

## PLT buffer층의 삽입에 따른 강유전 PZT박막의 특성 향상

### Enhancement of the Ferroelectric Properties of Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> Thin Films with Pb(La,Ti)O<sub>3</sub> Buffers Fabricated by Pulsed Laser Deposition

임성훈<sup>1</sup>, 이은선<sup>1</sup>, 정현우<sup>1</sup>, 전경아<sup>1</sup>, 이상렬<sup>1,a</sup>

(Sung-Hoon Lim<sup>1</sup>, Eun-Sun Lee<sup>1</sup>, Hyun-Woo Chung<sup>1</sup>, Kyung-Ah Jeon<sup>1</sup>, and Sang-Yeol Lee<sup>1,a</sup>)

#### Abstract

The Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> thin films were fabricated with Pb(La,Ti)O<sub>3</sub> buffers in-situ onto Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrates by pulsed laser deposition method. We have observed the increase of the remanent polarization using PLT buffers. The remanent polarization value of 33.4  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  and the coercive field value of 66.4 kV/cm were obtained when the PLT buffer was deposited for 15 seconds. Enhancement of the polarization is resulted from the enhanced orientation of PZT thin film because of the PLT buffer layer.

**Key Words** : Pulsed laser deposition, PLT buffer, Remanent polarization, Coercive field

#### 1. 서 론

강유전체의 반전분극과 외부전계와 분극 간의 히스테리시스 특성을 이용한 Ferroelectric Random Access Memory (FRAM)는 전력소모가 적고, 속도가 빠르며 정보변환시 안정성이 뛰어나 현재 많은 연구가 진행되고 있다. 그 응용을 위한 연구는 BaTiO<sub>3</sub>를 시작으로 1980년대에 들어 Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> (PZT)를 대표로 하는 Pb계 물질과 SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (SBT)를 대표로 하는 Bi계 층상 구조 물질을 중심으로 활발히 진행되어 왔다. Pb계열 재료의 경우 상형성 온도가 상대적으로 낮으며 큰 잔류분극 (Pr)값을 가지고 있으며 낮은 공정 온도로 인해 가장 많은 연구가 진행 중이다[1-3]. 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 (SrRuO<sub>3</sub>, RuO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub>등)을 이용한 연구가 많이 진행되어 왔다[4-6]. 하지만 산화물 전극을 사용하면 누설 전류가 증가하는 현상과 공정온도가 높아지는 현상등의 단점이 있다[7]. 본 논문에서는 산화물 전극을 사용하였을 때 나타나는 단점을 개선하고 피로특성의 향상을 위해 PZT와 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 기판사이에 같은 perovskite 구조를 가지는 Pb(La,Ti)O<sub>3</sub> (PLT)층을 삽입하여 박막에 구조적으로 미치는 영향과 전기적 특성 향상에 어떤 영향을 미치는지 살펴보았다.

#### 2. 실험

본 논문에서는 펄스레이저 증착법 (Pulsed Laser Deposition, PLD)을 이용하여 PZT와 PLT 층을 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/cm<sup>2</sup>이었다. PZT 타겟은 가장 큰 강유전 성질을 보이는 Morphotropic phase boundary (MPB)영역의 Zr/Ti=52/48의 비율

1. 연세대학교 전기전자공학과  
(서울시 서대문구 신촌동 134)  
a. Corresponding Author : sylee@yonsei.ac.kr  
접수완료 : 2004. 9. 6  
1차 심사 : 2004. 11. 9  
심사완료 : 2004. 12. 29

