

Ferroelectric 캐패시터의 하부전극에의 응용을 위한 IrO₂ 박막 증착 및 특성분석

허재성 · 최훈상[†] · 김도영 · 장유민 · 이장혁 · 최인훈
고려대학교 재료공학과

Growth and Characteristics of IrO₂ Thin Films for Application as Bottom Electrodes of Ferroelectric Capacitors

Jae-Sung Hur, Hoon Sang Choi[†], Do Young Kim, Yu Min Jang, Jang Hyeok Lee and In-Hoon Choi
Department of Materials Science & Engineering, Korea University, Seoul 136-701

(2002년 10월 24일 받음, 2003년 1월 25일 최종수정본 받음)

Abstract In this work, IrO₂ thin films as bottom electrode of ferroelectric capacitors were deposited and characterized. The IrO₂ films deposited in the conditions of 25, 40 and 50% oxygen ambient by sputtering method were annealed at 600, 700 and 800°C, respectively. It was found that the crystallinity and the surface morphology of IrO₂ films affected the surface properties and electrical properties of SBT thin films prepared by the MOD method. With increasing temperature, the crystallinity and the roughness of IrO₂ films were also increasing. This increasing of roughness degraded the surface properties and electrical properties of SBT films. We found an optimum condition of IrO₂ films as bottom electrode for ferroelectric capacitor at 50% oxygen ambient and 600°C annealing temperature. Electrical characterizations were performed by using IrO₂ bottom electrodes grown at an optimum conditions. The remanent polarization (P_r) of the Pt/SBT/IrO₂/SiO₂/Si structure was 2.75 μC/cm² at an applied voltage of 3 V. The leakage current density was 1.06 × 10⁻³ A/cm² at an applied voltage of 3 V.

Key words IrO₂, SBT, MOD, RF-magnetron sputtering

1. 서 론

현재 가장 일반적으로 사용되는 강유전체 박막은 비교적 박막 형성 특성이 안정하면서도 큰 잔류분극이 얻어지는 PZT (PbZr_xTi_{1-x}O₃: lead zirconium titanate; 티탄산 지르코늄산납) 로 대표되는 납계 산화물 강유전체이다.¹⁾ 그러나 PZT는 Pt 전극 하에서 10⁷-10⁸ cycle 전후에서 심각한 피로특성 (fatigue property) 이 일어나 FRAM의 피로특성 요구조건인 10¹²회 이상을 만족시키지 못한다.^{2,3)} 이를 개선하기 위해 그 동안의 연구는 금속 전극인 Pt 대신 산화물 전극을 이용하여 PZT 박막의 피로 특성을 향상시키는 방향과 이 피로특성을 물질자체의 문제로 보고 SBT (SrBi₂Ta₂O₉: strontium bismuth tantalite)와 같은 Bi 층상구조를 가진 새로운 강유전성 물질을 사용하여 피로현상을 해결하려는 연구 방향으로 나누어졌다.^{4,5)}

SBT는 PZT에 비해 잔류 분극 (remanent polarization: Pr) 값이 작지만 Bi 산화물층이 완충층 역할을 하여 피로특성이 우수하다고 알려져 있으며,⁴⁾ 작동전압이 낮고 막 두께에 대한 Pr값의 의존도가 거의 없어 고집적화에 유리한 특성을 가지고 있다.⁵⁾ 그러나 결정 구조가 복잡

하여 박막 형성 속도의 이방성이 강해 큰 결정립이 성장해 버리므로 양호한 형상의 막을 얻는 것이 대단히 어렵고, 결정화 온도도 PZT계 강유전체에 비하여 높은 경향이 있어서 실리콘 공정과의 정합성을 얻기 어렵다는 단점이 있다.⁶⁾

한편 Pt, Ru, Ir 등의 하부전극들로 사용되는 금속들은 실리콘과 함께 전하용량을 감소시키고 SiO₂의 형성을 쉽게 하는 특성이 있기 때문에 이를 개선하기 위하여 전도성 산화물을 사용하여 강유전체의 산소 결손을 막는 효과를 얻고 Pb 등에 대한 확산 장벽성을 높일 수 있는 방향으로의 연구가 진행되고 있다. 특히나 산화물 전극을 사용한 경우의 최대 효과는 강유전체의 막 피로 특성의 개선이다.⁷⁾ 그러나 산화물 전극에도 아직 문제가 남아 있다. 가장 중요한 문제점으로서 누설전류가 증가한다는 점이다. 그 원인으로는 강유전체와 전극 계면 부근에서 산화물과 강유전체 사이에 열처리에 의하여 반응하여 도전층이 형성되어 버리기 때문이다.

