여 분석하였다. 특성평가에 사용된 박막의 두께는 950-1050 \AA 이며 이때의 증착조건은 Table 1의 기본조업조건에서 압력만 0.5torr로 변화시켜 증착하였다. 열처리는 furnace(Lindberg, 58114)와 RTP(BG, 610RTP)장비에서 각각 수행하였으며 이때 공급기체 유량은 각각 1slm, 3slm이었다. Furnace 열처리 는 원하는 온도에 furnace온도를 고정시킨 후 시편을 20분에 걸쳐 loading하였다. RTA처리시 온도 상승속도는 30°C/sec, 하강속도는 150°C/sec로 하였다.

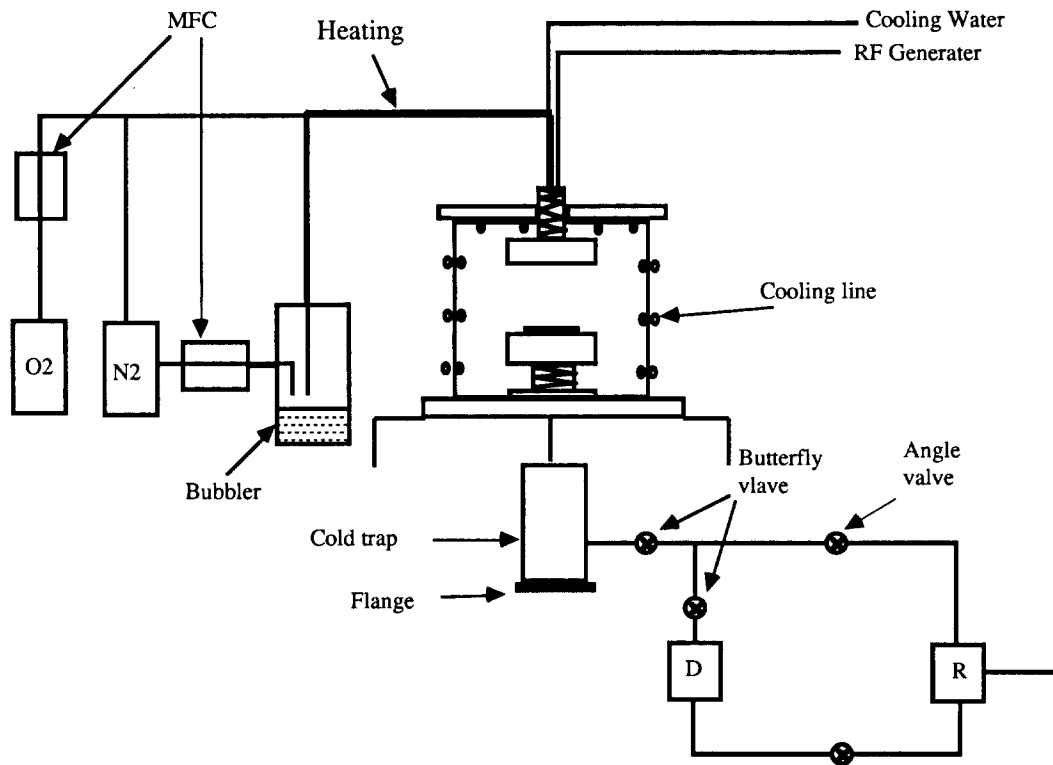


Fig. 1. Schematic diagram of MOCVD reactor.

Table 1. Basic values and range of MOCVD experimental conditions.

Deposition Condition	Symbol	Basic Condition	Range Examined
N ₂ flow (sccm)	Q _{N₂}	50	40-60
O ₂ flow (sccm)	Q _{O₂}	50	40-60
Bubbler Temperature (°C)	T _b	120	80-160
Substrate Temperature (°C)	T _s	400	300-450
Chamber Pressure (Torr)	P	1	0.1-10
Furnace Annealing Temperature (°C)	T _{FA}	900	600-900
Furnace Annealing Time (hr)	t _{FA}	1	1
Rapid Thermal Annealing Temperature (°C)	T _{RA}	900	600-900
Rapid Thermal Annealing Time (sec)	t _{RA}	60	30-90

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 증착온도에 따른 Arrhenius도표와 굴절율의 변화를 보여주고 있다. 300~400°C 범위에서는 증착속도가 반응물의 표면에서의 반응속도에 의존하는 표면반응속도를 보여주고 있고, 400~500°C에서는 증착속도가 기상으로부터 경계층을 거쳐서 표면으로 전달되는 반응물의 물질전달율에 의존하는 물질전달 속도를 보여준다. 각 영역에서의 겉보기 활성화 에너지(apparent activation energy)는 각각 18.46, 1.9kcal/mol이었다. 실제 반응의 활성화 에너지는 표면반응 속도의 겉보기 활성화 에너지인 18.46kcal/mol로서 이는 활성화 에너지 측정실험시 표면 반응이 유효하는 온도 영역에서 측정되어야만 정확한 값을 얻을 수 있다는 것을 제시하여 주고 있다. 온도에 따른 굴절율은 반응온도에 따라 조금씩 증가하다가 물질전달 유효 단계에 들어서면서 급격히 감소하는 경향을 보인다. 박막의 굴절율은 박막의 밀도, 결정성, 표면상태, 내부불순물, 증착방법, 표면확산, 양론비, polarizability등에 따라서 영향을 받는데 본 실험에서 낮은 온도에서 굴절율이 높게 나타나는 것은 증착속도가 낮아 높은 밀도의 박막이 얻어지기 때문이라고 생각한다. 그리고 온도가 증가함에 따라 굴절율이 조금씩 증가하는데 이는 온도가 증가함에 따라 박막의 roughness는 증가하고 박막의 밀도는 감소하며 Ta-O결합에 의한 polarizability는 증가하는 결합사실과 관련이 있다. 즉 밀도의 감소와 roughness 증가에 따른 굴절율 감소 효과와 Ta-O결합에 의한 polarizability의 증가에 의한 굴절율 증가효과

가 서로 상반되는 영향을 미친 결과로 생각된다. 그러나 물질전달 유효 영역에서는 굴절율이 큰 폭으로 감소하는데 이는 박막의 밀도가 감소될 뿐만 아니라 열경계층을 통한 반응물의 확산이 서로 다르므로 확산속도가 빠른 산소성분이 더 많이 내포되어 양론비가 변화되기 때문이라 생각된다²⁶⁾.

