

RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 제작된
Pb[(Zr,Sn)/Ti]NbO₃ 박막의 결정구조와 전기적 특성

최우창*, 최용정**, 최혁환*, 이명교*, 권태하*

Crystalline structures and electrical properties of Pb[(Zr,Sn)/Ti]NbO₃

Thin Films deposited using RF Magnetron Sputtering Method

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

요 약

10 mole%의 과잉 PbO가 첨가된 타겟을 이용하여 (La_{0.5}Sr_{0.5})CoO₃(LSCO)/Pt/Ti/SiO₂/Si 위에 RF 마그네트론 스퍼터링 방법을 이용하여 Pb_{0.99}[(Zr_{0.6}Sn_{0.4})_{0.9}Ti_{0.1}]_{0.98}Nb_{0.02}O₃(PNZST) 박막을 증착시켰다. 500 °C의 기판온도, 80 W의 RF power에서 증착된 박막은 급속열처리(RTA)후에 페로브스카이트 상으로 결정화되었다. 650 °C, 공기중에서 10초동안 열처리된 박막이 가장 우수한 결정성과 전기적 특성을 나타내었다. 이러한 박막으로 제작된 PNZST 커패시터는 약 20 μC/cm² 정도의 잔류분극과 약 50 kV/cm 정도의 항전계를 나타내었다. 또한, 2.2×10⁹의 스위칭 후에도 잔류분극의 감소는 10 % 미만이었다.

Abstract

Pb_{0.99}[(Zr_{0.6}Sn_{0.4})_{0.9}Ti_{0.1}]_{0.98}Nb_{0.02}O₃(PNZST) thin films were deposited by 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 substrate temperature of 500 °C, and at RF power of 80 W 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 structures and electrical properties. The fabricated PNZST capacitor had a remanent polarization value of about 20 μC/cm² and coercive field of about 50 kV/cm. The reduction of the polarization after 2.2×10⁹ switching cycles was less than 10 %.

1. 서 론

최근들어 강유전 박막을 이용한 불휘발성 기억소자에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다¹⁻⁹. 이러한 강유전 물질들 중에서 불휘발성 기억소자에 가장 적합한

것은 Pb(Zr,Ti)O₃(PZT)계 산화물이라고 알려져있다^{1,2}. 하지만, PZT계 산화물은 Pb의 휘발, 막의 피로, 하부 전극과 강유전 박막사이의 계면에 존재하는 공간 전하 등의 많은 문제점들이 아직까지 해결되지 않고있다^{1,2}. 이런 문제점들을 해결하기 위해 SrBi₂Ta₂O₉나 SrBi₂NbO₉ 등의 산화물을 이용한 적층구조 형태의 강유전 박막을 적용하거나, La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃(LSCO), RuO₂, IrO₂등과 같은 전도성 산화물 전극을 이용하고있다³⁻⁵.

* 부경대학교 전자공학과(Dept. of Electronic Eng., Pukyong National University)

** 코닉시스템 주식회사(Kornic System Corporation)
<접수일자 : 1999년 12월 20일>

그러나, 이와 같은 박막들로 제작된 소자들은 잔류 분극량(P_r)이 감소하고 항전계(E_c)가 증가하는 특성을 나타내었고, 산화물 전극을 이용할 경우, 전극의 전도도가 감소하였다.

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^[6]. 또한, 반강유전 물질은 항전계가 낮아서 용이한 분극 반전을 할 수 있으며, 적당한 원소의 도핑에 의해서 강유전 특성을 가진다고 알려져 있다^[6].

본 연구에서는 박막의 결정성과 전기적 특성을 향상시키기 위해 기존의 PZT 물질에 Sn과 Nb등의 불순물을 첨가하여 PNZST 박막을 제작하였다. PNZST 박막은 LSCO/Pt/Ti 전극 위에 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 증착되어, 급속열처리(Rapid Thermal Annealing)하였다. 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 SiO_2 를 성장시킨 (100) 방향의 p-형 Si 웨이퍼를 사용하였다. LSCO/Pt/Ti 전극은 SiO_2/Si 기판에 RF 마그네트론 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 $400^\circ C$ 의 기판온도, 50 W의 RF power, $Ar:O_2=5:5$ 의 분위기에서 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 증착되었고, 결정성을 향상시키면서 비저항을 낮추기 위해 $700^\circ C$ 의 산소 분위기에서 30분 동안 열처리하였다^[7].

PNZST 박막은 10 mole%의 PbO 가 과잉 첨가된 세라믹 타겟을 이용하여 RF power와 기판온도를 변화시키면서 300 nm의 두께로 증착하였다^[7]. PNZST 박막의 증착조건은 표 1에 나타내었다. 박막의 결정성을 향상시켜 페로브스카이트 구조를 얻기 위해서, 증착된 박막은 표 2와 같은 다양한 조건에서 급속열처리하였다. 그

런 다음 0.25 mm^2 의 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.

