

2단계 스퍼터링으로 형성시킨 강유전 박막의 누설전류 개선

마재평* · 신용인
호남대학교 전자공학과

Improvement of Leakage Current in Ferroelectric Thin Films Formed by 2-step Sputtering

Jae-Pyung Mah* and Yong-In Shin

Department of Electronic Engineering, Honam University
Seobong-dong, Gwangsan-gu, Gwangju 506-090, Korea

초 록: 2단계 스퍼터링으로 강유전 PZT 박막을 형성시켜 유전특성과 전도기구를 조사하였다. 또한 PZT 박막 내의 carrier를 보상해주기위해 도너 불순물을 도핑하였다. 2단계 스퍼터링으로 상온층 두께를 조절하여 누설전류를 10^{-7}A/cm^2 order까지 줄일 수 있었다. 전도기구가 bulk-limited의 하나임을 확인하였고 따라서 적절한 도너 불순물을 채택하였다. 도너 불순물을 도핑한 경우 2단계 스퍼터링한 PZT 박막의 누설전류 특성은 10^{-8}A/cm^2 order까지 개선되었다.

Abstract: Ferroelectric PZT thin films were formed by 2-step sputtering and their dielectric properties and conduction mechanisms were investigated. Also, donor impurity doping was tried to compensate the carriers in PZT thin films. The leakage current density was able to reduce to 10^{-7}A/cm^2 order by 2-step sputtering with thickness control of room temp.-layer. The conduction mechanism was confirmed as bulk-limited, and optimum donor impurities on PZT thin film were taken. Especially, leakage current characteristics was improved to 10^{-8}A/cm^2 order in donor-doped PZT thin films formed by 2-step sputtering.

Keywords: Ferroelectric PZT, 2-step sputtering, donor impurity doping, leakage current, room temp.-layer

1. 서 론

DRAM(Dynamic Random Access Memory)을 비롯한 반도체소자들의 집적도가 높아짐에 따라 단위 셀이 차지하는 면적은 계속 감소되어 왔다. 이러한 단위 셀 면적의 감소는 필연적으로 전하를 축적하는 커패시터의 면적을 감소하게 만들어 축전용량이 줄어들게 되었다. 따라서 원하는 축전용량을 얻기 위해서 여러 가지 시도가 이루어져왔다. 커패시터의 용량을 늘리는 방법으로는 입체적인

구조로써 면적을 가능한한 크게 해주거나 유전상수가 큰 물질로 커패시터부의 유전체를 대체하는 것 등의 방법이 시도되었다. 그러나 구조적 개선은 공정의 복잡화와 치수의 한계 문제로, 결국 큰 유전상수를 갖는 새로운 물질을 찾아 대체하려는 노력이 계속되어 왔다.¹⁻³⁾

큰 유전상수를 갖는 물질로서 SrTiO_3 , $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$, $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$, $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 등의 강유전체 물질과 Ta_2O_5 등이 연구되고 있다. 그 중에서 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (이하 PZT라 함)는 bulk 상태에서 MPB

*Corresponding author
E-mail: jpmah@honam.ac.kr

(Morphotropic Phase Boundary) 경계인 Zr/Ti=52/48 조성 부근에서 가장 큰 500~1000 정도의 유전상수를 갖는다. 이러한 유전상수 값은 기존의 Si-oxide와 Si-nitride의 4~7에 비해 월등히 큰 값이다. 더불어 PZT는 스위칭 특성도 우수하여 초고속 소자로서 응용이 기대되고, 자발적인 전기 분극 특성을 이용하여 비휘발성 메모리에도 사용할 수 있는 등 장점이 많다.³⁾

그러나 PZT는 제조 공정상의 입열(heat-input)에 의해서 다음과 같은 두 가지의 큰 문제점을 야기하는데 그에 따른 대책까지 생각해 보자.

