

## ECR 플라즈마 화학기상증착법에 의한 0.12nm SiO<sub>2</sub> 환산두께를 갖는 Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> 유전박막의 제조

김재환 · 김용일 · 위당문 · 이원중

한국과학기술원 재료 공학과

### Fabrication of Very Thin Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> Dielectric Films of 0.12nm SiO<sub>2</sub> Equivalent Thickness by ECR PECVD

Jae-Whan Kim, Yong-Il Kim, Dang-Moon Wee and Won-Jong Lee

Dept. of Mater. Sci. and Eng., KAIST, Taejeon 305-701

(1997년 3월 27일 받음, 1997년 5월 12일 최종수정본 받음)

**초 록** ECR-PECVD 법을 사용하여 450~490°C 이하의 온도에서 Pt/SiO<sub>2</sub>/Si 기판 위에 PZT 박막을 증착하였다. 기판 온도가 460°C 이하일 경우에는 페로브스카이트 상과 제2상으로 이루어진 박막이 성장하였으며 기판온도가 470°C 이상일 때에는 페로브스카이트 단일상의 PZT 박막이 성장하였다. 490°C에서 매우 얇은 페로브스카이트의 PZT 박막을 증착한 후 650°C에서 1분간 rapid thermal annealing(RTA) 처리한 결과 박막의 조성과 결정성에는 거의 변화가 없었으나 박막의 전하 저장 밀도는 크게 향상되었다. 이는 RTA 처리에 의한 자유전 계면층의 소멸이 주된 이유라고 판단된다. 열처리 후 두께 40~45nm의 PZT 박막은 200kV/cm의 전장 하에서 10<sup>-6</sup>A/cm<sup>2</sup> 이하의 누설전류값을 갖고 있었으며, 인가전압 1V에서 300fF/ $\mu$ m<sup>2</sup>의 정전용량, 즉 SiO<sub>2</sub> 환산두께 0.12nm를 나타내었다.

**Abstract** The PZT films were deposited on the Pt/SiO<sub>2</sub>/Si substrates by electron cyclotron resonance plasma enhanced chemical vapor deposition (ECR-PECVD) at 450~490°C. Above 470°C the PZT films have only perovskite phase, while below 460°C the films contained non-perovskite phases. After rapid thermal annealing(RTA) at 650°C for 1min, the charge storage density of the PZT films deposited at 490°C was drastically increased, while the composition and the crystallinity of the films changed little. This was attributed to the removal of the interfacial layer of low dielectric constant between PZT film and bottom electrode by the RTA treatment. After RTA, the 40~45nm thick PZT films showed a leakage current below 10<sup>-6</sup>A/cm<sup>2</sup> at the applied field of 200kV/cm and a charge storage density of 300fF/ $\mu$ m<sup>2</sup> which corresponds to SiO<sub>2</sub> equivalent thickness of 0.12nm.

## 1. 서 론

Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> (PZT) 강유전 박막은 비휘발성 메모리 소자나 초고집적 DRAM용 유전체 재료로서 그 잠재적 유용성이 큰 주목을 받아 왔다<sup>1,2)</sup>. 그런데 집적도가 증가함에 따라 단위소자(cell) 크기가 작아지므로 단위면적당 높은 정전용량이 요구된다. 1Gbit DRAM의 경우, 요구되는 축전기(capacitor)의 특성은 축전기 면적 0.13 $\mu$ m<sup>2</sup> 이하, 정전용량 230fF/ $\mu$ m<sup>2</sup> 이상 그리고 SiO<sub>2</sub> 환산두께는 약 0.15nm 이하로 생각되고 있다. 그러나 초고집적 DRAM에 PZT 박막을 사용함에 있어서 가장 큰 문제점의 하나는 PZT 박막의 두께가 감소함에 따라 박막의 유전상수도 함께 감소한다는 것이다<sup>3)</sup>. 그 이유는 PZT 박막과 기판 사이의 자유전 계면층의 존재 때문으로 생각되고 있으며, 이러한 자유전 계면층의 생성은 PZT 박막의 증착공정 및 기판의 종류에 크게 의존한다. 일반적인 열화학기상증착법(thermal chemical vapor deposition)에서는 증착 반응에 필요한 활성화 에너지가 단지 열에 의해서 공급되므로 550°C 이상의 기판