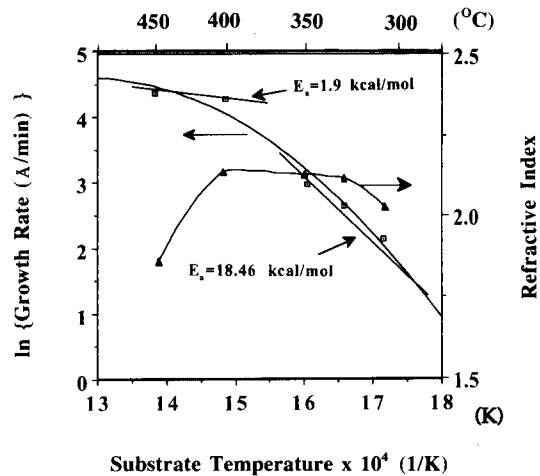


Fig. 2. Effect of substrate temperature on growth rate and refractive index

(T_b=120°C, P=1torr, O₂/N₂=50/50sccm).

Fig. 3은 버블러의 온도변화에 따른 증착속도와 굴절율의 변화이다. 버블러 온도가 증가함에 따라 증착속도가 증가하고 있으며 140°C에서 최대의 증착속도를 보이고 이후에는 감소하고 있다. 160°C 이상에서는 박막의 균일도가 나빠졌으며 ellipsometer에 의한 굴절율과 두께의 측정이 불가능하였다. 버블러 온도가 증가함에 따라 반응기내 유기금속화합물의 분압이 증가하므로 증착속도는 증가한다. 하

지만 어느 온도이상에서는 공급되는 산소에 비해 반응물의 공급이 지나치므로 오히려 증착속도가 감소된다고 생각되며 160°C 이상에서는 공급되는 산소의 부족으로 인하여 불균일한 Ta-rich 박막이 얻어지므로 ellipsometer에 측정이 되지 않는 박막이 얻어졌으리라 추측된다. 이에 비해 굴절율의 변화는 80°C를 제외하고 비교적 변화가 적음을 알 수 있다. 이는 공급되는 유기금속화합물과 산소의 비가 어느 정도의 범위에서 변하더라도 비교적 양론비가 균일한 박막이 얻어지기 때문이라고 생각되며, 따라서 굴절율에 미치는 버블러 온도의 영향은 기판온도나 반응압력에 비해 더 적다고 여겨진다.

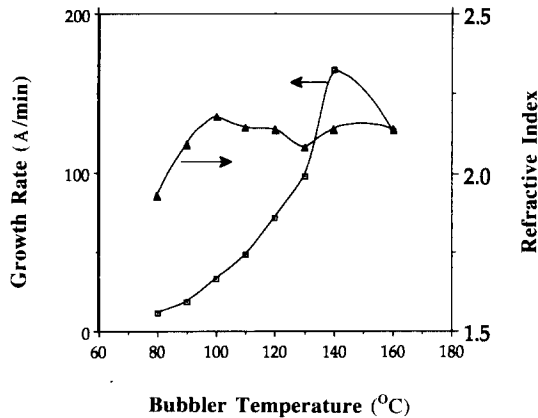


Fig. 3. Effect of bubbler temperature on growth rate and refractive index

($T_s=400^\circ\text{C}$, $P=1\text{torr}$, $\text{O}_2/\text{N}_2=50/50\text{sccm}$).

Fig. 4는 반응압력에 따른 굴절율과 증착속도의 그래프이다. 증착속도는 3 torr에서 최대 값을 보이는데 이는 압력이 높아짐에 따라 반응기내 반응물들의 양이 많아지므로 증착속도가 증가하나 어느 압력 이상에서는 반응물의 확산계수의 감소로 인하여 반응물들의 기판으로의 전달이 효율적으로 이루어지지 않기 때문으로 생각된다. 굴절율은 0.1~1 torr 범위에서 bulk Ta_2O_5 의 굴절율인 2.1에 가까운 최적의 굴절율을 보인다. 이는 낮은 압력에서 확산계수가 큼으로 인해 박막이 양론비에 가까워지고 좀더 치밀한 박막이 얻어지기 때문으로 생각된다. 따라서 양질의 박막을 얻기 위해서는 증착속도가 낮더라도 0.1 torr의 낮은 압력에서 분자의 확산계수를 증가시켜 조

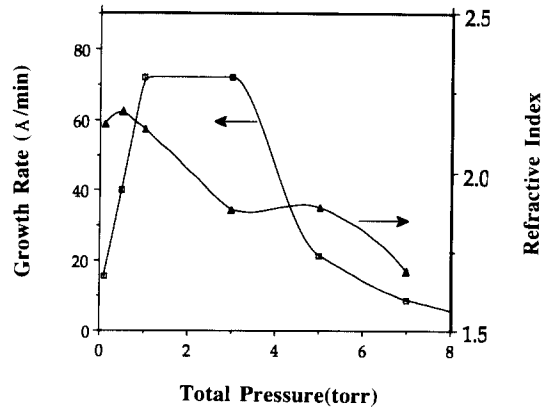


Fig. 4. Effect of total pressure on growth rate and refractive index

($T_s=400^\circ\text{C}$, $T_b=120^\circ\text{C}$, $\text{O}_2/\text{N}_2=50/50\text{sccm}$).

업해야 할 것으로 생각된다.

