

PLD법에 의한 고집적 DRAM용 PLZT 박막의 레이저 에너지 밀도에 따른 특성

논문
13-1-10

Laser Energy Density Dependence Characteristics of PLZT Thin Films prepared by a PLD for Memory Device

마석범*, 장낙원**, 백동수***, 최형욱****, 박창엽*****

(Suk-Bum Mah*, Nak-Won Jang**, Dong-Soo Paik***, Hyung-Wook Choi****, Chang-Yub Park*****)

Abstract

The structural and electrical characteristics of PLZT thin films fabricated onto Pt/Ti/SiO₂/Si substrates by a pulsed laser deposition were investigated to develop the high dielectric thin films for capacitor layer of DRAM. PLZT thin films were fabricated with different energy density by pulsed laser deposition. This PLZT thin films of 5000 Å thickness were crystallized at 600 °C, 200 mTorr O₂ pressure for 2 J/cm² laser energy density. By increasing the laser energy density, the grain structure was transformed from planar to columnar grain. It was clearly noted from the SEM observations that oxygen pressured laser powers affect microstructures of the PLZT thin films. 14/50/50 PLZT thin film showed a maximum dielectric constant value of $\epsilon_r=1289.9$. P-E hysteresis loop of 14/50/50 PLZT thin film was slim ferroelectric. Leakage current density of 14/50/50 PLZT thin film was 10⁻⁷ A/cm².

Key Words(중요용어) : (Pb,La)(Zr,Ti)O₃(PLZT), pulsed laser deposition(PLD법), laser energy density(레이저 에너지 밀도), DRAM(다이내믹 메모리), dielectric properties(유전특성), leakage current density(누설전류특성)

1. 서 론

DRAM은 1970년대 초반 하나의 트랜지스터와 하나의 캐패시터의 구조로 단위 메모리 셀을 구성하는 메모리 소자로 4 Kbit DRAM이 사용되기 시작하여, 1980년대 중반 이후 급속도로 메모리 소자에 대한 고집적화와 저전력화가 이루어져 현재 64 Mbit DRAM이 판매되고 256 Mbit DRAM이 양산 단계에 있으며[1], 1 Gbit DRAM의 연구가 활발히 전개

되고 있다. 매 3년 단위로 집적도가 4배씩 증가함에 따라 칩면적, 셀크기 등이 급격히 감소하여 Gbit DRAM은 기존의 Si₃N₄($\epsilon_r=7$), Ta₂O₅($\epsilon_r=22$)등에 비해 고유전율을 갖는 새로운 DRAM 캐패시터용 박막물질의 개발이 필요하게 되었다. 이에 따라 유전율이 수백 이상인 PZT, PLT, BST등과 같은 강유전 물질을 DRAM의 캐패시터층으로 이용하기 위해 박막화 시키려는 연구가 진행되고 있다. 그러나 일반적으로 PZT 박막은 사용시간이 증가함에 따라 특성이 열화되는 피로특성을 가지는 단점을 가지며, BST 박막의 경우 이차상의 형성으로 인한 제작상의 문제점이 있다[2, 3]. PZT계 세라믹스에 Pb의 일부를 La로 치환한 (Pb, La)(Zr, Ti)O₃ (PLZT)는 La 치환량에 따라 결정구조가 상온에서 항전계와 잔류분극의 폭이 좁은 슬림영역 강유전상이나 상유전상을 나타내어 DRAM 전하저장 캐패시터로의 응용에 적합하다[4].