온도가 요구된다. PZT 박막의 증착온도가 너무 높으면 박막 내의 원하지 않는 상호확산 및 반응, 그리고 열팽창 계수 차이에 의한 과도한 응력생성 등의 문제가 발생할 수 있다. 또한 다성분계 박막의 증착시 조성의 조절이 어려우며, 특히 PZT 박막의 증착시 PbO의 높은 증기압으로 인하여 Pb가 결핍된 박막이 형성되기 쉽다. 이에 비하여 플라즈마를 사용하여 PZT 박막을 증착할 경우 반응기체가 효율적으로 분해되고 활성화되므로 500°C 이하의 저온에서도 페로브스카이트 상의 핵생성이 용이하다<sup>4,5)</sup>. 본 연구에서는 전자 사이클로트론 공명 플라즈마 기상화학증착법(electron cyclotron resonance plasma-enhanced chemical vapor deposition, ECR PECVD)법을 사용하여 490°C의 저온에서 높은 정전용량을 가지는 매우 얇은 PZT 박막을 제조한 후 그 전기적특성을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서 사용한 ECR PECVD 장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 증착장비는 크게 플라즈마 발생부,

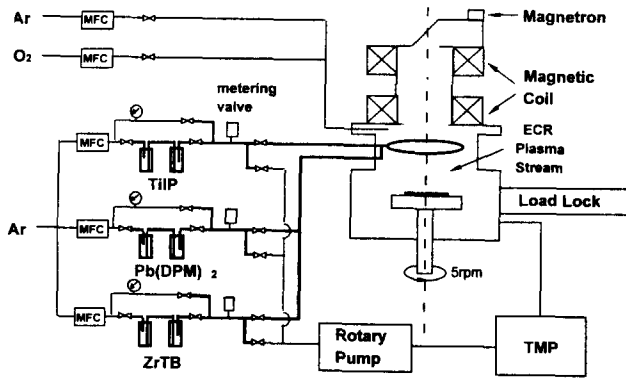


Fig. 1. Schematic diagrams of ECR PECVD apparatus.

반응기, 반응기체 공급부, 진공유지장치로 구성되어 있다. 반응원료로는 금속 유기화합물(metal organic source)인 lead bisdipivaloylmethanate ( $Pb(DPM)_2$ ,  $Pb(C_{11}H_{19}O_2)_2$ ), zirconium *t*-butoxide ( $ZrTB$ ,  $Zr(OC_4H_9)_4$ ) 그리고 titanium iso-propoxide ( $TiIP$ ,  $Ti(OC_3H_7)_4$ )를 사용하였으며, 버블러(bubbler)를 이용하여 반응원료기체를 반응기 내로 유입시켰다. 금속 유기화합물 원료의 유입량은 미세조절 밸브(fine metering valve)의 conductance를 일정하게 유지시키고 버블러의 온도를 조절함으로써 제어하였다. 기체 이송관은 원료기체의 응축을 방지하기 위하여 버블러보다 적어도 30°C 이상 높은 온도를 유지하였다. 반응기에 도입된 반응기체들은 ECR 플라즈마에 의해 분해되고 기판 위에서 산소와 반응하여 PZT 박막을 형성한다. PZT 박막의 증착 시간, 반응기 압력, 마이크로파 전력 그리고 산소의 유입량은 각각 30분, 1.5mTorr, 500W, 그리고 35sccm이었다. 실험에 사용된 기판인 Pt(120nm)/SiO<sub>2</sub>(500nm)/Si 기판은 (100) p-형 실리콘 웨이퍼를 습식산화시켜 SiO<sub>2</sub> 막을 형성시킨 후 RF 마그네트론 스퍼터를 이용하여 300°C에서 Pt 박막을 증착함으로써 제조하였다. 이때 Pt 증착압력과 RF 전력은 1mTorr와 200W이었으며 증착시간은 3분이었다.

증착된 PZT 박막의 결정구조 분석을 위하여 Cu K $\alpha$  X-선 발생장치를 장착한 X-ray diffractometer(XRD)를 사용하였다. PZT 박막의 조성 분석을 위하여 Auger electron spectroscopy(AES)로 보정된 wavelength dispersive spectroscopy(WDS)를 사용하였다. 매우 얇은 두께의 PZT 박막의 조성을 WDS를 이용하여 분석시 특선 X-선의 발생에너지가 각 원소에 따라 다르므로 이들이 발생할 수 있는 깊이도 원소에 따라 다르게 된다. 그러므로 WDS로 측정된 박막의 조성을 박막의 두께에 따라 보정하였다<sup>6)</sup>.

