

## 강유전체의 하부전극용 Pt/Ti 박막의 필 접착력에 미치는 열처리의 영향

이태곤 · 김영호 · 최덕균\* · 권오경\*\*

한양대학교 재료공학과

\*한양대학교 무기재료공학과

\*\*한양대학교 전자공학과

### The Effect of Thermal Treatments on the Peel Adhesion Strength of Pt/Ti Thin Film for a Bottom Electrode of Ferroelectric Materials

T.G. Lee, Y. H. Kim, D.K. Choi\*, and O.K. Kwon\*\*

*Dept. of Materials Engineering*

*\*Dept. of Inorganic Materials Engineering,*

*\*\*Dept. of Electronic Engineering, Hanyang University, Seoul, Korea*

**초 록** 강유전체 재료의 하부전극으로 사용되고 있는 Pt/Ti박막의 접착력에 대한 열처리 분위기의 영향을 연구하였다. 시편의 접착력은 90° 필 테스트 방법을 사용하여 정량적으로 측정하였다. 열처리 후 사용된 분위기에 관계없이 모두 접착력이 감소하였는데 특히 산소분위기에서 열처리 한 시편의 접착력이 매우 크게 감소하였다. AES depth profile과 단면 TEM을 이용하여 계면반응을 관찰한 결과 산소열처리시에는 Ti가 외부에서 확산해 온 산소와 반응하여 rutile TiO<sub>2</sub>상이 형성됨을 알 수 있었다. 그러므로 산소열처리 후에 일어나는 접착력의 급격한 감소 원인은 열처리시 취약한 TiO<sub>2</sub> 상이 형성되며 이로 인해 Ti접착층이 고갈되기 때문임을 알 수 있었다.

**Abstract** The effect of thermal treatments on the adhesion behavior of Pt/Ti thin film for a bottom electrode of ferroelectric materials were investigated. Adhesion was measured quantitatively using 90° peel test. Annealing treatment decreased the adhesion strength regardless of thermal ambients during annealing. Especially, the adhesion strength of Pt/Ti thin film annealed in oxygen ambient dropped to zero, which means annealing in oxygen results in almost complete loss of adhesion. The AES depth profile and cross-sectional TEM showed that Ti layer had been consumed in the reaction to form rutile TiO<sub>2</sub> phase. The very weak adhesion after annealing in oxygen resulted from the formation of brittle TiO<sub>2</sub> phase and depletion of Ti adhesion layer.

### 1. 서 론

DRAM(dynamic random access memory) 등 반도체 메모리 소자의 고집적, 고용량화로 인해 기존의 capacitor 재료로 사용되고 있는 SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>로는 두께의 한계를 이리러 고유전 상수를 가지는 PbTiO<sub>3</sub>, Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub> 등 강유전체 박막에 많은 관심이 모아지고 있다<sup>1-3)</sup>. 또한 이들 재료는 강유전성이외에 초전성, 압전성을 가지고 있

기 때문에 micromovement actuator<sup>4-6)</sup>, SAW filter<sup>6)</sup>, IR detector<sup>7)</sup> 등 각종 sensor분야에도 응용이 기대되고 있다.

강유전체를 구동시키려면 위, 아래에 전극을 형성시켜야 하는데 이는 강유전체의 특성과 신뢰성에 중요한 영향을 미친다. 전극재료로 사용하기 위해서는 낮은 전기비저항, 산화에 대한 저항성, 기판과의 강한 접착성, 에칭 특성, 강유전체와의 호환성 등의 조건을 필요로 한다<sup>8)</sup>. 이의 종류로는 백금(Pt)과 같은 금

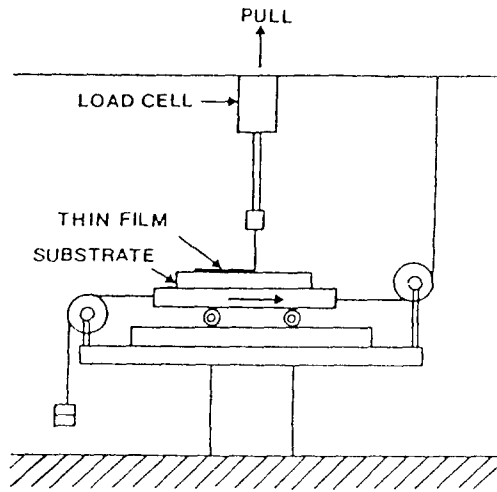


Fig. 1. Schematic diagram of 90° peel test system.

