

RTMOCVD로 제조된 PbO/TiO₂/ZrO₂ 다층박막의 특성 연구

Characterization of RTMOCVD Fabricated PbO/ZrO₂/TiO₂ Multilayer Thin Films

강 병 선* 이 원 규**
Kang, Byung-Sun Lee, Won-Gyu

Abstract

In this study, the fabrication of PZT films was performed from a multilayer structure comprising TiO₂, ZrO₂ and PbO thin films prepared by rapid thermal chemical vapor deposition(RTMOCVD). TiO₂, ZrO₂ and PbO are the component layers of oxide multilayer system for a single phase PZT thin film. The composition control of PZT thin film was done by the thickness control of individual component layer. The composition ratio of Pb:Ti:Zr with thickness were 1:0.94:0.55. Occurrence of a single-phase of PZT was initiated at around 550°C and almost completed at 750°C under the fixed time of 1hr. As the concentration of Pb increased, the roughness and crystallization in the film increased. From the result of using XPS and TEM, the single phase formation through annealing is evident. The electrical properties of the prepared PZT thin film(Zr/Ti=40/60, 300 nm) on a Pt-coated substrate were as follow: dielectric constant $\epsilon_r=475$, coercive field $E_c=320$ kV/cm, and remanant polarization $P_r=11$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ at an applied voltage of 18 V.

키워드 : 다층막 구조, RTMOCVD, 단일상, PZT, 조성조절

Keywords : *multilayer structure, RTMOCVD, single-phase, composition control, PZT*

1. 서론

정보통신 사회를 위한 반도체 소자의 연구방향은 고집적화, 고속화, 저 전압화, 저소비 전력화를 구현하는 것이며 예로서 DRAM(dynamic random access memory)분야에서는 3년에 메모리 용량이 4배씩 증가하는 추세에 있으며 현재 giga scale integration 시대가 도래 하였다. 이러한 메모리소

자의 고집적화는 단순한 정보의 저장차원을 뛰어 넘어 음성, 화상정보의 처리가 가능한 정보통신시대를 가능하게 할 것이다.안정한 두 개의 자발분극을 갖으며 외부전기장에 의해 분극을 반전시킬 수 있는 강유전체를 이용한 반도체 메모리소자(FRAM, ferroelectric RAM)의 개발은 반도체소자의 연구개발 목표인 고집적화, 고속화, 저소비 전력화를 가능케 할 것으로 생각된다[1-7]. DRAM은 capacitor의 전하 축적에 의한 정보 저장 및 이를 읽어냄을 기본 동작으로 하는데 고집적화에 따라 필요한 전하 축적량의 확보에 어려움이 있어 이를 해결하는 방안으로서 고유전율의 강유전체의 도입

* 강원대학교 화학공학과 석사

** 강원대학교 화학공학과 조교수, 공학박사

이 시도되고 있다[8-9].

현재 강유전체박막의 연구의 주류는 크게 두 가지로 나눌 수 있는데, 첫째로는 새로운 박막의 형성으로 분극 반전에 따른 막의 피로도의 특성개선을 위한 새로운 조성의 박막물질을 개발하는 것, 둘째로는 균일한 두께의 박막을 형성하기 위한 시도를 들 수 있다. 그러나 상대적으로 다성분계가 특징인 강유전체 박막의 연구에서 재현성 있는 조성을 확보하기 위한 연구는 찾기 어려운 실정이다. 강유전체 박막의 경우 약간의 조성 변화에 따라서 유전율 특성 변화가 심하게 일어나 소자의 적용성을 떨어뜨리는 매우 중요한 공정의 문제점으로 부각되고 있다[10]. 또한 균일한 조성의 성막이 기관 전체에 이루어지게 하는 노력이 상대적으로 취약한 실정으로 하층의 구조와 형태에 따라 부분적 조성의 불 균일화가 일어날 수 있다[11].

본 연구에서는 RTMOCVD를 이용하여 복잡한 다성분계 산화막인 강유전체를 제조함에 있어 기존의 복합 산화막 방식이 아닌 단성분계 산화막을 적용하여 다성분계 적층형 구조를 갖는 강유전체 박막을 제조한다. 단성분계 산화막의 두께 및 조성비를 조절하여, 기존에 문제시 되었던 조성 조절의 문제점과 재현성을 해결할 뿐만 아니라 공정상에 있어서 시료의 방해기구 및 기관의 영향을 줄일 수 있는 새로운 공정방법을 제시하고자한다.

