

16-3-4

## 펄스레이저 증착법으로 제작된 $(Pb_{0.72},La_{0.28})Ti_{0.93}O_3$ 박막의 수소후열처리에 관한 전기적 특성 연구

### Hydrogen Post-annealing Effect of $(Pb_{0.72},La_{0.28})Ti_{0.93}O_3$ Films Fabricated by Pulsed Laser Deposition

한경보, 전창훈, 전희석, 이상렬

(Kyoung Bo Han, Chang Hoon Jeon, Hee Saek Jhon, and Sang Yeol Lee)

#### Abstract

Dielectric thin films of  $(Pb_{0.72}La_{0.28})Ti_{0.93}O_3$ (PLT(28)) have been deposited on Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si(100) substrates in-situ by pulsed laser deposition using different annealing and deposition processes. We have investigated the effect of hydrogen annealing on the ferroelectric properties of PLT thin films and found that the annealing process causes the diffusion of hydrogen into the ferroelectric film resulting in the destruction of polarization.

We have tried to form the film by a two-step deposition process in order to improve electrical property. Two-step process to grow PLT films was adopted and verified to be useful to enlarge the grain size of the film and to reduce the leakage current characteristics. Structural properties and electrical properties including dielectric constant, ferroelectric characteristics, and leakage current of PLT thin films were shown to be strongly influenced by grain size. The film deposited by using two-step process including pre-annealing treatment has a strong (111) orientation. However, the films deposited by using single-step process with hydrogen annealing process shows the smallest grain size. The film deposited by using two-step process including pre-annealing treatment shows the leakage current density of below  $10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup> for the field of smaller than 100 kV/cm. However, the films deposited by using single-step process with hydrogen annealing process and pre-annealing process show worse leakage current density than the film deposited by using two-step process including pre-annealing treatment.

**Key Words** : PLT, Hydrogen annealing, Two-step process, Ferroelectric property

#### 1. 서론

강유전체 박막의 응용분야는 반도체 소자용 커패시터, IR 센서, 전기광학소자, 제어용 소자 등의 다양한 분야를 들 수 있지만, 이들 중에서 CMOS

Si IC 칩에 특정한 강유전체박막을 집적시켜 정보저장 커패시터층으로 응용하는 연구가 가장 활발히 진행되고 있다. 특히, 기가-비트(Giga bit)급 이상의 ULSI 소자의 구현에 있어서 기존의 실리콘을 기반으로 하는 유전체 커패시터층으로는 초고집적화에 대응한 전하저장용량의 확보가 한계에 이르러, 보다 유전율이 높은 유전체 박막을 적용함이 필수 불가결한 것으로 평가되고 있다. 따라서 수천 이상의 고유전율을 가지는 SrTiO<sub>3</sub>, (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>, Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> 등의 강유전 물질을 적당한 조성 조절을 통해 커패시터층으로 적합한 특성을 가지도

연세대학교 전기전자공학과  
(서울특별시 서대문구 신촌동 134, 연세대학교 전자  
전자 공학과 정보소자 및 소재 응용연구실  
Fax: 02-364-9770  
Corresponding Author : sylee@yonsei.ac.kr  
2002년 9월 11일접수, 2002년 10월 29일 1차 심사완료,  
2002년 12월 6일 2차 심사완료, 2002년 12월 31일 최종 심사완료

록 박막화 시키려는 연구가 집중적으로 진행되고 있다[1-4]. 이 중에서  $(Pb_{1-x}La_x)Ti_{1-x/4}O_3(PLT(x))$ 는 Pb계열의 산화물 박막 중에서 La의 양에 따라서 그 특성이 변하는 물질이다. La의 양이 증가함에 따라 항전계와 잔류분극이 점차적으로 감소하여 얇은 이력곡선을 가지며 특히 28 mol%의 La이 치환된 경우 큐리온도가  $-25^{\circ}C$ 이기 때문에 상온에서 상유전성을 가짐으로써 메모리소자로서의 응용에 가장 적합하다고 보고 되었다[5-7].

