

論文2001-38SD-7-3

열처리에 따른 Pb[(Zr,Sn)Ti]NbO₃ 박막의 강유전 특성 (Ferroelectric Properties of Pb[(Zr,Sn)Ti]NbO₃ Thin Films by Annealing)

崔祐暢*, 崔赫煥**, 李明教**, 權泰夏**

(Woo-Chang Choi, Hyek-Hwan Choi, Myoung-Kyo Lee, and Tae-Ha Kwon)

요 약

강유전 물질인 Pb_{0.99}[(Zr_{0.6}Sn_{0.4})_{0.9}Ti_{0.1}]_{0.98}Nb_{0.02}O₃(PNZST) 박막을 10 mole%의 과잉 PbO가 첨가된 타겟을 이용하여 La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃(LSCO)/Pt/Ti/SiO₂/Si 기판상에 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 증착하였다. 증착된 박막에 대하여 온도와 시간을 다양하게 변화시키면서 급속 열처리(rapid thermal annealing)한 후, 그 결정성과 전기적 특성을 조사하였다. 80 W의 RF 전력, 500 °C의 기판온도에서 증착한 후, 급속 열처리된 박막이 페로브스카이트상으로 결정화되었으며, 650 °C, 공기중에서 10초동안 급속 열처리된 박막이 가장 우수한 결정성을 나타내었다. 이러한 박막으로 제작된 PNZST 커패시터는 약 20 μC/cm² 정도의 잔류분극과 약 50 kV/cm 정도의 항전계를 나타내었으며, 2.2×10⁹의 스위칭 후에도 잔류분극의 감소는 10 % 미만이었다.

Abstract

Ferroelectric 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 a 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 crystallinity and electrical properties of the thin films annealed at various temperature and time were investigated. The thin films deposited at the substrate temperature of 500 °C and the 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 crystal structures. The remanent polarization and coercive field of the PNZST capacitor were about 20 μC/cm² and 50 kV/cm, respectively. The reduction of the polarization after 2.2×10⁹ switching cycles was less than 10 %.

I. 서 론

최근들어 DRAM이나 FRAM에 이용하기 위하여 Pb(Zr,Ti)O₃(PZT), (Ba,Sr)TiO₃(BST), SrTiO₃(STO), SrBi₂Ta₂O₉(SBT)등의 강유전 박막에 대한 연구가 활발

히 진행되고 있다.^[1~4] 이러한 강유전 물질들 중에서 불휘발성 기억소자에 가장 적합한 물질은 큰 잔류분극과 낮은 항전계를 가지고, 비교적 낮은 온도에서 공정이 가능한 PZT계 산화물이라고 알려져 있다.^[1,5~7] PZT계 산화물을 박막화하는 방법에는 RF 마그네트론 스퍼터링,^[6~7] sol-gel 공정,^[5,8] MOCVD^[8]등의 방법이 있지만, 막질이 우수하고, 비교적 저온공정이 가능하며, 가격이 저렴한 스퍼터링 공정이 널리 이용되고 있다.^[6,7] 하지만, PZT계 산화물은 Pb의 휘발, 막의 피로, 하부전극과 강유전 박막사이의 계면에 존재하는 공간 전하 등의 많은

* 學生會員, **正會員, 釜慶大學校 電子工學科

(Department of Electronic Engineering, Pukyong National University)

接受日字:2000年9月5日, 수정완료일:2001年6月12日

문제점들이 아직까지 해결되지 않고 있다.^[9] 또한, 강유전체의 하부전극으로 가장 적합한 Pt를 이용할 경우, PZT계 물질의 피로특성은 급격히 저하된다.^[9] 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 이용하고 있다.^[1~3] 그러나, 이와 같은 박막들로 제작된 소자들은 잔류 분극량(Pr)이 감소하고 항전계(Ec)가 증가하는 특성을 나타내었고, 산화물 전극을 이용할 경우, 전극의 전도도가 감소하였다.

