

論文2001-38SD-5-1

비휘발성 메모리소자로의 응용의 관점에서 PLZT (10/y/z) 박막에서의 Zr/Ti 농도변화 효과

(Effect of Zr/Ti Concentration in the PLZT(10/y/z) Thin
Films From the Aspect of NVFRAM Application)

金成珍*, 姜聲俊**, 尹英燮*

(Sung Jin Kim, Seong Jun Kang, and Yung Sup Yoon)

요약

비휘발성 메모리 소자로의 응용의 관점에서, sol-gel 방법으로 La 을 10 mol% 로 고정시킨 PLZT (10/y/z) 박막을 제작하여 Zr/Ti 조성비에 따른 구조적 및 전기적 특성을 조사하였다. PLZT (10/40/60) 박막은 로제트와 파이로클로르 상이 관찰되었으며, Zr/Ti 조성비에서 Ti 함유량이 증가함에 따라, (100) 배향성, 결정립 크기와 표면 거칠기는 증가되었다. 또한 Zr/Ti 조성비에서 Ti 함유량이 증가함에 따라, 10 kHz 에서 비유전율은 600 에서 400 으로 감소된 반면, 유전손실은 0.028 에서 0.053 로 증가되었으며, 170 kV/cm 에서 누설전류밀도는 1.64×10^{-6} 에서 1.26×10^{-7} A/cm² 으로 감소되었다. 그리고 ± 170 kV/cm 에서 측정된 PLZT 박막의 이력곡선을 측정한 결과, Zr/Ti 조성비가 40/60 에서 0/100 로 변화함에 따라 PLZT 박막의 잔류분극과 항전계는 6.62 에서 12.86 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 32.15 에서 56.45 kV/cm 로 각각 증가되었으며, 피로와 retention 특성 역시 개선되었다. PLZT 박막에 $\pm 5\text{V}$ 의 사각펄스를 10^9 회 인가하여 피로특성을 측정한 결과, PLZT(10/40/60) 박막의 잔류분극은 초기분극값으로부터 50% 감소된 반면, PLZT(10/0/100) 박막은 30% 감소되었다. 또, 10^5 초의 retention 결과에서 PLZT (10/0/100) 박막은 초기분극값에서 오직 11% 만이 감소된 반면, PLZT (10/40/60) 박막은 40% 감소되었다.

Abstract

The effects of Zr/Ti concentration ratio in PLZT (10/y/z) thin films prepared by sol-gel method are investigated for the NVFRAM application. Rosette and pyrochlore phase are observed in PLZT (10/40/60) thin film and the (100) orientation, the grain size, and the surface roughness of PLZT thin films increase due to the increase of Ti amount in Zr/Ti concentration ratio. As Ti amount of Zr/Ti concentration ratio increases, the dielectric constants at 10 kHz decrease from 600 to 400, while the loss tangents increase from 0.028 to 0.053 and the leakage current densities at 170 kV/cm decrease from 1.64×10^{-6} to 1.26×10^{-7} A/cm². In the results of hysteresis loops measured at ± 170 kV/cm, the remanent polarization and the coercive field increase from 6.62 to 12.86 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ and from 32.15 to 56.45 kV/cm, respectively, according to the change from 40/60 to 0/100 in Zr/Ti concentration ratio. Fatigue and retention properties also improve much as the Zr/Ti concentration ratio change from 40/60 to 0/100. After applying 10^9 square pulses with $\pm 5\text{V}$, the remanent polarization of the PLZT (10/40/60) thin film decreases 50% from the initial state while that of the PLZT (10/0/100) thin film decreases 30%. In the results of retention measurements of 10^5 s, the remanent polarization of the PLZT (10/0/100) thin film decreases only 11% from the initial state, while that of the PLZT (10/40/60) thin film decreases 40%.

* 正會員, 仁荷大學校 電子材料工學科
(Dept. of Electronic Materials & Device Engineering,
Inha Univ.)

** 正會員, 麗水大學校 半導體·應用物理學科 專任講師
(Dept. of Semiconductor and Applied Physics, Yosu
National Univ.)

接受日字:2000年11月13日, 수정완료일:2001年4月4日

I. 서론

반도체 및 정보통신 산업의 발전 속도는 매우 빠르게 가속화되고 있으며, 이에 따라 고기능성을 갖는 재료 개발의 필요성이 절실히 요구되고 있다. 이러한 새로운 고기능 재료 중에서, 강유전체는 유전성, 압전성, 초전성 등의 우수한 전기적 특성과 독특한 광학적 특성을 가지고 있어, 메모리소자, 적외선 검출소자, 전기광학소자 등에 응용하려는 연구가 활발히 진행되고 있다.^[1~4] 특히, 최근에 강유전체 박막의 고유특성인 분극 반전과 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 반복되는 쌍극 펄스에 의한 분극량의 손실로 정의되는 강유전체 박막의 피로, 시간에 따른 분극량 보존으로 정의되는 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.^[5] PZT 박막에 대한 이러한 문제점들을 개선하기 위해서, La 과 Nb 같은 도너이온을 도핑하여 신뢰성을 개선하기 위한 연구가 진행되어 왔다.^[6~7] 특히, La 이 도핑된 PLZT 박막은 La 농도에 따라, 다양한 유전 및 강유전 특성을 나타내며, PZT 박막에 비해 피로특성이 상당히 개선된다는 보고가 있어 비휘발성 메모리에 응용하려는 연구가 활발히 진행되고 있다.^[8~9] 그러나, PLZT 박막을 비휘발성 메모리에 적용시키기 위한 피로, retention, 누설전류밀도와 같은 신뢰성에 연관된 열화문제들과 이들 기구에 대한 박막의 구조적 및 화학적인 연관관계에 대한 연구는 여전히 미흡하여 많은 연구들이 요구되고 있다.

본 연구에서는 장치 의존성이 크지 않고, 조성제어가 용이하며, 기존의 반도체 공정과 부합될 수 있는 sol-gel 방법을 이용하여 La 농도를 10 mol% 으로 고정하고, Zr/Ti 조성비를 변화시킨 PLZT (40/60, 30/70, 20/80, 10/90, 0/100) 박막을 제작하여 이에 따른 배향성 변화, 결정립 크기, 표면 거칠기와 같은 구조적 변화와 유전특성, 누설전류밀도, 강유전성, 피로특성, retention 특성 등의 전기적 특성 및 신뢰성 문제를 연구하여 이를 토대로 PLZT 박막의 비휘발성 메모리 응용에 대한 가능성을 조사하고자 하였다.

