

## 강 유전체 박막을 위한 하부전극 MOCVD-Pt 박막의 특성

권 주 홍 · 윤 순 길

충남대학교 재료공학과

### Characterization of Pt thin Films for Bottom Electrode of Ferroelectric Thin Films Using Metal-organic Chemical Vapor Deposition.

Ju-Hong Kwon and Soon-Gil Yoon

Dept. of Materials Engineering, Chungnam National University, Daeduk Science Town, 305-764, Taejeon, Korea

**초 록** 반도체 메모리 소자에 이용되는 하부전극의 Pt박막을 MOCVD 증착방법을 이용하여 SiO<sub>2</sub>(100 nm)/Si기판위에 증착하였다. 반응개스로 O<sub>2</sub>개스를 사용하였을 경우에 순수한 Pt박막을 얻었으며 증착층은 (111) 우선방향을 가지고 성장하였다. 증착온도가 450°C에서는 결정립 경계에 많은 hole이 형성되어 박막의 비저항을 증가시켰다. MOCVD에 의해 얻어진 Pt박막은 전 증착온도범위에서 인장응력을 가지고 있었으며 400°C이상의 온도에서 hole이 형성되면서 응력은 감소하였다. MOCVD-Pt위에 PEMOCVD로 증착한 강 유전체 SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub>박막은 균일하고 치밀한 미세구조를 보였다.

**Abstract** Pt thin films for the bottom electrode of semiconducting memory devices were deposited onto SiO<sub>2</sub>/Si substrates using metal-organic chemical vapor deposition technique. Pure Pt thin films were obtained using oxygen instead of hydrogen and grew with (111) preferred orientation at all of deposition temperatures. Holes formed at grain boundary edges at 450°C increased the resistivity of Pt thin films. MOCVD-Pt thin films have a tensile stress regardless of deposition temperature and the residual tensile stresses decreased by hole formation at grain boundary. PEMOCVD-SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ferroelectric thin films deposited on MOCVD-Pt showed a dense and uniform microstructures.

### 1. 서 론

Pt박막은 미세전자 소자<sup>1,2)</sup>, 공해 조절용 촉매제<sup>3)</sup> 및 특수장비의 보호피막<sup>4)</sup>등으로 많이 이용되는 재료로 알려져 있다. 특히 Pt는 낮은 비저항, 높은 열적 안정도, 부식저항성, 및 높은 촉매 활성도를 갖는 재료로서 매우 매력적인 재료이다. 최근에 Pt박막은 반도체 메모리 소자의 하부전극으로 많이 활용되는데 이들은 대부분 sputtering이나 ion beam deposition 등을 이용하고 있다. 이 경우 Pt박막은 큰 압축응력을 갖기 때문에<sup>5)</sup> 그 위에 강 유전체 박막을 고온(500-800°C)에서 증착할 때 압축응력이 제거되면서 Pt이 강유전체 박막내부로 침투하는 hillock을 형성하여 박막의 전기적 특성에 매우 큰 장애를 일으키게 된다. 그러므로 이러한 문제를 해결하기 위하여 Pt를

MOCVD로 제조하면 많은 압축응력을 제거할 수 있으며<sup>6)</sup> 또한 이를 반도체 메모리 소자에 이용할 때 step coverage가 중요한데 이를 개선할 수 있다. 그러므로 본 연구에서는 Pt를 MOCVD로 Si기판위에 제조하여 그의 물리적, 전기적 특성을 평가하고 그 위에 SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 강 유전체 박막을 PEMOCVD로 제조하여 그의 미세구조를 확인하였다.

### 2. 실험 방법

Pt박막은 주로 Pt(CH<sub>3</sub>COCHCOCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Pt(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 또는 Pt(PF<sub>6</sub>)<sub>4</sub><sup>7,8)</sup> 등을 사용하여 증착되었으나 본 연구에서는 시약의 휘발을 조절하기 쉬운 (methylcyclopentadienyl)trimethylplatinum((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Pt)<sup>9)</sup>를 사용하였다. 사용된 기판들은 SiO<sub>2</sub>(100nm)/Si와 Ta/SiO<sub>2</sub>(100nm)/Si로서 SiO<sub>2</sub>위에 Ta은 dc sputtering으로 300°C에서 15분 증착