속재료와 RuO<sub>2</sub>, ReO<sub>3</sub>, ITO 등의 산화물재료로 나눌 수 있으며<sup>9,10)</sup> 이들 중 특히 Pt는 산소와의 낮은 반응성으로 인하여 오래 전부터 강유전체의 하부전극으로 많이 사용되고 있다. 그러나 Pt가 가지는 기판과의 낮은 반응성 때문에 접착층으로 Ti를 중간층으로 한 Pt/Ti 박박이 현재 발표되는 강유전체 관련 논문에서 하부전극으로 가장 많이 사용되고 있다.

강유전체 특성을 향상시키고자 많은 경우 강유전체 박박을 증착한 후 고온에서 열처리한다<sup>11,12)</sup>. 열처리 과정에서 확산과 산화에 의해 fatigue, aging과 같은 퇴화 현상이 심화되며 hillock이 형성되거나 접착력이 감소와 같은 특성의 저하가 발생한다고 보고되었다<sup>5,10)</sup>. 이 중 하부전극과 기판과의 접착력은 박박재료가 안정적인 기능을 수행하기 위하여 근본적으로 요구되는 특성이며 전자부품의 신뢰성에 큰 영향을 미친다. 최근 하부전극과 기판과의 접착력을 측정하는 논문<sup>13)</sup>이 발표되었는데 이에 따르면 필 테스트(peel test)가 예전에 흔히 사용되던 접착 테이프 테스트<sup>5,10,14)</sup>보다 더 합리적인 방법임을 알 수 있었다.

본 연구에서는 필 테스트 방법을 이용하여 열처리 조건에 따른 Pt/Ti 박박과 기판 사이의 접착력 변화를 정량적으로 측정하였으며 이때 파괴가 일어나는 경로를 AES(Auger electron spectroscopy)를 이용하여 분석하였다. 또한 단면 TEM(cross-sectional transmission electron microscopy)을 이용한 계면반응 관찰

을 통하여 열처리분위기에 따라 접착력이 변화하는 원인을 규명하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서 기판은 (100) Si wafer 위에 passivation layer로 PECVD(plasma-enhanced chemical vapor deposition)법으로 SiN<sub>x</sub>(silicon nitride)를 400nm 두께로 증착한 시편을 사용하였다. 초기 접착력을 증가시키기 위하여 금속박박의 증착 전 스퍼터 챔버내에서 in-situ 고주파 플라즈마 전처리를 20분간 실시하였다. 이와 같이 전처리된 시편 위에 DC magnetron sputtering 방법으로 Ti(100nm)과 Pt(200nm)를 연속적으로 증착하였다. 이 때 본진공은  $1.0-1.5 \times 10^{-6}$  torr이며 증착압력은 5mtorr, 증착중 기판은 수냉시켰다. 증착 후 각각 산소, 진공( $5 \times 10^{-6}$  torr 이하)분위기에 600°C, 30분간 열처리를 실시하였거나 대기 중에서 650°C, 1분간 금속열처리를 실시하였다. 그 밖에 Pt(200nm)/Ti(100nm)/SiN<sub>x</sub>/Si 기판 위에 rf sputtering으로 PZT 박박을 300nm 두께로 증착한 후 산소분위기에 600°C, 30분간 후속열처리를 하여 위의 경우와 비교하였다.

시편의 접착력은 Fig. 1에서 보는 바와 같이 90° 필 테스트 방법으로 측정하였다. 필 테스트용 시편은 금속박박의 증착시 2×30mm의 창이 있는 금속 마스크를 이용하여 원하는 부분에만 금속 박박을 증착시켰다. 필 테스트를 하기 위해서는 금속박박이 어느 정도 이상의 강도를 필요로 하므로 도금씨앗층으로 Cu를 200nm 증착시킨 후 전기도금으로 Cu를 20μm 증착하여 두께를 증가시켰다. 금속박박을 기판으로부터 분리할 때 얻어지는 힘-변위(displacement)곡선에서 변위에 대해 일정한 값을 가지는 힘을 시편의 너비로 나누어 필 접착력(peel strength)을 구하였다<sup>16,17)</sup>. 분리가 일어난 계면을 관찰하기 위하여 필 테스트 후 surface profiler(Tencor사의 α-step)로 기판의 높낮이 변화를 측정하였으며, SEM(scanning electron microscopy)으로 금속박박의 계면쪽의 이미지를 얻었다. 또한 AES(Auger electron spectroscopy)로 금속박박의 계면쪽부터 두께 방향에 따른 성분 조사를 실시하여 파괴경로(failure locus)와 열처리에 따

Table 1. Peel adhesion strength of Pt(200nm)/Ti(100nm)/SiN<sub>x</sub>/Si samples with different thermal treatment ambients

Specimen	Peel strength (g/mm)
as-deposited	105
oxygen annealed	0
vacuum annealed	46
rapid thermal annealed	55
oxygen annealed after PZT deposition	0