과거 YBCO 등의 초전도체 박막 형성에 적용되어 왔던 Pulsed Laser Deposition (PLD)법이[5] 최근 들어 강유전체 박막의 제작에 적용되어 연구가 이

* : 용인송담대학 전기설비과
(경기도 용인시 마평동 571-1, Fax : 0335-336-9535 E-mail : sbma@dragon.ysc.ac.kr)

** : 삼성전자 반도체연구소 TD팀

*** : KIST 박막기술연구센터

**** : 경원대학교 전기전자공학부

***** : 연세대학교 전기·컴퓨터공학과

1999년 7월 15일 접수, 1999년 12월 14일 심사완료

루어 지고 있다. PLD법은 물리적 증착법의 하나로 단파장의 레이저 펄스로 타겟 표면을 용해하여 기판 위에 막을 형성시키는 방법이다. 이러한 PLD법의 가장 큰 장점은, 다성분계 산화물 타겟을 사용할 때, 화학양론이 우수한 막을 형성시킬 수 있으며, 타겟에서 방출되는 입자들의 운동에너지가 200~400 eV로 매우 높아 비교적 낮은 기판온도에서 결정화가 가능하고, 박막의 증착속도가 빠르다는 것이다. PLD의 또 다른 장점은 다수의 타겟을 회전 홀더에 장착하여, 종류가 다른 타겟을 분위기의 변화 없이 연속적으로 증착할 수 있으므로, 상대적으로 깨끗한 계면을 가지는 이종구조(heterostructure)나 초격자(super lattice)를 성장시킬 수 있다는 점이다[6].

본 논문에서는 DRAM용 PLZT 박막의 제작을 위하여 La 치환량에 따라 슬림영역과 상유전상으로 변하여 피로 특성을 나타내지 않는 50/50(Zr/Ti) PLZT 조성을 선택하여, PLD 법에 의해 PLZT 박막을 제조하였다. PLD법에 의한 박막 제작 시, 레이저 에너지 밀도에 따른 PLZT박막의 구조적, 전기적 특성을 조사하여 DRAM 캐패시터층으로 응용하기에 적합한 제작조건에 대해 고찰하였다.

2. 실험

본 연구에서는 PLZT 박막을 제조하기 위하여 먼 저 산화물 혼합법을 이용하여 타겟으로 쓰일 PLZT 벌크 세라믹스를 제조하였다. 이때 Pb의 휘발을 보완하기 위하여 8 wt%의 PbO를 첨가하였다. 실험에 사용된 펄스 레이저 증착 시스템의 레이저 원으로는 Q-switched Nd:YAG 레이저를 사용하였고 파장은 제 3 고조파인 355 nm를 이용하였다. 레이저 빔은 광학 거울을 사용하여 챔버의 외부에서 한번 굴절시킨 후 렌즈를 통과하여 챔버의 내부로 들어가 타겟에 조사되게 하였다.

PLZT 박막을 제조하기 위한 기판으로는 Pt(2000 Å)/Ti(500 Å)/SiO₂(6000 Å)/Si(p-type)를 사용하였다. 기판은 Ag 접착제를 사용하여 증착 챔버 내의 발열부에 부착시킨다. 준비된 타겟은 증착 전에 polishing을 통하여 표면 상태를 고르게 한 후 타겟 홀더에 장착한다. 이후 챔버를 10⁻⁶ Torr 까지 진공상태를 만든 후 기판을 성막될 온도로 가열한 후, 성막분위기를 만들기 위해 산소를 공급한 후 박막을 제작하였다. 성막이 끝난 후 1 기압의 O₂ 분위기에서 성막온도를 그대로 유지한 채로 15 분간 후열처리를 행하였다. 실험에서 사용한 성막조건을 표 1에 나타내었다.

제작된 PLZT 박막의 전기적 특성을 측정하기 위

해서는 상부전극이 필요하므로 진공 증착기를 사용하여 Au를 박막 위에 증착하여 MFM(금속-강유전체-금속) 구조의 캐패시터를 제작하였다.

XRD, SEM의 관찰을 통하여 제작조건에 따른 박막의 결정화 특성등 구조적 특성을 조사하였고, 유전 특성, 이력 특성, 누설전류 특성을 조사하였다.

표 1. PLD법에 의한 PLZT박막의 증착조건
Table 1. Deposition parameter of PLD process for PLZT thin films.