PLT 박막을 제조하는 방법에는 여러 가지가 있는데 그 중에서 펄스레이저 증착법(Pulsed Laser Deposition, 약칭 PLD 또는 Laser Ablation)은 실험 장치가 간단하고, 박막의 성장속도가 빠르며, 타겟으로부터 방출되는 입자들의 운동에너지가 200~400 eV로 매우 높아서 낮은 기판온도에서도 결정화가 가능하고, 다성분계 화합물 타겟의 조성을 증착한 박막에서 원래 조성의 재현이 가능하다는 장점을 가지고 있다[8,9].

수소열처리는 DRAM 제조공정의 최종단계로서 트랜지스터 내의 게이트 산화물의 결합 손(dangling bond)을 제거하여 계면 상태밀도 준위를 낮추는 동시에 접촉저항을 줄이고 제작된 트랜지스터의 동작 최적화와 신뢰성 증대를 위해서 반드시 필요하다. 하지만 트랜지스터가 커패시터 아래에 위치하기 때문에 수소 열처리 시 수소가 트랜지스터까지 확산하는 동안 커패시터는 수소에 커다란 영향을 받게 된다. 지금까지 활발히 연구되고 있는 백금(Pt)전극의 경우 Pt가 촉매로 작용하여 수소분자가 흡착된 후 수소단원자와 수소이온은 확산을 통해 유전박막과 전극의 계면에 도달하는 것으로 알려져 있다. 이때 계면에서 유전 박막의 환원반응을 유도하여 전극과 유전박막 사이에 원치 않는 환원부산물 등이 박막과 전극의 접촉면적을 줄이고 계면에서 발생된 잉여 전하가 누설전류에 영향을 주어 유전체 박막의 전기적 특성을 저하시킨다[10-12]. 본 논문에서는 이러한 수소 열처리에 의한 PLT(28) 박막의 그래인 크기와 결정성 및 전기적 특성변화에 관하여 연구하였다.

## 2. 실험

본 논문에서는 PLD를 이용하여 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 기판 위에 증착된  $(Pb_{0.72}La_{0.28})Ti_{0.93}O_3$  박막의 수소 열처리에 따른 그래인 크기의 변화와 전기적 특성을 연구하였다. 레이저원으로는 355 nm의 파장과 3.0 J/cm<sup>2</sup>의 레이저 에너지 밀도를 가지는

Nd:YAG 펄스레이저(Quantel Brilliant B)를 사용하였다. 레이저의 세기 측정은 Quantel portable power meter (TPM-310B)를 사용하였다. 타겟표면과 레이저빔이 이루는 각도는 45°였다. 타겟은 증착도중 Pb의 손실을 보상해주기 위하여 PbO를 3 mol% 과량 첨가하여 하소와 성형, 소결의 과정을 거친 타겟을 사용하였다. 증착을 위해 초기진공은  $3 \times 10^{-5}$  Torr를 유지하였다. 기판온도는 600°C로 고정하였고 증착하는 동안 산소압은 약 200 mTorr를 유지하였다. 또한 증착 전에 750 Torr의 산소압 하에서 동일한 증착온도로 10분간 선열처리하였다. 또한 그래인 사이즈를 증가시키기 위하여 2단계 공정을 실시하였다[13]. 2단계 공정은 첫 번째 단계에서 동일한 조건에서 열처리를 실시한 후 열처리가 되어진 박막을 다시 증착하는 과정을 행하고 두 번째 단계에서는 증착되어진 박막을 다시 열처리를 행하고 그 위에 증착을 실시하는 과정을 의미한다. 수소 열처리는 400°C에서 포밍 가스(Forming Gas: H<sub>2</sub>(5%), N<sub>2</sub>(95%))의 분위기로 30분간 행하였다. 증착된 박막의 결정구조는 X-선 회절분석(XRD)을 사용하여 분석하였으며 표면 구조는 주사전자현미경(SEM)을 통해 관찰하였다. HP4280A를 이용하여 1 kHz와 100 mV에서 유전 특성을 측정하였고 P-E특성과 누설전류특성을 조사하기 위해 RT-66A와 HP4145B 측정기를 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 증착된 PLT 박막의 SEM 사진이다. (a)는 2단계 공정(two-step process)으로 증착된 박막으로 두 번의 후열처리를 행하여 그래인 사이즈가 크고 조밀함을 알 수 있다[13]. (b)는 포밍 가스로 수소 열처리가 된 박막이며 (a)와 비교해 보면 그래인 사이즈가 조금 작고 공극(void)이 많음을 알 수 있으며, (c)는 1단계 공정(single-step process)에 의해 증착된 박막으로서 그래인 사이즈가 작고 공극이 많음을 알 수 있고 (d)처럼 주상으로 성장한 것을 알 수 있다[14,15].

