

펄스 레이저 증착법으로 증착된 강유전 박막의 수소후열처리에 관한 효과 연구

Hydrogen annealing effect of ferroelectric films fabricated by pulsed laser deposition

한경보, 전창훈, 전희석, 이상렬*

(Kyoung Bo Han, Chang Hoon Jeon, Hee Sauk Jhon, Sang Yeol Lee)

Abstract

Dielectric thin films of $Pb_{0.72}La_{0.28}Ti_{0.93}O_3$ (PLT(28)) have been deposited on Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100) substrates in-situ by pulsed laser deposition using different annealing and deposition processes. We have investigated the effect of hydrogen annealing on the ferroelectric properties of PLT thin films and found that the annealing process causes the diffusion of hydrogen into the ferroelectric film resulting in the destruction of polarization.

Two-step process to grow PLT films was adopted and verified to be useful to enlarge the grain size of the film. Structural properties including dielectric constant, and ferroelectric characteristics of PLT thin films were shown to be strongly influenced by grain size. The film deposited by using two-step process including pre-annealing treatment has a strong (111) orientation. However, the films deposited by using single-step process with hydrogen annealing process shows the smallest grain size.

Key Words : PLT, hydrogen annealing, two-step process, ferroelectric property

1. 서 론

Giga bit급 이상의 ULSI 소자의 구현에 있어서 기존의 Si를 기반으로 하는 유전체 커패시터층으로는 초고집적화에 대응한 전하저장용량의 확보가 한계에 이르러, 보다 유전율이 높은 유전체 박막을 적용함이 불가결한 것으로 평가되고 있다. 따라서 수천 이상의 고유전율을 가지는 SrTiO₃,

(Ba,Sr)TiO₃, Pb(Zr,Ti)O₃ 등의 강유전 물질을 적당한 조성 조절을 통해 커패시터층으로 적합한 특성을 가지도록 박막화 시키려는 연구가 집중적으로 진행되고 있으며[1] Pb계열의 산화물 박막 중에서 $Pb_{1-x}La_xTi_{1-x/4}O_3$ (PLT(x))는 La의 양에 따라서 그 특성이 변하는 물질이다[2].

PLT 박막을 제조하는 방법에는 여러 가지가 있는데 그 중에서 펄스레이저 증착법(Pulsed Laser Deposition, 약칭 PLD)은 실험 장치가 간단하고, 박막의 성장속도가 빠르며, 타겟으로부터 방출되는 입자들의 운동에너지가 200~400 eV로 매우 높아서 낮은 기판온도에서도 결정화가 가능하고, 다성분계 화합물 타겟의 조성을 증착한 박막에서 원래 조성의 재현이 가능하다는 장점을 가지고 있다[3].

수소열처리는 DRAM 제조공정의 최종단계로서

* 연세대학교 전기전자공학과
(서울특별시 서대문구 신촌동 134, 연세대학교 전기전자 공학과 정보소자 및 소재 응용연구실 (공학관 A240))
Fax: 02-364-9770
E-mail : syllee@yonsei.ac.kr

트랜지스터 내의 게이트 산화물의 결합 손(dangling bond)을 제거하여 interface state density level를 낮추는 동시에 접촉저항을 줄이고 제작된 트랜지스터의 동작 최적화와 신뢰성 증대를 위해서 반드시 필요하다. 본 논문에서는 이러한 수소 열처리에 의한 PLT(28) 박막의 결정성과 그레인 크기 변화에 관하여 연구하였다.

2. 실험

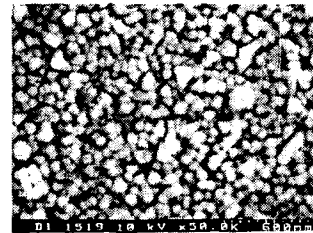
본 논문에서는 PLD를 이용하여 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판 위에 증착된 Pb_{0.72}La_{0.28}Ti_{0.93}O₃ 박막의 열처리 공정변화에 따른 그레인 크기의 변화와 결정성을 연구하였다. 레이저원으로는 355nm의 파장과 3.0 J/cm²의 레이저 에너지밀도를 가지는 Nd:YAG 펄스레이저(Quantel Brilliant B)를 사용하였다. 기판 온도는 600℃로 고정하였고 증착하는 동안 산소압은 약 200 mTorr를 유지하였다. 또한 증착 전에 750 Torr의 산소압 하에서 동일한 증착온도로 10분간 선열처리하였다. 또한 그레인 사이즈를 증가시키기 위하여 two-step process를 실시하였다[4]. 수소 열처리는 400℃에서 H₂(5%), N₂(95%)의 분위기로 30분간 행하였다. 증착된 박막의 결정구조는 X-ray diffraction(XRD)을 사용하여 분석하였으며 표면 구조는 주사전자현미경(scanning electron microscopy, 약칭 SEM)을 통해 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

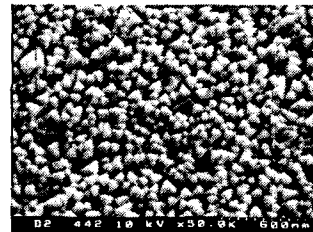
그림 1은 증착된 PLT 박막의 SEM 사진이다. (a) 수소 열처리가 된 박막에서는 그레인 사이즈가 조금 작고 공극이 많음을 알 수 있고, (b) single-step process로 증착된 박막은 그레인 크기가 작고 공극(void)이 많음을 알 수 있고, 그에 반해 (c) two-step process로 증착된 박막은 그레인 사이즈가 크고 조밀함을 알 수 있다.

