[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 13, No. 12 (2003)

MOCVD법과 MOD법으로 제작된 Ta_2O_5 박막의 열처리 온도에 따른 유전특성연구

강필규 · 진정근 · 변동진† · 배재준 · 남 산
고려대학교 재료공학과

Dielectric Properties of Ta_2O_5 Films Annealed at Various Temperature by MOCVD and MOD

Pilkyu Kang, Junggeun Jhin, Dongjin Byun†, Jaejun Bae and Sahn Nahm
Department of Materials Science & Engineering, Korea University, Seoul 136-701

(2003년 8월 7일 받음, 2003년 11월 14일 최종수정본 받음)

Abstract To explore the annealing temperature dependence of dielectric properties Ta_2O_5 thin films were prepared by MOCVD(metal-organic chemical vapor deposition) and MOD(metal-organic decomposition). The Ta_2O_5 thin films fabricated MOCVD and MOD were annealed in O_2 at temperature between 600 and 900°C. The measured dielectric constant of both films at 100 kHz was the highest value at 650°C and decreased with increasing annealing temperature above 650°C. Plane-view SEM image showed that the boundary seems to be crack broke out with increasing annealing temperature. It was confirmed that outbreak of boundary influenced a decrease of dielectric constant with increasing annealing temperature. The leakage current density increased with increasing annealing temperature.

Key words Ta_2O_5, MOD, MOCVD

1. 서 론

오늘날 Giga Bit DRAM(dynamic random access memory)에 대한 요구가 증가함에 따라 DRAM의 고집적화가 이루어지고 있으며, 그 크기는 비약적으로 감소해 왔다. 크기의 감소는 각 개별소자 및 셀 영역의 점유면적의 감소를 가져왔고, 이는 유전막의 정전용량 감소를 가져왔다. 따라서 셀 크기의 감소로 인한 정전용량의 감소는 정전용량의 최저값 30 fF을 유지하는 것에 대한 중요한 연구과제를 불러왔다.

초기에는 주로 NO (Si_3N_4/SiO_2) 막을 사용하였는데, 이후 관련 제품들의 기술개발과 더불어 더욱 얇은 절연막 두께가 요구되므로 NO (Si_3N_4/SiO_2) 막을 그대로 사용하기는 어렵다. 따라서 같은 점유 면적에서 보다 큰 유전용량을 갖는 캐패시터를 만들기 위한 연구는 캐패시터의 유효 표면적을 증대시키거나, 캐패시터의 두께를 박막화하는 구조적인 면에서 많은 연구가 되었다. 하지만 설계 규격이 70 nm에 이르러서는 구조적 개발만으로 요구되는 정전용량을 대응할 수 없게 되었다. 따라서 이러한 어려움을 극복하고자 기존에 사용하던 NO 박막보다 유전율이 높은 고유전물질에 대한 연구가 진행되어왔다.[1]

고유전율 재료의 선택에 있어서 생각할 점은 박막화에 의한 유전성의 저하와 결정구조의 변화하고, 유전율이 변화하는 등의 물성변동이 작은 물질을 선택하는 것이다. 이런 조건에 부합한 고유전막으로는 Tantalum pentoxide (Ta_2O_5),[2,3] Y_2O_3, HfO_2, ZrO_2, Nb_2O_5, $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ 및 $(BaSr)TiO_3$ 등이 보고되고 있다. 이 중에서 Ta_2O_5 박막은 공정의 안정성, 누설전류의 우수성, 그리고 두께변화에 따른 유전특성의 변화가 거의 없고 내열 안정성과 신뢰성 있는 용량구조가 구축되는 등의 관점에서 대단히 유망한 재료이다.[4,5] 또한 Ta_2O_5는 그 유전율(ε_r)이 25 정도로 기존의 DRAM용 캐패시터 유전체로 사용해온 SiO_2 ($\varepsilon_r = 4$), Si_3N_4 ($\varepsilon_r = 7$)에 비해 유전율이 수 배 이상 높은 것을 알 수 있다. 즉 Ta_2O_5를 사용하게 되면 캐패시터의 면적(3차원 구조의 높이)을 비약적으로 감소시킬 수 있다.

