(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0046967
(43) 공개일자 2024년04월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*H10N 97/00* (2023.01) *H10B 12/00* (2023.01)
(52) CPC특허분류
*H01L 28/75* (2013.01)
*H10B 12/033* (2023.02)
(21) 출원번호 10-2022-0126010
(22) 출원일자 2022년10월04일
심사청구일자 2022년10월04일

(71) 출원인
**고려대학교 산학협력단**
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
**심재원**
서울특별시 성동구 매봉길 15, 103동 601호(옥수동, 래미안 옥수 리버젠)
**정재진**
경기도 고양시 일산동구 노루목로 100, 213동 1301호(장항동, 호수마을2단지아파트)
(74) 대리인
**송인호, 윤형근, 최관락**

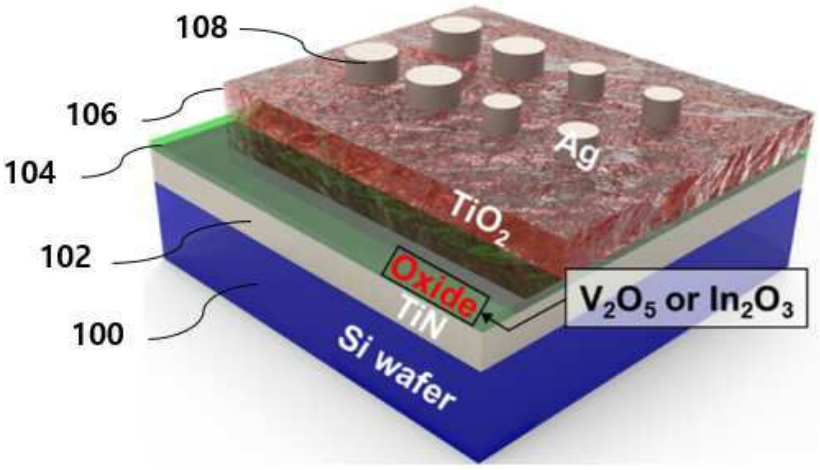
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **높은 일함수 산화물반도체 중간층을 이용한 낮은 누설전류 및 높은 전기용량의 커패시터 제작 방법 및 이에 의해 제조된 커패시터**

## (57) 요 약

본 발명은 높은 일함수 산화물반도체 중간층을 이용한 낮은 누설전류 및 높은 전기용량의 커패시터 제작 방법 및 이에 의해 제조된 커패시터를 개시한다. 본 발명에 따르면, 기판 상에 TiN으로 구성된 하부전극을 형성하는 단계; 상기 하부전극 상부에 $V_2O_5$ 및 $In_2O_3$ 중 하나로 구성된 산화물반도체 중간층을 형성하는 단계; 상기 산화물반도체 중간층 상부에 $TiO_2$로 구성된 유전체층을 형성하는 단계; 및 상기 유전체층 상부에 상부전극을 형성하는 단계를 포함하는 커패시터 제작 방법이 제공된다.

*대 표 도* - 도1



(52) CPC특허분류
*H10B 12/31* (2023.02)

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

커패시터 제작 방법으로서,

기판 상에 TiN으로 구성된 하부전극을 형성하는 단계;

상기 하부전극 상부에 $V_2O_5$ 및 $In_2O_3$ 중 하나로 구성된 산화물반도체 중간층을 형성하는 단계;

상기 산화물반도체 중간층 상부에 $TiO_2$로 구성된 유전체층을 형성하는 단계; 및

상기 유전체층 상부에 상부전극을 형성하는 단계를 포함하는 커패시터 제작 방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 산화물반도체 중간층은 0.5 내지 1.5nm 범위의 두께를 갖는 커패시터 제작 방법.

### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 산화물반도체 중간층을 형성하는 단계는,

VTIP(Vanadium(V) oxytriisopropoxide) 또는 DADI([3-(dimethylamino)propyl]dimethyl indium) 전구체를 이용하여 원자층 증착을 통해 상기 산화물반도체 중간층을 형성하는 단계를 포함하는 커패시터 제작 방법.

### 청구항 4

Si 웨이퍼로 구성되는 기판;

상기 기판 상에 형성되며 산화물반도체 중간층이 삽입된 하부전극;

상기 하부전극 상에 형성되는 $TiO_2$ 로 구성된 유전체층; 및

상기 유전체층 상부에 형성되는 상부전극을 포함하는 커패시터.

