The Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers. Vol. 10, No. 1, pp,61-67,1997.

졸-겔법에 의한 Ta_2O_5 박막의 전기적 특성

10-1-10

Electric Properties of Ta_2O_5 Thin Films by Sol-Gel Method

유영각*, 이준웅**
(Young-Kag Yoo, Joon-Ung Lee)

Abstract

We have studied dielectric properties of sol-gel derived tantalum oxide thin films as the insulators. As the sample is annealed from 300℃ to 700℃, it is found amorphous below 600℃ and crystalline over it. Dielectric constant is maximium(18.6) when Ta_2O_5 film was annealed at 400℃. It is found that dielectric strength in Ta_2O_5 film annealed at 400℃ (1.5 MV/cm) increases and then decreases over annealed at 500℃. This phenomenon was attributed to pinhole effect and crystallization. The dc conduction properties can be interpreted by Poole-Frenkel effect.

Key Words(중요용어) : Sol-Gel Method(졸겔법), Dielectric Properties(유전특성), Amorphous(비결정질), Crystalline(결정체), Conduction Properties(전도특성)

1. 서 론

유전박막은 현재 박막콘덴서, 고집적회로(LSI)및 루미네센스와 같은 전자소자에 다양하게 사용되고 있다.[1] 성능이 우수하고 초집적화 할수있는 전자소자는 고유전율과 절연파괴특성이 우수한 박막이어야한다.[2] 최근 MOS DRAM 유전체의 단위소자당 유전용량을 증가시키기 위하여는 절연막의 두께를 감소시키거나 3차원 cell 구조[3,4] 등을 이용하여 유전용량을 향상시키고자 하는 연구는 활발히 진행되고 있으나, 현재 사용되고 있는 MOS DRAM의 유전체인 SiO_2는 물리적 특성이 한계에 달하고 있어[5,6] 신뢰성의 저하 및 복잡한 공정으로 많은 어려움에 직면하고 있다. 따라서 SiO_2를 대체할 유전체로 Ta_2O_5을 대상으로 활발한 연구가 진행되고 있다.

근래 Hybrid IC, MIS용 절연막 및 Optical wave guide으로 사용하기 위하여 유전특성이 Silicon Oxide보다 우수한 Ta_2O_5박막의 연구가 활발히 진행되고 있다. 즉 Ta_2O_5의 비유전율은 SiO_2와 비교하여 6배정도커서 유전체의 두께 감소 없이 Capacitance density를 증가시킬 수 있기 때문에 16 Mbit DRAM의 stroage capacitor로써 사용이 가능하다고 보고된 바 있다.[7]

박막 제작법으로는 물리적인 방법인 sputtering 법과[8] 화학적인 방법인 CVD[9,10](Chemical Vapor Deposition)법이 널리 이용되나 이들 방법은 장비의 고가, 넓은 면적의 시편제작 및 다성분 박막을 제조하는데 어려움이 있으나, 본 실험에서는 화학적인 방법인 Sol-Gel법은 저온에서 넓은 면적의 시편제작 및 다성분계 시편의 균일한 막질구현과 비교적 공정이 간단한 장점이 있다.

본 연구에서는 Sol-Gel법을 사용하여 tantalum oxide 박막을 제조하여, 이 박막의 열처리 변화에 따른 물리적특성과 I-V특성을 조사하였다.

2. 실 험

2-1) 시편제작

하부 전극인 Tantalum substrate(Aldrich Chemical 99.9%, 0.5㎜)를 polishing한 후 HF로 화학적 에칭을 하였으며 표면의 잔류이온인 F를 제거하기 위해 DI water로 세척한 후 Isopropanol로 유기물을 제거하고 N_2 gas로 dry 하였다. IR을 측

* : 충청전문대학 전자과
** : 광운대학교 전기공학과(신기술연구소)
접수일자 : 1996년 7월 6일
심사완료 : 1996년 12월 30일

정하기 위하여 ITO 기판을 사용하였으며, XRD분석을 위하여 $Pt/SiO_2/Si$ 기판을 제작하여 사용하였다.

