

Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 강유전체 박막의 다양한 분극 스위칭 모델에 의한 동역학 분석

안승연[†]

한국산업기술대학교 나노-광공학과

Switching Dynamics Analysis by Various Models of Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ Ferroelectric Thin Films

Seung-Eon Ahn[†]

Department of Nano-Optical Engineering, Korea Polytechnic University,
237 Sangidaehak-ro, Siheung-si, Gyeonggi-do 15073, Republic of Korea

(Received January 3, 2020 : Revised January 22, 2020 : Accepted February 7, 2020)

Abstract Recent discoveries of ferroelectric properties in ultrathin doped hafnium oxide (HfO₂) have led to the expectation that HfO₂ could overcome the shortcomings of perovskite materials and be applied to electron devices such as Fe-Random access memory (RAM), ferroelectric tunnel junction (FTJ) and negative capacitance field effect transistor (NC-FET) device. As research on hafnium oxide ferroelectrics accelerates, several models to analyze the polarization switching characteristics of hafnium oxide ferroelectrics have been proposed from the domain or energy point of view. However, there is still a lack of in-depth consideration of models that can fully express the polarization switching properties of ferroelectrics. In this paper, a Zr-doped HfO₂ thin film based metal-ferroelectric-metal (MFM) capacitor was implemented and the polarization switching dynamics, along with the ferroelectric characteristics, of the device were analyzed. In addition, a study was conducted to propose an applicable model of HfO₂-based MFM capacitors by applying various ferroelectric switching characteristics models.

Key words ferroelectric, switching dynamics, HfO₂, polarization-electric field curve.

1. 서 론

정보화 시대가 가속화 되면서 엄청난 양의 정보들이 생성되고 있으며 생성된 대량의 정보들은 거대한 서버에 저장되어 관리되어야 하는 기술적인 환경이 도래하였다. 따라서 원활한 정보의 저장 및 관리를 위한 고속, 고밀도 및 저전력 소모를 갖는 고성능 비휘발성 메모리의 필요성이 꾸준히 제기되어 왔다. 현재 상용화되어 널리 쓰이는 플래시 메모리(NAND Flash)도 끊임없는 진화를 통해 많은 발전을 거듭하고 있지만 여전히 동작속도 및 높은 동작 전압등의 이슈에서 자유롭지 못하고 있다. 따라서 이러한 문제를 해결하기 위해 다양한 물리적, 전기적 특성을 이용한 새로운 개념의 메모리가 제안되고 있으며 그 중에서 강유전체의 안정적인 분극 상태 변화

(-P, +P)를 이용한 메모리는 전기장에 의한 구동으로 인한 저전력 비휘발성 메모리 구현이 가능하여 많은 관심을 받고 있다. 강유전체를 이용한 메모리 연구는 주로 Pb(Zr,Ti)O₃(PZT), SrBi₂Ta₂O₉(SBT) 등의 페로브스카이트 강유전체를 기반으로 연구가 되어져 왔다.^{1,2)} 하지만 페로브스카이트 강유전체는 50 nm 이하의 두께에서 강유전성이 사라지는 특성으로 인해 scale down에 많은 어려움이 있었다.³⁾ 그러나 최근에 수 nm 두께의 HfO₂ 박막에서 강유전성이 발견되면서 이러한 문제를 해결할 수 있는 가능성을 제시하였다. 특히 HfO₂ 박막은 CMOS 공정 호환성이 우수하며 Zr, Al, Si, Gd, Y 등 불순물을 주입하여 결정화도 및 강유전 특성을 쉽게 조절할 수 있는 장점이 있다. 따라서 최근에 HfO₂ 기반 ferroelectric tunnel junction(FTJ) 소자 또는 Fe-RAM 등의 응용 가

[†]Corresponding author

E-Mail : seahn@kpu.ac.kr (S.-E. Ahn, KPU)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

