

Sr_{0.8}Bi_{2.4}Ta₂O₉/Pt/Si 구조의 수소열처리에 의한 강유전특성 열화에 미치는 W-N/Pt전극효과

이창우

국민대학교 나노전자물리학과

Effects of W-N/Pt Bottom Electrode on the Ferroelectric Degradation of Sr_{0.8}Bi_{2.4}Ta₂O₉/Pt/Si Structure due to the Hydrogen Annealing

Chang Woo Lee

Nano & Electronic Physics, Kookmin University, 136-702,
Cheongnung-dong, Seongbuk-gu, Seoul Korea

초 록: Sr_{0.8}Bi_{2.4}Ta₂O₉(SBT)/Pt구조에서 350°C 온도로 수소열처리에 의한 강유전특성 열화를 방지하기 위한 W-N/Pt 하부전극의 효과를 살펴보았다. 그 결과 Pt와 SBT 박막사이에 증착된 W-N박막에 의해 수소의 확산을 차단할 수 있었다. Pt 표면에서 수소원자가 화학적인 흡착이 일어나지 않음으로써 흡착된 수소가 SBT 박막내의 산소와 결합하게 됨으로써 oxygen deficiency가 발생하는 것을 막을 수 있었다. W-N 박막이 양호한 확산방지막으로 작용하여 강유전특성의 열화현상을 방지 할 수 있었다.

Abstract: We have investigated the effects of W-N/Pt bottom electrode on the ferroelectric degradation of Sr_{0.8}Bi_{2.4}Ta₂O₉(SBT)/Pt due to hydrogen annealing at 350°C in N₂ gas atmosphere containing 5% H₂ gas for 1hr. As a result, inserting the W-N thin films between SBT and Pt, this W-N thin film prevents hydrogen molecules to be chemisorbed at the Pt electrode surface of at the electrode/ferroelectric interface during hydrogen annealing. These hydrogen atoms can diffuse into the SBT and react with the oxide causing the oxygen deficiency in the SBT film, which will result in the ferroelectric degradation. Experimental results show that W-N thin film is a good diffusion barrier during the hydrogen annealing.

Keywords: W-N thin films, diffusion barrier, W-N/Pt bottom electrode

1. 서 론

최근에 강유전체 물질을 중심으로 스마트카드를 위시한 강유전체 메모리의 개발에 큰 진전을 이루고 있다. 특히 게이트 절연물질을 강유전체를 이용하는 트랜지스터는 NDRO FeRAM (Nondestructive Readout Ferroelectric Random Access Memory)의 셀소자로서 큰 관심을 모으고 있다¹⁻³⁾. 최근 주로 사용되는 강유전체 재료는 Bi layer를

기본으로 하는 SBT (Sr_{0.8}Bi_{2.4}Ta₂O₉) 박막으로 층상의 페로브스카이트 (perovskite) 구조를 가지고 있는 재료이다. SBT박막은 MOD (metal organic deposition) 방법으로 증착되는데, 보유력 (retention), 피로도 (fatigue), 누설전류 (leakage current) 등에서 탁월한 특성을 가지는 유전체로 알려지고 있다. 그러나 강유전체박막이 공통적으로 가지고 있는 수소분위기의 열처리에 의한 강유전특성 열화는 피하지 못하고 있는 실정이다. 일반적인 반

