

비휘발성 메모리 소자를 위한 PLZT (x/30/70) 박막에 대한 La 농도변화의 효과

김성진*, 윤영섭*

* 인하대학교 전자재료공학과

Tel. 032-860-7437, Fax. 032-875-5882, E-mail : ysyoon@inha.ac.kr

The Effect of La Concentration on The PLZT(x/30/70) Thin Films for NVRAM Memory Device

Sung Jin Kim* and Yung Sup Yoon*

* Dept. of Electronic Materials and Devices Engineering, Inha University

Inchon 402-751, Korea

Tel. 032-860-7437, Fax. 032-875-5882, E-mail : ysyoon@inha.ac.kr

Abstract

In this paper, the effects of La addition of PLZT(x/30/70) thin films prepared by sol-gel method are investigated for NVRAM application. The tetragonality (c/a), the grain size, and the surface roughness of PLZT thin films decrease with an increase of La concentration. As the La concentration increases, the dielectric constants at 10 kHz increase from 450 to 600, while the loss tangent decrease from 0.075 to 0.025. Also, the leakage current density at 100 kV/cm decrease from 5.83×10^{-7} to 1.38×10^{-7} A/cm². In the results of hysteresis loops measured at ± 170 kV/cm, the remanent polarization and the coercive field of PLZT thin films with La concentration from 0 to 10 mol% decrease from 20.8 to 10.5 μ C/cm² and from 54.48 to 32.12 kV/cm, respectively. After a fatigue measurement by applying 10^9 square pulses with ± 5 V, the remanent polarizations of PLZT thin films with 0 and 10 mol% La concentration decrease about 64 and 42 % from initial state. In the results of retention measurement after 10^5 s, PLZT thin films with 0 to 10 mol% La concentration show that the remanent polarization is decreased about 43 % and 9 % from initial state, respectively.

I. 서론

최근에 강유전체 박막의 고유특성인 분극반전과 히스테리시스 특성을 이용한 새로운 형태의 비휘발성 메모리에 대한 관심이 급증되면서, 강유전체 박막에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으나 아직까지 상업성 있는 비휘발성 메모리의 개발에는 미치지 못하고 있다. 강유전체 박막을 이용한 비휘발성 메모리가 실용화되기 위해서는 기존의 CMOS 공정과 병행될 수 있는 강유전체 박막의 제작기술 개발과 더불어 제작된 강유전체 캐패시터의 신뢰성에 영향을 주는 강유전체 박막의 피로, retention 특성 등의 원인 규명과 이들을 해결하기 위한 연구가 선행되어야 한다. 그 동안, 비휘발성 메모리 응용을 위해 가장 광범위하게 연구되어온 강유전체는 큰 잔류분극값과 낮은 결정화 온도라는 장점을 갖고 있는 PZT 박막이었다. 그러나, PZT 박막은 금속전극 위에 증착될 경우, 피로와 retention 특성 등 비휘발성 메모리의 신뢰성에 연관된 문제가 있어 메모리에 실제 적용하는데 커다란 장애가 되고 있다. PZT 박막에 대한 이러한 문제점들을 개선하기 위해서, La 과 Nb 같은 도너이온을 도핑하여 신뢰성을 개선하기 위한 연구가 진행되어 왔다.^[1] 특히, La 이 도핑된 PLZT 박막은 La 농도에 따라, 다양한 유전 및 강유전 특성을 나타내고 PZT 박막에 비해 피로특성이 상당히 개선된다는 보고가 있어 비휘발성 메모리에 응용하려는 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나, PLZT 박막을 비휘발성 메모리에 적용시키기 위한 피로, retention, 누설전류밀도와 같은 신뢰성에 연관된 퇴화문제들과 이들 기구에 대한 박막의 구조적 및 화학적인 연관관계에 대한 연구는 여전히 미흡하

여 많은 연구들이 요구되고 있다.

따라서, 본 연구에서는 장치 의존성이 크지 않고, 조성제어가 용이하며, 기존의 반도체 공정과 부합될 수 있는 sol-gel 방법을 이용하여 PZT(30/70) 에 La (0, 3, 7, 10 mol%) 이 첨가된 PLZT 박막을 제작하여 이에 따른 구조적 변화와 전기적 특성 및 신뢰성 문제를 조사하여 이를 토대로 PLZT 박막의 비휘발성 메모리 응용에 대한 가능성을 연구하였다.