본 실험에서는, MOD(Metal-organic decomposition)법에 의해 스핀 코팅법으로 제작된 Ta_2O_5 박막과 MOCVD (Metal-organic Chemical Vapor deposition)법으로 성장된 Ta_2O_5 박막을 600~900°C 온도 범위에서 각각 1시간씩 열처리 한 후, 열처리 온도에 따른 유전 특성 및 전기적 특성을 분석하려고 한다.

2. 실험 방법

우선 MOD법에 의한 Ta_2O_5 박막의 제조를 위해 스핀

†E-Mail : dbyun@korea.ac.kr

코팅법을 사용하였다. 용액을 제조하기 위해 원료 물질로서 Ta-ethoxide를 Ar 분위기 하의 글로브 박스에서 칭량한 후 용매인 2-methoxyethanol ($CH_3OCH_2CH_2OH$)에 용해시켰다. 기판은 <100> 방향의 B(boron)을 도핑한 Si (silicon) 기판과 전기적인 특성을 분석하기 위해 상부 전극으로 Pt가 2000 Å 두께로 증착되어 있으며 Pt와 SiO_2 간의 부착력을 높이기 위해 Ti가 약 200 Å 두께로 증착되어 있는 Pt/Ti/SiO_2/Si 기판을 사용하였다. 기판은 세척한 후 스핀 코팅법을 이용하였다. 스핀 코팅시 2500 rpm의 속도로 30초간 회전시킨 후 유기물의 탈리, 잔존 불순물의 제거와 박막의 peeling을 방지하기 위하여 350 °C에서 10분간 건조하였다. 이러한 과정을 반복하여 약 2000 Å의 두께를 가지는 Ta_2O_5 박막을 제조하였으며 박막의 결정화를 위하여 600°C에서부터 900°C까지 산소 분위기에서 각각 1시간 동안 열처리를 하였다.

또한 MOCVD법에 의한 Ta_2O_5 박막의 증착은 진공도 500 mTorr, 기판온도 400°C의 산소 분위기에서 진행되었으며 반응기는 수직형을 사용하였다. 반응가스 원료는 alkoxide 계열인 Ta-ethoxide ($Ta[OC_2H_5]_5$)를 사용하였고, 140~170°C의 온도범위에서 가열하였다. 반응기까지 연결된 반응가스 이송라인은 반응 가스 원료의 원활한 흐름과 응축을 방지하기 위해 온도범위 150~170°C에서 가열하였으며, 반응가스 원료는 Ar 가스에 의한 bubbling에 의해 반응기까지 운반되었다. 증착시간은 1시간 정도가 소요되었으며 2000~3000 Å 두께를 가지는 Ta_2O_5 박막을 제조하였다. 열처리는 600~900°C의 산소 분위기에서 각각 1시간 동안 행하였다.

각각 다른 공정을 통해 silicon 기판위에 성장한 Ta_2O_5 박막은 X-선회절분석장치(XRD, Rigaku사 D/Max-IIA, Cu-Kα radiation = 1.5418 Å, Japan)와 주사전자현미경(SEM, Hitachi사, Model S-4300, Japan)을 통해 미세구조를 분석하고, Pt 전극을 Ta_2O_5 박막 위에 스퍼터링으로 증착하여 metal-insulator-semiconductor (MIS) 캐패시터를 형성한후 C-V 측정을 통해 유전특성을 분석하였고, metal-insulator-metal(MIM) 캐패시터를 형성한 후 I-V 측정을 통해 전기적 특성을 분석하였다. 분석한 샘플 면적(상부전극의 크기)은 $4.909 \times 10^{-8}\,m^2$ 이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 MOD법으로 성장한 Ta_2O_5 박막의 물성분석

Fig. 1은 Ta_2O_5 박막의 열처리 온도에 따른 X-선 회절상이다. 650°C 온도에서 결정화가 일어나기 시작하였으며 orthorhombic 구조인 β-Ta_2O_5로 결정화되었다. 박막을 650°C로 열처리한 시편의 경우 37.04° 부근의 (201) 피크가 강하게 나타나기 시작했다. 그 이후 열처리 온도가 증가할수록 (201) 피크의 크기가 감소하였다. 이는 열처리 온도에 따른 결정구조의 변화는 관찰되지 않았으나, 결정성이 감소함을 확인할 수 있었다. Ta_2O_5상 이외의 다른 피크들은 확인되지 않았다.