본 실험에서는 산화물 전극중 IrO₂를 RF-마그네트론 스퍼터링을 이용하여 강유전체인 SBT의 하부전극으로 이용할 수 있는 증착조건 및 열처리 조건을 알아보고자 하였으며 이를 위해 스퍼터링시 산소 분압의 조건을 달리하여 증착한 박막을 산소 분위기에서 여러가지 열처리

[†]E-Mail : choihoonsang@hanmail.net

온도로 어닐링하여 박막의 표면 특성 및 전기적 특성을 살펴 보았다.

2. 실험 방법

IrO₂를 증착하기 위해 p형 Si(100) 기판을 사용하였다. Si(100) 기판 위에 PECVD를 이용하여 SiO₂를 3000 Å 두께로 증착하였으며 그 증착 조건은 아래 Table 1과 같다.

IrO₂ 박막을 증착하기 위하여 고주파 스퍼터링 장비를 사용하였다. 순도 99.999%의 Ir metal target을 장착한 sputter에 준비된 SiO₂ 기판을 넣고 아르곤에 대한 산소의 양을 각각 25%, 40%, 50%로 달리하여 power를 30 W로 고정하여 증착하였으며, 두께를 일정하게 하기 위해 2시간 45분, 3시간, 3시간 15분으로 증착시간을 달리하여 아르곤에 대한 산소의 비율에도 불구하고 동일한 두께가 나오도록 증착하였다. 증착 조건은 아래 Table 2에 나타내었다.

25, 40, 50%의 가스비에서 증착된 IrO₂ 시편을 각각 600, 700, 800°C에서 산소분위기로 1시간 동안 열처리 한 후 SBT 박막을 증착했다. 스퍼터링을 통해 증착된 각각의 IrO₂ 박막위에 SBT 박막을 증착하기 위해 화학 용액 증착법 (chemical solution deposition: CSD)의 일종인 유기 금속 분해법 (metal organic decomposition: MOD)을 이용하여 회전 증착 (spin coating)하였다.⁸⁾ 준비된 MFM 구조를 가지는 시편들의 전기적 특성을 측정하기 위해서 백금을 상부전극으로 증착하였다. 증착은 순도가 99.99%인 직경 2인치 target에 전압 400 V 및 전류 0.1 Å로 40 W의 직류스퍼터링법으로 플라즈마방전을 하여 증착시켰으며, 스퍼터 가스로는 Ar을 56 sccm을 흘려 증착시 chamber 압력을 5×10^{-3} Torr로 고정시켰다. 사용한 마스크는 지름 200 μm인 dot 형태의 마스크이며 증착된 전극의 두께는 약 200 nm이었다.

산소 분압에 따른 IrO₂ 박막의 결정구조 및 결정성 분

Table 1. SiO₂ deposition conditions by PECVD.

Deposition temperature	250°C
Deposition rate	3000/min
Working pressure	900 Torr
N ₂ O gas	150 sccm
SiH ₄	400 sccm

Table 2. Sputtering conditions for IrO₂.

Targets	Ir metal target
Substrate temperature	Room temp.
Base pressure	5.0×10^{-6} Torr
Sputtering pressure	2.0×10^{-3} Torr
O ₂ gas ratio (O ₂ /(Ar+O ₂))	25%, 40%, 50%
RF power	30 W
Substrate rotation speed	10 rpm

석과 이를 하부전극으로 하여 SBT 박막을 증착후 열처리를 통해 IrO₂ 박막과 SBT 박막 사이의 혼합상을 조사하기 위하여 Rigaku Model No. D/Max-2A XRD로 $2\theta = 10^\circ \sim 70^\circ$ 의 범위에서 측정하였다.

