

논문 14-12-10

Au/Ta₂O₅/Pt MIM Capacitor의 annealing과 유전 특성

A Study on the Dielectric and Annealing Properties in Au/Ta₂O₅/Pt MIM Capacitor

김인성*, 정순중*, 송재성*, 윤문수*, 박정후**

(In-Sung Kim*, Soon-Jong Jeong*, Jae-Sung Song*, Moon-Soo Yun*, Chung-Hoo Park**)

Abstract

This study presents the microstructure-electrical property relationship of reactive-sputtered Ta₂O₅ MIM capacitor structure processed by annealing in a vacuum and O₂ ambience. A microstructural investigation showed the existence of amorphous phase in as-deposited condition and the formation of preferentially oriented-Ta₂O₅ in 700 °C annealing. On annealing under the O₂ atmosphere, the Ta₂O₅ film exhibited the trend of its composition's approaching to stoichiometry from off-stoichiometry, analyzed by EPMA, the leakage current decrease and the enhanced temperature-capacitance characteristic stability. In the case of low temperature vacuum-annealing treatment, the leakage current behavior was stable irrespective of applied electric field. In the high temperature-annealed film at a vacuum condition, the electrical properties was observed to deteriorate. The results state that in Ta₂O₅ film annealed at O₂ atmosphere, gives rise to improvement of electrical characteristics in the capacitor were improved by reducing oxygen-vacancy and dandling Ta-O bond.

Key Words : tantalum pentoxide, MIM capacitor(metal-insulator-metal capacitor), sputtering, passive devices, annealing

1. 서론

수동소자(passive devices) 커패시터(capacitor)의 소형·박형화와 반도체 기억소자인 DRAM(dynamic random access memory)의 집적도 증가는 주어진 면적에서 유전체의 두께 감소, 유전율의 증대, 적은 누설전류 그리고 높은 절연강도를 계속적으로 요구하고 있으며, 지금까지 많이 사용되어 온 silicon oxide(SiO₂), silicon nitride(Si₃N₄), SiO₂/

Si₃N₄와 TaN은 누설전류, 유전율, 두께 문제로 커패시터로의 응용이 물리적 한계에 도달하게 되었다[1, 2]. 특히 최근에 Ta₂O₅(tantalum pentoxide)는 충분한 정전용량, 적은 누설전류, 높은 절연파괴 강도, 에러 및 오동작이 감소하는 유전체 물질로 알려져 필요에 따른 유전체 박막재료로 많은 관심을 갖고 있다[3, 4].

Ta₂O₅ 유전체 박막을 제조하는 방법은 탄탈륨 박막을 evaporation 혹은 sputtering 등의 방법으로 증착한 다음 열산화 시키는 방법[5], Ar, O₂의 분위기에서 반응성 sputtering으로 증착하는 방법[6], 그리고 화학적으로 기상 증착하는 방법[7] 등이 알려져 있다. 위와 같은 방법으로 제조된 Ta₂O₅ 유전체 박막의 물성은 그 제조 방법에 따라 다소 차이가 있는 것으로 보고되고 있다. 이런 차이는 커패시터를 구성하는 유전체 물질의 조성과 미세구

* : 한국전기연구원 전자기소자그룹
(경남 창원시 성주동 28-1,
Fax : 055-280-1590
E-mail : kimis@keri.re.kr)

** : 부산대학교 전기공학과
2001년 9월 3일 접수, 2001년 9월 19일 1차심사완료
2001년 10월 22일 2차심사완료, 2001년 11월 5일 3차심사완료

조, 전극의 재질과 계면 상태에 따라 영향을 받는 것으로 알려져 있으며, 그 중에서 박막의 제작 방법, 공정개선, 어닐링(annealing) 분위기의 연구 등이 활발히 진행되고 있다. M. Matsui는 음극산화법으로 제조한 Ta₂O₅를 UV광 분위기에서 어닐링함으로써 격자 내의 산소 결핍을 보충하고 박막의 결함(defect)을 감소시켜, 유전 특성을 향상시켰다고 보고하고 있다[8, 9].