### 청구항 5

제4항에 있어서,

상기 하부전극은,

상기 기판 상에 형성되는 TiN 층; 및

상기 TiN 층에 미리 설정된 두께로 형성되는 $V_2O_5$, $In_2O_3$ 중 하나로 구성된 산화물반도체 중간층을 포함하는 커패시터.

### 청구항 6

제5항에 있어서,

상기 산화물반도체 중간층이 삽입된 하부전극은 TiN만으로 구성된 하부전극에 비해 1.5배 이상 낮은 RMS 거칠기를 갖는 커패시터.

### 청구항 7

제5항에 있어서,

상기 산화물반도체 중간층이 삽입된 하부전극은 TiN만으로 구성된 하부전극에 비해 10% 이상으로 일함수가 증가하는 커패시터.

## 발명의 설명

### 기 술 분 야

[0001] 본 발명은 높은 일함수 산화물반도체 중간층을 이용한 낮은 누설전류 및 높은 전기용량의 커패시터 제작 방법에 관한 것이다.

### 배 경 기 술

[0002] DRAM의 집적도를 향상시키고 높은 속도를 달성하기 위해 개별 셀들의 크기가 작아지면서 전기용량이 감소하고 누설전류가 증가하게 된다.

[0003] 작은 전기용량과 높은 누설전류는 잦은 리프레시(Refresh)를 필요로 하고 신뢰성 문제를 발생시킬 수 있다.

[0004] 높은 유전율을 갖는 high-k 물질이 전기용량을 높이기 위해 많이 사용되지만 좁은 밴드갭으로 인한 누설전류는 여전히 큰 문제이다.

[0005] high-k 물질에 산화 알루미늄을 적층 또는 도핑하여 누설경로를 차단하거나 유전체의 비정질상을 유도하여 결정 입계를 제거하는 방법이 사용되고 있다.

[0006] 그러나, 이는 원자층 증착의 불완벽한 삼원 산화물 증착을 야기할 수 있고 유전체의 결정성을 저하시키는 문제가 발생할 수 있다.

[0007] 이산화타이타늄($TiO_2$)는 high-k 물질 중에서도 높은 유전율(아나타제 ~40, 루틸 ~100)을 가지고 있지만 특히 좁은 밴드갭(3.2eV)으로 인해 큰 누설전류가 발생한다는 한계가 존재한다.

[0008] 이를 해결하기 위해 높은 일함수를 가지는 전극이 요구되고 있으며, 최근 금속-절연체-금속(MIM) 커패시터에서 가장 흔히 사용되는 TiN 전극을 대신하여 높은 일함수를 가지는 Ru 혹은 $RuO_2$를 전극으로 사용하는 커패시터가 개발되고 있다.

[0009] 이는 쇼트키 장벽을 증가시켜 누설전류를 크게 줄일 수 있지만 귀금속 물질인 Ru은 기존의 TiN 전극에 비해 가격이 매우 높다는 단점이 있다.

[0010] 다음 표는 커패시터의 누설전류를 줄이기 위한 방법과 한계점을 요약한 것이다.

표 1

[0011]

| 커패시터 소자 구조 | 결과 | 한계점 |
|---|---|---|
| TiN - $ZrO_2/Al_2O_3/ZrO_2$ - TiN | $ZrO_2$에 $Al_2O_3$를 적층하여 누설경로 차단 및 결정입계 제거, 누설전류 32배 감소 | 유전체의 결정성 저하, 불완벽한 삼원 산화물 증착 야기 |
| TiN - $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ - $Al_2O_3$ - TiN | 계면에 넓은 밴드갭을 가지는 $Al_2O_3$ 층을 삽입하여 누설전류 100배 이상 감소 | 상대적으로 낮은 유전율의 절연체인 $Al_2O_3$를 삽입함으로 등가 산화물 두께 (EOT) 증가 |
| $RuO_2$ - $TiO_2$ - $RuO_2$ | 높은 일함수를 가지는 $RuO_{-2}$ 전극을 사용하여 누설전류 100배 이상 감소 | 귀금속 전극 사용으로 인한 비용 문제 발생 |

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) KR 등록특허공보 10-0455287

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0013] 상기한 종래기술의 문제점을 해결하기 위해, 본 발명은 전극 및 유전체 사이의 에너지 장벽을 높일 수 있는 높은 일함수 산화물반도체 중간층을 이용한 낮은 누설전류 및 높은 전기용량의 커패시터 제작 방법을 제안하고자 한다.