II. 실험방법

본 연구에서는 이전의 La 농도 변화에 따른 PLZT 박막의 연구로부터 La 농도가 10mol% 인 PLZT (10/y/z) 박막을 선택하였다.^[10] 여기서 y 와 z 는 각각 Zr 과 Ti 조성비를 나타낸 것으로 $x+y=100$ 으로 하였다. 본 실험에서는 Zr/Ti의 조성비를 40/60, 30/70, 20/80, 10/90, 0/100 까지 변화시켰으며, 출발물질로는 $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ (Aldrich), $La(OOCCH_3)_3 \cdot 1.5H_2O$ (Strem), $Zr(OC_3H_7)_4$ (70 % in propopanol) (Fluka), $Ti(O-iC_3H_7)_4$ (Alpha) 를 사용하였다. 용매와 안정화제로 acetic acid (Acros) 를 사용하였고, 점도 조절을 향상시키기 위해 n-propanol (Acros) 을 첨가하였다. Pb 용액의 경우, Pb 부족 때문에 파이로클로르 (pyrochlore) 상이 생기는 것을 막기 위해 12.5 mol% 의 Pb 를 과량으로 첨가하여 0.4 M 의 coating solution 을 제작하였다. 박막은 clean bench 내에서 회전도포기 (ABLE, AM-4096) 를 사용하여 500 rpm 에서 5 초, 3000 rpm 에서 40 초간 회전시켜 Pt/TiO₂/SiO₂/Si 기판 위에 형성시켰다. 코팅이 끝나면 110 °C 와 400 °C 에서 각각 15 분, 5 분간 건조시키고 다시 코팅하는 방법을 사용하였다. 그 후, 650 °C 에서 30 분간 열처리하여 박막제작을 완료하였다. 최종적으로 제작된 PLZT 박막의 두께는 약 0.4 μm 이었으며, 전기적 특성을 조사하기 위해 직경 0.2 mm 의 Ag 을 thermal evaporator 로 증착시켜 평판구조의 캐패시터를 제작하였다.

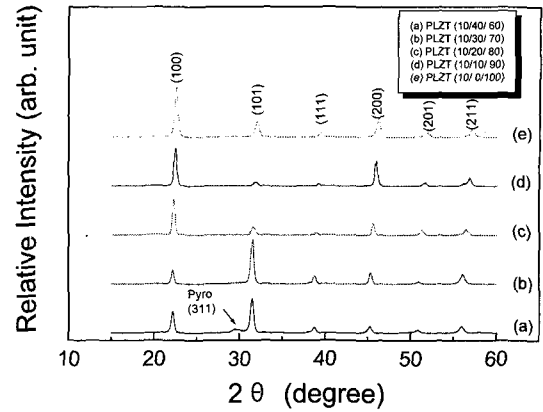
Zr/Ti 조성비의 변화에 따른 PLZT 박막의 결정화 특성과 배향성 변화를 조사하기 위해서 X-Ray Diffractometer (PHILIPS PW 3020, CuK α) 를 이용하여 분석하였으며, 표면상태와 입자크기는 FE-SEM

(Field Emission Scanning Electron Microscopy, Hitachi S-4300) 과 AFM (Atomic Force Microscopy : Topometrix, Accurex II) 를 이용하여 관찰하였다. PLZT 박막의 두께는 ellipsometer (PLASMOS, SD 2300) 와 SEM 을 이용하여 구하였다. 유전특성과 누설 전류밀도는 각각 LCR meter (Stanford Research, SR 720) 와 Parameter Analyzer (HP4145B) 를 이용하여 측정하였으며, RT66A Standardized Ferroelectric Test System (Radiant Technologies) 을 이용하여 PLZT 박막의 이력곡선, 피로특성, 그리고 retention 특성을 측정하였다.

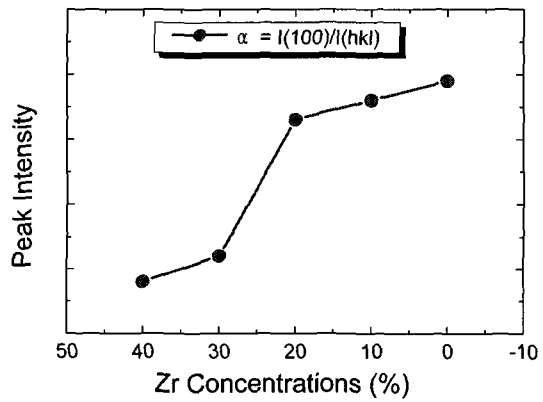
III. 결과 및 논의

La 첨가량을 10 mol% 로 고정시키고, Zr/Ti 의 조성비를 40/60 에서 0/100 까지 변화시킨 PLZT 박막을 650 °C 에서 30 분 동안 열처리 한 후에, X-선 회절실험을 한 결과를 Fig. 1. (a) 에 나타내었으며, 또한 이들 조성비의 변화에 따른 결정학적인 (100) 배향성의 $[\alpha = I(100)/I(hkl)]$ 변화를 Fig. 1. (b) 에 나타내었다. Fig. 1. (a) 의 결과로부터 Zr/Ti 의 조성비가 40/60 인 PLZT 박막의 경우 $2\theta \approx 28^\circ$ 근처에서 전기적 성질을 약화시키는 파이로클로르 (pyrochlore) 상의 peak 를 확인할 수 있었으며, 그 외의 다른 조성을 갖는 박막은 모두 페로브스카이트 (perovskite) 상으로 결정화되었다는 것을 확인할 수 있었다. 그러나, (001), (100) 의 peak splitting 이 확인되지 않았다. 이는 La 첨가에 따라 박막들의 unit cell 이 박막상태에서는 pseudocubic 구조를 가지거나^[11], peak 의 splitting 이 검출되지 못할 방향으로 grain 들이 정렬되어 있는 것으로 생각되거나 아직까지 정확한 원인이 밝혀져 있지 않고 있어 보다 세밀한 연구가 요망된다.