따라서 본 연구에서는 RF 스퍼터링 방법으로 Ta₂O₅ 박막을 증착시킨 후 결정화 온도 영역으로 알려진 650~750 °C의 산소 및 진공 분위기에서 어닐링함으로써 산소 결핍과 Ta-O dangle bond의 수를 감소시켜 stoichiometry에 근접한 분자 구조의 유전체를 제조하고, 어닐링 처리가 이들의 물성 변화에 미치는 영향을 조사하고자 하였다. 박막의 결정 및 미세구조는 X-ray(X-ray diffractometer), AFM(atomic force microscopy), EPMA(electron probe micro-analyzer), FE-SEM(field emission SEM)을 사용하여 분석하였으며, MIM(metal-insulator-metal) 커패시터를 제조하여 누설전류 밀도와 유전상수의 온도 의존성을 측정하여 산소 및 진공 분위기에서의 Ta₂O₅ 어닐링 처리에 따른 결정화와 유전 특성과의 관계에 대하여 고찰하였다.

2. 실험

MIM(metal-insulator-metal) 커패시터용 Ta₂O₅ 박막의 제조는 직경 4'의 Ta(tantalum 순도 99.99%) 타겟을 이용하여 RF 마그네트론 반응성 스퍼터링법으로 증착하였다. 기판은 p-type(100) Si 웨이퍼를 21×21 mm로 절단한 후 아세톤과 메탄올 초음파로 오염물질을 세척하였으며, 표면의 자연산화층은 10%의 HF(hydrofluoric acid) 용액으로 제거하였다. 스퍼터링전 반응기의 초기 진공도는 1.0×10⁻⁶ torr 이하이었다. 증착시 기판 온도는 자연상태를 유지하였다. 증착중의 반응기내 진공도는 5×10⁻³ torr로 일정하게 유지하였다. 방전전력은 모두 250 W로 고정시켰으며, 반응성 가스는 Ar, O₂는 각각 80 : 20 으로 10 sccm 이었다. 표 1에 실험 공정과 박막 제조 조건을 나타내었다.

이와 같이 제조한 Ta₂O₅ 박막을 어닐링에 따른 특성 변화를 고찰하기 위하여 10 °C/min의 승온속도로 650~750 °C의 온도 범위에서 산소와 진공 분위기로 20분 동안 유지하였고 어닐링 전·후 Ta₂O₅ 박막의 결정학적 분석은 X-선 회절분석기

표 1. Ta₂O₅ 박막의 제조 조건.

Table 1. The deposition conditions of Ta₂O₅ thin-films.

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

를 이용하여 2θ를 20~60 °의 범위에서 회절하였으며, 표면과 단면의 형상을 관찰하기 위하여 AFM과 FE SEM을 사용하였다. 박막의 양이온 분석은 EPMA를 이용하여 분석하였다. 이렇게 여러 가지 조건에서 증착된 Ta₂O₅ 박막의 유전 특성을 측정하기 위하여 MIM 구조의 커패시터를 실리콘 웨이퍼 위에 증착하였다. 하부전극은 산소 열처리 후의 전기적 물성을 고려하여 안정한 전극 재료로 알려진 Pt를 스퍼터링법으로 증착하였으며, 상부전극은 원형 직경 2mm 마스크를 이용하여 Au를 열증착(thermal evaporation)하였다. 이때 전극의 두께는 3000 Å, 전극면적은 직경 2mm로 하였다. 이와 같은 방법으로 제조한 MIM 박막 유전체의 C-F(capacitance-frequency), J-E(current density-electric field)를 측정함으로써 Ta₂O₅ 박막의 산소, 진공 분위기에서 어닐링에 의한 결정화와 유전 특성에 관하여 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

Ta₂O₅ 시료 제조 조건을 선정하기 위하여 방전전력과 산소 분압비를 고정하고 p-type(100) Si 웨이퍼 위에 Ta₂O₅ 박막을 형성하였으며 그 결과를 그림 1에 FE-SEM 이미지로 나타내었다. 두께는 3800 Å 이었으며, α-step으로 측정된 값과 일치하였고 박막의 상태는 균질하고 양호하였다.

