

Pt 또는 Ir 계열의 상부전극을 갖는 (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ (PLZT) 박막의 누설전류특성에 미치는 수소 열처리의 효과

윤 순 길

충남대학교 공과대학교 재료공학과

Effect of Hydrogen on leakage current characteristics of (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ (PLZT) thin film capacitors with Pt or Ir-based top electrodes

Soon-Gil Yoon

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

(2000년 9월 27일 받음, 2001년 1월 6일 최종수정본 받음)

초 록 상부전극, Pt, Ir, 그리고 IrO₂ 에 따라 수소 열처리전과 후, 그리고 회복열처리시 누설전류특성을 고찰하였다. Pt/PLZT/Pt 커패시터는 수소열처리 후에 다시 회복열처리를 수행하면 완전히 이력곡선의 회복을 보이며 또한 피로특성도 거의 회복된다. Pt과 IrO₂ 상부전극의 경우의 진 누설전류 특성은 열처리조건에 관계없이 강한 시간 의존성을 갖는 space-charge influenced injection 모델에 적합하다. 반면에 Ir 상부전극의 경우는 Ir과 PLZT 사이의 계면에 형성된 전도성 상인 IrPb로 인해 높은 누설전류 밀도를 보이면서 relaxation current 영역이 없이 steady state 영역을 보이는, 주로 Schottky barrier 모델에 의해 설명된다.

Abstract The leakage current behaviors of PLZT capacitors with top electrodes of Pt, Ir, and IrO₂ are investigated before and after hydrogen forming gas anneal. The P-E hysteresis and fatigue properties of Pt/PLZT/Pt capacitors are almost recovered after recovery anneal in O₂ ambient. The leakage current mechanisms of PLZT capacitors with Pt and IrO₂ top electrodes are consistent with space-charge influenced injection model showing the strong time dependence irrespective of annealing conditions. On the other hand, the leakage current behavior of Ir/PLZT/Pt capacitor shows steady state independent of time because IrPb, conducting phase, formed at interface between Ir top and PLZT is a high conduction path. The leakage current mechanism of Ir/PLZT/Pt capacitor is consistent with Schottky barrier model.

Key words : Pt, Ir, IrO top electrode, PLZT, Leakage current mechanism, Hydrogen anneal

1. 서 론

최근에 Pb-based 강 유전체재료들의 ferroelectric random access memory (FRAM) 의 커패시터로 활용시 하부전극은 물론이고 상부전극이 전기적특성에 크게 영향을 미치므로 이에 대한 연구들이 많이 보고되고 있다. 특히 상부전극으로 Ir과 IrO₂는 Pt 보다도 커패시터의 우수한 강 유전특성을 보이므로 이에 대한 연구가 많이 진행되고 있으며 나아가 Pt/IrO₂나 Ir/IrO₂ 같은 혼성구조가 더 나은 전기적 특성을 나타내는 것으로 보고되고 있다.^{1~4)} 그러나 강유전체와 상부전극이 적용되고 에칭공정을 수행하면서 박막에 활성수소 (hydrogen radical) 의 개입으로 잔류분극 (Pr) 의 감소 및 누설전류의 증가등, 커다란 문제가 발생되고 있다.⁵⁾ 이러한 수소원자 또는 protons의 박막으로의 개입은 상부전극인 Pt이 촉매역할을 하므로써 수소분위기에서 열처리 도중에 발생한다. 이것은 결국 강유전특성을^{6~8)} 퇴화시키며 누설전류밀도를⁹⁾ 증가시킨다고 보고되고 있다. 반면에 PZT 박막위에 형성된 IrO₂ 상부전극은 촉매역할을 하지않

으므로 전기적특성의 퇴화를 막을 수 있다고 보고함과 동시에 결정화가 부족한 IrO₂ 상부전극은 수소분위기에서 열처리시 쉽게 Ir 금속으로 환원되어 Pt 상부전극과 비슷한 특성을 보인다고 보고하고 있다.¹⁰⁾

그러므로 본 연구에서는 Pt과 Ir을 상부전극으로 한 PLZT 커패시터를 구성하여 수소분위기에서 열처리와 이를 다시 회복 열처리를 수행하여 누설전류 및 강 유전특성의 거동을 고찰하고자 한다. 동시에 누설전류밀도에서 완화된 전류의 성분을 제거한 진 누설전류밀도 (True leakage current density) 를 두가지 전극으로 수행하여 기존에 보고된 space-charge influenced injection model¹¹⁾과 비교하여 논의할 것이다.