Fig. 1. (b) 의 결과로부터, Zr/Ti 조성비의 변화에 따른 PLZT 박막의 배향성의 변화는 Ti 함유량이 증가됨에 따라, (100) 배향성은 점진적으로 증가되는 경향을 나타내었다. 이와 같이 Zr/Ti 의 조성비의 변화에 따른 결정학적인 (100) 배향성의 변화는 기판과 비정질 박막사이의 계면에 국부적인 불균일핵생성자리의 변화에 기인한 것으로 생각된다. 즉 Ti 함유량의 증가는 Pt 와 비정질박막사이의 계면에서 무질서한 배향성을 갖는 비정질 TiO₂ 층을 형성시킨다. 이러한 TiO₂ 위에 불균일핵생성되는 비정질의 PLZT 박막은 다른 방향에



(a)



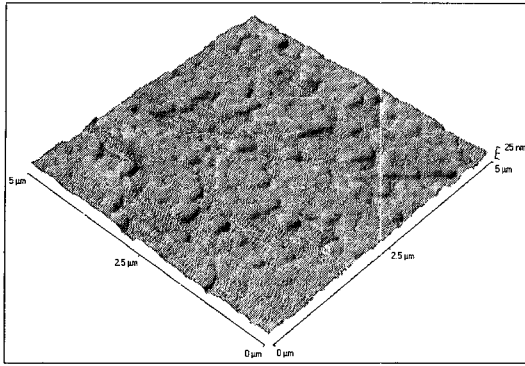
(b)

그림 1. 다양한 Zr/Ti 조성비를 갖는 PLZT (La 10 mol%) 박막의 (a) XRD patterns 과 (b) (100) 배향성의 변화

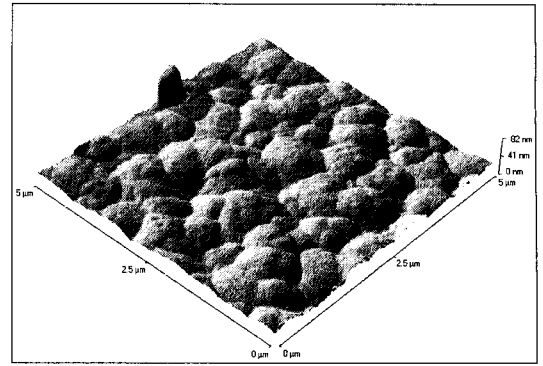
Fig. 1. (a) XRD patterns and (b) (100) orientation of PLZT (La 10 mol%) thin films with various Zr/Ti concentrations ratio.

비해서 낮은 활성화에너지를 갖는 (100) 방향으로 성장되게 되므로, (100) 배향성이 증가되는 것으로 생각된다. 그러나 본 실험에서 Zr/Ti 조성비에서 Ti의 함유량이 80 이상으로 증가될 경우, 급격한 (100) 배향성장은 보이지 않는데, 이것은 이 조성에서 불균일핵생성자리가 포화되기 때문으로 생각된다. 이와 같은 결과는 Willems 등의 연구결과와 유사한 것이다.^[12]

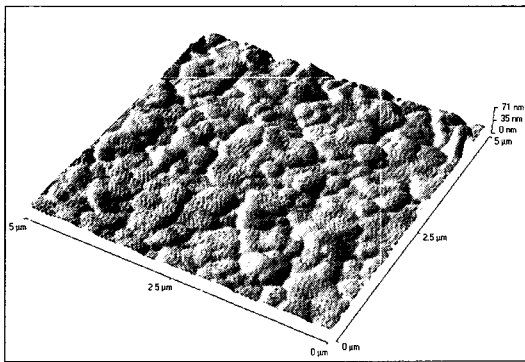
표면 거칠기와 같은 표면상태는 강유전체 박막을 메모리 소자에 응용할 경우, 상부전극과 강유전체 박막과의 계면특성에 영향을 미쳐 전기적 특성 등에 영향을 미칠 수 있는 중요한 요소이다.^[13] 따라서, 본 연구에서는 Zr/Ti 조성비의 변화에 따른 PLZT 박막의 결정립



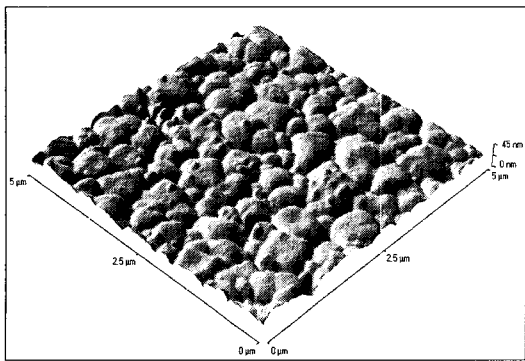
PLZT (10/40/60)



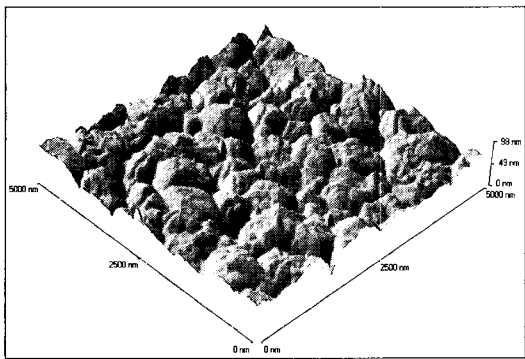
PLZT (10/0/100)



PLZT (10/30/70)



PLZT (10/20/80)



PLZT (10/10/90)

그림.2. 다양한 Zr/Ti 조성비를 갖는 PLZT (La 10 mol%) 박막의 3D AFM image
Fig. 2. 3D AFM images of PLZT (La 10 mol%) thin films with various Zr/Ti concentrations ratio.

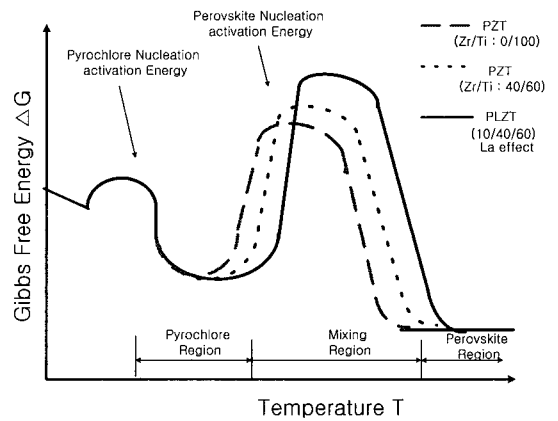


그림.3. PLZT 박막에서 Zr/Ti 조성비, La mol%, 그리고 온도 변화에 따른 핵생성활성화에너지 모델
Fig. 3. Nucleation activation energy model as a function of Zr/Ti concentration ratio, La mol% and annealing.