Table 1. deposition conditions of Pt thin films by MOCVD

Pt source materials	*MeCpPtMe <sub>3</sub>
Bubbling temperatures	10°C
Ar carrier gas flow rate	20 sccm
Oxygen gas flow rate	10-50 sccm
Deposition temperatures	300-500°C
Deposition time	12 min
Deposition pressure	2.0 torr
Substrates	SiO <sub>2</sub> /Si, Ta/SiO <sub>2</sub> /Si

\*MeCpPtMe<sub>3</sub> : (methylcyclopentadienyl) trimethylplatinum

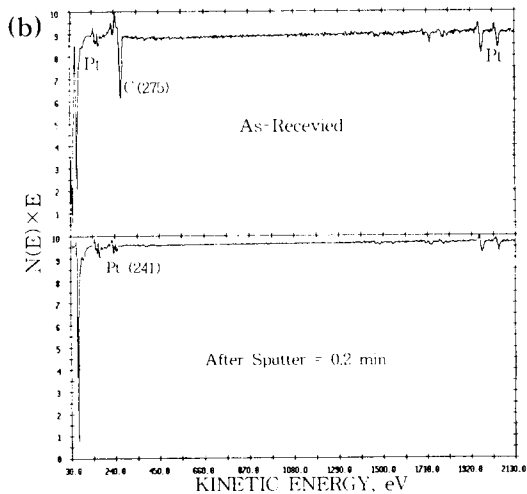
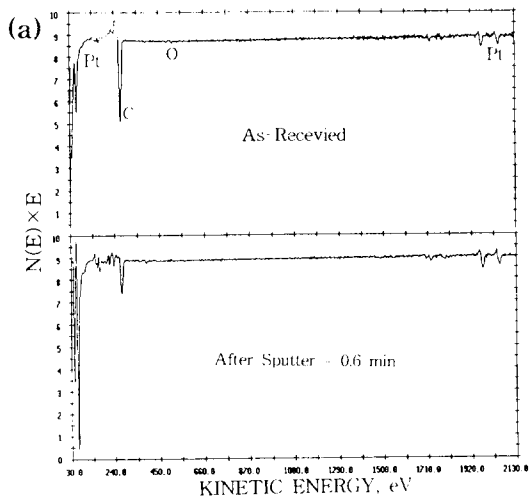


Fig. 1 AES spectra of Pt thin films deposited using (a) H<sub>2</sub> and (b) O<sub>2</sub> as a reaction gas. (H<sub>2</sub> flow rate : 60sccm, O<sub>2</sub> flow rate : 50sccm)

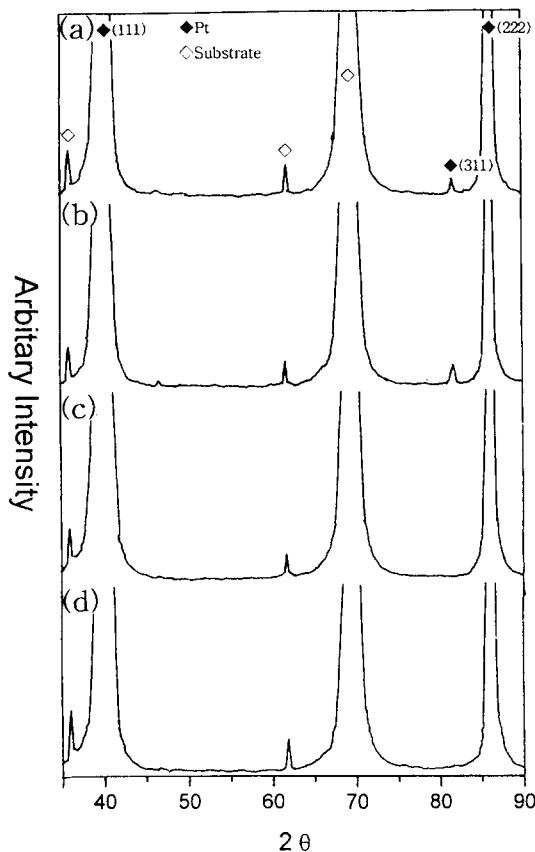


Fig. 2 XRD patterns of Pt thin films deposited at various temperatures of (a) 300, (b) 350, (c) 400, and (d) 450°C.