첫째는 박막 형성 과정에서 필수적인 강유전상 형성 온도 부여에 의한 하부전극 물질의 유동과 그것에 기인하는 강유전 특성의 열화이다. 이와 같은 하부전극 물질의 유동에 대응할 수 있는 방법 중 하나는 본인 등이 제안한 방법으로, 하부전극으로는 기존의 Pt을 그대로 사용하되 강유전박막은 2단계로 입히는 방법이 있다. 즉, 상온에서 우선 얇게 강유전체층을 입힌 후 그 바닥층 위에 나머지 두께를 in-situ 방법으로 증착하여, 상온에서 형성시킨 강유전체 층이 강유전상 형성 온도에서의 증착 때 하부전극 물질의 유동을 저지하되 상온층을 얇게 입혀줌으로써 강유전상 형성 온도에서의 증착 때 상온층도 자연스럽게 강유전상으로 상 변화를 시켜주는 것이다. 이 방법을 PZT나 BST(Barium Strontium Titanate) 등의 대표적인 강유전체에 일단 적용해본 결과 누설전류 개선 현상이 뚜렷한 바 있었다.^{4,7)} 즉 어떤 물질을 채택한 경우에도 1 order 정도의 누설전류 감소를 유도해낼 수 있었다.

단, 2단계 스퍼터링을 한 경우는 일부에서 전도 기구가 바뀌는 현상이 발견되었고⁸⁾ 전도 기구에 대한 이해가 문제해결의 근원이 되므로 보다 자세한 연구가 필요하다.

한편, 강유전박막의 누설전류 개선을 위한 또 하나의 방법은 불순물 doping으로서⁹⁻¹¹⁾ 강유전박막 내의 점결함에 의한 carrier를 보상(compensate)시키려는 것이다. PZT는 박막화 과정에서 Pb가 휘발 손실되어 vacancy를 만들면서 hole이 형성되고 p-type 반도체성을 띠게 되어 누설전류가 커지는 문제점이 있다는 보고가 있다.²⁾ 보통 Pb 휘발에 대한 대응으로 대부분은 과잉 PbO를 함유한 타겟을 사용하여 대처해왔지만 그 양의 증대로는 한계가

있으므로 PZT의 다른 성분을 치환해주기 위한 불순물 도핑을 함으로써 hole carrier를 보상해 주려고 한다. 불순물 도핑 방법을 시도하는 경우, 도핑할 불순물 선택시 고려해야 할 사항들이 있다. 불순물을 치환할 자리, valency, 이온반지름, 용점 등을 충분히 검토하여 도너 불순물을 선택해야만 원하는 위치(site)의 치환가능성을 높게 할 수 있고 따라서 특성 개선을 기할 수 있을 것이다.

본 연구에서는 기존의 박막 제조 방법 외에도, 2단계 스퍼터링과 도너 불순물 도핑으로 강유전박막을 제조하여 누설전류 특성의 개선을 기하고자 하였다.

2. 실험방법

스퍼터링 방법으로 박막을 제조한 본 연구에서는, Pb와 Ti 성분의 휘발에 대처하기 위해 5%과잉 PbO가 함유되고 Zr/Ti 비가 30/70인 bulk-PZT target과 여기에 도너로 작용할 불순물을 선택하여¹²⁾ 각 5%씩 첨가된 것 등을 사용하였다.

기판은 비저항(resistivity)이 $10 \mu\Omega\text{-cm}$ 내외인 p-type (100) Si wafer를 기반으로 하여, thermal oxidation 방법으로 SiO_2 를 형성시킨 후, 하부 전극인 Pt과 oxide와의 adhesion 문제를 고려하여 buffer layer로 transition 원소인 Ti을 100 nm 정도 증착하고, 그 위에 커패시터의 하부 전극용 Pt을 200 nm 이상 충분히 두껍게 입혀 사용하였다. 이 두 가지의 metal 층은 모두 dc magnetron 스퍼터링 방법으로 증착하였다.