크기와 표면 거칠기를 정량적으로 분석하기 위해서 AFM 을 이용하였으며, 그 결과를 Fig. 2 에 나타내었다. Zr/Ti 의 조성비가 40/60 인 PLZT 박막의 경우, 커다란 로제트 (rosette) 입자가 박막내에 무질서하게 존재하며, 이들 로제트 입자들 사이에 미세한 크기를 갖는 페로브스카이트와 파이로클로르가 혼합된 상들이 존재하고 있다. 이것은 X-선 회절 실험을 한 결과와 일치하는 것으로, 이러한 로제트 입자와 더불어 파이로클로르 상이 발생하는 경향은 Carim 과 Atsuki 등이 보고한 결과와 일치하는 것이다.^[14~15] 이러한 로제트

입자는 균일핵생성되어 성장되는지 불균일핵생성되어 성장하는지 아직 알려지지 않고 있으나, 강유전성 도메인을 이루고 있는 순수한 페로브스카이트상이라고 보고되고 있다.^[16-17]

이러한 로제트 입자와 더불어 파이로클로르상이 발생하는 Zr/Ti 조성비는 일반적인 PZT 박막에서 보고되고 있는 조성 (53/47) 보다 낮은 Zr 함유량을 갖는 박막에서 나타났다. 이러한 조성에서 파이로클로르상이 발생하는 원인은 Fig. 3 의 결정화모델^[18, 19]에서 나타난 것처럼, La 원자가 페로브스카이트상의 핵생성을 위한 활성화에너지를 증가시키기 때문으로 생각된다. 따라서 PZT 의 경우보다 낮은 Zr 함유량을 갖는 PLZT (10/40/60) 박막에서도 열역학적으로 준안정한 상인 파이로클로르상이 형성되는 것으로 생각된다. 또한 미소한 결정립 크기를 갖는 파이로클로르상이 박막 전체에서 고르게 생성 형성되어지는 것으로 보아 균일핵생성과 성장에 의해서 이들 상들이 형성되는 것으로 보인다.

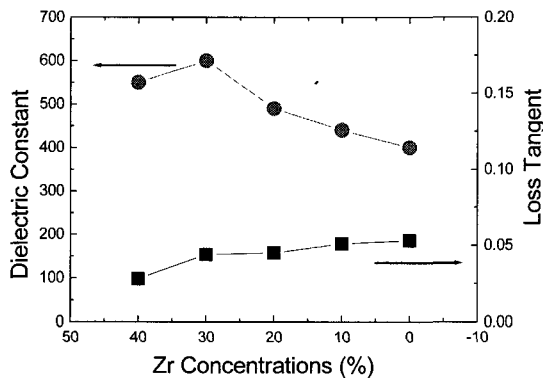


그림 4. 다양한 Zr/Ti 조성비를 갖는 PLZT (La 10 mol%) 박막의 비유전률과 유전손실
 Fig. 4. Dielectric constant and loss tangent of PLZT (La 10 mol%) thin films with various Zr/Ti concentrations ratio.

Zr/Ti 조성비의 변화에 따른 결정립 크기의 변화는 Zr/Ti 조성비가 30/70 에서 0/100 으로 변화됨에 따라, 약 0.4 μm 에서 0.65 μm 으로 미소하게 증가되는 경향을 나타내었다. 이러한 경향은 PZT 의 경우에 Zr/Ti 조성비에서 Ti 함유량이 증가됨에 따라, 불균일핵생성 위치가 증가되어 결정립 크기가 감소된다는 보고와 상반되는 결과이다.^[18] 이것은 La 원자들이 불균일핵생성 밀도를 감소시켜 bulk 에서 균일핵생성을 야기하는 반면,^[19] Ti 함유량의 증가에 따라 일부 계면에서 형성되

는 핵의 수들이 증가되기 때문으로 생각된다. 이렇게 생성된 결정핵들은 경쟁적인 입자성장기구에 의해서 다른 bulk 내에서 균일핵생성되어 성장되는 입자들보다 크게 성장되므로, Zr/Ti 조성비의 변화에 따른 PLZT 의 결정립 크기의 변화는 PZT 와 다르게 변화되는 것으로 생각된다. 이와 같이 Ti 함유량의 증가에 따라 결정립 크기의 증가에 의해서 표면 거칠기가 증가되는데, 본 실험에서 확인된 표면 거칠기는 Ti 함유량이 증가됨에 따라 3.732 nm 에서 6.542 nm 증가되었다. 이와 같이 표면거칠기와 결정립 크기, 그리고 La 이온에 의한 결함 보상에 따른 캐리어수의 감소와 같은 상호작용이 누설전류밀도에 복합적인 영향을 준다고 보고되고 있는데,^[20] 이러한 결과는 차후에 언급될 Fig. 5 의 I-V 결과와 일치한다.

PLZT 박막의 Zr/Ti 조성비의 변화에 따른 유전특성 변화를 Fig. 4 에 나타내었다. 10 kHz 의 주파수에서 비유전률은 Zr/Ti 의 조성비가 0/100 에서 30/70 으로 변화함에 따라, 400 에서 600 으로 증가되었으나, Zr/Ti 의 조성이 40/60 인 박막의 경우 560 으로 감소되는 결과를 나타내었다. 이와 같이 Zr/Ti 조성비가 40/60 인 박막에서 비유전률의 감소는 XRD 와 AFM 에 의해서 확인된 것처럼, 비유전률이 상대적으로 작은 비정질의 파이로클로르상이 박막내에 존재하기 때문으로 생각된다. 이러한 Ti 함유량의 감소에 따른 PLZT 박막의 비유전률의 증가는 Zr/Ti 비가 증가함에 따라 비유전률이 증가하며 MPB (morphotropic phase boundary) 부근에서 감소하는 일반적인 PZT 박막의 경우와 유사한 결과를 나타내었다. 이와 같이 Ti 함유량의 감소함에 따라 비유전률이 증가하는 원인은 구조적으로 Ti 함유량이 감소할수록, PLZT 구조가 정방체에서 유사 입방정으로 급격하게 변화되기 때문으로 보고되고 있는데, 이는 정방정에서 입방정으로 전이되기 위해 필요한 에너지보다 유사 입방정에서 입방정으로 전이되기 위해 필요한 에너지가 낮게 되므로, T_c (Curie temperature) 가 상온 쪽으로 이동하게 되어 같은 온도에서 비유전률이 증가하게 되는 것으로 생각된다. 이와 같이 Zr/Ti 조성비가 0/100 인 PLZT 박막의 높은 Curie 온도와 낮은 비유전률은 낮은 thermal imprint 효과, 대용량화와 동반한 배선부하용량의 감소, 그리고 필연적으로 비유전률 감소가 요구되는 MFISFET 형 강유전체 메모리에 적합한 물질로 생각된다. 반면에, 유전손실은 Zr/Ti 조성비에서 Ti 함유량이 감소함에 따라, 0.053 에서 0.028

로 감소하는 추세로 나타내었다. 이러한 유전손실의 감소 경향은 상유전성이 점점 강해져서 도메인들의 영향이 감소되기 때문으로 생각된다.

