

강유전체 PZT를 이용한 반도체메모리소자에 관한 연구

정세민, 박영, 최유신, 임동건, 송준태, 이준신
성균관대학교 전기전자 및 컴퓨터공학부

A Study of Semiconductor Memory Device using a Ferroelectric Material PZ

Se-Min Jung, Young-Park, Yu-Shin Choi, Dong-Gun Lim, Jun-Tae Song, Junsin Yi
School of Electrical and Computer Engineering, Sungkyunkwan Univ.

Abstract - We investigated Pt and RuO₂ as a bottom electrode and PZT thin film for ferroelectric applications. XRD examination shows that a mixed phase of (111) and (200) Pt peak for the temperature ranged from RT to 200 °C, and a preferred (111) orientation for the substrate temperature of 300 °C. From the XRD and AFM results, we recommend the substrate temperature of 300 °C, 80 W for the Pt bottom electrode growth. From the study of an oxygen partial pressure from 0 to 50 %, we learned that only Ru metal was grown with 0~5 %, a mixed phase of Ru and RuO₂ for 10~40 %, pure RuO₂ at 50 %. Having optimized the bottom electrode growth conditions, we employed two step process in PZT film capacitor: PZT film growth at the low substrate temperature of 300 °C and then post RTA anneal treatments. PZT films were randomly oriented on RuO₂ and (110) preferentially oriented on Pt electrode. Leakage current density of PZT film demonstrated two to three orders higher for RuO₂ bottom electrode. From C-V results we observed a dielectric constant of PZT film higher than 1200. This paper presents the optimized process conditions of the bottom electrodes and properties of PZT thin films on these electrodes.

1. 서 론

최근 Pb(Zr,Ti)O₃(PZT), (Ba,Sr)TiO₃(BST), SrTiO₃(STO), SrBi₂Ta₂O₉(SBT)와 같은 강유전체물질을 이용한 MFM(Metal Ferroelectric Metal) 구조의 커패시터가 높은 관심의 대상이 되고 있다. 이러한 물질들 중에서 PZT는 1000이상의 유전상수를 가지고 있어 커패시터 재료로서 기억소자 정전용량 보유 능력에 큰 장점이 있다. 이러한 PZT 박막을 이용한 반도체 메모리소자는 금속전극을 사이에 둔 MFM 구조가 이용되고 있으며 Pt 전극은 낮은 비저항과 열적안정성, SiO₂와 낮은 반응성을 가지고 있어 산소나 유전체에 함유된 금속 성분과 쉽게 반응하지 않으며, 유전체 속으로 확산이 잘되지 않기 때문에 유전체의 조성을 후속 열처리 공정후에도 깊이에 따라 일정하게 유지할 수 있으므로 PZT 커패시터 구조의 하부전극으로 가장 많이 응용되고 있다. 본 연구에서는 Pt 및 RuO₂ 박막을 여러 조건으로 증착한 다음 다양한 측정방법으로 하부전극을 분석하였으며 300°C 이하의 낮은 온도에서 PZT 박막을 성장하여 구조적 특성과 인가된 전압에 따른 C-V 곡선, 두께에 따른 유전율 변화를 측정하였다.

