

2단계 스퍼터링에 의한 PZT박막의 유전특성

박삼규, 이재평
호남대학교 전자공학과
전화 : 062-940-5480 / 핸드폰 : 019-609-9818

Dielectric properties of PZT thin films by 2 step sputtering

Sam-Gyu Park, Jae-Pyung Mah
Dept. of Electronic Engineering, Honam University
E-mail : gkrtkarb95@hanmail.net

Abstract

PZT thin films were formed by rf-magnetron sputtering on Pt/Ti/SiO₂/Si substrate. Bulk PZT target containing 5% excess PbO was used. They were formed with in-situ process at 650°C as total thickness of 175 and 250 nm after the depositing of thin PZT films at room temperature, i. e. 2-step sputtering.

It was found that the ferroelectric perovskite phase is formed at 650°C by XRD and the interface between room temp.-layer and 650°C-layer is not existent.

In the samples undergoing 2-step sputtering the dielectric constant was 600 or more and the leakage current density was $2 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$. So, we found that the room temp.-layer on the bottom electrode stabilize the underlaid layers.

I. 서론

반도체 메모리 소자의 집적도 증가로, 높은 유전상수를 갖는 강유전체를 초고집적 DRAM이나 비휘발성 소자에 적용하기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

Perovskite 구조를 갖는 강유전체 중에서 PZT는 MPB(Morphotropic Phase Boundary : Zr/Ti=52/48) 조성 근처에서 10^3 에 달하는 매우 큰 유전상수를 가지며 또한 switching 특성이 우수하여 초고속 소자의 적용에 대한 기대도 큰 물질이다.[1]

PZT 박막을 성장하기 위한 방법 중 단일 target을 이용한 sputtering은 강유전체 박막을 집적화하기 위한 적절한 방법의 하나로 알려져 있다.

PZT 박막을 안정된 강유전 perovskite 상으로 형성시키기 위해서는 공정상 부득이한 입열이 필요하다. 하지만 이 입열 과정에서 미세구조와 계면의 변화로 전기적 특성의 저하를 야기 하는 수가 많다. PZT의 성분 중의 하나인 Pb는 큰 유동성 때문에 고온 처리 공정에서 일부 휘발하여 vacancy가 발생하고 vacancy가 hole carrier로 작용해서 p-type 특성을 갖게 되어 강유전 특성을 열화 시킬 수 있다. 그래서 최근에 excess PbO를 포함하는 target을 이용하거나 dopant를 넣어서 보상해 주는 연구가 많았다[2,3].

또 sputtering 공정에서 고온 처리시 공정에서 막질을 향상시키기 위해 in-situ 방법을 이용하여 증착하는데 이때 기판의 최상부층인 Pt이 고온에 직접 노출되어 유동이나 계면의 불안정화로 유전 특성의 열화가 일어나는 문제가 발생한다[4].

따라서 본 연구에서는 rf magnetron sputtering을 이용해 PZT를 상온에서 얇게 증착하고 그 위에 나머지 두께를 in-situ 방법으로 증착하여 얇게 입힌 상온층이 하부전극의 유동을 억제하면서 막질도 유지함으로써 결국 강유전 특성의 열화를 억제 시키는 효과를 얻고자 하였다.

II. 실험 방법

PZT 박막을 증착하기 위한 target은 Pb와 Ti 성분의 휘발에 대처하기 위해 5% 과잉 PbO가 함유되고 Zr/Ti 비가 30/70인 bulk-PZT target을 사용하였고,

120 Watt의 rf power를 가하여 rf magnetron sputtering system을 이용하여 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판 상에서 in-situ 방법으로 수행했다. Base pressure는 6.0×10⁻⁶ Torr. 까지 뽑아 주고 working pressure는 5.0×10⁻² Torr. 로 잡았다.

이때 증착 속도는 5.0nm/min로 총 두께 175nm와 250nm인 시편들을 제조하였다. Gas의 유입량 비율은 Ar/O₂=9/1이 되게 m.f.c.(mass-flow-controller)로 제어하였다.

