

Si 기판상에 DC 마그네트론 스퍼터링방식에 의한 Pt(200) 박막의 배향성장

장지근 · 김민영 · 방용익 · 장호정
단국대학교 전자공학과

The Growth of Pt(200) Thin Films on Si Substrate by DC Magnetron Sputtering

Gee-Keun Chang, Min-Young Kim, Yong-Ik Bang and Ho-Jung Chang
Dept. of Electronics Eng. Dankook University, San 29 Anseo-dong, Chonan 330-714

(1998년 9월 4일 받음, 1998년 12월 3일 최종수정본 받음)

초 록 DC 마그네트론 스퍼터링 방식으로 Ti/SiO₂/Si 구조 위에 Pt(200) 박막을 배향 성장시키기 위해 증착조건(스퍼터링 가스의 종류와 압력, 기판의 온도)과 후속열처리(RTA, furnace annealing)에 따른 Pt 박막의 전기·결정학적 특성을 조사하였다. 실험결과, 20mTorr의 Ar+O₂(20%)의 혼합가스 분위기에서 기판온도를 500°C로 유지하여 Pt박막을 증착하고 600°C에서 30초간 급속 열처리를 실시한 경우, 90% 이상의 결정 배향도를 갖는 Pt(200) 박막을 제작할 수 있었다. 제작된 Pt(200) 박막은 30~40μΩ·cm의 낮은 전기저항률과 우수한 열적 안정성을 나타내었으며 600°C의 고온에서 장시간 열처리를 실시하여도 전기저항률이나 우선 배향성의 변화, 박막내 미세 결합 및 열적응집현상 등이 발생되지 않았다.

Abstract To grow the [200] oriented Pt film on the Ti/SiO₂/Si structure by DC magnetron sputtering, electrical and crystallographic properties of Pt thin films were investigated according to deposition conditions like sputtering gases, pressures and substrate temperatures with post annealing treatments of RTA and furnace annealing. As the result of experiments, Pt(200) films with the preferred orientation degree of more than 90% could be obtained by depositing Pt films under conditions of the mixed gas atmosphere of Ar+O₂(20%), the pressure of 20mTorr and the substrate temperature of 500°C and by performing rapid thermal annealing at 600°C for 30 sec. Fabricated Pt(200) thin films exhibited low electrical resistivities of 30~40μΩ·cm and good thermal stabilities showing no change of resistivity and preferred orientation without microstructural defects and agglomeration after long term annealing in a furnace of 600°C.

1. 서 론

페로브스카이트(perovskite) 강유전체 박막을 여러가지 전자소자(메모리 커패시터, 초전 및 압전소자 등)에 응용할 때 하부전극으로 Pt 금속이 가장 많이 사용되고 있다.^{1~3)} Pt 금속은 입방 격자 구조로 Pb계 강유전체 재료와 격자상수(a=3.93Å)가 유사하며 다른 금속에 비해 전기저항이 낮고 열화학적 안정성이 높아 고온에서 낮은 계면반응과 기판-유전체 간의 상호확산에 대한 우수한 장벽특성을 갖는다. Si 기판상에 Pt 하부전극을 형성하는 경우, Pt 박막의 접착특성을 개선하고 Si 원자의 확산을 방지하기 위하여 중간층(buffer layer)으로 Ti/SiO₂ 층을 삽입한 Pt/Ti/SiO₂/Si 구조가 일반적으로 이용되고 있으며, Pt 박막의 결정상은 낮은 표면에너지를 갖는 [111] 방향으로 배향성장 된다고 지금까지 알려져 있다.^{4,5)} 이에 따라 c축으로 에피성장된 강유전체 박막을 얻기 위해 Pt(h00) 하부전극을 사용하는 응용분야에서는 Si 기판 대신 고가의 MgO(100) 단결정 기판 등을 사용하고 있다.^{6,7)} 만일 Si 기판을 이용하여 Pt(200)의 결정상을 얻을 수 있다면 응용소자에 대한 제작비용의 절감과 함께 반도체 기술로 Si 집적화가 가능함으로

Pt(200)/Ti/SiO₂/Si 형성에 관한 공정 연구는 매우 높은 실용적 가치를 지닌다.

