

Pt 상부 전극 증착온도가 PZT 박막의 전기적 특성에 미치는 영향

이강운 · 이원종

한국과학기술원 재료공학과

The Effects of Deposition Temperature of Pt Top Electrodes on the Electrical Properties of PZT Thin Films

Kang-Woon Lee and Won-Jong Lee

Dept. of Materials Science and Engineering, KAIST, Taejeon 305-701

(1998년 7월 7일 받음, 1998년 9월 29일 최종수정본 받음)

초 록 Pt 상부 전극 증착온도가 Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT) 박막의 전기적 특성에 미치는 영향에 대하여 연구하였다. Pt 상부 전극을 200°C 이상의 고온에서 증착하는 경우, Pt 전극의 하부에 위치한 PZT 박막은 강유전 특성이 심하게 저하되었으나, Pt 전극이 증착되지 않았던 부분은 강유전 특성이 저하되지 않았다. 이와 같은 현상이 발생된 것은 진공 chamber 내의 수증기가 Pt 상부 전극의 촉매 작용에 의해 수소 원자로 분해되고, 이 분해된 수소 원자가 고온에서 Pt 하부의 PZT 박막 내로 확산해 들어가 PZT 박막에 산소 공공을 만들어 내기 때문이다. Pt의 촉매 작용이 없는 수증기의 수소 원자로의 분해가 어려우므로 Pt 전극이 덮여져 있지 않는 PZT 박막은 강유전 특성이 저하되지 않는다. 이러한 강유전 특성의 저하는 산소 분위기의 RTA (rapid thermal annealing) 처리에 의해 회복이 되었다. 한편, 누설전류 특성은 Pt 상부 전극의 증착온도가 증가함에 따라 향상되는 특성을 보였다.

Abstract The effects of deposition temperature of Pt top electrodes on the electrical properties of Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT) thin film were investigated. When the Pt top electrodes were deposited at substrate temperatures of 200°C or above, the ferroelectric properties of the PZT thin film under the Pt electrode were severely degraded. Whereas those of the PZT film where the Pt electrodes were not deposited were not degraded. Water vapors which remained in the vacuum chamber were dissociated into hydrogen atoms by the catalysis of Pt top electrode, and those hydrogen atoms diffused into the PZT film and produced oxygen vacancies at high substrate temperature, resulting in the degradation of the ferroelectric properties of the PZT film located under the Pt electrode. Since the water vapors could not be dissociated into hydrogen atoms without the catalysis of Pt, the degradation of the PZT film did not take place where the Pt electrode were not deposited. The degraded ferroelectric properties could be recovered by rapid thermal annealing (RTA) treatment. On the other hand, leakage current characteristics were improved with increasing the deposition temperature of Pt top electrodes.

1. 서 론

Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT) 박막은 강유전체 기억소자 (FRAM) 등을 비롯한 다양한 소자에 응용되고 있으며, 새로운 응용을 위한 연구 개발 또한 매우 활발하게 진행되고 있다.^{1,2)} PZT 박막을 기억 소자로 응용하기 위해서는 원하는 우수한 전기적 특성을 지닌 PZT 박막을 제조해야 하는데, 이러한 전기적 특성은 PZT 박막의 벌크 (bulk) 특성과 박막과 전극과의 계면 특성에 의해 영향을 받게 된다. 그런데 이들 특성들은 PZT 박막의 증착조건 뿐 아니라 상·하부 전극의 종류 및 제조 조건에 의해서도 크게 좌우된다.

그 동안 본 연구실에서는 우수한 전기적 특성을 지닌 PZT 박막을 제조하기 위해서 PZT 박막이 증착되는 하부 전극에 관하여 많은 연구를 수행하여 왔다. 하부 전극의 증착조건들을 변화시키거나,³⁾ PZT 증착 전 하부 전극의 열이력 및 그 때의 분위기를 바꾸거나,⁴⁾ 혹은 하부 전극 위에 여러 종류의 seed layer를 형성함으로써 전극 표면 특성을

변화시켜⁵⁾ 우수한 전기적 특성을 가지는 PZT 박막이 얻어지도록 하였다. 다른 연구팀에서도 하부 전극에 관하여 많은 연구 보고를 해오고 있다.⁶⁻⁹⁾ 그러나 아직 상부 전극 증착조건이 PZT 박막의 전기적 특성에 미치는 영향에 대한 연구는 보고된 바 없다. 본 연구실에서는 Pt 상부 전극을 sputtering 방법으로 증착할 때 증착조건에 따른 Pt/PZT/Pt 구조의 MFM (metal-ferroelectric-metal) 캐패시터의 전기적 특성 변화에 대하여 연구하여 왔다.¹⁰⁾ 이 논문에서는 Pt 상부 전극 증착조건 중 증착온도에 따른 MFM 캐패시터의 전기적 특성 변화 현상과 그 원인을 보고하고자 한다.

2. 실험 방법

Pt/PZT/Pt 캐패시터 구조에서 Pt 상부 전극의 증착온도 변화에 따른 캐패시터의 전기적 특성 변화를 알아보기 위하여 Pt 상부 전극의 증착온도를 달리하여 증착한 후 캐패시터의 전기적 특성 변화를 측정하였다.

