

열처리에 따른 Pb[(Zr,Sn)Ti]NbO₃ 박막의 강유전 특성

최우창, 최혁환, 이명교, 권태하

부경대학교 전자공학과

전화 : (051) 620-6461 / 팩스 : (051) 620-6460

Ferroelectric properties of Pb[(Zr,Sn)Ti]NbO₃ Thin Films by Annealing

Woo-Chang Choi, Hyek-Hwan Choi, Myoung-Kyo Lee and Tae-Ha Kwon

Department of Electronic Engineering Pukyung National University

E-mail : wcchoi@mail1.pknu.ac.kr

Abstract

Ferroelectric Pb_{0.99}[(Zr_{0.6}Sn_{0.4})_{0.9}Ti_{0.1}]_{0.99}Nb_{0.02}O₃(PNZST) thin films were deposited by a RF magnetron sputtering on (La_{0.5}Sr_{0.5})CoO₃(LSCO)/Pt/Ti/SiO₂/Si substrate using a PNZST target with excess PbO of 10 mole%. The thin films deposited at the substrate temperature of 500 °C were crystallized to a perovskite phase after rapid thermal annealing(RTA). The thin films annealed at 650 °C for 10 seconds in air exhibited the good crystal structures and ferroelectric properties. The remanent polarization and coercive field of the PNZST capacitor were about 20 μC/cm² and 50 kV/cm, respectively. The reduction of the polarization after 2.2×10⁹ switching cycles was less than 10 %.

I. 서론

최근들어 강유전 박막을 이용한 불휘발성 기억소자에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[1-3]. 이러한 강유전 물질들 중에서 불휘발성 기억소자에 가장 적합한 것은 Pb(Zr,Ti)O₃계 산화물이라고 알려져 있다[2,3]. 하

지만, Pb의 휘발, 막의 피로, 하부전극과 강유전 박막 사이의 계면에 존재하는 공간 전하등의 많은 문제점들이 아직까지 해결되지 않고 있다[3]. 이런 문제점들을 해결하기 위해 SrBi₂Ta₂O₉나 SrBi₂NbO₉등의 산화물을 이용한 적층구조 형태의 강유전 박막을 이용하거나, La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃, RuO₂, IrO₂등과 같은 전도성 산화물 전극을 이용하였다. 그러나, 이와 같은 박막들로 제작된 소자들은 잔류 분극량(P_r)이 감소하고 항전계(E_c)가 증가하는 특성을 나타내었다.

이에 비해, 벌크상태의 반강유전 물질은 90°의 도메인 변화를 하는 강유전 재료와 달리 180°의 도메인 변화를 한다. 180°의 도메인 변화를 하는 물질은 90°의 도메인 변화를 하는 물질보다 전계에 따른 내부 스트레스가 작기 때문에 우수한 피로 특성을 나타낸다. 또한, 반강유전 물질은 항전계가 낮아서 용이한 분극 반전을 할 수 있으며, 적당한 원소의 도핑에 의해서 강유전 특성을 가진다고 알려져 있다[2,3].

본 연구에서는 박막의 결정성과 전기적 특성을 향상시키기 위해 기존의 PZT 물질에 Sn과 Nb등의 불순물을 첨가하여 PNZST 박막을 제작하였다. PNZST 박막은 LSCO/Pt/Ti 전극상에 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 증착되었고, 다양한 조건에서 RTA 방법으로 열처리 되었다. 제작된 PNZST 박막의 결정구조와 PNZST 커패시터의 전기적 특성을 조사하여 강유전 메모리로의 적합성을 검토하였다.

II. 실험

그림 1은 PNZST 커패시터의 제작과정을 나타낸 것이다. 기판은 습식산화법으로 600 nm 두께의 SiO₂를 성장시킨 (100) 방향의 p-형 Si 웨이퍼를 사용하였다. LSCO/Pt/Ti 전극은 SiO₂/Si 기판에 RF 마르네트론 스퍼터링 방법으로 증착되었다. 150 nm 두께의 Pt 박막은 하부 전극 물질로 이용되었고, 20 nm 두께의 Ti 박막은 Pt의 부착층으로 사용되었다. Pb가 기판으로 확산되는 것을 방지하기 위한 100 nm 두께의 LSCO 박막은 직경 2인치의 LSCO 타겟을 이용하여 400 °C의 기판온도, 50 W의 RF power, Ar:O₂=1:1의 분위기에서 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 증착되었고, 결정성을 향상시키면서 비저항을 낮추기 위해 700 °C의 산소 분위기에서 30분 동안 열처리하였다.