2. 본 론

2.1 실험방법 및 결과

기판은 1.5×1.5cm의 SiO₂ 기판을 아세톤, 메틸알콜, 증류수 속에서 각각 10분간 초음파 세척한 후에 질소가스로 수분을 제거하였다. PZT 박막의 경우 입력 rf-power를 가변, 성장하였으며 증착된 박막은 급속 열처리 방법(RTA)을 이용하였다. 기판온도에 따른 Pt 박막의 XRD 분석 결과에서 Pt 박막의 결정 방향은 (111) 방향으로 우선 배향되었고, peak의 크기는 가장 높게 나타난 기판온도가 300°C인 경우의 peak 크기를 100으로 보았을 때 상온에서는 4, 100°C에서는 5, 200°C에서는 50으로 나타났다. Peak의 크기는 FWHM (full width at half maximum)의 크기와 관계되며 이는 결정립의 크기와 결정성을 보여준다. 따라서 Pt 박막은 상온에서 결정성을 보였고 100°C까지는 뚜렷한 향상이 없다. 하지만 200°C이후에 급격하게 향상되었고 300°C에서 가장 좋은 결정성을 보였다. (111) 면의 피크세기는 기판온도가 저온과 고온에서는 입력 전력에 낮은 민감도를 보이며, 기판온도가 200°C에서는 입력전력이 40W에서 12400 cps 그리고 80W 674000cps의 intensity로 선형적인 증가경향을 보인다. 기판온도가 상온인 경우는 기판 표면에서 원자 이동 에너지가 공급되지 않은 상태로 인한 결정성이 이루어지지 않았을 것으로 사료된다. 기판표면에 에너지를 공급하는 온도인 100°C와 200°C에서는 스터터링 전력이 증가함에 따라서 표면입자의 에너지를 증가시켜 결정화도가 촉진되는 것으로 사료된다. 그러나 기판온도가 300°C에서는 온도상승에 따른 표면이동 에너지가 증가되어 입사하는 입자의 에너지증가가 결정화도 향상에 크게 기여하지는 못하는 것으로 사료된다. FWHM 값으로부터 도출할 수 있으며, 일반적인 경향은 기판온도가 증가할수록 XRD (111) 면 피크의 세기가 증가하여 FWHM 값도 작아지는 경향이기에 때문에 박막의 입사각 기 또한 기판온도가 상승되면서 커지는 것을 알 수 있다. 또한 기판온도가 300°C일 때 결정의 우선방향 성장이 가장 우수하였으며, 이 조건에서는 RF 전력이 큰 변수로 작용하지는 않았다. 그러나 기판온도가 200°C에서는 RF 전력이 우선 범위 결정화에 가장 큰 변수이었으며 60W에서 최적의 결과를 나타내었다. RF 전력에 따른 Pt 박막의 성장률은 성장시간을 20분으로 고정하였기 때문에 증착율은 40W에서 190Å/min. 이며, RF 전력이 증가함에 따라 성장률의 선형적인 증가로 80W에서는 390Å/min. 까지 증가하였다. RuO₂의 증착속도는 RF 전력을 200W로 고정된 상태에서 기판온도에 따라 측정하였다. 기판온도에 따른 증착율은 RF power에 비해 변화량이 미세하였다. 또한 RuO₂에서는 기판온도가 상온에서 300°C 까지는 증가하나 400°C에서는 다소 감소하는 경향을 나타냈다. 이는 기판온도가 올라감에 따라 back sputtering에 기인한 것으로 사료된다. 또한 O₂/Ar 비가 증가할수록 증착조건 변화에 따라 증착율이 감소하여 50%일 때 가장 작았다. O₂/Ar 분압비 가변에 따라 성장된 RuO₂ 박막의 두께 결과는

산소 분압비가 증가될수록 박막 두께가 감소되었으며 이는 스퍼터링하는 이온의 입자감소에 따른 것으로 해석된다. 후속열처리온도에 따른 Pt, RuO₂의 비저항 변화는 Pt를 200°C부터 700°C까지 열처리한 결과 600°C까지는 열처리 온도가 높아질수록 비저항이 감소하는 것으로 나타났다. 하지만 300°C까지는 비저항이 크게 감소하지는 않았다. 또한 700°C에서는 박막이 일어나는 peeling 현상과 박막의 곳곳이 패이는 pitting 현상이 나타났다. 이는 Pt 박막과 SiO₂ 기판과의 접착성이 좋지않기 때문으로 생각되어진다. 따라서 비저항을 줄이기 위한 후속 열처리온도는 600°C가 가장 좋은 것으로 나타났다. RuO₂에서도 동일하게 열처리의 온도가 상승함에 따라 비저항도 감소하였다. 하지만 Pt와 다른 점은 RuO₂에서는 열처리 온도가 200°C에서부터 비저항이 크게 감소함을 보였다. 이는 박막표면의 에너지 증가로 Ru와 O₂의 결합이 깨어지고, furnace내의 높은 온도로 인해 O₂가 증발되어 열처리 후의 박막은 Ru상이 혼재하여 나타나며 비저항의 감소는 이런 Ru상과 결정화 개선이 기인한 것으로 생각되어진다. 이런 결과로 볼때 RuO₂상 위에 강유전 재료를 증착시킨후 열처리 공정을 통해 O₂가 RuO₂와의 계면으로 모이게 되어 열처리 공정만으로 RuO₂/Ru 구조의 하부전극 제작이 가능할 수도 있다.