PZT 박막은 DC magnetron multi-target reactive

sputter를 이용하여 증착하였다. PZT 박막의 양이온들의 조성은 Pb, Zr, Ti 각각의 금속 타겟에 독립적으로 DC power를 인가하여 조절하였다. 기판은 Pt/Ti/SiO₂/Si를 사용하였는데, Ti와 Pt는 각각 기판온도 200℃와 400℃에서 DC magnetron sputtering법을 이용하여 30nm와 100nm의 두께로 증착되었다. 기판은 할로겐 램프를 이용하여 가열하였고, 시편의 표면 온도 측정 및 보정은 Si 웨이퍼 표면에 열전쌍(thermocouple)이 박혀 있는 TC- 웨이퍼를 이용하였다. PZT 박막 증착 중 chamber 내의 압력은 2.5×10⁻⁶Torr로 유지하였으며, O₂와 Ar 개스의 유입량 비는 4 : 18 sccm이었다. PZT 박막은 100분 동안 475℃에서 310nm의 두께로 증착하였다. WDS(wavelength dispersive spectroscopy)로 확인된 PZT 박막의 조성은 perovskite상의 화학양론비(Pb/(Zr+Ti)=1)를 만족하였으며 Ti와 Zr의 비는 거의 1:1이었다. PZT 박막의 결정 구조는 XRD(X-ray diffractometer)로 분석하였다.

Pt 상부 전극은 RF magnetron sputtering법으로 shadow mask를 이용하여 면적 8×10⁻⁴cm²(지름=0.32mm)의 원형으로 증착하였다. 증착 전 chamber내 기본 압력(base pressure)는 6×10⁻⁶Torr이하로 유지하였으며, 증착은 5mTorr의 Ar 분위기하에서 행하였다. 지름 7.5cm의 Pt 타겟에 100W의 RF power를 가하여 10분간 증착했으며, 증착된 Pt 상부 전극의 두께는 증착 온도에 상관없이 약 130nm로 일정하였다. 상부 전극의 증착온도는 상온에서 300℃까지 변화였다.

상부 전극 증착 후에 PZT 박막의 전기적 특성을 측정하였다. PZT 박막의 C(capacitance)-E(electric field) 특성은 HP 4192A LF Impedance analyzer를 이용하여 ac amplitude 0.1V, small signal frequency 50kHz에서 측정하였다. J(leakage current density)-E(electric field) 특성은 HP 4140B pA meter를 사용하여 poling voltage 3V, holding time 120sec, delay time 1sec, step voltage 0.1V의 조건에서 측정하였다. 또한 RT66A ferroelectric tester를 사용하여 virtual ground mode에서 인가 전기장에 대한 P(polarization)-E(electric field) 이력 특성을 측정하였다.

3. 결 과

PZT 박막 위에 Pt 상부 전극을 각각 상온, 100℃, 200℃, 300℃에서 증착하였고, 각각의 시편(MFM 구조)을 Pt-r, Pt-100, Pt-200, Pt-300이라고 명하였다. Pt 상부 전극의 증착온도에 따라서 PZT 박막의 결정성에 변화가 있는지 알아보기 위해 Pt-r부터 Pt-300까지의 시편에 대해 XRD pattern을 얻었다(Fig. 1). Pt 상부 전극의 증착 온도에 상관없이 PZT 박막이 perovskite 단일구조를 그대로 유지하고 있음을 알 수 있다. Pt 상부 전극 증착온도에 따른 변화로는 Pt (200) 피크 크기가 증착온도 증가에 따라 약간씩 증가하는 것을 볼 수 있다. 본 실험에서 사용한 하부 Pt 기판은 (111) 방향으로 우선성장한 박막이므로 Pt (200) 피크는 Pt 상부 전극으로부터 나온 것이다.

이러한 Pt (200) 피크의 증가는 (100) 배향성이 있는 PZT 박막과의 격자 부정합을 줄이기 위하여 상부 Pt이 (200) 방향으로 일부 성장한 것으로 판단되며, 이 경향성이 증착온도가 증가함에 따라 커진 것으로 판단된다.

Fig. 2에 Pt 증착온도에 따른 C-E curve와 P-E 이력 특성을 나타내었다. 증착온도가 100℃일 때는 증착온도가 상온일 때와 큰 차이가 발견되지 않으나 200℃ 이상이 되면 유전상수가 급격히 감소하여 Pt-300의 유전상수 값은 Pt-r의 약 1/3에 해당함을 볼 수 있다. 뿐만 아니라 Pt 증착온도가 200℃이상이 되면 잔류분극이 급격히 감소하면서 강유전체 특성이 사라지고 거의 상유전체의 형태를 보이고 있다.

Fig. 3에 Pt 상부 전극 증착온도에 따른 누설전류 특성을 나타내었다. 상부 전극에 양의 인가전압을 가한 경우, Pt-r과 Pt-100의 경우 100kV/cm 이하의 전기장에서 누설전류가 급격히 증가하는 take-off 현상이 나타나는 등 좋지 않은 특성을 보이지만 Pt-200 인 경우 약 150kV/cm에서 take-off가 일어나고 Pt-300인 경우에는 take-off가 발견되지 않는 등 Pt 상부 전극의 증착온도가 증가할수록 누설전류 특성이 안정화 되고 있다. 상부 전극에 음의 인가 전압을 가한 경우 전체적으로 take-off 현상은 없으나 역시 증착온도가 높을수록 누설전류 특성이 향상되고 있음을 알 수 있다.