기판온도는 650℃까지 주었고, 먼저 상온에서 얇게 입히고 그 위에 in-situ 방법으로 나머지 두께를 입히는 방식으로 상온층의 두께를 바꿔가며 시편을 만들어 그 특성을 비교하였다.

상부전극은 E-beam evaporator를 이용해 면적이 2.4×10⁻⁴cm²인 dot 형태의 Al을 증착하였다. 강유전상인 provskite 구조의 형성 여부를 알아보기 위해 XRD(x-ray diffractometer)를 이용하였다. 그리고 HP4145B로 I-V 특성을 조사하였고 그 결과로부터 각 voltage에 따른 누설전류밀도를 환산하였다. C-V특성은 Boonton 7200 capacitance meter를 이용하여 조사하였다.

실험의 기본 조건들은 Table와 같다.

Table. Experimental condition of PZT thin film

Target	Bulk-PZT target
Substrate	Pt(300nm)/Ti(100nm)/ SiO ₂ /Si
Target-substrate distance	50(mm)
Base pressure of system	6.0×10 ⁻⁶ Torr.
Working pressure	5.0×10 ⁻² Torr.
Ar:O ₂ flow-in rate	9 : 1
rf power	120W
film thickness	175nm, 250nm

III. 결과 및 고찰

3.1 형성조건 및 특성

PZT박막의 강유전 perovskite 상 형성 온도를 결정하기 위해 600℃ 이상에서 증착한 시편을 XRD로 분석한 결과 Fig 1 (a), (b)와 같았다. Fig. 1에서 보면 600℃에서는 상유전상인 pyrochlore가 남아 있고 perovskite만의 peak는 650℃에서 증착한 (b) 시편에서 나타났다. Bulk target을 사용하는 경우, powder target을 사용한 경우[4]에 비해 약간 높은 온도에서 강유전 perovskite상이 형성됨을 알 수 있었다.

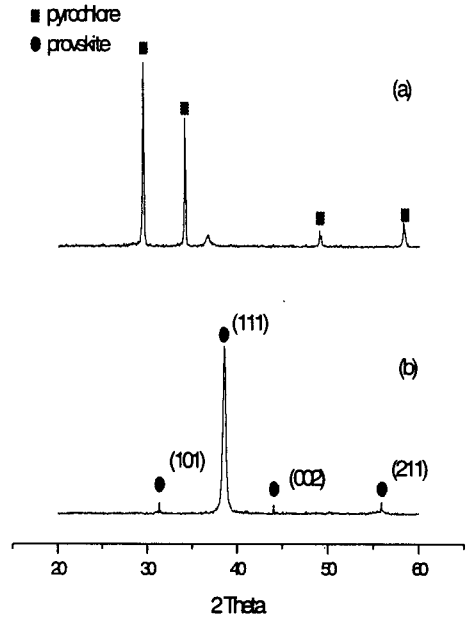


Fig. 1. X-ray diffraction peaks of PZT thin films with the substrate temperature of (a) 600℃, (b) 650℃

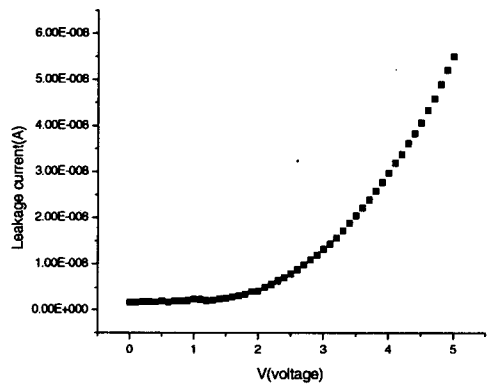


Fig. 2. Leakage current of PZT thin film deposited at 650℃

따라서 650℃의 sub-heating 온도가 강유전 특성을 갖는 PZT박막의 형성에 적합하므로 650℃를 기본 조건으로 하여 제작한 시편의 물성을 조사하였다.

