

우선방위를 갖는 Pb(Zr,Ti)O₃ 박막의 강유전체 특성에 관한 연구

고가연 · 박진성 · 이종국 · 이은구 · 이우선* · 이재갑**

조선대학교 재료공학과

*조선대학교 전기공학과

**국민대학교 금속재료공학과

Studies on Ferroelectric Properties of Crystalline Oriented Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films

Ka Yeon Ko, Jin Seong Park, Jong Kook Lee, Eun Gu Lee, Woo Sun Lee* and Jae Gab Lee**

Dept. Materials Engineering, Chosun University, kwangju 501-759

*Dept. Electrical Engineering, Chosun University, kwangju 501-759

**Dept. Metallurgical Engineering, Kookmin University, Seoul 136-702

(1997년 4월 12일 받음, 1997년 6월 16일 최종수정본 받음)

초 록 (111)과 (100) 우선방위의 정방정계의 Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃박막의 강유전체 특성과 신뢰성특성을 상부 전극의 두께를 변화시키면서 연구하였다. (111) 우선방위의 박막이 (100) 우선방위의 박막보다 큰 잔류분극과 항전계 값을 갖고 있어 정방형의 이력곡선 특성을 보여주었다. 스위칭전하의 상부전극의 두께 의존성은 상부전극을 열처리할 때 유도되는 압축응력에 의한 stress효과로 설명할 수 있었다. 상부전극의 두께가 얇은 박막은 초기에는 작은 스위칭 전하를 갖고 있으나 스위칭 횟수가 증대됨에 따라 기계적인 응력의 감소로 인하여 부분 스위칭 영역이 확대되어 내구성이 향상되었다.

Abstract Ferroelectric properties and reliability characteristics of (111) and (100) preferred tetragonal Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ (PZT) thin film capacitors have been investigated as a function of top electrode thickness. The (111) preferred film exhibits better squareness of hysteresis loop with larger remanent polarization and coercive field than the (100) preferred film. Thickness dependence of switching polarization can be explained by the compressive stress induced by the top electrode annealing. The film with thinner top electrode shows less initial switching polarization, however, better endurance characteristics due to enhancing partial switching region.

1. 서 론

Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT)박막은 높은 유전율, 우수한 압전성, 강유전성 때문에 기억소자 및 센서 등에 응용이 가능하여 이에 대한 많은 연구가 진행되고 있다^{1,2}). 강유전체 재료는 분극 축을 갖고 있으므로 결정 방위에 따라 물리적, 전기적 특성이 매우 다르고, 응용 분야에 따라 요구되는 특성이 상이하므로 결정 방위에 따른 특성 연구는 강유전체 재료의 응용에 필수적이다. 강유전체 박막은 기판의 종류, 조성, 공정조건 등에 의해 결정방위가 변한다³⁻⁵). Morphotropic Phase Boundary (MPB)조성을 갖는 박막에 대하여는 기판의 종류에 따른 결정방위, 특성에 대한 연구는 많이 있었으나^{6,7}) Ti이 많이 함유된 정방형 hysteresis loop를 갖는 PZT박막에 대해서는 거의 연구가 되어 있지 않다. 비 휘발성 기억 소자 용으로는 높은 잔류 분극과 이력 곡선의 정방형 특성이 바람직하며, Si소자와 집적공정을 하기 위해서는 낮은 온도에서도 결정화가 용이한 Ti농도가 높은 조성에 관심이 쏠리고 있다⁸).

전극 재료로 가장 많이 사용되는 Pt/Ti층은 열처리에 의한 Ti원자의 확산으로 Pt과 SiO₂의 접착력이 향상되고 PZT의 결정화를 촉진시키는 것으로 알려져 있다. 그러나, PZT

를 결정화할 때 발생하는 Ti, O, Pb, Si원소들의 상호 확산에 의해 전기적 특성이 영향받을 가능성이 있으므로^{9,10}) 가능한 저온 공정을 수행해야 한다. 이에 반해 Pt/TiO₂전극은 TiO₂의 우수한 확산 방지 특성으로 상호 확산을 방지할 수 있으므로 Pt 및 PZT의 구조를 변경시킬 가능성이 있으며 따라서 PZT특성에 영향을 줄 수 있다. 이 논문에서는 Pt/Ti과 Pt/TiO₂전극위에 각각 (111)과 (100) 우선방위의 PZT박막을 제작하여 그 특성의 변화를 조사하였다. 또한, 각각의 박막 위에 상부 전극의 두께를 변화시켜 우선방위가 다른 박막의 강유전체 특성의 두께 의존성을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 lead acetate-3-hydrate, zirconium isopropoxide, titanium isopropoxide를 precursor로 사용하였으며 butoxyethanol-용매로 합성하였다. Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃박막은 각각 Pt/Ti/SiO₂/Si과 Pt/TiO₂/SiO₂/Si기판위에 제조하였으며 박막 제조시 증발되는 PbO의 손실을 보상하기 위하여 PbO를 16% 과량 첨가하였다. Pt과 Ti를 dc magnetron sputtering방법으로 증착시켰으며 두께는 각각 100nm, 10nm이었다. Pt/TiO₂/SiO₂/Si기판의 경우

