

PZT박막 Capacitor에 관한 기초 연구(I) —RF magnetron sputtering으로 형성시킨 PZT박막의 계면반응 및 특성연구—

황유상·백수현·하용해·최진석*·조현준**·마재평***

한양대학교 재료공학과

*삼성반도체

**산업기술정보원

***호남대학 전자공학과

Fundamental study on PZT thin film capacitor(I)

—A study on the reaction of substrate and PZT thin film by RF magnetron sputtering—

Yoo Sang Hwang, Su Hyon Paek, Yong Hai Ha, *Jin Seok Choi, **Hyun Choon Cho** and
Jae Pyung Mah***

Dept. of Materials Engineering, Hang Yang Univ.

*Sam Sung Electronics

**Korea Institute of Industry Technology Information

***Dep. of Electronics Engineering, Ho Nam College

초 록 RF magnetron sputtering으로 52/48 PZT target을 사용하여 PZT thin film을 증착시킨후, furnace annealing을 실시하여 Si 기판에서는 550°C에서부터 안정상인 perovskite구조가 형성되었다. Si 기판위에서는 후속열처리시 계면에 상당한 산화막층이 형성되었으며 TiN 기판위에서는 후속열처리시 TiN 층은 사라지고 TiO₂ 층이 형성되었다. SiO₂ 기판에서는 후속열처리후에도 안정한 PZT film을 형성시킬 수 있었다. As-depo. 시에는 PZT film의 조성비가 균일하게 유지되었으나 750°C 후속열처리시에는 상당량의 Pb가 Si 기판으로 diffusion하였으며 Si 기판의 일부 Si도 out-diffusion 하였다. 전기적 특성은 10KHz에서 C-V를 측정결과 약 1300정도의 유전상수 값이 나왔으나 후속열처리시 표면에 crack이 발생하였다.

Abstract The PZT thin film was deposited by usin. RF magnetron sputtering with PZT(52/48) target. The formation of perovskite structure PZT thin film started at 550°C on Si substrate. The AES results showed an oxide layer formed at the between Si and PZT film during the annealing. And, TiO₂ layer appeared at the between TiN and PZT film for the annealing. But, the perovskite phase PZT film was formed after the annealing on the SiO₂/Si substarte. The ratio in PZT film was constant across the as-deposited PZT film, but, Pb have diffused into the Si substrate and Si have out-diffused into PZT layer during the post annealing at 750°C. The dielectric constants of PZT film indicated about 1300(thickness:1500 Å, at 10KHz) but, the cracks were appeared to surface for annealing.

1. 서 론

Memory cell의 집적도가 VLSI급에서 ULSI급으로 증가함에 따 cell area의 급격한 감소가 일어나게 되고 기존의 trench나 stack type

의 capacitor는 그 물리적 한계를 맞이하게 되었다^(1,2,5). 이에 고유전상수값을 나타내는 새로운 물질의 개발의 필요성이 대두하게 되었다^(3,4).

PZT는 bulk상태에서는 10⁴ order 정도의 유

전상수값을 갖고 박막화 되어도 10^3 정도의 유전상수값을 갖고 있는 것으로 알려져 차세대 유전물질로 각광을 받고 있다⁷⁾. 또한 PZT는 넓은 조성범위에 걸쳐 Zr/Ti 비에 따라 다양한 성질을 나타내며 특히 53/47 부근에서 높은 유전상수값을 갖는 것으로 알려져 다양한 적용이 기대된다⁸⁾.

그러나, PZT film 형성시 발생하는 문제점으로는 열처리시 Pb성분의 휘발되는 점과 Zr/Ti 비를 맞추는 어려움, 후속 열처리시 발생하는 표면 Stress등이 있다^{8), 9), 10)}.

따라서 본 실험에서는 PZT composite target(52/48)을 사용하여 최적 sputtering조건을 설정하고 후속열처리에 따른 안정상인 perovskite구조의 PZT film의 형성을 알아보고 또한 Pb loss를 막기 위하여 후속열처리시 PbO 분위기에서 실시하였다. 그리고, 실제 DRAM 적용가능성을 알아보기 위하여 Si, TiN 기판위에서의 형성에 대해서 알아보고자 하였으며 전기적 특성도 살펴보았다.

2. 실험방법

본 실험에서는 RF magnetron sputtering로 최적의 sputtering조건을 찾고자 RF power를 50W에서 120W로, target와 substrate간의 거리를 4cm에서 7cm로, Ar pressure를 2.5×10^{-2} torr에서 3.0×10^{-3} 로 substrate 온도를 실온에서 300°C까지 변화시키면서 증착된 PZT film을 조사하여 최적조건을 표1.과 같이 결정했다.

