

# (Pb<sub>0.72</sub>La<sub>0.28</sub>)Ti<sub>0.94</sub>O<sub>3</sub> Buffer를 사용한 Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub> 박막의 수소 후열처리 효과

## Effect of the Hydrogen Annealing on the Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub> Film using (Pb<sub>0.72</sub>La<sub>0.28</sub>)Ti<sub>0.94</sub>O<sub>3</sub> Buffers

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

(Eun-Sun Lee<sup>1</sup>, Dong-Hua Li<sup>1</sup>, Hyun-Woo Chung<sup>1</sup>, Sung-Hoon Lim<sup>1</sup>, and Sang-Yeol Lee<sup>1,a</sup>)

### Abstract

Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub>(PZT) thin films were deposited by using a pulsed laser deposition method on a Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrate with (Pb<sub>0.72</sub>La<sub>0.28</sub>)Ti<sub>0.93</sub>O<sub>3</sub> (PLT) buffer and on a Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrate without buffer. These films were annealed in H<sub>2</sub>-contained ambient for 30 minutes at the substrate temperature of 400 °C to evaluate the forming gas annealing effects. The comparative studies on the ferroelectric properties of these two films were carried out, which are shown that ferroelectric properties, such as remanent polarization didn't change in the case of PLT buffered PZT film while remanent polarization value of PZT film degraded from 20.8 C/cm<sup>2</sup> to 7.3 C/cm<sup>2</sup>. The leakage current became higher in both cases, but that of the more-oriented PZT film had the moderate value of the 10<sup>-6</sup> order of A/cm<sup>2</sup>. This is mainly because the hydrogen atoms which make the degradation of PZT films cannot infiltrate into the more-oriented PZT film as well as the less-oriented PZT film.

**Key Words** : PZT, Hydrogen annealing, Orientation, Buffer

### 1. 서론

Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> (PZT) 물질은 ferroelectric 물질로서 고속의 비휘발성 소자인 Ferroelectric Random Access Memory(FRAM)에의 응용을 위해 많은 연구가 이루어지고 있는 물질이다. PZT는 다른 여타의 ferroelectric 물질인 SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (SBT)와 Bi<sub>3.25</sub>La<sub>0.75</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (BLT)보다 높은 잔류분극 값과 낮은 항전계 값을 가지므로 보다 안정적인 정보저장 능력과 낮은 작동전압을 가지는 FRAM소자로 개발될 수 있다[1-3].

특히, FRAM은 기존의 DRAM cell과 동일한 구조를 가지며, DRAM의 capacitor 물질을 dielectric

물질에서 ferroelectric 물질로 대체함으로써 구현할 수 있다. 따라서 FRAM의 경우 기존의 DRAM 공정을 그대로 사용할 수 있다는 장점을 가지게 되므로 빠른 시일 내에 구현될 수 있으며, 현재 메모리 시장에서 높은 비중을 차지하는 고속의 메모리인 DRAM과 비휘발성 메모리인 Flash memory를 동시에 대체해 나갈 것이라 예상된다.

그런데, 메모리 cell의 공정과정에서 수소에 의한 후열처리로 인해 PZT가 capacitor의 특성이 열화된다는 보고가 있다. DRAM cell은 하나의 capacitor와 하나의 transistor로 구성되어 있으며, transistor가 capacitor 아래에 위치하는 구조를 가진다. 이때, transistor의 defect들을 passivation하기 위해, 수소 후열처리를 하게 되며, 이는 cell의 구조상 capacitor에 영향을 주게 된다.

따라서 이번 실험에서는 PZT박막의 수소후열처리 효과에 대해 연구하였으며, (Pb<sub>0.72</sub>La<sub>0.28</sub>)Ti<sub>0.94</sub>O<sub>3</sub> (PLT) buffer를 사용함으로써 어떤 효과가 있는지에 관하여 연구하였다.

1. 연세대학교 전기전자공학과

(서울시 서대문구 신촌동 134)

a. Corresponding Author : sylee@yonsei.ac.kr

접수일자 : 2005. 1. 28

1차 심사 : 2005. 3. 8

심사완료 : 2005. 3. 14

## 2. 실험

PZT 박막과 PLT 박막은 Pulsed laser (third-harmonic 355 nm Quantel Brilliant Q-switched Nd:YAG laser) 증착법(PLD)으로 증착하였다. Laser의 repetition rate은 5 Hz였고, power는 0.7 W를 사용하였으며, target에 조사되는 laser energy density를  $3.0 \text{ J/cm}^2$ 로 하여 증착하였다.

