

## Pt/SBT/Si, Pt/SBT/Pt 강유전체 게이트 구조에서 수소 열화 현상 및 Ir 게이트 전극에 의한 열화 방지 방법

박전웅 · 김익수\* · 김성일\* · 김용태\* · 성만영

고려대학교 전기공학과 반도체 & CAD 연구실, \*한국과학기술연구원 반도체소자연구실

### Hydrogen Degradation of Pt/SBT/Si, Pt/SBT/Pt Ferroelectric Gate Structures and Degradation Resistance of Ir Gate Electrode

Jun Woong Park, Ik Soo Kim\*, Seong-Il Kim\*, Yong Tae Kim\*, and Man Young Sung

Department of Electrical Engineering, Korea University, Seoul, Korea 136-701  
Korea Institute of Science & Technology, Seoul, Korea 136-791

**초 록:** 본 연구에서는 Pt/SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>(SBT)/Si (MFS)와 Pt/SBT/Pt (MFM) 각각의 구조에서 수소 열처리에 의한 SBT 박막의 물리, 전기적 영향에 대해 연구하였다. SBT 박막의 미세구조 및 전기적 특성은 수소 열처리 후에 SBT 박막의 손상으로 열화된다. 특히, Pt 전극에 의한 SBT 박막의 열화 현상을 연구하기 위해 각각 Si 와 Pt 위에 SBT 를 증착하여 같은 조건으로 열처리를 하였다. XRD, XPS, P-V, C-V 측정을 통해 Pt 전극 없이 SBT 자체로도 수소 열처리 후에 열화 됨을 확인 할 수 있었다. 또한, 수소 열화 현상이라고 하는 촉매 반응으로 SBT 열화 현상이 Pt로 가속화되었다. 이러한 현상을 방지하기 위해서 새로운 Ir 전극을 제안하여 Ir/IrO<sub>2</sub>/SBT/IrO<sub>2</sub> 구조에서의 수소 열처리 전후 및 회복 열처리를 통해 SBT 박막의 전기적 특성을 연구하였다. P-V 측정을 통해 SBT 박막을 이용한 MFM구조에서 Ir이 열화 방지용 전극 물질로의 활용 가능성을 확인하였다.

**Abstract:** We have investigated the effects of hydrogen annealing on the physical and electrical properties of SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (SBT) thin films in the Pt/SBT/Si (MFS) structure and Pt/SBT/Pt (MFM) one, respectively. The microstructure and electrical characteristics of the SBT films were deteriorated after hydrogen annealing due to the damage of the SBT films during the annealing process. To investigate the reason of the degradation of the SBT films in this work, in particular, the effect of the Pt top electrodes, SBT thin films deposited on Si, Pt, respectively, were annealed with the same process conditions. From the XRD, XPS, P-V, and C-V data, it was seen that the SBT itself was degraded after H<sub>2</sub> annealing even without the Pt top electrodes. In addition, the degradation of the SBT films after H<sub>2</sub> annealing was accelerated by the catalytic reaction of the Pt top electrodes which is so-called hydrogen degradation. To prevent this phenomenon, we proposed the alternative top electrode material, i.e. Ir, and the electrical properties of the SBT thin films were examined in the Ir/IrO<sub>2</sub>/SBT/IrO<sub>2</sub> structures before and after the H<sub>2</sub> annealing and recovery heat-treatment processes. From the results of the P-V measurement, it could be concluded that Ir is one of the promising candidate as the electrode material for degradation resistance in the MFM structure using SBT thin films.

**Keywords:** hydrogen annealing, Bi-layered perovskite, interface trap

#### 1. Introduction

PZT(Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>), SBT(SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>) 등과 같은 강

유전체 박막은 비휘발성 메모리 소자에 응용하기 위해 오랜 기간동안 폭 넓게 연구되어 왔다<sup>1-3)</sup>. 이들 강유전체 중 SBT 박막은 Bi 층상구조로서 이미

