

상부전극 두께가 우선방위를 갖는 Pb(Zr,Ti)O₃ 박막의 강유전체 특성에 미치는 영향

고기연 · 이은구 · 이종국 · 박진성 · 김선재*
조선대학교 재료공학과(수송기계부품 공장자동화 연구센터)
:한국원자력연구소 원자력재료기술개발팀
(1999년 5월 6일 접수)

Effects of Top Electrode Thickness on Ferroelectric Properties of Preferentially Oriented Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films

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

Department of Materials Engineering, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea
*Advanced Nuclear Materials Development Team.
Korea Atomic Energy Research Institute, Taejeon 305-353, Korea
(Received May 6, 1999)

초 록

상부전극의 두께 변화에 따른 (111)과 (100) 우선방위를 갖는 Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ 박막의 강유전체 특성과 신뢰성특성을 조사하였다. (111) 우선방위의 조성의 박막은 180° 도메인 스위칭을 하여 90° 도메인 스위칭을 하는 (100) 우선방위의 박막보다 사각형 모양의 이력곡선 특성과 급격한 small signal capacitance 변화를 보여주었다. (111) 우선방위의 경우 정방정상의 박막은 능면정상의 박막과는 다른 양상의 도메인 스위칭을 하였다. 상부전극의 두께가 얇은 박막은 기계적인 응력의 감소로 인하여 초기에는 작은 스위칭 전하를 갖고 있으나 부분 스위칭 영역이 확대되어 내구성이 향상되었다

ABSTRACT

Ferroelectric properties and reliability characteristics of (111) and (100) preferentially oriented tetragonal Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ (PZT) thin film capacitors have been investigated as a function of the top electrode thickness. The (111) preferentially oriented film exhibits 180° domain switching process with better squareness of hysteresis loop and abrupt change of small signal capacitance-voltage comparing to the (100) preferentially oriented film having 90° domain switching process. The domain switching process of tetragonal phase PZT is different from that of rhombohedral phase. The film with thinner top electrode shows less initial switching polarization due to less compressive stress, but it exhibits better endurance characteristics due to enhancing partial switching region.

Key words : Preferred orientation, Ferroelectric thin films, Hysteresis loop, Stress

1. 서 론

강유전체 재료는 분극 축을 갖고 있으므로 결정 방위에 따라 물리적, 전기적 특성이 매우 다르다. 또한, 기판과 전극의 종류에 따라 박막에 인가되는 응력이 다르므로 다양한 종류의 기판과 전극에 따른 전기적 특성 연구는 강유전체 재료의 응용에 필수적이며 따라서 많은 연구가 이루어지고 있다.^{1,7)} PZT 경우 Morphotropic Phase Boundary (MPB) 조성보다 Ti가 많이 함유된 박막은 상대적으로 저온에서도 perovskite 구조로 성장이 잘 되는 것으로 알려져 있다. 비 휘발성 기억 소자 용으로는 높

은 잔류 분극과 낮은 항전압을 갖는 사각형 모양의 이력곡선 특성을 갖는 박막이 바람직하며, Si 소자와 직접공정을 하기 위해서는 낮은 온도에서도 결정화가 용이한 Ti 농도가 높은 조성에 관심이 쏠리고 있다.⁸⁾

전극 재료로 가장 많이 사용되는 Pt/Ti 층의 Ti는 Pt과 SiO₂의 접착력이 향상시키고 Pt을 통한 Ti의 out-diffusion으로 PZT의 결정화를 촉진시키는 것으로 알려져 있다.⁹⁾ 그러나, PZT를 결정화할 때 발생하는 Ti, O, Pb, Si 원소들의 상호 확산에 의해 전기적 특성이 영향받을 가능성이 있는 것으로 보고되고 있다.¹⁰⁾ 이에 반해 Pt/TiO₂ 전극은 Ti의 확산을 줄일 수 있으므로 Pt 및 PZT

의 구조를 변경시킬 가능성이 있고 따라서 PZT 특성과 신뢰성에 영향을 줄 수 있다.

