

스퍼터링에 의해 제조된 PZT 박막에 있어서 Ta 첨가 효과

길덕신 · 주재현 · 주승기

서울대학교 금속공학과

(1994년 5월 20일 접수)

Effects of Ta Doping in Sputter-deposited PZT Thin Films

Deok-Sin Kil, Jae-Hyun Joo and Seung-Ki Joo

Dept. of Metallurgical Engineering, Seoul National University

(Received May 20, 1994)

요 약

탄탈륨이 첨가된 PZT 박막을 3-gun magnetron sputter 장치에 의해 반응성 스퍼터링으로 제조한 후 탄탈륨의 첨가에 따른 박막의 결정성, 미세구조, 그리고 전기적 특성에 미치는 영향에 대하여 연구하였다. 0~3.6 at% 영역에서 탄탈륨이 첨가된 PZT 박막은 결정성에 있어서 (110)의 큰 방향성을 보였으며 미세구조 및 전기적 특성에 있어서는 탄탈륨이 첨가되지 않았을 때 보다 우수한 성질을 나타내었다. 탄탈륨이 첨가된 PZT 박막은 고온에서 PbO의 증발에 의한 기공의 생성이 적었으며 또한 결정립의 크기도 탄탈륨이 첨가되지 않을 때의 5 μm 에서 20 μm 로 크게 증가하였다. 누설전류는 10배정도 낮아져서 $1.27 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ 이었으며 전하축적밀도 $Q'(Pm-Pr)$ 값도 25.8 $\mu\text{C/cm}^2$ 인 우수한 박막을 얻었다.

ABSTRACT

Ta doped PZT thin films were prepared by a reactive sputtering method with a 3-gun magnetron co-sputter, and effects of Ta doping on physical and electrical properties of the films were studied. Within the doping range of 0 to 3.6 at%, Ta doping enhanced the crystallographic orientation of (110), but reduced that of (100). Ta doped PZT had a larger grain size of about 20 μm compared with that of 5 μm for un-doped PZT. Pits and holes of PZT films which used to appear with annealing at high temperature due to evaporation of PbO were much suppressed with addition of Ta. The leakage current could be reduced down to $1.27 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ and the charge storage density as large as 25.8 $\mu\text{C/cm}^2$ was obtained.

1. 서 론

최근 들어서 PZT, PLZT와 같은 강유전체 박막의 높은 유전상수와 분극특성을 이용한 비휘발성 기억소자나 256 Mb DRAM(Dynamic Random Access Memory) 등의 기억소자를 개발하기 위한 연구가 매우 활발히 진행되고 있다.

ULSI급의 256 Mb DRAM용 캐패시터에 PZT 박막을 적용할 경우 유전상수(ϵ)가 커야 할 뿐만 아니라 14 $\mu\text{C/cm}^2$ 이상의 높은 Q' 와, 약 3V의 구동전압에서 10^{-6} A/cm^2 이하의 낮은 누설전류값이 요구되고 있다. 또한 저장된 정보를 반복해서 읽고 쓰는 과정 중에 Q' 값이 감소하는 피로(Fatigue)현상과 소자구동 중에 발생하는

누설전류가 소자의 신뢰도(Reliability)를 저하시키는 큰 문제점으로 지적되고 있다¹⁾. 이들 문제점을 해결하기 위해 양질의 박막제조를 위한 Sputtering²⁾, Sol-Gel³⁾, CVD⁴⁾, Laser ablation⁵⁾ 등의 다양한 박막제조기술이 적용, 개발되었다. 최근의 연구보고에 의하면 피로현상이나 누설전류현상을 일으키는 주원인으로 PZT 박막 내의 산소공공과 납공공이 밀접히 관련되어 있다고 하는 주장^{6,7)}이 제기되고 있고, 또 이 주장을 뒷받침하는 연구 결과⁸⁻¹⁰⁾가 보고되고 있다. 이에 따라서 새로운 원소 특히 도너제열의 원소(La^{3+} , Y^{3+} , Nb^{5+})^{11,12)}를 첨가하여 박막의 성질을 개선하고자 하는 연구와, PZT 박막과 전극사이의 계면성질의 향상에 의해 피로성질과 누설전류의 문제점을 해결하고자 하는 연구가¹³⁻¹⁵⁾ 시행되었다.

본 연구에서는 PZT 박막의 전기적 특성을 가장 크게 좌우하는 산소공공의 생성을 억제하기 위하여 도너계열의 원소인 탄탈륨(Ta)을 첨가한 후^{7,13)}, PZT 박막의 제반특성에 미치는 영향을 관찰함으로써 DRAM용 캐패시터에 PZT 박막을 적용하였을 때 나타나는 신뢰도 저하의 문제를 개선하고자 하였다.