이러한 Pt 상부 전극 증착온도의 증가에 따른 누설전류 특성은 열처리 효과에 의한 계면 특성 향상으로 생각된다. 일반적으로 Pt/PZT/Pt 캐패시터에서 가장 많이 해석되고

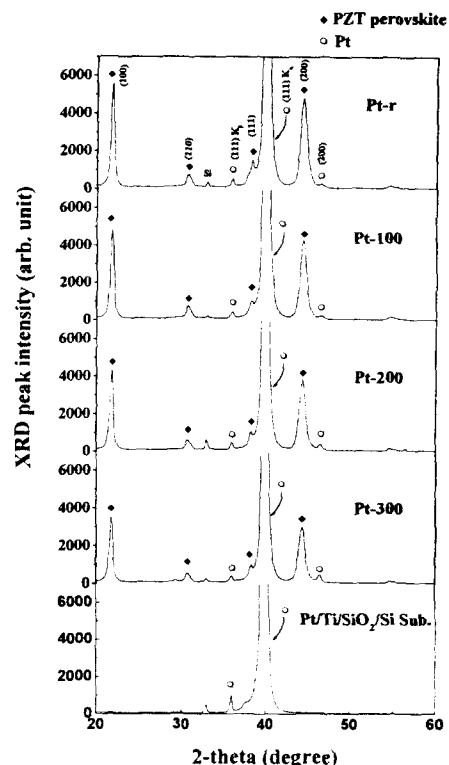


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the PZT films as a function of deposition temperature of Pt top electrodes.

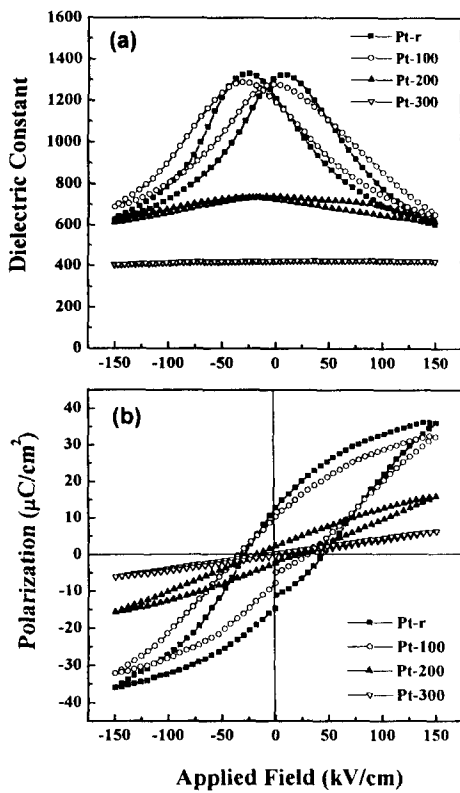


Fig. 2. (a) Dielectric constant-Electric field characteristics and (b) Polarization-Electric field hysteresis loops of PZT films as a function of deposition temperature of Pt top electrodes.

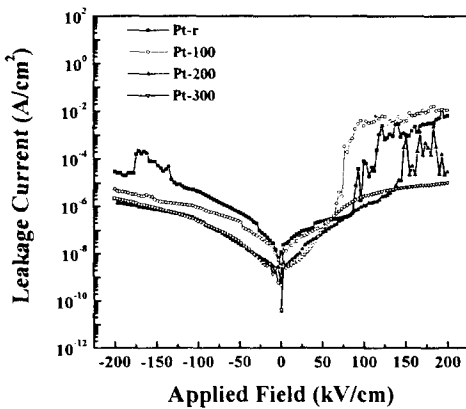


Fig. 3. Leakage current characteristics of PZT films as a function of deposition temperature of Pt top electrodes.

있는 전도기구는 Schottky 전도이다.^{11,12)} 따라서 본 연구에서 제조한 캐패시터의 경우도 Schottky 전도를 따른다고 가정하면 인가해준 전압의 극성에 따라 역방향 바이어스가 걸리는 전극 쪽의 Schottky 장벽크기에 의해 누설전류 특성이 좌우가 되게 된다. 이 때 Schottky 장벽크기는 전극과 강유전체의 일함수 차이뿐 아니라 계면에 존재하는 surface states에 의해서도 좌우가 되게 된다.¹³⁻¹⁶⁾ Pt 상부 전극을 sputtering법으로 증착할 때 플라즈마 및 이온에 의한 손상에 의해 상부 계면에 많은 결함이 형성되는 것이 예상된다. 따라서 높은 온도에서 Pt 상부 전극을 증착하는 경우 누설전류 특성이 향상 되는 것은 증착 시 겪는 열처리 효과로 인하여 계면에 결함이 줄어들었기 때문인 것으로 판단된

다. Fig. 3의 J-E curve에서 인가해준 전압의 극성에 따라 curve의 모양이 다른 것은 전압의 극성에 따라 누설전류 특성을 좌우하는 계면이 바뀌기 때문이다. 일반적으로 PZT 박막은 PbO의 높은 휘발성 때문에 생기는 Pb 공공 때문에 p-type이 된다고 알려져 있는데,^{17,18)} 이 경우 양의 인가 전압을 가하게 되면 상부 계면의 Schottky 장벽이 누설전류 특성을 결정하게 되고, 음의 인가 전압을 가하게 되면 하부 계면의 Schottky 장벽이 누설전류 특성을 좌우하게 된다.¹⁹⁾ 양의 인가 전압을 가하였을 때 증착온도에 따른 J-E 특성의 변화가 더 심하였는데 이는 증착온도 변화에 따른 효과가 상부 전극 계면쪽에 더 크기 때문으로 해석된다. 하지만, 음의 인가 전압에서도 Pt 상부 전극을 고온 증착 시 J-E 특성이 향상되는데, 이것은 온도 효과가 하부계면에도 어느 정도 영향을 주고 있기 때문으로 여겨진다.