이 논문에서는 Pt/Ti과 Pt/TiO₂ 전극위에 각각 (111)과 (100) 우선방위의 정방정상의 PZT 박막을 제작하여 상부전극의 두께 변화에 따른 용력 효과를 각각의 우선방위에 대하여 전기적특성과 신뢰성특성의 변화를 조사하였다. 또한, 다양한 조성(Zr/Ti)을 갖는 (111) 우선방위의 PZT 박막을 제작하여 결정 구조의 변화에 따른 도메인 스윙칭 과정을 small signal capacitance-voltage 특성을 측정하여 고찰하였다.

2. 실험방법

졸-겔 법의 Precursor는 lead acetate-3-hydrate, zirconium isopropoxide, titanium isopropoxide를 사용하였으며 butoxyethanol 용매로 합성하였다. Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ 박막은 각각 Pt/Ti/SiO₂/Si과 Pt/TiO₂/SiO₂/Si 기판위에 제조하였으며 박막 제조시 증발되는 PbO의 손실을 보상하기 위하여 PbO를 16% 과량 첨가하였다. 다양한 조성(Zr/Ti)의 박막을 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판위에 증착하여 도메인 스윙칭 현상을 비교하였다. Pt와 Ti를 dc magnetron sputtering 방법으로 증착시켰으며 두께는 각각 100 nm, 10 nm이었다. Pt/TiO₂/SiO₂/Si 기판의 경우 Pt를 증착하기 전에 Ti를 700°C에서 5분간 공기 중에서 열처리시켰다. Pt와 SiO₂의 접착력을 향상시키고 PZT 박막의 결정화를 촉진시키기 위하여 두가지 기판 모두 PZT 박막을 도포하기 전에 700°C에서 5분간 열처리시켰다. PZT 박막은 3회 spin coating 하였으며 각층마다 200°C에서 1분간 건조시킨 후 400°C에서 2분간 열분해시켰다. Perovskite 결정화는 600°C에서 30분간 하였으며 최종 두께는 200 nm였다. 상부전극은 Pt를 80nm sputtering 시켰고 감광막을 마스크로 하여 Ar gas로 반응성 이온 식각하였다. 그 후 600°C에서 10분간 열처리한 후 전기적 특성 변화를 관찰하였다. 상부전극의 두께 의존성을 조사하기 위하여 그 두께를 20~80 nm까지 변화시켰다.

Polarization-voltage(P-V) hysteresis loop 특성은 Radiant사의 RT66A를 이용하여 측정하였다. 스윙칭(Qs)과 비스윙칭(Qns) 전하는 150ns 폭의 bipolar pulse를 인가하여 측정하였다. 반복되는 스윙칭에 의해 나타나는 fatigue 특성은 125ns pulse 폭을 2 MHz로 인가하였으며 일정한 주기로 인가한 후 Qs과 Qns를 측정하였다. 전압의 변화에 따른 small signal capacitance (C-V)와 conductance 특성(G-V)은 HP4192A low frequency impedance analyzer로 측정하였다. 이 특성은 20 kHz에서 50 mV oscillation전압으로 -5V에서 +5V로 변화시킨 후 다시 +5V에서 -5V로 변화시키면서 측정하였다

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에 정방정상을 갖는 PZT(20/80) 박막의 XRD pattern을 나타내었다. Pt/Ti 전극 위의 박막은 강한 (111) peak와 약한 (100) peak를 보여주고 있다. 그러나, Pt/TiO₂ 전극 위의 박막은 강한 (100) peak와 약한 (110)와 (111) peak를 보여주고 있다. 다결정 PZT 세라믹스의 XRD 패턴에서 (110)면이 가장 강한 회절 면인 것을 고려하면, Pt/Ti 전극 위의 박막은 (111)이 우선방위이며 Pt/TiO₂ 전극 위의 박막은 (100)이 우선방위인 것을 알 수 있다. Pt/TiO₂ 전극 위의 Pt(200) peak가 (100) 우선방위와 밀접한 관련이 있는 것으로 판단된다. 즉, Pt(111)에 비하여 적은 양의 Pt(200) 결정립이 존재하게 되면, PZT 박막은 (100) 우선방위로 성장하였는데 이는 PZT 박막의 경우 (100) 결정립의 결정성장 속도가 (111) 보다 빠르기 때문으로 판단된다.⁹⁾

