

## 강유전체 박막 커패시터 하부전극에 관한 연구

### A Study on Bottom Electrode for Ferroelectric Thin Film Capacitors

임동건\* 성균관대학교 전기, 전자 및 컴퓨터공학부  
정세민\* 성균관대학교 전기, 전자 및 컴퓨터공학부  
최유신\* 성균관대학교 전기, 전자 및 컴퓨터공학부  
김도영\* 성균관대학교 전기, 전자 및 컴퓨터공학부  
이준신\* 성균관대학교 전기, 전자 및 컴퓨터공학부

Dong-Gun Lim School of Electrical and Computer Eng., Sungkyunkwan University  
Se-Min Jung School of Electrical and Computer Eng., Sungkyunkwan University  
Yu-Shin Choi School of Electrical and Computer Eng., Sungkyunkwan University  
Do-Young Kim School of Electrical and Computer Eng., Sungkyunkwan University  
Junsin Yi School of Electrical and Computer Eng., Sungkyunkwan University

#### Abstract

We have investigated Pt and RuO<sub>2</sub> as a bottom electrode for a device application of PZT thin film. The bottom electrodes were prepared by using an RF magnetron sputtering method. We studied some of the property influencing factors such as substrate temperature, gas flow rate, and RF power. An oxygen partial pressure from 0 to 50% was investigated. The results show that only Ru metal was grown without supplying any O<sub>2</sub> gas. Both Ru and RuO<sub>2</sub> phases were formed for O<sub>2</sub> partial pressure between 10~40%. A pure RuO<sub>2</sub> phase was obtained with O<sub>2</sub> partial pressure of 50%. A substrate temperature from room temperature to 400°C was investigated with XRD for the film crystallinity examination. The substrate temperature influenced the surface morphology and the resistivity of Pt and RuO<sub>2</sub> as well as the film crystal structure. From the various considerations, we recommend the substrate temperature of 300°C for the bottom electrode growth. Because PZT film growth on top of bottom electrode requires a temperature process higher than 500°C, bottom electrode properties were investigated as a function of post anneal temperature. As post anneal temperature was increased, the resistivity of Pt and RuO<sub>2</sub> was decreased. However, almost no change was observed in resistivity for an anneal temperature higher than 700°C. From the studies on resistivity and surface morphology, we recommend a post anneal temperature less than 600°C.

#### 1. 서 론

최근의 반도체 기술은 고속화와 더불어 대용량화가 급속히 진행되고 있다. 이러한 시대적 요구에 따라 메모리 소자도 고집적화로 발전하고 있다. 하지만 layer의 구조를 변경한 기법인 trench나 stack 구조 등도 한계에 이르게 되어 유전상수가 큰 강유전 재료의 개발에 관심의 초점이 모여지고 있다.

Perovskite 구조를 가진 강유전 재료는 다양한 전기적 성질을 지니고 있어, 메모리 소자뿐만 아니라 센서나 actuator 등으로의 응용에도 많은 기대가 되고 있다. 그런데 이러한 강유전 재료를 박막화하여 소자에 응용을 할 경우, bulk와는 다르게 계면상태와 미세구조가 박막의 전기적 물성을 크게 지배하게 된다. 따라서 유전막과 계면을 형성하게 되는 하부전극에 의해 많은 영향을 받게 된다. 그러므로 강유전 재료의 응용을 위해서는 하부전극에 관한 연구가 선행되어야 한다.

강유전재료의 하부전극으로 요구되는 일반적인 사항은 낮은 비저항, 열적안정성, 기판 또는 유전막과의 계면반응 억제등을 들수 있다. 이러한 기준으로 볼 때 하부전극으로 가장 유망한 물질은 금속전극인 platinum (Pt)과 산화물 전극인 ruthenium oxide (RuO<sub>2</sub>)일 것이다.