이에 비해, PZT에 어떤 특정한 원소를 도핑할 경우, 90°의 도메인 변화를 하는 강유전 재료와 달리 180°의 도메인 변화를 하는 반강유전 물질이 된다. 180°의 도메인 변화를 하는 물질은 90°의 도메인 변화를 하는 물질보다 전계에 따른 내부 스트레스가 작기 때문에 우수한 피로 특성을 나타낸다.^[5]

본 연구에서는 박막의 결정성과 전기적 특성을 향상시키기 위해 기존의 PZT 물질에 Sn과 Nb등의 불순물을 첨가하여 PNZST 박막을 제작하였다. 또한 강유전 박막과 전극사이의 계면층을 억제하기 위하여 LSCO/Pt/Ti 전극 상에 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 PNZST 박막을 증착한 후, 급속열처리하였다. 제작된 PNZST 박막의 결정구조와 PNZST 커패시터의 전기적 특성을 조사하여 강유전 메모리로서의 적합성을 검토하였다.

II. 실험

PNZST 커패시터를 제작하기 위한 기판은 습식산화법으로 600 nm 두께의 SiO₂를 성장시킨 (100) 방향의 p-형 Si 웨이퍼를 사용하였다. 그런 다음 LSCO/Pt/Ti 전극은 SiO₂/Si 기판에 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 증착하였다.^[10] 150 nm 두께의 Pt 박막은 하부 전극으로 이용하였고, 20 nm 두께의 Ti 박막은 Pt의 부착층으로 사용하였다. Pb가 기판으로 확산되는 것을 방지하기 위한 100 nm 두께의 LSCO 박막은 직경 2인치의 LSCO 타겟을 이용하여 400 °C의 기판온도, 50 W의 RF 전력, Ar:O₂ = 5:5의 분위기에서 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 증착하였고, 결정성을 향상시키면서 비저항을 낮추기 위해 700 °C의 산소 분위기에서 30분 동안 열처리하였다.^[10]

PNZST 박막은 10 mole%의 PbO가 과잉 첨가된 타겟을 이용하여 80 W의 RF 전력, 500 °C의 기판온도, Ar:O₂ = 9:0.5의 분위기에서 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 300 nm의 두께로 증착하였다.^[11] PNZST 박막의 증착조건은 표 1에 나타내었다. 박막의 결정성을 향상시켜 우수한 페로브스카이트 구조를 얻기 위해서, 증착된 박막은 표 2와 같은 다양한 조건에서 급속 열처리하였다. 그런 다음 0.25 mm²의 면적을 가지는 Pt 상부전극을 PNZST 박막 위에 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 증착하여 PNZST 커패시터를 제작하였다. 전체적인 PNZST 커패시터의 제작공정은 그림 1에 나타내었다.

박막의 두께는 surface profiler로 측정하였고, PNZST 박막의 결정성과 배향성을 관찰하기 위해 XRD 분석을 하였으며, 박막의 조성비를 조사하기 위해서 EDX (energy dispersive x-ray analysis) 분석을 하였다. 유전율과 유전손실은 impedance analyzer로 측정하였고, 이력특성은 ferroelectric tester로 조사하였다.

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	80 W
gas ratio	Ar : O ₂ = 9 : 0.5
base pressure	1 × 10 ⁻⁶ Torr
gas pressure	10 mTorr
sub. temp.	500 °C
thickness	300 nm

표 2. PNZST 박막의 열처리 조건
Table 2. RTA conditions of the PNZST thin films.

ambient	air
temperature	550 ~ 700 °C
time	5 ~ 30 seconds

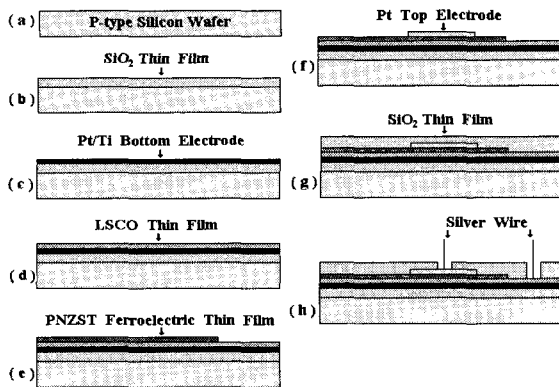


그림 1. 커패시터의 제작공정
Fig. 1. Fabrication procedure of the PNZST capacitor.