2. 실험방법

상향식 3-gun magnetron co-sputter 장치에 Pb(4N), Ta(4N), [Zr, Ti](3N)의 금속타겟을 장착하고 각각 DC 및 RF를 인가하여 반응성 스퍼터링으로 탄탈륨이 첨가된 PZT 박막을 제조하였다. Zr과 Ti의 조성비를 7:3으로 고정한 단일 복합금속타겟을 사용하여 Zr과 Ti의 조성비를 일정하게 유지하였으며 후열처리시 PbO의 증발에 의한 Pb의 손실을 보상하기 위하여 30 at% 정도의 Pb를 과잉 첨가하였다. 그리고 박막 내에 첨가된 탄탈륨의 양은 탄탈륨 타겟에 인가한 DC 전압을 조절하여 변화시켰으며 조성을 EDS로 확인하였다. 모든 박막은 5000 Å의 SiO₂와 2500 Å의 Pt를 순차적으로 입힌 Si 기판위에 증착하였다. 초기진공을 10⁻⁶ Torr 이하로 한 후 기판을 350°C로 가열하였으며 반응성 스퍼터링 및 후열처리 중에 산소부족에 의한 균열의 방지를 위하여¹⁶⁾ Ar과 O₂를 2/18 sccm 흘리면서 스퍼터링 압력을 10 mTorr로 유지하고 3000 Å 두께의 순수한 PZT 및 탄탈륨이 첨가된 PZT 박막을 제조하였다.

박막을 제조한 후 Perovskite 상의 생성을 위하여 할로겐 램프를 이용한 RTA(Rapid Thermal Annealing) 장치로 공기 중에서 650°C에서부터 800°C까지 50°C 간격으로 온도를 증가시키면서 급속열처리를 시행하였으며 PZT 박막의 전기적 특성 변화를 평가하기 위하여 박막 위에 상부전극으로 직경 0.5 mm의 Al을 진공열증착(Vacuum Evaporation)법으로 증착하였다. RTA에 의한 후열처리 후 온도에 따른 상변화는 XRD로 분석하였으며 미세조직의 변화는 광학현미경과 SEM으로 관찰하였다. 그리고 누설전류의 변화는 HP4140B로, P-E특성은 Sawyer-Tower 회로를 사용하여 측정하였으며 박막의 유전율은 GS-4303 LCR 미터를 이용하여 모두 상온에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

탄탈륨 타겟에 인가된 DC 전압의 변화에 따른 PZT 박막 내에 첨가된 탄탈륨의 양은 EDS로 확인하였으며

Table 1. Relationship Between Applied DC Voltage and Ta Concentration in PZT Films

타겟 인가 전압(V)	260	270	280	290	300
탄탈륨함량(at%)	0.6	1.1	1.8	2.9	3.6

*Ta 함량은 EDS 분석에 의한 것임.

Table 1과 같았다. 탄탈륨을 첨가하지 않은 시편과 탄탈륨을 첨가한 시편의 Perovskite상의 생성을 위하여 RTA로 650°C에서부터 800°C까지 50°C 간격으로 온도를 증가시키면서 공기중에서 30초 동안 후열처리한 후 XRD로 상의 생성을 확인하였다.

Fig. 1은 후열처리 한 시편의 XRD 결과로 650°C에서는 Pyrochlore상과 (111)의 Perovskite 상이 혼재하지만 700°C에서부터는 (100), (110)의 Perovskite상이 급격하게 성장하면서 750°C에서는 거의 완전한 Perovskite상으로 변태하였다.

탄탈륨을 첨가하지 않았을 때는 Fig. 1(a)에서와 같이 (100) 피크와 (110) 피크와 비교하여 상대적으로 컸으나 탄탈륨이 첨가된 시편은 Fig. 1(b)에서처럼 (110) 피크의 강도가 (100) 피크의 강도에 비하여 훨씬 크게 나타났다. Fig. 2는 탄탈륨의 첨가량과 열처리온도에 따른 (100)과 (110)의 상대적인 강도비의 변화를 나타낸 것인데 탄탈륨의 양이 증가함에 따라서 (110) 피크의 상대적인 강도비가 급격하게 증가하여 탄탈륨의 양이 1.1 at%부터는 일정하게 유지되는 경향을 보였지만 (100) 피크의 강도 변화는 그 반대 양상을 나타내었다. 이와 같은 결과로부터 볼 때 탄탈륨의 첨가가 Perovskite의 (110)의 방향성을 증가시키며 (100)의 방향성을 크게 감소시킬 뿐만 아니라 그 변화의 정도는 온도가 증가함에 따라서 더 큼을 알 수 있었다.