증착된 박막의 표면과 단면을 관찰하기 위하여 Hitachi사의 S-4100 field emission scanning electron microscope (FE-SEM)을 이용하였다. AFM (atomic force microscopy)을 통해 증착된 박막의 표면 거칠기 정도를 살펴 보기 위해서 RMS (root mean square)를 측정하였다. X-ray Photoelectron Spectroscopy를 통해 표면의 조성을 분석했다. Al K α monochromated source와 resolution이 25 meV인 조건에서 PHI Model 5700 Multi-Technique Systems으로 분석하였다. 깊이에 따른 조성분포를 관찰하고자 AES 측정을 하였다. 4-point probe를 통해 증착된 IrO₂ 전극의 면저항 (Ω/square)을 측정하였다. 이후 SEM을 통해 측정된 두께로 비저항 (resistivity: $\Omega \cdot \text{cm}$)을 계산할 수 있었다. 이력곡선 및 분극특성 (polarization-electric field: P-E)은 Radiant Technology사의 RT66A 강유전체 테스터를 사용하여 측정하였다. MFM 구조의 박막에서 누설전류를 기존 SBT 박막의 누설전류와 비교하여 본 실험에서 증착한 전극의 특성을 알아보려고 하였다. HP4156A Precision Semiconductor Parameter Analyzer를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. IrO₂박막의 특성

3.1.1. 결정성 분석

Fig. 1에서는 각 산소 분압별로 열처리 온도에 따라 나타나는 IrO₂ peak의 FWHM를 비교함으로써 IrO₂의 결정화 정도를 비교하였다. 각 분압별로 비교해 볼 때, 열처리 온도가 올라갈수록 결정성의 증가 및 (110) 면을 주 peak로 하는 IrO₂ peak의 FWHM의 감소를 확인할 수 있었다. Fig. 2는 각 산소 분압 조건에서 증착한 시편을 600°C 산소 분위기에서 열처리 한 후 IrO₂의 조성을 보기 위하여 XPS 측정을 하였다. Ir의 Ir4f_{7/2} peak에 대한 결합에너지가 60.9 eV인 것으로 봐서 25, 40, 50% 모든 산소 분압 조건에서 600°C에서부터 이미 IrO₂가 성장하고 Ir은 나타나지 않는다는 것을 알 수 있다. 이 결과도 역시 위의 XRD 결과를 뒷받침 해주는 것이라 할 수 있다.

3.1.2. 표면분석

Fig. 3은 박막 표면 거칠기의 RMS 값을 서로 비교하여 나타낸 것이다. 50%의 산소 분압 조건에선 각각 66.3, 79, 107, 121 Å으로 나타났다. 산소 분압이 높을수록 그 값이 낮게 나타났으며 각 분압 조건에선 열처리 온도가 높을수록 거칠기에 대한 RMS 값이 높게 나타났음을 알 수 있었다. 열처리 온도가 높아질수록 거칠기에 대한 RMS 값이 높게 나타난 것은 결정화 정도가 높아지기 때문이라고 생각되지만 같은 열처리 온도에서

