집적소자 제조과정에서 발생하는 금속전극의 열적 구조불안정성

글 _ 선호정
군산대학교 신소재공학과

1. 서론

유비퀴터스 센서 네트워크 (USN, Ubiquitous Sensor Network)를 구조물 안전진단, 지능형 자동차, 휴먼로봇 등 현대 사회에 필요한 여러 가지 산업분야에 적용하기 위하여 다방면으로 연구가 진행되고 있다. USN의 구현을 위해서는 고성능 센서의 개발이 필수적인데, 여기서 고성능이라함은 단지 소자의 우수한 전기적 특성만은 의미하는 것이 아니라 이동성 그리고 다양한 물리, 화학적 환경에 대응하기 위한 소형화 및 복합기능화를 포함하여 지칭한다.

소형 및 복합 다기능 센서의 집적화를 위해서는 각 센서 및 액츄에이터 소자에 적용되는 재료의 박막화가 필수적이다. 기능성 소재로는 $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT) 기반의 압전체 또는 강유전체 재료가 주로 사용되며 다양한 방법의 박막화 연구가 이루어져오고 있다. 또한 전극으로는 금속인 백금 (Pt) 박막이 많이 채용되고 있는데, Pt 전극은 우수한 내산화성을 지니고 있어 기능성 박막의 열처리시 산화되지 않고 전극의 역할을 수행할 수 있는 장점을 지니고 있다. 그러나 우수한 단위박막소재가 개발되더라도 집적소자 제작을 위한 적층 과정에서 여러 가지 형태로 문제가 발생할 가능성이 있다. 특히 복합소자의 경우 5층 이상의 적층이 예상되는데 적층 수가 늘어날수록 문제 발생의 소지는 증폭된다.

집적소자 제작시 발생하는 문제점들은 고온 열공정에 의해 발생한다. 압전체 등 기능성 박막은 대부분 세라믹 재료로써 특정 기능은 결정화된 소재에서 발휘된다. 따라서 박막소재의 결정화가 중요한데, 이를 위해서는 고온증착공정 또는 저온증착 후 고온 결정화 열처리공정이 요구된다. 금속전극이 적용되는 경우 이러한 열공정 중에 세라믹, 금속간 열특성 차이에 의해 적층구조에 심각한 결함이 발생할 가능성이 있다. 또한 벌크 소자에서와는 달리 각 박막 층간 계면의 면적이 크기 때문에 상호확산에 의한 소자특성 저하가 나타날 수 있다.

이러한 열적 불안정성 때문에 열공정의 제약이 발생하여 기능성 소재가 지니고 있는 고유의 특성이 100% 구현되지 못함으로써 제작된 소재의 기능이 만족스럽지 못하게 되는 경우가 많다. 따라서 열적 불안정성을 극복하기 위한 방안으로 전도성 세라믹 전극의 개발 및 적용을 고려해 볼 필요가 있다. 본고에서는 강유전체 박막과 Pt 또는 Ru와 같은 귀금속 전극을 적용한 FeRAM (Ferroelectric Random Access Memory) 캐패시터 제조 과정에서 발생하는 열적 구조 불안정 현상을 고찰해 보고자 한다.

2. 열적 구조불안정 현상

2.1. 힐록 (hillock)

Pt 박막과 SiO_2 간의 접착력이 매우 열악하여 박리가 쉽게 발생한다는 것은 잘 알려진 사실이다. Pt의 내산화성 및 화학적 안정성이 뛰어난 반면 접합부분에서 계면반응이 일어나지 않기 때문에 접착력이 매우 약하다. 따라서 Pt 박막은 단일막으로 집적소자에 적용할 수 없으

며 상,하부 접촉층과의 접합을 유지하기 위하여 접착막의 적용이 꼭 필요하다. 일반적으로 접착막으로써 얇은 Ti 박막이 주로 사용된다. Fig. 1은 SiO_2/Si 기판상에 Ti 접착막을 적용한 Pt(200nm)/Ti(20nm) 전극의 열처리에 의한 표면변화를 관찰한 단면 SEM 사진이다. Pt와 Ti 박막은 모두 dc 마그네트론 스퍼터법으로 제조하였으며 Pt 증착시 증착온도를 상온에서 500℃까지 차별화하였다. 후열처리는 산소분위기에서 650℃, 30분간 진행하였다. 그림에서 확인할 수 있는 바와 같이 증착온도가 상온 또는 200℃ 로 낮은 경우에는 힐록이 발생하였으며 400℃ 이상의 온도에서 증착한 경우에는 힐록을 발견할 수 없다.