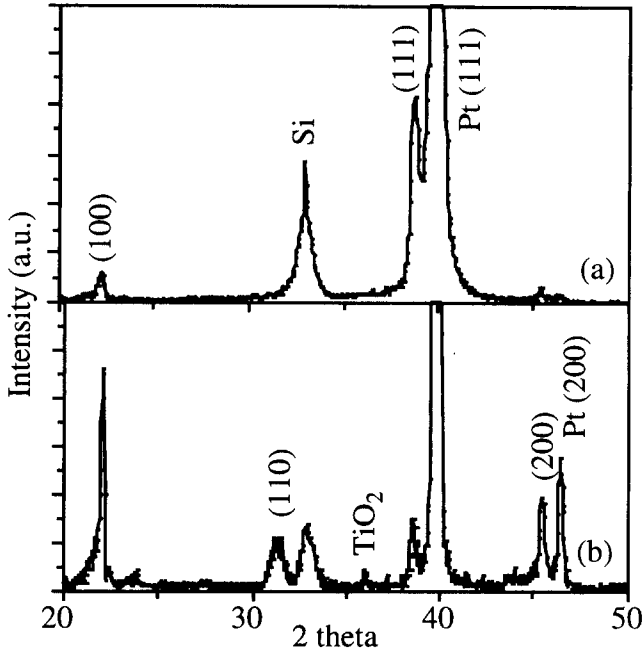


Fig. 1. XRD patterns of PZT films on (a) Pt/Ti (b) Pt/TiO₂ substrate.

Pt을 증착하기 전에 Ti을 700°C에서 5분간 공기 중에서 열처리시켰다. Pt과 SiO₂의 접착력을 향상시키고 PZT박막의 결정화를 촉진시키기 위하여 두가지 기판 모두 PZT 박막을 도포하기 전에 700°C에서 5분간 열처리시켰다. PZT박막은 3회 spin coating하였으며 각층마다 200°C에서 1분간 건조시킨 후 400°C에서 2분간 열분해시켰다. Perovskite결정화는 600°C에서 30분간 하였으며 최종 두께는 200nm였다. 상부전극은 Pt을 80nm sputtering시켰고 감광막을 마스크로 하여 Ar gas로 반응성 이온 식각(RIE)하였다. 그 후 600°C에서 10분간 열처리한 후 전기적 특성 변화를 관찰하였다. 상부전극의 두께 의존성을 조사하기 위하여 그 두께를 20~80nm까지 변화시켰다.

Polarization-voltage (P-V) hysteresis loop특성은 1kHz sine 파를 인가하여 modified Sawyer-Tower방법으로 측정하였다. Switching(Qs)과 non-switching(Qns) charge는 150ns폭의 bipolar pulse를 인가하여 측정하였다. Fatigue특성은 125ns pulse 폭을 2MHz로 인가하였으며 일정한 주기로 인가한 후 bipolar pulse를 인가하여 Qs과 Qns를 측정하였다. 전압의 변화에 따른 small signal capacitance와 conductance특성(C-V, G-V)은 HP4192A low frequency impedance analyzer로 측정하였다. 이 특성들은 20kHz에서 50mV oscillation전압으로 -5V에서 +5V로 변화시키고 그 후 다시 +5V에서 -5V로 변화시키면서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1에 PZT박막의 XRD pattern을 나타내었다. Pt/Ti전극 위의 박막은 강한 (111) peak와 약한 (100) peak를 보여주고 있다. 그러나, Pt/TiO₂전극 위의 박막은 강한 (100) peak와 약한 (110)와 (111) peak를 보여주고 있다. 다결정 PZT세라믹스의 XRD패턴에서 (110)면이 가