그림 2는 제작된 PLT 박막의 XRD 분석 결과를 나타낸다. 약 38° 부근에서 수소 열처리를 한 경우의 박막에서는 pyrochlore상이 나타나고 있는데 반해, two-step process로 증착한 박막에서는 perovskite 단일 상만이 얻어짐을 알 수 있다. two-step process의 박막은 (111)방향으로 뚜렷이 배향되었음을 알 수 있는데 이는 기판을 600℃까지 온도를 올리는 과정에서 Pt와 Si 사이의 결합력을 높이기 위해 증착된 Ti층이 급격하게 Pt층의 위로 확산하여 산소들과 결합을 이루어 산화물들

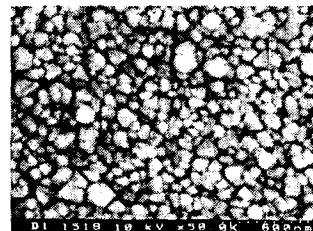
을 형성하였기 때문이라고 생각되어진다. 즉, 높은 온도에서 확산된 TiO₂가 seed의 역할을 하여 PLT 박막이(111) 방향으로 우선 배향을 할 수 있도록



(a)



(b)



(c)

그림 1. 증착된 PLT박막의 SEM 사진.

(a) 수소 열처리, (b) single-step process, (c) two-step process

하였기 때문이라고 생각되어진다[5].

PLT 박막에 Forming Gas로 후열처리를 한 경우 구조적 특성이 악화되는 이유는 이온화된 수소에 의한 열화 때문이라고 여겨진다[6]. 즉, 수소 중에서도 이온화된 수소가 강유전체 물질 속에 침투하여 화학적으로 불안정한 상태에 있는 산소와 화학적인 결합을 이루어 강유전체 특성이 취약하게 되는 문제가 발생하는 것으로 보인다.

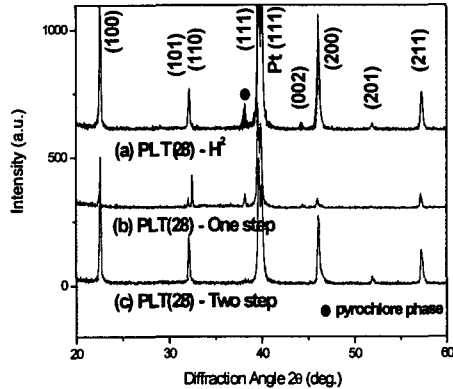


그림 2. 증착된 박막의 XRD 패턴.
(a) 수소 열처리, (b) single-step process, (c) two-step process

4. 결론

본 논문에서는 펄스 레이저 증착법에 의해 기판 온도가 600°C, 레이저 에너지밀도가 3.0 J/cm² 일 때 각각 산소 200 mTorr의 분위기 압에서 single-step process와 two-step process로 Pb(La,Ti)O₃ 박막을 제작하였다. 또한 메모리 소자의 공정 중에 필수적인 수소열처리가 PLT 박막에 어떠한 영향을 미치는지에 대한 연구를 위해 single-step process에서 Forming Gas (H₂ 5%, N₂ 95%)로 400°C에서 후열처리를 실시하였다. 수소 열처리를 행한 결과 XRD 패턴에서 pyrochlore 상이 관찰이 되었고 그레인 사이즈가 감소하였다.

참고 문헌

- [1] Kazuyoshi Torii, Hiroshi Kawakami, Hiroshi Miki, Keiko Kushida, and Yoshihisa Fujisaki, "Properties of ultra thin lead zirconate tetanate thin films prepared by ozone jet reactive evaporation", J. Appl. Phys., Vol. 81, No. 6, p. 2755, 1997.
- [2] Wei Ren, Yun Liu, Jihui Qiu, Liangying Zhang, and Xi Yao, "Properties of PLT thin films by thermal decomposition of metallo-organic compounds", Ferroelectrics, Vol. 152, p. 201, 1994.
- [3] S. Y. Lee, Q. X. Jia, W. A. Anderson, and D. T. show, "In Situ Laser Deposition of

Superconducting Y₁Ba₂Cu₃O_{7-x} Thin Films on GaAs Substrates", J. Appl. Phys., Vol. 70, p. 7170, 1991.

- [4] Po-ching Chen, H. Miki, Y. Shimamoto and Y. Maysui, Jpn. J. Appl. Phys., 37, p. 5112, 1998.
- [5] J.P. Wang et al, "SrTiO₃ buffering effect on Pb_{1-x}La_xTiO₃ thin films prepared by pulsed laser deposition", Appl. Phys. Lett., Vol. 68, p. 3401, 1996.
- [6] K. Kushida, H. Miki, K. Torii, and Y. Fujisaki, "Ultra-thin EBL(Encapsulated Barrier Layer)for Ferroelectric Capacitor" Appl. Phys. Lett. Vol. 69, p. 3188, 1996.