Ta₂O₅ 박막의 결정화 양상을 보기 위하여 진공과 산소 분위기에서 20분간 어닐링하여 분석한 X-Ray 회절패턴을 그림 2에 나타내었다. As-deposited Ta₂O₅ 박막은 (002)면의 Ta와 β-Ta₂O₅

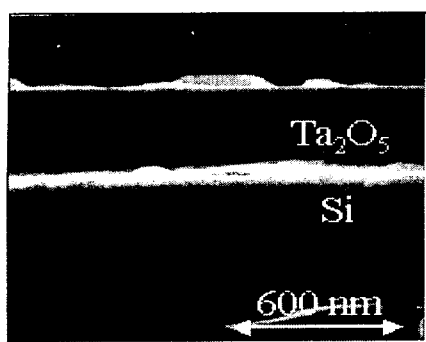


그림 1. Ta₂O₅ 박막의 단면.
Fig. 1. Cross section image of Ta₂O₅ thin film.

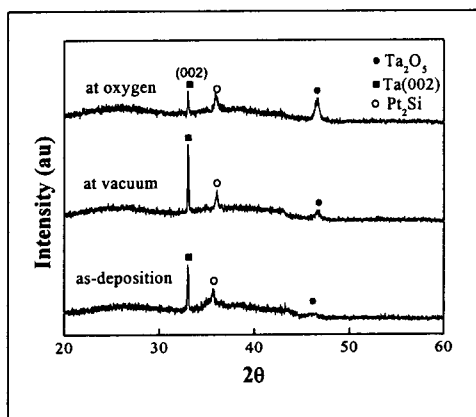
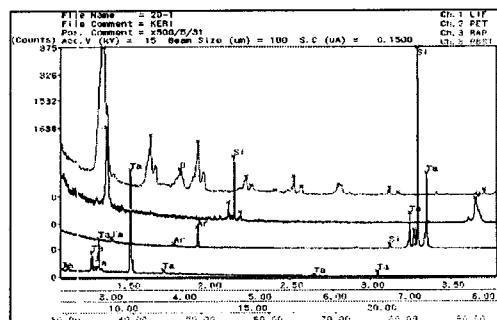


그림 2. 어닐링 조건에 따른 Ta₂O₅ 박막의 X-Ray 회절패턴.
Fig. 2. X-Ray patterns of Ta₂O₅ thin films annealed at O₂ 650 °C, vacuum 650 °C and as deposited.

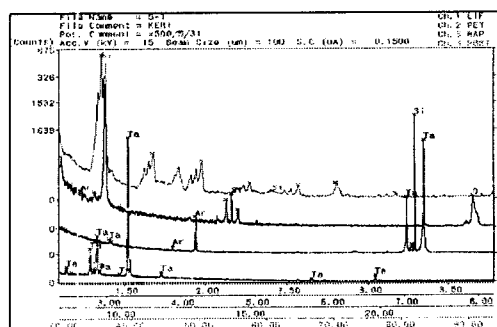
가 미약하게 혼재된 비정질상으로 사료되며,[10] 어닐링한 박막에서는 산소나 진공 분위기에 관계 없이 결정화가 일어났다. Ta₂O₅의 결정구조가 hexagonal 구조를 가지기 때문에 모든 Ta₂O₅는 650~700 °C에서 결정화가 이루어진다는 이론과 부합됨을 알 수 있었다[11]. β-Ta₂O₅는 as-deposited Ta₂O₅ 박막에서 비정질 피크만 관찰되다가 산소분위기의 어닐링에 의해 우선 배향성 (preferred orientation)이 강하게 나타났다. 그러나 (002) 피크는 오히려 감소하는 경향을 나타내었으며, 이것은 스퍼터링법으로 제조되어 oxygen network상의 격자내에 Ta-O bond의 산소결핍으로

존재하는 Ta₂O₅ 박막의 비정질상이 산소분위기의 어닐링에 의해 β-Ta₂O₅상으로 결정화되면서 나타나는 피크로 보여지며, 주 회절인 (110) 회절면 2θ의 변화는 거의 없었다. [12, 13]