PZT 박막은  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ , 산소분압 200 mTorr의 분위기에서 10분간 증착되었다. PZT 박막은 증착 후  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 산소분위기에서 10분간 annealing하였다. Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 기판을 사용하였으며, 기판과 target간의 거리는 5 cm로 고정하였다. PLT buffer의 경우도 PZT 박막과 같은 조건에서 15초간 증착하였다. 증착된 PZT박막과 PLT 박막의 두께는 기존의 증착률에 따라 각각 600 nm와 10 nm로 추정된다.

전기적 특성 측정을 위해서 Au dot이 evaporation 하였다. 증착된 박막은  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , forming gas (5 % H<sub>2</sub>+95 % N<sub>2</sub>) 분위기에서 30분간 후열 처리하여 후열처리 전, 후의 박막의 특성을 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 수소 후열처리 전, 후의 PZT 박막의 hysteresis 곡선을 나타내고 있다. PZT 박막의 경우, 수소 후열처리에 의해 잔류분극 값이 후열처리 전에  $20.8 \mu\text{C/cm}^2$ 에서 수소 후열처리 후에  $7.3 \mu\text{C/cm}^2$ 로 감소하였음을 알 수 있다. 이로써 PZT 박막이 수소열처리에 의해 많은 영향을 받음을 알 수 있다.

PZT 박막의 수소열화 특성은 forming gas에 포함되어 있는 수소분자가 전극과 만나면서 전극의 촉매작용에 의해 수소원자들로 분해 되면서 박막 내로 침투하여 발생한다. 박막 내로 침투한 수소원자들은 박막 내의 산소와 결합하여 [OH<sup>-</sup>]기를 형성하고, 형성된 [OH<sup>-</sup>]기는 Ti-O chain 사이에 위치하게 된다. 이에 따라서 Ti 원자의 switching이 방해되고, 이는 잔류분극 값의 현저한 감소를 나타내게 된다[4-7].

그림 2는 10 nm의 PLT buffer를 PZT 박막 아래에 증착한 경우, 수소 열처리 전, 후의 hysteresis 곡선을 보여준다. PZT 박막만 있는 경우와는 달리, hysteresis 특성이 거의 변하지 않음을 알 수 있다. PLT buffer의 영향으로, PZT 박막이 수소 열처리에 의해 영향을 적게 받았다는 결론을 지을 수 있다.

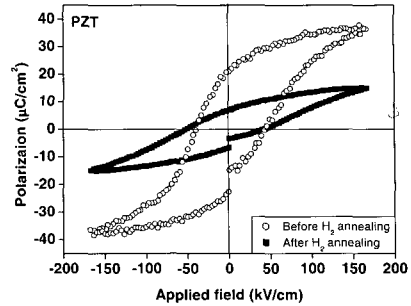


그림 1. 수소 후열처리 전과 후의 PZT 박막의 hysteresis 특성.

Fig. 1. Hyteresis characteristics of PZT film before and after the forming gas annealing.

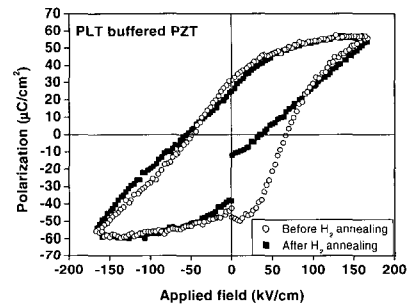


그림 2. 수소 후열처리 전과 후의 PLT buffer가 증착된 PZT 박막의 hysteresis 특성.

Fig. 2. Hyteresis characteristics of PLT buffered PZT film before and after the forming gas annealing.

그림 3에 나타나 있는 XRD pattern에 의해 PLT buffer의 PZT 박막에 대한 영향을 살펴볼 수 있다. (a)는 PZT 박막만 증착된 sample에 대한 XRD pattern이고, (b)는 10 nm의 PLT buffer가 증착된 후, PZT를 증착한 sample의 XRD pattern이다.

PZT만 증착된 경우, pyrochlore 상이 발견되며, 상대적으로 비슷한 intensity를 가지는 perovskite 상이 관찰된다. 반면, PLT buffer가 사용된 경우, PZT 박막의 pyrochlore 상은 나타나지 않으며, 기판의 배향성과 같은 (111)방향의 intensity가 상대적으로 크게 나타남을 알 수 있다. 따라서, PLT buffer를 사용함으로써 (111)방향으로 우세 성장하였다고 결론지을 수 있다.