Pt 전극은 SiO<sub>2</sub>와 낮은 반응성을 가지고 있어 산소나 유전체에 함유된 금속 성분과 쉽게 반응하지 않으며, 유전체 속으로 확산이 잘되지 않기 때문에 유전체의 조성을 후속 열처리 공정후에도 깊이에 따라 일정하게 유지할 수 있으므로 강유전체 재료의 하부전극으로 가장 많이 응용되고 있다. 또한 일함수가 5.34eV로서 단위 원소물질중 가장 높아 강유전 재료와의 계면에서 Schottky barrier를 형성할 경우 높은 Schottky junction barrier를 형성하여 누설전류를 감소시키고 강유전율을 유지할 수 있는 장점 때문에 DRAM의 적용에 있어 유리한 점이 많다. 반면에 Pt 박막은 Si나 SiO<sub>2</sub>와의 접착성이 좋지 않고 증착시 형

성된 압축응력과 강유전체와의 격자의 불일치등의 원인으로 hillock 현상이 나타나기도 한다. 또한 Pt 박막은 다공성이어서 확산장벽으로서의 기능을 충분히 할 수 없기 때문에 또다른 확산장벽층이 필요하여 고집적화에 문제가 되는 등의 단점이 있다.<sup>1)-3)</sup>

RuO<sub>2</sub> 전극은 강유전체와의 일함수의 차이가 작아 누설전류가 크다는 단점 때문에 DRAM용으로는 적합하지 않으나, 강유전체와의 격자간의 불일치가 작고, 화학적 상태(chemical state)가 계면을 가로질러 급격히 변하지 않음으로써 계면에 포획되는 oxygen vacancy가 감소되어 fatigue나 aging 특성이 향상될 수 있어 FRAM의 하부전극의 적용에 유리하다. 또한 RuO<sub>2</sub>는 박막 자체가 diffusion barrier로서의 기능을 가지고 있으며, 고온에서 증착시 hillock이 형성되지 않는등의 장점이 있다.<sup>4)-8)</sup>

본 연구에서는 강유전체를 이용한 메모리 소자의 하부전극 적용을 위한 최적조건을 확립하고자 SiO<sub>2</sub> 기판위에 RF 마그네트론 스퍼터링 장비로 Pt와 RuO<sub>2</sub> 박막을 여러 조건으로 증착한 다음 다양한 측정방법으로 하부전극을 분석하였다. 뿐만아니라 후속 열처리 공정을 통하여 후속 열처리 전후의 전기 물성이나 표면 morphology를 살펴봄으로써 하부전극에 대한 체계적인 이론의 정보를 제공하고자 한다.

## 2. 실험방법

본 연구에서 하부전극성장 및 특성규명의 순서는 아래의 그림 1과 같다.

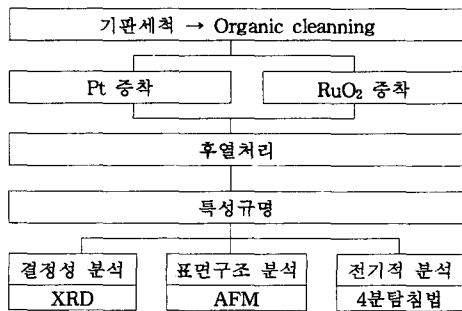


그림 1. 하부전극 성장 및 특성규명 순서

사용된 장비는 하부전극의 성장에 사용된 RF 마그네트론 스퍼터링 장비(Vacuum Science사)의 플라즈마 유기에 사용되는 RF 입력전력은 13.56[MHz]의 주파수와 15~400[W]의 출력을 가지고 있다. 챔버내 불순물에 의한 박막의 오염을 최소한으로 줄이기 위해  $5 \times 10^{-6}$  [torr]이상의 고진공을 유지하며 실험하였다. 기판은 1.5×1.5cm의 SiO<sub>2</sub> 기판을 아세톤, 메틸알콜, 증류수 속에서 각각 10분간 초음파 세척하는 organic cleaning 법으로 세척한 후에 질소가스로 수분을 제거하였다. 성장된 하부전극은 XRD(Mac Science사 M18XHF-SRA)로 결정성을 분석을 하였다. 제작된

샘플을 질소분위기에서 200℃부터 700℃까지 변화시키면서 15분간 후속 열처리한 뒤 비저항의 변화와 표면의 morphology의 변화를 각각 4분 탐침법(Sigmatone S-30L system)과 AFM(Mitutoyo사 Auto-probe CP)으로 비교 분석하였다.