2. 실험 방법 및 장치

2.1 실험 장치

본 연구에서 사용한 유기금속 화학기상증착(MOCVD) 장치는 Fig.1 에 개략도를 나타내었다. 이 장치는 크게 source 증발장치 및 운반가스 시스템을 포함하는 유입부분, 반응관, 부산물을 처리하는 진공 장치 부분으로 나눌 수 있다. 유입부분은 반응기체를 전구체 증발 장치를 통해서 발생시키고 이것을 반응기 전까지 이동시키는 부분으로, 증발 장치는 석영관을 이용 전구체의 유량을 확인할 수 있도록 제작되었다. 운반라인은 stainless steel를 사용하였다. PZT를 제조하기 위해서 3개의 버블러 방식의 전구체 증발 장치를 설치하였으며, 버블러의 온도를 조절하기 위해서 baking band heater를 사용하였다. 증발된 반응가스의 재현성 있는 유입을 위해서 MFC(mass flow controller)를 사용하였다. 운반되는 반응가스의 응축을 방지하기 위해서 운반 라인에 heating coil를 설치하였다. 반응관은 Hot-wall 방식으로 수평관 형태를 가지며 관은 내경이 59 mm를 갖는 석영관을 사용하였다. 박막 증착을 위한 열에너지를 공급하기 위한 RTA 부분과 시편을 장착할 수 있는 susceptor를 설치하였으며, 반응가스의 원활한 이동을 돕기 위해서 시편부근까지 carrier를 설치하였다. 기관의 온도 제

어를 위해서 K-type thermocouple를 이용하였다. 진공 장치는 반응관내의 압력을 대기압 이하로 유지하여 저압에서 박막의 형성이 가능하게 설계하였으며 진공 펌프는 고진공, 저진공 펌프 모두 사용하였다. 열처리를 위해서 이 반응기의 RTA장치를 사용하였다. 석영관으로 단일 처리된 chamber 위쪽과 아래쪽에 halogen lamp가 위치하고 이것이 열원이 된다. substrate에 부착된 thermocouple의 feedback에 의해 온도를 조절한다. 이것은 반응시의 열에너지 공급과 열처리 공정을 한번에 할 수 있도록 제작되어 높은 효율성을 가지고 있다.

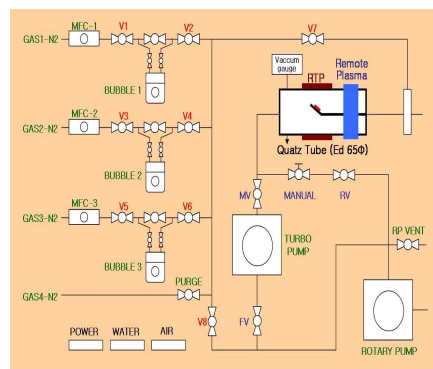


Fig.1 Schematic diagram of the RTMOCVD apparatus.

2.2 실험 방법

본 실험에서는 PZT박막을 MFM (metal - ferroelectric-metal) 구조로 만들기 위해서 Pt(111) 기관을 이용하여 박막을 증착시켰다. 각 시편은 2 cm × 2 cm로 준비하였다. 조성비 측정 및 TEM 시편 제작에 사용된 N-type Si(100) 기관의 경우에는 기관 표면에 산화막을 제거하기 위해서 증류수와 HF의 비율 9:1로 희석 시킨 용액에 세척한 다음, 질소 가스로 건조하였다. 증착에 사용된 시료는 tetraethyl lead (TEL, UP chemical, 5N), titanium tetra-iso-propoxide (TTIP, UP chemical, 5N)와 zirconium tetra-tert-butoxide (ZTB, UP chemical, 4N)을 액체 원료의 출발 물질로 사용하였다. 또한 PZT 박막의 증착시 사용된 운반기체와 산화제로는 6N의 고순도 질소와 산소를 사용하였다. PZT박막의 증착조건은 Table 1에 정리하였다.

PZT증착에 있어서 기존의 방식이 아닌 적층형 구조로 제조하였기 때문에 각 단층의 두께를 조절하는 것이 중요하다. 적층형 구조는 Fig.2로 나타내었다. 그리하여 실험 변수로 두께 비를 조절하여

Pb/(Zr+Ti)의 비를 0.94에서 2.3 범위로 변화시켰으며 온도는 각 정해진 온도에서 실시하였다. 본 연구에서는 단성분계 적층형 구조를 가지는 PZT 박막을 열처리를 통한 단일상의 PZT박막으로 변화시키는 것이 중요하며, 단일상으로 진행되는 과정의 확산기구나 단일상의 PZT가 되었을 때의 특성을 관찰하였다.