*Corresponding author
E-mail: cwlee@kookmin.ac.kr

도체소자 제조공정에서 금속배선공정에 따른 수소열처리는 금속과 반도체의 접합저항을 떨어뜨리기 위한 필수적인 수단이지만 강유전체를 사용한 소자에서는 전극으로 사용되는 Pt와 수소사이의 catalytic activity에 의하여 수소원자가 Pt전극표면에 화학적으로 흡착되어 있다가 열처리 온도가 상승하면 SBT 박막 속으로 확산해 들어가 SBT내의 산소를 감소시키는 쪽으로 반응이 일어난다^{4,6)}. 특히 그 중에 Pt 박막은 수소에 대해 강력한 촉매가 되므로 이에 대한 수소확산방지막에 대한 연구가 필수적이다. 본 연구에서는 Pt전극의 수소흡착을 막을 수 있도록 W-N (tungsten nitride) 박막을 원자층 증착방법으로 매우 얇게 올려서 W-N/Pt 하부전극을 형성하였다⁷⁾. W-N/Pt기판위에 SBT 강유전체 박막을 증착하여, SBT/W-N/Pt/Si 구조의 소자를 제조하여 수소열처리를 통해 강유전 특성, 결합에너지 특성, 결정구조, 누설전류 특성 등에 대하여 조사하였다.

2. 실험방법

본 실험에 사용한 기판은 보론이 첨가된 p-type 의(100) 실리콘 기판을 이용하였으며, 비저항은 5~6 $\Omega\cdot\text{cm}$ 였다. 실리콘 기판을 세척한 후 HF (10:1) solution에 넣은 다음 탈이온수로 세척하였고, 질소가스로 건조시킨 다음 원자층 증착을 위해 원자층 증착장치내에 기판을 장입하였다. 반응기 내부의 압력은 10⁻⁷ Torr 이하로 유지시킨 다음 텅스텐 가스와 암모니아 가스를 교대로 넣어 W-N박막을 원자층으로 증착하였다⁵⁾. 이때 암모니아 (NH₃), 알곤 (Ar), 텅스텐 가스 (WF₆)를 0.2~1s, purge 5s, 0.2~1s씩 순차적으로 흘리면서 W-N박막을 50 - 200 Å 두께로 증착하였다. 이렇게 증착된 박막기판위에 Sr_{0.8}Bi_{2.4}Ta₂O₉ (SBT) 박막을 스펀코팅법을 이용하여 증착하였으며, 200~400°C 정도에서 3분간 열처리를 하여 솔벤트와 유기물들을 제거하였다. 코팅과 열처리를 반복하여 박막의 총 두께가 100 nm 정도 되게 하였다. 만들어진 박막은 산소분위기 속에서 800°C 에서 1시간 동안 열처리를 하여 박막의 전기적, 형상학적 특성을 조사하였다. SBT 박막의 결정성을 조사하기 위하여 X-ray diffraction (XRD) 을 이용하였다. W-N 박막 자체의 수소 열처리에 따른 영향을 살펴보기 위하여 수소열처

리 후 W-N 박막에 대해 X-ray photoemission spectrometry (XPS) 분석을 실시하였다. 그리고 SBT/W-N/Pt/Si구조 및 SBT/Pt/Si구조에 대하여 350°C 에서 30분간 수소열처리 후 SBT의 결정성을 XRD 를 통하여 조사하였다. Pt/SBT/Pt/Si, Pt/SBT/W-N/Pt/Si 소자구조를 통해 흐르는 누설전류특성은 HP4156 장치를 이용하여 측정하였다. 또한 박막의 표면형상은 atomic force microscopy (AFM)을, 단면형상은 transmission electron microscopy (TEM) 을 이용하였다.

3. 결과 및 논의

Fig. 1은 Pt/Si 기판위에 원자층 증착장치를 이용하여 W-N 박막을 증착한 후 표면거칠기 (surface roughness)를 조사한 AFM 측정 데이터이다. 수소 열처리를 하기전에 평균 거칠기는 19.87 Å 인데, 1시간 동안 수소 열처리를 한 후의 평균 표면거칠기는 20.12 Å으로 수소 열처리를 한 후가 0.25 Å 정도 차이를 나타내어 열처리 전·후의 표면거칠기의 영향은 크지 않음을 알 수 있었다. 수소 열처리가 W-N 박막내에 어떠한 영향을 미치는가를 살