PZT 박막의 증착은 rf magnetron 스퍼터링 시스템을 사용하였는데, sub-target 거리는 5 cm로 하였다. $120\text{Watt}(=2.63\text{W}/\text{cm}^2)$ 의 rf power를 가하여 Pt/Ti/ SiO_2 /Si 기판 상에서 in-situ 방법으로 주로 수행하되 2단계 스퍼터링을 한 경우는 상온에서 먼저 바닥층을 증착한 후 나머지 두께를 같은 target을 사용하여 in-situ 방법으로 입혔다. 기판 온도는 최고 650°C 까지 주었다. Base pressure는 10^{-6}Torr . order까지 뽑아 주었고 Ar과 O_2 gas를 주입하며 시행한 working pressure는 $5.0 \times 10^{-2}\text{Torr}$.로 잡았다. 증착 속도는 본 연구에서 채택된 강유전상 형성 온도인 650°C 에서 입힌 층이 약 6.1 nm/min였고 상온층은 이보다 약간 빠른 7.6 nm/min여서, 이 속도를 토대로 최대 층 두께 250 nm 까지의 시편들을

Table 1. Experimental condition of sputtering

	PZT
target(5% excess PbO)	5% Ta-doped PZT 5% Nb-doped PZT
substrate	Pt/Ti/SiO ₂ /Si
target-substrate distance	5 cm
base pressure	~6.0×10 ⁻⁶ Torr.
working pressure	5.0×10 ⁻² Torr.
Ar:O ₂ flowing-in ratio	9:1
rf power	120W
total thickness of PZT film	~250 nm

각각 제조하였다. 스퍼터링 시스템의 chamber로의 gas 유입량 비율은 Ar/O₂=9/1이 되게 m.f.c. (mass-flow-controller)로 조절해주었다.

스퍼터링의 기본 조건들을 정리하면 다음의 Table 1과 같다.

강유전(ferroelectric) 특성을 갖는 perovskite 구조의 형성 여부를 알아보기 위해 XRD(x-ray diffractometer)를 이용하였고, 미세구조는 SEM (Scanning Electron Microscope)을 사용하여 최대 50,000배의 배율로 관찰했는데 이때 하부전극의 유동 성향을 조사하기 위하여 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer)를 이용해 계면 부위에서의 조성분석도 행하였다.

박막의 전기적 특성들을 측정하기 위해 필요한 상부전극으로 Al을 E-beam 증착기를 이용해 면적이 2.4×10⁻⁴cm² 등의 dot 형태로 증착해주었다. 그리고 HP4145B로 박막의 I-V 특성을 조사하였고 그 결과로부터 각 전압에 따른 누설전류밀도를 환산하였다. C-V특성은 Boonton 7200 capacitance meter를 이용하여 얻었고 거기서 유전상수(relative dielectric permittivity)를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PZT 박막의 기본 특성

2단계 스퍼터링에 앞서 우선 PZT 박막의 강유전상 형성 여부를 확인하기 위해 각 온도에서만 형성시킨 PZT 박막의 결정구조를 XRD로 분석한 결과 Fig. 1과 같았다.

550°C에서는 상유전상(paraelectric phase)인 pyro-

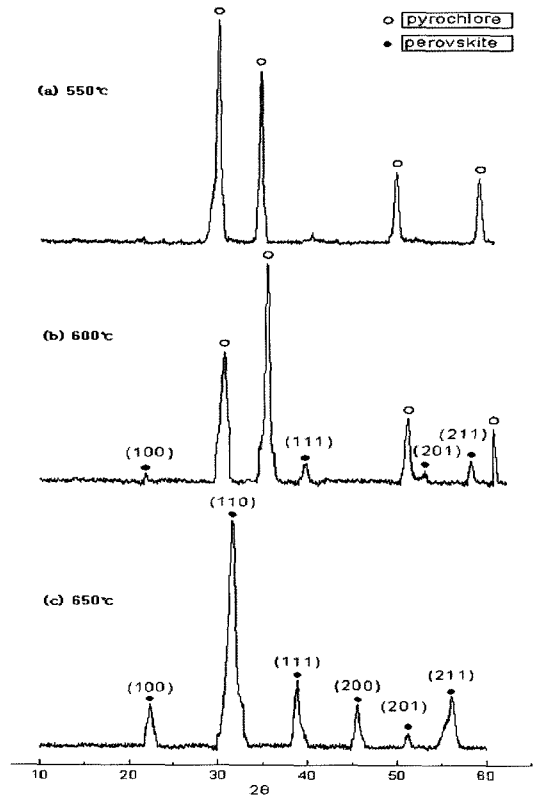


Fig. 1. XRD peaks of PZT thin films deposited at (a) 550 °C, (b) 600°C, and (c) 650°C.

chlore의 peak만 존재하고, 600°C에서는 강유전(ferroelectric)상인 perovskite가 일부 나타나기 시작하며, 650°C에서는 perovskite의 peak만 존재하여 강유전상의 형성온도가 650°C 정도임을 확인할 수 있었다.