Fig. 5는 도랑구조의 시편에 Ta_2O_5 를 증착시킨 후 그 단면을 찍은 SEM사진과 전산모사 결과를 비교한 그림이다. 사용한 시편은 현대전자에서 제작된 것으로서 단결정 실리콘 위에 1.0 μm 두께의 열산화막을 성장시킨 후 0.25~0.8 μm 범위에서 변화하는 8개의 다른 크기의 도랑 패턴을 형성한 후 0.05 μm 두께의 다결정 실리콘을 증착한 패턴이다. Fig. 5의 시편은 이중에서 선풍이 0.7 μm , 즉 종횡비(aspect ratio)가 1.43인 경우이며 기본조건에서 Ta_2O_5 를 0.15 μm 정도 증착시킨 시편으로서 충도율은 85.71% 정도로서 매우 양호함을 보이고 있다. Fig. 5(b)에서 보인바와 같이 Monte Carlo 법²⁷⁾을 이용한 전산모사 결과, 증착패턴은 실험결과와 매우 유사함을 보여주고 있으며 이때의 fitting파라미터인 부착계수값은 0.06인 것으로 나타났다.

Fig. 6은 열CVD와 평행한 플라즈마 CVD법에 의하여 증착된 Ta_2O_5 의 박막의 XPS피크를 비교한 그림이다. XPS분석으로는 박막의 화학적 결합상태, 결합 및 결합구조, valence band내 전자의 구조상태를 분석하기 용이하며 본 실험의 분석시 각 피크는 $\text{C}1s$ 를 기준으로 보정하였다. 증착조건은 차이점은 열CVD의 경우 압력이 1torr였으며 플라즈마 CVD는 0.1torr였고 나머지 조업조건은 동일하게 유지하였다. 플라즈마 사용시 압력을 변화시킨 이유는 8cm의 기판간 거리에서는 1torr에서 플라즈마를 발생시킬 수 없었기 때문이다. 증

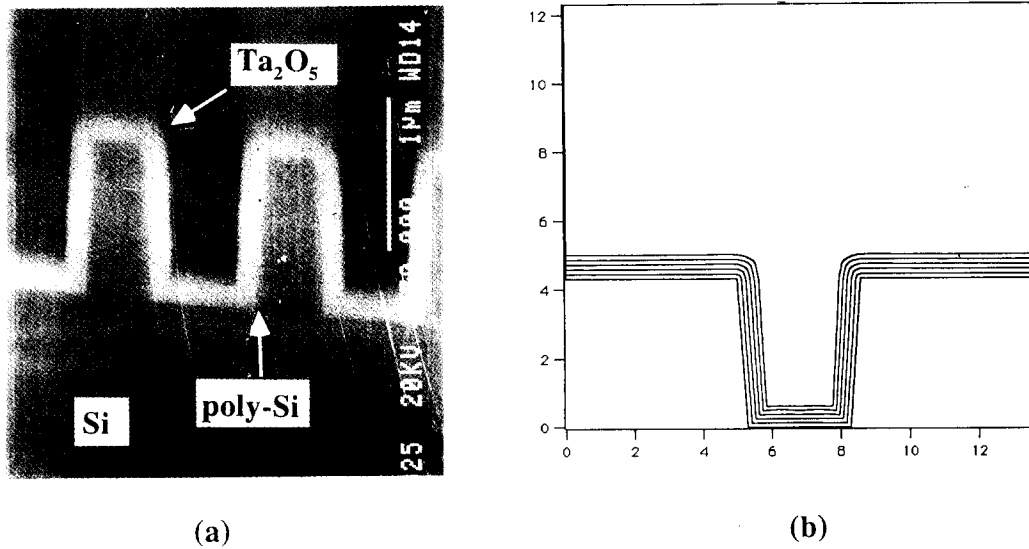


Fig. 5. (a) Cross-sectional SEM pictures and (b) microscopic deposition profiles by Monte Carlo simulation for trench with $0.7\mu\text{m}$ linewidth and $1.0\mu\text{m}$ height.

착전후 microbalance를 이용한 무게차이로 계산한 밀도값은 열CVD의 경우 $8.6\text{g}/\text{cm}^3$, 플라즈마CVD의 경우 $6.2\text{g}/\text{cm}^3$ 로 열CVD로 증착시킨 박막의 밀도가 더 높게 나타났다. 또한 굴절율도 각각 2.136과 1.858로 열CVD의 경우가 더 높았다. Ta원소의 최외각 전자의 경우 f레도의 전자에너지는 7/2와 5/2의 2가지 에너지 상태를 가지는데 binding 에너지가 큰 쪽에 위치할수록 박막의 결합상태는 보다 완전한 결합을 이루며 우수한 유전특성을 보인다고 알려져 있다²⁸⁾. 본 실험의 $\text{Ta}_{4f_{7/2}}$, $\text{Ta}_{4f_{5/2}}$ 피크를 다른 Ta_2O_5 박막증착방법과 비교하여 보았을 때 binding에너지는 각각 27, 28.5eV로 스퍼터링이나 E-beam방법에 비해서는 높고 열산화 방법과 비슷한 위치에 있었다. 따라서 본 실험에서 증착시킨 Ta_2O_5 박막은 양호한 막질을 가지는 박막으로 생각된다. 또한 열CVD와 플라즈마 CVD시 박막의 밀도가 차이가 남에도 불구하고 같은 위치에서 피크가 나타나므로 박막내 Ta-O의 화학적 결합상태는 동일한 것으로 추정된다. 탄소성분은 두가지 방법 모두 표면에서만 검출되었으며 박막 깊이에 따라서는 noise 수준이하로 검출되었다. 이로서 박막증착시 유기금속화합물에 의한 탄소오염은 거의 없으며 표면의 탄소오염은 시편취급시 생긴것으로 생각된다. 또한 증

착시 질소대 산소의 유량비를 40/60, 50/50, 60/40sccm으로 변화시켜 증착한 박막의 피크를 분석하였는데 거의 피크의 변화가 없었다. 유량비를 크게 바꾸면 박막내의 화학적 결합과 양론비가 변할 것으로 예상되지만 40~60%사이의 조성비의 변화에 의해서는 박막의 XPS피크가 변하지 않는 것으로 보아 이러한 범위의 변화에 의해서는 박막의 화학적 결합