Fig. 3은 XRD 결과로부터 Pyrochlore 상이 Perovskite 상으로 완전하게 변태한 750°C에서 30초 동안 급속열처리 한 시편의 표면을 암시야(Dark Field)에서 찍은 광학현미경 사진으로 첨가된 탄탈륨의 양에 따라서는 결정립의 크기가 거의 차이를 보이지 않았으나 탄탈륨을 첨가한 PZT 박막의 결정립 크기는 약 20 μm로 탄탈륨을 첨가하지 않은 박막의 결정립 크기 ~5 μm와 비교할 때 매우 크게 증가하였음을 알 수 있었다.

Fig. 4는 보다 미세한 단위의 표면조직을 관찰하기 위하여 박막의 표면을 SEM으로 분석한 결과이다. 650°C와 700°C에서 급속열처리를 한 시편에서는 탄탈륨이 첨가되어도 미세조직의 차이가 거의 없었으나 750°C와 800°C에서 열처리 한 시편에 있어서는 큰 차이를 보였다. 일반적으로 납을 포함한 강유전체 박막은 후열처리 과정

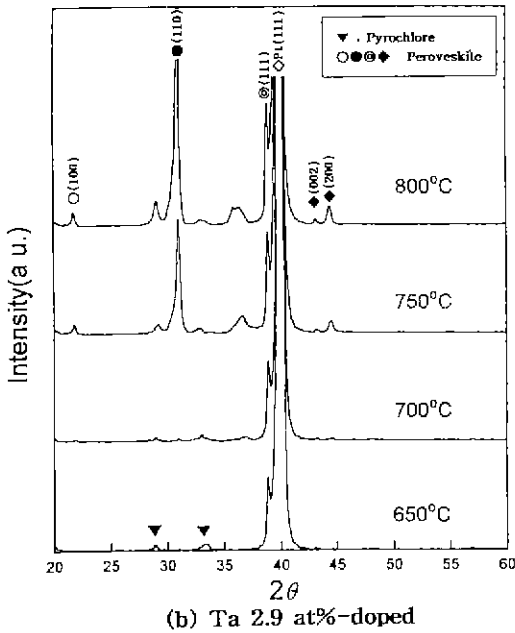
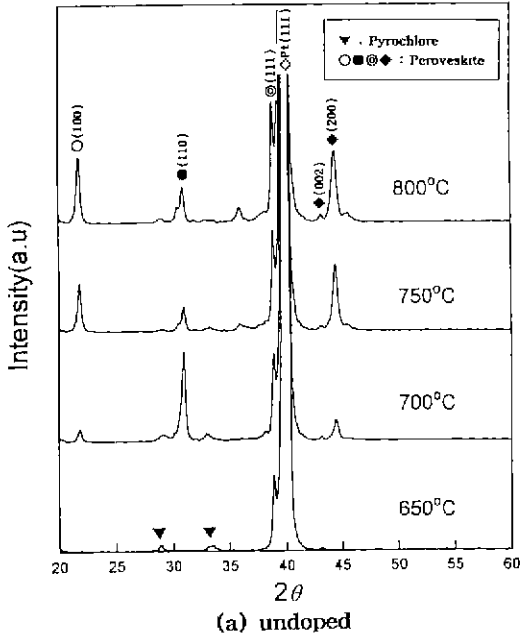


Fig. 1. Effect of Ta doping on Crystallization of sputter-deposited PZT films.

중에 PbO의 증발에 의한 기공의 발생으로 막막의 특성에 좋지 못한 영향이 나타난다고 보고된 바 있다³⁾. 탄탈륨을 첨가하지 않은 시편의 경우 750°C에부터 PbO의 증발에 의한 기공이 생기기 시작하여 800°C에서는 매우 많은

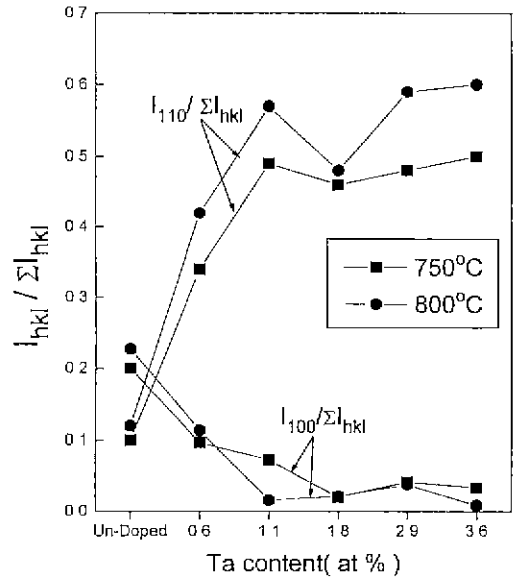


Fig. 2. Variations of (110) and (100) X-ray peak intensities with Ta content in PZT films.