Laser Energy Density	1~3 J/cm ²
Repetition Rate	5 Hz
Deposition Time	30 min.
Oxygen Pressure	200 mTorr
Substrate Temperature	600 °C
Annealing Condition	1atm. O ₂ , 15 min. at Depo. Temp

3. 결과 및 고찰

PLD법으로 박막을 제작하는 경우 레이저 에너지 밀도를 증가시키면 플룸 속의 입자들의 운동에너지가 증가하게 된다. 따라서 레이저 에너지 밀도를 변화시키는 것은 박막을 제작할 때 입자들에 운동에너지를 변화시켜 주어 저온의 기판온도에서 박막의 제작이 가능하리라 판단된다.

따라서, 14/50/50 PLZT 박막을 기판온도 600 °C, 산소압 200 mTorr, 기판과 타겟간의 거리를 5 cm, 성막시간 30 분, 후 열처리시 산소압은 10 torr, 후 열처리 시간 15 분으로 고정된 상태에서 레이저 에너지 밀도를 1~3 J/cm²의 범위에서 변화시켜 형성시킨 후, 박막의 구조적, 전기적 특성을 고찰하여 레이저 에너지 밀도가 박막에 미치는 영향을 고찰하였다.

3.1 XRD분석

그림 1에 에너지 밀도에 변화에 따른 14/50/50 PLZT 박막의 XRD 패턴을 나타내었다. 기판 온도 600 °C, 레이저 에너지 밀도 2 J/cm²에서 제작된 박막의 경우 이차상이 없는 페르브스카이트 구조만으로 이루어 결정화가 이루어진 것을 알 수 있으며 PLZT 박막이 (111) 방향으로 우선 배향된 것을 관찰할 수 있었다. 레이저 에너지 밀도 1 J/cm²에서 제작된 박막의 경우 강한 이상 피크가 나타남을 볼 수 있다. 이는

기판 온도 600 ℃가 PLZT 박막을 결정화하는데 있어 충분한 에너지를 제공해 주는 온도이지만, 어블레이션시 플룸 속 입자들이 기판에 도달하여 박막의 원자들과 결합하기에 충분한 운동에너지를 얻지 못해 안정된 페로브스카이트 상을 형성하지 못한 것으로 생각된다. PLD 법에 의해 강유전 박막 형성시, 박막의 결정화에 있어 기판 온도라는 열에너지 이외에 레이저 에너지가 제공하는 운동에너지도 큰 영향을 미치는 것으로 판단된다. 레이저 에너지 밀도 3 J/cm²로 제작된 박막의 경우는 기판을 통해 박막을 형성하기 위해 필요한 열에너지 얻은 상태에서 레이저 빔을 통해 아주 큰 운동에너지를 얻은 입자들이 기판에 충돌하여 스퍼링 효과를 일으키고, 에너지 밀도가 증가로 타겟에서 발생하는 플룸속 입자들의 구성성분도 달라지게 되어 이상이 나타나는 것으로 생각된다[7].

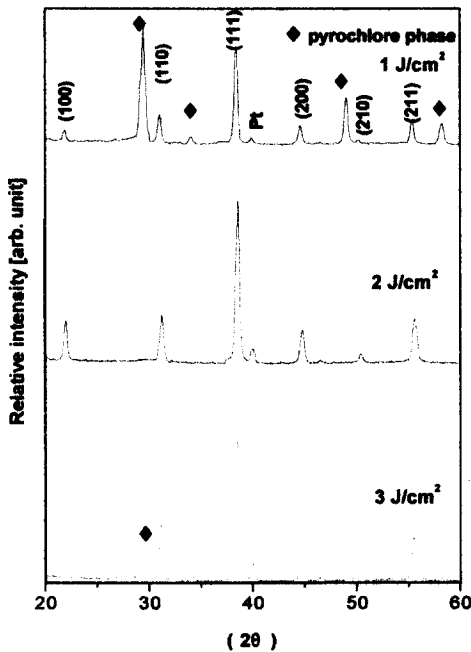


그림 1. 레이저 에너지 밀도에 따른 14/50/50 PLZT 박막의 XRD 분석 결과
 Fig. 1. XRD patterns of 14/50/50 PLZT thin films as a function of laser energy density.