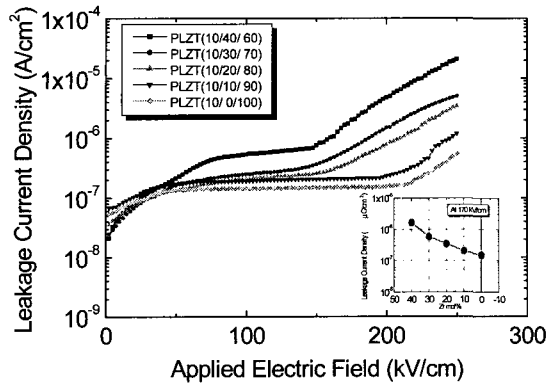


그림 5. 다양한 Zr/Ti 조성비와 전기장의 변화에 따른 PLZT (La 10 mol%) 박막의 누설전류특성
 Fig. 5. Leakage characteristics of PLZT (La 10 mol%) thin films as a function of electric field and various Zr/Ti concentrations ratio.

강유전체 박막을 메모리 소자에 응용시 고려할 중요한 인자중의 하나가 누설전류 특성이다. 누설전류가 증가되면 소비전력이 증가하고, 소자에 인가되는 전기장의 제한되는 등의 문제가 발생하므로 누설전류의 감소는 매우 중요하다.^[21] La 이 첨가된 PLZT 박막은 PZT 박막에 비해서 누설전류 특성이 개선된다고 보고되고 있는데, 이것은 Pb 계열 강유전체 물질을 열처리 할 경우, PbO 의 높은 휘발성 때문에 A-자리 (PZT 에서 Pb-자리) 공공들의 이온화에 의해 홀 (hole) 들이 생성됨으로써 전기전도도가 증가되기 때문이다. 그러나, PLZT 박막의 경우 La⁺³ 이 A-자리인 Pb²⁺ 로 들어감에 따라 원자간 전기적 중성을 유지하기 위하여 정공의 생성을 억제시켜, 박막내의 자유캐리어의 수가 감소되기 때문에 전기전도도가 감소된다고 보고되고 있다. 그러나 Zr/Ti 조성비의 변화에 따른 누설전류특성변화에 대한 연구들이 거의 진행되고 있지 않기 때문에 본 실험에서는 La 을 10 mol% 로 고정시키고 이들 조성변화에 따른 누설전류특성을 조사하여 Fig. 5 에 나타내었으며, 삽입그림은 170 kV/cm 의 전기장에서 측정된 누설전류밀도의 변화를 나타낸 것이다. 흡수전류가 지배적인 저전계 영역에서는 Zr/Ti 조성비를 40/60 에서 0/100 으로 변화시킴에 따라, 표면저질기의 증가와 결정립 크기의 증가에 기인한 단위체적당 입계 면적이

감소되어 누설전류가 증가되는 반면, 고전계영역에서의 누설전류는 입계를 통하여 전도되기 때문에 170 kV/cm 의 전기장에서 1.64×10⁻⁶ A/cm² 에서 1.26×10⁻⁷ A/cm² 으로 감소되었다. 또한 Fig. 4 에서 확인된 것처럼, Ti 함유량의 감소에 따른 비유전률의 감소도 이러한 누설전류 특성에 영향을 주는 것으로 생각된다.^[22] 그러나 Zr/Ti 조성비가 40/60 인 PLZT 박막에서는 이례적으로 증가된 누설전류 특성을 보이는데, 이것은 비정질의 파이로클로르 입자들이 누설전류를 급격히 증가시키는 것으로 생각된다.

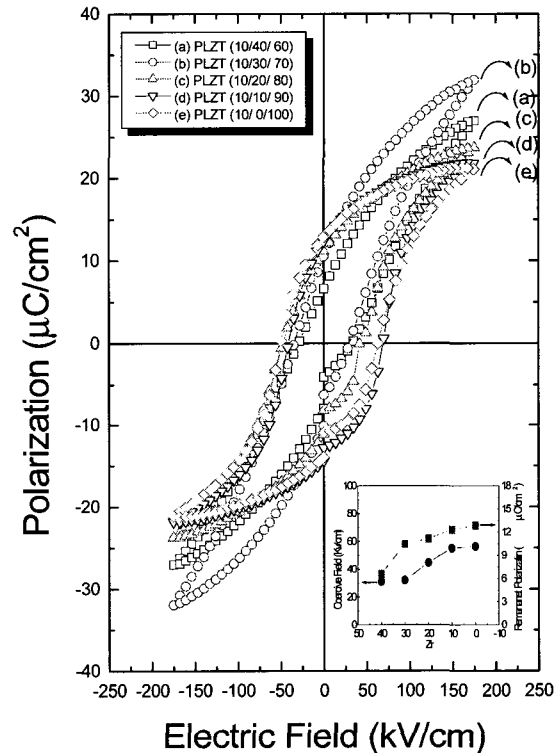


그림 6. 다양한 Zr/Ti 조성비를 갖는 PLZT (La 10 mol%) 박막의 강유전 이력곡선
 Fig. 6. Ferroelectric hysteresis loops of PLZT (La 10 mol%) thin films with various Zr/Ti concentrations ratio.

Fig. 6 은 Zr/Ti 조성비를 40/60 에서 0/100 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. 40/60 의 Zr/Ti 조성비를 갖는 PLZT 박막은 다른 조성의 박막에 비해서 상대적으로 낮은 잔류분극값 (6.62 µC/cm²) 을 나타내었다. 이것은 파이로클로르상이 박막의 이력

특성에 치명적인 악영향을 미치는 것으로 생각된다. 반면에 Zr/Ti 조성비가 30/70 에서 0/100 로 변화함에 따라, PLZT 박막의 항전계 (E_c) 는 32.15 kV/cm 에서 56.45 kV/cm 로 증가되었으며, 잔류분극 (P_r) 은 10.47 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 에서 12.86 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 로 미소하게 증가되었다. 이와 같이 Zr/Ti 조성비에서 Ti 함유량의 증가에 따른 항전계의 증가는 일반적으로 PZT 박막에서 보고되고 있는 것과 유사한 경향을 나타내었다. 그러나, Ti 함유량이 감소함에 따라, 잔류분극이 감소하는 것은 상유전성의 점진적인 증가와 결정립 크기가 감소하기 때문인 것으로 생각된다.