2-2) 코팅용액제조

Sol-Gel법의 기본적인 반응은 무기물 또는 유기화합물을 사용하여 유기용매에 가수분해(hydrolysis)와 축합(condensation) 반응을 이용하여 M-O-M 형태의 폴리머 형태를 형성하는 것이다.

$$Ta(OR)_5 + H_2O \rightarrow (RO)_4Ta-OH + ROH$$

(hydrolysis), (R = Alkyl group)

$$(RO)_4Ta-OH + Ta(OR)_5 \rightarrow (RO)_4Ta-O-Ta(OR)_4 + ROH$$

(Condensation)

위의 반응에서 H_2O의 첨가에 따라 가수분해와 축합반응이 동시에 일어난다. 가수분해에 의해 백색 침전물이 생기므로 최대한 가수분해를 억제하면서 축합반응이 일어나도록 하여 안정한 Sol용액을 제조하는 것이다. 본 실험에서는 $Ta(OC_2H_5)_5$ (Aldrich Chemical 99.98%)을 출발 물질로 하여 용매제로는 iso-metoxy-ethanol (IME, $CH_3OCH_2CH_2OH$) 을 사용하였으며 반응과정에서 H_2O를 제거하기 위하여 질소 분위기하에서 120℃에서 5시간 교반하였으며, 용액의 안정화를 위하여 DEA(diethanolamine, (HN (CH_2CH_2OH))를 76℃에서 $Ta(OC_2H_5)_5$에 대하여 2몰비로 혼합 교반하였다. 용액제조 개략도는 그림 1과 같다.

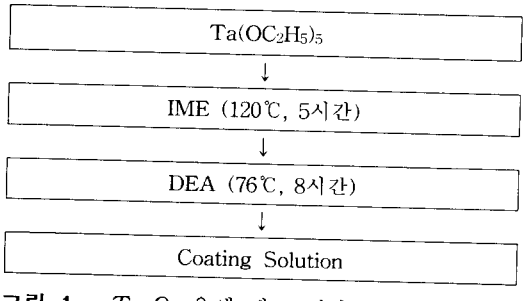


그림 1. Ta_2O_5 용액 제조 개략도

Fig. 1. Schematic diagram of the procedure for Ta_2O_5 Solution

그림 2는 제조된 용액으로 박막 제작과정으로 Glove Box 내의 질소 분위기에서 10×10㎜ Ta 기판위에 Spinner(MIKASA(1H-D2))을 이용하여 3000rpm으로 30초간 회전시켜 박막을 제작하여 12시간이상 dry 한 후 300℃에서 30분간 예비 열처리를 하고 반복 코팅 하였다. 열처리온도에 따른 전기적인 특성을 조사하기 위하여 질소분위기 하에 300, 400, 500℃에서 30분간 열처리 하였다. 시료의 전극은 1.0㎜ϕ의 dot pattern을 한 마스크를 사용하여 Al을 증착하였다. Keithley 236으로 I-V를 측정하였으며 LF Impedence Analayzer (HP4192A)로 10kHz에서 정전용량 C 및 tanδ 값을 측정하였다.