본 연구에서는 DC 마그네트론 스퍼터링 방식으로 Ti/SiO₂/Si 구조 위에 Pt 박막을 형성할 때 증착조건(스퍼터링 가스의 종류와 압력, 기판의 온도)과 후속 열처리(RTA, furnace annealing)에 따른 Pt 박막의 전기·결정학적 특성을 조사하였으며, 이들 공정변수들이 Pt 박막의 전기·결정학적 특성에 미치는 영향을 고찰함으로써 Si 기판상에 비휘발성 메모리 및 강유전체 소자를 제작할 때 하부전극으로 이용 가능한 Pt(200) 박막의 형성조건을 확립하고자 하였다.

2. 실험 방법

비저항이 1~10Ω·cm인 p형 Si(100) 웨이퍼를 세척한 후 고온로에서 열산화법으로 약 2000Å 두께의 산화막을 형성하였으며, Pt 박막의 접착특성을 개선하기 위해 E-beam evaporation 방식으로 약 300Å 두께의 Ti 금속을 증착하였다. 이후 Pt 박막을 DC 마그네트론 스퍼터링 방식으로 기판온도와 Ar+O₂ 가스의 혼합비율 및 압력을 달리하여 약 4000Å 두께로 증착하였으며, 제작된 시료에 대

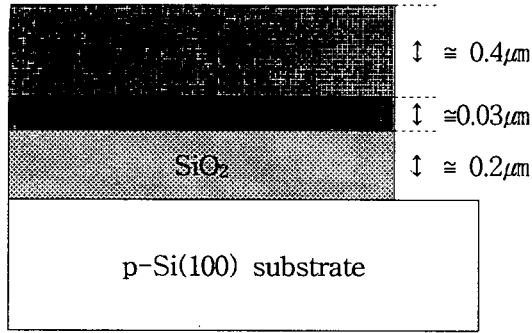


Fig. 1. Cross-sectional view of the Pt/Ti/SiO₂/Si.

한 단면구조를 그림 1에 나타내었다.

Pt 박막 증착시 스퍼터링 가스로는 pure Ar, Ar+O₂ (10%) 및 Ar+O₂(20%)를 사용하였으며 기판의 온도는 상온, 400°C, 500°C, 600°C로, 증착압력은 5mTorr, 10mTorr, 20mTorr, 30mTorr로 각각 변화시켜 실험하였다. 또한, 증착된 Pt 박막의 열처리 영향을 알아보기 위해 RTA (rapid thermal annealing) 장치와 고온로에서 후속 열처리를 실시하였으며, 이들 열처리에 관한 공정 조건을 표 1에 수록 하였다. Pt 박막의 결정학적 특성을 XRD (X-ray diffraction) 분석과 SEM (scanning electron microscopy) 사진으로 관찰하였으며 박막의 면저항을 4-점 탐침법으로 측정하였다.

Table 1. Post-annealing processes of the deposited Pt thin films.

process	RTA	furnace annealing
ambient	N ₂ (pressure : 10 ⁻¹ atm)	N ₂ (flow rate : 2 l /min)
temperature	600°C	600°C
time	30sec	30min, 60min

3. 결과 및 고찰

그림 2는 20mTorr, Ar+O₂(20%) 혼합가스 분위기에서 500°C의 기판온도로 증착된 Pt 박막의 as-deposited 시료와 RTA 후속 열처리된 시료의 XRD 분석이다. 이 그림에서 as-deposited 상태에서는 [111] 방향이 우선적이거나 600°C에서 30초간 RTA 열처리를 실시함에 따라 결정 방향이 [200] 방향으로 지배됨을 볼 수 있다. RTA 공정은 다결정 상태의 Pt 박막이 결정화 될 때 Pt(200) 배향성장에 영향을 미치는 열적응력을 발생하는 것으로 판단된다.