을 관찰하였다. 사용된 AES 장비는 Perkin-Elmer사의 PHI-670이며 측정시 전자빔의 에너지는 5keV이었다. AES transition에서 380eV 부근에서 겹치게 되는 Ti와 N peak의 분리는 Dawson과 Tzatzov가 보고한 방법<sup>15)</sup>을 이용하였다. 단면 TEM을 이용하여 계면반응과 상의 형성을 연구하였다. TEM분석시 사용한 장비는 JEOL사의 JEM 2000EX-II 이었으며 가속 전압은 200kV였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 열처리 분위기에 따른 접착력 변화

Table 1은 각각 열처리 전, 산소, 진공열처리와 대기 중에서의 급속열처리 후 Pt(200nm)/Ti(100nm)/SiN<sub>x</sub>/Si의 접착력을 90° 필 테스트로 측정한 결과이다. 열처리 전에는 105g/mm으로 매우 높은 접착력을 가지고 있으나 진공열처리와 대기 중에서 급속열처리 후에는 각각 46, 55g/mm로 접착력이 다소 감소한 것을 볼 수 있다. 이와는 달리 강유전체 후속열처리 분위기인 산소분위기에서 600°C에서 30분간 열처리 후에는 접착력이 0으로 급격한 감소가 일어났음을 볼 수 있다. 그러나 이와 같은 결과는 강유전체를 증착하지 않고 하부 전극만이 증착된 시편을 열처리하였기 때문에 실제 강유전체가 증착된 시편에서는 접착력 거동이 다를 수가 있을 것이다. 따라서 Pt(200nm)/Ti(100nm)/SiN<sub>x</sub>/Si 시편 위에 PZT 박막을 300nm두께로 증착한 후 위와 마찬가지로 600°C, 30분간 산소열처리하고 PZT에칭 용액인 황수로 PZT층을 제거한 후 도금공정을 거쳐 접착력을 측정해보았다. 이 결과 Pt(200nm)/Ti(100nm)/SiN<sub>x</sub>/Si 시편과 마찬가지로

Table 2. Failure locus measured by surface profiler

Specimen	Failure locus
as-deposited	Ti/SiN <sub>x</sub>
oxygen annealed	Ti/SiN <sub>x</sub>
vacuum annealed	SiN <sub>x</sub> /Si
rapid thermal annealed	SiN <sub>x</sub> /Si
oxygen annealed after PZT deposition	Ti/SiN <sub>x</sub>

지로 접착력이 매우 낮음을 알 수 있었다.

열처리 후에는 Pt/Ti/SiN<sub>x</sub>/Si 시편은 사용된 분위기에 관계없이 모두 접착력이 감소함을 알 수 있다. 특히 강유전체 후속열처리 분위기인 산소분위기에서 장시간 열처리할 경우 접착력이 가장 크게 감소하였는데, 이는 강유전체의 응축에 있어서 신뢰성에 큰 영향을 미치게 될 것이다. 이와 같이 열처리에 따른 접착력의 감소현상은 열처리시 사용된 분위기에 따라 시편내부에서 진행되는 계면반응의 차이 때문이며 자세한 원인은 계면반응의 관찰을 통하여 뒤에서 규명하고자 한다.

#### 필 테스트 후 분리된 계면의 관찰

필 테스트 시에는 시편 내부에서 가장 취약한 곳을 통하여 분리가 일어난다. 따라서 필 테스트 후 분리된 계면을 관찰하여 파괴경로를 분석한다면 접착력의 변화 원인 규명에 도움이 될 것이다. Table 2는 필 테스트 후 급속박막이 벗겨진 기관 표면을 surface profiler로 높낮이 변화를 측정하여 파괴경로를 평가한 결과이다. 열처리 전과 산소열처리 후에는 surface profiler로 높낮이 차이를 측정할 수 없었으나 진공열처리와 대기 중에서 급속열처리 후에는 급속박막이 증착된 부분이 SiN<sub>x</sub>가 증착되어 있는 기관에 비해 400nm정도 높이가 더 낮음을 알 수 있다. 따라서 열처리 전과 산소열처리 후에는 surface profiler가 가지는 기기상의 오차와 기관 표면에서의 거칠기(roughness)를 고려할 때 높낮이 변화를 측정할 수 없다는 것은 Ti와 SiN<sub>x</sub>사이의 계면 또는 계면에 극히 인접한 부분에서 분리가 일어났음을 말해준다. 반면 진공열처리 후와 급속열처리 후에 증착한 SiN<sub>x</sub>의 두께와 일치하는 400nm의 높이 변화가 있다는 것은 SiN<sub>x</sub>와 Si

