

## RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 제작된 Pb[(Zr,Sn)Ti]NbO<sub>3</sub> 박막의 강유전 특성

최우창, 최혁환, 이명교, 권태하

부경대학교 전자공학과

전화 : (051) 620-6461 / 팩스 : (051) 620-6460

### Ferroelectric properties of Pb[(Zr,Sn)Ti]NbO<sub>3</sub> Thin Films prepared by RF Magnetron Sputtering Method

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

Department of Electronic Engineering Pukyong National University

E-mail : wcchoi@woongbi.pknu.ac.kr

#### Abstract

반강유전 물질인 Pb[(Zr,Sn)Ti]NbO<sub>3</sub>를 La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub>/Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 기판상에 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 박막화하여 그 결정성과 전기적 특성을 조사하였다. 80 W의 RF power, 400 °C의 기판온도, Ar : O<sub>2</sub> = 9 : 0.5의 분위기에서 증착되고, 650 °C에서 10초동안 RTP(Rapid Thermal Process) 방법으로 열처리된 박막이 가장 우수한 페로브스카이트 구조를 보였으며, 10 kHz에서 유전상수( $\epsilon'$ )는 721, 유전손실( $\tan \delta$ )은 0.06을 나타내었다. 잔류분극(P<sub>r</sub>)은 15.5  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 였으며, 항전계(E<sub>c</sub>)는 51 kV/cm로 비교적 낮은 값을 나타내었다.

#### I. 서론

최근들어 강유전 박막을 이용한 불휘발성 기억소자에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[1-4]. 이러한 강유전 물질들 중에서 불휘발성 기억소자에 가장 적합한

것은 Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>계 산화물이라고 알려져 있다[2,3]. 하지만, Pb의 휘발, 막의 피로, 하부전극과 강유전 박막 사이의 계면에 존재하는 공간 전하등의 많은 문제점들이 아직까지 해결되지 않고 있다[3]. 이런 문제점들을 해결하기 위해 SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>나 SrBi<sub>2</sub>NbO<sub>9</sub>등의 산화물을 이용한 적층구조 형태의 강유전 박막을 이용하거나, La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub>, RuO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub>등과 같은 전도성 산화물 전극을 이용하였다[4-5]. 그러나, 이와 같은 박막들로 제작된 소자들은 잔류 분극량(P<sub>r</sub>)이 감소하고 항전계(E<sub>c</sub>)가 증가하는 특성을 나타내었다.

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. 또한, 반강유전 물질은 항전계가 낮아서 용이한 분극 반전을 할 수 있으며, 적당한 원소의 도핑에 의해서 강유전 특성을 가진다고 알려져 있다. 하지만, 반강유전 물질을 박막화하면, 박막내에 결함이 크게 증가하여 피로 특성에 영향을 미친다[6].

본 연구에서는 박막내에 존재하는 결함(주로 oxygen vacancy)의 양을 조절하기 위해 기존의 PZT 물질에 Sn과 Nb등의 dopant를 첨가하여 Pb[(Zr,Sn)Ti]NbO<sub>3</sub> (이하 PNZST) 박막을 제작하였다. PNZST 박막은 LSCO/Pt/Ti 전극상에 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 증착되었고, RTP 방법으로 열처리 되었다. 제작된 PNZST 박막의 결정구조와 PNZST 커패시터의 전기적 특성을 조사하여 강유전 메모리로의 적합성을 검토하였다.

## II. 실험

기판은 습식산화법으로 600 nm 두께의 SiO<sub>2</sub>를 성장시킨 (100) 방향의 p-형 Si 웨이퍼를 사용하였다. 100 nm 두께의 LSCO 하부 전극은 직경 2인치의 LSCO ceramic 타겟을 이용하여 400 °C의 기판온도에서 Pt(150 nm)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 상에 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 증착되었다. 전극의 증착조건은 표 1에 나타내었다. 하부전극의 결정성을 향상시키고, 비저항을 낮추기 위해 700 °C의 산소 분위기에서 30분 동안 열처리하였다.

PNZST 박막은 10 mole%의 PbO가 과잉 첨가된 세라믹 타겟을 이용하여 RF power와 기판온도를 변화시키면서 300 nm 두께로 증착하였다. PNZST 박막의 증착조건은 표 2에 나타내었다. 박막의 결정성을 향상시켜 페로브스카이트 구조를 얻기 위해 증착된 박막을 다양한 조건에서 RTP 방법으로 열처리하였다. PNZST 박막의 열처리 조건은 표 3에 나타내었다. 그런 다음 2.5 × 10<sup>-3</sup>cm<sup>2</sup>의 면적을 가지는 Pt 상부전극을 RF 마그네트론 스퍼터링으로 증착하여 PNZST 커패시터를 제작하였다. 제작된 커패시터의 단면도는 그림 1에 나타내었다.