금속 박막을 저온에서 증착하면 일반적으로 성막후 금속박막은 압축응력을 받게되며 증착온도를 높이면 인장응력으로 변화된다. 후열처리 과정에서는 금속 박막의 열팽창계수가 하지 기판보다 크기 때문에 강한 압축응력이 인가되게 된다. 낮은 온도에서 증착되어 금속박막 자체에 압축응력이 내재된 상태에서 후열처리에 의해 압축응력이 더해지면 어느 임계 응력에서 금속박막은 응력해소 (stress relief)를 겪게 되는데 이 과정에서 힐록이 발생한다. 또한 접착막 물질인 Ti는 후열처리 과정에서 Pt 쪽으로 일부 확산하여 TiO_2로 변화되는데 이 과정에서 부피팽창이 발생하여 압축응력을 가속시킨다. 힐록의 높이는 Fig. 1 (a) 또는 1 (b)에서도 관찰할 수 있는 바와 같이 최대 전극박막 두께 정도가 된다. 이러한 힐록형성은 전극 상부에 강유전체 박막의 증착과정 또는 후열처리 과정에서 발생할 수 있기 때문에 강유전체 캐패시터의 전기적 단락 (short)을 유발하게 된다. 이러한 힐록성의 전극 구조 변형을 방지하기 위해서는 전극의 증착온도를 높이는 방법이 유효하다.

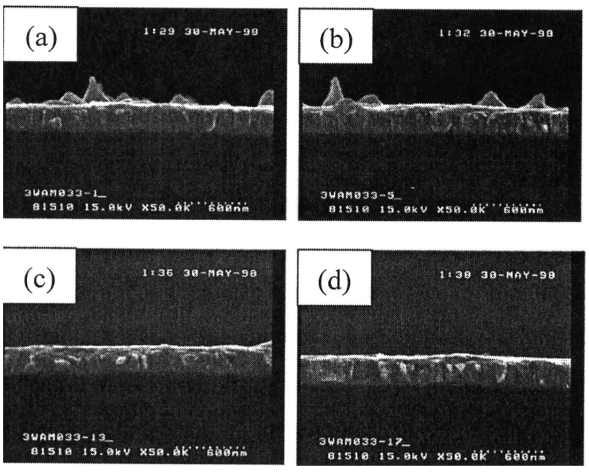

Fig. 1. Cross-sectional SEM images of the Pt/Ti electrode stacks after anneal treatment. The deposition temperatures of the Pt layers were (a) RT, (b) 200℃, (c) 400℃, (d) 500℃.[1)]

2.2. 부풀음 (blister)

후속 열공정중 금속 박막에 인가되는 압축응력에 의해 발생하는 또 다른 결함은 박막의 부풀음이다. 부풀음은 힐록의 경우와 달리 전극막과 하지막간의 접착력이 부족한 경우 주로 발생한다. Fig. 2는 Pt 하부전극의 부품음이 발생한 한 예로써 하부전극 Pt/IrO_2/Ir 스택에서 Pt와 IrO_2 계면에서 Pt의 부품음이 발생하였다. 전극을 Pt 단일 박막을 사용하지 않고 Pt/IrO_2/Ir 복층을 사용한 이유는 여러 가지 소자 제작상의 이유가 있다. Fig. 2의 부풀음은 PZT를 MOCVD (metal-organic chemical vapor deposition)법으로 비교적 고온인 620℃에서 증착하였을 시 발생하였다. 특히 힐록의 방지를 위하여 Pt를 500℃로 증착하였으며 PZT 증착후 후열처리를 실시하지 않았음에도 불구하고 부풀음이 발생함에 유의할 필요가 있다. Fig. 3의 XPS 분석결과를 보면 PZT의 Pb가 상당량 Pt층으로 확산되어 있음을 알 수 있다. 이는 MOCVD-PZT 증착과정에서 발생한 것인데, 확신된 Pb는 하부전극 Pt의 부피팽창을 초래하게 된다. Pt 박막 수평방향의 부피