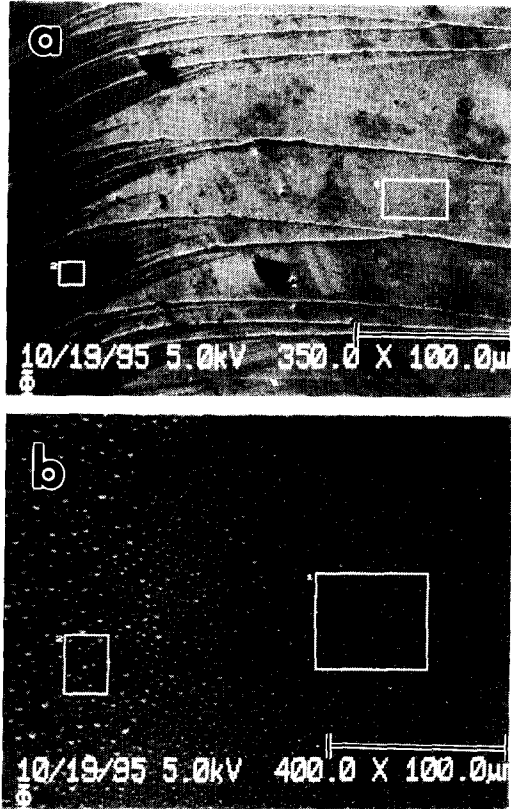


Fig. 2. SEM images of the interface of metal strips after peel test. (a) as-deposited (b) after oxygen annealing.

의 계면 근처에서 분리가 일어났음을 말해 주며, 이는 열처리로 인해 Ti와 SiN<sub>x</sub> 사이의 계면의 집착력 감소보다 SiN<sub>x</sub>, Si 사이의 격자상수의 차이, 열팽창계수의 차이 등으로 인해 SiN<sub>x</sub>/Si 계면에서의 집착력 감소가 더 크다는 것을 알 수 있다. 따라서 Table 1에 나타난 측정값 46, 55g/mm는 열처리로 인하여 Si과 SiN<sub>x</sub> 계면에서의 집착력이 감소하였기 때문에 Si으로부터 SiN<sub>x</sub>가 뜯겨져 나가는데 드는 힘이 실제 Ti와 SiN<sub>x</sub> 사이의 집착력은 측정된 값들보다 더 클 것임을 쉽게 추측할 수 있다. 이때 열처리 전과 산소열처리 후 필 테스트한 시편에서 금속박막의 계면 쪽을 SEM으로 관찰할 사진을 Fig. 2에 나타내었다. 열처리 전 (Fig. 2.(a))의 사진에는 벗겨지는 방향에 수직 방향으로 균열이 전파된 모습이 관찰되었으며 산소열처리 후에는 반응의 흔적들을 볼 수 있다. 열처리 전 균열이 관찰되는 것을 필 테스트에서 금속박막이 기판으로부터 벗겨질

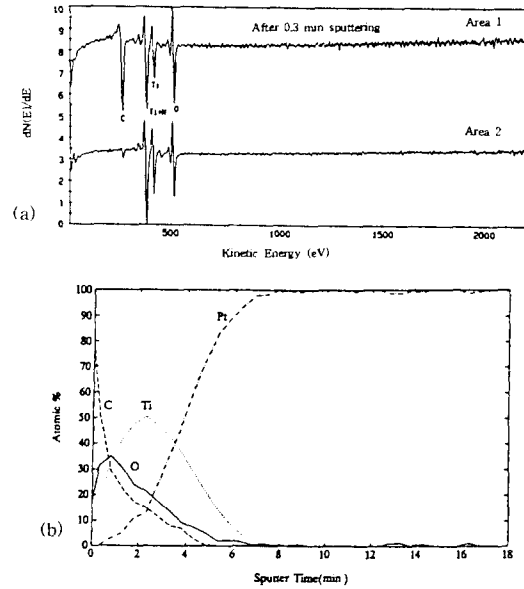


Fig. 3. (a) Auger spectra and (b) AES depth profile obtained from peeled metal strip before thermal treatment.

때 균열의 응집과 전파가 불규칙적으로 일어나기 때문이다<sup>16)</sup>. 따라서 파괴경로를 보다 자세히 확인하려면 surface profiler보다 분해능이 뛰어난 분석방법이 필요할 것이다. 이의 방법으로는 벗겨진 금속박막이나 기관의 계면 쪽을 AES로 분석하는 방법이 보고된 바 있다<sup>17)</sup>.