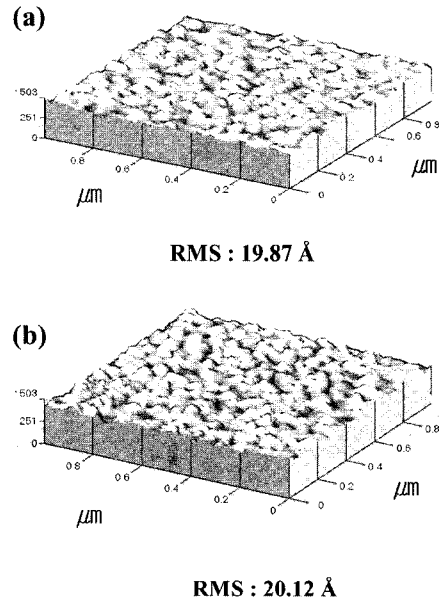


Fig. 1. AFM images of (a) the as-deposited W-N thin films and (b) the W-N thin films after the H₂ annealing for 1 hr.

펴보기 위하여 XPS분석을 실시하였다. Fig. 2(a)는 수소 열처리를 하기 전의 W-N 박막에서의 XPS 분석결과이다. Peak 1은 W_{4f} 7/2 에서 발생한 것으로 31.674 eV이며, W_{4f} 5/2 는 33.735 eV의 결합에너지가 관찰되었다. 그리고 세번째 peak의 결합에너지는 35.944 eV에서 관측되는데 이는 W 원소와 N 원소가 서로 결합하지 못하고 있는 상태임을 말해 준다. Fig. 2(b)는 한시간동안 수소 열처리를 한 후의 결과로써 peak 1인 W_{4f} 7/2 는 31.700 eV에서 관측되어 결합에너지가 0.026eV 정도 증가한 것을 알 수 있다. 또한 5/2 상태도 0.105eV 정도로 증가하였다. W (tungsten)의 결합에너지의 증가는 산소와의 결합에서 발생한다는 것은 이미 잘 알려진 사실이다. 따라서 수소열처리 과정에서 열처리로 인한 산소의 혼입을 완전히 배제할 수 없으므로 W-N 박막내의 산소와의 결합에 의한 에너지증가로 해석할 수 있다. 그러나 결합에너지의 증가가 매우 작으므로 산소와의 결합에 의한 영향이 크지 않음을 알 수 있다. 또한 peak 3을 살펴보면 N

(nitrogen) 원소와 결합하지 못한 W 원소의 emission intensity의 면적을 살펴볼 때 수소열처리 과정에서 수소나 산소의 영향이 크지 않음을 알 수 있다. 이러한 결과를 좀 더 구체적으로 확인하기 위하여 질소 N_{1s} 피크를 조사하였다. Fig. 3을 살펴보면 수소 열처리 전의 경우 397.4 eV 였는데, 수소 열처리를 한 후에 397.379eV로서 N 원소의 결합에너지의 변화는 거의 없음을 알 수 있고, 그 emission면적을 살펴봐도 수소열처리 전후에 차이가 거의 없었다.

Fig. 4는 SBT/W-N/Pt/Si 구조에 대한 수소 열처리 후의 단면TEM사진이다. 수소열처리를 한 후에도 SBT와 W-N의 계면이 뚜렷하게 구분되는 것으로 보아 서로 반응이 일어나지 않았음을 알 수 있으며, W-N박막의 두께는 약 5.8 nm임을 알 수 있었다. 또한 SBT/W-N/Pt/Si 구조에 대한 수소 열처리 전·후에 따른 특성변화를 살펴보았다.