3.2 미세 구조

레이저 에너지 밀도의 변화에 대하여 박막의 표면 구조는 어떠한 변화를 보이는 지를 알아보기 위하여 주사 전자 현미경(SEM)을 통하여 박막의 표면 구조를 살펴보았다. 그림 2에 그 결과를 나타내었다. SEM을 통하여 박막의 표면을 관찰하여본 결과 1 J/cm²의 낮은 레이저 에너지 밀도를 사용하여 박막을 제작한 경우 타겟으로부터 나온 플룸 속의 입자들이 충분한 에너지를 가지지 못하여 박막의 상태가 엉성하게 엮어진 듯한 그래인을 가지는 것으로 보였다. 이는 XRD 분석 결과에서 박막이 페로브스카이트상을 이루지 못하고 이차상이 나타나는 것과 일치한다. 레이저 에너지 밀도를 2 J/cm²로 증가시키에 따라 점차적으로 박막의 표면 모양은 그래인이 조밀하게 되면서 주상 그래인의 형태로 바뀌어 나가는 것을 관찰할 수 있다. XRD 분석결과에서 보면 PLZT 박막이 (111) 방향으로 우선배향된 것을 관찰할 수 있었는데 주상으로 성장한 그래인이 이를 뒷받침 해 준다. 이렇게 주상으로 성장한 박막은 박막의 전기적 특성에도 큰 영향을 미칠 것으로 판단된다. 레이저 에너지 밀도를 3 J/cm²인 경우는 주상으로 성장한 모습을 보이나 전체적으로 박막의 표면이 거친 형태를 나타내고 크기가 큰 입자가 관찰되기도 한다. 이는 XRD 분석에서와 같이 입자들이 기판에 충돌하여 스퍼터링 효과를 일으키기 때문으로 생각된다.

그림 2. 레이저 에너지 밀도에 따른 14/50/50 PLZT 박막의 표면구조
 Fig. 2. Surface morphology of 14/50/50 PLZT thin films as a function of laser energy density.

3.3 유전 특성

레이저 에너지 밀도에 따른 유전특성을 측정하여 그 결과를 그림 3에 나타내었다. 레이저 에너지 밀도가 1 J/cm²에서 제작된 박막은 낮은 유전율을 보였다. 2 J/cm²의 박막은 SEM 사진에서 보듯이 모든 그레인이 주상으로 잘 성장하였으며 박막이 치밀화되어 유전율도 급격히 증가하는 양상을 보였다. 레이저 에너지 밀도가 3 J/cm²일 때의 유전율은 2 J/cm²과 거의 같은 값을 나타내었다. 기판온도의 증가에 따라 유전율은 급격한 증가를 보이는 특성을 나타내는 것과 달리, 레이저 에너지 밀도가 증가하여도 유전율은 증가하지 않는 것을 알 수 있는데 이는 레이저 에너지로 입자들이 얻는 운동에너지가 기판온도에 의해 입자들이 얻는 열에너지보다 그레인의 크기를 증가에 영향을 덜 미치는 것으로 생각된다.

그림 3에 나타낸 유전손실의 값은 2 J/cm² 까지는 레이저 에너지 밀도를 높이면 점차 감소하고 있으며 3 J/cm²의 레이저 에너지 밀도에서는 큰 차이를 보이지는 않는다.

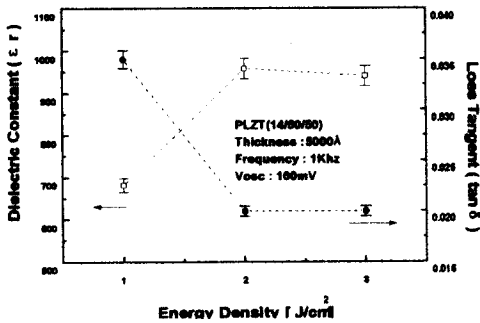


그림 3. 레이저 에너지 밀도에 따른 14/50/50 PLZT 박막의 유전율과 유전손실

Fig. 3. Dielectric constant and dielectric loss of 14/50/50 PLZT thin films as a function of laser energy density.

