

Si 기판위에 증착한 SrTiO₃/PbTiO₃ 고용체 박막의 구조적 특성 및 C-V 특성

Structural and C-V characteristics of SrTiO₃/PbTiO₃ thin film deposited on Si

이현숙*, 이광배*, 김윤정*, 박장우**
(H.S. Lee*, K.B. Lee*, Y.J. Kim*, J.W. Park**)

Abstract

Pt/PbTiO₃/SrTiO₃/p-Si films were prepared by metallo-organic solution deposition(MOSD) method and investigated its structure and ferroelectric properties. Crystallinity of specimen as a functions of post annealing temperature and the thickness of SrTiO₃(STO) buffer layer was studied using XRD and AFM. Based on C-V and P-E curve, PbTiO₃(PTO) capacitors showed good ferroelectric hysteresis arising from the polarization switching properties. When the thickness of STO buffer layer between PTO and Si substrate was 260 nm and the post annealing temperature was 650°C, it was showed that production of the pyrochlore phase due to interdiffusion of Si into PTO was prevented. The dielectric constant of PTO thin films calculated from a maximum C_{max} in the accumulation region was 180 and the dielectric loss was 0.30 at 100 kHz frequency. The memory window in the C-V curve is 1.6V at a gate voltage of 5V.

Key Words(중요용어): PTO thin films(PTO박막), metallo-organic solution deposition(MOSD법), dielectric constant(유전상수), C-V 특성

1. 서론

최근 DRAM 및 FRAM 등 기억소자의 고집적화가 이루어지면서 (Ba,Sr)TiO₃ (BST), Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT) 등 페로브스카이트 구조의 강유전성 박막 캐패시터에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁾ 특히 강유전체 박막은 반도체 공정과정에 쉽게 접근할 수 있으며, 고유전상수, 빠른 동작속도, radiation hardness, excellent retention capability를 갖는다.²⁾ 그 중 PbTiO₃ (PTO) 박막은 비교적 높은 상전이

온도와 낮은 유전상수, 높은 분극 및 초전계수로 압전성, 전기광학적 비선형 광물질등에 폭넓은 응용성을 가지고 있기에 많은 연구가 진행중이다.³⁾ 그러나 저동작전압과 높은 정보저장능력을 가지는 NDRO(nondestructive read out)-FRAM 소자구현을 위해서 강유전체 박막을 트랜지스터의 gate 산화막으로 사용한 MFS (Metal/ferroelectrics /Semiconductor)구조가 제안되나, Pb와 Si의 반응이 심각한 것으로 보고되었고⁴⁾, 또한 Si 이 PbTiO₃로 확산하여 nonferroelectric oxygen-deficient Pb₂Ti₂O₆ pyrochlore phase의 계면층이 형성되는 것으로 알려져 있다.⁵⁾ 이러한 문제점의 해결로 SiC 기판을 사용하거나⁶⁾, 강유전성 박막과 Si wafer와의 direct bonding에 의한 소자 제작법등이⁷⁾ 알려져 있다. 이러한 문제를 극복하기 위하여 본 연구팀에서는 최근 metallo-organic solution deposition(MOSD)법을 사

* 상지대학교 컴퓨터전자물리학과
(원주시 우산동 산 41번지, Fax:0371-730-0410,
e-mail:hslee@chiak.sangji.ac.kr)

** 대전산업대학교, 공업화학과

용하여 제작한 Sr-modified PTO ((Pb_{1-x}Sr_x)TiO₃; PST)박막에서 Sr이 x=0.5까지 강유전성을 보이며, 유전상수는 Sr 함량에 무관하게 PTO와 유사한 250 정도의 값을 가짐을 보고한 바 있다.⁸⁾

본 연구에서는 Pb의 내부확산을 효과적으로 방지하기 위하여 페로브스카이트 구조의 고유전율체인 SrTiO₃를 완충층으로 사용한 Pt/PTO/STO/p-Si 박막 캐패시터에 대한 구조적 특성과 강유전성 특성에 대하여 조사하였다.

2. 실험

본 실험에서는 용매를 소량 사용하고 적당한 점도를 가진 금속 유기 화합물을 원료로 사용함으로써 용매의 휘발이 작아 좀더 치밀한 박막을 얻을 수 있는 MOSD법을 이용하여 PTO 용액을 만들었다. 완충층으로 사용되는 STO는 (주)나노신소재에서 구입하여 사용하였다.