### 과제의 해결 수단

[0014] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 커패시터 제작 방법으로서, 기판 상에 TiN으로 구성된 하부전극을 형성하는 단계; 상기 하부전극 상부에 $V_2O_5$ 및 $In_2O_3$ 중 하나로 구성된 산화물반도체 중간층을 형성하는 단계; 상기 산화물반도체 중간층 상부에 $TiO_2$로 구성된 유전체층을 형성하는 단계; 및 상기 유전체층 상부에 상부전극을 형성하는 단계를 포함하는 커패시터 제작 방법이 제공된다.

[0015] 상기 산화물반도체 중간층은 0.5 내지 1.5nm 범위의 두께를 가질 수 있다.

[0016] 상기 산화물반도체 중간층을 형성하는 단계는, VTIP(Vanadium(V) oxytriisopropoxide) 또는 DADI([3-(dimethylamino)propyl]dimethyl indium) 전구체를 이용하여 원자층 증착을 통해 상기 산화물반도체 중간층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0017] 본 발명의 다른 측면에 따르면, Si 웨이퍼로 구성되는 기판; 상기 기판 상에 형성되며 산화물반도체 중간층이 삽입된 하부전극; 상기 하부전극 상에 형성되는 $TiO_2$ 로 구성된 유전체층; 및 상기 유전체층 상부에 형성되는 상부전극을 포함하는 커패시터가 제공된다.

### 발명의 효과

[0018] 본 발명에 따르면, 하부전극 상에 높은 일함수 산화물반도체 중간층을 형성함으로써 낮은 누설전류 및 높은 전기용량의 커패시터를 제공할 수 있는 장점이 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 커패시터 구조를 도시한 도면이다.

도 2는 본 실시예에 따른 산화물반도체 중간층 및 유전체의 원자층 증착에 사용된 전구체의 화학 구조를 나타낸 것이다.

도 3은 본 실시예에 따른 커패시터에 사용된 각 구성물질의 종류 및 에너지 밴드를 나타낸 것이다.

도 4 내지 도 5는 본 실시예에 따른 중간층에 대한 현미경 사진을 나타낸 것이다.

도 6은 $TiO_2$ 박막의 Ti 2p와 O 1s의 X선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) 그래프를 나타낸 도면이다.

도 7은 본 실시예에 따른 중간층이 삽입된 전극의 일함수 변화를 나타내는 자외선 광전자 분광법(Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, UPS) 그래프이다.

도 8은 본 실시예에 따른 중간층 위에 성장된 $TiO_2$ 박막의 X선 회절법(X-Ray Diffraction, XRD) 그래프를 나타낸 도면이다.

도 9는 100kHz에서의 커패시터의 전기용량밀도를 나타낸 도면이다.

도 10은 커패시터의 누설전류를 나타내는 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야

한다.

[0021] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0022] 또한, 각 도면을 참조하여 설명하는 실시예의 구성 요소가 해당 실시예에만 제한적으로 적용되는 것은 아니며, 본 발명의 기술적 사상이 유지되는 범위 내에서 다른 실시예에 포함되도록 구현될 수 있으며, 또한 별도의 설명이 생략될지라도 복수의 실시예가 통합된 하나의 실시예로 다시 구현될 수도 있음은 당연하다.

[0023] 또한, 첨부 도면을 참조하여 설명함에 있어, 도면 부호에 관계없이 동일한 구성 요소는 동일하거나 관련된 참조 부호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[0025] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 커패시터 구조를 도시한 도면이다.

[0026] 도 1에 도시된 바와 같이, 본 실시예에 따른 커패시터는 기판(Si wafer, 100)), 하부전극(102), 산화물반도체 중간층(104), 유전체층(106) 및 상부전극(108)으로 구성될 수 있다.

[0027] 하부전극(102)은 TiN로 구성될 수 있다.

[0028] 본 실시예에 따른 산화물반도체 중간층(104)은 높은 일함수를 가지며, $V_2O_5$, $In_2O_3$로 구성될 수 있다.

[0029] 또한, 유전체층(106)은 $TiO_2$로 구성되며, 상부전극(108)은 Ag일 수 있다.

[0030] 도 2는 본 실시예에 따른 산화물반도체 중간층 및 유전체의 원자층 증착에 사용된 전구체의 화학 구조를 나타낸 것이다.