III. 결과 및 검토

1. 열처리된 PNZST 박막의 결정성

PZT계 박막을 RF 마르네트론 스퍼터링 방법으로 증착할 경우, 그 결정성은 RF power, 기판온도, 전극 재료, 박막의 두께, 열처리 조건에 따라 크게 좌우된다.^[6] 본 실험에서 PNZST 박막의 열처리는 초당 50 °C로 정해진 온도까지 상승시켰으며, 정해진 시간동안 유지한

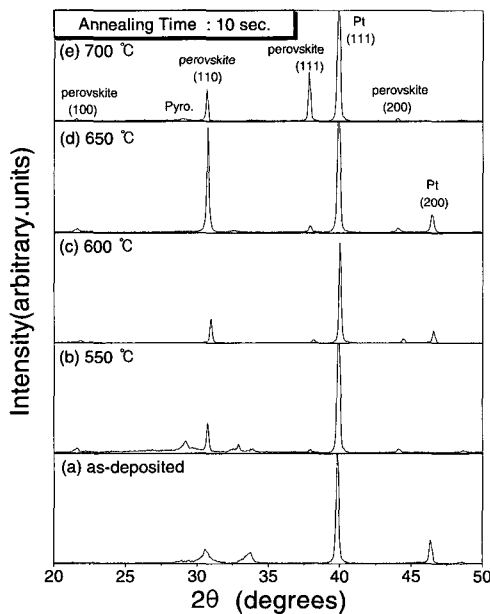


그림 2. 열처리 온도에 따른 PNZST 박막의 X-선 회절곡선
Fig. 2. XRD patterns of PNZST thin films annealed at different annealing temperature.

후, 실온까지 자연냉각하였다. 그림 2는 80 W의 RF 전력, Ar:O₂ = 9:0.5의 증착분위기, 500 °C의 기판온도에서 증착한 PNZST 박막에 대하여 열처리 온도를 변화시키면서 10초 동안 공기 중에서 급속열처리한 PNZST 박막의 X선 회절곡선이다. 모든 경우에서 (110) 방향의 PNZST 페로브스카이트 상이 우선 배향됨을 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 2(b)~(d)에서와 같이 열처리 온도가 증가함에 따라 2θ=30.9° 에서 (110) 방향의 페로브스카이트 피크의 강도가 증가하였고, 650 °C에서 열처리된 박막에서 그 강도가 가장 높았다. 그림 2(e)에서와 같이 700 °C에서 열처리된 PNZST 박막의 경우, (110) 방향의 피크강도는 감소하고, (111) 방향의 피크강도는 증가한 반면에, 다른 피크들의 변화는 거의 볼 수 없었다.

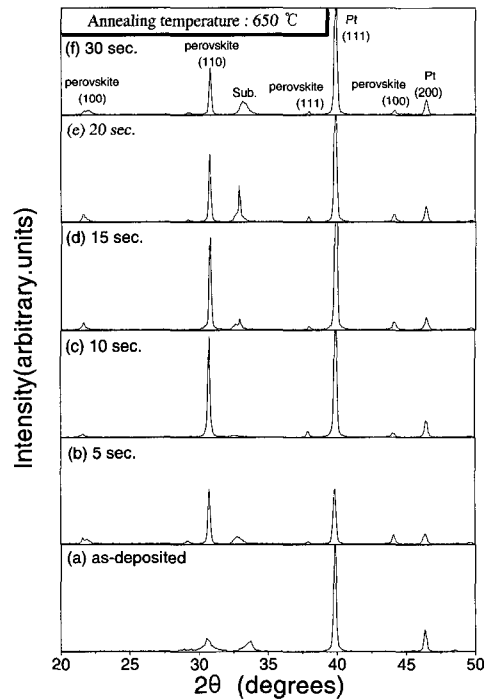


그림 3. 열처리 시간에 따른 PNZST 박막의 X-선 회절곡선
Fig. 3. XRD patterns of PNZST thin films annealed at different annealing time.