능성이 보고 되고 있으며, 저전력 반도체 구현을 위한 NC-FET(negative capacitance FET)의 응용 연구도 활발히 진행되고 있다.^{4,8)} 또한 HfO_2 기반 강유전체의 성공적인 소자 응용을 위해서 강유전체의 분극 반전 메커니즘에 기반한 모델에 대한 연구도 수행되고 있다. 현재까지 강유전체의 분극 반전 특성을 설명하기 위해 몇 가지 모델이 제시되었는데 도메인 관점의 현상학적 이론을 바탕으로 한 kolmogorov-avrami-ishibashi(KAI), nucleation limited switching(NLS) 모델과 2개의 안정된 state 사이의 분극 반전을 에너지 관점에서 설명한 Landau-Khalatnikov 이론 기반 모델이 있다. 그러나 강유전체의 분극 특성을 완벽히 표현 할 수 있는 모델에 대한 심도 있는 고찰은 여전히 부족한 상황이다.

본 논문에서는 Zr이 도핑된 HfO_2 박막 기반의 금속/강유전체/금속(metal/ferroelectric/metal, MFM) 커패시터를 구현하고 소자의 강유전 특성과 함께 분극 스위칭 동역학적 특성을 분석을 하였다. 또한 앞서 제시한 강유전체 스위칭 특성 모델을 적용하여 비교 분석 함으로써 HfO_2 기반 MFM 커패시터의 적용 가능한 모델을 제시하는 연구를 진행하였다.

2. 실험 방법

Zr을 도핑한 HfO_2 를(HZO) 강유전체 층으로 사용하는 MFM 커패시터가 제조되었고 전체적인 구조는 Fig. 1에서 보여주고 있다. atomic layer deposition(ALD) 시스템을 이용하여 TiN 하부 전극 상에 두께 7 nm의 도핑된 HfO_2 막이 성장되었다. HZO 박막은 사이클 당 약 0.094 nm 속도로 증착하였고 이 사이클 수를 제어함으로써 HZO 두께를 제어하였다. 이후 RF sputtering에 의해 HZO 위에 10 nm 두께의 TiN 전극을 증착한 후, 600 °C에서 20초간 annealing을 수행하여 결정화 과정을 거쳤다. 마지막으로 TiN 막 위에 Pt 전극을 40 nm 증착시킨 후 Pt 하드마스크를 이용하여 패터닝을 진행하였다.

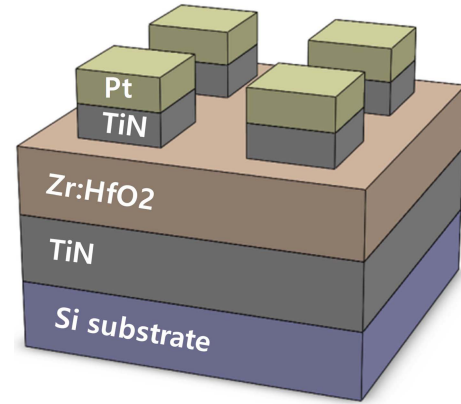


Fig. 1. Schematic structure of a $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (HZO) MFM capacitor.

3. 결과 및 고찰

투과전자현미경(TEM) 분석을 통해서 HZO 박막의 두께가 정확하게 성장된 것을 확인할 수 있다[Fig. 2(a)]. HZO 박막 커패시터의 도메인 반전 현상을 확인하기 위해서 piezoelectric force microscopy(PFM, Park XE7 Park systems)을 이용하여 인가 전압에 따른 분극 반전 거동을 확인하였다. Fig. 2(b)와 (c)는 HZO 박막에 -3 V와 3 V 전압을 인가 했을 때 영역별 phase 분포를 보여준다. -3 V 인가 시에는 $-60^\circ \sim -80^\circ$ 사이의 위상 분포를 보여주는 반면 3V 인가 시에는 +위상의 값을 가지는 영역이 증가하였다. 이는 분극의 정렬 방향이 인가한 전기장에 따라 큰 폭으로 달라지는 것을 의미하며 본 연구에서 사용되는 HfO_2 가 강유전 특성을 가지고 있음을 반증한다.