Fig. 5(a)는 Pt/SBT/Pt/Si 구조에서 수소 열처리 전의 XRD분석결과이며, Fig. 5(b)는 수소 열처리 후의 XRD 결과이다. Fig. 5(b)에서 SBT 박막의 경

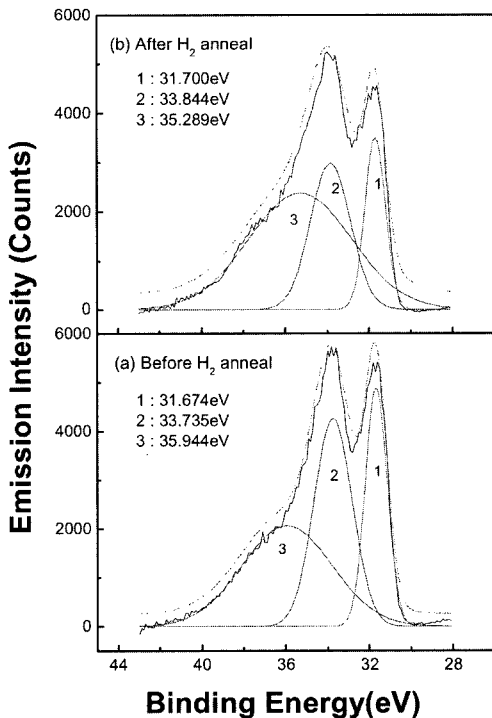


Fig. 2. Deconvoluted XPS spectra for W_{4f} in W-N thin films (a) before the H₂ annealing and (b) after the H₂ annealing for 1hr, respectively.

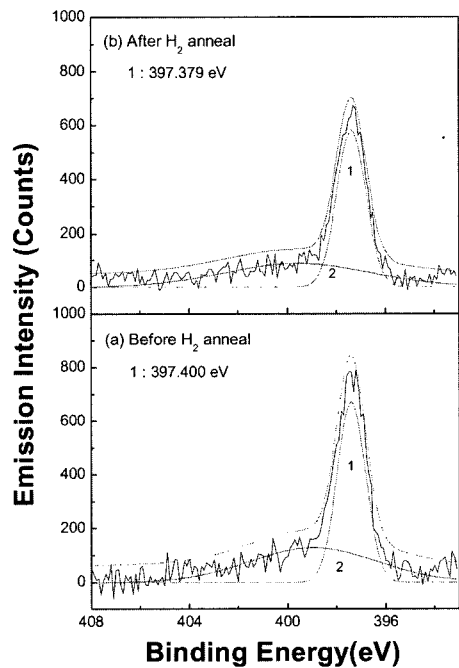


Fig. 3. Deconvoluted XPS spectra for N_{1s} in W-N thin films (a) before the H₂ annealing and (b) after the H₂ annealing for 1hr, respectively.

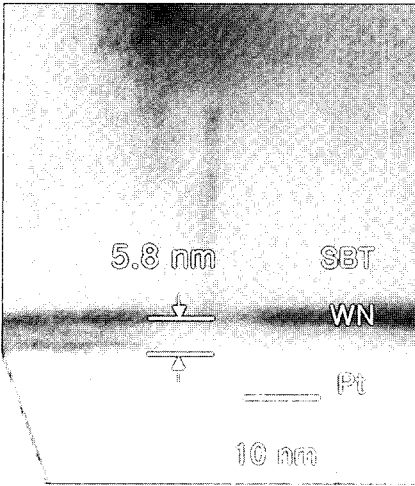


Fig. 4. Cross-sectional TEM photograph of SBT/W-N/Pt/Si structure after the H₂ annealing for 30 min.

우 (215), (1110) 방향의 결정들이 수소 열처리 후에 사라진 것을 알 수 있다. 이로 부터 수소 열처리에 의해 SBT/Pt/Si 계면이 영향을 받고 SBT박막의 결정구조가 변화되는 것을 알 수 있다. 반면에 Fig. 5(c)는 Pt대신 W-N/Pt를 하부전극으로 사용하