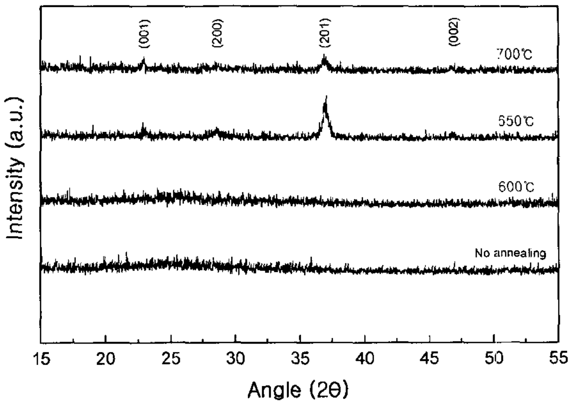

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the Ta_2O_5 films by MOD annealed at various temperatures.

Fig. 2는 온도별로 열처리한 시편의 표면 SEM 사진이다. 2차상은 발견되지 않았으며, 열처리 온도 650°C부터는 작은 경계가 생기기 시작함을 관찰할 수 있다. 900°C의 경우 박막의 균열로 보여지는 경계가 선명하게 나타났다. 열처리 온도 650°C에서부터 나타나는 이러한 균열은 crack으로 판단되며, 이는 박막이 높은 온도에서 열처리 되면서 박막 내에서의 수축이 발생하여 생기는 것으로 이런 균열이 박막의 유전 특성에 미치는 영향은 유전상수의 변화에 대한 고찰에서 다루도록 하겠다.

Fig. 3은 600°C에서 700°C 사이에서 얻어진 박막의 투과전자 현미경 사진이다. 600°C와 650°C 사이의 결정립 크기가 약간 증가하였으며 650°C에서의 그 크기는 10~15 nm였다. 700°C로 열처리한 박막의 경우 결정립 크기는 20~25 nm로 나타내었다. 즉 온도가 증가함에 따라 결정립크기는 증가하는 것을 확인하였다.

Fig. 4는 600~900°C의 온도에서 1시간 동안 각각 열처리한 Ta_2O_5 박막의 유전상수의 변화를 나타낸 그림이다. 650°C에서 열처리한 박막의 경우 100 kHz에서 대략 50°C 정도의 높은 유전상수 값을 나타냈으며 온도가 증가할수록 유전상수 값이 대략 30°C 정도로 낮아짐을 확인할 수 있다. Dissipation factor의 경우 모든 온도에 대해 0.001에서 0.004 범위로 낮은 유전손실값을 나타내었고, 열처리 온도에 따른 특별한 경향성은 관찰되지 않았다. 박막의 유전 특성에 영향을 미치는 요인으로는 유전체 박막과 Pt 계면간의 저유전율층,[6] 박막의 결정화상태 및 결정립 크기,[7] 그리고 박막의 두께, 박막의 미세구조 등이 있다. 본 실험에서는 박막의 유전율에 영향을 미칠 수 있는 여러 요인 중, 열처리 온도에 따른 박막의 결정립 크기 차이와 결정화 상태, 박막의 미세구조 및 구조변화 등을 살펴보고 있다. 앞서 보여진 SEM 사진을 살펴보면 650°C 이상의 온도에서 crack으로 판단되는 경계가 나타나고 있고 온도가 증가함에 따라 그 경계가 명확해져갔다. 그리고 TEM 사진을 살펴보면 결정립의 크기가 열처리 온도가 증가함에 따라 증가함을 알 수 있고, XRD 분석결과로 열처리 온도의 증가에 따라 결정성이 감소함도 알 수 있었다. 이러한 경계의 출현 및 결