Fig. 3는 강유전체에 전압 펄스를 인가하여 분극 스위칭 동역학을 관찰한 결과를 보여주고 있다. 이 측정을 위해서 외부 직렬저항(R_s)와 HZO 강유전체 커패시터를 직렬로 연결한 뒤 파형발생기(Agilent 81110A)를 이용하여 2.5 V, 25 μsec 의 폭을 가지는 펄스전압을 인가하여

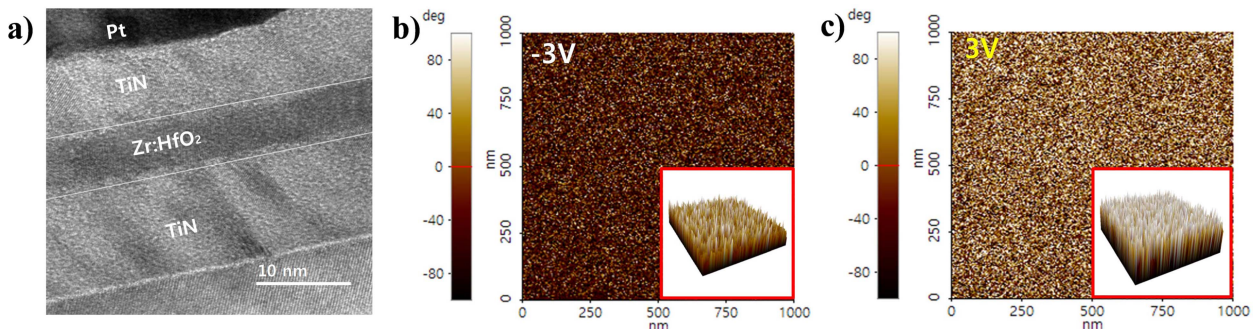


Fig. 2. (a) Cross section TEM image of a 7 nm thick HZO film on TiN substrate. (b), (c) PFM out-of-plane-phase image recorded writing an area of $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ with -3 V (b) and +3 V (c) potential using a biased conductive tip.

HZO 커패시터에 인가되는 전압(V_F)을 측정하였다[Fig. 3(a)]. 이 데이터로부터 강유전체의 분극 스위칭 전류(i_R)는 다음과 같은 수식으로 추출할 수 있으며 그 전류량으로부터 커패시터의 전하량(Q)를 구할 수 있다.

$$i_R(t) = (V_s(t) - V_F(t))/R, Q(t) = \int_0^t i_R(t)dt \quad (1)$$

최종적으로, 커패시터의 전하량을 기반으로 HZO의 분극-전압(P-V) 히스테리시스 특성 곡선을 Fig. 3(b)와 같이 얻을 수 있었으며 48 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 2P_r(잔류분극, remnant polarization)과 300 MV/m의 2E_c(항전기장, coercive field)를 확인 할 수 있었다.

HZO의 스위칭 동역학 분석을 위해서 도메인 관점의 강유전 특성 분석 모델인 KAI 모델 기반의 NLS 모델을 이용하여 분석을 하였다. 두 모델의 차이는 다결정 강유전체 박막의 불균일한 핵 성장의 고려 여부이다. 분석을 위한 측정은 특정한 전압 펄스들을 Fig. 4(a)와 같이 구성하여 스위칭과 비스위칭시의 분극값(P_{sw} , P_{ns})을 도출하였다. 본 연구에서는 preset pulse(펄스폭 6 μsec , 진폭 -2.5 V), A1, A2, A4(펄스폭 6 μsec , 진폭 -2.5 V) 펄스를 사용하였으며, 각 펄스 간 6 μsec 의 지연 시간을 주었다. A3 펄스는 200 ns에서 50 μsec 로, 진폭은 0.5 V에서 2.5 V로 변화시켰다. 시간에 따른 분극 변화량 $\Delta P(t)$ 다음 수식과 같이 정의하였다.