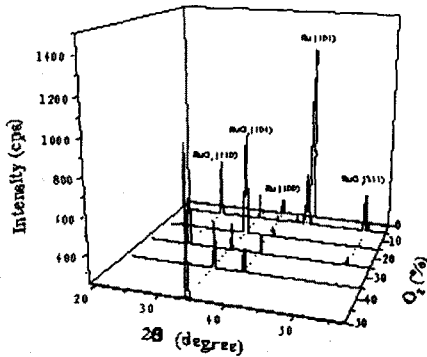


그림 1. Ar과 O₂ 압력비에 따른 상의 변화.

Ru target을 사용하여 RuO₂의 박막을 증착하였을 때 O₂의 양이 중요한 요소로 나타났다. O₂의 양의 비율에 따라 Ru 박막이 증착되기도 하고 RuO₂ 박막이 증착되기도 하였다. Ar과 O₂의 비율이 같은 경우에는 RuO₂ 박막이 형성되었다. 하지만 O₂ 양의 비율이 Ar 양의 비율이 보다 낮아짐에 따라 Ru 박막과 RuO₂ 박막의 상이 공존하여 나타났다. 또한 이 O₂의 양이 Ar 양의 5% 미만일 경우에는 Ru 박막의 상만이 나타났다. 이는 산화를 타겟을 사용했음에도 불구하고 Ar만을 주입하여 증착한 박막에서 Ru 이 형성된 이유는 sputtering 할 때 chamber의 분위기가 환원분위기로 이루어지면서 산화를 타겟내에 존재하는 산소만으로는 RuO₂ 형성을 위한 음이온(O²⁻)의 충분한 공급을 할 수 없었기 때문인 것으로 사료된다. 그림 1은 Ar과 O₂의 주입량에 따른 상의 변화를 나타낸 것이다. 순수 Ar만을 주입하여 Ru 박막을 증착하였을 경우 (101) 방향으로 우선배향 되었으며 (100) 방향으로도 성장됨을 알 수 있다. O₂의 비율을 증가시키면서 증착하였을 경우 Ar과 O₂의 비율이 19:1부터 13:7까지는 모두 Ru상과 RuO₂상이 혼재하여 나타났다. Ar과 O₂의 비율이 19:1인 경우에는 Ru (101), (100) 방향과 RuO₂ (110), (101), (211) 방향의 peak가 비슷한 크기로 혼재하여 나타났다. 하지만 O₂의 비율이 증가함으로써 Ru peak보다는 RuO₂ peak가 점점 우세하여져서 13:7인 경우에는 Ru (100)방향과 RuO₂ (101), (211)방향의 peak가 나타났다. Ar과 O₂의 비율이

10:10으로 같은 경우에는 RuO₂ (101) 방향만이 우세하게 나타났다. 기판온도에 따른 RuO₂ 박막의 XRD 결과로부터 RuO₂ 박막의 결정성은 기판온도가 올라감에 따라 더 좋은 특성을 보였다. 기판온도가 상온일 경우에는 비정질에 가까운 결정구조를 나타내었으나 기판온도가 100°C일 경우에는 (101) 방향으로 우선 배향되었다. 200°C는 100°C의 경우보다 더 좋은 결정성을 보였으며 (211) 방향의 결정이 관측되어졌다. 300°C에서는 200°C와 거의 동일한 결정성을 보였지만 Ru (100) 방향의 결정이 나타나기 시작하였다. 또한 400°C에서는 (101) 방향뿐만 아니라 (110) 방향으로도 배향되었으며 Ru (100) 방향의 peak가 커지기 시작하였다. 이는 기판온도가 증가함에 따라 스퍼터링된 입자의 표면이동도 증가로 에너지의 불균형이 여러방향의 결정립 성장을 이루는 것으로 생각되어진다. 따라서 본 연구에서는 200°C의 기판온도가 가장 적합한 것으로 조사되었다.

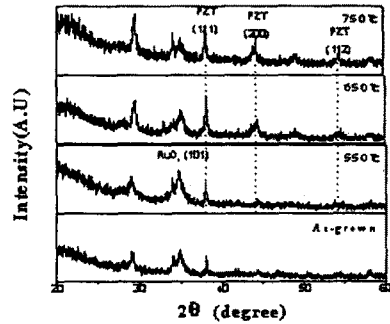


그림 2. 열처리온도에 따른 PZT/RuO₂ 박막의 XRD.