그리고, 각 기판에 따라 형성된 PZT film의 열처리 영향을 알아보기 위해 기판을 P-type (110) single Si substrate와 그위에 reactive sputtering로 TiN을 1000Å 형성시킨 기판과 thermal oxidation방법으로 oxide를 1000Å 형성시킨 기판을 각각 준비한 후 PZT film을 1500Å 증착시켰다. Furnace annealing은 열처리 온도를 각각 550°C, 650°C, 750°C로 나누어 2시간씩 열처리를 하였으며, 그결과 형성된 PZT film의 상형성 분석은 XRD로 살펴보았다. XPS(Al, K α), AES(BV=5 KeV) 분석을 실시하여 열처리를 함에 따라서 Pb, Zr, Ti, O, Si 등의 원소의 PZT film내에서 확산을 분석함으로써 조성비의 변화와 PZT film과 기판과의 반응을 살펴보았으며, PZT film과

기판과의 반응으로 형성된 layer의 조성비를 정량적으로 알아보기 위해 RBS분석(2.43MeV, 10uC, 40deg., 5nA)을 추가적으로 실시하였다. 그리고, PZT film의 Capacitance값을 측정하기 위하여 전극을 thermal evaporation방법으로 Al을 각각 Si기판과 PZT film표면에 약 1000Å deposition시켰다. 그리고, 윗쪽 전극은 dot pattern mask(지름 1mm)를 사용하여 10KHz에서 -5V에서 +5V까지 voltage를 변화시키면서 capacitance값을 측정하였다.

RF Power	: 120W
T-S distance	: 4cm
Ar pressure	: 3×10^{-3} torr
sub. temp.	: 300°C
presputtering	: 30min.
sputtering rate	: 800Å/h

Table 1. The condition of sputtering

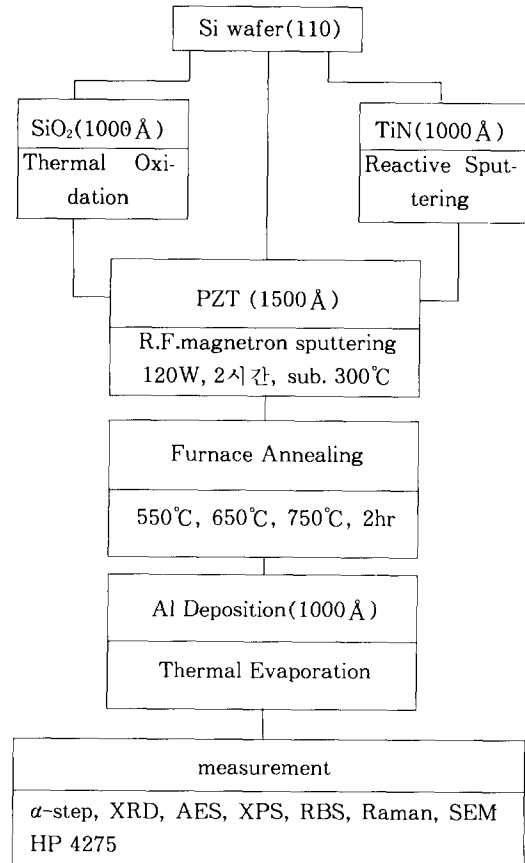


Fig. 1. Flow chart of Experiment

3. 결과 및 고찰

1) 열처리에 따른 상형성

그림2은 Si 기판에 형성시킨 PZT박막의 열처리 온도에 따른 XRD결과이다. As-depo.

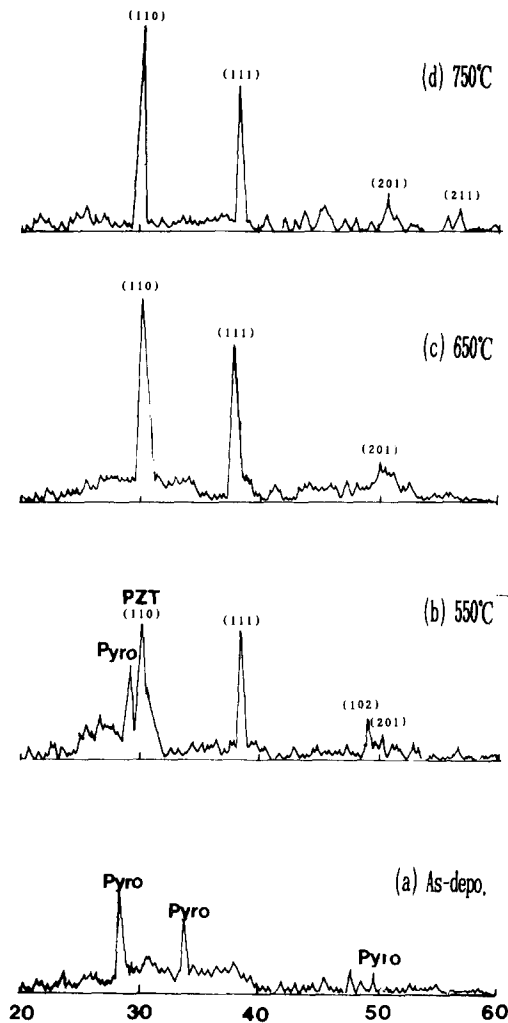


Fig.2. X-ray diffraction patterns of PZT films on single crystalline Si substrate for various annealing temperatures.