$$\Delta P(t) = 2P_S \int_{-\infty}^{\infty} [1 - \exp(-(t/t_0)^n)] F(\log t_0) d(\log t_0) \quad (2)$$

여기서 $F(\log t_0)$ 함수는 각 도메인의 핵 성장 속도의 불균일을 고려하기 위해 사용 되었으며 본 연구에서는 Lorentzian 분포함수를 사용하여 다음과 같이 정의하였다.

$$(\log t_0) = \frac{1}{\pi} \left[\frac{\omega}{(\log t - \log t_0)^2 + \omega^2} \right] \quad (3)$$

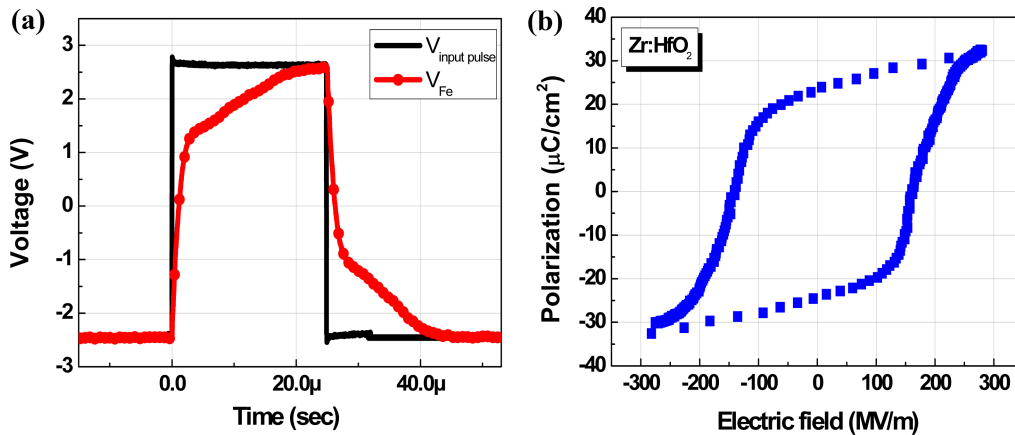


Fig. 3. (a) Ferroelectric voltage (V_F) transient with applied pulse voltage (-2.5 V \rightarrow 2.5 V \rightarrow -2.5 V) and (b) Polarization-Electric field (P-E) curve.

여기서 t_0 는 도메인 핵 성장속도, ω 는 분포정도를 의미한다. NLS 모델을 적용한 시뮬레이션을 위해서 일반적으로 원통형 핵 성장을 의미하는 차원 $n=2$, 분포함수 $\omega=0.3$ 으로 설정하였을 때 핵 성장속도 t_0 는 5.067×10^{-17} sec이었다. Fig. 4(b)는 2 V가 인가된 HZO의 분극 스위칭 실험 결과와 KAI, NLS 모델의 시뮬레이션 결과를 보여준다. 그림에서 볼 수 있듯이 두 모델의 시뮬레이션 결과가 측정값과 상당한 차이가 보이고 있는데 이는 분극 스위칭을 도메인 형태의 크기를 기반으로 설명하기 때문에 복잡한 도메인 패턴과 결합이 존재하는 다결정 HZO 박막의 스위칭 특성을 두 모델이 분석하기에 한계가 있음을 확인 할 수 있다. 따라서 잔류 분극과 항전기장을 고려한 에너지 관점에서의 분극 스위칭 모델이 박막에서의 다양한 변수에 대한 분석이 효과적이므로 Landau-Khalatnikov L-K) 모델을 분극 스위칭 분석을 위해 고려되었다. 깁스 에너지(Gibb's Free energy) 이론을 기반으로 한 L-K 모델은 시간에 따른 분극의 변화를 다음과 같이 표현한다.