우선방위가 다른 PZT(20/80) 박막을 5V에서 측정된 이력곡선을 Fig. 2에 나타내었다 (111) 우선방위의 박막은 (100) 우선방위의 박막에 비해 잔류분극 (Pr)과 항전압 (Vc)이 컸으며 좋은 squareness 특성을 보여주고 있다. (111) 우선방위의 박막의 경우 잔류분극과 항전압이 각각 32 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 2.2 V 정도이었으며 (100) 우선방위의 박막의 경우는 각각 23 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 1.7 V 정도이었다.

결정 우선방위에 따른 도메인의 움직임을 관찰하기 위

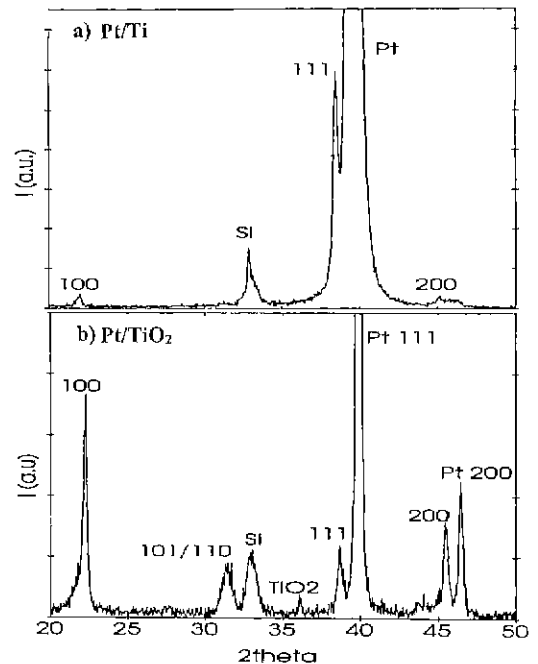


Fig. 1. XRD patterns of PZT(20/80) films on (a) Pt/Ti (b) Pt/TiO₂ substrates

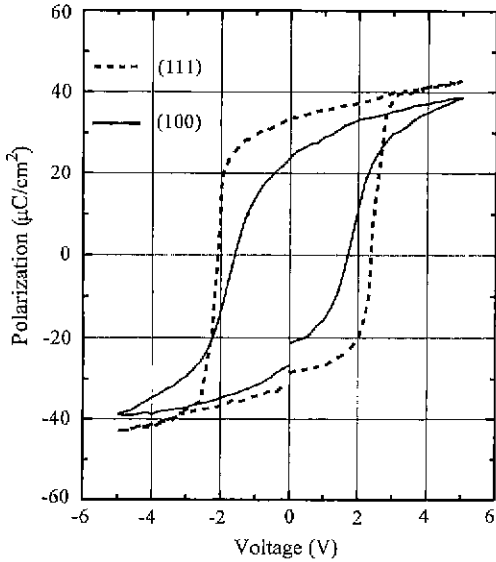


Fig. 2. Hysteresis loops of (111) and (100) preferentially oriented PZT(20/80) films

하여 전압의 변화에 따른 small signal capacitance(C-V)와 conductance(G-V)의 변화를 측정하였으며 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 캐패시턴스 값이 최대가 되는 전압이 P-V 이력곡선에서의 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 반가폭(full width at half maximum, FWHM)을 보여주고 있다. 항전압 이하에서 관찰되는 급격한 capacitance값의 변화는 주로 도메인의 움직임에 의해 결정된다.¹¹⁾ 이 결과로부터 (111) 우선방위의 박막은 180° 도메인에 의하여 스위칭이 일어나는 반면에 (100) 우선방위의 박막은 90° 도메인에 의하여 스위칭이 되는 것을 알 수 있다. (100) 우선 방위의 박막의 큰 conductance는 메모리 소자의 응용시 power 손실이며 열로 방출되므로 바람직하지 못하다.

