

PLT buffer층의 삽입에 따른 강유전 PZT박막의 특성 향상

임성훈, 이은선, 정현우, 이상렬

연세대학교

Enhancement of the ferroelectric properties of Pb(Zr,Ti)O₃ thin films with Pb(La,Ti)O₃ buffers fabricated by pulsed laser deposition

Sung-Hoon Lim, Eun-Sun Lee, and Hyun-Woo Chung, and Sang-Yeol Lee

Yonsei Univ.

Abstract

The Pb(Zr,Ti)O₃ thin films were fabricated with Pb(La,Ti)O₃ buffers in-situ onto Pt/Ti/SiO₂/Si substrates by pulsed laser deposition technique using a Nd:YAG laser with energy density of 2.5 J/cm², and deposited for 10 minutes at 550°C of substrate temperature. And then, the films have been annealed at 550°C in oxygen ambient pressure. The remanent polarization value is increased by using buffer layers but coercive field of films is slightly increased.

Key Words : Pulsed Laser deposition, PLT bufer, Remanent polarization, Coercive field

1. 서 론

강유전체의 반전분극과 외부전계와 분극 간의 히스테리시스 특성을 이용한 Ferroelectric Random Access Memory (FRAM)은 전력소모가 적고, 속도가 빠르며 정보변환시 안정성이 뛰어나 현재 많은 연구가 진행되고 있다. 그 응용을 위한 연구는 BaTiO₃를 시작으로 1980년대에 들어 Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT)를 대표로 하는 Pb계 물질과 SrBi₂Ta₂O₉ (SBT)를 대표로 하는 Bi계 층상 구조의 물질을 중심으로 활발히 진행되어 왔다. Pb계열 재료의 경우 상형성 온도가 상대적으로 낮으며 잔류분극값 (Pr)이 크다는 장점과 낮은 공정 온도로 인해 가장 많은 연구가 진행 중이다[1]. 이러한 장점에도 불구하고 Pb계열 재료는 반복되는 읽고 쓰는 과정 (switching)에서 잔류분극(Pr)값이 감소하는 피로현상(fatigue)이 메모리 소자로의 실용화에 가장 큰 문제점이 되고 있다. 이를 개선하기 위한 연구 중 산화물 전극 (SrRuO₃, RuO₂, IrO₂등)을 이용한 연구가 많이 진행되어 왔다. 하지만 산화물 전극을

사용하면 누설 전류가 증가하는 현상과 공정온도가 높아지는 단점이 있다[2]. 본 논문에서는 이러한 단점을 개선하기 위해 PZT와 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판 사이에 Pb(La,Ti)O₃ (PLT)층을 삽입하여 박막의 구조적 전기적 특성과 피로현상에 미치는 영향을 살펴 보았다.

2. 실험

본 논문에서는 펄스레이저 증착법 (Pulsed Laser Deposition, 약칭 PLD또는 Laser Ablation)을 이용하여 PZT와 PLT층을 증착하였다. 레이저원으로는 355 nm파장의 Nd:YAG 펄스레이저 (Quantel Brilliant)을 사용하였다. 레이저 파워는 0.7 W로 고정시켰고 레이저 반복율은 5 Hz였다. PZT와 PLT층을 증착할 때 레이저 에너지 밀도는 모두 3 J/cm²이었다. PZT 타겟은 가장 큰 강유전 성질을 보이는 MPB 영역의 Zr/Ti=52/48의 비율을 사용하였으며, 증착을 위해 초기 진공은 3×10⁻⁵ Torr를 유지하였고, 증착하는 동안 산소압은 약 200 mTorr를 유