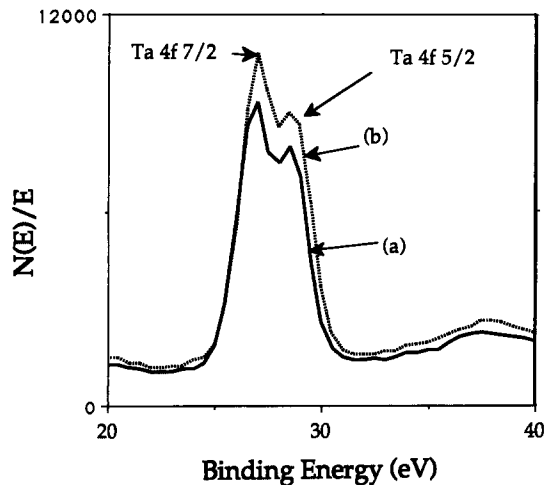


Fig. 6. XPS analysis of Ta_2O_5 films grown by (a) thermal CVD and (b) plasma CVD ($T_s=400^\circ\text{C}$, $T_b=120^\circ\text{C}$, $\text{O}_2/\text{N}_2=50/50\text{sccm}$).

에 큰 영향을 미치지 않는다고 생각한다.

Fig. 7은 산소분위기에서 furnace열처리를 하였을 때의 XRD피크이다. 증착된 박막은 비정질 상이었으며 열처리에 따라 600~700°C 사이에서 결정화가 일어났다. 본 실험에서는 열처리를 4가지 방법으로 하였는데 질소, 산소 분위기의 furnace열처리 그리고 질소, 산소 분위기의 RTA(Rapid Thermal Annealing)이었다. XRD분석결과 결정화는 열처리 방법에 관계없이 600~700°C사이의 온도에서 일어났으며 결정구조는 hexagonal구조를 가지

는 δ - Ta_2O_5 박막²⁹⁾이었다. Sherrer공식에 의한 결정립의 크기는 180~190 Å 정도로 추정되며 (100)피크를 관찰하여 볼때 furnace 열처리의 경우 700°C이상에서는 분위기나 온도에 관계없이 같은 크기를 나타내었다³⁰⁾. 그리고 RTA의 경우는 열처리 온도가 증가함에 따라 (100)피크의 크기가 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 furnace열처리시간은 1시간이었고 RTA시간은 60초를 기준으로 한 것으로 보아 Ta_2O_5 박막의 결정화는 어느 정도 결정화가 일어난 후에는 온도에 관계없이 일정하게 유지

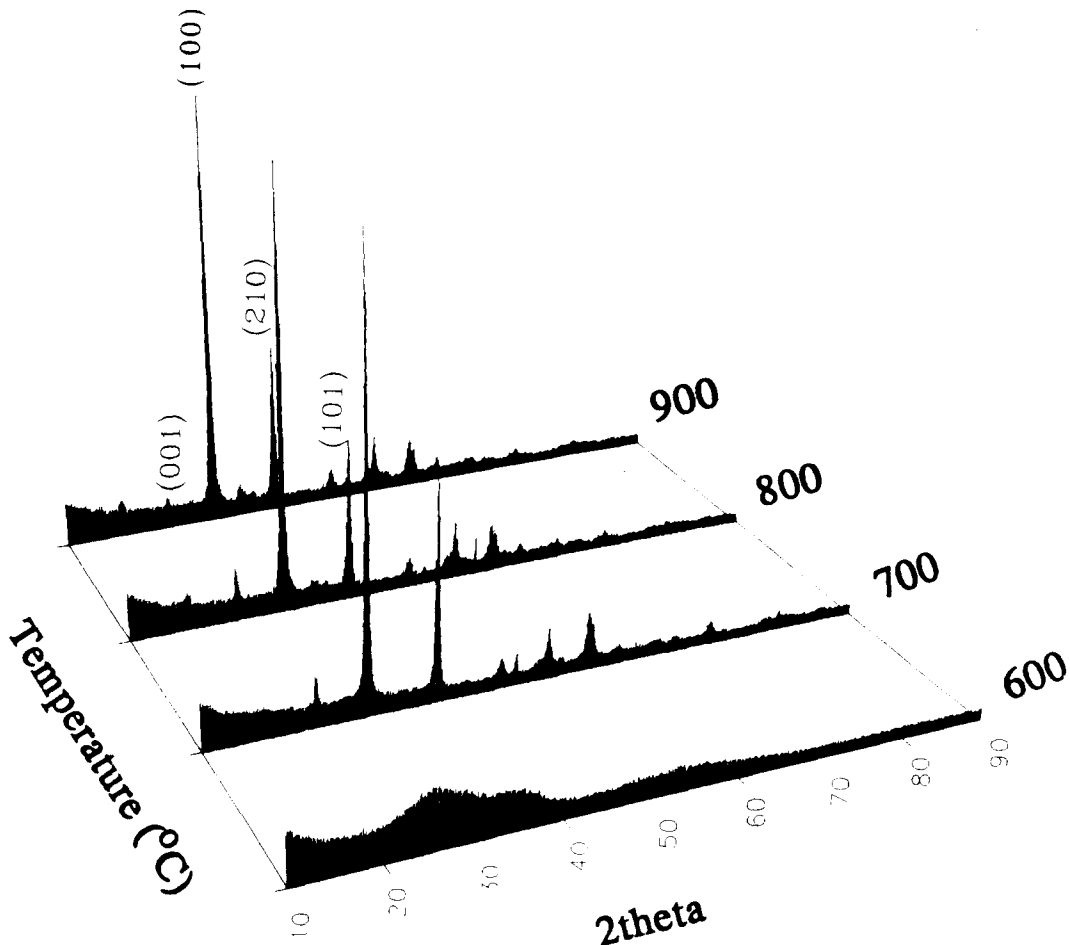


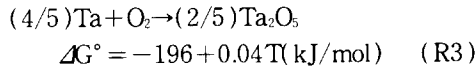
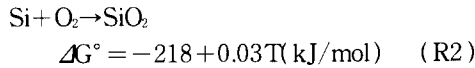
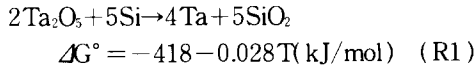
Fig. 7. XRD analysis of Ta_2O_5 films treated by O_2 furnace annealing during 1 hr at various temperatures.