하부전극 기판으로 Pt(150nm)/Ti/SiO₂/Si을 사용하였으며, 트리클로르에틸렌, 아세톤, 메탄올 순서로 세척하고¹⁾, MFS소자 구성을 위해서 사용한 기판은 p-Si으로 H₂SO₄, H₂O₂, HF 순서로 세척 한 후 2500 rpm으로 30초동안 회전하여 각 기판위에 STO와 PTO를 coating하였다. coating된 시편은 100, 200, 350°C에서 1분씩 총 3분간 건조하여 용매를 제거한 후 결정화와 산화물의 화학양론(Stoichiometry)를 적절히 제어할 수 있도록⁹⁾ 산소 분위기하의 전기로에서, 여러 온도(550, 600, 650°C)에서 30분간 후열처리하였다. STO용액의 물농도를 조절함으로써 완충층의 두께를 변화하였다. PTO박막은 spin-coating, 건조, 후열처리과정을 3번 반복함으로써, 2000 Å의 두께를 얻었다. 제조된 박막의 유전특성을 측정하기 위해 면적 3×10⁻⁴ cm² 인 dot-mask를 이용하여 Pt 상부전극을 DC sputtering으로 증착하였다.

STO 완충층의 두께와 PTO박막의 조성 및 기판에 따른 결정화 특성을 위해 XRD 분석, PTO박막의 표면미세구조는 AFM을 사용하여 수행하였다. 유전상수 측정은 LCZ meter(NF2232), P-E 이력곡선 측정은 Ferroelectric Tester(RT66A, Radiant Tech.)를 사용하였다.

3. 결과 및 논의

그림 1(a)은 p-Si 기판위에 증착한 PTO박막의 STO 완충층 두께에 따른 XRD 형태이고 (b)는 STO의 두께가 260 nm일때 후열 처리온도에 따른 XRD이다. unit cell c/a의 ferroelectric tetragonality

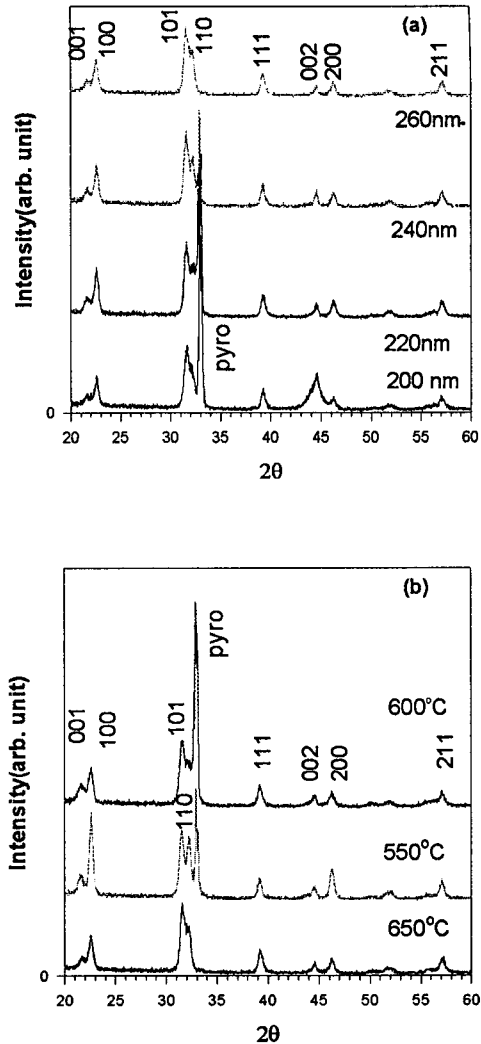


그림 1.(a) p-Si 기판위에 증착한 PTO박막의 STO 완충층 두께에 따른 XRD (b)STO의 두께가 260 nm인 PTO 박막의 후열처리온도에 따른 XRD

는 STO 완충층의 두께가 증가할수록 감소하는 경향을 보이는데, spontaneous polarization 이 tetragonal distortion c/a에 비례하기에 c/a 의 감소는 강유전성이 작아짐을 나타낸다. 그러나 STO 두께가 200-230 nm에서, 열처리온도가 550°C, 600°C에서는 Pb 결핍상인 pyrochlore상(PbO, PbTi₃O₇)이 나타나므로, STO 박막의 두께가 260 nm, 열처리온도가 650°C에서 PTO 박막이 페로브스카이트 상으로 결정화됨을 알 수 있다.

그림2는 후열 처리온도 변화에 따른 표면미세구조의 변화를 나타낸다. (a)는 550°C에서 15분간 열처리 (b)는 550°C에서 30분간 열처리 (c)는 600°C에서 30분간 열처리 (d)는 650°C에서 30분간 열처리한 표면미세구조로 낮은 열처리온도에서는 불완전한 결정성을 보여주며, 온도증가에 따라 평균 grain 크기도 0.05-0.2 μm으로 증가하고 있음을 나타낸다. 이로부터 적절한 열처리 시간과 온도는 650°C에서 30분 정도임을 알 수 있고, XRD 결과와도 일치함을 보여준다.