4. 고 찰

Pt 상부 전극을 sputtering법으로 증착 시 증착온도가 증가할수록 캐패시터의 강유전 특성이 소멸되었다. 이 현상을 설명하기 위하여 순차적으로 원인규명을 하였다.

첫째로, 이 현상이 증착온도 변화에 따른 Pt 전극 물질 자체의 특성 차이에 의한 것인지 알아보기 위해 각각의 전극의 비저항을 측정해보았으나 거의 차이가 없었다. 따라서 전극 물질 자체의 특성 저하에 의한 것은 아닌 것으로 판단하였다.

둘째로, 고온에서 Pt 상부 전극 증착 시 PZT 박막 전체가 열화(degradation) 되는지, 아니면 Pt 전극 하부의 PZT 박막만 선택적으로 열화되는지를 규명하기 위하여 다음과 같은 실험을 실시하였다. Pt 상부 전극을 300°C에서 증착한 PZT 박막 위에 이미 증착된 전극들과 겹치지 않도록 shadow mask를 잘 조절하여서 다시 새로운 Pt 전극들을 상온에서 증착하였다. 새로이 상온에서 증착한 Pt 상부 전극에 의해 형성된 MFM 캐패시터를 Pt-(300)r이라고 명하였다. 괄호안에 표시된 숫자는 이 새로 증착된 Pt 상부 전극의 하부에 있는 PZT 박막은 이전의 Pt 증착 공정 시 300°C의 열이력을 Pt 전극이 덮이지 않은 상태에서 겪었음을 표시한 것이다. Fig. 4에 Pt-(300)r의 C-E 특성을 Pt-r, Pt-300과 비교하여 나타내었는데, 강유전성의 열화 현상이 Pt-300 시편과 비교하여 볼 때 거의 나타나지 않았음을 알 수 있다. 이 실험 결과, Pt 상부 전극을 고온에서 증착할 때, PZT 박막 전체가 열화되는 것이 아니라 Pt 상부 전극의 하부에 위치한 PZT 박막만 선택적으로 열화됨을 알 수 있다.

셋째로, Pt 상부 전극 하부의 PZT 박막의 선택적인 특성 저하의 원인은 PZT 박막의 벌크의 특성 저하 때문에 일어나는 현상인지, 또는 Pt/PZT 상부 계면층에 의한 영향인지를 규명할 필요가 있다. 계면층에 의한 효과라고 가정할 경우, PZT 박막의 강유전체 특성이 거의 사라지고 유전상수가 1/3 정도로 떨어지는 정도의 심한 열화를 일으키는 것을 설명하기는 힘들다. 예를 들어 계면층에 저유전층(low dielectric constant layer)이 생겼다고 가정해보면,

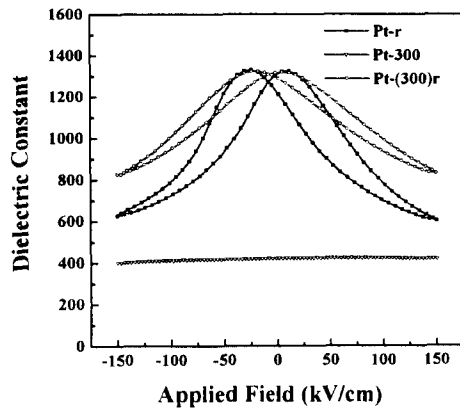


Fig. 4. Dielectric constant-Electric field characteristics of Pt-(300)r.

유전상수가 1/3로 떨어지기 위해서는 상당한 두께의 저유전층이 생겨야 하는데 Pt는 상당히 안정되고 반응성이 거의 없는 금속이기 때문에 PZT와의 반응으로 두꺼운 계면층을 형성하기는 어려울 것으로 판단된다. 또 한가지 생각할 수 있는 원인으로는 Pt 상부 전극에 의한 PZT 박막에의 (주로 열팽창 계수 차이에 의한) 응력 효과를 생각해볼 수 있다. 그러나 응력에 의해서도 강유전 특성이 완전히 사라지는 열화는 기대하기 힘들다. 따라서 고온에서 Pt 상부 전극 증착 시, Pt 전극 하부의 PZT 박막 벌크의 특성이 저하되는 것으로 예상되었다. 이를 확인하기 위하여 다음과 같은 실험을 하였다(Fig. 5 (a) 참조). 먼저 dot 형태의 Pt 상부 전극을 300°C에서 15nm의 두께로 증착시킨 후 C-E 특성을 측정하여, Pt 전극의 두께가 얇은 경우에도 증착온도가 300°C인 경우 상당한 C-E 특성 저하가 일어나는 것을 확인하였다. 다음에 PZT 박막 위에 두께 15nm의 Pt를 sputtering법으로 300°C에서 blanket 형태로 증착하였다. 이 시편을 유도 결합 플라즈마(inductively coupled plasma)를 이용하여 Ar sputtering으로 식각해 내었다. 15nm의 Pt층은 50초간 식각해 제거한 뒤, 계속해서 같은 조건으로 PZT 박막을 200초간 더 식각하였다. 이렇게 Pt층 뿐만 아니라 Pt/PZT 계면층까지도 충분히 제거한 후, 남은 PZT 박막 위에 Pt 상부 전극을 상온에서 증착하였다. 이 새로이 상온에서 증착한 Pt 상부 전극에 의해 형성된 MFM 구조를 Pt-300r이라고 명하였다. 300이라는 숫자는 새로이 상온에서 증착한 Pt 상부 전극의 하부에 위치한 PZT 박막은 300°C의 열이력을 “Pt 전극이 덮인 상태에서” 겪었음을 나타낸 것이다. Pt 상부 전극을 증착한 뒤 C-E 특성을 측정하였으며, 그 결과를 Pt-(300)r과 비교하여 Fig. 5 (b)에 나타내었다. Pt-300r은 Pt-(300)r과는 달리 심한 열화가 일어나 있는 것을 볼 수 있다. 만약 Pt 상부 전극 하부의 PZT의 열화가 계면층에 의한 효과였다면 앞서의 식각 공정에서 이 계면층이 제거가 되었을 것이므로 C-E 특성의 열화가 일어나지 않았을 것이다. Pt-300r의 C-E curve가 매끄럽지 않고 약간 leaky한 특성을 보이는 것은 식각시 겪은 플라즈마 손상에 의한 효과인 것으로 판단된다. Pt 상부 전극을 증착하지 않은 PZT 박막