[0031] 도 2를 참조하면, $V_2O_5$, $In_2O_3$, $TiO_2$의 전구체는 각각 VTIP(Vanadium(V) oxytriisopropoxide), DADI([3-(dimethylamino)propyl]dimethyl indium) 및 TDMAT(titanium dioxide based on tetrakis-dimethyl-amido titanium)일 수 있다.

[0032] 도 3은 본 실시예에 따른 커패시터에 사용된 각 구성물질의 종류 및 에너지 밴드를 나타낸 것이다.

[0033] 기존의 TiN로 구성된 하부전극은 낮은 일함수(4.5 eV)로 인해 $TiO_2$를 사용하는 커패시터에서 열전자 방출로 인한 누설전류가 크게 발생시킨다.

[0034] 그러나, 본 실시예에 따른 산화물반도체 중간층(104, 이하, 중간층이라 함)의 높은 일함수는 하부전극(102)과 유전체층(106) 사이의 장벽 높이를 증가시켜 누설전류를 감소시킬 수 있다.

[0035] 도 4 내지 도 5는 본 실시예에 따른 중간층에 대한 현미경 사진을 나타낸 것이다.

[0036] 도 4는 중간층 삽입을 확인하기 위한 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope, TEM) 사진, 도 5는 전극 표면 거칠기 확인을 위한 원자힘현미경(Atomic Force Microscope, AFM) 사진을 나타낸 것이다.

[0037] 도 4a는 중간층이 삽입되지 않은 소자이고, 도 4b는 중간층이 삽입된 소자를 나타낸 것이다.

[0038] 도 4를 참조하면, 본 실시예에 따른 중간층(104)이 삽입된 소자의 경우 그렇지 않은 소자와 비교했을 때 얇은 두께의 중간층(104)이 TiN 전극(102)과 $TiO_2$ 유전체층(106) 사이에 증착되어 있는 것을 확인할 수 있다.

[0039] 여기서, 중간층(104)의 두께는 0.5nm 내지 1.5nm일 수 있고, 바람직하게는 1nm일 수 있다.

[0040] 또한, 도 5를 참조하면, $In_2O_3$로 구성된 중간층(104)이 증착된 전극의 경우 RMS(Root Mean Square) 거칠기가 0.23nm로 TiN만 사용된 전극(RMS: 0.71nm)에 비해 3배 이상 낮으며, 이는 결정화된 TiN 박막의 상대적으로 거친 표면에 원자층 증착을 통해 비정질의 중간층을 삽입하면서 평탄화된 것으로 볼 수 있다.

[0041] 또한, $V_2O_5$로 구성된 중간층(104)이 증착된 전극의 경우에도 TiN만 사용된 전극에 비해 평탄화가 이루어진 것을

확인할 수 있다.

[0042] 도 6은 $TiO_2$ 박막의 Ti 2p와 O 1s의 X선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) 그래프를 나타낸 도면이다.

[0043] 도 6은 X선 광전자 분광법을 통한 $TiO_2$ 박막의 Ti 2p와 O 1s의 결합 에너지를 나타낸 것이며, Ti 2p에서 두 정규분포 곡선은 각각 $Ti^{4+}$와 $Ti^{3+}$로 디콘볼루션 (deconvolution)될 수 있으며 $Ti^{3+}$는 deoxidize된 것을 의미한다.

[0044] 모든 조건에서 Ti 2p와 O 1s는 같은 그래프를 보였고 이는 $TiO_2$ 박막 내부의 산소 공공의 비율이 거의 같다는 것을 암시하며, 산소 공공은 유전체 내부에서 트랩으로 작용하여 누설전류를 야기한다.

[0045] 도 7은 본 실시예에 따른 중간층이 삽입된 전극의 일함수 변화를 나타내는 자외선 광전자 분광법(Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, UPS) 그래프이다.

[0046] 도 7을 참조하면, 낮은 일함수(4.45eV)의 TiN 전극에 중간층을 삽입하면 최대 약 16% 일함수($In_2O_3$: 5.04eV, $V_2O_5$, 5.17eV)가 증가하는 것을 확인할 수 있다.

[0047] 이처럼 일함수가 증가하는 경우, 하부전극과 유전체층 사이의 에너지 장벽을 높여 누설전류를 감소시킬 수 있다.