에서는 기판온도가 300°C였기 때문에 완전히 결정화가 이루어지지 않고 다만 준안정상인 pyrochlore상이 부분적으로 결정화가 이루어졌으며 550°C에서 열처리한 경우에는 준안정상인 pyrochlore상의 peak는 약해졌고 대신 안

정상인 perovskite구조의 PZT peak가 (110), (111), (201) 등의 면에서 나타나는 것으로 보아 PZT film이 안정화 되고 있음을 알 수 있고, 650°C에서 열처리한 경우에는 안정적인 perovskite구조의 peak만 나타난다. 그러나, 750°C로 열처리하였을 경우 perovskite(110) peak가 30.28°에서 30.5°로 shift되는데. 이는 750°C에서는 PZT film이 불안정해져서 기판 Si과 반응하여 shift가 일어난 것이라고 생각할 수 있다.

그림3은 TiN위에 형성시킨 PZT박막의 열

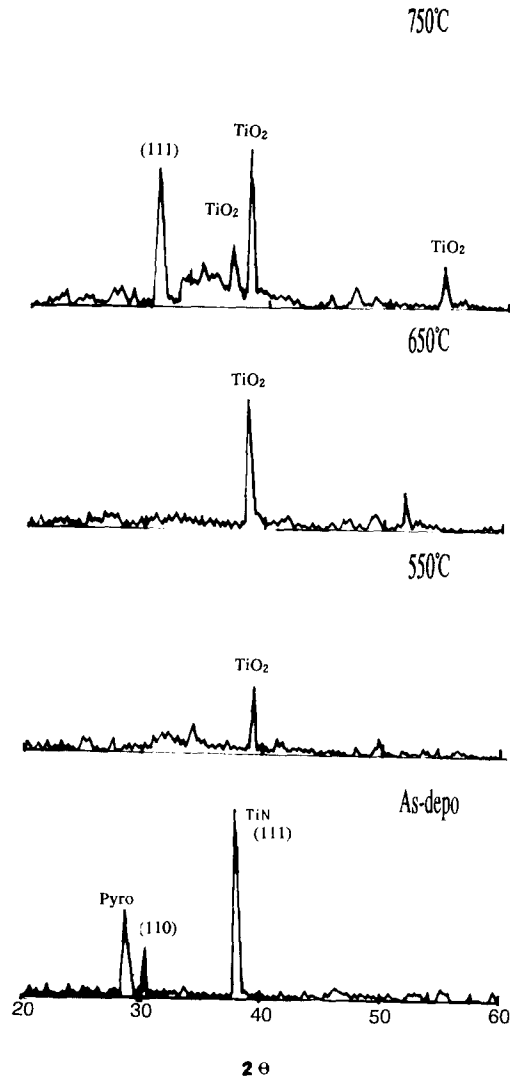


Fig.3. X-ray diffraction patterns of PZT films on TiN for various annealing temperatures.

처리 온도에 따른 XRD결과이다. As-depo시에는 준안정상인 pyrochlore상의 peak가 나타나고 기판 TiN의 peak가 나타난다. 550°C로 열처리한 경우 pyrochlore상의 PZT peak는 사라지고 새로운 TiO₂의 peak가 나타나며 650°C로 가열하였을 경우 그 peak가 더욱 크게 형성되며 750°C로 가열하였을 경우 완전히 TiO₂ peak가 생성된다. 이는 550°C만 되어도 TiN박막이 불안정해져서 파괴가 일어나고 전부 TiO₂로 형성되었다고 볼 수 있다.