Fig. 3은 열처리 전의 Pt(200nm)/Ti(100nm)/SiN<sub>x</sub>/Si시편을 필 테스트한 후 금속박막을 잘라내어 AES로 계면 쪽의 spectrum과 depth profile을 관찰한 경과이다. Fig. 3(a)에서 보는 바와 같이 박막의 계면 쪽에는 탄소, 산소, Ti peak가 발견되었는데 Pt 표면에는 SiN<sub>x</sub> 쪽으로 Auger Depth Profile한 결과<sup>13)</sup>를 볼 때 여기서 존재하는 탄소와 산소는 필 테스트 후 금속박막이 대기중에 노출되므로 대기 중의 탄소와 산소가 Ti와 반응하거나 흡착되었기 때문으로 판단된다. 증착도중 Ti이 스퍼터 장비내의 잔류산소 등과 반응하였을 가능성도 있다. 이러한 탄소와 산소 원소는 Fig. 3(b)에서와 같이 Ti와 Pt계면에까지 존재하고 있으며 기관의 주구성원소인 Si는 발견되지 않았다. 또한 산소열처리 후 (Fig. 4)에도 마찬가지로 C, O, Ti가 발견되었으나 Fig. 3에서와 달리

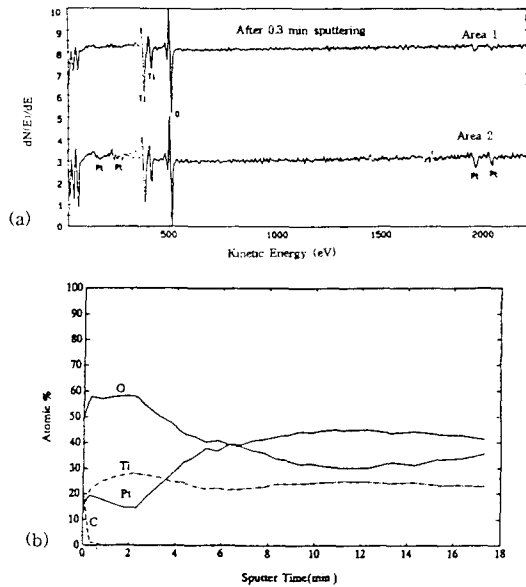


Fig. 4. (a) Auger spectra and (b) AES depth profile obtained from peeled metal strip after thermal treatment in oxygen ambient.

Pt가 표면에서부터 내부까지 상당량 발견되므로 Pt가 계면에까지 확산하였음을 알 수 있다. 그러나 열처리 전과는 달리 산소의 양이 상대적으로 많으며 금속박막의 전체에 걸쳐 존재하는 것으로 보아 필 테스트 후 대기 중에서 오염된 것이 아니라 열처리시 분위기에서 확산한 산소일 것이다. 열처리전과 마찬가지로 기판원소인 Si는 발견되지 않았다.

금속박막과 기판의 분리는 계면에서 파괴가 일어나는 계면파괴(interface failure), 기판 내부에서 파괴가 일어나는 내부파괴(cohesive failure)로 나눌 수 있다<sup>15)</sup>. 내부파괴가 일어날 경우 AES분석에서 기판의 주구성원소가 발견될 것이나 Fig. 3과 4에서와 같이 Si가 발견되지 않는 것으로 보아 열처리 전과 산소열처리 후의 시편에서 일어나는 파괴의 유형은 계면파괴이거나 계면 근처의 금속박막 내부에서 파괴가 일어났음을 알 수 있다.

#### 열처리시 일어나는 계면반응 관찰

Table 1에서와 같이 열처리시 사용된 분위기에 따라 접착력이 변화하는 원인을 알아보기 위하여 Pt(200nm)/Ti(100nm)/SiN<sub>4</sub>/Si시편을 열처리 전과 각각 산소, 진공열처리한 후 단면 TEM 이미지를 얻은 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 열

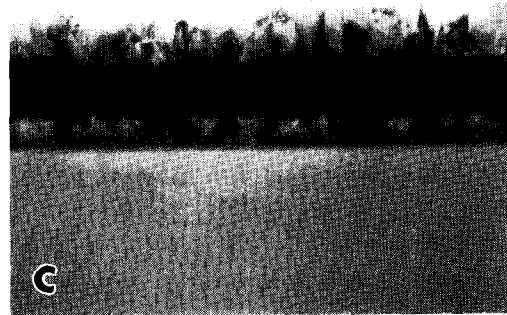
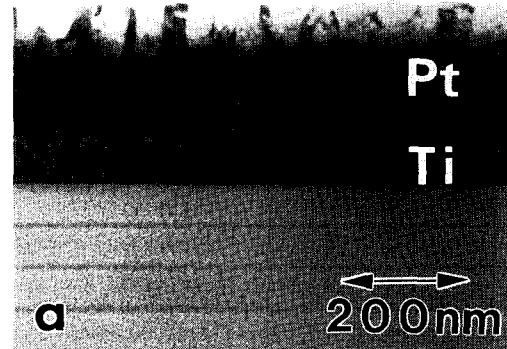


Fig. 5. Cross-sectional TEM images of Pt(200nm)/Ti(100nm)/SiN<sub>4</sub>/Si sample (a) as-deposited (b) after thermal treatment in oxygen ambient at 600°C for 30min. (c) after thermal treatment in vacuum ambient at 600°C for 30 min.