그림 3은 20mTorr, Ar+O₂(20%) 혼합가스 분위기에서 기판의 온도를 변화시켜 제작한 Pt 박막을 RTA 열처리한 결과의 XRD 분석이다.

기판의 온도를 상온으로 하여 증착된 경우 X-선 결정 peak는 거의 Pt(111) 방향으로 나타났으나, 기판의 온도가 500°C로 증가함에 따라 결정성의 개선과 함께 Pt(200) 방향의 결정 배향도가 증가하는 경향을 보였다. 그러나 기

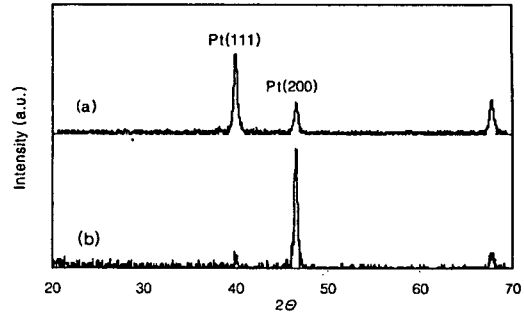


Fig. 2. XRD patterns of the Pt thin films deposited at the conditions of 500°C, 20mTorr and Ar+O₂(20%). (a) as-deposited film. (b) rapid thermal annealed films.

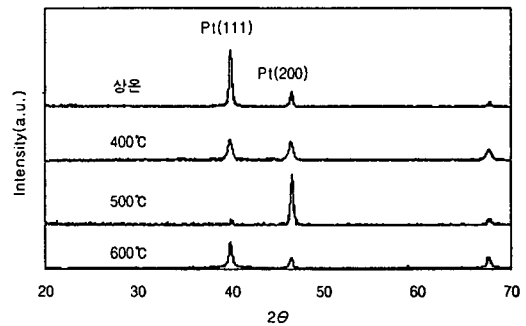


Fig. 3. XRD patterns of the RTA annealed Pt thin films deposited at 20mTorr and Ar+O₂(20%) with the various substrate temperatures.

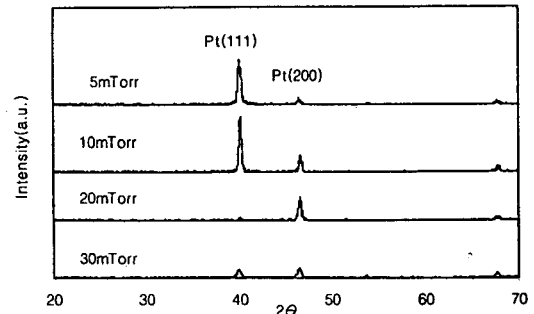


Fig. 4. XRD patterns of the RTA annealed Pt thin films deposited at 500°C and Ar+O₂(20%) with the various deposition pressures.

판의 온도가 600°C로 증가될 경우 Pt(200) 결정 배향도는 다시 감소하였는데, 이는 박막내 O₂ 함유량과 관련하여 고온 증착에서는 Pt(200)의 초기 핵 형성에 어려움이 있는 것으로 판단된다.⁸⁾

그림 4는 Ar+O₂(20%) 혼합가스 분위기에서 기판온도를 500°C로 유지하고 가스압력을 변화시켜 증착한 Pt 박막을 RTA 열처리한 결과의 XRD 분석이다.