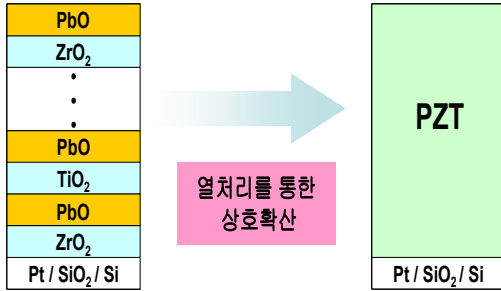


Fig.2 Schematic diagram of PZT thin film preparation

3. 실험 결과

Fig.3은 조성비와 두께에 따른 상호관계를 나타낸 것으로 이는 단성분계 박막의 두께조절을 통해서 적층형 구조를 갖는 다성분계 박막의 조성 조절성을 나타내고 있다.

증착기판은 Pt 기판이 아닌 Si기판을 사용하였는데 이는 EDS 측정시 Zr성분과의 overlap현상을 고려해서 Si기판을 사용하였다. 기준물질은 PbO로 정하여 PbO를 1로 보았을 때의 상대적인 양을 비교하였다. 그 결과 동일한 두께에서의 조성비는 PbO(1), ZrO₂(0.55), TiO₂(0.94)의 비율을 나타내었다. 또한 조성비의 정확성을 측정하기 위해 AES depth profile을 측정하여 조성비의 관계를 규명하였다. 위의 결과를 바탕으로 실험을 진행하였다.

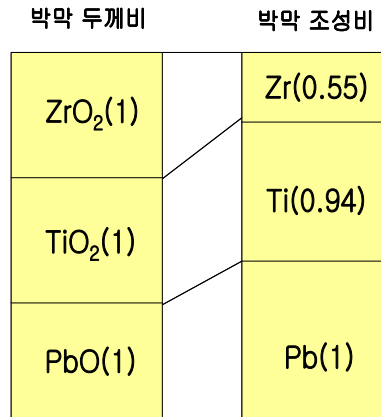


Fig.3 Correlation between thickness ratio and composition ratio

Fig.4는 XPS를 이용하여 상호확산의 증거를 간접적으로 나타낸 것이다. 각 단성분계 산화막의 두께가 70 nm정도로 Ti를 가장 위층에 존재하는 ZrO₂/PbO/TiO₂/ZrO₂/PbO/TiO₂의 구조를 가진다. (a)의 경우 열처리를 하지 않은 것이고, (b)의 경우에는 750°C에서 20분 동안 열처리 한 것이다. (a)의 경우를 보면 binding energy가 458.475 eV부근에서 Ti-2d만 관찰되는 것을 관찰할 수 있으며, (b)의 경우에는 Ti-2d(458.4 eV), Zr-3d(180.4 eV), Pb-4f(138.3 eV)가 모두 관찰되는 것을 볼 수 있다. 이는 열처리 공정을 통해서 각 단성분의 Ti, Zr, Pb가 상호 확산이 되었다는 것을 간접적으로 보여 주고 있다.

Fig.5는 TiO₂/ZrO₂/PbO/TiO₂/ZrO₂/PbO/TiO₂/ZrO₂/PbO 구조를 Si기판위에 적층시킨 PZT 박막의 TEM사진으로 산소 분위기에서 650°C로 1시간 동안 열처리 했을 때의 단면을 나타낸 것이다. (a)는 열처리를 하지 않은 것으로 6층의 구조로 보이는데 이는 3층의 Pb가 각 층에서 조금씩 상재되고 확산이 이루어져 각 층으로 이동한 것으로 보인다.