이와같이 perovskite 구조를 갖는 650°C에서 전체 두께를 모두 형성시킨 PZT 박막의 전압에 따른 분극 loop 특성을 조사한 결과 Fig. 2와 같아서 전형적인 강유전 특성을 가짐을 확인할 수 있었다.

Saturation polarization은 85 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, remanent polarization은 50 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 그리고 coercive field는 1.2V로 나타났다. 특징적인 현상은 negative voltage 쪽으로의 shift인데, 이는 fatigue 현상의 하나이다. 즉, 외부의 전기적 자극에 의해, 계면에 다수 존재할 수 있는 trap level에 charge carrier들이 불잡하게 되어¹³⁾ 일어나는 현상으로 알려져있다.

한편 650°C에서 제조한 PZT 박막의 유전상수는 430 정도였으나, 2.5V에 대한 누설전류밀도가 10⁻⁵

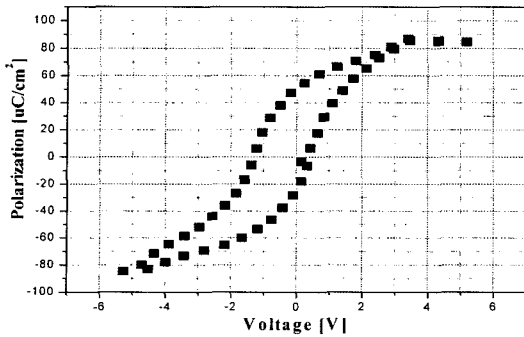


Fig. 2. Polarization loop for the PZT thin film deposited at 650°C.

(A/cm²) order의 비교적 큰 값을 나타내서, 2단계 스퍼터링으로 하부전극을 안정화시키거나 불순물 도핑에 의한 carrier 보상 등의 방법으로 이를 감소시킬 필요가 있다고 생각되었다.

단, carrier 보상 방법을 채택하기 위해서는 PZT 박막의 전도기구(conduction mechanism)를 확인할 필요가 있는데 이를 확인하기 위하여, 650°C에서 증착한 PZT 박막과 2단계 스퍼터링으로 형성시킨 PZT 박막 각각의 전류-전압 특성 조사 결과로부터 I-V² plot을 한 결과 Fig. 3 (a), (b)와 같이 나타났다.

이와같은 plot으로부터는 두 가지를 확인할 수 있는데, 첫째는 대칭성 여부로서 energy 장벽이 지배하는 barrier-limited인지 그렇지 않은 ohmic인지를 판단할 수 있는 것이다.¹⁴⁾ 즉 대칭성이 나타난다면 bulk-limited인 전도기구를 따르는 경우인 것이다. 또한, 여기에서 ohmic으로 나타난다면 bulk-limited인 전도기구 중 space charge-limited current (SCLC)인지 아니면 Poole-Frenkel 등 다른 기구인지를 I-V² plot의 직선성 여부로서 판단할 수 있다.¹⁵⁾ 즉, space charge-limited인 경우는 완전한 직선으로 나타나는 것이다.

Fig. 3에서 모두 대칭성이 확실하게 나타나서 기 보고한 바와 같이³⁾ bulk-limited임을 확인할 수 있었다. 아울러 곡선적 관계를 보여, PZT 박막에서는 SCLC 기구를 따르지는 않고 Poole-Frenkel 등 다른 bulk-limited 기구에 의한 전도로 누설전류가 나타난다고 볼 수 있었다.