많이 연구되어 왔던 Pb 계열의 강유전체 보다 휘발성이 낮으며 층상구조로서 피로 현상을 일으킬 수 있는 산소 공공을 효과적으로 차단할 수 있는 물질로 주목 받아 왔으며 비휘발성 메모리의 성능을 좌우할 수 있는 높은 자발분극 값과 낮은 누설전류, 그리고 앞서 언급한 소자의 구동 시 발생하는 분극 반전에 의한 박막의 피로 현상을 방지할 수 있는 물질로 비휘발성 메모리 소자의 적용에 가장 근접한 강유전체로 대두되고 있다<sup>4,5</sup>. 그러나, 이러한 강유전체 SBT 박막이 실제로 메모리 소자에 응용되기 위해서는 현재 CMOS 반도체 공정에서 실리콘 기판의 interface trap density를 낮추기 위해 수행되고 있는 수소 열처리 후의 capacitor 물질인 강유전체 박막의 강유전성 열화문제가 있다<sup>6</sup>. 기존의 연구에서는 반도체 공정의 수소 열처리 온도인 400°C 부근 및 그 이상의 온도에서 수소 열처리에 의한 열화 현상을 연구하였지만 여전히 정확한 열화 발생의 이유에 대해서는 밝히지 못하고 있다. 몇 가지 가능성으로는 Pt 전극과의 촉매반응에 의한 강유전체 박막의 내의 산소의 환원, 표면의 거칠기 변화, 그리고 수소 이온에 의한 domain의 pinning 등과 같은 것들이 있다<sup>7-10</sup>. 그러나, 아직 Pt의 촉매 작용에 의한 열화가 아닌 강유전체 박막 자체의 수소 열화 현상을 고려한 결과는 없었다. 따라서 본 연구에서는 SBT 박막의 수소 열처리 시 Pt의 영향을 비교하기 위해 SBT/Si, SBT/Pt, 그리고 Pt/SBT/Pt 구조에서 수소 열처리를 하여 온도 변화에 따른 수소 열처리 후의 SBT 박막의 강유전 특성 및 강유전체 박막 자체의 수소 열화에 대해 연구하였으며 Pt 전극 대신에 Ir 전극의 사용하여 수소 열화의 방지에 어느 정도 효과가 있는지 확인하였다.

## 2. Experimental

강유전체 SBT 박막은 유기금속 분해법(metal organic decomposition: MOD)을 이용하여 Si, Pt/TiO<sub>2</sub>/Si 및 IrO<sub>2</sub>/Si 기판에 3000 rpm으로 2분간 회전 코팅(spin coating) 하였으며, 증착 후 용매 및 유기물 제거를 위하여 250°C와 500°C에서 핫 플레이트(hot plate) 위에서 각각 5분간 건조하였다. 1회 회전 코팅한 SBT 박막의 두께는 약 70 nm였으며, 3회 코팅하여 210 nm의 SBT 박막을 얻었다. 증착된 SBT 박막은 800°C에서 1시간 동안 전기로에서 산

소 분위기에서 열처리를 하여 결정화 하였으며, 전기적 특성을 측정하기 위한 금속/강유전체/실리콘(MFS)과 금속/강유전체/금속(MFM)구조를 제작하기 위해 상부전극을 스퍼터링법으로 증착 하였고, 전극 물질은 Pt와 Ir을 사용했다. 수소 열처리 동안 강유전체 박막 자체의 열화 효과를 확인하기 위해서 상부 및 하부 전극이 없는 즉, Si 기판 위에 증착된 SBT 박막을 5%의 수소가 첨가된 질소 분위기에서 150°C부터 800°C까지 각각 10분간 열처리를 하였으며 Pt와 Ir 전극의 수소 열화에 미치는 영향의 차이를 확인하기 위하여 SBT/Pt 및 SBT/Ir 구조에서도 같은 조건으로 수소 열처리를 하였다. 수소 열처리 후, 산소 분위기에서 다시 강유전체 특성이 회복되는지 여부를 확인하기 위하여 800°C에서 30분간 회복 열처리를 시행하였다. 제작된 시편의 결정성 및 상 변화를 조사하기 위하여 XRD 및 XPS 분석을 하였고 전기적 특성의 변화를 분석하기 위하여 MFM구조는 Polarization-Voltage(P-V) 곡선을, MFS구조는 Capacitance-Voltage(C-V)를 측정하였다. Interface trap density를 측정하기 위하여는 High-Frequency C-V와 Quasi-Static C-V를 사용하였다.