한 것으로 두께는 약 83nm이었다. Pt박막의 증착조건은 표 1에 나타내었다. 많은 연구자들은<sup>10)</sup> 반응개스로 H<sub>2</sub>개스를 사용하였으나 본 연구에서는 O<sub>2</sub>개스를 사용하였다. 이렇게 얻어진 박막의 미세구조 및 증착두께를 측정하기 위하여 주사전자 현미경을 사용하였으며 Pt박막의 상 형성을 관찰하기 위하여 X-ray diffraction(XRD), Cu target, Ni filter를 사용하였다. 박막의 응력을 측정하는 방법에는 여러 가지 방법이 있으나 X-ray를 이용하여 정하였는데, 잔류응력이 박막내에 균일하게 존재한다면 박막내에 전반적인 격자상수의 변화를 초래하여 회절선이 shift하는 경향을 보인다. 잔류응력은 바로 이 peak shift를 정확하게 측정함으로써 가능하다. 박막내의 불순물 유무를 확인하기 위하여 Auger electron spectroscopy(AES)를 이용하였다. 또한 박막의 비저항을 측정하

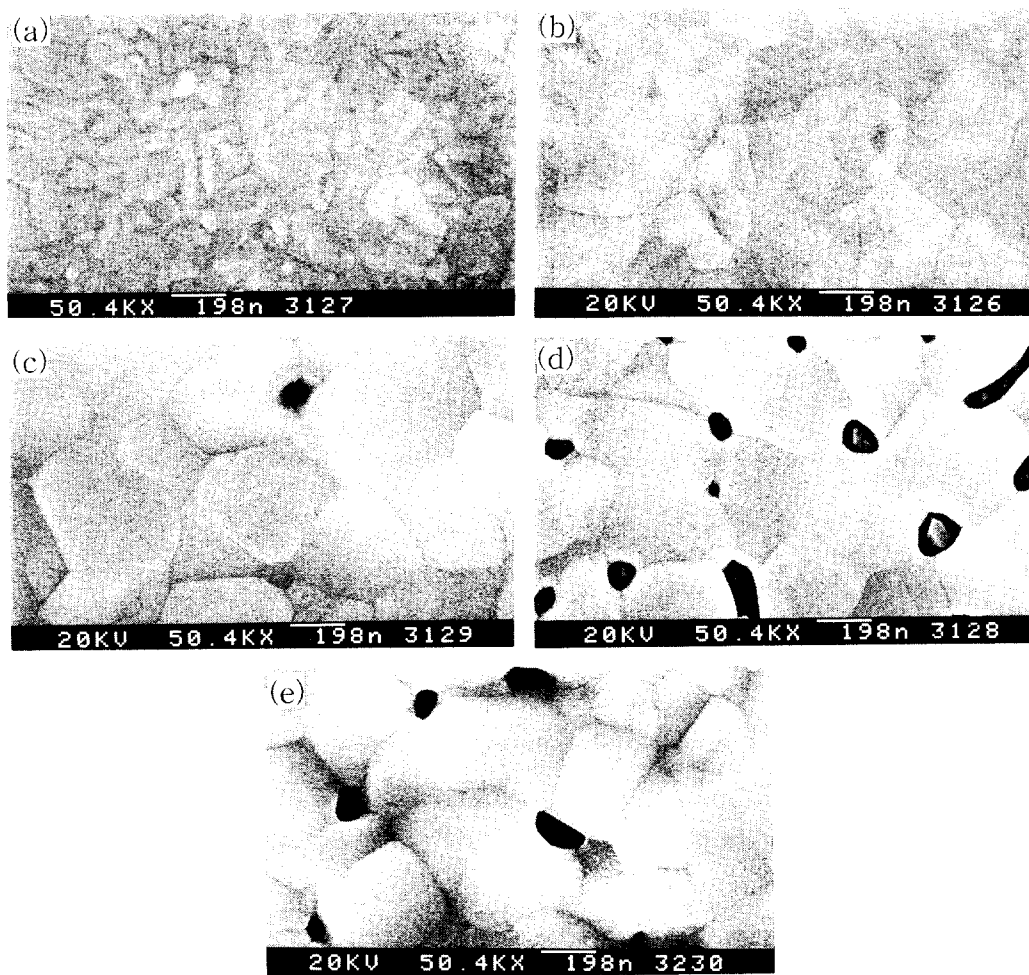


Fig. 3. SEM images of thin films deposited onto  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  at various temperatures of (a) 300, (b) 350, (c) 400, (d) 450°C; and (e) onto  $\text{Ta}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  at 450°C.