을 건식 식각하여 플라즈마 손상 효과를 준 뒤 Pt 상부 전극을 상온에서 입힌 후 C-E 특성을 측정해보면 캐패시터의 유전 손실 값이 약간 커지지만 유전율의 열화는 일어나지 않는 것을 확인하였다. 따라서 위의 실험에서 일어나는 특성 저하는 식각시에 일어나는 것은 아니며 Pt를 고온 증착할 때 일어난 현상이라고 결론지을 수 있다. 또한 Pt 전극을 고온에서 증착 후 냉각시 발생하는 PZT 박막과의 열팽창 계수 차이에 의한 응력 효과도 아닌 것을 알 수 있다. 왜냐하면 고온에서 증착된 상부 전극의 제거 후 다시 상온에서 Pt 전극을 입혔을 경우에도 여전히 열화가 일어나기 때문이다. 따라서 고온에서 Pt를 sputtering법으로 증착시 나타난 MFM 캐패시터의 강유전 특성의 열화는 Pt 상부 전극의 하부에 위치한 PZT 박막의 벌크가 열화되었기 때문임을 알 수 있다.

넷째로, Pt 상부 전극을 sputtering법으로 200°C 이상의 고온에서 증착할 때 Pt 상부 전극의 하부에 위치한 PZT 박막의 벌크가 선택적으로 열화 될 수 있는 요인으로서 플라즈마에 의한 손상을 생각해볼 수 있다. 왜냐하면, Pt 전극이 입혀지는 PZT 박막 표면 부분만 Pt 전극 증착 중 플라즈마에 노출되기 때문이다. 이를 확인하기 위하여 상온에서 Pt 상부 전극을 증착한 후 (즉, Pt-r 시편), 플라즈마를 발생시키지 않는 상태에서 기판의 온도를 300°C까지 올려 30분간 열처리 하였다. 이 때 압력(5mTorr) 및 개스(Ar) 분위기는 Pt 상부 전극 증착 때와 같게 하였다. 이 결과 얻어진 시편은 Pt-300 시편과 마찬가지로 강유전 특성이 완전히 사라지고 유전상수도 400이하로 감소되었다. 이와 같이, Pt 상부 전극이 상온에서 증착되었어도 후에 진공 chamber에서 단순히 열처리를 겪으면 강유전 특성이 크게 저하되는 것으로 보아, 고온에서 Pt 상부 전극 증착에 의해 열화가 일어나는 원인은 플라즈마에 의한 손상이 아님을 알 수 있다. 앞의 결과들을 종합해보면 Pt 상부 전극의 증착 중이든 또는 증착 후이든 Pt 전극이 200°C 이상의 고온의 열처리 분위기를 겪게 되면 커다란 강유전 특성의 저하를 가져오게 됨을 알 수 있다. 그리고, 이러한 특성 저하는 Pt 전극 하부의 PZT 박막의 벌크에서만 선택적으로 일어나고 있다. 전술하였듯이 PZT 박막의 구조 변화나 Pt/PZT 계면층 형성, 또는 응력에 의한 효과가 그와 같은 열화의 원인이 아니므로, Pt/PZT/Pt 구조가 겪는 열처리 분위기가 그 원인으로 생각되었다. Pt 상부 전극 증착은 기본압력을 6×10^{-6} Torr까지 배기(pumping)하고 나서 5mTorr의 Ar 분위기에서 이루어진 것을 유의할 필요가 있다. 분위기 차이에 의한 열화현상을 살펴보고자 Pt 상부 전극을 상온에서 증착한 시편을 5mTorr의 산소 분위기하에서 300°C, 50분간 열처리를 해보았다. Ar 분위기에서 열처리한 경우와 달리 산소 분위기에서 열처리 한 경우는 열화 현상이 거의 발생하지 않았다. 이러한 사실은 Pt 상부 전극을 200°C 이상의 고온에서 증착할 때나 상온에서 증착한 전극을 고온에서 열처리할 때 생기는 Pt/PZT/Pt 구조의 강유전 특성의 저하는 산소 결핍과 관련되어 있다는 것을 암시한다. 즉 Pt 상부 전극 증착 중에 PZT 박막 내에