그림4은 SiO₂기판위에서 형성시킨 PZT박막

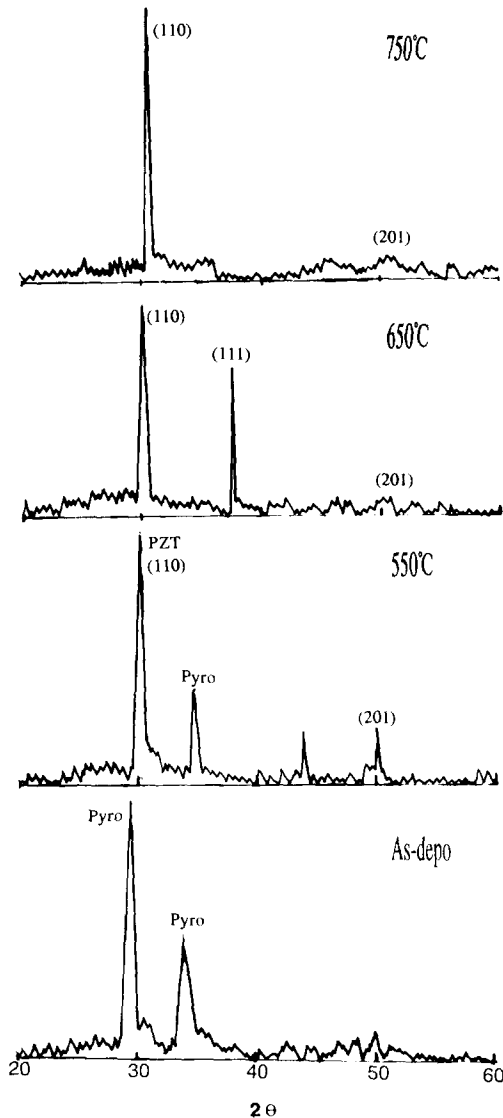


Fig.4. X-ray diffraction patterns of PZT films on SiO₂ for various annealing temperatures.

의 열처리 온도에 따른 XRD결과이다. As-deposited시에는 준안정상인 pyrochlore상만 존재 하며 550°C로 열처리한 경우에는 안정상인 perovskite구조의 peak가 나타나고 준안정상인 pyrochlore상의 peak는 약해지며 650°C로 열처리를 할 경우 완전히 안정상인 perovskite구조의 peak가 나타났으며, 750°C의 경우 Si의 경우 shift가 일어난 (110)peak가 더욱 sharp한 모양을 나타내며 intensity만 커지고 있다. 이는 SiO₂위에서는 PZT박막이 안정하며 Si기판이나 TiN기판에서 발생한 것으로 예상되는 계면 반응이 발생하지 않은 것으로 보인다.

2) 후속 열처리에 따른 계면 반응 및 조성변화

Si기판에 형성된 PZT film의 열처리에 따른 조성변화를 살펴보기 위해 EDX분석을 하였다. 그림5는 그 결과를 도식한 것으로 각 온도에 따라 Pb, Zr, Ti의 조성비 변화를 나타내었다. As-depo시에는 각각의 비가 본 실험에 쓰인 Target의 조성비와 비슷한 조성비를 갖고 있으며 550°C, 650°C, 750°C의 열처리 온도에 관계없이 거의 일정한 조성비를 유지하였다. 이는 본 실험에서 후속 열처리시 표면

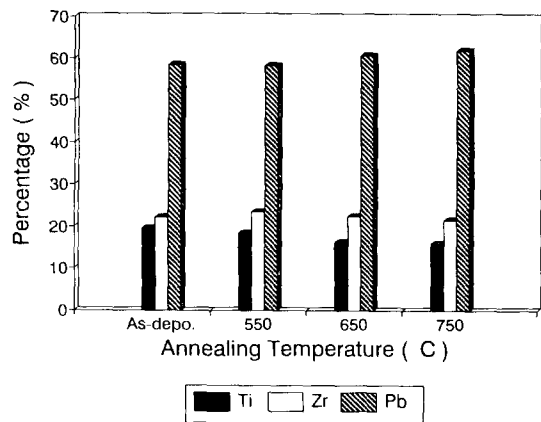


Fig.5. EDS analysis of PZT films on single crystalline Si for various annealing temperatures.

으로의 Pb loss를 막기 위해 PBO분위기 처리를 실시한 결과로 후속 열처리 온도에 관계없이 Pb loss를 막을 수 있는 것으로 생각된다.

다음으로 깊이에 따른 조성변화와 계면에서의 반응을 알아보기 위해 XPS, AES, RBS 분석을 실시하였다. 그림6은 Si기판에 형성시킨 PZT film의 열처리 온도에 따른 XPS depth profile이다. As-deposited시의 경우 우선 PZT film과 Si기판과의 반응은 없으며 계면이 뚜렷이 구별이 되고 증착된 PZT film의 각 성분의 조성도 깊이에 따라 일정하게 잘 유지되고 있다. 하지만 550°C로 열처리한 경우 PZT film과 기판 Si과의 계면에서 조금씩 반응이 일어나 기판의 Si이 PZT film내를 out-diffusion하

고 상당량의 산소가 Si기판쪽으로 diffusion한 것을 볼 수 있다. 650°C로 열처리한 경우 Si기판과 PZT film이 계면에서 반응이 더욱 뚜렷해지며 계면에는 Si과 산소의 화합물이 형성되어 산화막이 생성되는 것을 볼 수 있다. 그리고 PZT film내의 Pb와 Zr, Ti가 Si기판내로 diffusion해 들어가는 것이 더욱 뚜렷하며 Si의 out-diffusion도 더욱 심해진다. 750°C로 열처리한 경우 반응은 더욱 심하게 일어나 계면에는 더욱 산화물층이 두꺼워지고 실리콘의 out-diffusion도 심해진다.