Table 1 RTMOCVD process conditions for the various thin films

| | PbO | TiO ₂ | ZrO ₂ |
|-----------------------------------|---|---|---|
| MO Source | Pb(C ₂ H ₅) ₄ (TEL) | Ti(OC ₃ H ₇) ₄ (TTIP) | Zr(O-t-C ₄ H ₉) ₄ (ZTB) |
| Substrate Temperature | 380°C | 400°C | 350°C |
| Carrier N ₂ flow rate | 40sccm | 20sccm | 30sccm |
| Chamber Pressure | 500mtorr | 400mtorr | 500mtorr |
| Bubbler Temperature | 23°C | 36°C | 32°C |
| Reactant O ₂ flow rate | 20sccm | 10sccm | 20sccm |
| Reactor type | Hot wall | | |
| Substrate | Pt coated on wafer | | |

Pb의 경우 melting point도 낮고, 휘발성을 가지고 있기 때문에 400°C 공정 온도 상에서 확산이 일어나는 것으로 보여 진다[12]. (b)의 경우에는 650°C에서 1시간 정도 열처리 한 것으로 가장 아래층의 TiO₂와 ZrO₂를 제외한 Pb가 존재하는 다른 층들은 상쇄되어 단일상으로 된 것을 관찰할 수 있었다. 아래층의 TiO₂와 ZrO₂의 경우에는 결정화 온도가 850°C 이상이 되어야 하기 때문에 서로 확산이 일어나지 않고 각 성분이 결정화 된 것으로 보여진다. 이는 열처리를 통해서 적층형 구조가 단일상의 구조로 되어 PZT박막이 성공적으로 제조될 수 있다는 가능성을 보여 주고 있다

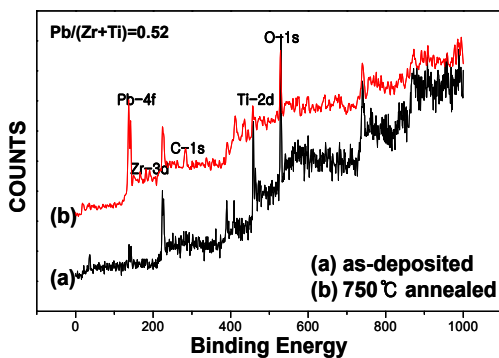


Fig. 4 Surface composition of multilayer thin film(PZT)

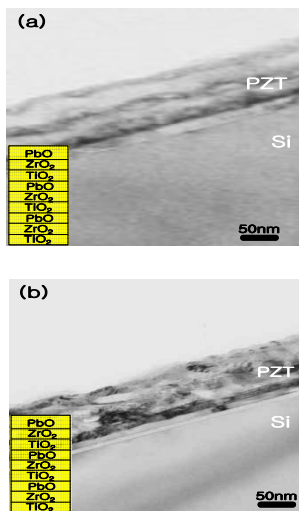


Fig. 5 TEM image of multilayer thin film(PZT) annealed at 650°C under O₂ ambient (a) as-deposited (b) 60 min.

혼합체상의 Zr의 증가는 Pb 및 Ti의 흡착을 방해한다고 보고 되어지고 있다[13]. 이런 것은 적층형 구조로 PZT를 제조하게 되면 각 단성분은 한층씩 올리는 것이기 때문에 서로 반응에 관여하지 않게 되어 위에서의 PZT제조에 있어서 흡착에 대한 방해 요인을 제거할 수 있는 이점을 가진다.

Fig.6은 Pt(111) 기판을 사용하여 Pb/(Zr+Ti)=0.94이고, Zr/(Zr+Ti)=0.4의 조성을 갖는 PZT박막을 각 산화막의 두께를 40 nm로 7층의 ZrO₂/PbO/TiO₂/PbO/ZrO₂/PbO/TiO₂ 구조로 제작하여 산소 분위기에서 30분 동안 열처리 하였을때의 온도에 따른 결정성을 XRD를 통해서 알아보았다. 그 결과 (100), (110) 우선 배향성을 가지는 PZT박막을 관찰 할 수 있었다. 준안정상인 pyrochlore 상은 나타나는 위치가 30° 또는 34° 위치인데 보이지 않고 안정상인 perovskite구조가 보이는 것은 적층형 구조로 제조되어 확산에 있어서 각 산화물간의 방해 요인이 제거된 결과라 볼 수 있다. 또한 기존의 복합 산화막 방식으로 제조된 PZT의 결정구조와 비슷한 결과를 보여 주고 있다.