2. 실험 방법

3% La이 첨가된 150 nm의 PLZT (Zr : Ti 비율 = 30:70) 박막은 화학적 용융 증착법 (chemical solution deposition) 으로 증착되었다. 증착된 박막의 결정화를 위해 고온에서 열처리시 PbO 의 휘발에 의한 손실을 보상하기

위해 약 12%의 과잉 Pb를 precursor 용액에 첨가하였다. 강유전체 박막은 30초 동안 2700 rpm으로 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판위에 spin 코팅되었으며 연속해서 10분 동안 450°C에서 열처리되었으며 각 층이 증착된 후에는 650°C, 2분 동안 열처리 되었다. 최종적으로 증착된 박막은 튜브로의 산소분위기에서 650°C, 30분 동안 급속열처리 되었다. 약 150 nm 두께의 상부전극, Pt과 Ir은 ion-beam sputter 로 약 200°C에서 shadow mask를 가지고 증착된 후에 약 700°C, 10분 동안 전극열처리를 수행하여 전극과 유전체와의 접합력을 증가시켰다. Xe 개스는 상부전극증착시 약 2 × 10⁻⁴ torr에서 Pt과 Ir 증착시 사용되었다. 수소 열처리는 튜브로에서 300°C, 20분 동안 4% H₂/96% N₂ 혼합개스에서 수행되었다. 수소 열처리후에 회복 열처리는 산소분위기에서 700°C, 10분 동안 수행되었다. 강유전체 박막의 수소 열처리 및 회복 열처리의 이력곡선은 RT66A 강유전체 테스터로 측정되었으며 박막의 누설전류특성은 Keithley 617 electrometer로 분석되었다. 직류전류는 직류전장을 제거한 후에 charging과 discharging 동안에 측정되었다. Charge와 discharge 전류는 1초의 지연시간을 갖고 500초 동안 측정되었다. 진 누설전류 밀도는 charge current에서 discharge current 를 제거한 후에 얻어졌다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 4% H₂로 300°C, 20분 동안 수소열처리와

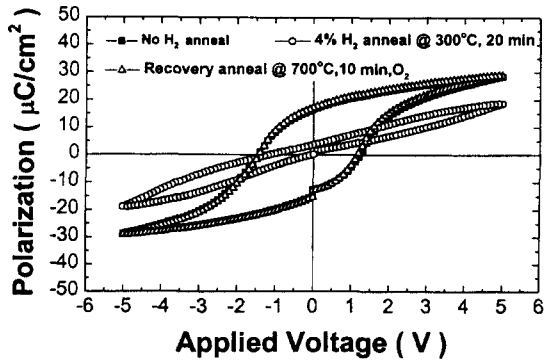


Fig. 1. P-E hysteresis curves of Pt/PLZT/Pt capacitors annealed at 4% H₂ and recovered at 700°C for 10 min in O₂ ambient.

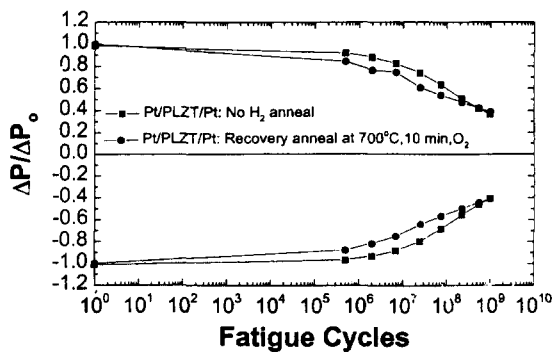


Fig. 2. Fatigue properties of Pt/PLZT/Pt capacitors before hydrogen anneal and recovery annealed at 700°C for 10 min in O₂.