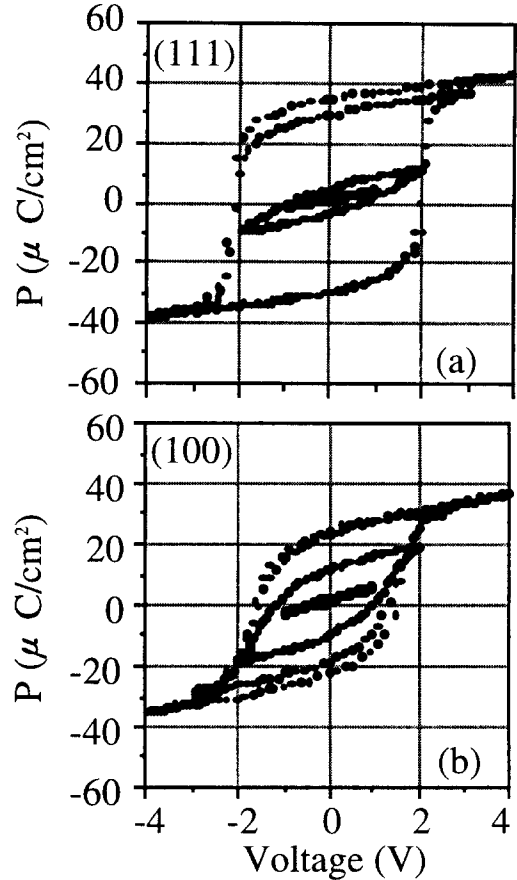


Fig. 2. Hysteresis loops of (111) and (100) preferred PZT films. The amplitudes of sine wave are 1, 2, 3, and 4V.

장 강한 회절 면인 것을 고려하면, Pt/Ti전극 위의 박막은 (111)이 우선방위이며 Pt/TiO₂전극 위의 박막은 (100)이 우선방위인 것을 알 수 있다. Pt/TiO₂전극 위의 Pt(200) peak가 (100) 우선방위와 밀접한 관련이 있는 것으로 판단되며 이는 TiO₂의 확산 방지 특성 때문으로 생각된다.

두 가지 전극위에 제작한 박막의 hysteresis loop를 그림 2에 나타내었다. 두 가지 박막 모두 3V에서 거의 포화되었다. (111) 우선방위의 박막은 (100) 우선방위의 박막에 비해 잔류분극 (Pr)과 항전압 (Vc)이 컸으며 좋은 squareness특성을 보여주고 있다. (111) 우선방위의 박막의 경우 잔류분극과 항전압이 각각 32μC/cm², 2V 정도이었으며 (100) 우선방위의 박막의 경우는 잔류분극과 항전압이 각각 22μC/cm², 1.5V 정도이었다.

각각의 결정방위에 따른 domain wall의 움직임을 관찰하기 위하여 전압의 변화에 따른 small signal capacitance (C-V)와 conductance (G-V)의 변화를 측정하였으며 그 결과를 그림 3에 나타내었다. Capacitance값이 최대가 되는 전압이 P-V loop에서의 항전압 값과 거의 일치하고 있다. (111) 우선방위의 박막은 큰 항전압에도 불구하고 (100) 우선방위의 박막에 비해 매우 급격한 C-V 및 G-V 변화를 보여주고 있으며 좁은 full width at half maximum (FWHM)을 보여주고 있다. 항전압 이하에서 관찰되는 급격한 capacitance값의 변화는 domain wall의 움직임에 의해 주로 결정된다¹¹⁾. 이 결과로부터 (111) 우선방위의 박막은 좁은 전압 범위에서 domain움직임이 거

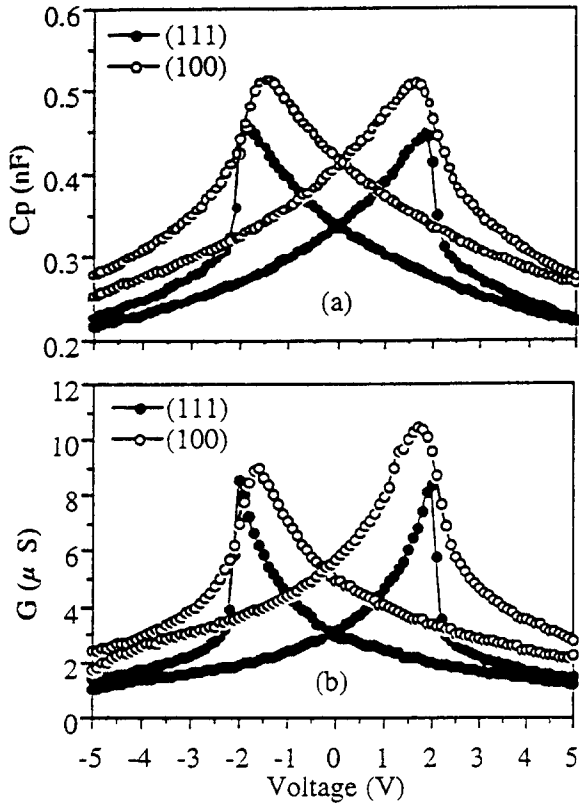


Fig. 3. C-V and G-V curves for (111) and (100) preferred films. The measurements were made at 20kHz and an oscillation level of 50mV with electrode area of $2 \times 10^{-4} \text{cm}^2$