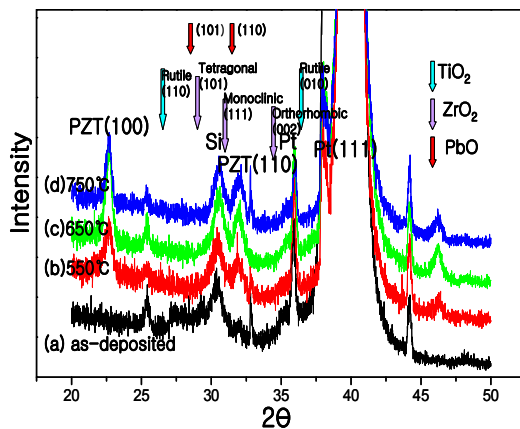


Fig. 6 X-ray diffraction pattern of a multilayer thin film annealed at various temperature under ambient O₂ for 30min

Fig.7은 조성비에 따른 Pt(111)기판을 사용하여 Zr/(Ti+Zr)의 비는 고정되어 있고, Pb/(Zr+Ti)의 변화에 따른 XRD측정 자료로써 산소 분위기에서 750°C로 1시간동안 열처리한 결과이다. (100),(110) 우선 배향성을 갖는 PZT가 생성되어 온도에 따른 결정성 측정과 같은 결과를 갖는다. Pb의 함량이 증가 할수록 PZT의 생성 확률이 커져서 결정성이 증가하게 된다. (a)의 경우에는 PZT(001)방향이 나타나는 것을 볼 수 있다.

RTMOCVD로 제조된 PbO/TiO₂/ZrO₂ 다층박막의 특성 연구

Fig.8은 Pb/(Zr+Ti)의 비가 증가 할 때 산소분위기에서 750°C로 1시간 동안 열처리 했을 경우의 시편을 AFM을 통해서 거칠기를 측정 한 것으로 Pb의 양이 증가할수록 거칠기가 증가하는 것을 보인다. 이는 Pb의 함량이 거칠기에 영향을 준다는 것을 알 수 있게 해주는 것으로 기존의 연구 내용과 비슷한 경향을 보여주고 있다.

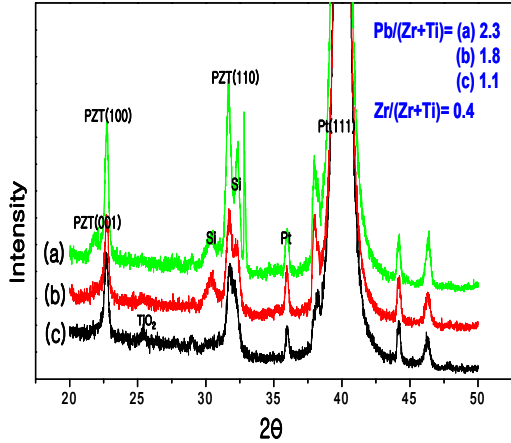


Fig.7 X-ray diffraction patterns of multilayer thin film on Pt substrate with various Pb/(Zr+Ti) ratio annealed at 750°C under O₂ ambient for 1hr

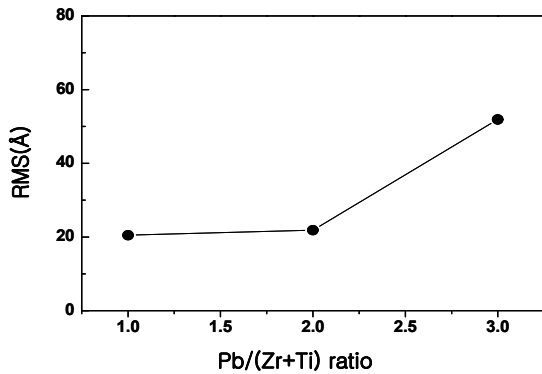


Fig.8 Surface roughness of multilayer thin film(PZT) on Pt substrate with various Pb/(Zr+Ti) ratio.

Fig.9는 Pb/(Zr+Ti)=1.1, Zr/(Zr+Ti)=0.4의 조성을 갖고, 산소 분위기에서 750°C로 열처리 한 PZT 박막을 RT66A를 이용하여 P-E hysteresis loop를 측정 한 것으로 인가 전압이 15 V와 18 V일때 두께가 300 nm인 PZT 박막의 전기적인 특성은 인

가 전압이 18 V일때 유전상수는 475, 항전력이 320 kV/cm 이며 잔류분극(P_r)은 11 μC/cm²을 나타낸다.

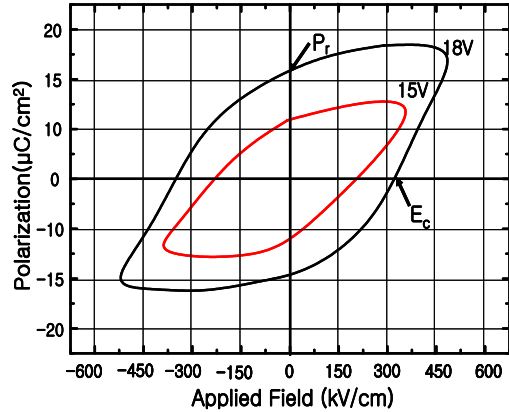


Fig.9 P-E hysteresis of annealed PZT with 300nm from multilayer at various applied field

4. 결론

본 연구를 통해서 다음과 같은 결과를 얻을 수가 있었다.