PZT 박막의 증착후 전기적특성을 측정하기 위하여 상온에서 스퍼터링법으로 지름 0.36mm의 원형 Pt 박막을 증착하여 상부전극으로 사용하였으며, 하부전극으로는 기판의 Pt 층을 사용하였다. PZT 박막의 누설전류 특성은 HP 4140B pA-meter를 사용하여 측정하였다. 상부 전극에 1초간 1V펄스 인가 후 10초 후부터 측정을 시작하였으며, 이때 상부전극의 전압은 0V에서 0.05V씩 5초 간격으로

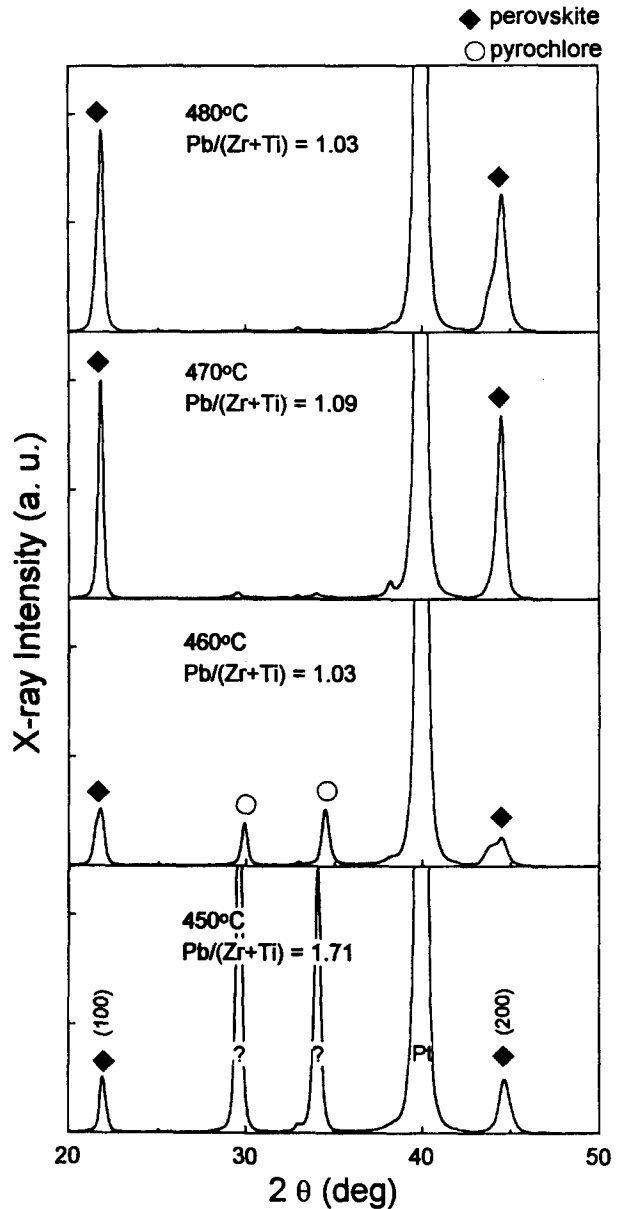


Fig. 2. XRD patterns and concentration ratios of the PZT films deposited at different temperatures.

2V까지 증가시켰다. 유전상수 및 유전손실은 HP 4192A LF impedance analyzer를 사용하여 10kHz, 100mV의 소신호(small signal)를 사용하여 측정하였으며, P-E 이력곡선은 Radient Technology사의 RT66A를 사용하여 virtual ground mode로 측정하였다. Rapid thermal annealing(RTA) 처리는 650°C, air 분위기에서 1분간 행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

기판 온도를 450~480°C로 변화시키며 30분간 증착한 PZT 박막의 X-선 회절(XRD) 패턴과 양이온 조성비를 Fig. 2에 나타내었다. 이때 Zr/Ti 비가 약 1이 되도록 ZrTB와 TiIP의 유입량을 조절하였다. 증착온도가 450°C 일 경우 PZT 박막의 Pb/(Zr+Ti) 조성비가 1.71로서 페

