

Ir 전극 위에 증착한 PECVD-PZT 박막의 fatigue 특성에 관한 연구 Fatigue endurance of the PECVD-PZT films prepared on Ir electrodes

KAIST 재료공학과 이희철, 이원중

1. 서론

여러 가지 강유전체 물질 중에서 Lead Zirconate Titanate (PZT) 박막은 상전이 온도 (T_c)가 높고 잔류 분극량 (P_r)이 크며 박막의 fabrication 온도가 비교적 낮아서 FRAM 소자 capacitor 물질로 가장 유망한 재료 중의 하나다. 하지만, Pt 전극 위에 PZT 박막을 형성시켰을 경우에 분극 반전이 반복됨에 따라 polarization 값이 감소하는 fatigue 현상이 발생한다는 심각한 문제점을 가지고 있다. 최근에 PZT 박막의 전극 재료로서 Ir 및 IrO_2 등의 전극 재료가 그들의 우수한 산소와 납에 대한 확산 방지막 특성 및 비교적 양호한 전기적 특성 등에 의해 각광을 받고 있다. 하지만, Ir 전극과 관련된 CVD-PZT 연구는 그 진행이 미비한 실정이므로 이에 대한 연구가 절실히 요구되어진다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 ECR PECVD (electron cyclotron resonance plasma enhanced chemical vapor deposition)법을 이용하여 PZT 박막을 증착하였다. PZT 박막 증착을 위한 하부 전극은 $\text{Ir}(200\text{nm})/\text{Ti}(5\text{nm})/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (이하 Ir 전극), $\text{IrO}_2(60\text{nm})/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (이하 IrO_2) 및 $\text{Pt}(10\text{nm})/\text{IrO}_2(60\text{nm})/\text{Ir}(200\text{nm})/\text{Ti}(5\text{nm})/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (이하 Pt/ IrO_2 전극) 등을 사용하였다. PZT 박막의 CVD 증착을 위한 전구체 물질로는 $\text{Pb}(\text{DPM})_2$, $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 등을 사용하였다. PZT 박막의 P-E hysteresis 특성은 RT66A ferroelectric tester의 virtual ground mode에서 측정하였으며, fatigue endurance는 RT66A 와 HP 8116 pulse function generator를 사용하여 bipolar square pulse를 인가하여 측정하였다.

3. 실험 결과

Ir 전극 위에 CVD 법으로 PZT 박막을 증착할 경우 전구체 물질들의 유량의 Pt/ IrO_2 및 IrO_2 전극에 비하여 매우 넓은 공정 범위에서 순수한 perovskite 상을 가지며 stoichiometry ($\text{Pb}/(\text{Zr}+\text{Ti}) \sim 1$)를 만족하는 PZT 박막을 증착할 수 있었다.

Ir 전극 위에 CVD법에 의해 제조된 PZT capacitor는 electron charge injection에 의해 fatigue이 시작되며, 양쪽 계면에 electron charge injection과 domain switching이 번갈아 일어나면서 발생한 charge defect인 oxygen vacancy 들이 전극 주변에 형성된 후 이들의 전극/PZT 계면의 축척에 의해 fatigue 과정이 진행한다고 생각된다. Charge injection이 일어난다는 증거는 unipolar pulse에 의한 polarization의 이동 방향 및 상부 전극의 sputtering 증착 과정에서 생성된 plasma damage의 fatigue에 의한 회복 현상 등이 있다. Fatigue에 주로 영향을 주는 injected charge의 종류가 electron임은 상부 전극 Ir을 증착하기에 앞서 n^+ 및 p^+ Si 층을 삽입한 PZT 커패시터들의 fatigue 특성의 결과에서 알 수 있었다. Oxygen vacancy에 의해 fatigue이 진행된다는 것은 기존의 많은 보고에 의해 알려져 있으며, 본 연구에서는 상부 전극에 따른 bipolar fatigue endurance의 확연한 차이, 산소가 존재하는 분위기에서의 fatigued capacitor의 분극 특성 회복 (rejuvenation) 현상 등으로 확인할 수 있었다. Oxygen vacancy은 unipolar fatigue 과정에서 P^*-P^{\wedge} 값 (P^* : switching polarization, P^{\wedge} : non-switching polarization)의 변화가 없는 것으로 미루어 보아 domain switching 과정에서 생성되는 것으로 판단되어진다. 이렇게 형성된 oxygen vacancy는 더 높은 온도 및 더 느린 주파수에서 빨리 진행되는데 이는 oxygen vacancy가 더 높은 ionic mobility 및 더 큰 DC의 인가 duration time에서 PZT/전극 계면으로 빨리 이동할 수 있기 때문인 것으로 판단된다.