이상에서, PZT 박막은 본 연구에서 채택한 공정 조건에 관계 없이 bulk-limited 기구에 의한 누설

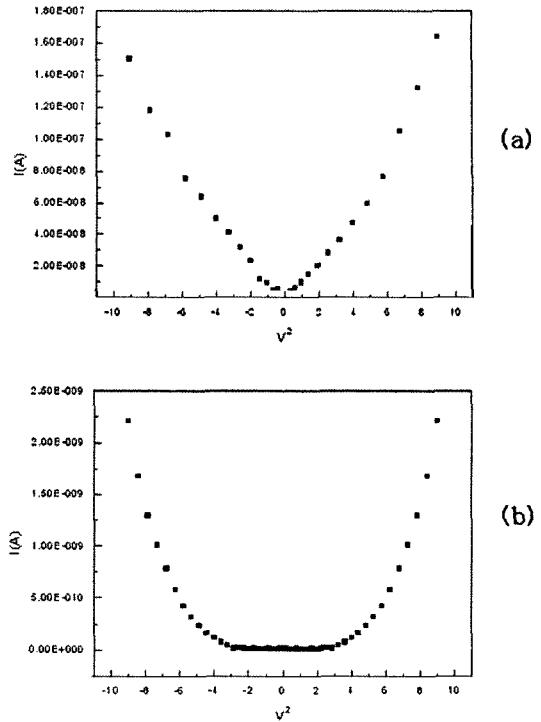


Fig. 3. Current vs voltage square plot of PZT thin film deposited (a) at 650°C (b) by 2-step sputtering.

전류 현상을 나타내므로, 불순물 첨가에 의한 carrier 보상으로써 PZT 박막의 누설 전류를 개선할 수 있다고 볼 수 있었다.

3.2 누설전류의 개선

우선, 하부 전극층의 유동을 줄여주기 위하여 2 단계 스퍼터링으로 총 두께 175 nm의 PZT 박막을 제조하여 상온층의 두께를 달리하며 누설전류를 조사한 결과, 전체 두께의 3/20 정도를 상온에서 그리고 나머지는 650°C에서 증착한 경우가 가장 작은 누설전류밀도를 나타냈으며 그 값은 4.17×10⁻⁷A/cm²로서, 앞서 보고한³⁾ 바와 유사하게 대폭 감소한 누설전류를 얻을 수 있었다. 바닥에 상온에서 얇게 깔아놓은 상온층이 고온 공정인 강유전상 형성 온도에서의 증착때 하부 전극의 유동을 줄여주어 이와같이 누설전류가 크게 개선된 것으로 생각되었다.

한편, 상온층이 전체 두께의 3/20정도인 27 nm를 포함시킨 시편에서 누설전류의 극소값이 나타

났는데, 상온층이 너무 얇으면 하부전극물질의 안정성이 확보되지 못하고 너무 두꺼우면 강유전상의 형성이 완성되지 못하여 각각 누설전류의 개선 정도가 덜한 것으로 생각할 수 있었다. 이를 자세히 확인해보기 위해 PZT-하부전극 계면 바로 위의 부위에 대해 전체 두께의 2/20인 18 nm와 3/20인 27 nm인 상온층을 각각 포함시킨 시편을 EDS로 조성분석한 결과 각각 Fig. 4 및 Fig. 5와 같이 나타났다. 여기서 가장 큰 peak는 Si의 K α 관련 emission이며 그것의 바로 오른쪽에 나타나는 Pt의 M α emission의 크기를 보면 18 nm의 상온층을 포함시켜 제조한 경우가 더 크게 나타남을 볼 수 있다. Pt의 M α emission의 relative intensity를 비교하면 상온층이 2/20인 Fig. 4의 경우가 3/20인 Fig. 5의 경우에 비해 약 40% 크게 나타남을 볼 수 있다. 여기에서 너무 얇은 상온층은 하부전극의 유동을 크

게 억제할 수 없음을 알 수 있었고 따라서 기존의 보고와³⁾ 같이 상온층을 너무 얇게 입힌 경우는 누설전류 개선 효과가 작다는 것을 확인할 수 있었다.

한편, 앞서 전도기구 조사로부터 불순물 도핑도 PZT 박막의 누설전류 개선의 한 방법이 될 수 있음을 알았는데, 본 연구에서는 여러 불순물 후보의 valency, coordination number를 고려한 ion 크기를 고려하여 PZT 구조에서 4+ ion의 자리 중 Ti-site를 치환하는 것이 가장 carrier 보상 가능성이 큰 것으로 판단하여 Ta과 Nb을 선택하여³⁾ 이들을 도핑한 시편들도 2단계 스퍼터링으로 제조하여 각각의 누설전류 특성을 더욱 개선시켜보고자 하였다.