그림 3의 (a), (b)는 어닐링한 Ta₂O₅ 박막의 tantalum과 oxygen의 상대량을 EPMA 분석 한 결과이다. 진공중에 어닐링한 Ta₂O₅ 박막은 산소 함유량이 22 wt% 이었으며, 산소 분위기에서 어닐링한 경우 34 wt%로 나타났다. Tantalum이 산화될 경우 Ta₂O₅를 형성하며, stoichiometry 구조를 갖는 경우 산소 함유량은 약 20 wt%이지만, 그 이상이 된 것은 시료 표면에 흡착된 산소나 하부전극과 유전체의 계면에서 미량으로 존재하는 산소가



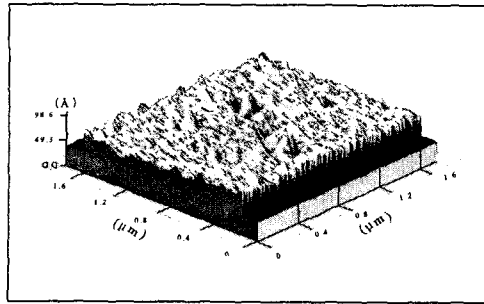
(a)



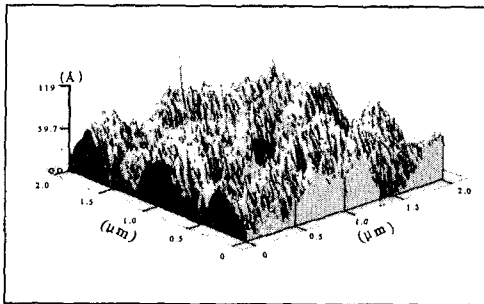
(b)

그림 3. Ta₂O₅ 박막의 EPMA 분석.
Fig. 3. EPMA analysis of tantalum oxide thin films with annealed.
(a) O₂ 650 °C, (b) vacuum 650 °C

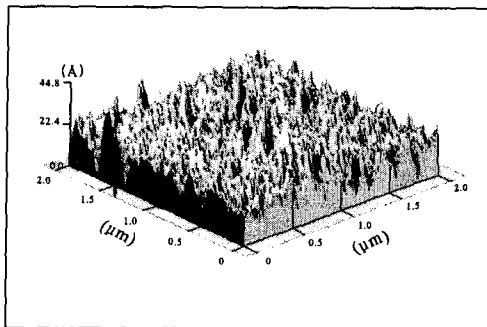
표면에서 검출된 것으로 보아진다. 즉 산소 유량이 증가할수록 산소 함유량이 22 wt%에서 32



(a)



(b)



(c)

그림 4. Ta₂O₅ 박막의 AFM 3차원 형상.

Fig. 4. AFM image of Ta₂O₅ thin films.

- (a) O₂ 650 °C, (b) vacuum 650 °C,
- (c) as-deposited

wt%로 증가하였는데, 이는 위의 XRD 분석의 결과와 같이 산소 분위기 어닐링에 의한 효과로 사료되며, 진공중 어닐링과 as-deposited 상태는 stoichiometry Ta₂O₅ 박막으로 형성되기 어려움을

간접적으로 알 수 있었다[14].

그림 4 (a), (b), (c)는 Ta₂O₅ 박막의 AFM 표면 형상으로써 거칠기가 (c) as-deposited, (a) O₂ 650 °C, (b) vacuum 650 °C 순으로 증가되는 것을 확인할 수 있었고 전체적으로 침상구조로 성장하였다. 특히 산소 분위기에서 열처리한 박막은 큰 결정립이 생성되었음에도 불구하고 진공분위기에서 열처리한 시료보다 표면 조도가 증가되었으며, 어닐링 분위기 중의 산소가 박막내로 침투하여 박막을 치밀화하기 때문으로 생각된다. 어닐링에 의한 박막 조직의 치밀화는 박막의 표면 특성상 누설전류와 표면저항과 밀접한 관계가 있는 것으로 잘 알려져 있다. AFM으로 측정된 Ta₂O₅ 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 °C까지의 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. Ta₂O₅ 박막은 두께 3800 Å으로 하부기판 Pt/p-Si 위에 반응성 스퍼터링법으로 제조하였으며, 산소와 진공 분위기에서 결정화되는 온도 범위로 알려진 650, 700, 750 °C에서 20분간 어닐링한 후 상부 전극 Au를 열증착(thermal evaporation)하여 정전용량을 측정하고 유전상수를 계산한 결과이다.