을 사용하였으며, 증착을 위해 초기 진공은  $3 \times 10^{-5}$  Torr를 유지하였고, 증착하는 동안 산소압은 약 200 mTorr를 유지하였다. 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[8]. PLT 버퍼층을 증착할 때는 산소압은 200 mTorr, 기판온도는 550 °C를 유지하고 증착시간을 8, 15, 30초로 조절하여 PLT층의 두께를 5 nm, 10 nm, 20 nm로 변화를 주어 실험을 실시하였다. 같은 조건에서 PZT 박막을 10분동안 증착시켰고, 박막 증착이 끝난 후 1 atm의  $\text{O}_2$  분위기에서 증착온도를 그대로 유지하면서 10분간 후열처리를 하였다. 박막은 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si기판위에 증착되었으며, 제작된 박막의 전기적 특성을 측정하기 위해서는 상부 전극이 필요하므로 진공 증착기 (thermal evaporator)를 사용하여 Au를 강유전체 박막 위에 증착하였다. 증착된 박막의 결정구조는 X-ray diffraction (XRD)을 사용하여 분석하였다. 박막의 누설 전류를 측정하기 위해 C-V특성 곡선을 조사하기위해 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  $42.8 \text{ kV}/\text{cm}$ 의 값을 가짐을 알 수 있다.

그림 1(b)는 PLT 버퍼층을 15초 동안 증착시켜 버퍼층을 10 nm 형성 후 PZT 박막에서의 잔류분극과 항전계 값을 측정한 결과 값이다. 잔류분극과 항전계 값이 각각  $33.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $66.4 \text{ kV}/\text{cm}$ 으로 증가함을 볼 수가 있었다. 버퍼층을 5 nm, 20 nm 두께로 삽입한 박막의 잔류분극 값은 각각  $29.8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 와  $25.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 로 as-grown PZT 박막에 비해서는 모두 증가된 값을 나타내었지만 10 nm 버퍼층을 삽입한 박막에 비해서는 안 좋은 특성을 나타내었다. PLT 버퍼층은 같은 perovskite구조를 가진 PZT 박막의 결정성 향상에 기인하였고 이러한 효과가 박막의 방향성에 영향을 주었다고 사료되며 [9], 이는 그림 2의 XRD patterns에서 보는 바와 같이 PLT buffer층을 삽입한 PZT박막과 as-grown PZT박막의 상대적인 peak의 강도의 차이에 의해서도 확인할 수 있다. 이러한 방향성의 향상이 잔류분극 값의 향상에 영향을 주었다고 판단된다.

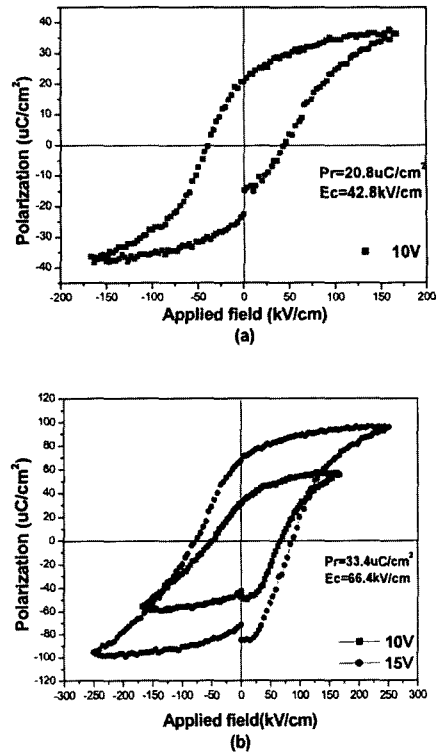


그림 1. (a) as-grown PZT 박막에서의 P-E 이력 곡선, (b) PLT 버퍼층 위에 증착된 박막에서의 P-E 이력 곡선.

Fig. 1. (a) P-E hysteresis loops of as-grown PZT thin film, (b) P-E hysteresis loops of PZT thin film with single bottom-sided PLT buffer layer.