- 1) 단성분계 산화막을 적층시켜 PZT 박막을 제조하여 적절한 열처리를 통해서 단일상의 PZT 박막을 완성하였다.
- 2) 조성비 조절을 위해서 각 단성분계 산화막의 두께에 따른 조성비를 측정 한 결과 PbO(1), TiO₂(0.94), ZrO₂(0.55)의 비를 나타내었다.
- 3) 적층형 PZT 박막의 확산 기구를 알아보기 위해서 먼저 Ti를 가장 위층에 존재하는 ZrO₂/PbO/TiO₂/ZrO₂/PbO/TiO₂의 구조의 PZT 박막을 XPS를 통해서 알아 본 결과 열처리 유무에 따라 Ti가 존재하는 것과 3가지 성분이 전부 나타나는 것을 통해 상호 확산이 일어났다는 것을 간접적으로 알 수 있었으며, TEM 측정결과 단일상으로서의 전환을 볼 수 있었다.
- 4) 열처리 온도와 Pb의 함량에 따라서 적층형 PZT박막은 (100),(110) 배향이 나타나는 안정한 perovskite상을 관찰 할 수 있었으며, 또한 PZT박막의 결정성이 증가하는 것을 볼 수 있었다. 표면을 관찰한 결과 결정의 크기는 증가하였으며 표면의 거칠기 또한 증가하는 것을 볼 수 있었다.

5) 적층형 PZT박막의 $Pb/(Zr+Ti)=1.1$, $Zr/(Zr+Ti)=0.4$ 의 조성을 갖고 박막의 두께가 300 nm인 PZT박막의 P-E hysteresis loop를 측정한 결과 인가전압이 18 V일때 유전상수는 475, 항전력이 320 kV/cm 이며, 잔류분극(P_r)은 11 $\mu C/cm^2$ 을 나타내었다.

본 연구를 통해서 적층형 구조를 갖는 다성분계 박막이 열처리에 의한 상호확산을 통해 단일상이 될 수 있는 가능성을 제시하였고, 적층형 구조를 통해서 조성 조절성과 공정 재현성을 가질 수 있다는 것을 알 수 있었다.

참고 문헌

- [1] Ashok K. Sharma, *Semiconductor Memory : technology, testing, and reliability*, IEEE press, pp .387-411, 1997.
- [2] R. E. Jones, Jr., and S. B. Desu, *MRS Bulletin 21(6)*, 55, 1996.
- [3] C. A. Araujo, J. D. Cuchiaro, L. D. McMillan, M. C. Scott, and J. F. Scott, *Nature 374(13)*, 627, 1995.
- [4] B. H . Park, B. S. Kang, S. D. Bu , T. W. Noh , J. Lee, and W. Jo, *Nature 401(14)*, 682, 1999.
- [5] J. F. Scott, and C. A. Araujo, *Science 246*, 1400, 1989.
- [6] B. P . Maderic, L. E. Sanchez, and S. Y. Wu, *Ferroelectrics 116*, 65, 1991.
- [7] D. Bondurant, *Ferroelectrics 112*, 273, 1990.
- [8] T. Kawahara, M. Yamaguchi, A. Yuuki, and K. Ono, *Jpn . J. Appl. Phys. 35(9B)*, 4880, 1996.
- [9] B. Nagaraj, T. Sawhney, S. Perusse, S. Aggarwal, V. S. Kaushik, S. Zafar, R. E. Jones, J. H . Lee, V. Balu , J. Lee, *Appl. Phys. Lett. 74 (21)*, 3194, 1999.
- [10] B. Jaffe, et al., *J. Appl. Phys.*, 25, 809, 1954.
- [11] W. G.Lee et al., *Thin Solid Films*, 237, 105, 1994.
- [12] H. Tabata, T. Kawai, S. Kaeai, O. Murata, *Appl. phys. Lett.*, 59, 2354, 1991
- [13] H.S. Song, T.S. Kim, C.E. Kim, and H.J. Jung, *J. Mater. Res. 14*, 487, 1999.