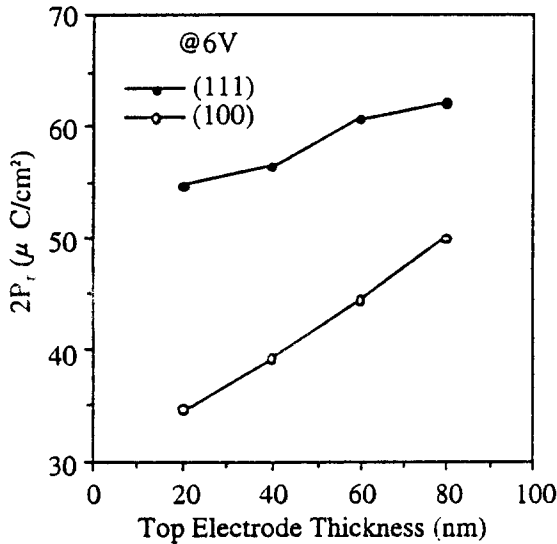


Fig. 4. Switching characteristics of (111) and (100) preferred films as a function of top electrode thickness.

의 모두 이루어지는 매우 집중된 domain 분포를 하고 있다는 것을 알 수 있다. 높은 전압에서 (100) 우선방위 박막의 capacitance가 (111) 우선방위 박막의 capacitance보다 큰 값을 보여주고 있다. 이는 Si기판 위의 (100) 우선방위 박막의 대부분은 유전상수가 큰 a-axis domain이라는 것을 알 수 있는데 이는 PZT박막이 Si보다 열팽창 계수가 커서 PZT박막이 인장응력을 받기 때문이다. 또한, (100) 우

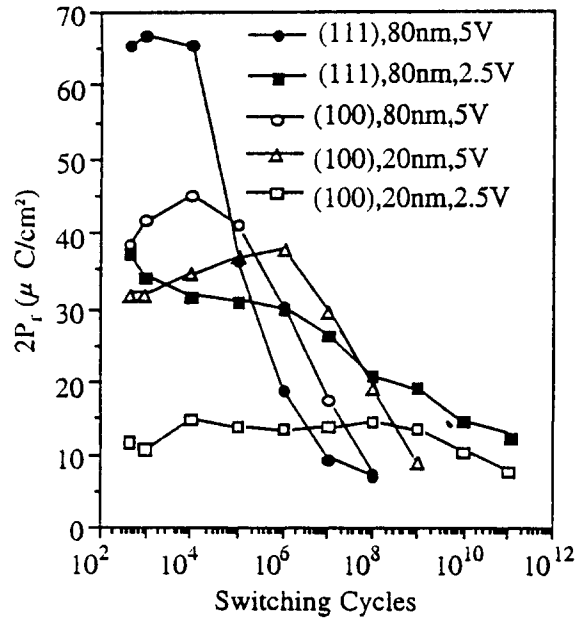


Fig. 5. Fatigue characteristics of PZT films with different preferred orientation, top electrode thickness, and pulse amplitude.

선 방위의 박막의 큰 conductance는 메모리 소자의 응용시 power 손실이며 열로 방출되므로 바람직하지 못하다.

상부 백금 전극의 열처리 는 백금에 열응력을 인가시키며 따라서 PZT박막의 특성에 영향을 미칠 수 있다^{12,13}. 상부 전극의 열처리에 의한 열응력의 효과를 조사하기 위해 switching 전하의 두께 의존성을 측정하였다. Switching 전하 (Q_s)와 nonswitching (Q_{ns}) 전하의 차이인 net switching 전하값 ($2P_r = Q_s - Q_{ns}$)은 메모리 응용에서 가장 중요한 특성이다. 그림 4에 상부전극의 두께 변화에 따른 $2P_r$ 값을 나타내었다. 같은 상부전극의 두께에 대해서 (111) 우선방위의 박막이 (100) 우선방위의 박막의 값보다 큰 $2P_r$ 값을 나타내었다. 그러나, (100) 우선방위의 박막의 기울기가 (111) 우선방위의 박막의 기울기보다 큰 것을 알 수 있다. 즉, 이 상부전극의 두께 의존성이 큰 것으로 나타났는데 이는 Pt/PZT/Pt 구조를 고온 열처리 후 상온으로 냉각하는 동안 상부전극의 압축 응력을 수용하기 위하여 a-axis에서 c-axis로 (100) domain의 재정렬이 일어날 수 있다는 것을 의미한다. Stress 효과는 분극축이 stress 인가 방향과 평행할 때 최대가 되므로 c-축이 분극축인 정방정계의 경우 (100) 우선방위를 하고 있는 박막에서 더욱 크게 나타나는 것으로 판단된다. G.A.C.M Spierings 등은¹² MPB 조성에서 상부전극을 열처리할 때 발생하는 열응력 효과를 관찰하였는데 본 연구 결과와 유사한 결과를 발표하였다.