되기 때문이라고 생각된다.

Fig. 8은 산소 분위기에서 furnace열처리와 RTA를 하였을 때의 AES depth profile이다. Furnace 열처리를 하였을 때는 Si와 Ta_2O_5 가 서로 혼입되어 계면이 뚜렷하지 않지만 RTA의 경우는 계면에서 Si와 Ta_2O_5 가 거의 혼입

되지 않음을 볼 수 있다. Ta_2O_5 박막의 경우 증착시나 열처리시 실리콘 기판과의 계면에 실리콘산화막층이 형성되는데 이러한 계면의 실리콘산화막층은 전체 Ta_2O_5 박막의 유전상수를 떨어뜨리는 역할을 하기 때문에 계면산화막의 형성을 제어하는 것은 매우 중요하다.

열역학적으로 SiO_2 형성 ΔG° (Gibbs Free Energy) 가 Ta_2O_5 형성 ΔG° 보다 크기 때문에 Ta_2O_5 박막 성장시 계면의 실리콘 산화막 형성은 필연적이라 생각된다. 열처리시 일어날 수 있는 화학반응과 ΔG° 는 다음과 같이 나타낼 수 있다³¹⁾.



위 반응식들을 고려해 볼때 900°C 열처리시 계면에서 실리콘산화막이 형성되는 ΔG° 는 각각 -451 , -182.8kJ/mol 로서 Ta_2O_5 박막이 형성되는 $\Delta G^\circ = -150\text{kJ/mol}$ 에 비해 더 크므로 계면에서 실리콘산화막 생성이 충분히 가능하다. 따라서 furnace 열처리시 계면에 실리콘산화막이 생성됨을 알 수 있다. 그러나

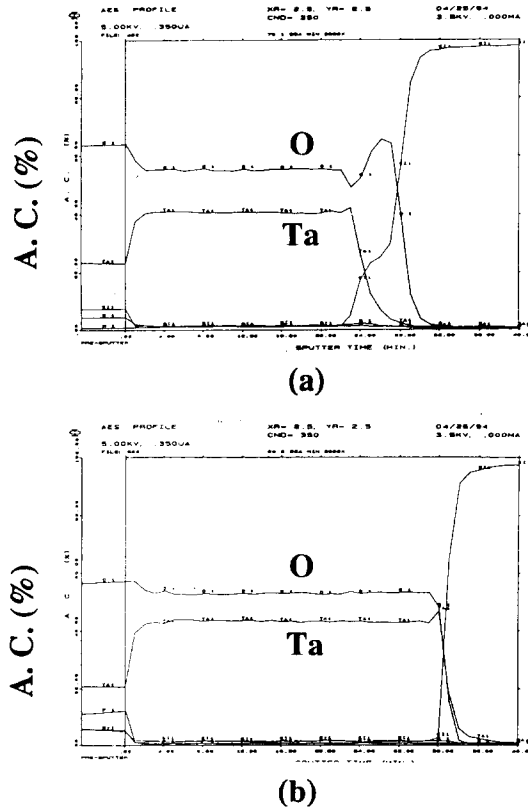


Fig. 8. AES analysis of Ta_2O_5 films treated by (a) O_2 furnace annealing (1hr, 900°C) and (b) O_2 RTA (60sec, 900°C).

RTA의 경우는 열처리 시간이 짧으므로 박막 내 산소가 실리콘과 결합하여 실리콘산화막을 형성할 시간이 충분하지 못하므로 계면에서의 산화막은 거의 자라지 않고 있다. 이러한 현상은 다음의 FT-IR 피크에서도 관찰된다.

Fig. 9는 증착온도와 열처리 방법에 따른 FT-IR 피크들을 나타낸다. 증착온도에 따른 피크를 관찰해 보면 증착온도가 증가할수록 650cm^{-1} 근처의 Ta-O 피크들이 점점 증가함을 알 수 있다. 이는 증착온도가 높을수록 증착속도가 증가하므로 Ta_2O_5 의 양이 더 많아지기 때문이다. 산소분위기 furnace 열처리시 피크들을 살펴보면 열처리 온도가 증가함에 따라 1100cm^{-1} 근처에서의 Si-O 피크가 온도에

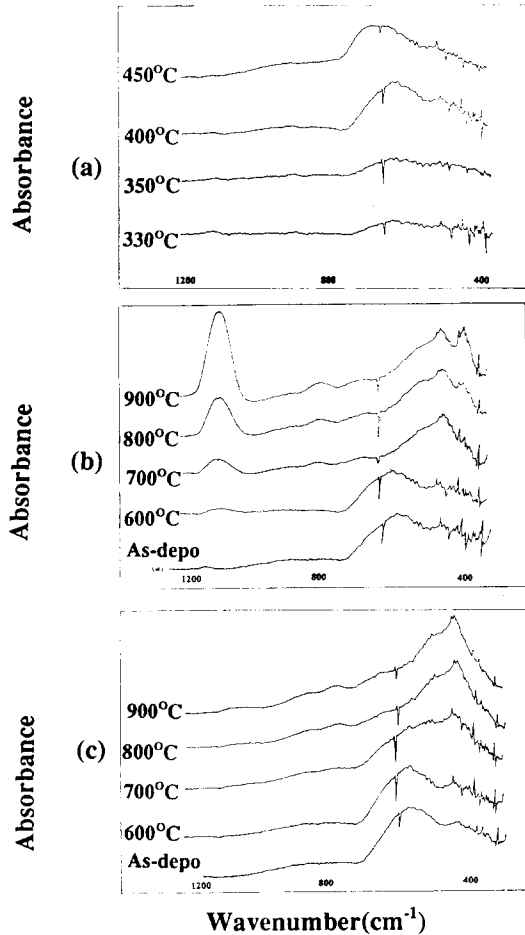


Fig. 9. FT-IR analysis of Ta_2O_5 films for (a) various deposition temperatures, ($T_b=120^\circ\text{C}$, $P=1\text{ torr}$, $\text{O}_2/\text{N}_2=50/50\text{scm}$) (b) various O_2 furnace annealing temperatures (1hr), and (c) various O_2 RTA temperatures (60sec).