## 3. Results and Discussion

제작된 SBT/Si 구조를 수소 열처리 전 산소 분위기에서 결정화 시킨 후 SBT 박막을 500°C, 600°C, 700°C, 800°C에서 수소 열처리 한 후의 결정성을 Fig. 1(a)에 각각 나타내었다. Fig. 1(a)에서 수소 열처리 후에 수소 열처리 온도가 증가함에 따라 수소 열처리 전과 비교하여 SBT 박막의 주 배향인(115) 방향의 peak가 점점 감소하였으며, 700°C이상의 수소 열처리 온도에서는 거의 사라지는 것을 관찰할 수 있었으며 또한, 수소 열처리 전에 볼 수 없었던 다른 새로운 방향을 가진 peak가 나타나고 있다. Fig. 1(b)는 각각의 온도에 대해 수소 열처리한 Fig. 1(a)시편에 대해 강유전체 특성 회복 여부를 확인하기 위해 각각의 온도에서 다시 산소 분위기에서의 열처리 한 XRD 분석 결과이다. Fig. 1(b)에서 800°C 산소 분위기로 회복 열처리를 30분 한 후에는 수소 열처리에 의해 생성된 2차상들이 사라졌으며 비교적 낮은 온도인 500°C, 600°C에서 수소 열처리 한 시편의 (115)

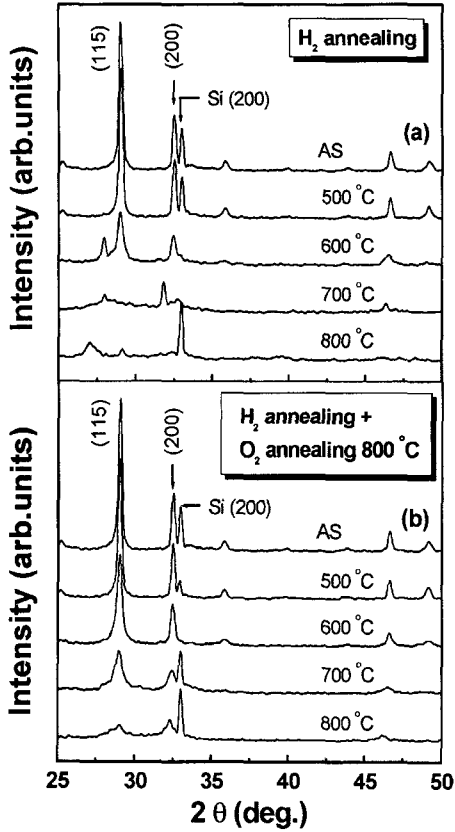


Fig. 1. XRD patterns of (a) the SBT films after the H<sub>2</sub> annealing at 500~800°C and (b) the SBT films after the additional O<sub>2</sub> annealing at 800°C.

peak는 산소 열처리 후에 거의 회복 됨을 보여 준다. 이러한 결과로 보아 우선 Pt 전극이 없는 상태에서 수소 열처리는 강유전체 박막에 영향을 주는 것을 알 수 있었으며 수소 열처리 후의 2차상 생성 및 상 변화 이유를 정확히 이해하기 위해서 XPS 분석을 통해 수소와 산소 열처리 전후 SBT 박막을 관찰하였다.

Fig. 2는 SBT/Si 박막의 수소 열처리 전 후 및 회복 열처리 후의 Bi 고유의 binding energy를 의미하는 4f<sub>7/2</sub>와 4f<sub>5/2</sub> doublet peak를 나타낸 XPS 분석 결과이다. Fig. 2(a)는 수소 열처리 전의 결정화된 SBT 박막의 Bi 4f<sub>7/2</sub>와 4f<sub>5/2</sub> peak이며, 이때의 binding energy 값은 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상을 나타내는 159.3, 164.6, eV로 각각 나타난다. Fig. 2(b)는 5%의 수소와 95%의 질소 혼합 가스 분위기에서 500°C에서 10분간 수소 열처리 후의 결과이다. SBT 박막 내에