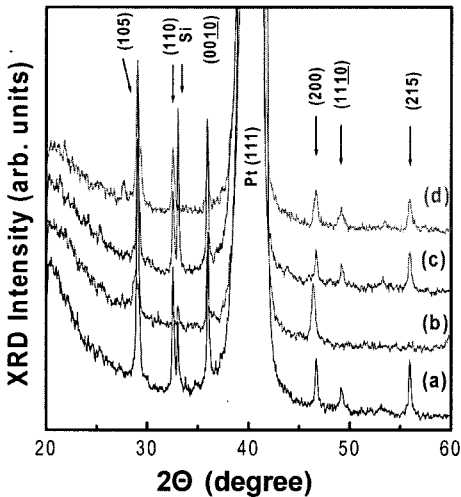


Fig. 5. XRD patterns of (a) the as-deposited Pt/SBT/Pt/Si structure and (b) the Pt/SBT/Pt/Si structure after the H₂ annealing at 350°C for 30 min, (c) the as-deposited Pt/SBT/W-N/Pt/Si structure and (d) the Pt/SBT/W-N/Pt/Si structure after the H₂ annealing at 350°C for 30 min.

여 Pt/SBT/WN/Pt/Si 구조를 만들고 수소 열처리하기 전의 XRD peak를 보여주고 있으며, Fig. 5(d)는 수소열처리를 한 후에 살펴본 XRD결과이다. 그림에서 알 수 있듯이 (215), (1110) 방향의 SBT결정이 그대로 나타남을 알 수 있다. 이 결과는 W-N박막이 수소분위기의 열처리 동안 수소의 확산을 막아줌으로써 Pt 표면에서 수소원자가 화학적인 흡착이 일어나지 않게 된다. 따라서 SBT박막과 Pt표면에 흡착된 수소가 반응하여 SBT박막내에 산소결핍이 발생하는 것을 막아줌으로써 결정구조의 변화가 일어나지 않았음을 말해 준다^{3,4}. 뿐만 아니라 W-N박막은 수소열처리 동안에 혼입되는 산소와 그다지 반응하지 않음을 보여주며, 동시에 SBT박막내의 산소와도 반응이 거의 일어나지 않음으로서 SBT 박막의 결정구조에 영향을 미치지 않는 결과를 가져왔다.

Fig. 6은 수소 열처리 전에 Pt/SBT/W-N/Pt/Si 구조와 Pt/SBT/Pt/Si 구조에서 전압인가에 따른 누설전류의 변화를 살펴보았다. 그림에서 역삼각형 표시의 결과에서 알 수 있는 바와 같이 누설전류의 차이는 거의 없었다. 그러나 Pt/SBT/Pt/Si 구조에서는 수소열처리 후 누설전류가 급격히 증가하여 완전히 단선현상이 일어났으며, 따라서 결과를 그림으로 제시할 수는 없었다. 그러나 Pt/SBT/W-N/Pt/Si 구조에서는 Fig. 6의 검은색 점으로 표시된 결과와 같이 수소열처리전과 비교하여 보면 5V까지는 오히려 수소열처리후가 수소열처리전보다

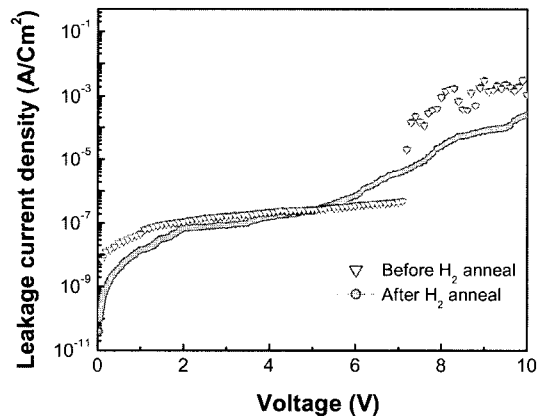


Fig. 6. Leakage current characteristics of SBT/Pt/Si and SBT/W-N/Pt/Si structures before and after the H₂ annealing at 350°C for 30 min.