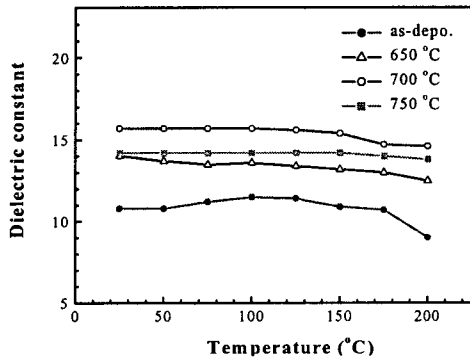
어닐링전 유전상수는 $\epsilon_r=11$ 정도 이었으나 산소 분위기에서 어닐링 함으로써 650 °C에서 $\epsilon_r=13\sim 14$, 700 °C에서는 $\epsilon_r=16$ 까지 증가하였다. 그러나 온도를 더 증가시킨 750 °C에서는 $\epsilon_r=14$ 정도로 감소하면서 유전특성에 대한 어닐링 온도 의존성이 큰 것으로 나타났다. 이것은 650 °C의 어닐링에 의해 박막내의 결함이 제거되고 고밀도화되어 박막의 성질이 개선됨에 따라 유전율이 증가한 것으로 사료되며, 앞의 XRD 회절 분석 결과에서 알 수 있듯이 β -Ta₂O₅의 생성과 Ta₂O₅ 박막의 stoichiometry가 향상되었다는 것을 의미한다. 그러나 750 °C에서 고온으로 어닐링시 전극과 유전체 사이에 중간 계면층이 생성되어 영향을 미치는 것으로 생각되며, 이후 800, 900 °C에서의 어닐링에 대한 유전상수의 증가와 감소에 대하여 많은 연구가 진행 중에 있다[15, 16].

진공 중에서 어닐링은 산소의 공급이 없으므로

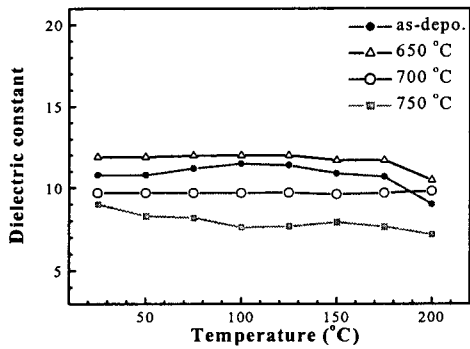
박막내의 tantalum과 산소의 조성은 변하지 않지만 전기적 특성에 영향을 미치는 short range order의 Ta-O bond가 tantalum 박막의 비정질 부분에서 증가한 것으로 생각할 수 있으며, 이로 인하여 broken bond 또는 non-bridging bond와 같은 결합의 감소에 의한 것으로 보아진다. 또한 진공분위기에서 어닐링한 박막은 산소 분위기의 어닐링에 비해 박막 내에 산소성분 부족으로 grain boundary의 결합이 많이 관찰되는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서도 Gerard Barbottin에 의한 것과 같이 산소 분위기에서 어닐링했을 때보다 유전율은 감소하고 이후에 언급될 누설전류는 증가하는 경향을 나타낸 것으로 사료된다[17].

전체적으로는 산소분위기에서 어닐링한 경우 $\epsilon_r=14\sim16$, 진공 중에서는 $\epsilon_r=8\sim12$ 정도의 값을 가졌으며 일반적으로 알려진 stoichiometry Ta_2O_5 의 비유전율 20~23 보다는 다소 작게 나타났다. Shinikie에 의하면 두께 350 Å 이상의 Ta_2O_5 에서는 crack과 같은 micro defects가 발견되었고 X-ray 분석 결과 Ta_2O_5 의 박막두께가 두꺼울수록 grain size가 크며 grain growth가 빨리 일어나게 되어 큰 grain boundary grooving를 갖게 되므로 crack과 micro defect가 많이 생겨 전기적인 물성에 영향을 미친다고 알려져 있다. 본 연구에서 제조한 Ta_2O_5 박막은 3800 Å으로 micro defect가 관찰되진 않았지만 Shinikie의 이론에 의하여 다소 유전상수가 떨어지는 것으로 생각된다[18].