그림 2는 제작된 PLT 박막의 XRD 분석 결과를 나타낸다. 박막들은 (111)방향으로 배향되었음을 알 수 있는데 이는 기판을 600°C까지 온도를 올리는 과정에서 Pt와 Si 사이의 결합력을 높이기 위해 증착된 Ti층이 급격하게 Pt층의 위로 확산하여 산소들과 결합을 이루어 산화물들을 형성하였기 때문이라고 생각되어진다. 즉 높은 온도에서 확산

**그림 1.** 증착된 PLT박막의 SEM 사진. (a) 2단계 공정(two-step process), (b) 수소 열처리, (c) 1단계 공정(single-step process), (d) 주상으로 성장한 1단계공정의 박막.

**Fig. 1.** SEM images of PLT thin films. (a) two-step process, (b) forming gas annealing, (c) single-step process, and (d) cross-section of PLT thin film deposited by using single-step process.

**그림 2.** 증착된 박막의 XRD 패턴. (a) 수소 열처리, (b) 1단계 공정, (c) 2단계 공정.

**Fig. 2.** X-ray diffraction patterns of PLT thin films. (a) forming gas annealing, (b) single-step process, and (c) two-step process.

된  $\text{TiO}_2$ 의 [110] 방향의 격자 간격인 0.6777[nm]로 PLT(28)의 [111] 방향의 격자 간격인 0.6809[nm]와 0.5 % 이내의 격자 정합을 이룸으로써 seed의 역할을 하여 PLT(28) 박막을 우선 배향할 수 있도록 하였기 때문이라고 생각되어진다[16]. 포밍 가스로 열처리를 한 이후에 페로프스카이트(perovskite) 상의 안정성을 감소시키는  $\text{Ti}_6\text{O}_{11}$ 상이 뚜렷해진다[17].

박막의 열처리 공정에 따른 누설전류를 측정된 결과가 그림 3에 나타나 있다. 그림에서 보듯이 (a) 포밍 가스 열처리를 한 경우의 박막은  $100 \text{ kV/cm}^2$  이하에서 약  $3 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 의 누설전류 특성을 보이거나 (b) 1단계 공정의 박막과 2단계 공정한 경우의 박막은 각각  $9 \times 10^{-6}$ ,  $2 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$  이하의 더욱 안정적인 값을 나타내었다. 이러한 특성은 그레인 크기가 커짐에 따라 박막의 누설전류 특성이 향상되어짐을 알 수 있고[14], 또한 포밍 가스 열처리를 한 박막에서는 포밍 가스의 수소에 의해 누설 전류가 증가하는 것으로 보여진다[18].

열처리 공정에 따른 PLT 박막의 유전상수를 측정된 결과 2단계 공정의 박막에서 약 1000정도를 갖고 수소 열처리시의 박막은 약 320정도의 낮은 유전상수를 가졌다.