PZT 박막의 경우 조성 변화에 따라 구조가 변하므로 상부 전극의 두께 변화에 의한 stress 영향도 조성에 따라 다를 수 있다. PZT 박막의 조성 변화에 따른 스위칭 특성을 관찰하기 위하여 다양한 조성의 PZT 박막을 제작하였으며 이력곡선과 C-V 변화를 측정하였다. Fig. 4에 (111) 우선방위를 갖는 박막의 이력곡선을 나타내었다. Fig. 4를 보면 Ti 조성이 증가할수록 잔류분극과 항전압이 증가하였으며 정방정상을 갖는 PZT(40/60) 조성의 박막은 능면정상을 갖는 PZT(60/40) 조성의 박막에 비해 양호한 사각형 모양의 이력곡선을 보여주고 있으므로 좋은 signal to noise 비를 갖기 예상된다.¹²⁾ 이와같은 조성 변화에 따른 이력곡선의 특성을 Fig. 2의 PZT(20/80) 조

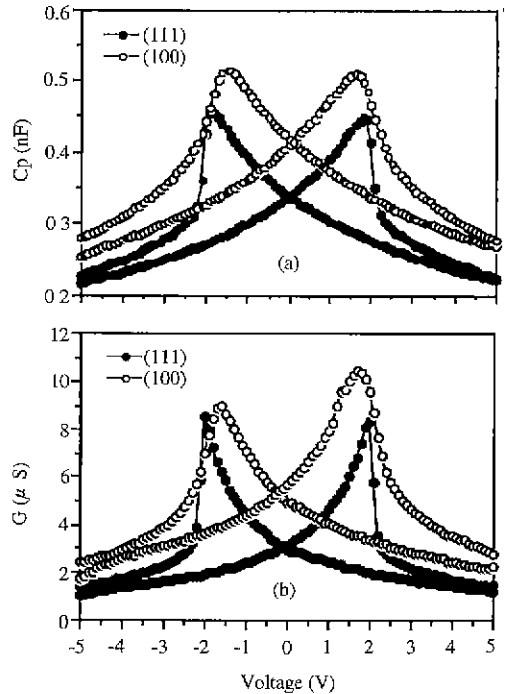


Fig. 3. C-V and G-V curves for (111) and (100) preferentially oriented PZT(20/80) films.

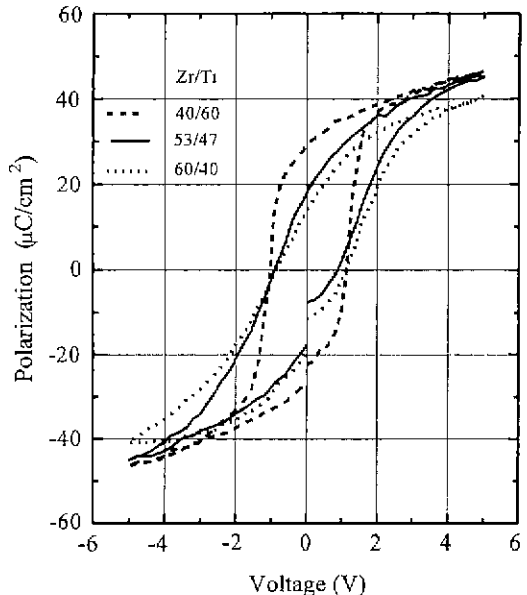


Fig. 4. Hysteresis loops of (111) preferentially oriented PZT films with various Zr/Ti ratios.