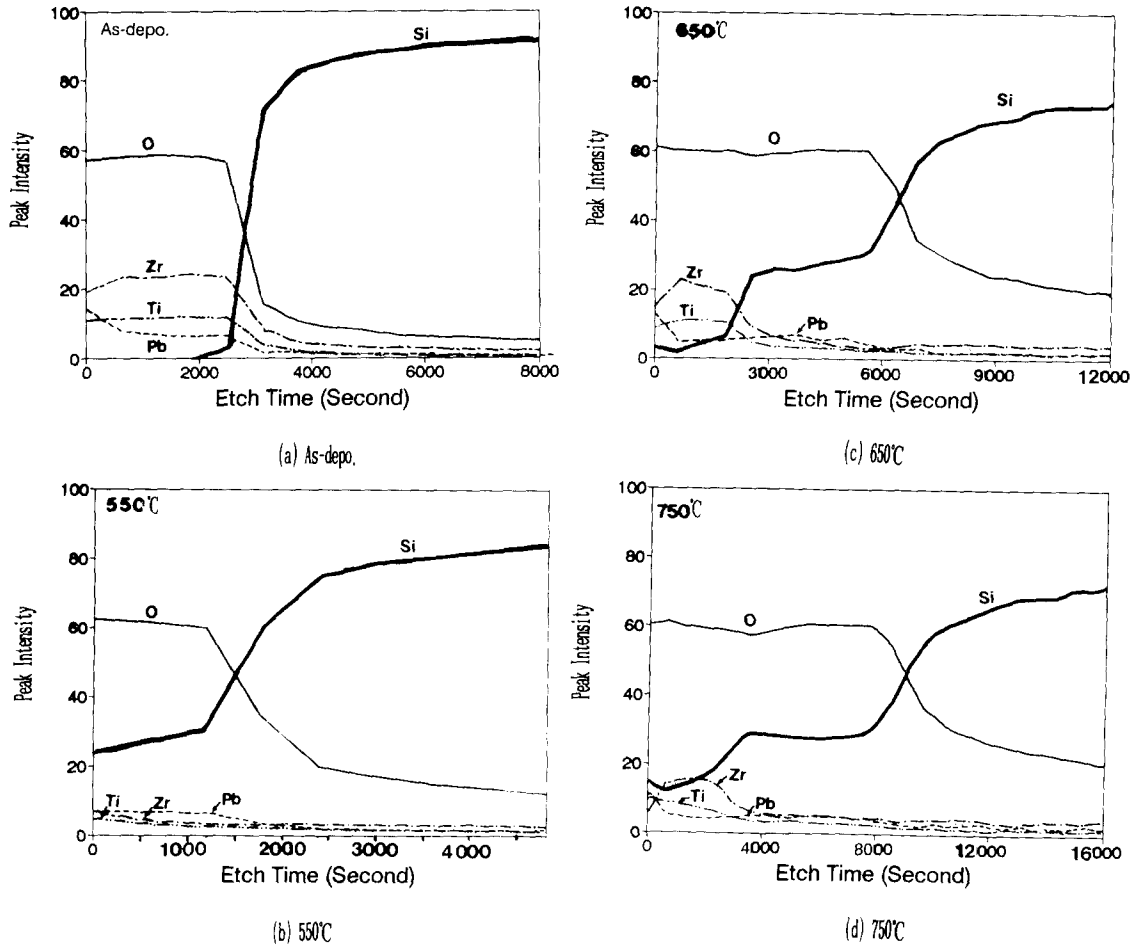


Fig.6. XPS depth profile of PZT films on single crystalline Si for various annealing temperatures.

그림7은 TiN기판에 형성시킨 PZT film의 열처리 온도에 따른 AES depth profile이다. As

-deposited시에는 역시 Si기판과 TiN층, PZT 층의 계면이 뚜렷한 것으로 보아 계면반응은

일어나지 않고 잘 유지되며, PZT film내의 조성도 균일한 분포를 이루고 있다. 750°C로 열처리한 경우에는 TiN층은 사라지고 새로운 TiO_x의 산화물층이 생성된 것이 보인다. 이는 TiN층이 후속 열처리에 따라 불안정해져서 barrier로의 역할을 못하고 Ti와 O와 친화력이 크기 때문에 안정한 TiO_x의 산화물이 형성된 것 같다.