따라 점차 증가하는데 이들 피크는 계면의 SiO_2 에 비례하여 증가하고 있기 때문이다. 또한 Ta-O 피크들은 650cm^{-1} 근처에서 520cm^{-1} 근처의 낮은 파수로 이동함을 볼 수 있다. 이는 열처리에 따라 결정화가 일어나서 Ta-O 결합의 변화가 일어났음을 의미한다. 하지만 RTA의 경우는 Ta-O 피크는 결정화에 따라 낮은 파수로 이동하고 있지만 계면의 실리콘 산화막을 나타내는 1100cm^{-1} 피크는 별 변화가 없다. 이는 AES 분석결과와 마찬가지로 RTA 처리를 했을 경우 계면의 실리콘 산화막 층이 거의 생성되지 않았음을 의미한다.

계면의 실리콘 산화막을 좀더 정량적으로 살펴보기 위하여 TEM 분석을 하였다. Fig. 10에는 산소분위기 furnace 열처리와 산소분위기 RTA 시 계면의 실리콘 산화막을 보여주고 있다. Table 2에 열처리 방법에 따른 계면의 실리콘 산화막의 두께와 rms roughness를 정리하여 보았다. As-depo 박막의 경우에 계면 실리콘 산화막의 두께는 14\AA 이었으며 산소분위기하에서 furnace와 RTA 처리를 하였을 경

우 계면 실리콘 산화막의 두께는 각각 37\AA , 29\AA 이었다. 또한 질소분위기 하에서 furnace와 RTA 처리의 경우에는 각각 29\AA , 23\AA 정도 두께의 실리콘 산화막이 형성됨을 관찰할 수 있었다. 질소분위기 furnace 열처리 시 계면의 산화막 두께가 산소분위기하에서 furnace 열처리한 경우보다 작고, 산소분위기 RTA의 경우와 두께가 비슷한 것으로 보아 계면 산화막의 근원은 박막내의 산소와 열처리 분위기 중의 산소가 모두 작용함을 추정할 수 있다. 따라서 위의 결과를 종합하여 볼 때 산소분위기 furnace 열처리 시 실리콘 산화막이 Si와 Ta_2O_5 계면에 가장 많이 형성됨을 알 수 있다. AFM에 의한 Ta_2O_5 박막 표면의 rms roughness 결과를 보면 증착 온도나, 열처리 온도가 증가함에 따라 rms roughness가 증가하는 경향을 보여준다. 산소분위기 furnace 열처리 시 다른 방법의 열처리에 비하여 상대적으로 낮은 rms roughness의 증가를 보였는데 이는 분위기 중의 산소가 박막내로 침투하여 박막을 치밀화하기 때문으로 생각된다.