$$\rho \frac{dP(t)}{dt} = E(t) - [2\alpha P(t) + 3\beta P^3(t) + 6\gamma P^5(t)] \quad (4)$$

여기서 $E(t)$ 는 시간에 따른 강유전 박막에 인가되는 전계이고 α , β , γ 는 잔류분극 및 항전기장 특성을 결정하는 Landau 계수이다. ρ 는 도메인 스위칭에 대한 내부 저항이다. 그러나 식 (4)는 다결정 구조에 대한 고려가 포함되지 않은 단일 결정의 스위칭 특성 모델로서 특정한 시간에 강유전 박막의 분극 특성은 균일한 결과를 보여주기 때문에 다결정 구조를 가지고 있는 도핑된 HfO₂의 모델로는 적합하지 않다. 따라서 도메인의 생성과 성장이 동시다발적으로 일어나고 이웃한 도메인 간의 상호작용을 고려하여 식 (5)와 같이 L-K 모델을 변형하였다.

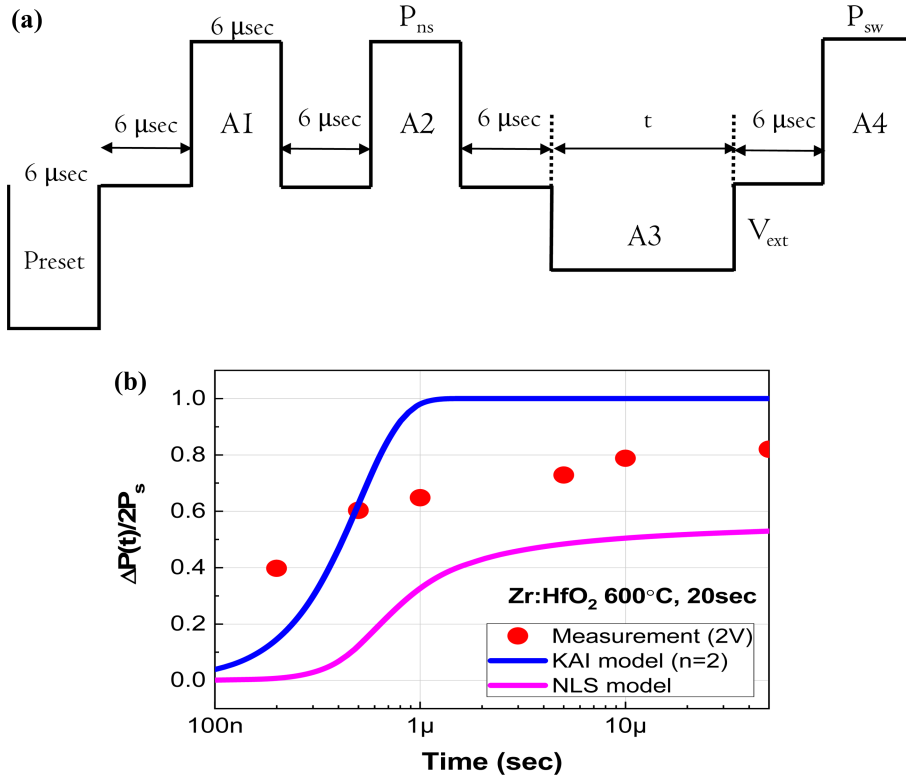


Fig. 4. (a) Pulse train for evaluating switching characteristics of Zr-doped HfO₂ using KAI and NLS model. (b) Fitting results based on KAI model and NLS model under 2 V applied condition.

$$E_N(t) = [2\alpha_N P_N(t) + 4\beta_N P_N^3(t) + 6\gamma_N P_N^5(t)] + k[(P_N(t) - P_{N+1}(t)) - (P_{N-1}(t) - P_N(t))] + \frac{\rho_N}{A} i_F(t) \quad (5)$$