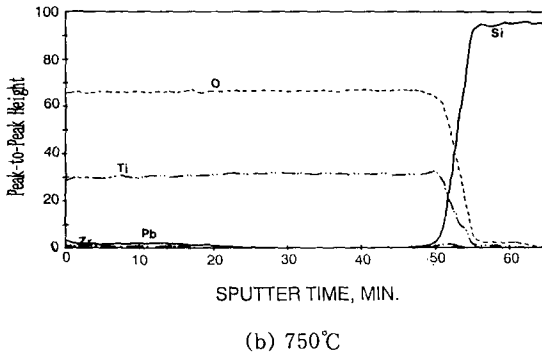
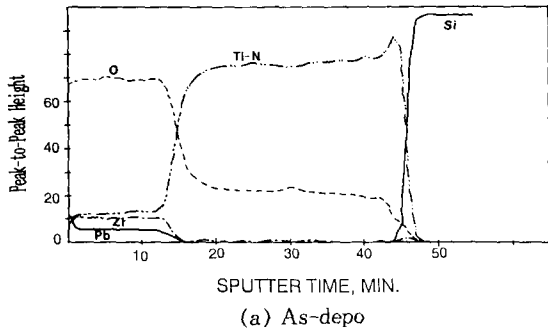


Fig.7. Auger electron spectroscopy(AES) depth profile of PZT thin films on TiN for various annealing temperatures.

다음은 XPS, AES에서 정량적으로 볼 수 없었던 열처리에 따른 PZT층의 조성변화와 계면반응을 명확히 보기 위하여 실시한 RBS 분석 결과이다. 그림 8을 보면 as-depo시에는 Pb, Ti/Zr이 한 layer안에 일정하게 유지되고 있음을 볼 수 있고 기판 Si과의 반응은 보이지 않는다. 하지만 700°C에서 30분간 열처리한 경우 as-deposited시 한개의 layer로 보이던 film이 3개의 조성이 다른 layer로 나뉘어

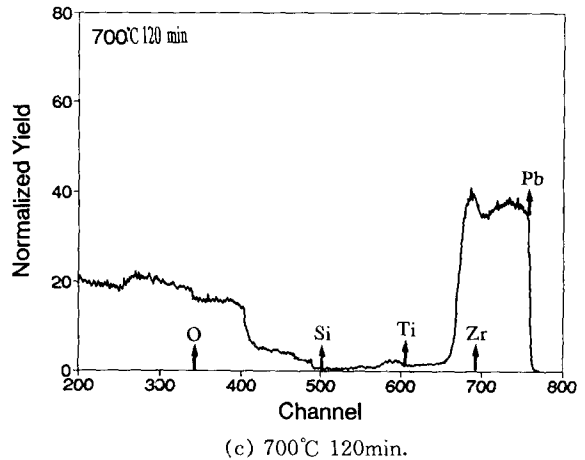
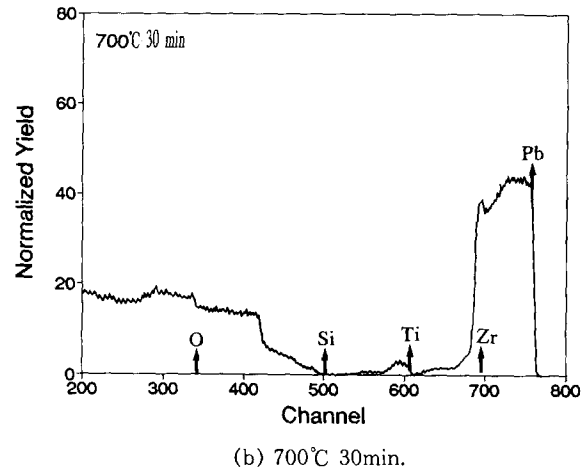
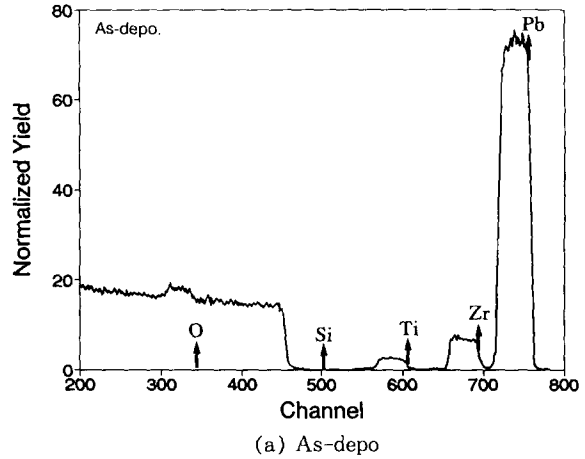


Fig.8. RBS profile of PZT films on single crystalline Si for various annealing temperatures.