II. 실험방법

본 연구에서 택한 박막의 조성은 PLZT(x/30/70) 이며, 여기서 x 는 La 농도를 나타낸 것으로 본 실험에서는 0, 3, 7, 10 mol% 까지 변화시켰다.

최종적으로 제작된 PLZT 박막의 두께는 약 0.4 μm 이었으며, 전기적 특성을 조사하기 위해 직경 0.2mm 의 Ag 을 thermal evaporator 로 증착시켜 평판구조의 캐패시터를 제작하였다.

III. 결과 및 논의

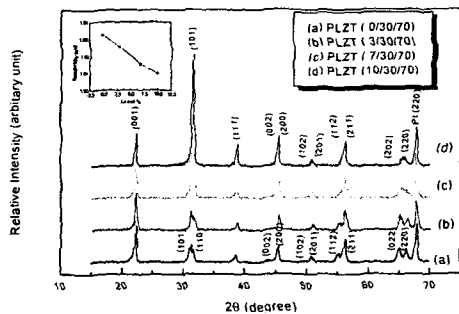


Fig. 1 (a). XRD patterns of PLZT thin films with various La concentration.

0 에서 10 mol% 까지 La 농도를 변화시킨 PLZT 박막을 650 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30 분 동안 열처리 한 후에, X-선 회절실험을 한 결과를 Fig. 1 에 나타내었다. 모든 PLZT 박막은 특별한 선택적인 방향성을 나타내지 않았으며, 파이로클로르 (pyrochlore) 상과 같이 바람직하지 않은 제 2상은 나타나지 않았다. 또한, X-선 회절실험 결과에서 (100) 면과 (001) 면의 피크가 나타내는 회절각을 이용하여 계산한 박막의 정방정성 (c/a) 은 La 농도가 0 에서 10 mol% 로 증가함에 따라, 1.032 에서 1.01 까지 선형적으로 감소되었으며, 이러한 결과는 Klee 등^[2] 에 의해서 보고된 값과 거의 일치하는 것이다. 그러나, La 농도가 0 mol% 인 PZT(30/70) 박막에서 관찰된 값은 bulk 세라믹에서 보고된 값 1.04 보다 작았다. 이는 bulk

세라믹에 비해서 박막이 매우 작은 결정립을 가지기 때문인 것으로 생각된다.

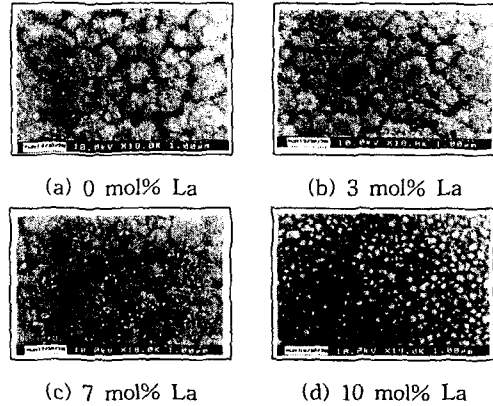


Fig. 2. FE-SEM micrograph of PLZT thin films annealed for 30 min at 650 $^{\circ}\text{C}$

Fig. 2 는 La 농도를 0 에서 10 mol% 까지 변화시킨 PLZT 박막의 SEM 표면사진을 나타낸 것이다. 모든 조성의 박막에서 로제트 (rosette) 입자는 관찰되지 않았다. La 농도가 0 에서 10 mol% 까지 증가함에 따라, 결정립 크기는 약 0.5 에서 0.13 μm 로 감소되었으며, 입경 분포는 전체적으로 균일하게 되었어, 박막의 치밀성은 증가하였다. 이러한 La 농도의 증가에 따른 입경의 감소와 치밀성의 개선은 Wang 등^[3]이 PLT 박막을 이용하여 측정한 결과와 일치하는 것이다. 이와 같은 현상은 La 농도가 증가됨에 따라, 정방정성이 감소하고 이에 따라 천이 온도가 감소하여 결정화 온도에서 상온으로 냉각이 일어날 때, 부피변화율이 감소함으로써 결정내부의 잔류 응력이 감소하기 때문인 것으로 알려져 있다.