상부전극의 두께가 fatigue 특성에 미치는 영향을 측정하였으며 그 결과를 그림 5에 나타내었다. 같은 pulse 크기 및 상부전극의 두께에 대해서 (111) 우선방위의 박막이 (100) 우선방위의 박막보다 초기의 $2P_r$ 값은 컸으나 104 cycle 후의 감소율도 매우 컸다. 이것은 초기 분극이 클수록 fatigue도 빨리 진행되는 일반적인 현상이다. 중요한 것

은 fatigue율은 pulse크기 및 상부전극의 두께를 줄이면 감소하여 내구성이 향상된다는 것이다. Pulse크기를 낮추면 내구성이 향상된다는 것은 잘 알려져 있으나¹⁴⁾ 상부전극의 두께 감소도 내구성을 향상시켰으며 이는 얇은 상부전극의 박막은 작은 열응력으로 기계적인 poling이 작아서 초기의 switching전하는 적으나 partial switching에 의하여 내구성 특성이 향상되는 것으로 판단된다.

4. 결 론

Pt/Ti/SiO₂/Si 기판 위에 제작한 (111) 우선방위의 PZT박막은 Pt/TiO₂/SiO₂/Si 기판 위에 제작한 (100) 우선방위의 PZT박막에 비해 큰 잔류분극과 항진계를 갖고 있으며 좋은 squareness 특성을 보여주었다. 상부전극의 두께 변화에 따른 switching전하의 변화율은 (100) 우선방위의 PZT박막에서 컷으며 이는 Pt/PZT/Pt capacitor를 열처리 할 때 발생하는 상부전극의 기계적인 stress의 영향으로 설명될 수 있다. 얇은 상부전극의 박막은 두꺼운 상부전극의 박막보다 초기 분극은 작으나 적은 기계적인 poling으로 인하여 partial switching 영역이 넓어져서 내구성 특성이 향상되었다.

감사의 글

이 논문은 1996년도 조선대학교 학술연구비의 지원을 받아 연구되었으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J.F.Scott and C.A.Araujo, *science* **246**, (1989) 1400.
2. R. Moazzami, C. Hu, and W.H. Shepherd, *IEEE*

- Trans. Electron Devices* **39**, (1992) 2044.
3. K. Aoli, Y. Fukuda, K. Numata, and A. Nishimura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (1994) 5155.
4. H.D. Chen, K.R. Udayakumar, C.J. Gaskey, and L. E. Cross, *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995) 3411.
5. H.N. Al-Shareef, K.R. Bellur, O. Auciello, X. Chen, A.I. Kingon, *Thin Solid Films*, **252** (1994) 38.
6. K. Aoki, Y. Fukuda, K. Numata, and A. Nishimura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** (1994) 746.
7. K.Nashimoto, and S. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (1994) 5142.
8. I.K. Naik, L.E. Sanchez, S.Y. Wu, and B.P. Maderie, *Integrated Ferroelectrics* **2**, (1992) 133.
9. R. Bruchaus, D. Pitzer, O. Eibl, U. Scheithauer, and W.Hoester, *Mater. Res. Soc. Sympo. Proc.* **254** (1991) 123.
10. J.F. Scott, C.A. Araujo, B.M. Melnick, L.D.Mc. Millan, and R. Zuleeg, *J. Appl. Phys.* **70** (1991) 383
11. G.A.C.M. Spierings, M.J.E. Ulenaers, G.L.M. Kampschoer, H.A.M. van Hal, and P.K. Larsen, *J. Appl. Phys.* **70** (1991) 2290.
12. G.A.C.M. Spierings, G.J.M. Dormans, W.G.J. Moors, M.J.E. Ulenaers, and P.K. Larsen, *J. Appl. Phys.* **78** (1995) 1926.
13. S.B. Desu, *J. Electrochem. Soc.* **140** (1993) 2981.
14. P.K. Larsen, G.J.M. Dormans, D.J. Taylor, and P.J. van Veldhoven, *J. Appl. Phys.* **76** (1994) 2405.