증착압력이 5mTorr에서 20mTorr로 높아짐에 따라 [111] 방향에 대한 [200] 방향의 Pt X-선 회절 강도가 증가하고 있으며 가스압력이 30mTorr로 높아진 경우 Pt(200) 결정 배향도는 다시 감소하는 경향을 볼 수 있다. 이

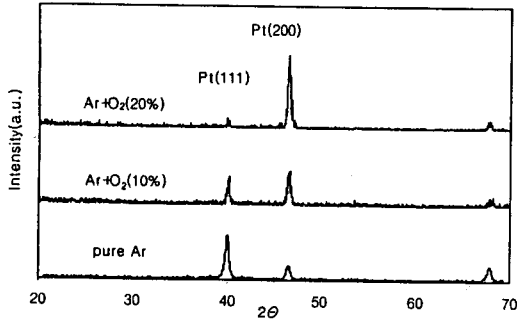


Fig. 5. XRD patterns of the RTA annealed Pt thin films deposited at 500°C and 20mTorr with the various sputtering gases.

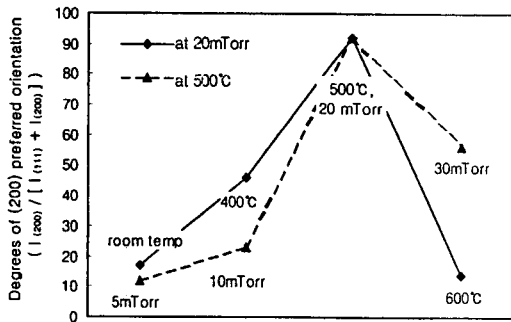


Fig. 6. Degrees of (200) preferred orientation of the Pt films deposited at various gas pressures and substrate temperatures [sputtering gas : Ar + O₂(20%)].

는 Pt(200)의 초기핵 형성을 위한 최적의 입자 에너지가 존재하며 스퍼터링 입자에너지는 증착압력에 영향을 받는다고 추정된다.

그림 5는 기판온도 500°C에서 가스압력을 20mTorr로 유지하고 Ar, Ar+O₂(10%), Ar+O₂(20%) 가스를 사용하여 증착한 Pt 박막을 RTA 열처리한 경우의 XRD 분석이다.

이 그림에서 스퍼터링 가스의 혼합비가 20%에 이르기까지는 산소의 양이 증가함에 따라 Pt(200)의 결정 배향도가 개선되는 경향을 보이고 있다. Pt 박막내 혼합된 산소의 양은 증착되는 박막의 초기핵 형성에 영향을 미쳐 Pt(200)의 결정성장에 중요한 역할을 하는 것으로 판단된다.

Pt 박막의 결정 배향도 $[f_{hkl}]$ 를 X-선 peak 강도로 계산할 때 Pt(200) 결정에 대한 배향도는

$$f_{200} = \frac{I_{(200)}}{I_{(111)} + I_{(200)}}$$

로 나타낼 수 있다.⁹⁾

그림 6은 Ar+O₂(20%) 분위기에서 증착된 Pt 박막의 가스압력과 온도에 따른 Pt(200) 결정 배향도의 변화를 보여 주고 있다.

이 그림에서 알 수 있듯이 Pt(200)의 결정 배향도는 스퍼터링 가스와 증착 압력 그리고 기판의 온도에 민감하게 변화하며, 500°C, 20mTorr, Ar+O₂(20%) 분위기에서 증착된 Pt 박막을 600°C, 30초간 RTA 열처리한 경우 Pt(200) 박막의 결정 배향도는 90% 이상으로 나타나고 있다.

그림 7은 500°C, 20mTorr, Ar+O₂(20%)에서 형성된 as-deposited 박막과 증착 후 RTA 열처리를 수반한 박막의 SEM 표면사진을 보여주고 있다.

SEM 사진에서 Pt 박막의 표면형상은 매우 조밀한 밀도로 비교적 매끈하게 나타나고 있으며 RTA 열처리 후에도 microcracks, pinholes, hillocks 등과 같은 결함들이 관찰되지 않고 있다.