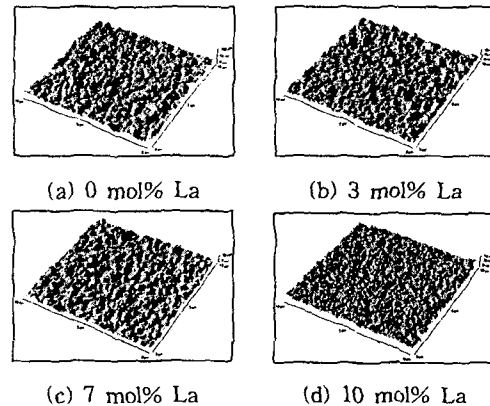


Fig. 3. The 3D AFM image of PLZT thin films with various La concentration.

표면 거칠기와 같은 표면상태는 전기적 특성에 영향을 미치는 중요한 요소이다. 따라서, 본 연구에서는 PLZT 박막의 표면 거칠기를 정량적으로 분석하기 위해

서 AFM 을 이용하였으며, 그 결과를 Fig. 3 에 나타내었다. PLZT 박막의 표면 거칠기는 La 농도가 0 에서 10 mol% 로 증가함에 따라, 110 에서 60Å 으로 감소되었다. 이러한 표면 거칠기의 개선은 La 농도의 증가에 따른 PLZT 박막의 결정립 크기의 감소와 정방성이 감소하여 결정의 배향성이 저하되기 때문인 것으로 생각된다.

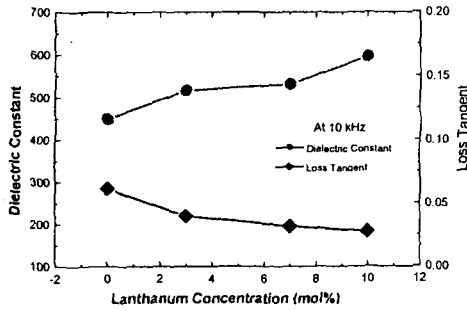


Fig. 4. Dielectric constant and loss tangent of PLZT thin films with various La concentration.

PLZT 박막의 La 농도 변화에 따른 유전특성을 Fig. 4 에 나타내었다. 10 kHz 의 주파수에서 비유전율은 La 농도가 증가함에 따라, 450 에서 600 으로 증가되었다. 이러한 비유전율의 증가는 Teowee^[4] 등의 연구결과와 일치하는 것이다. 이와 같이 La 농도가 증가함에 따라 비유전율이 증가하는 원인은 La 농도가 증가할수록, Tc (Curie temperature) 가 상온 쪽으로 이동하게 되어 같은 온도에서 비유전율이 증가하기 때문이다. 반면에, 유전손실은 La 농도가 증가함에 따라, 0.075 에서 0.025 로 감소하는 추세를 나타내었다. 이러한 유전손실의 감소경향은 SEM 과 AFM 으로 관찰된 것처럼, La 농도가 증가함에 따라 박막의 치밀도가 향상되어 교류저항 특성이 향상되고 또한, 박막의 상유전성이 점점 강해져서 도메인들의 영향이 감소되는 것과 같은 복합적인 상호작용 때문인 것으로 생각된다.

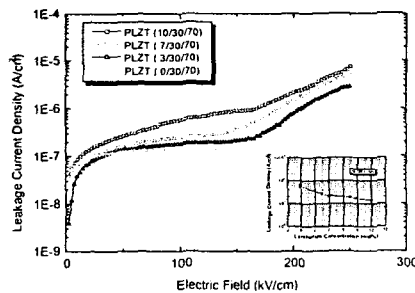


Fig. 5. Leakage characteristics of PLZT thin films as various La concentration.

Fig. 5 는 La 농도의 변화에 따른 PLZT 박막의 누설전류밀도를 나타낸 것이며, 삽입그림은 100 kV/cm 의 전기장에서 측정된 누설전류밀도의 변화를 나타낸 것이다. La 농도가 0 에서 10 mol% 로 증가함에 따라, 100 kV/cm 의 전기장에서 누설전류밀도는 5.83×10^{-7} 에서 1.38×10^{-7} A/cm² 으로 감소하였다. 이와 같이 La 농도가 증가함에 따라 누설전류 특성이 개선되는 데에는 박막 내의 자유캐리어수의 감소와 결정립 크기의 감소에 기인한 표면 거칠기의 개선 때문이다.