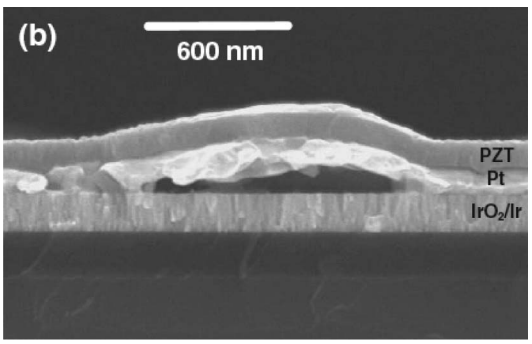

Fig. 2. Cross-sectional SEM image of PZT film deposited on Pt/IrO_2/Ir electrode stack.[2)]

팽창은 박막에 압축응력을 유발하게 되는데 이 압축응력이 해소되는 과정에서 부풀음이 발생하는 것으로 해석할 수 있다. 또한 이러한 구조적 결함뿐만 아니라 Fig. 4의 XRD 분석 결과에서 알 수 있듯이 빠져나간 Pb에 의해 PZT내 Pb 결손이 발생하고 이에 따라 PZT는 페롭스카이트 (perovskite)상을 형성하지 못하고 파이로클로어 (phyrochlore)상을 나타내면서 열화된다. 강유전 또는 압전 박막으로 PZT 기반의 소재가 많이 사용된다. 이러한 기능성 소재를 적용한 집적소자 제작 공정시 층간 상호확산 또는 반응에 의한 구조적 결함발생 및 강유전 또는 압전 박막의 열화에 대해 주의할 필요가 있다.

Fig. 5는 부풀음 발생의 다른 예이다. 이번에는 전극으로 Ru를 사용하였다. Ru 전극은 산화물인 RuO_2가 금속 전도특성을 나타내는 양도체이기 때문에 Ru/RuO_2 복합전극 형태로 고유전체 및 강유전체 캐패시터의 전극으로 널리 사용되고 있는 재료이다. 본 실험에서는 Ru/TiN 적층구조 전극을 대상으로 하였는데 TiN은 금속의 확산방지막으로 사용되었다. 집적소자제작에 있어서 단위모듈 소자제작의 경우와 달리 고려해야 할 점이 많은데 그 중에 하나가 금속배선공정이다. 캐패시터 형태의 기능성 단위 소자를 제작한 후 회로구성을 위해서 금속배선공정이 이어지는데 전극재료를 그대로 배선재료로 사용하지는 않는다. 예를 들어 Pt 귀금속이 전극으로 사용될 때 동일한 전극재료를 배선재료로 사용하지 않고 배선재료는 Al 등과 같은 저가 재료를 사용하게 된다. 따라서 집적소자 어디에선가는 Pt/Al 접촉부분이 생기게 되는데, 후속 열공정시 상호확산이 매우 쉽게 발생하며 금속간화합물이 형성된다. 이는 열안정성이 없음을 의미하기 때문에 두 금속 접합부에 TiN과 같은 금속확산방지막을 배치해야만 한다. 다시 말해 하부전극은 전극막과 확산방지막의 복합층으로 구성되게 된다는 얘기다. 그러나 이러한 확산방지막을 적용한 복합전극에서 예상치 못한 이상이 발생할 가능성이 있다. 특히 PZT 등의 기능성 박막의 성막 및 열처리는 산소분위기에서 실시되는데 이러한 산소분위기 공정 중에 여러 가지 문제가 발생할 수 있다.