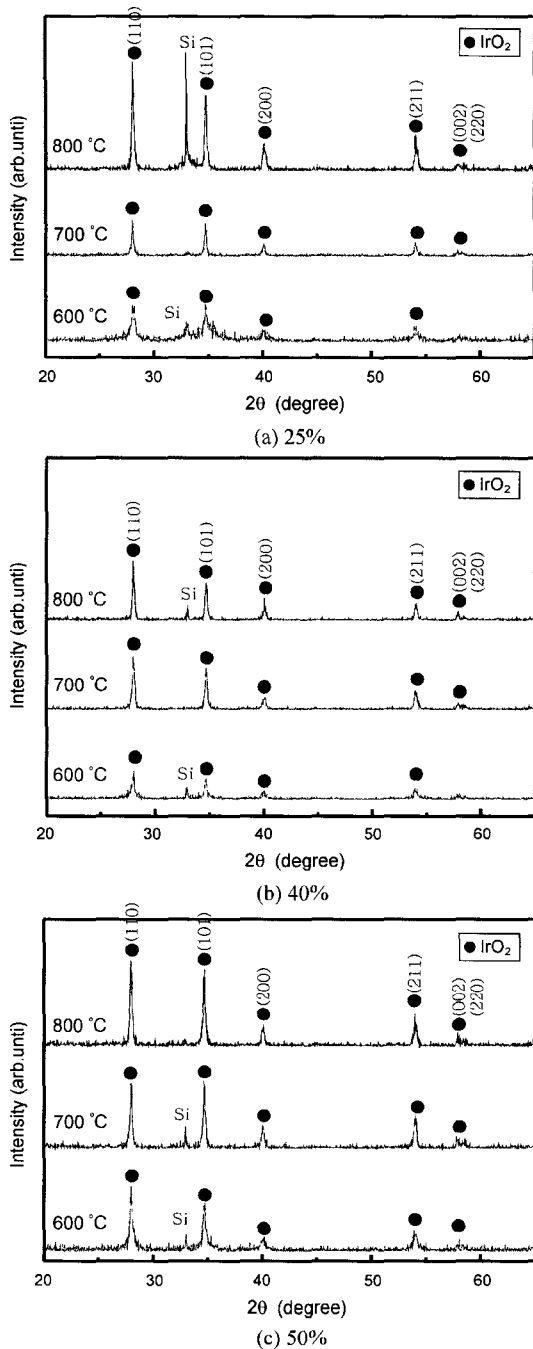


Fig. 1. XRD patterns of IrO₂ films annealed at 600, 700, and 800°C for 1h in O₂ ambient after sputtering in various O₂ ambient: (a) 25%, (b) 40% and (c) 50%.

각 분압 조건에서 증착된 박막을 비교해 보았을 때 높은 산소 분압 조건에서 증착된 박막이 거칠기에 대한 RMS 값이 낮게 나타나는 이유는 as grown 상태에서 박막내의 Ir 함유량의 차이로 보여진다. 보고된 바에 따르면 Ir 보다 IrO₂ 박막의 표면 거칠기에 대한 RMS 값이 더 낮다고 한다.⁹⁾ 본 실험의 50% 산소 분압 조건에서 얻어진 RMS값은 as grown 상태에서 800°C 열처리 온도까지 각각 66.3, 79, 107, 121 Å이었다. 따라서 표면의 거칠기를 생각하면 25% 산소 분압 조건에서 증착한

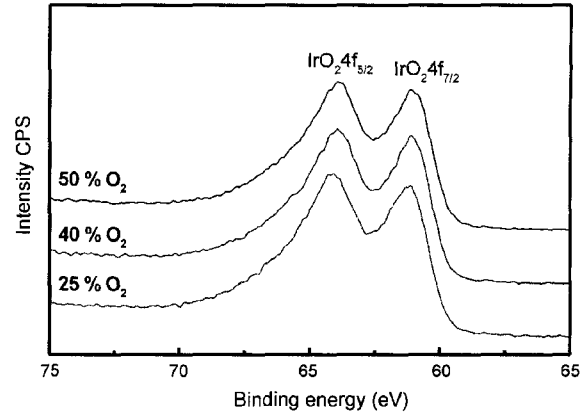


Fig. 2. XPS measurement of IrO₂ films deposited by sputtering in various oxygen ambient.

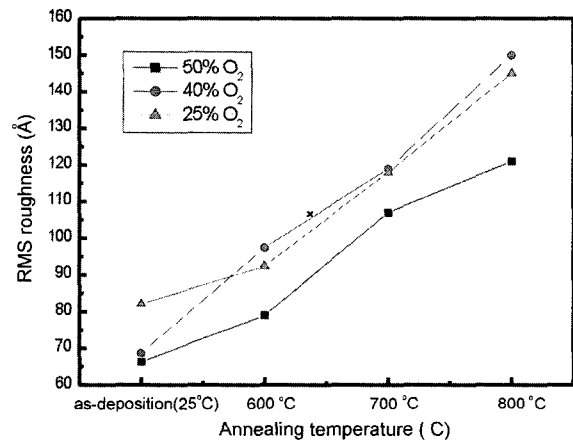


Fig. 3. Root mean square surface roughness of IrO₂ thin films deposited by sputtering in various O₂ ambient as a function of the annealing temperature.

박막보다는 50%의 산소 분압 조건에서 증착한 박막을 IrO₂ 결정화가 일어나기 시작하는 600°C에서 산소분위기로 열처리를 하는 것이 그 위에 다른 박막을 증착하기 위한 가장 좋은 조건이라고 생각할 수 있다. 또한 각각의 온도에서 열처리한 박막의 SEM사진을 살펴보면 25%, 와 40%에서 증착한 시편은 700°C와 800°C 열처리에서 박막이 벗겨지는 현상이 나타났다. 그러나 50%에서 증착한 시편은 공공이 많이 발견되기는 했으나 벗겨지는 현상은 나타나지 않았다.