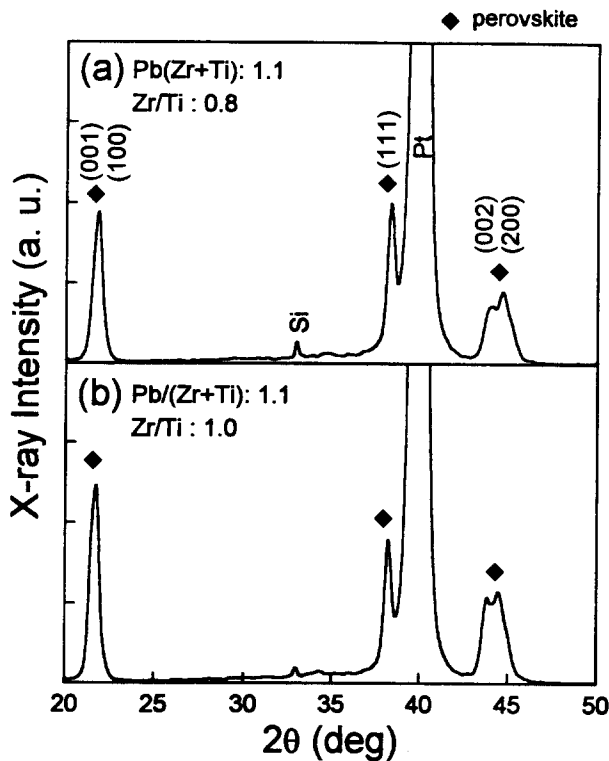


Fig. 3. XRD patterns of the PZT films deposited at 490°C. (a) Zr/TB flow rate: 0.14sccm, (b) Zr/TB flow rate: 0.18sccm.

로브스카이트 구조의 화학양론비에서 크게 벗어나 있으며 (100) 및 (200) 페로브스카이트 회절선과 함께 29.6°와 34.1°에서 페로브스카이트 상이 아닌 다른 상의 회절선들이 나타나 있다. 30°와 34° 부근에는 많은 회절선들이 존재하므로 이를 정확히 분석(indexing)하기는 매우 어렵다. 증착온도가 460°C로 증가하자 박막의 Pb/(Zr+Ti) 조성비는 1.03으로 페로브스카이트의 화학양론비에 근접하나 파이로클로어(pyrochlore) 회절선으로 판단되는 29.9°와 34.5° 회절선이 나타나 있음을 볼 수 있다. 그러나 증착 온도가 470°C 이상으로 증가하면서 페로브스카이트 단일상이 잘 발달되고 있음을 알 수 있다. 증착 온도가 470°C 이상일 때에는 열적에너지에 의해 페로브스카이트 상의 핵생성에 필요한 활성화 에너지가 충분히 공급되는 것으로 생각된다.

Fig. 3에 기판온도 490°C에서 증착한 PZT 박막의 양이온 조성비와 XRD 패턴을 나타내었다. 원료기체인 Pb(DPM)<sub>2</sub>와 TiIP의 유입량은 각각 0.5, 0.14sccm로 일정하게 유지하였으며 ZrTB의 유입량은 0.14와 0.18sccm으로 변화시켰다. ZrTB 유입량이 0.14 및 0.18sccm일 때 증착된 박막의 Zr/Ti 조성비는 각각 0.8과 1.0이었으며 단면 TEM으로 확인한 이들의 두께는 각각 40과 45nm이었다. Pb/(Zr+Ti) 조성비는 둘 다 1.1이었으며 SEM으로 관찰한 결과 결정립의 평균 직경은 약 200nm이었다. XRD 패턴을 살펴보면 제조된 PZT 박막은 모두 페로브스카이트 구조를 가지고 있음을 알 수 있다. 이들 박막을 RTA 처리하였을 때 그 조성과 XRD 패턴은 거의 변화가 없었다.