그림 3은 80 W의 RF 전력, Ar:O₂ = 9:0.5의 증착분위기, 500 °C의 기판온도에서 증착된 PNZST 박막을

650 °C의 열처리 온도, 공기중에서 열처리 시간에 따른 X-선 회절곡선을 나타낸 것이다. 이전의 결과들을 종합해 보면, RF 마그네트론 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.

2. PNZST 커패시터의 전기적 특성

그림 4는 제작된 PNZST 커패시터의 주파수에 대한 유전율과 유전손실을 나타낸 것이다. 이 측정에서는 80 W의 RF 전력, 500 °C의 기판온도에서 증착되고, 650 °C, 공기중에서 10초동안 급속열처리된 PNZST 박막을 이용하였다. 측정에 이용된 전압의 크기는 10 mV였고, 주파수는 100~10kHz까지 변화시켰다. 그림 4를 살펴보면, 1kHz에서 유전율과 유전손실은 각각 약 861, 0.05였으며, 이는 PNZST 벌크 세라믹과 유사한 값을 나타내었다.^[12] 그림 4에서의 같이 주파수가 증가함에 따라서 유전율이 감소하는 이유는 입자 경계면에서의 Maxwell-Wagner 분극과 계면에 형성된 계면분극의 영향이라고 알려져 있다.^[7]

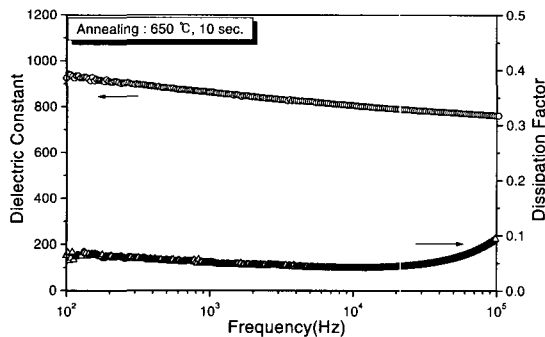


그림 4. 주파수에 따른 PNZST 커패시터의 유전율과 유전손실

Fig. 4. Plot for dielectric constant and dissipation factor of the PNZST capacitor.

그림 5와 6은 제작된 PNZST 커패시터의 이력 특성을 나타낸 것이다. 이 측정에서는 80 W의 RF 전력, 500 °C의 기판온도에서 증착되고, 공기중에서 온도와 시간을 변화시키면서 급속열처리된 PNZST 박막을 이용하였다. 그림 5와 6에서의 같이 열처리 온도와 시간의 변화에 따라서 잔류분극(P_r)과 항전계(E_c)가 크게 변하는 것을 알 수 있고, 650 °C에서 10초 동안 열처리된 박막으로 제작된 커패시터의 잔류분극은 약 20 μ

C/cm², 항전계는 약 50 kV/cm로 가장 우수하였다. 이 결과는 졸-겔 법으로 제작된 PNZST 박막보다 우수함을 보였는데,^[5] 그 이유는 PZT 물질에 Nb, Sn을 도핑함으로써, 각각의 강유전 도메인 내에 존재하는 공간전하의 감소 때문이라고 생각된다.^[7] 일반적으로 박막 내에서 입자의 크기가 작을수록 잔류 분극을 감소시키고, 항전계를 증가시킨다고 알려져 있다.^[8,13] 또한, 박막의 두께가 얇아질수록 항전계가 증가하는 것은 박막 내에 존재하는 내부 전계와 밀접한 관계가 있으며, PZT 벌크 세라믹에서도 이와 유사한 특성이 관찰된다.^[13] 이는 각각의 강유전 도메인 내에 존재하는 공간전하층의 영향이라고 알려져 있다.^[8]