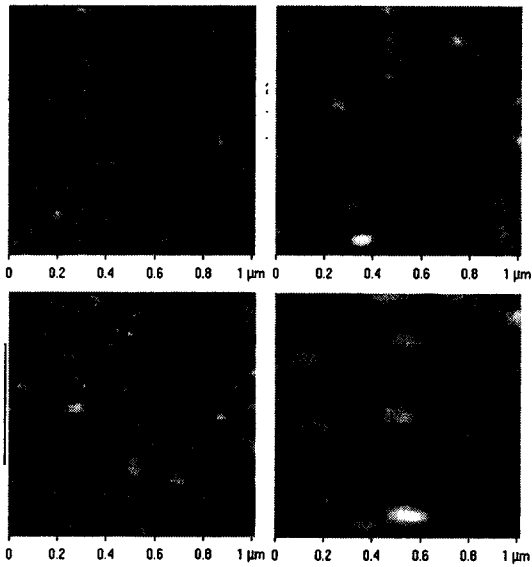


그림 2. (a) 550°C(15min.) (b)550°C(30min.) (c)600°C(30 min.) (d) 650°C(30 min.)에서 후열처리한 PTO 박막의 표면미세형상구조

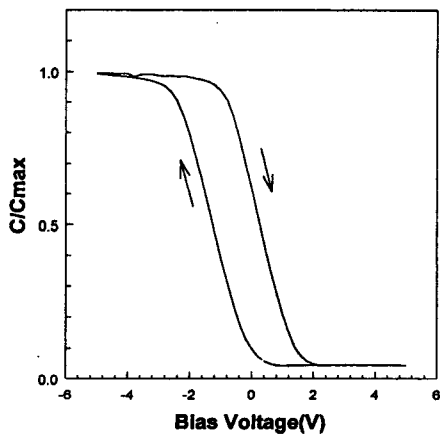


그림 3. 100kHz에서 측정된 Pt/PTO/STO/p-Si MFS 커패시터의 C-V 특성

그림 3은 100kHz에서 측정된 Pt/PTO/STO/p-Si MFS 커패시터의 C-V 특성인데, 포화된 이력곡선은 accumulation, depletion, inversion 영역을 잘 보여주며, 곡선의 시계방향으로부터 MFS 커패시터는 강유전성 분극 switching 성질을 가짐을 알 수 있다. accumulation capacitance(C_{max})로부터 계산된 PTO의 유전상수는 180 이다. memory window라 불리는 threshold voltage shift는 인가 전압 5V에서 1.6 V 이다. 강유전체의 두께가 증가할수록 memory window값이 커져 안정적인 정보처리가 가능하므로 PTO와 STO의 두께를 적절히 조절함으로써 NDRO-FMAM소자를 얻을 수 있다.

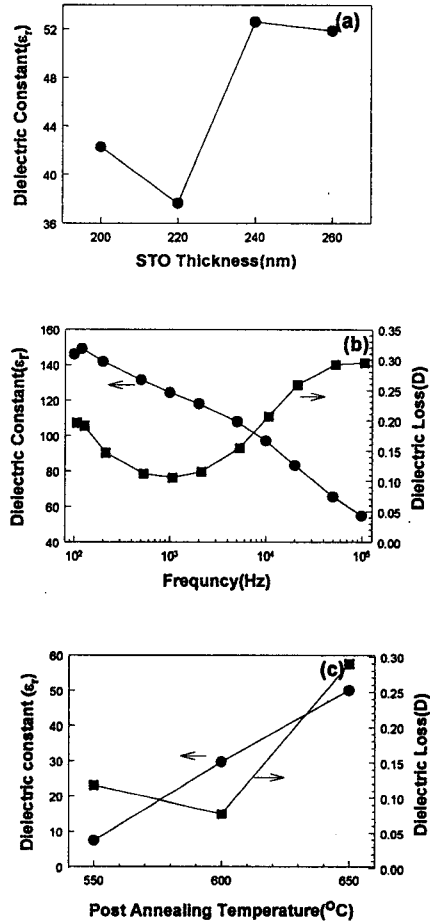


그림 4. p-Si 기판위에 증착된 PTO박막에 대해 (a) STO 완충층의 두께 (b) 100Hz-100kHz의 주파수 함수 (c) 후열처리온도 변화에 대해 측정된 유전상수 (ϵ_r)와 dielectric loss(D)