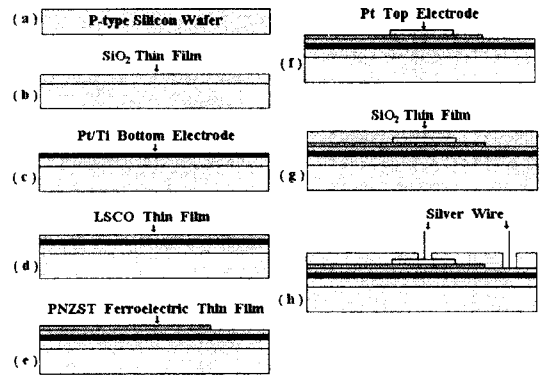


그림 1. PNZST 커패시터의 제작과정

Fig. 1. Fabrication procedure of the PNZST capacitor.

표 1. PNZST 박막의 스퍼터링 조건

Table 1. Sputtering conditions of the PNZST 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	60 ~ 100 W
gas ratio	Ar : O_2 = 9 : 0.5
base pressure	1×10^{-6} Torr
gas pressure	10 mTorr
sub. temp.	$350 \sim 500^\circ C$
thickness	300 nm

표 2. PNZST 박막의 열처리 조건

Table 2. RTP conditions of the PNZST thin film.

ambient	air
temperature	$550 \sim 700^\circ C$
time	5 ~ 60 seconds

III. 결과 및 검토

PZT계 박막을 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 증착할 경우, 그 결정성은 RF power, 기판온도, 전극 재료, 박막의 두께, 열처리 조건에 따라 크게 좌우된다^[8]. 그림 2는 500 °C의 기판온도, Ar:O₂ = 9:0.5의 증착 분위기에서 RF power의 변화에 따라서 증착된 PNZST 박막의 X-선 회절곡선을 나타낸 것이다. 60 W의 power에서 증착된 PNZST 박막의 경우, 40° 부근에서 (111) 방향의 Pt 피크가 가장 우세하였고, 29° 부근에서 pyrochlore 상이 우선 배향되어 있음이 관찰되었다. 그림 2(c)에서와 같이 RF power가 80 W로 증가할수록 29° 부근의 pyrochlore 상이 소멸되면서, 30.9° 에서 (110) 방향의 PNZST 페로브스카이트 상이 나타났다. 하지만, 90 W 이상의 power에서 증착된 PNZST 박막의 경우에는 페로브스카이트 상과 pyrochlore 상이 공존하는 것을 알 수 있다[그림 2(d), (e)]. 일반적으로 RF power가 증가할수록 기판에 도달하는 입자의 에너지가 증가하여 이동도가 증가된다^[7]. 입자의 이동도는 박막의 결정성에 큰 영향을 미치므로, 80 W의 power에서 스퍼터링된 입자의 이동도가 단일 방향의 페로브스카이트 상을 형성하는데 가장 적합하다고 생각된다.

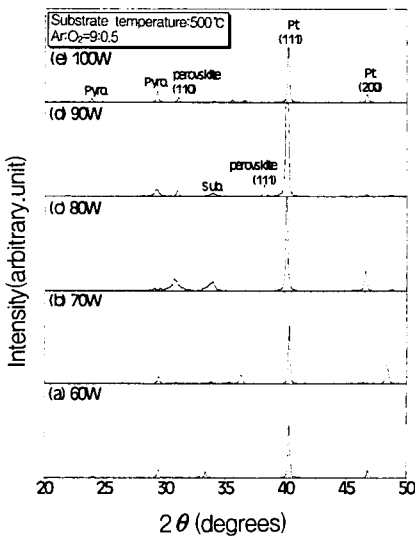


그림 2. RF power의 변화에 따라서 증착된 PNZST 박막의 X-선 회절곡선

Fig. 2. XRD patterns of the PNZST thin films deposited at the different RF power.

그림 3은 Ar:O₂ = 9:0.5의 증착분위기, 80 W의 RF power에서 기판온도에 따른 PNZST 박막의 결정성의 변화를 나타낸 것이다. 350 °C와 400 °C의 기판온도에서 증착된 PNZST 박막의 경우, 38.1° 에서 (111) 방향의 페로브스카이트 상이 우선 배향된 것을 관찰할 수 있다. 하지만, 그림 3(b)와 같이 (111) 방향의 페로브스카이트 상의 강도가 커질수록, pyrochlore 상도 같이 커지는 현상을 보였다. 기판온도가 450, 500 °C로 증가할수록 (111) 방향의 페로브스카이트 상과 pyrochlore 상의 강도가 줄어들면서, (110) 방향의 페로브스카이트 상이 나타남을 알 수 있다. 또한, 기판온도가 550 °C로 높아지면서 pyrochlore 상이 다시 나타났다. 이러한 결과들은 적당한 기판온도에서의 스퍼터링은 페로브스카이트 상의 결정화를 촉진시킬 수 있음을 보여준다.