그림 2는 RTA온도에 따른 PZT/RuO₂/SiO₂/Si의 XRD 결과이다. 550 °C에서 30초간 열처리한 경우 PZT (200) 면이 나타나고 있으며 열처리온도가 증가하면서 더욱 강해지는 것을 볼수 있다. 또한 RuO₂ (101) 면의 피크는 열처리온도가 증가할수록 감소하는 경향을 보였다. 이는 Ru와 O₂의 결합이 깨지는 과정에서 순수한 RuO₂ 상이 감소하는 것으로 사료된다. 후 열처리후의 PZT/RuO₂ 박막의 주요피크는 (111)면이었으며, 열처리온도가 증가하면서 (200), (112) 면이 다소 강하게 나타났다. 산소분압비에 따른 PZT박막의 누설전류는 순수한 Ar주입시 가장 높은 누설전류를 보였으며 이는 산소의 결핍에 기인한 것으로 사료된다. 산소의 분압비를 10%로 증가하였을 경우에는 가장 낮은 누설전류를 보였다. 이는 산소분압비가 증가하면서 PZT박막이 화학양론적으로 개선되었음을 보여주고 있다. 본 연구에서는 산소분압비가 10%인 경우 10⁶ A/cm² 로 가장 낮은 누설전류를 보였다.

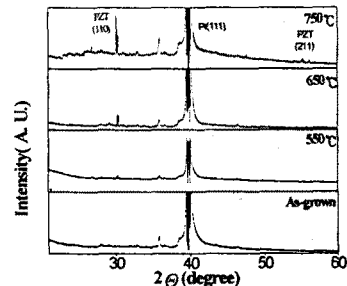


그림 3. 열처리온도에 따른 PZT/Pt 박막의 XRD 결과.

그림 3은 열처리온도에 따른 PZT/Pt 박막의 XRD 결과를 보여주고 있다. Pt/SiO₂/Si위의 PZT 박막은 열처리온도가 증가할수록 (110)면으로 우선배향되었다. 또한 650 °C 이상의 온도에서는 (211)면이 관측되기도 하였다. XRD 결과로부터 볼 때 각각의 하부전극위에 올린 PZT의 결정성은 Pt 위에 올렸을 경우 (110)면으로 우선배향되지만 RuO₂위에서는 다양한 방향으로 성장하고 있음을 볼 수 있다. 이로써 PZT박막의 결정성이 하부전극의 영향을 받고 있음을 알 수 있다.

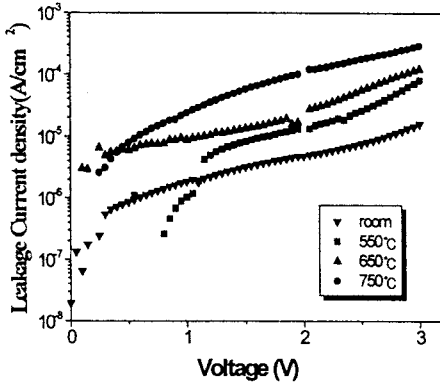


그림 4. 열처리온도에 따른 PZT/Pt 박막의 누설전류.

PZT/Pt 박막의 I-V결과를 그림4에 나타내었다. 열처리온도가 550 °C에서 750 °C까지 증가하면서 누설전류는 약 10²정도 증가하였다. 또한 열처리전의 누설전류는 인가전압이 3V로 증가하면서 2×10⁻⁹ A/cm²에서 4×10⁻⁷ A/cm²로 변화하였다. 또한 650 °C의 열처리후에는 약 4×10⁻⁶ A/cm² 보다 작은 값을 나타내고 있으며 PZT/RuO₂의 경우보다 10³ 정도의 우수한 누설전류 특성을 보이고있다.

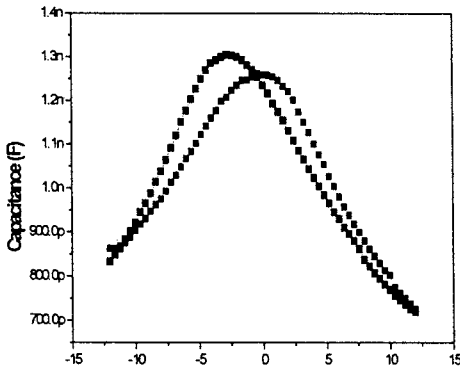


그림 5. Al/PZT/Pt 커패시터의 C-V 특성 곡선.