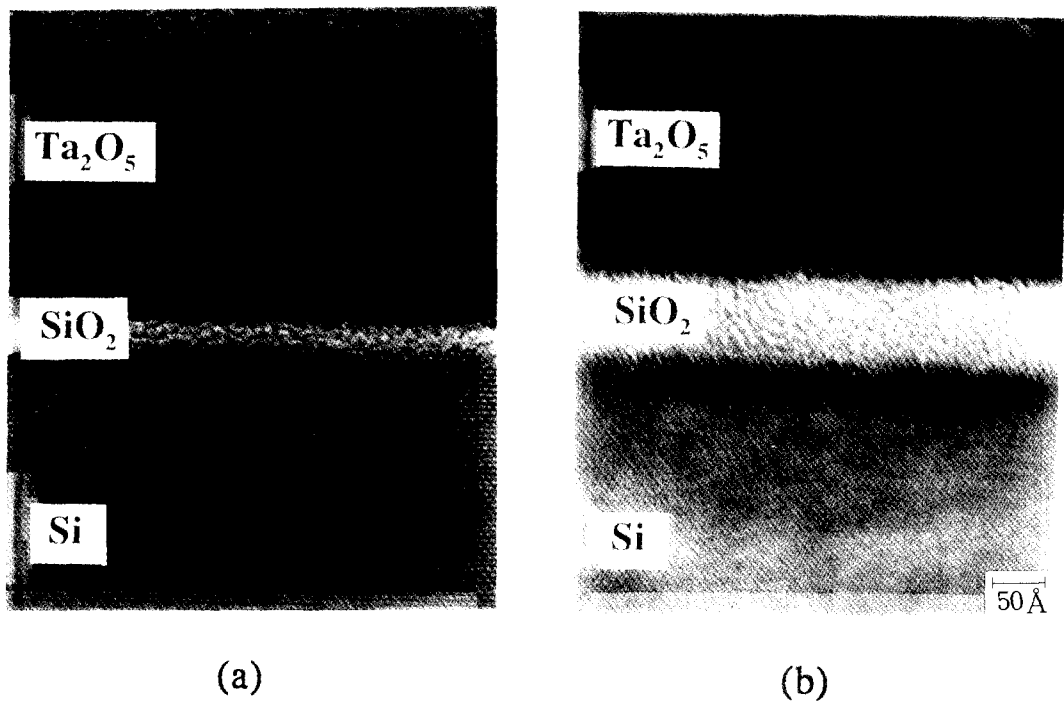


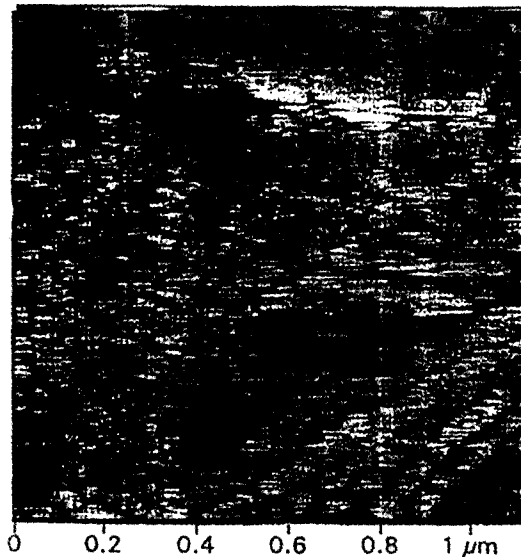
Fig. 10. TEM pictures of (a) as-deposited Ta_2O_5 films and (b) Ta_2O_5 films treated by O_2 furnace annealing(1 hr, 900°C).

Table 2. Interface silicon oxide thickness and rms roughness data from TEM and AFM.

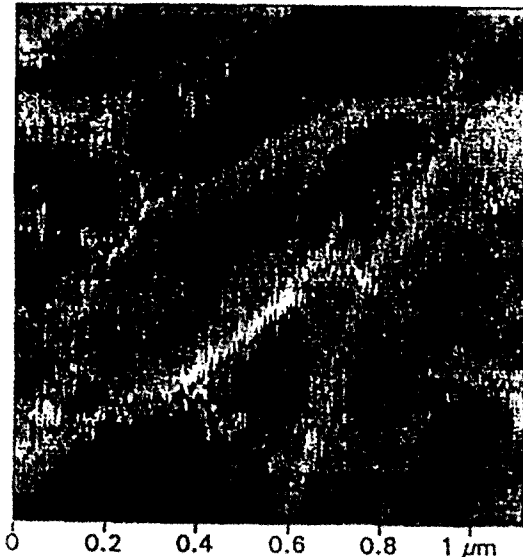
	As-depo	Furnace annealing (900°C)		RTA (900°C)	
		N ₂	O ₂	N ₂	O ₂
Interface oxide thickness (Å)	14	29	37	23	29
rms roughness (Å)	4	24	17	24	25

Fig. 11은 질소분위기 RTA와 산소분위기 RTA처리를 한 Ta₂O₅박막의 AFM 사진이다. 질소분위기 RTA의 경우 계면의 실리콘산화막 두께는 가장 적었지만 표면사진에서와 같이 그레인과 그레인사이에 경계가 산소분위기 RTA의 경우에 비해 현저하게 나타난다. 이는 박막내 산소가 계면의 산화막으로 이동하여 생긴 결함에 의한것으로 추정된다. 하지만 산소분위기 RTA의 경우 표면에는 질소분위기 RTA에서와 같은 결함이 띄지 않는다. 이는 분위기 중의 산소에 의해 결함이 보충되어지기 때문으로 생각된다. 따라서 유전상수와 누설전류의 측면에서 볼때 우수한 Ta₂O₅박막의

물성은 산소분위기에서 RTA처리를 하였을 경우에 얻어질 수 있을 것으로 생각된다. 이는 산소분위기 하에서 열처리를 함으로써 Ta₂O₅ 박막내의 산소결함을 보충하여 누설전류를 감소시킬 수 있을 뿐만 아니라 빠른 열처리 시간으로 인하여 계면에서의 실리콘 산화막의 형성을 최소화 할 수 있기 때문이다. 따라서 본 실험실에서는 추후 열처리 효과가 C-V, I-V특성에 미치는 영향에 대하여 조사할 예정이고 그밖에 운반기체가 Ta₂O₅박막증착에 미치는 영향, 전구체의 종류에 따른 박막특성 영향에 대해 좀 더 연구할 예정이다.



(a)



(b)

Fig. 11. AFM pictures of Ta₂O₅ films treated by (a) N₂-RTA(60sec, 900°C) and (b) O₂-RTA(60sec, 900°C).

4. 결 론

본 연구에서는 금속 유기화합물인 PET를 이용하여 열CVD 방법으로 Ta₂O₅박막을 증착시켰으며 기판온도, 버블러온도, 압력, N₂/O₂ 기체 조성비등의 조업변수를 변화시키면서 증

착속도와 굴절율에 대한 영향을 고찰하였다. 또한 질소나 산소 분위기하에서 furnace열처리와 RTA처리를 한 후의 Ta₂O₅박막의 특성 변화를 살펴보았다. 증착된 박막과 열처리한 박막들은 SEM, XRD, XPS, FT-IR, AES, TEM, AFM등을 이용하여 분석하였으며 본

연구를 통하여 얻은 결론들은 다음과 같다.

Ta₂O₅ 증착반응의 활성화 에너지는 18.46kcal/mol로 나타났으며 기판온도가 증가할수록 증착속도는 증가하다가 물질전달 율속 영역의 온도에서는 그 증가율이 급격하게 둔화되었으며 굴절율도 이 영역에서 급격히 감소함을 볼 수 있었다. 버블러 온도가 증가할수록 증착속도는 증가하였으나 140°C 이후에서는 감소하는 경향을 보였다. 또한 증착속도는 1-3torr 범위의 압력에서 최대값을 나타냈으며 굴절율은 0.1-torr 영역에서 가장 높은 값을 나타내었다. 총덮힘은 400°C에서 85.17% 정도로 매우 양호하게 나타났으며 이때 부착계수 값은 0.06으로 얻어졌다.

플라즈마 CVD법과 열CVD법에 의하여 증착된 Ta₂O₅ 박막을 XPS분석한 결과 두 경우 Ta 4f 7/2, Ta 4f 5/2 피크는 27eV와 28.5eV로 높게 나타났으며 비교적 양호한 박막이 얻어진 것으로 생각된다. 그러나 밀도와 굴절율은 열CVD의 경우 8.6g/cm³과 2.136으로 플라즈마 CVD경우의 6.2g/cm³와 1.858보다 높게 나타났다. XRD분석결과 열처리 방법에 관계없이 600~700°C에서 결정화가 일어났으며 결정구조는 hexagonal 구조의 δ-Ta₂O₅ 박막이었고 이때 결정입자의 크기는 180Å으로 나타났다.