성의 결과와 비교하면 능면정상을 갖는 PZT 박막은 90° 도메인에 의하여 스위칭이 되며 정방정상을 갖는 PZT의 박막은 180° 도메인에 의하여 스위칭이 일어나는 것으로

판단된다.

Fig. 5에 (111) 우선방위를 갖는 박막의 C-V 곡선을 나타내었다. 정방정상을 갖는 PZT(40/60) 조성의 박막은 매우 급격한 캐패시턴스의 변화를 보여주고 있으며 능면정상을 갖는 PZT(60/40) 조성의 박막은 완만한 변화를 보여주고 있다. 이러한 결과로 보아 같은 (111) 우선방위를 갖는 박막이라도 c-축이 분극축인 정방정상의 박막은 180° 도메인에 의하여 스윗칭이 되나 [111] 방향이 분극축인 능면정상의 박막은 90° 도메인에 의하여 스윗칭이 일어나는 것을 알 수 있다.

상부 Pt 전극의 열처리에는 Pt에 열응력을 인가시키며 따라서 PZT 박막의 특성에 영향을 미칠 수 있다.^{13,14)} 상부 전극의 열처리에 의한 열응력의 효과를 조사하기 위해 스윗칭 전하의 전극두께 의존성을 측정하였다. 스윗칭 전하(Qs)와 비스윗칭(Qns) 전하의 차이인 알짜 스윗칭 전하값(2Pr=Qs-Qns)은 메모리 응용에서 가장 중요한 특성이다. Fig. 6에 PZT(20/80) 조성에 대하여 상부전극의 두께 변화에 따른 2Pr 값을 나타내었다. 같은 상부전극의 두께에 대해서 (111) 우선방위의 박막이 (100) 우선방위의 박막의 값보다 큰 2Pr 값을 나타내었다. 이는 Pt/TiO₂ 전극 위의 (100) 우선방위 박막은 대부분이 c-축이 아니고 a-축인 것을 알 수 있는데 이는 PZT 박막이 Si 기판보다 열팽창 계수가 커서 PZT 박막이 인장응력을 받기 때문이다. 또한, (100) 우선방위의 박막의 기울기가 (111) 우선방위의 박막의 기울기보다 큰 것을 알 수 있다. 즉, Pt 상부전극의 두께 의존성이 큰 것으로 나타났는데 이는 Pt/PZT/Pt 구조를 고온열처리 후 상온으로 냉각하는 동안 상부전극의 압축응력을 수용하기 위하여 a-축에서 c-축으로 (100) 도메인의 재정렬이 일어날 수 있다는 것을 의미

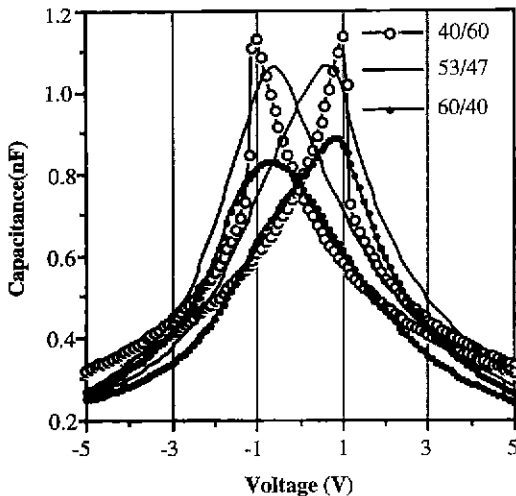


Fig. 5. C-V curves for (111) preferentially oriented films with various Zr/Ti ratios.

한다. 응력 효과는 분극축이 응력인가 방향과 평행할 때 최대가 되므로 c-축이 분극축인 정방정상의 경우 (111) 우선방위의 박막보다는 a-축으로 정렬된 (100) 우선방위의 박막에서 더욱 크게 나타나는 것으로 판단된다.