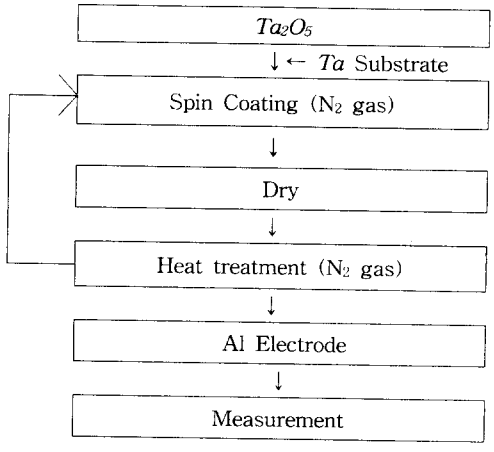


그림 2. Sample 제작 과정

Fig. 2. Flow chart for procedure of sample

3. 실험 결과 및 고찰

본 실험에서 Ta_2O_5의 박막의 건조 조건 및 열처리·조건을 선정하기 위하여 코팅용액의 온도 변

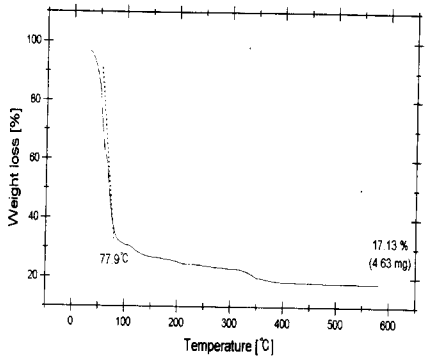
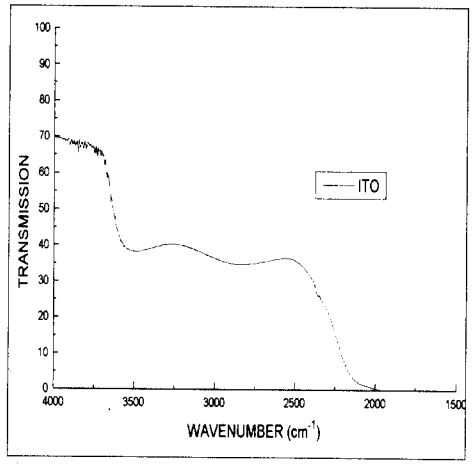


그림 3. Ta 졸 용액의 열 중량 분석

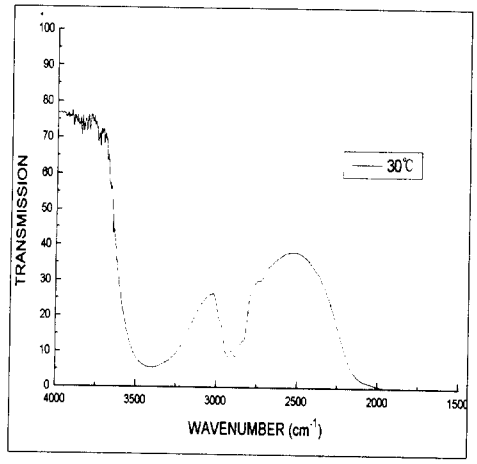
Fig. 3. TGA analysis of Ta sol solution

화에 따른 중량 변화를 분석한 것이 그림 3이다. 50~80℃ 사이에서 급격한 중량변화가 나타나며 이는 알코올 성분, 100~150℃ 사이에서는 비등점이 128℃인 IME가 휘발하고, 150~300℃사이에서는 비등점이 217℃인 DEA, 330~350℃ 사이에서는 잔류 유기물의 분해에 의한 것으로 생각된다.

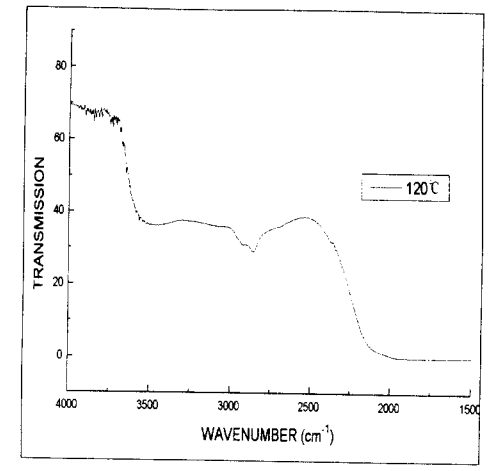
그림 4는 ITO 기판위에 Spin coating하여 열처리 온도에 따른 적외선 스펙트럼을 나타낸 것으로 실온에서는 3400 cm^{-1} 부근에서 NH, OH 그룹기들이 나타나는데 이는 용매제인 IME와 안정화제인 DEA의 치환반응과 가수분해에 의한 것으로 생각되며 120℃에서는 대부분 제거되었으며2900 cm^{-1} 부근에서 CH 기가 나타나고 있는데 이는 잔류 유기물에 의한 것으로 생각된다. 240℃에서는 ITO 기판과 잘 일치하고 있다. 이것을 근거로하여 본실험에서 건조온도는 150℃ 로 하였으며 예비 소결온도는 300℃로 하였다.