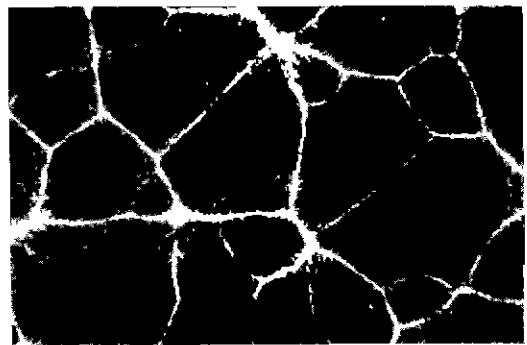
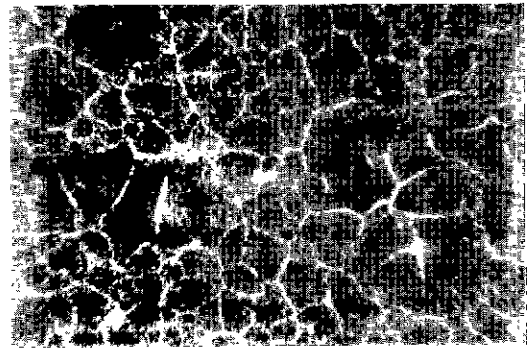


Fig. 3. Optical micrographs ($\times 500$) of undoped and Ta-doped PZT thin films annealed at 750°C for 30 sec.

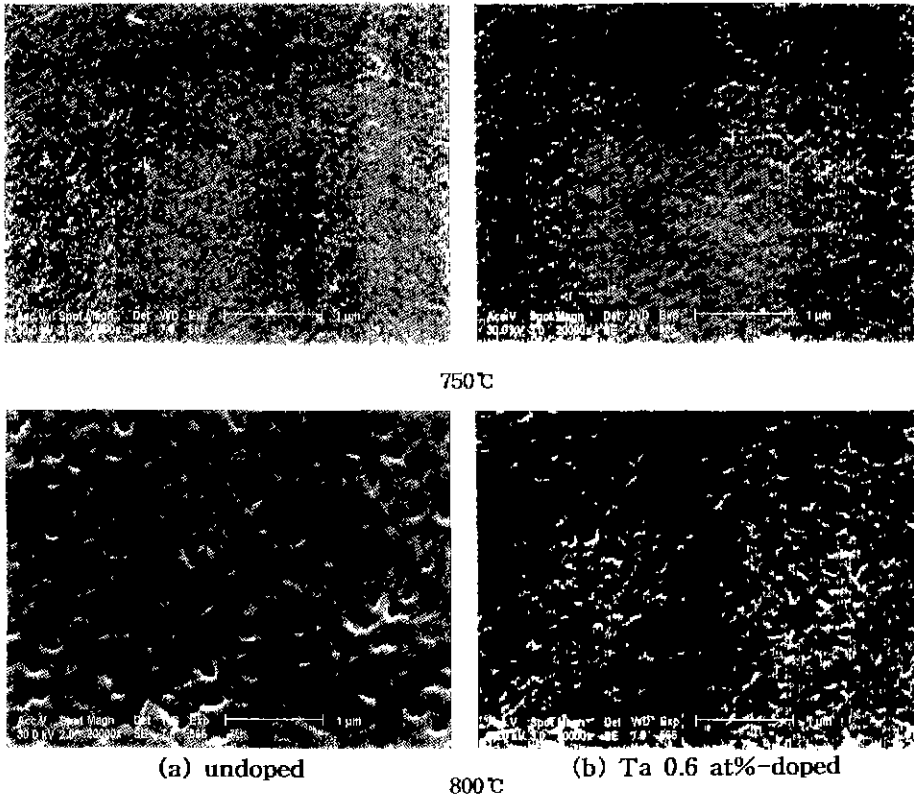


Fig. 4. SEM images of an undoped and Ta-doped PZT with annealing temperature of 750°C, 800°C.