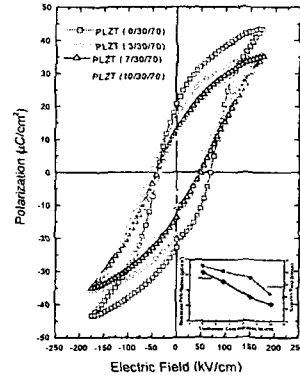


Fig. 6. Ferroelectric hysteresis loops of PLZT thin films with various La concentration.

Fig. 6 은 La 농도를 0 에서 10 mol% 까지 변화시킨 PLZT 박막의 이력곡선을 나타낸 것이며, 삽입그림은 ± 170 kV/cm 에서 얻은 PLZT 박막의 잔류분극 (P_r) 과 항전계 (E_c) 변화를 나타낸 것이다. La 농도가 증가함에 따라, PLZT 박막의 항전계 (E_c) 는 54.48 에서 32.12 kV/cm 로 감소되었으며, 잔류분극 (P_r) 은 20.8 에서 10.5 μC/cm² 로 감소되었다. La 농도의 증가에 따라 항전계의 감소는 움직이기 쉬운 Pb 공공의 수가 증가되기 때문으로 생각된다. 또한, 잔류분극의 감소는 La 농도가 증가함에 따라 정방정성이 감소하여, Ti 이온의 이동이 감소되기 때문으로 생각된다.

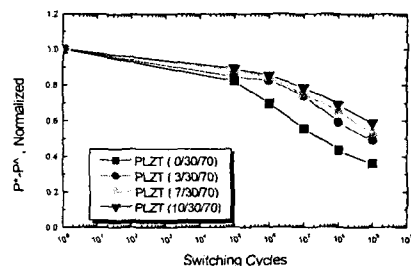


Fig. 7. Normalized fatigue properties of PLZT thin films with various La concentrations.

강유전체 박막을 비휘발성 메모리에 응용할 경우, 반복되는 읽기/쓰기 횟수가 증가함에 따라 전기적 스트레스를 받은 강유전체 박막의 분극량이 감소되는 피로현상이 중요한 문제로 대두되고 있다. 본 연구에서는 La 농도가 피로특성에 미치는 영향을 알아보기 위해 La 농도를 0에서 10 mol% 까지 변화시키면서 PLZT 박막의 피로특성을 조사하였다. Fig. 7은 PLZT 박막에 50 kHz의 ± 5 V 사각펄스를 인가하여 분극반전횟수에 대한 표준화된 분극값 ($P^+ - P^-$)을 나타낸 것이다. La 농도가 0 mol% 인 PLZT 박막의 경우, 10^9 회에서의 분극값은 초기값에 비해 약 64% 감소하였으나, La 농도가 10 mol% 인 박막의 분극값은 초기값에 비해 약 42% 만이 감소되었다. 이것은 La 농도가 증가함에 따라 피로현상의 주된 원인이라고 알려져 있는 산소공공 생성이 억제되며 또한, La 농도가 증가하면 PLZT 박막은 점점 상유전상을 가지게 되어 강유전체 도메인의 영향이 줄어들게 되기 때문에 피로특성이 개선되는 것으로 보인다.

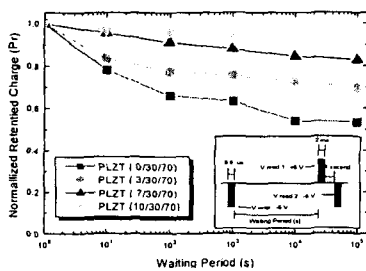


Fig. 8. Normalized retention properties of PLZT thin films with various La concentrations.