지하였다. PLT타겟은 $(\text{Pb}_{0.72}\text{La}_{0.28})\text{Ti}_{0.93}\text{O}_3$ 의 조성을 사용하였고 두 물질의 타겟과 기판과의 거리는 모두 5 cm로 하였다[3]. PLT 버퍼층을 증착할 때는 산소압은 200 mTorr, 기판온도는 550°C를 유지하고 증착시간을 8, 15, 30초로 조절하여 PLT층의 두께에 변화를 주었다. 같은 조건에서 PZT 박막을 10분 동안 증착시켰고, 박막 증착이 끝난 후 1 atm의 O_2 분위기에서 증착온도를 그대로 유지하면서 10분간 후열처리를 행하였다. 박막은 Pt/Ti/SiO₂/Si기판 위에 증착되었으며, 제작된 박막의 전기적 특성을 측정하기 위해서는 상부 전극이 필요하므로 진공 증착기 (thermal evaporator)를 사용하여 Au를 강유전체 박막 위에 증착하였다. Scanning electron microscopy (SEM)을 통해서 단면의 사진을 얻을 수 있었고 증착된 박막의 결정구조는 X-ray Diffraction (XRD)을 사용하여 분석하였다. 박막의 누설 전류를 측정하기 위해 C-V특성 곡선을 조사하기 위해 HP4284A를 사용하였고, P-E특성을 RT66A를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1(a)는 PLT 버퍼층 없이 증착한 박막의 강유전 이력 특성을 측정해 본 결과이다. 인가 전압을 10 V로 하였을 때 잔류분극은 20.8 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 와 항전계 값은 42.8 kV/cm의 값을 가짐을 알 수 있다. 그림 1(b)는 PLT 버퍼층을 15초 동안 증착시킨 후 PZT 박막에서의 잔류분극과 항전계 값을 측정한 결과 값이다. 잔류분극과 항전계 값이 각각 33.4 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 66.4 kV/cm으로 증가함을 볼 수가 있었다. 이러한 잔류분극의 증가는 PLT 버퍼층의 삽입에 따른 박막의 방향성의 향상에 기인한다[4].

그림 2는 X-ray diffraction 측정 결과이다. PZT만으로 만들어진 박막에서는 29° 부근에서 pyrochlore 상이 발견되지만 PZT/PLT 박막에서는 perovskite 상만이 발견되는 것을 알 수 있었다. 또한 (111)방향의 강도 또한 PLT 버퍼층을 사용함에 따라 더욱 강하게 나타나는 사실도 알 수 있다[5].

FRAM의 경우 강유전성 박막은 우수한 피로특성을 가져야 하며 장시간 분극 상태가 안정해야 한다. 또한 높은 누설 전류는 저장된 메모리의 손실과 전력 손실 등을 의미하므로 가능한 누설 전류를 낮게 하는 것이 필요하다. 또한 기가비트급 DRAM은 단위 소자당 면적이 매우 작기 때문에 유전율을

높게 하는 것이 필요로 하게 되었다. PZT/PLT 박막은 PZT 박막에 비해 높은 유전을 가지고 있다는

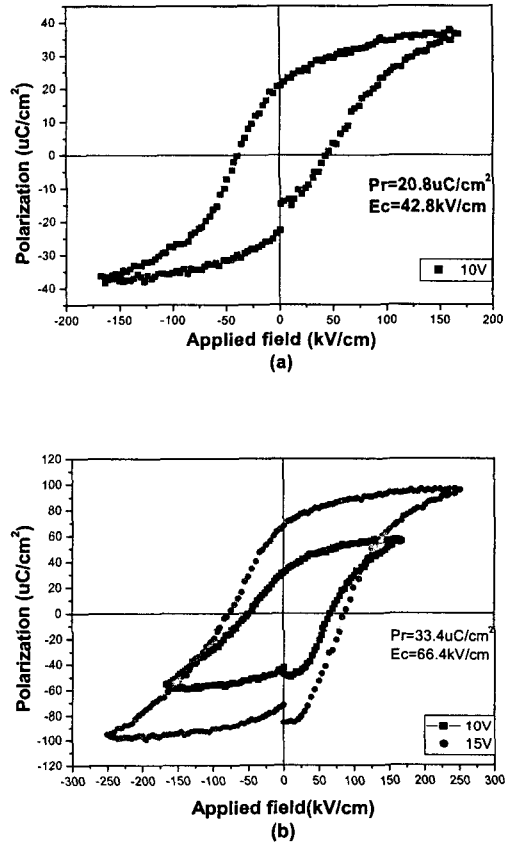


그림 1. (a)as-grown PZT 박막에서의 P-E 이력 곡선, (b)PLT 버퍼층 위에 증착된 박막에서의 P-E 이력 곡선.