Pt는 Pt 타겟(99.999%, Cerac)을 사용하여 증착하였다. 타겟과 기판과의 거리는 6cm로 고정하였고 반응성 가스로는 Ar을 주입하여 7mtorr에서 작업하였다. RF power는 40W에서 80W까지 가변하였으며, 기판의 온도는 상온에서 300℃까지 가변하였다. 10분간 pre-sputtering 한 다음 20분간 sputtering하였다.

RuO<sub>2</sub>는 Ru 타겟(99.999%, Cerac)을 사용하였으며, 타겟과 기판과의 거리는 7cm로 고정하였다. 또한 Ru 박막이 형성되는지 RuO<sub>2</sub> 박막이 형성되는지를 알아보기 위해 반응성 가스인 Ar과 O<sub>2</sub>의 압력비를 변화시키면서 실험하였다. RF 전력은 30W에서 200W까지 가변하였고, 기판의 온도는 상온에서 400℃까지 가변하였다. 10분간 pre-sputtering 한 다음 20분간 sputtering 하였다. 제작된 샘플은 Pt와 같은 방법으로 열처리를 하였다. 열처리 전과 후의 샘플을 4분 탐침법으로 비저항을 측정하였고, AFM으로 표면의 morphology를 관찰하였다.

## 3. 결 과

### 3.1 Pt

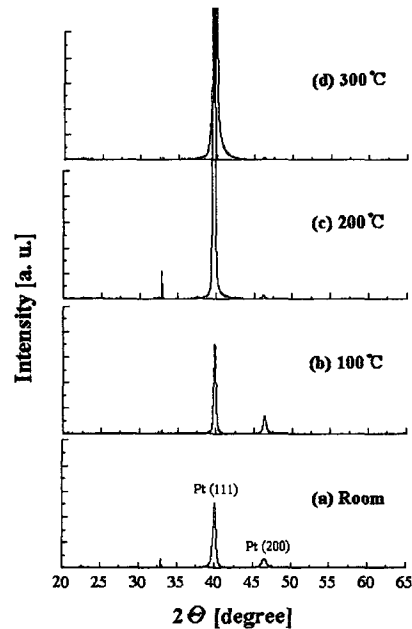


그림 2. 기판온도에 따른 Pt 박막의 XRD 분석

그림 2는 기판온도에 따른 Pt 박막의 XRD 분석 결과이다. Pt 박막의 결정 방향은 (111) 방향으로 우선

배향되었고, peak의 크기는 가장 높게 나타난 기판은 도가 300°C인 경우의 peak 크기를 100으로 보았을 때 상온에서는 4, 100°C에서는 5, 200°C에서는 50으로 나타났다. Peak의 크기는 FWHM의 크기와 관계되며 이는 결정립의 크기와 결정성을 보여준다. 따라서 Pt 박막은 상온에서 결정성을 보였고 100°C까지는 뚜렷한 향상이 없다. 하지만 200°C이후에 급격하게 향상되었고 300°C에서 가장 좋은 결정성을 보였다.