3.1.3. 비저항 측정

Table 3은 4 point probe method를 이용하여 측정된 박막의 비저항 값이다. SEM을 이용해 측정된 두께는 200 nm였다. 결과를 보면 모든 박막이 열처리 온도가 올라감에 따라 비저항이 작아지는 것을 볼 수 있었다. 같은 박막 증착 조건이라면 열처리 온도에 따라 표면의 거칠기와 결정화도가 달라지고 이에 따라 비저항 값이 달라진다. 비저항 값은 40% 산소 분압 조건에서 증착한 박막을 800°C 열처리 한 것이 가장 좋았지만 700°C 이후

Table 3. Resistivities of IrO₂ thin films deposited by sputtering in various O₂ ambient as a function of the annealing temperatures.

비저항(Resistivity : $\mu\Omega \cdot \text{cm}$)			
분압별시편	25%O ₂	40%O ₂	50%O ₂
열처리온도			
As-deposited (25°C)	68.895	54.92	76.853
600	40.761	27.17	44.512
700	21.738	14.537	25.477
800	22.005	12.039	28.565

부터는 박막의 일부분이 벗겨져 버리므로 전극 재료로서 사용할 수 없었다. 따라서 본 실험에서는 50% 산소분압 조건에서 IrO₂를 증착하였으며 이 박막 위에서 SBT박막의 특성을 확인하였다.

3.2. 50% 산소 분압에서 증착된 IrO₂ 하부전극 위에서의 SBT 박막의 특성

3.2.1. 결정성 분석

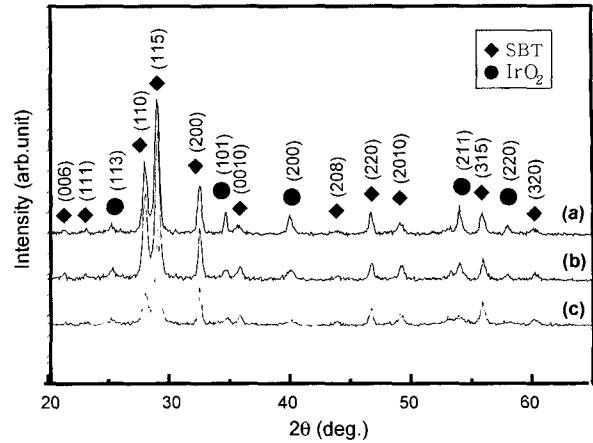
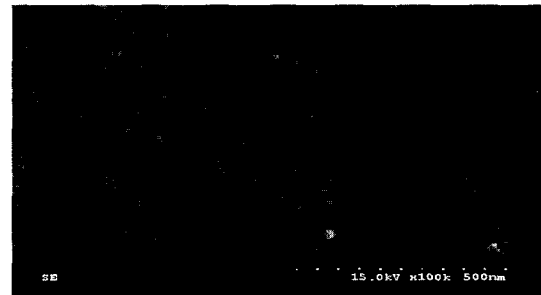
Fig. 4는 50% 산소분압 조건에서 증착한 IrO₂ 박막의 600, 700, 800°C에서 열처리 후 증착한 SBT 박막의 XRD 측정 결과이다. IrO₂ 박막의 600°C 열처리 후 증착된 SBT 박막은 (115)면을 주 peak로 하여 (200), (315) peak와 (0010), (220) peak가 나타났다. IrO₂ 박막의 열처리 온도가 700, 800°C로 증가된 경우에는 IrO₂ peak가 보다 크게 나타나기 시작하였고 SBT 박막의 peak의 크기는 크게 변함이 없었다. 따라서 IrO₂ 박막의 결정화 정도는 SBT 박막의 결정화 정도에 크게 영향을 미치지 않는 것으로 생각된다.