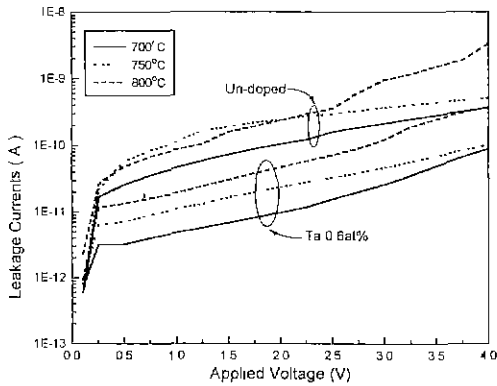


Fig. 5. Effect of Ta doping on I-V characteristics.

양의 기공이 발생한 것을 볼 수 있으나 탄탈륨을 첨가한 시편에 있어서는 기공의 발생이 매우 억제 되었음을 사진의 결과로부터 알 수 있다.

이와 같은 결과는 산소와의 반응성이 매우 큰 원소로 알려진 탄탈륨의 첨가에 의하여 PbO의 증발이 크게 줄

어들음으로써 PZT 박막의 표면에 기공의 발생이 크게 억제된 것으로 보여진다.

제조된 PZT 박막의 누설전류 특성을 분석하기 위하여 상부전극으로 직경 0.5 mm의 Al을 진공열증착법에 의하여 제작한 후 HP4140B로 상온에서 PZT 박막의 I-V 특성을 평가하였다. Fig. 5는 탄탈륨을 첨가하지 않은 시편과 탄탈륨이 0.6 at% 첨가된 PZT 박막의 온도 변화에 따른 누설전류의 변화를 나타내는 곡선으로 750°C에서 열처리한 시편에 있어서 탄탈륨을 첨가한 시편의 경우 누설전류값이 10배 정도의 낮은 값을 보였다. 뿐만 아니라 탄탈륨을 첨가한 경우 800°C에서 열처리를 하여도 시편의 누설전류 값이 탄탈륨을 첨가하지 않은 시편을 700°C에서 열처리했을 때의 누설전류 값보다도 낮은 값을 보였다.

그리고 Fig. 6은 3V의 구동전압에서 탄탈륨의 첨가량에 따른 누설전류값의 변화를 나타낸 것으로 탄탈륨을 0.6at% 첨가하였을 때 누설전류값이 가장 작은 1.27×10^{-6} A/cm²값을 나타냈으며 그 이상 탄탈륨이 첨가되면

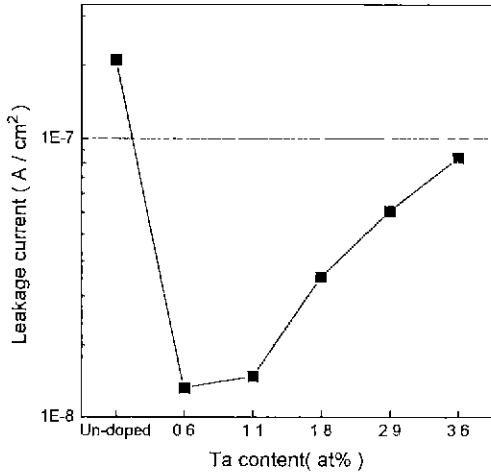


Fig. 6. Variation of the leakage current density at 3V with Ta content in PZT films. All films were annealed at 750°C for 30 sec.

누설전류값이 점진적으로 증가하는 경향을 보였다. 그렇지만 여전히 탄탈륨을 첨가한 경우가 그렇지 않은 것에 비해 낮은 누설전류값을 보이고 있음도 알 수 있었다.

기존의 연구 결과에 의하면 후열처리 과정 중에 PbO의 증발에 의한 기공의 형성이 누설전류등의 제반 전기적 특성에 나쁜 영향을 끼친다고 알려져 있다⁸⁾. 이와 같은 사실로 미루어 볼 때 탄탈륨의 첨가에 의해서 PbO의 증발이 억제되고 또한 Perovskite의 결정성장이 크게 조정되어 같은 온도에서도 누설전류의 경로로 작용할 수 있는 결정립계의 면적을 크게 줄여 준 결과인 것으로 판단된다. 한편, 1.1 at% 이상 탄탈륨이 첨가되었을 때 누설전류값이 점진적으로 증가하는 것은 이 조성 이후 부터는 첨가된 탄탈륨이 PbO의 증발 억제와 결정성장의 촉진보다는 도너로서의 영향이 더 주요해지기 때문인 것으로 생각된다.