층두께가 175 nm이고 3/20의 상온층을 포함하며 도너불순물이 도핑된 각 시편의 2.5V에 대한 누설전류를 측정, 환산한 결과 Fig. 6와 같았는데, 같은 두께로 형성시킨 PZT 박막의 누설전류밀도도 비교를 위해 같이 나타났다.

앞서 살펴본 2단계 스퍼터링만 한 시편이 $4.16 \times 10^{-7} \text{A/cm}^2$ 의 누설전류밀도를 보였는데 비해 Ta-doped 시편이 $1.74 \times 10^{-8} \text{A/cm}^2$, Nb-doped된 것은 $1.24 \times 10^{-8} \text{A/cm}^2$ 로 나타났다. 도너 불순물을 도핑한 경우는 모두 10^{-8}A/cm^2 order를 나타내서 누설전류밀도가 기존의 보고에⁷⁾ 비해 한 order 정도 크게 개선되었음을 볼 수 있다.

한편, 650°C에서만 in-situ 방법으로 형성시킨 PZT 박막과 2단계 스퍼터링으로 형성시킨 PZT 및 도너 도핑한 PZT 박막의 유전상수는 다음의 Fig. 7과 같이 나타났다.

즉, 650°C에서만 형성시킨 PZT 박막은 430, 2단계 스퍼터링으로 증착한 PZT 박막의 경우는 560,

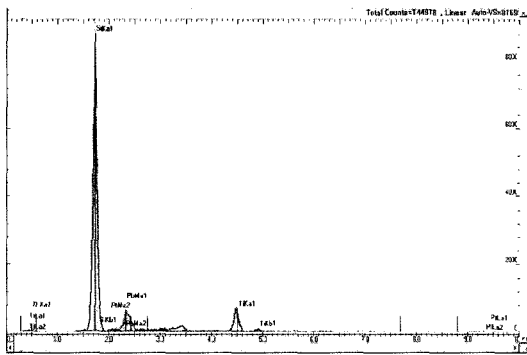


Fig. 4. EDS data in the bottom part of PZT layer containing 18 nm-room temp. layer.

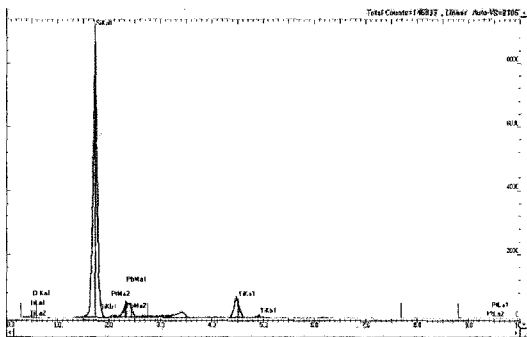


Fig. 5. EDS data in the bottom part of PZT layer containing 27 nm-room temp. layer.

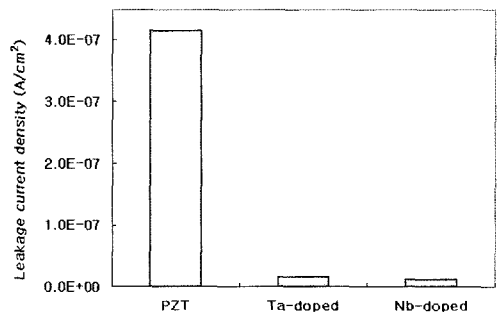


Fig. 6. Leakage current density(A/cm²) of PZT and donor-doped PZT thin films.

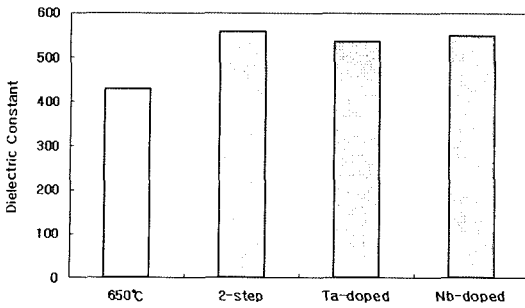


Fig. 7. Dielectric constants of PZT and donor-doped PZT thin films deposited under various conditions.

