

C3(분과초청강연)

Lead Zirconate Titanate 박막 Capacitor의 피로기구 및 개선

Fatigue Mechanisms in Lead Zirconate Titanate Thin Film Capacitors
and
Fatigue Improvement

삼성종합기술원 신소재연구실 유인경

Virginia Polytechnic Institute and State University Seshu B. Desu

1. 서론

Lead Zirconate Titanate (PZT)는 차세대 memory로 주목되고 있는 Ferroelectric Random Access Memory (FRAM)의 capacitor 후보재료중의 하나로서 그간 제조공정 및 신뢰도 향상을 위해서 많은 연구가 진행되어 왔다. 신뢰도에 있어서는 피로현상이 가장 큰 issue이었으나 전도성 ceramic 전극을 사용함으로써 이를 해결하였고[1] 한편으로는 피로가 일어나지 않는 Y1으로 명명한 신소재를 발명하기도 하였다[2]. 그러나 피로현상 기구에 있어서 그 원인이 유전체와 전극간의 경계면 때문인지 혹은 유전체 자체 때문인지 그 논란이 해결되지 않은 상태이다. 이 글에서는 PZT의 피로현상에 대한 기구를 review함으로써 피로현상을 규명하고 개선 예를 보임으로써 피로현상 기구를 확립하고자 한다.

2. 피로현상기구

피로현상을 설명하기 위하여 다음 사항을 전제로 한다.

- 1) 금속산화물로서의 PZT에는 산소기공(oxygen vacancies)이 원천적으로 존재한다.
- 2) PZT를 positive 혹은 negative로 분극시키기위해 alternating 펄스를 입력하는데 이 때 산소기공은 인가된 전장에 의해 앞뒤로 jump하면서 migration하게 된다.
- 3) PZT와 전극은 격자구조가 서로 틀리기 때문에 PZT와 전극이 형성하는 경계면에서는 산소기공의 화학적 potential이 PZT 내부하고는 상이할 것이며 PZT 내부보다는 PZT-전극면에서 보다 용이하게 trap된다.
- 4) Trap된 산소기공은 반대 펄스에 의해 다시 PZT로 빠져나오기 힘들며(sink현상) 경계면에서 PZT unit cell에 구조적 변형을 일으켜 재차 반대 펄스를 가할 때 (switching) PZT로 하여금 원래의 분극상태를 회복하지 못하게 한다.

이상의 현상을 수식화하여 조합하게 되면 $P = P_0(An+1)^m$ 의 관계식을 얻는다. 여기서 P 는 임의의 cycle n 에서의 분극, P_0 는 초기분극, A 는 축적상수, m 은 감쇄상수를 각각 나타낸다. 이들 상수들은 경계면과 Bulk에 관련된 변수들로 이루어진다.

3. 피로를 감소시키는 방안

피로현상 기구를 검토한 결과 피로를 야기시키는 원인은 PZT내에 존재하는 산소기공과 이 산소기공을 trap시키는 PZT-전극간 경계면임을 알 수 있다. 따라서 산

소기공을 감소시키는 제 3의 원소를 PZT에 첨가시키든가, 산소기공이 원래부터 적은 재료를 사용하든지, 혹은 유전체와 격자구조가 유사하여 lattice mismatch를 감소시킬 수 있는 전극(예:전도성 ceramic 전극)을 사용하면 피로를 줄일 수 있게 될 것이다. 예로서, RuO₂를 전극으로 사용하면 10¹¹ cycle이 넘도록 피로가 나타나지 않는다. Y1 재료는 PZT보다 space charge가 적다고 보고한 것으로 미루어 보아[2] 제 3의 첨가물을 사용했는지 혹은 산소기공이 적은 신소재를 사용했을 가능성이 크다.

4. Bulk에 관련된 피로현상

N.E. Abt는 PZT를 사용하여 표면상태만 다르게 처리함으로써 피로가 표면상태 즉, 경계면보다는 Bulk에 의해서 결정되는 것을 증명하였다[3]. 그러나 앞에서 언급한 피로관계식을 살펴보게 되면 격자구조(경계면)에 관련된 변수들이 같을 때 Bulk내 domain wall의 mobility와 Bulk내에서의 산소기공의 flux density등 Bulk와 관련된 변수들에 의해 피로상수들이 결정되어지는 것을 알 수 있다. 결국 피로가 발생하는 지점은 경계면이되, 피로속도는 Bulk의 성질인 것으로 결론지을 수 있다. 전도성 ceramic 전극사용으로 피로현상을 제거했다는 사실이 이를 뒷받침한다. N.E. Abt실험의 경우 동일한 전극 및 같은 PZT계열 재료를 사용한 점에서 경계면에 관련된 피로 변수들이 근사했던 것으로 추측된다.

5. 참고문헌

- [1] S.B. Desu and I.K. Yoo, "Electrochemical Models of Failure in Oxide Perovskites," 4th ISIF Proceedings, 1993.
- [2] T. Mihara et al, "Feasibility for Memory Devices and Electrical Characterization of Newly Developed Fatigue Free Capacitors," 4th ISIF Proceedings, 1993.
- [3] N.E. Abt, "Separation of Bulk and Interface Effects on Fatigue of PZT Thin Film," 4th ISIF Proceedings, 1993.