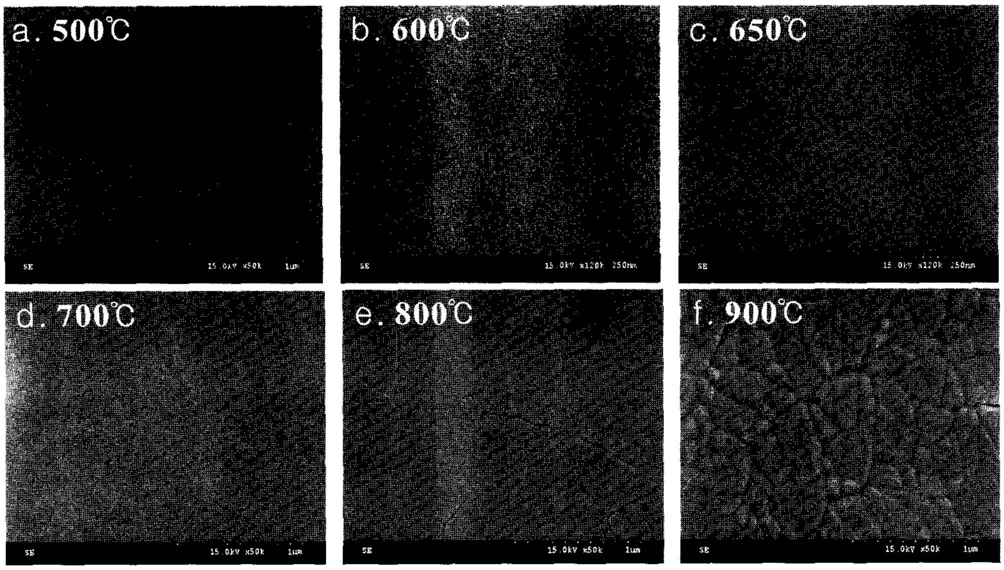

Fig. 2. Plane-view SEM images of the Ta_2O_5 films by MOD annealed at various temperatures for 1 h.

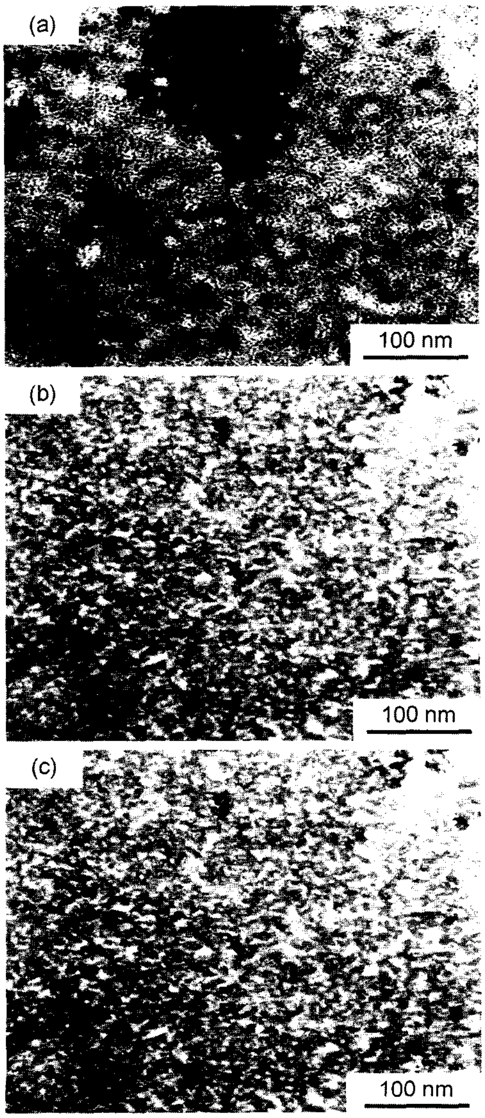

Fig. 3. Plane-view TEM Images of Ta_2O_5 films by MOD annealed at (a) 600°C, (b) 650°C and (c) 700°C