[0048] 도 8은 본 실시예에 따른 중간층 위에 성장된 $TiO_2$ 박막의 X선 회절법(X-Ray Diffraction, XRD) 그래프를 나타낸 도면이다.

[0049] 도 8은 X선 회절법을 통한 $TiO_2$ 박막의 결정성을 나타낸 것으로서, $V_2O_5$ 위에 성장된 $TiO_2$는 TiN 위에 성장된 것과 비교했을 때 (101), (200)의 아나타제 (anatase)상의 피크가 감소하였고 $In_2O_3$ 위에 성장된 $TiO_2$는 반대로 같은 위치에서의 피크가 증가하는 것을 확인할 수 있다.

[0050] 이처럼 결정성은 커패시터의 전기용량을 결정하는 가장 중요한 요소 중 하나이며, 따라서 결정성이 증가된 $In_2O_3$ 중간층의 경우 $V_2O_5$ 중간층을 삽입했을 때 비해 더 큰 전기용량을 얻을 수 있다.

[0051] 도 9는 100kHz에서의 커패시터의 전기용량밀도를 나타낸 도면이다.

[0052] 도 9를 참조하면, TiN only, TiN/$In_2O_3$, TiN/$V_2O_5$ 전극의 전기용량밀도는 각각 8.8 $fF/\mu m^2$, 9.9 $fF/\mu m^2$, 6.3 $fF/\mu m^2$으로 $In_2O_3$가 삽입된 커패시터의 경우 TiN only 소자에 비해 12.5% 상승하였고 반대로 $V_2O_5$의 경우 28.4% 감소한 것을 확인할 수 있다.

[0053] 전기용량밀도는 유전체의 유전율에 비례하며 유전체의 두께에 반비례한다.

[0054] $V_2O_5$의 경우 절연체($10^{-3}$-$10^{-4}$ S/cm)이기 때문에 유전체의 두께가 증가하며, $V_2O_5$의 유전율은 $TiO_2$에 비해 매우 낮기 때문에 TiN only 소자에 비해 전기용량밀도가 감소하게 된다.

[0055] 반대로 $In_2O_3$의 경우 전도성 물질(~1289 S/cm)이기 때문에 절연체 두께에 영향이 없으며 X선 회절법에서 본 것과 같이 결정성이 증대되었기 때문에 더 높은 전기용량밀도를 가질 수 있다.

[0056] 도 10은 커패시터의 누설전류를 나타내는 그래프이다.

[0057] 도 10과 같이, 원자힘 현미경 측정의 결과, 전극의 표면 거칠기 차이는 1nm 이하로 거의 비슷한 수준이며, X선 광전자 분광법에 의해 유전체 내부의 산소 공공이 비슷할 것이라고 예측할 수 있다.

[0058] 이는 모든 조건에서 트랩에 의한 누설전류의 크기가 비슷할 것임을 암시하며, 실제로 $V_2O_5$와 $In_2O_3$가 삽입된 커패시터의 경우 비슷한 누설전류 크기를 보인다.

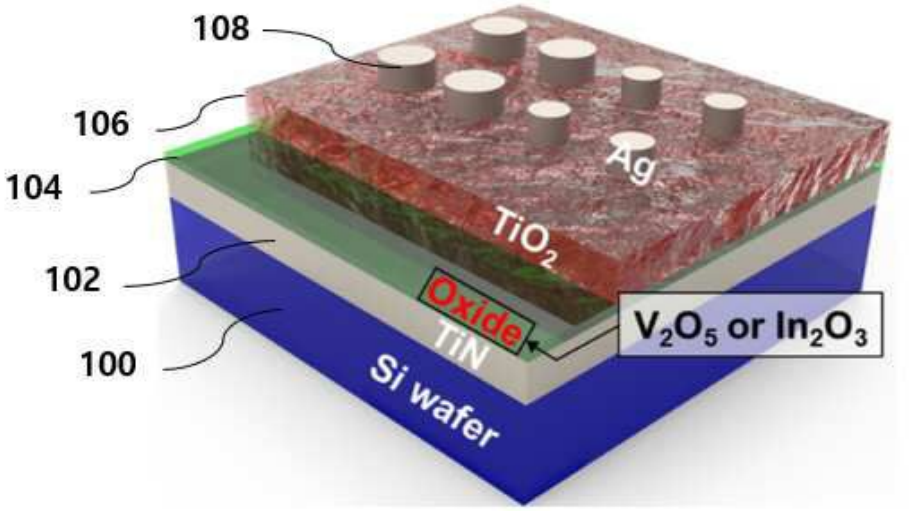
[0059] 일반적으로, $TiO_2$ 유전체의 경우 누설전류는 내부에 비해 계면에서 더 많은 영향을 받는 것으로 알려져 있으며, 일함수가 증가함에 따라 계면 관련 누설전류 (Schottky emission, Fowlter-Nordheim tunneling)는 지수함수적으로 감소하는 경향이 있다.