PLT 박막에 포밍 가스로 후열처리를 한 경우 전기적 특성과 유전 특성 및 구조적 특성이 악화되는 이유는 이온화된 수소에 의한 열화 때문이다 [10]. 즉, 수소 중에서도 이온화된 수소가 강유전체

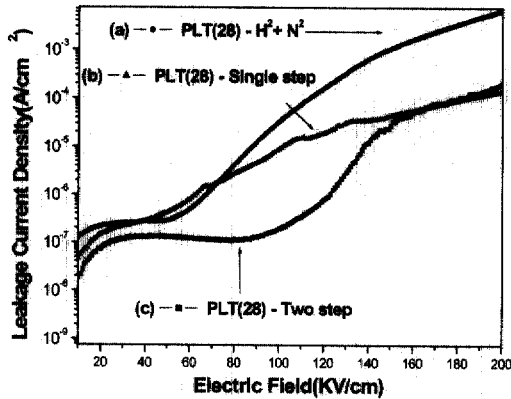


그림 3. 열처리 공정에 따른 누설전류특성 (a) 포밍 가스 열처리, (b) 1단계 공정, (c) 2단계 공정.

Fig. 3. Leakage current density of PLT thin films. (a) forming gas annealing, (b) single-step process, and (c) two-step process.

물질 속에 침투하여 화학적으로 불안정한 상태에 있는 산소와 화학적인 결합( $[OH]^{-1}$ )을 이루어 Ti의 스위칭을 방해하여 강유전체 특성이 취약하게 되는 문제를 발생한다[19]. 특히, 수소 분자가 백금과 같은 촉매제를 만나면 쉽게 이온화되어 강유전체 특성을 더욱 악화시키는 문제가 있으며 전극과 강유전체 물질의 계면특성을 더욱 악화시킨다[18]. 즉, 강유전체와 전극의 계면에 흡착되어 전위 장벽의 높이를 낮추는 역할을 하게 되며 쇼트키 장벽의 특성을 이루어야 할 계면의 특성을 저항성으로 변화시켜 분극 활동을 약화시키는 것은 물론 누설전류가 증가하는 문제가 발생되는 것으로 보인다.

#### 4. 결론

본 논문에서는 펄스 레이저 증착법에 의해 기판 온도가  $600^{\circ}\text{C}$ , 레이저 에너지밀도가  $3.0 \text{ J/cm}^2$  일 때 각각 산소 200 mTorr의 분위기 안에서 1단계 공정과 2단계 공정으로  $(\text{Pb,L a})\text{TiO}_3$  박막을 제작하였다. 또한 메모리 소자의 공정 중에 필수적인 수소열처리가 PLT 박막에 어떠한 영향을 미치는지에 대한 연구를 위해 1단계 공정에서 포밍 가스 (Forming Gas:  $\text{H}_2(5\%), \text{N}_2(95\%)$ )로  $400^{\circ}\text{C}$ 에서 후 열처리를 실시하였다. 포밍 가스 열처리를 행한 결과 XRD 패턴에서 pyrochlore상이 관찰이 되었고

그레인 사이즈의 감소에 의한 유전상수의 감소를 보였고 누설 전류 특성이  $100 \text{ kV/cm}^2$  이하에서는 약  $3 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 로 악화되었다. 따라서 수소 분위기에서 열처리를 한 이후에 이온화된 수소에 의한 열화 때문에 PLT 박막의 유전율이 감소되는 것을 알 수 있고 이에 따라 누설전류가 악화되는 원인으로 사료된다.

#### 참고 문헌

- [1] Masahiro Kiyotoshi and Kazuhiro Eguchi, "Ultrathin  $\text{SrTiO}_3$  films prepared by chemical vapor deposition on Nb-doped  $\text{SrTiO}_3$  substrate", Appl. Phys. Lett., Vol. 67, p. 2486, 1995.
- [2] 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, p. 2044, 1992.
- [3] Cheol Seong Hwang, Soon Oh Park, Chang Seok Kang, Hag Ju Cho, and Ho-Kyu Kang, "Deposition and electrical characterization of very thin  $\text{SrTiO}_3$  films for ultra large scale integrated dynamic random access memory application", Jpn. J. Appl. Phys., Part 1, No. 9B, p. 5178, 1995.
- [4] Tsuyoshi Horikawa, Tetsuro Makita, Takeharu Kuroiwa, and Noboru Mikami, "Dielectric relaxation of  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$  thin films", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 34, Part 1, No. 9B, p. 5478, 1995.
- [5] Wei Ren, Yun Liu, Jihui Qiu, Liangying Zhang, and Xi Yao, "Properties of PLT thin films by thermal decomposition of metallo-organic compounds", Ferroelectrics, Vol. 152, p. 201, 1994.
- [6] Sandwip K. Dey, Jong Jan Lee, and Prasad Alluri, "Electrical properties of paraelectric  $(\text{Pb}_{0.72}\text{La}_{0.28})\text{TiO}_3$  thin films with high linear dielectric permittivity schottky and ohmic contracts", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 34, Part 1, No. 6A, p. 3142, 1995.
- [7] Seung-Suk Lee and Ho-Gi Kim, "Electrical characterization of PLT thin films by