3.2.2. 표면 분석

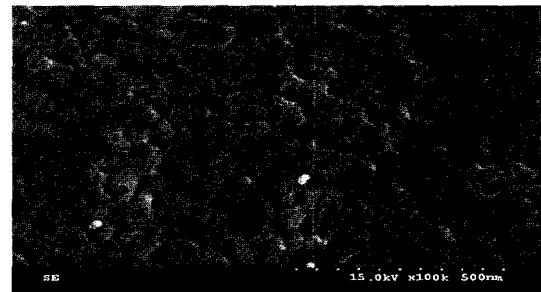
Fig. 5는 50% 산소 분압 조건에서 증착된 IrO₂ 박막을 600, 700, 800°C, 산소분위기에서 1시간 동안의 furnace 열처리를 하여 그 위에 SBT 박막을 증착시켜 800°C에서 1시간 동안 산소분위기에서 furnace 열처리를 한 후의 SEM 측정결과이다. 이 경우 600°C에서 보이던 전형적인 SBT 박막의 표면의 모습이 온도가 올라감에 따라 결정립이 커지면서 800°C에 이르러서는 결정립 계면의 모습이 거의 보이지 않게 되었다. 이런 경우 강유전체로서 SBT 박막의 전기적 특성을 얻을 수 없었다. 이는 IrO₂ 박막의 열처리 온도가 높아짐에 따라 SBT 박막의 표면 거칠기가 증가하기 때문이라고 생각되며, 앞서 XRD 결과에서 나타났듯이 IrO₂ 박막의 결정화 정도가 SBT 박막의 결정화에는 크게 영향을 주지는 못했지만 열처리 온도가 높아짐에 따라 IrO₂ 박막의 큰 결정립 성장이 SBT 박막의 표면 특성 및 전기적 특성에 큰 영향을 준 것이라 생각할 수 있다.¹⁰⁾ 따라서 본 실험에서는 50% 산소 분압의 증착조건 및 600°C 열처리 온도가 하부전극으로서의 IrO₂ 박막의 최적조건임을 확인할 수 있었다.

3.2.3. 전기적 특성

Fig. 6은 Pt/SBT/IrO₂/SiO₂/Si 구조에서의 P-V 측정 결

**Fig. 4.** XRD patterns of SBT films on IrO₂ bottom electrodes annealed at (a) 600°C, (b) 700°C and (c) 800°C after deposition in a 50% O₂ ambient.

(a) 600°C



(b) 700°C



(c) 800°C

Fig. 5. SEM images of SBT films with various annealing temperatures after deposition on IrO₂ bottom electrodes grown in a 50% O₂ ambient.

과이다. 하부 전극인 IrO₂ 박막은 50% 산소 분압 조건에서 증착되었으며 600°C 산소분위기에서 1시간 동안

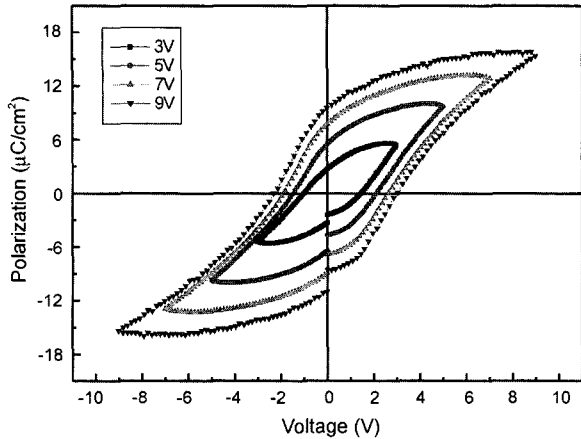


Fig. 6. Ferroelectric hysteresis loops of SBT films deposited on IrO₂/SiO₂/Si structure.

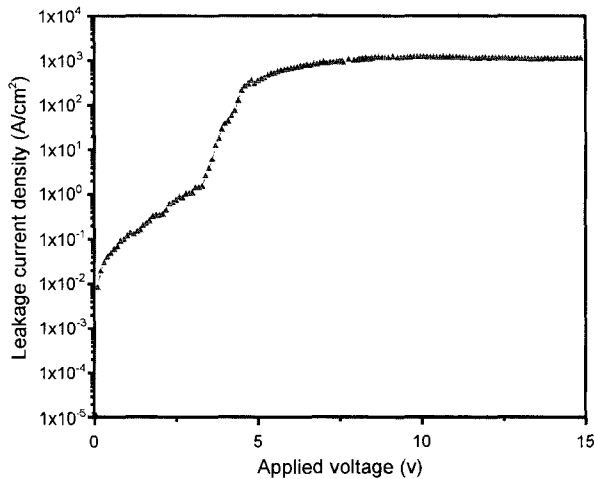


Fig. 7. I-V curves of SBT films deposited on IrO₂/SiO₂/Si structure.

furnace 열처리를 하였다. 그리고 그 위에 SBT 박막을 증착시켜 800°C에서 1시간 동안 산소분위기에서 furnace 열처리를 한 후 상부 전극인 Pt를 증착하였다. 측정된 잔류분극 (Pr) 값은 인가전압 3 V에서 2.75 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 였다.