3.4 이력곡선

PLD법으로 제작된 PLZT 박막의 레이저 에너지 밀도에 따른 이력 곡선을 측정하였다. 그림 4는 14/50/50 PLZT 박막을 레이저 에너지밀도를 변화시키며 관찰한 이력곡선을 나타내었다.

PLZT 박막은 레이저 에너지밀도가 1 J/cm²일 때는 XRD 분석 결과에서 알 수 있듯이 결정화가 이루어지지 않아 이차상에 의해 다소의 잔류분극과 항전계를 갖는 약한 강유전성 보이고 있다. 레이저 에너지 밀도가 2 J/cm²로 증가함에 따라 잔류분극이 감소하고 최대 분극이 증가하여 이력곡선이 슬림화됨을 볼 수 있다. 이는 박막의 결정화가 진행되어 박막이 전체적으로 페로브스카이트상을 형성하여 상유전성이 강해지고 유전율 증가에 의한 정전용량의 증가에 기인함으로 판단된다. 레이저 에너지밀도가 3 J/cm²일 때는 최대 분극 값이 감소하는 경향을 보였다. 따라서 강유전박막을 메모리소자에 사용할 때 잔류분극과 항전계의 크기 변화로 인해 발생하는 문제점인 피로현상을 줄일 수 있기 때문에 DRAM Capacitor로서의 응용에 유리하다고 생각된다[8].

4. 누설전류

DRAM 캐패시터 응용에서 누설전류밀도는 DRAM의 리플레쉬 타임을 결정하게 하는 중요한 요소이다. 즉, 누설전류밀도가 작을수록 capacitor가 방전하기 어려워지므로, 그만큼 자주 리플레쉬를 해 주지 않아도 되게 된다[9]. PLD법으로 제작된

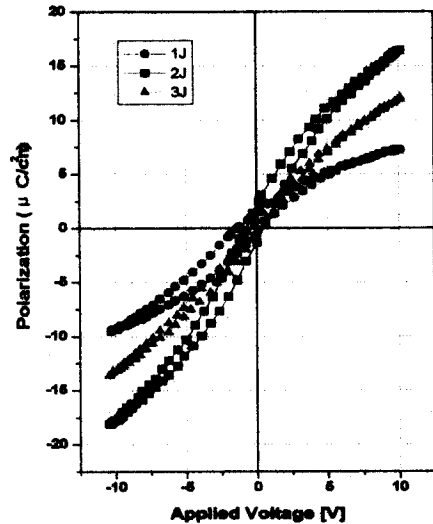


그림 4. 레이저 에너지 밀도에 따른 14/50/50 PLZT 박막의 이력곡선

Fig. 4. Hysteresis loop of 14/50/50 PLZT thin films as a function of laser energy density.

PLZT 박막의 레이저 에너지밀도에 따른 누설전류를 측정하였다. 그림 5는 14/50/50 PLZT 박막을 레이저 에너지밀도의 변화에 대하여 관찰한 누설전류밀도를 나타내었다.

레이저 에너지 밀도 1 J/cm²일 때는 누설전류가 다른 조건보다 높게 나타나는 것을 볼 수 있다. 이것은 XRD 결과에서 보였듯이 이차상에 기인한 누설전류의 증가로 분석된다. 그림 5에서 레이저 에너지 밀도 2 J/cm²로 제작한 14/50/50 PLZT 박막의 경우, 메모리 소자의 동작 전압인 5 V 이하의 저전압에서는 10⁻⁷ A/cm² 이하의 우수한 특성을 나타내었다. 레이저 에너지 밀도가 3 J/cm²로 증가하는 경우 누설전류가 다시 증가하는 것은 1 J/cm²일 때와 마찬가지로 XRD 이차상의 결과로서 설명할 수 있다.