그림 8에서는 그림 7의 시료에 대한 SEM 단면사진을 보여주고 있다. 이 그림에서 Pt와 Ti의 경계를 뚜렷이 구분할 수 없으나 약 300Å 두께의 Ti 금속층을 고려할 때 증착된 Pt 박막의 두께는 약 4000Å으로 균일하게 나타나고 있음을 관찰할 수 있다.

그림 9는 500°C, 20mTorr, Ar+O₂(20%)에서 증착된 Pt 박막을 RTA 열처리한 후 후속 공정에서의 열적 안정성을 알아보기 위해 600°C의 고온로에서 30분과 60분간 열처리를 실시한 경우의 XRD 분석이다.

제작된 Pt(200) 박막을 고온로에서 후속열처리한 경우 열처리 시간이 길어질수록 [200] 방향의 결정 배향도는 다소 감소하는 경향을 나타내었으나 [200] 방향으로의 우선 배향은 여전히 유지되고 있음을 살펴볼 수 있다. 고온로에서 장시간 열처리에 의한 Pt(200) 결정 배향도 감소는 Pt 박막내 혼입된 산소의 함유량 변화에 기인하는 것으로 판단

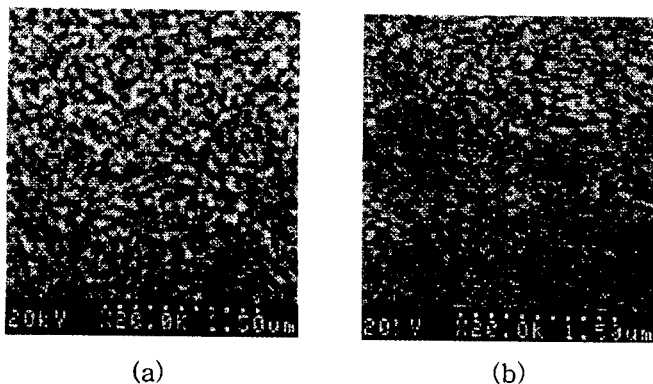


Fig. 7. SEM surfacial micrographs of the Pt thin films deposited at 500°C, 20mTorr, Ar+O₂(20%). (a) as-deposited. (b) after RTA.

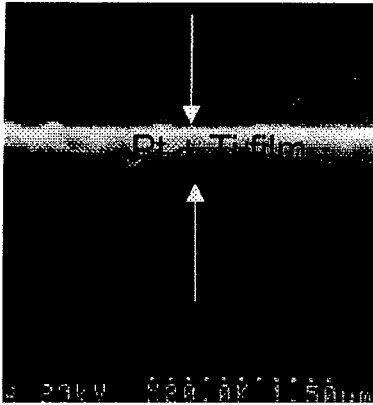


Fig. 8. SEM cross-sectional micrograph of the Pt thin film deposited at 500°C, 20mTorr, Ar+O₂(20%).

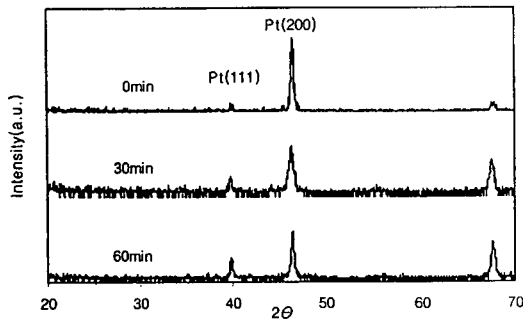


Fig. 9. XRD patterns of the Pt thin films after furnace-annealing.

된다.

그림 10은 그림 9의 시료에 대한 고온로에서 30분과 60분간 후속열처리된 Pt 박막의 SEM 표면사진이다. 고온로에서 장시간 열처리 후 표면형상은 재결정화에 의한 grain 크기의 증가로 약간 거칠어졌으나 열응집현상은 발생하지 않았다. 4점-탐침기를 이용하여 Pt 박막의 전기적 특성을 측정할 결과, 30~40 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 의 낮은 전기저항율을 유지하였으며 후속열처리 전·후에 면저항 변화는 거의 나타나지 않았다.