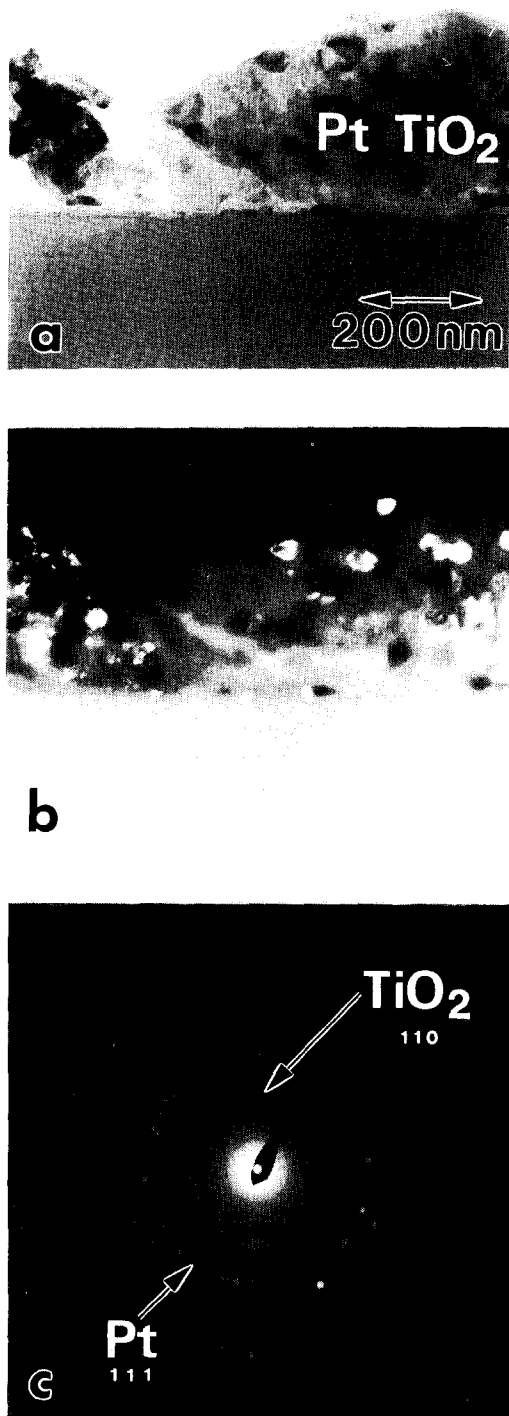


Fig. 6. Cross-sectional TEM images of Pt(200nm)/Ti(100nm)/SiN<sub>x</sub>/Si sample after thermal treatment in oxygen ambient at 600°C for 30min (a) bright field (b) dark field of rutile TiO<sub>2</sub> phase (c) selected area diffraction pattern of the intermixed layer

처리 전에는 Pt, Ti, SiN<sub>x</sub> 각 층이 뚜렷한 계면을 이루며 존재하고 있으며 Pt박막은 두께 방향에 걸쳐 주상정(columnar structure)으로 성장하였음을 알 수 있다. SiN<sub>x</sub>층 내부에 존재하는 계면은 SiN<sub>x</sub>을 증착할 때 여러 station에 걸쳐 증착하였기 때문에 존재하는 것이며 station을 옮길 때 분순물이 흡착된 것으로 추측된다. 이와는 달리 산소열처리 후에는 Fig. 5(b)에서와 같이 금속박막에 걸쳐 열처리 전에 존재하던 Pt, Ti 상이 완전히 혼합되어 콘트라스트의 차이가 전혀 존재하지 않는 혼합층의 생성되었음을 알 수 있다. 또한 hill-ock이 형성되고 박막 전체의 두께가 열처리 전에 비해 1.5배 가량 증가하였으며 박막 내부와 SiN<sub>x</sub>층과의 계면에는 많은 빈 공간이 존재하여 취약한 구조를 하고 있음을 볼 수 있다. 이상과 같은 단면 TEM 결과는 앞서 열처리 전과 산소열처리 후 필 테스트를 실시한 금속박막의 계면 쪽에서부터 AES depth profile을 얻은 결과(Fig. 3, 4)와 잘 일치한다. 특히 Fig. 4 (b)에서 보는 바와 같이 산소열처리 후에는 박막층 내부에 Pt, Ti뿐만 아니라 산소의 양이 상당히 많은 것으로 보아 Fig. 5 (b)의 TEM사진에서 관찰한 혼합층 내부에는 Pt, Ti와 열처리시 분위기에서 확산한 산소도 함께 존재할 것이다.