PNZST 박막은 10 mole%의 PbO가 과잉 첨가된 세라믹 타겟을 이용하여 RF power와 기판온도를 변화시키면서 300 nm의 두께로 증착하였다. PNZST 박막의 증착조건은 표 1에 나타내었다. 박막의 결정성을 향상시켜 페로브스카이트 구조를 얻기 위해서, 증착된 박막은 표 2와 같은 다양한 조건에서 급속열처리하였다. 그런 다음 0.25 mm²의 면적을 가지는 Pt 상부전극을 PNZST 박막 위에 증착하여 커패시터를 제작하였다.

박막의 두께는 surface profiler로 측정하였고, PNZST 박막의 결정성과 배향성을 관찰하기 위해 XRD 분석을 하였다. 전기적 특성은 impedance analyzer, ferroelectric tester로 조사하였다.

Table 1. Sputtering conditions of PZSTN the thin films.

target	Pb _{0.99} [(Zr _{0.6} Sn _{0.4}) _{0.9} Ti _{0.1}] _{0.98} Nb _{0.02} O ₃ with 10 mole% excess PbO
RF power	80 W
gas ratio	Ar : O ₂ = 9 : 0.5
base pressure	1 × 10 ⁻⁶ Torr
gas pressure	10 mTorr
sub. temp.	500 °C
thickness	300 nm

Table 2. RTP conditions of PZSTN the thin films.

ambient	air
temperature	550 ~ 700 °C
time	5 ~ 30 seconds

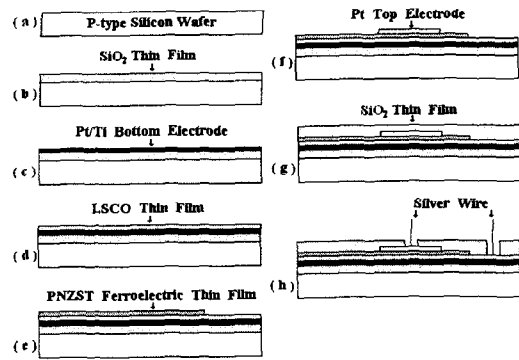


Fig. 1. Fabrication procedure of PNZST the capacitor.

III. 결과 및 검토

그림 2는 80 W의 RF power, Ar:O₂ = 9:0.5의 증착분위기, 500 °C의 기판온도에서 증착된 박막에 대하여 열처리 온도를 변화시키면서 10초 동안 공기 중에서 급속열처리한 PNZST 박막의 X선 회절곡선이다. 모든 경우에서 (110) 방향의 PNZST 페로브스카이트 상이 나타남을 알 수 있었고, 그 강도는 Pt를 제외한 다른 피크의 강도보다 상대적으로 매우 높았다. 이 결과는 열처리 과정이 pyrochlore 상의 결정화는 억제하고, (110) 방향의 페로브스카이트 상의 결정화를 촉진시킨다는 것을 보여준다. 그림 2에서와 같이 550 ~ 650 °C에서의 열처리 후에 30.9° 에 나타나는 페로브스카이트 상의 강도는 증가하였고, 650 °C에서 열처리한 경우 그 강도가 가장 높았다. 그림 2(e)를 살펴보면, 700 °C에서 열처리한 PNZST 박막의 경우 (110) 방향의 피크강도는 감소하고, (111) 방향의 피크강도는 증가한 반면에, 다른 피크들의 변화는 거의 볼 수 없었다.

그림 3은 80 W, 500 °C, Ar:O₂=9:0.5의 분위기에서 증착된 PNZST 박막을 650 °C의 열처리 온도에서 열처리 시간에 따른 결정성의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 열처리 시간을 10초로 하였을 때, PNZST의 (110) 피크가 상대적으로 높기 때문에 결정성이 우수하다고 볼 수 있다. 열처리 시간이 짧으면, 타겟 제작시 과잉으로 첨가된 Pb가 박막에 그대로 잔류하여 Pb가 풍부한 박막이 되어 결정성이 우수하지 못하다. 반면에, 열처리 시간이 너무 길면, 과잉으로 첨가된 Pb의 양보다 휘발된 Pb의 양이 더 많아져 박막내의 화학론적 양론비가 일치하지 않아서 결정성이 우수하지 못하다고 생각된다. 이러한 결과들을 종합해

보면, RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 페로브스카이트 상을 가지는 PNZST 박막을 증착시킬 수 있었고, 650 °C의 급속열처리 과정을 통하여 그 단일 방향의 결정성이 크게 향상되어, FRAM에 적합한 결정성을 가지는 강유전 박막을 얻을 수 있었다.