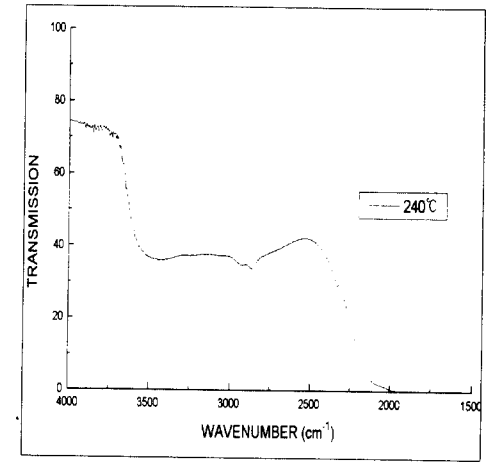
(a)



(b)



(c)

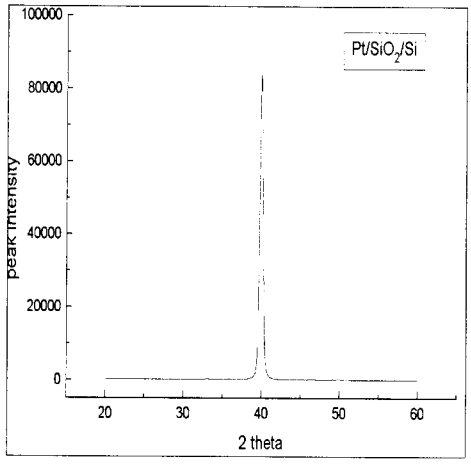


(d)

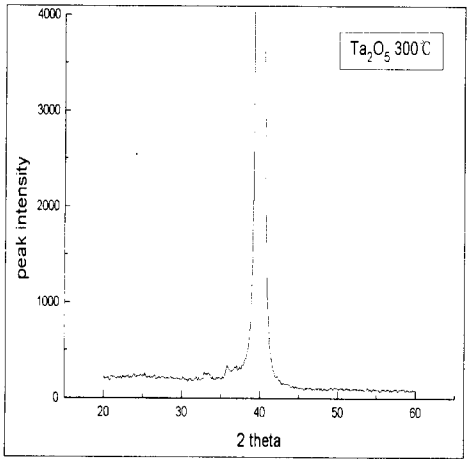
그림 4. 열처리 온도에 따른 적외선 스펙트라

Fig. 4. Infrared spectra of Ta_2O_5 films after annealing at various temperatures; (a)Substrate:ITO, (b) 30℃ , (c)120℃ and (d) 240℃