그림 5는 750 °C에서 30초간 후열처리후의 C-V 결과를 보여주고 있다. C-V결과에서 비대칭성을 보이고 있는데 이는 서로 다른 조건에서 증착한 하부전극의 특성 및 하부전극과 상부전극간의 일함수의 차이에 기인한 것으로 사료된다. C-V 결과로부터 PZT MIM 커패시터의 유전상수값을 그림 6에 나타내었다. 유전상수값은 PZT박막의 두께가 450nm에서는 1160을 700nm일 경우는 1380의 값을 나타내었다. 그러나 박막의 두께가 200nm일 경우는 300정도의 값을 나타내었다. 따라서 200nm이하의 두께에서도 고유전상수값을 가지는 PZT 박막의 제작이 요구되어진다.

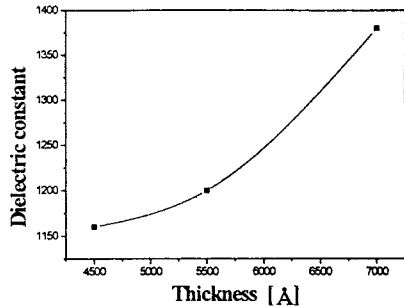


그림 6. 두께에 따른 PZT 박막의 유전상수 측정

3. 결 론

RF 마그네트론 스퍼터링법으로 제조한 강유전체 박막의 하부전극의 특성평가에서 Pt 박막의 경우 기판의 온도가 300°C일 때 가장 좋은 특성을 보였으며 (111)방향으로의 성장이 우수하였다. 또한 Ru 타겟으로 증착시 Ar과 O₂의 비율이 같을 때 RuO₂의 박막이 성장되었으며 기판의 온도가 200°C일 때 가장 좋은 특성을 보였으며 (101)방향으로의 성장이 우수하였다. Pt나 RuO₂의 경우 열처리 온도가 증가함에 따라 비저항은 감소하였으며 열처리 온도는 600°C가 가장 적절한 온도로 나타났다. Pt나 RuO₂의 경우 열처리 후에 박막의 morphology는 500°C까지는 개선이 있으나 그 이후의 온도에서는 오히려 나빠지는 것으로 나타났다. 하지만 하부전극의 비저항이나, 하부전극의 상부에 탑재할 PZT의 열처리 온도를 감안한다면 600°C의 열처리가 가장 적합하다. Pt 하부전극위에 올린 PZT의 경우는 RuO₂의 경우에 비해 (110)면으로 우선배향됨을 알 수 있었다. PZT/Pt는 3V에서 4×10⁻⁷ A/cm² 이하의 누설전류를 얻었다. PZT박막의 두께가 400 nm인 경우 유전상수값은 1200정도의 높은값을 나타내었다.

(감 사 의 글)

본 연구는 성균관대학교의 1996년도 성균학술 연구비로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

(참 고 문 헌)

- [1] G. A. C. M Spierings, et. al., "Influence Platinum-based Electrodes on the Microstructure Sol-gel and MOD Prepared Lead Zirconate Tit Films", Integrated Ferroelectrics, Vol. 3, pp. 2 1993
- [2] Dennis J. Eichorst, et al., "Influence of Pro Conditions on Hillock Formation in Electron-Evaporated Platinum/Titanium Films", Inte Ferroelectrics, Vol. 4, pp. 239-246, 1994
- [3] Kazuhide Abe, "PZT Thin Film Preparation Pt-Ti Electrode by RF Sputtering", Jap. J. Phys., Vol. 30, No. 9B, pp. 2152-2154, 1993
- [4] Hiroshi Majwa, "Preparation and Properties and RuO₂ Thin Film Electrodes for Ferroelectric Films", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 33, pp. 522 1994
- [5] A. Grill, et. al., "Bottom Electrodes for Dielectric oxide Compounds : Effects Crystallization of Lead Containing Ferroelec Mat. Res. Soc. Symp. Proc., p. 412, 1992