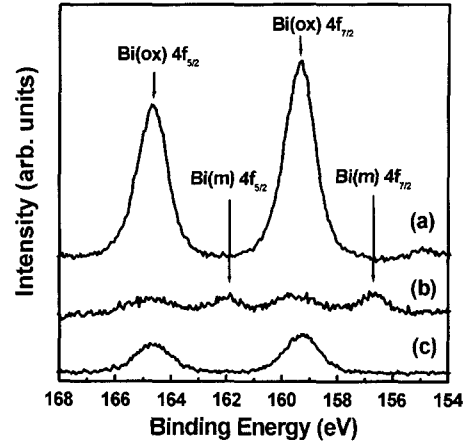


Fig. 2. XPS spectrum of the SBT films (a) before the H<sub>2</sub> annealing, (b) after the H<sub>2</sub> annealing at 800°C, and (c) after the recovery annealing at 800°C in O<sub>2</sub> ambient.

서 Bi는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 metallic Bi 두 가지 형태로 존재 하는데, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상이 Fig. 2(b)처럼 수소 열처리 후 Bi-O 결합이 수소 열처리의 영향으로 분해되어 Bi(m) 4f<sub>7/2</sub>와 Bi(m) 4f<sub>5/2</sub>와 같이 metallic Bi로 환원 되었음을 알 수 있다. 이때의 binding energy값은 각각 156.7, 162.0 eV를 나타낸다. 그러나 Fig. 2(c)에서 알 수 있듯이 산소를 첨가하여 수소 열처리로 인한 SBT 박막내의 열화를 회복하기 위한 열처리를 한 후에는 Bi와 산소의 반응으로 Bi-O결합이 다시 회복됨을 의미하는 peak가 다시 나타나는 것을 확인 할 수 있었다. Fig. 1과 Fig. 2의 결과에서처럼 Pt 전극을 적용하지 않은 SBT/Si 구조에서도 수소 열처리에 의해 강유전체의 결정구조가 변화하며 높은 온도일수록 결정성이 감소하는 것은 Bi의 활발한 휘발성과 Bi-O 결합을 감소시키는 수소와의 반응속도가 증가하기 때문인 것으로 판단된다. 수소 열처리가 SBT 박막의 전기적 특성에 미치는 영향을 알아보기 위해서 Pt/SBT/Si (MFS) 구조를 이용하여 인가전압 5 V에서 C-V곡선을 측정하였다. Fig. 3(a)는 SBT/Si 구조를 수소 열처리 후 상부전극 Pt를 새도우 마스크를 이용하여 증착하여 측정한 C-V 측정 결과이고, Fig. 3(b)는 수소 열처리한 후 다시 산소 분위기에서 800°C로 30분간 회복 열처리한 것이다. 수소 열처리 온도가 증가함에 따라 정전용량과 메모리 윈도우가 감소함을 알 수 있으며 앞서 살펴본 Fig. 2의 결과에서 처

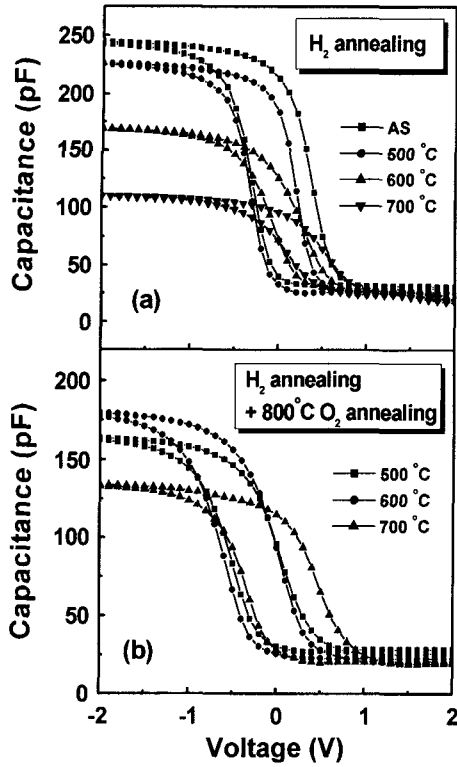


Fig. 3. C-V hysteresis curves of the Pt/SBT/Si (a) after the H<sub>2</sub> annealed SBT film and (b) after recovery O<sub>2</sub> annealed SBT film.