어닐링 분위기에 따른 누설전류밀도 특성을 그

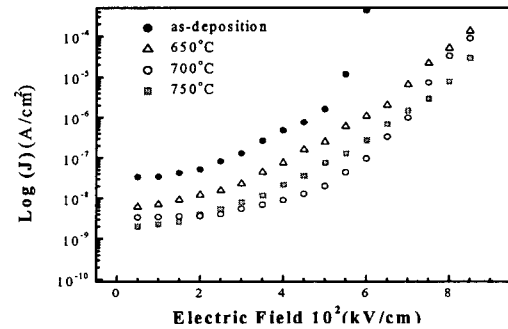


(a)

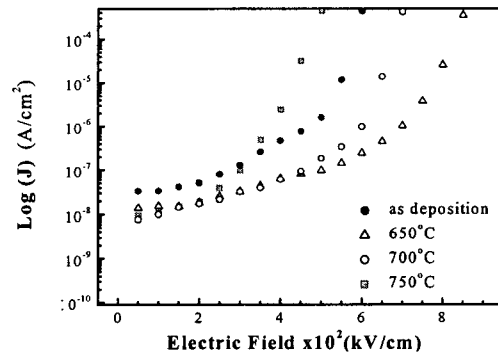


(b)

그림 5. Ta_2O_5 박막의 유전상수와 온도 의존성.
Fig. 5. Dielectric constant as a function of temperature for the Ta_2O_5 thin films.(1 kHz)
(a) O_2 650 °C, (b) vacuum 650 °C.



(a)



(b)

그림 6. Ta_2O_5 박막의 누설전류 밀도와 전계강도.
Fig. 6. Leakage current density as a function of electric field for the Ta_2O_5 thin films.
(a) O_2 650 °C, (b) vacuum 650 °C

림 6의 (a), (b)에 나타내었다. 산소나 진공 분위기에서 어닐링한 Ta₂O₅ 박막은 as-deposited 박막보다 누설전류가 감소하는 경향을 나타냈다. 산소분위기에서 어닐링한 Ta₂O₅ 박막은 4.0 × 10² (kV/cm) 이하의 전계강도 영역에서 비교적 안정한 누설전류 특성을 나타내었으며, 고전계 영역으로 갈수록 누설전류는 증가하였다. 진공분위기에서 어닐링한 Ta₂O₅ 박막은 전계강도의 세기에 비례하여 흐르는 누설전류가 산소분위기에서 어닐링한 것보다 더욱 크게 나타났으며, 이는 박막내에 산소성분 부족에 따른 grain boundary의 결함에 의한 것으로 사료되며 특히 750 °C에서 어닐링한 Ta₂O₅ 박막은 오히려 as-deposited 박막보다 그 양상이 더욱 크게 나타나 진공중 어닐링 온도가 높을수록 절연 특성은 떨어지는 것으로 사료된다.

S. Banerjee 등은 반응성 스퍼터링으로 형성한 Ta₂O₅의 누설전류 및 전도기구는 측정 전계와 온도에 따라 변하며, 어닐링 온도가 증가함에 따라 Ta₂O₅의 전도 메카니즘도 Schottky 방출과 Poole-Frenkel 전도 기구가 변한다고 보고하고 있어서 이에 대해선 더욱 많은 연구가 필요할 것으로 생각된다. 또한 750 °C 이하의 산소, 진공 어닐링에 의한 누설전류의 감소는 hopping 전도기구를 따르며 이 온도 영역에서의 누설전류 감소는 Ta-O dangling bond와 같은 결함이 감소함에 따라 carrier density의 감소로 인한다고 S. Zaima 등은 설명하기도 하며[18], Shinikie의 micro defects 이론도 누설전류 특성을 고찰하는 방법으로 제시되기도 하지만 역시 이에 대해서도 더욱 많은 연구가 필요할 것으로 사료된다[19].