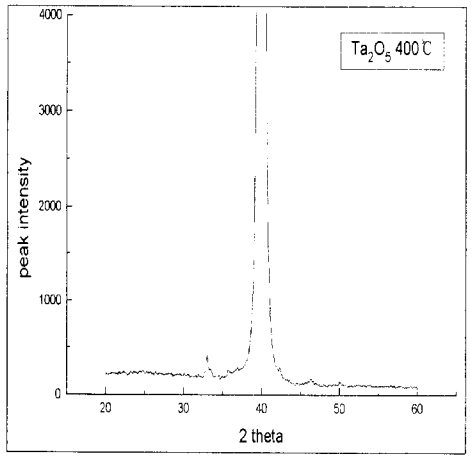
그림 5는 Ta_2O_5 / Pt /SiO_2 / Si 구조에 300~700℃의 온도범위에서 열처리하여 제작한 시편의 XRD pattern으로 시편의 열처리 온도를 결정할 수 있다. 300℃ ~ 500℃에서 열처리된 Ta_2O_5 박막은 비정질이며 600℃ 이상의 온도에서 열처리한 시편은 결정 피크가 나타나기 시작하여 700℃에서 분명한 결정 피크가 나타나고 있음을 볼 수 있는데 이는 스퍼터법이나 CVD 법에서도 대략 600℃ ~ 700℃ 사이에서 결정이 이루워진다고 보고 되고 있는데 이 결과와 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.[8)10)11)]


Pt/SiO2/Si
peak intensity
2 theta

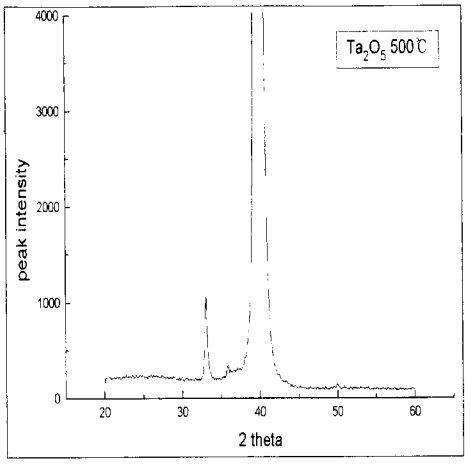
(a)


Ta2O5 300℃
peak intensity
2 theta

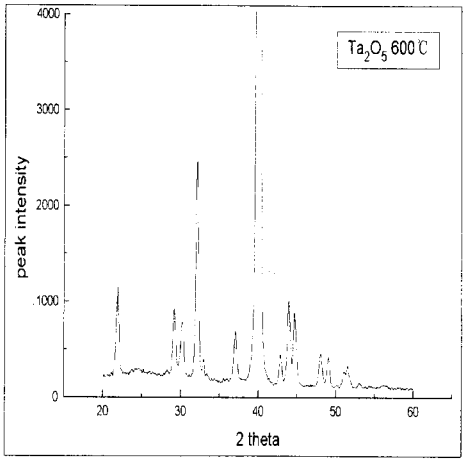
(b)


Ta2O5 400℃
peak intensity
2 theta

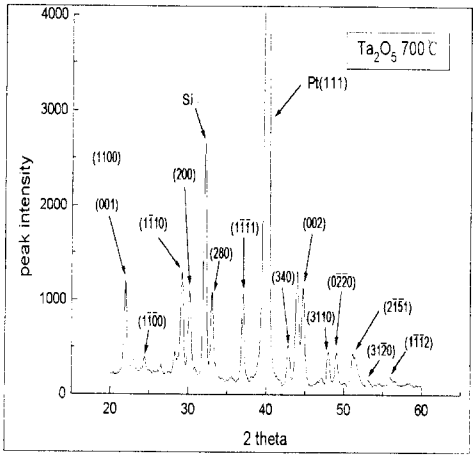
(c)


Ta2O5 500℃
peak intensity
2 theta

(d)


Ta2O5 600℃
peak intensity
2 theta

(e)


Ta2O5 700℃
Pt(111)
Si
(1100)
(200)
(001)
(1$\bar{1}$10)
(1$\bar{1}$$\bar{1}$1)
(002)
(280)
(340)
(0$\bar{2}$20)
(1$\bar{1}$00)
(3110)
(2$\bar{1}$$\bar{5}$1)
(3$\bar{1}$20)
(1$\bar{1}$$\bar{1}$2)
peak intensity
2 theta

(f)

그림 5. 열처리 온도 변화에 따른 Ta_2O_5 박막의 XRD

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of Ta_2O_5 thin films annealed at various temperatures; (a) Substrate; $Pt/SiO_2/Si$, (b) 300℃, (c) 400℃, (d) 500℃, (e) 600℃, and (f) 700℃

그림 6는 Si기판상에 Ta_2O_5 박막을 형성하여 단면을 촬영한 SEM 으로 600℃에서 4회 코팅하여 $Ta_2O_5/SiO_2/Si$로 구성하였는데, Ta_2O_5의 두께는 1회 코팅시 약 200Å 정도로 박막이 형성됨을 알 수 있다.