[0060] 자외선 광전자 분광법에 의해 본 실시예에 따른 중간층 삽입 후 일함수가 증가함을 확인했고 누설전류 차이는 일함수 차이에 근거한다고 볼 수 있다.

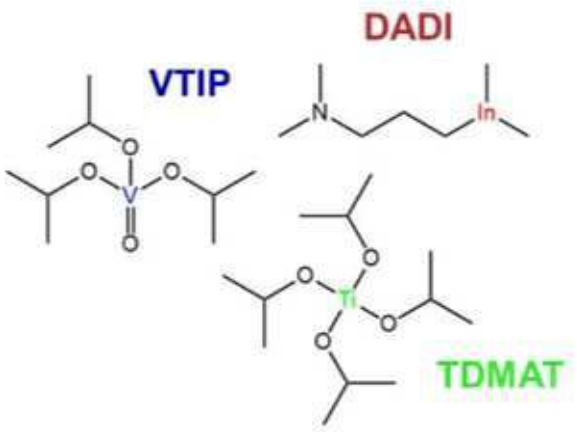
[0061] 상기한 본 발명의 실시예는 예시의 목적을 위해 개시된 것이고, 본 발명에 대한 통상의 지식을 가지는 당업자라면 본 발명의 사상과 범위 안에서 다양한 수정, 변경, 부가가 가능할 것이며, 이러한 수정, 변경 및 부가는 하기의 특허청구범위에 속하는 것으로 보아야 할 것이다.