Fig. 5에서 나타나있듯이 Ru/TiN 적층전극을 산소분위기에서 700℃로 열처리 하였을 때 부풀음이 발생하였다. 부풀음 발생 원인을 알아보기 위하여 Ru/TiN 전극을 산소분위기에서 500℃, 600℃, 700℃ 온도로 차별화하여 열처리를 실시한 후 XPS 분석을 실시하여 전극층에서

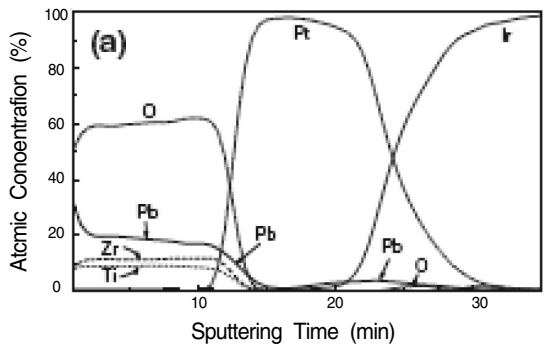

Fig. 3. XPS depth profile of PZT film deposited on $Pt/IrO_2/Ir$ electrode stack.[2)]

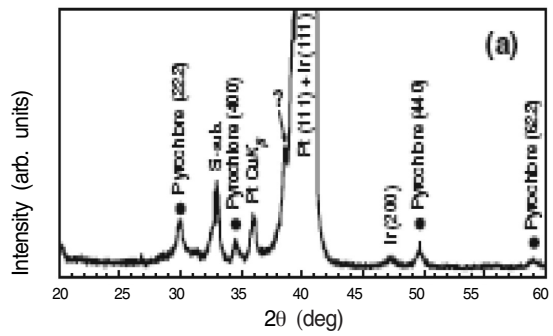

Fig. 4. XRD pattern of PZT film deposited on $Pt/IrO_2/Ir$ electrode stack.[2)]

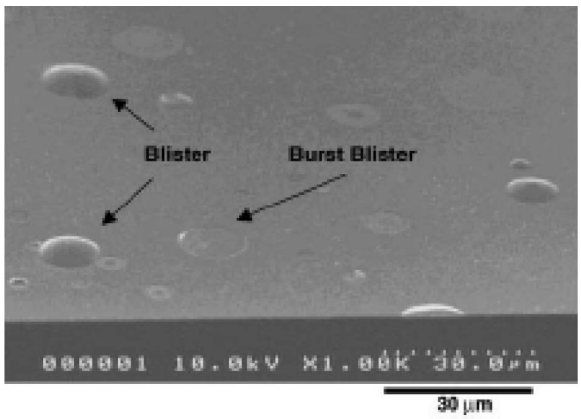

Fig. 5. Tilted SEM image of the surface of Ru film on TiN after thermal treatment at 700℃ in O_2 ambient for 60 s[3)]

일어나는 변화를 관찰한 결과를 Fig. 6에 나타나 있다. 500℃ 열처리후 Ru 전극막에 상당히 많은 산소가 함유되어 있고 600℃로 열처리온도를 증가시키면 TiN막의 약 절반 정도가 산화되었음을 알 수 있다. 또한 700℃로 온도를 더욱 높이면 TiN과 Ru가 완전히 산화된다. TiN의 산화과정은 Fig. 7의 TEM 사진으로도 확인 할 수 있다.

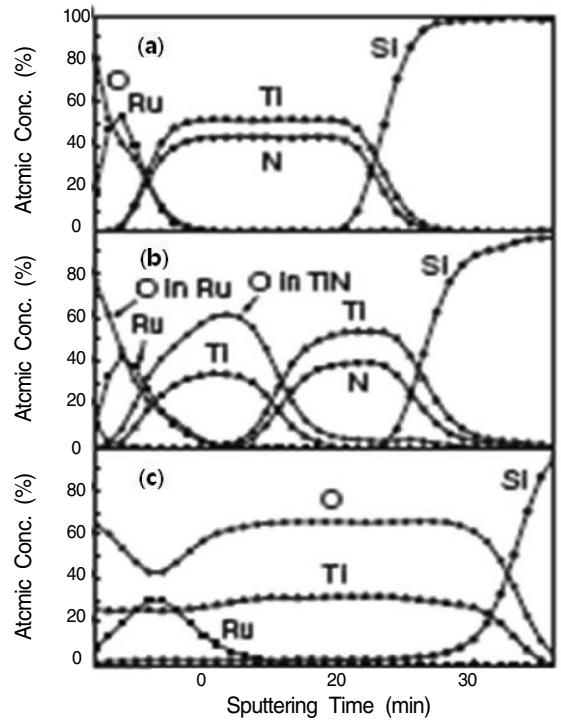

Fig. 6. XPS depth profiles of heat-treated Ru/TiN film stacks on Si substrate under various conditions: (a) O_2, 500℃, 60s (b) O_2, 600℃, 60s (c) O_2, 700℃, 60s.[3]