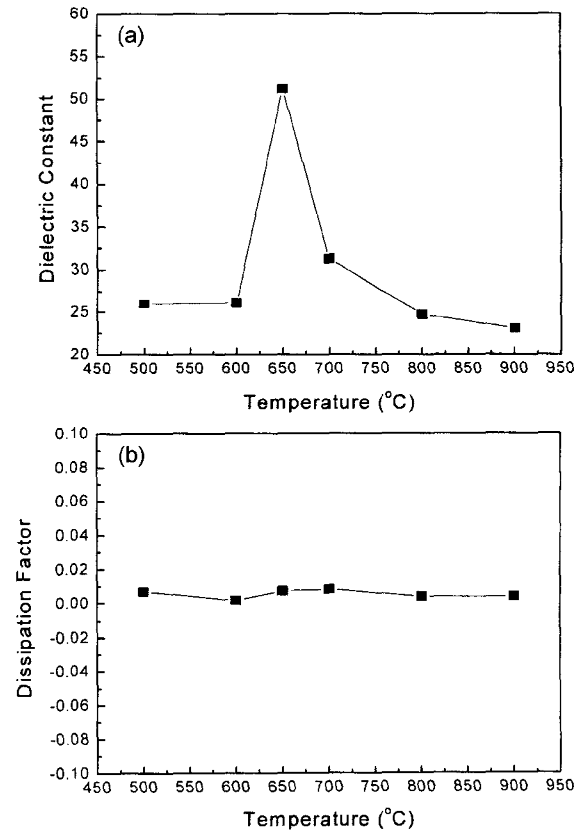

Fig. 4. (a) Dielectric constants and (b) dissipation factors of the Ta_2O_5 films by MOD annealed at various temperatures for 1 h.

정립크기의 증가, 결정성의 감소의 복합적인 이유로 인해 650°C 이상의 온도에서 점차적인 유전율 감소를 가져온 것이라 판단된다.

3.2 MOCVD법으로 성장한 Ta_2O_5 박막의 물성분석

Fig. 5는 Ta_2O_5 박막을 증착시킨 후 여러 온도의 산

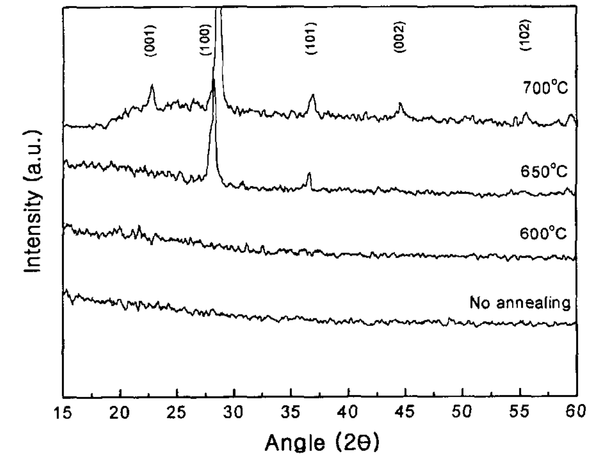

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of Ta_2O_5 films by MOCVD annealed at various temperature.

소분위기에서 열처리한 Ta_2O_5 박막의 X-선 회절상이다. 650°C 이상의 온도로 열처리했을 때 Ta_2O_5 피크가 발견되기 시작했다. 650°C 부근의 온도에서 열처리하였을 때 28.31° 부근의 (100) 피크가 강하게 나타나기 시작했으며 (101) 피크도 나타나기 시작했다. 열처리 온도가 증가함에 따라 (100) 피크의 세기는 증가하며, 다른 방향의 피크도 나타나는 것을 볼 수 있다. 박막을 저온에서 열처리 할 경우 먼저 (100)방향으로 결정화가 일어나고 온도 증가에 따라 (100)방향의 우선 배향성은 없어지고 (001), (101), (002) 및 (102) 등 여러 방향으로 결정화가 일어남을 알 수 있다. 열처리 온도 700°C까지 안정된 hexagonal δ-Ta_2O_5 구조를 보여주고 있고 Ta_2O_5상 이외의 다른 피크들은 확인되지 않았다.