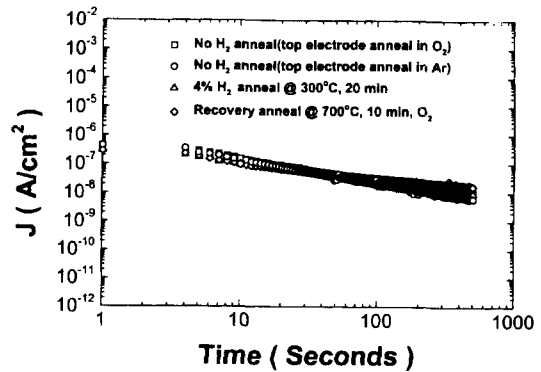


Fig. 3. True leakage current characteristics of Pt/PLZT/Pt capacitors annealed at 4% H₂ and recovered at 700°C for 10 min in O₂.

700°C, 10분 동안 산소분위기에서 회복열처리를 수행한 Pt/PLZT/Pt 캐패시터의 이력곡선을 보여주고 있다. 수소 열처리후에 강 유전체는 강 유전특성을 거의 잃어버리고 마치 상 유전체 특성을 나타내는 거동을 보인다. 강 유전성을 잃는 기구는 강유전체의 결정구조에서 팔면체의 분극축을 따라 이온화된 수소와 산소이온들이 반응한 [OH]⁻¹이 분극의 스윙칭을 억제한다고 보고하고 있다.¹²⁾ 그러나 수소 열처리된 강 유전체는 700°C, 10분의 산소분위기에서 열처리시 다시 완전히 회복되는 이력곡선을 보이고 있다. 즉, 수소는 고온에서 재 열처리시 잘 움직이므로 캐패시터에서 쉽게 확산하여 제거가 가능하다. 그림 2는 수소 열처리전과 열처리후에 다시 회복 열처리된 Pt/PLZT/Pt 캐패시터의 피로특성을 보인다. 수소 열처리전에 캐패시터의 피로특성은 일반적으로 알려진 것처럼, 10⁹ 스윙칭 사이클에서 큰 피로특성을 보여준다. 그러나 수소 열처리후에 다시 고온에서 회복 열처리된 캐패시터는 수소가 완전히 제거되면 피로 특성도 완전히 회복됨을 알 수 있다. 그림 3은 4% H₂에서 열처리한 것과 700°C, 산소분위기에서 회복 열처리한 Pt/PLZT/Pt 캐패시터의 진 누설전류의 거동을 보여준다. 측정은 200 kV/cm에서 수행되었다. Pt-PZT-Pt 캐패시터의 에너지 띠 구조에 따르면, Pt의 높은 일함수 때문에, hole 주입에 대한 조건이 전자 주입에 대한 것 보다도 훨씬 더 가능하다.¹³⁾ 누설전류가 측정될때에는 가해진 전압의 극성은 positive, 즉, 상부전극에 + 전압이 가해졌다. 결국, 누설전류 특성에 미치는 주요 carrier는 hole에 의해서 이루어진다. Pt 상부전극을 갖는 PLZT 캐패시터의 진 누설전류는 열처리조건, 즉 수소 열처리전, 수소 열처리후, 그리고 회복열처리후에 관계없이 강한 시간의존성을 보이면서 감소한다. 또한 Pt 상부전극을 O₂나 Ar으로 열처리한 경우에도 같은 현상을 보여주고 있다. 이러한 누설전류의 강한 시간 의존성은 이미 Stolichnov¹¹⁾ 등에 의해 보고된 모델과 잘 일치한다. 그들은 진 누설전류의 강한 시간 의존성은 space-charge influenced injection model, 즉, 깊은 벌크(또는 표면) 상태에 의하여 주입된 공간전하(space charge)들의 포획에 기인한다고 설명한다. 일반적으로 수소 열처리 후에 강 유전체박막의 누설전류는 크게 증가한다

고 보고되고 있으나, 본 연구에서 ion-beam sputter로 증착된 Pt 상부전극의 경우에는 수소열처리 후에도 누설전류는 증가하지 않았다. 이에 대한 원인은 더 많은 연구를 필요로 한다.