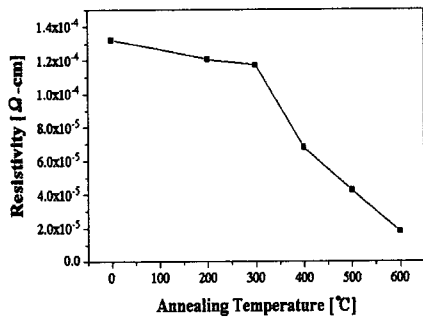


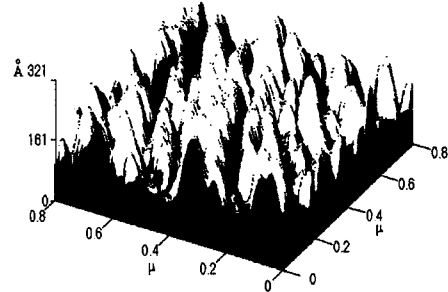
그림 3. Pt 열처리 온도에 따른 비저항의 변화

그림 3은 후속열처리온도에 따른 Pt의 비저항 변화를 나타내었다. Pt를 200°C부터 700°C까지 열처리한 결과 600°C까지는 열처리 온도가 높아질수록 비저항이 감소하는 것으로 나타났다. 하지만 300°C까지는 비저항이 크게 감소하지는 않았다. 또한 700°C에서는 박막이 일어나는 peeling 현상과 박막의 곳곳이 패이는 pitting 현상이 나타났다. 이는 Pt 박막과 SiO<sub>2</sub> 기판과의 접착성이 좋지않기 때문으로 생각되어진다. 따라서 비저항을 줄이기 위한 후속 열처리온도는 600°C가 가장 좋은 것으로 나타났다.

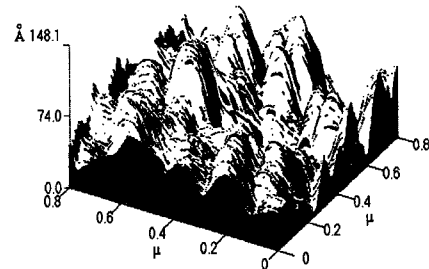
그림 4는 AFM으로 측정한 Pt 박막의 열처리 전·후의 표면의 morphology이다. 표면의 morphology는 열처리 전보다 열처리 온도가 500°C까지는 개선이 되다가 600°C이후에는 오히려 나빠지는 경향을 보인다. 이는 500°C정도의 열처리 온도에서는 하부전극의 결정립 상부가 완만해지며 낮아졌고, 600°C이상의 열처리 온도에서는 결정립의 크기가 커짐으로 나타난 결과로 보인다. 600°C이상의 열처리에서는 표면의 morphology가 좋지않지만 하부전극 Pt의 비저항도 낮아지고, 하부전극 위에 탑재할 강유전체 물질인 PZT같은 경우도 600°C이상에서 좋은 특성을 보인다. 그러므로 표면의 morphology가 좋지 못한점을 고려하여도 600°C정도의 열처리가 무난할 것으로 생각되어진다.

### 3.2 RuO<sub>2</sub>

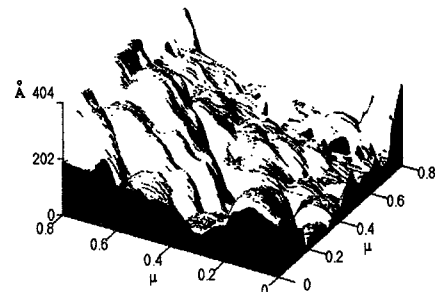
Ru target을 사용하여 RuO<sub>2</sub>의 박막을 증착하였을 때 O<sub>2</sub>의 양이 중요한 요소로 나타났다. O<sub>2</sub>의 양의 비율에 따라 Ru 박막이 증착되기도 하고 RuO<sub>2</sub> 박막이 증착되기도 하였다. Ar과 O<sub>2</sub>의 비율이 같은 경우에는



(a) Pt 열처리 전



(b) Pt 500°C 열처리 후



(c) Pt 600°C 열처리 후

그림 4. Pt 열처리 전·후의 표면의 morphology

RuO<sub>2</sub> 박막이 형성되었다. 하지만 O<sub>2</sub> 양의 비율이 Ar 양의 비율이 보다 낮아짐에 따라 Ru 박막과 RuO<sub>2</sub> 박막의 상이 공존하여 나타났다. 또한 이 O<sub>2</sub>의 양이 Ar 양의 5% 미만일 경우에는 Ru 박막의 상만이 나타났다.