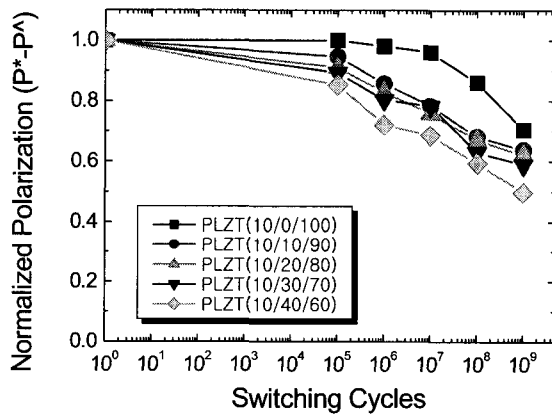


그림 7. 다양한 Zr/Ti 조성비를 갖는 PLZT (La 10 mol%) 박막의 표준화된 피로 성질

Fig. 7. Normalized fatigue properties of PLZT (La 10 mol%) thin films with various Zr/Ti concentrations ratio.

강유전체 박막을 비휘발성 메모리에 응용할 경우, 반복되는 읽기/쓰기 횟수가 증가함에 따라 전기적 스트레스를 받은 강유전체 박막의 분극량이 감소되는 피로현상이 중요한 문제로 대두되고 있다. 따라서, 강유전체 박막에 대한 피로특성의 연구는 비휘발성 메모리 응용에 필수적이다. 현재 보고되고 있는 강유전체 박막의 피로발생기구는 domain wall 의 pinning 또는 고온 소결시 PbO 의 높은 휘발성 때문에 발생하는 산소공공이 하부전극과 강유전체 박막 사이의 계면에 축적되어 분극을 감소시키기 때문인 것으로 알려져 있다.^[23-24] 따라서, 피로현상을 개선시키기 위해서는 이러한 산소공공의 생성을 억제시켜야 한다. PLZT 박막은 PZT 에 La 을 donor-dopant 로 첨가한 것으로, 피로현상의 주된 원인이라고 알려져 있는 산소공공의 생성이 억제되

어 피로특성이 개선된다고 보고되고 있다. 이러한 La 농도변화에 따른 피로특성 개선에 대한 연구는 보고되고 있지만, Zr/Ti 조성비의 변화에 따른 피로 특성 변화에 대한 연구가 거의 보고되고 있지 않기 때문에 본 연구에서는 La 을 10 mol% 로 고정시키고, Zr/Ti 조성비의 변화가 피로특성에 미치는 영향을 알아보기 위해 Zr/Ti 조성비를 40/60 에서 0/100 까지 변화시키면서 PLZT 박막의 피로특성을 조사하였다. Fig. 7 은 PLZT 박막에 50 kHz 의 ± 5 V 의 사각펄스(square pulse) 를 인가하여 분극반전횟수에 대한 표준화된 분극값 (P^*/P^0) 을 나타낸 것이다. Zr/Ti 조성비가 40/60 인 PLZT 박막은 10⁵ 회 이후에 급격한 분극량의 감소를 나타내었으며, 10⁹ 회에서의 분극값은 초기값에 비해 약 50 % 감소하였다. 그러나, Zr/Ti 조성비에서 Ti 함유량이 증가됨에 따라서, 분극반전 횟수에 따른 분극량의 감소가 억제되어, Zr/Ti 조성비가 0/100 인 PLZT 박막의 경우, 10⁹ 회에서의 분극값은 초기값에 비해 약 28 % 만이 감소되었다. 이것은 반복되는 switching cycles 에 따른 피로 현상이 산소공공 뿐만 아니라, 기계적인 내부 응력이 누적되어 피로현상이 발생된다는 것을 의미하는 것이다. Cross 는 PLZT, PLZST 등의 강유전체 및 반강유전체의 피로특성에 관하여 고찰하여, 결정구조변화에 따른 피로특성을 조사하였다.^[25] 그는 MPB (Morphotropic Phase Boundary) 조성으로 갈수록 격자의 뒤틀림이 증가되어 분극반전시에 발생하는 내부 응력이 증가되기 때문에 피로특성이 열악해지는 반면, Zr 함유량 또는 Ti 함유량이 증가할수록 이러한 응력은 감소되어 피로특성이 개선된다고 보고하였는데, 이것은 본 실험의 결과와 일치하는 것이다. 또한 Zr/Ti 조성비에서 Ti 함유량의 증가에 따른 결정립 크기의 증가는 공간전하를 trap 시키는 입계의 부피를 감소시켜 피로특성 개선에 영향을 주는 것으로 생각된다.^[22]

시간의 변화에 따른 분극 손실로 정의되는 retention 성질은 누설전류 및 피로특성과 더불어 비휘발성 메모리의 신뢰성 문제를 발생시키는 주요 현상임에도 불구하고 많은 연구가 이루어지지 못하고 있다. 본 연구에서는 Zr/Ti 조성비의 변화에 따른 PLZT 박막의 retention 특성을 조사하기 위해서 RT66A 를 이용하여, -5 V 의 write 사각펄스를 인가하고 최종적으로 +5 V 와 -5 V 두 개의 read 사각펄스를 인가하여 그 특성을 조사하였다. Write 펄스 폭과 read 펄스 폭은 각각 8.6

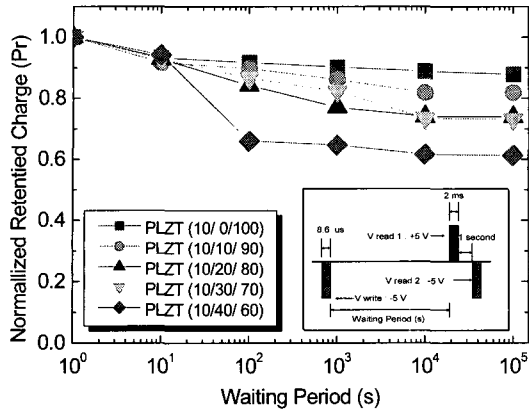


그림 8. 다양한 Zr/Ti 조성비를 갖는 PLZT (La 10 mol%) 박막의 표준화된 retention 성질
 Fig. 8. Normalized retention properties of PLZT (La 10 mol%) thin films with various Zr/Ti concentrations ratio.