Fig. 6은 Ta_2O_5 박막을 성장시킨 후, 열처리 온도에 따른 유전상수의 변화를 나타낸 그림이다. MOD법으로 성장시킨 박막과 같이 650°C 열처리 온도에서 가장 높은 값을 보인 후 온도가 증가할수록 감소하는 경향을 나타내고 있으며, 각각의 온도구간에서 MOD로 성장시킨 박막과 비교하면 그 값이 전체적으로 증가함을 알 수 있다.

유전체에서 인가 전압 초기에 누설 전류가 높은 값에서 점차 감소하는 현상이 나타나는데 이 영역이 charging current 영역이고 그 이상 시간이 지나면 전류가 안정하게 되어 일정해지게 된다. 초기의 전류의 감소는 charging current에 의한 것으로 dipole relaxation,[8] many body interaction, 계면에서의 charging entrapment[9] 등의 모델로 설명되고 있다. 안정된 전류가 흐르는 영역이 실제 누설 전류이므로 유전체 박막의 누설 전류를 측정할 때 실제 누설 전류가 아닌 charging current가 측정되지 않도록 전압 인가 후 유지시간(delay time)을 두고 누설 전류를 측정해야 한다. 본 실험에서는 누설전류 측정 시 유지시간을 5분 동안 적용하였다.

Fig. 7은 Ta_2O_5 박막의 열처리 온도에 따른 누설전류 특성을 나타낸 그림이다. 열처리 온도가 증가하여 결정화가 진전될수록 누설전류값이 커지는 경향성을 나타내고 있다. MOD법으로 성장시킨 박막의 650°C의 경우 0.75 MV/cm(인가전압 15 V)의 전기장 하에서 3×10^{-5} A/cm^2 대의 누설전류값을 보였으며 700°C의 경우 0.75 MV/cm(인가전압 15 V)의 전기장 하에서 5×10^{-4} A/cm^2 대의 높은 누설전류값을 나타내었다. 이는 결정화가 진행될수록 박막의 누설전류가 증가한다는 일반적인 경향과 일치하는 것이다.

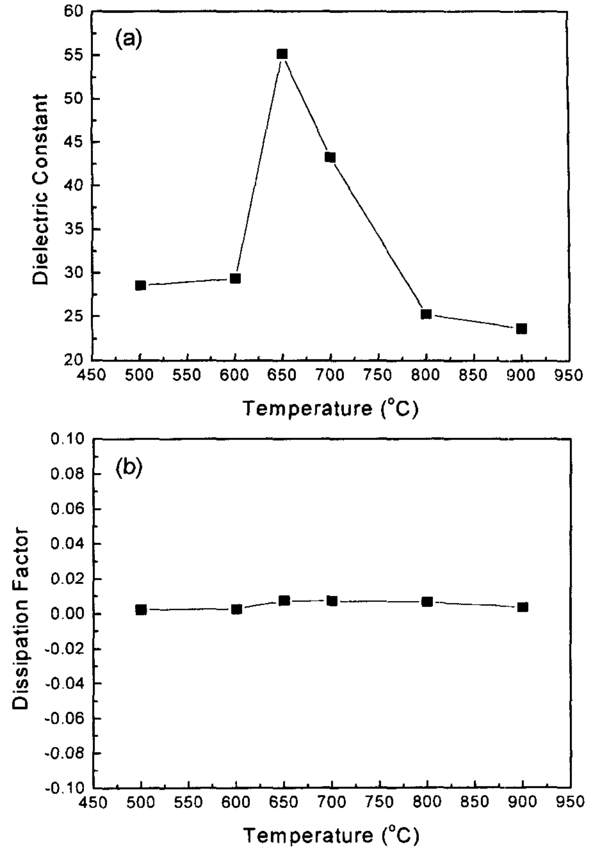

Fig. 6. (a) Dielectric constants and (b) dissipation factors of the Ta_2O_5 films by MOCVD annealed at various temperatures for 1 h.