기 위하여 four-point probe 방법을 이용하였다. 이렇게 얻어진 박막의 하부전극으로의 응용을 위해 PEMOCVD로 600°C에서 강 유전체 박막  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 을 증착하여 미세구조를 관찰하였다. 사용된 하부전극은 약 700°C에서 1시간 annealing한 후에 사용되었다.

### 3. 실험 결과 및 고찰

Fig. 1은 증착 온도 450°C에서 반응개스를  $\text{H}_2$ 와  $\text{O}_2$ 로 사용하여 4.5torr와 2.0torr로 증착하였을 경우에 Pt박막의 Auger electron spectroscopy에 의해서 얻어진 스펙트럼이다. Fig. 1(a)에서 보여준 것처럼 as-received 상태에서의 스펙트럼은 Pt뿐만 아니라 carbon 피크

도 크게 나타나고 있다. 일반적으로 시편을 handling할 때에 시편 표면에는 많은 carbon이 불순물로 들어간다. 그러나 이러한 carbon은 Pt박막을 sputter etching하면 검출되지 않는 것이 일반적이다. 그러므로 이 시편을 0.6분 sputter etching한 후에 얻어진 스펙트럼을 Fig. 1(a)에 나타내었다. 이 결과로부터 Pt source가 분해되어 생긴 carbon이 박막내부까지 침투한 것으로 판단된다. 이러한 실험 결과는 모든 증착조건에서 동일하게 얻어져서 반응개스로  $\text{H}_2$ 의 사용은 박막내부의 carbon contamination을 방지하기에는 어려운 것으로 판명되었다. 그러나 Fig. 1(b)에서 보여준 것처럼 반응개스로  $\text{O}_2$ 를 사용하였을 경우에 얻어진 as-

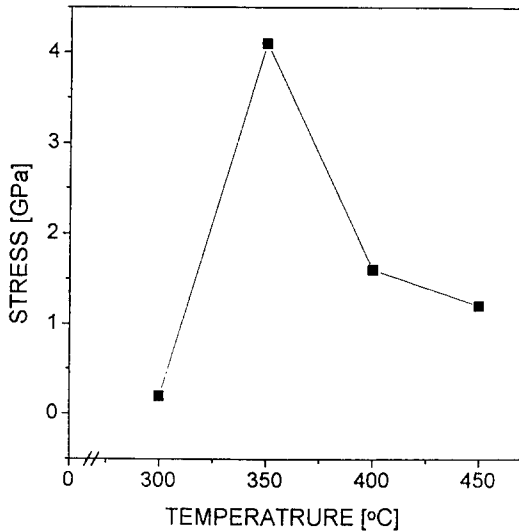


Fig. 4. Residual stresses of Pt thin films as a function of deposition temperatures.

received 상태에서는 표면에 carbon이 불순물로 존재하나 이를 약 0.2분 sputter etching 후에는 carbon이 존재하지 않는 것으로 보아 산소분위기에서는 분해된 carbon이 모두 산소와 반응하여 기상으로 배출되어 증착층은 순수한 Pt만이 증착 되었음을 알 수 있다. 그러므로 본 연구에서는 발표된 연구논문들과는 달리 산소 분위기하에서 Pt증착을 수행하였다.

Fig. 2는 SiO<sub>2</sub>/Si기판위에 산소의 유속을 50sccm (standard cc/min)으로 고정하고 증착온도를 300°C~450°C로 변화시켰을 경우에 얻어진 증착층의 X-ray패턴을 보여준다. 증착온도에 관계없이 모두 (111) 우선방향을 가지고 성장하였음을 알 수 있다. Pt MOCVD에 의해 얻어진 박막의 stress는 전 온도 범위에서 나타난 고 각도의 (222) 피크를 사용하여 측정하였다. 전 온도 범위(300°C~450°C)와 산소 유량(10sccm~50sccm)에 따라 얻어진 박막의 두께는 약 80-100nm정도로 큰 변화는 없었다.