여기서 P_N 은 N 번째 도메인의 분극, $E(t)$ 는 인가되는 전기장을 의미한다. 즉, 다결정 구조의 박막에서 모든 도메인의 특성이 동일하지 않으며 각각의 도메인마다 서로 다른 강유전 특성을 가지고 있고 일정한 분포를 가지고 있다고 가정하였다. 따라서 Landau 계수 α , β , γ 와 내부저항 등은 가우시안 분포를 가지도록 설정되었다. 이는 항전압(V_c)에서 급격한 분극 변화를 보이지 않고 항전압 이하에서부터 서서히 분극 변화가 일어나는 Fig. 3(b)의 분극-전압(P - V) 특성에서도 이를 뒷받침 할 수 있다.

식 (5)에서 α_N , β_N , γ_N 는 N 번째 도메인의 Landau 정적 파라미터를 의미하며, ρ_N 은 N 번째 도메인의 내부저항을 의미한다. k 는 강유전체 박막의 상호작용 파라미터로, 이웃한 도메인간의 커플링 효과를 나타낸다. α , β , γ 는 열평형 상태($dU/dP = -\rho dP/dt = 0$)에서 second-order transition을 가정하여 얻을 수 있다. 도메인의 수 N 의 크기는 $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$ 크기의 HfO₂ 박막의 PFM topology

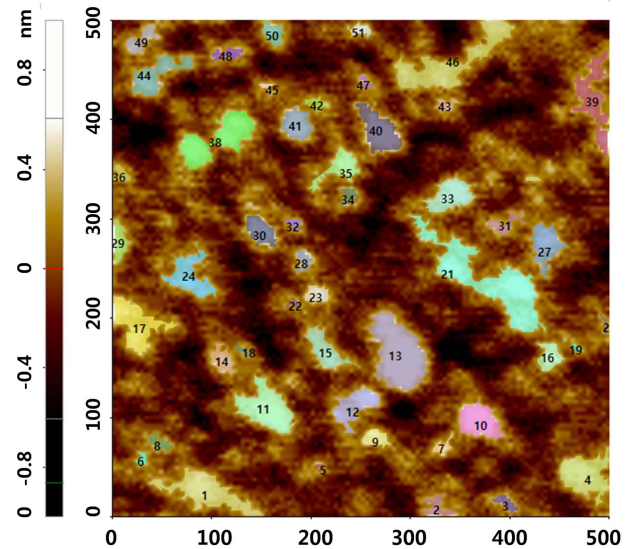


Fig. 5. PFM topology image for calculating the number of domains of Zr-doped HfO₂.

모드로부터 확인하였다(Fig. 5). 그림에서 색칠된 부분은 분극이 up 방향으로 고정된 도메인으로 스위칭 가능한 도메인이 모두 확장될 경우 크기가 같아진다고 가정하였다. 분석결과 평균적인 도메인 크기는 약 41 nm로 확

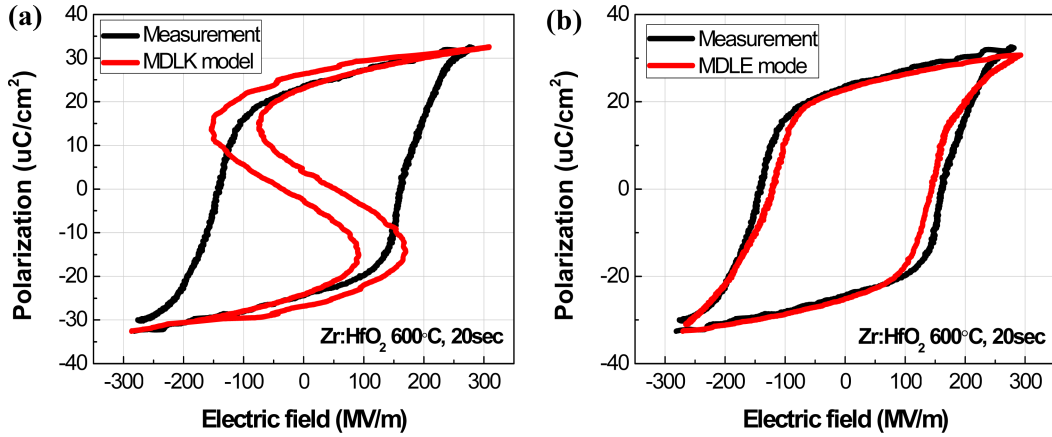


Fig. 6. Hysteresis curves obtained by the Landau model (a) and Landau-Euler model (b) under the multi-domain condition.