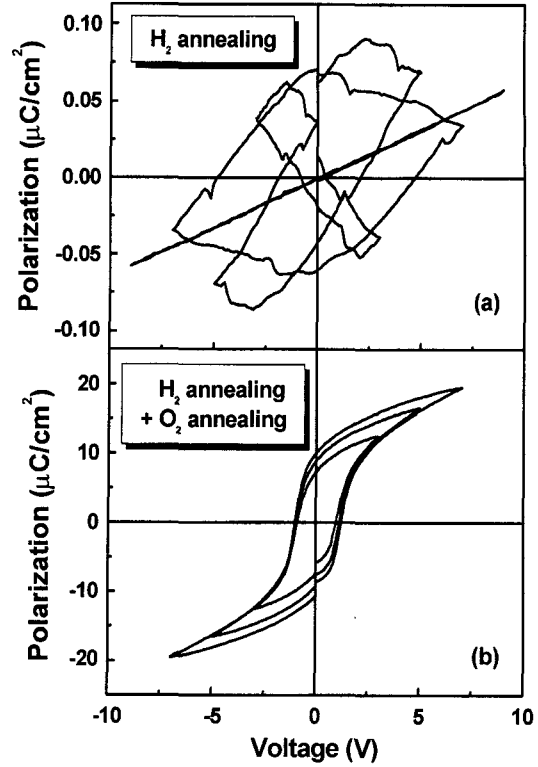


Fig. 5. P-V curves of the Pt/SBT/Pt structures (a) after H<sub>2</sub> annealing at 500°C (b) after recovery annealing at 800°C in O<sub>2</sub> ambient.

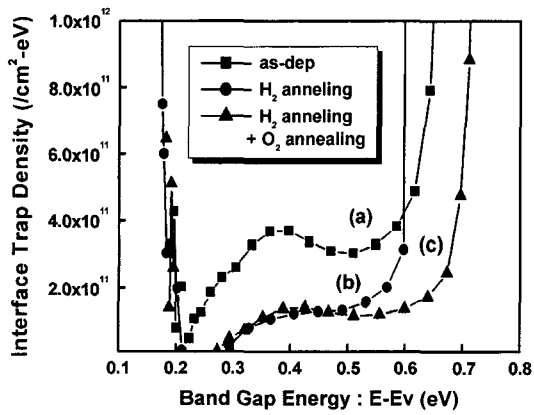


Fig. 4. Interface trap density of the Pt/SBN/Si (a) before H<sub>2</sub> annealing (b) after H<sub>2</sub> annealing at 500°C and (c) after recovery annealing at 800°C in O<sub>2</sub> ambient.

럼 Bi-O결합의 파괴에 의한 결정성의 감소로 SBT 박막의 유전율이 감소했기 때문이다. 측정된 정전 용량에 의한 유전율은 수소 열처리 전과 700°C 수

소 열처리 후 각각 72, 32이였으며 메모리 윈도우는 인가전압 5V에서 각각 0.67, 0.42V로 감소하였다. 그러나 800°C에서 회복 열처리 후에는 Fig. 3(b)에서 볼 수 있듯이 그 특성들이 다시 회복됨을 알 수 있었다. Fig. 4는 Pt/SBT/Si 구조의 수소 열처리 전, 후 및 회복열처리 후 interface trap density 변화를 나타낸다. 수소 열처리 전, 후의 interface trap density는 각각  $3.30 \times 10^{11}/\text{cm}^2$ ,  $1.58 \times 10^{11}/\text{cm}^2$  이었으며 이는 반도체 CMOS 공정에서의 수소 열처리의 역할과 같은 결과라고 판단된다. 특이할 만한 사항은 산소를 첨가한 회복 열처리 후에도 interface trap density가  $1.21 \times 10^{11}/\text{cm}^2$ 로 약간 감소함을 확인하였다. Fig. 5(a)는 Pt 전극이 강유전체에 수소 열화현상에 어느 정도 영향을 미치는지 알아보기 위하여 SBT/Pt 구조를 500°C에서 수소 열처리 한 후 상부 전극을 증착하여 MFM 구조를 제작하여 P-V특성을 관찰 한 것이다. MFS 구조에서와 마찬가지로 수소가 첨가된 환원성 분위기에