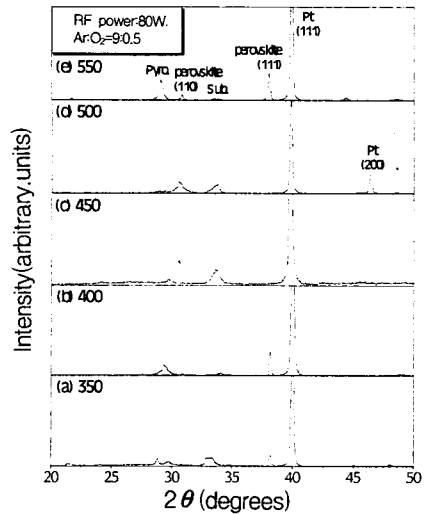


그림 3. 기판온도의 변화에 따라서 증착된 PNZST 박막의 X-선 회절곡선

Fig. 3. XRD patterns of the PNZST thin films deposited at the different substrate temperature.

그림 4는 80 W의 RF power, Ar:O₂ = 9:0.5의 증착 분위기, 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 4(a)와 같이 550 ~ 650 °C에서의 열처리 후에 30.9° 에 나타나는 페로브스카이트 상의 강도는 증가하였고, 650 °C에서 열처리한 경우 그 강도가 가장 높았다. 그림 4(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.

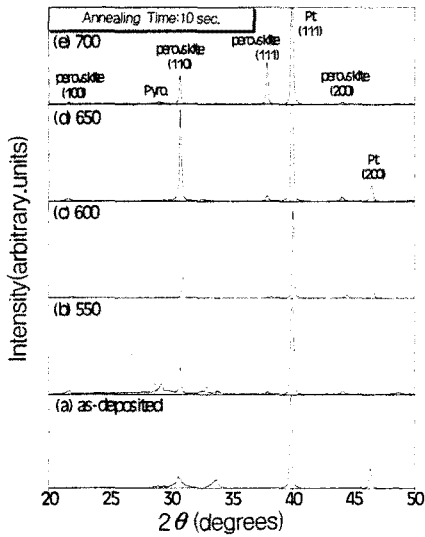


그림 4. 열처리 온도에 따른 PNZST 박막의 X-선 회절곡선

Fig. 4. XRD patterns of the PNZST thin films annealed at different annealing temperature.

그림 5는 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 화학적 양론비가 일치하지 않아서 결정성이 우수하지 못하다고 생각된다^[7]. 이전의 결과들을 종합해보면, RF 마그네론 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.

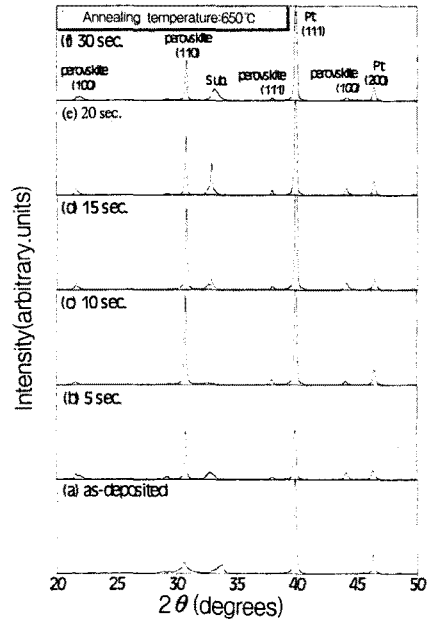


그림 5. 열처리 시간에 따른 PNZST 박막의 X-선 회절곡선

Fig. 5. XRD patterns of the PNZST thin films annealed at different annealing time.

그림 6은 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 $50 \text{ kV}/\text{cm}$ 로 가장 우수한 특성을 나타내었다. 이 결과는 졸-겔 법으로 제작된 PNZST 박막보다 우수한 값을 보였고^[6], 다른 PZT계 박막보다 더 낮은 항전계 값을 가졌다^[9]. 650 °C보다 낮은 온도에서 열처리된 박막은 앞의 XRD 결과에서 보듯이 완전한 결정성이 이루어지지 않아서 이 박막으로 제작된 커패시터는 분극 값이 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 추

측된다^[9]. 일반적으로 박막 내에서 입자의 크기가 작을수록 잔류 분극을 감소시키고, 항전계를 증가시킨다고 알려져 있다^[10,11]. 또한, 박막의 두께가 얇아질수록 항전계가 증가하는 것은 박막내에 존재하는 내부 전계와 밀접한 관계가 있으며, PZT 벌크 세라믹에서도 이와 유사한 특성이 관찰된다^[10]. 이는 각각의 강유전 도메인 내에 존재하는 공간전하층의 영향이라고 알려져있다^[11].