한편 진공열처리 후에는 Fig. 5(c)에서 보는 바와 같이 Pt 층 밑에 존재하는 층이 열처리 전에 비해 다소 두께가 감소한 것을 볼 수 있으나 여전히 두 층이 계면을 이루며 존재하고 있는 것을 볼 수 있으며 Pt의 결정립들도 열처리 전과 마찬가지로 주상정의 형태를 유지하고 있는 것이 보여진다. 이와 같은 TEM 결과는 동일한 두께의 시편을 진공열처리한 후 AES depth profile을 얻은 이전의 연구결과<sup>13)</sup>와도 일치하였다. 이에 따르면 Pt와 Ti계면에서 약간의 상호확산이 일어나 혼합층이 생성되지만 Ti는 Pt와 SiN<sub>x</sub> 사이에서 대부분 발견되었다.

산소열처리시 계면반응의 결과로 생성되는 상(phase)과 이미지를 보다 자세히 관찰하기 위하여 Fig. 5(b)의 시편을 두께를 더 얇게 만들어 단면 TEM 관찰한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 이온 밀링 도중에 표면 쪽의 박막이 떨어져 나갔으나 Fig. 5 (b)의 시편보다 두

께가 얇아 금속박막 내부의 미세조직과 제한 시야회절상을 관찰할 수 있었다. 열처리 전에 주상정으로 존재하던 Pt는 산소열처리 후에는 작은 구상 형태의 결정으로 존재함을 알 수 있다. 이러한 박막혼합층의 제한 시야회절상을 분석한 Fig. 6(c)로부터 박막은 Pt와 rutile  $TiO_2$  상으로 존재함을 알 수 있으며 이때  $TiO_2$  상의 암시야상을 관찰한 Fig. 6(b)에 의하면  $TiO_2$  상은 혼합층 내부에 약 수십에서 100nm 정도 크기의 입자형태로 존재하며 Pt 내에 균일하게 분포하였다. 따라서 AES 결과에서 확인하였던 금속박막 내부에 존재하는 산소는 주로 Ti와 반응하여 박막의 두께에 걸쳐 고르게 형성된  $TiO_2$  상에서 얻어진 것임을 알 수 있다. 또한 Ti는 거의 완전히 고갈되어  $TiO_2$ 로 바뀌었으며 그 결과 Pt가  $SiN_x$  계면과 직접 접촉하고 있는 것도 확인할 수 있다.

#### 산소열처리 후 접착력의 감소 원인

앞서 3.3절에서 강유전체 후속열처리 분위기인 산소열처리 후에 접착력이 실제 응용될 수 없을 정도로 급격히 감소함을 알 수 있었다. 또한 Fig. 5(b)의 단면 TEM 이미지에서 혼합층과  $SiN_x$  층 사이가 매우 취약한 것을 볼 수 있는데 필 테스트 후 벗겨진 금속박막의 계면쪽의 성분을 분석한 AES 결과(Fig. 4)에서 기관의 구성원소가 발견되지 않은 사실을 볼 때 산소분위기에서 열처리한 시편의 경우 필 테스트시 Fig. 5(b)에서 보여지는 취약한 금속박막/ $SiN_x$  계면쪽에서 분리가 일어났음을 짐작할 수 있다. AES depth profile 결과는 열처리시 외부에서 산소가 확산하여 금속박막 내부에 존재함을 말해주며 단면 TEM 결과로부터 외부에서 확산된 산소가 박막 내부의 Ti와 반응하여  $TiO_2$ 가 형성되어 Ti가 완전히 고갈되면 접착층으로 사용되었던 Ti의 역할이 사라졌으므로 접착력의 감소를 쉽게 예상할 수 있다. 더욱이  $TiO_2$ 의 형성은 금속박막을 취약하게 만들어 필 테스트시 금속박막의 변형을 어렵게 하는 요인으로 작용할 것이다. 즉 박막의 취성이 증가하면 박막의 소성변형이 힘들어 접착력이 떨어지므로<sup>19)</sup> 이런 현상도 본 실험의 접착력 감소 요인이 될 수 있다. 이와 다른 박막층인 Cu/Cr에서도 기관 계면에 형성된 취약상이 접착력을 떨어뜨린다는 보고<sup>20)</sup>도 위 사실을 확인해 준다. 또한

$TiO_2$ 의 형성은 금속박막층의 부피를 팽창시키며 박막층 내부에 빈 공간을 만든다. 이런 빈 공간은 균열의 역할을 하므로 이런 것도 접착력 감소 요인으로 작용할 것이다.