## 도면

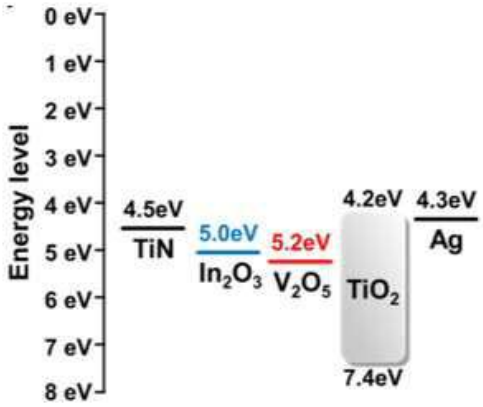
### 도면1



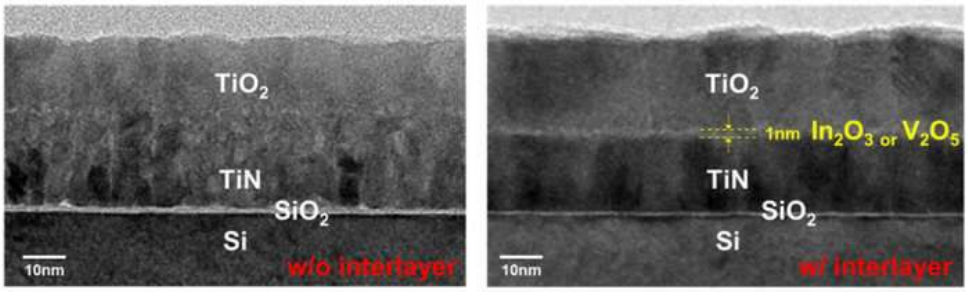

### 도면2



도면3

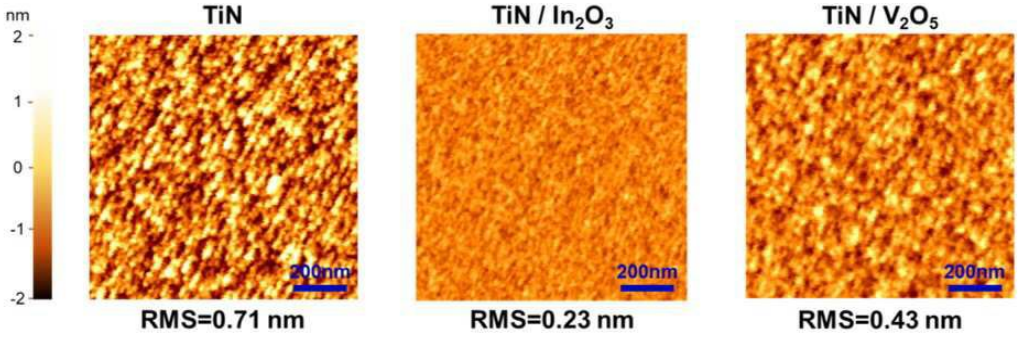



도면4

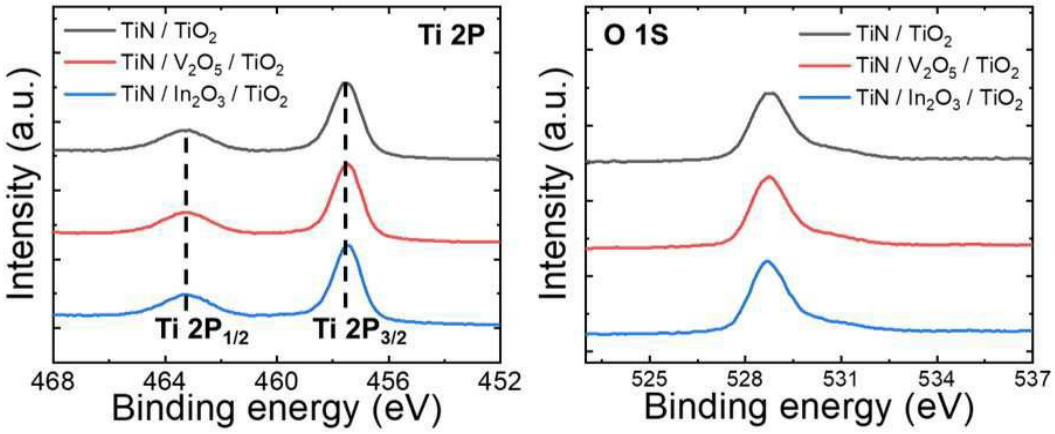



(a) (b)