또한 같은 구조에서의 누설전류 특성을 알아보려고 I-V 특성을 측정한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 인가전압 3 V에서 $1.06 \times 10^{-3} \text{ A}/\text{cm}^2$ 의 낮은 누설전류 값을 얻을 수 있었다. 따라서 위의 실험결과로부터 FRAM 소자의 하부 전극으로서 사용 가능한 우수한 성질의 IrO₂ 박막을 본 실험에서 얻을 수 있었다.

4. 결 론

RF-magnetron sputtering을 이용하여 하부 전극으로서의 IrO₂ 박막을 성장시키고자 하였다. 그리고 그 박막 위

에 MOD 법으로 SBT 박막을 증착하여 그 특성을 분석해 본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 25, 40%의 산소 분압 조건으로 증착한 시편들은 열처리 과정에서 온도가 올라감에 따라 산화막이 벗겨지는 현상이 발생하였다. 하지만 50% 산소 분압 조건으로 증착한 시편은 피막현상이 관찰되지 않았다. 비저항의 경우 40% 분압 조건에서 얻은 시편이 열처리 온도를 높일수록 비저항 값이 가장 낮았다. 그러나 25% 분압 조건으로 증착한 박막과 마찬가지로 피막현상이 관찰되었다. 50%의 분압 조건에 의해 증착된 시편 역시 열처리 온도가 높아질수록 비저항 값은 낮아졌다. 그러나 600°C 열처리를 통한 IrO₂ 산화막에서만 SBT 박막의 강유전 특성이 나타났고 이를 P-V 측정을 통해 확인하였다.

2) 하부전극으로서의 IrO₂ 박막의 최적 성장조건이 50% 산소분압 및 600°C 열처리 온도임을 확인할 수 있었으며 이러한 하부전극을 이용한 Pt/SBT/IrO₂/SiO₂/Si 구조에서 잔류분극 (Pr) 값은 인가전압 3 V에서 2.75 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 5 V였으며 누설전류 값은 $1.06 \times 10^{-3} \text{ A}/\text{cm}^2$ 였다.

이상의 결과에서 RF 마그네트론 스퍼터링을 통해 증착된 IrO₂를 강유전체 메모리의 하부전극으로 사용할 수 있음을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 국제협력사업(2002년)의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. O. Auciello, *Integrated Ferroelectrics*, **15**, 211 (1997).
2. H. M. Duiker, P. D. Cuchiaro and L. K. McMillan, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **68**, 5783 (1990).
3. T. Mihara, H. Watanabe and C. A. Paz de Araujo, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 4168 (1993).
4. C. A. Paz de Araujo, J. D. Cuchiaro, L. D. McMillan, M. C. Scott and J. J. Scott, *Nature*, **43**, 627 (1995).
5. T. Mihara, H. Yoshimori, H. Watanabe and C. A. Paz de Araujo, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 5233 (1995).
6. T. Mihara, H. Yoshimori, H. Watanabe and C. A. Araujo, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, N.9B, 5233 (1995).
7. K. Takemura, S. Yamamichi, P.-Y. Lesaicherre, K. Tokashiki, H. Miyamoto, H. Ono, Y. Miyasaka and M. Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, N.9B, 5224 (1995).
8. P. D. Hren, *Proceedings of the 3rd ISIF*, 612 (1991).
9. T.-S. Chen, V. Balu, B. Jiang, S. Kuah, J. C. Lee, P. Chu, R. E. Jones, P. Zurcher, D. J. Taylor and S. Gillespie, *Integrated Ferroelectrics*, **16**, 191 (1997).
10. H.-S. Lee, W.-S. Um, K.-T. Hwang, H.-G. Shin, Y.-B. Kim and K.-H. Auh, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **17**, N.5, (1999).
11. H. -J. Yoo, S. -H. Kim, B. -G. Ypp, *Future Memory : FRAM*, Sigmappress pp. 64-65 (2000).