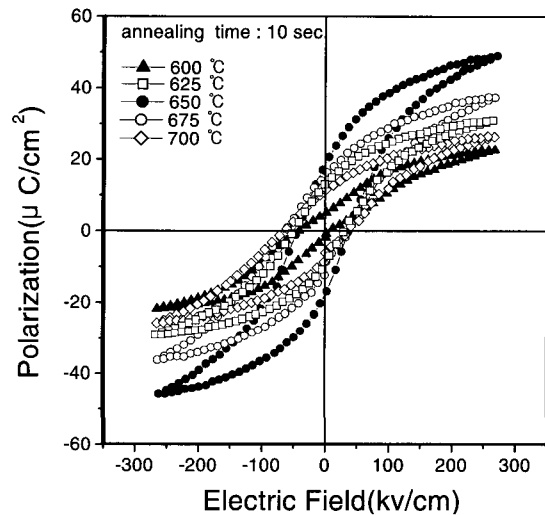


그림 5. 열처리 온도의 변화에 따른 PNZST 박막의 이력 특성

Fig. 5. P-E hysteresis loop of PNZST thin films annealed at various temperature.

그림 7은 제작된 PNZST 커패시터의 피로특성을 나타낸 것이다. 피로특성을 조사하기 위해 사용된 펄스의 크기는 167 kV/cm이었다. 80 W의 RF 전력, 500 °C의 기판온도에서 증착되고, 650 °C, 공기중에서 10초동안 급속열처리된 PNZST 박막으로 제작된 커패시터의 경우, 2.2×10⁹의 스위칭후에도 잔류분극의 감소는 10 % 미만이었으며, 이는 LSCO를 하부전극으로 이용하여 졸-겔 법으로 제작된 PZT 박막의 특성과 유사하였다.^[1] 이러한 결과는 PZT계 커패시터의 하부전극으로 LSCO/Pt를 이용하여, 적절한 스퍼터링 조건과 급속열처리에 의하여 피로 현상이 향상될 수 있다는 것을 보여준다.

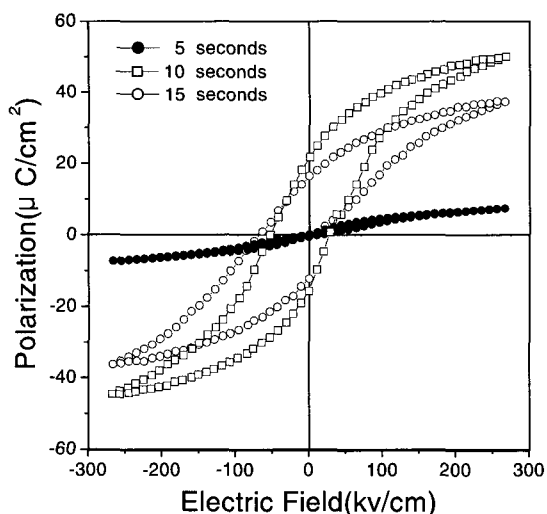


그림 6. 열처리 시간의 변화에 따른 PNZST 박막의 이력특성
 Fig. 6. P-E hysteresis loop of PNZST thin films annealed at various time.

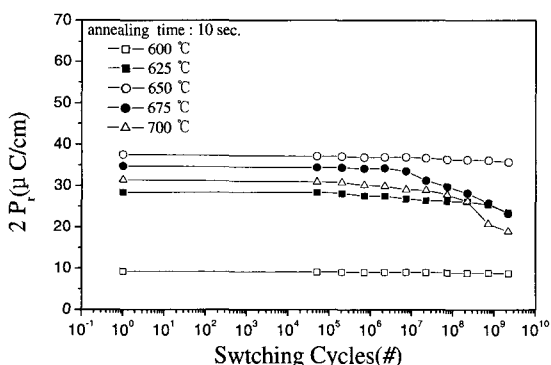


그림 7. 열처리조건의 변화에 따른 PNZST 박막의 피로특성
 Fig. 7. Fatigue characteristics of PNZST thin films annealed at various conditions.