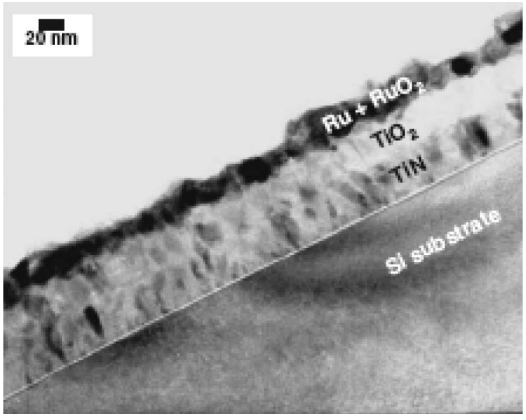

Fig. 7. Cross-sectional TEM image of Ru/TiN film stack on Si substrate annealed at 600℃ in O_2 ambient for 60 s.[3]

이러한 과정에서도 전극에 압축응력을 유발시키는 요인은 다양하게 나타난다. 1차 적으로는 고온 열처리중에 나타나는 금속막의 팽창에 의한 압축응력이고 그 다음 Ru 박막의 산화에 의한 수평방향 부피팽창에 따른 압축응력 발생이다. 이 경우는 Ru의 산화에의한 요인이 상당히 크리라 사료된다. 또한 TiN 산화과정에서 N이 모두 빠져나가는 현상이 발생하는데 이는 부풀음을 더욱 가속시키게 된다. 이상의 결과에서 알 수 있듯이 전극막과 TiN 확산방지막이 적층으로 적용될 시 전극막 뿐만 아니라 TiN막의 산화에 매우 주의를 기울여야 한다. TiN막은 열적으로 안정한 물질로 알려져 있으나 산화에는 매우 취약하다. PZT와 같은 기능성 박막의 경우 고온 산소분위기 증착공정과 열처리공정이 수반되기 때문에 특별히 이점에 주의해야 한다.

2.3. 응집 (agglomeration)

박막형재료가 벌크형재료에 비하여 다른 점 중 하나는 표면적이 넓다는 것이다. 박막의 두께가 얇을수록 부피대비 표면적의 비율이 높아진다. 따라서 박막이 얇을수록 표면에너지 증가에 의한 전체 계의 에너지가 급격히 상승하며 표면적을 줄임으로써 에너지를 낮추기 위하여 박막이 응집되려는 경향이 강해진다. 특히 금속박막은 융점이 낮기 때문에 고온 열처리시 쉽게 응집이 발생하게 된다.

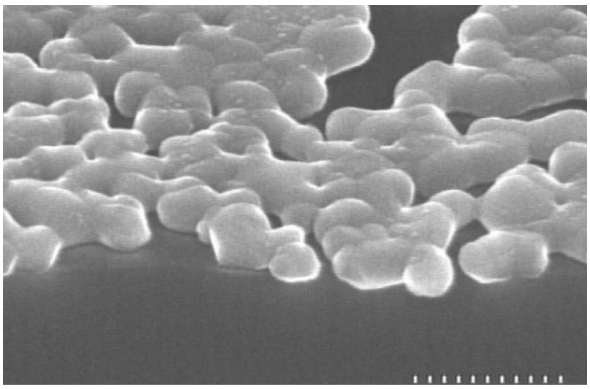

Fig. 8. Agglomeration of MOCVD-Ru thin film on SiO_2/Si substrate.