Fig. 3는 산소의 유속을 50sccm으로 고정하고 증착온도를 300°C~450°C로 변화시켰을 경우에 얻어진 증착층의 Pt박막의 미세구조의 변화를 보여주고 있다. Fig. 3의 (a, b, c, d)는 SiO<sub>2</sub>/Si기판위에 증착한 Pt박막이고 Fig. 3 (e)는 Ta/SiO<sub>2</sub>/Si기판위에 450°C에서 증착한

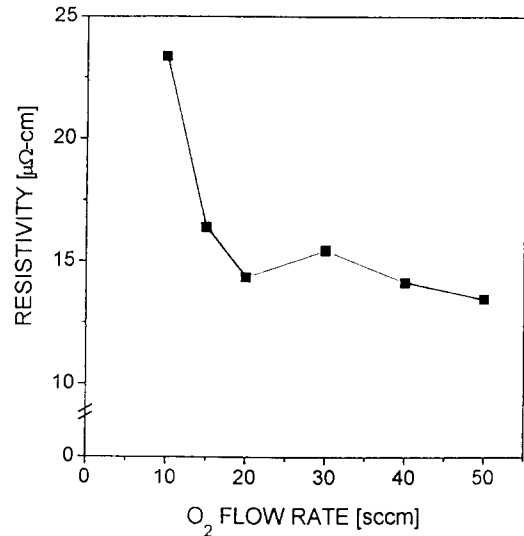


Fig. 5. Dependency of resistivity on oxygen partial pressures. (deposition temperature : 450°C).

Pt박막의 미세구조이다. SiO<sub>2</sub>/Si위에 증착한 Pt는 400°C에서부터 결정립 경계에 hole이 생기기 시작하여 450°C에서는 넓은 범위에서 hole이 생긴다. 이러한 hole은 Ta/SiO<sub>2</sub>/Si기판위에 증착한 Pt박막에서도 똑같이 형성됨을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 hole은 높은 온도에서 생기는 Pt<sub>3</sub>Si같은 제 2 상의 형성이 아니라 온도에 따른 핵생성속도와 성장속도의 경쟁에서 발생하는 현상으로 판단되나 이에 대한 연구는 더 수행되어야 한다.

Fig. 4는 증착온도에 따른 Pt박막의 응력상태를 나타내었다. Pt박막의 응력은 X-ray diffraction<sup>10)</sup>를 사용하여 측정하였다. 2축 응력상태를 가정하고 탄성론을 이용해서 재료내의 응력과 회절피크의 위치변화와의 관계식을 유도하면 다음식이 된다.

$$\sigma_{\theta} = K \times B, \quad K = E/(1+\nu),$$

$$B = (d_r - d_n)/d_n \times 1/\sin^2\psi$$

여기서  $\sigma_{\theta}$ 는 응력을, E는 Young's modulus,  $\nu$ 는 poisson's ratio, d는 반사면의 법선이  $\psi$ 만큼 기울어졌을때의 면간거리,  $d_n$ 은 반사면 법선이 시편표면 법선과 동일할때의 면간거리이다.

위 식에서 K는 상수이므로, B값만 실험적으로 구하면 되는데 B값의 측정에는 "sin<sup>2</sup>ψ법"이 가장 많이 이용된다. d vs. sin<sup>2</sup>ψ plot에서 '-'기울기는 압축응력, '+'기울기는 인장응력,