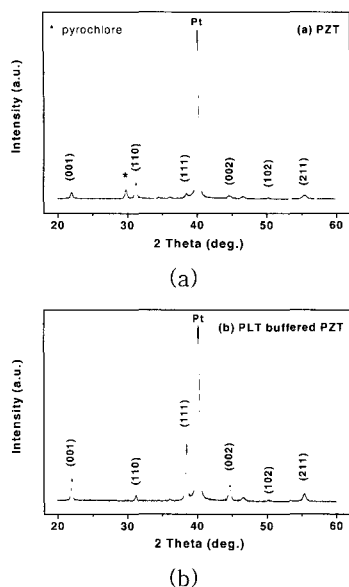


그림 3. (a) PZT (b) PLT buffer가 사용된 PZT 박막의 XRD pattern.  
 Fig. 3. XRD patterns of (a) PZT film and (b) PLT buffered PZT film.

위의 결과들로 미루어 볼 때, PLT buffer를 사용하는 경우 PZT 박막의 배향성이 향상되고, 이는 박막이 고르게 성장하였음을 말해준다. 따라서, 박막의 열화를 초래하게 되는 수소 원자의 침투가 PLT buffer를 사용한 PZT 박막 내로서는 힘들게 되어, PZT 박막의 수소열화를 막아줄 수 있다. 결론적으로 PLT buffer를 사용하는 경우, PZT 박막은 수소 열처리에 의해 영향을 거의 받지 않는 것이다.

#### 4. 결론

PZT박막과 PLT buffer가 증착된 PZT 박막이 PLD법으로 증착되었고, 수소 후열처리 효과를 관찰하기 위해, forming gas 분위기, 400 °C에서 30 분간 annealing 하였다.

PZT 박막만 있는 경우, 강유전 특성이 수소열처리 전과 후에 많이 열화되는 것이 관찰되었으나, PLT buffer가 사용된 경우에는 hysteresis 곡선의 변화가 거의 없음을 관찰할 수 있었다. 이는 PLT buffer가 PZT 박막이 (111) 방향으로 우세 성장할 수 있도록 seed layer 역할을 하였기 때문에, 수소열처리 과정에서 박막내로 침투하여 강유전성의 열화를 일으키는 수소 원자의 침투를 어렵게 만들

었다고 생각된다.

결국, PLT buffer를 사용함으로써 수소열처리 후에도 강유전 특성이 나빠지지 않는 PZT capacitor를 제작할 수 있었다.

#### 감사의 글

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

#### 참고 문헌

- [1] James F. Scott; Carlos A. Paz De Araujo, "Ferroelectric memories", Science, Vol. 246, No. 4936, p. 1400, 1989.
- [2] B. H. Park, B. S. Kang, S. D. Bu, T. W. Noh, J. Lee, and W. Jo, "Lanthanum-substituted bismuth titanate for use in non-volatile memories", Nature, Vol. 401, p. 682, 1999.
- [3] M. Lim, V. Joshi, S. Narayan, and J. Celinska, "Sub-100 nm SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> film with ultrathin BiTaO<sub>4</sub> capping layer for 3 V or lower-voltage ferroelectric memory operation", Appl. Phys. Lett., Vol. 81, No. 10, p. 1863, 2002.
- [4] Keiko Kushida-Abdelghafar, Hiroshi Miki, Kazuyoshi Torii, and Yoshihisa Fujisaki, "Electrode-induced degradation of Pb(Zr,Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> (PZT) polarization hysteresis characteristics in Pt/PZT/Pt ferroelectric thin-film capacitors", Appl. Phys. Lett., Vol. 69, No. 21, p. 3188, 1996.
- [5] J.-S. Lee and S.-K. Joo, "Role of grain boundaries on hydrogen-induced degradation in lead zirconate titanate thin films", Vol. 81, No. 17, p. 3230, 2002.
- [6] J. P. Han and T. P. Ma, "Electrode dependence of hydrogen-induced degradation in ferroelectric Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> and SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> thin films", Appl. Phys. Lett., Vol. 71, No. 9, p. 1267, 1997.
- [7] S. Aggarwal, S. R. Perusse, C. J. Kerr, and R. Ramesh; D. B. Romero; J. T. Evans, Jr. L. Boyer, and G. Velasquez, "Recovery of forming gas damaged Pb(Nb,Zr,Ti)O<sub>3</sub> capacitors", Appl. Phys. Lett., Vol. 76, No. 7, p. 918, 2000.