이상과 같은 실험결과는 Pt 박막의 적절한 스퍼터링 조건(스퍼터링 가스 : Ar+O₂(20%), 압력 : 20mTorr, 기판

온도 : 500°C)과 RTA 열처리를 통해 Ti/SiO₂/Si 구조상에 열적 안정성과 낮은 전기저항율을 갖는 Pt(200) 박막을 성공적으로 제작할 수 있음을 보여주고 있다.

4. 결 론

DC 마그네트론 스퍼터링 방식으로 Ti/SiO₂/Si 구조상에 Pt 박막을 증착할 때 증착되는 박막의 결정상은 스퍼터링 방식과 후속 열처리 공정에 의존함을 살펴보았다. 이를 통해 본 연구에서는 Ar+O₂(20%) 혼합가스를 사용하여 증착압력 20mTorr, 기판온도 500°C에서 Pt 박막을 증착하고 600°C에서 30초간 급속 열처리를 실시할 경우 90% 이상의 결정 배향도를 갖는 Pt(200) 박막을 제작할 수 있었다.

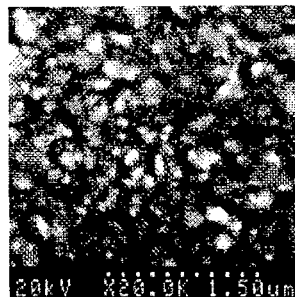
제작된 Pt(200) 박막은 30~40 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 의 낮은 전기 저항율과 우수한 열적 안정성을 나타내었으며 600°C의 고온로에서 장시간 열처리를 실시하여도 전기 저항율의 변화와 결정 배향성의 반전, 박막내 미세 결함 및 열응집현상 등이 발생되지 않았다. Si 기판상에 Pt(200) 박막을 직접적으로 형성할 수 있는 공정기술의 확립은 MgO와 같은 고가의 단결정 기판을 사용하는 응용소자의 제작 비용 절감과 함께 Si 집적회로 소자 기술에 강유전체 박막의 활용을 넓혀 줄 수 있다.

감사의 글

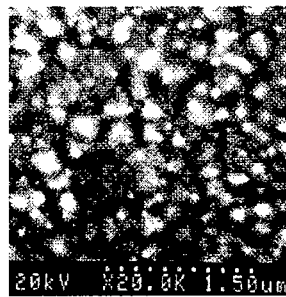
본 연구는 1997년도 단국대학교 교내 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. 장지근, 김민영, 이상열, 장호정, 한국재료학회지, 6 (8), 825 (1996)
2. T. Ogawa, A. Senda, T. Kasnami, Jap. J. of Appl. Phys., 30, 2145 (1991)
3. M. Okuyama and Y. hamakawa, Int. J. Eng. Sci., 29, 391 (1991)
4. P. D. Hern, S. H. Rou, H. N. Al-Shareef, M. S. Ameen, O. Auciello, and A. I. Kingon, Integrated Ferroelectrics 2, 311-325 (1992)
5. K. H. Park, C. Y. Kim, Y. W. Jeong, H. J. Kwon, K.



(a)



(b)

Fig. 10. SEM surfacial micrographs of the Pt thin films annealed in a furnace at 600°C for (a) 30min and (b) 60min.

- Y. Kim, J. S. Lee, and S. T. Kim, J. Master. Res. **10** (7), 1790-94 (1995)
6. K. Iijima, Y. Tomita, R. Takayama, I. Ueda, J. Appl. Phys., **60**, 361 (1986)
7. S. Kim, S. Baik, J. Vac. Sci. Tech. A, **13**, 95 (1995)
8. W. D. Westwood and C. D. Bennewitz, J. of Appl. Phys., **45**, 2313 (1974)
9. F. K. Lotgerling, J. Inorg. Nucl. Chem., **9**, 113 (1959)