상부전극의 두께가 피로 특성에 미치는 영향을 측정하였으며 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 같은 pulse 크기 및 상부전극의 두께에 대해서 (111) 우선방위의 박막이 (100) 우선방위의 박막보다 초기의 2Pr 값은 컸으나 10⁴

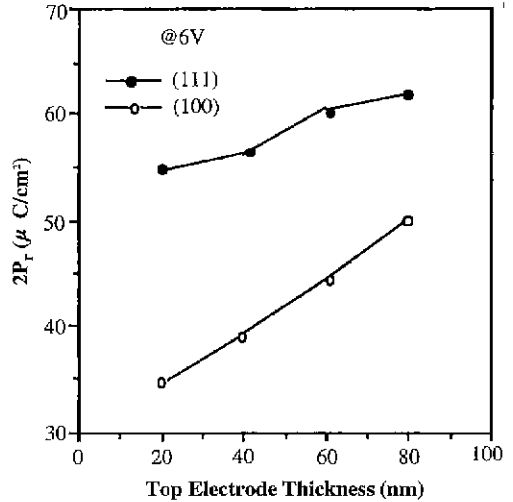


Fig. 6. Switching characteristics of (111) and (100) preferentially oriented PZT(20/80) films as a function of the thickness of top electrode.

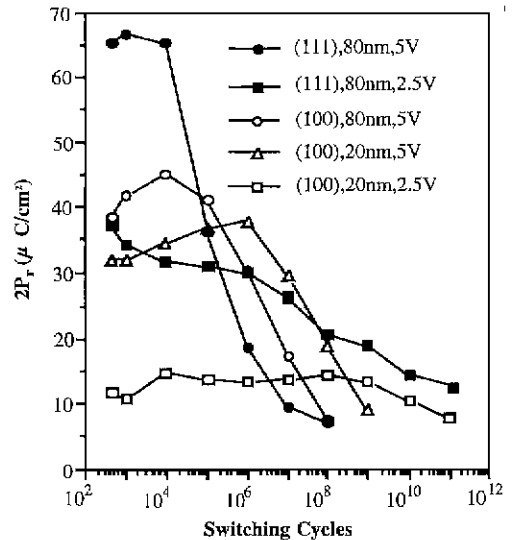


Fig. 7. Fatigue characteristics of PZT(20/80) films with different preferred orientation, top electrode thickness, and pulse amplitude.

cycle 후의 감소율도 매우 컸다. 이것은 초기 분극이 클수록 피로도 빨리 진행되는 일반적인 현상이다. 중요한 것은 피로율은 pulse 크기 및 상부전극의 두께를 줄이면 감소하여 내구성이 향상된다는 것이다. Pulse 크기를 낮추면 내구성이 향상된다는 것은 이미 보고 되고 있으나¹⁵⁾ 상부전극의 두께 감소도 내구성을 향상시켰다. 이는 얇은 상부전극의 박막은 작은 열응력으로 기계적인 poling이 작아서 초기의 스윛칭전하는 적으나 부분 스윛칭에 의하여 내구성 특성이 향상되는 것으로 판단된다.

4. 결 론

(111) 우선방위의 PZT 박막은 (100) 우선방위의 PZT 박막에 비해 큰 잔류분극과 항전계를 갖고 있으며 좋은 squareness 특성과 급격한 캐패시턴스의 변화를 보여주었다. (111) 우선방위의 박막의 경우 정방정상의 박막은 180° 도메인 스윛칭을 하였으나 능면정상의 박막은 90° 도메인 스윛칭을 하였다. 상부전극의 두께 변화에 따른 스윛칭전하의 변화율은 (100) 우선방위의 PZT 박막에서 컸으며 이는 Pt/PZT/Pt 캐패시터를 열처리 할 때 발생하는 상부전극의 기계적 응력의 영향으로 설명될 수 있다. 얇은 상부전극의 박막은 두꺼운 전극의 박막보다 초기 분극은 작으나 적은 기계적인 poling으로 인하여 부분 스윛칭 영역이 넓어져서 내구성 특성이 향상되었다.