제조된 박막의 분극특성은 Sawyer-Tower 회로를 이용하여 10 kHz의 주파수에서 P-E(Polarization-Electric field) 이력곡선을 측정함으로써 평가하였다.

Fig. 7은 탄탈륨이 첨가된 PZT 박막과 그렇지 않은 것의 열처리 온도에 따른 분극곡선의 모양이 변화하는 것을 나타내는 그림으로, 탄탈륨이 첨가되지 않았을 때는 (a)와 같이 온도가 증가함에 따라서 큰 변화를 보이지 않으나 (b)에서와 같이 탄탈륨이 약 1.8 at% 첨가된 경우에는 650°C의 크게 누운 형태로부터, 온도가 증가함에 따라 잔류분극(Remnant Polarization : Pr)값이 감소하고 항전계(Coercive Field : Ec)값이 감소하여 이력곡선

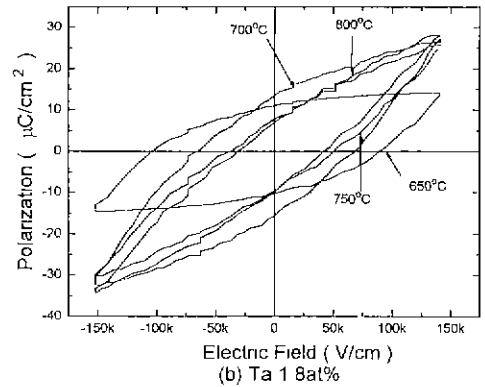
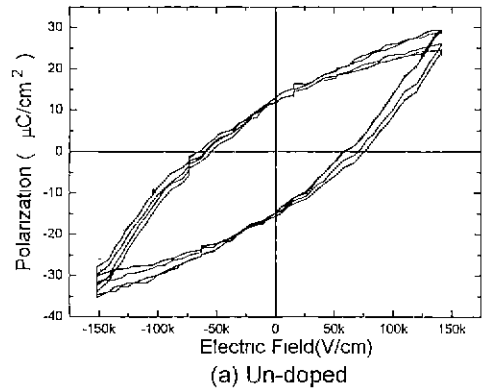


Fig. 7. Comparison of hysteresis loops between (a) un-doped and (b) 1.8 at% Ta-doped PZT films.

내부의 면적이 크게 감소하는 모양으로 변화했다. 또한 탄탈륨의 첨가량과 열처리 온도에 따른 전하 저장밀도 (Charge Storage Density : Q'c)의 변화에 있어서는 Fig. 8에서와 같이 첨가된 탄탈륨의 양이 증가할수록 전하 저장밀도가 온도변화에 보다 민감하게 반응하여, 650°C에서 800°C로 온도가 증가하였을 때 탄탈륨이 첨가되지 않은 경우에는 Q'c값이 10.8 µC/cm²에서 14.9 µC/cm²로 증가하였으나 탄탈륨이 2.9 at% 첨가된 시편에서는 3.56 µC/cm²에서 21.9 µC/cm²로 매우 크게 증가하였다. 또한 적은 열처리시에는 Ta의 양이 증가할수록 전하 저장밀도의 값이 감소하는 반면 고온 열처리에서는 오히려 그 반대 양상을 보임을 알 수 있었다

탄탈륨의 첨가에 따른 항전계의 변화는 Fig. 9에서와 같이 탄탈륨이 첨가됨에 따라서 전체적으로 항전계의 값이 감소하여 탄탈륨이 첨가되지 않았을 때의 65 kV/cm 내외의 값으로부터 탄탈륨이 첨가된 경우 최대 43 kV/cm까지 감소함을 알 수 있었다. 이는 Perovskite 결정

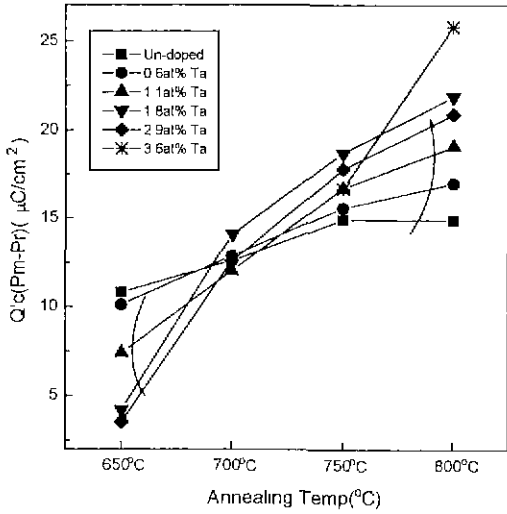


Fig. 8. Annealing effect on Qc (Pm-Pr) in PZT films of various Ta content.