그림 5는 Ar과 O<sub>2</sub>의 주입량에 따른 상의 변화를 나타낸 것이다. 순수 Ar만을 주입하여 Ru 박막을 증착하였을 경우 (101) 방향으로 우선배향 되었으며 (100) 방향으로도 성장됨을 알 수 있다. O<sub>2</sub>의 비율을 증가시키면서 증착하였을 경우 Ar과 O<sub>2</sub>의 비율이 19:1부터 13:7까지는 모두 Ru상과 RuO<sub>2</sub>상이 혼재하여

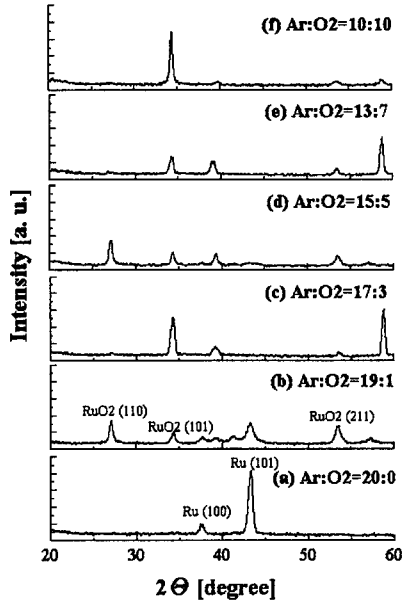


그림 5. Ar과 O<sub>2</sub> 압력비에 따른 상의 변화

나타났다. Ar과 O<sub>2</sub>의 비율이 19:1인 경우에는 Ru (101), (100) 방향과 RuO<sub>2</sub> (110), (101), (211) 방향의 peak가 비슷한 크기로 혼재하여 나타났다. 하지만 O<sub>2</sub>의 비율이 증가함으로써 Ru peak보다는 RuO<sub>2</sub> peak가 점점 우세하여져서 13:7인 경우에는 Ru (100)방향과 RuO<sub>2</sub> (101), (211)방향의 peak가 나타났다. Ar과 O<sub>2</sub>의 비율이 10:10으로 같은 경우에는 RuO<sub>2</sub> (101) 방향만이 우세하게 나타났다. 이러한 결과는 RuO<sub>2</sub> 전극의 좋은 점을 살리면서 비저항을 줄이는 방법인 RuO<sub>2</sub>/Ru 구조의 박막을 O<sub>2</sub>양을 조절하여 in-situ공정으로 처리할 수 있는 가능성을 보여준다.

그림 6은 기판온도에 따른 RuO<sub>2</sub> 박막의 결정성을 보여주고 있다. RuO<sub>2</sub> 박막의 결정성은 기판온도가 올라감에 따라 더 좋은 특성을 보였다. 기판온도가 상온일 경우에는 비정질에 가까운 결정구조를 나타내었다. 기판온도가 100℃일 경우에는 (101) 방향으로 우선 배향되었다. 200℃는 100℃의 경우보다 더 좋은 결정성을 보였으며 (211) 방향의 결정이 관측되어졌다. 300℃에서는 200℃와 거의 동일한 결정성을 보였지만 Ru (100)방향의 결정이 나타나기 시작하였다. 또한 400℃에서는 (101) 방향뿐만 아니라 (110) 방향으로도 배향되었으며 Ru (100) 방향의 peak가 커지기 시작하였다. 이는 기판온도가 증가함에 따라 스퍼터링된 입자의 표면이동도 증가로 에너지의 불안정이 여러방향의 결정립 성장을 이루는 것으로 생각되어진다. 따라서 본 연구에서는 200℃의 기판온도가 가장 적합한 것으로 조사되었다.