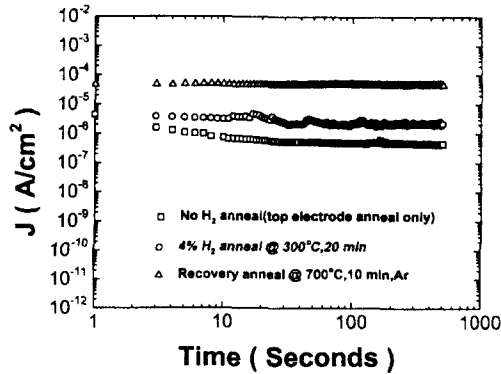


Fig. 4. True leakage current behaviors of Ir/PLZT/Pt capacitors before hydrogen anneal, after hydrogen anneal, and recovery anneal.

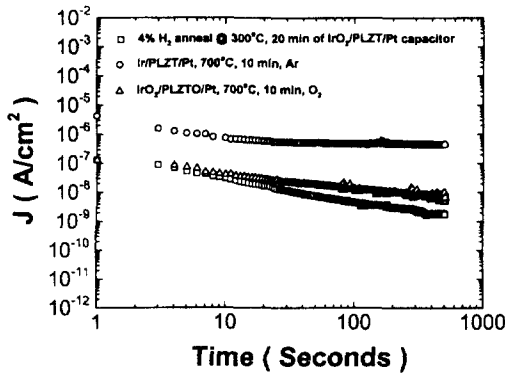


Fig. 5. True leakage currents of Ir, IrO₂/PLZT/Pt capacitors.

요로 한다. 그림 4는 Ir/PLZT/Pt 커패시터의 수소열처리 전, 수소열처리후, 및 회복열처리한 시편들의 진 누설전류 특성을 나타낸 것이다. Ir 상부전극의 경우는 Pt 상부전극의 경우와는 전혀 다른, 즉, 열처리 조건에 관계없이 진 누설전류는 시간에 독립한 특성을 나타낸다. 결국, Stolichnov 등에 의해 보고된 모델이 모든 상부전극에 적합한 것은 아니라는 것을 암시하는 결과이다. 실험결과에서 보여주듯이 수소 열처리후에 누설전류는 전보다 증가하며 또한 회복열처리한 경우에는 절대적인 누설전류값이 더 증가함을 보여준다. 이에 대한 원인을 살펴보기 위하여 그림 5에 IrO₂/PLZT/Pt 커패시터의 누설전류특성을 수소 열처리전과 후, 그리고 Ir/PLZT/Pt 커패시터의 수소 열처리전 데이터와 함께 도시하였다. 그림에서 보여주듯이 IrO₂ 상부전극의 경우는 수소 열처리전과 후에 관계없이 강한 시간 의존성을 보임을 알 수 있다. 즉, Pt과 IrO₂ 상부전극의 경우는 Stolichnov 모델과 잘 일치함을 보여준다. 여기서 중요한 결과는 IrO₂/PLZT/Pt 커패시터를 수소 열처리한 경우로서 300°C, 20분 동안 4% H₂에서 열처리후에는 IrO₂는 완전히 분해되어 Ir로 변함을 XRD 데이터에서 확인하였다.¹⁴⁾ 즉, Ir 상부전극이 PLZT와 반응없이 순수하게 증착되는 그림 5에서 보여주듯이 (4% H₂ 열처리 데이터) 누설전류는 강한 시간 의존성을 보여준다. 그러나 그림에서 Ir/PLZT/Pt 커패시터 데이터는 전혀 다른 양상을 보인다. Ir/PLZT/Pt 커패시터는 상부전극인 Ir을 증착후에 700°C, 10분 동안 순수한 Ar 분위기에서 열처리한 경우로서 충분히 Ir과 PLZT는 계면에서 반응이 일어날 것으로 추측된다. 위의 결과들로부터 Ir과 PLZT 계면에서 형성되는 상이 어떤 전도특성을 나타내어 이러한 현상을 나타낼 것으로