μs 와 2ms 로 정하였으며, write 펄스와 read 펄스 사이의 시간지연을 retention time 으로 정하였다. Fig. 8 은 La 을 10 mol% 로 고정시키고 Zr/Ti 조성비의 변화에 따른 PLZT 박막의 표준화된 retention 특성을 나타낸 것이다. 40/60 의 Zr/Ti 조성비를 갖는 PLZT 박막의 경우에 분극량은 빠른 속도로 감소되어, 10^5 초의 retention time 후에 초기값에 비해 약 40% 감소되었다. 그러나, Zr/Ti 조성비에서 Ti 함유량이 증가됨에 따라, retention 특성은 상당히 개선되어, Zr/Ti 조성비가 0/100 를 갖는 PLZT 박막의 경우 10^5 초의 retention time 후에도 초기값에 비해 약 11% 만이 감소되는 비교적 우수한 특성을 나타내었다. 이러한 retention 현상이 발생하는 주요 원인은 표면공간전하와 ferroelastic 에 의한 탈분극 (depolarization) 전계로 보고되고 있으며,^[26] 특히, Fridkin^[27] 은 분극손실을 야기하는 탈분극 전계는 산소공공 (V'') 에 의해서 발생된다는 것을 실험적으로 확인하였으며, Lee^[28] 는 PZT 단결정과 다결정을 이용하여 retention 특성을 조사한 결과 입계에 의해서 발생하는 탈분극전계가 retention 특성에 악영향을 미친다고 보고하였다. 따라서, 본 실험에서 측정된 retention 결과값은 La 치환에 기인한 산소공공의 감소와 Ti 함유량의 증가에 따른 결정립 크기의 증가에 의한 입계부피의 감소에 의해서 탈분극전계가 감소되므로 retention 특성이 개선된 것으로 생각된다.

IV. 결론

비휘발성 메모리 응용을 위해 가장 적합한 PLZT 박막을 선정하기 위해, La 농도를 10 mol% 로 고정시키고 Zr/Ti (40/60~0/100) 조성비의 변화에 따른 PLZT (10/y/z) 박막을 sol-gel 방법으로 제작하여, 구조적 및 전기적 특성을 조사하였다. PLZT 박막은 Ti 함유량이 증가함에 따라 (100) 배향성이 점진적으로 증가되었으며, Zr/Ti 비가 40/60 인 박막의 경우 pyrochlore 상이 존재함을 확인 할 수 있었고, AFM 을 이용하여 표면을 관찰한 결과, 조대한 로제트 입자가 형성되어 박막 내에 무질서하게 존재하는 것을 볼 수 있었다. 10 kHz 에서 측정된 비유전률은 Zr/Ti 조성비가 0/100 에서 30/70 으로 변화됨에 따라, 400 에서 600 로 증가된 반면, 40/60 의 Zr/Ti 조성비를 갖는 PLZT 박막은 피로클로르 입자들의 영향에 의해서 560 으로 감소되었다. Zr/Ti 조성비에서 Ti 함유량이 증가함에 따라, 누설 전류밀도는 170 kV/cm 의 전기장에서 $1.64 \times 10^{-6}\text{ A/cm}^2$ 에서 $1.26 \times 10^{-7}\text{ A/cm}^2$ 로 감소되었으며, $\pm 170\text{ kV/cm}$ 에서 이력곡선을 측정된 결과, Zr/Ti 조성비에서 Ti 함유량이 증가함에 따라, 잔류분극 (P_r) 과 항전계 (E_c) 는 각각 $6.62\ \mu\text{C/cm}^2$ 에서 $12.86\ \mu\text{C/cm}^2$, 32.15 kV/cm 에서 56.45 kV/cm 로 증가되었다. 비휘발성 메모리의 신뢰성 문제중에서 가장 중요한 것 중의 하나로 제기되고 있는 피로특성을 조사한 결과, 40/60 의 Zr/Ti 조성비를 갖는 PLZT 박막의 경우 10^9 회에서의 분극값은 초기값에 비해 약 50% 로 급격히 감소하였으나, Zr/Ti 조성비가 0/100 인 경우, 10^9 회에서도 초기 분극값에 비해 약 28% 만이 감소되었다. 또한 누설전류 및 피로와 함께 강유전체 박막을 이용한 비휘발성 메모리 소자의 신뢰성에 영향을 주는 retention 특성을 측정된 결과, 40/60 의 Zr/Ti 조성비를 갖는 박막은 초기 분극량에 비해 40% 로 급격한 감소를 나타내었으나, 0/100 의 Zr/Ti 조성비를 갖는 PLZT 박막은 11% 만이 감소되는 우수한 retention 특성을 나타내었다. 이를 토대로 피로와 retention 특성의 주된 열화원인이 강유전체 박막과 하부전극사이의 산소공공에 의한 것임을 확인할 수 있었다.

본 연구결과로부터, La 이 10 mol% 으로 고정되고 Zr/Ti 조성비가 0/100 인 PLZT (10/0/100) 박막이 낮은

비유전률과 누설전류밀도, 높은 curie 온도와 잔류분극, 그리고 비교적 우수한 피로 및 retention 특성을 나타내기 때문에 1T-1C 형 메모리뿐만 아니라, MFISFET 형 메모리 응용시 가장 적합한 것으로 판정되었다. 단지 피로특성이 아직까지 다소 미흡한 결과를 나타내었으나, 박막제작공정의 최적화와 전극구조 등을 개선한다면 충분히 비휘발성 메모리에 적용시킬 수 있을 것이다.