그림 4에서 p-Si 기판위에 증착된 PTO박막에

대해 (a)는 STO 완충층의 두께 (b)는 STO의 두께가 260 nm인 시료에서 100Hz-100kHz의 주파수 함수 (c)는 후열처리온도 변화에 대해 측정된 유전상수(ϵ_r)와 dielectric loss(D)이다. 650°C에서 열처리한 STO 완충층의 두께함수로 나타낸 ϵ_r 은 100 kHz에서 37-52사이의 값을 갖는다. 또한 ϵ_r 은 주파수가 증가함에 따라 완만하게 감소하고 D는 증가하여 MFM구조의 커패시터가 갖는 전형적인 구조 특성을 나타내는데¹⁰⁾, 낮은 주파수에서는 공간전하의 영향으로 비교적 큰 유전상수 값을 나타낸다. 유전손실은 고주파로 갈수록 급격히 증가하는데 이는 test probe와 전극사이의 접촉저항으로부터 기인한 것으로 해석할 수 있다. 열처리 온도가 증가함에 따라 유전상수의 증가는 grain크기와 열처리 온도에 따라 향상된 결정성에 기인하는 것으로 해석된다. 650°C에서 후열처리한 PTO 박막의 ϵ_r 와 D는 100 kHz에서 각각 52, 0.293이다.

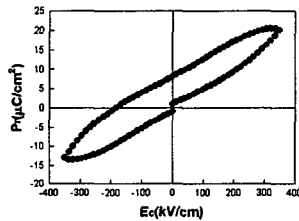


그림 5. 600°C에서 열처리한 STO 두께가 260 nm일 때 PTO박막의 P-E 이력곡선.

그림 5는PTO박막의 P-E 이력곡선으로 잔류분극(2Pr)과 항전기장(Ec)은 각각 9.5 $\mu C/cm^2$, 87 kV/cm으로 강유전성을 나타낸다.

4. 결론

본 연구에서는 MOSD법을 이용하여 p-Si와 Pt/Ti/Si 기판위에 각각 STO의 두께를 조절하면서 spin-coating하여 산소분위기하에서 열처리하여 PTO박막을 제조하였다. C-V곡선으로부터 MFM 구조의 PTO 커패시터는 강유전성 분극 switching 성질을 가짐을 알 수 있었다. XRD와 AFM으로 결정성과 강유전성은 완충층의 두께가 260 nm 일 때 650°C에서 30분간 열처리하여 제작한 PTO 커패시터가 Si와 Pb 사이의 내부확산이 거의 없는 최적의 조건으로 생각된다. memory window값은 인가 전압 5V에서 1.6 V이나 PTO와 STO의 두께를 적절히 조

절함으로서 memory window값을 증가시켜 NDRO-FMAM소자를 얻을 수 있을 것이다.

감사의 글

이 연구는 한국물리학회와 재정지원으로 수행 되었으므로 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1]. 이문기, 정장호, 이성갑, 이영희, "Sol-Gel법으로 제조한 (Ba, Sr)TiO₃ 박막의 구조 및 유전특성", 한국전기전자학회지, 11권 9호, pp711-717, 1998.
- [2]. C.A. Pazde Arujo, L.D. McMillan, B.M. Melnick, J.D. Cuchiaro, and J.F. Scott, *Ferroelectrics*, vol.104, pp.241-245, 1990.
- [3]. B. Jiang, J.L. Peng, L.A. Bursill and W.L. Zhong, "Size effects on ferroelectricity of ultrafine particles of PbTiO₃", *J. Appl. Phys.* vol.87, no.7, pp3462-3467, 2000.
- [4]. Y. Shichi, S. Tanimoto, T.Goto, K. Kuroiwa and Y. Tarui, "Interaction of PbTiO₃ with Si substrate", *Jpn. J. Appl. Phys.* vol.33, pp.5172, 1994.
- [5]. V.R. Palkar, S.C. Purandare, P. Ayyub, and R. Pinto, "Si induced size effects in ferroelectric PbTiO₃" *J. Appl. Phys.*, vol.87, no.1, pp.462-466, 2000.
- [6]. D. Mou, J. Linnros, C.S. Petersson, and K.V. Rao, "Ferroelectric films prepared by laser ablation directly on SiC substrates", vol.84, no.10, pp.5785-5789, 1998.
- [7]. M. Alexe, St. Sens, A.Pignolet, J.F. Scott, D. Hesse and U. Gosele, *Mat. Res. Symp. Proc.* Vol.493, pp.517-519, 1997
- [8]. 이현숙, 이광배, 이경행, "강유전성 (1-x)PbTiO₃-xSrTiO₃ 고용체 박막의 구조적, 전기적 특성", 응용물리 투고중.
- [9]. L.A. Knauss, J.M. Pond, J.S. Horowitz, and D.B. Chrisey, "The Effect of Annealing on the Structure and Dielectric Properties of Ba_xSr_{1-x}TiO₃ Ferroelectric Thin Films", *Appl. Phys. Lett.* Vol.69, No.1, pp.25-27, 1996.
- [10]. Y.S.Yoon, Y.K. Yoon, and S.S.Yom, *Jpn. J. Appl. Phys.* vol.33, pp.6663-6667, 1994.