- LP - MOCVD", Integrated Ferroelectrics, Vol. 11, p. 137, 1995.
- [8] 박창엽, 이상렬, "레이저 어블레이션에 의한 유전체 박막의 제작 및 응용", 전기학회지, 46권, 4호, p. 28, 1997.
- [9] S. Y. Lee, Q. X. Jia, W. A. Anderson, and D. T. Shaw, "In Situ. laser deposition of superconducting  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  thin films on GaAs substrates", J. Appl. Phys., Vol. 70, p. 7170, 1991.
- [10] C. H. Park and D. J. Chadi, "Effect of interstitial hydrogen impurities on ferroelectric polarization in  $PbTiO_3$ ", Physical Review Letters, Vol. 84, No. 20, p. 4717, 2000.
- [11] S. Aggarwal, S. R. Perusse, B. Nagaraj, and R. Ramesh, "Oxide electrodes as barriers to hydrogen damage of  $Pb(Zr,Ti)O_3$ -based ferroelectric capacitors", Applied Physics Letters, Vol. 74, No. 20, p. 3023, 1999.
- [12] 김중훈, 전경아, 이상렬, "수소 passivation 에 따른 실리콘 나노결정 박막의 광학적 특성 변화 연구", 한국전기전자재료학회 2001하계 학술대회논문집, p. 29, 2001.
- [13] Po ching Chen, H. Miki, Y. Shimamoto, and Y. Maysui, "Effects of post-annealing temperatures and ambient atmospheres on the electrical properties of ultrathin  $(Ba,Sr)TiO_3$  capacitors", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 37, p. 5112, 1998.
- [14] 허창희, 심경석, 이상렬, "메모리 소자 응용을 위한 펄스 레이저 증착법으로 제작된 PLT 박막의 열처리 효과", 전기전자재료학회논문지, 13권, 9호, p. 725, 2000.
- [15] 심경석, 이상렬, "레이저 공정 변수에 따른 고 유전율( $Pb_{0.72}La_{0.28}Ti_{0.93}O_3$ ) 박막의 특성 변화", 전기전자재료학회논문지, 12권, 5호, p. 450, 1999.
- [16] J. P. Wang, Y. C. Ling, M. H. Yeh, K. S. Liu, and I. N. Lin, "SrTiO<sub>3</sub> buffering effect on  $Pb_{1-x}La_xTiO_3$  thin films prepared by pulsed laser deposition", Appl. Phys. Lett., Vol. 68, p. 3401, 1996.
- [17] Uong Chon, Ki Bum Kim, and Hyun M. Jang, "Degradation mechanism of ferroelectric properties in  $Pt/Bi_{1-x}La_xTi_3O_{12}/Pt$  capacitors during gas annealing" Appl. Phys. Lett., Vol. 79, p. 2450, 2001.
- [18] Keiko Kushida-Abdelghafar, Hiroshi Miki, Kazuyoshi Torii, and Yoshihisa Fujisaki, "Electrode-induced degradation of  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ (PZT) polarization hysteresis characteristics in Pt/PZT/Pt ferroelectric thin -film capacitors" Appl. Phys. Lett., Vol. 69, p. 3188, 1996.
- [19] S. Aggarwal, S. R. Perusse, B. Nagaraj, and R. Ramesh, "Oxide electrodes as barriers to hydrogen damage of  $Pb(Zr,Ti)O_3$ -based ferroelectric capacitors" Appl. Phys. Lett., Vol. 74, p. 238, 1999.