먼저 650℃에서 제작한 시편의 전류-전압 특성을 조사한 결과 Fig 2와 같았다. 여기서 2.5V때의 전류를 current density로 환산하면 3.25×10⁻⁵ A/cm²의 매우 큰 누설전류밀도가 나온다. 박막 증착시 650℃의 높은

온도에서 PZT의 성분 중 일부인 Pb의 휘발성 때문에 PZT 박막 내부에 형성되는 공간전하가 원인이 될 수도 있고 또 기판의 최상부층인 Pt이 장시간 열에 노출되면서 Pt의 유동이나 계면의 불안정화로 인해 PZT박막의 전기적 특성에 열화를 야기 시키는 원인으로 볼 수 있다.

3.2 2단계 sputtering

고온 조건에서 각 층의 유동을 줄이기 위한 방안으로 650°C의 온도에서 증착하기 전에 상온에서 PZT 박막을 얇게 입혀주고 in-situ 방법으로 고온에서 나머지 두께를 입혀 주었다.

상온에서 25nm, 나머지 두께를 650°C에서 입혀 총 두께 250nm의 시편을 제작하여 SEM을 이용해 profile을 관찰한 결과, photo와 같았다. 사진에서 각 층의 계면은 뚜렷하게 구별이 가능하며 기판과 PZT 박막 사이의 유동 흔적은 없었다. 한편 기존 연구에서는 상온층이 600°C의 고온처리 공정에서도 강유전상으로 바뀌지 않고 비정질 층으로 존재했었다[4].

또 상온층을 입히지 않고 650°C에서만 증착했을 때는 기판과 PZT박막 사이에 심한 유동이 발생했었는데 본 연구 조건에서는 사진에서 보듯이 650°C에서 증착한 박막의 profile에서는 두 층간의 계면이 발생하지 않았고 하나의 상으로 존재하는 것을 볼 수 있다.

Fig. 3에서는 상온층의 두께에 따른 leakage current의 변화를 보여 준다. 상온층이 없이 650°C에서만 증착한 박막의 누설전류밀도는 $3.25 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 의 높은 값이 나타나지만 상온층의 두께가 증가할수록 점점 감소하다가 약 30nm이상에서는 다시 증가하는 것을 볼 수 있다. 특히 상온층이 약 25nm일 때 누설전류밀도는 $2.4 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 로, 2단계 sputtering에 의해 2 order 정도 낮아진 매우 작은 값을 나타냈다. 여기서, 적절한 두께의 상온층이 누설전류를 억제하는 효과가 매우 크다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 4는 상온층의 두께에 따른 유전율이다. 상온층이 없을 때 432였던 유전율이 상온층의 두께가 증가할수록 커지고 특히 상온층의 두께가 35nm일 때는 666에 달하는 매우 큰 값을 보였다. 그러나 앞서 Fig. 3에서 살펴본 바와 같이 상온층을 약 25nm이상 입혀 주면 누설전류가 감소한다.

따라서 in-situ로 증착하기 전에 상온층을 입혀주어 2단계 sputtering으로 PZT 박막을 형성시키면 하부전극의 유동이나 계면반응들을 억제시키면서 동시에 in-situ 공정 중에 상온층이 대체로 강유전 상으로 바뀔 수 있어서 낮은 누설전류와 유전 특성의 열화를 막을 수 있을 것으로 본다.

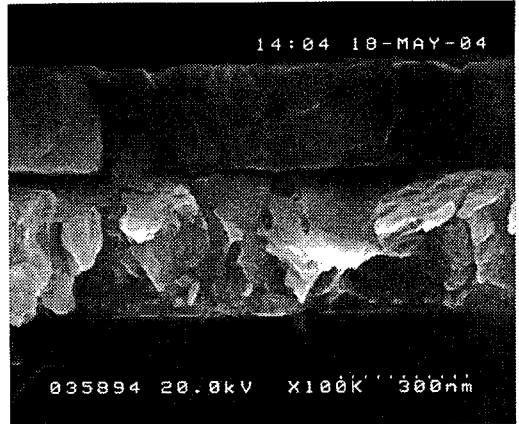


Photo. SEM profile of PZT thin film deposited by 2 step sputtering.