VI. 결론

RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 증착되고, 급속열처리된 PNZST 강유전 박막은 완전한 페로브스카이트 상으로 결정화되었다. 아르곤과 산소의 비율이 9 : 0.5 인 분위기, 500 °C의 기판온도, 80 W의 RF 전력에서 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 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 잔류분극 값과 약 50 kV/cm의 항전계 값을 나타내었다. 또한, 2.2

$\times 10^9$ 의 스위칭 후에도 잔류분극 값의 감소는 10 % 미만이었다.

참고 문헌

- [1] S. M. Yoon, E. Tokumitsu and H. Ishiwara, "Electrical Properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3/\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ 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.
- [2] J. W. Jang, W. J. Cho, T. S. Hahn, S. S. Choi and S. J. Chung, "The investigations of dielectric properties of BaTiO_3 thin films on polycrystalline Pt substrates by RF magnetron sputtering," *Materials Research Society Symposium Proceedings*, vol. 433, pp. 51~56, April 7-12 1996.
- [3] Y. T. Kim and D. S. Shin, "Memory window of $\text{Pt}/\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9/\text{CeO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ structure for metal ferroelectric insulator semiconductor field effect transistor", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 71, no. 24, pp. 3507~3509, December 1997.
- [4] H. M. Tsai, P. Lin and T. Y. Tseng, " $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.5}\text{Ta}_{1.2}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_{9+x}$ ferroelectric thin films prepared by two-target off-axis radio frequency magnetron sputtering," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, no. 14, pp. 1787~1789, April 1998.
- [5] J. H. Jang and K. H. Yoon, "Electric Fatigue in Antiferroelectric and Ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr},\text{An},\text{Ti})\text{NbO}_3$ Thin Films Prepared by Sol-Gel Process," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 37 Part 1, no. 9B, pp. 5162~5165, September 1998.
- [6] W. Wang, T. Fujii, T. Karaki and M. Adachi, "Preparation and Electrical Properties of Rhombohedral $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ Thin Films by RF Magnetron Sputtering Method", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 38 Part 1, no. 9B, pp. 6807~6811, December 1999.
- [7] 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, pp. 675~680, May 1997.
- [8] M. Kell, R. Eusemann and R. Waser, "Processing and electrical properties of Pb (ZrxTi1-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, April 1992.
- [9] R. Ramesh, *Thin Film Ferroelectric Materials and Devices*, Kluwer Academic Publishers, p. 145, 1997.
- [10] 최우창, 최혁환, 이명교, 권태하, "RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 제작된 Pb[(Zr,Sn)Ti]NbO₃ 박막의 강유전 특성," *대한전자공학회 추계학술대회 논문집*, 제22권 제2호, pp. 199~202쪽, 1999년 11월
- [11] 최우창, 최혁환, 이명교, 권태하, "열처리에 따른 Pb[(Zr,Sn)Ti]NbO₃ 박막의 강유전 특성," *대한전자공학회 하계학술대회 논문집*, 제23권 제1호 반도체 그룹, pp. 24~27쪽, 2000년 6월
- [12] 유인경, "FRAM개발동향 및 신개념 FRAM," *전자공학회지*, 제25권 제7호, pp. 669~679쪽, 1998년 7월
- [13] E. S. Ramakrishnan and W. Y. Hwang, "Ferroelectric lead zirconate titanate thin films by radio frequency magnetron sputtering," *J. Vac. Sci. Technol. A, Vac. Surf. Films*, vol. 10, pp. 69~74., February 1992.

 저 자 소 개

崔祐暢(學生會員)

1975년 2월 19일생. 1997년 2월 부경대학교 전자공학과 졸업(공학사). 1999년 2월 부경대학교 대학원 전자공학과 졸업(공학석사). 1999년 3월~현재 부경대학교 대학원 전자공학과 박사과정. 주관심분야 : 반도체 센서, 센서 시스템, 마이크로머시닝 기술, 강유전 메모리

崔赫煥(正會員) 第34卷 D編 第12號 參照

현재 부경대학교 전자공학과 부교수

李明教(正會員) 第34卷 D編 第12號 參照

현재 부경대학교 전자공학과 교수

權泰夏(正會員) 第34卷 D編 第12號 參照

현재 부경대학교 전자공학과 교수