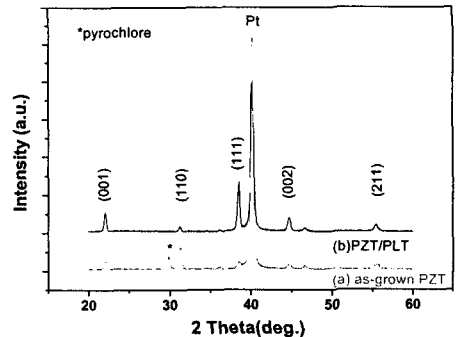


그림 2. PLT 버퍼층의 증착에 따른 XRD 결과.

것을 C-V 특성 곡선으로써 알아낼 수 있었다.

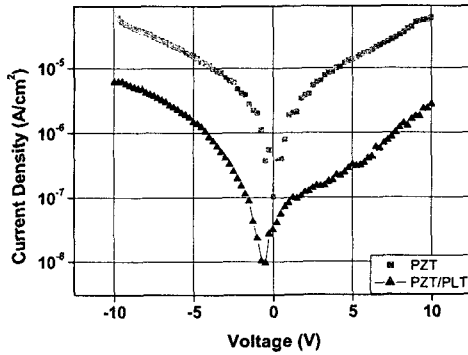


그림 3. PLT 버퍼층 위에 증착된 박막의 누설 전류 밀도.

강유전물질의 피로현상을 극복하기 위해 산화물 전극을 사용하면 누설 전류 밀도는 감소하지 않는다. 본 실험에서는 인가 전압 $-10 \sim 10$ V의 조건에서 10^{-6} A/cm²의 PZT 누설 전류 밀도가 PLT 버퍼층을 삽입하면 약간의 모양의 변화는 있었지만 10^{-7} A/cm²으로 감소하는 것을 관찰할 수 있었다.

4. 결론

본 논문에서는 펄스 레이저 증착법에 의해 PLT 버퍼층의 두께를 변화시키면서 PZT/PLT 박막을 제작하여 구조적 전기적 특성을 살펴보았다. PLT 버퍼층의 도입으로 perovskite 상의 비율이 높아지고 PZT 박막의 방향성을 향상시켜서 잔류 분극을 높게 하여 강유전 특성을 향상시킬 수 있었다. PLT 버퍼층의 도입은 PZT 박막의 seeding에 의한 핵생성사이트를 제공함으로써 저온 (550°C)에서 상형성이 되어 미세구조가 개선되었고, 피로현상도 기존의 PZT 박막에 비해 약간의 향상을 알 수 있었다. PZT/PLT 구조는 누설 전류의 감소와 유전율의 증가에 기인한 것으로 보인다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지원에 의하여 기초전력 연구원(R-2003-B-416)주관으로 수행된 과제임.

참고 문헌

- [1] Scott J.F., Paz de Araujo, C.A., "Ferroelectric memories", Science, Vol. 246, p. 1400, 1989.
- [2] Yih-Rong Luo and Jenn-Ming Wn, "BaPbO₃ perovskite electrode for lead zirconate titanate ferroelectric thin films", Appl. Phys. Lett., Vol. 79, p. 3669, 2001.
- [3] 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., Vol. 361, p.281, 1995.
- [4] K. Maki, B. T. Liu, H. Vu, V. Nagarajan, and R. Ramesh, "Controlling crystallization of Pb(Zr,Ti)O₃ thin films on IrO₂ electrodes at low temperature through interface engineering", Appl. Phys. Lett., Vol. 82, p. 1263, 2003.
- [5] Xiaofeng Du and I-Wei Chen, "Model experiments on fatigue of Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃ ferroelectric thin films", Appl. Phys. Lett., Vol. 72, p. 1923, 1998.