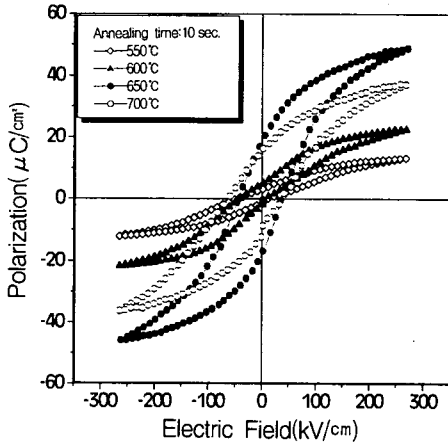


그림 6. 열처리 온도에 따른 PNZST 커패시터의 이력곡선

Fig. 6. P-E hysteresis loop of the PNZST capacitors annealed at different annealing temperature.

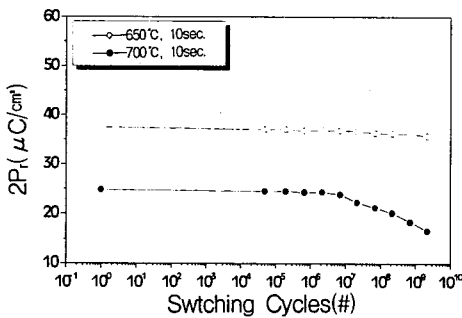


그림 7. 열처리 온도에 따른 PNZST 커패시터의 피로 특성

Fig. 7. Fatigue characteristics of the PNZST capacitors annealed at different annealing temperature.

그림 7은 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^[5]. 이러한 결과는 스퍼터링 방법으로 증착되고, 급속 열처리된 PNZST 박막과 LSCO 하부전극이 우수한 정합을 하였다는 것을 보여준다.

VI. 결론

RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 증착되고, 급속 열처리된 PNZST 강유전 박막은 완전한 페로브스카이트 상으로 결정화되었다. 아르곤과 산소의 비율이 9 : 0.5인 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 $20 \mu C/cm^2$ 의 잔류분극 값과 약 50 kV/cm의 항전계 값을 나타내었다. 또한, 2.2×10^9 의 스위칭 후에도 잔류분극 값의 감소는 10 % 미만이었다.

이 논문은 1998년 한국학술진흥재단 학술연구조성비에 의하여 지원되었음.

참고 문헌

- [1] J. F. Scott and C. A. Paz de Araujo, "Ferroelectric Memories", *science*, vol. 246, pp. 1400-1405, 1989.
- [2] W. A. Geideman, "Progress in Ferroelectric Memory Technology", *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, vol. 38, no. 6, pp. 704-711., 1991.
- [3] Y. T. Kim and D. S. Shin, "Memory window of Pt/SrBi₂Ta₂O₉/CeO₂/SiO₂/Si structure for metal ferroelectric insulator semiconductor field effect

- transistor", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 71, no. 24, pp. 3507-3509., 1997.
- [4] H. M. Tsai, P. Lin and T. Y. Tseng, "Sr_{0.8}Bi_{2.5}Ta_{1.2}Nb_{0.9}O_{9+x} ferroelectric thin films prepared by two-target off-axis radio frequency magnetron sputtering", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, no. 14, pp. 1787-1789., 1998.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 최우창, 최혁환, 이명교, 권태하, "RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 제작된 Pb[(Zr,Sn)Ti]NbO₃ 박막의 강유전 특성", *대한전자공학회 추계학술대회 논문집*, vol. 22, no. 2, pp. 199-202., 1999.
- [8] D. X. Lu, E. M. W. Wong, E. Y. B. Pun, J. S. Liu and Z. Y. Lee, "Preparation and ferroelectric properties of lead zirconate titanate thin films by RF magnetron sputtering", *INT. J. Electronics*, vol. 83, no. 6, pp. 805-815., 1997.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 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.

著 者 紹 介

최우창

『센서학회지 제9권 제2호』 논문2000-9-2-01, p.1 참조
 현재 부경대학교 전자공학과 박사과정

최용정

현재 코닉시스템(주) 부장.
 주관심분야 : RTCVD 공정, 강유전체 메모리, 반도체 재료.

최혁환

『센서학회지 제9권 제2호』 논문2000-9-2-01, p.1 참조
 현재 부경대학교 전자컴퓨터정보통신공학부 부교수

이명교

『센서학회지 제9권 제2호』 논문2000-9-2-01, p.1 참조
 현재 부경대학교 전자컴퓨터정보통신공학부 교수

권태하

『센서학회지 제9권 제2호』 논문2000-9-2-01, p.1 참조
 현재 부경대학교 전자컴퓨터정보통신공학부 교수