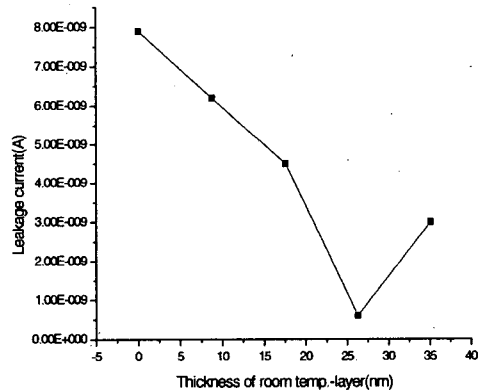


Fig. 3. Leakage current of PZT thin films with thickness of room temp.-layer

Fig. 5(a),(b)는, in-situ 방법으로 상온층 없이 650°C에서 증착한 시편과 상온에서만 증착하여 650°C에서 in-situ 방법과 동일한 시간으로 annealing한 두 종류, 즉 총 두께 175nm와 250nm로 각각 제조한 시편의 leakage current를 비교한 결과이다. 먼저 650°C에서 제조된 시편들에서 두 박막 capacitor간의 누설전류가 1 order 이상 차이가 나고 annealed 박막 capacitor들에서도 역시 1 order 이상 차이 나는 것을 볼 수 있다. 이 결과에서 모두 두꺼운 시편 쪽이 leakage가 더 크게 나타나는데, 이는 본 연구에서 강유전상 형성온도를 비교적 높은 650°C로 잡았기 때문에 나타난 현상으로 생각할 수 있었다.

References

- [1] Yuhuan Xu, "Ferroelectric material and their applications", Elsevier, pp.121-123 (1991).
- [2] G.Velu and D. Remiens, "In situ deposition of sputtered PZT films: control of the growth temperature by the sputtered lead flux", Vacuum, 56, 199-204 (2000).
- [3] Soon-Mok Ha, "Crystallization and ferroelectric behavior of sputter deposited PZT using a target containing excess Pb and O contents", Thin Solid Films, 355-356, 525-530 (1999).
- [4] 마재평, "PZT 박막의 누설전류에 관한 연구 I", 한국 마이크로전자 및 패키징 학회지, 제5권, 제3호, pp. 101-110, (1998).

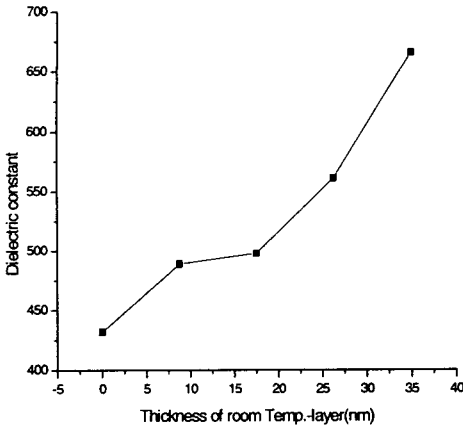


Fig. 4. Dielectric constant of PZT thin films with thickness of room temp.-layer

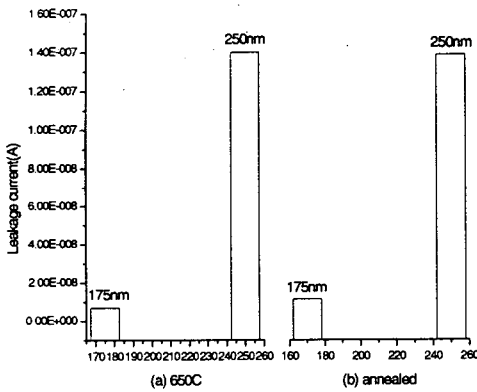


Fig. 5. Leakage current with heating conditions

IV. 결론

얇은 상온층을 포함시켜 2단계 sputtering으로 증착한 PZT 박막의 상형성과 유전특성을 조사하여 얻은 결론은 다음과 같았다. 기판위에서 안정된 perovskite 상의 형성과 그에 따른 우수한 전기적 특성을 얻는데 필요한 기판 온도는 650℃이다. 2단계 sputtering에 의해 제조된 PZT 박막은 상온층이 하부 전극의 유동을 막아주어 크게 증진된 누설전류특성을 나타냈다.