누설전류특성이 양호한 것을 알 수 있었고, 5V 이상에서는 누설전류가 약간 증가하였으나, 7V 이후의 결과를 비교하면 누설전류의 급격한 증가가 나타나지 않음을 알 수 있었다. 이로부터 5.8 nm의 매우 얇은 W-N 박막으로도 수소의 확산을 차단함으로써 SBT 박막에서 결정구조의 열화와 동시에 누설전류의 열화를 막을 수 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

Sr_{0.8}Bi_{2.4}Ta₂O₉ (SBT) 박막에 대하여 수소 열처리를 할 때 Pt 전극은 수소에 대한 화학적 촉매역할을 하며 Pt 표면에서 수소의 화학적 흡착이 강하게 일어나게 된다. 결국 이러한 흡착된 수소원자가 불안정한 상태로 있기 때문에 온도가 상승함에 따라 SBT 박막내부로 침투하여 박막내의 산소와 결합하게 됨으로써 oxygen deficiency가 발생하게 된다. 그 결과 SBT 박막내의 결정구조가 변하게 되고, 누설전류가 급격히 증가하였다. 반면에 Pt대신 W-N/Pt 이중층을 하부전극으로 사용한 경우 수소 열처리 전·후에 SBT박막의 결정구조와 누설전류의 변화가 거의 일어나지 않음을 확인하였다. 이 결과로부터 W-N박막은 수소의 확산을 차단하며 SBT박막내의 산소와 반응하지 않음으로써 수소열처리에 대한 좋은 확산방지막 효과를 나타내었다. 이 결과는 향후 강유전체 커패시터나 강유전체 게이트구조에 대한 수소열화를 방지 하는데 사용될 수 있는 새로운 전극구조로 기대된다.

감사의 글

본 논문은 국민대학교의 재정적인 도움을 받았

음을 밝힙니다.

참고문헌

1. C. A. Paz de Araujo, J. D. Cuchiaro, L. D. McMillian, M.C. Scott and J.F. Scott, "Fatigue-free Ferroelectric Capacitors with Platinum Electrodes", *Nature (London)* 374, 627 (1995).
2. S. I. Shim, Y. S. Kwon, S. I. Kim, Y. T. Kim and J. H. Park, "Selective Etching Process of SrBi₂Ta₂O₉ and CeO₂ for Self-aligned Ferroelectric Gate Structure", *J. Vac. Sci. Technol.*, 22(4), 1559 (2004).
3. H. J. Chang and S. H. Hwang, "Characterization of (Bi,Lu)Ti₃O₁₂ Ferroelectric Thin Films on SiO₂/Si Substrates by Sol-gel Method", *J. Microelectronics & Packaging Soc.* 10(2), 7 (2003).
4. Y. T. Kim, D. S. Shin, Y. K. Park and I. -H. Choi, "Effects of Bi-Pt Alloy on Electrical characteristics of Pt/SrBi₂Ta₂O₉/CeO₂/Si Ferroelectric Gate Structure", *J. Appl. Phys.*, 86(6), 3387 (1999).
5. Y. Shimamoto, K. Kushida-A, H. Miki and Y. Fujisaki, "H₂ Damage of Ferroelectric Pb(Zr,Ti)O₃ Thin-film Capacitors - The Role of Catalytic and Adsorptive Activity of the Top Electrode", *Appl. Phys. Lett.*, 70, 3096, (1997).
6. J. W. Park, I. S. Kim, S. I. Kim, Y. T. Kim and H. Y. Sung, "Hydrogen Degradation of Pt/SBT/Si, Pt/SBT/Pt Ferroelectric Gate Structures and Degradation Resistance of Ir Gate Electrode", *J. Microelectronics & Packaging Soc.* 10(2), 49 (2003).
7. H. S. Sim, S. -I. Kim and Y. T. Kim, "Method to Enhance Atomic-layer Deposition of Tungsten-Nitride Diffusion Barrier for Cu Interconnect", *J. Vac. Sci. Technol.*, B21(4), 1411 (2003).