La 농도의 변화에 따른 PLZT 박막의 retention 특성을 조사하기 위해서 RT66A 을 이용하여, -5V 의 write 사각펄스를 인가하고 최종적으로 ± 5 V 의 read 사각펄스를 인가하여 그 특성을 조사하였다. Fig. 8은 La 농도의 변화에 따른 PLZT 박막의 표준화된 retention 특성을 나타낸 것이다. 0 mol% La 농도를 갖는 PLZT 박막의 경우에 10^5 초의 retention time 후에 초기값에 비해 약 47% 감소되었으나, 10 mol% La 농도를 갖는 PLZT 박막의 경우 초기값에 비해 약 9% 만이 감소되는 비교적 우수한 특성을 나타내었다. 이것은 La 농도가 증가함에 따라, 탈분극 전계를 발생시키는 산소공공과 90° 도메인이 감소되어 retention 특성이 개선되어지는 것으로 생각된다.

IV. 결론

비휘발성 메모리 응용을 위해 가장 적합한 PLZT 박막을 선정하기 위해, La 농도 변화에 따른 PLZT

(x/30/70) 박막을 sol-gel 방법으로 제작하여, 구조적 및 전기적 특성을 조사하였다. PLZT 박막의 X-선 회절시험으로부터, La 농도가 0에서 10 mol% 로 증가됨에 따라 정방정성은 1.032에서 1.01로 감소하였다. 또한, La 농도가 증가됨에 따라, 결정립의 크기는 0.5에서 $0.13 \mu\text{m}$ 로 감소하였으며, 표면 거칠기는 110에서 60Å으로 감소하였다. 10 kHz에서 측정된 비유전율은 La 농도가 0에서 10 mol%로 증가함에 따라, 450에서 600으로 증가된 반면, 유전손실은 0.075에서 0.025로 감소되었다. 또한, 0에서 10 mol%로 La 농도가 증가함에 따라 박막의 누설전류밀도는 100 kV/cm 의 전기장에서 5.83×10^{-7} 에서 $1.38 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 으로 감소되었다. $\pm 170 \text{ kV/cm}$ 에서 이력곡선을 측정된 결과, La 농도가 증가함에 따라 잔류분극 (P_r)과 항전계 (E_c)는 각각 20.8에서 $10.5 \mu\text{C/cm}^2$ 로, 54.48에서 32.12 kV/cm 로 감소되었다. 비휘발성 메모리의 신뢰성 문제중에서 가장 중요한 것 중의 하나로 제기되고 있는 피로특성을 조사하기 위해, ± 5 V의 사각펄스를 인가하여 분극반전횟수에 대한 분극감소를 조사한 결과, 0 mol%의 La 농도를 갖는 PLZT 박막의 경우, 10^9 회에서의 분극값은 초기값에 비해 약 64%로 급격히 감소하였으나, La 농도가 10 mol%인 경우, 분극반전횟수에 따른 분극량의 감소는 0 mol%인 PLZT 박막에 비해서 억제되었으며, 10^9 회에서도 초기 분극값에 비해 약 42% 만이 감소되었다. Retention 특성을 조사하기 위해서, -5V의 write 펄스를 인가하고, 10^5 초의 retention time 후에 최종적으로 ± 5 V의 read 펄스를 인가하여 retention 특성을 측정된 결과, 0 mol% La 농도를 갖는 박막은 초기 분극량에 비해 47%로 급격한 감소를 나타내었으나, 10 mol% La 농도를 갖는 박막은 9% 만이 감소되는 매우 우수한 retention 특성을 나타내었다.

본 연구결과로부터, La 이 10 mol% 첨가된 PLZT (30/70) 박막이 비휘발성 메모리 응용시 가장 적합한 것으로 생각된다. 그러나, 피로특성은 아직까지 미흡한 결과를 나타냈지만, 박막제작공정의 최적화와 전극구조의 개선들을 통한다면 충분히 개선시킬 수 있을 것으로 생각된다.

참고문헌

- [1] S. B. Desu, D. P. Vijay and I. K. Yoo, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* vol. 335, pp. 53~58 (1994)
- [2] M. Klee, R. Eusemann and R. Waser, *J. Appl. Phys.* vol. 72, no. 4, pp. 1566~1576 (1992)
- [3] C. M. Wang, Ying-Chung Chen and M. S. Lee, *Jpn. J. Appl. Phys.* vol. 37, no. 3A, pp. 951~957.
- [4] G. Teowee, J. M. Boulton, C. D. Baerteion, R. K. Wade and D. R. Uhlmann, *Integrated Ferroelectrics*, vol. 4, p. 231 (1994)