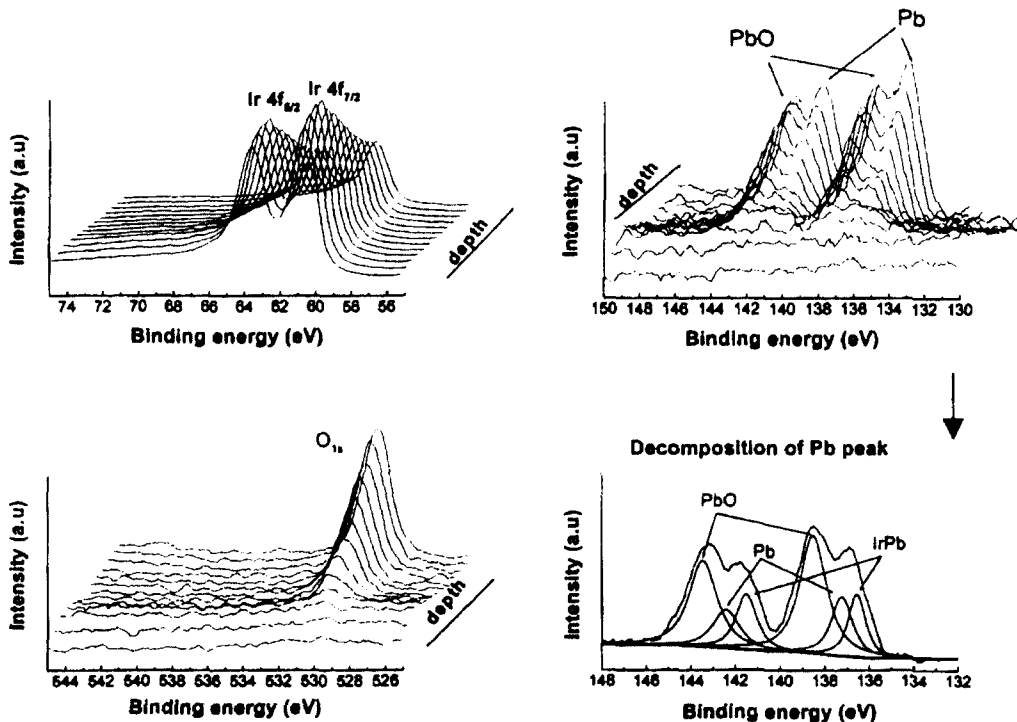


Fig. 6. XPS spectra of Ir/PLZT interface in Ir/PLZT/Pt capacitors annealed at 700°C for 10 min in Ar ambient.

판단된다. 이러한 상을 확인하기 위하여 그림 6에 Ir/PLZT/Pt 캐패시터의 Ir 상부전극부터 깊이에 따른 성분의 형상을 XPS를 이용하여 분석하여 나타내었다. XPS 데이터로부터 고온에서 상부 전극 열처리시 Pb 또는 PbO가 Ir로 확산하였음을 알 수 있다. 그리고 XPS의 Pb spectrum을 결합에너지를 기준으로 분해한 경우에서 IrPb의 상이 형성되었음을 알 수 있다. 이러한 상이 형성될때에 계면의 Schottky barrier height는 감소되어 절대적인 누설전류는 증가할 것이다. 또한 이러한 전도특성을 나타내는 상은 relaxation current 영역을 줄이고 누설전류 영역을 넓혀서 steady state current 영역을 나타내게 한다. 하부전극인 RuO₂/Pt 위에 PZT를 증착하여 고온에서 열처리후에도 본 연구와 유사한 결과를 보고하고 있다.¹⁵⁾ 이 경우에는 PZT에서 Pb 또는 PbO와 RuO₂가 반응하여 pyrochlore 상인 Pb₂Ru₂O_{7-x}가 형성되어 높은 전도특성의 경로를 제공하여 높은 누설전류와 steady state 특성을 보이는 전류특성을 보인다고 보고한다. 이와같이 상부전극의 경우에는 하부전극과 달리 하부전극에 의해서 강 유전체의 미세구조의 변화를 고려할 필요가 없으므로 상부전극만의 고유특성이 유전체의 누설전류특성을 연구하는데 매우 적합하다. 본 연구의 결과로부터 Pt와 IrO₂ 같이 PLZT와 반응하지 않는 경우에는 누설전류 특성이 Stolichnov 등이 제안한 모델에 적합하며 Ir 전극같이 반응하는 경우에는 위의 모델보다는 계면 특성에서 나타나는 Schottky 모델이 적합함을 알 수 있다.