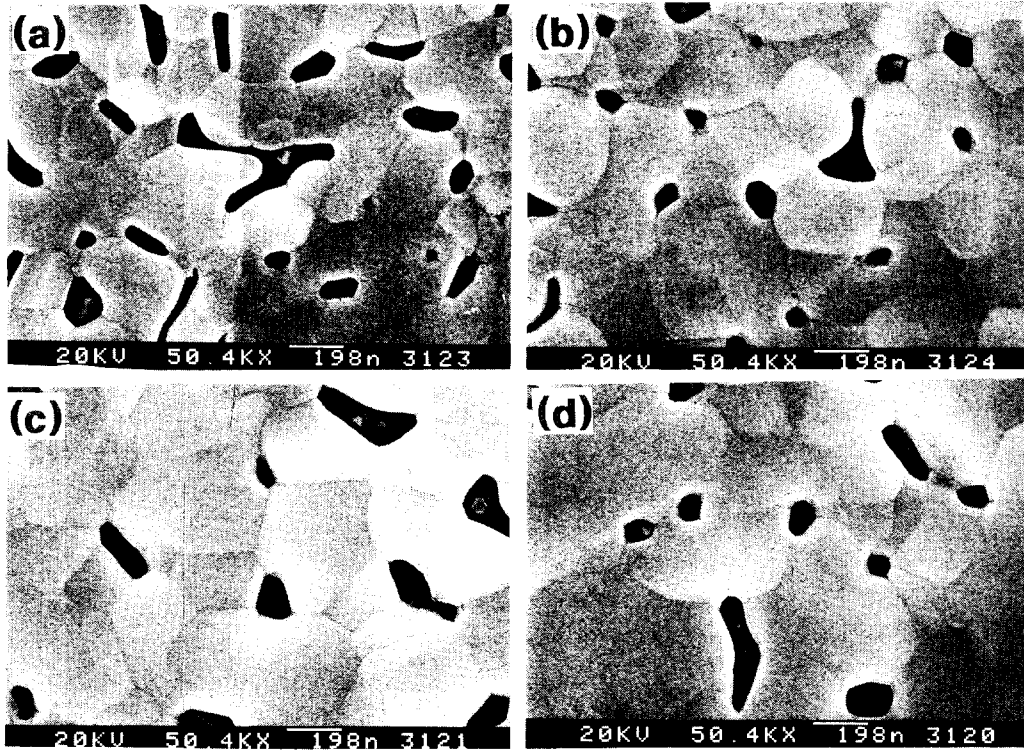


Fig. 6. SEM images of Pt films deposited at 450°C for various oxygen flow rates of (a) 10, (b) 20, (c) 30, and (d) 40 sccm.

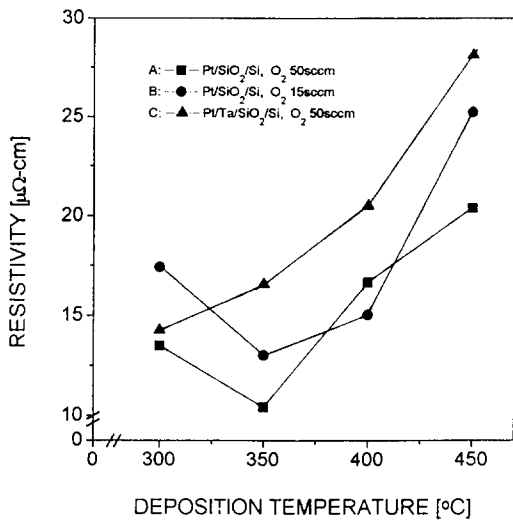


Fig. 7. Resistivity vs. deposition temperature plot under different oxygen partial pressures.

‘0’기울기는 무응력 상태를 나타낸다.

Pt MOCVD에 의해 얻어진 박막의 stress는

전 온도 범위에서 나타난 고 각도의 (222) 피크를 사용하여 측정하여 오차요인을 줄이고자 하였으며  $\psi$ 를 -15도에서 15도 까지 5도 간격으로 측정하여서 각각의 평균값 [ $\sin^2\psi = \sin^2(-\psi)$ ]으로 산출했다. 전 온도범위에서 박막의 응력상태는 인장응력 상태를 보이고 있으며 특히 증착온도가 350°C에서 가장 높으며 그 이상으로 온도가 증가함에 따라 인장응력은 감소하고 있다. 이는 Fig. 3의 증착온도에 따른 미세구조의 변화에서 보여주듯이 400°C 이상에서 부터 결정립 모서리에 hole형태가 발생하며 450°C에서는 많은 hole들이 형성됨을 알 수 있다. 이러한 hole들이 형성되면서 응력상태는 완화되는 것으로 판단되나 이에 대해서는 더 많은 연구가 요구된다.

Fig. 5는 oxygen flow rate에 따른 450°C-Pt 박막의 비저항을 나타내었다. 낮은 oxygen partial pressure(10sccm)에서는 높은 비저항을 나타내나 산소 부분압력이 증가함에 따라 거의 일정한 약  $15\mu\Omega\text{cm}$ 의 비저항을 보인다. 이는