박막의 두께와 전극의 비저항은 각각  $\alpha$ -step surface profiler와 four-point probe로 측정하였고, PNZST 박막의 상 분석과 배향성을 관찰하기 위해 XRD 분석을 하였다. 유전율과 유전손실은 impedance analyzer로 측정하였고, 이력특성(P-E 곡선)은 ferroelectric tester로 측정하였다.

Table 1. sputtering condition of LSCO electrode.

target	2-inch ceramic target
RF power	50 W
gas ratio	Ar : O <sub>2</sub> = 1 : 0
base pressure	1 × 10 <sup>-6</sup> Torr
gas pressure	10 mTorr
sub. temp.	400 °C
thickness	100 nm

Table 2. sputtering conditions of PZSTN thin films.

target	2-inch ceramic target with 10 mole% excess PbO
RF power	60, 70, 80, 90 W
gas ratio	Ar : O <sub>2</sub> = 9 : 0.5
base pressure	1 × 10 <sup>-6</sup> Torr
gas pressure	10 mTorr
sub. temp.	room temp., 300, 400, 500 °C
thickness	300 nm

Table 3. RTP conditions of PZSTN thin films.

ambient	air
temperature	550 ~ 700 °C
time	5 ~ 60 seconds

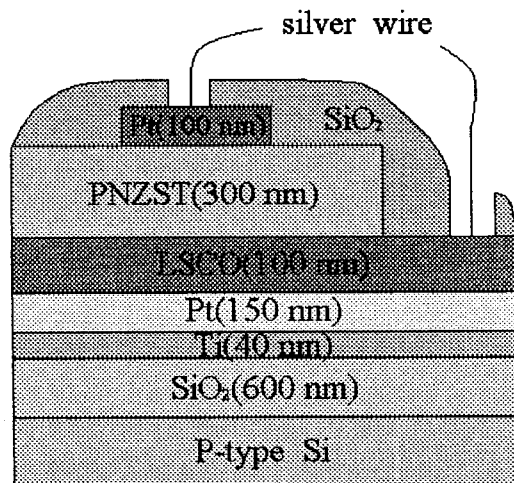


Fig. 1. Cross-section of PNZST capacitor.

### III. 결과 및 검토

그림 2는 400 °C의 기판온도에서 RF power에 따라서 제작된 PNZST 박막의 결정성 변화를 나타낸 것이다. 여기서 RF power와 상관없이 (110) 방향의 PNZST 피크가 우선 배양된 것을 알 수 있다. 또한, RF power가 80 W일 때, 다른 peak에 비하여 상대적으로 (110) 방향의 피크의 강도가 높으므로 80 W에서 단일 방향의 PNZST 박막의 결정화가 이루어졌다고 볼 수 있다. 이는 RF power의 변화에 의해서 PNZST 박막의 증착율이 달라지고, 증착율의 변화에 따라서 박막의 결정성이 변화하였다고 생각된다.

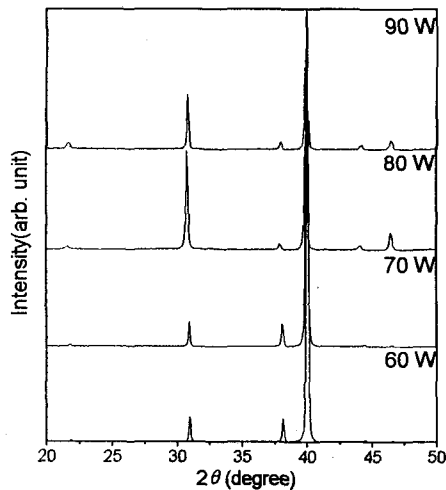


Fig. 2 XRD patterns of PNZST thin films at the RF power from 60 to 90 W.

그림 3은 400 °C의 기판온도, 80 W의 power에서 증착시킨 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, Pb의 휘발

이 과잉으로 첨가된 Pb의 양보다 많아져 박막내의 화학적 양론비가 일치하지 않아서 결정성이 우수하지 못하다고 생각된다.

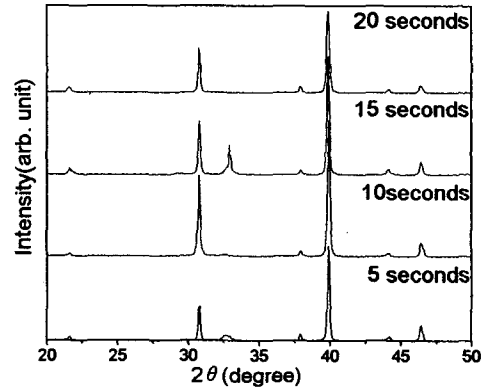


Fig. 3 XRD patterns of post-annealed PNZST thin films at different annealing time.

그림 4는 제작된 PNZST 커패시터의 주파수에 대한 유전상수( $\epsilon' - f$ )와 유전손실( $\tan \delta - f$ )을 나타낸 것이다. 10 kHz에서 유전상수는 721, 유전손실은 0.06을 나타내었고, 100 Hz에서 1 MHz까지의 주파수 변화에서 유전상수가 약간 작아졌다. 이는 박막과 전극들 사이에서 나타나는 계면 분극의 영향이라고 생각된다[2].