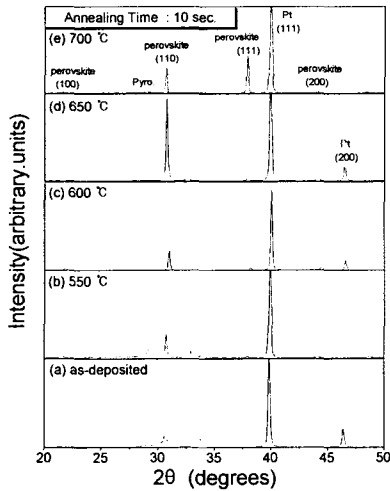


Fig. 2. XRD patterns of post-annealed PNZST thin films at different annealing temperature.

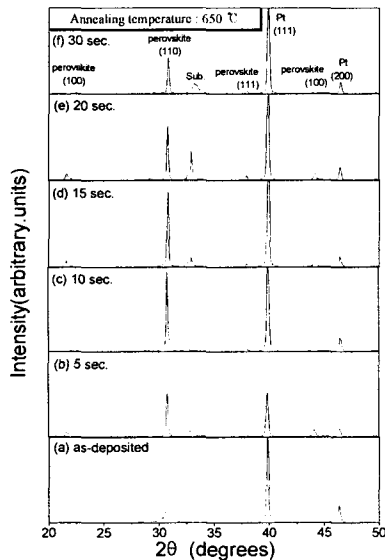


Fig. 3. XRD patterns of post-annealed PNZST thin films at different annealing time.

그림 4는 아르곤과 산소의 비율이 9 : 0.5인 분위기, 500 °C의 기판온도, 80 W의 RF power에서 박막을 증착한 후, 열처리 시간에 따른 이력특성을 조사한 것이다. 650 °C에서 10초동안 열처리한 박막으로 제작된 커패시터가 잔류분극(P_r)은 약 $20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 항전계(E_c)는 약 50 kV/cm로 가장 우수한 특성을 나타내었다. 이 결과는 졸-겔 법으로 제작된 PNZST 박막보다 우수한 값을 보였고[5], 다른 PZT계 박막보다 더 낮은 항전계 값을 가졌다[6]. 650 °C보다 낮은 온도에서 열처리된 박막은 앞의 XRD 결과에서 보듯이 완전한 결정성이 이루어지지 않아서 이 박막으로 제작된 커패시터는 분극값이 작고, 거의 상유전체에 가까운 특성을 보였다. 또한, 650 °C 이상의 온도에서 제작된 박막은 Pb의 휘발에 의한 박막내의 결함에 의해서 분극값이 감소한 것으로 생각된다. 제작된 박막의 두께가 비교적 얇음에도 불구하고, 비교적 낮은 항전계 값을 나타내는 이유는 PZT 물질에 Nb, Sn을 도핑함으로써, 각각의 강유전 도메인 내에 존재하는 공간전하의 감소 때문이라고 추측된다[6]. 일반적으로 박막 내에서 입자의 크기가 작을수록 잔류 분극을 감소시키고, 항전계를 증가시킨다고 알려져 있다[7,8]. 또한, 박막의 두께가 얇아질수록 항전계가 증가하는 것은 박막내에 존재하는 내부 전계와 밀접한 관계가 있으며, PZT 벌크 세라믹에서도 이와 유사한 특성이 관찰된다[7]. 이는 각각의 강유전 도메인 내에 존재하는 공간전하층의 영향이라고 알려져 있다[8].

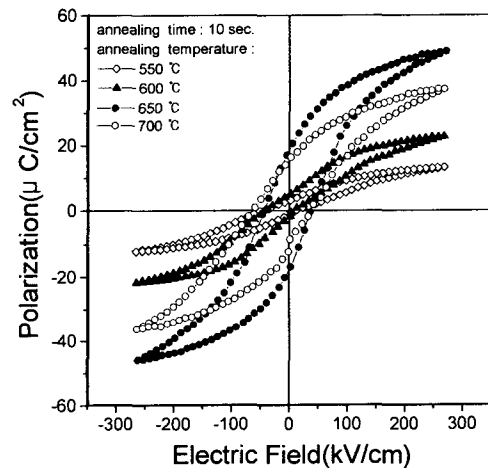


Fig. 4. P-E hysteresis curves of PNZST capacitors.