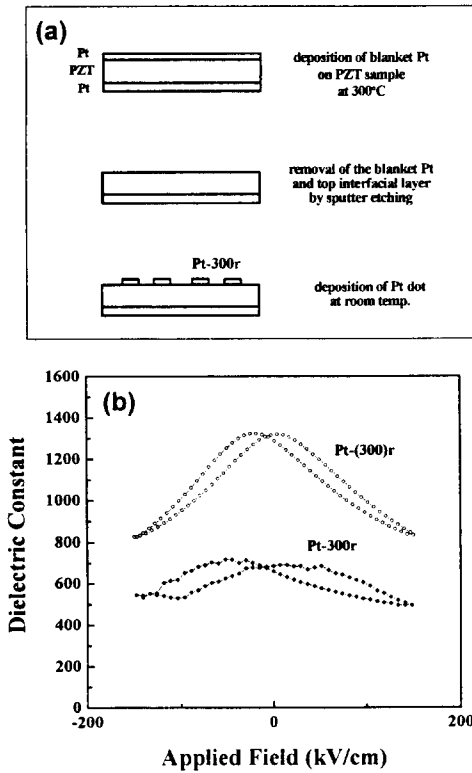


Fig. 5. (a) Fabrication sequence of Pt-300r and (b) Dielectric constant-Electric field characteristics of Pt-300r.

산소 공공이 생긴 것으로 생각된다.

그렇다면, PZT 박막 내 산소 공공의 생성이 200°C 이상의 고온에서 Pt 전극의 하부에 위치한 PZT 박막 내에서만 이루어지는 이유는 무엇일까? 그 원인으로서는, 그간 다른 연구자들이 보고한바 있는 PZT 박막을 환원시키는 수소 열처리 효과와 연관된 것으로 생각되었다. 일반적으로 강유전체 박막은 수소를 포함하고 있는 분위기에서 열처리하면 심한 열화를 일으킨다고 알려져 있다.^{20~24)} 수소를 포함한 가스 분위기에서 PZT 박막이 환원되는 과정에 대해 J-P Han 등은 다음과 같은 모델을 통하여 설명하고 있다.²²⁾ 우선, 수소 분자들이 전극 표면이나 전극과 강유전체 계면에서 화학흡착된다: $H_2 + 2M \rightarrow H-M + H-M$. 이러한 화학흡착된 수소 원자가 흡착된 곳에서 분리가 되게 된다. 이 분리된 수소 원자가 강유전체내로 확산하여 강유전체를 환원시키게 된다. 그 결과 강유전체는 산소 결핍이 되어 강유전 특성이 열화된다. 이러한 열화가 일어나는 정도는 전극에 따라 다르게 되는데 그것은 전극의 화학적 반응성의 차이에서 오는 것이다. Pt는 수소와 화학적 반응성이 커서 Pt를 상부 전극으로 사용하면 Pt의 촉매 작용으로 인하여 수소 열처리에 의한 열화가 심하게 일어난다.

만일, 본 연구에서 PZT 박막의 열화 현상이 수소 원자에 의한 것이라면, Pt의 촉매 작용에 의해 Pt 전극 하부의 PZT만 선택적으로 열화되는 것과, 수소의 빠른 확산을 위해서는 높은 온도가 요구되므로 200°C 이상의 고온 열처리에 의해 열화되는 것이 이해된다. 그렇다면, 본 연구에서 이 수소의 출처는 무엇일까? 본 실험에서 Pt 상부 전극 증

착은 기본압력 6×10^{-6} Torr 을 얻은 후 Ar 을 유입시켜 5mTorr에서 증착하였다. 따라서 증착 chamber 내의 개스는 Ar 이외에 6×10^{-6} Torr의 기본진공하에 존재하였던 개스들이다. 10^{-6} Torr 정도의 진공 상태에서 chamber 내에 남아 있는 개스의 대부분은 수증기(H₂O)이다. 이는 수증기의 chamber 벽에의 흡착시간이 산소나 질소 또는 수소보다 매우 길기 때문이다. 수증기의 평균 흡착시간은 약 10^{-9} sec인 반면, 산소와 수소는 각각 약 10^{-12} sec, 10^{-13} sec 정도이다. Pt 전극이 촉매 역할을 하여 수증기의 수소를 분해하여 활성화된 수소 원자로 만들게 되고, 이 수소 원자가 Pt 층을 통하여 PZT 내로 확산한 뒤 PZT를 환원시켜 산소 결핍을 만드는 것으로 생각할 수 있다. 물론 이 압력에서는 수소(H₂)도 비록 그 양이 수증기의 양과 비교해보면 약 1 order 정도 작으나 chamber 내에 잔류되어 있으므로 수소의 영향으로도 생각해 볼 수 있다. 이를 검토하기 위하여 다음 실험을 하였다.

Pt 상부 전극을 상온에서 증착한 시편 (Pt-r)을 기본압력이 2×10^{-6} Torr의 초고진공과 1×10^{-6} Torr의 고진공에서 300°C, 30분간 열처리를 실시하였다. 2×10^{-6} Torr의 초고진공은 chamber 벽을 120°C에서 12시간 정도 baking시켜서 turbo molecular pump를 이용하여 얻어내었다. Baking의 목적은 chamber 벽에 흡착되어 있는 수증기를 탈착시켜 진공계 내로부터 몰아내는데 있다. 10^{-6} Torr의 진공상태를 10^{-8} Torr의 진공 상태와 비교해보면, 수소의 양은 약간만 감소하지만 수증기의 양은 크게 감소하여 10^{-8} Torr 이하의 진공에서는 수소보다도 수증기의 양이 더 작아지게 된다. 이 둘 두 진공조건에서 300°C 열처리 후에 측정된 C-E 및 P-E 특성을 Fig. 6에 나타내었다. 고진공에서 열처리를 한 경우는 역시 상당한 열화를 보이지만 초고진공에서 열처리를 한 경우는 열처리를 하지 않은 경우와 거의 차이가 없었다. 즉, 수증기가 거의 존재하지 않는 초고진공에서 열처리를 한 경우에는 C-E 특성이 그대로 유지됨을 알 수 있다. 또한 고진공과 초고진공에서의 수소의 양은 상대적으로 차이가 적으므로 이러한 열화를 일으키는 주된 원인은 주로 수증기라고 생각할 수 있다.