인되었으며 고정된 도메인 영역을 제외한 스위칭 가능한 도메인 수는 약 127개로 확인되었다. 이를 전체 샘플 사이즈 크기에 맞게 확장하면 스위칭 가능한 도메인의 수는 약 25,000개 임을 추정할 수 있다. 확보된 파라미터들을 적용한 L-K 모델의 시뮬레이션 결과를 Fig. 6(a)에서 볼 수 있다. 분극 스위칭이 안정된 상태에서의 P-E 특성은 유사하지만 분극 변화가 일어나는 구간에서는 측정된 값과 상당한 차이를 보이는 것을 볼 수 있다. 이는 앞서 Landau 계수가 열평형 상태의 조건에서 추출되었기 때문에 기본적으로 S자 곡선의 결과값을 얻을 수 있는데 실제 비 평형 상태를 고려하기 위해 스위칭 전류($i_f(t)$)를 더하여 P-E 특성 곡선을 구현하도록 설계된 L-K 모델의 한계인 것으로 생각되어진다. 실제로 강유전체 박막 내에 흐르는 스위칭 전류는 초기 펄스 신호 인가 시에만 흐르게 되는데 그 양이 크지 않고 얇은 박막의 두께로 인해서 전류의 양이 작아져 P-E 히스테리시스 곡선 특성을 구현하지 못하고 여전히 S자 곡선 특성을 띄면서 실제 측정 데이터와 많은 오차를 발생시키는 것으로 분석된다. 결과적으로 이상적인 수치적 모델에 실제 데이터를 추가하여 계산함으로써 여러 가지 오차가 발생하는 것으로 생각된다. 따라서 스위칭 전류를 사용하지 않고 주어진 초기 몇 개의 분극값을 기반으로 다음 분극 값을 유추할 수 있도록 상미분 방정식을 해석하는 수치해석 모델인 오일러 방법(Euler method)을 L-K 모델에 접목 하여 실제 측정데이터의 의존성을 낮추도록 하였다. 분극 파라미터에 대한 오일러 식을 적용한 Landau-Euler (L-E) 모델은 N번째 도메인의 시간에 따른 강유전체 분극을 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$P_{N,t+1} = P_{N,t} + h \frac{1}{\rho_N} [E_{N,t} - (2\alpha_N P_{N,t} + 4\beta_N P_{N,t}^3 + 6\gamma_N P_{N,t}^5) - k((P_{N,t} - P_{N+1,t}) - (P_{N-1,t} - P_{N,t}))] \quad (6)$$