Fig. 8은 그 한 예로서 MOCVD 법으로 증착한 Ru 박막에서 발생한 응집현상을 보여주고 있다. Ru 박막 역시 SiO_2와의 접촉력이 약하기 때문에 응집이 더욱 쉽게 일어난다. 특히 MOCVD, MOD (metal-organic decomposition), sol-gel 법 등 화학적 증착법을 사용하여 성막하는 경우 박막 내부에 탄소가 잔류하기 쉬운데, 후속 열처리 과정에서 탄소가 빠져가면서 부피 감소에 의한 응집이 가속되는 경향이 있다. 만약 하부전극상에 유천체박막을 조성한 후 후열처리시 하부전극에서 응집이 발생하면 Fig. 9의 모식도에 나타난 바와 같이 유전체에 국지적인 응력을 발생시켜 누설전류를 크게 증가시키는 경향이 있으며 심하면 유전체박막이 물리적으로 깨어질 수 도 있다. 따라서 유전체박막의 절연성을 보장하려면 응력에 대한 주의가 필요하다.

2.4. 상호확산 (interdiffusion)

박막의 적층과정에서 나타나는 결함들은 높은 표면적 비율에 기인하는 바가 크다. 상호확산도 그 한 예로써 특히 PZT의 경우 Pb 확산이 문제가 되는 경우가 많다. 앞서 설명한 Pt 하부전극이 적용된 예에서도 Pb의 Pt로의 확산이 원인이되어 Pt 전극의 부풀음이 발생되었다.

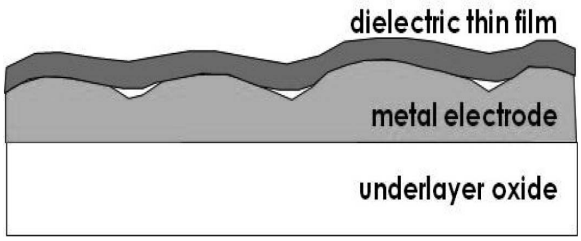

Fig. 9. Schematic of dielectric thin film on agglomerated metal electrode.

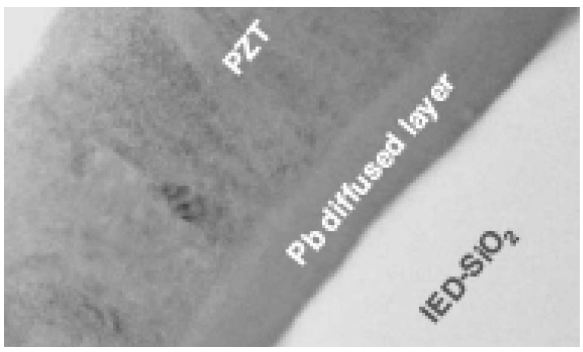

Fig. 10. Cross-sectional TEM image of PZT film grown on SiO_2/Si substrate.[4]

집적소자를 제작하는 경우 Si 기판상에 소자를 제작하게 될 가능성이 크다. 이는 Si 기판이 구하기 쉽고 저렴하며 대면적으로 제작이 가능하기 때문이다. Si 기판을 사용하는 경우 Si 기반의 기본 공정들을 적용하게 되는데 그 중에 가장 중요한 공정이 SiO_2 공정이다. 즉, 층간절연막으로 SiO_2 막을 적용하게 된다는 말이다. 집적소자를 설계하면 PZT와 같은 기능성박막 대부분의 표면적은 전극 물질과 접하게 되지만 일부분에서 층간절연막인 SiO_2와 접촉하게 될 가능성이 크다. 그러나 Fig. 10에서와 같이 PZT의 Pb는 열공정 중에 쉽게 SiO_2 내로 확산하는 경향이 있다. 이는 PZT 특성에 치명적인 악영향을 미치게 되어 Fig. 11의 XRD 분석 결과에서 알 수 있듯이 PZT에 Pb 결손이 발생하여 원하는 페롭스카이트 상이 얻어지지 않고 파이로클로어 상이 생성되는 결과가 초래된다. 따라서 이러한 현상을 방지하기 위하여 Pb가 확산되지 않는 확산방지 박막을 SiO_2와의 사이에 위치시키는 설계적 고려가 필요하다. Pb 확산방지를 위해서는 Al_2O_3 박막의 적용이 효과적인 것으로 알려져 있다.