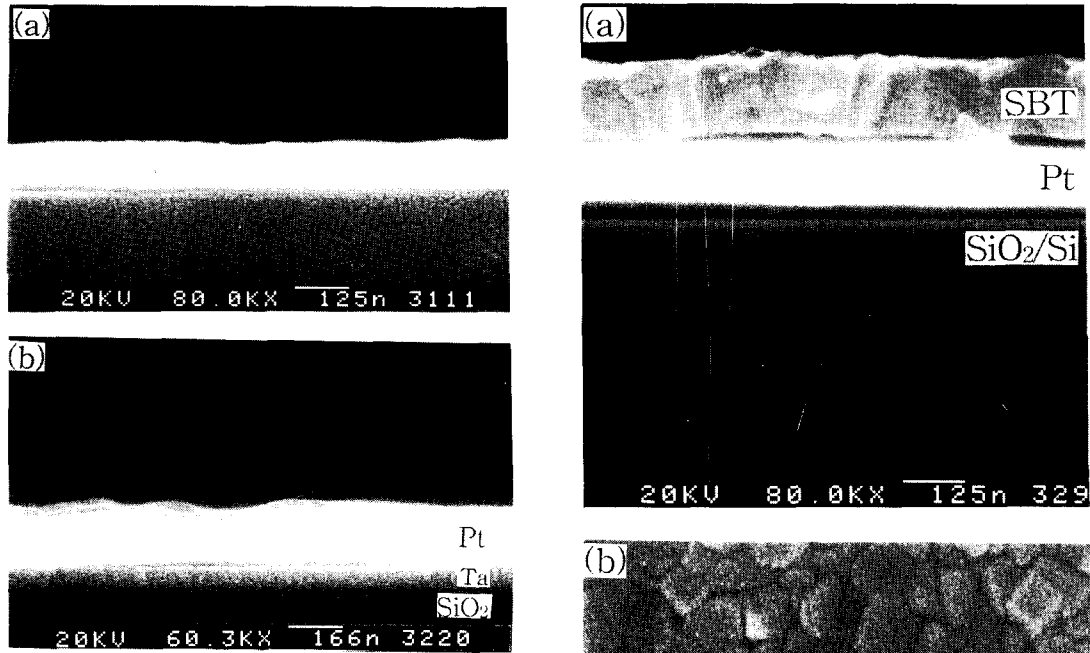


Fig. 8. SEM cross-sectional images of Pt thin films deposited on (a)  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ (Fig.6(a)) and (b)  $\text{Ta}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  (Fig.6(c)) at  $350^\circ\text{C}$ .

Fig. 6에서 보여준 산소유량에 따른 Pt박막의 미세구조의 변화로 설명할 수 있다. 10sccm에서 증착된 박막은 결정립이 작으며 또한 많은 hole들이 존재함을 알 수 있다. 그러나 20sccm이상에서는 결정립 크기가 증가하며 hole들도 적어짐을 알 수 있다. 20sccm이상에서는 결정립 크기와 hole의 수도 거의 일정함을 보여주고 있다. 결국 산소양에 따라 결정립 크기와 hole들이 결정됨을 알 수 있다.

Fig. 7은 증착온도에 따른 Pt박막의 비저항 변화를 산소압력에 따라 나타낸 결과이다. 증착온도가  $400^\circ\text{C}$ 이상으로 증가함에 따라 비저항이 증가하는 것은 Pt박막의 미세구조에서 보여준 바와 같이 결정립경계에서 생긴 hole들이 carriers들의 전도를 scattering하기 때문으로 판단된다. 그러나 낮은 온도,  $300^\circ\text{C}$ 에서 다시 비저항이 증가하는 것은 높은 온도 보다는 결정립 크기가 작기 때문에 이로 인한 비저항의 증가로 판단된다. 결국 낮은 온도에서는 결정립 크기가 더욱 더 비저항에 영향을 미침을 알 수 있다. 산소함량이 50sccm에서 기판이  $\text{Ta}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 인 경우가  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ 위에 증

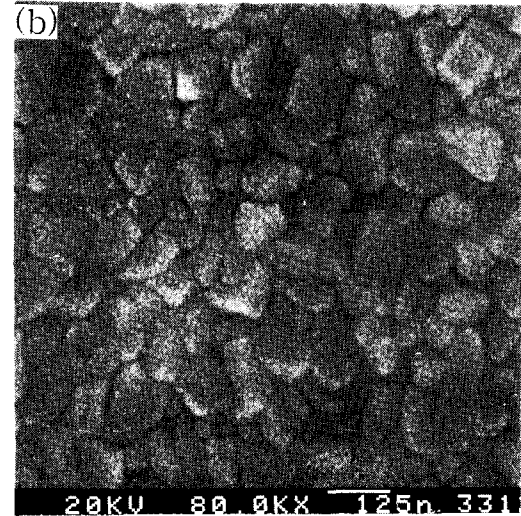


Fig. 9. SEM photographs of (a) the fractured cross-section and the surface of SBT films deposited on MOCVD-Pt.