그림 2는 X-ray diffraction 측정 결과이다. 같은 PLD 공정조건에서 증착하였을 때 PZT만으로 만들어진 박막에서는 29° 부근에서 pyrochlore 상이 발견되지만 PZT/PLT 박막에서는 perovskite 상만이 발견되는 것을 알 수 있었다. 또한 (111)방향 peak의 강도 또한 PLT 버퍼층을 사용함에 따라 더욱 강하게 나타나는 사실도 알 수 있다[10]. 이에 따라 PLT 버퍼층의 삽입은 PZT 박막의 방향성을 향상시켜 잔류분극 특성의 향상에 기인함을 알 수 있다.

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. 그림 3에서 나타난

as-grown PZT 박막과 PZT/PLT 구조의 피로특성의 차이를 보면  $10^9$  cycle 까지 실험을 진행시킨 후 상대적 측정 결과는 처음 값의 약 20~30% 정도 남아있음을 알 수 있다. as-grown PZT 박막과 PZT/PLT 구조의 감소 특성을 비교해보면 as-grown PZT 박막은 상부와 하부가 대칭적으로 감소하는 특징이 있다. 하지만 PZT/PLT 구조는 PLT 버퍼층을 삽입한 하부와 버퍼층이 없는 상부는 비대칭적으로 감소하는 것을 알 수 있다. PLT 버퍼층을 삽입한 하부와 상부의 측정 결과를 비교해 보면 버퍼층을 삽입한 하부의 피로특성이 상부의 피로특성보다 잔류분극의 감소현상이 더 느리게 진행되었다. 이것은 PLT 버퍼층이 피로특성의 향상에 영향을 주었다고 판단할 수 있다.

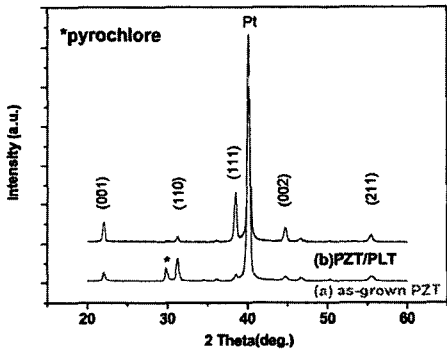


그림 2. PLT 버퍼층의 삽입에 따른 XRD결과.  
Fig. 2. XRD patterns of as-grown PZT thin film, and PZT/PLT structure.

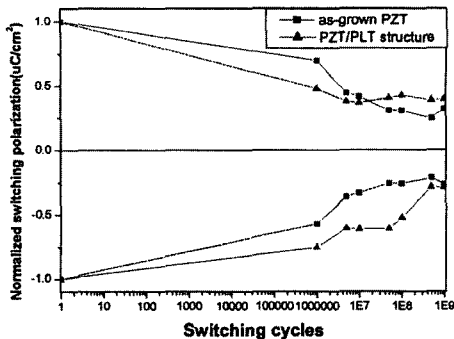


그림 3. 1 MHz의 주파수에서 측정된 as-grown PZT 박막과 PZT/PLT structure의 fatigue test 결과.  
Fig. 3. Fatigue characteristics of as-grown PZT thin film and PZT/PLT structure at 1 MHz.

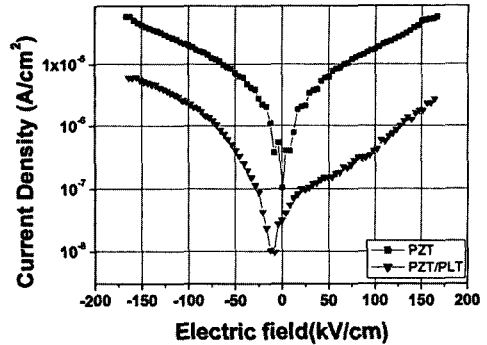


그림 4. PLT 버퍼층 위에 증착된 박막의 누설 전류 밀도.  
Fig. 4. The leakage current characteristics of as-grown PZT thin film and PZT/PLT structure.