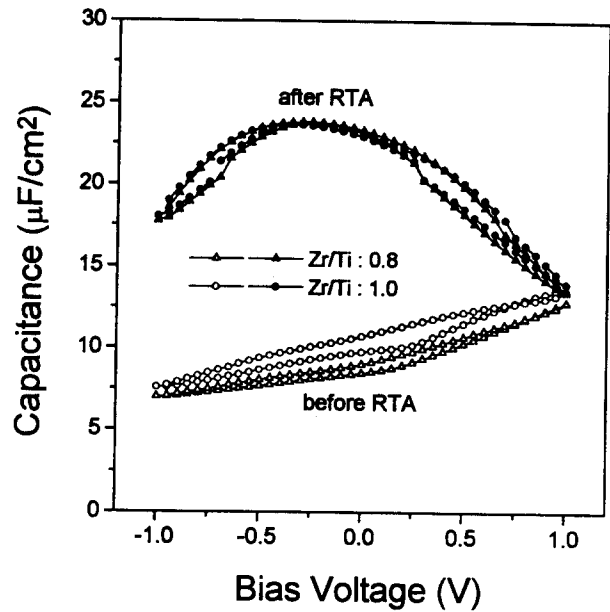


Fig. 4. C-V curves of the PZT films deposited at 490°C and RTA treated at 650°C for 1min.

RTA 처리 전후의 PZT 박막의 C-V 특성을 Fig. 4에 나타내었다. PZT 박막의 C-V 곡선은 RTA 처리 전에는 그 모양이 매우 비대칭적이며 정전용량값이 매우 작으나 RTA 후에는 C-V 곡선이 상당히 대칭적인 모양을 나타내며 정전용량값이 크게 증가했음을 볼 수 있다. 그런데 Pt 기판 위에 PZT 박막을 증착할 경우 저유전율의 계면층이 생성된다고 알려져 있다<sup>7)</sup>. 본 연구에서 RTA 처리후 유전율이 크게 증가하는 것은 PZT 박막이 증착되면서 하부기판과의 계면에서 형성된 페로브스카이트 구조를 가지지 않는 저유전율의 계면층이 RTA 처리에 의해 제거되었기 때문으로 생각된다. T.Hase 등<sup>8)</sup>도 이와 유사한 연구결과를 보고하였다. 그런데 T.Hase 등의 결과와 달리 본 연구에서 얻어진 PZT 박막에서는 페로브스카이트 상이 아닌 이차상(secondary phase)은 거의 나타나지 않았는데, 이는 ECR 플라즈마에 의해 활성화된 반응종들이 증착초기에도 Pt 박막 위에서 활발한 반응을 일으켜서 이 계면층의 두께가 상당히 얇기 때문으로 생각된다. Fig. 4에서 RTA 처리에 따른 단위면적당 유전율 변화량을 고려하면 다음과 같은 추정이 가능하다. 만약 RTA 처리 전에는 비유전율이 1000인 40nm 두께의 페로브스카이트 박막과 비유전율이 100 이하인 4nm 두께의 계면층으로 전체 박막이 구성되어 있고 RTA 처리 후에 이 저유전 계면층의 유전율이 크게 증가하였다고 가정하면 Fig. 4와 유사한 결과를 나타내게 된다.

Fig. 5에는 RTA 전후의 PZT 박막의 P-E 이력곡선을 나타내었다. RTA 처리 전에는 P-E 이력곡선은 상유전체에 가까운 정도로 slim loop을 보이며 RTA 처리 후에는 P<sub>max</sub> 값이 35μC/cm<sup>2</sup>, Pr 값은 약 5μC/cm<sup>2</sup>를 갖는 전형적인 강유전체의 이력곡선을 나타내었다. 이는 RTA 처리 전에는 하부기판 계면의 저유전율막에 전기장이 크게 걸리게 되어서 페로브스카이트 박막에는 약한 전기장만이 인가되기 때문으로 판단된다. ±1V의 인가전압 범위에서 P<sub>max</sub>-

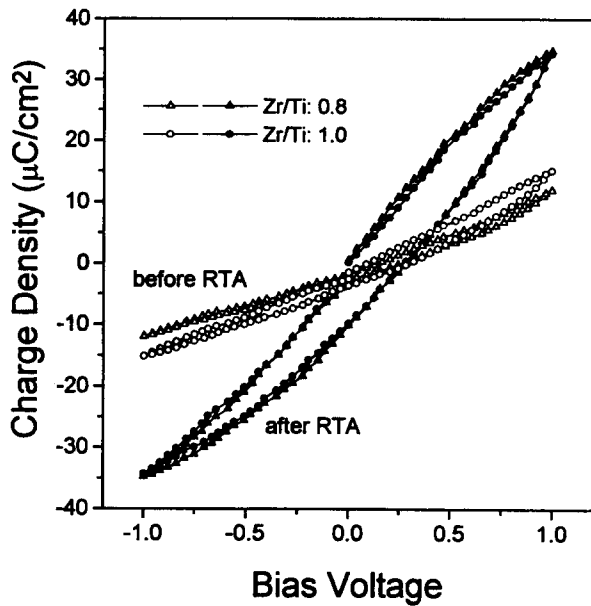


Fig. 5. P-E curves of the PZT films deposited at 490°C and RTA treated at 650°C for 1min.