그러면, 수증기가 Pt에 의해 어떤 과정을 통하여 활성화된 수소 원자로 분해되는 것일까? 수증기의 경우 Pt의 표면에 분해되지 않은 상태로 흡착이 되며 산소 원자의 lone pair를 통해 금속과 결합하는 것으로 알려져 있다.^{25~27)} 흡착이 된 후 200°C 이상으로 가열을 해주게 되면 흡착된 수증기의 일부분이 분해가 일어난다. 이 때 분해된 수소 원자는 흡착된 산소 원자를 전극 표면에 남겨둔 채 탈착이 되게 된다. 본 연구에서도 이러한 과정으로 Pt 상부 전극과 수증기와의 반응이 일어나서 수소 원자를 생성시키고, 생성된 수소 원자가 PZT 내부로 확산하여 PZT를 환원시키는 것으로 생각된다. Pt의 촉매 작용이 없는 수증기의 수소 원자로의 분해가 어려우므로 Pt 전극이 덮여져 있지 않는 PZT 박막은 고온 열처리에 의해서도 강유전 특성이 저하되지 않는다.

Pt 상부 전극의 촉매 작용으로 수증기에서 분해된 수소

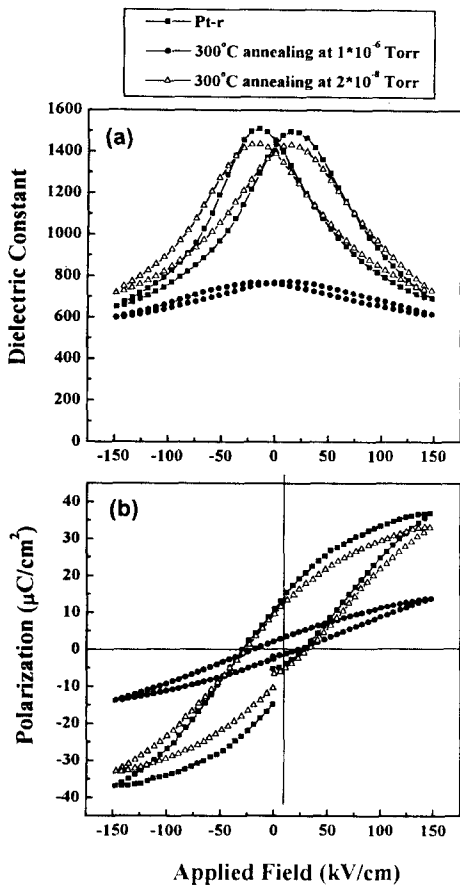


Fig. 6. (a) Dielectric constant-Electric field characteristics and (b) Polarization-Electric field hysteresis loops of PZT films annealed in ultra-high vacuum (2×10^{-8} Torr) and high vacuum (1×10^{-6} Torr).

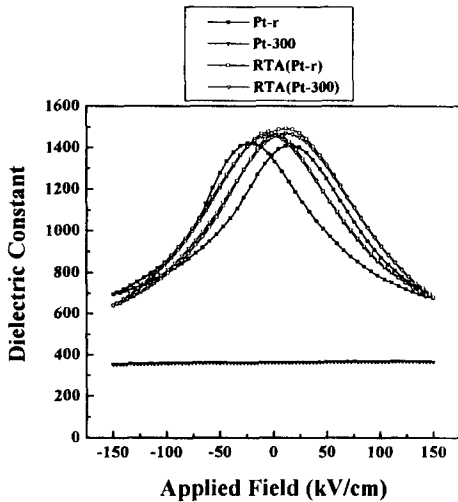


Fig. 7. Recovery of ferroelectric property after RTA treatment.

원자의 환원 반응에 의하여 일어난 PZT 박막의 열화는 후속 공정으로 충분한 산소의 공급하에 열처리를 해줌으로써 회복시킬 수 있으리라 생각된다. 실제로 수소 열처리에 의하여 열화된 후 산소 분위기에서 열처리를 한 경우에 특성이 회복이 된다는 보고가 있었다.²³⁾ 본 실험에서는 RTA (rapid thermal annealing) 처리를 행하여 열화된 특성을

회복시키고자 하였다. Fig. 7은 Pt 상부 전극을 상온에서 증착한 시편 (Pt-r) 과 300°C에서 증착한 시편 (Pt-300)에 대하여 RTA 처리를 한 후에 측정한 C-E 특성이다. RTA는 600°C에서 1분간 대기중에서 행하였다. 심하게 열화를 일으켰던 Pt-300의 특성이 완전히 회복되었으며, C-E curve가 대칭적으로 났음을 볼 수 있다. 이것은 RTA 처리를 하게 되면 공기 중에 있는 산소에 의해 PZT 박막내 산소 결핍을 회복시켜 주기 때문으로 생각할 수 있다.