3. 결론

여러 산업분야에 사용될 USN 센서들은 다양한 물리량 및 화학량 감지센서들이 통합된 다기능 복합센서의 모습으로 변해갈 것이다. 이러한 센서의 구현을 위해서

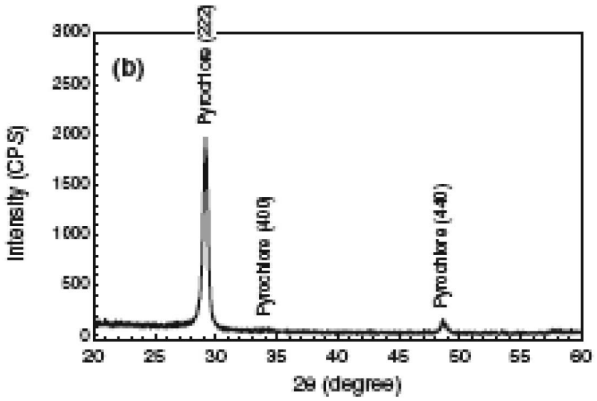

Fig. 11. XRD pattern of PZT film grown on SiO_2/Si substrate.[4]

는 동일한 기판 안에 여러 센서를 집적화하는 기술 개발이 필수적이다. 각각의 단위센서를 개발하더라도 집적화하는 과정에서 각 소자제조공정간 공정정합성이 떨어지는 경우 소정의 소자특성을 달성하기 어렵게 된다. 특히 집적화된 센서는 세라믹과 금속박막들의 이종 다층막으로 구성될 것인데, 적층공정 과정에서 위에서 논의한 것과 같은 열적 구조불안정 문제들이 발생할 가능성이 크다. 따라서 다기능 복합소자의 특성이 적절히 구현될 수 있도록 다양한 공정 최적화를 시도해야 한다. 또한 세라믹, 금속간 불안정성을 해소하기 위해 전도성 세라믹박막을 개발하여 금속 전극을 대치하는 것도 하나의 좋은 방안이 될 수 있을 것이다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업으로 진행중이며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. S. Y. Kweon, S. J. Yeom, H. J. Sun, N. K. Kim, Y. S. Yu and S. K. Lee, "Intrinsic Stress Dependence of Pt Hillock Formation and Its Related Electrical Properties of SBT Capacitor", *Integrated Ferroelectrics*, **25** 299-309 (1999).
2. H.-J. Sun, E. S. Choi, T. K. Lee, T. E. Hong, J.-M. Yang, S. Y. Kweon, N. K. Kim, S. J. Yeom, J.-S. Roh, H. Sohn, and J. W. Kim, "Effects of High-temperature Metal-organic Chemical Vapor Deposition of $Pb(Zr,Ti)O_3$ Thin Films on Structural Stabilities of Hybrid $Pt/IrO_2/Ir$ Stack and Single-layer Ir Bottom Electrodes", *Jpn. J. Appl. Phys.,* **43** 2651-54 (2004).
3. H.-J. Sun, K.-M. Kim, Y. Km, K.-J Cho, K.-S. Park, J.-M. Lee and J.-S. Roh, "Oxidation Characteristics of TiN Film as a Barrier Metal for Bottom-electrode Ru Film Fabricated from Tris-(2,4-octanedionato)ruthenium", *Jpn. J. Appl. Phys.,* **42** 582-86 (2003).
4. H.-J. Sun, E. S. Choi, S. Y. Kweon, N. K. Kim, S. J. Yeom, J.-S. Roh, and H. Sohn, "$Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ Thin Film Fabricated on Heterogeneous Under-layer of Pt and SiO_2 in High Density Ferroelectric Random Access Memory (FeRAM) Capacitor", *Jpn. J. Appl. Phys.,* **42** L1504-06 (2003).

선호정

- 1984-1988 고려대학교 재료공학과 학사
- 1988-1990 고려대학교 재료공학과 석사
- 1998-2002 고려대학교 재료공학과 박사
- 1990-2005 하이닉스반도체 연구소 책임연구원
- 2005-현재 군산대학교 신소재공학과 교수