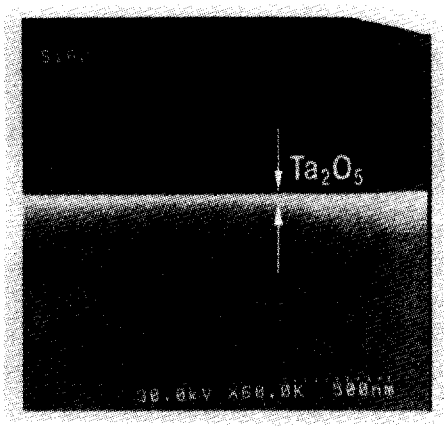


그림 6. Ta_2O_5의 전자 현미경 사진

Fig. 6. SEM micrograph of $Ta_2O_5/SiO_2/Si$ film.

그림 7는 열처리온도 변화에 따라 측정한 비유전율 ε_r 과 손실 $\tan\delta$ 결과이다. 열처리온도 300℃에서 비유전율값은 약 13.9에서 400℃에서는 최대치인 18.6으로 나타나고 500℃에서는 9.5정도로 급격히 감소함을 알 수있는데,이는 핀홀에의한 영향으로 생각된다.

그림 8은 열처리온도 변화에 따른 I-V특성인데 측정전류가 10^{-3}A일 때 절연파괴가 발생하는 것으로 가정했을 경우 300℃에서는 약 1.2MV/㎝이고 400℃에서는 약 1.5MV/㎝로 증가하다가 500℃ 에서는 약 0.9MV/㎝로 감소하고 있음을 보여주고 있다. 500℃에서는 시편이 결정화가 되지 않았음에도

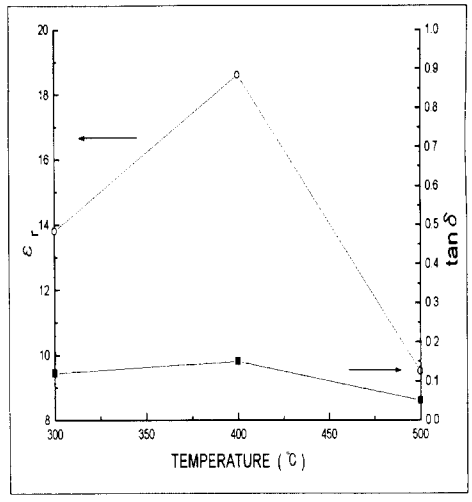


그림 7. 열처리 온도변화에 따른 비유전율

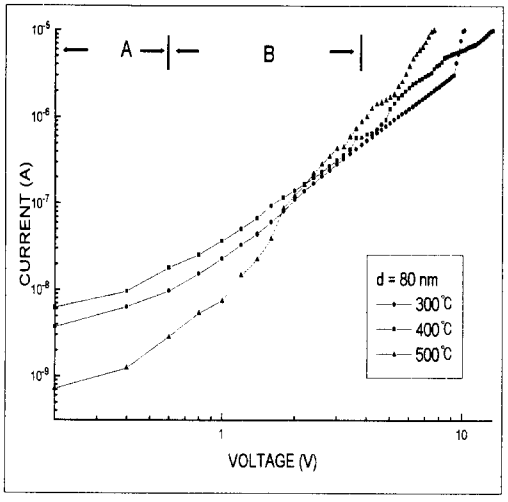
Fig. 7. Dielectric constant with annealing temprature.