그림 7은 열처리 후의 비저항의 변화를 보여주고 있다. 열처리 후의 비저항은 Pt와 마찬가지로 RuO<sub>2</sub>에서도 동일하게 열처리의 온도가 상승함에 따라 비저

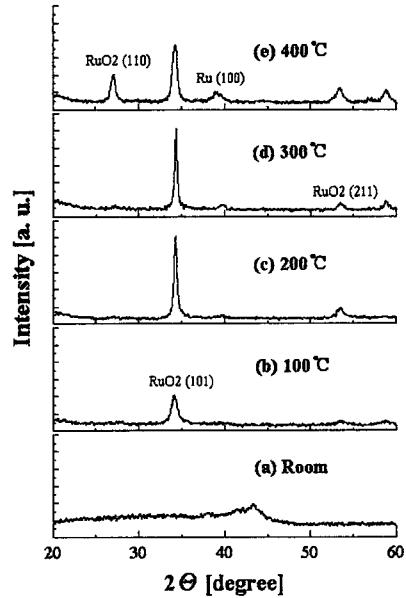


그림 6. 기판온도에 따른 RuO<sub>2</sub> 박막의 XRD 분석

항도 감소하였다. 하지만 Pt와 다른 점은 RuO<sub>2</sub>에서는 열처리 온도가 200℃에서부터 비저항이 크게 감소함을 보였다. 이는 박막표면의 에너지 증가로 Ru와 O<sub>2</sub>의 결합이 깨어지고, furnace내의 높은 온도로 인해 O<sub>2</sub>가 증발되어 열처리 후의 박막은 Ru상이 혼재하여 나타났으며 비저항의 감소는 이런 Ru상과 결정화 개선이 기인한 것으로 생각되어진다. 이런 결과로 볼때 RuO<sub>2</sub>상 위에 강유전 재료를 증착시킨후 열처리 공정을 통해 O<sub>2</sub>가 RuO<sub>2</sub>와의 계면으로 모이게 되어 열처리 공정만으로도 RuO<sub>2</sub>/Ru 구조의 하부전극 제작이 가능할 수도 있다.

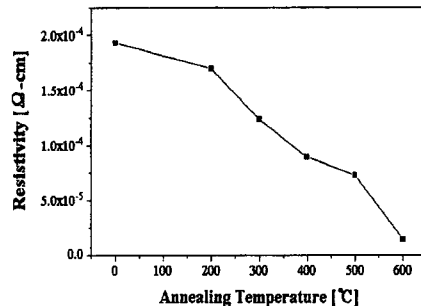
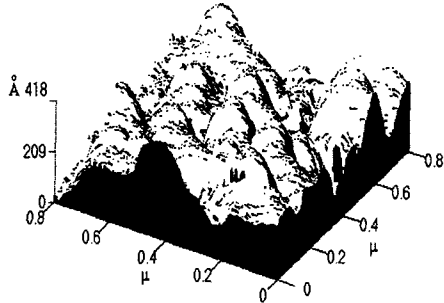
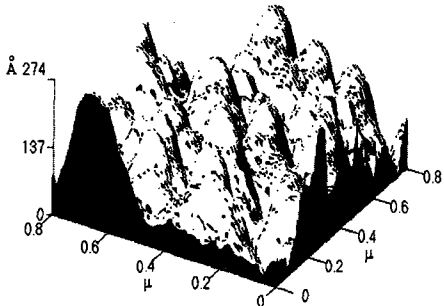


그림 7. RuO<sub>2</sub> 열처리 온도에 따른 비저항의 변화

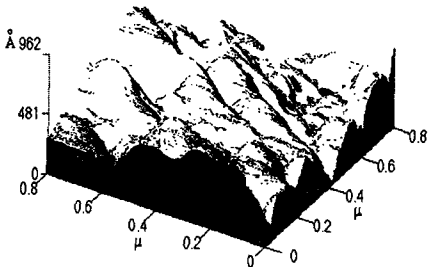
그림 8은 열처리 전·후 RuO<sub>2</sub> 표면의 morphology