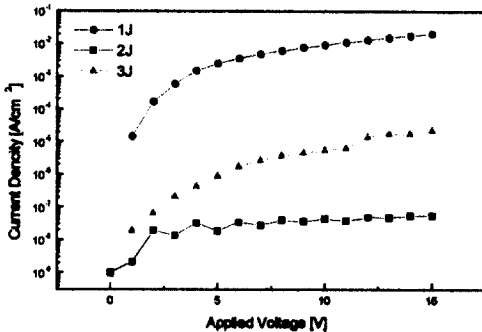


그림 5. 레이저 에너지 밀도에 따른 14/50/50 PLZT 박막의 누설전류밀도

Fig. 5. Leakage current density of 14/50/50 PLZT thin films as a function of laser energy density.

5. 결 론

본 연구에서는 PLD법을 이용하여 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판위에 14/50/50 PLZT 박막을 제조하였다. PLD법으로 PLZT 박막을 제조할 때의 레이저 에너지 밀도를 변화시키며 박막을 제조한 후, 박막의 구조적, 전기적 특성을 조사하여 DRAM 캐패시터층으로의 응용가능성을 고찰하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PLD 법에 의해 제조된 14/50/50 PLZT 박막은 기판온도 600 °C, 산소압 200 mTorr, 레이저 에너지 밀도 2 J/cm²에 성막하여 페로브스카이트상을 이루어 결정화되었다.

- 레이저 에너지 밀도를 2 J/cm²로 증가시키에 따라 점차적으로 박막의 표면 모양은 그레인이 조밀하게 되면서 주상 그레인의 형태로 바뀐다.
- PLZT 박막은 레이저 에너지밀도가 2 J/cm²에서 유전상수는 최대 980.9를 나타내었으며, 유전손실은 0.017로 가장 작은 값을 나타내었다.
- 14/50/50 PLZT 박막의 이력곡선은 레이저 에너지밀도가 증가 함에 따라 슬림화된 형태를 나타내었다.
- 레이저 에너지밀도가 증가함에 따라 누설전류밀도는 감소하여 레이저 에너지 밀도가 2 J/cm²일 때 인가전압 5V까지 10⁻⁷ A/cm² 이하로 나타났다.
- 레이저 에너지 밀도의 증가에 따른 풀륨속의 입자 운동에너지의 증가가 박막의 결정화에 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 1998년도 기초전력공학 공동연구소의 연구비 지원으로 이루어진 것으로 이에 감사드립니다 (과제번호 : 98-048).

참 고 문 헌

- A. F. Tasch Jr., L. H. Parker, "Memory Cell and Technology Issues for 64 and 256-Mbit One Transistor Cell MOS DRAMs", Proceedings of the IEEE, Vol. 77, No. 3, p. 234, 1989.
- Raza Moazzami, Chenming Hu, and William H. Shepherd, "Electrical Characteristics of Ferroelectric PZT Thin Films For DRAM Applications", IEEE Transactions on Electron Devices, Vol. 39, No. 9, pp. 2044-2049, 1992.
- Seong Jun Kang, Jeong Seon Ryoo, and Yung Sup Yoon, "The effects of La concentration on the properties of PLT thin films : from the perspective of DRAM application", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 361, p. 281, 1995.
- G. H Haetling and C. E. Land, "Hot-pressed (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ Ferroelectric Ceramics for Electrooptic Application," J. Am. Ceram. Soc., Vol. 54, p. 1, 1971.
- D. b. Chrisey and G. K. Hubler, "Pulse

- Laser Deposition of Thin films", John Wiley & Sons, Inc., 1994.
6. 박창엽, 이상렬, "레이저 어블레이션에 의한 강유전체 박막의 제작 및 응용", 전기학회지, 제46권, 4호, pp. 28-33, 1997.
 7. R. E. Jones et. al., "High-Permittivity Lead-Based Perovskite Dielectric for DRAM Application", Integrated Ferroelectrics, Vol. 5, pp. 235-244, 1994.
 8. J. Carrano et. al., "Electrical and Reliability Characteristics of Lead-Zirconate-Titanate (PZT) Ferroelectric Thin Films for DRAM Applications", IEDM Tech. Dig., p. 255, 1989.
 9. R.Mozzami et. al., "Electrical Characteristics of Ferroelectric PZT Thin Films for DRAM Applications", IEEE Trans. on Electron Devices ED-39, p. 2044, 1992.