그림 5는 아르곤과 산소의 비율이 9 : 0.5인 분위기, 500 °C의 기판온도, 80 W의 RF power에서 증착되고

각각 650 °C와 700 °C에서 10초동안 열처리한 박막으로 제작된 PNZST 커패시터의 피로특성을 나타낸 것이다. 피로특성을 조사하기 위해 사용된 bipolar 펄스의 크기는 5 V였다. 700 °C에서 10초동안 열처리된 박막은 박막내에 존재하는 결함에 의하여 피로특성이 우수하지 못하였다. 반면에, 650 °C에서 10초동안 열처리된 박막은 2.2×10^9 의 스위칭동안 잔류분극의 감소는 10 % 미만이었으며, 이는 LSCO를 하부전극으로 이용하여 졸-겔 법으로 제작된 PZT 박막의 특성과 유사하였다[9]. 이러한 결과는 스퍼터링 방법으로 증착되고, 급속열처리된 PNZST 박막과 LSCO 하부전극이 우수한 정합을 하였다는 것을 보여준다.

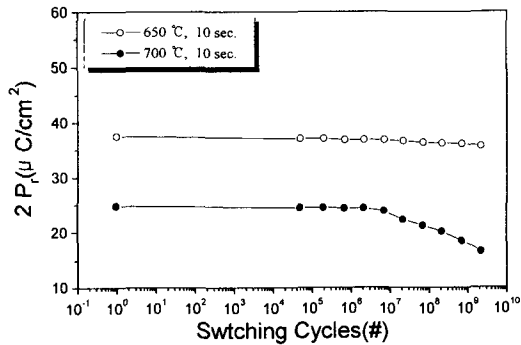


Fig. 5. Fatigue characteristics of the PNZST capacitors annealed at different annealing temperature.

VI. 결론

RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 증착되고, 급속열처리된 PNZST 강유전 박막은 완전한 페로브스카이트 상으로 결정화되었다. 아르곤과 산소의 비율이 9 : 0.5 인 분위기, 500 °C의 기판온도, 80 W의 RF power에서 증착한 후, 650 °C의 온도에서 10초간 급속열처리한 PNZST 박막의 결정성과 전기적 특성이 가장 우수하였다. 이와 같은 조건에서 증착되고, 열처리된 PNZST 박막을 이용한 커패시터는 약 20 μC/cm²의 잔류분극 값과 약 50 kV/cm의 항전계 값을 나타내었다. 또한, 2.2×10^9 의 스위칭 후에도 잔류분극 값의 감소는 10 % 미만이었다.

참고 문헌

- [1] J. F. Scott and C. A. Paz de Araujo, "Ferroelectric Memories", science 246, pp. 1400-1405, 1989.
- [2] 오기영, "FRAM의 현황과 새로운 재료의 제안", 요업기술, Vol. 11, No. 3, pp. 171-182, 1996.
- [3] 유인경, "FRAM 개발동향 및 신개념 FRAM", 전자공학회지, Vol. 25, No. 7, pp. 669-679, 1998.
- [4] 최우창, 최혁환, 이명교, 권태하, "RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 제작된 Pb[(Zr,Sn)Ti]NbO₃ 박막의 강유전 특성", 대한전자공학회 추계학술대회 논문집 22(2), pp. 199-202, 1999.
- [5] J. H. Jang and K. H. Yoon, "Electric Fatigue in Antiferroelectric and Ferroelectric Pb(Zr,An,Ti)NbO₃ Thin Films Prepared by Sol-Gel Process", Jpn. J. Appl. Phys., vol. 37 Part 1, no. 9B, pp. 5162-5165, 1998.
- [6] D. X. Lu, Y. B. Pun, E. M. W. Wong, P. S. Chung and Z. Y. Lee, "RF Sputtered PLZT Thin Film on Pt/Ti Electrode", IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control, vol. 44, no. 3, 675-680, 1997.
- [7] E. S. Ramakrishnan and W. Y. Howng, "Ferroelectric lead zirconate titanate thin films by radio frequency magnetron sputtering", J. Vac. Sci. Technol. A, Vac. Surf. Films, vol. 10, pp. 69-74, 1992.
- [8] M. Kell, R. Eusemann and R. Waser, "Processing and electrical properties of Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃(x=0.2~0.75) films: comparison of metallo-organic deposition and sol-gel processes", J. Appl. Phys., vol. 72, pp. 1566-1576, 1992.
- [9] S. M. Yoon, E. Tokumitsu and H. Ishiwara, "Electrical Properties of La_{0.7}Sr_{0.3}CoO₃/Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃/La_{0.7}Sr_{0.3}CoO₃ Thin Film Capacitors Formed on MgO Substrates Using the Sol-Gel Method" Jpn. J. Appl. Phys., vol. 37 Part 2, no. 8A, pp. L936-L938, 1998.