(a) RuO<sub>2</sub> 열처리 전



(b) RuO<sub>2</sub> 500°C 열처리 후



(c) RuO<sub>2</sub> 600°C 열처리 후

그림 8. RuO<sub>2</sub> 열처리 전·후의 표면의 morphology

의 변화를 나타내었다. 박막 표면의 morphology는 Pt의 경우에서와 비슷하게 열처리 후 500°C까지는 개선이 되었으나 600°C에서는 더 나빠지는 경향을 보였다. 하지만 RuO<sub>2</sub>는 Pt와는 달리 열처리 온도에 따른 많은 차이를 보이지는 않았다.

### 3. 결 론

RF 마그네트론 스퍼터링법으로 제조한 강유전체 박막의 하부전극의 특성평가에서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다.

- (1) Pt 박막의 경우 기판의 온도가 300°C일 때 가장 좋은 특성을 보였으며 (111)방향으로의 성장이 우수하였다.
- (2) Ru 타겟으로 증착시 Ar과 O<sub>2</sub>의 비율이 같을 때 RuO<sub>2</sub>의 박막이 성장된다. 이로써 Ar과 O<sub>2</sub>의 비율을 조절함으로써 in-situ공정으로 RuO<sub>2</sub>/Ru 구조의 하부전극의 제작이 가능하다.
- (3) RuO<sub>2</sub> 박막의 경우 기판의 온도가 200°C일 때 가장 좋은 특성을 보였으며 (101)방향으로의 성장이 우수하였다.
- (4) Pt나 RuO<sub>2</sub>의 경우 열처리 온도가 증가함에 따라 비저항은 감소하였으며 열처리 온도는 600°C가 가장 적절한 온도로 나타났다.
- (5) Pt나 RuO<sub>2</sub>의 경우 열처리 후에 박막의 morphology는 500°C까지는 개선이 있으나 그 이후의 온도에서는 오히려 나빠지는 것으로 나타났다. 하지만 하부전극의 비저항이나, 하부전극의 상부에 탑재할 PZT의 열처리 온도를 감안한다면 600°C의 열처리가 가장 적합하다.

본 연구는 성균관대학교의 1996년도 성균학술 연구비로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

### [참 고 문 헌]

- 1) G. A. C. M Spierings, et. al., "Influence of of Platinum-based Electrodes on the Microstructure of Sol-gel and MOD Prepared Lead Zirconate Titanate Films", *Integrated Ferroelectrics*, Vol. 3, pp. 283-292, 1993
- 2) Dennis J. Eichorst, et al., "Influence of Processing Conditions on Hillock Formation in Electron-beam Evaporated Platinum/Titanium Films", *Integrated Ferroelectrics*, Vol. 4, pp. 239-246, 1994
- 3) Kazuhide Abe, "PZT Thin Film Preparation on Pt-Ti Electrode by RF Sputtering", *Jap. J. Appl. Phys.*, Vol. 30, No. 9B, pp. 2152-2154, 1993
- 4) Hiroshi Majwa, "Preparation and Properties of Ru and RuO<sub>2</sub> Thin Film Electrodes for Ferroelectric Thin Films", *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 33, pp. 5223-5226, 1994
- 5) A. Grill, et. al., "Bottom Electrodes for High Dielectric oxide Compounds : Effects on Crystallization of Lead Containing Ferroelectrics", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, p. 412, 1992
- 6) CHI K. KWOK, "Containing Oxide Electrodes for Ferroelectric Films", *ISIF Proc.*, p. 412, 1992
- 7) Husan N. AL-SHAREEF, "Bottom Electrodes for Ferroelectric Thin Films", *ISIF Proc.*, p. 181, 1992
- 8) Takashi Nakamura, "Preparation of Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> Thin Films on Ir and IrO<sub>2</sub> Electrodes", *Jpn. Appl. Phys.*, Vol. 33, pp. 5297-5210, 1994