Pr은 약  $30\mu\text{C}/\text{cm}^2$  ( $300\text{fF}/\mu\text{m}^2$ 에 해당)임을 알 수 있는데, 이것을  $\text{SiO}_2$  두께로 환산하면 약  $0.12\text{nm}$ 가 된다. 이 값은 현재까지 고유전 박막에서 보고된 어떤 값보다 우수한 값으로, 이 수치를 DRAM에 적용하면 평면 유전체(planar capacitor) 구조를 가정하더라도 하나의 cell에서 유전체 면적을  $0.1\mu\text{m}^2$  이하로 감소시킬 수 있게 되며 이는 4Gbit급 초고집적 DRAM에도 적용이 가능한 값이다.

RTA 처리 전/후의 PZT 박막의 I-V 특성을 Fig. 6에 나타내었는데,  $150\text{kV}/\text{cm}$  이하의 약한 전기장에서는 RTA 처리 전후에 누설전류값의 변화가 보이지 않으며  $10^{-7}\text{A}/\text{cm}^2$  이하의 작은 값을 갖음을 볼 수 있다. 그런데 누설전류가 갑자기 증가하기 시작하는 전기장의 값은 RTA 처리 전에는 약  $200\sim 300\text{kV}/\text{cm}$ 인데 반해, RTA 처리 후에는 약  $150\text{kV}/\text{cm}$ 로 감소하였다. 이는 RTA한 경우에는 계면의 저유전율층이 감소하므로 RTA 전의 시편에 비해 PZT 자체에 걸리는 유효전기장이 크게 되어서 RTA 처리한 시편에서 누설전류가 급격히 증가하기 시작하는 전기장이 감소한 것으로 생각된다. 위에서 가정한 수치를 예를 들면 페로브스카이트 박막에 인가되는 전기장은 저유전율의 계면층이 없는 경우(RTA 후)가 계면층과 페로브스카이트 박막이 같이 존재하는 경우(RTA 전)에 비해서 2배 이상 증가하게 된다.

본 연구에서는 고밀도 ECR 플라즈마를 이용하여 원료기체간의 반응을 크게 활성화시킴으로써 페로브스카이트 상의 핵생성 및 성장을 용이하게 하여  $490^\circ\text{C}$ 의 낮은 온도에서도 매우 우수한 특성의 PZT 박막을 제조할 수 있었다. 그러나  $450^\circ\text{C}$  이상의 고온의 Pt기판 위에서 PZT 박막을 증착할 경우, Pb산화물 분자의 휘발성이 매우 높아서 증착 초기에 박막 내 Pb의 함유가 부족하게 되기 쉬우며, 이 경우 페로브스카이트 상의 핵생성이 어렵게 된다. 따라서 Pt/ $\text{SiO}_2/\text{Si}$  기판 위에서의 페로브스카이트 PZT 박막의 증착

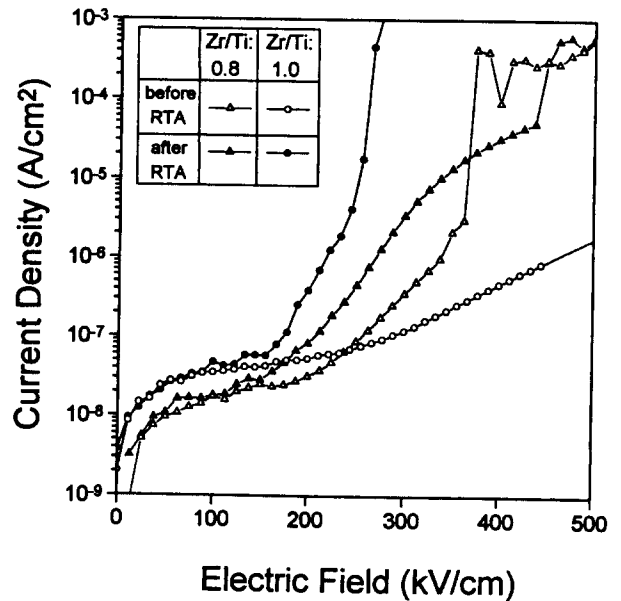


Fig. 6. I-V curves of the PZT films deposited at 490°C and RTA treated at 650°C for 1min.