따라서 산소열처리 후 하부전극과  $SiN_x/Si$  기관과의 접착력이 급격히 감소하는 원인은 고온의 산화분위기에서 진행되는 후속열처리시 접착층으로 사용된 금속층(Ti)이 산소와 반응하여 취약한 산화물을 형성하며 이로 인해 접착층이 고갈되었기 때문임을 알 수 있다. 그러므로 열처리후에도 충분한 접착력이 유지되는 신뢰성이 뛰어난 하부전극 재료의 개발이 절실하다고 생각된다.

## 4. 결 론

강유전체 재료의 하부전극으로 사용되고 있는 Pt/Ti 박막이 접착력에 미치는 열처리 분위기의 효과와 접착력 변화의 원인을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 내릴 수 있었다.

1) 열처리 후에는 사용된 분위기에 관계없이 모두 접착력이 감소하였는데 특히 강유전체의 후속 열처리 분위기인 산소 분위기에서 열처리할 경우 접착력의 감소가 가장 컸다.

2) Pt/Ti/ $SiN_x$ /Si 시편에서 필 테스트시 파괴가 일어나는 경로는 열처리 분위기에 따라 다른 거동을 보였다. 진공열처리와 급속열처리 후에는  $SiN_x$ 과 Si 사이에서 파괴가 일어났으나 열처리 전과 산소열처리 후의 시편은 Ti와  $SiN_x$  사이에서 파괴가 일어나는 계면파괴임을 알 수 있었다.

3) 산소열처리 후 접착력이 급격히 감소하는 원인은 Ti와 외부에서 확산하여 들어온 산소가 반응하여 금속박막의 두께에 걸쳐 취약한  $TiO_2$  상을 형성하며 이로 인해 접착층으로 사용된 Ti가 완전히 고갈되기 때문임을 규명할 수 있었다.

## 감사의 글

본 연구는 대우전자 주식회사의 지원에 의해 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. D.W. Chapman, J. Appl. Phys., **40**, 2381 (1969)
2. J.F. Scott and C.A.P. Araujo, Science, **246**,

- 1400 (1989)
3. R.C. Neville, B. Hoeneisen, and C.A. Mead, *J. Appl. Phys.*, **43**, 2124(1972)
  4. J. Lapalainen, J. Frantti, H. Moilanen, and S. Lepavuori, *Sensors and Actuator*, **A46-47**, 104 (1995)
  5. K.G. Brooks, D. Damjaovic, N. Setter, P. Luginbuhl, G.A. Racine, and N.F. de Rooij, *Proceedings of the 9th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics, 1994*, **520** (1995)
  6. K. Sreenivas, M. Sayer, D. Jbarr, and M. Nishioka, *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 709 (1988)
  7. K. Iijima, Y. Tomita, R. Takayama, and I. Ueda, *J. Appl. Phys.*, **60**, 361 (1988)
  8. K. Sreenivas, I. Reaney, T. Maeder, N. Setter, C. Jagadish, R.G. Elliman, *J. Appl. Phys.*, **75**, 232 (1994)
  9. D.P. Vijay and S.B. Desu, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 2640 (1993)
  10. P.D. Hren, S.H. Rou, H.N. Al-Shareef, M. S. Ameen, O. Auciello, and A. I. Kingon, *Proceedings of the 3rd Interational Symposium on Intergrated Ferroelectris*, **612** (1991)
  11. C.K. Kwok, S.B. Desu, and L. Kamerdiner, *MRS Symp. Proc.*, **200**, 83 (1990)
  12. E.M. Griswold, M. Sayer, and L. Weaver, *Proceedings of the 6th Interational Symposium on Intergrated Ferroelectrics*, **853** (1995)
  13. T.G. Lee, Y. H. Kim, D.K. Choi, and O.K. Kwon, *Proceedings of the 3rd IUMRS International Conference in Asia, Vol. 2*, **863** (1995)
  14. H.N. Al-Shareef, K.D. Gifford, P.D. Hren, S.H. Rou, O. Auchiello, and A.I. Kingon, *Proceeding of the 4th International Symposium on Intergrated Ferroelectrics*, **181** (1992)
  15. P.T. Dawson and K.K. Tzatzizov, *Surface Science*, **149**, 105 (1985)
  16. J. Kim, K.S. Kim, and Y. H. Kim, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **3**, 175 (1989)
  17. T.G. Chung, Y. H. Kim, and J. Yu, *J. Adhesion Sci. Technol*, **8**, 41 (1994)
  18. S.R. Wilson, C.J. Tracy, and J.L. Freeman, Jr., *Handbook of Multilevel Metallization for Intergrated Circuits*, p. 322, Noyes Publications, New Jersey, (1993)
  19. 이태곤, 임준홍, 김영호, *한국표면공학회지*, **28**, 219 (1995)
  20. B.K. Furman, K.D. Childs, H. Clearfield, R. Davis, and S. Purushothaman, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A10**, 2913 (1992)