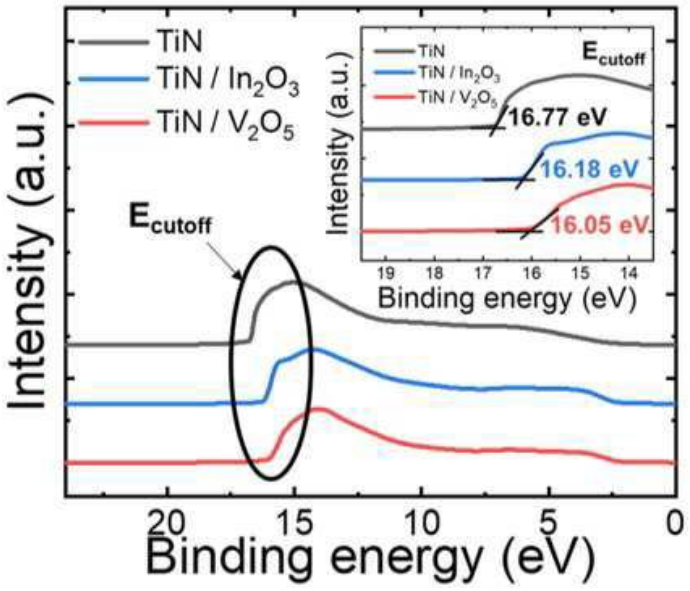
도면5



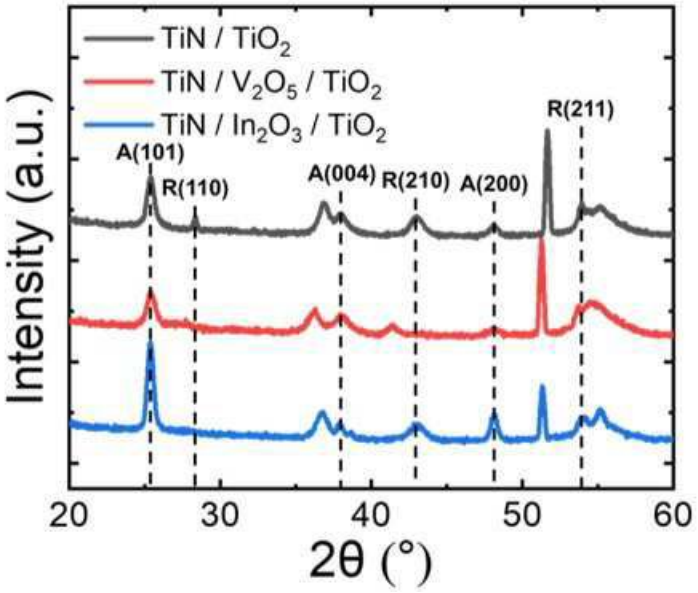
도면6


TiN / TiO2
TiN / V2O5 / TiO2
TiN / In2O3 / TiO2
Ti 2P
Ti 2P1/2
Ti 2P3/2
Intensity (a.u.)
Binding energy (eV)
O 1S
TiN / TiO2
TiN / V2O5 / TiO2
TiN / In2O3 / TiO2
Intensity (a.u.)
Binding energy (eV)

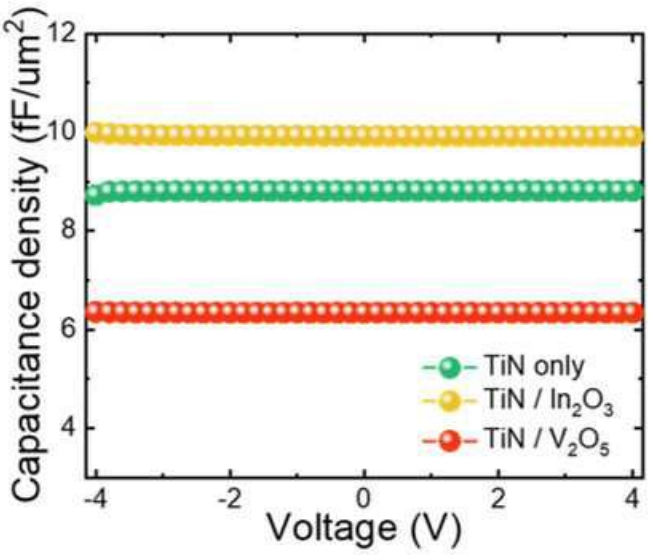
도면7


TiN
TiN / In2O3
TiN / V2O5
Ecutoff
Intensity (a.u.)
Binding energy (eV)
TiN
TiN / In2O3
TiN / V2O5
Ecutoff
16.77 eV
16.18 eV
16.05 eV
Intensity (a.u.)
Binding energy (eV)

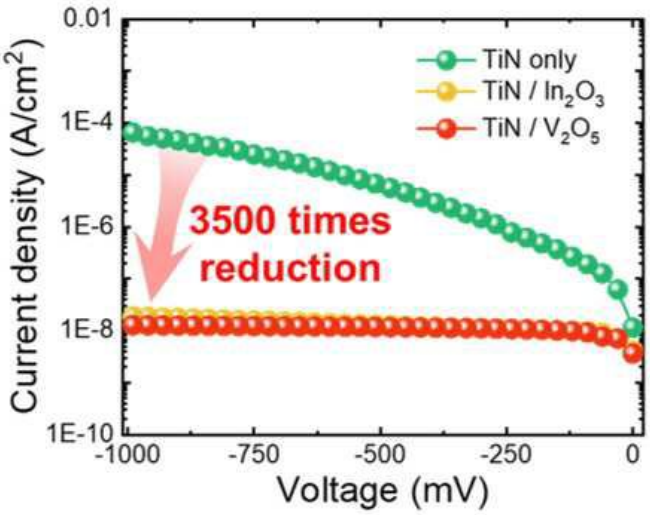
도면8


TiN / TiO2
TiN / V2O5 / TiO2
TiN / In2O3 / TiO2
A(101)
R(110)
A(004)
R(210)
A(200)
R(211)
Intensity (a.u.)
20
30
40
50
60
2θ (°)

도면9


Capacitance density (fF/um2)
12
10
8
6
4
-4
-2
0
2
4
Voltage (V)
TiN only
TiN / In2O3
TiN / V2O5

도면10


0.01
1E-4
1E-6
1E-8
1E-10
Current density (A/cm$^2$)
-1000
-750
-500
-250
0
Voltage (mV)
TiN only
TiN / $In_2O_3$
TiN / $V_2O_5$
3500 times
reduction