을 위해서는 각 원료물질의 유입량(특히 Pb 원료), 증착온도 등을 잘 조절해 주어야 하는데, 그 최적 공정조건 범위는 매우 작았다. 따라서 증착초기에 Pb의 함유속도를 증가시키기 위해서 기판 표면 상태를 변화시키거나, 또는 전체 유전율에 크게 영향을 주지 않는 범위에서 매우 얇은 씨앗층(seed layer)의 도입을 연구할 필요가 있다. 이러한 시도들은 페로브스카이트 PZT 박막 증착의 공정범위를 크게 해 주고 재현성을 향상시켜줄 것으로 기대된다. 본 연구실에서는 PZT 박막 증착 초기에 두께  $1\sim 2\text{nm}$ 의 lead titanate 층을 형성시킬 경우 페로브스카이트 단일상의 형성 가능 온도를 더욱 낮출 수 있었으며 박막의 조성 또한 매우 넓은 범위에서 용이하게 조절할 수 있었다.

#### 4. 결 론

ECR-PECVD 법으로 Pt/ $\text{SiO}_2/\text{Si}$  기판 위에 PZT 박막을 증착할 경우, 기판 온도가  $460^\circ\text{C}$  이하일 경우에는 페로브스카이트 상과 제2상으로 이루어진 박막이 성장하였으며 기판온도가  $470^\circ\text{C}$  이상일 때에는 페로브스카이트 PZT 박막이 성장하였다.  $490^\circ\text{C}$ 에서  $40\sim 45\text{nm}$ 의 두께로 증착한 PZT 박막을  $650^\circ\text{C}$ 에서 1분간 RTA 처리한 결과 박막의 조성과 결정성에는 큰 변화가 없었으나 박막의 전하 저장 밀도는 크게 향상되었다. 이는 갓 증착된 PZT 박막의 하부에 유전율이 작은 매우 얇은 계면층이 존재하며 이 저유전율층이 RTA 처리에 의해서 소멸되기 때문으로 판단된다. 이 PZT 박막은 열처리 후  $200\text{kV}/\text{cm}$ 의 전장 하에서 약  $10^{-6}\text{A}/\text{cm}^2$  이하의 누설전류값을 갖고 있었으며 인가전압 1V에서  $300\text{fF}/\mu\text{m}^2$ 의 정전용량( $\text{SiO}_2$  환산두께  $0.12\text{nm}$ )을 나타내었다.

#### 감사의 글

본 연구는 삼성전자의 연구비 지원에 의해 수행된 것으로

이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. R. Moazzami, C. Hu and W. H. Shepherd, IEEE Trans. Electron Devices, **39**(9), 2044 (1992).
2. P. K. Larsen, R. Cuppens and G. A. C. M. Spierings, Ferroelectrics, **128** (1992) 265–292.
3. D. R. Tilley, *Ferroelectric Thin Films: Synthesis and Basic Properties*, pp. 11, Gordon and Breach, Netherlands, (1996).
4. J. W. Kim, J. S. Shin, D. M. Moon, K. S. No and W. J. Lee, Jpn. J. Appl. Phys., **35**, 2726 (1996).
5. S. T. Kim, J. W. Kim, S. W. Jung, J. S. Shin, S. T. Ahn and W. J. Lee, Mater. Chem. Phys., **45**, 155 (1996).
6. 김재환, 박사학위논문, 한국과학기술원 (1996).
7. K. F. Etzold, R. A. Roy, K. L. Saenger, J. W. Lee, J. J. Lnomo, Ferroelectric Films, **25**, 399 (1991).
8. T. Hase, T. Sakuma, Y. Miyasaka, K. Hirata and N. Hosokawa, J. Jap. Appl. Phys., **32**(9B), 4061 (1993).