서의 열처리는 박막 내부에서 발생된 산소 결핍에 의해 반전 가능 분극이 pinning되어 강유전성이 퇴화 되었다고 할 수 있으며 Pt 전극이 하부에 존재 함으로 인해서 MFS 구조보다 더욱 빠르고 심각한 열화 현상이 일어남을 알 수 있었다. 이를 회복하 기 위해 800°C로 산소 분위기에서 회복 열처리를 한 결과를 Fig. 5(b)에 나타내었고 결핍된 산소들 이 대부분 보충되어 강유전체 특유의 전기적 특성

을 회복하는 것을 알 수 있었다. 이처럼 Pt 전극을 사용했을 때 심각한 수소 열화 현상을 확인하였으 며 근본적인 수소열화 방지를 위해 상부 및 하부 전극을 Ir 및 IrO<sub>2</sub>로 대체하여 수소 열처리에 따른 효과를 관찰해 보았다. Fig. 6은 Pt 전극을 사용한 MFM 구조를 대체하여 Ir/IrO<sub>2</sub>/SBT/IrO<sub>2</sub> 구조로 제작하여 500°C와 600°C에서 수소 열처리 한 후 P-V 측정 결과이다. Fig. 6(a)에서 Ir/IrO<sub>2</sub> 전극을 사용한 경우에 수소 열처리 전의 2Pr값이 7 V 인가 전압에서 11.3 μC/cm<sup>2</sup>으로 Pt 전극을 사용하였을 때 보다 다소 낮았다. 하지만 500, 600°C 온도에서 의 수소 열처리 후의 P-V 특성을 나타내는 Fig 6(b)와 (c)에서 볼 수 있듯이 hysteresis curve 를 유지할 뿐만 아니라 2Pr 값도 온도에서의 수소 열처 리 후에도 인가전압 7 V에서 각각 8.0, 7.6 μC/cm<sup>2</sup> 으로 유지함을 통해 수소 열처리에 대한 저항성을 확인 할 수 있고 이것으로 Pt 전극의 촉매 작용에 의한 수소 열화 현상을 방지할 수 있는 대안으로 판단된다.

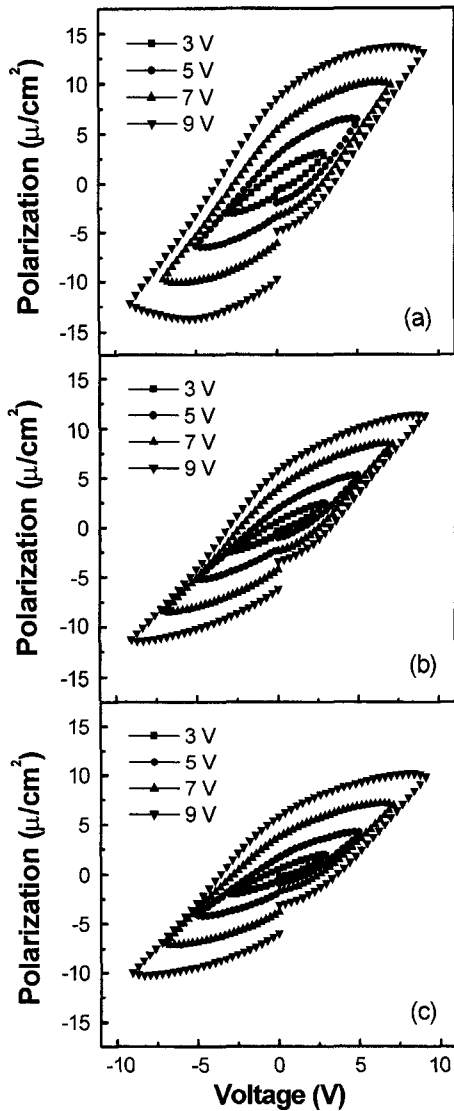


Fig. 6. P-V curves of the Ir/IrO<sub>2</sub>/SBT/IrO<sub>2</sub> structures (a) before H<sub>2</sub> annealing (b) after H<sub>2</sub> annealing at 500°C and (c) after H<sub>2</sub> annealing at 600°C.