5. 결 론

PZT 박막은 차세대 반도체 기억 소자로서 응용이 가능한 재료로 여겨지고 있다. 이를 위해서는 우수한 전기적 특성을 지닌 PZT 박막을 제조하는 것이 무엇보다 필요하다. 본 연구에서는 Pt/PZT/Pt 캐패시터 구조에서 Pt 상부 전극의 증착 온도가 캐패시터의 전기적 특성에 미치는 영향에 대해 연구하였다. 본 연구에서 얻은 결론은 다음과 같다.

1) Pt/PZT/Pt 캐패시터 구조에서 Pt 상부 전극의 증착 온도가 증가하게 되면 캐패시터의 유전율이 크게 감소하게 되고, 자발 분극이 크게 감소하게 된다. 이러한 열화가 유발되는 이유는 Pt 상부 전극의 촉매 작용으로 진공 장비에 남아 있는 수증기가 Pt 전극 위에서 수소 원자로 분해되며, 이 수소 원자가 PZT 박막 내로 확산되어 박막을 환원시켜 산소 공공을 만들어내기 때문이다. 따라서 수소의 확산이 유리한 고온 열처리를 받은 경우, Pt 상부 전극이 증착된 부분만 선택적으로 PZT 박막의 열화가 일어나게 된다.

2) Pt/PZT/Pt 캐패시터 구조에서 Pt 상부 전극의 증착 온도가 증가하게 되면 캐패시터의 누설전류 특성은 약간 향상한다. 이것은 열처리 효과에 의한 계면 특성 안정화에 의한 것으로 생각된다.

3) Pt 하부 기판 위에 증착된 PZT 박막에서 발생한 열화 현상은 산소 분위기하에서 RTA 처리를 하게 되면, PZT 박막의 산소 결핍을 보상해주어 회복이 된다.

감사의 글

본 연구는 삼성전자(주)의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. R. Takayama and Y. Tomita, J. Appl. Phys., **65**, 15 (1989)
2. Y. Ohya, T. Tanaka and Y. Takahashi, Jpn. J. Appl. Phys., **32**, 4163 (1993)
3. S. T. Kim, H. H. Kim, M. Y. Lee and W. J. Lee, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **441**, 205 (1997)
4. H. J. Nam, A Study on the properties of PZT thin films prepared by reactive sputtering method and the fabrication of piezoelectric microactuator, Ph. D. Thesis, KAIST (1998)
5. S. T Kim, Y. I. Kim, M. Y. Lee and W. J. Lee, Jpn. J. App. Phys., to be published

6. P. D. Hren, S. H. Rou, H. N. Al-Shareef, K. D. Gifford, O. Auciello and A. I. Kingon, *Integrated Ferroelectrics*, **2**, 311 (1992)
7. I. K. Yoo and S. B. Desu, *Proc. of the 8th IEEE Internatinal Symposium on Applications of Ferroelectrics*, 255 (1992)
8. K. Takemura, T. Sakuma, S. Matsubara, S. Yanamichi, H. Yamaguchi and Y. Miyasaka, *Proc. of the 4th IEEE Internatinal Symposium on Applications of Ferroelectrics*, 481 (1992)
9. R. Bruchhaus, D. Pitzer, O. Eibl, U. Schetithauer and W. Hoesler, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **243**, 123 (1992)
10. K. W. Lee, *The effects of deposition conditions of top electrodes on the electrical properties of Pb(Zr,Ti)O₃ thin films*, Master Thesis, KAIST (1998)
11. X. Chen, A. I. Kingon, H. N. Al-Shareef, K. R. Bellur, K. Gifford and O. Auciello, *Integrated Ferroelectrics*, **7**, 291 (1995)
12. C. Sudhama, A. C. Campbell, P. D. Maniar, R. E. Jones, R. Moazzami and C. J. Mogab, *J. Appl. Phys.*, **75**(2), 1014 (1994)
13. A. M. Cowley and S. M. Sze, *J. Appl. Phys.*, **36**, 3212 (1965)
14. C. S. Hwang, B. T. Lee, S. O. Park, J. W. Kim, H. J. Cho, C. S. Kang, H. Horii, A. I. Lee and M. Y. Lee, *Integrated Ferroelectrics*, **13**, 157 (1996)
15. L. Cheng, C. Lin and T. P. Ma, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **29**, 457 (1996)
16. S. K. Dey, J. J. Lee and P. Alluri, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 3142 (1995)
17. L. Wu, T. S. Wu, C. C. Wei and H. C. Liu, *J. Phys. C. : Solid State Phys.*, **16**, 2823 (1983)
18. R. Gerson and H. Jaffe, *J. Phys. Chem. Solids*, **24**, 979 (1963)
19. S. M. Sze, D. J. Coleman, Jr and A. Loya, *Solid State Electronics*, **14**, 1209 (1971)
20. K. K-Abdelghafar, H. Miki, K. Torii and Y. Fujisaki, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 3188 (1996)
21. Y. Fujisaki, K. Kushida-Abdelghafar, Y. Shimamoto and H. Miki, *J. Appl. Phys.*, **82**, 341 (1997)
22. J-P. Han and T. P. Ma, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 1267 (1997)
23. H. Miki, K. Kushida-Abdelghafar, K. Torii and Y. Fujisakai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 1132 (1997)
24. K. Kushida-Abdelghafar, H. Miki, F. Yano and Y. Fujisakai, *Jpn. J. Appl. Phys. (Part 2)*, **36**, L1032 (1997)
25. G. B. Fisher and J. L. Gland, *Sur. Sci.*, **94**, 446 (1980)
26. B. A. Sexton, *Sur. Sci.*, **94**, 435 (1980)
27. H. Ibach and Lehwald, *Sur. Sci.*, **91**, 187 (1980)