AES분석결과 산소 분위기하에서 furnace 열처리시 계면에서 실리콘 산화막이 검출되었으나 RTA 열처리를 한 경우에는 검출되지 않았으며 이는 FT-IR 분석결과에 의하여 재확인되었다. TEM을 이용하여 분석한 결과 계면의 산화막 두께는 FA-O₂ > RTA-O₂ ~ FA-N₂ > RTA-N₂ > as-depo 순으로 나타났다. 그러나 AFM결과에 의하면 질소 분위기하에서 열처리한 박막은 산소 분위기 하에서 열처리한 박막과 비교하여 박막내 산소 성분의 부족으로 인한 그레이н 결함이 많이 관찰되었다. 이러한 결과들을 종합해서 볼 때 고유전상수의 박막을 얻기 위한 계면의 SiO₂ 막 두께를 최소화하고 결함이 없는 양질의 Ta₂O₅ 박막을 얻기 위해서는 산소 분위기하에서의 RTA 열처리 방법이 최선의 방법이라 생각되며 소자제조 후 전기 특성평가에 관한 결과와 UV, ozone 하에서의 열처리법에 의한 결과들은 추후에 발표하고자 한다.

감사의 글

본 연구는 1994년도 교육부 신소재분야 학술연구 조성비에 의하여 지원되었으며 이에 감사드립니다. 그리고 도량구조의 시편을 제공하여 주신 현대반도체의 황성보, 최경근씨에게 깊은 감사를 드리며 Monte Carlo법을 이용하여 전산모사를 하여준 본 연구실의 윤종호씨께 감사드립니다.

참고 문헌

1. 황창규, "미래의 DRAM 기술", 포항공대신문 제56호, (1994)
2. T. C. May and M. H. Woods, IEEE Trans. on Electron Dvices, 1, 2(1979)
3. W. A. Tiller, IEEE Trans. on Electron Dvices, 127, 619(1980)
4. H. Sunami, T. Kure, N. Hashimoto, K. Itoh, T. Toyabe, and S. Asai, IEEE Trans. on Electron Devices, 31, 746(1984)
5. M. Koyanagi, H. sunami, N. Hashimoto, and M. Ashikawa, IEDM Tech. Digest, 348 (1978)
6. L. H. Parker and A. F. Tasch, IEEE Circuits and Devices Magazine, 6, 17(1990)
7. C. H. An and K. Sugimoto, J. Electrochem. Soc., 139, 1956(1992)
8. A. G. Reversz, J. F. Allison, and J. H. Reynolds, Comsat. Tech. Rev., 6, 57(1976)
9. H. Terui and M. Kobayashi, Appl. Phys. Lett., 32, 666(1978)
10. G. M. Choi, H. L. Tuller, and J. S. Haggerty, J. Electrochem. Soc., 136, 835 (1989)
11. Y. Nishioka, H. Shinriki, and K. Mukai, J. Appl. Phys., 61, 2335(1987)
12. G. S. Oehrlie, Thin Solid Films, 156, 207 (1988)
13. 박성욱, 백용구, 전자공학회지, 19, 389 (1992)
14. W. R. Hitchens, W. C. Krusell, and D. M. Dobkin, J. Electrochem. Soc., 140, 2615 (1993)
15. 문환성, 이재석, 한성욱, 박상규, 양승기, 이재학, 박형호, 박종완, 한국재료학회지,

- 2, 353(1992)
16. S. Tanimoto, M. Matsui, K. Kamisako, K. Kuroiwa, and Y. Tarui, J. Electrochem. Soc., 139, 320(1992)
 17. 조복원, 한국과학기술원 석사학위논문 (1994)
 18. Y. Nishioka, N. Homma, H. Shinriki, K. Mukai, K. Yamaguchi, A. Uchida, K. Higeta, and K. Ogiue, IEEE Trans. on Electron Devices, 34, 1957(1987)
 19. C. Isobe and M. Saitoh, Appl. Phys. Lett. 56, 907(1990)
 20. M. Matsui, H. Nagayoshi, G. Muto, S. Tanimoto, K. Kuroiwa, and Y. Tarui, Jpn. J. Appl. Phys., 29, 62(1990)
 21. H. Shinriki and M. Nakata, IEEE Trans. on Electron Devices, 38, 455(1991)
 22. 문환성, 이재석, 한성욱, 박상균, 양승기, 이재천, 박종완, 한국재료학회지, 3, 310 (1993)
 23. 김형준, 김선우 ISRC 연구결과 요약집, 반도체공동연구소, 10 (1991~1992)
 24. 김영욱, 권기원, 하정민, 강창석, 선용빈, 김영남, 한국재료학회지, 1, 229(1991)
 25. S. Kamiyama, J. Suzuki, P. Y. Lesaichere, and A. Ishitani, SEMICON/KOREA, Technical Proceedings II, 105 (1992)
 26. R. H. Perry, D. Green, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 6th Ed. pp. 3-285, McGraw-Hill, New York(1984)
 27. 박상규, 윤종호, 이시우, 한국화학공학회지, 32, 121(1994)
 28. S. G. Byeon and Y. Tozeng, IEEE Trans. on Electron Devices, 37, 972(1990)
 29. G. S. Oehrlein, F. M. d'Heurle, and A. Reisman, J. Appl. Phys., 55, 3715(1984)
 30. M. Grasserbauer and H. W. Werner, *Analysis of Microelectronic Materials and Devices*, pp. 605, John Wiley & Sons, New York (1991)
 31. H. Shinriki, T. Kisu, S. I. Kimura, Y. Nishioka, Y. Kawamoto, and K. Mukai, IEEE Trans. on Electron Devices, 37, 1939 (1990)