여기서 h 는 초기 분극 값 P_i 와 다음 분극 값 P_{i+1} 사이의 시간 간격을 의미한다. P_N 은 N번째 도메인의 분극값을 의미하며 $P_{(N+1)}$, $P_{(N)}$ 은 동일한 도메인의 시간에 따른 분극값을 나타낸다. 각 파라미터들은 다결정 구조임을 감안하여 L-K모델과 동일하게 가우시안 분포를 가지고 있다고 가정하였다. 이웃한 도메인 간 상호작용을 고려하기 위해 제일 바깥에 위치한 도메인은 벌크에 있는 도메인보다 이웃한 도메인의 수가 적다는 free boundary 조건이 적용하였다. 또한 free boundary condition에 대해 이웃한 도메인에서도 분극 반전이 일어나며, 중심 도메인의 반전 특성을 따르도록 설정하였다. Fig. 6(b)는 L-E 모델 기반의 시뮬레이션 결과를 보여주고 있다. L-K 모델의 결과와 다르게 항전압(V_c) 영역 부분의 특성 곡선이 측정 데이터와 상당히 유사함을 알 수 있고 이는 L-E 모델이 강유전체의 분극 반전 거동을 도메인간 상호 관계 및 시간에 따른 분극량의 상호 관계를 고려함으로써 완벽하게 재현해 냈음을 확인할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 ALD 공정으로 성장시킨 Zr 도핑된 HfO₂ 기반의 MFM 커패시터에 대해 Dynamics, PUND, PFM 측정을 통해 스위칭 특성을 분석하고 다양한 강유전체의 분극 반전 모델의 적용 가능성을 분석하였다. 강유전체 분극 반전을 도메인 핵 생성 및 성장 과정을 통해 설명하는 KAI 모델과 NLS 모델은 PUND 측정 결과와 비교했을 때 짧은 스위칭 영역에서는 일치하나 스위칭 시간이 증가할수록 예측결과와 많은 차이를 보이는 것으로 확인되었다. 이는 얇은 박막의 다결정 HfO₂ 강유전체 박막에서 도메인 관점의 모델로는 강유전체 스위칭 특성 분석에 한계가 있음을 의미한다. 분극과 에너지 관점에서 강유전체 분극 반전을 설명하는 L-K 모

텔의 경우 비 평형 상태의 분극 반전 표현을 위해 함께 계산되는 실제 측정된 동적전류(dynamic current)의 오차로 인해 포화 영역에서는 측정데이터와 유사한 특성을 보여주었으나 스위칭 영역에서 큰 차이가 발생하는 것을 확인했다. 마지막으로 오일러 방법을 L-K 모델에 적용하여 측정데이터의 의존도를 낮추어 제안된 다중 도메인 L-E 모델은 강유전체의 분극 반전 거동을 완벽하게 재현해냈다. 결론적으로, L-E 모델을 이용하여 보다 효율적이고 정확한 강유전 특성 모델링을 통해 Landau 계수를 추출하고 공정 변수에 따른 Landau 계수의 변화를 관찰하여 강유전성 형성에 영향을 미치는 변수를 파악할 수 있을 것으로 기대된다.

References

1. N. Setter, D. Damjanovic, L. Eng, G. Fox, S. Gevorgian, S. Hong, A. Kingon, H. Kohlstedt, N. Y. Park, G. B. Stephenson, I. Stolitchnov, A. K. TagansteV, D. V. Taylor, T. Yamada and S. Streiffer, *J. Appl. Phys.*, **100**, 109901 (2006).
2. M. Dawber, K. M. Rabe and J. F. Scott, *Rev. Mod. Phys.*, **77**, 1083 (2005).
3. M. H. Park, Y. H. Lee, T. Mikolajick, U. Schroeder and C. S. Hwang, *MRS Commun.*, **8**, 795 (2018).
4. C. Li, C. Li, L. Huang, T. Li, W. Lü, X. Qiu, Z. Huang, Z. Liu, S. Zeng, R. Guo, Y. Zhao, K. Zeng, M. Coey, J. Chen, Ariando and T. Venkatesan, *Nano Lett.*, **15**, 2568 (2015)
5. F. A. Vargas, G. Kolhatkar, M. Broyer, A. H. Youssef, R. Nouar, A. Sarkissian, R. Thomas, C. Gomez-yanez, M. A. Gauthier and A. Ruediger, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 13262 (2017)
6. H. Ishiwara, *Curr. Appl. Phys.*, **12**, 603 (2012)
7. V. V. Zhirnov and R. K. Cavin, *Nat. Nanotechnol.*, **3**, 77 (2008).
8. J. Jo and C. Shin, *IEEE Electron Device Lett.*, **37**, 245 (2016).

<저자소개>

안승언

한국산업기술대학교 나노-광공학과 교수