또한 그림 4에서 알 수 있듯이 인가 전압  $-10 \sim 10$  V의 조건에서  $10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>의 PZT 누설 전류 밀도가 PLT 버퍼층을 삽입하면 약간의 모양의 변화는 있었지만  $10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>으로 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 이전의 타 그룹의 연구에서는 강유전물질의 피로현상을 극복하기 위해 산화물 전극을 사용하였다[2,3]. 하지만 산화물 전극의 사용은 누설 전류 밀도는 감소시키지 못해 안정적 메모리 소자의 응용에는 적합하지 않다고 할 수 있다. 유전율의 변화를 알아보기 위해 HP 4284A를 사용하여 C-V 특성곡선을 조사하였다. 전압을 인가하여 측정된 값 중에서 0 V 일 때 as-grown PZT 박막과 10 nm 버퍼층을 삽입한 박막의 capacitance 값은 각각  $5.45 \times 10^{-10}$ ,  $6.09 \times 10^{-10}$ 으로 측정되었다. 이 값을 환산하여 비교해 보면 비유전율이 527에서 590으로 증가한 것을 알 수 있다. 본 실험에서는 이러한 산화물 전극을 사용하지 않고 PLT 버퍼층을 삽입함으로써 피로특성의 향상과 누설 전류 특성의 향상을 알아보았다.

#### 4. 결론

본 논문에서는 펄스 레이저 증착법에 의해 PLT 버퍼층의 증착시간을 8, 15, 30초로 조절하여 버퍼층의 두께를 변화시키면서 PZT/PLT structure 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 박막의 방향성 향상에 기인하였고 미세구조가 개선되어 누설 전류의 감소와 유전을 향상에 영향을 미쳤다.

### 감사의 글

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

### 참고 문헌

- [1] James F. Scott, Carlos A., and Paz de Araujo, "Ferroelectric memories", *Science*, Vol. 246, No. 4936, p. 1400, 1989.
- [2] 김광호, "졸-겔법으로 형성한 강유전체 PZT 박막의 고온 단시간 열처리 효과 및 전자 디바이스에서의 응용", *전기전자재료학회논문지*, 7권, 2호, p. 152, 1994.
- [3] 박 영, 정세민, 문상일, 정규원, 김성훈, 송준태, 이준신, "PZT 강유전체 박막 캐패시터와 하부전극에 관한 연구", *전기전자재료학회논문지*, 12권, 7호, p. 592, 1999.
- [4] Gouji Asano, Hitoshi Morioka, Hiroshi Funakubo, Tetsuo shibutami, and Noriaki Oshima, "Fatigue-free RuO<sub>2</sub>/Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>/RuO<sub>2</sub> capacitor prepared by metalorganic chemical vapor deposition at 395 °C", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 83, No. 26, p. 5506, 2004.
- [5] Jiwei Zhai and Haydn Chen, "Nonlinear behaviors of the compositionally graded (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> thin films derived by a sol-gel process", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 84, No. 7, p. 1162, 2004.
- [6] 강현일, 최장현, 박영, 송준태, "Ru/RuO<sub>2</sub> 전극에 성장한 PZT 박막의 특성에 관한 연구", *전기전자재료학회논문지*, 15권, 10호, p. 865, 2002.
- [7] Yih-Rong Luo and Jenn-Ming Wn, "BaPbO<sub>3</sub> perovskite electrode for lead zirconate titanate ferroelectric thin films", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 79, No. 22, p. 3669, 2001.
- [8] 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.
- [9] K. Maki, B. T. Liu, H. Vu, V. Nagarajan, and R. Ramesh, "Controlling crystallization of Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> thin films on IrO<sub>2</sub> electrodes at low temperature through interface engineering", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 82, No. 8, p. 1263, 2003.
- [10] Xiaofeng Du and I-Wei Chen, "Model experiments on fatigue of Pb(Zr<sub>0.53</sub>Ti<sub>0.47</sub>)O<sub>3</sub> ferroelectric thin films", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 72, No. 15, p. 1923, 1998.