불구하고 절연파괴강도가 급격하게 감소하는 것은 핀홀이 필름의 가장 취약한 부분에서 형성되어 누설전류가 흐르기 때문인 것으로 생각된다.[12] 그림 8 (a)의 저전계영역(A)에서는 인가전압에대하여 누설전류가 비례하여 증가하는 Ohm영역이 나타난다. 유전체에서 DC 전기전도는 electroed-limited 또는 bulk-limited 과정으로 표현되며[13] MIM 구조의 필름에서는 약 14nm 이상에서는 일반적으로 Poole-Frenkel(bulk-limited) 전도과정으로 설명된다.[14][15][16]

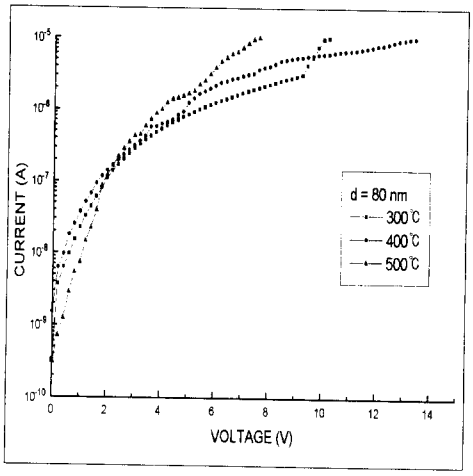
Poole-Frenkel 전도메카니즘은

$$j = CE\exp\left(-q\left(\phi - (qE/\pi\varepsilon_0\varepsilon_r)^{1/2}\right)/kT\right)$$

로 주어지며, 여기서 j는 전류밀도, C는 트랩밀도에의해 결정되는 상수, E는 전계, q는 전하량, ϕ는 전위장벽, ε_r은 비유전율, k는 볼쯔만 상수, T는 절대온도이다. 그림9는 인가전계 증가에 따른 $\ln(\sigma)$의 변화 모양을 플롯트한 것인데 이 직선의 기울기와 10㎑때 유전율을 이용하여 이론적으로 계산된 기울기가 일치하고 있느데 이 사실로부터 이 전계영역에서는 Poole-Frenkel전류가 흐름을 예측할 수 있다.



(a)



(b)

그림 8. 열처리 온도에 따라 제작한 Ta_2O_5막의 I-V 특성

Fig. 8. I-V characteristics of Ta_2O_5 thin films at various annealing temperatures

4. 결 론

Sol-Gel법에 의해 Ta_2O_5 박막을 제작하여 물리적 특성 및 전기적 특성에 관한 연구 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Sol-Gel법에 의해 제작된 Ta_2O_5박막은 600℃ 이하 범위에서는 비정질이고 그 이상에서는 결정질이었다.

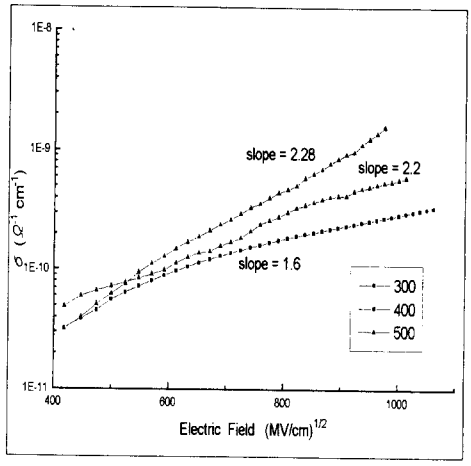


그림 9. 열처리 온도에 따른 Ta_2O_5 박막 $\sigma - E^{1/2}$ 특성

Fig. 9. $\sigma - E^{1/2}$ characteristics of Ta_2O_5 thin films at various annealing temperatures

2) 비유전율은 열처리 온도가 400℃ 일 때 최대값인 18.6을 얻었다.