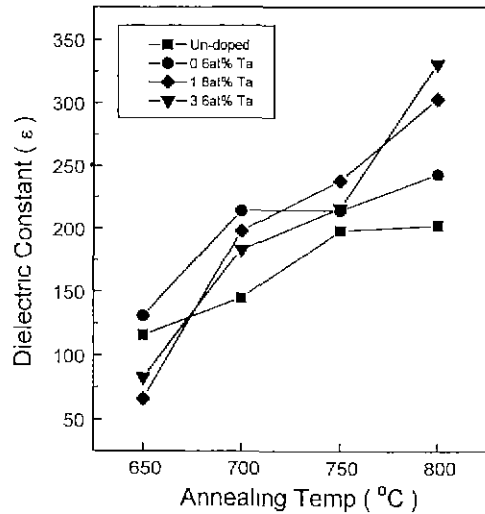


Fig. 10. Increase of dielectric constant with annealing temperature in PZT films of different Ta content.

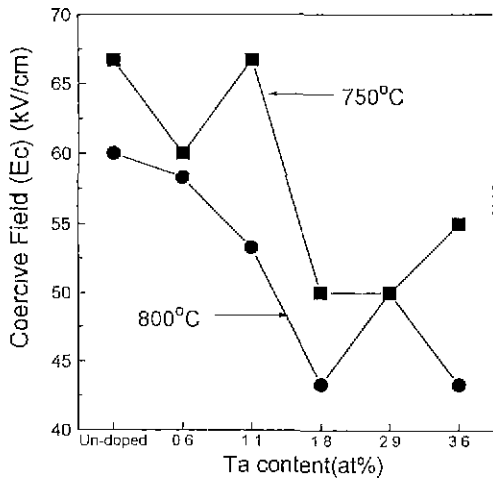


Fig. 9. Decrease in coercive field (Ec) with Ta content in PZT films.

립의 크기와 항전계의 관계에 대한 이전의 연구결과¹⁷⁾와 비교할 때 PZT 박막내에 탄탈륨이 첨가되어 Perovskite 결정의 결정립 크기가 탄탈륨이 첨가되지 않은 경우에 비하여 크게 증가한 결과로 생각된다.

박막의 유전특성은 GS-4303 LCR 미터를 사용하여 1 kHz의 주파수에서 정전용량(C)을 측정후 유전상수를 계산함으로써 평가하였으며 후열처리 온도와 탄탈륨의 첨가에 따른 유전상수의 변화를 Fig. 10에 나타내었다. 온도가 증가함에 따라서 유전상수의 변화 정도가 탄탈

륨을 첨가한 것이 그렇지 않은 경우와 비교하여 훨씬 더 큼을 알 수 있었으며 이 경향은 Polarization의 탄탈륨 첨가에 따른 경향과 유사하였다. 또한 유전상수값은 탄탈륨을 약 3.6 at% 정도 첨가한 시편을 800°C에서 열처리했을 때 최대 331을 나타내었다.

4. 결 론

탄탈륨이 첨가된 PZT 박막을 3-gun magnetron co-sputter 장치로 제조한 후 특성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

PZT 박막 내에 Ta의 첨가량이 증가할수록 (110)의 우선방위가 발달하였으며 결정립의 크기는 5 µm 에서 20 µm 정도로 크게 증가하였다. 또한 후열처리시 박막에 형성되는 기공 역시 큰 폭으로 줄어들어 관찰되었다.

Ta의 첨가는 누설전류를 작게하여 Ta 함량이 0.6 at% ~ 1.1 at%의 경우 $\sim 10^{-8}$ A/cm²로 가장 작은 값을 보였으나 그 이상의 첨가에서는 첨가량이 증가할수록 높아지는 경향을 보였다. 전하축적밀도는 Ta의 첨가량이 증가할수록 민감하게 변하는 것으로 나타났으며 대체로 저온 열처리 때에는 첨가량이 증가할수록 작아지나 고온 열처리에서는 첨가량이 증가할수록 커져 3.6 at% Ta이 첨가된 시편을 800°C에서 열처리했을 때 전하축적밀도가 최대 25.8 µC/cm²로 크게 향상되었으며 유전율도 331로 최대값을 보였다.