참 고 문 헌

- [1] C. P. de Araujo, J. F. Scott and G. W. Taylor, "Ferroelectric thin films: synthesis and basic properties", *Gordon and Breach Publishers, Amsterdam*, pp. 1~8, 1996.
- [2] Seong Jun Kang and Yung Sup Yoon, "Optical and Electrical Properties of Lanthanum-Modified Lead Titanate Thin Films with Various Lanthanum Concentrations", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 36, no. 7A, pp. 4459~4465, 1997.
- [3] Seong Jun Kang, Vladimir B. Samoilov and Yung Sup Yoon, "Low-Frequency Response of Pyroelectric Sensors", *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control.*, vol. 45, no. 5, pp. 1255~1260, 1998.
- [4] F. Wang and G. H. Heartling, "A PLZT Optical Phase Modulator and Its Applications", *Proc. of 1992 IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics*, pp. 596~599, 1992.
- [5] C. J. Kim, T. Y. Kim, I. Chung and I. K. Yoo, "The Role of Processing Parameters in Variation of Microstructure of Sol-gel Derived Lead Zirconate Titanate Thin Films", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 541, pp. 399~410, 1999.
- [6] S. B. Desu, D. P. Vijay and I. K. Yoo, "Donor-doped Lead Zirconate Titanate (PbZr_{1-x}Ti_xO₃) Films", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 335, pp. 53~58, 1994.
- [7] W. Zhu, Z. Q. Lin, M. S. Tse, W. Lu and H. S. Tan, "La Doped PZT 60/40 Films By MOD Technology", *Integrated Ferroelectrics*, vol. 9, pp. 95~104, 1995.
- [8] K. Miura and M. Tanaka, "Effect of La-doping on Fatigue in Ferroelectric Perovskite Oxide", *J. Appl. Phys.* vol. 35, no. 6A, pp. 3488~3491, 1996.
- [9] K. Tominaga, Y. Sakashita and M. Okada, "Ferroelectric Properties of PLZT Thin Films Prepared By MOCVD", *Integrated Ferroelectrics*, vol. 5, pp. 287~291, 1994.
- [10] 김성진, 강성준, 윤영섭, "PLZT (x/30/70) 박막에서 La 농도변화의 효과 : 비휘발성 메모리소자의 응용의 관점에서", 전자공학회 논문지, 투고중
- [11] R. W. Schwartz, B. A. Tuttle, D. H. Doughthy, C. E. Land, D. C. Goodnow, C. L. Hernandez, T. J. Zender, and S. L. Martinez, "Preparation and Characterization of Chemically Derived (Pb,La)TiO₃ Thin Films", *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelec. Freq. Contr.*, vol. 38, pp. 677~683, 1991.
- [12] G. J. Willems, D. J. Wouters and H. E. Maes, "Nucleation and Orientation of Sol-gel PZT Films on Pt Electrodes", *Integrated Ferroelectrics*, vol. 15, pp. 19~28, 1997.
- [13] 강성준, 장동훈, 윤영섭, "RF Magnetron Reactive Sputtering 법으로 제작한 BST 박막의 전기적 및 계면 특성에 관한 연구", 전자공학회 논문지, 35D, pp. 33~39, 1998.
- [14] A. H. Carim, B. A. Tuttle, D. H. Doughthy and S. L. Martinez, "Microstructure of Solution Processed Lead Zirconate Titanate (PZT) Thin Films" *J. Am. Ceram. Soc.* vol. 74 no. 6, pp. 1455~1458, 1991.
- [15] T. Atsuki, N. Soyama, G. Sasaki, T. Yonezawa, K. Ogi, K. Sameshima, and A. Kamisawa, "Surface Morphology of Lead-Based Thin Films and Their Properties", *Jpn. J. Appl. Phys.* vol. 33, pp. 5196~5200, 1994.
- [16] G. A. C. M. Spiering, M. J. E. Ulenaers and P. K. Larson, "Preparation and Ferroelectric Properties of PbZr_{0.53}Ti_{0.47}O₃ Thin Films by Spin Coating and Metalorganic Deposition", *J. Appl. Phys.* vol. 70, no. 4, pp. 2290~2298, 1991.
- [17] W. I. Lee, J. K. Lee, L. S. Lee and I. K. Yoo, "Preparation and Electrical Properties of High Quality PZT Thin Films on RuOX Electrode",

Integrated Ferroelectrics, vol. 10. pp. 145~154, 1995.

[18] Chien H. Peng and Seshu B. Desu, "Modified Envelope for Obtaining Optical Properties of Weakly Absorbing Thin Films and Its Application to Thin Films of Pb(Zr,Ti)O₃ Solid Solutions", *J. Am Ceram Soc.* 77 (4). 929~938, 1994.

[19] T. J. Boyle, H. N. Al-shareef, "A new and rapid process for production of solution-derived (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ thin films and Powders", *J. Mater. Sci.* vol. 32. pp. 2263~2266, 1997.

[20] H. Maiwa and N. Inchinose, "Dielectric Properties of (Pb,La)TiO₃ Thin Films by Multiple-Cathode Sputtering and Its Application to Dynamic Random Access Memory Capacitors", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 35, pp. 4976, 1996.

[21] K. Koyama, and T. Sakuma, "A Stacked Capacitor with (BaxSr1-x)TiO₃ for 256 M DRAM", *IEDM Tech Digit.*, pp. 823~826, 1991.

[22] H. Fujisawa, S. Nakashima, M. Shimizu and H. Niu, "Control of Grain Size of Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films by MOCVD and The Effect of Size on the Electrical Properties", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 541, pp. 327~332, 1999.

[23] A. Thomas and D. Dearson, "Aging of Pizeoelectric Barium Titanate", *IEEE 6 th International Symposium on Applications of Ferroelectric*, pp. 111, 1986.

[24] I. K. Yoo and S. B. Desu, "Ferroelectric Parameters of Lead Zirconate Thin Films", *Mat. Res. Soc. Symp., Proc.* vol. pp. 323~328, 1992.

[25] L. E. Cross, "Effect of Composition and Temperature on Electric Fatigue of La-doped Lead Zirconate Titanate Ceramic", *J. Appl. Phys.*, vol. 75. no. 11. 1994.

[26] J. J. Lee and S. B. Desu, "Retention and Imprint Properties of Ferroelectric Thin Films", *Phys. state. sol.* vol. (a)151, pp. 171~182, 1995.

[27] V. M. Fridkin, "Ferroelectric Semiconductor", *Plenum Press*, 1980.

[28] J. S. Lee, C. S. Kim and S. K. Joo, "Fatigue and Data Retention Characteristics of Single-Grained PZT Thin Films", *ISAF 2000 Sympo*, pp.129. 2000.

저 자 소 개



姜 馨 俊(正會員)

1965년 7월 10일생. 1989년 2월, 인하대학교 응용물리학과 졸업(B.S.). 1994년 8월, 인하대학교 전자재료공학과 졸업(M.S.). 1999년 2월, 인하대학교 전자재료공학과 졸업(Ph.D.). 1999년 3월~2000. 1, 인하대학교 전자재료공학과 연구원(Post Doc.). 2000년 2월~현재, 국립여수대학교 반도체·응용물리학과 전임강사. 주관심분야 : DRAM 및 NVFRAM 응용을 위한 강유전체 박막, Pyroelectric 센서

尹 英 燮(正會員) 第 37卷 SD編 6號 參照

1952년 9월 7일생. 1975년 2월, 서울대학교 금속공학과 졸업(B.S.). 1977년 2월, 한국과학원 재료공학과 졸업(M.S.). 1988년 12월, U.S.C. 전자공학과 졸업(Ph.D.). 1987년 3월~1988년 5월, Oklahoma State University 대우교수. 1988년 12월~1989년 6월, UCLA Device Research Lab. 연구원. 1989년 8월~1992년 2월, 삼성 전자 기흥반도체연구소 수석연구원. 1992년 3월~현재, 인하대학교 전자·전기·컴퓨터공학부 부교수. 주관심분야 : ULSI DRAM을 위한 신물질 개발, 강유전성, 박막, Pyroelectric 센서, SAW Device

金 成 珍(正會員) 第 37卷 SD編 4號 參照

1973년 9월 18일생. 1999년 2월, 강원대학교 재료공학과 졸업(B.S.). 2001년 2월, 인하대학교 전자재료공학과 졸업(M.S.). 2001년 2월~현재, 삼성전자. 주관심분야 : 강유전체 박막 및 초전형 적외선 센서