3) 열처리온도에 따른 절연파괴 강도는 400℃에서 1.5MV/cm로 나타났으며, 500℃ 이상에서는 핀홀과 시료의 결정화에 의한 박막의 변화 때문에 절연파괴강도가 급격히 저하되었다.

4) 전계강도는 0.6 MV/cm ~ 1.1 MV/cm 사이에서의 전기전도 메카니즘은 Poole-Frenkel 전도 전류가 흐름을 확인하였다.

참 고 문 헌

1. Tiku, S. K., "Choice of dielectric for TFEL displays". IEEE Trans. Electron Devices, 31, 105 (1984)
2. Ohta, K., Yamada, K. Shimizu,K., and Tarui, Y., Quadruply self-aligned stacked high-capacitance RAM using Ta_2O_5 high-density dynamic memory, IEEE Trans. Electron Devices, 29, 368 (1982)
3. S. Kimura et al., "A new stacked capacitor DRAM cell characterized by a storage capaciter on bit-line structure," IEDM Tech. Dig., pp. 596-599, (1988)
4. K. Tori et al., "Three dimensional effect on Submicrometer diagonal MOSFET's," Solid State Device and Materials,Ext. Abstr., pp.

101-104. (1989)
5. J. Yugami et al., Extened Abst. of SSDM, 173,(1989)
6. S. Kimura, Y. Nishoka, A. Shin, K. Mukai, IEDM Tech. Dig. 368 (1983)
7. C. Hashimoto, H. Olkawa, N. Honmo, IEEE Trans. Electron Devices, ED-31, 14, (1989)
8. 岡田 勝, "CVD及びスパッタリング法による酸化タンタル薄膜の性質", 電氣化學, 53, p.109(1985)
9. John L. Vossen, Werner Kern,"Thin Film Processes II", Academic Press,Inc.,Chap.3 (1991)
10. K. Yamagishi, Y. Tarui, J. Apple. Phys., 25, 1306 (1986)
11. Nishioka Y., Kimura, S. Shinnriki, "Dielectric Characteristics of Double Layer Structure of Extremely Thin Ta_2O_5/SiO_2 Film on Si", J. Electrochem. Soc., 34. p410 (1987)
12. Shin-Ichiro Kimura.,"Leakage-Current Increase in Amorphous Ta_2O_5 Films Due to Pinhole Growth during Annealing Below 600℃." J. Electrochem. Soc., Vol.130, No.12, p.2414-2417.(1983)
13. Mustafa A.Mohamed etal., "Tantalum Oxide Film for Monolithic Capacitor Applications",Thin Solid Films, 176, pp.45-53 (1989)
14. Peter L. Young,"DC Electrical Conduction in Thin Ta_2O_5 Films", J. Appl. Phys.,Vol.47. No.1, pp. 235-241 (1976)
15. G. S. Oehrlein,"Oxidation Temperature Dependence of The DC electrical Conduction Characteristcs and Strength of Thin Ta_2O_5 Films on Silicon", J. Appl. Phys.,Vol.59 pp.1587-1595 (1986)
16. S. M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices", 2nd, wiley, New York, p.403 (1981).

저자소개

유영각

1961년 11월 10일생. 1984년 2월 충북대학교 공대 전기공학과 졸업. 1986년 2월 광운대학교 대학원(석사). 1994년 동 대학원 박사과정 수료. 1996년 현재 충청전문대학 전자과 조교수.

이준웅

1940년 10월 24일생. 1964년 2월 한양대학교 전기공학과 졸업. 1970년 2월 한양대학교 전기공학과(석사). 1979년 9월 France 국립 Montpellier 전기공학과(공박). 1990년 1월 -12월 미국 미시시피 주립대 교환교수(신기술연구소 소자 및 재료연구부). 1995년 현재 광운대 전기공학과 교수. 현재 당 학회 편수위원장.