감사의 글

본 연구는 현대전자의 연구비 지원으로 이루어졌으며 RETCAM을 통한 과학재단의 재료료 지원에 대해 감사드립니다.

REFERENCES

1. C.H. Chukarmane, J. Kim, C. Sudhama, J. Lee, A. Tash and S. Novak, "Annealing of Lead Zirconate Titanate (65/35) Thin Films for Ultra Large Scale Integration Storage Dielectric Application: Phase Transformation and electrical Characteristics," *J. Electronic Materials*, **21**(5), (1992).
2. E.S. Ramarkrishnan and W.Y. Howng, "Ferroelectric Lead Zirconate Titanate Thin Films by Radio Frequency Magnetron Sputtering," *J. Vac. Sci. Technol. A*, **10**(1), 69-74 (1992).
3. B.M. Melnick, J.D. Cuchiario, L.D. Macmillian, C.A. Paz de Araujo and J.F. Scott, "Process Optimization and Characterization of Device Worthy Sol-Gel based PZT for Ferroelectric Memories," *Ferroelectrics*, **112**, 329-351(1990).
4. D.A. Richardson, C.J. Cuo, S.K. Dey and W.T. Petuskey, "Deposition and Characterization of Thin Film Ferroelectric PZT Phases by PLASMA Assisted CVD," *Ceramic Transactions*, **25**, 195-202 (1991).
5. K.S. Grabowski, J.S. Horwitz and D.B. Chisey, "Pulsed Laser Deposition of Oriented $Pb(Zr_{0.54}Ti_{0.46})O_3$," *Ferroelectrics*, **116**, 19-33 (1991).
6. I.K. Yoo, S.B. Desu, and J. Xing, "Correlations Among Degradations Lead Zirconate Titanate Thin Film Capacitors," *Mat Res. Soc. Symp. Proc.*, **301**, 165-177 (1993).
7. D.M. Smyth, "Charge Motion in Ferroelectric Thin Films," *Ferroelectrics*, **116**, 117-124 (1991).
8. C.K. Kwok, S. Desu and L. Kammerdiner, "Effect of Thermal Processing Conditions on Ferroelectric PZT Thin Films," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **200**, 83-89 (1990).
9. C.K. Kwok, S.Desu, "Role of Oxygen Vacancies on the Ferroelectric Properties of PZT Thin Films," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **243**, 393-398 (1992).
10. R.W. Schwartz, D. Dimons, S.J. Lockwood, and V.M. Toress, "Electrical Properties of Sol-Gel PZT Thin Films for Decoupling Capacitors Applications," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **301**, 59-64 (1993).
11. J.F. Scott, C.A. Arujo, B.M. McMillan, and R. Juleeg, "Quantitative Measurement of Space Charge effects in Lead Zirconate Titanate Memories," *J. Appl. Phys.*, **70**(1), 382-388 (1991).
- 12.D.F. Ryder, J.R. and N.K. Raman, "Sol-Gel Processing of Nb-Doped $Pb(Zr, Ti)O_3$ Thin Films for Ferroelectric Memory applications," *J. Electronic Materials*, **21**(10), 971-975 (1992).
13. A.H. Carim, B.A. Tuttle, D.H. Doughty, and S.L. Martinez, "Microstructure of Solution-Processed Lead Zirconate Titanate(PZT) Thin Films," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(6), 1455-1458(1991).
14. J.O. Olowolafe, R.F. Jones, A.C. Campbell, P.D. Maniar, R.I. Hedge and C.J. Mogab, "Analysis of Pt/Ti electrodes for PLZT capacitors," *Mat Res. Soc. Symp. Proc.*, **243**, 355-360 (1992).
15. C.B. Eom, R.B. Van Dover, J.M. Phillips, R.M. Fleming, R.J. Cava et al., "Epitaxial Ferroelectric Hetrostructures of isotropic Metallic Oxide($SrRuO_3$) and $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **310**, 145-150 (1993).
16. 주재현, 주승기, "스퍼터링으로 제조한 새로운 완충막 위의 PZT 박막 특성에 관한 연구," *한국요업학회지*, **30**(4), 332-338 (1992).
17. K Sreenivas and M. Sayer, "Characterization of $Pb(Zr, Ti)O_3$ Thin Films Deposited From Multi-Element Metal Targets," *J Appl. Phys*, **64**(3), 1494-1493 (1988)
18. R. Gerson, "Variation of Ferroelectric characteristics of Lead Zirconate Titanate Ceramics Due to Minor Chemical Modifications," *J. Appl. Phys.*, **70**(1), 188-194 (1991).