Ta를 도핑한 것은 537, Nb를 도핑한 시편은 549의 값을 보여, 대체로 큰 차이 없이 500 내외의 유전상수값을 나타냈다.

4. 결 론

강유전 PZT 박막을 2단계 sputtering 방법으로 증착하여 누설전류를 크게 감소시킬 수 있었고 상온층이 하부전극 물질의 유동을 억제시킨 결과로 판단되었다. PZT 박막의 전기전도 기구를 조사한 결과, bulk-limited 기구가 타당함을 알았고, 이를 바탕으로 적합한 도너 불순물을 채택, 도핑하여 누설전류를 더욱 개선시킬 수 있었다.

Bulk PZT target을 사용하여 2-단계 sputtering하는 경우 상온층의 두께 조절로 10^{-7}A/cm^2 order까지 누설전류를 줄일 수 있었고, 거기에 도너 불순물의 도핑으로 PZT 내의 carrier hole을 보상하여 누설전류밀도를 10^{-8}A/cm^2 order까지도 감소시킬 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 지역대학우수과학자 지원연구(과제번호 R05-2002-000-01041-0) 지원에 의해 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Y. Xu, "Ferroelectric Materials and Their Applications", Elsevier, 101-135 (1991).

2. C. Sudhama, A. C. Campbell, P. D. Maniar, R. E. Jones, R. Moazzami, C. J. Mogab and J. C. Lee, "A model for electrical conduction in metal-ferroelectric-metal thin film capacitors", J. Appl. Phys. 75, 2, p.1014 (1994).
3. 마재평, 박삼규, "초고집적반도체의 커패시터용 강유전 박막의 전기적 특성 개선", 마이크로전자 및 패키징학회지, 11, 3, p.91-97 (2004).
4. C. S. Park, S. H. Paek, Y. S. Hwang and J. P. Mah, "Improvement of leakage current of PZT thin film by amorphous layer", Proc. 3rd IUMRS Int. Conf. in Asia, 1037 (1995).
5. 마재평, 백수현, 황유상, "초고집적회로의 커패시터용 PZT박막의 입열조건에 따른 유전특성-1-비정질 PZT를 사용한 PZT 박막의 누설전류 개선에 관한 연구", 전자공학회 논문지, 32-A, 12, 101 (1995).
6. 백수현, 이공수, 마재평, 박치선, "비정질(Ba, Sr)TiO₃층의 도입을 통한 (Ba, Sr)TiO₃ 박막의 특성 향상", 결정성장학회지, 8, 2, 221 (1998).
7. 마재평, "PZT박막의 누설전류 개선에 관한 연구 I-PZT 박막의 누설전류 기구 분석 및 기관보호층의 효과", 마이크로전자 및 패키징학회지, 5, 1, 101 (1998).
8. Y. S. Hwang, S. H. Paek and J. P. Mah, "The leakage current mechanism of PZT thin films deposited by in-situ sputtering", J. Mater. Sci. Lett., 15, 12, 1030 (1996).
9. C. K. Barlingay and S. K. Dey, "Dopant compensation mechanism and leakage current in Pb(Zr_{0.52}, Ti_{0.48})O₃ thin films", Thin Solid Films, 272, 112-115 (1996).
10. T. Haccart, D. Remiens and E. Cattani, "Substitution of Nb doping on the structural, microstructural and electrical properties in PZT films", Thin Solid Films, 423, 235-241 (2003).
11. Gwang-Pyo Choi, Joon-Hyung Ahn, Won-Jae Lee, Tae-Hyun Sung and Ho-Gi Kim, "Phase formations and electrical properties of doped-PZT/PbTiO₃ films deposited by reactive sputtering using multi-targets", Mater. Sci. and Eng., B41, 16-22 (1996).
12. 조삼만, "Donor 도핑에 따른 강유전체 박막의 누설전류 특성 개선", Bs. thesis, 호남대학교 (2005).
13. R. Ramesh(edit.), Thin Film Ferroelectric Materials and Devices, Kluwer Academic Publishers, 149-150 (1997).
14. J. J. O'Dwyer, The Theory of Electrical Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics, Clarendon, p.180 (1973).
15. M. Ohring, The Materials Science of Thin Films, Academic Press, p.466 (1992).