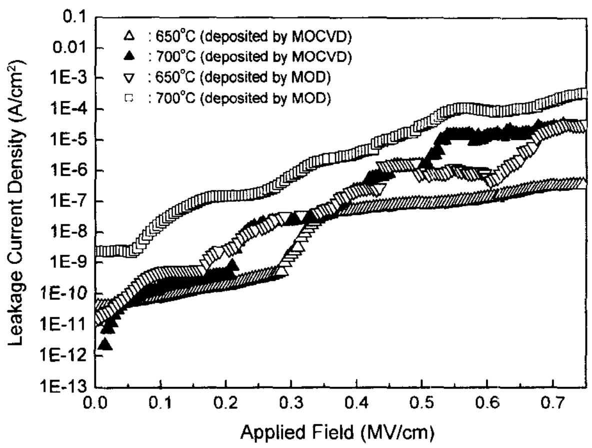

Fig. 7. I-V Characteristics of the Ta_2O_5 films annealed at various temperatures.

MOCVD법으로 성장시킨 Ta_2O_5 박막의 열처리 온도에 따른 누설전류 특성을 Fig. 7에 함께 도시하였다. 열처리 온도가 증가하여 결정화가 진전될수록 누설전류값이 커지는 경향을 확인할 수 있었다. 650°C의 경우 인가전압 15V의 전기장 하에서 3×10^{-7} A/cm^2 대의 누설전류값을 보였으며 700°C의 경우 인가전압 15 V의 전기장 하에서 3×10^{-5} A/cm^2 대의 누설전류값을 나타내었다. 유전상수 값과 누설전류 값을 MOD법으로 성장시킨 박막과 비교하면, 전체적으로 유전율은 높은 값을 보이며 누설전류는 낮은값을 보이고 있다. 이러한 유전 특성 및 전기적 특성을 보이는 이유는, 원료가 가스 상태로 주입되는 MOCVD법은 MOD법으로 제작된 박막보다 균일하고 높은 순도의 막을 얻을 수 있는 일반적인 경향과 일치한다.

4. 결 론

MOD법과 CVD법으로 Ta_2O_5 박막을 성장시킨 후 유전특성을 살펴보았다. 박막의 성장방법은 다르지만 두 방법으로 성장시킨 박막 모두가 650°C에서 가장 높은 유전상수 값을 나타내었으며, 그보다 높은 온도에서는 감소하는 경향을 보였다. 그 이유는 650°C부터 나타나는 균열과 결정립크기의 증가 및 결정성의 감소가 박막의 유전율의 감소를 가져온 것으로 판단된다. 650°C에서 가장 높은 유전상수 값을 보이고 낮은 누설전류값을 보여주고 있으므로, 열처리 온도 650°C 내외 구간에서 가장 좋은 유전특성 및 전기적인 특성을 가진다고 말할 수 있다.

감사의 글

이 논문은 고려대학교 특별연구비에 의하여 수행되었음.

참 고 문 헌

1. T. Watanabe, T. Mochizuki, S. Shinozuki, A. Menjoh, O. Ogawa, 23th Anneal Proc. Reliability Phys. Conf., 18 (1985).
2. K. Ohta, K. Yamada, K. Shimizu, Y. Taruri, IEEE Trans. Electron Devices, **ED-29**(3), 368 (1982).
3. J. Lin, N. Masaaki, A. Tsukune, and M. Yamada, Appl. Phys. lett, **74**(16), 2370 (1999).
4. S. Kimura, Y. Nishioka, A. Shinkiri, K. Mukai, J. Electrochem. Soc., **130**, 2414 (1983).
5. K. Kukli, J. Aarik, A. Aidla, O. Kohan, T. Uustare, Thin Solid Films, **260**, 135 (1995).
6. S. H. Peak, J. Won, K. S. Choi, C. S. Park, Jpn. J. Appl. Phys, **35**, 5757 (1996)
7. T. Horikawa, N. Mikami, H. Ito, Y. Ohno, IEICE TRANS. ELECTRON. **E77-C**(3), 385 (1994).
8. R. Waser, M. Klee, Integrated Ferroelectrics, **2**, 23 (1992).
9. D.A. Brown, P. Sferlazzo and J.F. O'Hanlon, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, **55**, 348 (1991).