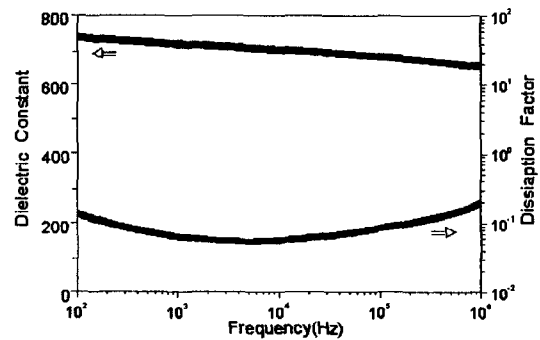


Fig. 4 Temperature dependence of the dielectric constant and dissipation factor of a PNZST capacitor.

그림 5는 제작된 PNZST 커패시터의 이력곡선을 나타낸 것이다. 잔류분극( $P_r$ )은  $15.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 로 졸-겔법으로 제작된 PNZST 박막의 잔류분극 값과 유사하였다[10]. 항전계( $E_c$ )는  $51 \text{ kV}/\text{cm}$ ( $V_c = 1.54 \text{ V}$ )로 다른 PZT계열의 박막보다 낮은 값을 나타내었다. 이는 PNZST의 벌크 특성과 본 연구에서 제작된 박막의 특성이 유사함을 알 수 있다[1].

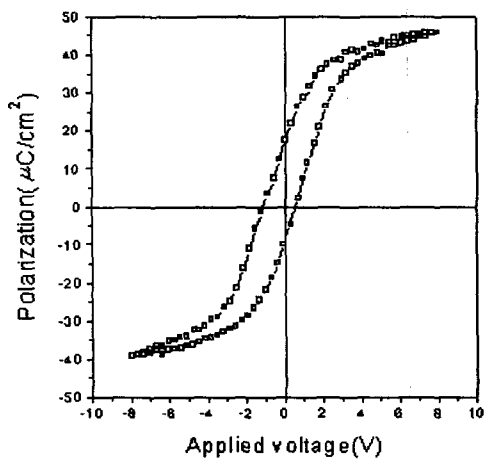


Fig. 5. P-E hysteresis curves of a PNZST capacitor.

## VI. 결론

본 연구에서 제작된 PNZST 커패시터에 대하여 박막의 결정성, 전기적 특성등을 조사하여 얻은 결과는 다음과 같다.

- (1) 아르곤과 산소의 비율이 9 : 0.5인 분위기, 400 °C의 기판온도, 80 W의 RF power에서 증착된 PNZST 박막의 결정성이 우수하였다.
- (2) RTP 방법으로 650 °C의 온도에서 10초간 열처리한 박막의 결정성이 가장 우수하였다.
- (3) 위와 같은 스퍼터링 조건으로 제작된 PNZST 커패시터는  $15.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 잔류분극 값과  $51 \text{ kV}/\text{cm}$ ( $V_c = 1.54 \text{ V}$ )의 항전계 값을 나타내었다. 이는 졸-겔법으로 제작된 PNZST 박막의 잔류분극 값과 유사하였고, PZT계열의 박막보다 낮은 항전계 값을 나타내었다.

## 참고 문헌

- [1] 오기영, "FRAM의 현황과 새로운 재료의 제안", 요업기술, Vol. 11, No. 3, 1996, pp. 171-182
- [2] Y. S. Yang, S. J. Lee, S. H. Kim, B. G. Chae and M. S. Jang, " Ferroelectricity and Electric Conduction Characteristics of Sr-Modified Lead Zirconate Titanate Thin Film Capacitor", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 36, Pt. 1, No. 2, 1997, pp. 749-753
- [3] 유인경, "FRAM 개발동향 및 신개념 FRAM", 전자공학회지, Vol. 25, No. 7, 1998, pp. 669-679
- [4] H. M. Tsai, P. Lin and T. Y. Tseng, "Sr<sub>0.3</sub>Bi<sub>2.5</sub>Ta<sub>1.2</sub>Nb<sub>0.9</sub>O<sub>9+x</sub> ferroelectric thin films prepared by two-target off-axis radio frequency magnetron sputtering", Appl. Phys. Lett. vol. 72, No. 14, 1998, pp. 1787-1789
- [5] S. M. Yoon, E. Tokumitsu and H. Ishiwara, "Electrical Properties of La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>CoO<sub>3</sub>/Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub>/La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>CoO<sub>3</sub> Thin Film Capacitors Formed on MgO Substrates Using the Sol-Gel Method", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 37, Pt. 2, No. 8A, 1998, pp. L936-L938
- [6] J. H. Jang and K. H. Yoon, "Electric Fatigue in Antiferroelectric and Ferroelectric Pb(Zr,Sn,Ti)NbO<sub>3</sub> Thin Films Prepared by Sol-Gel Process", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 37, Pt. 1, No. 9B, 1998, pp. 5162-5165