지면서 각 layer마다 Pb와 Si의 반응을 살펴볼 수 있다. Si의 경우 기판에서 out-diffusion

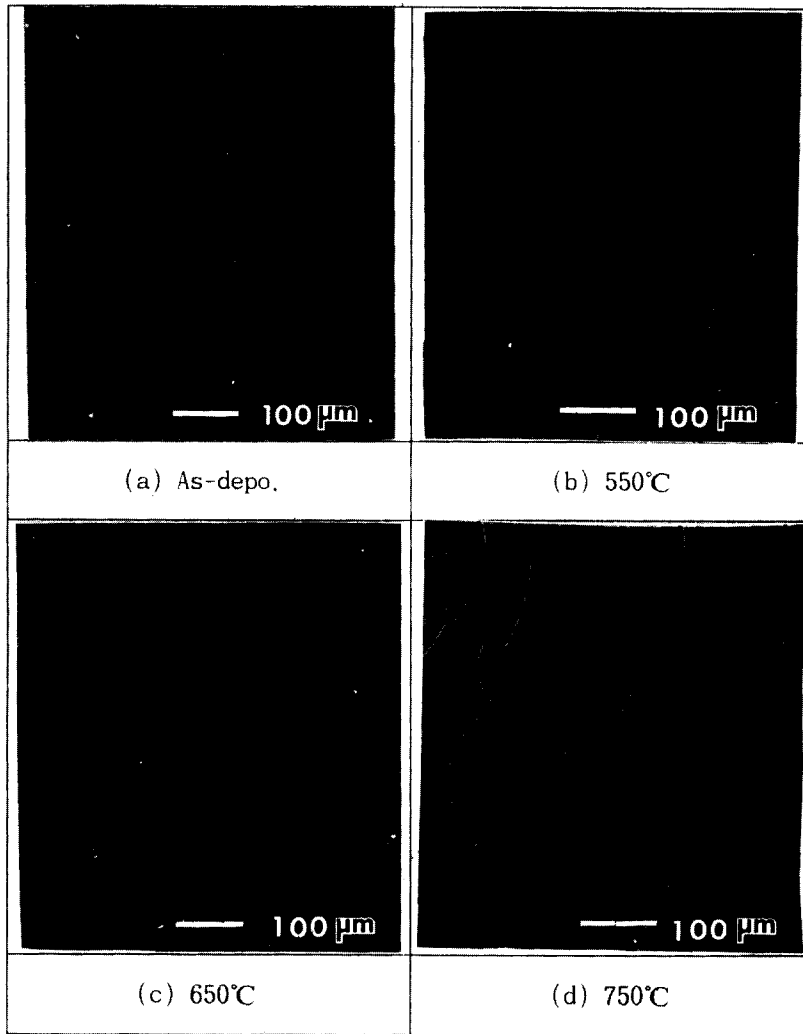


Fig.9. Scanning electron microscopy(SEM) planar views of PZT films on single Si for various annealing temperature.

하여 PZT layer내에 15% 정도 존재하고 있으며 Pb도 역시 기판쪽으로 diffusion하였음을 볼 수 있다. 계면에 형성된 두층은 Si와 O가 2:1 정도의 조성비를 나타내며 Pb, Zr, Ti가 소량 존재함으로써 Si와 O의 새로운 화합물 같으며 그 두께는 약 800 Å 이상으로 계산된다. 이를 열처리시간을 2시간으로 증가시켰을 경우 계면에서의 산화물층은 더욱 두꺼워짐을 볼 수 있다. 이는 같은 온도에서 자라는 것보다 훨씬 두꺼운데 이는 아마도 PZT층의 산소

가 산화물층의 공급원 역할을 하고 산화물내의 Pb, Ti, Zr 등의 dopant가 주입된 Si에서 산화공정시 발생하는 oxidation enhancement 현상과 유사한 기구로 산화물층의 Si와 산소의 결합상태를 약화시키면서 산소가 Si기판으로 확산해가는 것을 도와주기 때문으로 생각된다¹¹⁾. 이는 앞에서 XPS분석한 결과와 일치하며 이런 후속 열처리 공정시 생성되는 산화물층을 억제시키기 위해서는 기판 Si와 PZT film과의 반응을 막을 수 있는 새로운 barrier

metal을 찾고 동시에 기판 하부전극으로 적용할 수 있는 물질이어야 한다. 또 한가지 개선책으로는 안정한 perovskite상 형성에 필요한 최소한의 열처리 시간만을 주어서 계면에서의 반응을 억제시키면 계면에서 Si과 산소 등의 diffusion을 줄일 수 있다고 생각된다.