#### 4. Conclusion

SBT 박막의 결정 구조와 전기적 특성에 대한 수소 열처리와 회복 열처리의 효과에 대해 연구하였 다. SBT 박막의 강유전 특성은 Pt 전극이 없는 상 태에서도 수소의 환원 분위기 때문에 Bi-O 결합의 파괴로 열화되며 Pt 전극 위에 증착 되어 있는 MFS 구조에서는 그 속도가 더욱 증가됨을 알 수 있었다. 수소 열처리 후에 메모리 윈도우는 인가 전압 5 V에서 0.67 V에서 0.42 V로 감소 하였으며 회복 열처리 후에는 원래의 값으로 돌아오는 것을 interface trap density와 2Pr 값과 함께 확인하였다. 또한 기존의 Pt 전극을 사용한 MFM 구조에 대신 Ir/IrO<sub>2</sub>/SBT/IrO<sub>2</sub> 구조와 같이 산화물계 전극으로 대체 사용하여 수소 열화 현상을 방지 가능성 확 인을 통하여 MFM구조가 적용되는 MFMIS 게이트 구조에 적용하여 비파괴 판독형(non-destructive read out) MFMIS-FET 소자에 적용할 수 있을 것 으로 판단된다.

#### References

1. J. F. Scott, M. C. Scott, C. A. Paz de Araujo, and L.

- D. McMillan, "Fatigue-free ferroelectric capacitors with platinum electrodes", *Nature (London)*, 374, 627 (1995).
2. Y. Fujimori, N. Izumi, T. Nakanura, A. Kamisawa, and Y. Shigenmatsu, "Development of Low Dielectric Constant Ferroelectric Materials for the Ferroelectric Memory Field Effect Transistor", *Jpn. J. Appl. Phys. Part I*, 36, 5635 (1997).
  3. K. Watanabe, M. Tanaka, E. Sumitomo, K. Katori, H. Yagi and J. F. Scott, "Spin-coated ferroelectric  $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  thin films", *Appl. Phys. Lett.* 73, No.1, 126 (1998).
  4. H. Ling, A. Li, D. Wu, T. Yu, Z. Liu, and N. Ming, "Structure and electrical properties of  $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  thin films annealed in different atmosphere", *Materials Lett.* 49, 303-307 (2001).
  5. S. B. Xiong and S. Sakai, "Memory properties of  $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  thin films prepared on  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  substrates", *Appl. Phys. Lett.* 75, No.11, 13 (1999).
  6. B. Yang, C. W. Suh, C. G. Lee, E. Y. Kang, Y. M. Kang, S. S. Lee, S. K. Hong, N. S. Kang, and J. M. Yang, "Hydrogen barriers for  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ -based ferroelectric memories", *Appl. Phys. Lett.* 77, No 9, 1372-1374 (2000).
  7. J. S. Cross, Y. Horii, N. Mizuta, S. Watanabe and T. Eshita "IrO<sub>2</sub>/Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>/Pt Capacitor Degradation with D<sub>2</sub> Gas at Elevated Temperature", *Jpn. J. Appl. Phys.* 41, 698-701, (2002).
  8. K. Abdelghafar, H. Miki, K. Torii, and Y. Fujisaki, "Electrode-induced degradation of  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  (PZT) polarization hysteresis characteristics in Pt/PZT/Pt ferroelectric thin-film capacitors", *Appl. Phys. Lett.* 69, Issue 21, 3188-3190 (1996).
  9. S. Seo, J. G. Yoon, T. K. Song, B. S. Kang, and T. W. Noh, "Mechanism of low temperature hydrogen-annealing-induced degradation in  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$  capacitors", *Appl. Phys. Lett.* 81(4), 697-699 (2002).
  10. I. Koiwa, T. Kanehara, H. Kato, S. Ono, A. Sakakibara, T. Osaka and K. Asami, "Effects of H<sub>2</sub> Sintering and Pt Upper Electrode on Metallic Bi Content in  $\text{Sr}_{0.9}\text{Bi}_{2.1}\text{Ta}_2\text{O}_9$  Thin Films for Ferroelectric Memories Prepared by Sol-Gel Method", *Jpn. J. Appl. Phys.* 37, 5192-5197 (1998).