4. 결 론

본 연구에서는 전자기 소자 및 메모리에 사용하는 커패시터용 Ta₂O₅(tantalum pentoxide)를 RF 스퍼터링법으로 p-type(100) Si 위에 MIM 구조로 제조하여 산소와 진공 분위기에서 어닐링을 행한 후 유전체의 분석과 전기적 물성을 측정된 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. p-type Si 위에 RF 스퍼터링법으로 제조한 Ta₂O₅는 비정질상이었으나 700 °C에서 어닐링함으로써 결정화가 일어났으며, 산소분위기의 어닐링에서는 X-Ray 회절패턴(002) 피크가 감소하면서 β-Ta₂O₅의 우선 배향성이 나타났다.
2. EPMA 분석 결과 산소 분위기에서 어닐링 할

경우 박막 내의 산소 결핍 현상이 보충되었으며, stoichiometry가 향상된 Ta₂O₅ 박막을 얻었다.

3. 산소 분위기의 어닐링은 큰 결정립이 생성되었음에도 불구하고 진공분위기에서 열처리한 시료보다 표면 조도가 향상되었고 박막을 치밀화시켰다.
4. Ta₂O₅ 박막의 유전 특성은 어닐링 온도 의존성이 큰 것으로 나타났으며, 산소 분위기의 어닐링에 의해 박막 내의 결함이 제거되고 고밀도화되어 유전율이 증가하였다.
5. 어닐링을 통하여 누설전류는 감소하였으나, 진공중 결정화 온도 이후의 어닐링은 절연 특성을 약화시켰다.

참고 문헌

- [1] H. Shinriki, M. Nakata, IEEE Trans. Electron. Dev. 38, 455, 1991.
- [2] M. Kee, U. Mackens, R. Kiewitt, G. Greuel and C. Metzmacher, Ferroelectrical Thin Films for Integrated Passive Component, Philips Journal of Research Vol. 51 No.3 1998.
- [3] V. Mikhelashvili, G. Eisenstein, Microelectronics Reliability 40, 657, 2000.
- [4] S. Zaima, T. Furuka, Y. Yasuda and M. Iida, J. Electrochem. Soc. 137, 1297, 1990.
- [5] Gottlieb. S. Oehrien, J. Appl. Phys., 59, 5, 1587, 1986.
- [6] Uties Teravaninthorn, Yuji Miyahara, and Toyosaka, Jap. J. Phys., 26, 3, 347, 1987.
- [7] Makio Lida, J. Electrochem. Soc., 137, 9, 1990.
- [8] M. Matsui. and Y. Tarui, Jpn. J. of Appl. Phys., 27, 56, 1988.
- [9] 유영각, "Sol-Gel법에 의한 Ta₂O₅ 박막의 전기전도와 광학적 특성", 전기전자재료학회논문지, 13권 7호, pp. 575-582, 2000.
- [10] S. Ezhilvalavan, Tseung-Yuen Tseng, "J. of Materials Science", Vol. 10, 9, 1999.
- [11] Shin-Ichiro Kimura, Yasuhiro Nishioka, Akira Shintani and Kiichiro Mukai, J. Electrochem. Soc. 130, 129, 1983.
- [12] 김인성, 허정섭, 송재성, 김현식, "As-deposited TaN 박막의 열처리 온도에 따른 특성 변화", 한국전기전자재료학회 춘계학술대회 논문집(유기절연재료, 전자세라믹, 방전플라

- 즈마연구회), pp.197-200, 2001.
- [13] 정성훈, 김영호, 송복식, 문동찬, 김선태, “고주파 때려내기법에 의한 질화알루미늄 박막의 제작과 특성”, 전기전자재료학회지, 10권 7호, pp.706-712, 1997.
 - [14] 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.
 - [15] S.Ezhilvalavan, Tseung-Yuen Tseng, “Thin Solid Films”, 360, Elsevier press, 2000.
 - [16] Koichi Kishiro, Nobuhiko Inoue, Shih-Chang Chen and Masaki Yoshimaru, Jpn. J, Appl, Phys. Vol. 37, 1998.
 - [17] Gerard Barbottin, and Andre Vapaille, “Instabilities in Silicon Devices”, Elsevier press, 1986.
 - [18] H. Shinriki, M. Nakata, A. Nakao and S. Tachi, Extended Abstract of the 1991 International Conf. on Solid State Devices and Materials, 198, 1991.
 - [19] S. Zaima, T. Furuta, Y. Yasuda and M. Iida, J. Electrochem. Soc., 137, 9, 2876, 1990.