착한 Pt의 비저항보다 증착온도가 증가함에 따라 더 큰 값을 가지며 증가하고 있다. 이의 원인을 알기 위하여 각각 기판위에 증착한 Pt박막의 파단면을 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 보여주는 것처럼  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ 위에 증착한 Pt는 매우 균일하게 성장하였음을 보이나  $\text{Ta}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 위에 증착한 Pt는 물결모양의 약간 거칠은 미세구조를 보이고 있다. 이 기판의 Ta는 dc sputtering으로 약  $300^\circ\text{C}$ 에서 증착하였다.  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ 위에 Ta를 dc sputtering으로 증착한 후에 얻어진 표면의 미세구조는 상당히 거친 표면을 가지고 있음을 보고하고 있다<sup>11)</sup>. 그러

므로 그 위에 증착한 Pt도 Ta의 미세구조에 영향을 받아 wave 형태를 띠고 있는 것으로 판단된다. SiO<sub>2</sub>/Si위에 증착한 Pt와 Ta/SiO<sub>2</sub>/Si위에 증착한 Pt 모두가 두께도, 결정립 크기도 거의 같은 상황에서 다른 것은 표면의 형태만이 다른 특성을 보이고 있다. 이러한 wave 형태의 구조는 carriers의 전도에 영향을 미쳐 비저항의 증가를 초래하였다고 판단된다.

Fig. 9은 350°C에서 증착한 Pt박막을 700°C에서 1시간 annealing한 후에 그 위에 PEMOCVD로 600°C에서 SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>(SBT)박막을 증착한 후의 미세구조를 보인다. SBT박막의 증착조건은 본 저널에서 발표될 예정이다<sup>12)</sup>. 350°C에서 증착한 Pt박막을 700°C에서 1시간 annealing한 후에 미세구조는 hole이 전혀 형성되지 않았으며 단지 결정립의 성장만이 이루어졌다<sup>13)</sup>. 그러나 450°C에서 증착한 Pt박막의 열처리 후에는 여전히 hole이 감소하였으나 아직도 많은 hole이 발견되었다. 하부전극으로 사용한 Pt박막도 안정한 상태를 보이고 있으며 또한 SBT박막의 미세구조도 아주 치밀한 구조를 보이고 있어 MOCVD로 증착한 하부전극 Pt는 양호한 특성을 보임을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

MOCVD에 의해서 SiO<sub>2</sub>/Si기판위에 증착된 Pt박막은 (111) 우선방향을 가지며 성장하였고 증착온도에 관계없이 모두 인장응력을 나타내었다. 증착온도가 증가함에 따라 박막의 비저항이 증가하는 것은 결정립 경계에서 생긴 hole들에 의한 carrier들의 scattering현상 때문이다. 반응기체인 산소의 유속이 20sccm 이상일 때는 비저항이 약 15 $\mu\Omega$ -cm의 일정한 값을 보였다. 700°C에서 1시간 동안 annealing한 Pt위에 PEMOCVD로 600°C에서 증착한 SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>박막은 균일하고 치밀한 구조를

보이며 하부전극인 Pt도 안정한 양상을 보여 주었다.

#### 후 기

본 연구는 '95년도 교육부 신소재분야 연구 지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1995)에 의해 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

#### References

1. M.L. Green, R.A. Levy, J. Metals, **37** (1985), p 63.
2. P.B. Ghate, in Thin Films and Interfaces; Materials Research Society Symposium Proceedings, **10** (1982), p 371.
3. L.L. Hegedus and J.J. Gumbleton, Chemtech, **10** (1980), p 630.
4. R.S. Locke, AESAR 1987 Catalog(Johnson Matthey, Seabrook, New Hampshire, 1986), p 449.
5. J.A. Thornton, J. Tabock, and D.W. Hoffman, Thin Solid Films, **64** (1979) p 111.
6. Z. Xue, H. Thridandam, H.D. Kaesz, and R.F. Hicks, Chem. Mater. **4** (1992) p 162.
7. M.J. Land, J. Electrochem. Soc. **120** (1973) p 686.
8. M.J. Land, *ibid*, **122** (1975) p 811.
9. STREM catalog No. **13**, (1993) p 86.
10. A. Taylor, X-ray Metallography, (New York Wiley, 1961).
11. Won-Jae Lee, Ph.D. Thesis, 한국과학기술원, (1995).
12. Nak-Jin Seong and Soon-Gil Yoon, submitted at Korean J. of Mater. Res. (1996)
13. Ju-Hong Kwon and Soon-Gil Yoon, submitted at J. Electrochem. Soc., (1996).