3) 전기적 특성 및 표면 stress분석

Si기판위에 형성시킨 PZT film의 열처리 온도에 대해서 유전상수 값을 조사해 보았다. 이때 박막의 두께는 1500 Å이며 측정 주파수는 10KHz였다. C-V곡선에서 환산한 PZT박막의 유전상수 값은 as-depo에서는 약 20-30 정도이고 550°C에서는 1300, 650°C과 750°C에서는 2-3정도이다. 이와같은 현상은 as-depo시에는 아직 결정화가 완전히 이루어지지 않고 다만 약간의 pyrochlore상만이 존재하는 것으로 볼 수 있으며 550°C에서는 안정상인 perovskite구조의 PZT상이 일부 형성되어서 높은 유전 상수값이 나오는 것으로 볼 수 있다¹²⁾. 또한 이는 앞에서 X-ray peak결과와 일치되고 있다. 하지만 650°C, 750°C에서 유전상수값이 작아지는 이유는 아마도 형성된 PZT film이 후속 열처리시에 thermal stress로 인한 표면손상에 기인한 것이라고 볼 수 있다. 이를 확인해 보기 위해 SEM 표면사진을 찍은 것이 그림 9이다. as-deposited시에는 박막의 표면이 깨끗함을 볼 수 있으나 550°C, 650°C, 750°C로 열처리를 함에 따라 표면에 crack이 형성되는 것을 볼 수 있으며 crack의 크기는 온도가 높아짐에 따라 더욱 작고 많아짐을 볼 수 있다. 이 때문에 650°C, 750°C에서 열처리한 시편의 경우 C-V특성을 실험하기 위한 dot pattern의 electrode가 crack위에 형성되어서 C-V특성값이 제대로 나오지 못하고 short이 일어났다고 볼 수 있다. 따라서 앞으로 후속 열처리시 형성되는 crack문제를 해결하기 위해서는 Si기판과 PZT film 사이에 buffer layer를 형성하거나 열처리시 stress를 받는 시간을 줄일 수 있는 열처리 공정을 해야 할 것이다.

4. 결 론

RF magnetron sputterion으로 형성시킨 PZT film은 Si기판위에서는 550°C에서 안정한 perovskite구조의 상이 형성되기 시작했으며 750°C에서는 계면에서 Si과의 반응으로 새로운 층이 형성되었다. TiN위에서는 550°C에서부터 TiN층이 깨어지면서 새로운 TiO_x상이 계면에 형성되었다. SiO₂층위에서는 550°C에서부터 안정한 perovskite구조가 형성되고 750°C까지 안정한 상이 유지되었다. 전기적 특성은 550°C에서 형성된 PZT film의 경우 유전상수값이 1300정도 나왔으며 후속 열처리에 따른 표면에서의 thermal stress로 인한 crack이 문제점으로 발생되었다.

후 기

본 연구는 1991년도 교육부 신소재분야 학술연구조성비에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. M. Koyanagi, H. Sumami, N. Hashimoto, and M. Ashikawa: in Proceedings of the International Electron Device Meeting, p. 348(1978)
2. H. Sunami, T. Kure, N. Hashimoto, K. Itoh, T. Toyabe, and S. Asai: IEEE Transaction on Electron Devices, vol. ED-31, No.6, p.746(1984)
3. A. Mansingh, K. Sreenivas and T. Rao: Proc. IEEE Int. Symp. Application of Ferroelectrics(IEEE, New York, 1986) p1
4. R. Womack and D. Toisch: Proc. IEEE Int. Solid-State Circuits Conf.(IEEE, New York, 1989) p.242
5. AL F. TASCH, Jr., Proc. of the IEEE, vol. 77 No.3,(1989)
6. Chik. Kwok, Seshu B. Desu and Lee Kamnerdiner: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.200, p.83(1990)
7. Gene H. Heartling: J. Vac. Sci. Technol. A 9(3), p.414(1991)

8. Akira Okada., J. Appl. Phys., 49(8), August p.4495 (1978)
9. R. A. Roy, K. F. ETZOLD:MRS Sym. Proc. Vol. 200 p.77
10. M. Sayer in Proc. of the 6th IEEE Int. Sym. of Application of Ferroelectrics, p. 560(1986)
11. Sze, VLSI Technology, 2nd Version, Ch.3
12. Kiyotaka Wasa, Shigeru Hayakawa, : Handbook of Sputter Deposition Technol. p.171