감사의 글

본 연구는 1998년 학술진흥재단 과학기술기초중점연구지원(과제번호, 1998-017-E00136)에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. J. F. Scott and C. A. Araujo. "Ferroelectric Memories," *Science* **246**, 1400-1405 (1989)
2. R. Moazzami, "Ferroelectric Thin Film Technology for Semiconductor Memory," *Semicond. Sci. Technol.* **10**, 375-390 (1995)
3. K. Aoli, Y. Fukuda, K. Numata and A. Nishimura, "Dielectric Properties of (111) and (100) Lead-Zirconate-Titanate Films Prepared by Sol-gel Technique," *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 5155-5158 (1994).
4. H. D. Chen, K. R. Udayakumar, C. J. Gaskey and L. E. Cross. "Electrical Properties Maxima in Thin Films of the Lead Zirconate-Lead Titanate Solid Solution System," *Appl. Phys. Lett.* **67**, 3411-3413 (1995).
5. C. K. Baulingay and S. K. Dey, "Dopant Compensation Mechanism and Leakage Current in Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ Thin Films," *Thin Solid Films* **272**, 112-115 (1994).
6. C. K. Kwok and S. B. Desu, "Formation Kinetics of PbZr_xTi_{1-x}O₃ Thin Films," *J. Mater. Res.* **7**, 1728-1733 (1994).
7. K. Nashimoto and S. Nakamura. "Preparation and Characterization of Sol-gel Derived Epitaxial and Oriented Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ Thin Films," *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 5142-5150 (1994).
8. I. K. Naik, L. E. Sanchez, S. Y. Wu and B. P. Madrice, "Improved Switching Endurance of Lead Zirconate-Titanate Capacitors for Nonvolatile Memory Applications," *Integrated Ferroelectrics* **2**, 133-145 (1992)
9. G. J. Willem, D. J. Wouters, H. E. Maes and R. Nouwen, "Nucleation and Orientation of Sol-gel PZT Films on Pt Electrode," *Integrated Ferroelectrics* **15**, 19-28 (1997).
10. J. F. Scott, C. A. Araujo, B. M. Melnick, L. D. McMillan and R. Zuleeg, "Quantitative Measurement of Space-charge Effects in Lead Zirconate-Titanate Memories," *J. Appl. Phys.* **70**, 382-388 (1991).
11. G. A. C. M. Spierings, M. J. E. Ulenaeers, G. L. M. Kampschoer, H. A. M. van Hal and P. K. Larsen. "Preparation and Ferroelectric Properties of Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃ Thin Films by Spin Coating and Metalorganic Decomposition," *J. Appl. Phys.* **70**, 2290-2298 (1991).
12. T. Mihara, H. Yoshimou, H. Watanabe and C. A. Araujo, "Depolarization Characteristics in Sol-gel Ferroelectric Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O₃ Thin Film Capacitors," *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 2380-2388 (1995).
13. G. A. C. M. Spierings, G. J. M. Dormans, W. G. J. Moors, M. J. E. Ulenaeers and P. K. Larsen, "Stress in Pt/Pb(Zr,Ti)O₃/Pt Thin-film Stacks for Integrated Ferroelectric Capacitors," *J. Appl. Phys.* **78**, 1926-1933 (1995).
14. D. P. Vijay and S. B. Desu, "Electrode for Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ Ferroelectric Thin Films," *J. Electrochem Soc.* **140**, 2640-2645 (1993).
15. P. K. Larsen, G. J. M. Dormans, D. J. Taylor, and P. J. van Veldhoven, "Ferroelectric Properties and Fatigue of Pb(Zr_{0.51}Ti_{0.49})O₃ Thin Films of Varying Thickness: Blocking Layer Model," *J. Appl. Phys.* **76**, 2405-2413 (1994).