4. 결 론

상부전극, Pt, Ir 그리고 IrO₂에 따라 수소 열처리전과 후, 그리고 회복열처리시 누설전류특성을 고찰하였다. Pt/PLZT/Pt 캐패시터는 수소열처리 후에 다시 회복열처리를 수행하면 완전히 이력곡선의 회복을 보이며 또한 피로특성도 거의 회복된다. IrO₂ 상부전극은 300°C, 20분, 4% 수소열처리시 완전히 Ir 금속으로 환원된다.

Pt과 IrO₂ 상부전극의 경우에 누설전류의 거동은 열처리 조건에 관계없이 강한 시간 의존성을 갖는 space-charge influenced injection 모델로 설명된다. 반면에 Ir 상부전극의 경우는 Ir과 PLZT 사이의 계면에 형성된 전도성 상인 IrPb로 인해 높은 누설전류 밀도를 보이면서 relaxation

current 영역이 없이 steady state 영역을 보이는, 주로 Schottky barrier 모델에 의해 설명된다.

참 고 문 헌

1. T. Nakamura, Y. Nakao, A. Kamisawa, and H. Takasu, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1522 (1994).
2. T. Nakamura, Y. Nakao, A. Kamisawa, and H. Takasu, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, **34**, 5184 (1995).
3. M. Shimizu, H. Okino, H. Fujisawa, and T. Shiosaki, *ISAF Proc. IEEE Int. Symp. Appl. Ferroelectrics* **10**, 471 (1996).
4. K. Hong, I.K. You, Y.S. Yu, and S.K. Lee, *Integr. Ferroelectr.* **21**, 511 (1998).
5. K. Ishihara, T. Ishikawa, K. Hamada, S. Onishi, J. Kudo, and L. Sakiyama, *Integr. Ferroelectr.* **6**, 301 (1995).
6. K. Kushida Abdelghafar, H. Miki, K. Torii, and Y. Fujisaki, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3188 (1996).
7. N. Ikarashi, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1955 (1998).
8. J-P. Han and T.P. Ma, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1267 (1997).
9. Y. Fujisaki, K. Kushida-Abdelghafar, H. Miki, and Y. Shimamoto, *Integr. Ferroelectr.* **21**, 83 (1998).
10. K. Kushida-Abdelghafar, M. Hiratani, and Y. Fujisaki, *J. Appl. Phys.* **85**, 1069 (1999).
11. I. Stolichnov and A. Tagantsev, *J. Appl. Phys.* **84**, 216 (1998).
12. S. Aggarwal, S.R. Perusse, C.W. Tipton, and R. Ramesh, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1973 (1998).
13. D.J. Wouters, G.J. Willems, and H.E. Maes, *Microelectron. Eng.* **29**, 249 (1995).
14. S.G. Yoon, D. Wicaksana, D.J. Kim, S.H. Kim, and A.I. Kingon, unpublished at *J. Mater. Res.*
15. S.H. Kim, J.G. Hong, S.K. Streiffer, and A.I. Kingon, *J. Mater. Res.* **14**, 1018 (1999).